

增塑剂对聚合物电解质锂离子电池性能的影响

唐致远* 王占良 薛建军 刘春燕

(天津大学化工学院 天津 300072)

摘 要 测试了几种增塑剂体系对凝胶聚(偏氟乙烯-六氟丙烷)电解质电导率及其温度特性的影响,并对钴酸锂和碳纤维在这几种增塑剂中的充放电性能进行了研究.结果表明,室温下含碳酸乙烯酯-二甲氧基乙烷(EC-DME)的凝胶电解质电导率最高,可达到 0.188 S/m . 钴酸锂在这几种增塑剂中充放电性能相差不大,首次放电容量基本在 $145\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 左右.碳纤维在碳酸乙烯酯-碳酸二乙酯-碳酸甲乙酯(EC-DEC-EMC)中性能最好,放电容量在 $300\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 以上,首次效率为 95% .

关键词 聚合物电解质,锂离子电池,碳纤维, LiCoO_2

中图分类号: O631.1; TM 911.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002)06-0560-04

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,还具有包装简单、易于规模化生产等突出的优点^[1,2]. 特别是聚合物锂离子电池的安全可靠性能更高. 由于采用了固态聚合物电解质,它从根本上解决了液态有机电解质锂离子电池的漏液问题. 在遇到非正常使用、过充过放、撞击、碾压、穿刺等情况下,聚合物锂离子电池不会发生爆炸. 因此,它更适合应用于军事、空间技术、便携式电器等领域. 聚合物锂离子电池的核心部分是聚合物电解质,高性能聚合物电解质的研制和电池的成型工艺是聚合物锂离子电池研究的重点. 目前研究较多的聚合物电解质体系大致可分为 2 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^[3]. 由于第 2 类聚合物电解质体系室温下电导率太低,只适合于在较高的温度下工作. 这在一定程度上限制了纯固态聚合物电解质在实际生产中的广泛应用. 而凝胶型聚合物电解质体系室温下电导率可达到 10^{-3} S/cm 数量级. 与第 1 类电解质体系相比,此类聚合物电解质更具有应用前景.

凝胶型聚合物电解质中固化了大量的增塑剂^[4],而增塑剂对其离子导电性能和稳定性有很大影响^[5]. 另外增塑剂对电极材料特别是负极材料的电化学性能有较大的影响. 因此,在制备聚合物电解质时需要针对电极材料选择合适的增塑剂. 本文研究了增塑剂对聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)(PVDF-HFP)基聚合物电解质电导率以及所选定的正负极材料性能的影响.

1 实验部分

1.1 聚合物膜的制备

称取一定量的 PVDF-HFP 的共聚物,用有机溶剂(如丙酮、NMP、THF 等)加热溶解. 把粘稠透明的浆液在玻璃板上制膜,待溶剂挥发后可得到均匀平整的薄膜,其厚度约为 $50\mu\text{m}$. 把所制得的聚合物薄膜在真空烘箱中干燥后备用. 聚合物电解质膜中所用的锂盐为 LiPF_6 ,有机增塑剂分别为 EC-DEC-EMC、EC-DEC、EC-DME、EC-EMC、碳酸乙烯酯-碳酸异丙酯(EC-PC).

1.2 电池的组装

将正极活性物质钴酸锂与粘结剂、导电碳黑混合成浆料涂敷在铝网上. 采用类似方法制备负极片,其中负极活性物为碳纤维,集流体为铜网. 正负极片都经过辊压处理,极片厚度约为 $80\mu\text{m}$. 把正极聚合物薄膜、负极复合成为一体,用塑料袋真空密封制成聚合物锂离子电池. 对正、负极分别进行测试时所用对电极为金属锂. 电池的装配是在充有 Ar 气的手套箱中进行,水分含量小于 $1\mu\text{g/g}$.

2001-08-30 收稿, 2001-12-30 修回

通讯联系人: 唐致远,男,1946 年生,教授,博士生导师; E-mail: zytang@tju.edu.cn. 主要从事化学电源、金属电沉积方面的研究

1.3 电化学测试

采用交流技术测试聚合物电解质的电导率. 测试样品制备方法: 先把真空干燥后的聚合物薄膜在手套箱中用电解液浸渍, 然后制成直径为 8 mm 的圆片, 最后密封于不锈钢测试模具中. 聚合物锂离子电池采用恒电流充放电测试, 电压范围为 2.75~ 4.25 V.

2 结果与讨论

2.1 增塑剂组分对电导率的影响

用不同组分的增塑剂对 PVDF 基聚合物电解质进行增塑处理, 增塑剂组成见表 1, 其中锂盐均为 LiPF_6 . 表中电解液电导率为聚合物膜浸渍前电解液的电导率, 由电导率仪测得. 室温下聚合物电解质膜电导率的大小顺序为 $b > c > d > a > e$. 凝胶型聚合物电解质中离子的传输是通过溶胀的聚合物网络和液态微相两种途径完成的, 因此其电导率受增塑剂的影响较大. 通过对比液态电解质溶液的电导率与凝胶聚合物膜电导率可看出, 凝胶聚合物电解质的电导率与液态电解质溶液的电导率变化情况基本一致. 一般而言, 增塑剂的介电常数 ϵ 越大, 使得载流子数增加越多, 电导率也就增加越大. 电导率除了受介电常数影响外, 还与溶剂的给体数、粘度、分子结构等因素有关. 溶剂的给体数大, 其电子给予能力就强, 使得阳离子易于离解. 粘度越小, 聚合物链段的运动性越好, 有利于离子的传导. 有机溶剂与聚合物基体的相容性好, 增塑效果就高, 对锂离子在聚合物基体中的传导更有利. 在增塑剂持有量基本相同时, 本实验中增塑剂组成为 DME+ EC 的 PVDF 凝胶聚合物电解质膜的电导率最高.

表 1 不同增塑剂组成对电导率影响
Table 1 The influence of compositions of plasticizer on the conductivity

	<i>a</i>			<i>b</i>		<i>c</i>		<i>d</i>		<i>e</i>	
Compositions of plasticizer* (mass ratio)	EG+	DEG+	EMC	DMF+	EC	EMG+	EC	PG+	EC	DEG+	EC
	(1: 1: 1)			(1: 1)		(1: 1)		(1: 1)		(1: 1)	
Conductivity of electrolyte/($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)	0.760			1.745		0.940		0.832		0.820	
Conductivity of gel/($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)	0.059			0.188		0.173		0.129		0.046	

* $c(\text{LiPF}_6) = 1 \text{ mol/L}$.

2.2 温度对电导率的影响

聚合物电解质的离子导电能力受温度影响较大. 图 1 给出了含不同增塑剂的 PVDF 聚合物电解质电导率随温度变化曲线. 图中的点为实验测试数据点, 曲线为用 VTF 方程^[6,7]拟合结果. VTF 经验式为: $\sigma = AT^{-0.5} \exp(-\frac{B}{T-T_0})$, 式中, A, B 为常数, T_0 是由 DSC 所测出的聚合物电解质的玻璃化转变温度. 由图 1 可看出含 a 和 e 增塑剂的聚合物电解质电导率受温度影响较为明显, 在室温以下电导率下降较快. 而含其它 3 种增塑剂的 PVDF 凝胶在测试温度范围内电导率下降幅度不大, 说明用这 3 种溶剂增塑处理的聚合物电解质具有较好的低温性能. 从图 1 中还可看出, $\lg \sigma$ 随 $1000/T$ 的变化情况已经偏离了线性关系, 用 Arrhenius 方程描述电导率随温度的变化关系会产生较大的偏差. 而用 VTF 经验式则能较好地实验数据 a, b, c 和 d 进行拟合, 仅对 e 拟合结果不够理想, 这可能是实验误差造成的. 实验结果说明利用 VTF 方程能较好地描述聚合物电解质电导率随温度的变化关系.

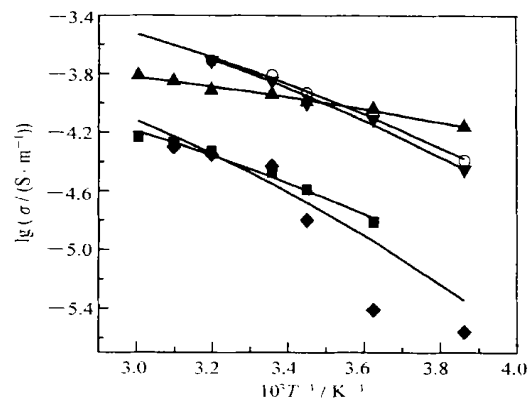


图 1 聚合物电解质的 Arrhenius 曲线
Fig. 1 Arrhenius plots of conductivity for gels of PVDF
(The fitted curves are obtained according to VTF equation)
plasticizer ■ *a*; ○ *b*; ▼ *c*; ▲ *d*; ◆ *e*

2.3 增塑剂对电极性能的影响

电解液中的离子电导率会影响到正极材料的充放电容量,但并不是完全与电导率的大小顺序一致.而且电解液的组成对不同的氧化物电极的影响也不同,例如锂镍氧受溶剂的影响较大,锂锰氧则受导电盐的影响较大. 本文研究锂钴氧在增塑剂 *a b c d, e* 体系中的充放电性能. 图 2 给出锂钴氧在不同增塑剂体系中的充放电曲线,可看出在 *a* 和 *b* 中放电容量较大,而 *c d* 和 *e* 中放电容量相对较小. 但总体而言,锂钴氧在这几种增塑剂中的放电容量相差不大,基本在 145 mA[∘] h/g 左右.

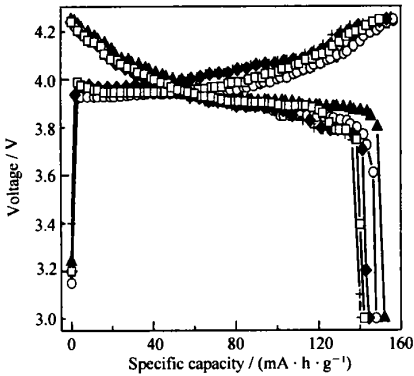


图 2 不同增塑剂中 LiCoO₂ 的充放电曲线

Fig. 2 Charge-discharge curves of LiCoO₂ as function of plasticizer
plasticizer ▲ *a*; ○ *b*; ◆ *c*; + *d*; □ *e* (cf. Table 1)



图 3 碳纤维的 SEM 照片

Fig. 3 A SEM photograph of the graphitized carbon fiber

负极材料受增塑剂的影响要比正极材料更为明显,同种炭材料在不同电解液体系中的充放电容量、首次效率和循环性能都很大的差异. 图 3 是石墨化碳纤维的断面 SEM 照片. 它具有辐射状微观结构,这种结构有利于锂离子的快速嵌入迁出过程的进行^[8]. 图 4 是碳纤维负极在不同电解液体系中的充放电曲线. 在电解液 *b* 和 *d* 中的电极性能很差,首次放电时在 0.6 V 附近有 1 个明显的平台区. 一般认为, PC 能在石墨材料表面发生分解,而且在充放电过程中会引起石墨层的剥落^[9]. 这个长的平台可能发生了 DME 或 PC 的分解和石墨结构的剥离,因此其充放电效率和可逆容量都很低. 而在 *a c e* 中,所用负极材料的充电容量基本相同,基本在 300 mA/g 左右. 但在 *a* 中首次充放电效率高 95%,而 *c*

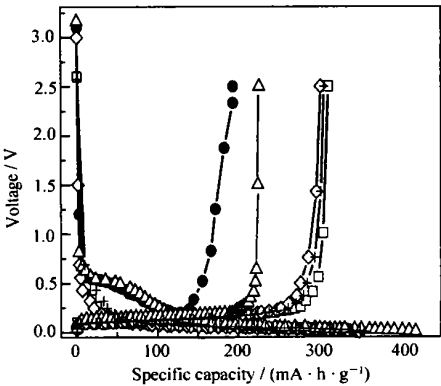


图 4 碳纤维在不同增塑剂中充放电曲线

Fig. 4 Charge-discharge curves of carbon fiber with different plasticizer
□ *a*; ● *b*; ◇ *c*; △ *d*; + *e*
(cf. Table 1)

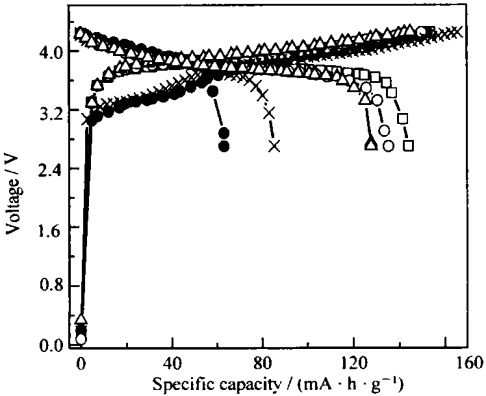


图 5 含不同增塑剂的聚合物锂离子电池首次充放电曲线

Fig. 5 Initial charge-discharge curves of polymer lithium ion battery containing plasticizer
□ *a*; ● *b*; ○ *c*; × *d*; △ *e*

和 e 中不到 90%。由此可见,该负极材料在 a 中可逆容量高,首次不可逆容量也很小。而且经过测试表明,在 a 中电极的充放电循环性能很好,几十次循环后容量基本不变。在这几种增塑剂体系中,对所用负极材料而言 a 是较为理想的增塑剂。

2.4 电池性能

图 5 为聚合物锂离子电池首次充放电曲线,图中横轴的容量以正极比容量来表示。可看出对于选定的电极材料,使用了增塑剂 b 和 d 的电池性能较差,其放电容量和充放效率都很低。充电时在 3.3 V 时出现一个明显的平缓低压区,这与负极 0.6 V 反应平台相对应,而这一电压范围内的容量基本上是不可逆的。因此使用这两种增塑剂时,电池的放电容量很低。对于 a 、 c 、 e 增塑剂体系,电池的首次放电容量相差不大,其中 a 的放电容量和首次效率最高。用 a 作增塑剂的电池首次充放电效率为 91%。结合图 2 和图 4 可以看出,增塑剂对负极的性能影响最大,而负极的性能又直接影响电池的性能。因此在选择聚合物电解质增塑剂时首先要考虑到它对电极材料特别是负极材料性能的影响。

参 考 文 献

- 1 Dias F B, Plomp L, Veldhuis J B J. *J Power Sources* [J], 2000, **88**: 169
- 2 Song J Y, Wang Y Y, Wan C C. *J Powder Sources* [J], 1999, **77**: 183
- 3 Murata K, Izuchi S, Yoshihisa Y. *Electrochim Acta* [J], 2000, **45**: 1501
- 4 Appetecchi G B, Panero S, Spila E, et al. *J Appl Electrochem* [J], 1998, **28**: 1299
- 5 YANG Bing(杨兵), HE Yin(何茵), WANG Lei(王雷), et al. *Chin J Appl Chem(应用化学)* [J], 2001, **18**(1): 52
- 6 Christie A M, Christie L, Vincent C A. *J Power Sources* [J], 1998, **74**: 77
- 7 Wright P V. *Electrochim Acta* [J], 1998, **43**(10-11): 1137
- 8 Ohsaki T, Kanda M, Aoki Y, et al. *J Power Sources* [J], 1997, **68**: 102
- 9 Scrosati B. *Electrochim Acta* [J], 2000, **45**: 2461

Influence of Plasticizers on Polymer Electrolyte Lithium Ion Battery

Tang Zhi-Yuan*, WANG Zhan-Liang, XUE Jian-Jun, LIU Chun-Yan

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The influences of plasticizers EC(ethylene carbonate), DME(dimethoxy-ethane), DEC(diethyl carbonate), EMC(methyl ethyl carbonate) and PC(propylene carbonate) in various combination on the conductivity and performance of gelled polymer electrolytes at different temperatures have been investigated as functions of charge-discharge properties of LiCoO₂ and graphitized carbon fiber. The highest conductivity of gel polymer electrolyte was obtained with plasticizers EC-DME as 0.188 S/m at room temperature. The first discharge specific capacity of LiCoO₂ with combination plasticizer was about 145 mA^h/g, and the effect of plasticizer is not obvious. The discharge specific capacity of graphitized carbon fiber in EC-DEC-EMC was 300 mA^h/g, with the initial coulomb efficiency being about 95%.

Keywords polymer electrolyte, lithium ion battery, carbon fiber, LiCoO₂