

超薄 Li 电池

刘 在 海

刘 丽 敏

张 文 彬

(北京师范学院物理系,北京 100037) (北京化工学院,北京 100013) (首都钢铁公司实业公司,北京 100041)

关键词 超薄电池,薄膜技术,密封

一、引 言

Li 电池的研究工作,近几年来取得了很大的进展,人们仍然对获得高能密度电池给予足够的重视,同时又注意发展超薄Li电池^[1]。这种电池在 ID 卡、IC 卡、信用卡、放射卡、无线电卡、计算机卡以及一切卡型仪表里都有广泛的应用。

Li 电池的一般结构是阳极(Li)∥电介质(液体或固体)∥阴极(通常是插层化合物)。由此可知,电介质薄膜技术和阴极薄膜技术是制做超薄 Li 电池的关键。电介质薄膜技术发展很快,已经制做出性能较好的薄膜,所以成功地制做阴极薄膜就成为制做超薄电池的关键了。除此以外,还必须解决超薄电池的密封问题。因为在充放电过程中电池会发生体积膨胀,所以密封物质必须牢固,还应该是电的绝缘体,且不易潮解。我们发展了超薄电池的关键技术,制做出 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 阴极薄膜,并利用这种薄膜作阴极制做出 0.6mm 厚的超薄 Li 电池,做了初步实验。本文报道了实验结果,并对结果进行了初步的讨论。

二、实 验

1. 阴极材料选择 从我们现有的 LiVO_2 , LiV_2O_4 , V_2O_5 , MnO_2 以及 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 中选出 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 作为阴极材料,是因为这种材料有突出的优点:容易制备,开路电压高,能量密度较高,而且对潮湿不敏感。

2. $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 薄膜性能 用“浇注法”成功地做出了 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 薄膜,并进行了下面的实验:用夹子夹住厚度为 0.065mm,直径为 60mm 的薄膜的周边,再往上加砝码,当砝码增加到 500g 时,薄膜仍然完整无损。这种方法可以制做出不同厚度的薄膜,最薄可以做到 0.01—0.015mm。有关制做薄膜的工艺和薄膜的其它性能另有报道。

3. 超薄电池的结构 图 1(a) 是外观为方形的超薄 Li 电池,图 1(b) 是它的结构图。三层结构:阳极∥隔离器∥阴极。阳极和阴极的电流收集极兼作电池的外壳,厚度为 0.06mm 的不锈钢或铝。阳极是 Li 箔,阴极是厚度为 0.03mm 的 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 薄膜,隔离器是含有 1M LiClO_4/PC 电解液,厚度为 0.15mm 的滤纸。

4. 电池的制做和实验 超薄 Li 电池的制做应该注意以下几方面:一是在干燥的(或充有氩气)手套箱里组装。二是应尽量缩短组装电池的时间。目的是防止金属 Li 箔暴露在空气里的时间过长而氧化和水汽附着在阴极薄膜上组装进电池里,降低电池的性能。作为超薄电

本文 1990 年 12 月 3 日收到。1991 年 4 月 25 日收到修改稿。

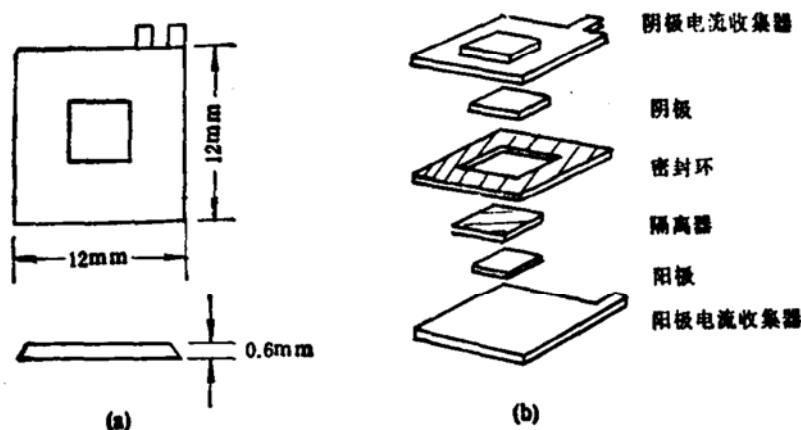


图1 超薄 Li 电池结构示意图
(a) 电池外形尺寸; (b) 电池结构图

池的电流收集极和外壳的不锈钢和铝箔,和阳极、阴极接触的一面,应经过仔细的处理。把阳极、阴极和隔离器依次放好之后,再沿着外壳的周边均匀地涂上适当厚度的不潮解并有一定强度的密封胶,最后给电池施加一定的压力。因为压力过大和太小都会影响电池的开路电压,为了使压力适当,应边加压力,边测量电压,压力适宜时,电压最高。然后放在空气里自然干燥即可。

因为我们的手套箱满足不了上述的要求,只好在相对湿度为 10—15% 的手套箱里组装,当然,在这样的环境中组装电池一定会影响到电池的性能。用上述的工艺和手套箱中组装了 3 个电池,分别编为 1、2 和 3 号。阴极都是 0.03mm 厚的 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 薄膜。1 号和 3 号电池的阴极面积都是 0.5cm^2 , 2 号电池是 0.75cm^2 。3 号电池的阴极薄膜经过了 80°C , 2h 的恒温热处理。3 个电池的开路电压随时间的变化如图 2 所示。对 1 号和 2 号电池进行了放电实验,结果表示在图 3 上。

三、结果和讨论

1. $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 薄膜的负重实验表明,这种薄膜具有较好的机械性能。在负重实验中,当砝码逐渐增加到 500g 时,薄膜已经向下伸长了,但仍然不破裂,这表明薄膜是富有弹性且又柔软。把制备的膜放在空气里近 10 个月,膜的上述性能没有明显地变化,这表明膜又有长期的稳定性,且对潮湿不敏感。

2. 膜的厚度可以变化,可厚又可以做得很薄,又有上述的特性,这样就为我们制作和使用提供了方便。利用串联或/和并联的方法任意组合成不同电压和电流的电池:高电压小电流,低电压大电流和高电压大电流等。

3. 由图 2 可以看出,3 个电池的电压和随时间的变化各不相同。1、2 号电池的起始电压不稳定,经过 10h 之后才逐渐趋于稳定。这是下述原因引起的:电池的组装过程中最后施加一定的压力,作用是一方面使密封更加牢固,另一方面使阳极、隔离器和阴极之间能适当地接触,以便得到最大的电压值。但是压力过大和太低都会使电压降低。因为很难做到对三个电池施加完全相同压力,因而影响到起始电压数值。这种现象在 LiV_2O_4 ^[2] 和 LiVO_2 作阴极的电池实验也出现过。经过一段时间的调整之后,开路电压就趋于稳定。3 号电池的开路电压随时间的变化与 1、2 号不同,没有 1、2 号电池起始电压明显的不稳定,而且稳定的电压值也比

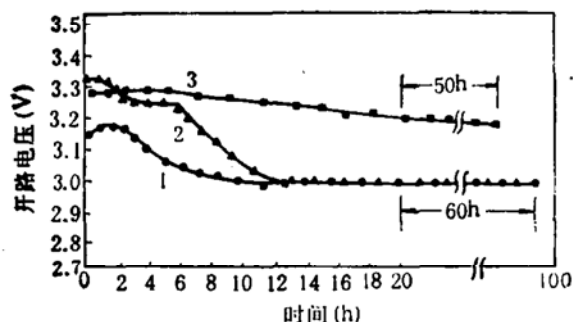


图2 开路电压随时间的变化

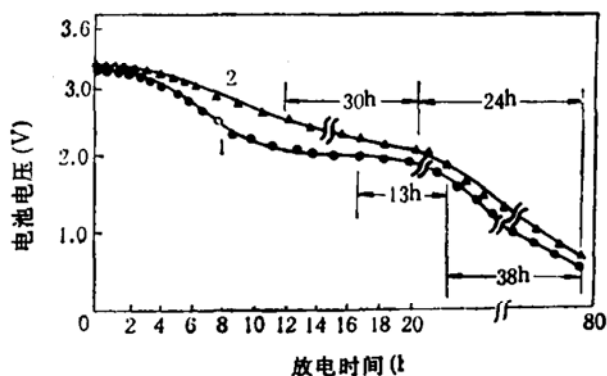


图3 1、2号电池放电曲线

曲线1为0.015mA,恒流放电;曲线2为0.02mA,恒流放电

1、2号的稍高。这些差别起因于热处理。因为3号电池的阴极膜与1、2号的唯一区别就是经过了低温(80℃)热处理。低温热处理可产生两个效果,一是能部分地释放吸附在表面上的气体,二是可以消除膜在模子里干燥时,因表面收缩受到的应力,这样以来,经过热处理的膜比未经热处理的膜有较好的稳定性,因而不需要1、2号电池那样的调整时间,开路电压就能稳定,且稳定的电压值也可稍高些。

4. 1、2号电池的恒流放电曲线在图3中分别用1、2号曲线表示,放电电流各为0.015和0.02mA。由图看出,两个电池放电电压随时间的变化是相似的,不同之处是2号电池的放电电压和放电电流略大些,这是因为2号电池的阴极膜的面积比1号大的缘故。另外,两个电池停止放电后,电压都会自动回升。这种现象在 LiV_2O_4 ^[2], MnO_2 和 Li_2VO_2 的压片阴极和薄膜阴极电池实验(另有报道)中都重复出现,并有详细讨论,这里不赘述。

5. 改进和提高电池性能的途径和方法:

(1) Li 是最活泼的元素,最容易氧化。本实验用的电池是在空气的相对湿度为10—15%的手套箱里组装,尚未组装完Li片的表面上已经有黑色的氧化物,因而必然严重地影响电池的性能。为了防止Li氧化和阴极膜表面污染,电池必须在无氧干燥充氩气的手套箱里组装,这样才能得到性能优越的电池。

(2) 如果需要更薄的电池,只需用更薄的隔离器和Li箔替代本实验电池中的隔离器和较厚的Li片即可,同时还能提高电池的容量^[3]。

(3) 本实验用的电池阴极是多晶体粉末做的。众所周知,晶界处存在着杂质原子和位错等,这些都会增加电阻率,影响导电性能。如果用非晶体材料制做阴极薄膜,电导率能提高1—2个数量级^[4],因此可以大大提高电池的性能。

参 考 文 献

- [1] Suzuki, S., Asami, Y., 5th International Meeting on Lithium Batteries Program and Extended Abstracts 17, Beijing, China, May 27, 1990.
- [2] 刘在海、张文彬、王刚,物理学报,39(1990),10: 1647.
- [3] Munshi, M. Z. A. and Owens, B. B., Solid State Ionics, 38(1990), 1—2: 87.
- [4] Machida, N. et al., Solid State Ionics, 35(1989), 3—4: 295.