

文章编号:1006-3471(2003)03-0344-06

聚合物锂离子电池阴极热复合聚集状态 对电池性能的影响

金明钢,董全峰,郑明森,黄丽,蔡惠群,尤金跨,林祖赓*

(厦大宝龙电池研究所,福建 厦门 361005)

摘要: 制备了多层复合的聚合物锂离子电池,研究热压复合温度对电池性能的影响.热压复合温度是聚合物锂离子电池生产中的一个关键控制参数,阴极片在合适的热压温度下,电池的性能较好;温度偏高或偏低都对电池不利.

关键词: 聚合物锂离子电池;热复合;电池性能

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

上世纪90年代末出现的聚合物锂离子电池,除了具有液态有机电解质锂离子电池的特点外,还以包装简单,电池的几何外形易于改变,超轻超薄等突出优点以及安全性高而十分诱人^[1~3].目前研究较多的聚合物电解质体系大致可分为两类:即纯固态聚合物电解质和增塑型或凝胶型聚合物电解质.

由于聚合物锂离子电池是由多层聚合物膜热压复合而成,生产工艺中诸如热压的间隙,压力,热压速率与温度等的控制都是不可忽视的因素.其中尤以热压复合温度最重要.不同的热压温度可改变电极的聚集状态及界面特性,从而影响电池的性能.在锂离子电池中,阴极一般是控制电极^[4,5],会影响电池的容量,功率和使用温度等性能.

钴酸锂 LiCoO_2 是目前唯一商业化批量生产的阴极材料^[6],商品锂离子电池又大多以钴酸锂作为阴极活性材料.本文即以钴酸锂作锂离子电池的阴极材料,并就其热压温度控制进行一些探索.

1 实验部分

1.1 试验电池的制备

以钴酸锂为阴极活性材料,石墨为阳极活性材料,PVDF(LBG,美国 Atofina 公司)为粘合剂,另加适量的导电剂,以此制作阴极片和阳极片;用同样的 PVDF 和无机填料制备电解质膜;将制备好的阴、阳极膜片和电解质膜及铝、铜集流网在热压机上于控温下分别制成阴、阳

收稿日期:2003-04-28

* 通讯联系人, Tel: 0592-2183905, E-mail: zglin @xmu. edu. cn

厦门市科技计划项目(3502Z2001234)资助

极,再将阴、阳极片与隔膜组合热压复合成电池;热压后,电池经萃取,干燥后装入铝塑复合袋,再注入电解液进行活化,封口。

本文主要是研究阴极片热压过程的控温条件,故对试验电池的组装均取材料乃至制备条件完全相同的阳极和隔膜。阴极以相同的热压间隙分3个温度组进行测试,每组制作2批电池。该热压设备系由前、中、后三个加热区组成,故每组又包含三个温度区间。各组的热压温度区如下:

A1:110 ~ 115 ~ 120 (低温)

A2:120 ~ 125 ~ 130 (中温)

A3:130 ~ 135 ~ 140 (高温)

1.2 电池性能的测试

应用恒电流加恒电位(CC/CV)法对组装电池进行充放电测试,分析热压工艺条件对电池阴极性能影响。

电池的化成测试采用 Arbin 化成测试系统(Model2403);交流阻抗测试采用 IM6 交流阻抗测试仪(ZAHNER-elektrik GmbH & Co. KG公司);差热分析采用 Pyris Diamond 型热分析仪(Pekin Elmer 公司);用 SEM 电子显微镜(Philips 公司)观察电极的截面及界面形貌。

2 结果与讨论

2.1 电极热复合温度对电池性能的影响

按上述3个热压温度区热压阴极,然后与阳极片和隔膜组装并在同一给定条件下热复合制成电池。电池制作完成后再以正常的CC/CV方式化成,前3周以0.2 C充放电,第4周以1 C充放。实验数据如表1所列。

表1 不同阴极热压温度下电池化成数据对比

Tab.1 Performance data of batteries with cathode treated by heat lamination with different temperature

Item	A1		A2		A3	
	A11	A12	A21	A22	A31	A32
Charge 1/ Ah	0.185	0.184	0.182	0.184	0.185	0.185
Discharge 1/ Ah	0.160	0.161	0.160	0.160	0.161	0.161
Charge 2/ Ah	0.163	0.164	0.162	0.163	0.164	0.164
Discharge 2/ Ah	0.160	0.161	0.160	0.160	0.160	0.161
Charge 4/ Ah	0.158	0.157	0.157	0.157	0.158	0.159
Discharge 4/ Ah	0.136	0.137	0.142	0.143	0.138	0.138
1 st Cap. Lost	13.4 %	12.1 %	12.2 %	12.8 %	13.1 %	12.8 %
Discharge 4/ Discharge 1 (1 C/ 0.2 C)	85.0 %	85.0 %	88.9 %	89.5 %	86.0 %	85.8 %

* Every lamination mode repeatedly operated twice, named as A11, A12,

如表所见,按上述3组温度区热压阴极所组装的电池,其首次充放电容量(Charge 1, Discharge 1)相互间并无明显差别,仅是较高倍率(1 C)的第4周(Discharge 4)放电容量相差大

些,其中 A2 组电池的 1 C 容量为 142 mAh,而 A1 和 A3 组的则约为 137 mAh. 又前者的第 4 周放电容量为首周之 89 % (Discharge 4/Discharge 1),也比 A1 和 A3 组的都相应高些.

可见,不同的热压温度并不明显影响电池的首次低倍率充放电,但在一定程度上会影响电池的高倍率放电性能,采用中温的 A2 方案可获得较佳效果.

2.2 电极热复合温度对电极结构及界面的影响

图 1 示出上述钴酸锂阴极片和隔膜的 DSC 曲线.

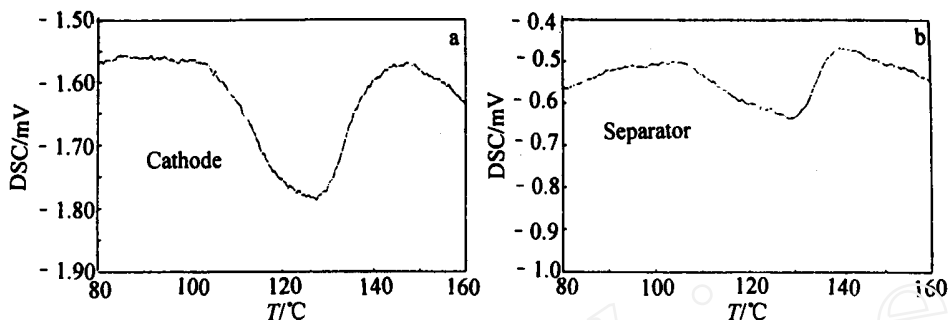


图 1 聚合物锂离子电池阴极片(a)和隔膜(b)的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of the cathode (a) and the separator (b) for polymer lithium-ion battery

如图所见,该阴极片和隔膜都约在 100 °C 开始软化,其熔融峰值分别为 130 °C,据此可大体判断,材料的处理温度应控制在 130 °C 以下.

以相同的热压间隙进行热压,比较不同热压温度下处理的 3 种阴极片,其热压后的极片厚度分别为:160 μm (低温, A1), 150 μm (中温, A2), 145 μm (高温, A3). 显然,高温热压处理的极片厚度比低温处理的约薄 10 %. 这是因为在较低的温度下热压,阴极片压缩后回弹较大,故极片较厚;而在高温下,聚合物接近或进入熔融状态,极片热压后回弹较小,厚度变薄.

图 2 为经不同温度热压处理之阴极片的断面 SEM 形貌照片.

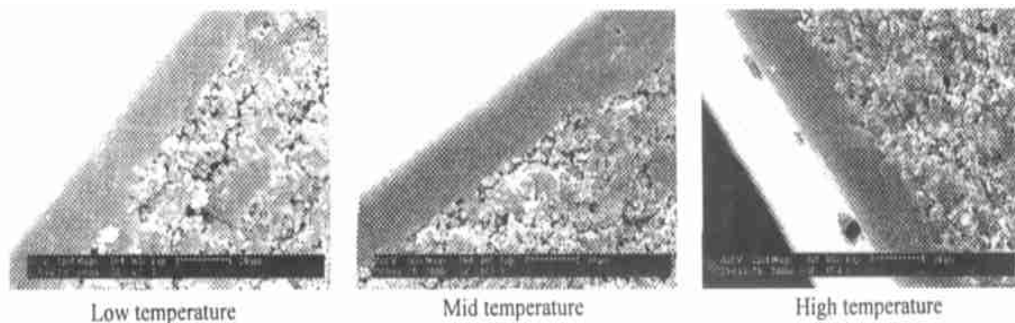


图 2 聚合物锂离子电池阴极片经不同温度热压处理后的断面 SEM 形貌

Fig. 2 SEM figure of sectional cathode treated by heat lamination with different temperature for the polymer lithium-ion battery

据图2,即可以发现,在较低温度下热压的阴极片,其内部相对较疏松,阴极膜和电解质隔膜之间的结合也不紧密;而对较高温度下热压的阴极片,由于热压时其内部的粘合剂进入熔融状态,致使内部通道减少.诚然,太疏松的界面和太少的孔道对锂离子的传导是不利的.中等温度热压的阴极片,则因其内部的阴极膜和外部的电解质隔膜能良好融合,孔道分布均匀,从而保证了较稳定的反应界面和通畅的锂离子传输通道.此外,若热压温度偏高(>145)难免导致聚合物熔融,包覆阴极材料,不利于材料活性的发挥.

2.3 电极热复合温度对电池阻抗的影响

分别以不同温度热压处理的3种阴极片组装电池,经化成后测定各电池的交流阻抗,结果如图3所示.

图4是根据图3阻抗谱模拟的等效电路图,各模拟元件的拟合数据如表2所列.

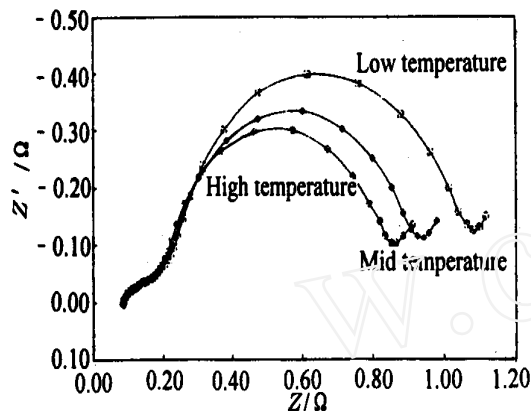


图3 以不同温度热压处理的阴极片组装电池经化成后交流阻抗谱

Fig. 3 EIS plots of the polymer lithium-ion with cathode treated by heat lamination at different temperature

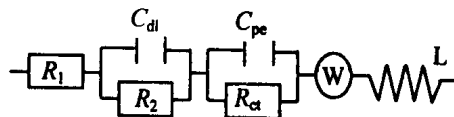


图4 电池阻抗模拟等效电路

Fig. 4 Fitting equivalent circuit of the polymer lithium-ion according to EIS plot as Fig. 3

表2 根据图3阻抗谱的等效电路模拟数据

Tab. 2 Fitting data according to the EIS in fig. 3 and equivalent circuit as Fig. 4

Element	Low temp. A1	Mid temp. A2	High temp. A3
R_1 / m	70.8	67.1	72.2
R_2 / m	205.0	200.4	174.5
C_{dl} / mF	2.9	3.0	3.4
E_{xp} / m	413.1	403.9	415.8
R_{ct} / m	748.8	620.9	564.3
C_{pe} / mF	384.0	369.6	389.5
E_{xp} / m	970.9	963.7	967.5
W / mDW	42.9	41.5	40.7
L / nH	178.4	185.5	210.9

图 4 中, R_1 为欧姆阻抗, R_2 为界面层阻抗, R_{ct} 为界面电化学反应阻抗, C_{dl} 和 C_{pe} 分别为与 R_2 和 R_{ct} 对应的恒相容抗元件(CPE), W 为 Warburg 扩散阻抗, L 为多孔电极体现的感抗元件.

对比图 3 及表 2 可知, 对欧姆电阻 R_1 和界面电阻 R_2 , 高, 中, 低温三者之间差别并不大, 但相应的电化学反应阻抗 R_{ct} 存在较大的差别. 其中低温热压处理的阴极片, R_{ct} 值较大, 其余二者相对较小. 这可能是在较低温度下处理的阴极片, 其粘合剂软化度不够, 导致活性物质未能和导电剂及集流体很好的接触, 使电池的界面反应阻抗增大. 这一结果与前面的电极微结构 SEM 观察是一致的.

2.4 电极热复合温度对电池循环性能的影响

图 5 给出经化成后的 3 种电池在相同实验条件下的 1 C 循环测试.

一般认为, 影响电池循环寿命的因素主要有以几个方面^[7]: 活性物质结构的稳定性; 电极界面特别是阴极界面的稳定性; 阴, 阳极容量配比; 充放电制度; 电解液的氧化分解等. 在仅考虑电极制备条件的情况下, 与其相关的影响因素主要集中在阴极界面的稳定性. 从图 5 即可看出, 以中温(合适温度)处理的阴极片组装成电池, 具有良好的循环性能, 而在较高或较低的温度下热压处理的阴极, 其电池循环衰减较快, 这可能是因为在过低

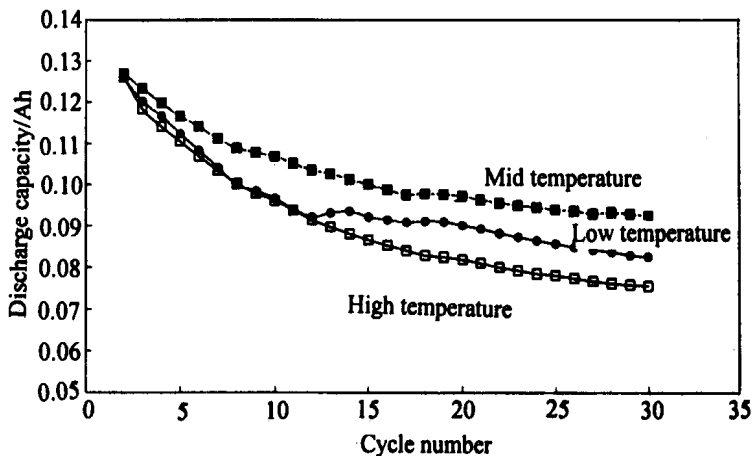


图 5 以不同温度下处理的阴极片组装电池的循环性能对比

Fig. 5 Comparison between the discharge life of polymer lithium ion battery with cathodes treated by different temperature
cycle condition: 3.0 ~ 4.0 V 1 C/150 mA

温度下处理的阴极, 其活性物质和导电材料及集流体未能良好结合, 循环过程中部分活性物质会与整体逐渐分离, 形成“孤岛”; 而在过高温下处理的阴极, 由于粘合剂材料的过度熔融导致活性物质被严重包覆, 电化学反应界面变小, 充放电时, 将因为阴极表面实际电流密度较大, 加速了电极的衰退. 这种情况在以较大的充放电电流(1 C 以上)进行循环时更为严重. 对在合适温度(中温)下处理的阴极, 因它既能使电极具有良好的结构稳定性, 又能为电池在充放电时提供足够的反应界面, 从而使电池具有令人满意的循环性能.

3 结 论

热压复合温度控制是制备多层复合聚合物锂离子电池阴极的一个关键性参数, 偏高和偏低的热压温度都对电池的性能不利, 两者均将导致阴极内部结构粘结不良或活性物质被过度包覆. 在较低的温度下热压的阴极, 其界面反应阻抗较大, 从而高倍率放电性能较差. 而在过高

温度下热压的阴极,由于粘合剂材料进入熔融状态而导致活性物质被部分包覆,电化学反应界面变小,加速了电极循环过程的衰退;采取合适的热压温度,既能保证电极有良好的结构稳定性,又能保证电池在充放电时有足够的反应界面。此外,合适的热压温度还可使粘合剂具有一定的软化度而又不致于出现融化(这与选用的粘合剂有关),故电池的性能较好。实验过程中,采用热分析法选择热复合温度是一种有效的方法。

Effect of Heat Laminating Aggregation Status of Polymer Lithium-ion Battery Cathode on Battery Performance

JIN Ming-gang, DONG Quan-feng, ZHENG Ming-Sen,

HUANG Li, CAI Hui-qun, YOU Jin-quan, LIN Zu-geng

(Xiamen University Powerlong Battery Research Institute, Xiamen 361005, China)

Abstract: Multi-layer heat laminated polymer lithium ion battery was made, the effect of temperature of cathode laminating on battery performance was also investigated. It was discovered that suitable temperature of cathode laminating is critical to battery performance and is a key parameter to manufacture process control of polymer lithium ion battery.

Key words: Polymer lithium ion battery, Heat Lamination, Battery performance

References:

- [1] Boone B O, William H S, Xu J. R & D on lithium batteries in the USA: high-energy electrode materials[J]. J. Power Sources, 1999, 81~82:150.
- [2] Dias F B, Plomp L, Veldhuis J B J. Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries[J]. J. Power Sources, 2000, 88:169.
- [3] Koichiro K, Tsuyonobu H, Kaoru N. The status of Sony Li-ion polymer battery[J]. J. Power Sources, 2001, 97~98:755.
- [4] Maine K, Chen C H, Liu J. Factors responsible for impedance rise in high power lithium ion batteries[J]. J. Power Sources, 2001, 97~98:684~687.
- [5] Pamadass P, Haran B, White R, et al. Performance study of commercial LiCoO₂ and spinel-based Li-ion cells[J]. J. Power Sources, 2002, 111:210.
- [6] Wu Gu-liang, Liu Ren-Min, et al. Preparation and application of LiCoO₂ as positive active material for lithium-ion batteries[J]. Battery Bimonthly, 2000, 30(3):105.
- [7] Zhang D, Haran B S, et al. Studies on capacity fade of lithium-ion batteries[J]. J. Power Sources, 2000, 91:122.