儲能科技人才培育計劃實務教材 鋰離子電池儲能製作與量測技術簡介

101年度「大專能源科技人才培育資源中心計畫」

- 儲能科技人才培育計劃(夥伴學校-大同大學)

計畫主持人: 王榮基院長(大同大學工程學院)

執 行 人:胡毅主任(大同大學材料工程學系)

編 輯 助 理:劉俊興(大同大學材料工程學系)

目錄

- 鋰離子電池的原理
- 鋰離子電池的組成部分介紹
- 鋰離子電池的常規性能
- 正電極材料
- 副電極材料
- 電解質
- 鋰離子電池製作流程
- 鋰離子電池製作與量測設備
- 電芯不良項目及成因及檢測
- 鋰離子電池保護板原理概述
- 電池PACK結構設計時注意事項
- 售後電池常見電池故障分析

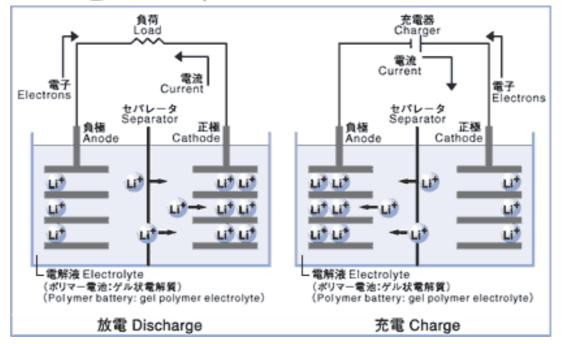
電池(battery)

- •電池是指通過正負極之間的電化反應將化學能轉化為電能的裝置。
 - 。 充電時,將電能轉化為化學能進行儲存。
 - 。 放電時,將化學能轉化為電能釋放,作為電源供用 電器。
- 活性物質:電池充放電時,能進行氧化或還原反應而產生電能和儲存化學能的電極材料。

鋰離子電池簡介

- 鋰離子電池是指Li+嵌入化合物為正、負極的二次電池。
 - 正極採用鋰化合物Li_XCoO₂、Li_XNiO₂、Li_XMnO₂、
 LiFePO₄和三元複合材料。
 - 。 負極採用鋰-碳層間化合物 $\mathrm{Li}_{\mathrm{X}}\mathrm{C}_{6}$ 。
- 在充放電過程中,Li⁺在兩個電極之間往返嵌入和脫嵌。充電池時,Li⁺從正極脫嵌,經過電解質嵌入負極,負極處於富鋰狀態。放電時則相反。

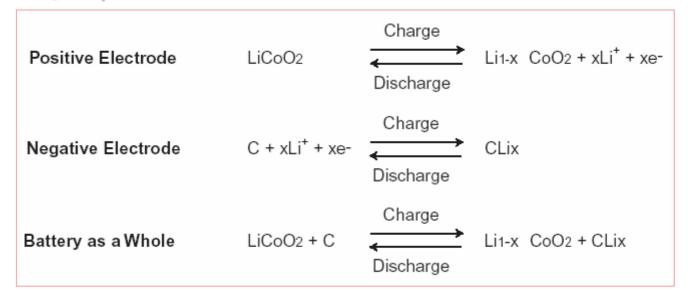
鋰離子電池原理



電子和Li⁺同時行動,方向相同但路徑不同,放電時,電子從負極經過電子導體跑到正極,Li ⁺從負極溶入電解液,穿透隔膜上彎彎曲曲的小洞,擴散到正極,與早就跑過來的電子結合在一起。只要負極上的電子不能從負極跑到正極,電池就不會放電。

http://ishare.iask.sina.com.cn/f/22199948.html

反應原理

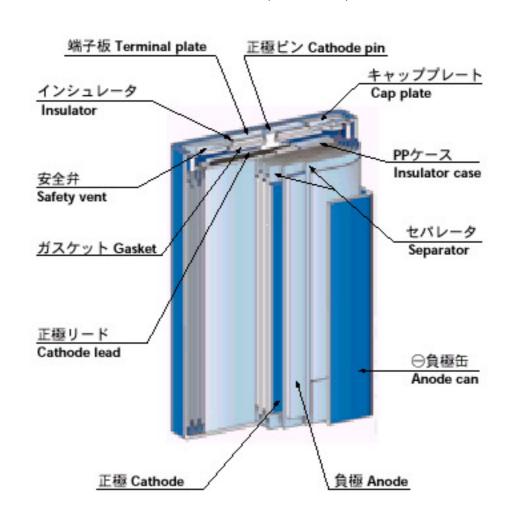


正極採用鋰化合物 Li_xCoO_2 ,還有 Li_xNiO_2 或 $LiMn_2O_4$ 等,負極採用鋰碳層間化合物 Li_xC_6 ,電解質為溶解有 $LiPF_6$, $LiAsF_6$ 等的有機溶液。在充放電過程中,Li在兩個電極之間往返嵌入和脫嵌。

0<X<0.5,X的增大會提高容量及放電電位。

鋰離子電池的組成部分

- 電池的主要組成部分為:(如圖)
- 正極片
- 負極片
- 電解液
- 隔膜紙
- 蓋帽
- 外殼
- 絕緣層

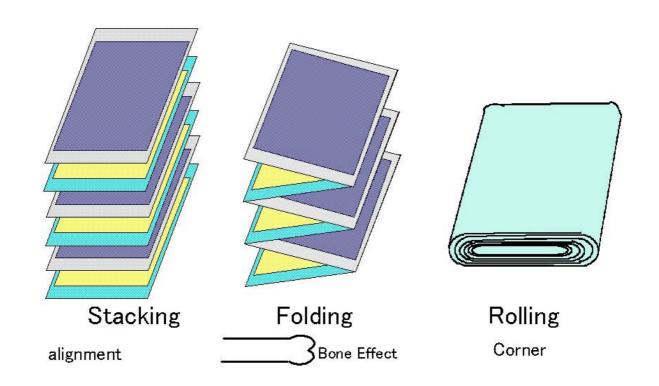


http://ishare.iask.sina.com.cn/f/22199948.html

鋰離子電池的組成部分

≥ 電池可分為捲繞式、切片式、疊片式三種:

Cell Assembly



http://ishare.iask.sina.com.cn/f/22199948.html

圓柱形鋰離子電池結構圖



http://ishare.iask.sina.com.cn/f/22199948.html

鋰離子電池的命名

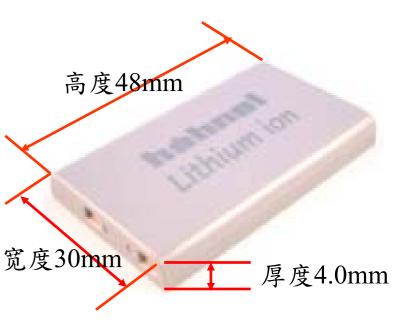
- 鋰離子二次電池的命名也分圆柱形和方形、扣式幾種:
- 圓柱形的命名用三個字母和5位 元數位來表示,前兩個字母表 示鋰離子電池(LI),後一個字 母表示圓柱形(R),前兩位元數 字表示以mm為單位的最大直 徑,後三位元數字表示以 0.lmm為單位的最大高度,如 LIR18500即表示直徑為 18mm, 高50mm的圓柱形鋰離 子雷池。



LIR18500

鋰離子電池的命名-方形

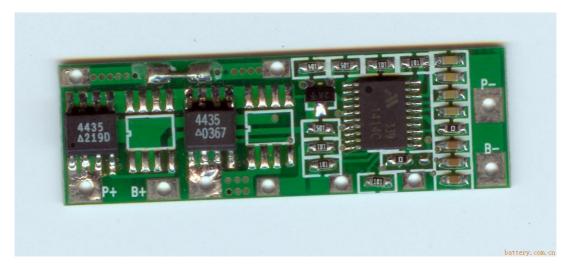
用三個字母和6位元數位來 表示,前兩個字母表示鋰 離子電池(LI),後一個字母 表示方形(S),前兩位元數 字表示以mm為單位的最大 厚度,中間兩位元數字表 示以mm為單位的寬度,後 兩位元數字以mm為單位的 最大高度,如LIS043048即 表示厚度為4mm,寬 30mm,高48mm的方形鋰 離子電池。



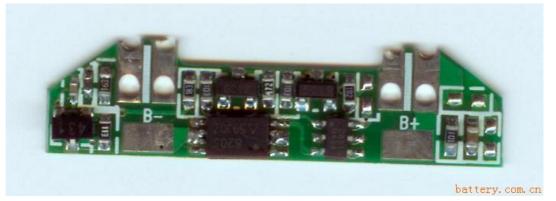
LIS043048

鋰離子電池用保護線路板

• 多節電池組保護板

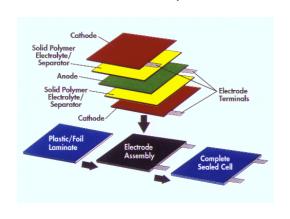


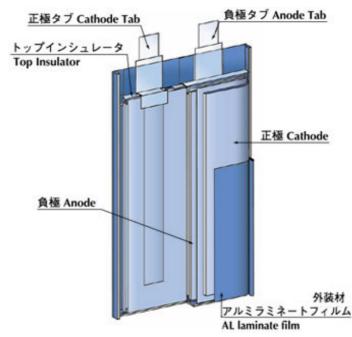
■ 手機電池保護板



鋰離子聚合物電池

- 這類電池正負極材料與液態鋰離子相同。
- 電池的工作原理也與液態鋰離子相同
- 不同的是鋰離子聚合物電池的電解質是將液態 有機電解液吸附在一種聚合物基質上,被稱作 膠體電解質
- 由於電池中不存在 游離電解質,電池 結構大大簡化。





http://ishare.iask.sina.com.cn/f/22199948.html

鋰離子聚合物電池

- 聚合物電解質應用於鋰離子蓄電池時,顯示出的優越的性能:
 - 。 抑制了枝晶的生長。
 - 。 耐充放電過程體積的變化。
 - 降低了與電極反應的活性:一般認為溶劑對於鋰甚至 碳電極是不穩定的,電極表面鈍化現象嚴重,聚合物 電解質,由於它固體狀態特性,降低了與電極反應活 性。
 - 。安全性提高,聚合物電解質電池比液態電解質電池耐 衝擊,振動,變形。
 - 。 聚合物電解質可以加工成多樣的形狀。

鋰離子電池的軟包裝材料

- 聚合物鋰離子蓄電池軟包裝材料是由鋁箔、多種塑膠及多種粘合劑(包括粘結樹脂)所組成的複合軟包裝材料。
- 它的設計、製造及應用技術(簡稱軟包裝技術)是鋰離子蓄電池行業要解決的三大技術難題之一。
- 具有流動性、滲透性、腐蝕性、溶解性的電解液是電池軟包裝材料設計主要考慮的問題。

設計要求

- 外保護層:主要是對中間層起良好的保護作用
 - · 非冷衝壓成型軟包裝材料:要求耐高溫(熱封溫度 160±15度)、耐摩擦性、耐刺穿性和耐折性,對中間 鋁層起保護作用即可,通常首選PET作為外層。
 - 。 冷衝壓成型軟包裝材料:要求全知的伸長率,較高的抗衝擊強度、撕裂強度和斷裂強度。NY是最適合 冷衝壓成型的外層材料。

• 中間層鋁箔層:

- 。根據目前國際上軟質鋁箔加工工藝和技術條件,我們認為,26μm以上的鋁箔無針孔,對氧氣或其它流體(固體不存在問題)可以起到絕對的阻隔作用,即透過率認為是零。
- 。冷衝壓要保證衝壓後的厚度各點都大於26μm,厚度 大於30μm的鋁箔對於提高阻隔性能沒有實際意義, 且會增加品質、厚度和成本。

設計要求

- 內層多功能層:
 - 耐電解液浸泡及使用時電化學反應過程中,內層表現出良好的化學穩定性(如不被溶漲、溶解或發生化學反應而遭到破壞)。
 - 。 良好的耐穿刺性能。
 - 。 內膜具有耐高溫(175度),熱封不短路的性能
 - 內層中間須能夠固定,能夠吸收製作過程中電芯內的水分、空氣中的水分、內層材料中含有的水分,以及反應時產生的氫氟酸,使氫氟酸不能滲透到中間不復存在鋁箔上產生腐蝕。
 - 在保證封口強度。耐穿刺性能及電絕緣性能的前提下,內層越薄,對外界和內界的阻隔性越好,封口越寬越好。

電池的組成部分-電極片

- 電極是電池中最重要的部分,電極的好壞直接 影響電池的性能。
- 它是由活性物質和導電骨架所組成。活性物質 是指正、負極中參加成流反應的物質,是化學 電源產生電能的源泉,是決定化學電源基本特 性的重要部分。對活性物質的要求是:
 - 。 組成電池的電動勢高。
 - 。 電化學活性高,即自發進行反應的能力強。
 - 。 重量比容量和體積比容量大。
 - 。 在電解液中的化學穩定性高。
 - 。 具有高的電子導電性。
 - 。 資源豐富,價格便宜。

正極構造

- LiCoO₂(鈷酸鋰)+導電劑(乙炔黑)+粘合劑 (PVDF)+集流體(鋁箔)
- 鋰離子電池的正極材料必須有能接納鋰離子的 位置和擴散路徑。鋰離子蓄電池的容量最終是 由正極材料決定的。
- LiCoO₂具有電壓高,放電平穩,生產工藝簡單等優點而率先佔領了市場。其理論容量為274mAh/g,實際容量為140mAh/g。
- 因此,現在仍有一些研究工作者在從事努力提高氧化鈷鋰的容量及其迴圈性能的工作。

負極構造

- 石墨+導電劑(乙炔黑)+增稠劑(CMC)+粘結劑 (SBR)+集流體(銅箔)
- 鋰離子嵌入碳化合物組成通常用Li_xC(0<x<1)表示。對完整晶態石墨X=1,理論容量372mAh/g,但多數碳材料可逆鋰離子嵌入量僅為0~0.5之間。X的大小與碳材料種類和結構、電解質組成、電極結構以及鋰離子嵌入速度等有關。
- 負極材料雖然在電芯原材料成本中占很小的比例,但對品質獲得保證的關鍵因素。

鋰離子電池的組成-電解液

- ☎解質電池的主要組成之一,在電池內部擔負著傳遞正負極之間電荷的作用,所以是一些具有高離子導電性的物質。
- № 鋰離子電池的電壓高達3~4V,因為水的理論分解電壓是1.23V,所以只能用有機溶劑,而不能用水溶液做電解質。鋰離子電池用電解液的電導率很低,所以鋰離子電池在大電流放電時,來不及從電解液中補充Li⁺,會發生電壓下降。
- №電解液是由多種有機溶劑和鋰鹽組成,主要成分有EC(碳酸乙烯酯)、PC(碳酸丙烯酯)、DEC(二乙基碳酸脂)、DME(二甲基碳酸酯)、LiPF₆(六氟磷酸鋰)、LiAsF₆(六氟砷酸鋰)、LiCoO₂(鈷酸鋰)。

鋰離子電池的組成-電解液

- ○電解液在鋰離子材料中占了一個重要的位置, 它直接影響了電壓及充放電、導電功能。
- 電解液的性能及其與正負極形成的介面狀況大大影響電池的性能。優良的鋰離子電池有機電解液應具備以下幾點要求:
 - 。良好的化學穩定性:電解質長期保存在電池內部, 必須具有穩定的化學性質,使儲藏期間電解質與活 性物質介面和集流體(一般用Al和Cu)的電化學反應 速率小,電池的自放電容量損失減小。
 - 。 寬的化學穩定視窗。
 - 高的鋰離子電導率:溶液的歐姆壓降小,使電池的 放電特性得以改善。對於固體電解質,則要求它只 具有離子導電性,而不具有電子導電性。
 - 。 良好的成膜(SEI)特性。
 - 。 合適的溫度範圍(沸點-溶點)
 - 。 安全低毒,無環境污染

SEI膜介紹

- SEI膜(solid electrolyte interface),即固體電解質相介面,是在鋰離子電池負極表面開有的一層鈍化膜,將電解液與碳材料/鋰負極隔離開。
- 一般認為,SEI膜是在鋰離子蓄電池初始迴圈過程中形成的。在一定電位下,在負極/電解液表面,有機溶劑分子、鋰鹽陰離子、雜質及添加劑發生還原分解形成不溶物質沉積在電極表面。
- 目前關於SEI膜的形成機理還不是很清楚。

優良的SEI膜要求

- 電子傳遞係數t_e=0,電子的不良導體,有利於 減少電池的自放電,提高充放電效率,避免SEI 膜變厚而引起的電池內阻增大。
- 鋰離子傳導係數t=1,高的鋰離子電導率,低的 阻抗。
- 均一的形貌和化學組成,有利於電流的均匀分佈。
- 有足夠的附著力和機械強度,組成物質溶解度低。

電池的組成部分-隔膜

隔膜也叫隔離物。置於電池兩極之間。其作用是防止正負極活性物質直接接觸,造成電池內部短路。對於鋰離子電池隔膜,特別要求,溫度升高時孔隙 "shut down"

• 隔膜的一般要求:

- 在電解液中具有良好的化學穩定性和一定的機械強度,並能承受電極活性物質的氧化還原作用;
- 。 離子通過隔膜的能力要大,隔膜對電解質離子運動的阻力小,電池在大電流放電時的能量損耗減小;
- 電子的良好絕緣體,能阻擋從電極上脫落活性物質 微粒和枝晶的生長;
- 材料來源豐富,價格低廉。常用的隔膜材料有棉紙、微孔橡膠、微孔塑膠、玻璃纖維、水化纖維素、接枝膜、尼龍、石棉等。可根據化學電源不同系列的要求而選取。

鋰離子電池的性能規範

- C倍率(C-rate):
 - 。電池的充電和放電是以C倍率進行度量的,如過電池容量是1000mAh,1C放電就是以1000mA放電,0.5C放電就是以500mA放電。
- 額定容量(GB/T18287-2000規定)
 - 。 電池在環境溫度為20±5度條件下,以5h率放電至終 止電壓時所應提供的電量,用C5表示。
 - 。 我們一般會取0.2C放電時的放電容量作為實際放電 容量。
- 型號表示:
 - 。方形鋰離子電池的型號一般用六位數表示,前兩位表示電池厚度,中間二位數表示寬度,最後兩位表示長度,例如383450型,表示厚度為3.8mm,寬度為34mm,長度為50mm。

鋰離子電池結構

- 正極
 - 。 活性物質
 - 。 導電劑、溶劑、粘合劑、基體
- 負極
 - 。 活性物質(石墨、MCMB、CMS)
 - 。 粘合劑、溶劑、基體
- 隔膜
- 電解液
- 外殼五金件
 - 。 鋼殼、鋁殼、蓋板、極耳、絕緣片、絕緣膠帶

正極材料的特性

 ELiCoO_2 , LiNiO_2 , and related materials such as $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, -have layered structures;

≥ LiMn₂O₄-"spinel"(尖晶石) materials have a three-dimensional (三維) "framework"(框架,網狀) structure;

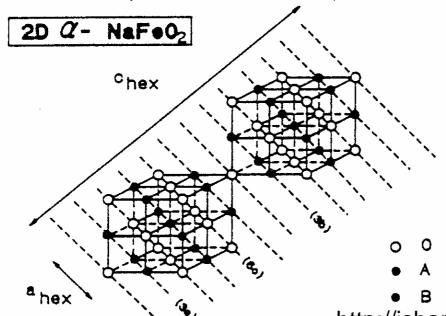
≫Olivine(橄欖石)Li_xMPO₄(M=Fe、Mn....)

α-NaFeO2型結構的材料

- ∞LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂幾種材料
- ∞材料改進措施
- ∞正極材料的合成方法
- ∞尖晶石結構的LiMn₂O₄正極材料
- ∞橄欖石型的複合陰離子正極材料
- ∞其他正極材料

結構

• LiMO₂氧化物正極材料的基本結構是:以氧原子密堆與處於八面體空隙位置的過渡金屬離子形成穩定的MO₂層或框架,嵌入的鋰離子進入MO₂層間,處於八面體位置。如果以(111)為平面,Li+和M³+(M=Ni,Co等)交替排列在氧的兩側,屬R 3m空間群。



http://ishare.iask.sina.com.cn/f/22199948.html

• 過渡金屬離子為電子受主,材料的容量受電子受主者數量的限制。對於LiMO₂型材料,鋰離子佔據的八面體格點數量等於在八面體位置上的過渡金屬離子受主的數量,其中所有的八面體位置被正離子占滿,所以LiMO₂具有較大的比容量。即

 $Li^+(oct)+e^-+\Box M(oct)O_2(cp)=Li(oct)M(oct)O_2(cp)$

- 在鋰離子電池中, $LiMO_2$ 為還原態產物,充電時被氧化成 $\square MO_2$ 。
- 晶格結構的另一個特徵是在□MO2中鋰離子佔據 的八面體位置互相連成一維隧道或二維、三維 空間,以便鋰的傳輸。

LiCoO₂

- · 層狀LiCoO,的研究始於1980年,
- 在理想層狀LiCoO₂結構中,Li⁺和Co³⁺各自位於 立方緊密堆積氧層中交替的八面體位置,c/a比 為4.899,
- 但是實際上,由於Li⁺和Co³⁺與氧原子的作用力不一樣,氧原子的分佈並不是理想的密堆結構,而是發生偏離,呈現三方對稱性。

Li_{1-x}CoO₂存在的問題:

- ≥> 當鋰脫出0.5左右時,發生可逆相變,從三方對稱性轉變成為單斜對稱性,但不會導致CoO₂次晶格發生明顯破壞,因此認為在迴圈過程中不會導致結構發生明顯的退化。
- №但當鋰脫出大於0.5時,CoO₂不穩定,容量發生衰減,並伴隨著鈷的損失。該損失是由於鈷從其所在的平臺遷移到鋰所在的平面,導致結構不穩定,而且鈷離子通過鋰離子所在的平面遷移到電解質中。因此,X射線衍射表明,x<0.5,Co-Co原子間距稍微降低,而x>0.5,Co-Co原子間距反而增加。

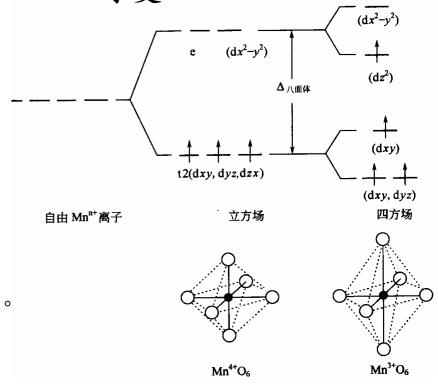
LiNiO₂

- ≥>與LiCoO₂相比,LiNiO₂價格便宜,實際脫鋰量要高出30mAh/g。
- №合成計量比LiNiO₂化合物所需要的製備條件十分苛刻,主要原因在於Ni²⁺極易進佔到Li⁺的位置。另外,LiNiO₂熱穩定性差,較高溫度下容易發生分解反應,使鎳由+3價變成+2價,電極材料的可逆比容量也隨之急劇下降。
- ∞由Ni3+引起的J-T畸變。
- ≈LiNiO₂脫鋰後的產物分解溫度低,造成鋰離子 電池過充時帶來的安全性能問題。

J-T效應問題

• Jahn-Teller效應是t_{2g}或e_g中各軌道上電子數不同時(t_{2g}⁶e_g¹),出現<u>簡並態</u>,即d(x²-y²)²(dx²)¹和d(x²-y²)²(dx²)²,此時配位化合物會發生變形,使一個軌道能級降低,導致配位離子發生變形,為了消除簡並態,產生了Jahn-Teller畸變。

· Jahn-Teller效應可使 Z軸伸長15%, X、Y 軸收縮6%, 這必將導 致晶格體積的巨變, 使材料裂變甚至崩潰 ,從而使電池的充放 電變得困難,直至報廢。



元素週期表

														-				
族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA	ШВ	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	ШA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII A
週期	典型	元素			過	渡	元	素	Ę				典	西	Ţ	元	素	惰性氣體
1	1 1.008 H 1s' \$\frac{< 0.3}{2.1}\$		ਸ	素符號	Cr 3ds	00 - 原子量 4s - 電子組態 25 - 原子半徑			固體		金屬元							2 4.003 He 1s² 氦5093
2	3 6.941 Li 2s ¹ \$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\fra	4 9.012 Be 2s² 欽 1.12	Л	素名稱	给 《1.3	.6 - 電	度		氣體 液體		非金屬:兩性元		5 10.81 B 2s ² 2p ³	6 12.01 C 2s ² 2p ² 碳 ⁵ 2.5	7 14.01 N 2s ² 2p ² 気 ₂ 0.70 気 ³ 3.0	8 16.00 0 2s'2p' 1 -0.66 1 * 3.5	9 19.00 F 2s ² 2p ⁵ = c0.64 ×'4.0	10 20.18 Ne 2s·2p ² 元 2.1.12
3	11 22.99 Na 3s ¹ 孙 1.86	12 24.31 Mg 3s ² 美 1.60									人造元	素	13 26.98 A] 3s'3p' \$\frac{1.43}{1.5}	14 28.09 Si 3s·3p· 砂 1.17	15 30.97 P 3s ³ p ³ 磷 ² 1.10	16 32.07 \$ 3s ³ p ⁴ 硫 ² 1.04 元 2.5	17 35.45 Cl 3s ³ 3p ³ 3,0.99	18 39.95 Ar 3s/3p/ 5 - 1.54
4	19 39.10 K 4s ¹ # 2.31 F 0.8	20 40.08 Ca 4s ² (1.97)	21 44.96 SC 3d'4s ² 1.60 1.3	22 47.88 Tj 3d ² 4s ² 基太 [±] 1.46	23 50.94 V 3d ⁴ s ² 全N ⁵ 1.6	24 52.00 Cr 3d ⁴ 4s 经 (1.25	Mn 3d ⁴ 4s ²		27 58.93 CO 3d4s ² 全古《1.25	28 58.69 Ni 3d4s 肆 1.24 课 1.8		30 65.39 Zn 3d ³ 4s ² 全羊 1.33	Ga 4s*4p' 家 1.6	Ge 4s'4p' 指 [±] 1.8	33 74.92 AS 4s ² 4p ³ 6申 号1.21	34 78.96 Se 4s*4p* 远 +1.17	35 79.90 Br 4s ² 4p ² 溴 ^{工1.14} 溴 ^{x²2.8}	36 83.80 Kr 4s 4p 5 1.69
5	37 85.47 Rb 5s' 如 2.44 0.8	38 87.62 Sr 5s ² 耙 215	39 88.91 Y 4d/5s ² \$Z 1.80 1.3	40 91.22 Zr 4d·5s ² 结 1.57	41 92.91 Nb 4d ⁵ 5s ¹ 31.36		43 98.91 TC 4df5s ² 给 ^{1.3}	44 101.1 Ru 4d'5s' \$\frac{1}{2} 1.33 2.2	45 102.9 Rh 4d*5s* 建、1.34	46 106.4 Pd 4d° \$1.38 2.2	47 107.9 Ag 4d 5s 最一1.44	48 112.4 Cd 4d°5s° 瞬似1.49	49 114.8 In 5s²5p' 鋷 -1.62	50 118.7 Sn 5s ² 5p ² 弱 1.4	金第二1.41	52 127.6 Te 5s*5p* 市 ² 1.37	53 126.9 I 5s·5p· 碘 1.33	Xe 5s*5p*
6	55 132.9 CS 6s¹ 距 262	56 137.3 Ba 6s ² 銀 ^{2.17}	57-71 鋼系元素	72 178.5 Hf 5d·6s· 1.57 1.3	73 180.9 Ta 5d·6s· 全日2 1.43		75 186.2 Re 5d·6s 	76 190.2 OS 5d'6s' 我 1.34	77 192.2 Ir 5d/6s ² 試 1.35 2.2	78 195.1 Pt 5d'6s' 拍 2.2		80 200.6 Hg 5d·6s· 汞(1.52	81 204.4 T] 68°6p° 全元。1.71	82 207.2 Pb 6s 6p 6s 1.75	83 209.0 Bi 6560 1.46	84 (210) PO 6s 6p 全人 1.4 全人 2.0	85 (210) At 6s 6p 1.4 2.2	86 (222) Rn 6s 6p \$\frac{7220}{2}
7	87 (223) Fr 7s ¹ 金法 ⁵ 0.7	88 (226) Ra 7s ²	89-103 網系元素	104 (261) Rf 6d ⁺ 7s ² 釦 [†]	105 (262) Db 6d7s ² 翻 ² ×	106 (263) Sg 6d·7s ² 新工	107 (262) Bh 6d*7s² 金波 毫	108 (265) HS 6d ⁶ 7s ² 金黒 气	109 (267) Mt 6d7s 姿 界	110 (269)	111 (272)							
		ij	第系元素	57 138.9 La 5d6s 1.88	58 140.1 Ce 4f5d6s 1.1	59 140.9 Pr 4f5d6s 普 等 1.1	致~1.2	金 2-1.2	62 150.4 Sm 4f5d6s 全美	63 152.0 Eu 4f5d6s 猜 之	ましゃ	65 158.9 Tb 415d6s	66 1625 Dy _{4r5d6s} 鏑 2	67 164.9 HO 4F5d6s 全火	68 167.3 Er 4F5d6s	69 168.9 Tm _{4f/5d/6s} 丢 ²	70 173.0 Yb _{4/5d6s} 鏡	71 175.0 Lu 4r5d6s 留
		4	阿系元素	89 (227) AC 6d7s 全阿 200 1.1	90 232.0 Th _{5f6d} 3s \$\frac{1}{2} \times 1.3	91 (231) Pa 5F6d7s 美 1.5	92 238.0 U 5F6d7s 鈾 1.7	Np 5f6d7s	94 (239) Pu 5F6d7s	95 (243) Am _{5/6d7s} 每是	96 (247) Cm 576d75	97 (247) BK 516678 金北之	98 (252) Cf _{51°6d78} 会卡 子	99 (252) ES 5ned7s 愛方	100 (257) Fm _{5F6d7s} 全責	101 (256) Md 50 6075	102 (259) NO 50-6d7s 会若是	103 (260) Lr _{5/607s} 勞 2-

層狀結構的LiMnO₂

- LiMnO₂為單斜對稱(空間群為C2/m)。Mn³⁺產生 J-T效應使晶體發生形變。儘管所有鋰均可從 LiMnO₂中發生脫嵌,可逆容量達270mAh/g,但 在迴圈過程中,結構變得不穩定。
- 當鋰層中有9%錳離子時,鋰的脫嵌和嵌入基本 上受到錳離子的抑制。當鋰層中錳離子的含量 低時(例如,低於3%時),可逆放電、充電容量 均有明顯改進,只是在4V和3V生成兩個明顯的 平臺。這表明充放電過程中發生層狀結構與尖 晶石結構之間的相轉變。該轉變導致錳離子遷 移到鋰離子層中去,結果在鋰化LiMnO。尖晶石 結構中,交替層中含錳的層數與不含錳的層數 達到3:1。

材料改進措施

∞體相摻雜

∞表面改性

∞新的合成方法

≥○尋找新型的材料

體相摻雜

- 固溶區域程度(the extent of the solid solution domain)。
- 微結構範圍上的均一性。
- 摻雜離子使結構更加穩定,對結構中M4+起到穩 定作用。

層狀結構材料Co摻雜

- [Ni_{1-t}Co_tO₂]層中的Co³⁺離子阻止了Li空位序列形成的超結構,從而穩定了六方結構;
- Co³⁺引入後減少了Ni²⁺的混入使其結構更接近理 想的2D結構;
- LiNi_{1-x}Co_xO₂的晶胞體積在充放電過程中的體積 變化非常小;
- 但在容量等性能改進的同時,放電電壓有所降低。

LiNi_{3/4}Al_{1/4}O₂

- 全充電狀態(□0.69Li_{0.31}Ni_{3/4}Al_{1/4}O₂)的DCS圖中 幾乎觀察不到明顯的放熱反應峰;
- △ Al³+摻雜限制了Li⁺的脫出量,從而避免了Li⁺過量脫出,而且Al³+的存在明顯穩定了脫Li⁺狀態的結構使之更安全。

$LiNi_{1-x}Ti_{x/2}Mg_{x/2}O_2$

- ◎ 陰極材料本身在整個充電過程中與電解質的接觸都是穩定的;
- ◎ 這些電極材料在充電末尾時電壓急劇上升,即 使在過充時也不能使鋰進一步脫出,從而阻止 了鋰的過量脫出和在陽極上的沉積。

Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂材料

- 層狀Li(Ni,Co,Mn)O₂材料中,最早開始研究的是Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂材料,由Ohzuku和Makimura提出。由於其容量高,迴圈衰減量小,可以彌補LiNiO₂和LiMnO₂的不足,並且比LiCoO₂價格低廉,已成為目前最具有發展前景的新型鋰離子電池正極材料之一。
- 為了降低材料的成本,可以降低其中鈷的含量,因此關於各種配比的層狀Li(Ni,Co,Mn)O₂材料的研究越來越多。一些研究對Li(Ni,Co,Mn)O₂材料進行摻雜改性,如摻雜Li、Fe等元素。此外,關於Li(Ni,Co,Mn)O₂材料的結構計算、元素反應價態變化等的研究也為這種材料的發展提供了理論依據。

- Ohzuku等人驗證了Ni, Co, Mn分別以2+、
 3+、4+的價態存在。
- 從原子軌道的角度分析,Ni、Co、Mn為過渡金屬,在八面體場中d軌道發生能級分裂,形成eg和t2g軌道。
- 從圖中看出, Mn^{4+} 處於高自旋,而 Co^{3+} 與 Ni^{2+} 處於低自旋, Mn^{4+} 和 Ni^{2+} 與 Mn^{3+} 和 Ni^{3+} 相比能量更趨於穩定,所以 Mn^{3+} 的 e_g 軌道上的電子轉移到 Ni^{3+} 的 e_g 軌道上,形成了 Mn^{4+} 和 Ni^{2+} 。

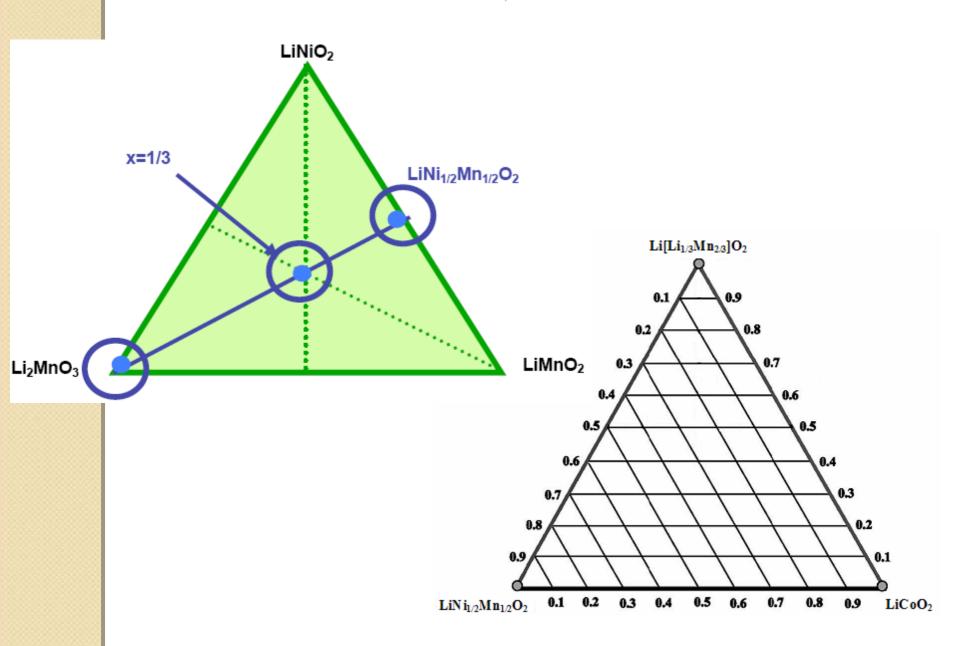
摻雜離子改善 LiNiO₂電化學性能的原因

- ≫不參與電化學反應的摻雜離子對結構起到了支 撐和"釘紮"的作用,這樣就抑制了晶體單胞的 結構在充/放電時改變;
- ≥>充電末期殘存的Li+及摻雜離子,有利於保持晶 體單胞的結構;
- ∞Me-O鍵對[NiO₂]層的影響。

材料改質-表面改性

- 氧化物包覆主要包括 ZrO_2 , $MgO和Al_2O_3$
- ZrO₂包覆有效地抑制LiNiO₂基質可能發生的晶格變形,從而抑制了多相轉變;
- MgO增加穩定性主要是部分Mg²⁺離子會遷移進 LiCoO₂的晶格中,由於Mg²⁺與Li⁺的半徑相近, Mg²⁺有可能佔據Li⁺的位置,在電池過充的情況 下,滯留在晶格中的Mg²⁺可以防止大量脫鋰造 成的結構塌陷,因而提高了材料的穩定性和安 全性。

正極材料的設計



三元正極材料

 $Li[Ni_xLi_{1/3-2x/3}Mn_{2/3-x/3}]O_2$

 $Li[Co_{1-x}Li_xMn_{2x/3}]O_2$

 $LiNi_xCo_{1-2x}Mn_xO_2$

$2xLiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2 \cdot (1-2x)Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$

在第一次被充電到4.5V時出現一個平臺,在此之後可在2-4.6V之間保持225mAh/g的比容量。

$xLi[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2 \cdot (1-x)LiCoO_2$

迴圈和倍率性能好,但是在3-4.3V之間的比容量低於 $LiCoO_2$

$2xLiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2 \cdot (1-2x)LiCoO_2$

- · 倍率性能隨著Co含量的增加遞增
- · 與電解液的反應隨Co的含量的增加而加劇
- ·當Co含量處於0.3和0.6之間時材料表現出很好的 倍率性能和較好的安全性能
- 充電到4.4V以上後會影響材料的迴圈性能

合成方法 Synthesis of Lithiated Metal Oxides

- ≥ 固相合成方法
- ∞ 液相合成
 - ≫ Sol-gel(溶膠凝膠)
 - ≥ co-precipitates (共沉澱)
 - ≫ hydrothermal(水熱)
- ∞ 微波合成

固相合成法

- ∞原料:
 - ≥ 氧化物、
 - ₩碳酸鹽。
- ≥ 製作流程:
 - 恕混料、
 - ≥ 800-900°C高溫焙燒、
 - ₩破碎、
 - 節分。

液相合成

- ∞ 溶膠一凝膠技術基本包括三個步驟:
 - ≫ 將先驅體(precursors)均勻混合:該先驅體一般是金屬的醇鹽或金屬鹽(有機或無機),它們可以提供最終所需要的金屬離子。在某些情況下,先驅體的一個組分可能就是一種氧化物顆粒溶膠。
 - ≫製成均匀的溶膠,並使之凝膠:這是決定最終陶瓷材料化學均匀性的關鍵步驟。
 - ※ 在凝膠過程中或在凝膠後成型、乾燥,然後煅燒或 燒結。

化學共沉澱法

№ 化學共沉澱法:把化學原料以溶液狀態混合,並向溶液中加入適當的沉澱劑,使溶液中已經混合均勻的各組分按化學計量比共同沉澱出來,或在溶液中先反應沉澱出一種中間產物,再把它煆燒(calcination)分解製備出微細粉料產品。

水熱與溶劑熱合成

- ≫水熱與溶劑熱合成(hydrothermal synthesis and solvothermal reactions)技術是指在高溫高壓的過飽和水溶液(有機溶劑)中進行化學合成的方法。
- ₩ 研究體系處於非理想非平衡狀態,應用非平衡 熱力學研究合成的化學問題。
- ≥ 高溫加壓下水熱反應具有三個特徵:
 - ≥ 使重要離子間的反應加速;
 - ≥ 使水解反應加劇;
 - ≥ 使其氧化還原電勢發生明顯變化。

微波合成

≥> 微波是指波長為1微米到0.1毫米範圍電磁波, 其相應的頻率範圍是300MHz-3000GHz。

≫ 家用微波爐: 2450MHz。

№ 工業微波爐:915 MHz。

微波加熱和加速反應機制

- ∞極性分子溶劑(水、醇類、羧酸類)吸收微波能 而被快速加熱;
- ∞ 而非極性分子(正己烷,正庚烷和CCl₄)溶劑幾乎不吸收微波能,升溫很小或幾乎不升溫。
- ₩固體
- ≥> 有些物質能強烈吸收微波能而迅速被加熱升 溫;
- ≥ 有些物質幾乎不吸收微波能,升溫幅度很小,像CaO(0.5KW, 30min, 83°C), CeO₂, Fe₂O₃, TiO₂, La₂O₃。

50mL溶劑在500W微波功率,2450MHx頻率下作用1min的升溫情況

溶劑	升温/℃	bp/°C	溶劑	升温/℃	bp/°C
水	81	100	乙酸	110	119
甲醇	65	65	乙酸乙酯	73	77
乙醇	78	78	氯仿	49	61
正丙醇	97	97	丙酮	56	56
正丁醇	109	117	DMF	131	153
正戊醇	126	137	乙醚	32	35
正己醇	92	158	正己烷	25	68
1—氯丁烷	76	78	正庚烷	26	98
1—溴丁烷	95	101	CCl ₄	28	77

微波加熱固體物質產生的溫度變化情況

物質	A 升温/℃	微波作用 時間/min	物質	B 升温/℃	微波作用時 間min
Al	577	6	CaO	83	30
С	1283	1	CeO_2	99	30
Co_2O_3	1290	3	CuO	701	0.5
CuCl	619	13	Fe_2O_3	88	30
FeCl ₃	41	4	$\operatorname{Fe}_{3}\operatorname{O}_{4}$	510	2
$MnCl_2$	53	1.75	La_2O_3	107	30
NaCl	83	7	MnO_2	321	30
Ni	384	1	PbO_2	182	7
NiO	1305	6.25	Pb_3O_4	122	30
SbCl ₃	224	1. 75	SnO	102	30
$SnCl_2$	476	2	TiO_2	122	30
SnCl ₄	49	8	V_2O_3	701	9
$ZnCl_2$	609	7	WO_3	532	0.5

A列是在1 kW微波爐(2450 MHz)中,用25g樣品,並放入1000 mL水以吸收過剩微波能。

B列是在500W微波爐中,用5~6g樣品。

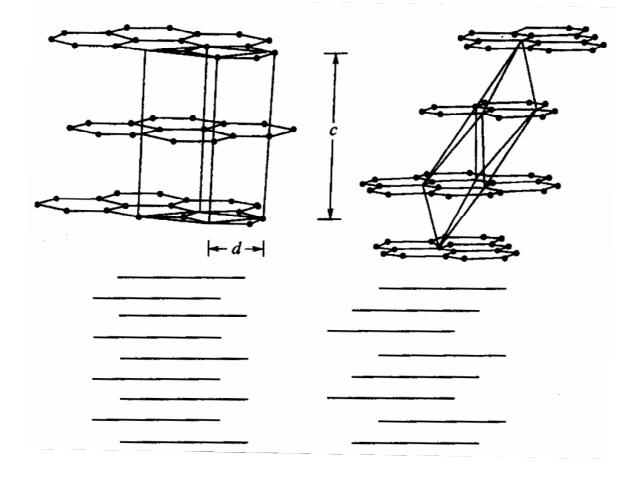
鋰離子電池的負極材料

- ₩碳負極材料
- ≥ 新型合金材料
- ₩矽及矽化物
- ≥ 錫基材料

碳負極材料-碳材料的種類及結構

- 碳材料的結構可以從晶體學、堆積方式和對稱 性等多個角度來劃分。
- 從晶體學角度而言劃分為:
 - 。晶體和無定型。
- 從堆積方式可以分為:
 - 。 石墨、軟碳、硬碳。

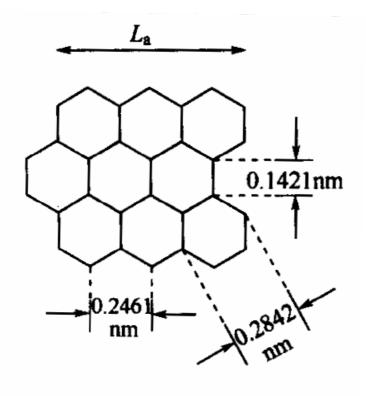
材料的結構



≥ ABAB.....六方形結構-2H

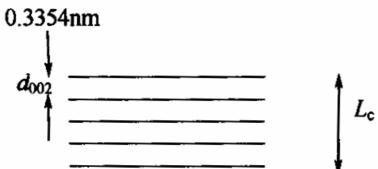
≥ ABCABC...菱形結構-3R

材料的結構

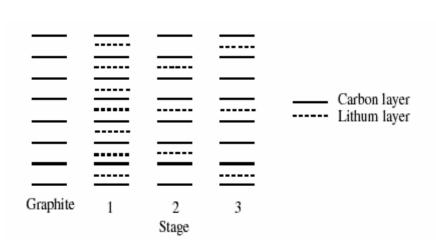


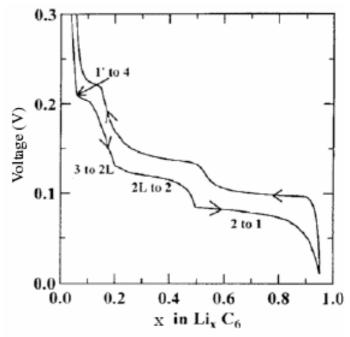
理想單晶 d₀₀₂=0.3354nm

無定型碳 d₀₀₂=0.370nm



碳材料的電化學性能石墨化碳材料 0.3





- № 鋰的插入定位在0.25V以下(相對於Li+/Li電位)。
- ≫形成階化合物,最大可逆容量為372mAh/g,即 對應於LiC₆一階化合物。
- №一階化合物 LiC_6 的層間距為0.37nm,形成AAA 堆積序列。

插鋰過程

- 石墨化碳材料在鋰插入時,首先存在著一個比較重要的過程:形成鈍化膜或電解質/電極介面膜(Solid-Electrolyte Interface, SEI)。其形成一般分為以下3個步驟:
 - 。 0.5V以上膜的開始形成;
 - 。 0.55-0.2V主要成膜過程;
 - 。 0.2V才開始鋰的插入。
- 如果膜不穩定,或緻密性不夠,一方面電解液 會繼續發生分解,另一方面,溶劑會發生插 入,導致碳結構的破壞。表面膜的好壞與碳材 料的種類、電解液的組成有很大的關係。

無定形碳材料

- ∞ 主要特點:
 - ≥製備溫度低;
 - ≫其002面對應的X射線繞射峰比較寬,層間距d₀₀₂ 一般在0.344nm以上。
- ∞ 存在的問題
 - ≥>與溶劑相容性問題,造成層間剝落;
 - ≥>過低的插鋰電位,造成過充時鋰的沉積;
 - ≥ 相對低的比容量;
 - ₩鋰的擴散係數較低。
- ≥ 解決的方法
 - ≥ 對材料進行改性;
 - ∞新材料的研製。

碳材料的改性

- ≥3引入非金屬(硼、氮、矽、磷、硫)
- ₩引入金屬元素
- ₩表面處理
- ≥氧化處理
- ∞表面塗層

引入非金屬

磷元素引入到石油焦中主要是影響碳材料的表面結構,使碳材料的層間距增加,石墨晶體變大,摻雜效果導致可逆容量高達550mAh/g。

引入金屬元素

- 鉀引入到碳材料中是通過首先形成插入化合物 KC₈增大了層間距,有利鋰的插入。
- 銘和鎵與碳原子形成固溶體,組成的平面結構中,由於鋁和鎵的Pz軌道為空軌道,因而可以儲存更多的鋰,提高可逆容量。

表面處理-氧化處理

- ≫ 將一些不規則結構如SP³雜化碳原子、碳鏈等除 去。
- № 形成一些納米級微孔或通道,增加鋰插入和脫插的通道,同時也增加鋰的儲存位置,有利於可逆插鋰容量的提高。
- ≥ 表面形成-C-O-等與石墨晶體表面發生緊密結合,在鋰插入的過程中形成緻密鈍化膜,減少了溶劑分子的共插入,從而抑制電解液的分解。

新型合金材料

- 合金的主要優點:
 - 。 加工性能好、
 - 。 導電性好、
 - 。 對環境的敏感性沒有碳材料明顯、
 - 。 具有快速充放電能力、
 - 。 防止溶劑的共插入等。
- 按基體材料來分,主要分為以下幾類:
 - 。錫基合金
 - 。 矽基合金
 - 。 鍺基合金
 - 。 鎂基合金
 - 。 其他合金

矽及矽化物

- ≥ 無定型矽的特點:容量高但迴圈差。
 - >>> 改進措施:製備奈米材料。
- ∞矽有晶體和無定形兩種形式。
- № 作為鋰離子電池負極材料,以無定形矽的性能 較佳。因此在製備矽時,可加入一些非晶物, 如非金屬、金屬等,以得到無定形矽。
- № 矽與Li的插入化合物可達Li₅Si的水準,在以金屬鋰為參比電極的範圍內0-1.0V,可逆容量可高達800mAh/g以上,甚至可高達1000mAh/g以上,但是容量衰減快。當矽為奈米級(幾十nm)時,容量在第10次還可達1700mAh/g以上。

錫基材料-錫的氧化物儲鋰機理(1)

≥>> 錫的氧化物之所以能可逆儲鋰,目前存在著兩種看法:一種為合金型,另一種為離子型。

> $Li+SnO_2(SnO)\rightarrow Sn+Li_2O$ $Sn+Li\rightarrow Li_xSn (x\leq 4.4)$

鋰先與錫的氧化物發生氧化還原反應,生成氧 化鋰和金屬錫,隨後鋰與還原出來的錫形成合 金。

錫基材料-錫的氧化物儲鋰機理(2)

 $Li+SnO_2(SnO) \rightarrow Li_xSnO_2(Li_xSnO)$

即鋰在其中是以離子的形式存在,沒有生成單獨的Li₂O相,第一次充放電效率比較高。通過LiNMR(以LiCl的水溶液作為參比)觀察到插入鋰的離子性成分較其他的負極材料要多一些,這就間接證明了離子型機理。

錫基材料-錫的氧化物儲鋰機理

≥ 複合型 但是,也有觀察到複合型的,即鋰插入SnO 時,四方形SnO發生還原生成β-Sn,與Li₂O有 強烈作用的金屬錫;鋰發生脫插時,該過程部 分可逆,形成SnO,同時也能觀察到Sn(1V)的

形成。

降低不可逆容量的方法

- ≫為了減少氧化錫的不可逆容量,將SnO₂與Li₃N 進行研磨,得到Li₂O與Sn的混合物,Sn的分佈 比較均勻,粒子大小在100nm或更小的範圍 內,因此在第一次充放電過程中,不可逆容量 明顯減少。
- ≫ 另外通過範本合成奈米級SnO₂,粒子分散單一,為110nm,就像梳子上的棕一樣,可快速充放電,8C充放電時容量也達700mAh/g以上,而且容量衰減很慢。具體機理還有待進一步研究。

複合氧化物

∞製備方法

- ≥ 在氧化亞錫、氧化錫中引入一些非金屬、金屬氧化物,如B、A1、P、Si、Ge、Ti、Mn、Fe、Zn等,並進行熱處理,可以得到複合氧化物。
- ₩球磨SnO和B,O,同樣可得到複合氧化物。

∞結構

- ≫所得複合物為無定形結構,它由活性中心Sn-O鍵和 周圍的無規網路結構組成。
- ₩無規網路結構由加入的其他氧化物組成,它們使活性中心相互隔離開來,因而能夠有效地儲鋰。

容量

- ≫ 容量大小與Sn-O活性中心的多少有關,最大可 逆容量超過600mAh/g。
- 另外,加入的其他氧化物使混合物形成無定形玻璃體,同結晶態的錫的氧化物相比,鋰的擴散係數提高,有利於鋰的可逆插入和脫出。
- ≫該複合氧化物的密度比石墨高,可達3.7g/cm³,每摩爾複合單元氧化物可儲存8mol鋰,體積容量密度大於2200mAh/cm³,比當今的碳基負極材料要高2倍以上。該無定形結構在可逆充放電過程中沒有遭到破壞。

錫基合金

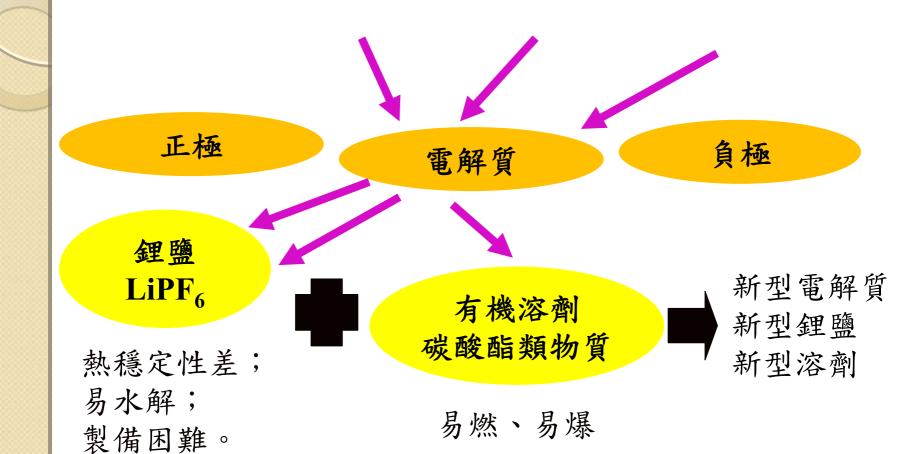
- · 錫基合金主要是利用Sn能與Li形成高達Li₂₂Sn₄的合金,因此理論容量高。
- 然而鋰與單一金屬形成合金Li_xM時,體積膨脹很大,再加之金屬間相Li_xM像鹽一樣很脆,因此迴圈性能不好,所以一般是以兩種金屬MM'作為鋰插入的電極基體。
- 其中金屬之一M'為非活性物質,而且比較軟, 這樣,鋰插入活性物質M中時由於M'的可延 性,使體積變化大大減小。
- Sn可以與Sb、Cd、Ni、Mo、Fe、Cu等其他金屬一起形成合金。

Sn-Cu合金

- Sn是活性材料,Cu是惰性材料,研究結果認為 銅在0~2.0V電壓範圍內並不與鋰形成合金,因 此可作為惰性材料,一方面提供導電性能,另 一方面提供穩定的框架結構,就像正極氧化物 材料中的氧原子一樣。
- 在Cu與Sn形成的CuSn和Cu₆Sn_(5±1)等幾種合金形式。

- 鋰的插入過程
 - 。 在0.4V的放電平臺首先形成Li₂CuSn結構, Cu₆Sn₅+Li→ Li₂CuSn
 - 。 達0.1V以下時, Li₂CuSn +Li→Li₄₄Sn +Cu,
- 鋰的脫出過程:
 - 。 首先鋰從Li₄₄Sn-Li→Li₄₄-xSn。
 - 。 隨鋰的不斷脫出,Li_{44-x}Sn+Cu→ Li₂CuSn。
 - \circ Li₂CuSn-Li+Cu \rightarrow Li_{2-x}CuSn \circ
 - 。 $Li_{2-x}CuSn\ Li+Cu\rightarrow Cu_6Sn_5$ 。 0.8V的電壓平臺對應於 $Li_{2-x}CuSn$ 與 Cu_6Sn_5 的共存。
- •初始容量為200mAh/g,比石墨小,但是體積容量大。以 8.28g/cm^3 的密度為例,200mAh/g對應於 1656mAh/cm^3 ,而 LiC_6 僅為 850mAh/cm^3 。

二次鋰離子電池的電解質材料



Aqueous rechargeable lithium battery aqueous electrolytes

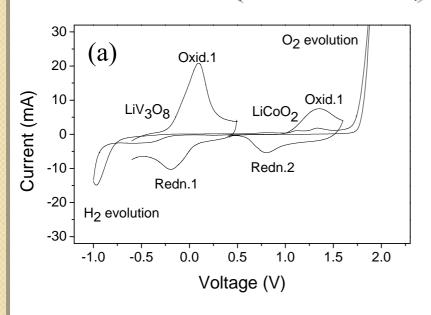
Shortcomings of lithium ion batteries using organic electrolytes:

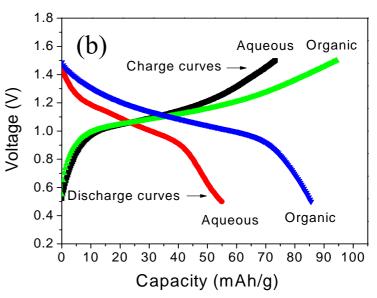
- ➤ Safety due to combustibility of liquid organic electrolytes especially in the case of large-scale of energy storage
- ➤ Ionic conductivity is about 2 orders of magnitude lower than aqueous electrolytes
- Cost is high due to strict requirements on the content of moisture during manufacture process
- > Thin electrode and complicated technology
- ➤ High price of lithium salts and separators
- Environmental problems such as the remained LiPF₆, not completely "green"

Advantages of batteries using aqueous electrolytes based on lithium salts

- > Easy to produce
- ➤ Good availability of lithium salts
- ➤ High ionic conductivity, about 1-2 orders of magnitude higher than organic electrolyte, suitable for charge and discharge at high rate
- ➤ Good safety, no combustibility or explosion
- ➤ Low cost for production due to no requirements on the content of moisture
- \triangleright Main side products are H₂ and O₂, no pollution to environment and fading on electrolytes
- ➤ Good durability to overcharge since the product from the positive electrode, O₂, can diffuse into the negative electrode and be reduced to H₂O
- ➤ Low requirements on separators especially the shut-down performance
- > Friendly to environment, completely GREEN
- **>**

ARLBs (水鋰電)





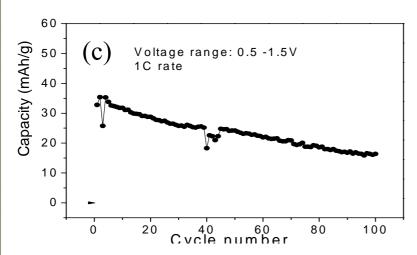
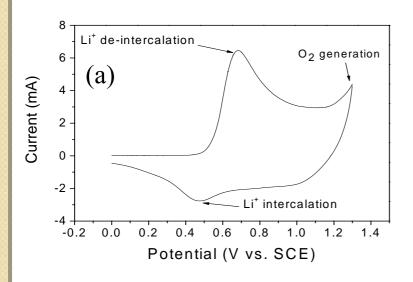
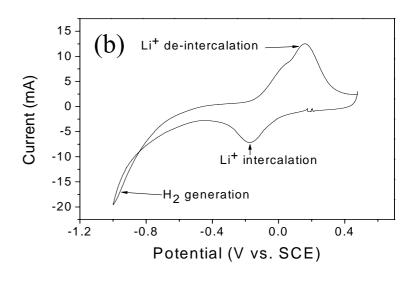


Fig. (a) Combined CV of LiCoO₂ and LiV₃O₈ in saturated Li₂SO₄ aqueous solution, (b) charge and discharge curves and (c) cycling behavior.

Y.P. Wu, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 46, 295-297 (2007).

水鋰電





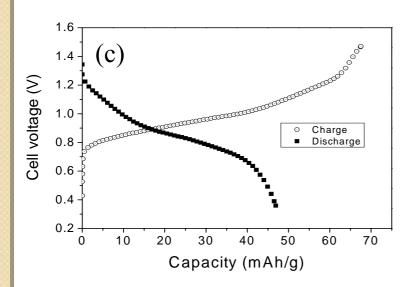
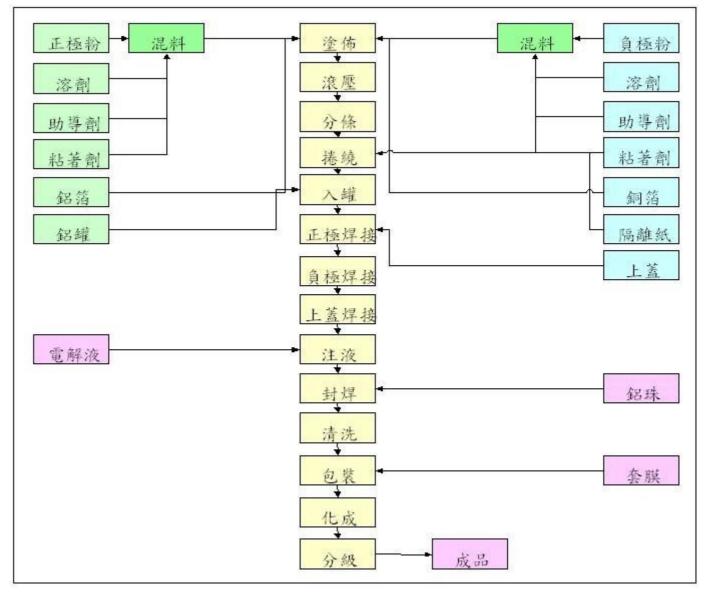


Fig. CVs of (a) LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ and (b) LiV₃O₈, and (c) charge and discharge curves in saturated Li₂SO₄ aqueous solution.

Y.P. Wu, et al., to be published.

鋰離子電池製作流程



溶液配製:

- 。PVDF(或CMC)與溶劑NMP(或去離子水)的混合比例 和稱量;
- 。溶液的攪拌時間、攪拌頻率、次數及溶液表面溫度;
- · 溶液配製完成後,對溶液的檢驗: 粘度(測試)、溶解 程度(目測)及擱置時間;
- 。 負極:SBR+CMC溶液, 攪拌時間和頻率。

• 活性物質:

- 。 稱量和混合時監控混合比例、數量是否正確;
- 球磨:正負極的球磨時間,球磨桶內鋼珠與混料的比例,鋼球中大球與小球的比例;
- 。烘烤:烘烤溫度、時間的設置,烘烤完成後冷卻後測 試溫度;
- 活性物質與溶液的混合攪拌:攪拌方式、攪拌時間和 頻率;
- 過篩:過100目(或120目)分子篩;
- 。 測試、檢驗:對漿料、混料進行以下測試:
 - 固含量、粘度、混料細度、振實密度、漿料密度。

配料流程

正極

正極乾粉處理 正極混乾粉 正極真空攪拌 正極篩漿料 正極拉漿

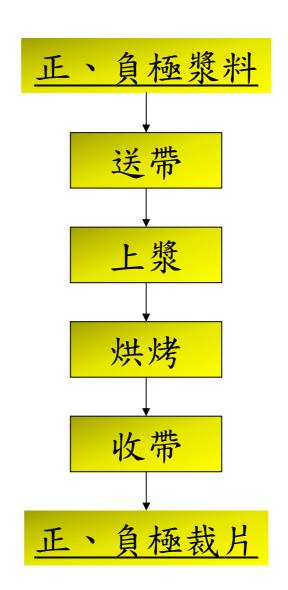
負極

負極乾粉處理 負極篩粉 負極攪拌 負極篩漿料 負極真空攪拌 負極拉漿

拉漿

- 集流體的首檢:
 - 。 集流體規格(長寬厚)的確認;
 - 。 集流體標準(實際)重量的確認;
 - 。 集流體的親(疏)水性及外觀(有無碰傷、劃痕和破損。
- 敷料量(標準值、上、下限值)的計算:
 - 。 單面敷料量(確定單面厚度);
 - 。雙面敷料量(確定極片厚度)。
- 漿料的確認:是否過稠(稀)、流動性好、是否有顆粒、氣泡過多、是否已幹結。
- 極片效果:
 - 。比重(片厚)的確認;
 - 外觀有無劃線、斷帶,結料(滾輪或極片背面)是否積 料過厚,是否有未幹透或烤焦,有無露銅或異物顆 粒;
- 裁片:規格確認有無毛刺,外觀檢驗。

拉漿流程



製片(前段):

• 刮片:

- 。 來料規格(長寬厚)、型號、外觀確認;
- 。 與該型號相對應的刮法(刮紙)確認;
- 。 刮去的掉的尺寸和刮後極片外觀(折痕、掉料、破損、浮料、未刮淨、未擦淨等)。

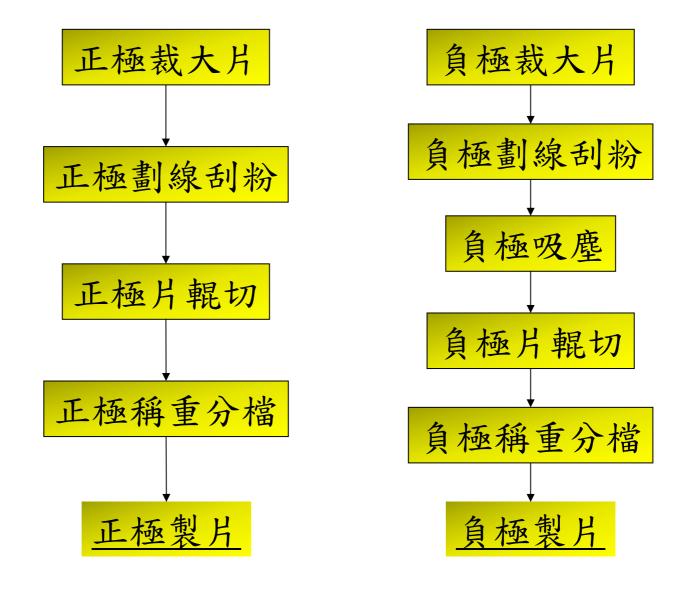
• 分片:

- 。 刀口規格、大片極片的規格(長寬)、外觀確認;
- 。 分出的小片寬度;
- 。 分出的小片有無毛刺、起皺、或裁斜、掉料(正)。

製片(前段)

- 分檔稱片:
 - 。 稱量有無錯分;
 - 外觀檢驗:尺寸超差(極片尺寸、刮後效果尺寸、掉料、折痕、破損、浮料、未刮淨等)。
- 烘烤:
 - 。 烤箱温度、時間的設置;
 - 。 放N₂、抽真空的時間性效果(目測儀錶)及時間間隔。
- 壓片:
 - 。 確認型號和該型號正、負極片的標準厚度;
 - 。 最高檔次極片壓片後(NO.1或NO.1及NO.2)的厚度、 外觀有無變形、起泡、掉料、有無粘機、壓疊;
 - 。 極片的強度檢驗。

裁片流程



製片後段:

- 鋁帶、鎳帶的長度、寬度、厚度的確認;
- 鋁帶、鎳帶的點焊牢固性;
- 膠紙必須按工藝要求的公差長度粘貼;
- 極片表面不能有粉塵。

製片流程

負極真空烘烤 正極真空烘烤 正極吸塵 負極片輥壓 正極片輥壓 負極焊極耳 正極焊極耳 負極貼膠紙 負極衝壓極耳 正極貼膠紙 正極吸塵 負極吸塵 捲繞 捲繞

蓋帽(1)

- 1. 裁連接片:測量尺寸規格、檢查有無毛刺、壓 傷;
- 2. 清洗連接片:檢查連接片是否清洗乾淨;
- 3. 連接片退火:檢查有無用石墨粉覆蓋,烤爐溫度,放入取出時間;
- 4. 組裝蓋帽:檢查各種配件是否與當日型號相 符,裝配是否到位;
- 5. 衝壓蓋帽:檢查衝壓高度及外觀;

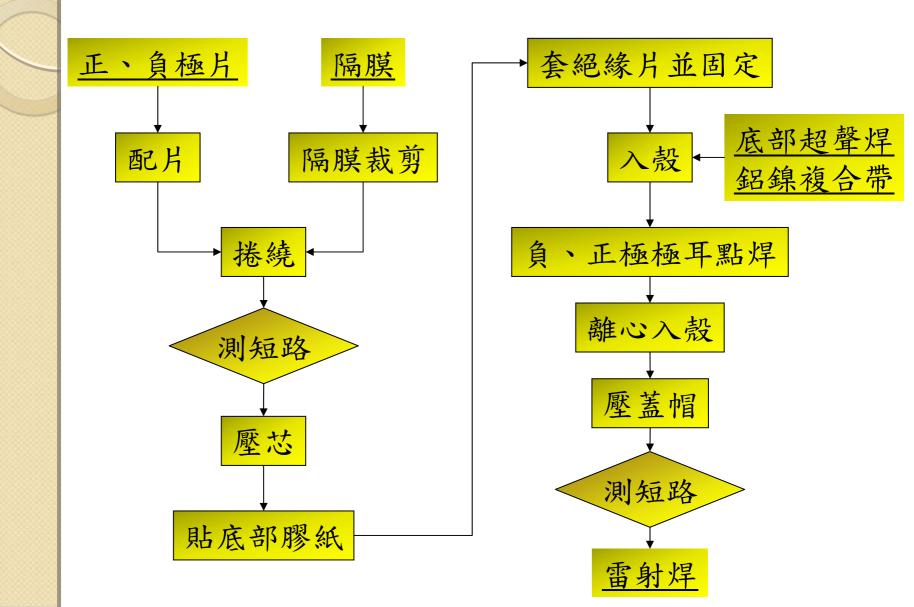
蓋帽(2)

- 6. 全檢:對前工序員工自檢檢查的效果進行覆 核,防止不良品流入下一工序;
- 7. 折連接片:檢查有無漏折、斷裂、有無折到位;
- 8. 點蓋帽:檢查有無漏點、虛點、點穿;
- 9. 全檢:對前工序員工自檢檢查的效果進行覆 核,防止不良品流入下一工序;
- 10.套套管:檢查尺寸、套管位置;
- 11.烘烤:烘烤温度、時間、烘烤效果。

捲繞

- 1. 各型號的識別、隔膜紙、卷尺的規格、鋼(鋁) 殼的捲繞注意事項;
- 2. 結存極片的標識狀態;
- 3. 點負極的牢固度(鋼、鋁殼); 鋁殼正極的牢固 性、負極的外觀;
- 4. 絕緣墊片的放置;
- 5. 折、壓合蓋帽(鋁殼)注意雜物外露和鋁殼外觀 的維護;
- 6. 定蓋工位:偏移度。
- 注意先下拉先生產

捲繞流程

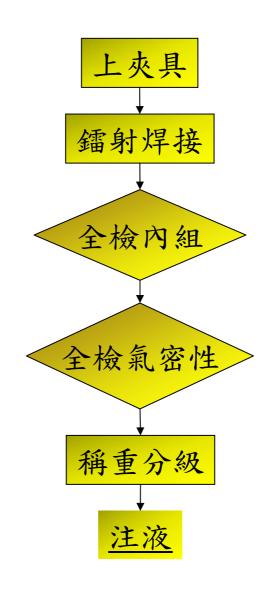


焊接

- 1. 鋼、鋁殼電池焊接時注意沙孔;
- 2. 焊接鋁殼的調試、焊接時抽查的測試;
- 3. 檢漏工位;
- 4. 打膠。

• 注意先下拉先生產。

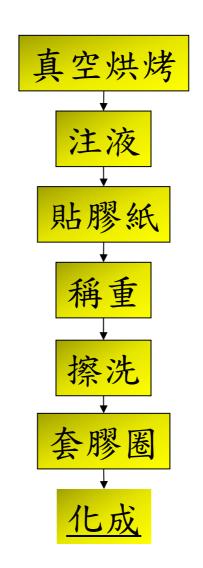
鐳射焊流程



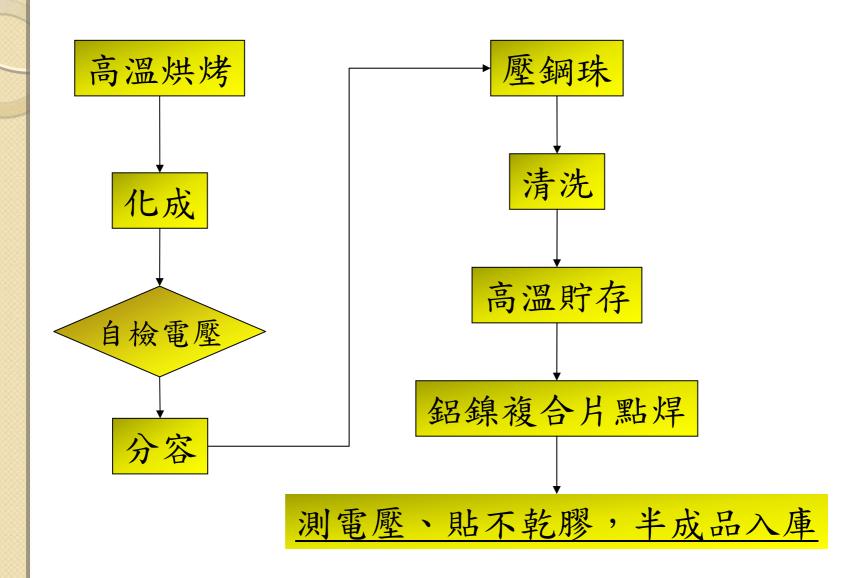
注液

- 1. 各種型號注液量;
- 2. 手套箱內的濕度和室內濕度;
- 3. 電池水分測試及放氣和抽真空時間;
- 4. 烘烤前電池在烤箱放置注意事項;
- 5. 烘烤12小時後電池上下層換位;
- 6. 電池注液前後的封口。

注液流程



化成流程



檢測(1)

- 1. 分容、化成參數的設置;
- 2. 化成時電解液流出員工有沒有及時擦掉;
- 3. 監督生產部新員工的操作;
- 4. 注液組下來的電芯上注液孔是否有膠紙脫落;
- 5. 各種實驗電池是否明顯標識區分;
- 6. 提前亮燈的點要查明原因;
- 7. 爆炸後該點的校對;

檢測(2)

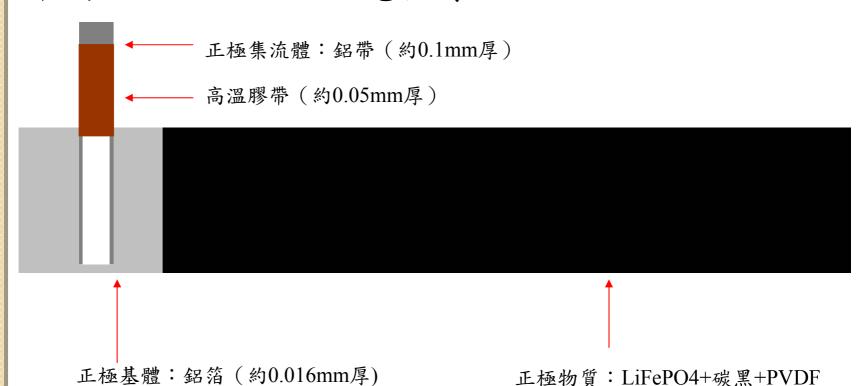
- 8. 鋼、鋁殼櫃的區分;
- 9. 封口時哪些型號要倒轉來擠壓
- 10. 封口擠壓是否使鋁電芯變形;
- 11. 封口後上否及時清洗;
- 12. 夾具頭是否清潔,是否有銹蝕;
- 13. 連接電腦的櫃子爆炸後電壓的查詢,該點電壓 電流曲線的情況匯的;
- 14. 擱置、老化和封口區的環境溫濕度。

包裝

- 1. 型號電池更改時是否清理整條拉,防止混料;
- 2. 檢出的不良品是否用紅色周轉盒子裝,是否明顯標識;
- 3. 訂單上有特別要求的是否得到員工的理解和執 行;
- 4. 噴碼內容是否正確,噴碼方向和位置是否正確;
- 5. 壓板和鉚釘上是否有膠;
- 6. 檢測儀器是否在有效期內,防止失准儀器線上上使用(針對所有工位)。

鋰離子電池結構-正極

電池放電時從外電路獲得電子的電極,此時電極發生還原反應。通常是電位高的電極。鋰離子電池中的鈷酸鋰、錳酸鋰電極等。



鋰離子電池結構-負極

電池放電時向外電路輸送電子的電極,此時電極 發生氧化反應。通常是電位低的電極,鋰離子電 池中石墨電極。

負極集流體:鎳帶(約0.07mm厚)

負極基體:銅箔(約0.010mm厚)

負極物質:石墨+CMC+SBR

鋰離子電池結構-隔膜



• 隔膜(separation film)

放置於兩極之間,作為隔離電極的裝置,藉以避免 兩極上的活性物質直接接觸而造成電池內部的短路 。但隔膜仍需能讓帶電離子通過,以形成通路。

隔膜要求:

- 1. 離子透過度大
- 2. 機械性強度適當
- 3. 本身為絕緣體
- 4. 不與電解液及電極發生反應



鋰離子電池生產用的主要設備(1)

真空行星攪拌機

用途:將各種電池材料均匀的攪拌成漿狀。



鋰離子電池生產用的主要設備(2)

電極塗布機

用途:攪拌後的漿料均勻塗膜在金屬箔片上。對 漿料的塗布厚度精確到3微米以下。



鋰離子電池生產用的主要設備(3)

輥壓機

用途:塗布後的極片進一步壓實,提高電池的能量密度。



鋰離子電池生產用的主要設備(4)

極片分切設備



鋰離子電池生產用的主要設備(5)

全自動超聲焊接導電柄設備



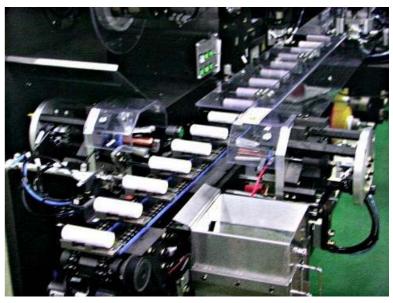


鋰離子電池生產用的主要設備(6)

捲繞機

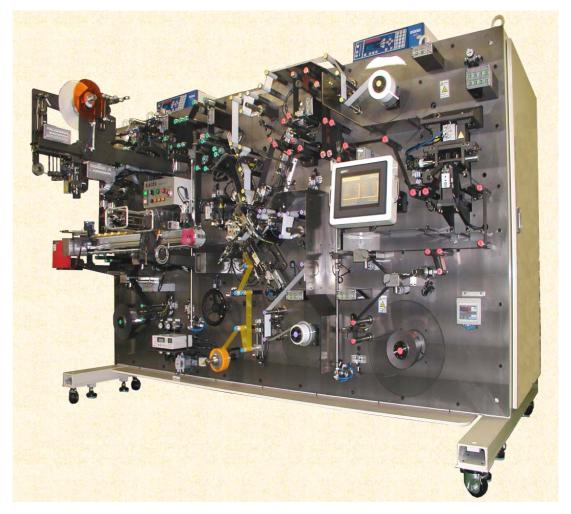
用途:將製造好的極片捲繞成電池。





鋰離子電池生產用的主要設備(7)

全自動捲繞機



鋰離子電池生產用的主要設備(8)

手套箱

用途:保證在低濕度環境下將電解液與卷芯封裝在一起。



鋰離子電池生產用的主要設備(9)

注液機

用途:保證高精度的流水化將電解液真空注入電池包裝材料內。

自動轉盤真空注液機





日本方形全自動注液機



鋰離子電池結構-電解液

- 性質: 無色透明液體,具有較強吸濕性。
- 應用:
 主要用於可充電鋰離子電池的電解液,只能在乾燥環境下使用操作(如環境水分小於20ppm的手套箱內)。
- 規格:
 溶劑組成DMC:EMC:EC =1:1:1(重量比)、LiPF₆濃度 1mol/l
- 品質指標:

密度(25°C)g/cm³ 1.23±0.03

水分(卡爾費休法) ≤20ppm

游離酸(以HF計) ≤50ppm

電導率(25℃) 10.4±0.5ms/cm

鋰離子電池生產用的主要設備(10)

焊接設備

- ・雷射電池封焊機微
- ・電腦高頻逆變點焊機
- ・超聲波金屬點焊機







鋰離子電池生產用的主要設備(11)

滾槽、封裝設備:





鋰離子電池生產用的主要設備(12)

化成測試設備

用途:將做好的電池充電活化,產生電壓,同時測試電池的容量。





鋰離子電池生產用的主要設備(13)

真空乾燥箱:

• 全自動真空烤箱

·高溫烤箱

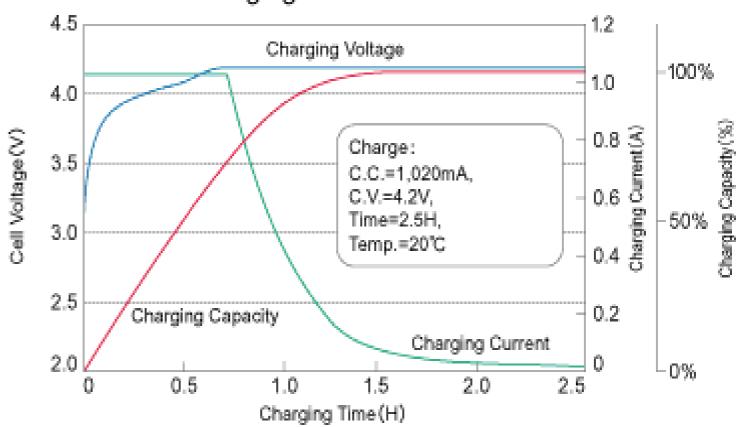




鋰離子電池量測特性(1)

充電方式:先恒流充電至4.2V,後恒壓充電。日本的充電模式中是恒壓充電2.5小時,國標GB/T 18287是充電電流 <0.01C5A時截止。

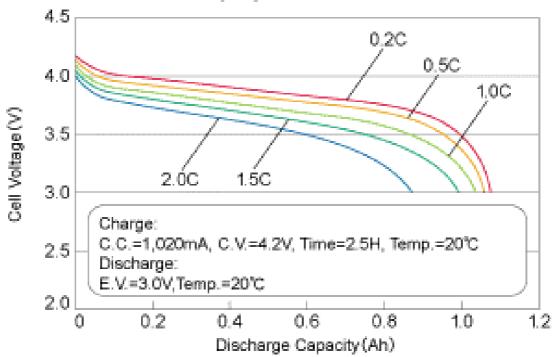
Charging Characteristics



鋰離子電池量測特性(2)

倍率放電性能:鋰離子電池用的是有機溶劑電解液,電 導率一般只有鉛酸或鹼性電池電解液的幾百分之一。因 此,鋰離子電池在大電流放電時,來不及從電解液中補充 Li+,會發生電壓下降(IR降)。

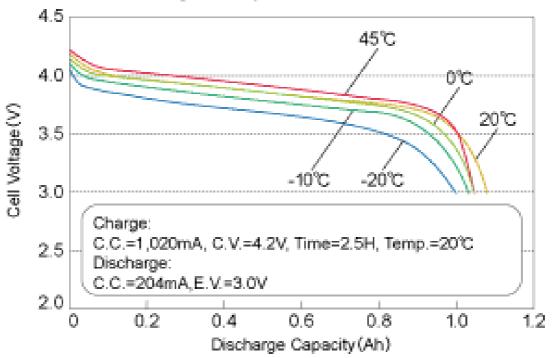
Discharging load characteristics



鋰離子電池製作量測特性(3)

低溫放電性能:溫度低時,鋰離子電池的放電平臺有一定的降低。特別注意一點,鋰聚合物電池在低溫時,聚合物電池中存在非導電的晶體相,而聚合物的導電特性直接依賴於載流子的數目和載流子的運動。因此,鋰聚合物電池的放電平臺降低的更多。

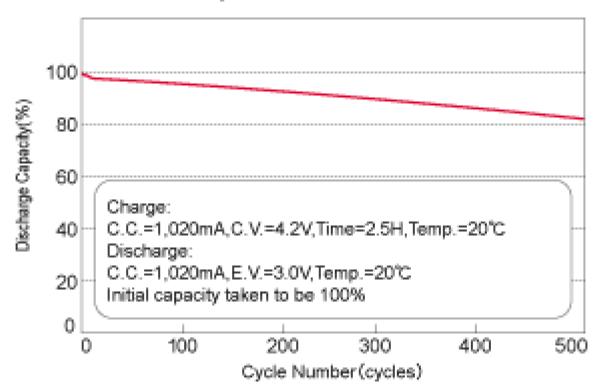
Discharge temperature characteristics



鋰離子電池量測特性(4)

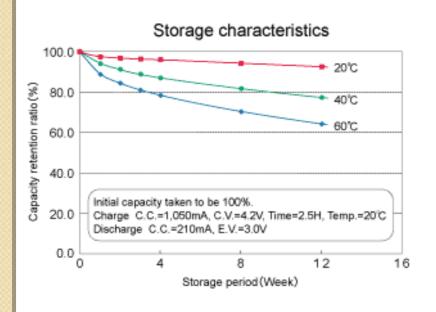
迴圈性能:鋰離子電池的迴圈特性較好,一般500次迴圈以後還可以保持80%左右的容量。

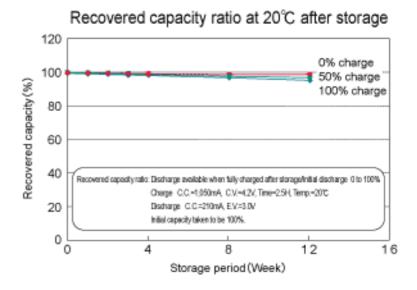
Cycle characteristics



鋰離子電池量測特性(5)

高溫性能:鋰離子電池在高溫下存儲容量會有衰減,這 些衰減可以通過小電流充放電回復。





容量低產生原因

- 1. 附料量偏少;
- 2. 極片兩面附料量相差較大;
- 3. 極片斷裂;
- 4. 電解液少;
- 5. 電解液電導率低;
- 6. 正極與負極配片未配好;
- 7. 隔膜孔隙率小;
- 8. 膠粘劑老化→附料脫落;
- 9. 卷芯超厚(未烘乾或電解液未渗透);
- 10. 分容時未充滿電;
- 11. 正負極材料比容量小。

高內電阻成因

- 1. 負極片與極耳虚焊;
- 2. 正極片與極耳虚焊;
- 3. 正極耳與蓋帽虛焊;
- 4. 負極耳與殼虛焊;
- 5. 鉚釘與壓板接觸內阻大;
- 6. 正極未加導電劑;
- 7. 電解液沒有鋰鹽;
- 8. 電池曾經發生短路;
- 9. 隔膜紙孔隙率小。

電壓低產生原因

- 1. 副反應:電解液分解、正極有雜質、有水;
- 2. 未化成好:SEI膜未形成安全;
- 3. 保護線路板漏電:加工後送回的電芯;
- 4. 未按要求點焊:加工後的電芯;
- 5. 毛刺;
- 6. 短路;
- 7. 負極產生枝晶。

產生超厚的原因

- 1. 焊縫漏氣;
- 2. 電解液分解;
- 3. 未烘乾水分;
- 4. 蓋帽密封性差;
- 5. 殼壁太厚;
- 6. 殼太厚;
- 7. 卷芯太厚:附料太多極片未壓實、隔膜太厚。

迴圈壽命短成因

- 1. 未化成好: SEI膜不完整、緻密;
- 2. 烘烤溫度過高→粘合劑老化→脫料;
- 3. 負極比容量低;
- 4. 正極附料多而負極附料少;
- 5. 蓋帽漏氣,焊縫漏氣;
- 6. 電解液分解,電導率降低。

爆炸原因

- 1. 過充;
- 2. 隔膜閉合效應差;
- 3. 內部短路或內部微短路:使用過程中隔膜變薄。

短路

- 1. 料塵;
- 2. 裝殼時裝破;
- 3. 尺刮:小隔膜紙太小或未墊好;
- 4. 捲繞不齊;
- 5. 沒包好;
- 6. 隔膜有洞;
- 7. 毛刺。

斷路

- 1. 極耳與鉚釘未焊好,或者有效焊點面積小;
- 2. 連接片斷裂: 連接片太短或與極片點焊時焊得 太靠下。

電池安全-電池為什麼會爆炸?

- 通常認為爆炸是由於反應發生的熱使電池溫度 升高,而溫度升高又促使電池反應加速,溫度 超過某些點時,溶劑易揮發,副反應增多。因 此,溶劑蒸汽以及反應生成的氣體形成很高的 壓力。發生爆炸。
- 另外,某些無機鹽本身也有爆炸性(如LiClO₄), 隔膜分解也是電池具有爆炸性的因素。

電芯裡的熱量因為 各種原因集結

加快/啟動 了更多的反應

Thermal Runaway

壓力和溫度急速上升

Benign failure

*Benign failure

電池過熱產生的原因

- 正常工作時
 - 。大電流和(或)差的散熱條件;
 - 。 在離子電導率的使用上冒最小的風險;
 - 。提升容量時,活性物質活性過大(所以提升容量時, 需要小心驗證)。
- 非正常使用時放在高溫條件下
 - 外部短路時;
 - 。 內部短路;
 - 電芯生產工藝缺陷;
 - 外部原因使之內部短路(擠壓、針刺等)。
 - 過充電。

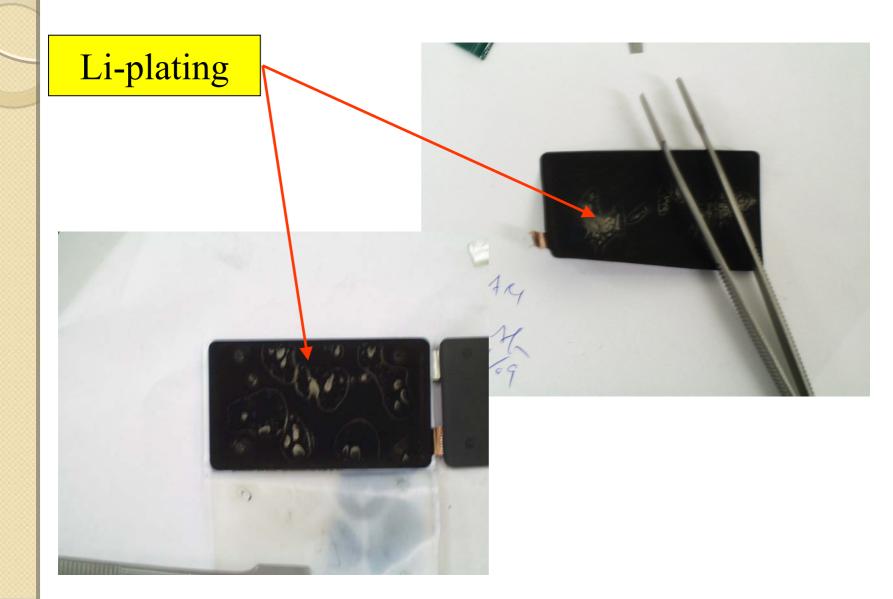
液態鋰離子電池的安全問題-產生原因

- 市場上需要越來越高的能量密度
 - 更危險的活性更高的材料被採用:更多的能量儲存 在裡面;
 - 。 更薄的隔膜被採用(30 >> 16 μm) :發生內部短路的可能性增大。
- 可燃性很強的有機電解液被採用
 - 。 更容易起火;
 - 更容易漏液:會腐蝕電池板,使保護板失去保護作用。
- 電極和電解液間的距離較大且不夠均勻
 - 。 容易生成鋰枝晶,刺穿薄膜,構成内部短路。

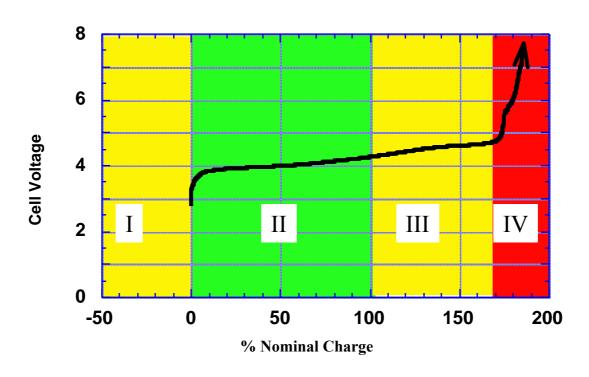
鋰離子電池存在安全問題的原因

- 高能量密度
- 電池裡可能存在的鋰金屬:過放等非正常使用情況下出現
- 電極材料的熱穩定性較差
- 可燃性較強的有機電解液
- 不可逆的電解液分解
 - 。 將使電池不能保持一個固定的化學電位,
 - ·根據雙電層理論,正常電池放電到一定水準 後,會在一個電壓點上維持相當長的時間, 鋰電池這個電壓點大概是2.7V左右。

鋰枝晶



鋰離子電池的過充(Motorola)



- Region I: OverdischargeBenign failure
- Region II:normal operation

- Region III: cell degradation
 Li plating begins
 Electrolyte decomposition
 Excessive delithiation of cathode
- Region IV: risk of thermal runaway Complete delithiation of cathode Impedance/voltage/heating increases

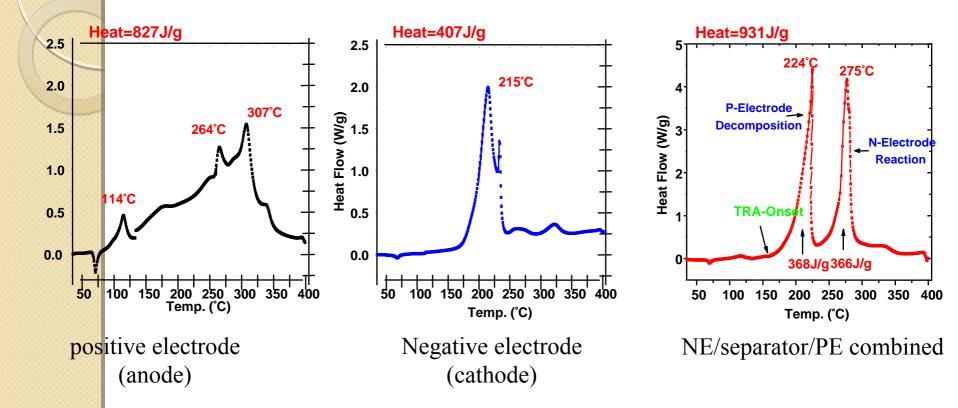
電芯設計上的過充電保護

- 電芯參數設計時:
 - 。 電極塗料上各參數的電芯尺寸、
 - 。各種材料比例。
- 具有高温關斷作用的隔膜

如何提高鋰離子電芯安全性

- 原料評估
 - 。 微分熱量測定(DSC)和熱量重量分析(TGA)
- 電芯等級分析
 - 。 熱失控點的測定
- 電池非正常使用情況類比
 - 。參考IEC、UL、JIS等標準
 - 。 electrical、 mechanical、 thermal 等的濫用情況

材料熱量測定



- > DSC data on samples obtained from commercial Li-ion cell
- \rightarrow 100% charged, OCV = 4.15 V
- Minor heat generation from negative electrode above 100° C
- Major heat generation initiated $\sim 160^{\circ}$ C (LiCoO₂)
- Total heat generated: combination of cathode and anode

鋰離子電芯安全實驗

- -日本最重視的四條安全實驗
- 日本是世界上最早生產和應用商業鋰離子電池的國家,對鋰離子電池的性能最為瞭解

- 1. 高溫箱實驗(heat test)
- 2. 針刺實驗
- 3. 擠壓實驗(crush test)
- 4. 外部短路實驗

高溫箱實驗(heat test)

- 試驗目的:
 - 。 測量出電池的溫度失控點;
 - 。150度內不應該有thermal runaway。
- 試驗方法:
 - 。在20度時將電池充電至4.40V,高溫箱的溫度以 5deg.c/min的速率升至150度。
- 實驗時測量項目:
 - 。電池的最高溫度(電池不應該有thermal runaway,跟 隨著高溫箱的溫度)?、是否膨脹?、是否漏液?
- 這是日本DECOMO(日本最大網路運營商)首要 看重的測試專案,對於電池安全性有重大意 義。

針刺實驗

- 試驗目的:
 - 。模擬電芯內部短路。
- 試驗方法:
 - 。 充電到4.40V後用一直徑2.5mm的針刺穿電芯。
- 實驗時測量項目:
 - · max. temp?是否膨脹?是否漏液?
- 據我們從市場上瞭解的情況,使用者手機爆炸 也一般是在使用時,而不是充電時,這是由電 池內部短路造成的。

擠壓實驗(crush test)

- 試驗目的:
 - 。 類比電芯被重物壓時的安全情況。
- 試驗方法:
 - Cell is crush by dia.10mm
 - Rod. Pressure is 2.5 ton
- 電池條件:
 - · 在20度充電至4.4V。
- 實驗時測量項目:
 - 。 max. temp?是否膨脹?是否漏液?
- 由於現在電池應市場提升容量的要求,隔膜越做越薄,有些差的隔膜是經不起這項考驗的。

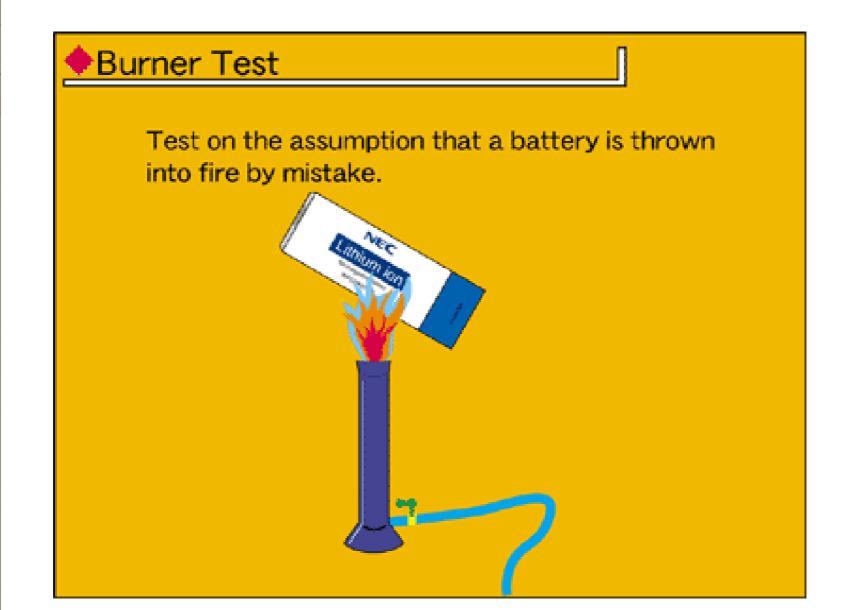
外部短路實驗

- 試驗目的:
 - 。 模擬電池放在包裡,被手鏈、項鍊等短路的情況。
- 試驗方法:
 - 。在55度時,把電池正負極短路。
- 電池條件:
 - 。在-5度時充電至4.3V(不同於通常0度~45度的充電環境)
- 實驗時測試項目:
 - · max. temp?、最大電流?、是否漏液?
- 鋰電池在零度以下進行充電,可能會導致金屬 鋰的析出和電鍍反應,這樣充電後再短路實驗 條件相對較殘酷。

鋰離子電芯安全實驗-過充電實驗

- 實驗目的:
 - 。 模擬充電器,電池保護板均失效時的過充電情況,
- 隨著目前充電器電路的慢慢成熟,過充電的標準正在降低。

鋰離子電芯安全實驗-burner test



鋰離子電池保護板原理概述

∞ 正常狀態

- № 在正常狀態下,電路中N1的"CO"與"DO"腳都輸出高電壓,兩個MOSFET都處於導通狀態,電池可以自由地進行充電和放電,由於MOSFET的導通阻抗很小,通常小於30毫歐,因此其導通電阻對電路的性能影響很小。
- ≥ 此狀態下保護電路的消耗電流為μA級,通常 小於7μA。

過放電保護(1)

- 電池在對外部負載放電過程中,其電壓會隨著 放電過程逐漸降低,當電池電壓降至2.5V時, 其容量已被完全放光,此時如果讓電池繼續對 負載放電,將造成電池的永久性損壞。
- 在電池放電過程中,當控制IC檢測到電池電壓低於2.5V(該值由控制IC決定,不同的IC有不同的值)時,其"DO"腳將由高電壓轉變為零電壓,使V1由導通轉為關斷,從而切斷了放電回路,使電池無法再對負載進行放電,起到過放電保護作用。
- 而此時由於V1自帶的體二極體VD的存在,充電 器可以通過該二極體對電池進行充電。

過放電保護(2)

- 由於在過放電保護狀態下,電池電壓不能再降低,因此要求保護電路的消耗電流極小,此時控制IC會進入低功耗狀態,整個保護電路耗電會小於0.1 μA。
- 在控制IC檢測到電池電壓低於2.5V至發出關斷 V1信號之間,也有一段延時時間,該延時時間 的長短由C3決定,設為100毫秒左右,以避免因 干擾而造成誤判斷。

短路保護

- 電池在對負載放電過程中,若回路電流大到使 U>0.9V(該值由控制IC決定,不同的IC有不同的 值)時,控制IC則判斷為負載短路,其"DO"腳 將迅速由高電壓轉變為零電壓,使V1由導通轉 為關斷,從而切斷放電回路,起到短路保護作 用。
- 短路保護的延時時間極短,通常小於7微秒。其工作原理與過電流保護類似,只是判斷方法不同,保護延時時間也不一樣。

鋰電池過充的第二級保護-溫度保險絲或PTC

- 當充電管理失效時,保護IC起作用。
- ·當保護IC也失效時,PTC或溫度保險絲監控到 溫度的變化,在溫度失控時,及時關斷充電, 避免爆炸事故的發生。
- 溫度保險絲是一次性的,PTC可自恢復,但是 這時電池一般也已經膨脹,無再利用價值,自 恢復功能意義不是很大。

保護IC的其它功能

- 0V電池禁充功能
 - 。實際上是電芯電壓小於1.8V(MOSFET的啟動電壓), 就不能再充電了;
 - 電池過放電到過放電保護點以下,是有缺陷的電池,再用可能會引起危險;
 - 。有這種功能晶片的IC有精工S-8261-G2J等(晶片上的字是G2J)。
- 現在大部分晶片支援0V電池充電
- 短路保護自恢復功能
 - 。 大部分晶片有短路保護自恢復功能;
 - 。 有的晶片沒有這項功能,就要再充一下電才能恢復 使用;
 - 。 現在這種晶片很少。

電池PACk製作注意事項

- № 不要直接在電芯上焊接以免損傷電芯先點焊出來以後再焊接,像BYD的電芯的正極,點焊出來的鎳帶越來越短,要注意焊接的溫度不能過過,時間不能太長。最好用點焊焊在保護板上。
- 儘量避免使用超聲焊,最好使用膠水粘接以免 壓力損傷電芯。
- № 電池內部結構應合理,電芯TAB端在用戶使用 時沒有應力電池內部任何元件都不能受擠壓(拆 開看看電池裡殼與面殼有沒有被擠壓的痕跡)。

一些異常現象及解釋

- 電芯電壓正常,電池膨脹:
 - 。可能是電解液分解造成的,具體原因未明。
- SAGEM一些機器的不充電原因:
 - 。因為0度以下低溫對電池充電有害,有些sagem機器設定0度以下禁止充電,這個問題在北方冬天用戶反應比較強烈。
 - 。因為自放電大的電池有害,有些電源管理設定的2.9V 左右以下禁止充電,所以2.9V左右以下電池充不進電 (經過試驗驗證, sagem的機器大約在3.2V左右就已經 關閉充電回路,這個不太正常)。