

· 综 述 ·

发展中的聚合物锂离子电池(1)

——电池性能的改进

金明钢, 尤金跨, 林祖赓

(厦门大学宝龙电池研究所, 福建 厦门, 361005)

摘要: 介绍了聚合物锂离子电池性能改进的近况。重点针对电池的比能量, 充放电特性, 循环性能, 安全性能等方面的进展进行了对比。讨论了目前聚合物锂离子电池工业生产中需要改进的问题和发展的方向。

关键词: 聚合物锂离子电池; 比能量; 循环性能

中图分类号: TM912.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1579(2002)02-0104-03

Polymer lithium-ion battery in development(I)

——Battery characteristics improvement

JIN Ming-gang, YOU Jin-kua, LIN Zhu-geng

(Xiamen University-Powerlong Battery Research Institute, Fujian, Xiamen 361005, China)

Abstract: The development and characteristics of polymer lithium-ion batteries were reviewed with 15 references. The review focused on comparison of the specific energy, charging-discharging characteristics, cycling performance and safety characteristics of these batteries. The difficulties and developing aspects of polymer lithium-ion batteries were discussed.

Key words: polymer lithium-ion; specific energy; cycling performance

自从日本索尼公司 1990 年商品化生产锂离子电池以来, 锂离子电池由于能量密度高, 循环寿命长, 开路电压高, 安全无污染等一系列优点, 越来越多地引起国内外电池工业的重视, 其研发和生产也是电池行业的热门。高性能的锂离子电池一直是欧美、日本等发达国家重点开发的电池产品^[1~5]。

目前, 锂离子电池分两大类: 液态锂离子电池(LIB)和聚合物锂离子电池(LIP)。

以聚合物膜电解质代替液体电解质来制造塑料锂离子电池是锂离子电池的一个重大发展。其主要优点表现在高能量密度与长循环寿命相结合; 具有高的可靠性和宜加工性; 电池自放电低; 可以做成全塑料结构, 更易于装配; 没有自由电解液, 不会发生漏液现象; 可以采用轻的塑料包装而不像传统锂离子电池那样需要用金属外壳; 使用安全。另外, 聚合物膜电

解质和塑料电极的紧密叠合, 使 LIP 电池可以形状灵活, 甚至可做成小于 0.6mm 的超薄电池, 从应用观点来看, 出路更加宽广。电池可以主动地去适应用电设备的尺寸要求, 而不是只有标准化的规格尺寸供选择; 又因为聚合物锂离子电池其结构及生产过程中无酸碱和铅、汞等污染, 是新世纪倡导的绿色环保电池。因此, 自 LIP 电池问世以来强烈吸引着电池研究和生产单位。进入市场不久, 技术、工艺正在速度发展和成熟中。

1 近年来聚合物锂离子电池特性研究进展

电池特性可以分为 4 大类: ① 能量特性, 如电池的比容量, 比能量等; ② 工作特性, 如循环性能, 功率特性, 工作电压平台, 阻抗, 荷电保持率等; ③ 环境适应能力, 如高温性能, 低温性能, 抗振动冲击性能, 安全性能等; ④ 配套特性, 主要指和用电设

作者简介:

金明钢(1968—), 男, 重庆南川人, 厦门大学博士生, 从事化学电源研究;

尤金跨(1940—), 男, 福建厦门人, 厦门大学教授, 从事电化学和化学电源研究;

林祖赓(1934—), 男, 福建泉州人, 厦门大学教授, 博士生导师, 从事电化学和化学电源的研究。

基金项目: 国家信息产业部通信产品配套元件开发专项基金资助(信部产 2000-878)

备的配套能力好坏, 如尺寸适应能力、快速充电、脉冲放电等。

1.1 电池容量及比能量

纵观国内外主要的聚合物锂离子电池制造商, 其电池都经历了一个由初级性能向高级性能进步的历程。

最早开发出聚合物锂离子电池的 Bellcore 公司(现为 Telcordia), 在 1996 年开始制出以锂锰氧化物为正极, 以石油焦为负极的聚合物锂离子电池^[9], 解决了原来锂金属聚合物电池在充放电时的枝晶问题, 当时电池的重量比能量仅为 100 ~ 110Wh/kg, 体积能量也仅为 280Wh/L。经过几年的改进, 已提高到 120Wh/kg 和 300Wh/L 以上。

美国 Ultralife 公司^[7~9]在 1999 年生产聚合物锂离子电池, 其比能量为 120Wh/kg 和 260 ~ 300Wh/L。而在 2000 年, 该公司的比能量达到 280 ~ 300Wh/L; 成品电池的比能量也达到 75Wh/kg, 该公司还在进一步提高其电池的比能量。

日本 GS^[10]公司目前的聚合物锂离子电池的比能量已达到 160 ~ 170Wh/kg, 其比能量的提高主要归于采用了较好的正极材料和包装材料。

加拿大的 Electorfuel 公司^[11]为笔记本电脑设计的聚合物锂离子电池其比能量达到 160Wh/kg, 一次充电可让笔记本电脑工作约 8h。他们称可以将聚合物锂离子电池的比能量提高到 175Wh/kg 和能量密度达到 475Wh/L。

提高正极比容量是进一步提高锂离子电池比能量的关键之一。在进行锂离子电池的设计时, 目前一般都采用正极容量限制。虽然常用的正极材料钴酸锂的理论容量可达 274mAh/g, 但在实际电池中只能放出 140mAh/g 左右的容量。即使经过改良, 提高的幅度也不大。

如果采用聚合物正极材料, 如杂环聚合物聚吡咯(Ppy)、聚噻吩(PTh)及其衍生物等, 可以较显著地提高聚合物锂离子电池的能量密度。

美国 Moltech 公司的 Gorkovenko^[13]等采用一种非电活性、对可溶性多硫化物有强吸附的材料来包覆电活性的有机硫聚合物复合阴极, 该阴极和锂片组成 AA 型二次电池, 首次充电后, 前 10 周的放电约为 1000mAh/g, 而经过 100 次循环后, 仍有 700mAh/g 的容量。包覆处理提高了该阴极材料的稳定性。

Noboru Oyama^[12]以 DMC 和 PAN 的复合物为聚合物锂离子电池的阴极材料, 以铜为集流体, 制得一种电池, 其容量为 225Ah/kg, 放电平均电压为 3.4V, 循环寿命大于 500 次。

聚合物正极材料的应用可能是聚合物锂离子电池性能提高的一个新的突破点。

1.2 充放电特性

对电池的充放电性能的评价主要在电池的充放电时间, 充放电效率, 充放电电压平台, 不同充放电倍率下的容量等。

Ultralife 公司在 1997 年开发出来的电池并不很理想。1999 年 Ultralife 公司开发出来的聚合物锂离子电池性能已有较大的提高。其电池 1C 放电容量为额定容量(0.2C)的 100% 左右; 2C 放电容量也近 90%, 有的甚至达到 94% 以上。这都是该公司改进了电池体系, 提高其导电能力的结果。

韩国 NESS(New Energy Systems)公司^[13]生产的聚合物锂离子电池 1C 放电容量为 0.2C 放电容量的 97.5%, 2C 放电容量为 93%; 高功率型 2C 放电容量达 96%。

这些公司的聚合物锂离子电池放电性能的提高, 主要是改进了电池体系, 降低极化, 提高了正极利用率的结果。

国内聚合物锂离子电池的性能在 1998 年初, 其 1C 放电性能只能达到其额定容量的 80% 左右。经过近两三年的研究改进, 现在已能达到其额定容量的 95%。

聚合物锂离子电池由于其结构和 LIB 有一定的差异, 原来认为其快速充电能力不太好。经过改进, 现在的 1C 充电时间已小于 1.5h; 用 1h 快充, 充入能量也能达到额定容量的 85% 以上。

随着电池体系的优化, 聚合物锂离子电池的放电工作电压平台也进一步提高, 现在 LiCoO₂/C 体系 0.2C ~ 1C 放电工作电压平台由原的 3.6V 到现在的 3.7V, 甚至有报道达 3.8V, 且放电平台也由陡急变为平稳。例如, 目前索尼、GS、三星等公司生产的聚合物锂离子电池标称电压都在 3.7V 以上。

1.3 温度特性

电池充放电性能的温度特性, 即在不同温度下电池的充放电性能。早期的聚合物锂离子电池温度特性都不太好, 如 Bellcore 的第 1 代电池, 其低温放电特性在 -20℃ 以 C/5 放电可放出其常温容量的 80%^[6], 而在美国较大的聚合物锂离子电池生产商 Valence 公司 1998 年的产品在 -10℃ 下 0.2C 的放电容量只有常温容量的 60% 左右^[2]。早期的聚合物锂离子电池一个主要的缺陷是低温性能较差, 这也影响了它在一些领域的应用。

Ultralife 公司在 1999 年开发出自己的电池结构和电解质, 其生产的聚合物锂离子电池在 -20℃ 以 C/5 放电可放出其容量的 100%^[9], 且在这一温度下 C/2 放电也可达其容量的 95%, 1C 放电可达 70% 以上。到 2000 年^[9], -20℃ 的 1C 放电容量(4.15 ~ 3.0V)接近 80%, -20℃ 2C 放电也近 25%。日本公司(如索尼、GS 等)生产的聚合物锂离子电池在 -20℃ 下的 1C 放电容量也能达到其常温容量的 70% 以上。这使聚合物锂离子电池的低温性能提高了一大步。

在高温性能方面, 聚合物锂离子电池表现优于 LIB。Sazhin^[14]等发现三元溶剂体系(EC-DMC-EP 或 EC-EMC-EP)的电解液有较好的低温性能的同时, 高温性能(50℃)也有优良的表现。Ultralife 公司的电池在 70℃ 的放电容量也有常温放电容量的 95% 左右, 这也是其它锂离子电池所不能比的。

聚合物锂离子电池温度性能的改善, 主要是改进电解液体系和提高了电极的性能, 例如, 采用多元溶剂体系, 提高导电能力; 改善正极在低温下的极化行为。

1.4 循环性能

由于聚合物锂离子电池保持了锂离子电池的无枝晶造成短路的优点, 同时采用多层电极一体化复合的结构, 电池结构较稳定, 循环性能较好。

目前商品化聚合物锂离子电池, 采用 1C 充放, 循环 500 次后其容量都能保持在初始容量的 80% 以上。用 GSM 充放电制式循环, 经过 300 次左右, 放电容量仍可保持初始容量的 80% 左右^[9]。

但民用商品电池对循环寿命的要求不是非常高, 不需要上千次的循环寿命。一般有 300 次以上的循环寿命的电池就可以让用户使用数年, 也完全满足迅速更新换代的电子产品的寿命

要求。故提高聚合物锂离子电池循环寿命不是当前性能改进的焦点。

1.5 安全性能

在早期,尽管有能量密度高,电压平台高等诸多优点,但锂离子电池的安全性能曾让众多的客户担心。

聚合物锂离子电池由于没有多余的自由电解液,无电池的内压力问题。这也显著提高了电池的安全性。

锂离子电池的安全性能,按目前国内外的相关标准要求,主要有以下几项内容:①过充电和过放电;②短路;③高温冲击;④重物冲击;⑤高处跌落;⑥挤压;⑦针刺等项目。

对于①和②两项,目前主要由相关的电子保护线路来保证,随着该类电子线路设计水平的进步,这一安全保护已日臻完善。也有直接对拆除保护线路的电芯进行上述试验。上述 7 项试验中,最严峻考察的是过充电、过放电、短路及针刺试验。Ultralife 公司^[7]的聚合物锂离子电池可以 3C 过充电到 20V,电池不爆炸,不起火;进行针刺实验时,电池表面温度最高只升到 73℃,未起火和爆炸,同时电池电压能恢复。他们解释为聚合物锂离子电池的自修复机理,即电池被穿刺后,聚合物在所刺入针的周围熔化并形成一层绝缘层,避免了电池的进一步短路放电。这也是聚合物锂离子电池的一个优势。

1.6 其它性能

LIP 和 LIB 及其它二次电池相比,具有较好的贮存性能和较低的自放电率。如 Ultralife 公司的聚合物锂离子电池在室温下贮存 1 年,还可保持其初始容量的 60%,即使在 55℃下储存 3 个月,也可保持其初始容量的 80%。这是其它二次电池所不能比的。这说明随着电池材料和结构的改进,电池的各组成部分的稳定性提高。

因采用多层热压复合,其电极结构紧凑,内阻也较小,一般容量为 1 000mAh 左右的电池内阻在 30mΩ 以下,即使包含 PTC 元件的电芯其内阻也在 100mΩ 以下。如果使用改进的导电剂和集流网,其内阻还可进一步下降。

2 难点

目前几乎所有从事聚合物锂离子电池生产的企业,都通过了中试生产,但仍处于小批量生产阶段。主要有两方面的原因:一方面是因为生产技术尚处于快速发展的时期,工艺变化较快,相当一部分企业持观望态度;另一方面是聚合物锂离子电池快速自动化生产的流水线相对复杂,开发自动化生产线需要较长的时间和较多的投资,同时自动化与工艺定型又紧密相关,不成熟的工艺将导致大量的未定型自动化设备浪费。自动化还对电池原材料和半成品提出了更高的要求。

例如:在聚合物锂离子电池的铝塑包装的方式上,有的主张冲盒式包装,有的坚持初期的袋式包装,但这些包装方式在工艺上都有一些问题尚未完全解决,难以和液态锂离子电池的金属硬壳包装的外观一致性和美观性媲美。同时由于聚合物锂离子电池是用铝塑薄膜的软袋包装,电池的内压问题很容易凸显出来,即使电池轻微的气胀也会影响电池的使用和外观。目前尚没有十分有效的技术可以完全解决聚合物锂离子电池的气胀问题。还有,袋式包装的密封性和耐腐蚀性能也是一项

关键的技术,尚需进行完善。

3 展望

尽管聚合物锂离子电池在国内外的商品化生产在目前并不十分顺利,各公司在进行规模化批量生产的过程中仍有这样或那样的问题未解决,但聚合物锂离子电池的多个优点吸引了许多的研究人员和制造商,研究和开发仍很活跃。尽管开发时间短,但性能上已迅速提高,工艺也正在逐渐成熟中。

随着国内外的研究和生产单位的研发能力的提高,聚合物锂离子电池的各种性能逐渐完善。伴随新材料,新电池结构,新的生产工艺的出现,聚合物锂离子电池将会迈上一个新台阶,聚合物锂离子电池的成熟的工业化规模生产将指日可待。

参考文献:

- [1] Owens Boone B, Smyrl William H, Jun John Xu. R&D on lithium batteries in the USA: high-energy electrode materials[J]. J Power Sources, 1999, 81-82: 150.
- [2] Valence website <http://www.valence-tech.com/News/News.htm>. 1998-2001.
- [3] CHEN Meng(陈猛), SHI Peng-fei(史鹏飞), CHENG Xin-qun(程新群). 塑料锂离子电池研究概况[J]. Battery Bimonthly(电池), 2000, 30(3): 129.
- [4] Brodd R J, Huang W W, Akridge J R. Polymer battery R&D in the US[J]. Macromol Symp, 2000, 159: 229.
- [5] Ritchie A G. Recent developments and future prospects for lithium rechargeable batteries [J]. J Power Sources, 2001, 96: 1.
- [6] Tarascon J M, Gozdz A S, Schmutz C, et al. Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries [J]. Solid State Ionics, 1996, 86-88: 49.
- [7] Xue J S, Read J A, Cuellar E A, et al. Proc. 5th Workshop for Battery Exp. Dev. [C]. Burlington; VM, 1997. 211.
- [8] Xue J S, Wise R D, Zhang X L, et al. Performance characteristics of ultralife's solid polymer rechargeable batteries[J]. J Power Sources, 1999, 80: 119.
- [9] Cuellar E A, Manna M E, Wise R D, et al. Ultralife's polymer electrolyte rechargeable lithium-ion batteries for use in the mobile electronics industry [J]. J Power Sources, 2001, 96: 184.
- [10] Tanaka T. New Development in Lithium ion Batteries Batteries 2000[A]. Markets and Technologies for Portable Electronic Devices [C]. Paris: 2000.
- [11] Das Gupta S, Jacob J, Murdoch M. Proceedings of the 16th International Seminar and Exhibit on Primary and Secondary Batteries [C]. Ft. Lauderdale, FL: 1999.
- [12] Nobuo Oyama. Development of polymer-based lithium secondary battery[J]. Macromol Symp, 2000, 159: 221.
- [13] <http://www.ness.co.kr/prod/aa2.html>, 2001
- [14] Sazhin S V. Performance of Li-ion cells with new electrolytes conceived for low-temperature applications[J]. J Power Sources, 2000, 87: 112.
- [15] Gorkovenko. Cathodes comprising electroactive sulfur materials and secondary batteries using same[P]. US Patent: 6 210 831 B1, 2001-04-03.

收稿日期: 2001-08-16