

2000-05-28

## Technical Investigaton of Thin-film Plasticizing Lithium Ion Battery

Xin-ping AI

Xin-lin HONG

Quan-feng DONG

Sheng-xian LI

Han-xi YANG

---

### Recommended Citation

Xin-ping AI, Xin-lin HONG, Quan-feng DONG, Sheng-xian LI, Han-xi YANG. Technical Investigaton of Thin-film Plasticizing Lithium Ion Battery[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(2): 193-199.

DOI: 10.61558/2993-074X.1380

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss2/7>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 塑料化薄膜锂离子电池的制造技术

艾新平, 洪昕林, 董全峰, 李升宪, 杨汉西\*

(武汉大学化学与环境科学学院, 湖北 武汉 430072)

**摘要:** 通过比较不同聚合物骨架材料与增塑剂所制备的聚合物膜的性能, 优选出合适的基质骨架材料和增塑剂. 在此基础上, 探索了塑料化聚合物薄膜电极的工业化制造方法, 优化了聚合物电解质隔膜与正负极极片的配比, 探讨塑料化薄膜电极的复合方式, 并对所制备的塑料化薄膜锂离子电池电性能进行了考察, 结果表明: 薄膜塑料锂离子电池具备与液态锂离子电池相近的电化学性能.

**关键词:** 聚合物电解质, 锂离子电池, 塑料化

**中图分类号:** TM 911

**文献标识码:** A

塑料化(plastisizing)薄膜锂离子电池是在液态锂离子电池基础上发展起来的新一代锂离子电池. 它不仅具有液态锂离子电池的高电压、高比能量、长循环寿命以及清洁无污染等特点, 而且由于采用全固态结构, 改善了液态锂离子电池可能存在的不安全以及漏液等问题. 另外, 由于电池采用软性材料封装, 允许弯曲、折叠, 外形设计更加灵活、方便. 因此, 自美国 Bellcore 公司率先报导以来<sup>[1]</sup>, 已引起了人们的广泛关注, 成为近年来化学电源研究开发的又一热点.

薄膜塑料化锂离子电池的技术核心是采用塑料化聚合物网络作为电极和电解质的骨架结构, 液态电解质分子固定其中形成表现干态, 而电极和电解质内部具有高离子导电性质. 近年来, 有关塑料化聚合物电解质的组成原理和性能特征的文献报导较多<sup>[2-5]</sup>, 而与此相关的制造技术言及甚少. 本工作对薄膜塑料锂离子电池的相关技术进行了初步探讨.

## 1 塑料化聚合物电解质隔膜的制造技术

聚合物锂离子电池的关键技术是制备高性能的聚合物电解质. 性能优良的聚合物电解质隔膜不仅需要高的离子传导率, 而且要求有合适的机械强度、柔韧性、孔结构和化学及电化学稳定性等. 本工作通过比较采用不同基质骨架材料和增塑剂所制备的聚合物电解质, 从中优选出比较合理的结构材料及量比组成, 同时探讨了胶态聚合物电解质的制膜技术.

### 1.1 聚合物骨架材料选择

聚合物材料种类繁多, 作为塑料化锂离子电池的骨架材料必须满足以下要求: 成膜性好、

收稿日期: 2000-01-27

\* 通讯联系人

基金项目: 国家自然科学基金(29833090)和国家 863 计划新材料领域(715-004-0270)资助项目, 第十届全国电化学会议(1999. 10月, 杭州)推荐论文

膜强度高、电化学窗口宽、在有机电解液中稳定性高等。

我们以邻苯二甲酸二丁酯为增塑剂,对一系列不同厂家、不同型号的含氟聚合物和共聚物材料进行了研究.结果表明:不同材料在成膜性及膜性质方面体现出较大差异.如广泛采用的聚偏氟乙烯(PVDF),由于玻璃态转变温度较高,成膜较脆、柔韧性差,以此为骨架构成的电解质膜电导率也低;而由偏氟乙烯(VDF)与六氟丙烯(HFP)共聚形成的骨架材料,由于HFP的加入降低了共聚物的玻璃态转变温度,增加了非晶化程度,改善了膜的柔韧性.但共聚物中HFP的含量必须控制在一定的范围内.若HFP含量太低,则对聚合物成膜性能改善不大,若HFP含量太高,则聚合物将由典型的氟材料过渡为氟橡胶,导致弹性太强,成膜时收缩太大.通过大量的比较,以HFP含量适中的Solvay20810系列作为聚合物锂离子电池的骨架基质材料基本能满足要求.

## 1.2 增塑剂的选择

增塑剂的主要功能是造孔.即先将增塑剂混溶于聚合物溶液中,成膜后再将它提出,留下微孔以固定电解液分子.增塑剂通常是高沸点的低分子溶剂或能与高聚物混合的低聚体,选择增塑剂应综合考虑以下几项因素:与高聚物混溶性好,增塑效率高,物理和化学稳定性高,挥发性小且无毒,来源丰富与价格低廉.为此,我们选择沸点分别为340和240的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、碳酸丙烯酯(PC)为增塑剂进行对比实验.表1是分别以DBP和PC为增塑剂时膜的有关性质.显然,以PC作增塑剂的隔膜虽然抗拉强度高,但孔率仅有27%,这样造成吸液量不足.选择DBP则可较好地解决强度与孔率的统一.

表1 以DBP和PC为增塑剂时膜的强度和孔率

Tab.1 The mechanical strength and porosity of polymer-film with DBP or PC as plasticizer

Plasticizer	content/(wt.%)	strength/kg cm <sup>-2</sup>	porosity/(%)
DBP	40	190	50
PC	40	280	27

图1a,b分别以DBP和PC为增塑剂时抽提后聚合膜的SEM照片.从中可以看出,以DBP作为增塑剂的聚合物膜,微孔分布均匀,孔率高;而在以PC为增塑剂的聚合物膜中,聚合物分散差,表现为团块的堆积,孔率偏低,导致离子导电能力下降.

## 1.3 成膜方式

通用的薄膜成膜方式有以下三种:丝网印刷法、流延法和浇铸法.为寻找适宜的工业化成膜技术,我们对三种成膜方式进行了比较.

**丝网印刷法:**将浆液置于密织丝网上,丝网下辅以平整光洁的金属板为膜载体,用刮板以一定的压力匀速刮动浆液,浆液通过丝网于载体上形成均匀薄膜,经烘干后从基体上取下.膜的厚度由浆液粘度、丝网孔径、刮板压力及速度决定.这一方法操作简便,成膜均匀,但膜的厚度难以准确调节.

**流延法:**将贮有浆液的不锈钢加料罐与一充满惰性气体的钢瓶相连,通过调节浆料罐中的

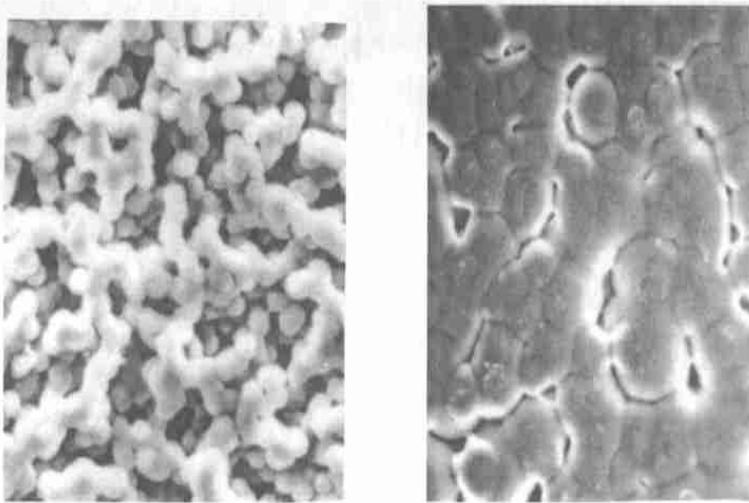


图 1 以 DBP(左)和 PC(右)为增塑剂制备的聚合物膜的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of polymer electrolyte with DBP(left) and PC(right) as plasticizer separately

压力来控制浆的流出速度,并始终维持括刀刀口处浆液量恒定.以恒速运动的基体带动浆料通过刀口与基体的狭缝形成厚度、宽度一定的薄膜,通过烘道烘干后收卷成卷.调节刀口狭缝高度,可以获得不同厚度的膜.图 2 为流延法示意图.采用这种方法,膜的宽度、厚度可控,适用于工业化生产.

**浇铸法:**取一平整玻璃板作为载体,在其中设置面积大小不等,深浅各异的浅槽,根据欲制备膜的厚度,在相应深度浅槽中注入浆液,任其自由流动至铺满浅槽.然后严格水平地烘干,即可制备出不同面积、厚度的薄膜.这种方法简便可行,适于实验室制备小块薄膜.

#### 1.4 配比优化

聚合物骨架基质材料和增塑剂的比例决定聚合物膜的孔率和膜强度.增塑剂含量越高,膜的孔率越大,则膜的强度越低.对于隔膜材料来说,一般要求孔率大于 40%,强度大于  $100 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ .为同时满足孔率及强度要求,需选择合适的聚合物/增塑剂配比.

表 2 列出以不同重量比的聚合物与 DBP 所制备的电解质膜的孔率及强度.从表中可以看出,当 DBP 含量  $< 30\%$  时,膜强度高,孔率低;而当 DBP 含量  $> 60\%$  时,孔率很高,但强度很

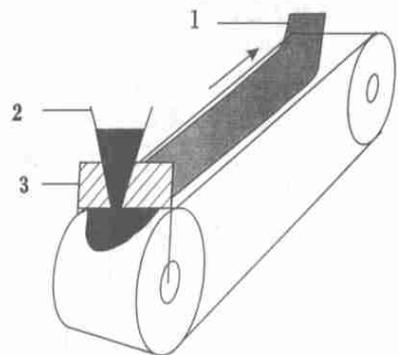


图 2 流延法示意图(1.薄膜,2.浆料计,3.刮片).

Fig. 2 The diagram of flow extensive method(1. thin film, 2. paste container, 3. scraper).

差. DBP 的适宜含量应是 40 ~ 50 %.

为进一步观察 DBP 含量对形成的聚合物膜微结构的影响,我们利用电镜对不同 DBP 含量的隔膜结构进行观察. 结果表明:当 DBP 含量较低时,聚合物膜尚不能形成均匀的多孔状结构,只是简单的块状堆积,因而强度虽高,但孔率偏低;当 DBP 含量达 40 % 时,能形成均匀的多孔状结构,孔率、强度适中;当 DBP 含量高达 60 % 以上时,聚合物骨架基质基本上处于分离状态,因而强度极差.

表 2 不同 DBP 含量时聚合物膜的孔率与强度

Tab. 2 The mechanical strength and porosity of polymer-film with different DBP content

Content/ (wt. %)	30 %	40 %	50 %	60 %
Porosity/ ( % )	36	50	59	62
Strength/ kg cm <sup>-2</sup>	350	190	105	78

## 2 塑料化聚合物电极的制造

为保证电极膜和聚合物电解质膜界面的充分兼容并使之一体化,电极膜采用与隔膜相同的骨架基质材料和增塑剂. 由于需要兼顾活性物质利用率、膜孔率、膜强度等因素,需要对正、负极各组分的量比进行优化. 电极膜由活性材料、导电剂、骨架基质材料、增塑剂组成. 活性材料是实现电极反应的主体,在保证电极膜其它性能的情况下,活性物质含量越多越好;导电剂的含量大小影响电极的电子导电能力;聚合物骨架基质材料作为膜的骨架,其含量大小直接影响膜的机械性能,如强度、柔韧性等;增塑剂的作用是造孔,含量多少决定了膜的孔率、孔径,并影响膜强度. 根据上述研究结果,电极膜中 DBP 含量,仍按制备隔膜时的比例,即骨架聚合物材料 DBP 重量比为 60 40.

表 3 列出不同配比的正极膜的机械强度及电性能. 表中数据表明,为兼顾膜强度及活性物质利用率,正极的适宜组成为:聚合物材料 15 %,活性物质 78 %,导电剂 7 %.

表 3 不同配比的正极膜的机械强度及电性能

Tab. 3 The mechanical strength and electrochemical performance of cathodes with different composition

composition (B A C) *	Strength/ kg cm <sup>-2</sup>	The first charge capacity / (0.2 C, mAh/ g)	The first discharge capacity / (0.2 C, mAh/ g)	efficiency / ( % )
5 92 3	3.8	130	90	69
5 90 5	3.8	130	100	76
5 87 8	3.6	132	110	83
5 80 15	1.1	125	106	85
10 83 7	9.8	132	111	84
15 78 7	13.5	140	120	86

\*: 为抽提后膜中三种物质的重量百分比, B 代表聚合物基质材料, A 代表活性材料(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), C 代表导电添加剂.

表 4 为不同配比的负极膜的性能. 负极为嵌锂炭材料, 电解质溶液为含有 1mol/L LiPE<sub>6</sub>

的碳酸丙烯酯/二甲基碳酸酯的混合溶液 EC + DMC(1:1 by vol.),对电极为锂片.由于炭材料自身导电性良好,只需加入少量负极添加剂(3~5%)即可.从表中可以看出,负极膜适宜组成为:聚合物材料含量 15%,添加剂 3~5%,活性物质 80~82%.

表4 不同配比的负极膜的机械及电性能

Tab.4 The mechanical strength and electrochemical performance of anodes with different composition

Composition (B A C) *	Strength/ kg cm <sup>-2</sup>	The first charge capacity / (0.2 C, mAh/ g)	The first discharge capacity / (0.2 C, mAh/ g)	Efficiency / (%)
5 92 3	4.2	363	278	76.5
10 85 5	4.0	397	288	72
15 80 5	15.4	352	272	77
15 82 3	20.0	350	270	77

\*:为抽提后膜中三种物质的重量百分比,B代表聚合物基质材料,A代表嵌锂炭材料,C代表添加剂.

### 3 薄膜塑料锂离子电池的组装技术

薄膜塑料锂离子电池采用软质材料封装,而且无流动电液,因而要求组成电池的各单元之间能紧密结合,有效成为一体,活性电极与电解质膜界面具备均一孔结构及离子传导机制.

为实现各单元之间的有效复合,根据塑料化电极与电解质隔膜具有良好热融性特点,我们采用热压复合方式.由于温度对聚合物电极的微结构及电导率有一定影响,因而寻找适宜的复合温度以保证复合效果及电性能成为关键.

在常温下将集流网、电极膜与隔膜叠放在一起,加压后发现膜中的 DBP 渗出,膜与膜之间不能成为一体.为此,我们先将电极膜与隔膜抽提后再于相同条件下加压复合,发现无论采用滚压或平压,多层单元均可成为一体.但浸取电液时,层与层之间发生分离.这是因为常温下复合后的复合体,层与层之间并没有实现真正的融合,当浸取电液时,电极膜和隔膜均因吸液而膨胀,且其膨胀率各不相同,因此导致层与层之间发生相对位移而分离.

在聚合物熔点附近进行热压复合,结果发现:无论抽提与否,层与层之间均能实现良好的融合,并且浸取电液时不发生剥离.但抽提后再复合的电极膜,电

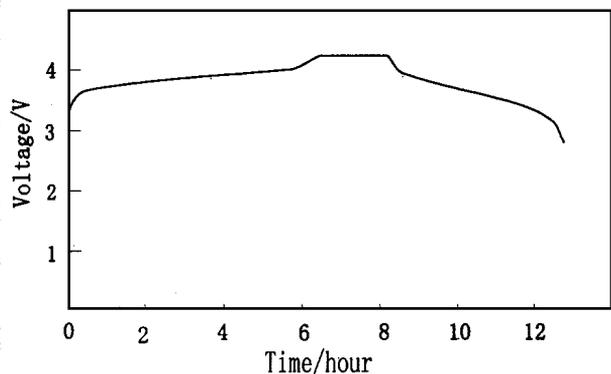


图3 塑料化薄膜锂离子电池初始充放电曲线

Fig.3 The first charge-discharge curve of plastic Lithium ion battery; Electrode area: 20 cm<sup>2</sup>; Designed capacity: 50 mAh; Charge/ discharge condition: charge to 4.2 V at 0.2 C and then kept charging at 4.2 V for 2 hours, and then discharged to 2.75 V at 0.2 V.

性能受到较大的影响,主要表现在:活性物质利用率低、充放电时极化大、循环性能差.原因可能是:在此温度下聚合物骨架出现较大程度融化,破坏了膜的部分微孔结构,特别在膜界面上,离子传导通道部分被堵塞.而未抽提的各单元进行热复合时,由于 DBP 的存在,维持了膜的微结构,因而先复合先抽提的电极膜表现出优良的电性能.

#### 4 塑料化薄膜锂离子池的

##### 充放电性能

为考察塑料化薄膜锂离子电池的性能,我们采用  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  为正极,中间相炭微球为负极活性材料按上述方法制备电极并组装电池.对样品电池的充放电性能进行测试.

图 3 为一面积为  $20\text{ cm}^2$  (设计容量为  $50\text{ mAh}$ ) 的薄膜塑料化锂离子电池的初始充放电曲线.电池初始充放电效率达  $80\%$ ,平均放电电压  $3.7\text{ V}$ .

图 4 为同一电池在不同放电速率下的放电曲线.放电结果表明: $0.5\text{ C}$  率放电,可放出  $0.2\text{ C}$  率的  $85\%$ ;  $1.0\text{ C}$  率放电,可放出  $0.2\text{ C}$  率的  $70\%$ .这一数据表明:在大功率输出的条件下,聚合物电解质薄膜锂离子电池的容量较液态电池明显下降.

图 5 为薄膜塑料化锂离子电池的循环充放电曲线.从图中可以看出,经过  $250$  次循环后,电池仍保持初始容量的  $70\%$ ,表现出优良的循环性能.

#### 5 结 论

通过以上研究,我们对塑料化锂离子电池的技术与发展认识如下:

作为锂离子电池技术发展的新构思,塑料化薄膜锂离子电池具有全固态电池所具有的优点,在充放电性能上与液态电解质锂离子电池相近,因而具有重要的研究和应用价值.

塑料化聚合物电解质及电极的结构与性质取决于聚合物骨架材料与增塑剂分子的组成与性质.采用合适的偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物能够较好地满足实用需要.

目前对聚合物电解质/电极界面行

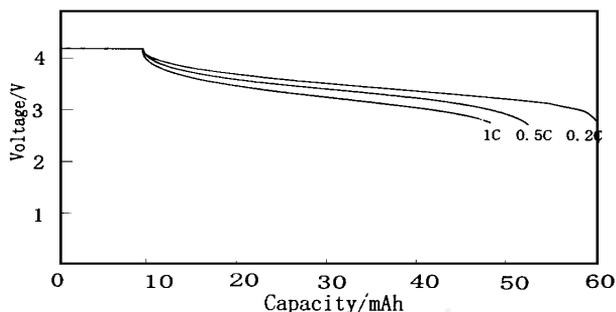


图 4 塑料化薄膜锂离子电池在不同放电速度下的放电曲线,电极面积: $20\text{ cm}^2$

Fig. 4 The discharge curves of plastic lithium ion battery at different discharge rate, electrode area:  $20\text{ cm}^2$

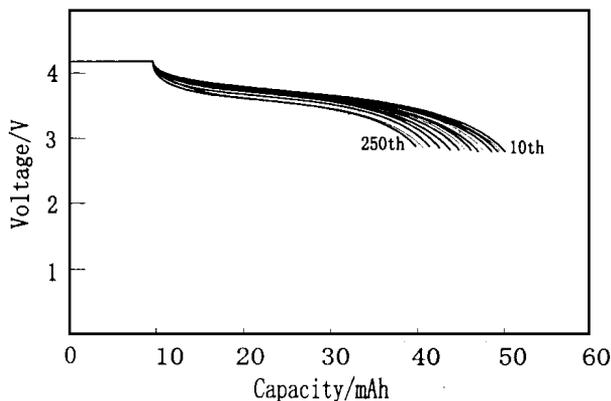


图 5 塑料化薄膜锂离子电池的循环放电曲线.

Fig. 5 Long-term cycling test of plastic Lithium ion battery. Electrode area:  $20\text{ cm}^2$ ; Designed capacity:  $50\text{ mAh}$ ; Cycle condition: charged to  $4.2\text{ V}$  at  $0.5\text{ C}$  and then kept charging at  $4.2\text{ V}$  for 2 hours, and then discharged to  $2.75\text{ V}$  at  $0.5\text{ C}$ .

为的认识和描述尚为肤浅,其特殊性有待深入地研究.

## Technical Investigaton of Thin-film Plasticizing Lithium Ion Battery

AI Xin-ping , HONG Xin-lin , DONG Quan-feng , LI Sheng-xian , YANG Han-xi \*  
( Dept. of Chem. , Wuhan Univ. , Wuhan 430072 , China )

**Abstract :** A number of polymer materials as candidates of host matrix of plastic polymer electrolyte were examined and techniques for preparation of thin-film electrolyte were reported. The results showed that the polymer electrolyte prepared with P(VDF-HFP) copolymer as host matrix and DBP as plasticizer exhibit the satisfactory mechanical strength and ionic conductivity. In comprison with liquid electrolyte systems , thin-film lithium ion battery has almost similar charge-discharge capacity and cycleability. The manufacture methods and the technical factors in making plasticizing lithium ion battery were also described in details.

**Key words :** Polymer electrolyte , Lithium ion battery , Plasticizing

### References :

- [1] Gozdz A S , Scumutz C N , Tarascon J M. Rechargeable lithium intercalation battery with bybrid polymeric electrolyte[P]. US Pat : No. 5 , 296 , 318 , 1993-03-05.
- [2] Tarascon J M , Abraham K M. Method of making an electrolyte activatable lithium-ion rechargeable battey cell[P]. U. S. Pat : No. 5 , 456 ,000. 1995.
- [3] Gauthier M , Belanger A , Bouchard P. Large lithium polymer battery development-the immobile solven corcept[J]. J. of Power Sources , 1995 , 54 :163 ~ 169.
- [4] Gozdz A S , Fall S T , Schmutz C N. Polymeric electrolytic cell separator membrane[P]. U. S. Pat : No. 5 , 418 ,091. 1995.
- [5] Gozdz A S , Tarascon J M. Extended abstract of the 8th international meeting on lithium batteries[C]. June , 16 - 21 , 1996 , Japan , 1 - B - 15.