

知识介绍

动力型锂离子电池导电剂的研究及展望

郑立娟¹, 卢星河^{1,2}

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130; 2. 河北工程大学, 河北 邯郸 056038)

摘要: 导电剂是锂离子电池不可缺少的关键材料之一, 特别是在动力型锂离子电池的大电流充放电过程中具有十分重要的作用。由于电极材料的导电率低等原因, 传统导电剂已不能满足动力型锂离子电池大电流和快速充放电的要求, 必须研发和使用高效导电剂来提高或改善电池的充放电安全性、高温稳定性、电池容量和寿命。本文从作用机理出发探讨了导电剂的品种类型、改性处理、掺合比例等, 并展望了新型导电剂的研发以及在动力型锂离子电池方面的发展前景。

关键词: 锂离子电池; 大电流充放电; 导电剂

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)09-0088-04

Research and prospect on conductive additives of EV lithium ion battery

ZHENG Li-juan¹, LU Xing-he^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: The conductive additives are key materials for producing lithium ion battery. They play very vital roles in the big electric current charge and discharge process in the power lithium ion batteries. Because of electrode material's low conductivity, the traditional conductive additives can not satisfy the power lithium ion battery's big electric current and the fast charge and discharge, the highly effective conductive additives should be worked out and used to improve battery's charge and discharge safety, the high temperature stability, the battery capacity and the life expectancy. In this paper the types and qualities, modification processes, and mixing ratios of the conductive additives are discussed based on the mechanism, and their development and the prospect in the power-type lithium-ion battery are also presented.

Key words: lithium-ion battery; big electric current; conductive additive

应用在电动汽车、大型动力电源等领域的动力型锂离子电池仍处在研发阶段, 该领域具有巨大市场潜在优势。锂离子电池的充放电过程是锂离子和电子共同参与的循环过程, 为保障较大的充放电电流和循环寿命, 就必须要求锂离子电池的电极材料是离子和电子的良好混合导体。但目前传统的正极材料大多数采用金属氧化物粉体物质, 电子在粒子间的导电性较差, 其电导率一般都在 $10^{-1} \sim 10^{-6}$ S/cm, 充放电过程中仅靠电极活性物质本身的电导率远远满足不了大功率、低热耗的要求^[1], 因此需要在活性材料中加入导电剂来改善导电性。

锂离子电池的负极常采用石墨类材料, 这些材料本身具有较好的导电性, 原则上不必要加入导电剂改善导电性, 但是对于动力型锂离子电池, 加入少许导电剂可以改善负极活性材料间的接触电阻, 使电极各个部位的导电性一致, 从而大电流充放电

时, 电池的性能得到更好的发挥。导电剂的加入能在活性物质之间、活性物质与集流体之间起到收集微电流, 以减小电极的接触电阻, 加速电子的移动速率, 同时也能有效地提高锂离子在电极材料中的迁移速率, 从而提高电极的充放电效率^[2]。因此导电剂对锂离子电池的性能有着很大的影响, 其影响因素主要包括以下几个方面: 导电剂的种类、导电剂的混配比例、导电剂的微观结构以及导电剂的表面活性等。

1 导电剂的种类

不同种类的导电剂在形状和性质上都不同。炭黑的结构性是以炭黑粒子间聚成链状或葡萄状的程度来表示的。高结构炭黑颗粒细, 网状链堆积紧密、比表面积大、单位质量颗粒多, 有利于在电极中形成链式导电结构。其中在众多炭黑种类中以

收稿日期: 2009-06-03

作者简介: 郑立娟(1983-), 女, 硕士生; 卢星河(1960-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为电化学与绿色能源材料, 通讯联系人, luxinghe@126.com。

乙炔黑为最佳。一般认为,乙炔黑晶格化程度低,锂离子在其中嵌入与脱出的吉布斯自由能相差不大;又因为乙炔黑的导电率较大,且电阻放热较小,故其影响电池安全性的程度较小^[3]。此外石墨和碳纤维具有导电性好、密度小、结构稳定以及化学稳定性等特性,也常被用作锂离子电池正极材料的导电剂。这些导电剂在充放电速度慢的时候能发挥很好的性能。但是在高倍率快速充放电时,使用这些导电剂的电极将会产生极化,导致活性物质的利用率下降。开发新的导电剂如碳纳米管,对于动力型电池来说是一项很重要的任务。碳纳米管具有结晶度高,同时管壁存在的离域大 π 键,同时又具有纤维状结构,有利于在电极中形成有效的导电网络和固定电极材料,此外,其比表面大、具有多孔结构,易于持有电解液。

Thorat 等^[4]以 LiFePO_4 为活性物质,研究了不同的碳导电剂碳纤维(CF)、炭黑(CB)和石墨(GR)对电池性能的影响,发现 CF 与 CB 混用时正极材料有很高的容量性能,其次是 CF,然后就是 CB 与 GR 混用。

Liu 等^[5]分别采用碳纳米管(CNT)和炭黑作为导电剂,研究了对 LiFePO_4 /石墨电池的影响。用纳米碳管作为添加剂与用炭黑组装成的电池在 0.1 C 倍率下放电容量都达 113 mAh/g,而在 1 C 倍率下添

加导电剂 CNT 比 CB 的电池具有较高容量。在 0.1 C 倍率循环 50 次后,容量保留仍达 99.2%。而且添加 CNT 的电池,极化电压从 0.3 V 降到 0.2 V,阻抗也有明显的下降。经 XRD 分析,循环后添加 CNT 比 CB 的 LiFePO_4 的结构改变少。可见添加 CNT 能有效的提高正极材料的电导率,从而提高电池的性能。

Li 等^[6]研究多层碳纳米管(MWCNTs)和乙炔黑作为导电剂对电池性能的影响,按 LiFePO_4 /PVDF/MWCNTs(乙炔黑)的质量比为 90:10:10 组装成 LAND 2001 CT 电池,在 0.1 C 倍率放电时最初容量 155 mAh/g,循环效率为 95%,在 5 C 倍率容量仍达 122 mAh/g。添加 MWCNTs 提高电子在 LiFePO_4 和电流接触器界面上的转移,从而提高电化学性能,可见为发展高容量的锂离子电池,MWCNTs 作为新的导电剂,可能是一种很大的潜力。彭工厂等^[7]以 LiCoO_2 为正极材料,以球型石墨为负极材料,分别在负极采用导电剂炭黑(SP)和 MWCNTs/SP(质量比为 2:1),研究对锂离子电池性能的影响。实验表明导电剂为 MWCNTs/SP 的电池比导电剂 SP 的电池具有良好的循环性能。

专利[8-9]公开了以碳纳米管和乙炔黑的复合物为锂离子二次电池正极、负极材料导电剂及其制备方法。与导电炭黑或碳纤维、碳纳米管为导电剂

(上接第 87 页)

化工的竞争力将逐步增强,挑战西方市场。如印度的医药行业,通过在印度进行大部分活性医药中间体的合成工序,而仅在欧洲进行最后的关键工序,印度制药企业可以将生产成本降低,而且可以保证产品质量。印度制药企业继续进入西方制药公司的传统领地,逐渐开始利用其自身优势与西方制药企业展开竞争。随着印度制药企业的竞争力逐渐增强,西方制药企业的传统领地将遭受越来越多的挑战。印度制药企业瞄准在庞大的美国医药市场准备分得更大的一杯羹。印度最大的制药企业 Ranbaxy laboratories 公司表示,将其在美国市场的销售额提高至 20 亿美元,这几乎占该公司总销售额的一半。印度制药企业还将面临来自我国企业的竞争。

(4)未来印度化学工业重要支点是研发与分销,通过研发与分销树立新的竞争优势。研发非常重要,农药行业的新分子研究介于化学、生物和生物技术之间。首先,新品种、新技术的研发引入新的竞争。随着知识产权保护意识的提高,更多的印度本

土厂商开始投资研发环保无毒的新品种,许多跨国公司也都纷纷在印度市场引入了其新产品。市场竞争的范围已从仅仅降低成本扩展到研发实力的较量。其次,能否建立广泛而有效的分销渠道决定了行业未来的前景。以印度农药为例,由于印度没有全国范围内的分销渠道,农药厂商必须通过零售商把产品销售到农户手里。要想提高产品的市场占有率,建设分销渠道是所有农药厂商面临的严峻课题。

(5)未来印度化工发展的突破口是扩大出口,客观上将进一步加大印度化工与中国化工在国际市场上的竞争程度。以农药为例,专家估计,未来相当长一段时间内,在农药生产能力年均增长 10% 的情况下,印度农药供大于求的局面将持续存在。寻求扩大出口以减轻国内生产面临的压力将是印度农药业今后的唯一选择,但它最大的竞争对手是中国。印度有关人士认为,印度农药在国际市场上面临的最大的也是唯一的竞争对手就是中国。目前,印度农药出口正寻求新机遇,不过,印度农药技术水平落后和难以取得国外登记仍是其农药制造商面临的主要难题。■

形成的电极相比,以复合导电剂形成的电极在高充放电倍率下具有较高的比容量。王国平等^[10-11]分别采用乙炔黑、碳纤维和碳纳米管这 3 种碳材料作导电剂,研究对 LiCoO_2 电化学性能的影响。在 2 C 充放电倍率下,碳纳米管/钴酸锂复合电极仍具有 120 mAh/g 的放电比容量,达到 0.5 C 时的 95%;用相同量的碳纤维作导电剂,电极的放电容量仅为 0.5 C 的 85%;而乙炔黑作导电剂,电极的放电容量仅为 0.5 C 的 65%。可见对于大电流充放电,碳纤维比乙炔黑具有更好的优势。

新型导电剂如碳纳米管以及碳纤维具有良好的导电性,应用在动力型电池上可表现出较好的性能。这是因为均属于线性导电剂,可以构成结实的网络,在电极中易形成良好的导电网络,减轻电极的极化,有利于降低导电剂及粘结剂在锂离子二次电池正极材料中的用量,提高活性材料的利用率以及锂离子二次电池的能量密度和充放电倍率。

2 导电剂的混配比例

不管是正极还是负极的活性材料,添加导电剂的目的是要在活性材料中形成有效导电网络。对于活性材料和导电剂的复合物而言,要形成导电网络,导电剂的添加量就必须达到和超过一定量,此时,导电剂颗粒可填充活性材料颗粒间的空隙,并且导电剂之间有了有效的接触,复合电极的导电性得到根本改善^[12]。对于动力型锂离子电池来说,导电剂的用量是很重要的一项指标。导电剂的含量有一个转折点,电极中的活性物质颗粒才能和导电剂充分接触,使界面电化学反应阻抗达到一个稳定值,电极的稳定性增加,导电剂含量太多会造成电极单位体积中活性物质含量少,电极密度降低,比容量下降;太少则会导致电极中活性物质利用率低,且高倍率放电性能下降太多只会减少电极密度,使容量下降。

金明钢等^[13-14]采用以 LiCoO_2 为正极材料,添加不同量的乙炔黑,发现 1 C 放电时导电剂含量为 6.3% (质量分数,下同)的材料拥有最好的电池容量和循环性能。通过交流阻抗测试发现,循环前不同导电剂含量的电池阻抗都有差别,主要差异在欧姆阻抗,相差约一倍,而电化学阻抗部分相差却不明显;循环后电化学阻抗都有所增加,导电剂含量为 8.8% 的阴极电化学阻抗只增加了 22.5%,显然对电池的性能有着很好的发挥。姚耀春等^[15]以 LiMn_2O_4 为正极材料,添加不同量的乙炔黑,当导电剂添加量为 8% ~ 12% 时,电极的放电比容量相差不大,都在

120 mAh/g 左右。但添加乙炔黑时除了要考虑提高电极的充放电效率外,还应注意正负极之间电解液的均衡问题。这是因为乙炔黑具有较大的比表面积,它的存在可以影响到电解液在电池体系内的分布,由于受电池空间限制,注入的电解液量是有限的,一般是处于贫液状态,而电解液作为电池体系内部联接正负极的离子导体,其分布对锂离子在液相中的迁移扩散有着至关重要的影响。

Liu 等^[16]利用炭黑作为导电剂,分别对 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 进行分析,发现 LiMn_2O_4 对导电剂的要求不是太高,质量分数为 5% 的导电剂基本就能满足电子传导的需要,而 LiCoO_2 则需要质量分数超过 10% 的炭黑。2 种材料炭黑质量分数为 2% ~ 10%,在采用 0.4 mA/cm² 放电时,得到的结果相差并不是太大,但在 1 mA/cm² 和 2 mA/cm² 放电制度下,差别十分明显,含碳量 10% 的样品就能够保持高容量的状态,50 次循环后容量衰减的也比含碳量 2% 的样品小。通过循环伏安放电测试发现,导电剂质量分数 10% 的样品,其氧化还原电流大、峰位差小、循环性能好。

3 导电剂的表面活性及复合

由于制作工艺的不同或是在空气中较长时间的放置,会使导电剂的表面形成一层酯类物质,在一定程度上将影响其自身的导电性。如果对其进行表面活化,可以有效地改善导电性,提高动力型电池的大倍率充放电性能。

C. A. Frysz 等^[17]对炭黑和碳丝分别用丙酮、二氯甲烷和聚丙二醇进行表面处理,发现在容量、电极的电解液吸附量、吸附率、电阻和电极密度方面,经过活化处理的样品在各方面都占优势,对其进行循环伏安测试发现,得到的曲线图更具对称性和稳定性,这就增加电池的循环稳定性。C. A. Frysz 和 D. D. L. Chung 等^[18-19]还对炭黑、碳纤维和碳丝进行高温氧化和化学氧化处理,发现经过处理的导电剂可以使锂离子电池在电化学性能、电子迁移常数、容量和电化学界面等参数方面都有一定的提高。

刘露^[20]以 LiMn_2O_4 为活性物质,使用丙酮对导电剂石墨和乙炔黑进行表面处理。结果发现经丙酮处理的试样比没经丙酮清理过的试样在 0.2 mA 和 0.5 mA 充放电下,最高的比容量都有所提高。经 10 次循环,容量几乎不衰减。乙炔黑经丙酮处理后组成的电池,在 0.2 mA 充放电下的最高比容量为 100.7 mAh/g,在 0.5 mA 充放电的最高比容量为

70.3 mAh/g,而未经丙酮清洗过的试样在0.2 mA充放电下最高的比容量为95.1 mAh/g,在0.5 mA充放电的最高比容量为60.3 mAh/g,显然处理后都有一定的提高。而且在0.5 mA电流放电10次循环的情况下,容量几乎不衰减,加大放电电流到0.8 mA,循环10次后,容量还保持在61.1 mAh/g。这是因为石墨和乙炔黑经过丙酮清洗后,表面的酯类物质被丙酮除去,而这类物质正是不能传递锂离子也不能导电,从而加强了石墨或是乙炔黑和活性物质的电接触性,同时减小了锂离子迁移的阻力,这就使电池的比容量和循环性能都有一定的提高。

除了在导电剂表面处理外,刘露^[20]对导电剂乙炔黑中添加金属粉末铜粉和铝粉进行研究。实验发现,无论添加铜粉的含量为多少,充电电压一直处于波动状态,且放电容量始终为零。造成这种情况的原因可能是由于正极材料的集流体为铝箔,而铝的标准电势为-1.662 V,当掺入了标准电势为0.337 V的铜粉后会使两者之间产生一定的电势差,进而形成原电池,这会扰乱电池的内部电场,从而导致不能充入电量。而添加5%的铝粉,充电平台和放电平台的电差最小,这说明极化最小,从而电池取得良好的电化学性能和循环性能。

4 结语

导电剂的种类和微观结构是影响导电性能的基本因素。碳纤维,碳纳米管等线性导电剂在电极材料中可构成良好的网络,较好的提高了动力型锂离子电池的充放电容量和寿命,应用前景广阔。导电剂的混配比例是制备电极的重要指标,不同的品种对不同的活性材料有不同的混配比例,10%的配比是一个很有价值的参考值。表面活性也是导电剂的一个重要性能指标。除此之外,导电剂密度、添加成本、混合工艺等也是需要考虑的实际问题。复合导电剂可较好的发挥各种导电剂组分的优点,形成协同效应,明显改善了动力型锂离子电池的性能,将是今后的重点研究方向。

参考文献

- [1] 周振涛,潘慧铭.含氟聚合物胶黏剂及其电化学特性的研究[J].电源技术,1998,22(2):47.
[2] 刘露,戴永年,姚耀春.导电剂对锂离子电池性能的影响[J].材

- 料导报,2007,(21):267-269
[3] 胡广侠.锂离子电池充放电过程的研究[D].北京:中国科学院研究生院,2002.
[4] Thorat I V, Mathur V, Harb J N. Performance of carbon-fiber-containing LiFePO₄ cathodes for high-power applications [J]. Journal of Power Sources, 2006(162):673-678.
[5] Liu Yunjian, Li Xinhai, Guo Huajun, et al. Effect of carbon nanotube on the electrochemical performance of C-LiFePO₄/graphite battery [J]. Journal of Power Sources, 2008, 184(2):522-526.
[6] Li Xinlu, Kang Feiyu, Bai Xinde, et al. A novel network composite cathode of LiFePO₄/multiwalled carbon nanotubes with high rate capability for lithium ion batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2007(9):663-666.
[7] 彭工厂,瞿美臻,于作龙,等.碳纳米管复合导电剂的应用研究[C]//第二届中国储能与动力电池及其关键材料学术研讨与技术交流会,成都,2007:50-52.
[8] 张庆堂,瞿美臻,于作龙.一种锂离子二次电池正极、负极材料导电剂及其制备方法:中国,1770515A[P].2006-05-10.
[9] 张庆堂,瞿美臻,冯苏宁,等.锂离子电池用复合导电剂浆料制备与性能[C]//第二届中国储能与动力电池及其关键材料学术研讨与技术交流会,成都,2007:29-33.
[10] 王国平,张庆堂,瞿美臻,等.纳米级碳导电剂的种类对LiCoO₂电化学性能的影响[J].应用化学,2006,23(12):1385-1390.
[11] 王国平,周国民,瞿美臻,等.碳纳米管用作锂离子二次电池正极导电剂[C]//中国纳米技术应用研讨会.北京,2004:302-304.
[12] 张庆堂,瞿美臻,于作龙.锂离子电池导电剂研究进展[J].化学通报,2006(69):1-8.
[13] 金明钢,赵新兵,沈奎,等.聚合物锂离子电池正极导电剂最佳含量测定[J].电池工业,2007,12(6):373-375.
[14] 金明钢.阴极导电剂含量对锂离子蓄电池性能的影响[J].电源技术,2005,29(02):78-79.
[15] 姚耀春,戴永年,任海伦,等.锂离子电池中正极添加剂配比的优化研究[J].材料导报,2004,18(2):89-91.
[16] Liu Zhaolin, Lee Jim Y, Lindner H J. Effect of conducting carbon on the electrochemical performance of LiCoO₂ and LiMn₂O₄ cathodes [J]. J Power Source, 2001(97298):361
[17] Shui Xiaoping, Frysz C A, Chung D D L. Solvent cleansing of the surface of carbon filaments and its benefit to the electrochemical behavior[J]. Cathon, 1995, 33(12):1681-1698.
[18] Frysz C A, Shui Xiaoping, Chung D D L. Carbon filaments and carbon black as a conductive additive to the manganese dioxide cathode of a lithium electrolytic cell[J]. Journal of Power Sources, 1996(58):41-54.
[19] Frysz C A, Chung D D L. Improving the electrochemical behavior of carbon black and carbon filaments by oxidation[J]. Carbon, 1997, 35(8):1111-1127.
[20] 刘露.导电剂中添加金属粉末对锂离子电池性能的影响[D].昆明:昆明理工大学,2006:12. ■