

正极添加剂对锂-二硫化铁扣式电池的影响

崔燕, 刘青, 薛建军

(广州市鹏辉电池有限公司, 广东 广州 511483)

摘要: 研究了Cu粉、Zn粉等正极添加剂对锂-二硫化铁扣式电池开路电压、放电电压和放电容量的影响。实验结果表明: 正极加入质量分数为3%的Cu粉添加剂时, 试验电池的开路电压为1.92 V, 常温1 mA放电容量为192 mA·h, 放电电压平台为1.48 V。-20 °C和60 °C下分别能放出设计容量的89%和121%。高温储存后放电电压平台为1.47 V, 放电容量为188 mA·h。研究表明: Cu粉或Zn粉的加入, 改善了正极二硫化铁的导电性, 使锂离子的扩散速率加快, 放电效率提高; 高温储存后, 添加剂的存在使金属锂表面的聚合物膜不会破坏, 电池高温储存性能稳定。

关键词: 添加剂; 锂-二硫化铁电池; 开路电压; 放电电压; 放电容量

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)01-0016-04

Effects of Positive Additives on the Performance of Lithium Iron Disulfide Coin Battery

Cui Yan, Liu Qing, Xue Jianjun

(Great Power Battery Co. Ltd., Guangzhou 511483, China)

Abstract: The effects of Cu and Zn powders additives on the open-circuit voltage, discharge voltage and discharge capacity of lithium iron disulfide coin cells are studied. The experiments show that with 3 wt.% Cu powder as positive additive, the open-circuit voltage is 1.92 V, the capacity discharging at 1mA is 192mA·h and discharge voltage is 1.48 V. 89% and 121% capacity are discharged at -20 °C and 60 °C respectively. After high temperature storage, the discharge voltage is 1.47 V, while the discharge capacity is 188 mA·h. The results indicate that with the addition of Cu and Zn powders, the conductivity of iron disulfide are improved and the diffusive rate of Li⁺ is accelerated, and the discharge rate is increased. After high temperature storage, with the additives the polymer film on the surface of metallic lithium is not broken and the performance of cells are stable.

Keywords: additive; lithium iron disulfide battery; open-circuit voltage; discharge voltage; discharge capacity

0 引言

随着电子技术和IT产业的迅速发展,扣式电池的用途越来越广泛。目前,市场上1.5 V系列的扣式电池主要有2种:一是锌锰扣式电池,这种电池的价格便宜,但电池的容量低,高低温电化学性能较差;二是

银锌扣式电池,该类电池的容量虽较锌锰扣式电池有所提高,但其正极材料为氧化银,而银是一种战略资源,储量有限,因而导致此类电池价格昂贵。而且无论是锌锰扣式电池还是银锌扣式电池,其负极一般要使用微量的汞作为缓蚀剂,而汞对环境会产生严重的

收稿日期: 2010-12-10

基金项目: 广州市科技支撑计划基金资助项目(2008Z1-D261)

作者简介: 崔燕(1980-),女,山西临汾人,广州市鹏辉电池有限公司工程师,硕士,主要研究方向为新型电池及材料,

E-mail: sophia.cui@greatpower.net

污染。锂-二硫化铁(Li-FeS₂)扣式电池则能很好地弥补这2种电池存在的不足。

Li-FeS₂扣式电池是一种高能环保电池,工作电压为1.5 V,可以和锌锰电池和银锌电池很好地互换;由于其采用高容量的正极和负极活性物质^[1-2],同型号Li-FeS₂扣式电池的容量比其它类扣式电池高;相比碱性电池,Li-FeS₂体系有更高的能量密度、更稳定的内阻、更好的环境适应性和安全性^[3-4]。由于二硫化铁为半导体^[5],Li-FeS₂扣式电池的放电性能仍不够完善。为了提高其正极活性物质的导电性,降低开路电压,提高其放电效率,本文对不同种正极添加剂对Li-FeS₂扣式电池电化学性能的影响进行了研究。

1 实验

1.1 正极片的制备

将处理过的二硫化铁粉(工业一级)、石墨(电池级)、聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride,简称PVDF,900)按85:12:3的质量比混匀,然后分别加入质量为总质量的3%的Cu粉(电池级)、Zn粉(电池级),以N-甲基吡咯烷酮(工业一级,牌号99)为溶剂研磨均匀后,在110℃条件下烘干,再以10 MPa的压力压片,即得到正极片。

1.2 电池的制作

将所制得的正极片在150℃条件下真空(真空度为-0.1 MPa)干燥24 h,隔膜采用Celgard 2300(美国产),电解液采用浓度为1 mol/L的高氯酸锂(LiClO₄)/二氧戊环(dioxolane,简称DOL)+乙二醇二甲醚(ethylene glycol dimethyl ether,简称DME。其与DOL的体积比为1:1,电池级,牌号3),负极采用金属锂片(电池级,纯度不小于99.9%),在充满氩气的手套箱内组装FR1154扣式电池,并设计电池的容量为180 mA·h。

1.3 性能测试

将装配好的电池静置24 h后测量其开路电压。

将试验电池分别在-20、25和60℃温度下搁置1 h后,采用新威BTS-5V1mA测试仪(深圳市新威尔电子有限公司)测试电池的放电性能,以1 mA恒流放电至1.0 V。其中,测试环境温度采用GDW408型高低温试验箱控制, $T=(T_0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, T_0 为设定温度。大电流放电测试采用5 mA恒流放电至1.0 V。将试验电池放入高低温试验箱,设置温度为 $(60 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,储存30 d后取出,待电池表面温度降到 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 后,用新威测试仪以1 mA电流恒流放电至1.0 V。除特别说明外,各测试环境温度均为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 正极添加剂对开路电压的影响

实验所得不同种添加剂电池的开路电压见表1。

表1 不同种添加剂电池的开路电压
Table 1 OV of experimental cells with different additives

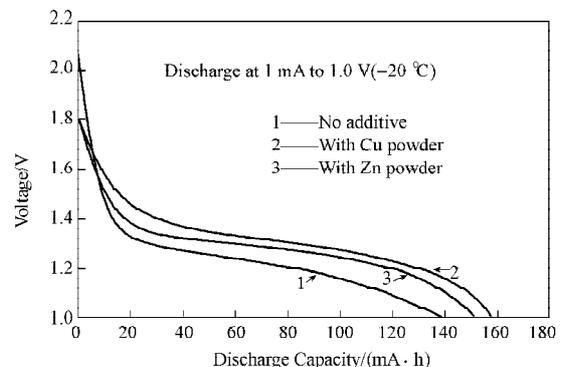
添加剂	开路电压/V				
	1#	2#	3#	4#	5#
未添加	2.01	1.97	2.05	2.03	2.03
Cu粉	1.91	1.93	1.93	1.92	1.91
Zn粉	1.85	1.82	1.83	1.83	1.82

如表1所示,无添加剂、添加Cu粉和添加Zn粉电池的开路电压平均值分别为2.02、1.92和1.83 V。添加添加剂后,开路电压均下降。这是因为FeS₂为弱酸性^[6],添加Cu粉或Zn粉后,电池内部环境的路易斯酸酸性下降,FeS₂的电位愈负^[7],开路电压愈下降。溶液中Zn比Cu具有更强的碱性^[8],所以,添加Zn粉后电池的开路电压更低。

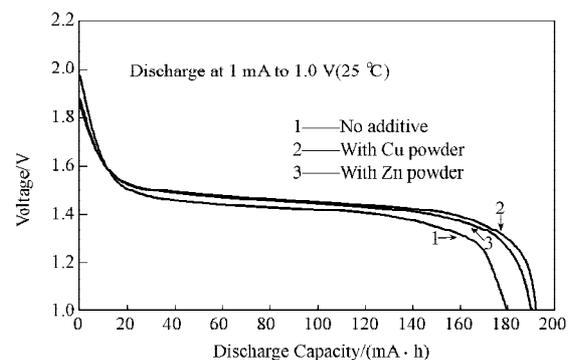
2.2 不同温度下的放电性能

实验所得不同种添加剂电池在不同温度下的放电曲线如图1所示。

从图1可看出,无论含有添加剂与否,随着温度的上升,试验电池的放电容量不断增加,放电电压平台不断提升。



a) -20 °C



b) 25 °C

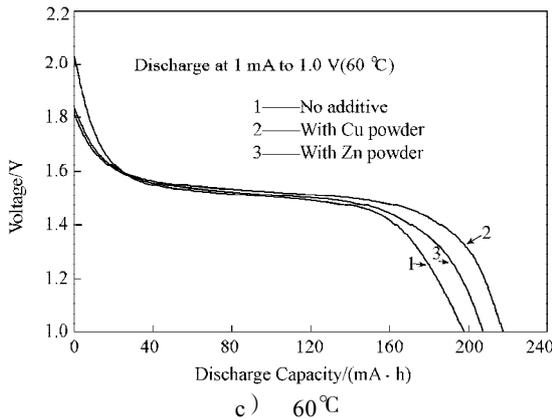
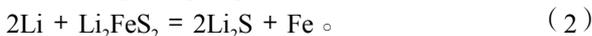


图1 不同种添加剂电池在不同温度下的放电曲线

Fig.1 Discharge curves of experimental cells with different additives at different temperatures

高温下电池反应为^[9]:



由于生成中间产物 Li_2FeS_2 , 材料活化得更完全, 放电电压平台更高, 放电容量更大。在 $37\text{ }^\circ\text{C}$ ^[9]及以下温度时, 电池反应为:



随着温度的降低, 电解液电导率下降, 电池的电压平台降低, 放电容量减少。

在同一温度下, 含添加剂的试验电池的放电电压平台、放电容量均高于无添加剂的试验电池, 这是因为 FeS_2 为半导体, 添加添加剂后, 正极的导电率增加, 活性物质的利用率增大, 放电电压平台和放电容量增加。对比图1中添加Cu粉与添加Zn粉的试验电池的放电曲线, 可看出添加Cu粉的试验电池的放电电压平台、放电容量都高于添加Zn粉的试验电池。这是由于Cu的导电性能优于Zn, 且Zn粉表面易形成不导电的ZnO膜, 因此添加Cu粉的试验电池的放电性能更好。另外, 在 FeS_2 中加入少量的导电剂(Cu粉或Zn粉)后, 不但不会使电池的容量下降, 反而由于导电剂的加入使电池的导电性能提高, 而导电性能的提高会使锂离子的扩散速率加快, 电池的剩余容量得到更多地释放, 因此, 电池的容量增大。

2.3 大电流下的放电性能

不同种添加剂实验电池在大电流下的放电曲线如图2所示。由图2可见, 无添加剂、添加Cu粉和添加Zn粉电池的放电电压平台分别为1.22, 1.37和1.32 V, 放电容量分别为143.2, 168.4和156.3 $\text{mA}\cdot\text{h}$ 。添加了添加剂的试验电池的放电电压平台和放电容量明显好于未添加添加剂的试验电池。这是因为添加Cu粉或Zn粉改善了正极 FeS_2 的导电性, 因而提高了电池的放电效率。

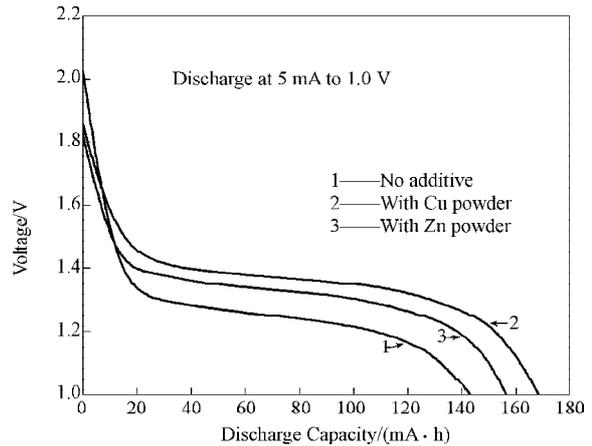


图2 实验电池在大电流下的放电曲线

Fig.2 Discharge curves of experimental cells at large load

2.4 高温储存后的开路电压及放电性能

试验电池在高温($60\text{ }^\circ\text{C}$)条件下储存30 d后的开路电压及放电性能如表2和图3所示。

表2 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下储存30 d后电池的开路电压Table 2 Open voltages of the experimental cells after 30 d storage at $60\text{ }^\circ\text{C}$

添加剂	开路电压 / V				
	1#	2#	3#	4#	5#
未添加	2.01	1.96	2.03	2.00	2.01
Cu粉	1.90	1.91	1.93	1.91	1.92
Zn粉	1.81	1.81	1.82	1.80	1.80

由表2可知, 实验电池在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下储存30 d后, 无添加剂、添加Cu粉和添加Zn粉的电池开路电压平均值分别为2.00, 1.91和1.81 V。与储存前相比, 电池的开路电压变化较小。

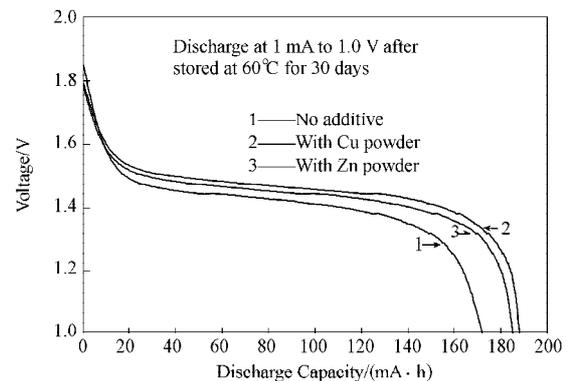


图3 实验电池在高温储存后的放电曲线

Fig.3 Discharge curves of experimental cells after high temperature storage

从图3可以看出, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下储存30 d后, 试验电池的放电电压平台和放电容量都比储存前略有下降, 但没有滞后电压出现。这是因为由金属锂引发二

氧戊环在金属锂表面发生聚合,形成一层导电聚合物膜,该膜的出现使得电池放电电压平台和放电容量降低。由于这层聚合物膜随时间变化保持稳定,没有副反应发生,所以储存后仍没有滞后电压出现。储存后无添加剂、添加Cu粉和添加Zn粉的电池的放电平台分别为1.42, 1.47和1.45 V,放电容量分别为172.3, 188.4和185.1 mA·h,放电容量分别比储存前下降了4.4%, 2.0%和2.6%。这是因为随着温度的升高,氧化电位下降。Cu和Zn的氧化电位都超过2.5 V,因此,添加Cu粉或Zn粉的试验电池高温储存后更加稳定。

3 结论

采用Cu粉或Zn粉作为正极添加剂,可以较有效地降低电池开路电压,减少因电池虚压过高造成对电器的损害,还可以使电池容量有所增加。在正极分别添加了质量分数为3%的Cu粉或Zn粉,常温1 mA放电时的结果表明,添加Cu粉或Zn粉分别使电池的放电电压平台提高了3.5%和3.3%,说明Cu粉或Zn粉的加入使锂离子的扩散速率加快,放电效率提高。添加质量分数为3%的Cu粉时,在-20和60℃条件下,1 mA放电分别能放出设计容量的89%和121%,说明在二硫化铁中加入少量的导电剂,改善了正极二硫化铁的导电性能,减少了残余容量,提高了电池的放电容量。由于Cu粉、Zn粉的加入没有破坏金属锂表面的聚合物膜,因而电池高温储存性能良好。

参考文献:

- [1] Marple J W. Nonaqueous Electrochemical Cell with Improved Energy Density: USA, 2003228518[P]. 2003-12-01.
[2] Guidotti R A, Masset P J. Primary Batteries-Reserve Systems

[M]. Thermally Activated Batteries: Lithium Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 2009: 141-155.

- [3] 彭瑛,刘建华,何献文. AA型Li/FeS₂电池的制备及安全性能[J]. 电池, 2009, 39(4): 94-95.
Peng Ying, Liu Jianhua, He Xianwen. The Preparation and Safety Performance of AA Size Li/FeS₂ Battery[J]. Battery Bimonthly, 2009, 39(4): 94-95.
[4] 何献文,刘建华. AA型Li-FeS₂电池性能的研究[J]. 电源技术, 2005, 29(7): 453-455.
He Xianwen, Liu Jianhua. Study on the Performance of AA-Sized Li-FeS₂ Batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2005, 29(7): 453-455.
[5] 何献文,刘建华,杨建峰. Li/FeS₂电池放电性能的研究[J]. 电池, 2004, 34(4): 276-278.
He Xianwen, Liu Jianhua, Yang Jianfeng. The Study on the Discharge Performance of Li/FeS₂ Battery[J]. Battery Bimonthly, 2004, 34(4): 276-278.
[6] Yang Shao Horn, Osmialowski Steve, Horn Q C. Reinvestigation of Lithium Reaction Mechanisms in FeS₂ Pyrite at Ambient Temperature[J]. J. Electrochem Soc., 2002, 149(12A): 1547-1555.
[7] Montoro L A, Rosolen J M, Shin J H, et al. Investigations of Natural Pyrite in Solvent-Free Polymer Electrolyte, Lithium Metal Batteries[J]. Electrochim Acta, 2004, 49(20): 3419-3427.
[8] Wu Zhuangzhi, Wang Dezhi, Zan Xiuqi, et al. Synthesis of WS₂ Nanosheets by a Novel Mechanical Activation Method [J]. Materials Letters, 2010, 64(7): 856-858.
[9] Zagal José H, Griveau Sophie, Francisco Silva J, et al. Metallophthalocyanine-Based Molecular Materials as Catalysts for Electrochemical Reactions[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2010, 254(23/24): 2755-2791.

(责任编辑:廖友媛)