优化锂离子电池锰酸锂正极片的工艺

赵铭姝,翟玉春,田彦文

(东北大学材料与冶金学院,辽宁 沈阳 110004)

摘要:考察活性物质含量、导电剂含量、粘结剂含量及制片压力等因素对锂离子电池锰酸锂正极片电化学性能的影响。通过正交实验 $L_3^3(9)$ 确定制作锰酸锂正极片的最佳工艺。优化后的制片工艺能够正确反映锰酸锂活性物质的电化学性能。

关键词:锂离子电池; 尖晶石型锰酸锂; 正极片; 制片工艺

中图分类号:TM912.9 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-1579(2002)05-0280-02

Advenced preparation techniques of lithium manganese oxide cathode plates for Li-ion battery

ZHAO Ming-shu, ZHAI Yu-chun, TIAN Yan-wen

(*College of Material & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning* 110004, *China*)

Abstract: The influence of the factors of different ratios of active materials, conductor and binder as well as preparation pressure on the electrochemical properties of lithium manganese oxide electrode plate for lithium-ion battery was studied. The excellent technical conditions were obtained by using range analysis through Latin orthogonal experiment of $L_3^3(9)$. The optimized cathode plate preparation techniques could embody properly electrochemical properties of lithium manganese oxide active material.

Key words: lithium-ion battery; spinel lithium manganese oxide; cathode plate; preparation techniques

锰酸锂成本低廉,无污染,电化学容量有效利用率高等优点备受研究者的青睐[1],其制备工艺决定其结构。正极片中活性物质,碳黑,粘结剂的配比,各种有机溶剂的添加量是制作正极片的关键。本文旨在研究正极片的制作工艺,找到活性物质,粘结剂,导电剂的合理配比,在合适的压力下制作正极片。

1 实验

1.1 试样制备

将 $LiOH\cdot H_2O$ 和 MnO_2 按摩尔比称料,研磨压块后放入刚玉舟内,置于 Fe-Cr-Al 丝卧式炉中,用 Ni-Cr/Ni-Si 热电偶,采用 WZK 型可控硅温控仪控温,根据 DTA 分析,在一定的升温制度下处理,反应结束后冷却至室温取出锰酸锂试样[2]。

1.2 正极片的制作与电化学测试

将活性物质锰酸锂、导电剂碳黑、粘结剂 PVDF 按一定配比充分混合配成膏状物,均匀涂敷于镍网集流体上,烘干,压片。制好的极片作正极,12mm × 0.4mm 的金属锂片为负极,Clegard2300 型聚丙烯膜作隔膜,1mol $LiPF_6$/EC + DEC(体积比 1:1)为电解液,在相对湿度 2%的氩气手套箱内,用电池夹具装配实验电池。利用 DC-5 电化学测试仪以 0.1C 倍率进行恒电流充放电,充放电终止电压分别为 4.5V 与 2.4V。

1.3 单因素实验

恒定 w 为 5%的粘结剂和 1MPa 的制片压力,称取质量百分含量分别为 90%、85%、80%、75%、65%、55%、45%的活性物质做正极片。固定 w(导电剂) = 10%和 1MPa 的制片压力,粘结剂的质量分数含量分别为 10%、7%、5%、3%,制备正极片。恒定活性物质、导电剂和粘结剂的质量配比 85:10:5,制片压力分别取 2.5MPa、2MPa、1.5MPa、1MPa、0.5MPa。实验结果见表 1。

表 1 单因素实验结果

Table 1 The results of the single factor experiment

w(活性物质)/%	90	85	80	75	65
放电容量/ $mAh\cdot g^{-1}$	109.50	119.20	114.30	121.30	138.10
w(粘结剂)/%	10	7	5	3	-
放电容量/$mAh\cdot g^{-1}$	42.83	79.73	119.20	70.42	-
制片压力/MPa	2.5	2.0	1.5	1	0.5
放电容量/$mAh\cdot g^{-1}$	96.04	110.10	119.60	138.80	130.10

注:w(活性物质)为 55%、45%时,其容量分别为 144.80 和 100.40mAh/g。

作者简介:

赵铭姝(1973-),女,辽宁海城人,东北大学博士研究生,研究方向:材料物理化学;

翟玉春(1946-),男,辽宁鞍山人,东北大学教授,博士生导师,研究方向:材料物理化学;

田彦文(1946-),女,河北昌黎人,东北大学教授,博士生导师,研究方向:材料物理化学。

基金项目:辽宁省自然科学基金资助项目(98 103 000 702)

1.4　正交实验

通过单因素实验获得制作锰酸锂正极片的工艺,为了确定制备锰酸锂正极片的最佳条件,进行拉丁正交实验 $L_3^3(9)$[3],考察指标为锰酸锂的放电比容量。

2　结果与讨论

2.1　单因素实验

由表 1 知,当正极片中粘结剂的含量不变时,随着活性物质的减少(导电剂的增加),锰酸锂的放电比容量有增加的趋势。正极片中的导电剂碳黑排列成较长而发达的主体链状结构,交织成密集的网络,形成四通八达的通路的立体结构,能够降低活性物质锰酸锂的电阻,使电化学反应顺利进行。但活性物质的含量少于 55%(导电剂的含量多于 40%)时,放电比容量突然下降。

当正极片中导电剂碳黑的含量保持恒定,粘结剂的含量从 10%减少到 5%时,锰酸锂的放电比容量增加。粘结剂过多,锂离子在正、负极之间迁移的阻力增大,不利于锂离子在尖晶石构型的锰酸锂中的脱出和嵌入。粘结剂过少,使得锰酸锂颗粒与碳黑颗粒接触不充分,导致锰酸锂的放电比容量过低。

正极片的制片压力大于 2.5MPa,烘干后的正极片易发生"掉渣现象"。制片压力大于 2MPa 时,极片中碳黑颗粒内部的立体空间相对减少,导致碳黑的吸液量减少,比电阻升高,锰酸锂的放电比容量降低。制片压力在 2MPa 左右,锰酸锂的放电比容量较高。

2.2　正交实验

制作锰酸锂正极片的正交实验的因素水平见表 2。正交实验的结果和极差分析见表 3。极差 R 的大小,反映了实验中各因素作用的大小,极差大表明该因素对指标的影响大,通常为重要因素;极差小表明该因素对指标影响小。依据极差大小,各因素影响锰酸锂放电比容量的主次顺序为:A ⟶ C ⟶ B。活性物质锰酸锂和导电剂碳黑的配比对正极片电化学性能较为关键,制片压力对极片电化学性能的影响次之。从图 1 知,对于 A 因素,若在水平 1 的基础上再增加活性物质锰酸锂的含量,也就是说,减少导电剂碳黑的含量,由单因素实验知,锰酸锂的放电比容量不会增加,所以水平 1 的指标值最高。对于因素 B,在直线上的最高点处若继续增加粘结剂的含量,导致涂片相当困难,测试过程中会增加电化学反应的阻力,不利于提高锰酸锂的放电比容量,因而水平 1 的指标最大。对于 C 因素,在水平 1 的基础上再增加正极片的制片压力,则碳黑颗粒和锰酸锂颗粒之间接触过密,影响颗粒的吸液,锂离子在充放电过程中的阻力增大,锰酸锂的放电比容量随之下降,故水平 1 的指标值最大。综上所述,正交实验制作锰酸锂正极片的最佳工艺为 $A_1B_1C_1$ 组合。

表 2　正交实验的因素与水平

Table 2　Design of factors and levels for the orthogonal experiment

水平 \ 因素	A w(活性物质)/%	B w(粘结剂)/%	C 制片压力/MPa
1	85	7	2
2	80	5	1.5
3	75	3	1

表 3　正交实验结果和极差分析

Table 3　The results and range analysis of the orthogonal experiments

实验序号	A　w(活性物质)/%	B　w(粘结剂)/%	C　制片压力/MPa	放电比容量/mAh·g^{-1}
1	1	1	1	150.50
2	1	2	2	128.94
3	1	3	3	96.53
4	2	1	2	94.92
5	2	2	3	114.80
6	2	3	1	100.50
7	3	1	3	113.30
8	3	2	1	110.62
9	3	3	2	98.43
$\overline{K_{1j}}$	125.32	119.57	120.54	
$\overline{K_{2j}}$	103.41	118.12	107.43	
$\overline{K_{3j}}$	107.45	98.48	108.21	
R	21.92	1.45	13.11	

2.3　验证实验

利用固相分段法制备尖晶石型锰酸锂[2]。按 85:8(质量比)称取锰酸锂、碳黑,在玛瑙研钵中研磨混匀。滴加定量的 PVDF 调成膏状物,均匀涂敷于镍网集流体上,烘干,在 2MPa 的压力下压片,制好的极片作正极。按 1.2 方法制作实验电池,并进行电化学测试。结果表明,锰酸锂的放电比容量为 149.90mAh/g,与正交实验结果基本相符。

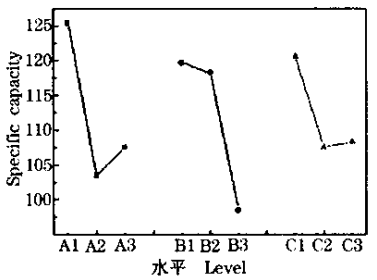

图 1　正交实验因素与指标趋势图

Fig.1　Relations between factor and target for the orthogonal experiment

3　结论

a. 在单因素实验和 $L_3^3(9)$ 正交实验的基础上,得到制作锰酸锂极片的主要因素为:锰酸锂与导电剂碳黑的比例、粘结剂的含量和正极片的制片压力。

b. 通过极差分析,影响锰酸锂正极片电化学容量大小的因素依次为:锰酸锂的含量、制片压力、粘结剂的含量。

c. 通过单因素实验和正交实验,确定制作锰酸锂正极片的最佳工艺为:制片压力为 2MPa,活性物质、导电剂和粘结剂的质量百分比为 85:8:7。

参考文献:

[1] ZHAO Ming-shu(赵铭姝),ZHAI Yu-chun(翟玉春),TIAN Yan-wen(田彦文),et al. 锂离子蓄电池正极材料尖晶石型锰酸锂的制备[J]. Chinese Journal of Power Sources(电源技术),2001,25(3):246-250.

[2] ZHAO Ming-shu(赵铭姝),ZHAI Yu-chun(翟玉春),TIAN Yan-wen(田彦文). 固相分段法制备锂离子电池正极材料 $LiMn_2O_4$ 的实验[J]. Journal of Progress Engineering(过程工程学报),2001,1(4).

[3] LUAN Jun(栾军). 现代试验设计优化方法[M]. Shanghai(上海):Shanghai Jiaotong University Press(上海交通大学出版社),1995:20-24.

收稿日期:2002-01-08

优化锂离子电池锰酸锂正极片的工艺

万方数据 WANFANG DATA 文献链接

作者： 赵铭姝， 翟玉春， 田彦文
作者单位： 东北大学材料与冶金学院,辽宁,沈阳,110004
刊名： 电池 ISTIC PKU
英文刊名： BATTERY BIMONTHLY
年，卷(期)： 2002,32(5)
被引用次数： 1次

参考文献(3条)

1. 栾军 现代试验设计优化方法 1995

2. 赵铭姝;翟玉春;田彦文 固相分段法制备锂离子电池正极材料L i Mn2O4的实验[期刊论文]-过程工程学报 2001(04)

3. 赵铭姝;翟玉春;田彦文 锂离子蓄电池正极材料尖晶石型锰酸锂的制备[期刊论文]-电源技术 2001(03)

引证文献(1条)

1. 付逊.高阳.解晶莹 薄膜锂离子电池活化过程研究[期刊论文]-电池 2004(5)

本文链接：http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_dc200205010.aspx