

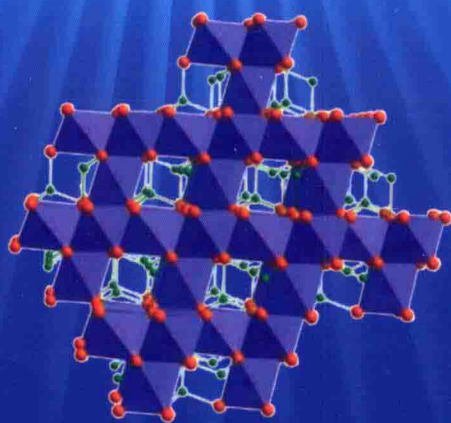
普通高等教育“十三五”规划教材

应用化学综合实验

新能源电极材料的制备检测
软包装锂离子电池的组装

王红强 主编

李庆余 马兆玲 刘 葵 副主编



化学工业出版社

普通高等教育“十三五”规划教材

应用化学综合实验

新能源电极材料的制备检测
软包装锂离子电池的组装

王红强 主编

李庆余 马兆玲 刘葵 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《应用化学综合实验：新能源电极材料的制备检测 软包装锂离子电池的组装》就电化学工业涉及的电池、电解、电镀、湿法冶金等领域的工艺特色选编实验项目，内容包括锂离子电池电极材料、锂离子软包装电池、超级电容器、电化学沉积和电解、湿法冶金等共 24 个实验，实验内容紧密结合电化学生产实际，关注并反映电池和新能源产业的最新技术和前沿成果。

《应用化学综合实验：新能源电极材料的制备检测 软包装锂离子电池的组装》可以作为应用化学专业电化学材料、新能源材料等方向本科和研究生综合实验的教材，同时可供电化学、电池、电池材料、新能源材料等领域的从业人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

应用化学综合实验：新能源电极材料的制备检测
软包装锂离子电池的组装/王红强主编. —北京：化
学工业出版社，2019. 6
ISBN 978-7-122-34153-2

I. ①应… II. ①王… III. ①应用化学-化学实验-
教材 IV. ①O69-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 058954 号

责任编辑：刘俊之	文字编辑：孙凤英
责任校对：王 静	装帧设计：韩 飞

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 装：大厂聚鑫印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张 8 字数 161 千字 2019 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888 售后服务：010-64518899
网 址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：36.00 元 版权所有 违者必究



前 言

《应用化学综合实验：新能源电极材料的制备检测 软包装锂离子电池的组装》是笔者在多年从事应用化学专业的综合实验教学的基础上，将实验讲义整理而成的。融合了笔者多年应用化学专业综合实验的教学经验和科研成果，强调实验内容的综合性、创新性和探索性。

本书针对应用化学专业学生将来的就业方向，选编了电池、电解、电镀、湿法冶金等方面的实验内容，特别是结合新兴产业的发展，增加了锂离子电池、超级电容器等新能源产业方面的实验内容，加强学生对新兴产业的了解。

《应用化学综合实验：新能源电极材料的制备检测 软包装锂离子电池的组装》的编写工作由李庆余、马兆玲、刘葵、王红强、黄有国、钟新仙、吴强等共同完成，在编写过程中，引用了参考文献中的部分内容、图表和数据，在此向有关作者表示感谢。另外，广西师范大学电化学材料课题组的研究生代启发、张晓辉、赖飞燕、范小萍、季成、施清清、王龙超、韦晓璐、陈玉华、胡丽娜等在本书编写过程中付出了辛勤的劳动，在此一并表示感谢。

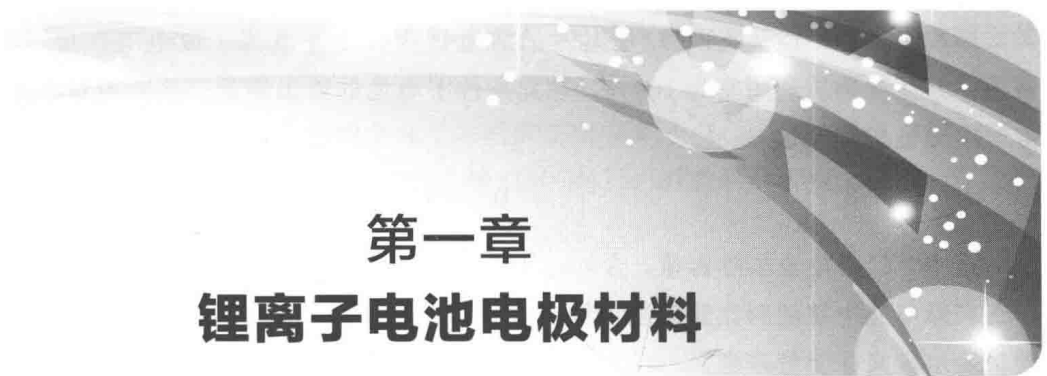
由于编者水平有限，书中疏漏之处在所难免，恳请有关专家和广大读者批评指正。

编者
2019年3月

目 录

第一章 锂离子电池电极材料	1
实验一 二次电池的电化学性能检测	1
实验二 锰酸锂正极材料的制备及电化学性能检测	8
实验三 磷酸亚铁锂正极材料的制备及其电化学性能检测	14
实验四 石墨负极材料的电化学性能检测	19
实验五 硅/碳负极材料的制备及电化学性能检测	25
实验六 锡/碳负极材料的制备及电化学性能检测	31
第二章 锂离子软包装电池	36
实验七 软包装锂离子电池的工业化制备及电化学性能 检测 (一) 配料及涂布	36
实验八 软包装锂离子电池的工业化制备及电化学性能检测 (二) 切片及卷绕	42
实验九 软包装锂离子电池的工业化制备及电化学性能检测 (三) 电池封装	45
实验十 软包装锂离子电池的工业化制备及电化学性能检测 (四) 注液及化成	47
实验十一 充电宝的装配及性能检测	49
第三章 超级电容器	52
实验十二 二氧化锰的超级电容性能测试	52
实验十三 聚苯胺的制备及其超级电容性能测试	56
实验十四 活性炭超级电容器的制备及其电化学性能测试	61
实验十五 活性炭/二氧化锰非对称超级电容器的制备及其电 化学性能测试	65
第四章 电化学沉积和电解	70
实验十六 45 钢电镀镍	70
实验十七 45 钢化学镀镍	75

实验十八	铝材硫酸阳极氧化	82
实验十九	金属钛熔盐电解渗硼	88
实验二十	304 不锈钢电解抛光	93
第五章	湿法冶金	98
实验二十一	氢氧化物沉淀法从含钴、镁的溶液中回收钴	98
实验二十二	从氯化镧溶液中制备氧化镧	103
实验二十三	P507 萃取分离矿物浸出液中的铁	107
实验二十四	针铁矿法脱除矿物浸出液中的铁	111
参考文献		115



第一章

锂离子电池电极材料

实验一 | 二次电池的电化学性能检测

一、实验目的

1. 掌握各种二次电池的工作原理。
2. 测量各种二次电池在常温的充放电曲线。
3. 了解不同二次电池的特点，比较各种电池的开路电压、平均工作电压、首圈放电比容量、库仑效率及比能量等电化学性能。

二、实验原理

1. 二次电池的性能指标参数

二次电池又称可充电电池或蓄电池，是指在电池放电后可通过充电的方式使活性物质激活而继续使用的电池，利用化学反应的可逆性，可逆地转化化学能和电能。目前市场上常见的二次电池有铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池以及锂离子电池。

二次电池的主要组成部分有正极、负极、电解质、隔膜、电池壳，评判电池性能的指标有开路电压、工作电压、比容量、比功率、电池的自放电率以及电池的寿命。电池开路电压即为电池外电路无电流流过时，两电极的电位差。平均工作电压即为电池工作时的放电平均电压。比容量为单位质量或单位体积的活性物质所能放出的电量。库仑效率为放电容量与充电容量的百分比值。电池的寿命指随着循环圈数的增加，电池放电比容量的大小。

在一定的放电条件下可以从电池获得的电量，分为理论容量、实际容量和额定容量。理论容量 (C_0) 指由电极活性物质计算得到的容量 ($A \cdot h$)，实际容量 (C) 是在一定的放电条件下，电池实际放出的电量。额定容量 (C_r) 是在设计和制造电池时，规定电池在一定

放电条件下应该放出的最低限度的电量。

电池的能量是电池在一定条件下对外做功所能输出的电能, 单位 $W \cdot h$, 分为理论能量和实际能量。理论能量 (W_0) 是电池的放电过程处于平衡态, 放电电压保持电动势 (E) 数值, 且活性物质利用率为 100%, 在此条件下电池的输出能量。实际能量 (W) 是电池放电时实际输出的能量。

$$W = CU_{av}$$

式中, C 指电池实际容量, $A \cdot h$; U_{av} 指电池的平均工作电压, V 。

实际电池中常使用比能量来评判电池性能。比能量 (W') 可以用质量比能量或体积比能量表示, 又称能量密度。

$$W'_m = \frac{CU_{av}}{m}$$

$$W'_V = \frac{CU_{av}}{V}$$

式中, C 指电池实际容量, $A \cdot h$; U_{av} 指电池的平均工作电压, V ; m 为电池质量, kg ; V 为电池体积, L 。

电池功率指在一定的放电模式下, 单位时间内电池输出的能量 (W 或 kW)。比功率指单位质量或单位体积的电池输出的功率 (W/kg 或 W/L)。比功率的大小表示电池承受工作电流的大小。

$$P = IU = I(E - IR_i)$$

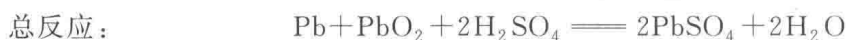
自放电率是指单位时间内电池容量降低的百分数。

2. 铅酸电池的工作原理

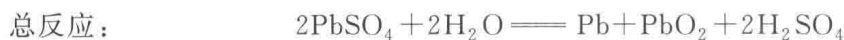
铅酸电池是一种二次电池, 其负极为海绵状铅, 正极为二氧化铅, 隔板为微孔塑料板或橡胶板, 电解液为稀硫酸, 其电池结构为:



铅酸电池放电的电极反应:



铅酸电池充电的电极反应:



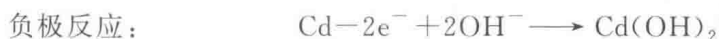
3. 镍镉电池的工作原理

镍镉电池的正极材料为羟基氧化镍和石墨粉的混合物, 负极材料为海绵状镉粉和氧化镉

粉, 电解液通常为氢氧化钠或氢氧化钾溶液。

镍镉电池充电后, 正极板上的活性物质变为羟基氧化镍 (NiOOH), 负极板上的活性物质变为金属镉; 镍镉电池放电后, 正极板上的活性物质变为氢氧化亚镍, 负极板上的活性物质变为氢氧化镉。

(1) 负极反应 负极上的镉失去两个电子后变成二价镉离子 (Cd^{2+}), 然后立即与溶液中的两个氢氧根离子 (OH^-) 结合生成氢氧化镉 $\text{Cd}(\text{OH})_2$, 沉积到负极板上。



(2) 正极反应 正极板上的活性物质是羟基氧化镍 (NiOOH) 晶体。镍为正三价离子 (Ni^{3+}), 晶格中每两个镍离子可从外电路获得负极转移出的两个电子, 生成两个二价离子 (2Ni^{2+})。与此同时, 溶液中每两个水分子电离出的两个氢离子进入正极板, 与晶格上的两个氧负离子结合, 生成两个氢氧根离子, 然后与晶格上原有的两个氢氧根离子一起, 与两个二价镍离子生成两个氢氧化亚镍晶体。



将正负极反应相加, 即得镍镉电池的电化学反应:



4. 镍氢电池 (MH-Ni) 的工作原理

镍氢电池和镍镉电池相比, 体积比容量增加一倍, 充放电循环寿命更长, 无记忆效应。镍氢电池正极的活性物质为 NiOOH , 负极为金属氢化物 (MH), 电解液采用氢氧化钾溶液, 放电时的电化学反应如下:



镍氢电池放电时氢化物 MH 在负极上被消耗掉转化成金属, 正极由羟基氧化镍 (NiOOH) 变成氢氧化镍 [$\text{Ni}(\text{OH})_2$]; 充电时, 水分子中的氢储存在合金 M 中, 变为氢化物 MH, 氢氧化镍变成羟基氧化镍和 H_2O 。

5. 锂离子电池的工作原理

锂离子电池主要由正负极材料、电解液及隔膜组成。在电池运行过程中, 隔膜仅允许溶

液离子通过，电子在外电路流通。锂离子电池的隔膜一般采用聚烯烃系高分子树脂材料。常用的隔膜有单层或多层的聚丙烯（PP）和聚乙烯（PE）微孔隔膜，如 Celgard2300 为 PP/PE/PP 三层微孔隔膜。锂离子电池采用的电解液一般为 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等锂盐的有机溶液。有机溶剂可以为一种或几种有机溶剂的混合，常用的有机溶剂包括 PC（碳酸丙烯酯）、EC（碳酸乙烯酯）、BC（碳酸丁烯酯）、DMC（碳酸二甲酯）、DEC（碳酸二乙酯）、EMC（碳酸甲乙酯）、DME（二甲基乙烷）等。

锂离子电池的正负电极活性物质均为能够可逆地嵌入、脱嵌锂离子的化合物，活性物质中至少有一种材料在组装前处于嵌锂的状态。一般选择电极电势（相对金属锂电极）较高且在空气中稳定的嵌锂金属氧化物为正极材料，它是电池中锂离子的“储存库”，主要有层状结构的 LiMO_2 和尖晶石型结构的 LiM_2O_4 化合物（ $\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Mn 、 V 等过渡金属元素）。锂离子电池负极材料应选择电极电势足够低的可嵌锂的材料，如焦炭、石墨、中间相碳微球等碳材料，过渡金属氮化物、过渡金属氧化物及其复合氧化物。目前比较成熟的锂离子电池的正极材料有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 等化合物，负极材料有能嵌入 Li^+ 的碳素材料或石墨插层化合物（GIC）等。

图 1-1 为锂离子电池的工作原理示意图。电池充电时，锂离子从正极中脱嵌，经过隔膜和电解液，嵌入到负极中；放电时锂离子则从负极中脱嵌，嵌入到正极中，外电路电子则由负极迁移至正极形成电流。图 1-2 为锂离子电池的柱状结构示意图，电池主要由电解液、隔膜、阴极片和阳极片组成。正极材料和负极材料分别涂覆在铝箔和铜箔上，制备得到阴极片和阳极片。两极片之间是隔膜，隔膜的作用是使正极和负极分开，同时又允许电解液中的离子通过。

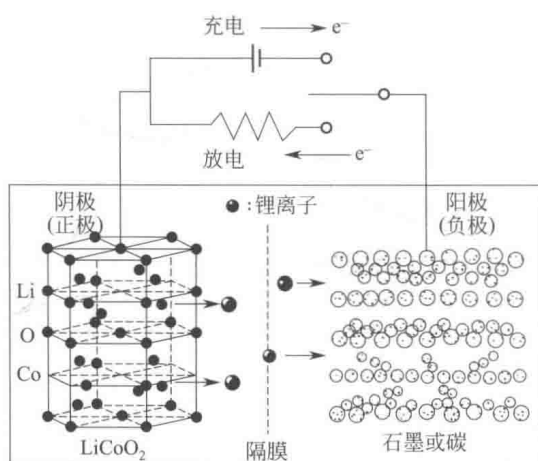


图 1-1 锂离子电池工作原理示意图

三、材料与仪器

1. 电池

铅酸电池，镍镉电池，镍氢电池和锂离子电池。

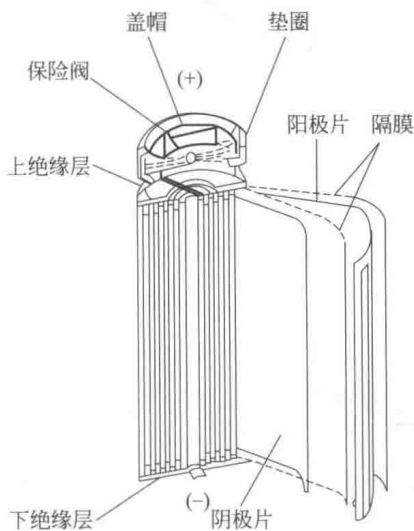


图 1-2 锂离子电池的柱状结构

2. 仪器

计算机，BTS 电池测试仪（8 通道）1 台，电池夹具 2 个（铅酸电池用），砂纸（备用）。

四、实验步骤

- (1) 打开计算机上的测试软件。
- (2) 将各类可充电电池正确接到 BTS 电池测试仪。
- (3) 在 LAND 2100A 充放电仪上测试铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池和锂离子电池在 0.2C 倍率性能和 5C 倍率的循环寿命。根据表 1-1 和表 1-2 的测试制度进行电池的电化学性能测试。
- (4) 利用软件导出数据，作出各种电池的充放电曲线。
- (5) 实验完毕，关掉所有设备和电源。

表 1-1 电池在 0.2C 倍率下放电性能测试制度

步骤	铅酸电池	镍镉电池	镍氢电池	锂离子电池
1	0.2C 恒流充电(限压 2.3V)	0.2C 恒流充电(限压 1.8V)	0.2C 恒流充电(限压 1.8V)	0.5C 恒流充电(限压 4.2V),150min
2	静置 20min	静置 2min	静置 2min	4.2V 恒压充电(限流 0.05C),150min
3	0.2C 恒流放电(限压 1.7V)	0.2C 恒流放电(限压 1.0V)	0.2C 恒流放电(限压 1.0V)	静置 2min
4				0.2C 恒流放电(限压 2.75V)

表 1-2 电池在 5C 倍率下放电性能测试制度

步骤	铅酸电池	镍镉电池	镍氢电池	锂离子电池
1	0.2C 恒流充电(限压 2.3V)	0.2C 恒流充电(限压 1.8V)	0.2C 恒流充电(限压 1.8V)	0.5C 恒流充电(限压 4.2V),150min
2	静置 20min	静置 2min	静置 2min	4.2V 恒压充电(限流 0.05C),150min
3	5C 恒流放电(限压 1.7V)	5C 恒流放电(限压 1.0V)	5C 恒流放电(限压 1.0V)	静置 2min
4				5C 恒流放电(限压 2.75V)

五、实验记录与结果处理

- (1) 作出电池的首圈充放电曲线，并计算出所测电池的首圈比容量及库仑效率。
- (2) 计算电池的比容量及比能量并填入表 1-3。比较说明各种电池性能的优劣。

表 1-3 电池的性能参数比较

技术参数		铅酸电池	镍镉电池	镍氢电池	锂离子电池
开路电压/V					
工作电压/V					
0.2C 放电倍率	质量比容量/(mA·h/kg)				
	体积比容量/(mA·h/L)				
	质量比能量/(W·h/kg)				
	体积比能量/(W·h/L)				
5C 放电倍率	质量比容量/(mA·h/kg)				
	体积比容量/(mA·h/L)				
	质量比能量/(W·h/kg)				
	体积比能量/(W·h/L)				

六、思考题

1. 二次电池（可充电电池）的特点是什么？
2. 各种电池的倍率放电性能有什么不同？试说明其原因和用途。

七、背景材料

1. 二次电池的一般性质及应用

二次电池，又称蓄电池或可充电电池，为电池放电后可通过充电方法使活性物质复原后再次放电，且充、放电过程能反复多次循环进行的一类电池。二次电池的重要特点是放电时化学能转变为电能，充电时电能转变为化学能并储存于电池中，能量转换效率高，并且影响电池循环寿命的物理变化极小。

2. 二次电池的发展历史

二次电池的发展已有 100 多年。1859 年，布兰特研制出了铅酸电池，该电池目前仍然

是用途最广泛的二次电池；1908年，爱迪生发明了碱性铁镍蓄电池，该电池早期用于电动汽车，它的主要优点是耐用和寿命长，但是由于其成本高、能量密度低，已逐渐被淘汰。1909年，镍镉电池问世，主要用于重负载工业，20世纪50年代烧结极板的设计使得二次电池在功率和能量密度上有了较大的提高，开辟了其应用市场。密封镍镉二次电池的开发带来了新的应用。随着人们对电池性能的要求越来越高，逐渐出现一些新型的二次电池，如近十多年出现的锂离子电池和镍氢电池，这些电池已成功进入了商品化应用。

3. 二次电池的使用

各种类型的二次电池都有其必须注意的使用条件，因为二次电池反应的可逆性是相对的和有条件的。如多次的过放电和过充电可能会导致电池容量不可逆地降低，直至电池报废。

4. 有关电池的一些基本概念

(1) 电池的组成 电极、电解质、隔膜、外壳。

(2) 电池的内阻 (R_i) 电池在电流通过时内部产生的阻力，是电池内部欧姆电阻和极化电阻之和。

(3) 比容量 单位质量或者单位体积的电极活性物质所能嵌入或脱嵌的与锂离子数目相应的电量。质量比容量 = 容量/质量，单位 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ；体积比容量 = 容量/体积，单位 $\text{mA} \cdot \text{h/L}$ 。

(4) 充放电倍率 电池在额定时间内充电或放电到额定容量的电流。充放电倍率可定义为 $I = C/t$ ，式中 C 为电池的额定电化学容量值，单位 $\text{A} \cdot \text{h}$ 或 $\text{mA} \cdot \text{h}$ ， t 为放电时间，单位 h 。一个容量为 $2\text{A} \cdot \text{h}$ 的电池以 20h 放电称为 $0.1C$ 倍率放电。 I 值的大小反映了电池充放电的快慢，主要与电池内部各种电极过程的速率有关。

(5) 循环性能 即电池材料在反复的充放电过程中保持其电化学容量的能力。电池循环性能的好坏与电极材料的结构稳定性、化学稳定性、热稳定性有关。

(6) 容量保留率 在放电过程中，放电容量占首圈放电容量的百分数。容量保留率越大，说明电池循环寿命越长。

实验二 锰酸锂正极材料的制备及电化学性能检测

一、实验目的

1. 了解尖晶石锰酸锂正极材料的组成和结构特点。
2. 理解锂离子电池中 Li^+ 嵌入/脱出的电化学过程。
3. 掌握锰酸锂正极材料制备方法。
4. 掌握锰酸锂正极材料的电化学性能测试方法。

二、实验原理

锂离子电池因电压高、容量高、安全性能好、无记忆效应和对环境友好等优点，成为目前应用广泛的二次电池之一。随着社会的发展及对生活的高品质需求，人们对锂离子电池各方面的性能都提出了更高的要求，因此锂离子电池的研究工作依然是能源存储装置的热点。

锂离子电池的主要组成部分有正极材料、负极材料、电解液和隔膜，其核心部件是正负电极。正极主要由正极活性物质和铝箔组成，正极活性材料的放电容量大小决定着锂离子电池电化学性能的优劣。负极一般为碳材料或其他可储锂材料。锂离子电池实际上是一个 Li^+ 浓差电池，在充放电过程中 Li^+ 在正极和负极之间反复进行嵌入和脱出反应，电能和化学能相互转换，又称“摇椅式电池”。如图 1-3 所示，当电池处于充电状态时， Li^+ 从正极上脱

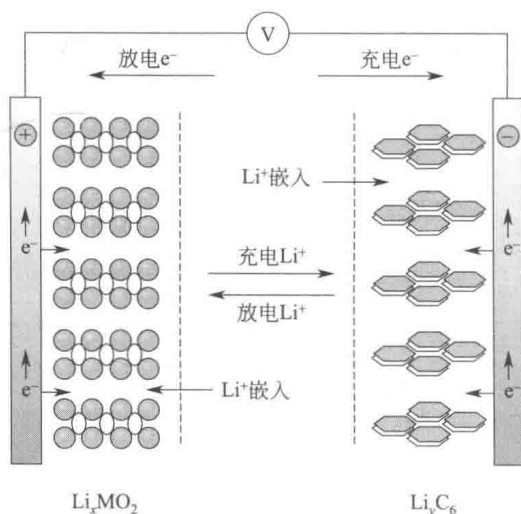
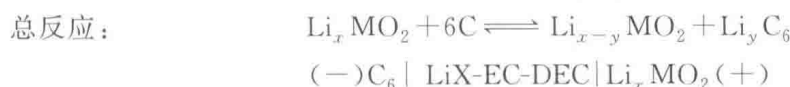
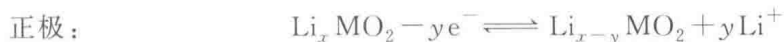


图 1-3 锂离子电池工作原理图

出, 经过电解液嵌入负极, 此时负极处于富锂状态, 正极处于贫锂状态, 为了使电池电荷达到平衡状态, 外电路必须提供负极所需的电荷, 完成电能向化学能的转换; 当电池处于放电状态时, 锂离子的嵌入/脱出过程刚好相反, 即正极处于富锂状态, 负极处于贫锂状态, 化学能向电能转换。以 Li_xMO_2 为正极、石墨为负极的锂离子电池为例, 其充放电反应式可表示为:



上述表达式中, LiX 为 LiClO_4 、 LiAsF_6 或 LiPF_6 等电解质盐; EC 为碳酸乙烯酯; DEC 为碳酸二乙酯, M 为 Co、Mn、Ni、V 或 Fe 等过渡金属离子。

我国锰矿资源丰富, 位居世界第四, 将其用于制备锰酸锂 (LiMn_2O_4) 正极材料, 则能大大降低锂离子电池生产成本。 LiMn_2O_4 为具有三维隧道的尖晶石结构, 为立方晶系, 结构如图 1-4 所示。 LiMn_2O_4 中氧原子呈现立方密堆积, 具有 $Fd3m$ 空间对称群。 MnO_6 八面体的骨架结构, 氧原子位于八面体角顶, 锰原子在八面体中, 每个晶胞含有 8 个 LiMn_2O_4 分子。 Li^+ 占据八面体 8a 位置, 锰离子占据八面体 16d 位置, 氧原子占据 32e 位置。八面体 16c 的基本结构框架 $[\text{Mn}_2\text{O}_4]$ 非常有利于 Li^+ 脱出与嵌入。在结构框架中, 75% 的锰位于密堆积的氧层之间, 只有 25% 的锰占据相邻两层之间的位置。因此, 当锂脱出时, 在每层内由足够的 Mn—O 结合能保持理想的氧原子 cpp 点阵。其晶胞参数为四面体 8a, 48f 和空位的八面体晶格共面形成了互通的三维隧道结构, 不仅便于 Li^+ 的扩散, 同时有利于 Li^+ 在结构中自由嵌入/脱出。

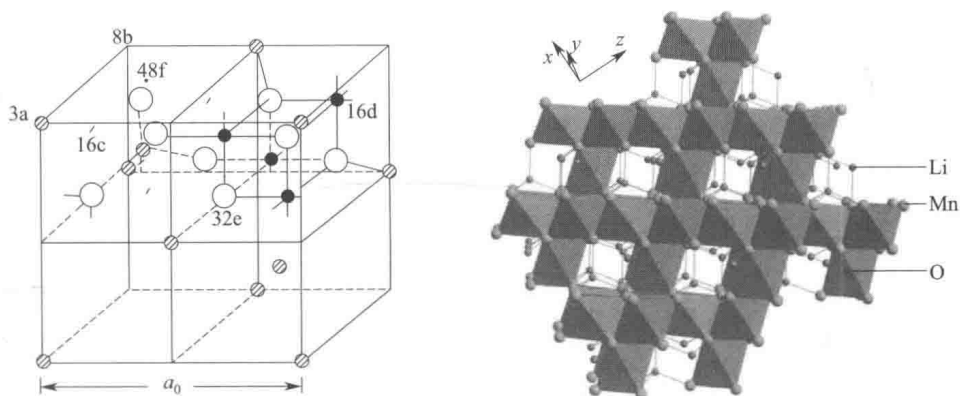


图 1-4 尖晶石型 LiMn_2O_4 的晶体结构

LiMn_2O_4 正极材料因具有价格低廉、库仑效率高、倍率性能好、对环境友好等优点, 已经在新能源汽车动力电池上得到了应用。其理论放电比容量为 $148\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 实际放电比容量可达 $120\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 以上。但是 LiMn_2O_4 电池存在着高温循环性能差、锰的溶解、晶体缺陷等问题。通常采用体相掺杂和表面包覆来解决这些问题, 并取得了一定的成效。 LiMn_2O_4 正极材料的制备方法很多, 主要有高温固相法、共沉淀法、熔融浸渍法和溶胶-凝

胶法。高温固相反应合成具有操作简便、易于工业化的优点。但是其存在着能源消耗大、对设备要求较高、生产效率低以及锂盐易于挥发等缺点。液相合成法（共沉淀、熔融浸渍和溶胶-凝胶法）合成的温度相对较低，能达到原子级别上的混合，从而实现产品化学稳定性好、性能均一、纯度高的优点。

本实验以氢氧化锂为锂源，采用溶胶-凝胶法制备氢氧化锰前驱体，后续充分混合前驱体和锂源，利用高温烧结制备尖晶石结构的锰酸锂正极材料。

三、试剂、材料和仪器

1. 试剂和材料

$\text{Mn}(\text{Ac})_2$ (AR 级), LiOH (AR 级), Li_2CO_3 (AR 级), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (30%, 质量分数), 去离子水, 铝箔, 金属锂片, Celgard 2400 型隔膜, N -甲基吡咯烷酮 (NMP), 聚偏氟乙烯 (PVDF) 黏结剂, 乙炔黑 Super-P (SP), Ks-6, 电解液 [1mol/L LiPF_6 的碳酸乙烯酯 (EC)-碳酸二甲酯 (DMC)-碳酸二乙酯体积比为 1:1:1]。

2. 仪器

高速搅拌器 (50~2000r/min), 250mL 烧杯, 电子天平, 雷诺数显 pH 计, 恒温鼓风干燥箱, 研钵, 200 目筛网, 马弗炉, 刚玉坩埚, 过滤装置, 磁力搅拌器, 涂布制备器, 轧膜机, 螺旋测微器, 切片机, 手套箱, 电池封装机, LAND 2100A 测试仪, 电化学工作站。

四、实验步骤

1. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 前驱体的制备

称取 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 19.12g 于 250mL 烧杯中, 加入去离子水约 100mL, 在机械搅拌条件下溶解 0.5h。称取 1.35g 氢氧化锂, 并逐渐加入到上述溶液中。搅拌 2h, 向溶液中滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 用 pH 计测量溶液 pH, 调节 pH 值约为 9。再搅拌 0.5h, 过滤沉淀, 用去离子水洗涤 2~3 次。将沉淀置于 80 °C 鼓风干燥箱中烘干, 转移至马弗炉中 400 °C 热处理 2h。

2. LiMn_2O_4 正极材料的制备

将得到的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 前驱体置于研钵中, 按照前驱体和碳酸锂摩尔比为 1:0.3 的比例称取 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 和 Li_2CO_3 并混合, 用研钵充分研磨 30min。粉体混合物装入刚玉坩埚, 置于马弗炉中高温烧结。先在 600 °C 下烧结 4h, 升温速率为 5 °C/min, 后升温至 850 °C, 反应 10h, 自然冷却至室温。

3. 锰酸锂电极的制备

(1) 打浆 将 PVDF: SP: Ks-6: LiMn_2O_4 按质量比为 5:5:5:85 进行打浆, 加入适量的 NMP 作为溶剂, 在磁力搅拌下加入 0.05g PVDF, 搅拌 1.5h, 待其充分溶解后, 加入导电剂 SP, 1.5h 后再加入导电剂 Ks-6, 根据浆料黏结度情况, 再加入适量的 NMP, 1.5h 后再加入前面所制备得到的锰酸锂正极材料, 再加入适量的 NMP, 继续搅拌 2h, 将

浆料调为类似食用油流延状的凝胶物。

(2) 涂布 取 $16\text{cm} \times 20\text{cm}$ 的铝箔, 放在平整光滑的桌面上, 并用酒精将铝箔正反面擦干净, 再把浆料倒在铝箔光面, 用涂布制备器 $100\mu\text{m}$ 面把浆料均匀涂覆在铝箔上, 再把涂布后的铝箔放入 80°C 真空干燥箱烘干 2h 。

(3) 轧膜 轧膜是将涂布好的极片进行压实的过程, 其主要采用两个相向同步转动的挤压辊组成, 极片由一端进入, 经由高压作用, 由疏松层变成密实层。在电池制作工艺中, 对极片进行辊压是必需的, 一是经过辊压后, 极片上电极材料颗粒之间的导电性变好; 二是经过辊压后, 极片的密度变大, 提高了电池的体积比能量。

首先用螺旋测微器测试轧膜前极片的厚度, 调试好轧膜机, 水平放置极片, 随后把极片放入轧膜机轧膜, 测试轧膜后极片的厚度, 确认轧膜参数后, 将极片烘干, 用轧膜机对其进行压实, 控制压实密度为 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

(4) 冲片 将极片用切片机切成直径为 12mm 的圆片电极, 再切制 10 片圆片铝箔。将圆片电极和圆片铝箔在 80°C 烘箱中干燥 2h 。

(5) 称片 取干燥后的极片和铝箔片, 用电子天平分别称取质量。通过称量 10 个铝箔片质量, 求得平均值, 作为单个铝箔的质量。称量每个极片质量, 通过差减法, 求得每个极片上的材料负载量, 对每个极片标上编号并做好记录。

4. R2025 型扣式电池的组装

提前将电池组装过程中用到的材料准备好, 如隔膜、电解液、锂片、正极盖、垫片、弹片和负极盖等材料。从电解液瓶子中倒出适量的电解液于称量瓶中, 取 8 片锂片, 备用。按照负极盖→锂片→电解液→隔膜→电解液→正极片→垫片→弹片→正极盖的顺序, 进行电池的组装。将组装好的电池置于扣式电池封装机上进行封装, 每次封装 1 个, 扣式电池的组装材料如图 1-5 所示。

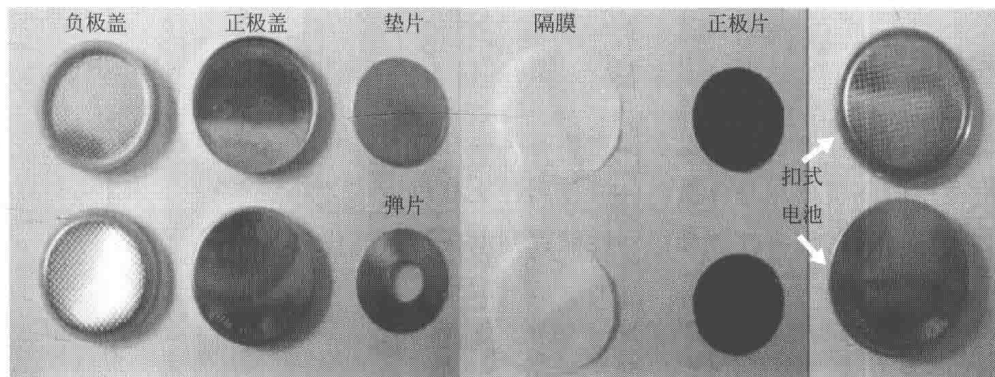


图 1-5 扣式电池的组装材料

5. 锰酸锂正极材料电化学性能的测试

将组装好的电池搁置 1h 后可测试电化学性能。在 LAND 2100A 测试仪上进行倍率充放电和循环寿命测试, 测试电压范围 $3.0 \sim 4.3\text{V}$, 测试倍率为 0.1C 、 0.5C 、 1C 、 2C 、 5C (每个倍率下循环 10 圈)。在 1C 倍率下测试循环寿命, 测试电压范围 $3.0 \sim 4.9\text{V}$, 充放电