

- ① 我们 || 打〈败〉了敌人。
- ② 我们 || (把敌人) 打〈败〉了。

锂离子动力电池设计介绍

磷酸铁锂正极材料的优点:

1. 超长寿命, 长寿命铅酸电池的循环寿命在 300 次左右, 最高达 500 次, 而以磷酸铁锂为正极材料的动力电池, 循环寿命可达到 2000 次以上, 标准充电使用, 可达到 2000 次。同质量的铅酸电池最多也就 1~1.5 年时间, 而磷酸铁锂电池在同样条件下使用, 将达到 7~8 年。综合考虑, 性能价格比将为铅酸电池的 4 倍以上。

2. 使用安全, 磷酸铁锂可完全解决钴酸锂和锰酸锂的安全隐患问题, 钴酸锂和锰酸锂在强烈的碰撞下会产生爆炸对消费者的生命安全构成威胁, 而磷酸铁锂经过严格的安全测试即使在最恶劣的交通事故中也不会产生爆炸。

3. 快速充放电。可大电流 2C 快速充放电, 在专用充电器下, 1.5C 充电 40 分钟内即可使电池充满, 起动电流可达 2C。

4. 耐高温, 磷酸铁锂电热峰值可达 350℃~500℃而锰酸锂和钴酸锂只能在 200℃左右。

5. 大容量, 磷酸铁锂动力电池的续行里程是同等质量铅酸电池的 3~4 倍, 其优点可使电动自行车在重量上不超标 (40kg/ 辆) 的前提下, 充一次电可跑 120 公里左右, 对于上班族, 充一次电能够使用一周左右的时间。而铅酸电池配备的电动自行车在整车重量不超标的条件下, 其电池容量最大为 12Ah (铅酸电池重量此时已达 13 公斤, 而同容量的磷酸铁锂电池的重量只有 5 公斤), 充一次电最多能够行驶 50km 左右。

6. 无记忆效应。像镍氢、镍镉电池存在记忆性, 而磷酸铁锂电池无此现象, 电池无论处于什么状态, 可随充随用, 无须先放完再充电。

7. 体积小、重量轻。同等规格容量的磷酸铁锂电池的体积是铅酸电池体积的 2/3, 重量是铅酸电池的 1/3。

8. 绿色环保。绝对的绿色环保电池电动自行车虽然为绿色环保型的交通工具, 而其配备的铅酸电池中却存在着大量的铅, 在其废弃后若处理不当, 仍将对环境造成二次污染, 而磷酸铁锂材料无任何有毒有害物质不会对环境构成任何污染, 被公认为绿色环保电池, 该电池无论在生产及使用中, 均无污染。随着中国加入 WTO, 中国电动自行车的出口量将迅速增大, 而现在进入欧美的电动自行车已要求配备无污染电池, 配备铅酸电池的电动车很难出口, 无疑磷酸铁锂动力电池将是最好的候补。

中国目前在国内生产 (中试) 磷酸铁锂的厂家多采用固相法, 生产中批次间质量控制仍是一个难题。据悉, 武汉大学已经解决了这个难题, 在不考虑掺杂导电剂因素的情况下, 比容量已经达到理论容量 (170mAh/g), 独特的生产工艺 (已申请专利保护) 使得高质量的磷酸铁锂从原料到产品一步到位, 生产中只有少量的蒸汽和二氧化碳产生, 对环境的影响小, 质量易控制, 降低了生产成本。武汉大学拟进行中试。

电子辞典: 什么是浮充?

浮充是蓄电池组的一种供 (放) 电工作方式, 系将蓄电池组与电源线路并联连接到负载电路上, 它的电压

大体上是恒定的，仅略高于蓄电池组的断路电压，由电源线路所供的少量电流来补偿蓄电池组局部作用的损耗，以使其能经常保持在充电满足状态而不致过充电。因此，蓄电池组可随电源线路电压上下波动而进行充放电。当负载较轻而电源线路电压较高时，蓄电池组即进行充电，当负载较重或电源发生意外中断时，蓄电池组则进行放电，分担部分或全部负载。这样，蓄电池组便起到稳压作用，并处于备用状态。

浮充供电工作方式可分为半浮充和全浮充两种。当部分时间（负载较重时）进行浮充供电，而另部分时间（负载较轻时）由蓄电池组单独供电的工作方式，称为半浮充工作方式，或称定期浮充工作方式。倘全部时间均由电源线路与蓄电池组并联浮充供电，则称为全浮充工作方式，或称连续浮充工作方式。

以净充工作方式使用的蓄电池组，其寿命一般较全充放工作方式者要长，而且可改用较小些容量的蓄电池组来代替。这种浮充供电工作方式多用于发电厂的断电备用电源和电话局的电话正常供电电源。

1 锂离子动力电池的设计基础

1.1 动力电池设计的基本原则

动力电池设计，就是根据用电设备的要求，为设备提供工作电源或动力电源。因此，动力电池设计首先必须根据用电设备需要及电池的特性，确定电池的电极、电解液、隔膜、外壳以及其他部件的参数，对工艺参数进行优化，并将它们组成有一定规格和指标(如电压、容量、体积和重量等)的电池组。动力电池设计是否合理，关系到电池的使用性能，必须尽可能使其达到设计最优化。

1.2 动力电池的设计要求

动力电池设计时，必须了解用电设备具对电池性能指标及电池使用条件，一般应考虑以下几个方面：

- 1 电池工作电压；
- 2 电池工作电流，即正常放电电流和峰值电流；
- 3 电池工作时间，包括连续放电时间、使用期限或循环寿命；
- 4 电池工作环境，包括电池工作环境及环境温度；
- 5 电池最大允许体积；

锂离子动力电池由于其具有优良的性能，使用范围越来越广，有时要应用于一些特殊场合，因而还有一些特殊要求，如耐冲击、振动、耐高低温、低气压等。在考虑上述基本要求时，同时还应考虑材料来源、电池特性的决定因素、电池性能、电池制造工艺、技术经济分析和环境温度。

1.3 评价动力电池性能的主要指标

动力电池性能一般通过以下几个方面来评价：

- 1 容量。电池容量是指在一定放电条件下，可以从电池获得的电量，即电流对时间的积分，一般用 Ah 表示，它直接影响电池的最大工作电流和工作时间。
- 2 放电特性和内阻。电池放电特性是指电池在一定的放电制度下，其工作电压的平稳性，电压平台的高低以及大电流放电性能等，它表明电池带负载的能力。电池内阻包括欧姆内阻和电化学反应电阻，大电流放电时，内阻对放电特性的影响尤为明显。
- 3 工作温度范围。用电设备的工作环境和条件要求电池在特定的温度范围内有良好的性能。
- 4 储存性能。电池储存一段时间后，会因某些因素的影响使性能发生变化，导致电池自放电，电解液泄漏，电池短路等。
- 5 循环性能。循环寿命是指二次电池按照一定的制度进行充放电，其性能衰减到某一程度时循环次数，它主要影响电池的使用寿命。

6 安全性能。主要是指电池在滥用的条件下电池的安全性能如何，滥用条件主要包括过充电、短路、针刺、挤压、热箱、重物冲击、振动等，抗滥用性能的好坏是决定电池能否大量应用的首要条件。

2. 锂离子动力电池的设计基本步骤

动力电池设计主要包括参数计算和工艺指定，具体步骤如下：

1 确定组组合电池中单体数目，单体电池工作电压与工作密度

① 单体电池数目

$$\text{单体电池数目} = \frac{\text{电池组工作电压}}{\text{单体电池工作电压}}$$

② 确定单体电池工作电压与工作电流密度

根据选定系列电池的伏安曲线，确定单电池的工作电压与工作电流密度，同时应考虑工艺的影响，如电极结构型式的影响。

2 计算电极总面积和电极数目

① 根据要求的工作电流和选定的工作电流密度，计算电极总面积

$$\text{电极总面积} = \frac{\text{工作电流}(mA)}{\text{工作电流密度}(mA \cdot cm^{-2})}$$

② 根据要求的电池外形最大尺寸，选择合适的电极尺寸，计算电极数目

$$\text{电极数目} = \frac{\text{电极总面积}}{\text{极片面积}}$$

3 计算电池容量

① 额定容量 额定容量(Ah) = 工作电流 × 工作时间

② 设计容量

为了保证电池的可靠性和寿命，一般设计容量比额定容量高 10%~20%。

$$\text{设计容量(Ah)} = (1.1 \sim 1.2) \text{ 额定容量}$$

4 计算电池正、负极活性物质用量

① 计算控制电极的活性物质用量

根据控制电极的活性物质的电化当量、设计容量以及活性物质利用率来计算单体电池中控制电极的物质用量。对于锂离子动力电池而言，从安全性能和成本等因素来考虑，一般均采用正极材料作为控制电极的活性物质。

$$\text{控制电极的活性物质用量} = \frac{\text{设计容量} \times \text{电化当量}}{\text{活性物质利用率}}$$

② 计算非控制电极的活性物质用量

单体电池中非控制电极活性物质的用量，应根据控制电极活性物质的用量来定，为了保证电池有较好的性能，一般应过量，通常取过剩系数为 1~2 之间。锂离子动力电池通常采用碳负极材料过剩，过剩系数取 1.1。

5 计算正、负极的平均厚度

① 计算每片电极物质用量

$$\text{每片正负极极片物质用量} = \frac{\text{单体电池正负极物质用量}}{\text{单体电池正负极极片数目}}$$

② 每片电极厚度

$$\text{正负极活性物质平均厚度} = \frac{\text{极片正负极物质用量}}{\text{物质密度} \times \text{极片面积} \times (1 - \text{孔率})} \times \text{集流体厚度}$$

6 隔膜的选择

锂离子电池经常用的隔膜有单层 PE、双层 PP/PE 和三层 PP/PE/PP 等微孔膜，厚度有 25 μm、35 μm 和 40 μm 等几种规格，可根据电池的实际需要选择。

7 确定电解液的浓度及用量

根据选定的电池系列特性，结合具体设计电池的使用条件(如工作电流、工作温度等)或根据经验数据来确定电解液的组成、浓度和用量。

8 确定电池的装配比及单体电池壳体尺寸

电池的装配比根据所选定的电池特性及设计电池的极片材料、厚度等情况来确定，一般控制在 80%~90%。根据用电设备对电池的要求选定电池后，再根据电池壳体材料的物理性能与机械性能，确定电池壳体的宽度、长度及壁厚、有无安全保护装置等。

3. 锂离子动力电池的设计举例

本设计是根据公司市场部提出的要求，结合实际情况来做的。客户具体要求为：要求提供 8Ah 25V 锂离子动力电池组，有两个体积相同的壳体，壳体内部尺寸为：133mm×95mm×65mm，要求电池的用极柱连接，正常工作电流 3A。具体设计步骤如下：

1. 单体电池数目

锰酸锂动力电池工作电压为 3.7V，要组装 25V 的电池组需要 7 块单体电池。

2. 电池容量设计

$$C_{\text{设}} = C_{\text{额}} \times K_1$$

式中 $C_{\text{设}}$ ——电池设计容量；

$C_{\text{额}}$ ——电池额定容量，8.0Ah；

K_1 ——电池设计安全系数，一般取 1.1~1.2。

在此处取 K_1 为 1.1，则 $C_{\text{设}} = 8.0 \times 1.1 = 8.8\text{Ah}$

3. 电池尺寸设计

根据电池组壳体的尺寸，结合所需电池的数目，采取一个壳体放 4 块电池，另一个壳体放 3 块电池，单体电池的外部尺寸为：130mm×60mm×22.5mm(含极柱)，电池壳体外部尺寸：120mm×60mm×22.5mm。考虑动力电池对安全性能的要求比较高，在盖板上预留出一个防爆孔作为泄气装置，防止出现异常情况时电池爆炸。

4. 极片面密度设计

通常锰酸锂正极活性物质的比容量为 90mAh/g，碳负极活性物质的比容量 330mAh/g，本设计按负极过

量 10% 计算，因此正负极活性物质用量分别为：

$$W_+ = 8800/90 = 97.8g \quad W_- = 8800 \times (1+10\%) / 330 = 29.3g$$

结合实验数据和实际经验，在锰酸锂动力电池中，正极面密度一般为 $440g/m^2$ ，与之相应的负极面密度为 $145g/m^2$ 。

5. 极片高度设计

在考虑极片高度时应注意以下几个方面：极片上部应有一定的空间，以便防充电时电池内压的增高，同时也为栓接留出足够的空间，通常负极高度比正极高 2~4mm，隔膜高度比负极高 2~4mm。综合上述因素，结合电池壳体的尺寸，确定电池的正极极片高度为 102mm，负极极片高度为 106mm，隔膜高度为 110mm。

6. 极片长度的计算

正极活性物质含量为 92%，则极片长度为：

$$L_+ = \frac{97.8/0.92/440}{0.102} = 2.369m$$

结合实际操作需要，考虑将正极分成四段，每段料区长度为 600mm，为焊接极耳需要，还需留出一定的空白区域，此处选取空白区域为 15mm；考虑到负极极片要完全包裹正极，此处选定负极短片料区长度为 610mm，空白铜箔长度需根据实际需要确定。

7. 极片厚度确定

结合实验数据和实际操作经验，锰酸锂正极材料的压实密度在 2.6 左右，石墨碳粉的压实密度在 1.5 左右，则本设计中的正极极片厚度在 $185\mu m$ 左右，负极极片厚度在 $110\mu m$ 左右。

8. 卷针的设计

动力电池的卷针根据电池的型状不同可分为圆形卷针、方形卷针和椭圆形卷针。由于本设计的电池是方形电池，故采用方形卷针，根据电池具体尺寸，结合实际经验，确定卷针的宽度为 40mm，厚度 1mm。

9. 隔膜的尺寸确定

隔膜的长度通常为负极的 2 倍，宽度比极片高度长 2~4mm，结合动力电池对安全性能的要求，本设计选用厚度为 $35\mu m$ 的三层 PP/PE/PP 隔膜。

10. 电解液的确定

目前锂离子动力电池通常采用 $1mol/L$ 的 $LiPF_6/EC-DMC-EMC(1:1:1)$ ，钴酸锂动力电池用量为 3.5~4g/Ah，而锰酸锂动力电池用量 5.5~6g/Ah。

配料基础知识

一、电极的组成：

1、正极组成：

- a、钴酸锂：正极活性物质，锂离子源，为电池提高锂源。
- b、导电剂：提高正极片的导电性，补偿正极活性物质的电子导电性。提高正极片的电解液的吸液量，增加反应界面，减少极化。
- c、PVDF 粘合剂：将钴酸锂、导电剂和铝箔或铝网粘合在一起。
- d、正极引线：由铝箔或铝带制成。

2、负极组成：

- a、石墨：负极活性物质，构成负极反应的主要物质；主要分为天然石墨和人造

石墨两大类。

b、导电剂：提高负极片的导电性，补偿负极活性物质的电子导电性。

提高反应深度及利用率。

防止枝晶的产生。

利用导电材料的吸液能力，提高反应界面，减少极化。

（可根据石墨粒度分布选择加或不加）。

c、添加剂：降低不可逆反应，提高粘附力，提高浆料黏度，防止浆料沉淀。

d、水性粘合剂：将石墨、导电剂、添加剂和铜箔或铜网粘合在一起。

e、负极引线：由铜箔或镍带制成。

二、配料目的：

配料过程实际上是将浆料中的各种组成按标准比例混合在一起，调制成浆料，以利于均匀涂布，保证极片的一致性。配料大致包括五个过程，即：原料的预处理、掺和、浸湿、分散和絮凝。

三、配料原理：

（一）、正极配料原理

1、原料的理化性能。

（1）钴酸锂：非极性物质，不规则形状，粒径 D50 一般为 6-8 μm ，含水量 $\leq 0.2\%$ ，通常为碱性，PH 值为 10-11 左右。

锰酸锂：非极性物质，不规则形状，粒径 D50 一般为 5-7 μm ，含水量 $\leq 0.2\%$ ，通常为弱碱性，PH 值为 8 左右。

（2）导电剂：非极性物质，葡萄链状物，含水量 3-6%，吸油值 ~ 300 ，粒径一般为 2-5 μm ；主要有普通碳黑、超导碳黑、石墨乳等，在大批量应用时一般选择超导碳黑和石墨乳复配；通常为中性。

（3）PVDF 粘合剂：非极性物质，链状物，分子量从 300,000 到 3,000,000 不等；吸水后分子量下降，粘性变差。

（4）NMP：弱极性液体，用来溶解/溶胀 PVDF，同时用来稀释浆料。

2、原料的预处理

（1）钴酸锂：脱水。一般用 120 oC 常压烘烤 2 小时左右。

（2）导电剂：脱水。一般用 200 oC 常压烘烤 2 小时左右。

（3）粘合剂：脱水。一般用 120-140 oC 常压烘烤 2 小时左右，烘烤温度视分子量的大小决定。

（4）NMP：脱水。使用干燥分子筛脱水或采用特殊取料设施，直接使用。

3、原料的掺和：

（1）粘合剂的溶解（按标准浓度）及热处理。

（2）钴酸锂和导电剂球磨：使粉料初步混合，钴酸锂和导电剂粘合在一起，提高团聚作用和的导电性。配成浆料后不会单独分布于粘合剂中，球磨时间一般为 2 小时左右；为避免混入杂质，通常使用玛瑙球作为球磨介质。

4、干粉的分散、浸湿：

（1）原理：固体粉末放置在空气中，随着时间的推移，将会吸附部分空气在固体的表面上，液体粘合剂加入后，液体与气体开始争夺固体表面；如果固体与气体吸附力比与液体的吸附力强，液体不能浸湿固体；

如果固体与液体吸附力比与气体的吸附力强，液体可以浸湿固体，将气体挤出。

当润湿角 ≤ 90 度，固体浸湿。

当润湿角 > 90 度，固体不浸湿。

正极材料中的所有组员都能被粘合剂溶液浸湿，所以正极粉料分散相对容易。

(2) 分散方法对分散的影响：

A、静置法（时间长，效果差，但不损伤材料的原有结构）；

B、搅拌法：自转或自转加公转（时间短，效果佳，但有可能损伤个别材料的自身结构）。

1、搅拌桨对分散速度的影响。搅拌桨大致包括蛇形、蝶形、球形、桨形、齿轮形等。一般蛇形、蝶形、桨型搅拌桨用来对付分散难度大的材料或配料的初始阶段；球形、齿轮形用于分散难度较低的状态，效果佳。

2、搅拌速度对分散速度的影响。一般说来搅拌速度越高，分散速度越快，但对材料自身结构和对设备的损伤就越大。

3、浓度对分散速度的影响。通常情况下浆料浓度越小，分散速度越快，但太稀将导致材料的浪费和浆料沉淀的加重。

4、浓度对粘结强度的影响。浓度越大，柔制强度越大，粘接强度越大；浓度越低，粘接强度越小。

5、真空度对分散速度的影响。高真空度有利于材料缝隙和表面的气体排出，降低液体吸附难度；材料在完全失重或重力减小的情况下分散均匀的难度将大大降低。

6、温度对分散速度的影响。适宜的温度下，浆料流动性好、易分散。太热浆料容易结皮，太冷浆料的流动性将大打折扣。

5、稀释。将浆料调整为合适的浓度，便于涂布。

(二)、负极配料原理（大致与正极配料原理相同）

1、原料的理化性能。

(1) 石墨：非极性物质，易被非极性物质污染，易在非极性物质中分散；不易吸水，也不易在水中分散。被污染的石墨，在水中分散后，容易重新团聚。一般粒径 D50 为 20 μm 左右。颗粒形状多样且多不规则，主要有球形、片状、纤维状等。

(2) 水性粘合剂（SBR）：小分子线性链状乳液，极易溶于水和极性溶剂。

(3) 防沉淀剂（CMC）：高分子化合物，易溶于水和极性溶剂。

(4) 异丙醇：弱极性物质，加入后可减小粘合剂溶液的极性，提高石墨和粘合剂溶液的相容性；具有强烈的消泡作用；易催化粘合剂网状交链，提高粘结强度。

乙醇：弱极性物质，加入后可减小粘合剂溶液的极性，提高石墨和粘合剂溶液的相容性；具有强烈的消泡作用；易催化粘合剂线性交链，提高粘结强度（异丙醇和乙醇的作用从本质上讲是一样的，大批量生产时可考虑成本因素然后选择添加哪种）。

(5) 去离子水（或蒸馏水）：稀释剂，酌量添加，改变浆料的流动性。

2、原料的预处理：

(1) 石墨：A、混合，使原料均匀化，提高一致性。B、300~400 $^{\circ}\text{C}$ 常压烘烤，除去表面油性物质，提高

与水性粘合剂的相容能力，修圆石墨表面棱角（有些材料为保持表面特性，不允许烘烤，否则效能降低）。

（2）水性粘合剂：适当稀释，提高分散能力。

3、 掺和、浸湿和分散：

（1） 石墨与粘合剂溶液极性不同，不易分散。

（2） 可先用醇水溶液将石墨初步润湿，再与粘合剂溶液混合。

（3） 应适当降低搅拌浓度，提高分散性。

（4） 分散过程为减少极性物与非极性物距离，提高势能或表面能，所以为吸热反应，搅拌时总体温度有所下降。如条件允许应该适当升高搅拌温度，使吸热变得容易，同时提高流动性，降低分散难度。

（5） 搅拌过程如加入真空脱气过程，排除气体，促进固-液吸附，效果更佳。

（6） 分散原理、分散方法同正极配料中的相关内容，在三、（一）、4中有详细论述，在此不予详细解释。

4、 稀释。将浆料调整为合适的浓度，便于涂布。

四、 配料注意事项：

1、 防止混入其它杂质；

2、 防止浆料飞溅；

3、 浆料的浓度（固含量）应从高往低逐渐调整，以免增加麻烦；

4、 在搅拌的间歇过程中要注意刮边和刮底，确保分散均匀；

5、 浆料不宜长时间搁置，以免沉淀或均匀性降低；

6、 需烘烤的物料必须密封冷却之后方可以加入，以免组分材料性质变化；

7、 搅拌时间的长短以设备性能、材料加入量为主；搅拌浆的使用以浆料分散难度进行更换，无法更换的可将转速由慢到快进行调整，以免损伤设备；

8、 出料前对浆料进行过筛，除去大颗粒以防涂布时造成断带；

9、 对配料人员要加强培训，确保其掌握专业知识，以免酿成大祸；

10、 配料的关键在于分散均匀，掌握该中心，其它方式可自行调整。