

锂离子电池石墨类 负极材料检测

LILIZI DIANCHI SHIMOLEI
FUJI CAILIAO JIANCE

主 编◎徐晓伟 林述刚

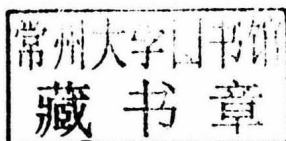
副主编◎王海明 纪建华

黑龙江人民出版社

锂离子电池石墨类 负极材料检测

主 编 徐晓伟 林述刚

副主编 王海明 纪建华



黑龙江人民出版社

图书在版编目(CIP)数据

锂离子电池石墨类负极材料检测 / 徐晓伟等主编.

— 哈尔滨 : 黑龙江人民出版社, 2019. 1

ISBN 978 - 7 - 207 - 11743 - 4

I. ①锂… II. ①徐… III. ①锂离子电池—石墨—阴
极—材料—检测 IV. ①TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 029057 号

责任编辑: 姜海霞

封面设计: 欣鲲鹏

锂离子电池石墨类负极材料检测

主 编 徐晓伟 林述刚

副主编 王海明 纪建华

出版发行 黑龙江人民出版社

地址 哈尔滨市南岗区宣庆小区 1 号楼 (150008)

网址 www.hljrmcbs.com

印 刷 黑龙江艺德印刷有限责任公司

开 本 787 × 1092 1/16

印 张 11.5

字 数 240 千字

版次印次 2019 年 4 月第 1 版 2019 年 4 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 207 - 11743 - 4

定 价 33.00 元

版权所有 侵权必究

举报电话: (0451) 82308054

法律顾问: 北京市大成律师事务所哈尔滨分所律师赵学利、赵景波

编 委 会

主 编：徐晓伟 林述刚

副主编：王海明 纪建华

参 编：孙玉宏 王 猛 赵 雷 盖英财

邢友丽 王孝炜 李 秀

前言

为贯彻落实《国家示范校专业建设》精神，坚持以就业为导向的职业教育办学方针，推进中等职业技术学校课程和教材改革，满足石墨行业技能型人才的培养，不断适应石墨行业的发展和劳动者就业的需要，依据国家职业技能鉴定标准的要求，确定知识点，黑龙江技师学院组织一批学术水平高、教学经验丰富、实践能力强的教师深入石墨企业调研，从专业课程的需求出发，结合学生的实际，突出“必须够用”的教学原则，研究开发了适合石墨检验检测专业学生使用的教材。本书适用各类技师学院及从事石墨企事业单位检验检测教学使用。

本书力求体现职业教育的特点，对理论知识的阐述力求做到通俗易懂，着重于应用能力和素质的培养，增加实际技能训练，遵从中等职业学校学生的认知规律，培养学生兴趣。

本书的创新点如下：

1. 根据石墨检验检测专业所从事的职业实际需要，合理确定学生应具备的能力结构与知识结构。
2. 合理更新教材内容，充实了当前石墨行业新知识、新技术、新设备等内容。
3. 在内容编排上以任务驱动法的方式编写，本书中将每一任务的内容设置成相应的学习活动，每一个学习任务都明确了学习目标，并针对学习目标展开相关知识的技能训练，切合实际地增设了知识拓展。在每一个学习任务中设立学习评价、自我检测等环节。通过学习任务把理论与实践有机地结合起来。
4. 本书充分体现实践教学的特点。在本书的叙述中充分体现《锂离子电池石墨类负极材料检测》对各项目的要求和测定方法。本书主要讲解锂离子电池石墨类负极材料检测各分析项目的分析方法及各分析项目的测定步骤，并介绍当前企业普遍使用的各分析仪器的使用及操作方法。
5. 本书突出职业教育特色，以“项目教学法”为引领，以“工学结合”的人才培养模式为目标，着重学习各分析项目的测定方法并熟练各项的操作步骤，增强学生的动手能力。

本书的主要内容包括以下内容：锂离子电池负极材料检测；石墨粒度分布测试；

锂离子电池石墨类负极材料检测

LILIZI DIANCHI SHIMOLEI FUJI CAILIAO JIANCE

水分含量的测试方法；负极材料 pH 的测定，负极材料的比表面积测定；石墨负极材料各种密度的测试；负极材料各种有害成分测定，负极材料层间距 D002 的测定，负极材料首次库仑效率及首次放电比容量的测试；负极材料全硫的测定，负极材料振实密度的测定，负极材料压实密度的测定等。

由于编者水平有限，经验不足，书中难免存在错误与不足之处，恳请读者批评指正。

目 录

学习任务一 锂离子电池负极材料检测	(1)
学习活动一 锂离子电池负极材料定义	(2)
学习活动二 锂离子电池石墨类负极材料规定	(12)
学习活动三 锂离子电池负极材料发展方向	(26)
学习任务二 石墨粒度分布的测试	(33)
学习活动一 明确工作任务	(34)
学习活动二 相关知识学习	(37)
学习活动三 粒度分布的测定方法、结果的计算和表达的规定	(45)
学习活动四 技能训练	(49)
学习活动五 技能考核与总结评价	(54)
学习任务三 水分含量的测试方法	(58)
学习活动一 明确工作任务	(58)
学习活动二 相关知识学习	(61)
学习活动三 负极材料中水分的测定	(65)
学习活动四 总结评价	(67)
学习任务四 负极材料 pH 的测定	(69)
学习活动一 明确工作任务	(70)
学习活动二 相关知识学习	(75)
学习活动三 pH 的测定	(78)
学习活动四 技能训练	(79)
学习活动五 技能考核与总结评价	(81)
学习任务五 负极材料的比表面积测定	(84)
学习活动一 明确工作任务	(85)
学习活动二 相关知识学习	(88)
学习活动三 比表面积仪的使用	(93)
学习活动四 技能训练	(102)

锂离子电池石墨类负极材料检测

LILIZI DIANCHI SHIMOLEI FUJI CAILIAO JIANCE

学习任务六 石墨负极材料各种密度的测试 (107)

 学习活动一 相关知识学习 (108)

 学习活动二 负极材料振实密度测定 (111)

 学习活动三 负极材料压实密度测定 (114)

 学习活动四 负极材料真密度测定 (117)

 学习活动五 工作总结与评价 (121)

学习任务七 负极材料各种有害成分测定 (122)

 学习活动一 相关知识学习 (123)

 学习活动二 负极材料全硫的测定 (126)

 学习活动三 负极材料磁性物质的测定 (130)

 学习活动四 负极材料微量元素的测定 (135)

 学习活动五 负极材料阴离子的测定 (139)

 学习活动六 负极材料多溴联苯与多溴联苯醚的测定 (144)

 学习活动七 负极材料挥发性有机物的测定 (149)

学习任务八 负极材料层间距 D002 的测定 (154)

 学习活动一 相关知识学习 (155)

 学习活动二 层间距 D002 的测定 (160)

 学习活动三 工作总结与评价 (162)

学习任务九 负极材料首次库仑效率及首次放电比容量的测试 (164)

 学习活动一 相关知识学习 (165)

 学习活动二 半电池的制作 (169)

 学习活动三 负极材料首次库仑效率及首次放电比容量的测试 (172)

 学习活动四 工作总结与评价 (174)

学习任务一 锂离子电池负极材料检测

学习目标

1. 通过对专业资料的学习,懂得我国石墨资源与锂电池负极材料联系。
2. 通过对《锂离子电池石墨类负极材料》国标学习,掌握负极材料检测的材料分类、型号、技术要求。
3. 通过对《锂离子电池石墨类负极材料》国标学习,掌握负极材料检测试验方法与检验规则。
4. 通过对《锂离子电池石墨类负极材料》国标学习,掌握负极材料检验采样标准与通用方法。

学习地点

一体化实训室

建议课时

12 课时

工作情境描述

负极材料检测对于以天然石墨为原料加工锂离子电池的负极材料的生产极为重要,目前以负极材料产品的检测数据为基本依据进行指导生产与商品结算,因此,必须做到数据准确、可靠。要想获得准确、可靠的数据,就必须掌握国家标准规定的操作方法,按步骤进行样品采取、试验,正确处理试验数据给出检测结果。

工作流程与内容

学习活动一:锂离子电池负极材料定义

学习活动二:锂离子电池石墨类负极材料规定

学习活动三:锂离子电池石墨类负极材料发展方向

学习活动一 锂离子电池负极材料定义

◆ 学习目标

1. 能够解读国标 GB/T 24533—2009,掌握锂离子电池负极材料定义;
2. 学习专业基础资料,熟悉锂离子电池工作原理;
3. 阅读专业资料,熟悉锂离子电池制作工艺;
4. 阅读权威专业资料,了解锂离子电池发展方向;
5. 能够查阅资料懂得负极材料生产的重要性。

学习地点:

一体化实训室

建议课时:

2 课时

教学建议:

引导学生树立较高专业目标,提升专业素质,爱岗敬业。

◆ 学习过程

一、引导问题

请阅读与查阅锂离子电池相关知识与附录国标,用自己的语言回答引导问题。

引导问题 1:什么是锂离子电池负极材料?

引导问题 2:简单叙述锂离子电池工作原理。

引导问题 3:简单叙述电池生产过程。

引导问题 4:天然石墨产品与锂离子电池负极材料具有何种关系?

引导问题 5:电池负极材料发展趋势如何?

引导问题 6:负极材料生产与石墨产业发展具有何种关系?

专业必读

(一)最新文献(来自 2018 年九月粉体技术网)

1. 中国石墨资源勘查不断突破,掌控全球资源供应

根据美国地质调查局(USGS)的统计,2017 年全球石墨储量 2.7 亿 t,土耳其、巴西和中国资源最为丰富,分别占全球总量的 33%、26% 和 21%,合计占 80%。在 USGS 统计中,中国为世界第三大石墨资源国,但中国石墨资源在全球地位应该更加突出,土耳其尽

管石墨储量世界第一,但资源以隐晶质石墨为主,主要应用于中低端产品,战略地位较低,而巴西和中国都以晶质石墨为主,资源战略地位高于土耳其。

在新能源汽车、石墨烯等产业发展的带动下,我国石墨资源勘查热度不减,2012 年底到 2017 年底的 5 年间,我国晶质石墨勘查成果不断,查明资源储量从 1.9 亿 t 增加到约 3.67 亿 t,增加 93%,是 24 种战略性矿产中资源储量增速最快的矿产。

丰富的石墨资源,使中国成为全球第一大生产国和出口国,掌控全球石墨资源供应。2017 年,中国石墨产量达到 78 万 t,占全球 65%,除满足本国消费外,中国大量石墨资源用于出口,根据联合国商品贸易统计数据库(UN Comtrade)统计,2016 年全球天然石墨出口总量为 40.04 万 t,其中中国出口 24.01 万 t,占 59.91%,高居第一位;朝鲜出口 4.73 万 t,占 11.08%,居第二位。居第三位的巴西出口量仅 2.49 万 t,占总量的 6.21%。由于地缘政治等因素的影响,出口量居全球第二位的朝鲜其石墨基本全部出口到中国,经测算,中国控制全球石墨出口市场份额最多可达 72%。

2. 全球和中国石墨消费重心发生转移,形成新的消费增长点

石墨的消费过去长期集中在耐火材料和铸造领域,但随着世界钢铁行业发展步入缓慢期,尤其是中国钢铁消费达到峰值,包括这两个领域在内的与钢铁产业相关的石墨消费量增速将放缓,甚至开始下降,石墨高端材料产品在新能源汽车、储能、核能、电子信息等战略性新兴产业领域消费快速增加,石墨消费正在由传统产业向战略性新兴产业转变。

石墨是目前应用最广泛的锂离子电池负极材料,新一轮石墨消费转型主要由新能源汽车产业快速发展对锂离子电池的需求增加所致,电池行业成为目前石墨消费增长最快的部门。由于石墨消费数据可得性较差,根据 2014 年的统计数据,全球范围内耐火材料和铸造分别占石墨总消费量的 52% 和 14%,为消费占比最高的两个领域,电池消费约占 8%,但电池行业石墨消费增速最快,高达 13.95%,耐火材料和铸造仅为 1.74% 和 3.93%,石墨消费重心转移明显。2014 年以来,全球锂离子电池出货量由 72 GW·h 增加到 2017 年的 1435 GW·h,年均复合增长率 26%,锂离子电池领域消费增长迅速。

中国目前是全球新能源汽车产业发展最快的国家,2017 年中国新能源汽车产量 79.4 万辆,连续三年全球第一,锂离子电池出货量达到 74.8 GW·h,占据全球出货量的 52.1%,居全球首位。

我国《汽车产业中长期发展规划》制定了 2020 年和 2025 年新能源汽车产量分别达到 200 万辆和 700 万辆的发展目标,未来锂离子电池出货量还将快速增加,拉动锂离子电池负极材料需求增长,为我国高端石墨材料发展提供了广阔的市场空间,将使我国石墨消费重心不断向战略性新兴产业领域转移。

3. 我国石墨产业在多领域实现突破

欧美和日本在石墨深加工领域长期领先,以德国西格里碳素集团、法国卡朋罗兰碳素集团、日本东洋碳素集团、法国特密高石墨和碳化学公司为代表的国际大型企业长期

控制全球高端石墨产品的供应。我国石墨加工技术起步较晚,以高纯石墨、膨胀石墨等为代表的高端石墨产品加工技术和工艺落后,长期依赖进口。

经过三十余年的发展,我国在高纯石墨、石墨负极材料等高端石墨材料研发和产业发展诸多方面已经取得突破。在黑龙江鸡西、鹤岗等地,我国部分企业在石墨高纯技术上日臻成熟,已掌握化学酸碱法和物理高温法生产高纯石墨,产品碳含量均可达到99.99%,甚至99.999%的水平,已达到国际先进的水平。

另外,球形石墨产业已延伸至锂离子电池负极材料领域,经过十余年的发展,我国锂离子电池负极材料产量由2012年的2.82万t增至2017年的14.6万t,全球占比达到70%以上,成为全球负极材料第一生产大国。

我国涌现出了一批石墨材料领先企业,贝特瑞、杉杉等在石墨负极材料领域全球领先,为三星、LG、日本松下、索尼等电池企业提供产品,许多企业在积极探索石墨综合高效开发利用模式,东部地区集中分布了一批与高端石墨产品相关的上市企业。

(二)专业基础资料

1. 负极材料

负极是指电源中电位(电势)较低的一端。在原电池中,是指起氧化作用的电极,电池反应中写在左边。从物理角度来看,负极是电路中电子流出的一极。

负极材料是指电池中构成负极的原料,目前常见的负极材料有碳负极材料、锡基负极材料、含锂过渡金属氮化物负极材料、合金类负极材料和纳米级负极材料。

锂离子电池的负极是由负极活性物质碳材料或非碳材料、黏合剂和添加剂混合制成糊状胶合剂均匀涂抹在铜箔两侧,经干燥、滚压而成的。锂离子电池能否成功地制成,关键在于能否制备出可逆地脱/嵌锂离子的负极材料。

一般来说,选择一种好的负极材料应遵循以下原则:比能量高;相对锂电极的电极电位低;充放电反应可逆性好;与电解液和黏结剂的兼容性好;比表面积小($<10\text{m}^2/\text{g}$),真密度高($>2.0\text{g}/\text{cm}^3$);嵌锂过程中尺寸和机械稳定性好;资源丰富,价格低廉;在空气中稳定、无毒副作用。目前,已实际用于锂离子电池的负极材料一般都是碳素材料,如石墨、软碳(如焦炭等)、硬碳等。正在探索的负极材料有氮化物、PAS、锡基氧化物、锡合金、纳米负极材料,以及其他的一些金属间化合物等。

负极材料目前是以碳素为主,占锂电池成本的30%左右,毛利率保持在15%左右。负极材料产业集中度极高,表现在区域集中和企业集中。从区域看,中国和日本是全球主要产销国,总量占全球负极材料产销量95%以上;从企业上看,日本的日立化成和吴羽化工,中国的贝特瑞和杉杉股份均为两国龙头企业,四家企业全球市场占有率在50%以上。

首先从销量看,中国负极材料受终端市场的平稳增长影响,负极材料出货量继续保持增长(图1-1)。尽管出货量同比增长明显,但由于负极材料厂家逐步增多造成供给过剩;下游客户电芯厂家的市场份额趋于集中,负极材料企业下游买家的议价能力进一步

加强,导致价格继续出现比较明显的下滑,目前主流价格基本都在6万~7万元/吨,预计未来3年负极材料均价会继续下行。

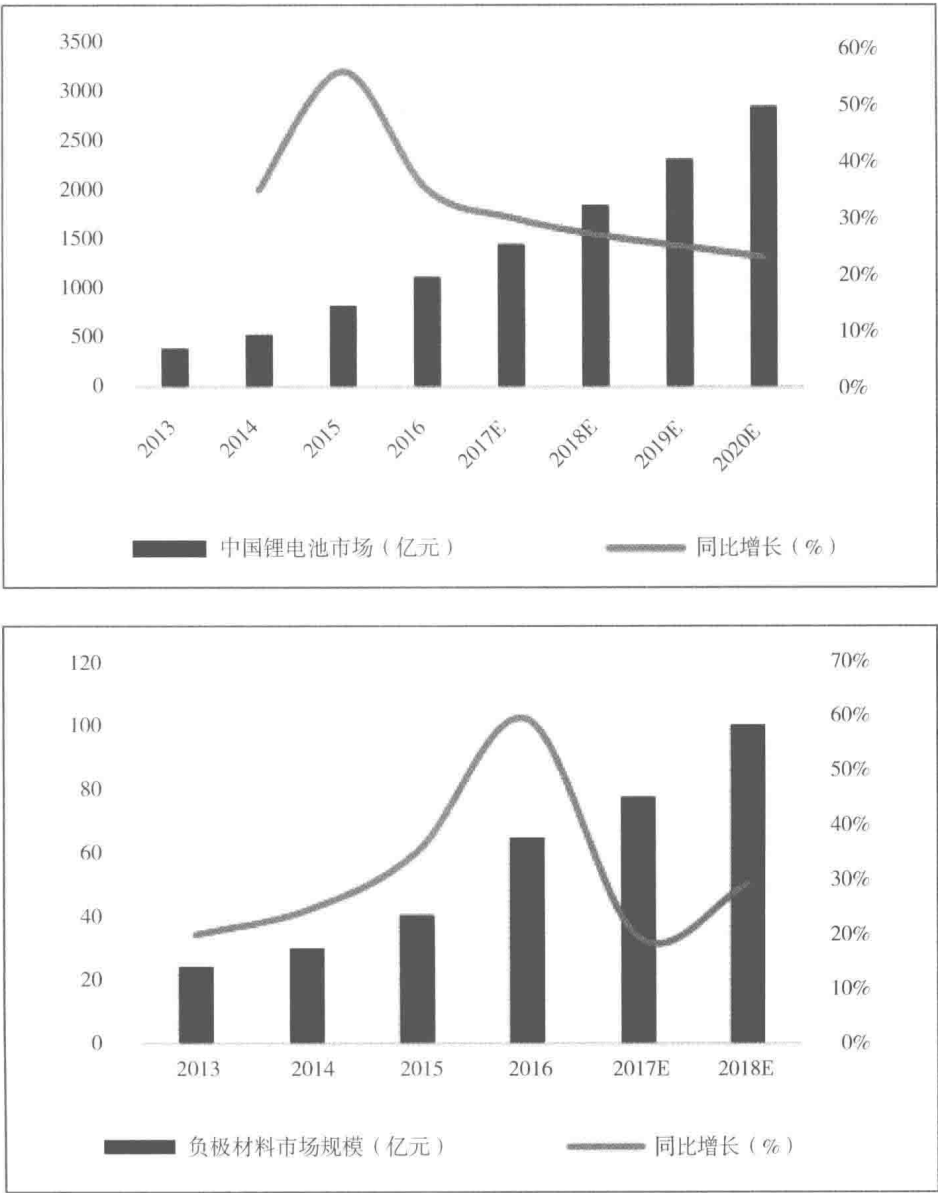


图 1-1 中国负极材料市场规模快速增长

负极材料的发展是高比容量、高充放电效率、高循环性能和较低成本。随着石墨资源瓜分完毕,企业间焦点将重新回到技术方面,重点将朝着高比容量、高充放电效率、高循环性能和较低成本的方向发展。其中碳材料的研究开发相当活跃并在 Si/C 掺杂和石墨改性、软硬碳和碳纳米材料方面取得了很大的进展,其他材料的研究也为锂离子电池负极材料提供了更多的选择。

锂离子电池石墨类负极材料检测

LILIZI DIANCHI SHIMOLEI FUJI CAILIAO JIANCE

从反应机理来看,可以将负极材料分为:基于嵌入式反应机理的石墨类负极材料和钛酸锂(LTO);基于合金化反应机理的Si基合金;基于异相反应机理的过渡金属氧化物。对于当前产业发展路径来看,最有希望产业化的非碳负极材料是LTO、硅合金负极材料和硅碳复合负极材料这三种。

2. 锂离子电池

锂离子电池是一种二次电池(充电电池),它主要依靠锂离子(Li^+)在正极和负极之间移动来工作。在充放电过程中, Li^+ 在两个电极之间往返嵌入和脱嵌:充电时, Li^+ 从正极脱嵌,经过电解质嵌入负极,负极处于富锂状态;放电时则相反。

锂系电池分为锂电池和锂离子电池。手机和笔记本电脑使用的都是锂离子电池,通常人们俗称其为锂电池。电池一般采用含有锂元素的材料作为电极,是现代高性能电池的代表。而真正的锂电池由于危险性大,很少应用于日常电子产品。

锂离子电池由日本索尼公司于1990年最先开发成功。它是把锂离子嵌入碳(石油焦炭和石墨)中形成负极(传统锂电池用锂或锂合金做负极)。正极材料常用 Li_xCoO_2 ,也用 Li_xNiO_2 和 Li_xMnO_4 ,电解液用 LiPF_6 +二乙烯碳酸酯(EC)+二甲基碳酸酯(DMC)。

石油焦炭和石墨做负极材料无毒,且资源充足,锂离子嵌入碳中,克服了锂的高活性,解决了传统锂电池存在的安全问题,正极 Li_xCoO_2 在充、放电性能和寿命上均能达到较高水平,使成本降低,总之锂离子电池的综合性能提高了。预计21世纪锂离子电池将会占有很大的市场。

锂离子二次电池充、放电时的反应式为 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + \text{Li}_x\text{C}_6 \rightleftharpoons 6\text{C} + \text{LiCoO}_2$

放电时,正极发生还原反应,反应为 $\text{Li} + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + xe^- \rightleftharpoons \text{LiCoO}_2$

(三)专业往事

1. 锂电池的发展

1970年,埃克森采用硫化钛作为正极材料,金属锂作为负极材料,制成首个锂电池。锂电池的正极材料是二氧化锰或亚硫酸氯,负极是锂。电池组装完成后电池即有电压,不需充电。锂离子电池(Lithium-ion Batteries)是锂电池发展而来的。举例来讲,以前照相机里用的扣式电池就属于锂电池。这种电池也可以充电,但循环性能不好,在充放电循环过程中容易形成锂结晶,造成电池内部短路,所以一般情况下这种电池是禁止充电的。

1982年伊利诺伊理工大学(the Illinois Institute of Technology)的R. R. Agarwal和J. R. Selman发现锂离子具有嵌入石墨的特性,此过程是快速的,并且可逆。与此同时,采用金属锂制成的锂电池,其安全隐患备受关注,因此人们尝试利用锂离子嵌入石墨的特性制作充电电池。首个可用的锂离子石墨电极由贝尔实验室试制成功。

1983年M. Thackeray、J. Goodenough等人发现锰尖晶石是优良的正极材料,具有低价、稳定和优良的导电、导锂性能。其分解温度高,且氧化性远低于钴酸锂,即使出现短路、过充电,也能够避免了燃烧、爆炸的危险。

1989年, A. Manthiram 和 J. Goodenough 发现采用聚合阴离子的正极将产生更高的电压。

1992年日本索尼公司发明了以碳材料为负极, 以含锂的化合物作为正极的锂电池, 在充放电过程中, 没有金属锂存在, 只有锂离子, 这就是锂离子电池。随后, 锂离子电池革新了消费电子产品的面貌。此类以钴酸锂作为正极材料的电池, 至今仍是便携电子设备的主要电源。

1996年 Padhi 和 Goodenough 发现具有橄榄石结构的磷酸盐, 如磷酸铁锂 (LiFePO_4), 比传统的正极材料更具安全性, 尤其耐高温, 耐过充电性能远超过传统锂离子电池材料。

纵观电池发展的历史, 可以看出当前世界电池工业发展的三个特点, 一是绿色环保电池迅猛发展, 包括锂离子蓄电池、氢镍电池等; 二是一次电池向蓄电池转化, 这符合可持续发展战略; 三是电池进一步向小、轻、薄方向发展。在商品化的可充电电池中, 锂离子电池的比能量最高, 特别是聚合物锂离子电池, 可以实现可充电电池的薄形化。正因为锂离子电池的体积比能量和质量比能量高, 可充电且无污染, 具备当前电池工业发展的三大特点, 因此在发达国家中有较快的增长。电信、信息市场的发展, 特别是移动电话和笔记本电脑大量使用, 给锂离子电池带来了市场机遇。而锂离子电池中的聚合物锂离子电池以其在安全性的独特优势, 将逐步取代液体电解质锂离子电池, 而成为锂离子电池的主流。聚合物锂离子电池被誉为“21 世纪的电池”, 将开辟蓄电池的新时代, 发展前景十分乐观。

2015年3月, 日本夏普与京都大学的田中功教授联手成功研发出了使用寿命可达70年之久的锂离子电池。此次试制出的长寿锂离子电池, 体积为 8cm^3 , 充放电次数可达2.5万次。并且夏普方面表示, 此长寿锂离子电池在充放电1万次之后, 其性能依旧稳定。

另外, 聚合物锂离子电池是在液态锂离子电池基础上发展起来的, 以导电材料为正极, 碳材料为负极, 电解质采用固态或凝胶态有机导电膜组成, 并采用铝塑膜做外包装的最新一代可充锂离子电池。由于性能的更加稳定, 因此它也被视为液态锂离子电池的更新换代产品, 很多企业都在开发这种新型电池。

动力锂离子电池。严格来说, 动力锂离子电池是指容量在 3AH 以上的锂离子电池, 泛指能够通过放电给设备、器械、模型、车辆等驱动的锂离子电池, 由于使用对象的不同, 电池的容量可能达不到单位 AH 的级别。动力锂离子电池分高容量和高功率两种类型。高容量电池可用于电动工具、自行车、滑板车、矿灯、医疗器械等; 高功率电池主要用于混合动力汽车及其他需要大电流充放电的场合。根据内部材料的不同, 动力锂离子电池相应地分为液态动力锂离子电池和聚合物锂离子动力电池两种, 统称为动力锂离子电池。

为了突破传统锂电池的储电瓶颈, 研制一种能在很小的储电单元内储存更多电力的全新铁碳储电材料。但是此前这种材料的明显缺点是充电周期不稳定, 在电池多次充放电后储电能力明显下降。为此, 研究人员改用一种新的合成方法。他们用几种原始材料与一种锂盐混合并加热, 由此生成了一种带有含碳纳米管的全新纳米结构材料。这种方

锂离子电池石墨类负极材料检测

LILIZI DIANCHI SHIMOLEI FUJI CAILIAO JIANCE

法在纳米尺度材料上一举创建了储电单元和导电电路。

这种稳定的铁碳材料的储电能力已达到现有储电材料的 2 倍,而且生产工艺简单,成本较低,而其高性能可以保持很长时间。领导这项研究的马克西米利安·菲希特纳博士说,如果能够充分开发这种新材料的潜力,将来可以使锂离子电池的储电密度提高 5 倍。锂离子电池需求情况重点考察手机和笔记本两大下游产品的情况。2013 年前 5 个月国内的手机总产量为 5.58 亿部,同比增长 22.02%,其中 5 月产量为 1.23 亿部,同比增长 32.80%。手机市场的需求情况较好。同期,国内笔记本计算机的总产量为 9526.38 万台,同比增长 3.86%,其中 5 月产量为 1756.34 万台,同比减少 8.12%。笔记本市场的总体表现比较一般。鉴于手机市场的较好表现,我们认为 2013 年全年锂电池行业的需求有望总体维持稳定增长。

此外,隔膜作为锂离子电池关键的四大原材料之一,受益于下游新能源汽车电池的带动,全球锂离子电池隔膜产业发展迅速,就中国市场而言,2014 年全国隔膜产量达到 5.75 亿 m^2 ,占据全球产量的大约 48%。

我国首部锂离子电池强制标准于 2015 年 8 月 1 号正式实施。为加强锂离子电池行业管理,提高行业发展水平,引导产业转型升级和结构调整,推动锂离子电池产业持续健康发展,2015 年 12 月 11 日,工信部发布了《锂离子电池行业规范条件》征求意见稿,明确了锂离子电池企业和产品的准入规则。

2. 锂电池的组成

(1) 正极——活性物质一般为锰酸锂或者钴酸锂,镍钴锰酸锂材料,电动自行车则普遍用镍钴锰酸锂(俗称三元)或者三元+少量锰酸锂,纯的锰酸锂和磷酸铁锂则由于体积大、性能不好或成本高而逐渐淡出。导电电极流体使用厚度 $10 \sim 20\mu\text{m}$ 的电解铝箔。

(2) 隔膜——一种经特殊成型的高分子薄膜,薄膜有微孔结构,可以让锂离子自由通过,而电子不能通过。

(3) 负极——活性物质为石墨,或近似石墨结构的碳,导电集流体使用厚度 $7 \sim 15\mu\text{m}$ 的电解铜箔。

(4) 有机电解液——溶解有六氟磷酸锂的碳酸酯类溶剂,聚合物的则使用凝胶状电解液。

(5) 电池外壳——分为钢壳(方型很少使用)、铝壳、镀镍铁壳(圆柱电池使用)、铝塑膜(软包装)等,还有电池的盖帽,也是电池的正负极引出端。

根据锂离子电池所用电解质材料的不同,锂离子电池分为液态锂离子电池(Liquified Lithium-ion Battery,简称为 LIB)和聚合物锂离子电池(Polymer Lithium-ion Battery,简称为 PLB)。

可充电锂离子电池是目前手机、笔记本电脑等现代数码产品中应用最广泛的电池,但它较为“娇气”,在使用中不可过充、过放(会损坏电池或使其报废)。因此,在电池上有保护元器件或保护电路以防止昂贵的电池损坏。锂离子电池充电要求很高,要保证终

止电压精度在 $\pm 1\%$ 之内,各大半导体器件厂已开发出多种锂离子电池充电的IC,以保证安全、可靠、快速地充电。

手机基本上都是使用锂离子电池。正确地使用锂离子电池对延长电池寿命是十分重要的。它根据不同的电子产品的要求可以做成扁平长方形、圆柱形、长方形及扣式,并且有由几个电池串联成并联在一起组成的电池组。锂离子电池的额定电压,因为材料的变化,一般为3.7V,磷酸铁锂(以下称磷铁)正极的则为3.2V。充满电时的终止充电电压一般是4.2V,磷铁3.65V。锂离子电池的终止放电电压为2.75~3.0V(电池厂给出工作电压范围或给出终止放电电压,各参数略有不同,一般为3.0V,磷铁为2.5V)。低于2.5V(磷铁2.0V)继续放电称为过放,过放对电池会有损害。

钴酸锂类型材料为正极的锂离子电池不适合用作大电流放电,过大电流放电时会降低放电时间(内部会产生较高的温度而损耗能量),并可能发生危险;但磷酸铁锂正极材料锂电池,可以以20C甚至更大(C是电池的容量,如 $C=800\text{mAh}$,1C充电率即充电电流为800mA)的大电流进行充放电,特别适合电动车使用。因此电池生产工厂给出最大放电电流,在使用中应小于最大放电电流。锂离子电池对温度有一定要求,工厂给出了充电温度范围、放电温度范围及保存温度范围,过压充电会造成锂离子电池永久性损坏。锂离子电池充电电流应根据电池生产厂的建议,并要求有限流电路以免发生过流(过热)。一般常用的充电倍率为0.25C~1C。在大电流充电时往往要检测电池温度,以防止过热损坏电池或产生爆炸。

锂离子电池充电分为两个阶段:先恒流充电,到接近终止电压时改为恒压充电。例如800mAh容量的电池,其终止充电电压为4.2V。电池以800mA(充电率为1C)恒流充电,开始时电池电压以较大的斜率升压,当电池电压接近4.2V时,改成4.2V恒压充电,电流渐降,电压变化不大,到充电电流降为 $1/10\sim 50C$ (各厂设定值不一,不影响使用)时,认为接近充满,可以终止充电(有的充电器到 $1/10C$ 后启动定时器,过一定时间后结束充电)。

3. 锂电池的工作效率和工作原理

锂离子电池能量密度大,平均输出电压高。自放电小,好的电池,每月在2%以下(可恢复),没有记忆效应。工作温度范围为 $-20\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。循环性能优越、可快速充放电、充电效率高达100%,而且输出功率大。使用寿命长。不含有毒有害物质,被称为绿色电池。

锂离子电池以碳素材料为负极,以含锂的化合物为正极,没有金属锂存在,只有锂离子,这就是锂离子电池。锂离子电池是指以锂离子嵌入化合物为正极材料电池的总称。锂离子电池的充放电过程,就是锂离子的嵌入和脱嵌过程。在锂离子的嵌入和脱嵌过程中,同时伴随着与锂离子等当量电子的嵌入和脱嵌(习惯上正极用嵌入或脱嵌表示,而负极用插入或脱插表示)。在充放电过程中,锂离子在正、负极之间往返嵌入/脱嵌和插入/脱插,被形象地称为“摇椅电池”。