

2009-02-28

## The Electrochemical Performance of NCF-sulfur Cathode

Chun-rong ZHAO

Zhong-bao YU

Wei-kun WANG

Yu-sheng YANG

---

### Recommended Citation

Chun-rong ZHAO, Zhong-bao YU, Wei-kun WANG, Yu-sheng YANG. The Electrochemical Performance of NCF-sulfur Cathode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(1): 88-91.

DOI: 10.61558/2993-074X.1961

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss1/20>

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.

# 纳米碳纤维-硫正极电化学性能

赵春荣<sup>1</sup>, 余仲宝<sup>2\*</sup>, 王维坤<sup>2</sup>, 杨裕生<sup>1, 2</sup>

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083;

2 防化研究院第一研究所, 北京 100191)

**摘要:** 应用恒流充放电、循环伏安、交流阻抗等测试方法, 研究了不同比例的纳米碳纤维 (NCF) 对硫正极电化学性能的影响。结果表明, NCF 硫正极的倍率放电性能和循环伏安性能都有了一定的提高, 添加量为 3% 和 5% 时效果较好。3% NCF 硫正极电流密度  $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, 比容量达  $880 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 20 次循环后, 比容量仍保持  $630 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

**关键词:** 纳米碳纤维; 导电添加剂; 锂-硫电池; 电化学性能

**中图分类号:** TM912.9

**文献标识码:** A

单质硫是高比能的正极材料 (理论比容量  $1675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 而且资源丰富<sup>[1-4]</sup>。因其导电性差 ( $25^\circ\text{C}$  电导率  $5 \times 10^{-30} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 需加入导电剂以改善电极放电性能<sup>[5-8]</sup>。但如使用颗粒乙炔黑 (电导率几个  $\text{S}/\text{cm}$ ) 则因颗粒与正极材料主要靠点接触, 充放电过程由于产物覆盖阻断电子通路, 导致正极材料利用率降低<sup>[9]</sup>。Han 等<sup>[10]</sup> 加入多壁纳米碳管 (MWNTs), 形成三维导电网络电极, 从而提高了硫正极的电化学性能, 可见导电剂的选择十分重要。

与纳米碳管相似, 纳米碳纤维 (NCF) 作为一种线状导电剂 (长度十几微米, 直径纳米级, 电导率  $1 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 纳米碳纤维比纳米碳管更易分散。据此, 本文选用纳米碳纤维作为导电添加剂, 研究纳米碳纤维-硫正极的电化学性能。

## 1 实验

### 1.1 电池

正极: 将单质硫、乙炔黑和纳米碳纤维 (浦东昭远公司) 按  $60\% : (30\% - x) : x$  ( $x$  表示 NCF 的百分含量, 分别为 2%, 3%, 5%) 混合球磨, 又加入 10% (by mass) 的 LA132 粘合剂 (成都有机化学所), 再球磨, 将浆料均匀涂刮于铝箔集流体 ( $50^\circ\text{C}$  真空干燥 10 h), 裁片备用 (厚  $40 \mu\text{m}$ , 活性物 2.0

$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ )。负极: 锂片, 隔膜: Celgard2400 膜, 电解液:  $1 \text{ mol/L LiClO}_4/\text{DOL} + \text{DME}$  (1:1, by volume), 在氩气气氛手套箱中组装成纽扣电池。

### 1.2 仪器

LAND BTI-10 型蓝电电池测试系统检测恒电流充放电性能。Solartron 1280Z 电化学工作站测试循环伏安曲线 (扫描速率:  $0.01 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 和电化学阻抗谱 (频率范围:  $0.01 \sim 20000 \text{ Hz}$ )。FEI SRI-ON200 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察硫正极的表面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NCF 硫正极电化学性能

图 1 示出 NCF 硫正极和硫正极放电曲线。从图看出, NCF 硫正极比容量明显高于硫正极; 而 3% 和 5% NCF 硫正极的比容量均高于 2% NCF 硫正极, 且二者非常接近。这说明只有足够量的 NCF 才能改善硫正极的性能。

图 2 是上述两种电极在不同电流密度下的倍率放电曲线。可看出, 放电电流密度增加, 两种电极的比容量均降低, 但硫正极比容量衰减明显加大; 如  $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, NCF 硫正极比容量达到  $860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 硫正极比容量仅为  $700 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

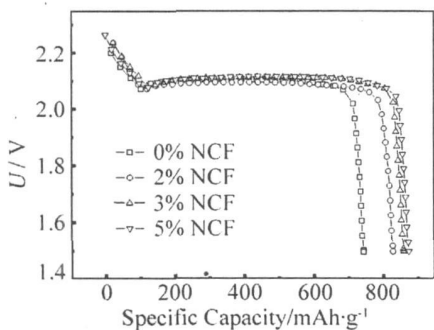


图 1 NCF-硫正极和硫正极放电曲线

Fig. 1 The discharge curves of the NCF-sulfur electrode and sulfur electrode ( $i_c = 0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

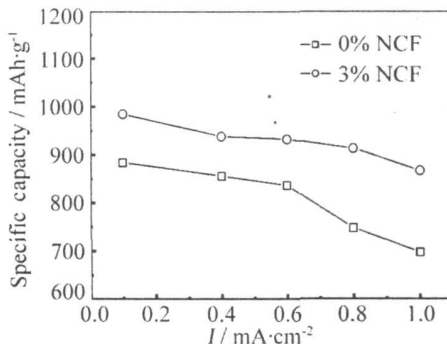


图 2 3% NCF-硫正极和硫正极的倍率性能曲线

Fig. 2 Rate capabilities of the 3% NCF-sulfur electrode and sulfur electrode at different current densities

图 3 是 NCF 硫正极和硫正极循环寿命曲线。可以看出, NCF 硫正极循环寿命均优于硫正极循环寿命; 3%、5% NCF 硫正极的循环寿命明显改善, 3% NCF 硫正极比容量达  $870 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 充放

循环 20 次后, 比容量仍保持  $630 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 容量保持率达 70%; Han<sup>[10]</sup>曾报导, 对 20% MWNTs 硫正极, 在电流密度为  $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下, 比容量为  $500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 20 次循环后, 比容量为  $350 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 显然 NCF 硫正极性能优于 MWNTs 硫正极, 这可能与 NCF 在极片中的分散性有关。

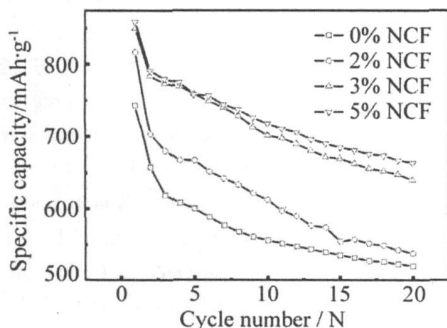


图 3 NCF 硫正极和硫正极的循环寿命曲线

Fig. 3 Cycle performance of the NCF-sulfur electrode and sulfur electrode ( $i_c = 0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

图 4 分别示出硫正极 (a) 和 3% NCF 硫正极 (b) 首次循环和 20 次循环后的 CV 曲线。可看出, 两种电极的 CV 曲线均在 2.4 V 和 2.0 V 两处出现还原峰, 分别对应于放电曲线的两个电压平台。循环 20 次后, 硫正极 CV 曲线的氧化峰电位正移, 还原峰电位负移, 而 3% NCF 硫正极 CV 曲线的峰电位几乎不变, 这可能是因为添加 NCF 不仅增强电极电子导电能力, 且使还原产物不易覆盖在电极表面, 多次循环后, 电极仍能保持好的导电性, 减缓电极极化。

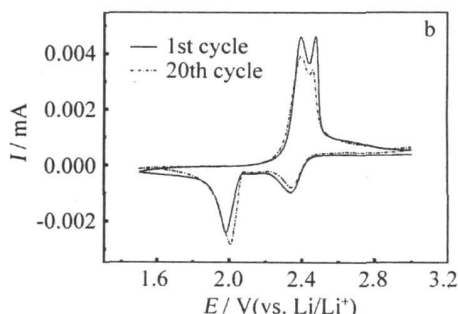
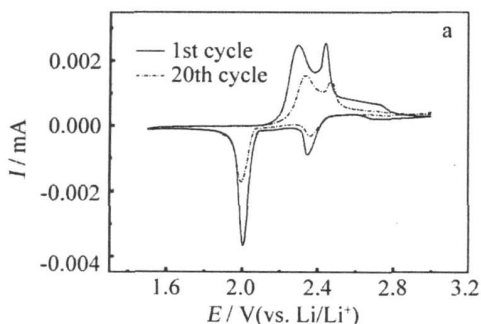


图 4 硫正极 (a) 和 3% NCF 硫正极 (b) 的 CV 曲线

Fig. 4 CVs of the sulfur electrode (a) and 3% NCF-sulfur (b) electrode

图 5 示出硫正极和 NCF 硫正极的阻抗谱. 从图看出, 电极阻抗由高频区半圆弧和低频区半圆弧串联组成, 两半圆弧随 NCF 量增加而减小, 高频区半圆弧代表电子在电极颗粒界面或与集流体界面之间传递的阻抗, 其直径对应接触电阻, 低频区半圆弧代表电荷转移阻抗. 这说明硫正极接触电阻减小, 电荷转移加快.

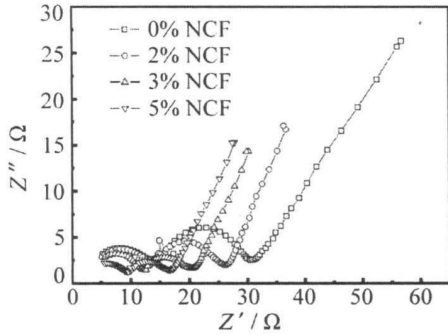


图 5 NCF 硫正极和硫正极的交流阻抗谱图  
Fig 5 Impedance responses of the NCF-sulfur electrode and sulfur electrode

## 2.2 SEM 图

图 6 示出硫正极和 3% NCF 硫正极循环放电前、后的 SEM 照片. 可以看出: 硫正极表面被充放电过程形成的产物覆盖, 电极表面孔隙明显减少 (图 6a, b). 3% NCF 硫正极中的 NCF 均匀分布, 相互交叉搭接, 形成了三维导电网络, 循环后产物未完全覆盖, 电极表面存在较多孔隙, 这说明 NCF 能改善硫正极表面结构, 在充放电过程中电极仍能保持良好导电性以及与电解液相良好接触.

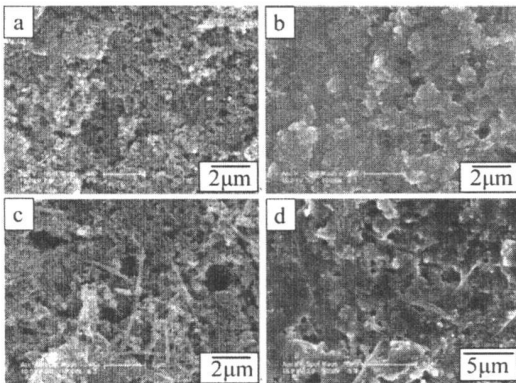


图 6 硫正极 (a, b) 和 NCF 硫正极 (c, d) 循环 (20 次) 前 (a, c)、后 (b, d) 的 SEM 照片

Fig 6 SEM images of the sulfur electrode and 3% NCF-sulfur electrode before (a, c) and after (b, d) cycling

## 3 结 论

NCF 掺入硫正极可形成三维导电网络, 提高电极导电性, 降低电极界面阻抗, 3% NCF 硫正极  $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  放电比容量达  $880 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 20 次循环后, 比容量仍保持  $630 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ .

## 参考文献 (References):

- [1] Yam in H, Peled E. Electrochemistry of rechargeable positive electrodes [J]. J Power Sources 1983, 9: 281-287.
- [2] Jeon B H, Yam in, Gorenshstein A, Penciner J et al. Lithium-sulfur battery oxidation/reduction mechanisms of polysulfides in THF solutions [J]. J Electrochem Soc 1988, 135(5): 1045-1048.
- [3] Byoung Ho Jeon, Jin Hee Yeon, Kwang Man Kim, et al. Preparation and electrochemical properties of lithium-sulfur polymer batteries [J]. J Power Sources 2002, 109(1): 89-97.
- [4] Nam-In Kim, Chae-Bong Lee, Jae-Man Seo, et al. Correlation between positive-electrode morphology and sulfur utilization in lithium-sulfur battery [J]. J Power Sources 2004, 132: 209-212.
- [5] Yang Yu-sheng (杨裕生), Wang Wei-kun (王维坤), Yuan Ke-guo (苑克国), et al. Prospect of organo polysulfides as cathode materials of lithium batteries [J]. Battery Binonthly, 2002, (32): 1-5.
- [6] Song M in-Sang, Han Sang-Cheol, Kim Hyun-Seok, et al. Effects of nanosized adsorbing material on electrochemical properties of sulfur cathodes for Li/S secondary batteries [J]. J Electrochem Soc 2004, 151: A791-A795.
- [7] Zheng W, Liu Y W, Hu X G, et al. Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries [J]. Electrochimica Acta 2006, 51(7): 1330-1335.
- [8] Wang Jiulin, Wang Yaowu, He Xiangming, et al. Electrochemical characteristics of sulfur composite cathode materials in rechargeable lithium batteries [J]. J Power Sources 2004, 138: 271-273.
- [9] Yun Seok Choi, Seok Kim, Soo Seok Choi, et al. Effect of cathode component on the energy density of lithium-sulfur battery [J]. Electrochimica Acta, 2004, 50: 833-835.
- [10] Han S C, Song M S, Lee H, et al. Effect of multi-walled carbon nanotubes on electrochemical properties of lithium/sulfur rechargeable batteries [J]. J Electrochem Soc 2003, 150: A889-A893.

## The Electrochemical Performance of NCF-sulfur Cathode

ZHAO Chun-rong<sup>1</sup>, YU Zhong-bao<sup>2</sup>, WANG Wei-kun<sup>2</sup>, YANG Yu-sheng<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> School of Metallurgical and Ecological Engineering

Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China;

<sup>2</sup> Research Institute of Chemical Defense, Beijing 100191, China)

**Abstract:** The electrochemical performance of NCF-sulfur cathode with different NCF contents was investigated by constant current discharge, cyclic voltammetry and AC impedance methods. The morphologies of the cathodes were observed using scanning electron microscopy. The results indicate that the cycle life and rate capability of NCF-sulfur cathode increased. Better performance of sulfur cathode was obtained by 3% and 5% NCF conductive addition. When the current density was  $0.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , the 3% NCF-sulfur cathode had an initial capacity of  $880 \text{ mAh}/\text{g}$  and a reversible capacity of  $630 \text{ mAh}/\text{g}$  after 20 cycles.

**Key words:** nanometer carbon fibres, conducting additives, lithium-sulfur batteries, electrochemical performance