

导电剂对锂离子电池性能的影响

刘 露,戴永年,姚耀春

(昆明理工大学材料与冶金工程学院,昆明 650093)

摘要 综述了锂离子电池电极中添加不同的导电剂对电池性能的影响。用碳黑作为导电剂能明显改善电池的性能;采用具有特殊形状的碳丝则有更好的效果;采用电导率高的金属作为导电剂,可以使电池在大电流充放电时保持高容量和高循环效率;导电剂的含量对电池的性能也有明显的影响,过多则活性剂成分少,容量低;太少则导电性差,电池容易产生极化;导电剂的粒度和分散程度对电池的性能也有重要影响。此外,混料前对导电剂进行一些表面处理也能明显改善电池的循环性能。

关键词 锂离子电池 导电剂 循环性能 电导率

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

Effect of Conductive Additives on the Performance of Lithium-ion Batteries

LIU Lu, DAI Yongnian, YAO Yaochun

(Faculty of Materials and Metallurgy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093)

Abstract The effect of different conductive agents on cycle behavior of lithium ion batteries is reviewed. The properties of lithium-ion batteries can be obviously improved by using carbon black as the conductive material, and it will be better if using carbon filament. Large capacity and high cycle efficiency can be kept at high charge rate by adding high electrical conductivity metal. The content of conductive additive also has an influence on the cycle performance. The excessive content of conductive material will lead to low capacity because of small active material, on the contrary, the less content will bring the bad conductivity and polarization. The size and dispersion have a significant effect on the batteries. In addition, some surface modification of conductive materials can improve the cycle performance of lithium ion batteries before commixing.

Key words Li-ion batteries, conductive additives, cycle performance, electrical conductivity

锂离子电池是在锂电池的基础上发展起来的一种新型高能电池,由于其优良的性能,自其商品化以来已广泛应用于移动电话、笔记本电脑、摄像机等便携式电子设备,在这一领域已经逐渐取代了镍-氢、镍镉电池。另一方面,随着节能和环保等问题的日益严峻,以电池为能源的电动交通工具已经广泛地被人们所接受。据2005年统计,全国数百家企业的各种轻型电动车(含电动自行车)的总产量已达到900万辆,出口约200~300万辆,实现工业产值200亿元,2006年产销量达到1500万辆^[1],其发展规模相当迅速。而采用锂离子动力电池作为机车电源就成了备受关注的问题。由于锂离子电池采用的是有机电解液,自身又存在着电导率低等问题,如何使电池在大电流工作的环境下也能保持良好的容量和效率是人们研究的主要方向。

锂离子电池正极材料表面放电过程是:当电池放电时,处于孔中的锂离子从孔壁进入正极活性物质中,使细孔中的 Li^+ 浓度减小。如果电流加大则极化增加,放电困难,伴随着电池放电, Li^+ 嵌入活性物质中,也必然注入电子。电子在粒子内的移动速率比较快,但在粒子间的移动速率较慢^[2]。因为锂离子电池正极材料通常都是半导体材料,其电导率一般都在 $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$,其中 LiCoO_2 为 10^{-2} S/cm , LiNiO_2 的电导率最高为 10^{-1} S/cm , LiMnO_4 的电导率最低为 10^{-5} S/cm ,这样电子在粒

子间的导电性就较差,光靠活性物质本身的导电性是远远不够的^[3]。为了保证电极具有良好的充放电性能,在极片制作时通常加入一定量的导电物质,在活性物质之间、活性物质与集流体之间起到收集微电流的作用,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。

导电剂对电池的性能影响主要包括以下4个方面:导电剂的种类、导电剂的含量、导电剂的粒度及分散程度、表面处理情况。

1 导电剂的种类

不同的导电剂,在特征上也不一样,其对电池的影响也有所不同。最常用的导电剂是乙炔黑。一般认为:由于乙炔黑的晶格化程度低,锂离子在其中嵌入与脱出的吉布斯自由能相差不大;又因为乙炔黑的电导率较大,且电阻放热较小,故其影响电池安全性的程度较小^[4]。

姚耀春等^[5]以自制锰酸锂为活性物质,以乙炔为导电剂,PVDF为粘结剂做成模拟电池并测试其性能,发现当不添加任何导电剂时得到的是一条相当陡峭的放电曲线,放电平台不明显,随着电剂量的逐渐增加,放电平台逐渐明显,而当导电剂的

添加量在8%时,电池效果达到最好。

C. A. Frysz 等^[6]用碳丝作为导电剂, MnO_2 作为活性物质组成锂电池进行研究,得到的是斜坡式的放电曲线,在放电结束阶段电压下降得更平缓,利用这个特性可用于电池荷电状态的预测。他们能认为导电能力的强弱并不是决定容量的主要因素,更重要的影响因素是电解液的吸附量和吸附率的大小。碳丝具有更高的比表面积和电化学导电性,添加它所制成的电极对电解液的吸附能力更强,并且能提高电极的可塑性和成形性。

Xinlu Li 等^[7]用纳米碳管作为导电剂, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 作为活性物质进行研究,发现在导电剂含量同样是5%的情况下,采用纳米碳管的试样要比采用乙炔黑的试样的充放电容量高39 mAh/g,循环效率高3.1%。锂离子的脱嵌与电极的导电性有关,因为在锂离子脱嵌的同时伴随有电子的移动。用四探针法测量得知,纳米碳管的电导率为 $2.97 \times 10^2 \text{ S/cm}$,而乙炔黑的为 2.06 S/cm 。由此可见纳米碳管的加入能增加活性物质的接触面积,减小欧姆阻抗。

Shahua Huang 等^[8]将 AgNO_3 加入到 LiCoO_2 中,经混合加热最后制成 LiCoO_2/Ag 粉末,再加入乙炔黑制成电极,进行电池循环测试发现在采用1C放电的情况下第一次放电容量高达172.3 mAh/g,而与之相比没有经过加Ag的 LiCoO_2 只能达到137.6 mAh/g。在采用10C的放电制度下, LiCoO_2/Ag 材料能达到133.1 mAh/g,经50次循环以后还能维持在126.6 mAh/g,容量仅衰减4.88%,而普通 LiCoO_2 的首次充放电容量为113.1 mAh/g,经50次循环后容量仅为75.8 mAh/g,容量衰减32.98%。通过扫描电镜检测发现,Ag颗粒很好地分散在 LiCoO_2 的表面,由于Ag的电阻很低,加强了反应过程中 Li^+ 的脱嵌,减小了极化现象。

Soonho Ahn 等^[9]用不锈钢纤维作为导电剂对负极材料MCMB(中间相碳微球)进行研究,发现在2C放电时,以不锈钢纤维作为导电剂的电极在放电容量和循环特性上都比不加导电剂或碳黑作为导电剂的电极好很多。

不同导电剂混合使用能给电池带来更好的性能。S. E. Cheon 等^[10]采用30nm粒径的Super P与6 μm 粒径的Lonza-KS6混合使用,在质量比为1:1时得到了电阻低、密度小的电极材料,装成电池作循环测试,其循环特性得到了加强。

2 导电剂的含量

导电剂在电极中的作用是提供电子移动的通道,导电剂含量适当能获得较高的放电容量和较好的循环性能,含量太低则电子导电通道少,不利于大电流充放电;太高则降低了活性物质的相对含量,使电池容量降低。另一方面,导电剂的存在可以影响电解液在电池体系内的分布,由于受锂离子电池的空间限制,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连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。当一端电极中导电剂含量过高时,电解液富集在这一极而使另一极的锂离子传输过程缓慢,极化度较高,在反复循环后易于失效,从而影响电池的整体性能^[5]。

金明钢^[11]以钴酸锂为阴极材料,以添加不同量的导电剂(乙炔)为研究对象,实验得出在1C放电的情况下,含导电剂为6.3%的材料拥有最佳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,含量低材料比含量高的高了约1倍,而电化学阻抗部分相差却不明显;循环后,含导电剂3.1%的电池的电化学阻抗增大到了约2.5倍,相比之下导电剂含量为8.8%的阴极电化学阻抗则只增加了22.5%。最后得出结论,当导电剂的含量达到一个转折点就行,太多只会减少电极密度,使容量下降,而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。

不同的活性物质其特征不同,对导电剂的要求也不一样。Zhaolin Liu 等^[12]利用碳黑作为导电剂分别对 LiCoO_2 和 LiMnO_4 进行了分析,实验中发现 LiMnO_4 对导电剂的要求不是太高,5%含量的导电剂基本就能满足电子传导的需要,而 LiCoO_2 则需要含量超过10%的碳黑。两种材料的碳黑含量为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放电制度下差别就相当明显,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,导电剂含量10%的样品,其氧化还原电流大,峰位差小,增强了循环性能。

3 粒度及分散程度

Soonho Ahn 等^[9]给出了活性材料与导电剂相接触的理论模型图,如图1所示。假设所有物质都为圆形颗粒,得到导电层最小必要体积分数 $v_t = \epsilon(1 - \epsilon_t)P_c$,其中 P_c 为三尺寸渗透临界概率,经计算,其值为0.395,从紧密接触的活性球体的空隙得出导电剂的直径 $d_f \leq 0.1547d$, d 为活性物质直径。并指出虽然颗粒越小,导电性越好,但是相应的团聚程度也越来越明显,而金属纤维则具有导电性好且团聚也不明显的优势。

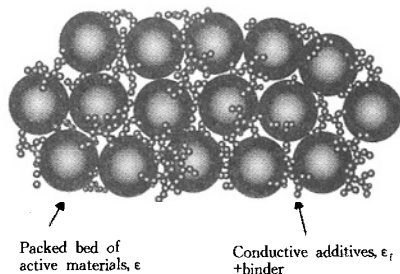


图1 活性材料与导电剂相接触的理论模型

Fig. 1 Schematic of electrode model of the active particles and conductive additives

Jin K. Hong 等^[13]分别将碳黑(Super P和乙炔黑)和石墨作为导电剂,以钴酸锂作为活性物质来研究。其中,SP和乙炔黑为纳米颗粒,石墨平均直径为6 μm ,与 LiCoO_2 粒径相仿。研究发现以石墨作为导电剂的电池循环性能比其它两种都好。通过TEM观察发现,颗粒太小的SP和乙炔黑发生了团聚现象,没有与活性物质很好地接触,而大小与 LiCoO_2 相仿的石墨却很好地分散在活性物质中,与其紧密接触。将SP和石墨以质量比1:1作为导电剂,发现电池的循环性能比单独采用石墨时更好。通过TEM观察发现纳米级的SP嵌入到了石墨与活性物质的空隙中,更加加强了颗粒之间的接触,增大了导电性能,降低了极化程度。

4 导电剂的表面处理

由于制造工艺的原因,碳黑的表面都有一层焦油,这在一定程度上影响了碳黑原有的电特性,对其进行一定的表面处理能明显改善碳黑的氧化还原能力和导电性。

C. A. Frysz 等^[6,14]对碳黑和碳丝分别用丙酮、二氯甲烷和聚丙二醇进行了处理,发现在容量、电极的电解液吸附量、吸附率、电阻和电极密度等方面,经过处理的样品(包括碳黑和碳丝)在各方面都占优势,对其进行循环伏安测试,得到的曲线图更具对称性和稳定性,这也就提高了以其为导电剂的电池的循环稳定性。

C. A. Frysz 等^[15]还对碳黑、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。

5 结语

由于锂离子活性物质的低导电性,在材料中加入适量的导电剂是非常必要的。其中具有高导电能力的金属展现了较大的优势,采用更廉价更具亲和力的金属作为导电剂和采用混合使用不同颗粒形状的导电剂是今后的研究发展方向。粒径小的导电剂,其导电性能好,但在采用小粒径导电剂的同时如何防止其团聚也是必须注意的问题,在使用导电剂之前对其进行一些表面处理也能提高电池的循环特性。

参考文献

- 1 张苏娅. 轻型电动车——越做越大的新兴产业[J]. 经济日报, 2006-5-30
- 2 郭炳昆, 徐徽, 王先友, 等. 锂离子电池[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2002. 54
- 3 周振涛, 潘慧铭. 含氟聚合物胶粘剂及其电化学特性的研究[J]. 电源技术, 1998, 22(2): 47
- 4 胡广侠. 锂离子电池充放电过程的研究[D]. 北京: 中国科学院. 13

- 5 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
- 6 Christine A Frysz, 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]. J Power Sourc, 1996, (58): 41
- 7 Li Xinlu, Kang Feiyu, Shen Wanci. Multiwalled carbon nanotubes as a conducting additive in a $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ cathode for rechargeable lithium batteries[J]. Carbon, 2006, (44): 1298
- 8 Huang Shahua, Wen Zhaoyin, Yang Xuelin, et al. Improvement of the high-rate discharge properties of LiCoO_2 with the Ag additives[J]. J Power Sourc, 2005, (148): 72
- 9 Ahn Soonho, Kim Youngduk, Kim Kyung Joon, et al. Development of high capacity, high rate lithium ion batteries utilizing metal fiber conductive additives[J]. J Power Sourc, 1999, (81-82): 896
- 10 Cheon S E, Kwon C W, Kim D B, et al. Effect of binary conductive agents in LiCoO_2 cathode on performances of lithium ion polymer battery[J]. Electrochim Acta, 2000, (46): 599
- 11 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): 78
- 12 Liu Zhaolin, Lee Jim Y, Lindner H J. Effect of conducting carbon on the electrochemical performance of LiCoO_2 and LiMn_2O_4 cathodes[J]. J Power Sourc, 2001, (97-98): 361
- 13 Hong Jin K, Lee Jong H, Oh Seung M. Effect of carbon additive on electrochemical performance of LiCoO_2 composite cathodes[J]. J Power Sourc, 2002, (111): 90
- 14 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]. Carbon, 1995, 33(12): 1681
- 15 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