

《能源材料》教学实验

锂电池实验指导书



课程老师：沈水云 祖丽皮亚·沙地克

实验指导老师：殷洁炜

上海交通大学机械与动力工程学院

基础实验与创新实践教学中心

2022年10月

(一) 固相法制备碳包覆磷酸铁锂 LiFePO_4/C 正极材料实验

一、实验目的

- 1、掌握固相法制备 LiFePO_4/C 材料的原理；
- 2、按照给定实验条件制备出 LiFePO_4/C 正极材料；
- 3、分析前驱体颗粒尺寸和均匀性对产物性能的影响。

二、实验原理

高温固相法合成无机材料是工业和实验室常用的方法，是指将固体原料混合，并在高温下通过扩散进行反应获得所需材料的方法。固相法是目前制备磷酸铁锂正极材料最为成熟的方法之一，具有操作及工艺路线设计简单，工艺参数易于控制，易于实现工业化大规模生产等优点。其原料一般为：铁盐（如草酸亚铁或磷酸亚铁）、磷酸盐（磷酸二氢铵或磷酸氢二铵等）和锂盐（碳酸锂或氢氧化锂等），将原料按化学计量比研磨混合均匀并在惰性气体保护管式炉中焙烧 10 小时以上，即可得到橄榄石型磷酸铁锂正极材料。合成过程中前驱体种类、颗粒尺寸、反应温度和时间、反应气氛均影响反应动力学，从而影响产物的纯度和结晶度。因此，为了得到性能优异的正极材料需要选取合适的前驱体和合成方法。

本实验采用 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和葡萄糖为合成原料制备碳包覆的 LiFePO_4/C 正极材料，合成过程中前驱体引入的 C、H 等杂质元素以气体形式排出，以高纯氮为保护气体避免合成过程中 Fe^{2+} 的氧化，其反应原理如下：

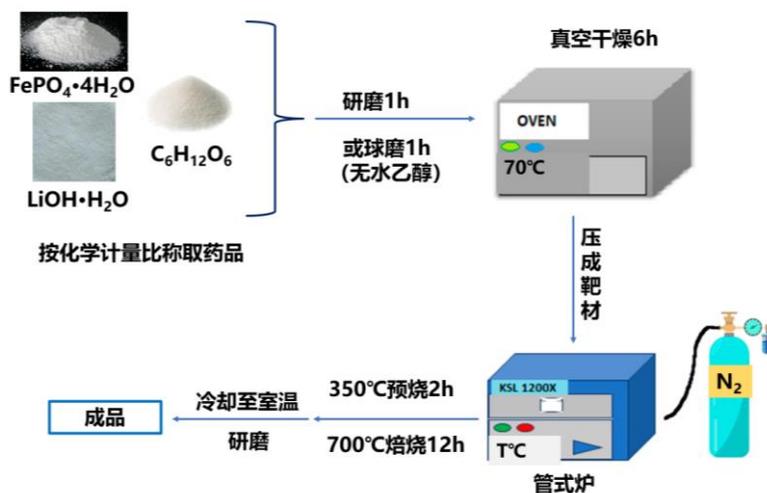
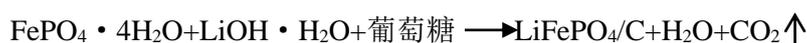


图 1 反应流程示意图

三、材料及设备仪器

1. 化学试剂:

LiOH · H₂O、FePO₄ · 4H₂O、葡萄糖、无水乙醇、蒸馏水。

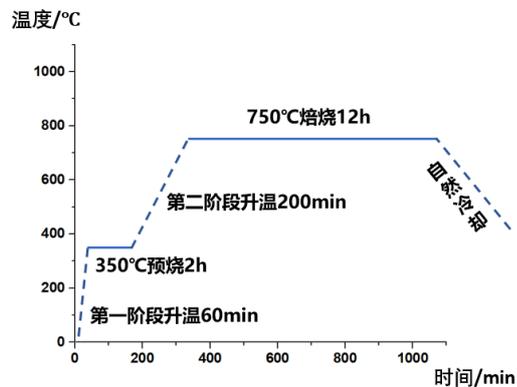
2. 仪器设备及材料:

研钵、瓷舟、管式炉、手动压力机、干压磨具、量筒，滴管，真空烘箱，表面皿、电子天平。

四、实验步骤

- 1、用电子天平分别称取（10 mmol）0.4196 克 LiOH · H₂O、（10 mmol）2.2284 克 FePO₄ · 4H₂O、和 1 克葡萄糖放入研钵中研磨 1h，得到混合均匀的粉末前驱体。随后将前驱体装入干压磨具，用手动压力机在 3 Mpa 压力下压制 20 秒，脱磨得到厚度约为 50mm 的前驱体靶材 A。
- 2、另一组对比实验中将前驱体粉末装入球磨罐，加入 40 毫升无水乙醇作为分散剂，用行星球磨机球磨 1h，转速为 300 转/min，将得到的浆料转入表面皿放进真空烘箱 70℃烘干约 6h。将烘干的前驱体研磨 20 分钟装入干压磨具，用手动压力机在 3 Mpa 压力下压制 20 秒，脱磨得到厚度约为 50mm 的前驱体靶材 B。
- 3、将 1、2 得到的前驱体靶材 A 和 B 分别置在瓷舟放进管式炉管子正中间，管子两端用法兰密封保证通流畅并且不漏气。打开 N₂ 流量阀观察流量计数值和管子尾端洗瓶中的气泡，调整气体流量。管式炉参数设置如下：

参数	设定值	备注
C01	室温 (°C)	第一阶段初始温度
T01	65 (min)	第一阶段升温时间
C02	350 (°C)	第二阶段初始温度
T02	120 (min)	第二阶段预烧时间
C03	350 (°C)	第三阶段初始温度
T03	200 (min)	第三阶段升温时间
C04	750 (°C)	第四阶段初始温度
T04	720 (min)	第四阶段焙烧时间
C05	750 (°C)	第五阶段初始温度
T05	-121	结束运行 (降温)



- 4、焙烧完成后待炉温降到室温，取出样品，经研磨获得所需 LiFePO₄/C 正极材料粉末，置于氩气手套箱备用。

五、思考题

- 1.是否可以用其他碳源来代替葡萄糖？
- 2.焙烧第一阶段 350°C 预烧 2h 的目的是什么？

附录：

(1) 真空烘箱设置方法：按最左边键开始设置温度，按←键调节位数，按↑↓键调节温度。

(2) 管式炉程序设置方法：

首先按左边第二个键，此时示数应为 T01-室温或 0，按最左边键后开始设置升温时间 C01 即控制升温速率，按←键调节位数，按↑↓键调节大小，设置为 60min 即升温速率为 5°C/min 后，按最左边键后设置目标温度 T02，设置步骤同上，设置为 350°C 后，按最左边键后设置煅烧时间 C02 为 120min，再设置目标温度为 350°C，第一阶段煅烧设置完成。继续按最左边的按键，设置升温时间为 200min，即升温速率为 2°C/min，按左二键设置目标温度为 750°C，此为煅烧温度。按左一键设置煅烧时间为 720min，即煅烧 12h，再按左一键设置目标温度 750°C，此时煅烧步骤设置结束。按最左边键后设置结束命令，数值设为-121，左边两个键同时按下即为退出设置。程序设置完毕后，长按“run”键，按下绿色按钮“start”后管式炉开始工作。

(二) LiFePO_4 正极材料充放电性能测试实验

一、实验目的

1. 了解锂电池的基本构造及工作原理；
2. 掌握锂电池组装和恒电流充放电测试的基本步骤；
3. 分析充放电倍率（不同电流）对电池性能的影响。

二、实验原理

为了研究 LiFePO_4/C 正极材料锂电池中的电化学性能，需要组装锂电池进行恒电流充放电测试。先将粉末正极材料与导电剂和粘结剂混合均匀并涂敷在铝箔集流体上制备正极电极片，再组装成 $\text{Li}/\text{电解液}/\text{LiFePO}_4$ 全电池测试不同充放电速率下的充放电性能和库伦效率从而评估正极材料的电化学活性。

1. 锂电池的基本构造和工作原理

锂电池的基本构造如图 2 所示，其电芯由正极、负极、集流体、电解液、隔膜组成。锂离子电池的充放电过程，就是锂离子的嵌入和脱嵌过程，同时伴随着与锂离子等当量电子的嵌入和脱嵌。在充放电过程中，锂离子在正、负极之间往返嵌入/脱嵌被形象地称为“摇椅电池”。当对电池进行充电时，电池的正极上有锂离子生成，锂离子在电解液中扩散通过聚合物隔膜到负极。而作为负极的碳呈层状结构，它有很多微孔，达到负极的锂离子就嵌入到碳层的微孔中，嵌入的锂离子越多，充电容量越高。同样，当对电池进行放电时，嵌在负极碳层中的锂离子脱出，扩散并嵌入到正极。

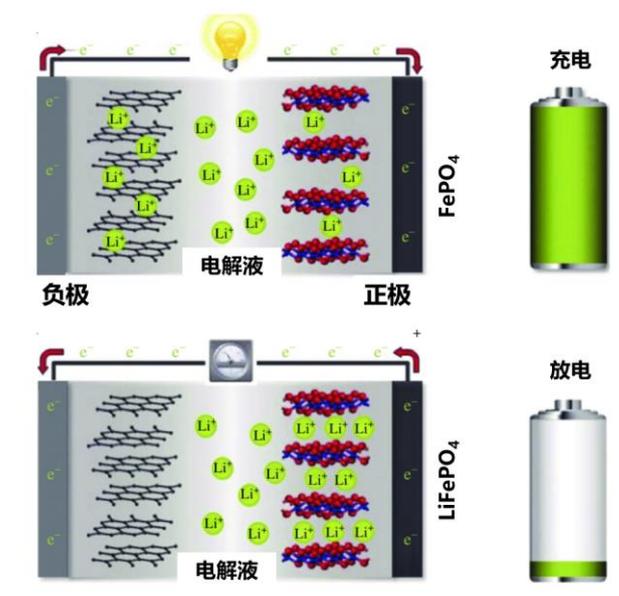
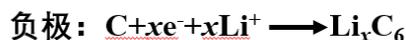
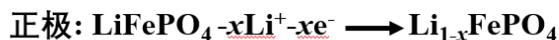


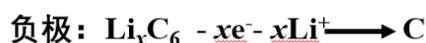
图 2 锂离子电池基本构造示意图

以磷酸铁锂正极为例，锂离子电池在充放电过程中正负极的电化学反应机理如下：

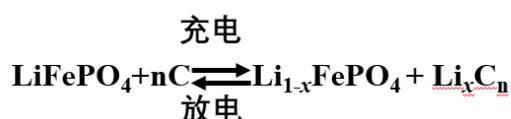
充电：



放电：



总电化学反应：



2. 纽扣锂电池结构设计和原理

纽扣电池由正极、负极、隔膜、电解液、垫片、弹片和正负极壳构成，如图3所示。由于电池正负极材料和电解液在空气中不稳定，锂电池组装在氩气手套箱内进行。按照从下到上的叠放顺序组装电池并注入电解液：正极壳>正极片+适量电解液>隔膜+适量电解液>负极片>垫片>弹片>负极壳。（注：全程使用绝缘镊子）紧接着在封装机上封装纽扣电池并从手套箱取出待测。

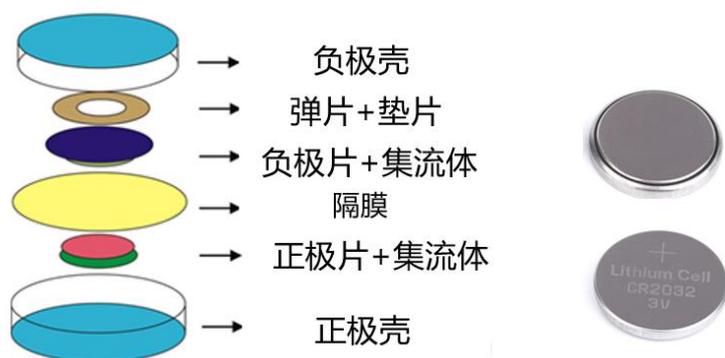


图3 纽扣电池构造示意图和封装后的实物图

3. 恒电流充放电测试

恒电流充放电法（又称计时电势法）是研究材料电化学性能中非常重要的方法之一。基本工作原理是：在恒流条件下对被测电极进行充放电操作，记录其电位随时间的变化规律，

进而研究电极的充放电性能，计算其实际的比容量。在恒流条件下的充放电实验过程中，控制电流的电化学响应信号，当施加电流的控制信号，电位为测量的响应信号，主要研究电位随时间的函数变化的规律。

活性材料的载量以及极片尺寸对设置电流的影响，恒电流充电中常根据电流密度 mA/g 或 mA/cm² 和电极片活性物质载量 mg 或电极片尺寸 cm² 计算电流。而电流密度是根据活性材料理论比容量 Q 计算得到，即： $I=Q/t$ ，其中 Q 为活性材料理论比容量 (mAh/g)，t 为电池充电/放电时间(h)。材料的理论比容量是指所有锂离子参与电化学反应时单位质量或体积可释放的电量(mAh/g)，计算公式如下：

$$Q = n \frac{26800}{M}$$

其中：n 是电子转移数（或穿梭锂离子摩尔数）

M 是活性物质摩尔质量

充放电快慢常用倍率来表示，即充放电倍率(C)=充放电电流(mA)/额定容量(mAh)，如额定容量为 200 mAh 的电池以 20 mA 的电流充放电，则充放电倍率为 0.1 C，也就是充电时间为 10h。

三、材料及设备仪器

1. 化学试剂：

乙炔黑、PVDF 粘结剂、N-甲基吡咯烷酮、石墨、锂离子电池商用电解液。

2. 仪器设备及材料：

氩气手套箱、纽扣式电池壳（包括垫片和弹片）、隔膜、锂片、研钵、铝箔、四面制膜器、玻璃板、滴管、移液枪、真空烘箱、电子天平、切片机、纽扣电池封装机、恒温箱、电化学工作站、万用表、透明胶带、玻璃棒等。

四、实验步骤

1、电极片制备：

(1) 用电子天平分别称取 180mg LiFePO₄/C 活性材料粉末和 10 mg 乙炔黑放入研钵中研磨均匀制备粉末 A 取出备用；称取 10mg PVDF 粘结剂放入研钵，用滴管滴入 8 滴 N-甲基吡咯烷酮用研磨棒混合均匀至粘结剂完全溶解，随后将粉末 A 加入在 PVDF 浆液中并滴入 10 滴 NMP 继续研磨 10min 至制成浆料。

(2) 用胶带将 10*10cm² 大小的铝箔集流体固定在玻璃板上并将浆料倒在铝箔上，用四

面制膜器均匀涂覆之后置入真空烘箱 70℃干燥 12h 制成正极片。用切片机将正极片切成直径为 1.2 cm 的圆片制成正极电极片。

根据圆片总质量和空白铝箔质量计算正极片活性物质载量, 即: $M_{\text{活性}} = (M_{\text{总}} - M_{\text{Al}}) * 0.9$ 。

2、电池组装及测试:

(1) 将正极极片和真空干燥的电池壳转移到氩气手套箱中组装纽扣电池, 具体步骤请参考第二部分。其中 LiFePO_4/C 为正极, 金属锂为负极, $\text{LiPF}_6\text{-EC-DMC}$ 溶液为电解液, PE 膜为隔膜, 每个纽扣电池电解液用量为 70 μL 。电池组装并封装后取出手套箱, 清理电池壳表面溢出的电解液溶液之后用万用表测试电池开路电压确认电池是否短路, 接近 2.7V 被视为组装成功。

(2) 将电池置入恒温箱用电池夹夹住与电化学工作站接通 (注意区分电池正负极并记录通道编号), 根据正极活性物质载量、 LiFePO_4 理论比容量及指定充放电时间计算设置电流, 此实验中首次充放电倍率为 C/10, 2-5 圈充放电倍率为 C/3, 6-8 圈充放电倍率为 C/1, 8-10 圈充放电倍率为 C/10。根据测试不同倍率下电池的充放电容量保持率可以评估活性物质的充放电性能和循环稳定性。

(3) 打开桌面“BTS7”软件, 在电池接通的通道点击右键选择启动, 弹出的参数设置框中分别设置: 第一步静止 240min; 第二步恒流充电截止电压 4.2V 并输入电流值; 第三步放电恒流放电截止电压 3.0V 并输入电流值; 第四步循环次数为 1 次之后跳至第五步; 根据不同的倍率和循环次数重复 2-4 步 (需要修改电流和循环次数) 并保存数据至指定文件夹。

(4) 数据处理: 用 BTSDA 软件导出电池充放电电压和比容量数据, 用 MATLAB 或 Origin 软件以比容量作为 X 轴、电压作为 Y 轴绘制比容量-电压曲线, 并用不同颜色区分不同倍率曲线。

五、实验结果及数据分析

1. 实验测得比容量-电压曲线图如下:

2. 解析充放电倍率对电池容量的影响的原因:

六、思考题

1. 电池开路电压小于 2.7V 或接近 0V 的原因是什么？
2. 使用手套箱时对小过渡舱抽取真空的原因是什么？
3. 用电池夹夹电池时正负极接反会出现什么情况？

附录：



氩气手套箱使用方法及注意事项：

- (1) 手套箱操作箱内水和氧气含量小于 0.1 ppm；
- (2) 电极极片和电池壳转移手套箱之前需要充分干燥避免带入水分和氧气；
- (3) 小型物品用小过渡舱转移，具体步骤：先确认过渡舱与操作箱接通的舱门已关紧；打开外舱门将物品放进过渡舱并确保舱门关紧；抽取真空至 0.1MPa 停留 2-3min 并充入氩气（此步骤至少重复三次），确保过渡舱内已全部充入氩气；
- (4) 将手套箱操作箱压力调至-1 至 1MPa，打开内舱门取出极片和电池壳并关闭内舱门；
- (5) 手套箱内避免使用刀片和剪刀等尖锐工具，在手套箱内操作时需套上合适大小的乳胶手套。保证电解液随用随盖，用完放回原位；
- (6) 组装完电池之后必须将镊子、瓶子和隔膜等物品放回原位，台面需清理干净，将小过渡舱置于抽真空状态；

- (7) 发现水氧含量数值异常、气体压力不足、舱体有异常声响或压力异常时，应立即停止实验。