

## 锂电池问答

### 1、在三元正极材料的检测方面，我想知道主含量镍钴锰的可采用什么检测手段，其检测原理又是什么？

以用重量法测镍，电位滴定测钴（除锰），改变条件，用钴电位仪可以滴定钴锰的总量，在溶液中加入能让三价锰稳定的草酸或焦磷酸；至于滴锰，有国标法可以借鉴，用电位滴定的，GB/T-1506-2002。另外有篇文献的《化学分析法测定  $\text{Li}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  中的镍、钴、锰含量》，《电位滴定法测定复杂钴镍锰物料中钴、镍、锰的研究》。

还有有的人认为这个用 ICP-AES, ICP-AAS 或者 ICP-MS 检测比较简单，其实不然，由于三元材料中的 Ni, Co, Mn 含量是很高的，用 ICP 检测时需要将其无限的稀释之后才能检测，根本就达不到精度，偏差很大的。



GBT1506-2002.pdf



2010年-2015  
锂离子电池行业动态

### 2、能否比较客观的分析一下锂离子电池的发展前景

锂离子电池现在的应用市场和应用范围是有目共睹的。大家也都热火朝天的在做很多方便的研究。但是中国的锂电池工艺技术远落后于现在的日本和韩国，不仅仅是在电池的制造技术上，还是在基础研究上。我个人觉得，对于锂电池今后应该是朝着更加安全，容量更加高，和整体开发运用上去发展（包括电芯制造技术，电池管理系统和电池运用技术）。前景是无容置疑的！我个人觉得在今后至少 20 年的时间内还不会有其他的能源出来取代其强势发展地位！

### 3、对镍锰酸锂发展前景怎么看，目前有该产品的厂家国内有哪些呢？

尖晶石型镍锰酸锂是在尖晶石型锰酸锂基础上发展起来的，与锰酸锂一样是具有三维锂离子通道的正极材料，可逆容量为 146.7mAh/g，与锰酸锂的差不多，但电压平台为 4.7V 左右，比锰酸锂的 4V 电压平台要高出 15% 以上，且高温下的循环稳定性也比原有的锰酸锂有了质的提升。镍锰酸锂是正在开发中的具有诱人前景的锂离子电池正极材料，与钴酸锂正极材料相比，其输出电压高、成本低、环境友好；与锰酸锂正极材料相比，其在高温循环下的稳定性大大提高；与磷酸亚铁锂正极材料相比，其制备工艺简单，生产的批次稳定性好，特别是在与钛酸锂负极相匹配时，磷酸亚铁锂-钛酸锂单体电池仅有 1.9V 输出电压，而镍锰酸锂-钛酸锂单体电池输出电压可高达 3.2V，优势非常明显。目前，一般认为镍锰酸锂主要应解决其生产中的规模化制备问题及应用中的高电位电解液耐受性问题。如能顺利解决上述问题，则这种具有 4.7V 的锂离子电池正极材料必将成为未来大型、长寿命、高安全锂电产品首选正极材料。但是目前市场上还没有实质意义上的正式生产。一方面，镍锰酸锂属于三种金属元素（锂、镍、锰）的复合氧化物，在合成上用常规方法难以实现各原料成分的均匀混合；另一方面，对于这种电压平台达 4.7V，充电截止电压达 5.2V 的高电位材料的电化学性能、特别是其在实用电池体系中的电化学特性方面的认识并不十分清楚。所以如果要实现其产业化的话预计还需要一段时间的研究。

### 4、国内哪个所，哪所高校对锂离子电池的研究做的比较多，尤其是在产业化方面有突出贡献的。

负极材料方面：国内高校及研究院研究者中最为有名的是陈立泉院士课题组

正极材料：中南大学的胡国荣教授研究的高压实钴酸锂（在湖南瑞祥已经商业化），高性能三元材料，现在正在研究二元材料，已经取得了研究突破。

电子部第十八研究所（天津电源研究所），天津力神的强有力后盾支持者。

中科院化学所的隔膜生产研究，2007 年 11 月成功建成并投产了一条年产聚丙烯微孔膜 600 万平方米的生产线。其他的还有很多的，有兴趣的话自己可以上网搜索。

5、楼主，问一个问题，我做的石墨负极材料，刚涂布到铜箔上时是灰色的，但是当石墨嵌满锂时我刚将其解剖开是金黄色的，在空气中放一会变成了黑色。有一节电池循环性能不好，在其嵌满锂时我将其解剖开，发现在石墨表面大量析气，最后在石墨表面形成了白色的泡沫状产物，我发帖子跟他们讨论说是石墨的嵌锂化合物反应生成的氢氧化锂，我现在迷茫的就是这几个颜色不同的到底是什么物质，是怎样形成的？

石墨负极材料，即电池在满充电状态下，表现正常的就是金黄色的，这的石墨嵌入锂离子后形成  $\text{LiC}_6$  的颜色显现。电池循环性能不好，嵌满锂时我将其解剖开，发现在石墨表析气冒泡，这里有两个问题存在，一个就是你是负极材料本身有问题，再者就是电池的正负极容量不匹配造成了电池在循环过程中在负极表层析锂，遇空气之后锂与空气反而引起的。白色的泡沫状产物一般为氢氧化锂和碳酸锂的混合物，碳酸锂占多数。

那为什么负极会从灰色变为黑色呢？白色的可能是过充后锂沉积后与空气的产物，那黑色呢，为什么循环后取出来会是黑色的？

是两种不同物质接触空气的结果，循环后的是锂接触控制造成的，一种的  $\text{LiC}_6$  接触空气反应造成的。

6、有一个问题想请教楼主，现在商品化的锂离子电池都是要求隔膜有自关闭的属性，那么如果用一种耐热性足够高（ $T_g$  在  $340^\circ\text{C}$  左右）的聚合物微孔膜作为锂电池的隔膜，您觉得是否可行呢？

我个人觉得在现在的电芯技术条件下是不可取的，因为电池有个热效应的，当温度达到一定的程度后，电池内部的反应会加剧，如果隔膜不及时关闭的话，正负极之间就会有锂离子继续传递，对电池的安全性能不好。严重的会爆炸的。如果技术成熟，有高安全的正负极材料和电解液匹配，应该是可以的。

7、问下楼主对现在的正极材料发展怎么看，锰酸锂。磷酸铁锂，钒酸锂，硅酸铁锂，硅酸锰锂，二元，三元。不知道楼主对这些材料有什么看法呢？

1、钴酸锂：钴酸锂也是目前应用最为广泛的正极材料，钴产生  $3.9\text{V}(\text{vs. Li})$  的电势平台，对钴酸锂而言，对应于其理论容量，高达  $274\text{mAh/g}$ ，实际容量可达  $155\text{mAh/g}$ ，具有很高的能量密度。但是对钴酸锂（ $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ， $0 < x < 1$ ）而言，当  $x=1$  时，对应于其理论容量，高达  $274\text{mAh/g}$ ，但在实际的循环过程中，当  $x > 0.55$  时，材料的容量发生严重的退化，其层状结构倾向于塌陷。另外其资源紧缺也是限制瓶颈之一。

2、镍酸锂： $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$  电对能产生  $3.75\text{V}$  的电势平台。它能可逆的嵌脱  $0.7\text{Li}$ ，具有接近  $200\text{mAh/g}$  的循环容量，但在实际中，很难得到这个结果。首先在高温下，由于  $\text{Li}$  的挥发，很难合成化学计量比  $\text{LiNiO}_2$ ，高温时六方相的  $\text{LiNiO}_2$  很容易向立方相的  $\text{LiNiO}_2$  转变，这种锂镍置换的立方相的没有电化学活性，而且这个反应的逆过程很慢并且不完全。此外在充放电过程中， $\text{LiNiO}_2$  还会发生一系列的结构变化，而导致嵌锂容量的损失。实

实际上镍酸锂无太大实用价值。

3、镍钴二元材料和多元复合材料：由于半径相近，Ni 和 Co 几乎可以以任何比例形成固溶体。近几年来，多元混合掺杂的层状氧化物得到了大量的研究，不同金属原子比例的镍钴锰多元材料得到了研究，但是颗粒形貌和粒度分布不得到有效的控制，只有在足够高的电势下(大于 4.5V)才能获得 180mAh/g 的容量，此外没有从根本上改变钴系材料的特点。

4、尖晶石锰酸锂：与钴酸锂和镍酸锂相比，锰酸锂原料来源广泛，价格非常便宜（只有 Co 的 10%），而且没有毒性，对环境友好。曾一度被认为是替代  $\text{LiCoO}_2$  的首选锂离子电池正极材料。尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的容量衰减主要来源于：一方面为强烈的电子-晶格作用，即 Jahn-Teller 效应，在放电过程中，尖晶石颗粒表面会形成  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  或形成 Mn 的平均化合价低于 3.5 的缺陷尖晶石相，这会引起结构不稳定，造成容量的损失。另一个方面在于循环过程中 Mn 的溶解流失，由  $\text{Mn}^{3+}$  很容易发生歧化反应，生成  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$ ； $\text{Mn}^{2+}$  溶解于电解液中而造成 Mn 的流失。所以一直以来市场受到严重限制。

5、橄榄石型磷酸铁锂：这个就不多说了，研究比较火热，除了现在 A123 做的比较好之外，其它都是小打小闹的！

6、至于钒酸锂，硅酸铁锂，硅酸锰锂这些都还处在实验室研究阶段，研究的人比较多，优点也不少，但是其缺陷性也比较大，要应用的话还要看大家的研究进展状况，估计还要一段时间的磨合，而且钒酸锂的污染比较大，也有毒啊。

### 8、实验室粉末微电极及三电极体系最好是如何制作，用什么材料制作？

这里有个三电极的资料，可以参考。粉末微电极我用的少，没有对其做过研究啊。



三电极系统介绍.pdf

9、楼主 我们现在在测试原料的水分含量 现在想问哈原料含水量在千分之一左右，甚至低于千分之一，有没有必要进行烘烤，目前想把一些没有必要烘烤的材料不烘烤了，这个有什么后患没？

如果材料的失重率低于千分之一的话可以不进行干燥处理，后续是没有影响的！

10、楼主好！我是研究超级电容器方面的，肯定对一些电极材料做电化学测试其性能是必不可少的！我想问问两电极和三电极测试到底有什么实质性的区别？仅仅是有无参比电极的问题吗？再者如果没有参比电极的话，测试的图形好像不是很稳定？它们测试的 CV 图有什么不同呢？哪个测试方法要准确一些呢？谢谢指导！

二电极：工作电极和辅助电极；三电极：工作电极/辅助电极与参比电极。装置在工作的时候，会产生电化学极化和浓差极化，三电极体系因为参比电极的作用能够精确的控制电势差，减少误差。二电极法操作简单，但由于无参比或参比与队电极是一个，所以比较适用于恒电流沉积；三电极稍微复杂，但适于恒电位，恒电流，循环伏安，脉冲等等各种电化学沉积。但是总体上来说的话，两电极和三电极并没有实质区别的，关键在于你研究

的体系，两电极法对设备要求简单，应用较多。而三电极法虽然误差较小，但是装置搭建和对仪器设备的要求也较高，故在我们的研究体系中我们采用的是两电极的方法进行研究的。

如果从应用上来说的话，1.假如要表征一个扣式电池（或者是其他得电池）得总体阻抗得话，一般选择两电极体系，即装配好得扣式电池即可；假如要表征材料得性质，要用到三电极体系，因为参比得引入消除或者减少了对电极得影响，更能表征研究对象得电阻。

#### 11、超级电容器中隔膜具体有哪些作用？谢谢

1、有效隔离正负电极，阻止活性物质迁移，防止电子导通，保证超级电容器内部不短路和不自放电。2、能使两极之间进行离子交换，进行电荷富集，从而形成电源电动势。3、极低的面电阻，以免大电流充放电时引起电容器发热和输出负载电压下降。4、电解液吸附和储存能力。

#### 12、楼主你好，问一下怎么看待目前锂电池中电池安全性的问题，有什么新方法、新工艺对提高安全性有帮助？

谢谢！

首先我想引用毛焕宇说过的一句话诠释一下这个问题：他说“他相信通过电池材料技术、制造技术的不断改进，锂电池的安全问题能够最终解决”。

##### 一、电池材料技术

1、首要我比较推崇隔膜的一些改进，聚合物改性隔膜和无机有机聚合物改性隔膜，不管是后处理还是制程处理，都能够显著的提高电池的安全性能，尤其是电池的滥用安全性能。比如：德固赛获得专利的创新性产品 **SEPARION®**隔膜使汽车工程师们梦想成真。这是一种经过陶瓷浸渍涂层的以 **PET** 聚合物为基体的材料，具有相应的化学稳定性和热稳定性。在生产中，德固赛使用由氧化铝、氧化锆和氧化硅组成的特殊混合物高柔性聚合物无纺布，从而制造出可弯曲的隔离膜；**Asahi Kasei Inorganic-blended separator** (日本旭化成无机混合隔膜)，此隔膜的空孔率在提高到 50~70%的同时，还将电阻降低到了以往产品的一半。（以上这些资料我在小木虫内均有共享的，有兴趣可以看看）但是这些改进能够正式投入使用的都是一些国外的企业和研究院所，中国在这方面还要大力加强研究力度。

2、正负极材料，这一方面的话做的事情比较多，研究的人也不少，大多都停留在表面包覆改性，掺杂等上面，不过也取得了一定的成效，但是实际上能够发挥很大作用的寥寥无几了。要彻底改善这些害的从源头开发新的高安全性能材料着手。这方面在日本和美国做的比较多，比如美国阿贡实验室，劳伦斯伯克利国家实验室，国太平洋西北国家实验室等。

3、电解液，对于现有的液体电解液只要考虑开发温度稳定范围宽、导电率好的锂盐，如 **M** 公司研究 **HQ-115**，即二-（三氟甲磺酰）亚胺锂电解液盐，另一方面就是开发出电化学窗口较宽，热稳定，可以适当添加一些合适的电解液添加剂等。美国阿贡国家实验室，美国喷射推进实验室等对此有较为深入的研究。另外就是：以聚合物电解质代替有机电解质，在凝胶电解质中添加纳米惰性无机填料，固体聚合物电解质，日本大曹（**DAISO**）株式会社采用一种醇类橡胶聚合技术形成现有的固体电解液，其具有优异的导电性能和电化学稳定性。





二、制造工艺技术：主要把握浆料分散技术，电芯一致性技术（提高电池一致性），电源管理系统。这里面涉及到很多技术问题，再此不做深入介绍，可以参见我发的一些资源帖。

13、能不能说一下怎么样从隔膜方面评价一个电池的好坏，都有哪些测试方法？怎么去测？谢谢

这个在我发的一些关于隔膜的资源帖里有介绍的，可以自己下载去参考。主要关注隔膜的主要性能包括透气率、孔径大小及分布、孔隙率、力学性能、热性能及自动关闭机理和电导率等。透气率是透气膜重要的物化指标，由膜的孔径分布、孔隙率等决定。其次就是做成电池按照安全测试标准进行电池的安全测试！

14、我是做锂电导电剂的，尤其是动力锂电用导电剂。楼主能不能告之这方面的市场情况？目前国内动力锂电公司用的哪种牌号的导电剂呢？价位多少啊？谢谢

现在一般的导电剂都可以作为动力电池用的，如 S-P, KS-6, AB, 炭黑等。但是你要做比较高端的动力点吃的话，这些有些力不从心的。可以参见：日本产动力型锂离子电池超级导电剂，科琴黑：用于锂电行业的有 ECP 和 ECP-600JD，是目前锂电行业的一颗新星，它有几个优点：1. 纯度高；杂质多了会对电池的安全、稳定性、循环性等都有很大负面影响。2. 添加量低；是普通超级导电炭黑的 1/3，甚至 1/5。当然价格业贵些。3. 生产高倍率和大容量以及大电流锂电，推荐用 ECP, 最好用 ECP-600JD。这两只产品对倍率、容量、电流密度都有大幅度提升。但是分散比较难。另外一种就是 CNTs，关键看你的工艺分散工艺是否成熟，如果 CNTs 用好了，可以大幅度提升电池的倍率和安全性能。

15、楼主你好，请问用共沉淀法在  $\text{LiFePO}_4$  中掺 Mn 的关键是什么，是调节 PH 吗？找一个合适的 PH Domain 使两者沉淀，同时又不会产生其他杂质沉淀吗？

具体的制备你可以参见《G. Nussli, L. Wimmer and M. Eisgruber, WO2005/051840, 2005》这篇专利。掺锰后有利于提高电池的比容量和电压。

16、锂电菜鸟！请教：我现在是重复实验，可是按照文献上合成出的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ，装成模型电池，可是怎么做都达不到文献上的结果！什么 50 次、100 次循环后容量保存率 98% 以上！我的材料根本达不到，一般 10 次以后就衰减到 50% 了~！不知道有哪些原因啊？XRD 测试表明是纯相  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ！

并不是说你合成出了锰酸锂，XRD 测试也表明你的是纯相  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ，那么你的性能就一定会好。这与你合成出来的材料的物化性能（如粒度，比表面积，振实密度等）息息相关的。一般文献可以借鉴，但是不可以纯粹模仿，因为人家有些关键的步骤或者添加其他物质是不会写进去告诉你的。一般来说纯相的锰酸锂性能是比较差的，如果你不经过相应的改进。主要体现在在循环过程中锰离子的溶解，Jahn-Teller 效应和氧缺陷。建议你再

查阅锰酸锂改性的相关文献看看，建议在合成的时候提高氧含量和烧结时间，提高材料中锰的价态。掺杂元素主要有：Li、Mg、Zn、Ni 这些可以调高锰的价态。另外 Cr、Al、Ga 等可以改变其晶胞参数，提升稳定性性能。

#### 17、我也问一个初级的问题，三元氢氧化物前驱体制备过程中，金属离子、氨水、碱溶液浓度该是什么浓度？

参考值：金属离子 0.5-3mol/L 均可以，镍、钴、锰盐的比例按照你要合成三元材料的组成成分进行添加，如  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ，则按照 1:1:1 进行添加。氨水 2~10mol/L，碱溶液浓度 2~10mol/L。具体视工艺调节。

这个没有一个确数，也没有一个国家标准，工业上面各个厂家的配比也有区别。为了考虑产能的问题，工业上的盐溶液浓度会尽可能高，但是同时也要考虑溶解度得问题，一般至少在 2M 以上。如果你要做实验，最好采用一个稳定的盐溶液总浓度，因为一个稳定的方法下，盐溶液浓度和氨水浓度、碱溶液浓度都有关，你一个变化，其他都要跟着变化。如果能够保证溶解的话，你把盐溶液浓度尽量提升都没事，这样产能更大。氨水一般采用浓氨水，摩尔浓度一般在 10M 以上。碱的浓度一般在 6M 以上，你配到 10M 也是可行的，但是同样的，氨水在碱溶液中的含量也需要跟着变化，因为你反应中控制的是 pH 的稳定，你反应液的浓度一变化，为了维护体系 pH 的稳定，相应的其他溶液的浓度就要跟着变化，而随着盐溶液的浓度的变化，作为络合剂的氨水的浓度也要变化。

以上这些都没有一个确数，如果在研究初期一定要有一个基准开始实验的话，我建议你从盐溶液 2M 的总浓度，碱溶液 5~6M 的浓度，氨水在碱溶液中的含量可以作为变量作为你实验需要研究的数据之一来进行考察。一般氨水的量多一些比少一些要好，至少粒度、振实密度都能上去，生长的比较有序，但是太大容易母液变蓝，从而产生很多未反应的游离粒子，从而降低产能，影响环境，并造成偏析。所以，氨水的含量建议你从大的含量开始往小得实验，找到合适的值。

#### 18、我看到文献上没有改性的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 循环性能也比我的好很多啊！还有就是做极片的时候，怎么防止烘干开裂啊！我看到很多人碰到这样的问题！不知道有没有什么好的办法么有？

首先，不要盲目相信文献上的东西，文章里面几分真几分假几分艺术加工自己写过都清楚  
其次，影响你材料性能的因素太多了，包括你的前驱体制备工艺、前驱体性能 Li/Me 比、焙烧工艺、破碎工艺、电池组装和测试制度，甚至和天气气候都有关系，盲目的去拿自己不成熟的东西和文献比没有意义，不是说你一个材料做的不如文献上说的好，就一定是什么大问题。

我建议你首先采用一个稳定的电池组装和测试的制度，在此基础上，进行正交试验，对于一系列影响性能的因素：包括前驱体制备工艺、混料工艺、焙烧工艺、破碎工艺等进行研究，测试一系列材料的性能，这样的数据才有反应实际情况。

#### 19、如果是要做球形三元前驱体的话，又要注意哪些因数呢？另外在实际工业中又是如何避免锰氧化的呢？

关键因素：pH 的控制、温度、搅拌转速、络合剂（氨水）的含量；这几个控制好了，球形度不是问题。

锰的氧化主要是在反应中控制，反应釜中需要通入氮气气氛保护，一直到反应结束为止，料放出来了就不用管了。另外，锰的避免氧化主要是在反应过程中进行的，因为锰的氧化严重影响到前驱体的结构和球形度，而当前驱体生长完全之后，也就是出料之后，锰的氧化就不用理会了，在焙烧过程中，相反要提供充分的焙烧条件，

让锰被氧化到高价态，从而提高材料的电性能

## 20、楼主好！我想请问一下现在 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 高温改性的最新方向？

高温性能的改进涉及电极/溶液界面的各个环节:体相掺杂、表面相掺杂、减小比表面、电解液组成优化、采用能够捕获质子作用的电解液添加剂、以及能够吸收氧气的电极材料添加剂等。其复杂性不是一般就能解决的。不过我个人觉得的话，采用表面包覆处理还是最有效的办法，表面包覆的物质包括：各类无机氧化物，钴酸锂材料等。但是其包覆的厚度需要严格控制。如果可以将其做成表面包覆的锰酸锂壳核结构的话应该还是蛮不错的一条技术路线。

## 21、弱弱地问一下，在目前研究负极材料中，石墨，Si 基，Sn 基，钛酸锂等等，就目前文献看，需要均往纳米方向靠，什么纳米管，纳米棒之类，个人感觉工业化起来确实比较难,请问专家如何看待这个问题，再者，如何看待目前正研究的这些负极材料的优缺点的....谢谢....

我也觉得工业化起来确实比较难，不过目前的话，对于硬碳，合金，钛酸锂负极材料的话其工业化已经开始了，不少的大公司已经开始采用或者有的已经都用了好几年了，不如硬碳，三星就早在好几年前就开始工业化用作负极材料制作锂电池了。钛酸锂也已经有突入使用的，比如东芝和国内的银通等。但是对于硅碳等则还需要一段时间的研究，也有的一些材料企业做的还不错，如 BTR、杉杉、日本很多企业也在研究的不错。

## 22、您好，我问一下，磷酸钛锂做负极时，正极用什么？只能用磷酸铁锂吗？

水溶液锂离子电池的关键在于选择合适的电极材料。水的电化学稳定窗口（-0.4~2.6V）限制了电极材料的选择范围。正极材料部分，之前的研究表明  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$  及  $\text{LiCoO}_2$  都是比较不错的选择。而负极材料部分，一直都未出现一种相对较为理想的解决方案。斯坦福大学的研究人员证实， $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (LTP)作为负极材料的电极开路电压为 2.5V (vs  $\text{Li/Li}^+$ )，是目前唯一一种最接近 2.6V 分解电压且能脱嵌锂离子的电极材料。但是其正极材料的匹配上这个我倒是不太清楚，估计还要研究才能确定不同正极材料的匹配效果。

## 23、负极材料方面，如锡基硅基材料，除了提高其循环稳定性还有没有其它的机理方面的东西需要进一？

硅材料由于在嵌脱锂过程中会产生严重的体积膨胀和收缩,从而产生破裂、粉化失效，导致材料结构的崩塌和电极材料的剥落而使电极材料失去电接触。对于硅材料,目前人们提出解决这一问题的办法主要有两种:一种是采用氧化物作为前驱体,在充放电过程中氧化物首先发生还原分解反应,形成纳米尺度的活性金属;。另一种是采用超细合金及活性/非活性复合合金体系。我觉得机理方面要研究的东西还是比较多的，对于其膨胀，失效模式，已经改进为什么会抑制一部分膨胀都以及膨胀的快慢与什么因素有关都是可以研究的。

对于锡基材料的话，其储锂的机理以及改性后的机理机理，容量衰退是主要原因等都可以作为研究的对象。

## 24、楼主 我想请教一些关于锂离子应用方面的知识，主要在通信领域有哪些方面，还有对锂离子电池的要求。

通信领域的话现在用得最多的就的作为储能电站使用，防止突然停电带来的通信障碍，起到应急供电的作用。然而储能电池并非一般的动力电池可以取代，其必须满足一下的基本要求：

高电压(>12V)；高容量( $\geq 5\text{Ah}$ )；高循环寿命(500~3000 次,100%DOD)；长储存寿命(5~10 年,50%SOC)； $\eta$  随

时充电；脉冲放电；恶劣环境适应性(高温、低温、酸性、碱性)。

25、对于硅材料,硅的氧化物, 二氧化硅是具有储锂活性的吗？

SiO 与 SiO<sub>2</sub> 都有报道, SiO 和 Li 反应的机理为, 首次放电过程形成 Li-Si 合金和锂硅酸盐, 其中的锂硅酸盐是不可逆的。后续的反应只是 Si 和 Li 的合金化和去合金化。一般认为 SiO<sub>2</sub> 是电化学惰性的, 不能直接和 Li 反应。但在 2000 年左右, 有报道纳米 SiO<sub>2</sub> 在颗粒尺度达到 7nm 左右时是具有电化学活性的, 反应电位在 0-1V(对 Li), 其可逆容量达到 400mAh/g 左右。

26、请问你对负极用的 SBR 粘结剂了解的多吗？我现在想买一瓶这种 SBR，但是，规格很多，不知道一般经验是用什么样的比较好，如分子量，其中苯乙烯的含量是多少？

建议你使用日本进口的 SBR：日本 A&L 株式会社负极粘结剂。公司主页有具体的资料可以参考：  
[http://www.n-al.co.jp/sbr/sbr\\_nal/sbr\\_nal\\_film.html](http://www.n-al.co.jp/sbr/sbr_nal/sbr_nal_film.html)

另外关于 CMC、SBR，推荐看这两篇文献：Journal of Power Sources 189 (2010) 108–113, Electrochemical properties of carbon-coated Si/B composite anode for lithium ion batteries.

ELECTROCHEMICAL AND SOLID STATE LETTERS 卷: 8, 期: 2 页: A100-A103 出版年: 2005 Enhanced cycle life of Si anode for Li-ion batteries by using modified elastomeric binder。

27、楼主您好，我是今年刚毕业的学生，在一家锂离子动力电池公司上班，目前觉得自己学习空泛，工作开启不明确，如何能更好的了解这个行业，能将公司的生产流程等学的更透彻呢，谢谢您能指导下！

其实锂电池这个行业是有很多很多可以学习的东西的，也不是一朝一夕就能弄明白的，你觉得“目前觉得自己学习空泛”，说明你的心态还没有回归，建议你首先要摆正心态，把你的工作当成你的事业来看待，这一点真正做到的人不是很多哦。

对于锂电池的学习，首先建议你从基本的东西入手，从锂电池的原理，包括所用的材料类型及其性能（这些要了解的话也是要花时间和精力，一定要了解透彻），然后学习公司产品类型以及性能发挥，再学习锂电池的制作工艺流程（包括每个工序的具体细节，懂得怎么样，为什么要这样，不这样会怎么样，是否可以做的更好，有否改进的余地等方向去思考），包括浆料配方，混料方式，图纸设计等。这些都是基本要掌握的，平时有时间的话还要利用网络搜索大量的有参考价值的文献，演讲稿等资料。需要理论联系实际，实际结合理论方可有所了解！

28、楼主有关于锂离子电池设计方面的资料有吗？对这一方面又有怎样的看法呢？

<http://emuch.net/bbs/viewthread.php?tid=3591760&fpage=1> 这位专家总结说的不错，可以去看看，参考一下，但是真正的电池设计图纸只是基于此而来的，于此差距也有很大的区别的。可以作为初学者参考！

29、楼主，你好！非常感谢你发起了这么精彩细致的讨论，各个方面都有涉及到。真的了解到很多，想问一下有没有二氧化钛负极材料充放电机理的资料？非常感谢！

二氧化钛负极材料好像最早是由橡树岭国家实验室发现的，其能提高功率、能量密度和安全性，并具有快速



充放电功能，能显著减少充电时间，可用于锂离子电池，也非常安全，持久耐用，可替代商用石墨，这就使它非常适合用于混合动力电动汽车，也可进行其他高功率应用。

纳米二氧化钛具有良好的快速充放电性能和较高的容量。经循环伏安研究表明，锂离子在纳米二氧化钛中同时存在两种动力学过程，即扩散控制的锂离子嵌入-脱出过程和赝电容性的动力学过程，更好地释放锂嵌入和脱嵌过程中的应力，提高循环寿命，这也是与纳米二氧化钛的特殊结构相关的。由于纳米二氧化钛具有很好的化学稳定性和热稳定性，因此具有更广泛的应用范围。纳米二氧化钛是一种优秀的锂嵌入载体，插锂电位在 1.5-1.6V，形成  $\text{Li}_{0.91}\text{TiO}_2\text{-B}$ ，具有优异的可逆循环容量。有一篇论文好像讲述了一些简单的机理研究的，你可以去参考一下：《二氧化钛及锡、锂掺杂纳米管的制备及其电化学性能研究》。

30、文献中常看到在某些锂电正极材料中，存在阳离子“有序/无序”的问题，如掺 Ni 的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中就存在 Mn/Ni 离子的“有序/无序”（order/disorder）的问题。我个人目前不太确定的理解是，所谓有序无序是不同的阳离子在晶格中是否呈规律性排列决定的，至少存在局部的规律性才可称得上“（局部）有序”。否则即为“无序”。鄙人才疏学浅，还请高人就这个问题给予指点，十分感谢！

对于锂电正极材料来说，所谓的有序和无序并不是你理解的有序无序是不同的阳离子在晶格中是否呈规律性排列决定的，你这种理解是对于有序性晶格来说的，并不是说正极材料中各个原子在晶格中呈规律性排列就是所谓的有序，其实材料中每个原子在晶格中都有其固定的位置的，如果某个原子的位置被其他与其相类似的原子占据了，使其原子之间形成了错位，这样的才能成为无序，但是你不能说它的晶格是无序的啊。例如掺 Ni 的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中，尤其是 Ni 含量较高的材料中，由于  $\text{Ni}^{2+}$  的离子半径与  $\text{Li}^+$  的半径很相近，两者容易相互占领各自在晶格中的位置，从而造成批次之间错位，形成无序材料，影响锂离子的迁移。这就需要在合成工艺中控制其相互占位，使其各自归位，合成出的材料才能是有序的。但是有的材料，比如钴酸锂，当  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{Li}^+$  成规律性层状有序排列时，其电压仅为 3.78V，但是当他们错位排列呈现无序型时，其电压为 3.99V。所以不能笼统的说材料怎么排列就是有序和无序的，应该从其性能上来分看起是有序还是无序。个人觉得性能能后提升的排列即为有序排列，性能不好，在整齐的晶格排列也是无序的排列。

31、刚刚接触富锂材料，问题多多，像目前我做的充至 4.8V，首效仅有 70%。能否给一些具体实例，像包什么，掺什么之类。在此，也非常感谢敬佩前辈，向您表示致敬！

其实富锂材料的话很多研究小组都在做，但是成果各异，都再宣传自己做的如何如何好，但是真正做的好的是不可能向外宣传的。据我了解的，美国阿贡实验室，劳伦斯伯克利国家实验室研究的比较多，你可以去查阅一下他们的文章和相关报告，应该会有所收获的。美国阿贡实验室的资料我在共享内有上传的，你可以去看看参考！

富锂材料了也不是说包什么，掺什么之类的简单工艺就能解决问题的，这样也只能稍微改善一点稳定性能，想要显著改善的话，还需要重合成材料的配比和工艺上取下功夫。由于其电压比较高，你可以试试采用高电压窗口电解液去试试看看首效是否可以提高。

32、您好，您觉得动力锂离子电池，工艺（前工序匀浆、涂布碾压）和产品技术开发这两个部门哪个学到的更多

一些，考虑到近期的工作方向，现在有些迷茫，请您提一些意见，谢谢！很抱歉，忘记说了，我刚工作两个月，应届生，目前给我一个选择的机会，需要如何去考虑呢？

不能说那个学的多那个学的少，两个需要学的东西都很多，可能你一辈子也学不完的，有人说关于工艺啊什么的几个月就搞会了，那是不可能的，几个月搞会的那也只是知道一点皮毛，大概知道工艺流程是那样的，但是出现了相关工艺问题怎么去解决那是要技术和经验结合才能解决的。产品技术开发着重于新产品开发一些，重点在于寻找更好的材料，更好的设计，更好的工艺去开发客户所需要的产品。如果你想听建议的话，我建议你去产品技术开发部吧，这里涉及的知识面相对来说要广一点，但是你也要抽时间去学习工艺（前工序匀浆、涂布碾压），因为他们时间是相互联系的，学好了更有利于你的产品开发，出现了问题了也能及时解决！个人意见，仅供参考，更多的还需要自己去权衡。

33、楼主你好，我想请问下为什么用不同的有机物分解作为碳源包覆正极材料，性能差异还蛮大的？碳包覆具体是什么样的呀？

在不同碳源的热解过程中，由于分子量和结构的不同，分解温度，分解形式和碳化产物的种类和结构也不相同，不同碳源的碳包覆对材料的晶体结构也有一定的影响，而且由于碳包覆层结构的差异所包覆改性的材料表现出不同的电化学性能。例如： $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料的性能很大程度上取决于碳的结构而非含量，其电化学性能强烈依赖于表面碳层中无序碳与石墨化碳组分比例，石墨化碳比例高的材料倍率性能更好；而且由于石墨化碳中  $\text{sp}^2$  杂化的碳电导率大于  $\text{sp}^3$  杂化和无序碳的电导率，因此  $\text{LiFePO}_4$  的电化学性能与包覆层的碳中  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  比例呈正相关。有机高分子聚合物分解的碳在反应系统中呈原子级分散状态，从而可实现对合成产物的均匀包覆，并在颗粒之间形成相互连通的导电碳膜；固相合成中原位包覆的碳膜降低了材料颗粒的长大速度，从而有助于对正极材料颗粒尺寸的有效控制，另外亦可增强材料的稳定性。

碳包覆具体是什么样：好比一个苹果外面的那层皮，当然材料的颗粒不限于球形的。

34、请教一下楼主：若均以钴酸锂为正极，一个电池以锂片为负极，另一个电池以石墨为负极，为何以锂片为负极的电池，刚组装完就有接近 3V 的电压，而以石墨为负极的电池只有不到 2V 的电压？按理说，石墨只比锂片的电势高一点点啊。一直想不通，还请楼主解惑，谢谢！

这个组装后电压的不同于石墨只比锂片的电势高一点点的没有很大关系的，按道理来说的话，以钴酸锂为正极，以石墨为负极的电池刚组装完是不应该有电压的，我不知道你的怎么会有电压的？以钴酸锂为正极，以锂片为负极的电池刚组装完成电压应该在 3-4.0V 左右的。从热力学角度讲，金属锂在所有有机电解液中都是不稳定的、会与之发生反应，锂能够在一些有机电解液发生电化学沉积和溶解反应，因此锂会与电解液反应在表面生成一层保护膜，称之为固体电解质界面膜，即 SEI 膜。由于锂的反应，便会有锂离子的迁移，因此正负极之间便会产生电势差，因此会有电压的产生，但是负极是石墨的话是如果不给其进行放电处理是不会有电压的，因为电池内部没有锂离子的迁移，也就没有电势差的产生。所以应该再好好核实一下你组装的电池。

35、我从头到尾看了楼主的这个帖子，非常精彩，感觉楼主懂得很多，楼主的精神也很让人敬佩，虽然很多内容

还看不懂（我是学高分子材料专业的），但我把很多精彩的问答都整理下来了，以后可以慢慢研究，应为我现在对锂离子电池非常感兴趣，准备考博做这个方向，联系的导师也是做这个方向的，导师也同意我读他的博士，现在我想请问下楼主，我学高分子材料专业的，以你的经验来看，我如何发挥这个优势在锂离子电池研究方面做出点成绩呢？就是我研究方向怎么选取好呢，我看了帖子的内容里不少提高隔膜，聚合物隔膜的，我是不是做这个方面有些许优势呢？或者还有其他的方向，希望楼主给点指点，感激不尽，谢谢！

首先谢谢你的肯定与评价啊，我受宠若惊了！大家都是相互学习吗，其实我在回答问题的时候自己也是一个学习、考虑的过程嘛！其实高分子材料在锂电池这个行业内还是起很大的作用的，设计到正极材料，电解质，隔膜等。对于正极材料方面，现在也有人在研究有机高分子材料作为锂电池正极材料的，不过这也只是初步少数人在研究，但是研究的困难度比较大，要想实现比较大的突破的话估计还要下很大功夫的。电解液也是最能体现你高分子材料有事的一部分，尤其是现在的溶胶凝胶电解液的开发，也是今后发展的一大方向。溶胶凝胶和固体电解液对于锂电池的安全性能的提升有着至关重要的作用。现在也只有为少数的厂家可以制造真正的聚合物锂离子电池。隔膜的话建议你综合一下你所学的知识，重点放在隔膜的表面改性和调节其机械性能强度上去做点文章。

当然以上也只是我个人的一点建议，具体的话还要看你导师让你做什么。如果是做学术性研究的话，建议选择电解液和正极材料去研究，这样比较好发文章一些，毕竟关系到毕业的。呵呵呵。

（谢谢，没想到这么快就回复了，谢谢您的建议，建议很中肯，考虑了我毕业的因素，这也是我关注的一点。有些人提到过隔膜的热稳定性，这方面可能也是需要改善的一点吧，我原来做阻燃材料，对材料的热稳定性有过一定研究和关注，或者也可以在这方面下点功夫，正极材料我联系的导师好像就是做这个，做的还不错，希望能让我做这方面的，有些技术基础可能也好点，最后还要再感谢您，以后有事还会多请教您的。）

### 36、楼主对锂空电池有了解吗？

这个了解的比较少，由于自己没有亲历做过，所以所有的了解均来自网络的相关报道，仅此而已哦。相信你也通过一些除了解了一些关于锂空电池的知识吧！现在对于锂空电池我认为最为关键的就是解决正极端析出物  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ，让其消除或者抑制其产生。丰田在这方面做过一些工作，也取得了一些成果的。

37、前辈，谢谢您！我是今年刚考上硕士，以前有跟着学长学姐制备锂电材料，今年老师要我自己开始正式着手，老师要我自己选择材料，前辈觉得我是做比较热门的磷铁好，还是做比较新发现的负极材料好？

如果要在两种之间选择的话，个人建议你做新发现的负极材料吧，因为磷铁做的人也比较多，一时半会儿也难以突破，要找出新颖的东西吸引人的很难的，要是你做不出新东西来的话，发文章就比较难咯。不过最终还是要看你的导师怎么安排哦！

38、楼主您好，又得请教您，因为公司再次调整，我已经属于工艺室，领导给一天时间想想，是前工序（匀浆涂布碾压，）还是后工序（装配到化成）刚工作两个月不是很懂，也不知道应该咨询谁，感觉您分析问题全面透彻，请您给一些意见，非常感谢！

这个分配倒是无所谓的，那个工序都有很多东西可以学的，不过搞工艺的话就比较烦哦，但是学的真实的东

西也比较多，因为几乎每天都可以遇到不同的工艺问题，需要你去当场解决的，这就要求你对电池的各个组成部分以及工序、电池性能，影响因素有详细清楚的了解。但是如果作为一个女孩子的话我不太建议去做工艺。如果没有办法改变的话，建议去做后工序（装配到化成）吧，因为前工序由于有些粉料和溶剂的存在，对身体不太好，尤其是未婚女性。具体选择还看自己的选择和爱好！

39、楼主，你好！在此向你请教几个问题，一是全固态锂离子电池和锂空气电池的前景如何？值不值得去研究？二是，阻碍这两种电池的发展的原因，在什么方面做才有可能发高档次的文章？三是国内外在这两种电池方向研发的比较好的研究组有哪些？有没有相关的链接？

值不值得去研究？这个问题我比较难回答哦，关键还要看自己准备在这方面是不是下了决心要去做点成果出来。这两个方向都是下载研究比较火热的课题，也是锂电池的发展方向所在。全固态锂离子电池的高安全性能可以使其在大型动力电池上无所顾忌的使用，也是锂电池发展的热门方向，其实现在有些国外的大公司已经有相关产品出现了。锂空气电池日本研究的比较多，丰田现在也取得了一定的成果。现在对于锂空电池我认为最为关键的就是解决正极端析出的  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ，让其消除或者抑制其产生。

我关注实际应用的比较多，至于文章的话只要你用心研究，一个新发现就是好的创新点，文章档次自然高！锂空电池比较有名的研究队伍：麻省理工学院（MIT）机械工程和材料科学与工程系教授杨绍红（音译）领导的科研团队；华南理工大学教授、中美通用电池有限公司总经理黄穗阳博士团队；丰田公司电池研究部；日本产业技术综合研究所能源技术研究部门能源界面技术研究小组组长周豪慎和日本学术振兴会（JSPS）外籍特别研究员王永刚；

40、请问钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂的首次效率谁高谁低？是由什么因素决定的？

其实材料的首次效率不能笼统的说谁的高谁的低，与其制作工艺，化成，匹配的负极材料有很大关联的，一般来说，在制程和充放电制度，负极匹配一致的情况下：

镍酸锂的理论比容量达  $274\text{mAh/g}$ ，但  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}+\text{Co})\text{O}_2(0 \leq x \leq 1)$  中的放电深度  $x$  一般在  $0.62$  左右，对应的可逆容量为  $170\text{mAh/g}$  左右。一般经过  $800^\circ\text{C}$  以上高温处理、具有规则层状结构的镍酸锂，其首次循环充放电效率在  $87\%$  以上。

优异性能的锰酸锂首次循环充放电效率在  $80\%$  以上；

钴酸锂的首次效率是比较好的，一般在  $88-92\%$  之间。

首次多充的电量到哪里去了？拿负极来说有两个去处：SEI 和不可逆嵌锂，SEI 的形成不仅仅是消耗电解液，关键是消耗了大量锂离子！不可逆嵌锂也是可以理解的，关键也是消耗了大量锂离子。锂离子和电量之间的关系，电解液中能够导电的阳离子就是锂离子和极少量其他有机阳离子，所以损失的电量实际上可以说就是损失的锂离子。再看看锂离子是怎么来的，理论上讲电池充放电时锂离子是不消耗的，充电时有正极提供锂离子，负极吸收，放电时相反，所以负极损失的锂离子不是电解液提供的，而是正极释放的。另外正极钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂也是要形成 SEI 膜的，只是我们不太提起而已，它的形成也是要消耗部分锂离子的！另外材料的比表面积，粒度，



匹配的负极材料的种类及其物化性能等都是影响首次效率的重要因素！

41、就磷酸铁锂与其他正极材料比较的话，铁锂众所周知的优势在于其安全性能要突出一些。但是铁锂的安全性能只有在高温 200℃ 以上才可凸显，实际生产应用中电池都不会达到这个高温。所以想请教一下铁锂在实际生产中的优势及真实价值。谢谢！

国内电池厂家之所以青睐磷酸铁锂电池，在于它拥有高放电功倍率、可快速充电且循环寿命长（2000 次以上），在高温高热环境下的稳定性高（300 摄氏度高温以上才有安全隐患），具备很好的安全边际的技术特点。而这些数据几乎是当下电动车业界最为关心的全部——可快充意味着使用的便捷性，循环寿命长则代表电池的使用年限。

“铁锂的安全性能只有在高温 200℃ 以上才可凸显，实际生产应用中电池都不会达到这个高温”这句话你误解了它的正确意思。在现有的技术条件下，没有锂离子电池能够在 100 度以上工作的。它这句话反应的意思是电池内部造成短路的情况下，电池开始热失控，磷酸铁锂不会像其他正极材料比如钴酸锂等能够与电解液产生剧烈的反应。从而可以迅速的降低或者消除电池起火爆炸的危险性。

但是您所说的优点基本都是单电池才能表现出来的，就循环寿命来说，电池组的话平均水平才能到四五百吧。总觉得实际生产中铁锂的优势似乎得不到很好的发挥

那这个问题就要最终归结到电池组中单体电池的均一性和电源管理系统的设计合理性上去了。但是也不是说所有厂家做的电池都只能平均水平才能到四五百的，比如 A123 的性能就很好，关键是控制单体电池的一致性，还有就是电源管理系统，包可以电池组的电源管理系统和整车或者整个体系的电源管理系统都压精确设计和布局才能使其性能得到最大的发挥。

42、楼主请问下如果用高温胶胶住正极，那会不会影响电池的容量？

这要看你贴在哪里啦！如果你贴在膜面中间的话，那还无疑问的是会影响其容量发挥的，因为那一块的容量被你有那个高温胶屏蔽了！如果是贴在空箔的边沿，稍微盖住点膜面那是可以的，因为你在设计电池的时候，一般都会有容量富余的，不过盖住的把一小部分的容量还是发会不出来的！

43、楼住再问下，如果将充了电的电芯再拿过去注液，按道理那电池不是短路了吗，但实际上却是可行的，能否分析下原因呢？

“按道理那电池不是短路了吗”按照道理来说怎么会短路了？短路只有正负极接触后才会有短路的发生，你注液怎么就会导致正负极短路了？充电后电池的正负极之间的有电势差的，锂离子的直线传输的，隔膜就的防止电池正负极接触的。你注液后仅为离子导通，电子是没有导通的！

44、由于刚接触锂电，所以问题比较多，望楼主见凉。请问下，在分切小片时，只有极耳处的铝箔有毛刺，而在涂有浆料的地方没有毛刺，产生这种情况的原因有哪些？

你的这种有没有毛刺的怎么鉴定的啊！毛刺在锂电池厂家是采用显微镜来观察的，我估计你就是凭肉眼来看到的，肉眼能够看见的那就不叫毛刺哦，那是切边不良的。毛刺的厚度一般控制在（膜面厚度-集流体厚度）/2

的才可以。由于在且变动时候铝箔的延展性比较好，切边时有延展粘滞力，所以那里不就有切边不良，不过调整好切刀的话这个是不存在的！

45、楼主你好！我想了解一下，我装的半电池的开路电压普遍偏低，我想了解一下，影响电池开路电压的因素，以及开路电压对电池性能的影响！谢谢！

半电池的开路电压会随着材料的不同也不一样的，不是说所有材料的开路电压都是一样的。据我以前做半电池来看，开路电压对电池的影响应该不是很大的。只要开路电压不的很低。比图钴酸锂的话一把都再 3.0-4.0V 之间的，范围比较宽。只要后续测试的时候电压稳定就可以啦！

46、楼主，你好：在观看了所有的回帖后，十分钦佩楼主认真负责的态度。我是一个锂电新手，想了解一下目前国内做锂电材料都有哪些大牛课题组（包括正负极材料和电解液等）？十分感谢！

呵呵呵，这个课题组的话国内我都了解的比较少，我主要关注的在于一些企业的研发，因为高校内的东西大多在理论上的研究，实际应用的很少很少的。正极材料的话我知道中南大学的胡国荣教授做的比较好，他研究是高压实钴酸锂比较出名的。其他的话我就不太清楚了！

47、你好！我想请教一下！我在高温烧结合成  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  时，将碳酸锰和碳酸锂按摩尔比  $\text{Li/Mn}=1.05:2$  混合均匀后放入刚玉坩埚中 800 度烧结，结果发现得到的样品表面有很多的红色小斑点！不知道是什么物质生成了？请教一下！

出现红色一般是由两种原因造成的，一是混合不均匀，再就是锂盐过量。我觉得你的样品应该属于前者的情况，你把你的样品研磨一下，在烧一下就没有问题了！或者做样时要充分的研磨，保证混合均匀。估计是烧结的温度偏低了，正常的锰酸锂是黑色的，有点偏蓝，红色的可能是  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ，也有可能是你的锂含量过量太多了。具体的物质你可以分离出来做个 XRD 看看。

很多文献中  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  烧结温度不都是 750 度吗？关键是红色的物质分离不出来啊！好像也不是很多，将烧结物放入研钵中一混合就看不出来了！

1.首先，不要太过相信文献的温度。就算文献告诉你他的是 750 度烧的，但是他的设备的 750 度对应你的炉子的温度具体是多少还是个未知数，所以你从 800 开始实验没啥问题，关键是不同温度下的实验数据要搜集全，从而确定最终的合适的温度参数

2.关于你说的红点的问题，我以前出去调研设备焙烧的时候也遇到过，但是后来经过理化指标和性能测试，也未发现太大差别，因此并未深究。所以你这个建议还是看一下性能，如果有大的差异，再建议来研究这个物质是什么

3.XRD 不用提取红色物质出来单独测试，取整个的料测试看是否有杂峰就行，如果没有，说明还是料本身或者含量极小，如果有，可以利用软件大概确定杂质的成分

4.如果硬是要给出怀疑的因素的话，我觉得应该是焙烧不充分造成的。你的温度应该差不多了，那么有可能是混 Li 较少或者你配比算错的问题（但是个人觉得你算错的可能性不大，你这个配比也应该没问题）。所以，我

觉得焙烧不充分可能表现在焙烧时间上和风量上。可能是高温平台保温时间过短或者风量较小造成焙烧的不充分。

5.当然，我还是建议，以材料性能说话。

1.如果是混料方式的问题的话，关键在于你的碳酸锂的型号，如果碳酸锂是 5 微米小粒度的话，你采用我前面说的人工混合是不行的，肯定不均匀，如果采用大粒度（30 微米以上）的碳酸锂的话，我前面说的这种方法肯定没问题。你混合完以后可以看看，料是否是颜色比较统一，如果没有白点出现的话，说明混合是比较均匀的，应该就不是混料的问题

2.温度这一块，我觉得 560 的 I 号温度平台太低，碳酸锂的熔点怎么着也要过 700 度，也就是说，你 500 多度的低温平台，压根起不到低温平台让杂相消失，纯相生成，Li 和金属共熔的目的。而后面直接到 800 度，尽管温度够了，但是时间就又显得相对短了，所以你这个焙烧是肯定不充分的

3.建议如果用碳酸锂，那么低温平台最好升到 700 度，保温数小时后再升到高温平台保温。或者采用醋酸锂作为锂源，初级平台可以降到 400 以下。不建议用氢氧化锂，伤不起。

48、楼主，你好！首先表达一下对你的感激，这个帖子真是太有用了，楼主你关于锂电的知识也非常丰富。我也做了不少时间的锂电，有两个问题想向你请教一下：

1. 第一个是关于高温固相法合成锰酸锂， $\text{MnO}_2$  和  $\text{LiOH}$  混合，但是混合均匀是问题。想用湿磨，溶剂为水不行吧，用乙醇吧， $\text{LiOH}$  也不好溶于乙醇，溶剂的选择是个问题。还有就是在马弗炉中烧还是什么气氛炉中？锂源的选择也是问题，有  $\text{LiOH}$ ， $\text{CH}_3\text{COOLi}$  等。

2. 现在的新能源电池有锂离子电池和超级电容器，超级电容器的充放电曲线是一条直线，没有平台，那么在实际应用过程中电压如何确定？假如需要 3V 的电压，超电最高能提供 4V，但是很容易就低于 3V，也就是说接下来的容量就用不上了？锂离子电池一些材料也是这样，像氧化锡，硬炭等。麻烦楼主给予解释！

1、高温固相法合成锰酸锂的话现在大部分采用的是水混合的。尤其要控制好混合液的 pH 值，这是关键的。另外，锂源最好采用无水乙醇做分散剂进行球磨后再与上述的混合液混合！煅烧的话那就看你的工艺控制了，不同的工艺有不同的烧结方法的。有的有直接就暴露在空气中烧的，有的有惰性气体保护烧的，很少一部分采用的是在纯氧分为中煅烧的！

我个人不推荐用球磨的方法混料，因为球磨混料并不均匀，而且工序太过复杂。锰酸锂混料球磨以前试过，溶剂用水和乙醇都行，但是湿磨烘干后分层比较严重，还需要干磨一次，这样还不如直接干磨，但是就算直接干磨，从最终产物的性能来说，并不太理想。另外，氢氧化锂这东西太呛，而且严重刺激皮肤，最好少接触比较好。工业上也不太可行。

如果你对于粒度没有要求，且温度平台超过 700 度还是用碳酸锂比较好，就拿三维混料机货真高速混料机就行，混合时间短，手段简单，混料也均匀，如果你没这些设备，就用一台豆浆机就行，只要别持续混料（时间长了会烧电机，毕竟没有循环水），混 1 分钟休息 3 分钟，一个小时也能混好几百克

关于炉子的问题，马弗炉是个封闭体系，没有风量的调节，对于被烧是很致命的，性能往往会受到影响，最好要用气氛炉，要能通风的。

2、超级电容器不同于电池，一个为功率型，一个为高能量型的，在某些应用领域，它可能优于电池。有时将两者结合起来，将电容器的功率特性和电池的高能量存储结合起来，不失为一种更好的途径；超级电容器在其额定电压范围内可以被充电至任意电位，且可以完全放出。而电池则受自身化学反应限制工作在较窄的电压范围，如果过放可能造成永久性破坏。超级电容器的输出电压降由两部分组成，一部分是超级电容器释放能量；另一部分是由于超级电容器内阻引起。两部分谁占主要取决于时间，在非常快的脉冲中，内阻部分占主要的，相反在长时间放电中，容性部分占主要。

49、楼主我想问一下，压实度是个啥玩意，被老大搞得有点晕，就是不给你解释到底是个啥玩意？

在锂离子电池设计过程中，压实密度的计算方式：压实密度=面密度/(极片碾压后的厚度-集流体厚度)，单位：g/cm<sup>3</sup>；锂离子动力电池在制作过程中，压实密度对电池性能有较大的影响。通过实验证明，压实密度与片比容量，效率，内阻，以及电池循环性能有密切的关系。找出最佳压实密度对电池设计很重要。一般来说，压实密度越大，电池的容量就能做的越高，所以压实密度也被看做材料能量密度的参考指标之一。压实密度不光和颗粒的大小、密度有关系，还和粒子的级配有关系，压实密度大的一般都有很好的粒子正态分布。可以认为，工艺条件一定的条件下，压实密度越大，电池的容量越高。实验得出以下结论：合适的正极压实密度可以增大电池的放电容量，减小内阻，减小极化损失，延长电池的循环寿命，提高锂离子电池的利用率。在压实密度过大或过小时，不利于锂离子的嵌入嵌出。

一些常见正极材料的压实密度：钴酸锂压实密度 3.7-4.2g/cm<sup>3</sup>；镍钴锰酸锂(5:2:3) 压实密度 3.4-3.6g/cm<sup>3</sup>；锰酸锂，压实密度 2.7-3.0g/cm<sup>3</sup>；磷酸铁锂压实密度 2.0-2.2g/cm<sup>3</sup>

50、Lz 你好，新手提个基础的问题，请问电极材料相对锂的电极电势是怎么得出的？比如，通常做半电池的时候，我们说石墨相对锂的半电池开路电压是 3.0 左右，别的正极材料相对锂的半电池开路电压是多少多少。。。之类的这些值是如何算出的？

这个可是大学物理化学的内容，建议下去可以去看看物理化学或者电化学书就可以明白了。锂一般做负极，其标准电极电势为-3.045。电池开路电压即为正负极之间的电势差。

51、我想问一下，锂离子电池的“首次充放电效率”怎么计算啊？要达到百分之多少才算性能好呢？

首次充放电效率即电池首次充电和放电的容量比值。不同的材料，不同的充放电制度下，电池的首次充放电效率是不同的。碳材料对锂的反应电位都比较低，一般小 1V。石墨的半反应就是 C<sub>6</sub>→C<sub>6</sub><sup>+</sup>Li<sup>+</sup>，半电池和全电池中都一样！C-C<sub>6</sub>的电极电位没有具体意义的，电极电位一般是针对半反应而言，锂电负极的电极电位应针对 Li<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> + C<sub>6</sub>→LiC<sub>6</sub>这个反应，对锂是 0.2~0.05V 左右，对标准氢电极的话-2.9~-3.0V 左右。

52、首先感谢楼主开了这么一个帖子，学术论坛需要这样的讨论，支持！最近天津的高能镍碳超级电容（具体真假未知）、石墨烯表面锂离子交换电池等等新一代产品的出现势必对锂电池构成威胁，尤其是锂电得功率密度较



小，快速充放电能力还有待提高，最近草草的看了一些资料，貌似锂电材料得向着纳米级发展才能寻求突破，不知道楼主对锂电下一阶段的发展方向有何见解？

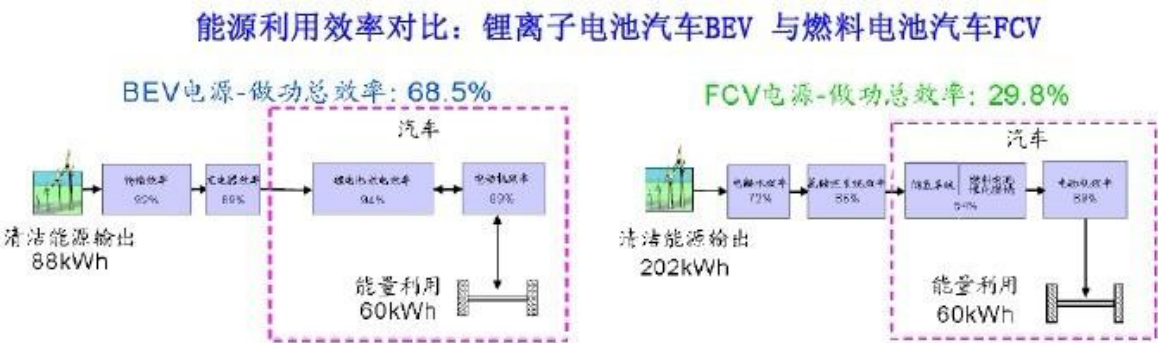
高能镍碳超级电容（具体真假未知）、石墨烯表面锂离子交换电池等等新一代产品的出现确实给我们带来了一定的喜悦程度，也为挑战锂电池的地位带来了新的希望，但是你别忘了，在今后至少十年的时间内，锂电池由于其成熟的工艺、不断发展的电源管理系统的出现、不断发展的高性能材料的出现，其地位是难以撼动的。越级电容的最大优势在瞬时大电流上，而电池的优势在适当电流的持续释放上，所以二者呈现出互补使用的趋势，没有谁取代谁，谁威胁谁的地位之说。石墨烯表面锂离子交换电池这个我就不敢说什么了，现在最多也就是在实验室研究而已，要想工业化的话预计还要等很长一段时间，因为现在大规模生产石墨烯的厂家好像还没有吧？！而且成本相对之高，这些因素的制约似的其应用是难上加难，何况现在的技术成熟度还不够。

53、锂离子电池充放电循环实验中，电池的工作模式：静置、恒流放电、恒流充电、恒压充电，还有充放电容量等工作模式的参数(结束条件)根据什么来设置？谢谢大家指教！

循环工作模式的参数设定是根据不同的应用对电池性能的要求来设定，有的电池要求在高倍率下使用，那么我们设定参数的时候就要模拟其实际使用过程中的充放电电压，电流去设定循环参数。一般情况下电池的循环均先采用 1C 恒流恒压充电，截止电流 0.05 或者 0.01C，静置 5-10 分钟后进行恒流 1C 放电。有的也要求进行 1C 充 nC 放循环的，躯体还要依据电池实际使用情况进行确定。

54、麻烦介绍锂离子电池和燃料电池的优缺点。

看看下面的图片，比较比较就知道现在的情况啦。



燃料电池是一种将燃料和氧化剂的化学能通过电极反应直接转换为电能的装置，当前主要存在以下主要问题：1、成本高；2、整体能源效率低；3、氢气充气体系基础设施建设投入大、难度高。尽管如此，燃料电池能量密度高，只要解决制氢效率和功率成本问题，将真正市场化，迎来发展高峰。

**锂离子电池无论在体积比能量、质量比能量、质量比功率、循环寿命、充放电效率方面均领先于大部分其他二次电池和储能技术。**

55、锂离子电池循环伏安法测试的参数，如扫描频率，怎么设置？为什么？谢谢！

循环伏安一般想要测定的较为准确的话，一般的测定采用三电极体系，扫描速度为 0.1 mV/s，电压范围依

据材料的不同设定不同的范围。扫描速度的高低决定测定值的准确性，你要想准确分析其过程的话，扫描速度做好放慢点，在  $0.1 \text{ mV/s}$  左右，但是扫描时间就要长一些。有的要好几天的。如果你知道粗略的看一下其反应过程的话扫描速度可以大一些，这样消耗的时间就短一些。

56、我做了两个模拟电池（正极为硅，负极锂片），测得开路电压分别为 A 2.6V, b 2.5V; 我用 A 跑了一会（20 多分钟吧，没跑完就停了）循环伏安（辰华 CHI650D），开路电压变成 0.5V 了，这是怎么回事呢？同一个电池做循环伏安、交流阻抗、充放电循环，这三个实验的顺序如何安排？

循环伏安法模拟的是一个氧化还原的过程，电池经历氧化还原之后，电压发生变化应该是正常的，至于在其过程中变成多少那是依据电池及其组装过程来看的，可能是正常现象，也有可能是电池组装的时候没有接触好或者其他什么问题，具体原因那要开自己去分析解决。同一个电池你可以先做循环伏安，在进行阻抗后进行循环测试，循环后你还可以测试阻抗，看看循环前后电池阻抗的变化。

57、LZ 你好，我想问一下，现在企业关注 LFP 的比较多，但在实际应用中还存在问题，如其低温性能目前还不是很理想，振实密度低等问题，那么就目前来说 LFP 的研究应该如何进行改性以获得更好的性能？第二个问题是关于 LMP 的，它的性能明显比 LFP 的要不如，但目前仍然研究的较多，你认为这个材料的应用前景何在？第三个是关于橄榄石结构材料的，就他们相互混合的样品（一般会出现两个放电平台吧），其能量，容量等如何计算？谢谢！

58、请教楼主一个问题，就是放电倍率的问题，有 1C,2C,3C,~~~20C 的说法，对于一个新型的电池来说，如何确定 C，如何设置 1C,2C,3C,~~~等不同倍率的放电？

一个新型的电池来说，1C 就是你电池的标准容量。2C,3C 就的你电池标准容量的 2 倍和三倍。比如你电池的设计标准容量为 300mAh，那么 1C 就为 300mAh，2C,3C 就就为 600mAh 和 900mAh。

但是问题是，对于实际实验中组装一个新型的电池（如新的阴、阳极反应），电池的标准容量是未知的，在实际中如何确定一个新型电池的标准容量呢？

那你正极物质的克容量你总知道吧，要是实在不行的话就要求用半电池去标定电池正负极材料的克容量，然后全电池实际的克容量比半电池的稍微小个 10mAh 左右就可以啦。然后依据电池极片的长度和正极主料的含量，以及克容量计算出电池的设计容量。

59、我想请教楼主电池型号的分类，怎么表示的，比如 A123 字母数字代表什么意思。外形分类：软包，扣式，柱式，钢壳各种外形的型号表示有什么共同点和差别。

A123 字母数字代表的没有什么意思，它是一个公司的名字啊！A123 于 2001 年在麻省理工学院(MIT)成立，3 位创办人之一是 MIT 的材料科学与工程学华人教授 Yet-Ming Chiang(蒋业明)，1 位是 MIT 的商业研究顾问 Ric Fulop，另 1 位则是担任技术长的康乃尔大学材料科学博士 Bart Riley。A123 核心竞争优势是有办法将锂离子电池的磷酸锂铁正极材料制造成均匀的奈米级超小颗粒，因颗粒和总表面积剧增而大幅提电池的高放电功率，而且，整体稳定性和循环寿命皆未受影响。现在一般的锂离子正极材料粉体颗粒比 A123 的还大约 100 倍，若要制

成小颗粒便会产生稳定性和安全性同时减弱的副作用，以致必须面对放电功率难以提高的先天极限。

外形分类：软包，扣式，柱式，钢壳各种外形的型号表示依据每个电池厂家的不同可以自由表示，没有严格的要求的！如扣式 AG 碱性系列、扣式 SR 氧化银系列、CR 锂锰系列，柱式 LR 碱性，也有按照电池外壳分的，依据电池外壳材质：A 为铝壳，S 为钢壳，P 为软包聚合物等，也没有严格的规定，了解一下就可以啦！

60、磷酸亚铁锂的掺碳烧是，掺碳量应该掺多少合适啊，最后混合物中的剩余碳能有多少。（因为部分碳会转化成气体挥发走）？碳包覆的量怎么把握啊 谢谢

实验是没有捷径可以走的，由于实验设备和实验条件的不同，掺碳量的多少和最终混合物中的剩余碳的多少都不是一定的。这需要你做多次实验去确定。按照规划去掺进去不同比例的碳，测试电池性能，最后得出一个比较好的结论。一般情况下，最后混合物中的剩余碳的量控制在 1.5-6%之间，在各大厂家中，属 Valence 的含碳量比较大，约为 5-6%左右，A123 在 2.0%左右，BTD 的比较少，在 1.5%以下。

碳包覆的量与材料的电性能的密切相关的，掺碳量的多少，怎么把握是靠很多次实验得出来的。并不是说我告诉你一个数值了，你按照这个数值做出的材料性能就一定很好，因为机器设备和操作工艺的不同，使得最终结果也是不一样的，所以还得靠自己亲手实验的出来的才是最好的！

61、钴酸锂也是目前应用最为广泛的正极材料，钴产生 3.9V(vs. Li)的电势平台，对钴酸锂而言，对应于其理论容量，高达 274mAh/g，实际容量可达 155mAh/g，具有很高的能量密度。但是对钴酸锂（ $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $0 < x < 1$ ）而言，当  $x=1$  时，对应于其理论容量，高达 274mAh/g，但在实际的循环过程中，当  $x > 0.55$  时，材料的容量发生严重的退化，其层状结构倾向于塌陷。另外其资源紧缺也是限制瓶颈之一。怎么控制  $x < 0.55$  呢？

当  $x > 0.55$  时，整体就是属于过充现象，那么电压就会高于现在我们一般使用的上限电压 4.2V。由于锂离子的过度脱出，其层状结构倾向于塌陷，那么锂离子再次潜入的话阻力就非常的大，因此材料的容量发生严重的退化。如果你要想做高电压的材料，那么三元材料中个元素比例的调配可以在一定电压范围内实现。至于怎么控制  $x < 0.55$  呢？这个就要再使用过程中去控制，保证电池在标准电压范围内使用。但是如果你想再制备材料中将  $x$  控制在  $x < 0.55$  那时不可能的，如果你的  $x < 0.55$ ，那么其容量就会进一步降低，电压也回进一步降低，将会达到无法满足现在的使用电压范围。

62、LZ 你好，作为新虫，我想问一下，现在企业关注 LFP 的比较多，但在实际应用中还存在问题，如其低温性能目前还不是很理想，振实密度低等问题，那么就目前来说 LFP 的研究应该如何进行改性以获得更好的性能？第二个问题是关于 LMP 的，它的性能明显比 LFP 的要不如，但目前仍然研究的较多，你认为这个材料的应用前景何在？第三个是关于橄榄石结构材料的，就他们相互混合的样品（一般会出现两个放电平台吧），其能量，容量等如何计算？第四个是关于水溶液体系制备 LFP 纳米颗粒的，从文献来看，纯的球形颗粒貌似研究的人不是很多啊，这是为什么啊？谢谢

一、现在企业关注 LFP 的确实比较多，但是真正做好的，没有几家。就目前来说 LFP 的研究应该该如何进行改性以获得更好的性能，我只能教你最常规的做法，但是做好了也是最有效的办法：1、表面包覆，至于用什

么物质包覆效果好，需要自己去发现，去试验。2、掺杂，既可以单质掺杂，也可以化合物掺杂，怎么掺，掺多少也是需要试验的。

二、关于 LFP 和 LMP，真正从事锂电工作的人们对上述表格的结论都很清楚，磷酸铁锂和锰酸锂做为锂离子动力电池的正极材料并不存在着谁优谁劣的巨大差异。世界上生产锂离子动力电池最为成功的顶级锂电企业有美国 A123、加拿大的 E-One Moli、日本的 Sony 和 Sanyo 等。其中除了 A123 是使用磷酸铁锂作为正极材料以外，其他企业所使用的正极材料均是以锰酸锂为主要成分。再从 2008 年国际动力锂离子电池商业生产份额来看，以锰酸锂为主体正极材料的锂离子动力电池占了整个市场的 90% 以上。由此可见，锰酸锂正极材料到目前为止是世界一流锂电行业制备锂离子动力电池的首要选择。磷酸铁锂电池的低温性能是令人担心的。尽管人们通过各种方法(例如锂位、铁位、甚至磷酸位的掺杂改善离子和电子导电性能，通过改善一次或二次颗粒的粒径及形貌控制有效反应面积、通过加入额外的导电剂增加电子导电性等)改善磷酸铁锂的低温性能，但是磷酸铁锂材料的固有特点，决定其低温性能劣于锰酸锂等其他正极材料。

第三个问题，我不做过多说明，按照比例算应该就可以。

第四个问题，纯相球形的 LFP 由于没有进行包覆或者掺杂处理，其导电性的很差的，基本无法使用，既是在实际应用中加入大量导电剂也是无济于事的。如果你能研究出既是纯相球形的 LFP，导电性又好的话，那恭喜你啦，说不定你就是锂电界的首富和风云人物啦！

63、楼主好，有看到磷铁混三元的做法，这个是什么道理啊？？谢谢哦

第一，提高导电性；第二，提高使用电压；第三，提高电池容量；第四，改善低温性能。综合两者之长，但是也会综合两者之短。利弊对半分！

64、你好，问你个问题哦，半封装后电池在烘箱烘烤，一开始抽真空电池就鼓包，但是还有的电池收缩很紧，类似经过抽真空处理。这是什么原因？

开始抽真空电池就鼓包这个应该的不存在的现象吧，有也可能是暂时的压力问题，对于电池影响不大。电池收缩很紧我不知道你是怎么判断的，因为电芯的已经入壳了的。至于电芯太近的话可能的你卷绕的时候力度太大，卷心太紧，烘烤过后，隔膜进一步收缩导致电池收缩很紧。

65、菜鸟刚刚接触锂电，最近做了一批  $\text{LiFePO}_4$  扣式电池，结果发现前几次充放电不正常，通常是充电比容充的很高（有时候超过理论比容量），然后放电比容量偏低，在这样往复三四个循环后恢复到正常的水平(充电比容量逐渐下降，放电比容量上升)。一直找不到原因，求大侠解惑啊，不胜感激~

ps：充放电电压范围是 2.5~4.2v，测试前已经静止了 8h，LFP：PVDF：AB=8:1:1

一般电池组装完成后需要静置十几二十个小时，让里面物质充分接触完全后方可进行进一步的充放电测试。初始容量的异常可能是电池内部物质接触不充分，活性物质没有完全激活所知，因为在首次充电中，会在锂片的表面形成 SEI 膜的，那么电解液中的锂离子以及锂片溶解的锂离子，正极中的锂离子都会参与反应，形成不可逆的比容量，因此可能会高于理论容量。随着充放电的进行，电池趋于稳定，自然恢复正常水平。



## 66、电池低电压是怎么评定的，能否举个很具体的例子 谢谢

这个都没有相应的标准的啊，而且我不知道你说的低电压怎么指定的。比如现在的电池厂家出货给客户的电池都要求有电压要求的，如钴酸锂电池，客户要求出货电压为 3.85V，那么电池电压低于 3.85V 的均为低电压。半电池就很难判断低电压了，一般钴酸锂半电池的电压在 3.0V 以上，低于 3.0V 的可以视为低电压。

## 67、 楼主，最近装的几种常规正极材料半电池，都基本上没有容量， 造成这种现象可能是什么原因呢？ 谢谢了 实在是迷惑？

估计是你的电池组装技术部达标啊，内部短路较为严重，导致电池放不出电，就没有容量。建议采用厚一点的隔膜或者 20um 的隔膜两层。

## 68、关于铝塑膜的一些问题,鄙人对这一块小白,但是有同学问起这一块,主要想知道一下关于铝塑膜的前景,发展等的相关问题,因为现在这块还是被日本垄断,国内有没有可能打破垄断,做出自己的产业化...国内在这一块的发展状况怎么样??在此拜谢楼主了...

关于铝塑膜，这里我指的是锂离子电池专用的外包装铝塑膜，国内几乎是空白，几乎还没有那个厂家干说自己拥有自己的专有的技术并且开始大量生产的。由于其层数比较多，层于层之间的粘合度要求比较高。里层其实的含有两层 PP 层的，外面一层相相对较为酥松，里层比较致密，以便阻止电解液对铝层的腐蚀，另外中间的铝层是比较致密的，国内还达不到这种技术要求。一般国内做的基本只能同于食品包装。

当然，如果你拥有自主技术，能够把自己国内的铝塑膜做好的话，那市场是相当广阔的！

## 70、您好，我做的是 $\text{LiFePO}_4$ 正极材料，装扣式电池，封装好后不能正常充放电，而我再用液压机将电池中间压扁才能充放电，但电池几个循环就坏了，我用的是 Celgard2400 膜， $\text{LiPF}_6$ /碳酸乙烯酯(EC)-碳酸二甲脂(DMC)(体积比 1:1)为电解液，发现电解液滴在隔膜上不会扩散开，而是成一水珠状，这样电解液好像就不能润湿隔膜，那么隔膜孔隙中不就有气体吗，这样是不是会导致电解液不能连接正负极，而我用液压机装电池中间压扁装，是不是就排掉了气体，所有就可以充放电的？

“装扣式电池，封装好后不能正常充放电，而我再用液压机将电池中间压扁才能充放电”这一点从分说明你组装电池的时候电池内部的接触非常差，组装技术有待进一步提高，而不是你说的排气的问题啊，你组装电池应该在手套箱内组装啊，里面的严格控制水分和含氧量的啊。至于其他的惰性气体影响是不大的，而且在组装半电池的时候气体是会排掉的。至于你的电解液分散不了的话，建议用电解液量适当加大，让其充分之润隔膜和周围预留空间，这样正负极之间才有充足的电解液使离子和电子都导通，这样才能正常充放电。

## 69、同时我想向楼主请教一个问题，磷酸铁锂中的磷和铁一般是用什么方法进行检测，我同事都弄 4 个月了，磷的检测还是没有进展?多谢！



磷酸铁锂化学分析方法.pdf

70、您好，我还有一个问题想请教您，我刚做好的扣式磷酸铁锂电池在没有充电前进行放电，截止电压 2.5V 放电容量能达到 10 多 mAh/g，这是什么原因，磷酸铁锂电池不是要充电后才能放电的吗？那么磷酸铁锂电池是否需要先放电，后再进行充放电测试？

一般的情况下，如果是全电池的话，我们的负极石墨是没有锂离子存在的，所以注液后电池是没有点位的。但是半电池不一样，半电池的负极为锂片，在注液之后，锂片中的锂离子会开始形成锂离子是的正负极之间形成电势差，从而导致半电池在注液后即由电势差的存在。一般我们给正极半电池需要先充电后放电是为准确计算容量的发挥。如果你一开始放电的话，锂片上的锂会进一步的形成锂离子向正极游动，由于正极没有可以接受锂离子的晶格空位，最后在正极沉积下来，这就是为什么会有截止电压 2.5V 放电容量能达到 10 多 mAh/g 的原因。后续测试建议还是按照正常流程测试。

71、请教楼主是否有锂离子电池（低温条件下）加温方面的资料和经验技术方法？谢谢！

有啊，这种技术现在不过还不是很先进，只是能后确保电池的一般性能发挥，用的最多的就是移动和储能电源电站，采用蓄电池组全在线放充电安全节能维护系统设备 FBI，夏天可以给电池进行散热处理，冬天温度低的时候能后给电池进行升温处理，一边保障电池在正常的温度范围内进行工作！不过这样的技术我也的在网上看到的，具体没有实践和经验。

72、1.怎么对锂离子电池进行 EIS 测试，电池内阻 $<1.0\text{m}\Omega$ 。2.怎么能够准确的估算电池的 SOC？3.如何提高电池包的性能（也就是并联串联之后的 pack）？

1、EIS：交流阻抗测试，参考设置：频谱范围  $2\times 10^5\sim 0.05\text{Hz}$ ，振幅 5mV；

2、这个网络上有很多资料可以下载的。<http://wenku.baidu.com/view/a0760189d0d233d4b14e69e1.html>  
<http://wenku.baidu.com/view/5863326e1eb91a37f1115c26.html>

3、提高电池包的性能：一方面提高单体电池的一致性（电压，内阻，容量以及组装一致性），另一方面加强电池电源管理系统的升级（保护板的多功能化和输出出入单体单独保护）。

73、经常看到文献里说  $\text{RuO}_2$ ， $\text{MnOx}$ ，导电聚合物， $\text{CoOx}$  等材料的理论比电容，请问一下各位知道这种值是怎么得到的吗？

若要知道一种材料的理论比容量，必须知道该材料的反应机理，否则难以量化计算。对于一种陌生的电极材料，往往需要大量的实验，来验证对其反应机理的假设，在大量实验的基础上，验证各种假设是否正确，若假设与试验吻合的比较好，则可以得出该材料的理论比容量。

对于石墨电极，在电池充放电过程中，锂在石墨片层间实现嵌脱过程，并形成锂碳嵌入化合物  $\text{LiC}_6$ 。 $\text{Li}^+$  在层状石墨中的嵌脱反应只会引起层间距的变化，不会破坏晶体结构。石墨负极中，锂嵌入量最大时，形成锂碳层间化合物，化学式  $\text{LiC}_6$ ，即 6 个碳原子结合一个 Li。石墨的最大理论容量为  $26.8/(12*6)=0.372\text{Ah}$ ，即约  $372\text{mAh/g}$ 。其中 26.8 单位为 Ah，由 电子电量\*阿伏伽德罗常数/3600 得到，表示 1mol 电子所带电量，除以 3600 是把电量单位由库伦化为 Ah。其他材料的理论比容量也可按此计算。

#### 74、高倍率电池哪种正极材料有优势？

不能简单从哪种正极来考虑：除钴酸锂以外，其它材料都可以具备高倍率的优势。以磷酸铁锂为例：通常是碳包辊纳米化处理，放电倍率可高达 70C，但是磷酸铁锂本身的导电性极差，理论上说倍率性能应该不佳。因此，重点在材料改性方面下功夫。以钴酸锂为例，钴酸锂的导电性能最佳，但是由于钴酸锂的结构不稳定，造成其高倍率工作时存在重大安全隐患，因此，高倍率材料几乎不会选用钴酸锂。目前主流的高倍率材料是锰酸锂，众所周知，其改性的重点在提高高温性能方面，质量较优的锰酸锂 60 度循环稳定性都呈现较佳性能。具体到三元，国外一些高新企业才会用到，国内三元动力起步较晚，主要改性方向就是发挥三元里面的三种元素的综合优势，即优势互补的功能，以此提高三元的倍率性能。因此，高倍率材料首选锰系和铁系。

#### 75、铝箔表面处理，可以降低正极材料粘合剂含量，目前可供处理的方法有哪些？最好的是那个？不知道不方便回答。

这是一个比较前沿的研究课题。铝箔表面性状确实可以改善极片的粘结性。目前的铝箔普遍是一光面一毛面的。光面和毛面对极片的导电性，敷料粘结性都有一定影响。一些技术比较先进的公司，如 A123，其光面和毛面的浆料配方有差距，这是出于根据不同表面性状的铝箔使用不同配方。至于处理方法，我个人总结以下几点：

- 1.表面改性。这一点恐怕是铝箔生产商考虑的问题，我们是无能为力了；
- 2.表面处理技术。表面处理，一般也是由厂家完成，有条件的企业可以自行处理，最简单的应该是除油除锈，前沿些的作法是通过界面、表面化学原理在铝箔表面接枝上一些特殊基团来改善浆料和箔的粘结性和降低接触内阻等目的。以上方法比较复杂，技术操作难度高，目前有许多公司是采用先在铝箔表面涂覆一层薄的粘结剂或导电剂，然后再进行涂布。
- 3.结构改性。结构改性也是厂家的工作，我们只需要简单了解一下。其中一种是 3D 多孔网状铝箔，即铝箔呈现出 3D 立体结构，加大了铝箔的比表面积，以此增加粉料的敷料粘结性能和降低极片的内阻。从结构方面考虑，我们可以简单判断，此类铝箔的价格一定偏高，拉伸强度会比较差。

#### 76、负极涂布出现针孔的原因是什么 是材料没有分散好的原因麽 有没有可能是材料粒度分布不好的原因？

1.箔材不洁净；2.导电剂未分散 3.负极主体材料未分散；4.配方中有些成分中有杂质；5.导电剂颗粒不均匀，分散困难；6.负极颗粒不均匀，分散困难；7.配方材料本身存在质量问题；8.搅拌锅未清洗干净，造成锅内有干粉残留；具体哪些原因，自己去过程监控分析一下便可。

#### 77、磷酸铁锂在涂布时如果涂布密度过大如何防止其破裂？当然低温低速是不是唯一途径。

低温低速对 LFP 是无效的，建议前段温高风小（即先给浆料加热），后面逐步降低温度加大风量。表面蒸发和内部扩散两个要平衡。

先排除料的因素，设备对涂布效果影响是很大的。

- 1.传统的解决方法就是低温低速了，但是这样操作效率有些低，而且有时效果并不是太理想。最好是有分段加热的涂布烤箱。听起来是个常识，但是一般小型的实验设备都只有一段加热烘干。

2.涂布张力，箔材平整度也会造成涂布开裂。尽量保证箔材平整的前提下减少张力，这样可以减少在涂布过程中片料的应力和应变。

3.粘度不要过稀。大面密度为什么要让粘度略高一些。

#### 78、固含量高低对电池有影响吗？我认为只要黏度合适，涂布涂出的效果好面密度均匀就行了

我发现现在从事技术研发的朋友，普遍都存在考虑问题不够全面，思路不够严谨的缺点，都有一定局限性。当然如果考虑全面了，也会有疏漏，不过养成习惯，自然疏漏就会少很多，善于总结和归纳，才能在处理问题时得心应手。对于一些涂布老手，小至 500，大至 50000 粘度，照样可以开涂，面密度均匀，表面相当光滑漂亮，本人亲眼所见。但是到后段工序，问题就暴露出来了：片料脆，大片掉粉，压片厚度控制不到位，面密度不均匀.....，正因为如此，一般公司都对固含量和粘度有一定的范围限制。涂出平整、均匀、光滑的片料不是最终目的，涂出能做好电池的片料才是我们的最终目的。

#### 79、如何做能提高铁锂的高倍率放电啊？要材料稳定性好啊！

一般有高倍率的  $\text{LiFePO}_4$  材料；还有就是导电剂的加入量要比常规的多点，电解液的选用也是重要的；极片面密度越小倍率放电就越好，当然在其他条件都保证的前提下；选用倍率型的  $\text{LiFePO}_4$ ，控制好加工过程，减小面密度，电池设计时尽量以高倍率的配方和结构。

#### 80、水系的负极滚压粘辊，除了材料方面的原因，还有哪些原因？

极片未烘干；辊上有杂物；浆料未分散好，粘结性能不佳；极片吸水；对辊应力不均匀；极片表面不平整；极片表面有较大颗粒；极片在对辊前敷料粘结性就很差。

#### 81、负极的 $\text{LiC}_6$ 电位较底，活性大易和其他物质发生反应吗？

正极无论在充电态和放电态都没有安全隐患，而负极在满电态最危险，直接投入水中会产生爆炸式反应，如果空气湿度太高还会自燃，还有如果有锂晶枝的话，拆电池过程中也可能自燃。从表现上来看，负极是安全隐患的罪魁祸首。

#### 82、那电池在充满电和在放完电后。正负极的电极电位分别是多少呢？

一般情况下，负极的电位在-3V 左右，即是锂的标准电位左右的一个值；正极嘛，有 0.5V 左右，是正极的标准电位左右的一个值，这两个值的代数和的绝对值，就是电池的开路电压。在充放电过程中，正负极的电压都会产生变化，充电时，简单来说，正的值变大，负的值变得更负，放电刚好相反。

#### 83、硬封和软封的问题？

铝塑膜大家都用 DMP，这个就没有什么秘密可言。什么样的最好？很简单，直接找 DMP 代理提供最好的 DMP，问题解决。接下来要解决一个问题：贵公司到底有没有技术用硬封？如果没有，想达到我所述的效果，是绝对不可能的。下面我们来对比一下软封和硬封的优缺点：先说优点吧：

软封：设备简单，参数较少，控制便利，成本低，易操作，封口效果良好。

硬封：对位精确，操作便利，对位可以用“天衣无缝”来形容，密封性能无可匹敌，封口撕裂强度极高，抗腐蚀，



耐渗透性能极佳。可用“登峰造极”形容之。

再看缺点：

软封：使用耐高温胶为封口主体材料，在一定压力下使胶体发生形变而补充由于封口处不平整的凹槽，容易出现漏液，封口强度不佳，耐渗透，耐腐蚀性能不佳，抗撕裂强度较低，如果以人力来衡量，一个小姑娘稍用力可将封口处撕开；

硬封：设计复杂，模具加工难度高，对电芯中心距要求极高，模具的数量宏大，需要根据中心距，极耳宽，厚等综合数据来设计，参数设计复杂，成本高。

84、请问一下楼主。电池在化成过程中，在恒压充电的时候其中有段时间的电流有会小幅度的上升，请问这正常吗？会是什么原因产生这种现象呢？

应该是由于电池内部极化，或接触不良造成的。假如是极化原因，由于极化的作用，产生一定的虚电压，由于系统已经转入恒压充电状态，当虚电压消失后，为了维持恒压，电流在一定时间范围内出现了小幅上升阶段。如果批量电池当中只有少部分电池（几个）出现这种情况，通常是由于接触不良造成。从楼上所示图片来看，属大容量电池，虽然使用小倍率化成，但电流值仍然很高，对测试柜的接触要求是比较高的。如果有大量电池出现这种情况，就要考虑电池的制成过程控制问题了，我想配方和设计因素嘛，一般情况下，以目前的技术人员水平来看，在这方面出错的可能性比较小

85、请教楼主一个问题，配料的时候自转和公转的作用分别是什么，如果浆料配出来粘度不够理想，是否可以通过调节自转和公转来调节粘度呢？？？如果配比确定了，配出来的料粘度不够理想，用 NMP 去调节粘度的话，一般是这么计算的，比如 1 克 NMP 可以影响多少粘度。

其实分散所使用的搅拌机原理比较复杂，包括浆料的横向，纵向，立体分散，交叉分散，刮壁，还包括分散的速度等复杂物理过程，很难孤立孤立地说自转和公转的作用，它们相辅相成，缺一不可。

粘度不够理想的因素有很多，机器参数是一方面，其次还要材料本身的性质，配方比例，搅拌时间，温度等要根据浆料的性状来判断使用何种方式来调节粘度。这些方法基本是些经验方法，靠观察的细致程度，很难用语言来描述。至于 1gNMP 可影响多少粘度？这个问题太夸张了，让人觉得可笑。NMP 种类有很多，其影响程度不同；正极材料更是繁多，每种正极材料的基本物理性质都有差别，NMP 对其粘度影响也不尽相同，此外导电剂，粘结剂以及其它添加剂种类就更多了，还要加上材料的批次差距，还有环境的影响。这么复杂的一个搭配，怎么可能有一个固定的影响值？就算你搞出来了，那也只是特定的材料，特定的批次，指定的配方，在规定的环境下，相同的设备参数下得出的结果，这个结果还不一定准确，可能是一个范围值。不要默认为 NMP 的用量和粘度是直线关系，举个例子，可能在粘度大时，1gNMP 可以使粘度下降 5 个点，当粘度降到一定数值，1gNMP 可能就使粘度下降 0.5 个点了。因此，最重要的，是自己搜索出不同的材料的不同性质，有针对性的去调节，这需要大量实验经验积累。就算别人把所有配方工艺参数全部提供给你，你也不一定可以做出好电池。如果有那么简单，现在电池行业人流量那么大，那些大企业的先进技术早就被大规模使用了。

### 86、锂电为什么要恒压充电？，在恒压充电时电流为什么越来越小？

当电池恒流充电至规定电压时，此时的电压并非电池的真正电压，如果不进行限压，电池的电压会持续上升，内部极化，直至破坏电池结构，电池失效，甚至爆炸。

上面就说了一点：刚好达到规定电压，电池未充满电。为了使电池进一步充满电而又不破坏电池的性能，采取恒压模式。随着充电容量的增加，电池的实际电压会越来越接近设定电压，此时，为了维持电压的恒定，电流值会逐渐降低。在此做个假设，在恒压充电 10 分钟后，电池的电压 4.2V，电流 100mA，此时，如果把电流提高至 120mA，电池的电压就超过 4.2V，如果把电流降至 80mA，电池的电压将不足 4.2V，随着恒压充电的进行，电池的充电容量越来越高，维持 4.2V 所需要的电流也越来越小，直至达到设定的最小电流时，充电截止，即在此时，我们认为电池充满电了。如果恒压充电不限制电流，那么，理论上说，当电流小至 0mA 时，充电停止，但是所需要的时间相当长。考虑到充电效率的问题，因此，充电标准中规定当电流小至 0.05C 时，恒压充电停止。

87、楼主您好，向您请教一个问题，近来我的电池（正极 LFP，负极锂片）做完放上去后初始电压经常在 4V 以上，甚至还有一次到 5V 了（附图），这是为什么呢？我们的测试设置是：电压范围 2.0~4.0V，先恒流再恒压。这么高的初始电压是不是一开始根本不用充就直接放了？还有我想问半电池中初始电压是由什么因素决定的，是直接决定于锂片锂离子化并向正极移动的程度还是和正极材料也有关系？

从热力学角度讲,金属锂在所有有机电解液中都是不稳定的、会与之发生反应,锂能够在一些有机电解液中发生电化学沉积和溶解反应，因此锂会与电解液反应在表面生成一层保护膜,称之为固体电解质界面膜，即 SEI 膜。由于锂的反应，便会有锂离子的迁移，因此正负极之间便会产生电势差，因此会有电压的产生。决定于锂片锂离子化并向正极移动的程度，与正极材料关系不大。

这么高的初始电压是不是一开始根本不用充就直接放了？错，如果你不先进行充电处理，那么你放电的放不完的，锂片的锂离子相比你那一小片正极内的锂离子可是无穷的，再说你无法计算你的首次效率和正极材料的克容量发挥啊。对比正极材料，只有先进行充电，让正极内的锂离子脱出后，再放电，也使锂片表面形成 SEI 膜后，得到的放电容量才是你的正极材料容量的发挥，才能准确的计算正极材料克容量的发挥和首次充放电效率。

88、在锂离子磷酸铁锂电池电化学性能测试中，为什么要先恒流充电，到 4.2V 后要进行恒压充电，然后才进行恒流放电，而不是，恒流充完电直接进行恒流放电呢？

当电池恒流充电至规定电压时，此时的电压并非电池的真正电压，由于电池内部极化的作用，导致电压的滞后现象，就是说你看到你的电池在恒流阶段是充满了，但是实际上里面有一部分虚电压的存在（你可以将只有恒流充电和恒流恒压充电的电池充满电后均搁置 30min 再去测试电池的电压，区别就会出来），为了消除电池极化带来的电压滞后，我们后阶段采用恒压充电，随着充电容量的增加，电池的实际电压会越来越接近设定电压。如果直接恒流充完电直接进行恒流放电的话，你的电池容量肯定的比设计的要低的，因为实际电压并不是你设定的电压。

89、大家说说正负极极板压实密度过大对电池的影响

压实与材料软硬、压力大小相关。一般来说，对于极片涂层要求有几十纳米的空隙，以便电解液的润湿和进入，这样离子的传输才方便；而对于一定容积的空间，压实越大，容量越高；二者之间需要一个平衡。

作为材料，在考虑软硬的基础上，近来的二次颗粒，就是考虑了压实与空隙的对立关系。

不同的电池，一定要首先根据性能要求，选择材料和加工工艺，控制不同的压实密度。例如：大倍率、中倍率、小倍率，大容量、中容量、小容量，长寿命、中寿命、短寿命等等，综合起来考虑。

正负极极板压实密度过大电池功率性能差,不适合大电流放电.如 10C 以上；太实了，离子很难传输，影响到电池的充放电；压死了影响锂离子的嵌入与脱出，从而不利于高倍率充放电，极片容易掉粉和变脆。严重点如果电解液不能与极片良好接触的话会影响容量。一味的提高压实，而锂电的其他电性能就会发挥的不好，做电池不是一味的追求单个指标，而是做出综合性能比较佳的，正负极性能发挥比较充分的。

极片的压实密度严重影响改性石墨粒子在极片中的电化学性能,过高的压实 密度会导致材料的首次放电效率和循环性能变差。

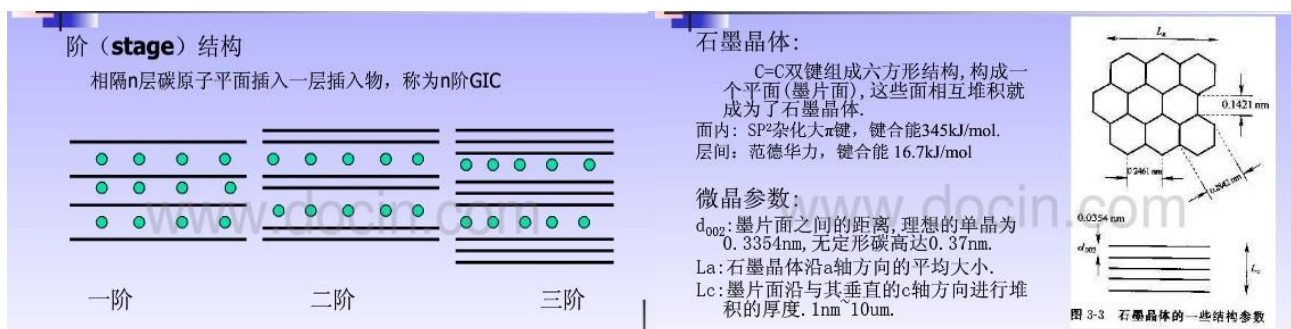
锂离子动力电池在制作过程中，压实密度对电池性能有较大的影响。通过实验证明，压实密度与片比容量，效率，内阻，以及电池循环性能有密切的关系。找出最佳压实密度对电池设计很重要。一般来说，压实密度越大，电池的容量就能做的越高，所以压实密度也被看做材料能量密度的参考指标之一。压实密度不光和颗粒的大小、密度有关系，还和粒子的级配有关系，压实密度大的一般都有很好的粒子正态分布。可以认为，工艺条件一定的条件下，压实密度越大，电池的容量越高。实验得出以下结论：合适的正极压实密度可以增大电池的放电容量，减小内阻，减小极化损失，延长电池的循环寿命，提高锂离子电池的利用率。在压实密度过大或过小时，不利于锂离子的嵌入嵌出。

#### 90、振实密度低对极片生产之影响。即如果采用较小的振实密度，对生产工艺或电池性能有什么影响？

总要是形貌了，振实密度小，体积容量肯定小了；材料的振实密度越大，电池在涂布和制作极片的时候，就不用涂布那么厚，也能达到相应的容量。简单的说振实密度越大，同样体积下电池里装的物质越多，比能量就越大了。振实密度是做高容量的关键！同时振实密度影响加工性能，特别是辊压。振实密度高低影响电池极片的体积密度（压实密度），可能会出现极片脆，断片（如果工艺配合不好的话）！振实密度和电化学性能影响不大，但是对平台和比容量有一定的影响主要看工艺。主要在极片工艺控制十分重要；振实密度还取决于材料本身的本质密度及粒度分布情况,而本质密度高了及粒度分布较好的情况下振实密度较高,但都跟其工艺条件有关系。

#### 91、画出 stage 2 石墨插锂化合物的层序结构示意图，计算 stage 2 石墨插锂化合物晶格 C 轴方向的周期长度，精确到小数第 3 位。（已知 $d_{c-c}=0.335\text{nm}$ ,插锂引起的附加厚度 $d_I$ 为 $0.035\text{nm}$ ）

stage 2 石墨插锂化合物的层序结构示意图如下图 1, stage 2 石墨插锂化合物晶格 C 轴方向的周期长度定义如图 2，因此其周期长度  $=2 \times d_{c-c} = 0.335\text{nm} + \text{插锂引起的附加厚度 } d_I 0.035\text{nm}$ 。一阶，三阶的可以以此依照其嵌锂结构结算。即三阶  $=3 \times d_{c-c} = 0.335\text{nm} + \text{插锂引起的附加厚度 } d_I 0.035\text{nm}$ 。



92、首先制备出  $\alpha\text{-MnO}_2$ , 与  $\text{LiOH}$  溶于乙醇, 干燥后  $600^\circ\text{C}$  焙烧后没有生成  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。  $700^\circ\text{C}$  焙烧后形貌没有了, 而且只是部分生成  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。很多文献上在  $500\text{-}700^\circ\text{C}$  都能生成  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。请问怎么能改进呢?

首先, 不要盲目相信文献上的东西, 文章里面几分真几分假几分艺术加工自己写过都清楚; 其次, 影响你材料性能的因素太多了, 包括你的前驱体制备工艺、前驱体性能  $\text{Li/Me}$  比、焙烧工艺、, 甚至和天气气候都有关系。就算文献告诉你他的是  $500\text{-}700^\circ\text{C}$  都能生成  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 但是他的设备的  $500\text{-}700^\circ\text{C}$  对应你的炉子的温度具体是多少还是个未知数, 何况炉子也有优劣之分的啊。

建议慢慢摸索条件, 改用程序升温的方式, 即采用几步发升温, 先采用某一温度速率升温至一定温度 (比如  $400^\circ\text{C}$ ), 保持一段时间后在调整温度速率升温至一定温度, 在保持, 最后在升温至指定温度保持。不过中间参数就要靠你自己去摸索啦, 实验环境不一样, 条件也要相应的改变。

在合成过程中往往容易产生电化学惰性的杂质相如  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 。过高的反应温度( $900^\circ\text{C}$ ), 容易生成缺氧尖晶石材料, 材料的结构稳定性能较差; 而温度过低 (小于  $550^\circ\text{C}$ ) 则反应往往不完全, 杂质相也多。此外, 低温合成制得的材料的颗粒尺寸较小、结晶性能较差; 高温合成所得材料的颗粒尺寸较大、结晶性能较好,  $\text{Li}$  和  $\text{Mn}$  混合占据  $8a$  和  $16d$  位置的度较低。升温速率一般先慢后稍微快一点, 基本控制在几度每分钟内吧。后期采用缓慢降温( $1^\circ\text{C} / \text{min}$ )可获得较好电化学性能的材料。在较低的氧分压气氛下焙烧, 会生成电化学性能较差的缺氧尖晶石材料, 而在氧气气氛下 (氧气分压大于  $0.020\text{MPa}$ ) 焙烧可获得电化学性能更优良的材料, 还要控制氧气或者空气流速。

93、合成的  $\text{LiFePO}_4$  放在空气中, 很快就吸潮了, 这是怎么回事? 是它本身就容易吸潮, 还是反应中过量的锂盐没处理干净而吸潮。

$\text{LiFePO}_4$  以便宜、毒性小、不吸潮、热稳定性好、对环境无污染的优点成为目前最具潜力的正极材料之一。合成的  $\text{LiFePO}_4$  放在空气中, 很快就吸潮的话估计你的材料里面还有一些过量的锂盐没处理干净, 不仅是锂盐, 磷酸铁杂质的存在也是很容易吸潮的!

94、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  与柠檬酸是不是会发生反应啊?

当柠檬酸与锰离子的摩尔比 $\leq 0.5$  时, 产物中  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  为主晶相, 以  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  为主的杂质变化较小;  $>0.5$  时。产物的主晶相变为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的含量变得非常小, 过多的柠檬酸不利于尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的生成, 其原因可能是柠檬酸与锂、锰的醋酸盐生成了较致密的凝胶, 该物质的表面在燃烧过程中与空气中的氧有较多的接触面, 燃烧相对较完全, 形成锰平均价态为 $+3.5$  的尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  物质, 而内部由于生成较致密凝胶的缘故, 与空气



接触不良，导致燃烧反应缓慢，使锰被氧化的程度较小，主要形成+3 价态的  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ，很难形成  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。

#### 95、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的电导率多大，和 $\text{LiMnO}_4$ 比？及其应用前景。

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  的电导率具体数值多少我就知道了，但是其导电率是比较低的，比  $\text{LiMnO}_4$  要低。

较高的容量（333mA h/g）是  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  正极材料的主要优点，但是其的导电性能较差，首次循环的容量基本接近理论容量，经过多次循环后的容量仅能达到理论容量的 1/3，循环过程中结构易坍塌，这是制约着  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  正极材料应用的主要障碍。

改进  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  导电性的方法主要有：尽可能的减少结晶晶粒粒径，这需要严格控制合成时的各个条件；其次就是在颗粒表面覆盖碳纳米薄膜，以确保其多孔性，保证电解质的顺利通过。这一般要通过加入 C 的前驱体（柠檬酸盐或乙二醇等）实现，C 的加入在凝胶过程可以起到络合的作用，在之后的热处理中也便于形成多孔薄膜，且能抑制活晶体粒子的生长，达到控制粒径的效果。另外，可适当进行体相掺杂。即利用其他金属粒子（ $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 等）导电物质分散或包覆的方法，改变粒子间的导电性，以达到提高  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  导电性的目的。

在探索新型正极材料的过程中，原料成本低廉、锂离子含量高且理论能量密度很高的硅酸锰锂（ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ）成为富锂材料的研究重点，其硅氧键（Si-O）非常牢固，具有优异的安全性，且其理论能量密度达1200mWh/g 以上，但通过溶胶凝胶法在700℃烧结制备的纳米级硅酸锰锂材料的未加工能量密度仅为约31mWh/g，但经过碳包覆后，其电流密度从10mAh/g 提高至190mAh/g，而放电平均电压也提升至3.78V 左右，即能量密度提升至610 mWh/g。通过高速球磨激活，其电流密度从10mAh/g 提高至170mAh/g，而放电平均电压也提升至3.7V 左右。通过进一步的改性研究，该种材料很可能体现出更强的潜力。

#### 96、请问一下楼主，电池的安全性能怎么检测呢？（需要往文章中写，但不知道隔膜的安全性能需要做哪些测试？怎么做？）

电池的安全性能，可以参见相关的锂电池安全测试标准来进行测定，具体的可以参见国标-移动电话用锂离子蓄电池及蓄电池组总规范，UL1642-2005 安全测试标准，UL2054-2004 安全测试标准，IEEE1725-2006 测试标准等进行电池测试，现在应用比较多的就是 UL 的安全测试标准。

对于隔膜的安全性能，首先必须对隔膜自身性能做检测：孔隙率、高温收缩率，机械强度，闭孔温度进行测试，做成电池后需要测试挤压，穿刺，过充，过放，高温存放、短路等最基本的安全测试。

#### 97、你好，我也是刚涉及锂离子电池不久，我现在做的电池不知道什么原因，在做电池充放电测试时，电池极化现象比较严重，并且随着充放电次数的增加极化现象不断增大，请问一下，这是由那些可能的原因造成的，怎么避免或者改进。谢谢。另外，我做的另一方面是电池隔膜，但由自己做出来的隔膜组装电池进行充放电测试时发现电池总是短路，拆开电池发现在靠近负极（Li）的隔膜上有明显的枝状锂的生长，所以把隔膜刺穿了，造成短路，请问一下，我该如何改性才可以尽量避免枝状锂在负极的聚集生长？谢谢。

做电池充放电测试时，电池极化现象比较严重。提醒一点，电池的极化本来就是随着电池循环次数的增加而

曾大的。第一、材料的导电性差，不利于离子传输，导致计划不断加大。第二、电池过充过放会极化比较严重，可能与你设置的电池循环电压范围和电流大小有关。最好在规定的电压范围内对电池进行充放电循环。电池在大倍率下充放电的话，极化也回很严重。第三：电解液太少，导致锂离子传输速速慢，极化大。不断循环，电解液不断消耗，极化不断扩大。第四：如果是全电池的话，就是电池化成没有做好。

对于隔膜，我不知道你的隔膜是自己制备的还是购买的，如果是自己制备的，可能你的隔膜孔隙率不好，甚至没有空隙存在。完全阻隔了锂离子的通过。如果隔膜的购买的，就是你的负极极片设计容量富余不够，导致析锂。或者大电流进行了充放电，导致负极嵌锂速度跟不上导致沉积析锂。

98、怎么测试锂离子电池中锂离子的扩散系数和电导率？

锂离子电池中利用 EIS 研究锂离子扩散的公式，这个公式是  $D=0.5(RT/n^2F^2A\sigma C)^2$  其中 R 是气体常数，T 是绝对温度，A 是电极表面积，n 是每摩尔物质参与电极反应的转移电子数，C 是电极中的锂的浓度，F 是法拉第常数，σ 是 warburg 系数。锂离子电池中锂离子的扩散系数的测定我给你一点资料吧：

4.2 离子扩散系数

采用交流阻抗技术测量Li离子扩散系数。  
根据Huggins提出的理论模型，可以得出如下的计算公式：

$$D_{Li} = 1/2 (V_m/F A \sigma)^2 (\delta E / \delta x)^2$$

其中，V<sub>m</sub>为材料的摩尔体积，F为Farady常数，A为电极的面积，σ是半无限扩散阻抗的系数，由交流阻抗谱获得，δE/δx (0<x<1)是电极电位随嵌锂深度的变化。

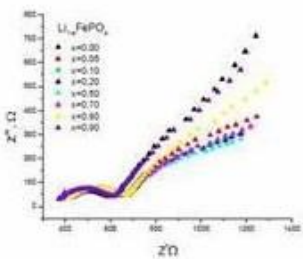


图4 交流阻抗谱关系

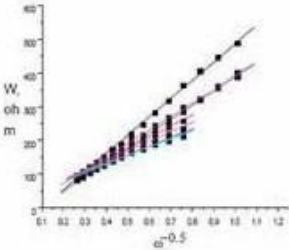


图5 阻抗值与角频率(-1/2)次方的关系

图4为LiFePO<sub>4</sub>在不同嵌锂深度下的交流阻抗谱，基本为一个表示电荷传递过程的半圆和表示半无限扩散的直线组成，对直线部分进行数据处理，得到图5的结果，从而求出σ。

可以对充放电曲线微分，求出在不同嵌锂深度下的δE/δx。  
综合以上的数据，代入D<sub>Li</sub>的表达式中，即可求出Li离子扩散系数。



测定Li<sub>+</sub>扩散系数的  
几种电化学方法. pd

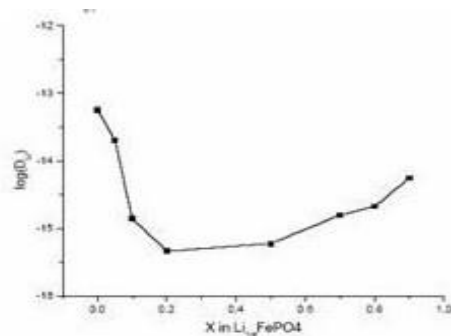


图 6 Li 离子扩散系数与嵌锂深度的关系

图6就是计算得到的Li离子扩散系数，结果与文献提供的未掺杂数据基本接近。

$D_{Li}$  在  $5 \times 10^{-14}$  到  $4 \times 10^{-16}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  之间变动，并且随着Li的脱出，呈现先减小后增大的趋势，在  $x=0.2$  和  $x=0.5$  之间取得最小值。

小+爱  
@muchan

99、有些文献中做充放电测试时，充到上限截止电压后，恒压一段时间，至电流衰减到某一下限值后停止充电。请问恒压充电的目的是什么？我前段时间在充放电制度中设置了恒压充电，我设置的截止电流为  $C/10$ ，但有时候需要花 6、7h 才能达到截止电流，这是为什么呢？

我个人认为,主要是为了减少电池内阻  $Z$  的影响.一个理想的充电器,应该是使锂电池充满后电压尽可能的接近电池的终止电压(4.2V).如果在充电的最后阶段,充电电流如果不减小还是比较大时,在  $Z$  上的压降比较大,所以实际上  $V_A$  与  $V_B$  之间有比较大的电压差,当控制电路检测到  $V_A$  的电压达到 4.2V 时,实际电池上的电压还没有达到 4.2V,还没有充满.但是如果在  $V_A$  靠近 4.2V 时逐渐减少充电电流,则在  $Z$  上面的压降会逐渐减少,当  $V_A$  趋于 4.2V 时,充电电流减少到  $0.01C$  以下,就可以使  $Z$  的影响减少到可以接受的范围,此时电池上的电压  $V_B$  也非常接近最终的充电终止电压 4.2V.

从以上的分析可知,越是靠近 4.2V 时开始较小充电电流,则总的充电时间越短.所以恒压过程的  $\Delta I/\Delta V$  越大则电池充满的时间越短,但  $\Delta I/\Delta V$  越大对恒压控制部分的精度要求越高.最好的情况是断开充电电流检测电池电压,当  $V_A$  不足 4.2V 时以适当的大电流脉冲给电池补电。

## 100、压实密度？

众所周知,压实密度一般受真密度和材料形貌结构的影响。

真密度：材料的压实密度主要受真密度影响比较大，不同材料的真密度分别为：钴酸锂：5.1，锰酸锂：4.2，磷酸铁锂 3.6，三元材料受组成的不同，真密度有所变化，一般的 111 型，以美国 3M 的 BC-618 为例，约为 4.8，所以按照真密度的由大到小来排列，四种材料的顺序如下：钴酸锂>三元>锰酸锂>磷酸铁锂，这也与目前压实密度的趋势完全一致，可见，真密度是影响一种材料压实的最大影响因素。

形貌结构：材料的表面光滑程度，二次颗粒内部空隙的大小，材料的规整程度，这些都是影响材料压实密度的因素，目前的钴酸锂是一次颗粒，这也就不存在二次颗粒内部间隙的影响，我公司的锰酸锂和三元材料也做成了类钴酸锂的一次颗粒（锰酸锂可以成为单晶，三元材料存在争议），也把压实密度分别提高到了锰酸锂（2.9-3.2），

三元（3.7-3.9），至于磷酸铁锂，（比较特殊，会在倍率性能部分说明）由于材料的纳米化，限制了其压实的进一步提高，粒径分布是比较复杂的因素，合理的粒径分布可以适当的提高压实，这些可以一般可以根据自己的产品作相应的调整。

倍率性能：倍率性能属于电化学性能，与材料的客观的压实密度无关，但是考虑到在电池的应用中，就有必要细细说明。单纯从材料本身的倍率性能而言（排除粒径影响）锰酸锂>钴酸锂>三元材料>磷酸铁锂。为了保证材料的倍率性能，目前产业化的产品都在工艺上进行了调整，以保证其倍率性能，所以目前的 D50 一般的范围来说也是和材料自身的倍率性成正比，自身倍率性越好的材料，一般可以做到粒径越大，因为大的粒径可以保证材料的压实密度更高一些（虽然二者比例不是严格的对应），当然，特殊领域的追求高倍率产品属于例外。

所以，我们可以合理认为：倍率性能在一定程度上限制了压实密度的提高。

以上为压实密度的说明，对于一些客户对于目前的一次颗粒产品压实及其倍率性能的疑问，特作如下说明：  
（补充：我们提高压实的途径：把产品做成类钴酸锂的一次颗粒）：单晶一次颗粒的压实密度高于二次颗粒，这是毋庸置疑的，但是带来的新的问题就是可能影响倍率性能，因为倍率性能与锂离子在颗粒内部的传输速率相关性很大，一般粒径越小，传输速率越快（这也是磷酸铁锂必须纳米化的主要原因），普通的二次颗粒的小颗粒都是纳米级或者 1 微米以下，所以即使二次颗粒的粒径 D50 大于做到十几甚至几十微米，倍率性能依然不错，但是单晶一次颗粒的另一个好处是，自由长成的晶体表面很光滑，与导电剂接触很紧密，此外，高温下自由长成的晶体内部晶格缺陷很少，使里离子传输更加畅通，此外，我们把粒径做小（小于二次团聚颗粒）也有助于倍率性能的提高。至于具体的性能很多客户都做过具体测试，不做过多说明。