



攀登者的足迹

百步梯攀登计划优秀论文集2012

PANDENGZHE DE ZUJI

房俊东 主编



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

攀登者的足迹

百步梯攀登计划优秀论文集2012

房俊东 主编



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

·广州·

图书在版编目 (CIP) 数据

攀登者的足迹: 百步梯攀登计划优秀论文集. 2012/ 房俊东主编. —广州: 华南理工大学出版社, 2014. 12

ISBN 978 - 7 - 5623 - 4241 - 0

I. ①攀… II. ①房… III. ①大学生-科学技术-课外活动-文集 IV. ①G644 - 53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 278886 号

攀登者的足迹: 百步梯攀登计划优秀论文集. 2012

房俊东 主编

出 版 人: 韩中伟

出版发行: 华南理工大学出版社

(广州五山华南理工大学 17 号楼, 邮编 510640)

<http://www.scutpress.com.cn> E-mail: scutc13@scut.edu.cn

营销部电话: 020 - 87113487 87111048 (传真)

责任编辑: 谢茉莉 周 芹

印 刷 者: 佛山市浩文彩色印刷有限公司

开 本: 787mm × 1092mm 1/16 印张: 22 字数: 535 千

版 次: 2014 年 12 月第 1 版 2014 年 12 月第 1 次印刷

定 价: 56.00 元

版权所有 盗版必究 印装差错 负责调换



目 录

基于电解蚀刻加工的锂离子电池集流体表面结构成形及性能研究	汤勇 黄子洋 乌寅戎 汤兴贤 张兆春 (1)
氧化锌薄膜的制备及其应用于太阳能电池的研究	曾敬武 周春海 伍世裕 (19)
MUSIC 算法仿真与总结	刘威杨 梅剑寒 王为凯 (25)
新型笼状磷酸酯类大分子膨胀型阻燃剂的制备及阻燃聚丙烯的研究	吴文乐 唐霜 李建元 毛景晨 谭永志 (32)
新型掺杂碲酸盐玻璃光纤的三阶非线性光学特性研究实验报告	文剑 袁建 张料林 杜玺 (43)
不同菌种制备酱油大曲生产酶系特性及其耐盐性的比较	陈之瑶 冯云子 尹文颖 赵谋明 (53)
三种菜豆属豆类 Vicilins (芸豆、红豆和绿豆) 的乳化和界面特性	沈兰 马雯 罗立君 (61)
高温杀菌对低酸性大米果冻质构特性的影响	张晓银 李汴生 (74)
果仁糖果用高浓度糖浆的流变特性	张永丝 李汴生 阮征 庄沛锐 陈楚锐 (83)
基于 zein-SC 纳米粒子的抗菌膜材料构建及表征	黎亢抗 魏子昊 刘瑞东 (91)
壳聚糖季铵盐/有机蒙脱土纳米复合助留助滤剂及其界面行为研究	刘派 林焕滨 党羿 赖明华 文晓翔 (97)
快速定量检测食源性致病菌单核细胞增生李斯特菌	梁思思 王宇珂 李一鸣 (109)
酶法改性制备化妆品用茶叶籽油的研究	谢素铃 翁翠云 陈磊 (119)



- 酶法玉米淀粉糖液化液糖糟性质的研究 蔡莽劝 黄立新 郭峰 (129)
- 人工神经网络在溪黄草多酚提取中的应用
..... 师意晴 张亚丽 张涛 赖德朴 张焱 (136)
- 羧甲基壳聚糖季铵盐/累托石纳米复合材料及其多功能的应用
..... 钟浩权 叶伟杰 鲁俊祥 (144)
- 微波加热对鸡胸肉糜凝胶品质的影响研究
..... 王仕钰 胡嘉颖 朱南新 包丽坤 皮鹤珍 钱庆银 (152)
- 温敏性右旋龙脑包合物凝胶的制备及其缓释性能的研究
..... 陈建平 赵玲 曹国轩 (162)
- 新疆光果甘草叶总黄酮测定方法 董怡 林恋竹 赵谋明 (176)
- 一种基于多糖高效水解的糖组分组成分析方法的研究
..... 李冰洁 郑翠 叶少斌 吴萍 李琬婧 (183)
- 造纸污水负荷与温度和天气状况的关系探讨
..... 陶二盼 焦东 陈小泉 沈文浩 (199)
- 论司法资源的瓶颈与对策——以广东省 A 法院与 B 法院为例
..... 朱小菡 刘斌 吴丽贞 马鹏波 (206)
- 从《喜羊羊》看动漫衍生品商品化权的保护
..... 李慧 唐昱 龚颖 沈晓颖 郝丹 周莹 (214)
- 环境侵权损害赔偿社会化分担机制研究——以“康菲溢油事件”为视角
..... 周莹 (223)
- 校园交通肇事案件的特殊处理与特殊预防
..... 林子玥 吴铭 周赋 梁岚 黄宜欢 (233)
- 转型期中国市民社会的构建与民法的基本价值
——以行政还权,推行政府管理体制创新为视角
..... 雷江帆 陈敏仪 莫水凤 邱兵 (242)
- 关于研究生学生活动的需求分析的调研报告
..... 张豪 邵文妍 邓健俊 曾康玲 李钦 (251)
- 开平市新型农村社会养老保险制度执行问题研究——基于史密斯模型的视角
..... 谭文立 吴雪明 杨嫣然 陈小玲 (265)



互联网背景下创新公共危机管理研究——以广东省佛山市南海区为例

..... 黄梦霞 彭璐 叶俊麟 谢锦峰 刘艺默 (286)

中小生道德素质对文化素质影响的实证研究 程文淦 岳也飞 陈毓珊 (294)

大学生幸福观、成功观及两者之间关系的研究

..... 曾皎 常娜 曾琳 付亚丽 (300)

网络实名制实施问题研究——基于广州市的问卷调查 杨嫣然 陈小玲 (310)

广东农田水利建设投资的政府主导作用研究

..... 吴雪明 刘真 刘欣茵 彭星芸 (322)

深圳市慈善组织财务管理政策研究 叶俊麟 彭璐 黄梦霞 (332)



基于电解蚀刻加工的锂离子电池集流体表面结构成形及性能研究

汤 勇¹ 黄子洋¹ 乌寅戎² 汤兴贤¹ 张兆春¹

(华南理工大学 1. 机械与汽车工程学院 2. 电子与信息学院)

摘要: 研究表明具有特定表面结构的铜集流体对锂离子电池的性能有很大影响, 目前的研究主要在自由电解蚀刻、所得结构随机、不能稳定提高性能等方面。本项目采用掩膜电解蚀刻的方法, 在铜集流体表面制造出具有一定规则的槽式结构。通过光刻加工实验, 得到光刻加工参数: 激光功率 66%, 扫描速度 600mm/s, 扫描次数 57~60 次; 通过电解蚀刻实验, 得到适合于铜集流体加工的加工参数: 0.5mol/L 硫酸铜溶液, 2.0~2.5V 电压, 蚀刻 7~8min。实现了定位腐蚀, 在铜集流体表面获得了稳定的电解蚀刻沟槽结构。探究了不同蚀刻参数对锂离子电池性能的影响, 当直流电压为 2.0V、蚀刻时间为 8min 时, 得到最佳性能的集流体。

关键词: 电解蚀刻; 铜集流体; 定位腐蚀; 锂离子电池

1 引言

锂离子电池广泛应用于移动电话、笔记本电脑等便携式电子设备, 目前开发的大容量锂离子电池已在电动汽车中开始试用, 预计将成为 21 世纪电动汽车的主要动力电源之一, 并将在人造卫星、航空航天和储能方面得到应用。随着对锂离子电池使用要求的提高, 锂离子电池的充放电循环性能成为研究的热点, 其针对性研究主要集中在电池材料及电解液, 而对作为锂离子电池重要组成部分的铜集流体的研究较少。研究表明具有特定表面结构的铜集流体对锂离子电池的性能有很大影响, 目前的研究主要在自由电解蚀刻、所得结构随机、不能稳定提高性能等方面。本项目采用掩膜电解蚀刻的方法, 在铜集流体表面制造出具有一定规则的微米级槽式结构。探究不同加工参数对锂离子电池性能的影响, 进而获得大幅提高锂离子电池性能的铜集流体结构, 使锂离子电池的性能进一步提高。

2 实验用的铜集流体原材料的处理

实验用的铜集流体采用轧制而成的铜箔。先用 600 目的砂纸进行打磨, 然后用 1:1 丙酮-乙醇溶液浸泡, 放入超声波中清洗 15min, 除去铜集流体的油污和有机物; 随后用质量分数为 10% 的硫酸溶液清洗 20s, 除去表面的氧化膜; 用水冲洗干净, 用吸水纸吸干水分。使用超景深拍摄清洗后的集流体得到图 1。

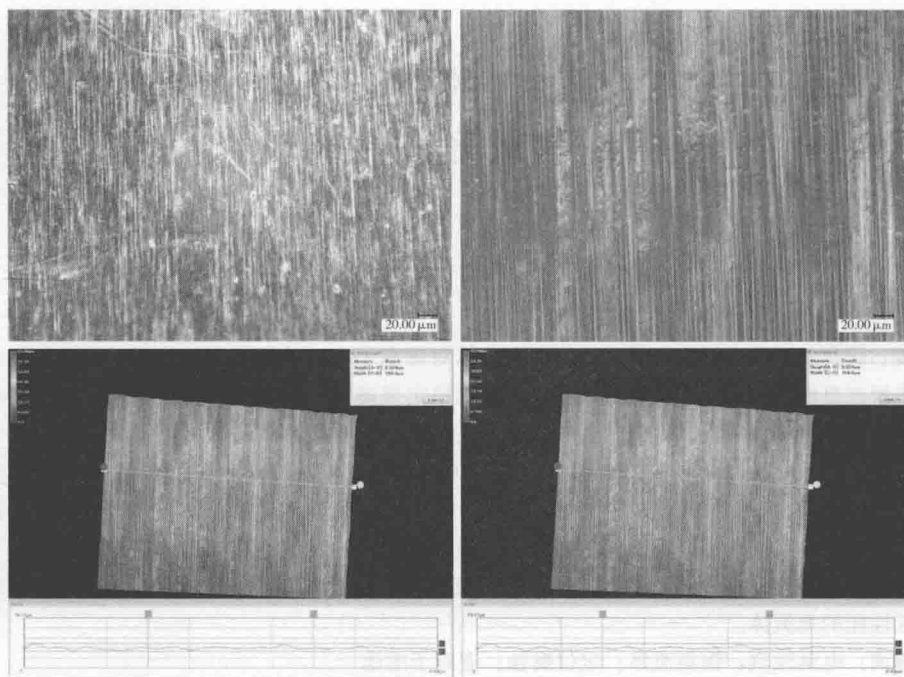


图1 经过清洗处理的集流体

经过清洗处理的铜集流体，其表面并非绝对的平整，有 $9.5 \sim 10.5 \mu\text{m}$ 的起伏。

3 掩膜处理

经过清洗的集流体要马上进行掩膜处理。掩膜处理既是下一步光刻实验的准备，也是为了保护经过清洗的铜集流体。选用石蜡作为掩膜，石蜡覆盖在集流体的表面，使得空气和水不能和清洗后的集流体接触，防止集流体再次被氧化污染。石蜡熔沸点低，而且化学性质稳定，符合后续的光刻和蚀刻加工。掩膜处理后的集流体如图2所示。

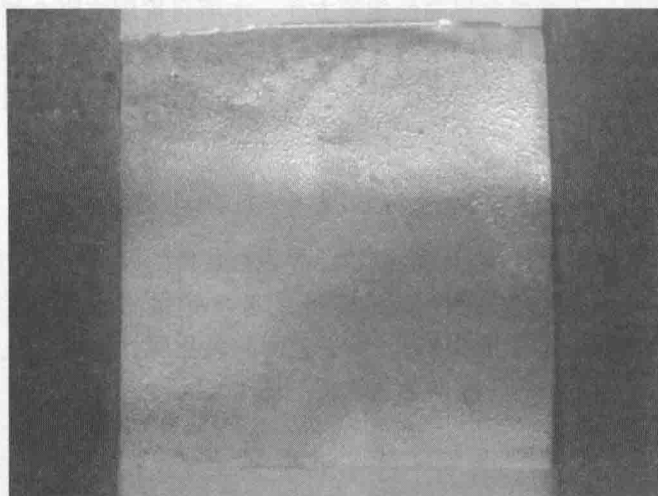


图2 掩膜处理后的集流体

4 光刻加工实验

使用设备名称为广州瑞通激光有限公司 F-20 型激光打标机,最大功率为 10W。可调节参数为激光扫描速度,激光扫描速度以激光的功率(以最大功率的百分比为单位)和扫描次数来计算。

由于光刻加工的目的在于制作电解蚀刻的模板,因此激光起到去除掩膜的作用。但如果选用参数不当,有可能使得掩膜没有完全去除,石蜡依然覆盖在集流体表面,则后续电解蚀刻起不到作用,有可能把集流体打穿,此时的集流体作废了。因此合适的激光加工参数对实验的继续进行起到关键作用。

采用控制变量法,分别研究激光的功率、激光移动速度和激光扫描次数三者之间的关系。采用功率过高,扫描速度过低,或者扫描次数过多,都会导致铜集流体的断裂,则集流体失效;相反,功率过低,扫描速度过高,或者扫描次数过少,则达不到去除掩膜的效果,后续实验无法继续进行。

预实验采用设备的最高功率,实验结果表明,此激光的最高功率足以打穿石蜡掩膜和集流体,因此下面的问题是解决如何控制激光的参数,使其只去除石蜡掩膜,而不将集流体击穿。初始采用比较保守的参数,功率为 50%,扫描速度为装置的最高速度 800mm/s,发现无法把石蜡掩膜很好地去除,调节功率也达不到很好的效果,因此决定把扫描速度降低,并相应提高功率。通过预实验可以得到,激光功率在 65%~70% 有较好的结果,移动速率在 590mm/s 附近效果较好。

4.1 功率实验

保持扫描速度为 600mm/s,取激光功率分别为 65%、66%、67%、68%、70% 和 75%,在各自的功率和扫描速度下,扫描次数为 50, 51, 52, 53, 54, ..., 70, 得到相应的集流体,将集流体剖开,观察其端面,使用超景深拍照记录并测量(见图 3~图 6)。

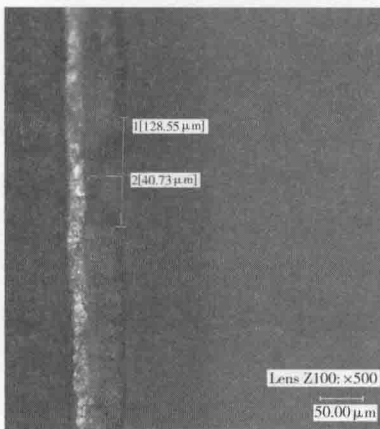


图3 激光功率为 65%, 扫描速度为 600mm/s, 扫描次数为 50

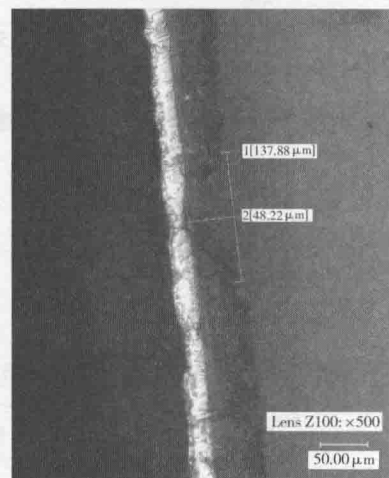


图4 激光功率为 66%, 扫描速度为 600mm/s, 扫描次数为 53

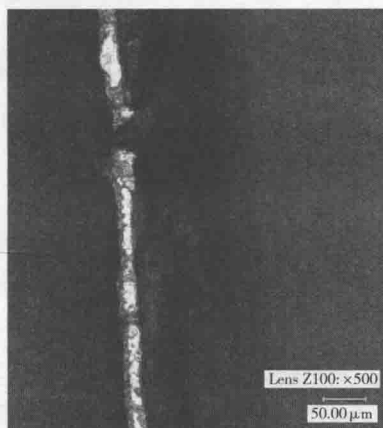


图5 激光功率为 70%，扫描速度为 600mm/s，扫描次数为 62

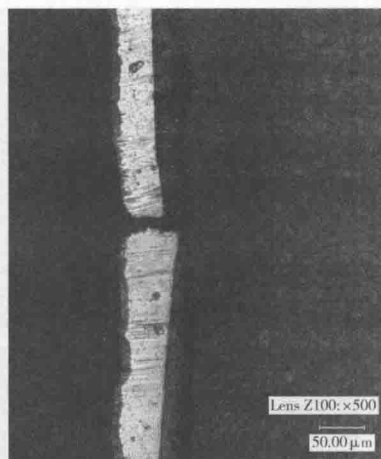


图6 激光功率为 70%，扫描速度为 600mm/s，扫描次数为 59

将实验结果记录并且进行数据处理，得到散点图和直线拟合图。从散点图可以看出激光随加工功率和加工次数的变化是比较离散的，只有局部有较好的线性区域（见图 7～图 12）。

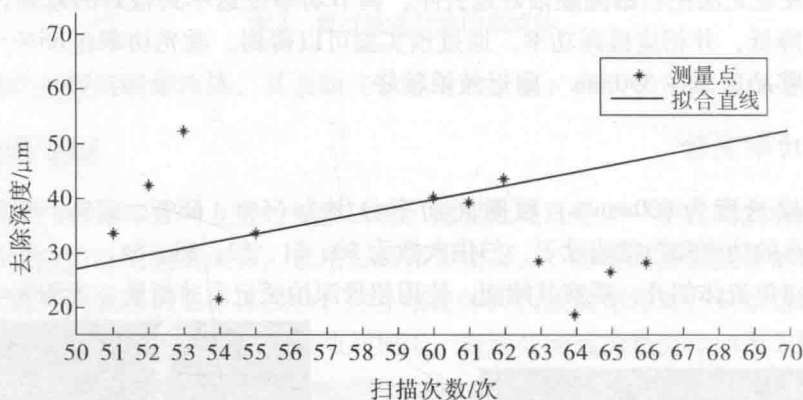


图7 激光功率为 65%，扫描速度为 600mm/s 时，去除深度与扫描次数的关系

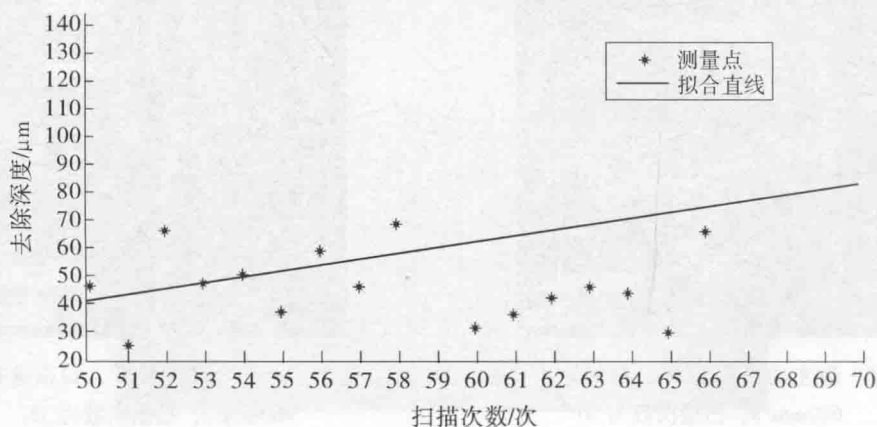


图8 激光功率为 66%，扫描速度为 600mm/s 时，去除深度与扫描次数的关系

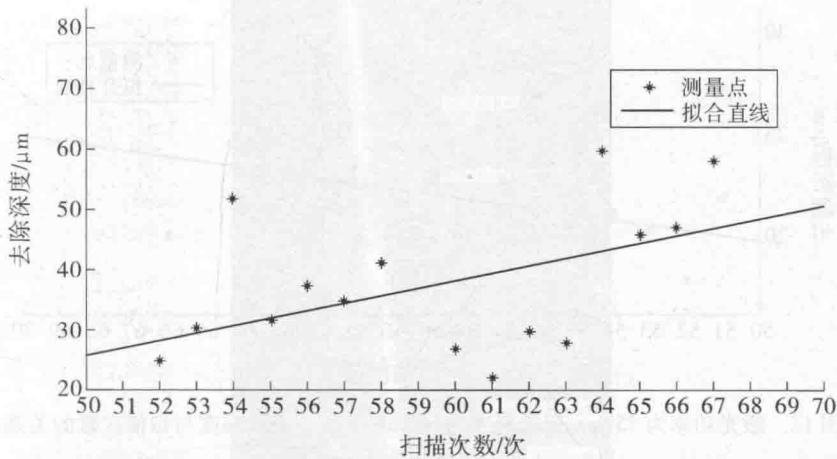


图9 激光功率为 67%，扫描速度为 600mm/s 时，去除深度与扫描次数的关系

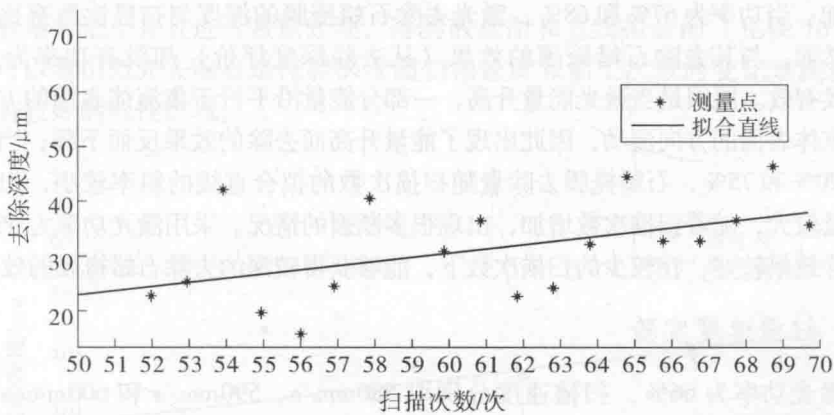


图10 激光功率为 68%，扫描速度为 600mm/s 时，去除深度与扫描次数的关系

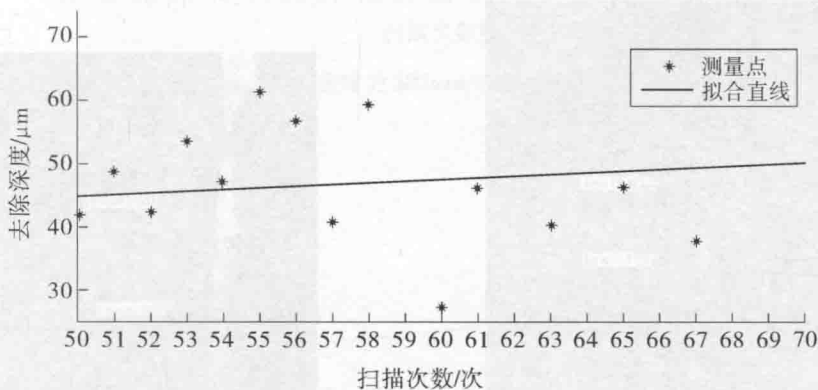


图11 激光功率为 70%，扫描速度为 600mm/s 时，去除深度与扫描次数的关系

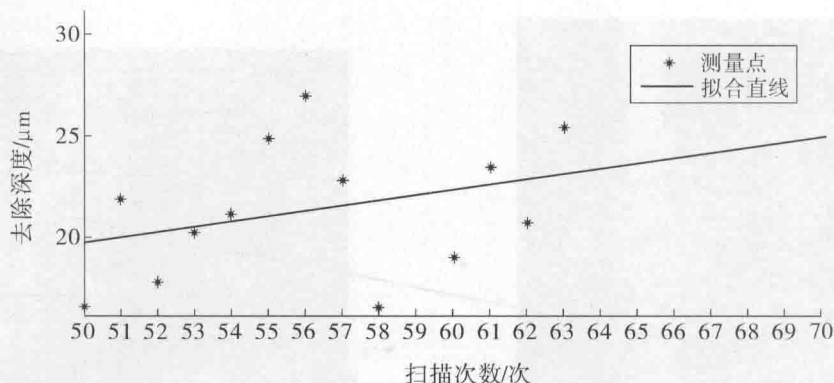


图 12 激光功率为 75%，扫描速度为 600mm/s 时，去除深度与扫描次数的关系

从实验结果和拟合结果可以得出以下结论，随着扫描次数的增加，总体上去除石蜡掩膜的量也增加。当功率由 65% 增加至 66%，在相同的扫描次数下，激光去除石蜡掩膜的深度也增加；当功率为 67% 和 68%，激光去除石蜡掩膜的深度与扫描次数有比较好的线性关系。然而，与其去除石蜡掩膜的效果（从去除深度评价）却没有功率为 65% 或者 66% 的时候有效。原因是当激光能量升高，一部分能量沿平行于集流体表面的方向而不是垂直于集流体表面的方向流动，因此出现了能量升高而去除的效果反而下降；当激光的能量增加到 70% 和 75%，石蜡掩膜去除量随扫描次数的拟合直线的斜率较小，扫描次数较小时去除量较大，随着扫描次数增加，出现很多断裂的情况。采用激光功率为 66% 时，石蜡掩膜去除效果较好，在较少的扫描次数下，能够获得较深的去除石蜡掩膜的效果。

4.2 扫描速度实验

保持激光功率为 66%，扫描速度分别取 580mm/s、590mm/s 和 600mm/s；在各自的功率和扫描速度下，扫描次数为 50，51，52，53，54，…，70，得到相应的集流体，同样将集流体在中间剖开，观察其断面图（见图 13～图 15）。

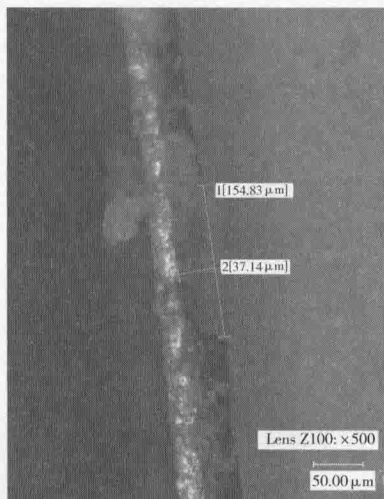


图 13 激光功率为 66%，扫描速度为 580mm/s，扫描次数为 65

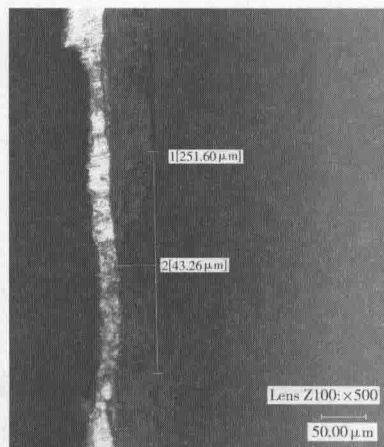


图 14 激光功率为 66%，扫描速度为 590mm/s，扫描次数为 53

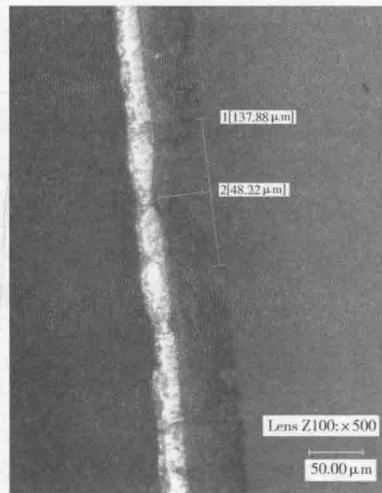


图 15 激光功率为 66%，扫描速度为 600mm/s，扫描次数为 53

将实验结果记录并且进行数据处理，得到散点图和直线拟合图（见图 16～图 18）。从散点图可以看出激光去除石蜡掩膜深度随扫描速度和加工次数的变化是比较离散的，只有局部有较好的线性区域。

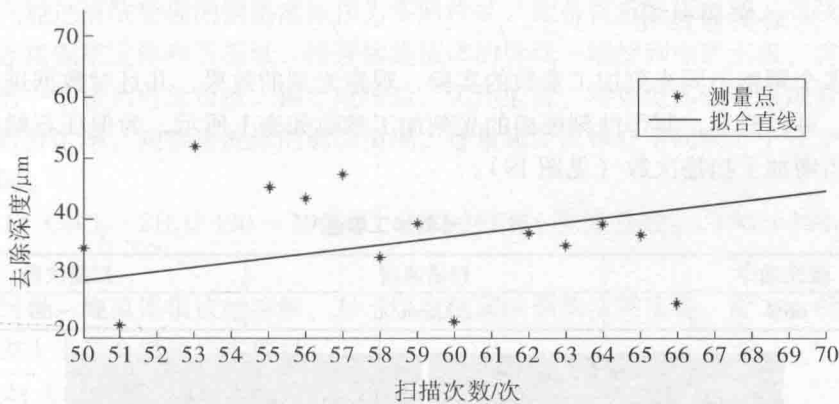


图 16 激光功率为 66%，扫描速度为 580mm/s 时，去除深度与扫描次数的关系

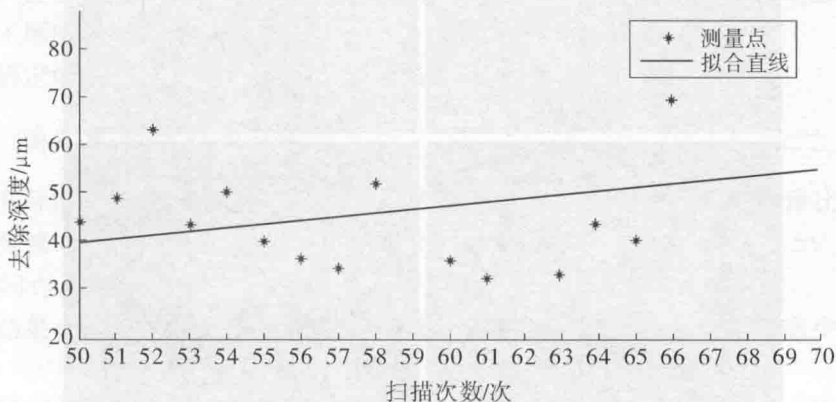


图 17 激光功率为 66%，扫描速度为 590mm/s 时，去除深度与扫描次数的关系

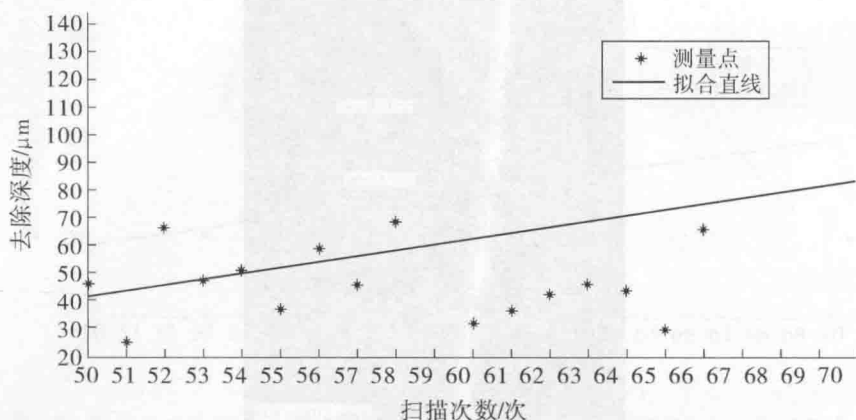


图 18 激光功率为 66%，扫描速度为 600mm/s 时，去除深度与扫描次数的关系

从实验结果和拟合结果可以得出以下结论：随着扫描次数的增加，总体上去除石蜡掩膜的量也增加；随着扫描速度的增加，石蜡掩膜的去除量略微增加。从断面图和测试图可以看到，当扫描速度为 600mm/s 时，激光作用效果较好，原因是断面较为均匀，而且扫描次数较小，去除量合适。

4.3 光刻实验结论

经过多个调整不同光刻加工参数的实验，观察光刻的效果，并且对数据进行一定的处理分析，可以确定，制作蚀刻模板的光刻加工参数如表 1 所示，为保证石蜡掩膜能够去除，适当增加了扫描次数（见图 19）。

表 1 光刻加工参数

激光功率	扫描速度	扫描次数
66%	600mm/s	57 ~ 60

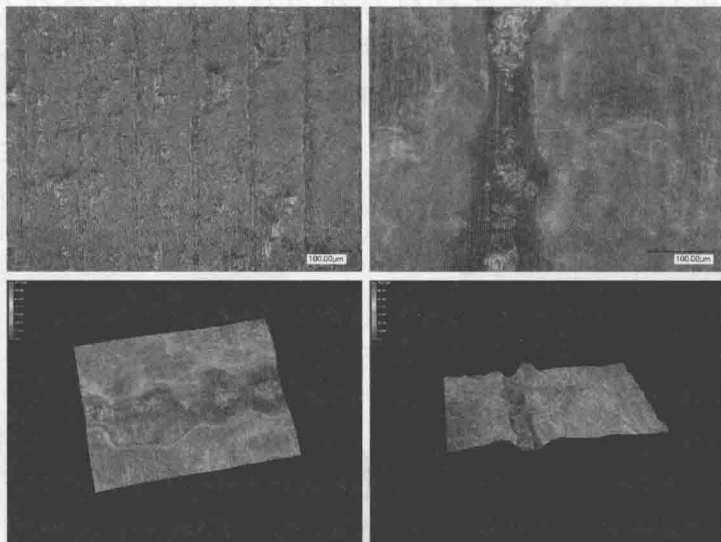


图 19 功率为 66%，速度为 600mm/s，扫描次数为 60 次的集流体及其槽道扫描



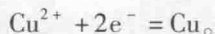
5 电解蚀刻实验

电解蚀刻的质量影响集流体的最终结构和质量。通过直流电为电解提供能量,将电能转化为化学能。在直流电正极,接上需要进行电解蚀刻的集流体;在电源负极接上导电的石墨纸。将需要电解蚀刻的集流体和石墨纸放入电解液当中,开启直流电源,电解开始。在电源正极,铜集流体上的电子被强制剥离;在负极上,电子通过导线在石墨纸上积累,并且与电解液中的离子发生化学反应。

在正极发生如下反应:



在负极发生如下反应:



电解蚀刻反应的本质是将电解蚀刻的集流体需要去除部分转移到负极石墨纸的表面,从而达到去除材料、加工集流体的目的。

电解蚀刻实验包括电解液的配方、电解时的电压、电解蚀刻的时间。

5.1 确定电解液配方

采用只经过清洗处理的铜集流体作为实验样品,配备直流稳压电源,导线通过电工胶布分别连接铜集流体和石墨纸,将连接集流体的导线一端接到电源正极,将连接石墨纸的导线另一端接到电源负极。调定电压后,关闭电源,将集流体和石墨纸放入电解液当中,再打开电源,观察集流体的腐蚀情况,计量铜集流体在不同配方下完全腐蚀时所需要的时间。

配方1: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 130 ~ 190g/L, HCl 36% (质量分数), 150 ~ 180mL, 不外加电源。

实验结果:集流体很快地溶解。对于厚度较薄的铜集流体来说,配方1的腐蚀能力过强。配方1不适合使用于本项目。

配方2: CuSO_4 0.5mol/L, 直流电源电压5V, 时间10min。

实验结果:铜集流体完全溶解。说明对于0.5mol/L的硫酸铜溶液,在直流电压5V的作用下,需要10min才能腐蚀完全。因此以0.5mol/L硫酸铜溶液作为电解液比较温和,适用于厚度较薄的铜集流体。

因此确定电解液的配方为0.5mol/L硫酸铜溶液。

5.2 确定电解蚀刻的电压

由于实际的蚀刻部分只是去掉石蜡掩膜的部分,因此实际的电解蚀刻量比整片铜集流体的蚀刻量小得多。所以实际所用电压应该 $\leq 5\text{V}$ 。实验采用电压为5V、2.5V和2.0V,时间为10min。

实验结果:对于电压5V,所有槽道被蚀穿;对于2.5V和2V电压,有少部分槽道被蚀穿。

因此选用电压为2V或者2.5V。但是选用2V,腐蚀时间的裕度更大,因此,以2V



作为电解蚀刻时间的实验。

5.3 确定电解蚀刻的时间

采用 0.5mol/L 的硫酸铜溶液，直流电压 2.0V，选用的电解蚀刻时间为 0min、2min、4min、6min、8min、10min，采用超景深进行观察（见图 20 ~图 25）。



图 20 电解蚀刻时间为 0min

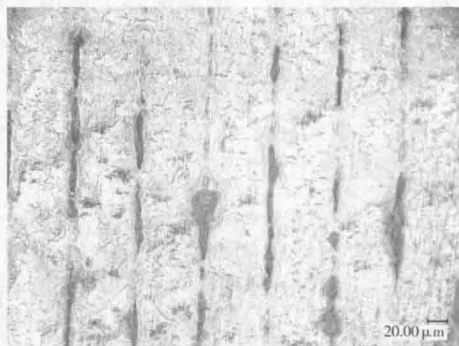


图 21 电解蚀刻时间为 2min

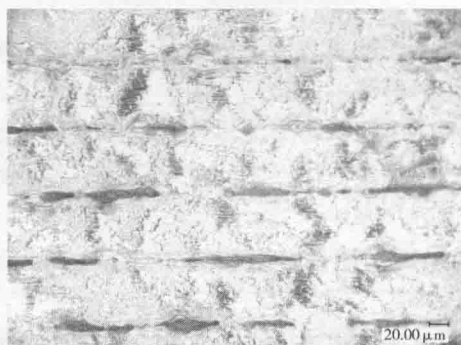


图 22 电解蚀刻时间为 4min

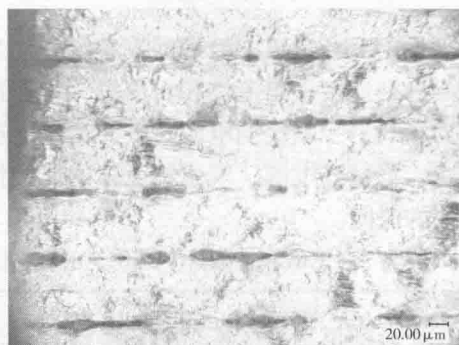


图 23 电解蚀刻时间为 6min



图 24 电解蚀刻时间为 8min

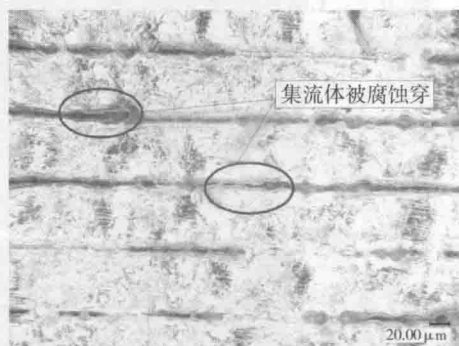


图 25 电解蚀刻时间为 10min

随着腐蚀时间的延长，槽道逐渐被腐蚀，腐蚀的范围不断扩展，到 8min 时，腐蚀基本完成，到了 10min，腐蚀区域变粗，出现了侧蚀现象，有部分槽道被腐蚀穿（见图 26）。



图 26 电解蚀刻 10min 出现蚀穿

通过此次实验可以确定，最佳的电解蚀刻时间为 8min。在相同的实验条件下进行电解蚀刻时间为 7min、8min 和 9min 的实验，用超景深拍摄得到的结果如图 27 ~ 图 29 所示。

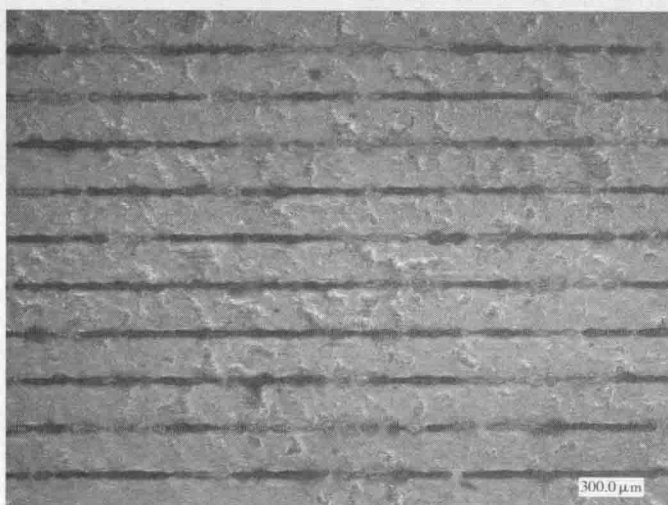


图 27 电解蚀刻时间为 7min

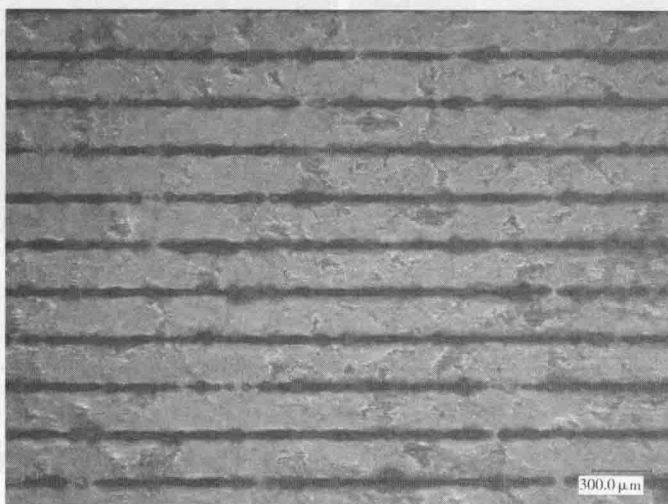


图 28 电解蚀刻时间为 8min