

基于虚拟仿真实验的锂离子电池正极材料制备及性能探究

张海波*, 刘海燕, 丁琼, 黄驰, 赵发琼, 刘欲文

武汉大学化学与分子科学学院, 化学国家级实验教学示范中心(武汉大学), 武汉 430072

摘要: 随着我国新能源行业的迅猛发展, 不少高校开设了锂离子电池材料的制备、表征、电池组装和性能测试等综合实验, 取得了很好的教学效果。但是由于设备成本和教学时间的限制, 无法满足全部实验需求。我们采用虚拟仿真技术, 通过虚拟实验过程中正极材料的制备、锂离子电池的组装和性能测试的完整流程, 让学生熟悉电化学实验的基本操作技能和相关仪器的使用方法, 进而在实际操作中提高实验效率和成功率, 建立了虚实结合、线上线下融合的教学模式, 拓宽了学生的视野, 培养了学生的动手能力和创新意识。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 磷酸铁锂; 虚拟仿真实验

中图分类号: G642.3; O6

Virtual Simulation Experiment on Preparation and Performance of Cathode Materials for Lithium Ion Batteries

Haibo Zhang*, Haiyan Liu, Qiong Ding, Chi Huang, Faqiong Zhao, Yuwen Liu

National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China.

Abstract: With the rapid development of new energy industry, many universities have launched comprehensive experiments about preparation, characterization, battery assembly and performance testing of lithium-ion battery materials, and have achieved good teaching results. However, due to the limitations of equipment cost and experimental time, it is impossible to meet all experimental needs. We use virtual simulation technology to make students familiar with the basic operation skills of electrochemical experiments and the use of related instruments. Through the virtual experiment about the complete process of lithium-ion batteries including preparation of positive electrode materials, assembly of and performance testing during, we established a new teaching model of online and offline integration and improved the experiment efficiency and success rate in actual operation. At the same time, this model broaden students' vision and cultivate students' practical ability and innovative awareness.

Key Words: Lithium ion battery; Cathode material; Lithium iron phosphate; Virtual simulation experiment

1 前言

2018年以来, 为贯彻习近平总书记关于教育的重要论述和全国教育大会精神, 落实新时代全国高校本科教育工作会议精神, 积极响应教育部一流本科课程“双万计划”以及淘汰“水课”、打造“金课”的要求^[1], 各大高校纷纷统筹规划, 培育与建设线下、线上、线上线下混合等多种类型“金课”^[2]。虚拟仿真教学利用教学信息化, 从情景教学、模拟教学、可监控的学习过程、有效评价学生

收稿: 2020-06-16; 录用: 2020-08-03; 网络发表: 2020-08-10

*通讯作者, Email: haibozhang@whu.edu.cn

基金资助: 武汉大学教学改革项目(2017JG0790)

学习效果等方面,改进传统的课堂教学模式,有利于“金课”的建设。从“虚拟仿真实验教学中心”到“国家虚拟仿真实验教学项目”再到“虚拟仿真金课”,实现了“面—线—点”的跨越,不断推进“互联网+教育”的发展^[3]。目前我国新能源领域尤其是锂离子电池领域发展迅猛,但是专业人才培养严重短缺。许多高校开设了锂离子电池材料的制备、表征、电池组装和性能测试等综合实验,取得了很好的教学效果。但是由于设备成本和教学时间的限制,并不能满足相关专业学生学习的需求;而有些地方高校的相关实验仅仅流于形式,电池组装和仪器操作等往往是简单的演示实验,导致许多毕业生进入相关新能源企业时对锂离子电池实验的基本操作了解甚少,这种现象严重制约了创新意识及高素质人才的培养。因此,在实践教学中,虚实结合的锂离子电池正极材料制备及电池性能的实验项目建设就显得尤为重要。

我们依托专业软件和虚拟仿真技术,将实际实验中的危险性操作过程、无水无氧真空实验环境、精密贵重仪器设备的操作过程仿真呈现,结合线下实操,进而进行深入的研究性、探索性实验,符合教育部“能实不虚,虚实结合”的虚拟仿真项目建设理念^[4]。通过基于虚拟仿真实验的锂离子电池正极材料制备及性能探究实验,既提高了学生做实验的积极性和主动性,提高线下操作效率和成功率,同时巩固了相关知识的掌握和科研动态的了解,激发学生的创造性思维,提高学生的科学素养。本实验已在我校化学和应用化学专业本科生中应用了2年,取得了良好的教学效果。

本实验实验目的包括:

- (1) 掌握制备正极材料的原理和方法;
- (2) 熟悉高温固相合成方法和锂离子电池组装工艺;
- (3) 学习电池性能测试的基本方法和各种相关仪器的使用方法。

2 实验原理

图1是磷酸铁锂锂离子电池的工作原理示意图,当对电池进行充电时,锂从氧化物正极晶格间脱出,生成的锂离子经过电解液迁移并嵌入到碳材料负极中,嵌入的锂离子越多,充电容量越高。同时电子补偿电荷从外电路供给到碳负极,保证负极的电荷平衡。当对电池进行放电时(即我们使用电池的过程)则相反,嵌在负极碳层中的锂离子脱出回到氧化物正极中,回正极的锂离子越多,放电容量越高。我们通常所说的电池容量指的就是放电容量。在锂离子电池的充放电过程中,锂离子处于从正极→负极→正极的运动状态,一般只引起层间距的变化,而不会引起晶格结构的破坏,正负极材料的化学结构基本不发生变化。从充放电反应的可逆性来讲,锂离子电池的反应是一个理想的反应^[5]。充放电反应方程式为:

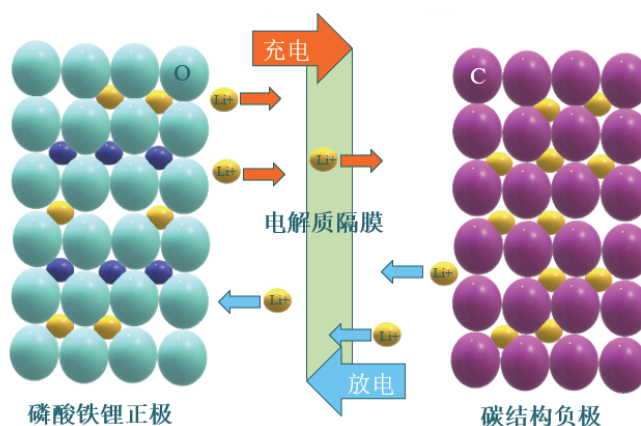
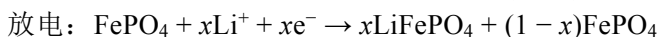
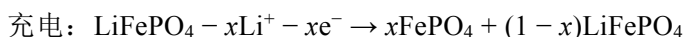


图1 磷酸铁锂锂离子电池的工作原理

锂离子电池正极材料一般选用钴酸锂、锰酸锂(Li_xMnO_2)、镍钴锰酸锂或镍钴铝酸锂三元材料和磷酸铁锂(LiFePO_4)等,其中三元材料电池能量密度较高,磷酸铁锂则具有原材料低廉、循环性和安全性好等优点,本实验中采用高温固相合成的磷酸铁锂作为正极材料。商业化锂离子电池用能嵌入锂离子的碳材料作为电池负极,本实验中采用购置的金属锂片作为负极材料。与本实验相关的其他理论知识如高温固相合成法、X射线粉末衍射、差热-热重分析、扫描电镜、电化学工作站(循环伏安谱和交流阻抗谱)、恒流充放电测试等^[6]在物理化学和仪器分析课程中已有阐述,本实验进行了回顾并做了相关的扩展和延伸。通过本实验的学习,可以巩固学生已有的物理化学和仪器分析相关的理论知识,也可以进一步加深学生对电化学特别是锂离子电池化学相关理论的理解和掌握。

由于锂离子电池材料的特殊性,实验过程中必须保证实验材料无水无氧,电池组装必须在真空手套箱中进行,导致实验成本大幅度上升,实验难度增加,失败率比较高。另一方面,电池性能测试耗时长、而目前本科教学普遍存在实验课时不足的情况。因此不论是从实验成本,还是从时间成本上考虑,很难实现全体学生成功完成整个实验流程,虚拟仿真技术的引入正好填补这方面的缺憾。

在实验数学模型设计过程中,参考了160组真实实验数据,通过四参数多项式耦合拟合,构造了电池比容量与物质的量、灼烧温度、灼烧时间和掺碳量的连续变化函数,数值拟合过程分别使用一次和二次方程进行,数据的拟合积累误差不超过1%。通过建立以上数学模型,每个学生的实验结果均不相同,同时可以反映真实实验的数据变化规律,最大程度地重现真实实验的数据测量过程和结果。在相关仪器设备和测试操作过程的虚拟仿真上,采用unity3D三维虚拟现实,平台使用java开发,包括实验中所需要的各类实验场景,可实现多场景室内外自由漫游。

实际操作流程与虚拟仿真实验过程基本一致,均包含正负极材料制备、材料表征、电池组装和电化学性能测试等步骤,因此该实验具有广泛的代表性。学生通过该实验的学习,可以掌握电化学的基本研究规律,继而推广至其他类型的电化学实验中,可以达到“授人以渔”的教学目的。

3 实验内容

本实验由虚拟仿真实验和实际操作两部分组成,均为四个步骤,从正极材料的制备和表征到锂离子电池的组装,最后到电池性能的测试,涵盖了锂离子电池几乎全部的内容,构成一个虚拟与现实相互融合的有机整体。

第一部分采用高温固相合成的方法,制备正极材料磷酸铁锂(LiFePO_4/C),考查原料铁锂比、反应温度、反应时间和掺碳比等因素对其电化学性能的影响,从而筛选出最优的制备条件;第二部分在最优化条件下制备磷酸铁锂,采用X射线粉末衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)等手段进行表征;第三部分将上述磷酸铁锂作为正极材料,制作相应的负极材料和电解液,在真空手套箱中组装扣式锂离子电池;第四部分采用恒流充放电、循环伏安和交流阻抗谱三种标准方法来测试锂离子扣式电池的性能。

3.1 实验设备和材料

3.1.1 实验设备

实际操作:各种玻璃器皿、压膜机、铝箔、玛瑙研钵、电子天平(瑞士梅特勒托利多公司,ME204)、管式炉(合肥科晶材料技术有限公司,OTF-1200X-80SL)、球磨机(长沙天创粉末技术有限公司,QM-5)、真空烘干箱(巩义市予华仪器有限责任公司,DZF-6210)、辊压机(深圳市天成和科技有限公司,TCH-053)、手套箱(苏州米开罗那公司,UPURE系列)、电池封口机(深圳市科晶智达科技有限公司,MSK-110)、电池测试系统(武汉市蓝电电子股份有限公司,CT2001A)、电化学工作站(武汉科斯特仪器股份有限公司,CS2350H)、综合热分析仪(法国塞塔拉姆仪器公司,SETSYS-1750)、扫描电镜(美国蔡司公司,Zeiss Sigma)、X射线粉末衍射仪(德国布鲁克光谱仪器公司,D8 advance)等以及相应的操作软件。

虚拟仿真:服务器,路由器,计算机。锂离子电池正极材料制备及性能探究虚拟仿真实验软件和操作手册。

3.1.2 实验材料

实际操作：磷酸二氢锂(LiH_2PO_4 ，分析纯，国药集团化学试剂有限公司)、氧化铁(Fe_2O_3 ，分析纯，国药集团化学试剂有限公司)和活性炭(化学纯，国药集团化学试剂有限公司)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP，分析纯，国药集团化学试剂有限公司)、负极锂片(分析纯，阿拉丁试剂有限公司)、乙炔黑(分析纯，阿拉丁试剂有限公司)、聚偏氟乙烯(分析纯，阿拉丁试剂有限公司)等锂离子电池组成所需的相关材料。

3.2 实验步骤

3.2.1 磷酸铁锂制备

本实验采用碳热还原法制备 LiFePO_4/C 材料。以磷酸二氢锂(LiH_2PO_4)、氧化铁(Fe_2O_3)和一定量的碳源为原料，在惰性热处理炉中进行反应。首先，按一定物质的量来称取 LiH_2PO_4 和 Fe_2O_3 ，并加入一定质量的碳源，在球磨机中研磨 24 h。将得到的前驱体放入刚玉坩埚后，再将坩埚置于通有氩气保护的管式炉中烧结，控制不同的温度和时间，待温度降至低于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 后取出。如图 2 所示，虚拟仿真实验真实重现了通过热重和差热分析确定大概反应温度范围，进而利用正交试验确定最佳反应条件的过程。



图 2 虚拟仿真实验中热重分析的操作画面

3.2.2 材料物理表征

XRD 分析：使用 X 射线衍射仪分析所制备材料的晶体结构，扫描范围 $10^\circ\text{--}80^\circ$ ，扫描速率 $4(^\circ)\cdot\text{min}^{-1}$ ；SEM 分析：选用扫描电子显微镜观察材料的形貌和颗粒尺寸。如图 3 所示，虚拟实验真实重现了测试样品制备、测试操作和软件设置等仪器测试操作过程，可以让学生反复体验，提高操作能力，减少实操失误，避免仪器损坏。

3.2.3 扣式电池组装

按质量比 8 : 1 : 1 的比例称取 LiFePO_4/C 、乙炔黑和聚偏氟乙烯粘结剂，加入适量 *N*-甲基吡咯烷酮溶剂在玛瑙研钵中研磨 1 h 得到粘稠浆料。将浆料涂于铝箔上，干燥后裁剪成直径为 8 mm 的圆片，并在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 24 h 得到正极片。在充满氩气的手套箱中，组装 2032 型扣式电池。锂片、聚乙烯微孔膜 Celgard 2400 和 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$ (体积比为 1 : 1 : 1) 分别作为负极、隔膜和电解液^[7]。如图 4 所示，虚拟实验真实呈现了正极片制作过程、真空手套箱操作流程和扣式电池组装，体现互动性，为后续成功熟练的实际操作打下坚实基础。

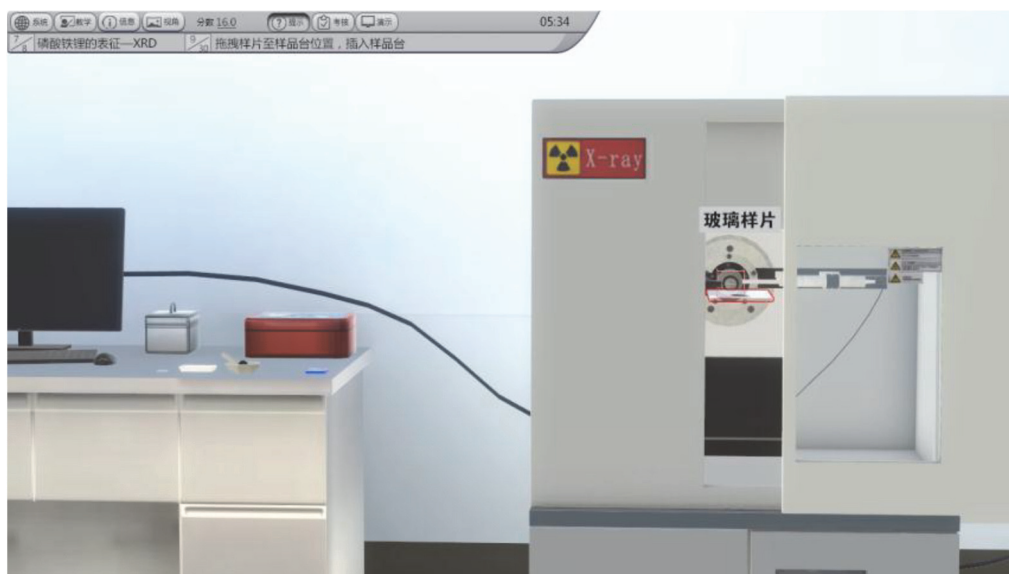


图3 虚拟仿真实验中 XRD 测试的操作画面

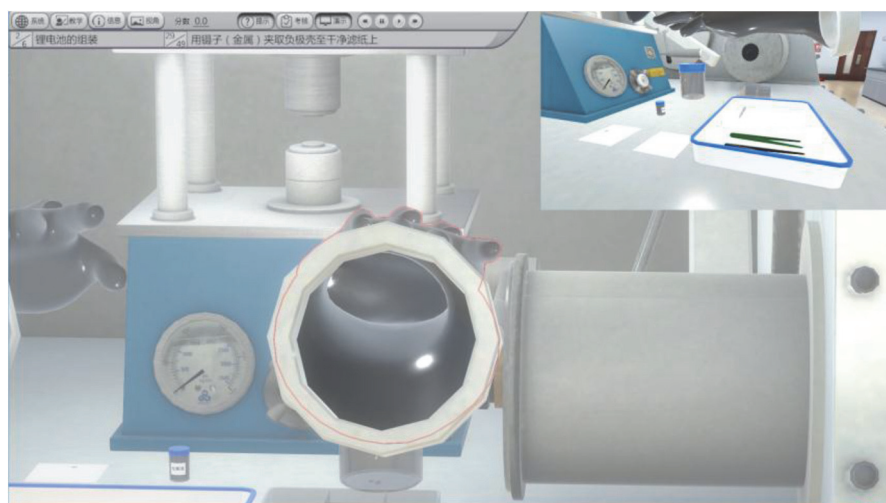


图4 虚拟仿真实验中手套箱中组装电池的操作画面

3.2.4 扣式电池性能测试

组装好的扣式电池在室温下静置 6 h, 以使电解液充分浸润电极材料, 然后放置在蓝电电池测试仪上进行恒电流充放电循环测试, 充放电截止电压为 2.0–4.2 V, 分别测试电池倍率性能和循环性能。用科思特电化学工作站进行循环伏安(CV)测试, 电压区间为 2.5–4.8 V, 扫描速度为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。电化学阻抗谱(EIS)测试在电池的开路状态下, 工作频率范围为 100 kHz 到 0.1 Hz, 振幅为 5 mV。如图 5 所示, 虚拟实验模拟了电化学工作站和蓝电电池测试仪的测试过程, 让学生熟悉各种软件参数的设置和数据处理, 掌握电池性能的标准测试方法和流程^[8]。

4 教学模式

(1) 虚拟实验引导。首先通过虚拟仿真实验, 要求学生能正确理解锂离子电池的基本原理, 掌握锂离子电池的制备过程, 熟悉电化学性能测试的基本操作步骤。引导学生通过自主预习掌握实验基本原理、实验安全注意事项, 学习回顾相关的专业知识。查阅相关文献, 了解当前课题的研究现状。

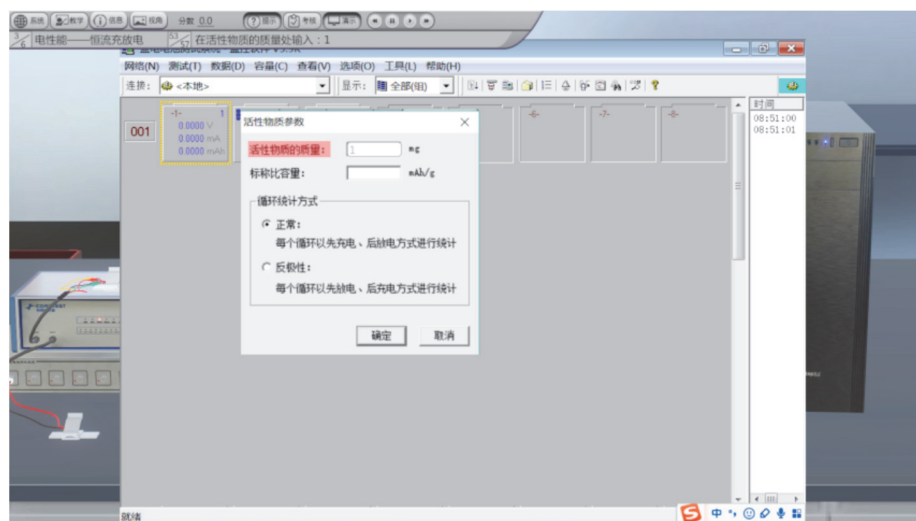


图 5 虚拟仿真实验中蓝电电池测试仪的操作画面

(2) 实操实验方案的设计与实施。实操为一个 24 学时的综合实验，侧重学生的自主创新实践，实验方案结合虚拟仿真实验和相关文献自行拟定，充分给予学生在教学活动的主体地位，教师负责引导和辅助作用。实验操作可在课内安排的时间进行，表征测试部分穿插入仪器分析实验中完成。

(3) 数据处理与论文撰写。将测得的 CV 曲线、电池充放电曲线和容量与虚拟实验中的数据进行对比，确定是否一致。并探究偏差的原因。采用撰写论文而不是传统的实验报告的方式，强调思考与讨论，注重对实验结果进行理论分析和讨论，锻炼学生的科研写作能力，为科研论文的撰写打下坚实的基础。

(4) 论文讲评与实验考核。以实验操作仿真模块中的考核模式为基础，结合考试系统的自动评分机制和题库，随机形成包括理论和实践操作的考卷，检查学生实验与实践教学的效果。通过论文答辩讲评环节纠正学生在论文写作过程中出现的错误，保证综合实验的结果反馈，实现科学实验的全过程训练，培养学生全面发展的综合能力。

5 思考题

(1) 锂离子电池潜在的正极材料有哪些？磷酸铁锂、钴酸锂和三元材料各自的优缺点是什么？查阅资料总结目前知名新能源汽车(特斯拉、比亚迪等)采用的正极材料有哪些？

(2) 除了高温固相合成法，磷酸铁锂正极材料的制备方法还有哪些？制备方法与产品性能之间有何关系？

(3) 磷酸铁锂正极材料的评价指标有哪些？影响其电化学性能的因素有哪些？

(4) 为什么锂离子电池封装过程要在手套箱中进行？

(5) 从工业化应用出发，简述目前锂离子电池的发展瓶颈和前景。

6 总结和展望

本文所述的虚拟仿真实验的有效链接网址为 <http://218.197.155.179/>，网站有锂离子电池的相关学习资料、操作视频和软件使用手册等资料供学生参考。该实验使用 360 浏览器(极速模式)可以获得最佳实验效果。同时实验空间网站(<http://www.ilab-x.com/>) 2019 年度国家虚拟仿真申报项目也可以检索使用。本实验已通过国家信息安全二级保护，并申请了软件著作权(锂离子电池正极材料制备及性能探究虚拟仿真软件 V1.0, 2019SR0882803)。实验于 2018 年 8 月试运行，2019 年 8 月正式

上线,已在我校化学和应用化学专业的物理化学实验和综合化学实验中开设该虚拟仿真实验,并对外开放,已完成服务 5000 人次,成绩优秀率为 32%。调查结果显示 95%以上的学生对课程中引入虚拟仿真实验教学持肯定态度,普遍反映加深了对电化学实验原理、电池性能测试原理和测试过程、仪器操作的理解和掌握。

本实验秉持教育部“能实不虚,虚实结合”的虚拟仿真项目建设理念,模拟了逼真的电化学实验室环境。探索式的虚实结合的锂离子电池正极材料制备和电池性能教学实践使学生深刻体会到虚拟实验的指导作用和引领作用。通过线上线下、翻转课堂、虚实融合等多样化的创新实验模式,满足人人参与、处处能学的需求,为学生创造自主实验和个性化学习的实验环境,尤其适合特殊时期的云教学需要,达到“停课不停学”的目的,为建设具有高阶性、创新性、挑战度的虚拟仿真“金课”奠定了坚实的基础。

参 考 文 献

- [1] 吴岩. 中国大学教学, **2018**, 340 (12), 6.
- [2] 谢幼如, 黄瑜玲, 黎佳, 赖慧语 邱艺. 中国电化教育, **2019**, No. 11, 9.
- [3] 马莹, 张恒, 宋其圣, 胡清萍. 大学化学, **2020**, 35 (5), 223.
- [4] 中华人民共和国教育部. 教育部高等教育司关于开展 2019 年国家虚拟仿真实验教学项目认定工作的通知. [2019-07-01].
http://www.moe.gov.cn/s78/A08/A08_gggs/A08_sjhj/201907/t20190702_388692.html
- [5] 杨绍斌, 梁正. 锂离子电池制造工艺原理与应用. 北京: 化学工业出版社, 2019: 9.
- [6] 季红梅, 杨刚. 大学化学, **2012**, 27 (4), 63.
- [7] 赖纳·科特豪尔(德). 锂离子电池手册. 北京: 机械工业出版社, 2018: 5
- [8] 李会峰, 张瑜, 朱天礁, 孙根班. 化学教育(中英文), **2018**, 39 (12), 29.