



导电剂对LiFePO₄锂浆料电池性能的影响

辛本舰¹, 王瑞², 胡阳², 刘丽丽^{1*}, 牛志强²

1. 天津市光电显示材料与器件重点实验室, 天津理工大学材料科学与工程学院, 天津 300384

2. 先进能源材料化学教育部重点实验室, 新能源转化与存储交叉科学中心, 物质绿色创造与制造海河实验室, 南开大学化学学院, 天津 300071

*通讯作者, E-mail: lililiuhappy@163.com

收稿日期: 2022-05-01; 接受日期: 2022-07-01; 网络版发表日期: 2022-07-06

国家重点研发计划(编号: 2019YFA0705600); 国家自然科学基金委(编号: 21875121, 51972231); 天津市自然科学基金委(编号: 18JCJCJC46300, 19JCZDJC31900); 中国博士后科学基金(编号: 2019M650045); 南开大学新物质创造前沿科学中心(编号: 63181206)资助项目

摘要 锂浆料电池由于其成本低、寿命长、容量和输出功率可独立设计等优点, 在大规模储能领域具有广阔的应用前景. 电极浆料作为锂浆料电池的重要组分, 其导电性与流变性对电池电化学性能具有重要影响. 本文以锂离子电池常用的磷酸铁锂为正极活性物质, 探究了不同导电剂种类及添加量对正极浆料导电性和流变性的影响. 通过对比不同正极浆料的悬浮稳定性、粘度以及导电性, 确定出1.0 wt.%科琴黑添加量的浆料性能较为突出. 基于该正极浆料的锂浆料流动电池能够稳定循环450 h. 本工作将为锂浆料电池导电剂的选择提供指导.

关键词 锂浆料电池, 导电剂, 科琴黑, 碳纳米管, 石墨烯

1 引言

锂浆料电池是一种新兴的电化学储能技术, 其工作原理与传统锂离子电池相同, 但电极呈流动态, 与液流电池电极类似^[1-4]. 锂浆料电池电极浆料通过高速剪切搅拌或超声分散的方法将活性物质与导电剂均匀分散在电解液中^[5,6], 无需经历传统锂离子电池电极的涂覆、干燥等复杂制备流程, 而且半固态的电极浆料易于回收再生, 降低了生产和再利用成本. 此外, 由于锂浆料电池活性物质含量不受自身溶解度的限制, 电池能量密度远高于传统液流电池^[7-9]. 因此锂浆料电池兼具锂离子电池的高能量密度以及液流电池容量和功率可独立设计的优势, 有望在大规模储能领域得到广泛应用. 目前对于锂浆料电池的研究主要集中在正负

极活性材料的开发、导电剂的选择以及电池结构的优化等方面.

在电极浆料中, 导电剂不仅能够连接活性物质, 形成导电网络, 提高活性材料利用率, 还能悬浮支撑活性物质, 保证电极浆料的悬浮稳定性^[10], 因此导电剂的种类和添加量对浆料的电导率和粘度等性质具有重要影响. 零维导电剂(科琴黑(KB)^[11-15]、Super P^[16-18]等)粒径较小, 自身悬浮性好, 能够与活性物质以点-点接触的方式, 均匀分散于电解液中形成悬浮稳定的浆料; 一维导电剂(碳纳米管^[19-21]、碳纤维^[22-25]等)具有大的长径比, 与活性物质以点-线的方式接触, 在分散过程中能够形成缠绕交联的网络结构, 浆料整体粘度较高; 二维导电剂(石墨烯^[26-31]等)以点-面方式与活性物质接触, 但由于二维导电剂片层间的存在范德华力等相

引用格式: Xin B, Wang R, Hu Y, Liu L, Niu Z. The effect of conductive additives on electrochemical performance of LiFePO₄-based lithium slurry batteries. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 1148–1155, doi: 10.1360/SSC-2022-0102

互作用, 较难在电解液中均匀分散, 导致浆料悬浮性较差^[32,33]. 当导电剂的添加量较低时, 浆料中只有部分活性材料能够与导电剂接触, 活性物质利用率低、浆料整体悬浮性差, 通常需要加入额外的搅拌装置维持浆料悬浮性, 增加了整个体系的能耗^[34]. 当浆料中导电剂添加量达到逾渗阈值时, 浆料内部将形成完整的导电网络, 浆料的导电率和悬浮稳定性大幅度提升^[35]. 当导电剂的添加量高于逾渗阈值时, 浆料导电率增长缓慢, 但浆料的粘度会迅速增大, 阻碍电解液中离子的传输, 降低电池整体的功率密度^[36]. 因此选取合适的导电剂种类和添加量对提高锂浆料电池的电化学性能具有重要意义.

磷酸铁锂(LiFePO_4 , LFP)具有稳定的橄榄石结构晶格, 在锂离子脱嵌过程中体积变化小, 循环稳定性优异^[37], 是一种成熟的商业化锂离子电池正极材料(图 S1a). 但LFP自身导电性差, 在电极制备过程中需添加额外的导电剂来增强其电子传输性能. 为了探究导电剂种类和添加量对LFP浆料电池电化学性能的影响, 我们从三类导电剂中选取KB, 多壁碳纳米管(MWCNTs), 还原氧化石墨烯(rGO)进行研究. 将LFP分别与不同导电剂混合制备LFP-KB、LFP-MWCNT和LFP-rGO浆料, 并探究了三类浆料的电导率、粘度与导电剂添加量的关系. 在此基础上组装静态电池, 测试了不同浆料静态电池的电化学性能, 根据实验结果选择1.0 wt.% LFP-KB浆料进行流动电池测试. 此外, 为了原位表征浆料电池充放电过程中LFP的结构变化, 我们设计了适用于浆料电池的原位XRD测试模具并对电池进行了原位XRD测试, 实验结果证明了流动电池充放电过程中锂离子在LFP中的脱嵌过程, 为浆料电池原位表征的设计提供了思路.

2 实验部分

2.1 正极浆料制备

将4.9 g双-三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI, 99.5%, 迈瑞尔化学试剂有限公司, 中国)加入到4.68 g碳酸乙烯酯(EC, 99%, 多多化学科技有限公司, 中国)与10.92 g碳酸二甲酯(DMC, 99%, 多多化学科技有限公司, 中国)的混合液中制备有机电解液. 之后向电解液中加入1.84 g LFP(占浆料总质量的8%) (合肥科晶材料技术有限公司, 中国)、不同质量的导电剂(KB,

MWCNTs, rGO, 日本狮王精细化学品有限公司, 日本)和0.46 g表面活性剂(TX-100, 阿拉丁试剂有限公司, 中国), 利用高速剪切搅拌分散仪(IKA-T18, 德国)在20000 rpm转速下搅拌10分钟, 得到不同导电剂添加量的LFP-KB正极浆料. LFP-MWCNTs和LFP-rGO浆料的制备方法与LFP-KB浆料相同, 所有制备过程均在Ar气氛手套箱内进行.

2.2 材料表征

利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JEOLJSM-7500F, 日本)对浆料的形貌和微观结构进行了表征; 使用流变仪(TA Discovery HR-1, 美国)测试浆料剪切速率与粘度和剪切应力的关系; 利用X射线衍射仪(Rigaku Smart Lab, 日本)原位测定LFP充放电过程中的结构变化.

2.3 静态电池组装

采用CR2032扣式电池, 将制备好的浆料涂覆在碳布上作为正极(活性物质负载量约为 1.5 mg cm^{-2}), 锂片为负极, Celgard为隔膜组装静态电池, 采用 1 mol L^{-1} LiTFSI与EC、DMC的混合溶液作为有机电解液. 所有过程均在Ar气氛手套箱内进行.

2.4 流动电池组装

以带有凹槽的铜为负极集流体, 带有双层密封圈的聚四氟板为反应腔, Celgard为隔膜, 铝板为正极集流体组装流动电池. 电池两侧用不锈钢板进行加固密封, 使用蠕动管将电池与储液罐连接, 蠕动泵串接在蠕动管中间部位. 所有过程均在Ar气氛手套箱内进行.

2.5 电化学测试

以CR2032扣式电池作为浆料电导率测试装置, 选择使用电化学阻抗谱(EIS, Zahner IM6ex, 德国)在100 kHz~0.1 Hz的频率范围内进行测试. 通过对Nyquist图进行拟合, 利用公式(1)对电导率(σ)进行计算:

$$\sigma = \frac{L}{S \times R} \quad (1)$$

其中 L , S , R 分别为浆料的厚度、表面积和接触电阻. 恒流充放电测试在多通道电池测试系统(LAND, CT3001A, 中国)上进行, 电压测试窗口为2.5~3.8 V. 循环伏安(CV)曲线在电化学工作站(CHI 660E, 中国)上以 0.1 mV s^{-1} 扫描速率进行.

3 结果与讨论

3.1 不同导电剂浆料的物理性质

3.1.1 KB

KB是一种具有支链状结构的零维导电炭黑颗粒(图S1b)^[38-40], 独特的支链结构使得KB能够与活性物质形成多个接触点, 每一条KB支链都能提供导电通路(图1a). 为了直观地表征LFP-KB浆料的形貌特征, 我们使用扫描电子显微镜(SEM)对其进行观察(图1b), 从1.0 wt.% KB添加量的浆料(1.0 wt.% LFP-KB)SEM图中可以看出, KB的平均粒径为30~50 nm, LFP的平均粒径为500~600 nm, 二者分散均匀且具有良好的接触, 形成了完整的导电网络. 该导电网络的完整度对LFP-

KB浆料的悬浮稳定性和电导率有重要影响. 当KB添加量为0.5 wt.%时, 浆料悬浮稳定性差、浆料内部导电网络不完整, 电导率较低(图S2a); 当KB添加量为0.75 wt.%时, 浆料悬浮稳定性提高, 内部开始形成完整的KB导电网络, 浆料电导率激增(图1c), 达到 12.8 mS cm^{-1} , 说明0.75 wt.% 添加量达到了LFP-KB浆料的逾渗阈值; 当KB的添加量大于1.0 wt.%时, 浆料能够长时间稳定悬浮, 其电导率缓慢增长. 然而, 导电剂含量的提高会增加浆料的粘度(图S3a, d), 对于流动电池而言, 这将增加蠕动泵的能耗. 当KB添加量达到1.25 wt.%时, 浆料的粘度大幅度增加, 所以综合考虑电导率、粘度与悬浮稳定性三个因素对浆料性能的影响, 选用1.0 wt.% LFP-KB浆料进行后续测试.

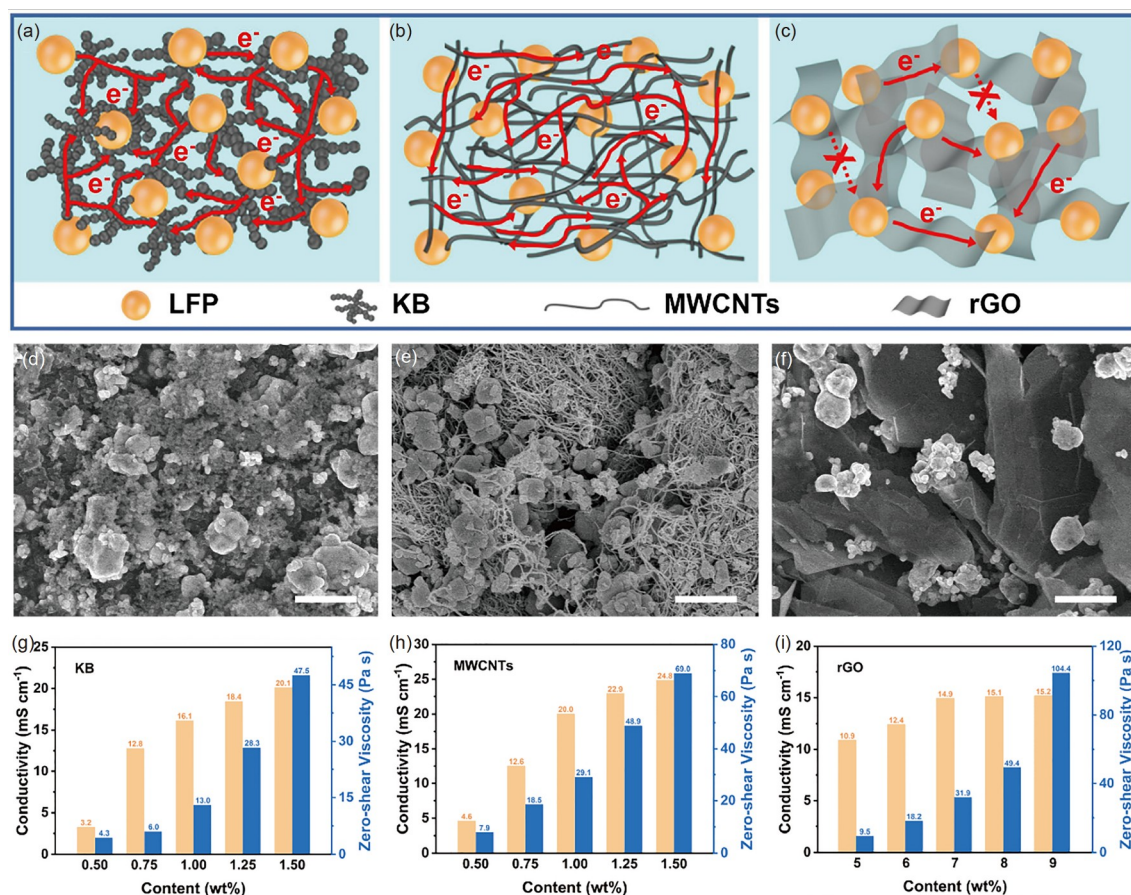


图 1 浆料内部电子传输机理示意图. (a) LFP-KB; (b) LFP-MWCNTs; (c) LFP-rGO. 浆料SEM图像: (d) 1.0 wt.% LFP-KB; (e) 1.25 wt.% LFP-MWCNTs; (f) 7.0 wt.% LFP-rGO. 浆料电导率和粘度随导电剂含量变化的关系: (g) LFP-KB; (h) LFP-MWCNTs; (i) LFP-rGO (网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagrams of suspensions with different carbon additives. (a) LFP-KB; (b) LFP-MWCNTs; (c) LFP-rGO. SEM images of the slurry. (d) 1.0 wt.% LFP-KB; (e) 1.25 wt.% LFP-MWCNTs; (f) 7.0 wt.% LFP-rGO. Relationships among the addition amount of conductive additives, conductivity and viscosity. (g) LFP-KB; (h) LFP-MWCNTs; (i) LFP-rGO (color online).

3.1.2 MWCNTs

相较于KB, 一维的MWCNTs在达到一定含量后能够在浆料中形成导电网络结构(图S1c), LFP通过点线接触的方式与MWCNTs进行电子传递(图1d)^[32]. 从1.25 wt.% LFP-MWCNTs的SEM图可以看出, MWCNTs均匀缠绕在LFP表面(图1e), LFP与MWCNTs之间存在若干接触点, 因此与LFP-KB浆料相比, LFP-MWCNTs浆料具有更高的电导率. 当MWCNTs添加量达到1.0 wt.%时, 浆料达到逾渗阈值(图1f), LFP-MWCNTs浆料的完整导电网络开始形成, 稳定性较好(图S2b). 然而, 在导电剂添加量相同时, LFP-MWCNTs浆料的粘度远高于LFP-KB浆料(图S3b, e), 这是因为相较于零维KB的简单颗粒接触, 一维的MWCNTs在流动时会发生相互缠绕, 形成体积更大的固体颗粒, 增加了浆料的运行阻力.

3.1.3 rGO

与KB和MWCNTs相比, 二维的rGO平均尺寸较大(2~5 μm)且相邻片层间由于范德华力易发生堆叠(图S1d), 因此LFP-rGO浆料悬浮性差, 即使将rGO添加量提高至9.0 wt.%, LFP-rGO浆料也无法在长时间内稳定悬浮(图S2c). 所以在LFP-rGO浆料中难以形成完整

的导电网络(图1g, h), 与LFP-KB和LFP-MWCNTs浆料相比, LFP-rGO浆料电导率较低. 当rGO的添加量增加到7.0 wt.%时, 浆料的电导率为 14.9 mS cm^{-1} (图1i). 随着rGO含量的进一步增加, LFP-rGO浆料的电导率提升缓慢, 但其粘度快速增大(图S3c, f). 这是由于浆料中可流动液体所占比例降低, 浆料整体密度增大, 浆料运行阻力增加^[41].

3.2 静态电池电化学性能

基于不同比例的电极浆料, 我们组装静态电池进行电化学性能对比(图S5). 从循环性能中可以看出, 导电剂比例较低的静态电池放电容量低、循环稳定性差, 这是因为浆料中导电剂与活性物质难以完全接触, 浆料无法保持稳定的悬浮状态. 而导电剂比例较高的静态电池由于浆料粘度高, 离子扩散速率慢, 在大电流密度下放电容量较低. 因此综合浆料的物理性质和静态电池电化学性能, 选取1.0 wt.% LFP-KB, 1.25 wt.% LFP-MWCNTs和7.0 wt.% LFP-rGO浆料进行后续测试. 通过循环伏安(CV)曲线可以看出, 三种静态电池均在3.5和3.3 V附近有一对氧化还原峰(图2a), 分别对应充放电过程中 Li^+ 在LFP中的脱出和嵌入^[42]. 在相同的扫速下, LFP-KB静态电池氧化峰与还原峰之间的电压差最小、峰电流最高, 表明其极化电压较小、

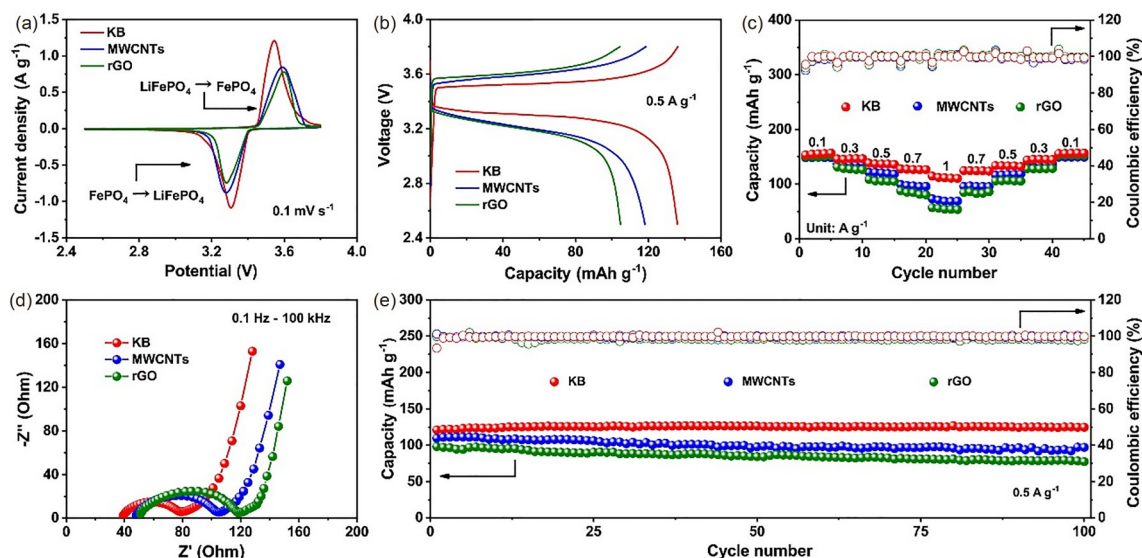


图2 LFP-KB, LFP-MWCNTs, LFP-rGO静态电池的(a) 0.1 mV s^{-1} 扫速下的CV曲线; (b) 0.5 A g^{-1} 电流密度下的充放电曲线; (c) 倍率性能; (d) Nyquist图; (e) 0.5 A g^{-1} 电流密度下的循环性能(网络版彩图)

Figure 2 Electrochemical performance of static cells based on the LFP-KB, LFP-MWCNTs and LFP-rGO. (a) CV curves at 0.1 mV s^{-1} ; (b) charge/discharge curves at 0.5 A g^{-1} ; (c) rate capability; (d) Nyquist impedance plot; (e) cycling stability at 0.5 A g^{-1} (color online).

反应动力学较快^[43]。这一现象同样可以从电池的充放电曲线和倍率性能中观察到(图2b, c)。在0.1 A g⁻¹时, 三种静态电池的放电容量相近, 随着电流密度的升高, LFP-KB静态电池始终保持着较高的放电容量, 而LFP-MWCNTs和LFP-rGO静态电池容量衰减较快。在1 A g⁻¹时, LFP-KB静态电池的容量仍能达到114 mAh g⁻¹, 而LFP-MWCNTs和LFP-rGO静态电池的容量仅为60和53 mAh g⁻¹。LFP-KB静态电池较快的反应动力学得益于1.0 wt.% LFP-KB浆料保持完整导电网络的同时具有较低的粘度(图S4)。浆料粘度较低有利于降低电池极化, 加速电解液中Li⁺扩散。同时, 较低的浆料粘度能够减小电极材料与电解液间的电荷转移电阻, 从Nyquist图中可以看到, 三种静态电池中, LFP-KB电池的电荷转移电阻最低, 仅为78 Ω(图2d), 低电荷转移电阻有利于Li⁺在LFP中进行快速的嵌入/脱出, 实现快速的反应动力学。为了比较三种电极浆料的循环稳定性, 我们对三种静态电池进行了循环性能测试(图2e)。在0.5 A g⁻¹的电流密度下, LFP-KB静态电池循环100圈后放电容量仍能达到124.9 mAh g⁻¹, 容量保持率为98.2%, 与传统涂覆法制备电极片组装的LFP锂离子电池性能相当(图S6); LFP-MWCNTs与LFP-rGO静

态电池的容量保持率分别仅为82.9%和78.8%, 这表明完整的导电网络和较低的浆料粘度更有利于浆料电池的循环, 且循环后活性物质与导电剂之间仍保持良好接触(图S7)。

3.3 流动电池电化学性能

通过对比三种静态浆料电池电化学性能, 我们选择电化学性能更好的1.0 wt.% LFP-KB作为正极浆料进行流动电池电化学性能测试(图3a)。在流动电池中, 流速是影响电池性能的重要参数^[44], 在不同流速下流动电池电荷转移电阻呈现出先升高、再降低、后升高的现象(图3b)。在流速低于2.5 mL min⁻¹时, 浆料受到的剪切力会破坏导电剂与活性物质之间形成的静态导电网络, 浆料整体的导电性降低, 电荷转移电阻增大^[45]。当流速在2.5~5 mL min⁻¹时, 浆料中的导电剂与活性物质会在剪切力的作用下重新形成一种结构更小但有效链密度更高的导电网络, 浆料导电性得到提高, 电荷转移电阻减小。流速大于5 mL min⁻¹时, 过大的剪切力会将导电剂与活性物质冲散, 浆料的导电性再次降低, 电荷转移电阻增大^[46]。LFP-KB流动电池在5 mL min⁻¹流速下拥有较低的电荷转移电阻(11 Ω), 电

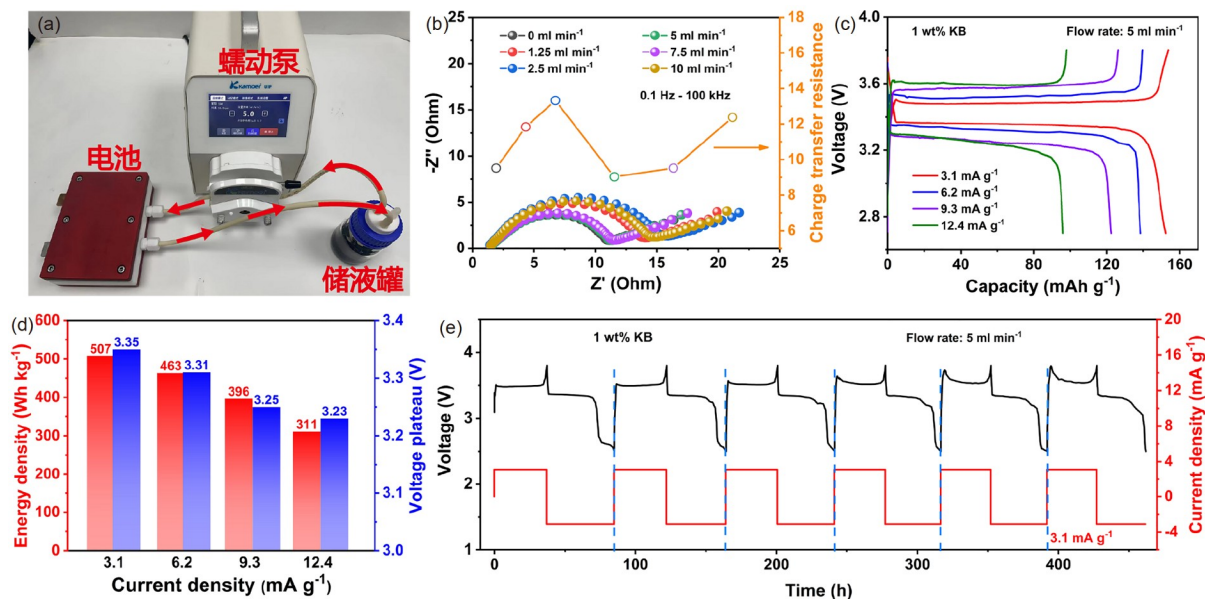


图3 LFP-KB流动电池的(a) 结构光学照片; (b) Nyquist图和电荷转移电阻变化; (c) 不同电流密度下的充放电曲线; (d) 不同电流密度下的能量密度与平台电压; (e) 3.1 mA g⁻¹电流密度下循环性能 (网络版彩图)

Figure 3 (a) Optical images of flow batteries. Electrochemical performance of the LFP-KB in flow batteries: (b) Nyquist impedance plot and the change of the charge transfer resistance; (c) charge/discharge curves under different current densities; (d) energy density and voltage plateau under different current densities; (e) cycling stability at 3.1 mA g⁻¹ (color online).

池极化电压较低(图S8), 因此后续流动电池的电化学性能测试均以 5 mL min^{-1} 流速进行. 除了流速, 电流密度也会对流动电池的电化学性能产生影响(图3c), 在 3.1 mA g^{-1} 的电流密度下, 流动电池的放电容量与静态电池相近, 可达 152 mAh g^{-1} , 但其极化电压比静态电池高 0.05 V 左右(图S9). 这是因为流动电池内部正极与负极之间距离远大于静态电池, 离子路径更长, 导致其倍率性能略逊于静态电池. 3.1 mA g^{-1} 电流密度下流动电池具有较高放电电压平台(3.35 V) (图3d), 正极浆料的能量密度可达到 507 Wh kg^{-1} , 为理论能量密度的 86.5% . 随后我们在不同电流密度下测试了流动电池的循环性能(图3e, S10, 11), 结果表明, 在 3.1 mA g^{-1} 的电流密度下, 流动电池能够在 450 h 内保持循环稳定, 在第五圈时容量保持率仍能达到初始容量的 86.8% .

3.4 流动电池原位XRD表征

电化学原位表征可以对电池充放电过程中的电极材料进行直接准确检测, 从而明确其不同充放电阶段发生的电化学反应, 对于探究电池的充放电机理具有重要意义^[47,48]. 我们根据锂浆料电池的结构特点制作了原位XRD测试模具(图4a, b), 对LFP在充放电过程中的结构变化进行表征. 从原位XRD图中可以看出, 在充电过程中, LFP位于 25.7° 、 29.8° 和 35.7° 位置的衍射峰逐渐偏移至 26.2° 、 31.2° 和 37.1° (图4c, d). 表明LFP层间距减小, 锂离子脱出, LFP逐渐转变为 FePO_4 . 随后, 在放电过程中, 这些衍射峰又重新回到初始位置, 说明锂离子重新嵌入 FePO_4 中生成LFP. 原位XRD测试结果准确展示了充放电过程中锂离子可逆的嵌入/脱出过程及正极浆料中LFP的结构变化, 证明了该原位XRD测试模具的可行性.

4 结论

本文探究了不同导电剂种类及添加量对LFP正极浆料悬浮性、导电性和流变性的影响. 其中, 零维导电

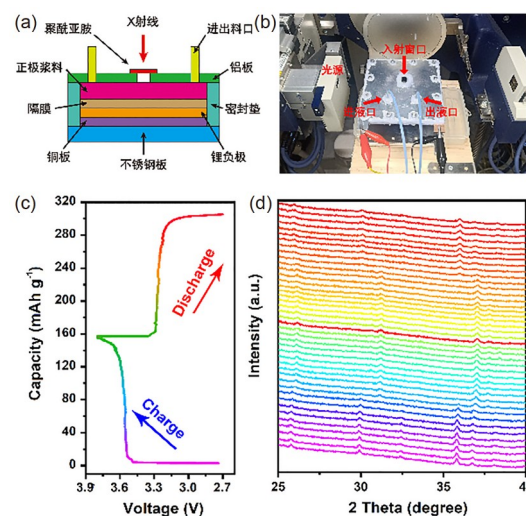


图4 锂浆料电池原位XRD模具. (a) 结构示意图; (b) 光学照片. LFP-KB流动电池的(c) 充放电曲线和(d) 原位XRD图谱(网络版彩图)

Figure 4 (a) Schematic diagrams and (b) optical images of the *in-situ* XRD model for lithium slurry batteries. (c) charge/discharge curves and (d) *in-situ* XRD patterns of LFP-KB-based flow batteries (color online).

剂KB具有支链状结构, 粒径较小, 有利于在浆料中形成完整、稳定的导电网络, 因此LFP-KB浆料悬浮性好、粘度低. 一维导电剂MWCNTs通过相互搭接形成导电交联网络, 虽然LFP-MWCNTs浆料导电性更高, 但在浆料流动过程中MWCNTs易发生缠绕, 浆料粘度高. 二维导电剂rGO片层间易发生堆叠, 难以与活性物质分散均匀, 因此LFP-rGO浆料导电性和悬浮性都较差. 基于浆料的物理性质和静态电池的电化学性能对比, 我们选取 $1.0 \text{ wt.}\%$ LFP-KB浆料作为流动电池正极浆料. 流动电池在 3.1 mA g^{-1} 的电流密度下展现了 152 mAh g^{-1} 的放电容量, 在六圈循环后仍具有 86.8% 的容量保持率. 此外, 我们还根据锂浆料电池的结构特点设计了原位XRD测试模具, 对充放电过程中LFP结构变化过程进行了精确表征, 证明了该原位模具的可行性. 本工作将为锂浆料电池导电剂的选择和原位表征实验设计提供借鉴.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Duduta M, Ho B, Wood VC, Limthongkul P, Brunini VE, Carter WC, Chiang YM. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 511–516
- 2 Cong GT, L YC. *Acta Phys Chim Sin*, 2022, 38: 2106008 (in Chinese) [从广涛, 卢怡君. 物理化学学报, 2022, 38: 2106008]
- 3 Liu S, Zhou M, Ma T, Liu J, Zhang Q, Tao Z, Liang J. *Chin Chem Lett*, 2020, 31: 1690–1693
- 4 Wang C, Lai Q, Xu P, Li X, Zhang H. *Chin Chem Lett*, 2018, 29: 716–718
- 5 Xu S, Zhang L, Zhang X, Cai Y, Zhang S. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 12904–12913
- 6 Zhang L, Zhao C, Wu M, Zhao TS. *J Power Sources*, 2020, 478: 228750
- 7 Lou X, Fu H, Xu J, Long Y, Yan S, Zou H, Lu B, He M, Ding M, Zhu X, Jia C. *Energy Material Adv*, 2022, 2022: 1–11
- 8 Hu S, Wang L, Yuan X, Xiang Z, Huang M, Luo P, Liu Y, Fu Z, Liang Z. *Energy Material Adv*, 2021, 2021: 1–8
- 9 Yang X, Zhao L, Sui X, Meng L, Wang Z. *Acta Physico-Chim Sin*, 2019, 35: 1372–1381 (in Chinese) [杨晓兵, 赵磊, 隋旭磊, 孟令辉, 王振波. 物理化学学报, 2019, 35: 1372–1381]
- 10 Hatzell KB, Boota M, Gogotsi Y. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 8664–8687
- 11 Fan FY, Woodford WH, Li Z, Baram N, Smith KC, Helal A, McKinley GH, Carter WC, Chiang YM. *Nano Lett*, 2014, 14: 2210–2218
- 12 Chen H, Zou Q, Liang Z, Liu H, Li Q, Lu YC. *Nat Commun*, 2015, 6: 5877
- 13 Huang K, Zhou P, Chen H. *Energy Technol*, 2021, 9: 2100371
- 14 Luo LW, Zhang C, Xiong P, Zhao Y, Ma W, Chen Y, Zeng JH, Xu Y, Jiang JX. *Sci China Chem*, 2021, 64: 72–81
- 15 Xie H, Hao Q, Jin H, Xie S, Sun Z, Ye Y, Zhang C, Wang D, Ji H, Wan LJ. *Sci China Chem*, 2020, 63: 1306–1314
- 16 Bi S, Wang S, Yue F, Tie Z, Niu Z. *Nat Commun*, 2021, 12: 6991
- 17 Peng M, Wang L, Li L, Peng Z, Tang X, Hu T, Yuan K, Chen Y. *eScience*, 2021, 1: 83–90
- 18 Xu L, Tu H, Zhu F, Xiang Y, Luo Z, Fang S, Deng W, Zou G, Hou H, Ji X. *SmartMat*, 2022, 3: e1097
- 19 Yao M, Yuan Z, Li S, He T, Wang R, Yuan M, Niu Z. *Adv Mater*, 2021, 33: 2008140
- 20 Zong L, Chen X, Dou S, Fan K, Wang Z, Zhang W, Du Y, Xu J, Jia X, Zhang Q, Li X, Deng Y, Chen Y, Wang L. *Chin Chem Lett*, 2021, 32: 1121–1126
- 21 Zhao M, Li XY, Chen X, Li BQ, Kaskel S, Zhang Q, Huang JQ. *eScience*, 2021, 1: 44–52
- 22 Zhang Y, Wang Q, Bi S, Yao M, Wan F, Niu Z. *Nanoscale*, 2019, 11: 17630–17636
- 23 He Y, Liu M, Chen S, Zhang J. *Sci China Chem*, 2022, 65: 391–398
- 24 Liu D, Yang L, Chen Z, Zou G, Hou H, Hu J, Ji X. *Sci Bull*, 2020, 65: 1003–1012
- 25 He Y, Xu Y, Zhang M, Xu J, Chen B, Zhang Y, Bao J, Zhou X. *Sci Bull*, 2022, 67: 151–160
- 26 Wang X, Wan F, Zhang L, Zhao Z, Niu Z, Chen J. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1707247
- 27 Xu S, Dai H, Zhu S, Wu Y, Sun M, Chen Y, Fan K, Zhang C, Wang C, Hu W. *eScience*, 2021, 1: 60–68
- 28 Liu Z, Zheng F, Xiong W, Li X, Yuan A, Pang H. *SmartMat*, 2021, 2: 488–518
- 29 Chen B, Liang M, Wu Q, Zhu S, Zhao N, He C. *Trans Tianjin Univ*, 2022, 28: 6–32
- 30 Liu C, Wang Y, Sun J, Chen A. *Trans Tianjin Univ*, 2020, 26: 104–126
- 31 Xiao S, Xie X, Xie Y, Liu B, Liu D, Shi Z. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 9: 1327–1334 (in Chinese) [肖思, 谢旭佳, 谢雍基, 刘斌, 刘丹, 施志聪. 硅酸盐学报, 2019, 9: 1327–1334]
- 32 Akuzum B, Singh P, Eichfeld DA, Agartan L, Uzun S, Gogotsi Y, Kumbur EC. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 5866–5875
- 33 Miao Y, Wang X, Zhang H, Zhang T, Wei N, Liu X, Chen Y, Chen J, Zhao Y. *eScience*, 2021, 1: 91–97
- 34 Qi Z, Koenig Jr. GM. *J Power Sources*, 2016, 323: 97–106
- 35 Brigandi PJ, Cogen JM, Pearson RA. *Polym Eng Sci*, 2014, 54: 1–16
- 36 Su P, Zhang H, Yang L, Xing C, Pan S, Lu W, Zhang S. *Chem Eng J*, 2021, 433: 133203
- 37 Li Z, Zhang D, Yang F. *J Mater Sci*, 2009, 44: 2435–2443
- 38 Kuroda S, Tobori N, Sakuraba M, Sato Y. *J Power Sources*, 2003, 119–121: 924–928
- 39 Ren S, Duan X, Ge F, Chen Z, Yang Q, Zhang M, Zheng H. *Chem Eng J*, 2022, 427: 131614
- 40 Narayanan A, Mugele F, Duits MHG. *Langmuir*, 2017, 33: 1629–1638
- 41 Nie Z, Liu Y, Yang L, Li S, Pan F. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2003580

- 42 Elgrishi N, Rountree KJ, McCarthy BD, Rountree ES, Eisenhart TT, Dempsey JL. *J Chem Educ*, 2018, 95: 197–206
- 43 Youssry M, Madec L, Soudan P, Cerbelaud M, Guyomard D, Lestriez B. *J Power Sources*, 2015, 274: 424–431
- 44 Youssry M, Madec L, Soudan P, Cerbelaud M, Guyomard D, Lestriez B. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 14476–14486
- 45 Stobinski L, Lesiak B, Malolepszy A, Mazurkiewicz M, Mierzwa B, Zemek J, Jiricek P, Bieloshapka I. *J Electron Spectr Relat Phenomena*, 2014, 195: 145–154
- 46 Peck MA, Langell MA. *Chem Mater*, 2012, 24: 4483–4490
- 47 Larcher D, Bonnin D, Cortes R, Rivals I, Personnaz L, Tarascon JM. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A1643
- 48 Yan M, Zhang G, Wei Q, Tian X, Zhao K, An Q, Zhou L, Zhao Y, Niu C, Ren W, He L, Mai L. *Nano Energy*, 2016, 22: 406–413

The effect of conductive additives on electrochemical performance of LiFePO₄-based lithium slurry batteries

Benjian Xin¹, Rui Wang², Yang Hu², Lili Liu^{1*}, Zhiqiang Niu²

¹Tianjin Key Laboratory for Photoelectric Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China

²Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), Renewable Energy Conversion and Storage Center, Haihe Laboratory of Sustainable Chemical Transformations, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

*Corresponding author (email: lililiuhappy@163.com)

Abstract: Lithium slurry batteries are promising large-scale energy-storage devices because of their low cost, long life, and independent scalability of energy and power capabilities. Electrode slurry is the main component of lithium slurry batteries and its conductive and rheological properties play an important role in the electrochemical performance of batteries. Herein, the types and amounts of conductive additives on the conductivity and rheology of LiFePO₄-based cathode slurry were investigated. By comparing the viscosity, suspension stability and conductivity of different cathode slurries, the 1.0 wt.% LFP–KB cathode slurry displayed a better electrochemical performance. Based on this cathode slurry, the lithium slurry batteries exhibited a stable cycle performance over 450 h. This work provides a guidance to select conductive additives for lithium slurry batteries.

Keywords: lithium slurry batteries, conductive additives, ketjen black, carbon nanotubes, graphene

doi: [10.1360/SSC-2022-0102](https://doi.org/10.1360/SSC-2022-0102)