

薄膜塑料锂离子电池的初步研究

董全峰* * 杨汉西* 艾新平 胡晓宏 李升宪

(武汉大学化学系 武汉 430072)

固态聚合物锂离子电池在过去十几年中一直是高技术研究中的热点,虽然新的聚合物电解质不断出现,有关结构与功能的认识不断深化,但已知的聚合物电解质在干态下室温电导率与应用要求相距甚远。为克服这一问题,近年来开始发展塑料化聚合物电解质或胶体电解质。目前,新型的塑料化聚合物电解质采用聚合物、增塑剂与溶剂互溶方法形成具有合适微结构的聚合物网络,利用固定在微结构中的液态电解质分子实现离子传导^[1~4]。由于这种聚合物电解质既具有固态聚合物的稳定性、可塑性和干态特点,又具液态电解质的高离子传导率,显示出良好的实用前景。

本工作报道了聚合物电解质的制造技术,以及在此基础上建立薄膜塑料锂离子电池的初步实验结果。

1 实验技术

聚合物电解质隔膜的制作是按一定比例将二氟乙烯(VDF)与六氟丙烯(HFP)的共聚物、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)混溶于吡咯烷酮或丁酮中,形成具有合适粘度和流动性的液体。通过湿网印刷或涂膜方法制成所需厚度的薄膜。

正极与负极的活性物质分别为 LiMn_2O_4 和人工石墨,电极制作方法与聚合物电解质隔膜类似,即将活性物质与适量的上述共聚物共溶于吡咯烷酮或丁酮中,形成粘度适宜的浆料,涂覆在金属箔上。然后在100℃下除去溶剂。已干燥电极与聚合物隔膜可单独或辊压复合后,置于有机溶剂中抽提以除去增塑剂分子,同时留下微腔以固定液体电解质分子。

抽提后的电极与聚合物隔膜直接或在下真空浸入1 mol/L LiClO_4 的碳酸丙烯酯(PC)/二甲氧基乙醚(DME)的混合溶剂(50% : 50% by vol),然后干燥以除去多余的电解质溶液,使整个电池呈干态。

微电极扫描是将载有活性电极材料干粉的粉末微电极直接平压在聚合物电解质隔膜上,参比电极为光洁的银片兼作隔膜的支撑。薄膜电池的充放装置为密闭的玻璃容器,实验过程中通入 Ar 气保护。

本文 1997-10-12 收到; 国家 863 计划资助项目

* 通讯联系人; * * 现在郑州大学化学工学院

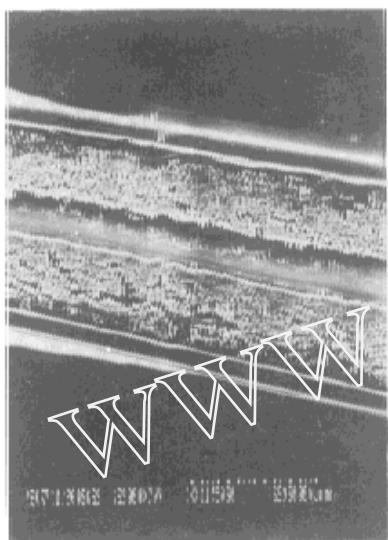


图 1 薄膜塑料锂离子电池侧面照片

Fig 1 SEM photograph of thin film plastic Li-ion battery (cross section)

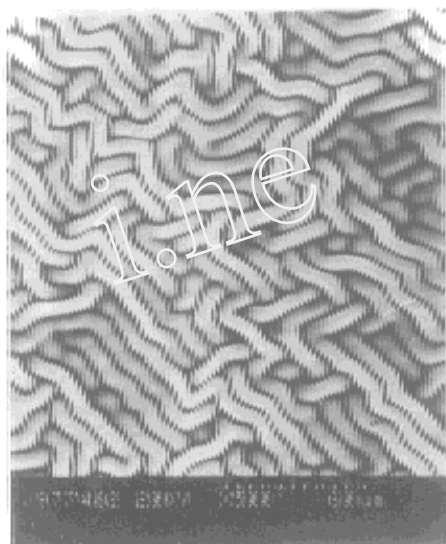


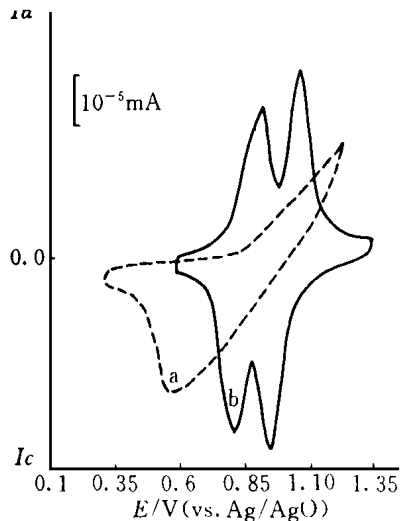
图 2 塑料化聚合物电解质的 SEM 照片

Fig 2 SEM photograph of plasticizing polymer electrolyte

2 结果与讨论

图 1 为薄膜塑料聚合物锂离子电池切面照片。从上到下依次为铝箔、 MnO_2 层、聚合物电解质、石墨及铜箔。由于正负极与隔膜的骨架网络为同一种聚合物，增塑剂为同一种有机分子 (DBP)，三层之间的粘接与接触良好，所形成的微腔尺寸和分布均匀，整个电池表现为多层一体化固态薄膜。除了活性材料利用率和大功率输出能力显著提高外，良好的再加工性为应用带来极大的方便。

图 2 为抽提后的塑料化聚合物电解质 (PPE) 的 SEM 照片。未抽提含有增塑剂的聚合物电解质隔膜因其表面光滑平整、无微孔结构特征，在 SEM 上不能成像。而抽提后的 PPE 隔膜表现为紧密的聚合物编织结构，并不存在专供贮存液态电解质的常规结构。实验表明载有液体电解质的 PPE 隔膜即使经过真空加热干燥后，仍保持良好的离子传导性，说明液体电解质不是简单地吸着在隔膜之中，而更可能的是化学作用固定在聚合物网络上。同时也发现，PPE 膜的离子电导体与保持性，受增塑剂的影响最为显著。有关的作用机理尚待深入的研究揭示。

图 3 $LMnO_4$ /PPE 粉末微电极 CV 曲线Fig 3 CV curves of $LMnO_4$ /PPE microelectrode
a) before extraction, b) after extraction图 3 为 $LMnO_4$ 粉末微电极在 PPE 上的循环伏安曲线。对未抽提的 PPE 膜，所测量的电

流峰严重变形, 表明 PPE 中不能建立有效的离子通道 抽提后 PPE 上的 LMnO_4 氧化还原电流峰与液态电解质中的扫描结果完全一致, 长时间循环扫描仍非常稳定, 证明 PPE 隔膜均具有良好的锂离子传输能力和电解质保持能力

图 4 给出了薄膜塑料锂离子电池在干燥 Ar 气氛中的充放电结果 图中的放电曲线与同样的电极在液态电解质中的结果并无差别, 说明塑料化的电极和这种 PPE 隔膜结构能够保证锂离子传输

以上初步结果表明, 采用塑料化的方法制造薄膜电极和固态电解质隔膜, 形成一体化干态薄膜塑料锂离子电池 在电性能上完全可以达到甚至优于液态电解质电池 由于薄膜塑料锂离子电池在制造和应用中的诸多方便, 具有广泛的发展前途

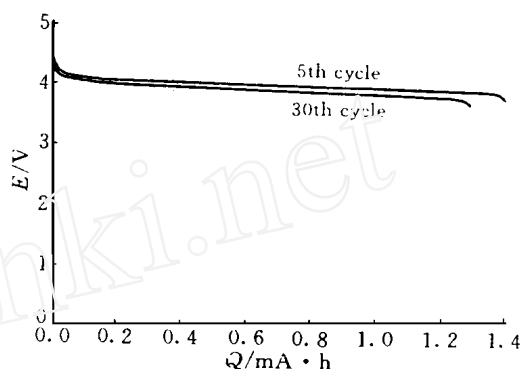


图 4 薄膜塑料锂离子电池的放电曲线
Fig 4 The discharge curves of thin film plasticizing Li-ion battery (Area 1.5 cm^2)

A Preliminary Study on Thin Film Plasticizing Lithium Ion Battery

Dong Quanfeng Yang Hanxi* Ai Xingping Hu Xiaohong Li Shengxian
(Wuhan Univ., Wuhan 430072)

Abstract A dry polymer electrolyte was made by plasticizing a copolymer matrix and further filling with liquid electrolyte. A thin-film lithium ion battery based on the dry polymer electrolyte was manufactured and its electrochemical properties were measured. It is found that the thin film lithium ion battery exhibits similar discharge properties to liquid electrolyte battery, and shows strong high rate capability.

Key words Polymer electrolyte, Li-ion battery, Thin-film, Plasticizing

References

- 1 Gauthier M, Belanger A, Bouchard P. Large lithium polymer battery development- The immobile solvent concept. *Journal of Power Sources*, 1995, 54: 163~ 169
- 2 Tarascon J, Abraham K M. Method of making an electrolyte activatable lithium-ion. Rechargeable Battery Cell. U. S. Pat. No. 5,456,000. 1995
- 3 Gozdz A S, Falls T, Tarascon J et al. Electrolyte activatable lithium-ion. Rechargeable Battery Cell. U. S. Pat. No. 5,460,904. 1995
- 4 Gozdz A S, Falls T, Schmutz C N et al. Polymeric electrolytic cell separator membrane. U. S. Pat. No. 5,418,091. 1995