

2021-08-28

Effect of Conductive Additives on Electrochemical Performance of All-Solid-State Li-S Batteries

Dong-Hao Wang
Recommended Citation

Dong-Hao Wang, He-Feng Yan, Zheng-Liang Gong. Effect of Conductive Additives on Electrochemical Performance of All-Solid-State Li-S Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021, 27(4): 388-395.

All-solid-state lithium sulfur batteries (ASSLSBs) with inorganic solid electrolytes offer an opportunity to realize both high energy density (lithium metal 3800 mAh·g⁻¹, sulfur 1675 mAh·g⁻¹), safety and reliability, via eliminating the polysulfides shuttle effect and flammable liquid electrolyte. However, it still remains a huge challenge for ASSLSBs to achieve high areal active mass loading, high utilization efficiency of the active materials and good cycle stability simultaneously due to the insulating nature of sulfur and Li₂S (conductivities of sulfur and Li₂S are 5×10⁻³⁰ S·cm⁻¹ and 3.6×10⁻⁷ S·cm⁻¹ at room temperature, respectively), and the large volume change during cycling due to the difference in mass density between sulfur (2.03 g·cm⁻³) and Li₂S (1.67 g·cm⁻³). Herein, Li₇P₃S₁₁ (LPS) glass-ceramic sulfide solid electrolyte with high ionic conductivity of 1.7×10⁻³ S·cm⁻¹ at room temperature was synthesized through high energy ball-milling and a two-step heat treatment. And the effect of conductive additives on electrochemical performance of ASSLSBs employing sulfur as an active material and LPS as a solid electrolyte was systematically investigated. It shows that ASSLSBs employing acetylene black (AB) as a conductive additive exhibited much better electrochemical performance with high capacity of 1681 mAh·g⁻¹ and good rate performance at 60°C than Super P and Ketjen Black. ASSLSBs employing sulfur composite cathode with the optimized mass ratio of S:AB:solid electrolyte = 4:2:4 presented the best electrochemical performance at both room temperature and 60°C. ASSLSBs employing S₄₀-AB₂₀-LPS₄₀ composite cathode delivered a high capacity of 1450 mAh·g⁻¹ with good cycling stability and high coulombic efficiency of ~100% at 60°C. And good electrochemical performance could also be obtained even at room temperature. A high initial discharge capacity of ~1270 mAh·g⁻¹ was obtained and a high capacity of 1140 mAh·g⁻¹ was retained after 30 cycles with high coulombic efficiency of ~100%.

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss4/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

[Article]

DOI: 10.13208/j.electrochem.200527

Http://electrochem.xmu.edu.cn

复合导电添加剂对全固态锂硫电池性能影响的研究

王东浩, 晏鹤凤, 龚正良*

(厦门大学能源学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 使用硫化物固体电解质的全固态锂硫电池由于多硫化物不溶于硫化物固体电解质及硫化物电解质不可燃的特性, 得以完全避免穿梭效应并显著提高了电池的安全性能而被认为是极具潜力的下一代储能电池。如何建立并平衡复合正极中离子/电子导电网络且维持复合正极中较高活性物质含量对于全固态锂硫电池至关重要。本文以单质硫为活性物质研究了复合导电添加剂对全固态锂硫电池性能的影响, 发现以乙炔黑(AB)为导电碳材料明显优于 Super P 和 Ketjen Black; 优化复合正极的组成, 发现硫: 乙炔黑: 固体电解质的质量比为 40:20:40 时, 全固态锂硫电池在室温和 60 °C 下均具有良好的电化学性能。

关键词: 全固态锂硫电池; 复合硫正极; 电子/离子输运; 高硫含量

1 引言

锂硫电池由于其极高的理论比容量 (锂 ~ 3860 mAh·g⁻¹, 硫 ~ 1675 mAh·g⁻¹) 和能量密度 (2600 Wh·kg⁻¹) 被认为是极具潜力的下一代储能电池^[1-4]。传统使用有机电解液的锂硫电池在充放电过程会生成可溶于有机电解液的多硫化物 (Li₂S_x, x = 4 ~ 8), 并产生短链的多硫化物, 在浓度梯度和电场力作用下发生严重的穿梭效应, 产生的多硫化物还会与锂金属反应生成硫化锂, 导致正极活性物质的损失、负极的劣化、低库仑效率、高自放电率, 进而导致循环性能不佳。而且在充放电过程中, 电解液/锂金属界面会发生复杂的副反应, 产生 CH₄、H₂、N₂、N₂O 等气体造成电池内部压力升高引发安全问题, 同时有机电解液易燃、低闪点及易泄露的特性也会存在安全隐患, 进一步限制了锂硫电池的应用^[5-9]。

使用无机固体电解质的全固态锂硫电池 (ASSLBs) 由于多硫化物不溶于无机固体电解质, 不会生成可溶性的多硫化锂, 穿梭效应得以完全避免; 同时无机固体电解质不可燃且不会分解产生气体, 全固态锂硫电池的安全性也有显著提升^[6,10]。但全固态锂硫电池在正极侧仍面临一个更加严峻的挑战: 建立良好的离子/电子导通网络。对于传统使用有机电解液的锂离子电池, 由于复合正极高孔隙率与电解液的流动性, 复合正极中锂离子的快速传导可以通过电解液的浸润得以实现, 一般只需添加导电炭黑作为电子导电添加剂^[3]。全固态电池复合正极则需要添加固体电解质实现锂离子传导, 一方面会进一步降低活性物质和导电炭黑的含量, 降低电池的能量密度, 同时固体电解质过高的含量还会影响复合正极中电子的传递, 另一方面导电炭黑过多也会影响离子的传递。因此, 如何

引用格式: Wang D H, Yan H F, Gong Z L. Effect of conductive additives on electrochemical performance of all-solid-state Li-S batteries. *J. Electrochem.*, 2021, 27(4): 388-395.

收稿日期: 2020-05-27, 修订日期: 2020-07-16. * 通讯作者, Tel: (86-592)2880703, E-mail: zlgong@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 21875196, No. 21935009)、福建省引导性计划项目 (No. 2019H0003) 和厦门大学大学生创新创业训练计划项目 (No. 201810384171) 资助

建立并平衡复合正极中离子/电子导电网络且维持复合正极中较高活性物质含量至关重要^[2,11]。

本文使用单质硫作为活性材料制备全固态锂硫电池,研究复合导电添加剂对全固态锂硫电池性能的影响,构建良好的离子/电子导电网络并制备具有高硫含量与良好电化学性能的全固态锂硫电池。

2 实验

2.1 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 硫化物固体电解质的制备和表征

氩气气氛手套箱中称量物质的量比为 7:3 的硫化锂(分析纯,阿法埃莎)和五硫化二磷(分析纯,阿拉丁)并研磨获得浅黄色粉末。将所得粉末使用高能行星磨机 $400 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下进行球磨 40 小时获得 $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 玻璃电解质(粉末置于保持氩气气氛的氧化锆球磨罐中,使用 ZrO_2 球磨珠,球料质量比为 20:1)。将所获 $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 玻璃电解质在手套箱中研磨后密封进行热处理,热处理条件为 210°C 热处理 1 小时(成核)并随后 250°C 处理 3 小时(结晶),升温速率为 $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,获得 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 玻璃陶瓷电解质(LPS)。

本文使用 Autolab 电化学工作站(PGSTAT30, Ecochemie, 荷兰)进行交流阻抗测试,正弦波的振幅为 5 mV,频率范围设置为 $10^6 \sim 10^2 \text{ Hz}$ 。测量硫化物固体电解质电导率时,将 100 mg 固体电解质倒入直径 10 mm 的聚碳酸酯管中 360 MPa 室温冷压成片,使用不锈钢对称电极进行离子电导率测试。锂离子电导率按如下公式计算:

$$\delta = \frac{b}{R \times S}$$

其中, b 为压制所得固体电解质片的厚度(cm); R 为 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 电解质的体相阻抗(Ω); S 为电解质的有效面积(cm^2)。

本文使用日本 Rigaku 公司生产的 Ultima IV 型 X-射线衍射仪,靶材使用 Cu 靶, K_α 辐射线 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA。扫描速度为每分钟 $3^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 (2θ) 为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。对硫化物电解质等对空气敏感材料需使用 mylar 膜对样品进行密封后测试。

本文使用日本日立集团生产的 HITACHI S-4800 冷场发射电子扫描显微镜观察电解质粉末,测试过程中使用的电子束加速电压为 15 kV。

2.2 复合硫正极(S-C-LPS)的合成

称量一定质量的硫与导电碳材料于研钵中手

动混合均匀后置于氧化锆球磨罐中使用高能球磨机球磨获得 S-C 复合材料。球磨条件为 $400 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下球磨 6 个小时,球磨时每球磨 10 分钟静置 5 分钟,球料质量比为 20:1。

称量一定质量的 S-C 复合材料与固态电解质(LPS)高能球磨机球磨获得 S-C-LPS 复合正极。球磨条件为 $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下球磨半个小时后 $400 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下球磨 9 个小时,球磨时每球磨 10 分钟静置 5 分钟,球料质量比为 20:1。上述操作在氩气气氛中完成。

2.3 全固态锂硫电池组装

全固态电池仍为正极、电解质和负极的“三明治”的结构,其中硫化物固体电解质在传输离子的同时起充当隔膜的作用。外部使用不锈钢模具作为集流体。具体组装步骤如下:

称量 100 mg LPS 电解质粉末置入直径为 10 mm 的聚碳酸酯管中铺平并在 360 MPa 下冷压 5 min 以形成致密的固体电解质片。称量一定质量的 S-C-LPS 复合正极材料均匀地平铺在电解质片的一侧并在 360 MPa 下冷压 5 min。将直径 10 mm 的薄锂片置于电解质片的另一侧并且在 120 MPa 的压力下冷压使其充分接触。将不锈钢模具固定,放入充满氩气的密封罐中进行后续测试。

2.4 全固态电池的电化学测试

本文使用 Autolab 电化学工作站(PGSTAT30, Ecochemie, 荷兰)对全固态锂硫电池进行交流阻抗测试和循环伏安测试,测试温度为 60°C 。交流阻抗测试的正弦波的振幅为 5 mV,频率范围设置为 $10^6 \sim 10^2 \text{ Hz}$ 。循环伏安测试的扫速为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,扫描范围为 1.5 V ~ 3.0 V(vs. Li^+/Li)。进行循环伏安测试时,进行循环伏安测试时全固态电池的负极使用 Li-In 合金。

本文使用武汉市蓝电电子股份有限公司生产的蓝电 LAND CT2100A 充放电仪进行恒流充放电测试,电池的测试温度为 25°C 和 60°C 。

3 结果与讨论

3.1 不同导电碳材料对于电池电化学性能影响研究

由于硫以及硫的放电产物硫化锂电子电导率和离子电导率均极低(室温下硫与硫化锂的电导率分别为 $5 \times 10^{-30} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $3.6 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$),选用复合正极中合适的导电碳材料对于构建良好的离

子/电子导电网络和提高电池的 electrochemical performance 至关重要。以硫单质为活性物质, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (LPS) 为固体电解质, 分别以乙炔黑 (acetylene black, AB)、Ketjen black (KB) 和 Super P 为导电碳材料通过高能机械球磨的方式制备 S-AB-LPS、S-KB-LPS 和 S-Super P-LPS 三种复合正极并组装电池测试。电流密度为 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 复合正极的载量为 $4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 测试温度为 60°C 。

图 1(A) 为 LPS 电解质的 XRD 谱图, 除了密封样品以隔绝空气的 mylar 膜的衍射峰外, XRD 测试观察到的所有衍射峰都可以被鉴定为具有三斜中心对称空间群 P-1 的 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, 表明成功合成了纯相的 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 玻璃陶瓷固体电解质。图 1(B) 为 LPS 电解质的 SEM 图, 电解质由不规则的颗粒组成, 颗粒的粒径约为 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 。图 1(C) 为 LPS 电解质的交流阻抗谱图, 计算得冷压 LPS 固体电解质室温离子电导率为 $1.7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

图 2(A)、图 2(B) 和图 2(C) 为使用不同 S-C-LPS 复合正极组装的全固态锂硫电池的充放电曲线。各个电池充放电电压平台仅一个, 充电平台都为 2.3 V (vs. Li^+/Li) 左右, 放电平台为 2.1 V 左右。图 2(D) 为不同锂硫电池的循环伏安曲线, 分

别在 2.4 V (vs. Li^+/Li) 和 1.8 V 附近出现了明显的氧化峰和还原峰, 显著不同于传统液态锂硫电池复杂的充放电反应机理^[12]。根据文献报道, 使用硫化物电解质的全固态锂硫电池充放电过程仅涉及 Li_2S 和 S 之间的固固相变^[13-15]。

S-AB-LPS、S-KB-LPS 及 S-Super P-LPS 三种正极的首圈放电比容量分别为 $1681 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1382 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。S-Super P-LPS 极低的容量说明硫的电化学活性比较低, 活性物质的利用率比较低。S-KB-LPS 尽管首圈放电比容量较高, 但第 2 圈的放电比容量仅 $1116 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 后续循环中容量约为 $1200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。S-AB-LPS 正极不仅首圈放电比容量最高而且在后续的循环中出现明显活化过程, 第 5 圈放电比容量升至 $1810 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 达到最高值, 循环 10 圈后容量仍有 $1728 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (放电比容量高于理论比容量是由于 LPS 电解质在 $1.5 \sim 3.0 \text{ V}$ 范围内发生了电化学反应, 提供了部分容量)^[16,17]。图 2(E) 为组装的全固态锂硫电池的交流阻抗曲线, 使用 S-Super P-LPS 正极的电池传荷和界面阻抗显著大于其它两种电池, 与其最低的放电容量一致。使用 S-AB-LPS 正极的全固态锂硫电池 electrochemical performance 显著优于使用其它两种正极

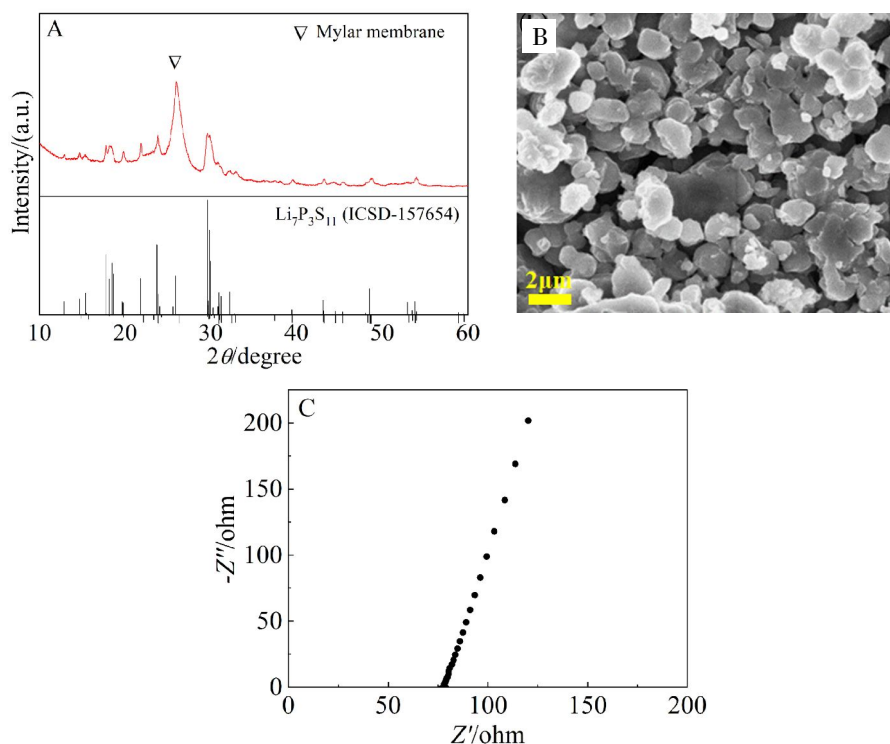


图 1 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 固体电解质的 (A) XRD, (B) SEM 图和 (C) 交流阻抗谱图 (网络版彩图)

Figure 1 (A) XRD pattern, (B) SEM image and (C) AC impedance spectrum of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ solid electrolyte (color on line)

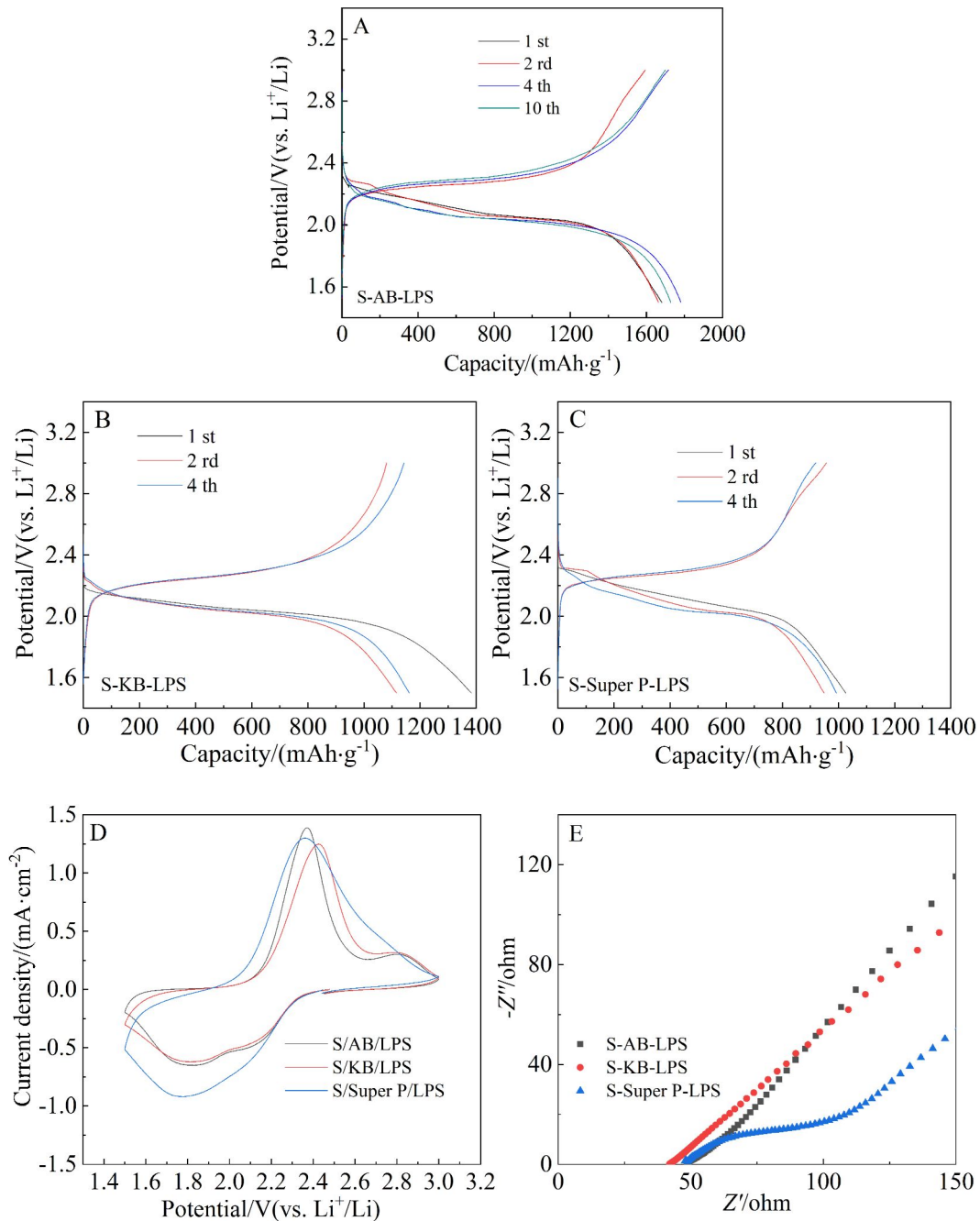


图 2 使用不同 S-C-LPS 复合材料的全固态锂硫电池的充放电曲线(A)AB, (B)KB 和(C)Super P; (D)循环伏安曲线和(E)交流阻抗图谱(60 °C)(网络版彩图)

Figure 2 Charge/discharge profiles of (A) AB, (B) KB and (C) Super P; (D) Cyclic voltammograms and (E) AC impedance spectra of ASLSBs employing different S-C-LPS composite materials (60 °C) (color on line)

的,在后续的研究中以 AB 为导电碳材料制备复合正极进行相关研究。

随后对使用 S-AB-LPS 正极的全固态锂硫电池进行倍率性能的测试,如图 3 所示,当电流密度从 0.1 mA·cm⁻² 增加至 0.2 mA·cm⁻² 时放电比容量仍能维持在 1717 mAh·g⁻¹, 电池极化增加较小(小

于 0.2 V),表明以 S-AB-LPS 为正极的全固态锂硫电池拥有良好的电化学性能。当电流密度进一步增加至 0.3、0.4 和 0.5 mA·cm⁻² 时, 电池的极化增加, 放电比容量仍能维持在 1415、1236 和 1088 mAh·g⁻¹, 说明组装的全固态电池具有良好的倍率性能。

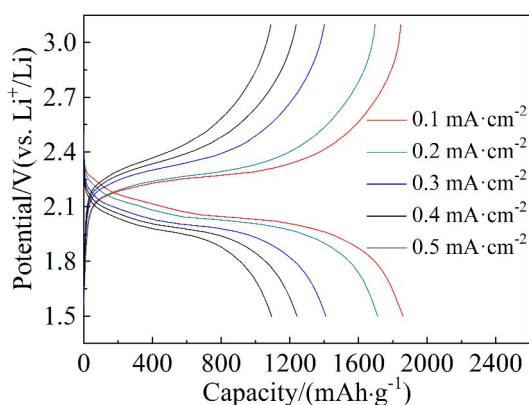


图 3 使用 S-AB-LPS 正极的全固态锂硫电池不同电流密度下的充放电曲线 (60 °C) (网络版彩图)

Figure 3 Corresponding voltage profiles of ASSLBs employing S-AB-LPS under different current densities (60 °C) (color on line)

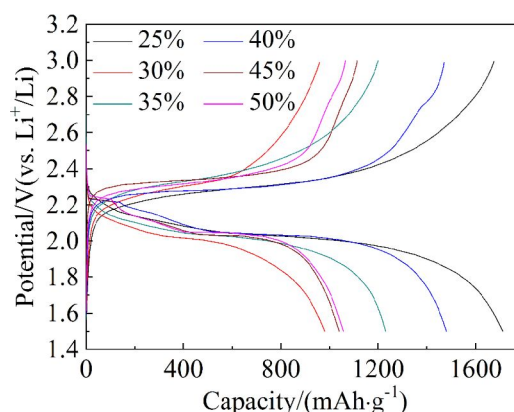


图 4 使用不同活性物质含量正极材料的全固态锂硫电池充放电曲线 (60 °C) (网络版彩图)

Figure 4 Corresponding voltage profiles of ASSLBs employing different contents of active material composite cathodes (60 °C) (color on line)

3.2 复合正极组成对于电池的电化学性能影响研究

由于硫及其放电产物硫化锂的极低的电导率,为了构建良好的离子/电子导电网络,全固态锂硫电池的复合正极中需要添加大量的导电碳材料和固体电解质,目前报道的全固态锂硫电池文献中活性物质(硫或硫化锂)在复合正极中的含量较低,导致基于复合正极质量的比容量较低,降低了电池的能量密度^[3,18-20]。本节合成了多种复合正极(具体组成见表 1)并组装全固态锂硫电池进行测试,优化复合正极中活性物质(硫)、导电炭黑(AB)和电解质(LPS)三者的组成以实现最佳的电化学性能。

图 4 对比了不同活性物质含量正极材料的全固态锂硫电池充放电曲线,活性物质含量为 30%

时,放电比容量最低仅 950 mAh·g⁻¹,这可能是由于复合正极中 AB 相对 LPS 的含量过高,阻断了复合正极中离子传输的通路,降低了活性物质的利用率。当活性物质含量从 25% 逐步提升到 35%、40%、45% 和 50% 时,电池的极化有所增加,放电比容量从 1850 mAh·g⁻¹ 逐步降低到 1300、1450、1050 和 1050 mAh·g⁻¹。尽管活性物质含量为 25% 时,电池的放电比容量达 1850 mAh·g⁻¹,但由于活性物质含量较低,基于复合正极的比容量仅有 462 mAh·g⁻¹。在各个正极中,基于复合正极计算的放电比容量最高的是活性物质含量为 40% (S₄₀-AB₂₀-LPS₄₀) 和 50% 的正极 (S₅₀-AB₂₀-LPS₃₀),分别达到了 580 和 462 mAh·g⁻¹。之后,对使用两种正极组装的全固态锂硫电池进行进一步研究比较。

图 5 比较了使用两种正极组装的全固态锂硫

表 1 不同正极材料的全固态锂硫电池对比 (60 °C)

Table 1 Comparison of ASSLBs employing different composite cathodes (60 °C)

Content of active material	Content of S/%	Content of AB/%	Content of LPS/%	Capacity/(mAh·g(sulfur) ⁻¹)	Capacity/(mAh·g(cathode) ⁻¹)
25%	25	25	50	1850	462
30%	30	30	40	950	285
35%	35	25	40	1300	455
40%	40	20	40	1450	580
45%	45	20	35	1050	472
50%	50	20	30	1050	525

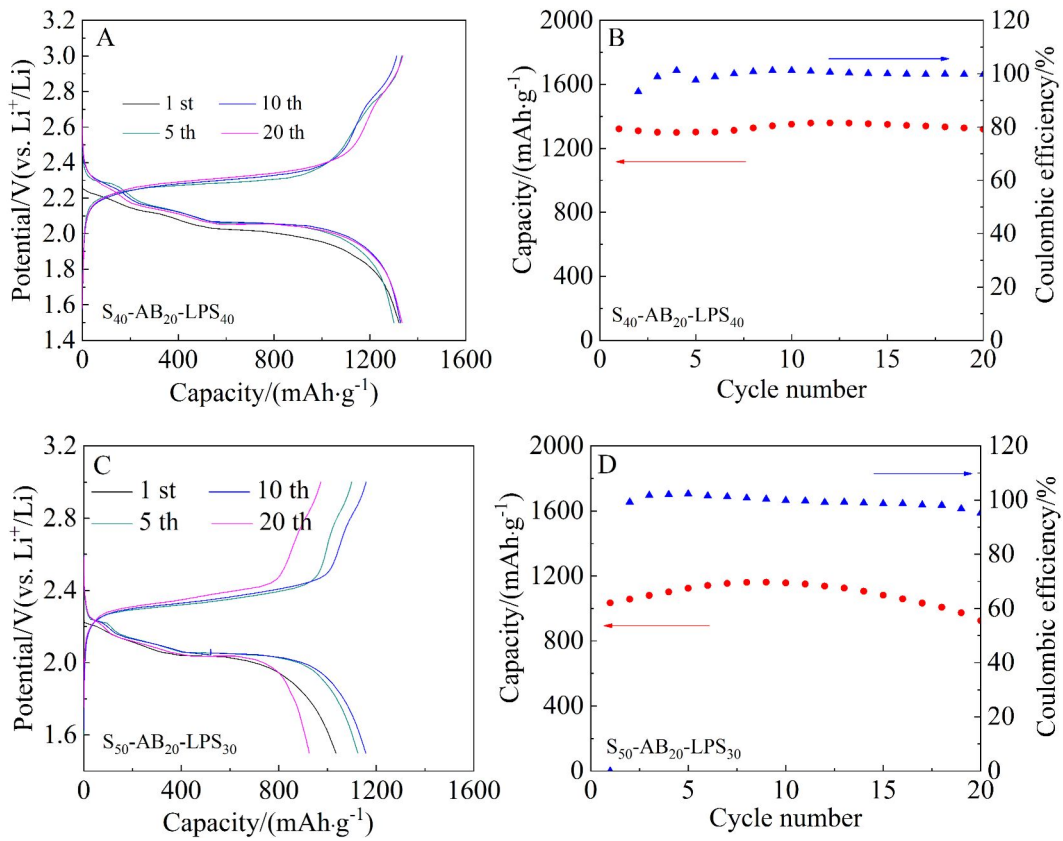


图 5 使用 $S_{40}\text{-AB}_{20}\text{-LPS}_{40}$ (A, B) 和 $S_{50}\text{-AB}_{20}\text{-LPS}_{30}$ (C, D) 正极的全固态锂硫电池充放电性能 (A, C) 及循环性能 (B, D) 的对比 (60 °C) (网络版彩图)

Figure 5 Comparisons in charge-discharge performance (A, C) and cycling performance (B, D) of ASSLBs employing $S_{40}\text{-AB}_{20}\text{-LPS}_{40}$ (A, B) and $S_{50}\text{-AB}_{20}\text{-LPS}_{30}$ (C, D) (60 °C) (color on line)

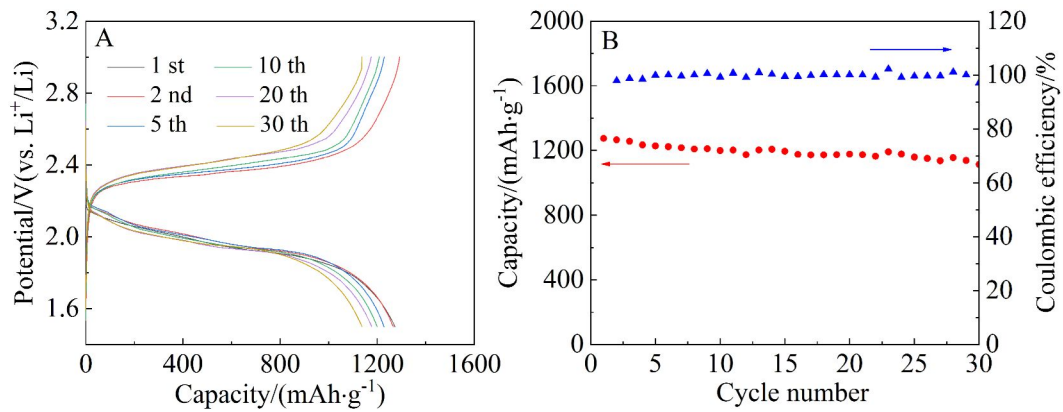


图 6 使用 $S_{40}\text{-AB}_{20}\text{-LPS}_{40}$ 正极的全固态锂硫电池室温充放电性能 (A) 及循环性能 (B) (网络版彩图)

Figure 6 Charge-discharge performance (A) and cycling performance (B) of ASSLBs employing $S_{40}\text{-AB}_{20}\text{-LPS}_{40}$ at room temperature (color on line)

电池 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的循环性能。使用 $S_{40}\text{-AB}_{20}\text{-LPS}_{40}$ 的全固态锂硫电池循环 20 圈几乎没有容量衰减, 整个过程中的库仑效率接近 100%, 具

有良好的循环性能。而使用 $S_{50}\text{-AB}_{20}\text{-LPS}_{30}$ 的全固态锂硫电池出现明显的活化过程, 推测是由于复合正极中固体电解质含量较低导致复合正极的离

子导通性较差,在循环至第 9 圈容量达到最大值 $1160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,之后电池的容量就开始快速衰减,循环至第 20 圈时放电比容量已不足 $950 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库仑效率也仅有 95%。 $\text{S}_{50}\text{-AB}_{20}\text{-LPS}_{30}$ 复合正极材料循环性能较差的原因可能是其中活性物质含量高,循环过程中由于硫和放电产物硫化锂的密度差导致的应力/应变也更加严重,导致复合正极中活性物质与 AB 及 LPS 的接触变差,导致复合正极中离子输运与电子传递受阻,容量无法得到有效释放,循环性能不佳。

图 6 为使用 $\text{S}_{40}\text{-AB}_{20}\text{-LPS}_{40}$ 的全固态锂硫电池 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下室温测试的循环性能,室温下电池的首圈放电比容量尽管有所降低,但依旧高达 $1270 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,实现较高的活性物质利用率。同时电池循环 30 圈后放电比容量仍有 $1140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率高达 90%,表明使用 $\text{S}_{40}\text{-AB}_{20}\text{-LPS}_{40}$ 的全固态锂硫电池室温下也具有好的循环稳定性。

4 结 论

本文从两个方面研究了复合导电添加剂对全固态锂硫电池性能影响的研究,对比不同的导电碳材料(AB、KB 和 Super P)对于全固态锂硫电池电化学性能的影响,发现以 AB 为导电碳材料时,电池具有最优的电化学性能。在此基础上,优化了复合硫正极中活性物质(硫)、导电碳材料(AB)和固态的电解质(LPS)三者的比例,最终优化结果为硫:AB:LPS 的质量比为 40:20:40。使用 $\text{S}_{40}\text{-AB}_{20}\text{-LPS}_{40}$ 组装的全固态锂硫电池在 60°C 和室温下均具有良好的电化学性能, 60°C 下放电比容量为 $1450 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 20 圈无容量衰减,室温下放电比容量为 $1270 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 30 圈容量保持率高达 90%。

参考文献(References):

- [1] Chen W, Lei T Y, Wu C Y, Deng M, Gong C H, Hu K, Ma Y C, Dai L P, Lü W Q, He W D, Liu X J, Xiong J, Yan C L. Designing safe electrolyte systems for a high-stability lithium-sulfur battery[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(10): 1702348.
- [2] Hou L P, Yuan H, Zhao C Z, Xu L, Zhu G L, Nan H X, Cheng X B, Liu Q B, He C X, Huang J Q, Zhang Q. Improved interfacial electronic contacts powering high sulfur utilization in all-solid-state lithium-sulfur batteries[J]. *Energy Storage Mater.*, 2019, 25: 436-442.
- [3] Han F D, Yue J, Fan X L, Gao T, Luo C, Ma Z H, Suo L M, Wang C S. High-performance all-solid-state lithium-sulfur battery enabled by a mixed-conductive Li_2S nanocomposite[J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(7): 4521-4527.
- [4] Li X(李雪), Gong Z L(龚正良). Poly(ethylene oxide) based polymer electrolytes for all-solid-state Li-S batteries [J]. *J. Electrochem.(电化学)*, 2020, 26(3): 338-346.
- [5] Zhang X Q, Cheng X B, Zhang Q. Nanostructured energy materials for electrochemical energy conversion and storage: A review[J]. *J Energy Chem.*, 2016, 25(6): 967-984.
- [6] Yang X F, Luo J, Sun X L. Towards high-performance solid-state Li-S batteries: from fundamental understanding to engineering design[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(7): 2140-2195.
- [7] Umeshbabu E, Zheng B Z, Yang Y. Recent progress in all-solid-state lithium-sulfur batteries using high Li-ion conductive solid electrolytes[J]. *Electrochem. Energ. Rev.*, 2019, 2(2): 199-230.
- [8] Zhou L(周兰), Yu A S(余爱水). Current status and prospect of cathode materials for lithium sulfur batteries [J]. *J. Electrochem.(电化学)*, 2015, 21(3): 211-220.
- [9] Wu K(吴凯). Preparation and process optimization of cathode materials for lithium-sulfur batteries[J]. *J. Electrochem.(电化学)*, 2020, 26(6): 825-833.
- [10] Lin Z, Liang C D. Lithium-sulfur batteries: from liquid to solid cells[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(3): 936-958.
- [11] Zheng B Z, Liu X S, Zhu J P, Zhao J, Zhong G M, Xiang Y X, Wang H C, Zhao W M, Umeshbabu E, Wu Q H, Huang J Y, Yang Y. Unraveling (electro)-chemical stability and interfacial reactions of $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ in all-solid-state Li batteries[J]. *Nano Energy*, 2020, 67: 104252.
- [12] Zhang S S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions[J]. *J. Power Sources*, 2013, 231: 153-162.
- [13] Yang Y, Zheng G Y, Misra S, Nelson J, Toney M F, Cui Y. High-capacity micrometer-sized Li_2S particles as cathode materials for advanced rechargeable lithium-ion batteries [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(37): 15387-15394.
- [14] Ji X L, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries[J]. *Nat. Mater.*, 2009, 8(6): 500-506.
- [15] Jeon B H, Yeon J H, Kim K M, Chung I J. Preparation and electrochemical properties of lithium-sulfur polymer batteries[J]. *J. Power Sources*, 2002, 109(1): 89-97.
- [16] Hakari T, Nagao M, Hayashi A, Tatsumisago M. All-solid-state lithium batteries with Li_3PS_4 glass as active material[J]. *J. Power Sources*, 2015, 293: 721-725.
- [17] Zhang Y B, Chen R J, Liu T, Xu B Q, Zhang X, Li L L, Lin Y H, Nan C W, Shen Y. High capacity and superior

- cyclic performances of all-solid-state lithium batteries enabled by a glass-ceramics solo[J]. ACS Appl. Mater. Inter., 2018, 10(12): 10029-10035.
- [18] Han Q G, Li X L, Shi X X, Zhang H Z, Song D W, Ding F, Zhang L Q. Outstanding cycle stability and rate capabilities of the all-solid-state Li-S battery with a $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ glass-ceramic electrolyte and a core-shell S@BP2000 nanocomposite[J]. J. Mater. Chem. A, 2019, 7(8): 3895-3902.
- [19] Yi J G, Chen L, Liu Y C, Geng H X, Fan L Z. High capacity and superior cyclic performances of all-solid-state lithium-sulfur batteries enabled by a high-conductivity $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolyte[J]. ACS Appl. Mater. Inter., 2019, 11(40): 36774-36781.
- [20] Phuc N H H, Takaki M, Muto H, Reiko M, Kazuhiro H, Matsuda A. Sulfur-carbon nano fiber composite solid electrolyte for all-solid-state Li-S batteries[J]. ACS Appl. Mater. Inter., 2020, 3(2): 1569-1573.

Effect of Conductive Additives on Electrochemical Performance of All-Solid-State Li-S Batteries

Dong-Hao Wang, He-Feng Yan, Zheng-Liang Gong*

(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: All-solid-state lithium sulfur batteries (ASSLSBs) with inorganic solid electrolytes offer an opportunity to realize both high energy density (lithium metal $\sim 3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, sulfur $\sim 1675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), safety and reliability, via eliminating the polysulfides shuttle effect and flammable liquid electrolyte. However, it still remains a huge challenge for ASSLSBs to achieve high areal active mass loading, high utilization efficiency of the active materials and good cycle stability simultaneously due to the insulating nature of sulfur and Li_2S (conductivities of sulfur and Li_2S are $5 \times 10^{-30} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ and $3.6 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at room temperature, respectively), and the large volume change during cycling due to the difference in mass density between sulfur ($2.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) and Li_2S ($1.67 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Herein, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (LPS) glass-ceramic sulfide solid electrolyte with high ionic conductivity of $1.7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at room temperature was synthesized through high energy ball-milling and a two-step heat treatment. And the effect of conductive additives on electrochemical performance of ASSLSBs employing sulfur as an active material and LPS as a solid electrolyte was systematically investigated. It shows that ASSLSBs employing acetylene black (AB) as a conductive additive exhibited much better electrochemical performance with high capacity of $1681 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and good rate performance at $60 \text{ }^\circ\text{C}$ than Super P and Ketjen Black. ASSLSBs employing sulfur composite cathode with the optimized mass ratio of S:AB:solid electrolyte = 4:2:4 presented the best electrochemical performance at both room temperature and $60 \text{ }^\circ\text{C}$. ASSLSBs employing $\text{S}_{40}\text{-AB}_{20}\text{-LPS}_{40}$ composite cathode delivered a high capacity of $1450 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ with good cycling stability and high coulombic efficiency of $\sim 100\%$ at $60 \text{ }^\circ\text{C}$. And good electrochemical performance could also be obtained even at room temperature. A high initial discharge capacity of $\sim 1270 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ was obtained and a high capacity of $1140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ was retained after 30 cycles with high coulombic efficiency of $\sim 100\%$.

Key words: all-solid-state lithium sulfur battery; composite sulfur cathode; electron/ion transport; high sulfur content