

锂离子纽扣电池的组装及性能测试实验设计

盛英卓^{1,2}, 苏庆², 张振兴²

(兰州大学 1 物理国家级实验教学示范中心; 2 物理科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 化学电源是新能源技术中的重要领域, 而锂离子电池是当今国际公认的理想化学能源, 具有体积小、容量大、电压高等优点, 被广泛用于移动电话、手提电脑等电子产品, 日益重要的电动汽车的动力电池将给锂离子电池带来巨大的发展空间。本实验中, 学生通过对锂离子纽扣电池的组装及电池充放电性能的测量, 可以全面理解和掌握锂离子电池的原理与制备工艺。通过本实验的开展, 提高学生综合运用所学的专业基础知识的能力, 通过完整的实验工艺提高学生的科研动手能力, 激发学生科技创新和将来从事新能源材料领域研究和工作的兴趣。

关键词: 锂离子电池; 实验设计; 实验教学

“双一流”建设是提高我国高等教育质量的一项重要举措, 在此大背景下, 高校的实践教学作为把理论知识转变为实际能力的重要环节, 应更侧重于培养学生的实践能力和创新精神^[1~4]。尤其对于面向本科高年级的专业实验, 其教学内容更需随着行业的更新和发展及时做出调整, 设计一些设计型、创新型实验, 以满足新时代对人才的要求和科技发展的需要^[5~8]。

半导体物理实验主要面向大四物理学专业电子器件与工程方向的学生开设, 近年来课题组按照重视基础、突出综合、强调创新、提升能力的要求, 将新能源、新兴电子器件等领域的技术方法设计成实验内容用于教学, 增加学生对所学领域知识和技术的了解。本文介绍此类实验的中一个——锂离子纽扣电池的组装及性能测试。

化学电源是新能源技术中的重要领域, 而锂离子电池是当今国际公认的理想化学能源, 具有比能量高、应用温度范围宽、自放电率低、循环寿命长、环境友好等优势^[9~11]。自1991年开发成功以来, 迅速产业化, 被广泛用于移动电话、手提电脑等电子产品, 日益重要的电动汽车的动力电池将给锂离子电池带来巨大的发展空间^[12,13]。

为使学生能够在实验过程中最大化的了解锂离子电池的结构和充放电原理, 课题组将本实验内容设计为纽扣电池的封装和电池充放电性能的测量两部分。并使用半导体物理实验的另一个实验“水热法制备电池的正极材料”制得电极正极材料磷酸铁锂, 学生通过该实验先行制得电极材料后, 再来进

行本实验的操作, 这种连续性的实验对提升学生的学习兴趣有极大地作用。本实验过程中, 学生将会接触并学习使用分析天平、手套箱、动力电池测试系统等科研仪器设备, 使学生的动手能力、科研创新能力和团队合作意识都得到锻炼和增强。

1 锂离子电池简介

1.1 锂离子电池的工作原理

锂离子电池因其充放电过程似一把摇椅, 又称为摇椅电池。和所有化学电池一样, 锂离子电池也由正极、负极和电解质三个部分组成。正负极都是嵌层式化合物, 反应的实质为一个 Li^+ 浓差电池。充电时, Li^+ 从正极化合物中脱出并嵌入负极晶格, 正极处于贫锂态; 放电时, Li^+ 从负极脱出并嵌入正极, 正极为富锂态。锂离子电池的工作电压与构成电极的嵌层式化合物的化学性质、 Li^+ 的浓度有关^[14]。

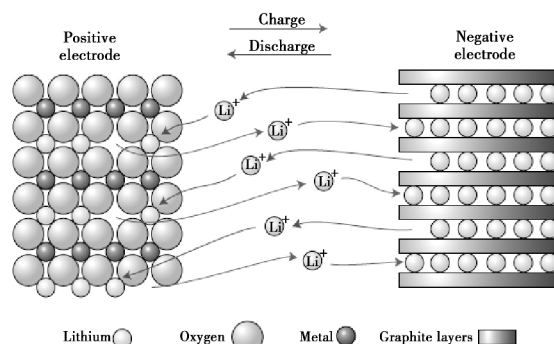


图1 锂离子电池的工作原理图^[15]

1.2 锂离子纽扣电池的结构

根据用途的不同, 锂离子电池具有各种形状和结构。本实验以锂离子纽扣电池为例介绍锂离子电池的具体结构(图2), 包括: ①电池正极和负极壳(本实验中使用2025)。②正极—活性物质(LiFe-

● 第一作者: 盛英卓(1984—), 女, 博士, 实验师, 主要研究方向为本科半导体物理实验教学及实验室管理。

● 收稿日期: 2018-05-08

PO₄)。③隔膜——一种特殊的聚乙烯或聚丙烯复合膜。④负极——活性物质为碳(实验中用锂片代替)。⑤电解质溶液 1mol/L LiPF₆ + EC/DMC (体积比 1:1)。此外,为了使得电池各部件的接触紧密,实验还使用了适当的弹片、垫片等。

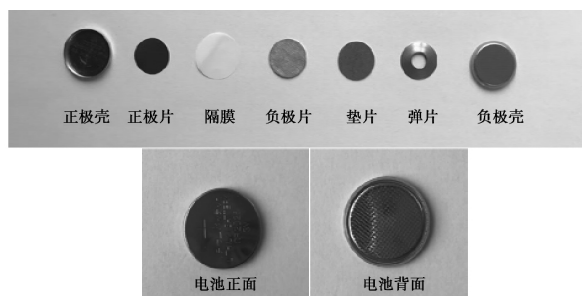


图2 锂离子纽扣电池的结构

2 实验

2.1 实验目的

- (1) 掌握锂离子纽扣电池的结构及其充放电原理。
- (2) 掌握锂离子纽扣电池的封装工艺。
- (3) 掌握锂离子纽扣电池的充放电过程及测试方法。
- (4) 探讨改善电池性能的方法,激发学生创新意识。

2.2 实验内容

2.2.1 正极片的制备

(1) 称取电极样品。按质量比 75:15:10 称取正极活性材料 LiFePO₄、导电碳黑和粘结剂 PVDF

(聚偏氟乙烯)。

(2) 磁力搅拌制浆。将 LiFePO₄ 粉末与上述添加剂一起按计算量放入烧杯中,加入适量的 NMP (N-甲基吡咯烷酮) 使浆液稀稠度适中,采用磁力搅拌机以适当的转速搅拌 2 小时,制成具有一定粘度且适合于涂膜的浆液。

(3) 涂布。将浆液均匀地涂覆在适当大小的铝箔上,膜面尽量平整,纹理尽量一致。

(4) 干燥电极片。将涂布后的电极片在 60℃ 下干燥 4h, 再在 120℃ 下烘烤 12h。

(5) 切片。将干燥后的电极片用切片机裁剪成圆形。

(6) 压片。将切好的电极片在压片机上压片成型 (~10MPa)。

(7) 隔膜裁剪。用切片机将隔膜裁剪成圆形 (不要用手直接拿取)。

(8) 称重。称重电极片,并计算所涂正极活性物 (LiFePO₄) 质量。

(9) 烘干备用。将称重后的电极片烘干。将要送入手套箱中的所有材料准备好放在盘中,如电池壳、隔膜、电极片、滴管、镊子、卫生纸等,100℃ 干燥 2h。然后准备送入手套箱中组装电池。

2.2.2 在惰性气体保护的手套箱中组装锂离子纽扣电池

锂离子纽扣电池的组装需在惰性气体保护的手套箱中具体如图 3 所示。

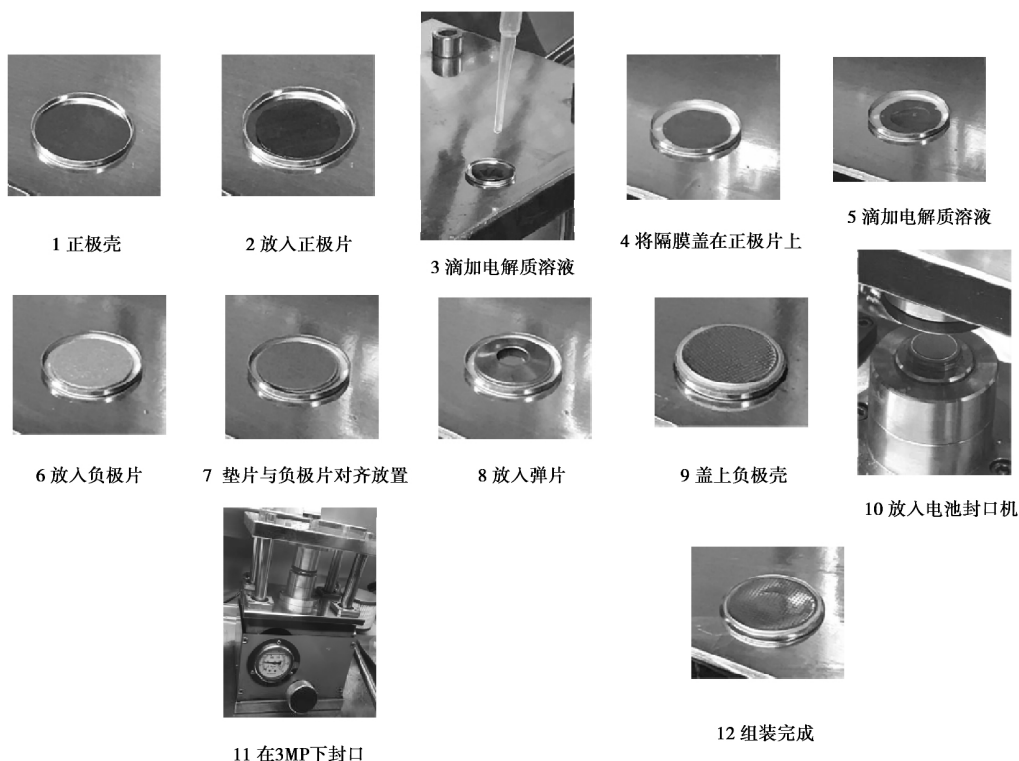


图3 锂离子纽扣电池的组装过程

(1) 将烘干后的正极电极片、电池壳、隔膜等送入手套箱中(本实验所使用的手套箱型号为MB-Labstar(1200/780))。

(2) 以2.2.1中自制的电极片为正极,相应大小的锂圆片为负极,Celgard2400为隔膜,1mol/L $\text{LiPF}_6 + \text{EC/DMC}$ (体积比为1:1)为电解液。按顺序将正极片、电解液、隔膜、电解液、负极片、垫片(0.8mm)、弹片依次放入电池正极壳中,盖上电池负极壳。

(3) 用电池封口机将电池加压~3MPa密封。

(4) 擦干电池外壳残余的电解液。放置2小时以上,待测。

2.2.3 利用电池充放电测试仪检测自组装的锂离子纽扣电池的性能

(1) 将密封好的电池连接到电池测试系统上(本实验使用设备为BTS-4000动力电池检测系统),按照操作说明在2.5~4.2V范围内进行3次0.1C倍率的充放电循环,以激活电池。

(2) 测试电池在2C、3C和4C下的充放电性能(2.5~4.2V)。设置充放电程序,输入活性物质质量(LiFePO_4)、充放电电压和电流等参数。程序设置为:2C恒流充电至4.2V,搁置1分钟,2C恒流放电至2.5V,搁置1分钟;再以同样的方式在3C和4C的倍率下恒流充电;接着在2C下恒流充电和放电,最后结束。测试过程中观察充放电比容量的变化,完成后导出数据。

(3) 利用实验所得的数据,根据正极材料中 LiFePO_4 的质量约为3mg,电池的额定比容量为170mAh/g(理论比容量),做出不同倍率下充放电的电压(V)与比容量(mAh/g)曲线,列表比较不同充放电倍率下电池的容量、充放电时间、充放电衰减率、库伦效率等并进行分析。

3 实验结果与讨论

锂离子电池充放电过程电压—比容量曲线图如

表1 锂离子电池充放电性能数据表

	充电	放电	充电	放电	充电	放电	充电	放电
电流 mA	1	1	2	2	3	3	1	1
电流密度 A/g	0.33	0.33	0.67	0.67	1	1	0.33	0.33
充放电倍率	2C	2C	3C	3C	4C	4C	2C	2C
充放电时间 s	1467	1446	422	421	182	183	1431	1412
充放电容量 mAh	0.4077	0.4019	0.2345	0.2342	0.1522	0.1526	0.3977	0.3922
充放电比容量 mAh/g	135.9	134	78.17	78.06	50.73	50.87	132.6	130.7
充放电容量衰减率 (%)	100%	100%	57.52%	58.27%	37.33%	37.97%	97.55%	97.59%
充放电库伦效率%	98.58%		99.87%		100.26%		98.62%	

图4所示,从图中可以看到电池在2~4C的充放电性能。随着倍率的增加,电池的容量在减小,这是由于在大倍率充放电时,充放电电流较大,充放电时间越短,正极活性物质 LiFePO_4 中的锂离子不能充分的嵌入/脱嵌,导致电池的容量降低。当使用大倍率充放电之后,再次使用低倍率2C对电池进行充放电,所得曲线与首次使用2C进行充放电时曲线基本重合,说明该组装的纽扣电池性能良好。

正极材料中 LiFePO_4 的质量约为3mg,以其理论比容量为电池的额定比容量,实验中2C、3C、4C对应的充放电的电流分别为1、2、3mA,电流密度为0.33、0.67、1.00A/g。充放电时间随着充放电倍率的提高而减小,说明增大充放电电流能够节省时间,但是与2C相比较,3C和4C倍率下的充(放)电衰减率分别为57,52%(58.27%)和37.33%(37.97%),说明大倍率下电池的充放电并不充分。在锂离子电池充放电时,为了获得较高的容量,应该选择较小的电流。比较前后两次2C的测试可以发现,经过几次充放电后,电池的容量有少量的衰减。电池的充放电库伦效率都接近100%,这表明锂离子在正极材料中具有良好的可逆嵌入/脱嵌行为。

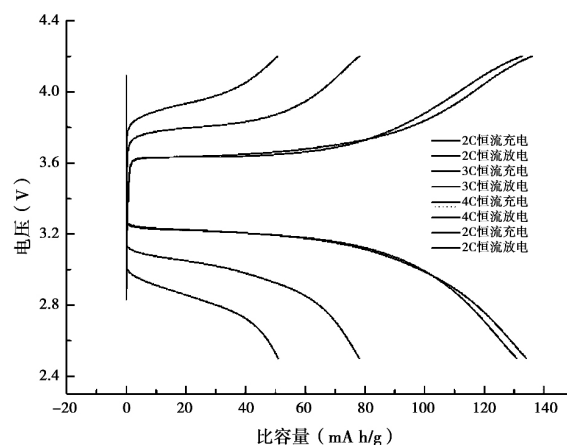


图4 锂离子电池充放电过程电压—比容量曲线图

4 结 语

该实验设计已经开设两年, 开设过程中根据老师和学生的反馈不断调整细节, 现实验内容, 实验方案基本完善。学生在实验过程中表现出强烈的兴趣, 愿意主动探索仪器的应用以及和老师进行相关问题的交流讨论。本实验的开展可以使学生全面理解和掌握锂离子电池的原理与制备工艺, 提高学生综合运用所学的专业基础知识的能力, 激发学生科技创新和将来从事新能源材料领域研究和工作的兴趣。

●参考文献:

- [1] 周光礼. “双一流”建设中的学术突破——论大学学科, 专业, 课程一体化建设 [J]. 教育研究, 2016, 37 (5): 72-76.
- [2] 厉旭云, 梅汝焕, 叶治国, 等. 高校实验教学研究的发展及趋势 [J]. 实验室研究与探索, 2014, 33 (3): 131-135.
- [3] 张海峰. “双一流”背景下的一流实验室建设研究 [J]. 实验技术与管理, 2017, 34 (12): 5.
- [4] 洪大用. 在“双一流”建设中大力加强本科人才培养 [J]. 中国大学教学, 2016, 4: 003.
- [5] 宋永臣, 杨明军, 刘卫国, 等. 本科生专业实验教学研究探讨 [J]. 实验室研究与探索, 2014, 33 (2): 161-165.
- [6] 潘太军, 贺云翔, 汪 涛, 等. 建立开放式专业实验室 培养学生创新实践能力 [J]. 实验室研究与探索, 2015, 34 (5): 238-241.
- [7] 张翠红, 吴跃焕, 李松栋. 加强化工类本科专业实验教学 培养应用型人才 [J]. 实验室科学, 2017, 20 (1): 224-226.
- [8] 张兴元, 严 薇, 黄佳木, 等. 发挥专业实验室的支撑作用 培养材料本科创新人才 [J]. 实验技术与管理, 2013, 30 (6): 178-180.
- [9] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries [J]. nature, 2008, 451 (7179): 652.
- [10] Zhou S, Yang X, Lin Y, et al. A nanonet-enabled Li ion battery cathode material with high power rate, high capacity, and long cycle lifetime [J]. ACS nano, 2011, 6 (1): 919-924.
- [11] Van Noorden R. A better battery [J]. Nature, 2014, 507 (7490): 26.
- [12] Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135 (4): 1167-1176.
- [13] Song M K, Cairns E J, Zhang Y. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: old challenges and new opportunities [J]. Nanoscale, 2013, 5 (6): 2186-2204.
- [14] 王恒国, 段 潜, 李艳辉, 等. 锂离子电池与无机纳米电极材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [15] Alper J. The battery: not yet a terminal case [J]. Science, 2002, 296 (5571): 1224-1226.