

文章编号:0253-2778(2013)02-0151-05

基于尖晶石正极材料的柔性锂离子电池的制备和测试

钟国彬^{1,2}, 苏伟¹, 刘世念¹, 臧永², 陈春华²

(1. 广东电网公司电力科学研究院, 广东广州 510080;

2. 中国科学技术大学材料科学与工程系, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 安徽合肥 230026)

摘要:发展了一种新颖、简单且普适性很强的制备柔性无支撑的电极薄膜方法,并成功地组装和测试了 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 以及 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{石墨}$ 3种全电池. 以这种方法制备的锂离子电池具有能量密度高的特点,在某些特定的领域具有潜在的应用前景. 此外,这种技术还有可能应用于锂离子电池的原位光谱分析.

关键词:锂离子电池; 柔性; LiMn_2O_4 ; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

中图分类号: O646.21; TM911 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2013.02.010

引用格式: Zhong Guobin, Su Wei, Liu Shinian, et al. Preparation and testing of flexible lithium ion batteries based on spinel cathode materials[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2013, 43(2):151-155.

钟国彬, 苏伟, 刘世念, 等. 基于尖晶石正极材料的柔性锂离子电池的制备和测试[J]. 中国科学技术大学学报, 2013, 43(2):151-155.

Preparation and testing of flexible lithium ion batteries based on spinel cathode materials

ZHONG Guobin^{1,2}, SU Wei¹, LIU Shinian¹, ZANG Yong², CHEN Chunhua²

(1. Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Corporation, Guangzhou 510080, China;

2. CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: A novel, simple and universal technique to fabricate flexible and freestanding electrode films was introduced. Three types of lithium ion batteries $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{graphite}$ were assembled and tested. Lithium ion batteries fabricated using this method have high energy density and potential applications in some special areas. In addition, this technique may also be applied to in-situ spectroscopic research of lithium ion batteries.

Key words: lithium ion batteries; flexible; LiMn_2O_4 ; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

0 引言

在一些特殊的应用场合,比如柔性的薄膜型电

子产品,需要使用柔性的薄膜型储能装置. 为了满足这种需求,近年来出现了一些与柔性电池和电容器相关的研究^[1-7]. Hu 等以普通的纸作为隔离膜,以

收稿日期:2012-09-21;修回日期:2012-11-20

基金项目:国家自然科学基金(20971117),安徽省教育厅自然科学基金(KJ2009A142)资助.

作者简介:钟国彬,男,1984年生,博士.研究方向:锂离子电池. E-mail: zhonggb@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:陈春华,博士/教授. E-mail: cchchen@ustc.edu.cn

碳纳米管作为集流体,制备了无支撑的 $\text{LiCoO}_2/\text{CNT}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNT}$ 电极膜,以之组装成的 $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 柔性锂离子电池可以在弯折状态进行充放电,20 次循环容量保持良好^[1]. Seng 等用过滤的方法将多壁碳纳米管与 V_2O_5 纳米线交织在一起形成网状的柔性膜,这种膜在 2032 型电池里面进行了测试,其循环性能随着碳纳米管含量的增加而提高^[2]. Pushparaj 等在室温离子液体的辅助下,将碳纳米管植入纳米纤维素中形成纳米混合物纸,用这种纸可以组装成超级电容器,或者跟锂片组合成半电池^[3]. 以上这些方法虽然制备得到了柔性的电极膜,但都使用了碳纳米管作为集流体或者支撑体,准确地说制备的电极膜并不是无支撑的,而且复杂的制备工艺和碳纳米管较高的价格,都会增加锂离子电池的成本. 在本文介绍的工艺中,只需要改变流延法浆料中聚偏氟乙烯 (PVDF) 含量,在干净的玻璃板上拉膜就可以制备柔性的无支撑的电极膜,用这种电极膜可以制备出柔性的锂离子电池. 这种方法具有简单、普适性强的特点.

1 实验

采用流延法制备柔性的无支撑电极膜. 具体过程与常规的流延法类似^[8],只需要将铜箔或铝箔集流体换成干净的玻璃板,并增加浆料中 PVDF 的含量. 本实验中使用的 LiMn_2O_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和石墨均为商品粉, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 为实验室用热聚合方法自制的粉体^[9]. 用扫描电子显微镜 (JSM-6390LA, JEOL) 观察电极粉形貌. 将这些电极粉与乙炔黑、PVDF 按一定质量比以 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 稀释调成浆料,用刮刀把浆料均匀涂在干净的玻璃板上,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱干燥以后,将电极膜小心揭下.

测试的电池分为两种,一种是将电极膜铰成直径 14mm 的电极片,然后在手套箱里组装成 2032 型扣式电池进行测试. 另外一种是将以上述方法得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiMn_2O_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和石墨柔性电极膜剪裁成 $1\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 的长方形,将正负极电极膜分别贴在隔离膜的两边,以小铝网和铜网带引出作为极耳,在充满氩气的手套箱中组装成柔性电池. 电解液为珠海赛玮公司的 $1\text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ (SW3048) 的标准电解液. 组装好的电池在深圳新威电池测试仪上进行充放电测试,电流大小和电压区间根据电池正负极不同组合而设定.

2 结果与讨论

2.1 拉膜比例的影响

电极粉形貌如图 1 所示, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 结晶性很好,具有八面体形貌,粒径大小为 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$; LiMn_2O_4 是经过造粒的商品粉,二次粒子呈球形,粒径约为 $10\text{ }\mu\text{m}$; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 是亚微米级商品粉,粒径大小约为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$; 石墨则呈现片状结构. 虽然这些电极粉形貌粒径各异,但均能用这种方法制备出柔性的无支撑电极薄膜(由于电极膜照片差异不大,因此没有在文章中展示). 这充分体现了这种方法的普适性.

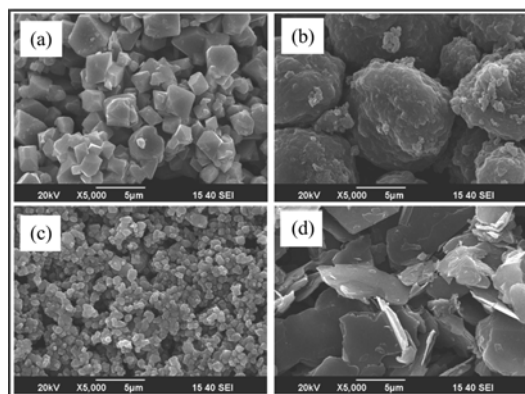


图 1 电极粉 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (a), LiMn_2O_4 (b), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (c) 和石墨 (d) 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (a), LiMn_2O_4 (b), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (c) and graphite (d)

以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为例,考察拉膜比例和厚度的影响. 拉膜比例选择了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: 乙炔黑: PVDF = $80:10:10$, $70:15:15$ 以及 $60:20:20$ 3 种比例,拉膜厚度为 $200\text{ }\mu\text{m}$. 图 2(a) 所示为刚以流延法在玻璃板上拉的膜. 干燥以后,以 $80:10:10$ 比例拉的膜紧紧地黏在玻璃板表面,不能完整揭下(图 2(b)); 而图 2(c) 所示则是完整揭下的以 $70:15:15$ 比例拉的膜,膜表面非常平整,并且具有很好的柔软性; 而以 $60:20:20$ 比例所拉的膜会在烘干过程中自然起皱并剥落(图 2(d)).

出现这种现象主要是由于玻璃板的表面很平整,电极膜在玻璃板上的附着力较差,而 PVDF 黏结剂在烘干的过程中会出现收缩. 随着 PVDF 含量的提高,电极膜的收缩程度也加大,当达到一定值以后,电极膜就会从玻璃板上剥落下来. 在本实验中,我们发现 10% 的 PVDF 含量不足以使 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极膜剥落; 而 PVDF 含量为 20% 时电极膜收缩剧烈,表面起皱; 只有 PVDF 含量为 15% 的电极膜能

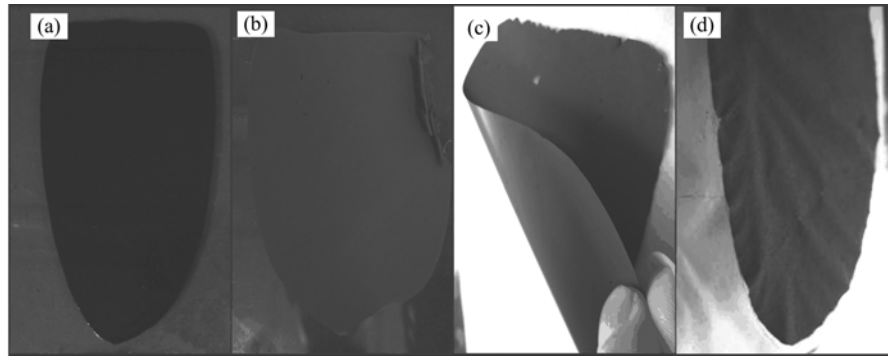


图 2 流延法玻璃板上拉膜实物图(a)和以拉膜比例 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$:乙炔黑:PVDF 为 80:10:10(b),70:15:15(c),60:20:20(d)得到的电极膜

Fig. 2 The photo of electrode film on glass by tape casting method (a); and the photos of electrode films with wass ratio $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$:AB:PVDF=80:10:10 (b), 70:15:15 (c), 60:20:20 (d)

够在保持平整的同时完整地玻璃板上剥落下来。当然,这个值跟拉膜的厚度、PVDF 的聚合度、电极粉的颗粒大小都有一定关系。在实验过程中还发现,电极膜越薄越不容易从玻璃板上剥离。以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为例,PVDF 含量为 15% 时,100 μm 厚度的电极膜不能完整地剥落下来,而 300 μm 厚度的电极膜则能够自然剥落。

2.2 在 2032 型电池中的电化学性能

将以不同比例制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极膜铣成直径 14mm 的电极片,在手套箱中与锂片组装成 2032 型电池。其中拉膜比例为 80:10:10 的膜以铜箔作为集流体,而拉膜比例为 70:15:15 和 60:10:10 的是无集流体的柔性电极膜。这些半电池的循环性能和倍率性能如图 3 所示。拉膜比例为 70:15:15 和 60:20:20 的柔性电极膜均具有很好的循环性能,80 次循环容量无明显衰减,并不逊色于以铜箔作为集流体的电极(图 3(a))。倍率测试模式为小

放大充,放电倍率均为 0.5 C,充电倍率为 0.5~10 C。如图 3(b)所示,这种 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 商品粉具有很好的倍率性能,其中,以铜箔为集流体的常规电池(拉膜比例为 80:10:10)10 C 充电比容量为 150 mAh/g。相比之下,拉膜比例为 60:20:20 的柔性电极膜表现更佳,其 10 C 充电比容量高达 154 mAh/g,是 0.5 C 时的 97%。而拉膜比例为 70:15:15 的柔性电极膜表现略显逊色,但 10 C 充电比容量也能达到 145 mAh/g。这是由于拉膜比例为 60:20:20 的电极膜的导电添加剂(乙炔黑)含量最高,而拉膜比例为 80:10:10 的膜则具有集流体,这两者都能降低电池阻抗。

将柔性 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极膜(拉膜比例均为 70:15:15)组装成 2032 型全电池进行电化学测试,控制正负极容量比为 1:1.2。其前两次充放电曲线如图 4(a)所示,工作电压约为 3.1 V,首次放电比容量为 127 mAh/g,库仑效率为

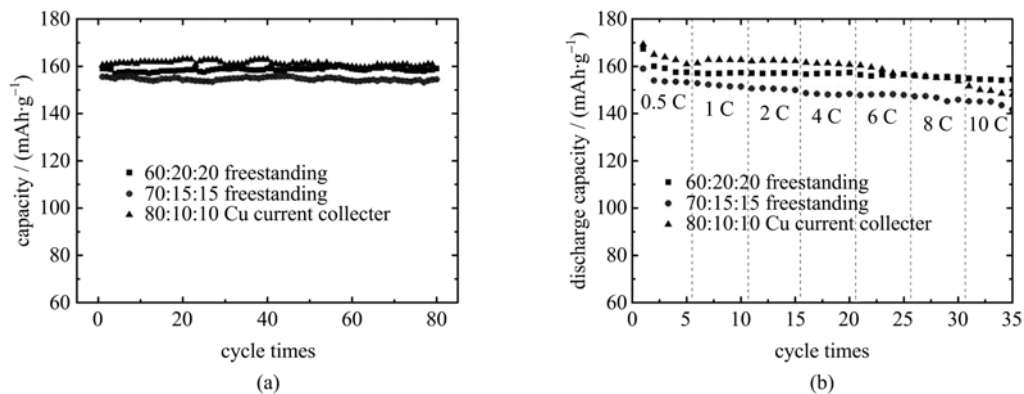


图 3 不同拉膜比例的 $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 半电池的循环性能(a)和倍率性能(b)

Fig. 3 Cycle performance (a) and rate performance (b) of $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ half cells with different ratios of electrode films

81.4%，图 4 (a) 的内图是 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 柔性电极膜组成的全电池在封装进 2032 电池壳之前的照片。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池的性能如图 4 (b) 所示，100 次循环后的比容量为 103 mAh/g，容量保持率达到 89%。这种柔性电极

膜之所以能在 2032 型电池中具有优秀的电化学性能，是由于电极膜表面非常光滑，与电池壳表面接触良好，电池壳起到了集流体的作用。

2.3 柔性锂离子电池的电化学性能

图 5 (a) ~ (c) 依次是 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /

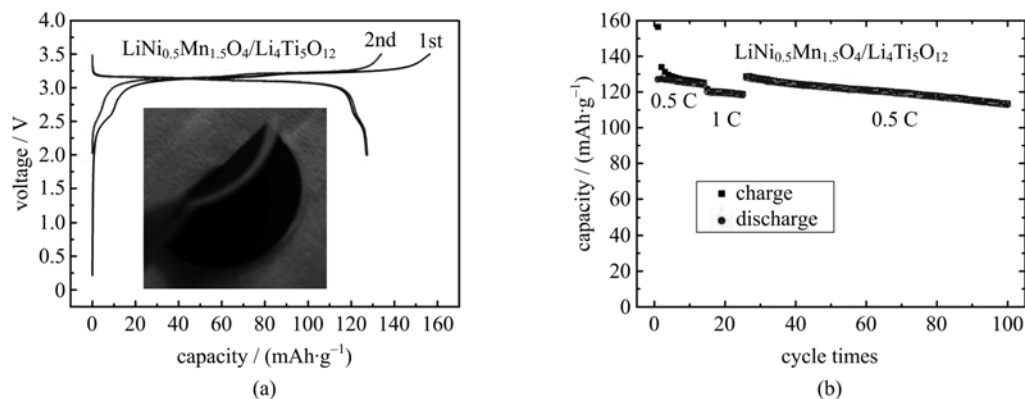


图 a 的内图是全电池在封装进 2032 电池壳前的照片

图 4 以柔性 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极膜组装成 2032 型全电池的充放电曲线(a)和循环性能(b)

Fig. 4 Charge/discharge profiles (a) and cycle performance (b) of 2032 type full cells assembled with flexible $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrodes

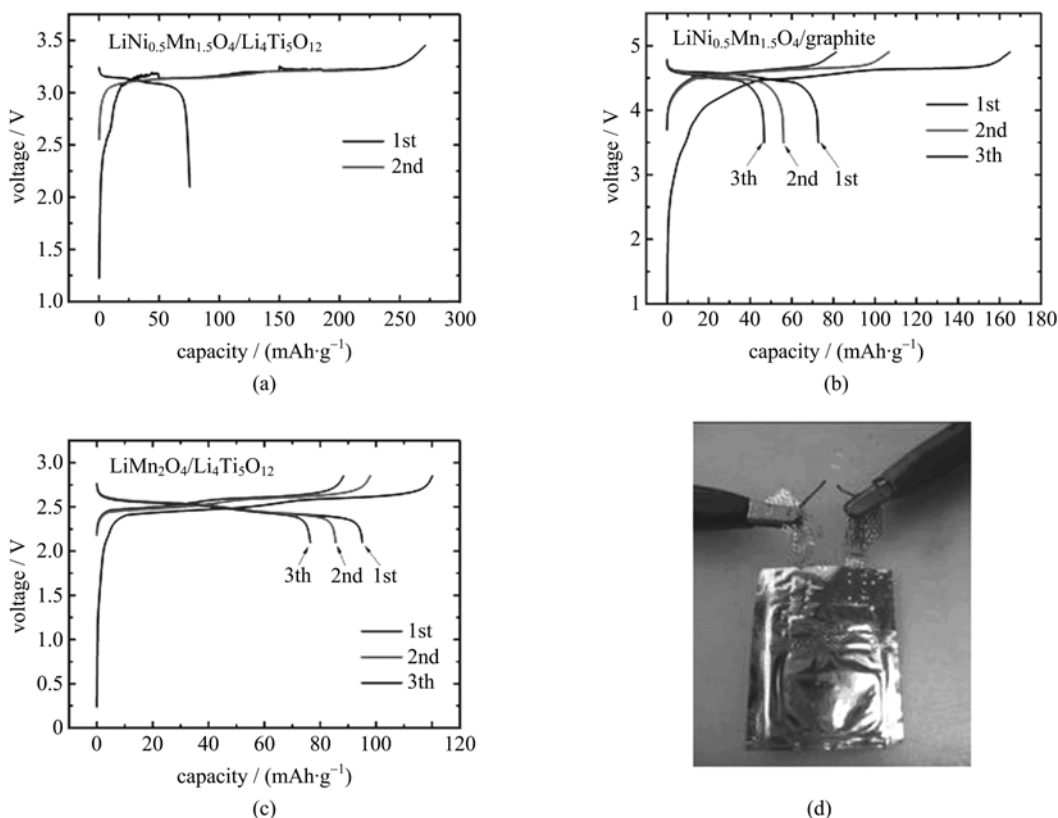


图 5 柔性锂离子电池 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /石墨(b), $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (c) 的充放电曲线, 以及用电池 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 点亮 LED 灯的照片(d)

Fig. 5 Charge/discharge profiles of flexible lithium ion batteries $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite (b), $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (c) and the photo of LED lighted by $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (d)

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /石墨 和 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 3 种柔性锂离子电池的充放电曲线,充放电倍率均为 0.2 C. 这 3 种全电池的电压平台与常规的有集流体的电池基本一致,但是首次不可逆容量损失比较高,且循环性能差. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池首次充电比容量高达 273 mAh/g,而放电比容量仅为 75 mAh/g(图 5(a)); $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /石墨电池首次充电比容量为 165 mAh/g,放电比容量仅为 73 mAh/g,而且比容量衰减迅速,第 3 次循环时放电比容量只有 47 mAh/g(图 5(b)). 这主要是由于实验条件限制,所组装的柔性电池封口不够严密. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在高电压工作时会造成电解液的分解,使电池产生胀气,从而影响电池的循环性能. 相比之下, LiMn_2O_4 的工作电压较低(~ 4.1 V), $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 柔性电池的性能就要优良很多. 其首次放电比容量达到 94 mAh/g,3 次循环以后仍然有 78 mAh/g(图 5(c)). 图 5(d)则是用 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 柔性电池点亮 LED 灯的照片.

虽然由于封口技术的限制,本实验中柔性锂离子电池的性能还有待提高,却也已经验证了这种柔性电池制备技术的可行性. 这种柔性锂离子电池由于没有使用集流体,其能量密度将会远远高于常规电池,并且具有很好的柔软性,相信在一些特殊的柔性薄膜器件上(对能量密度要求较高但对功率密度要求不高)有着潜在的应用前景. 此外,如果柔性电池外壳使用透明塑料,由于电极没有集流体的遮挡,将可以实现 XRD、Raman 等光谱的原位测试,这对于电池材料在脱嵌锂过程中的分析具有重要意义.

3 结论

通过改变浆料中 PVDF 的含量,用流延法直接在干净的玻璃板上拉膜,即可制备柔性的无支撑电极膜,这种技术不仅简单而且具有很强的普适性. 这种方法制备的电极膜在 2032 型电池中具有不逊色于常规含集流体电极膜的电化学性能,并且能够组装成柔性的锂离子电池. 虽然本实验中由于封口技术的限制,柔性锂离子电池的性能还有待提高,但是

也验证了其可行性. 这种柔性薄膜型锂离子电池,由于少了集流体并且减轻了外壳重量,将具有远远高于常规锂离子电池的能量密度,在一些特殊的柔性薄膜器件上有着潜在的应用前景. 此外,如果使用透明材料作为电池外壳,用这种方法制备的锂离子电池可以对电极材料进行脱嵌锂过程中的原位光谱分析(例如 XRD 和 Raman).

参考文献(References)

- [1] Hu L B, Wu H, Mantia F L, et al. Thin, flexible secondary Li-ion paper batteries [J]. ACS NANO, 2010, 4(10): 5 843-5 848.
- [2] Seng K H, Liu J, Guo Z P, et al. Free-standing V_2O_5 electrode for flexible lithium ion batteries [J]. Electrochem Commun, 2011, 13(5): 383-386.
- [3] Pushparaj V L, Shaajumon M M, Kumar A, et al. Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper [J]. PNAS, 2007, 104(34): 13 574-13 577.
- [4] Nystrom G, Razaq A, Strømme M, et al. Ultrafast all-polymer paper-based batteries [J]. NANO Lett, 2009, 9(10): 3 635-3 639.
- [5] Andersson P, Nilsson D, Svensson P O, et al. Active matrix displays based on all-organic electrochemical smart pixels printed on paper [J]. Adv Mater, 2002, 14(20): 1 460-1 464.
- [6] Hu L B, Choi J W, Yang Y, et al. Highly conductive paper for energy-storage devices [J]. PNAS, 2009, 106(51): 21 490-21 494.
- [7] Kim D H, Kim Y S, Wu J, et al. Ultrathin silicon circuits with strain-isolation layers and mesh layouts for high-performance electronics on fabric, vinyl, leather, and paper [J]. Adv Mater, 2009, 21: 3 703-3 707.
- [8] Zhong G B, Wang Y Y, Zhao X J, et al. Structural, electrochemical and thermal stability investigations on $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Al}_{2x}\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$) as 5 V cathode materials [J]. J Power Sources, 2012, 216: 368-375.
- [9] Zhong G B, Wang Y Y, Yu Y Q, et al. Electrochemical investigations of the $\text{LiNi}_{0.45}\text{M}_{0.10}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$) 5 V cathode materials for lithium ion batteries [J]. J Power Sources, 2012, 205: 385-393.