

提高 Li/MnO_2 扣式电池质量的研究⁽²⁰⁾

余世英, 房艳

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要:探索了提高 MnO_2 电化学活性的方法, 正极材料和电解液的配比和用量, 以及工艺过程中应注意的问题。

关键词:Li 电池; 正极材料; MnO_2

中图分类号:TM 911.12

文献标识码:B

文章编号:1008-858X(1999)04-0068-05

锂电池的研究和开发是当今电池研究领域中最活跃的分支。因为现有的电池体系性能的限制, 不能满足现代科学技术的发展。而锂电池的电压是锌-锰和汞电池的两倍, 能量密度是5-10倍。放电电压变化小, 存放寿命长, 体积小, 重量轻, 污染小, 深受人们欢迎。

扣式锂电池已商品化, 广泛用作小型电子产品的电源, 例如: 电子手表, 计算器, 自动标注日期功能的照相机, 卡片式收音机, 电子记录本和记忆卡, 计算机中的存储器备用电源等, 寿命可达10年。

目前扣式一次锂电池国外已比较完善, 但价格昂贵。我国也有单位少量生产, 但电池质量差, 在国外市场上尚未取得信誉, 市场基本是由日本占领。为了提高电池质量, 我们从正极材料入手, 并对组装工艺进行了大量工作, 组装的扣式电池与日本电池相近。

下面以 CR2050 型扣式电池为例进行说明, 其他型号的电池也只是改变正极成形模具和封口模具尺寸的问题。

1 化学原理

Li/MnO_2 电池用锂为负极, 经过一定处理的 MnO_2 为正极, 以含有高氯酸锂的碳酸丙二醇酯(PC) 和乙二醇二甲醚(DME) 混合有机溶剂为电解液。

负极 $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$

正极 $\text{MnO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{Li}^+)$

总反应 $\text{Li} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_2(\text{Li}^+)$

锰被锂从四价还原成三价, 即 MnO_2 变成 $\text{MnO}_2(\text{Li}^+)$, 这种转变意味着 Li^+ 离子进入到 MnO_2 晶格中。

⁽²⁰⁾ 收稿日期: 1998-11-04, 修回日期: 1999-07-09

2 电池结构

扣式电池由正极壳、正极片、集流网、隔膜、负极片、负极壳、密封圈、电解液组装而成(见图 1)。

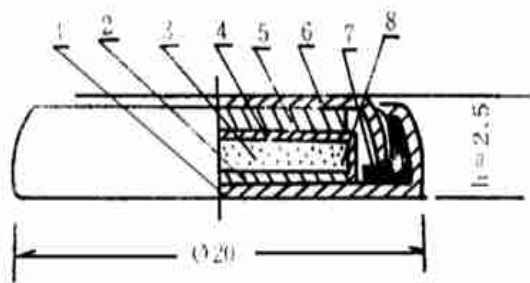


图 1 扣式锂-锰电池结构

Fig. 1 Composition of Li/MnO₂ Button Batteries

1. 正电极
2. 集流网
3. 正极片
4. 隔膜
5. 负极片
6. 负极盖
7. 密封圈
8. 电解液

3 工艺过程

3.1 正极的制备

正极活性材料:电解 MnO₂ 放入加热炉中,在 375℃ 下烧 6—8 小时,充分氧化。趁热倒入稀释 HCl(或 NH₄O₃)中,进行淬火,酸处理。用蒸馏水清洗为中性。

正极配比:80%电解 MnO₂, 13—10%乙炔黑, 3—6%石墨, 4%聚四氟乙烯充分搅拌研磨均匀。

把直径 14mm 的不锈钢集流网清洗干净,放入阴极模具中,称量 500mg 已配好的正极材料,在 394Pa 压力下压成 2mm 厚度片。放入加

热炉中,在 180℃ 下烘烤 6 小时左右,达到充分脱水待用。

3.2 负极

负极为直径为 15.4mm,厚离 0.4mm 的锂片(北京有色金属院提供)。用无水酒精把集流网和负极外壳内清洗干净,用点焊机把网焊在负极壳中心,再用冲压机把负极锂片压在集流网上,使其接触良好。

3.3 电解质

无水 LiClO₄ 溶于碳酸丙二醇酯(PC)和乙二醇二甲醚(DME)的混合溶剂中,浓度为 1mol/L。PC 和 DME 的质量比为 1:1。

用真空干燥箱,AR 级 LiClO₄ · 3H₂O 在 100℃—120℃ 下干燥 6—8 小时,然后在 180℃—200℃ 下干燥 6—8 小时,存放备用。

化学纯的 PC 经真空蒸馏(1.5 × 10²Pa),取 58℃—68℃ 馏分,化学纯的 DME 经分子筛(4A 或 5A)脱水干燥数星期。

电解质溶液配成后,继续用分子筛和 Li 金属反复脱水备用。

3.4 隔膜

用聚丙烯隔膜低冲切成直径为 16mm 的圆片,适当辊压排除气体。注意隔膜边缘不能有未切齐的纤维毛丝,整理好后放在干燥器中备用。

3.5 组装步骤和注意事项

组装操作在相对湿度 5% 以下的空气中进行。使用手套干燥箱,箱中充入干燥空气。电池元件组装前必须严格进行干燥处理。

密封圈放入正极壳,紧密嵌合好。烘干完全脱水的正极片放入正极壳正中。滴入电解液,正极片完全被电解液浸湿。隔膜放入正极片上,完全盖住正极片,并严格保持正中,不能有丝毫偏移。再滴入几滴电解液,使隔膜、正极片吸电解液到饱和。小心地盖上负极外壳,使壳嵌入密封圈中。密封圈使正负外壳绝缘,又使正负外壳紧密扣合,使电池密封。把装配好的电池放入冲压机下,先轻轻预压,达到排除气体,整体再放入成形模具,加压力(约 392Pa)封口。迅速清洗外壳以及封口处的污染物,电池组装完毕。

4 电池性能测定

电池性能测定结果及其与有关产品性能比较见表 1、表 2 和图 2、图 3。

表 1 CR2025 型(Li/MnO₂) 电池 15k Ω恒电阻放电性能*

Table 1 Discharging Performance of CR2025 Li/MnO₂ batteries with a constant risistance of 15k Ω

类 别		开路电压 U/V	初始电流 I/mA	放电时间 t/h	电池比容量(mAh/g)
文献报导		3.50	0.236	450	34.2
自制	1#	3.41	0.226	543	42.2
	2#	3.53	0.235	428	33.4

* 放电终止电压 2.5V

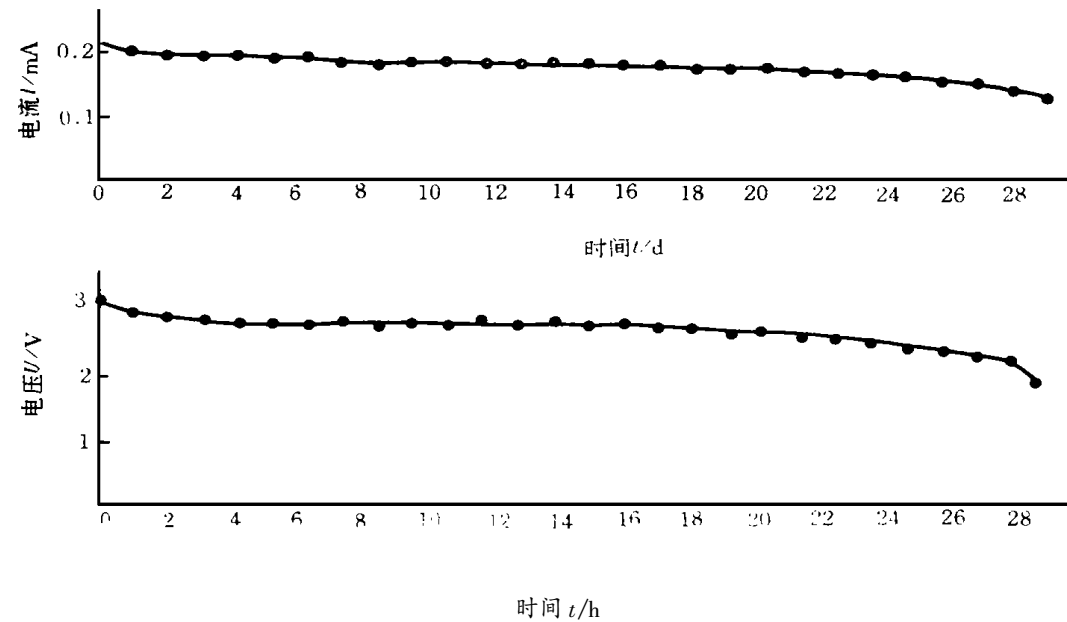


图 2 CR2025 Li/MnO₂ 扣式电池定电阻 15k Ω放电曲线

Fig. 2 Discharge carres of CR2025 Li/MnO₂ button batteries
with a constant risistance of 15k Ω

表 2 扣式 Li/MnO₂ 电池恒电流放电性能比较*

Table 2 Comparisons of discharging performances of Li/MnO₂ batteries at constant currenecs

生产单位	开路电压	电流密度	标定容量	实际容量	正极比容量	正极比能量	电池比容量
	<i>U</i> /V	<i>J</i> /(mA/cm ²)	(mAh)	(mAh)	(mAh/g)	(W/Kg)	(mAh/g)
天津~日本合资	3.40	0.32	120	50	125	237.5	24
上海	2.85	0.32	120	28	70	180	14
常州	3.55	0.16	120	34	210	588	37.2
日本	3.30	0.22	120	104	260	715	41.8
自制	3.30	0.32	120	100~120	250~300	700~800	52

* 放电终止电压 2.0V

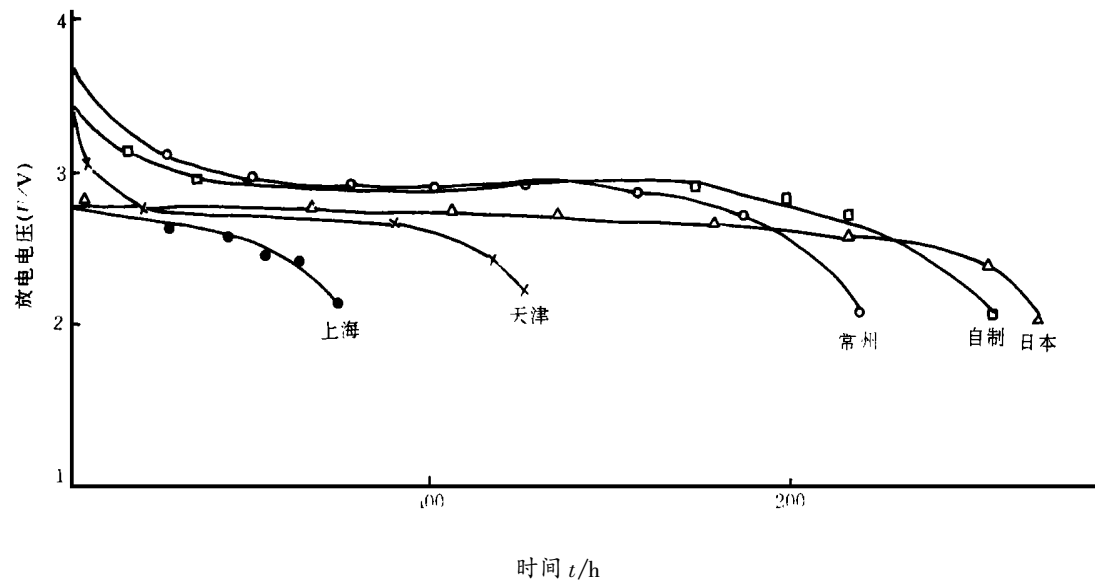


图 3 扣式 Li/MnO₂ 电池恒电流放电曲线

Fig. 3 Discharging curves of Li/MnO₂ button batteries at constant currenecs

图 2 表明了我们组装的 CR2025(Li/MnO₂) 扣式电池以定阻 15k Ω 为负载的放电容量和放电曲线。电压平台在 2.8V, 电流平均值为 0.18mA。

图 3 表示了日本、上海、天津、常州以及我们组装的扣式 Li/MnO₂ 电池的性能和恒电流放电曲线。

5 结论

我们组装的电池与文献报导的电池及日本生产的同类电池性能基本一致。另外部分电池性能达到标定容量, 这说明正极材料的处理已取得成功, 工艺过程也较合理。有些电池性能低于标定容量, 主要是操作过程的随意性和不稳定性造成的, 可通过完全自动化和加强操作的熟练程度来克服。

Study for Improving the Quality of Li/MnO₂ Button Batteries

YU Shiying, FANG Yan

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008*)

Abstract

The methods for improving the electrochemical activity of MnO₂ were studied. The mixing ratio and quantity of positive pole materials and electrolyte were investigated. And discussions were made for noticeable problems in the process engineering in the paper.

Keywords: Li battery, Positive pole material MnO₂.