锂电池制片工艺对电池一致性的影响

罗雨，王耀玲，李丽华，陈立宝，王太宏

（湖南大学物理与微电子科学学院，湖南长沙410082）

摘要：锂离子电池单体一致性对电池组的容量、循环寿命、安全性能等都有极大影响。研究了锂离子电池生产制造工艺对电池一致性的影响，重点研究了采用环保型水性粘结剂的锂离子电池极片制备工艺过程，包括混料搅拌、涂布和辊压。并通过实验分析了现有工艺水平下一致性控制情况及制片过程中的微小差别造成的电池性能差异。

随着锂离子电池技术发展，锂离子电池应用范围涉及面也越来越广，除便携式电子产品，还广泛应用到电动交通工具，大型动力电源以及储能领域。除小型便携电子产品，其他应用都要求电池电压高于现有单体电池电压，如纯电动汽车要求电池电压达到100V以上，电动自行车电池电压要求36或48V，高功率输出、高容量需求就需要将制备所得的单体电池进行组合使用。但因原材料、生产工艺、生产批次和制造技术的差别，同一型号规格的单体电池会出现电压、容量及其衰减率、内阻及其充放电过程中随时间变化率、寿命、自放电率等性能参数上的差别。这些差别不但对组合后的电池组SOC状态的判断有所影响，更重要的是影响电池组性能发挥和循环寿命，甚至还有可能会引发安全问题[1-2]。因此，提高组合电池中各单体电池的一致性非常重要，途径主要有：改善电池制造工艺；在电池封装前对电池进行分选[3-4]；增加电池组一致性监测电路[5]。本文从锂离子电池生产工艺出发，研究水性粘结剂体系的锂离子电池生产制片工艺对电池一致性的影响，并指出一致性的关键质量控制点。

1锂离子电池制造工艺

锂离子电池制造工艺复杂，工序繁多，总体可分为极片制作、电芯制作和电池组装三个工段。极片制作工艺包括混料、涂布、辊压、分切、极耳焊接等工序，这段工序是保证锂电池性能的基础，尤其对一致性有重大影响；锂电池电芯制造工艺主要包括卷绕或叠片、入壳封装、注入电解液、抽真空并终封等；电池组装工艺主要包括化成、分容、组装、测试等。本文主要研究采用铝塑膜包装的锂电池生产工艺，具体电池制造工艺流程如图1。

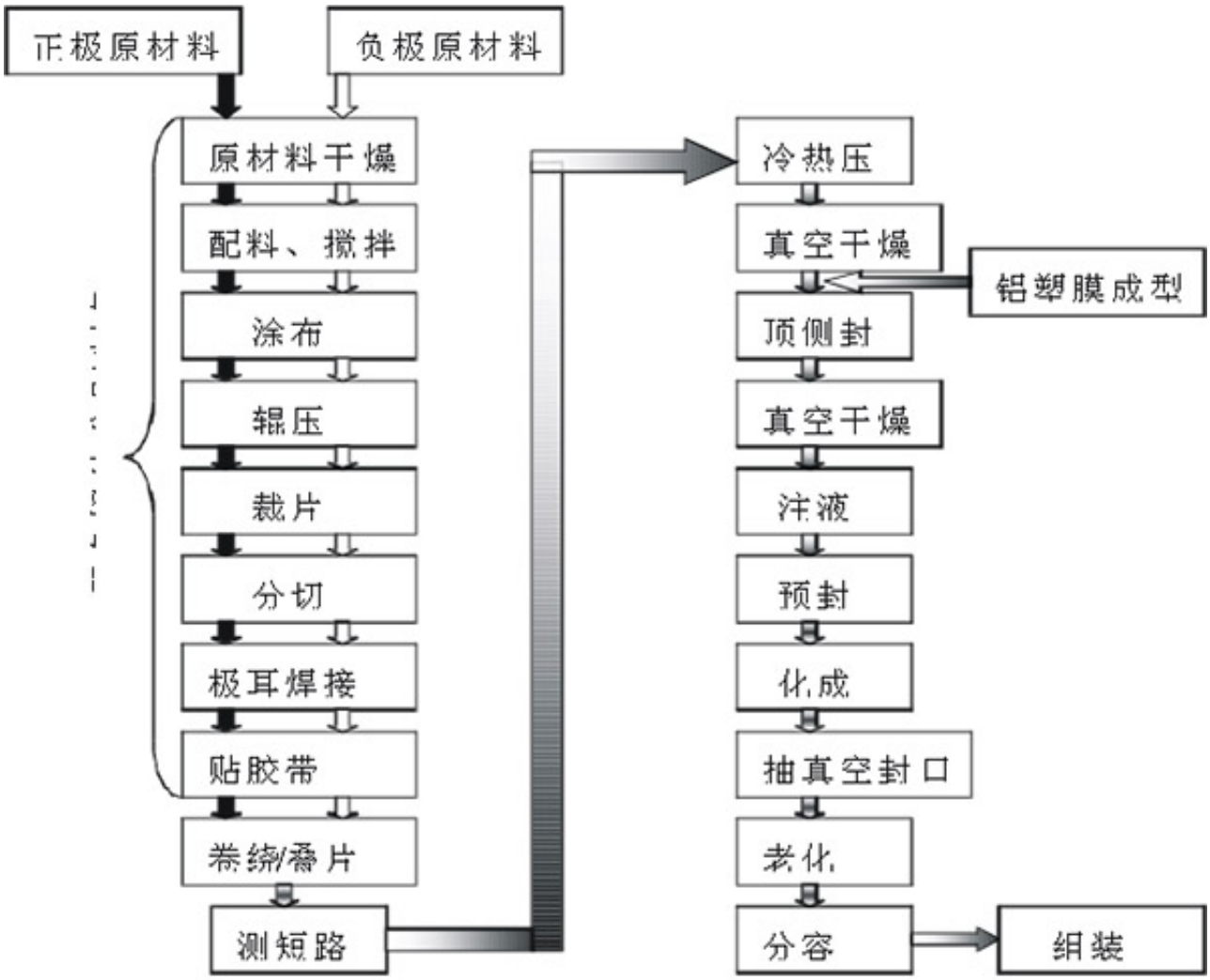


图 1　锂电池制造工艺流程图

2锂电池一致性控制关键工艺

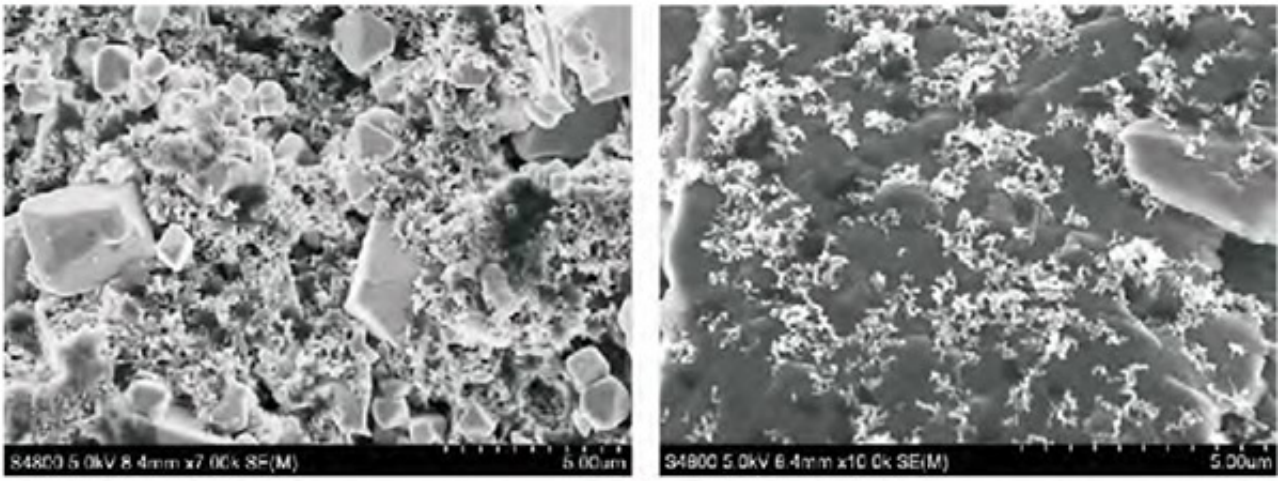
制造工艺的各个步骤都影响着锂电池性能，其中原材料粒径，极片制造，卷绕/叠片，电解液注入量最难控制，最易造成偏差，使电池成品性能存在差异。

2.1混料

混料又包括配料和搅拌，是影响锂电池性能最关键的工艺之一。一般锂电池生产厂家都将混料列为核心机密，因为材料的挑选、处理、合理搭配、物质配比以及搅拌过程对电池性能都是至关重要的。搅拌效果直接影响电池性能，是混料中最关键的一步，甚至国外一些锂电池厂认为搅拌工艺在锂电池的整个生产工艺中对产品的品质影响度大于30%，是整个生产工艺中最重要的环节。

LA系列水性粘结剂是通过无皂乳液技术合成的单一共聚物的水分散液，无乳化剂、增稠剂等添加成分，体系内也不含锂离子以外的杂质阳离子，共聚物主链段为PAN。采用环保型水性粘结剂配料搅拌：根据固体含量、活性物质、导电剂与粘结剂的比例计算出各物质实际用量，然后按照去离子水、粘结剂、导电剂、活性物质的顺序分别加入，在真空条件下经过一定时间混合搅拌分散均匀，且不能有气泡产生。每次搅拌应尽量精确控制，避免过多人为因素影响电池的一致性和稳定性。例如采用锰酸锂为正极活性物质，LA133为粘结剂，superP为导电剂，按93.5：3.5：3(质量比)配料，固体含量定为60%，计算出各物质具体用量，在真空环境中经过8h的高速(搅拌速度为1500r/min)搅拌后得到浆料，并将黏度调整至2500~4000mPa·s，以便于涂布。图2为搅拌均匀后的浆料扫描电镜图，从图2(a)中可看到经过高速搅拌后的各物料已基本分散均匀，导电剂均匀覆盖在锰酸锂表面，图2(b)为负极石墨与导电剂、粘结剂搅拌混合后得到的导电剂均匀分布在石墨表明的扫描电镜图。为了保证锂电池一致性，应该尽量确保搅拌分散均匀，减少沉淀，

并调试至合适的黏度后再进行涂布。



(a)锰酸锂与导电剂、粘结剂　　(b)负极石墨与导电剂、粘结剂

图 2　浆料涂布后所得扫描电镜图

2.2涂布

涂布方法有多种，本文采用辊式涂布，涂布是极片制造的关键工艺之一，影响涂布质量的因素很多，涂布头的制造精度，设备运行速度的平稳性以及运动过程中动态张力的控制，烘干过程风量风压大小及温度曲线控制都将影响涂布质量。

涂布工艺对锂电池性能的影响因素主要包括：(1)涂布过程中如果温度过高容易导致极片龟裂，温度低则极片不能完全干燥，都会造成电池局部极化不一致；(2)如果涂布面密度小，制成电池后电池容量不能达到标称容量，电池循环性能差，如果涂布面密度大，电池过厚，浪费材料，且可能由于正极过量形成锂枝晶，形成安全隐患；(3)涂布尺寸过小或过大可能导致锂电池制作过程中负极不能完全包住正极，电池充放电过程不安全，充电过程锂离子从正极出来，没有被负极包住的地方多余锂离子游离在电解液中，电池正极容量不能充分发挥，更有可能因为锂的析出和枝晶生长刺穿隔膜，发生短路；(4)涂布太厚或太薄影响辊压过程中厚度均匀性；(5)第二面与第一面定位不齐，出现错位，同样可能造成负极不能完全包住正极的情况。保证涂布过程中极片厚度、质量的稳定性和一致性，对锂电池性能一致性有重大影响。

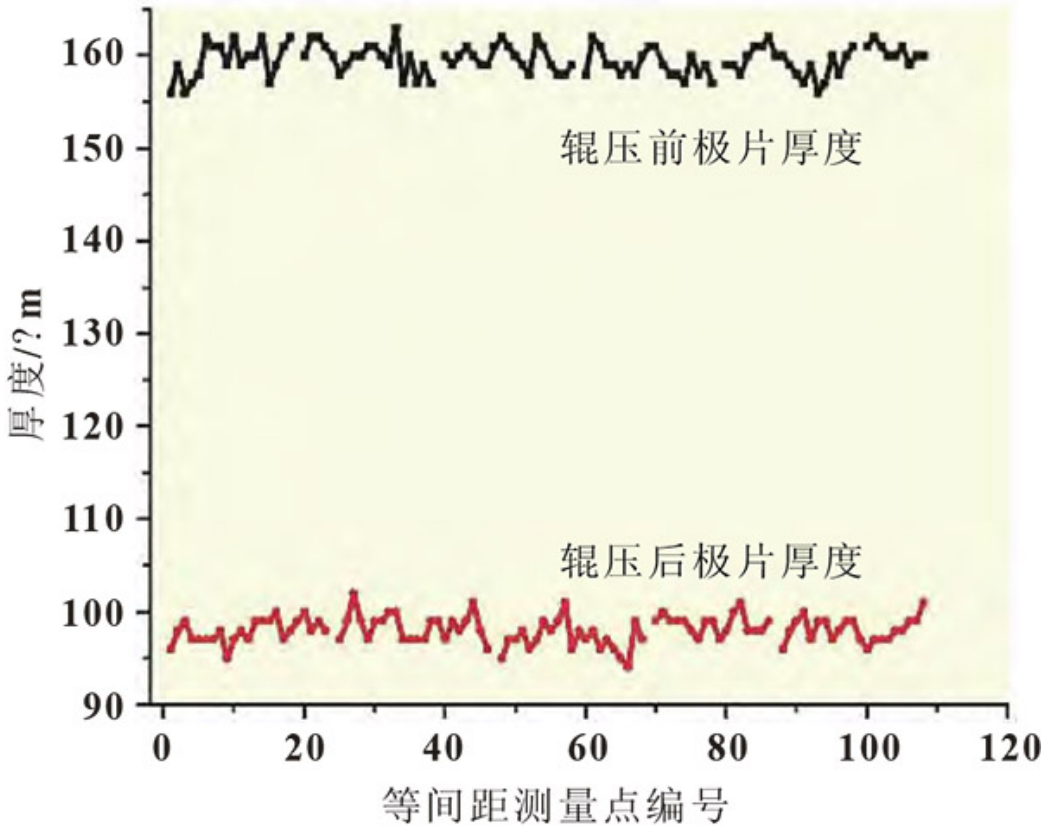
本文采用水系LA133作粘结剂、去离子水作溶剂，涂布干燥过程只需将水分蒸发，比传统的NMP有机溶剂挥发所需温度低很多，最高温度只需控制在80°C左右，环保节能。另外也由于水性粘结剂为单一聚合物，共聚物主链段为PAN，其主链上的-CN基团属于高极性基团，这种高极性使得水性粘结剂有很强的粘结力，但是分子链的转动难度大，极片的柔韧性低。一般涂布干燥箱采用分段加热，温度设定从极片进入到出烘道采用低、高、低的模式，保证极片干燥彻底，同时不会出现龟裂、卷曲等现象。正极涂布速度5m/min；烘箱Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ和Ⅵ节温度分别设定为：60、75、80、85、75和45°C；单片极片长度为1509mm，宽度为212mm；双面密度为400.8g/m^2，抽取涂布后的一片极片，测量极片各部分厚度和单位面积，分析极片厚度和面密度分布情况，确定涂布均匀性，统计结果为：厚度平均值为228μm，波动在±3μm，标准离散差为1.503。

2.3辊压

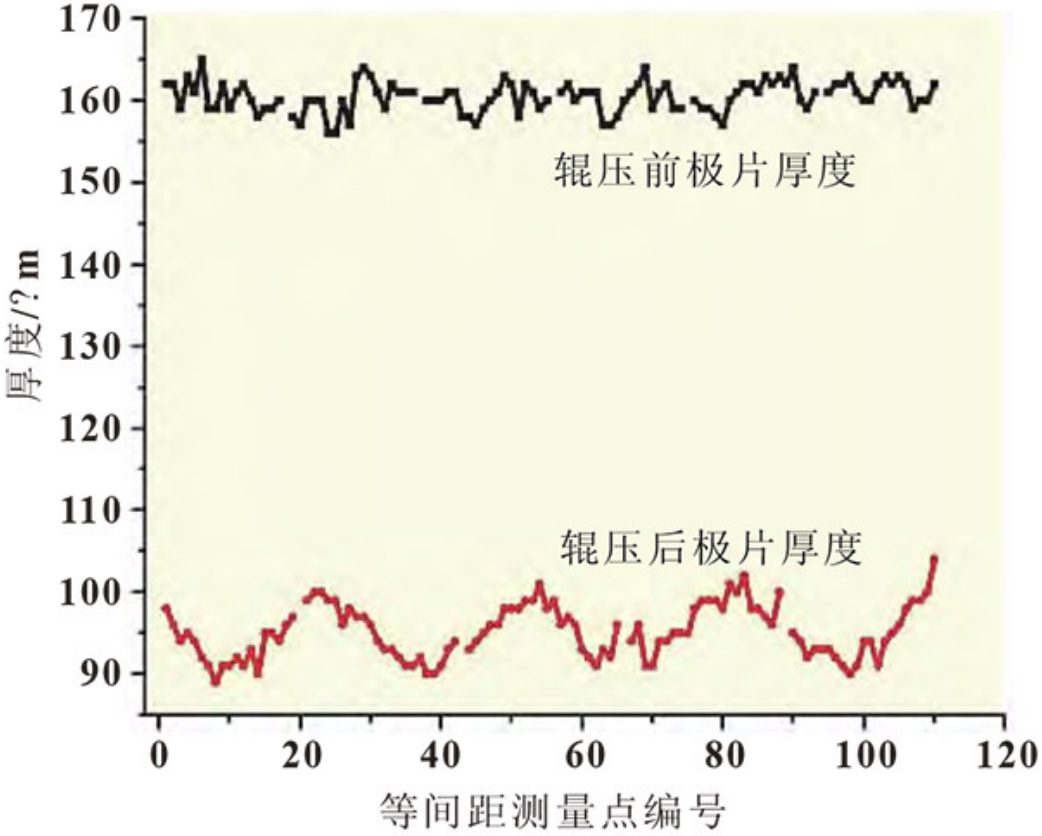
辊压的目的在于使活性物质与箔片结合更加质密、厚度均匀。压实密度大小直接影响电池性能[6]，过大的压实密度，使得粒子间接触太过紧密，电子导电性增强，但离子移动通道减小或堵塞，不利于容量发挥，放电过程中极化增大，电压下降，容量减小；压实密度过小，粒子间距离大，离子通道多，电解液吸液量大，有利于离子移动，但因粒子间接触面积小，不利于电子导电，放电极化增大；一定程度内，随着压实密度增大，原材料粒子之间的距离减小，接触面积加大，导电通道和桥梁增加，宏观表现为电池内阻减小。但在涂布均匀的情况下，压实密度取决于辊压厚度，即控制压实密度主要靠控制辊压厚度来实现。由于一般辊压的是涂布后的整片大极片，极片厚度是否均匀直接影响

电池一致性。对于辊压，出口厚度主要取决于空载辊缝、轧机刚度、轧件入口厚度、轧件变形抗力、轴承油膜厚度、轧辊偏心等因素[7]。一般来说，出口厚度随空载辊缝增加而增大，随轧机刚度增加而减小，随入口厚度增加而增大，随变形抗力增加而增大。

当辊压机出现问题时更要警惕，如辊压机出现轧辊偏心的情况，即由辊身和辊颈不同轴所引起的或者由轧辊本身的椭圆度所产生的实际辊缝随辊的周长周期性波动，在这种情况下，辊压后的出口极片厚度也会出现周期性变化，如图3所示为石墨为负极活性物质的
极片辊压前后极片厚度变化。压实密度设定为1.35g/cm^3，涂布面密度为12.36g/cm^2
，正常情况下厚度偏差为3μm，压实密度涨落小于0.05g/c
m^3，当出现轧辊偏心时，辊压后极片厚度涨落达到±7μm，压实密度涨落达到0.12g/cm^3，严重影响电池一致性。



(a)正常情况



(b)轧辊出现辊轴偏心的情况

图 3　负极极片辊压前后极片厚度

采用锰酸锂为正极活性物质，石墨为负极活性物质，LA133为水性粘结剂，如图1所示的锂离子电池生产工艺制备电池，正极极片采用不同的压实密度，分别为2.3和2.4g/cm3，负极极片采用相同的压实密度，为1.35g/cm3，制备5Ah锂电池若干个，测试其容量、电压、内阻和循环性能，并做比较，得到表1。图4为正极极片不同压实密度下锂电池循环性能曲线。可以从表1看出不同压实密度的锂电池初始容量、内阻和容量循环性能不一致，微小的压实密度差异导致了电池性能不一致，因此辊压一定要保证电池厚度均匀，以保证压实密度一致，制造出性能一致的锂电池。

表 1　正极极片不同压实密度下的锂电池性能

压实密度/(g·cm^{-3})	初始容量/mAh	电压/V	内阻/O	100 次循环后容量保持率/%
2.3	5 421	4.01	22	92.05
2.4	5 307	4.01	20	91.26

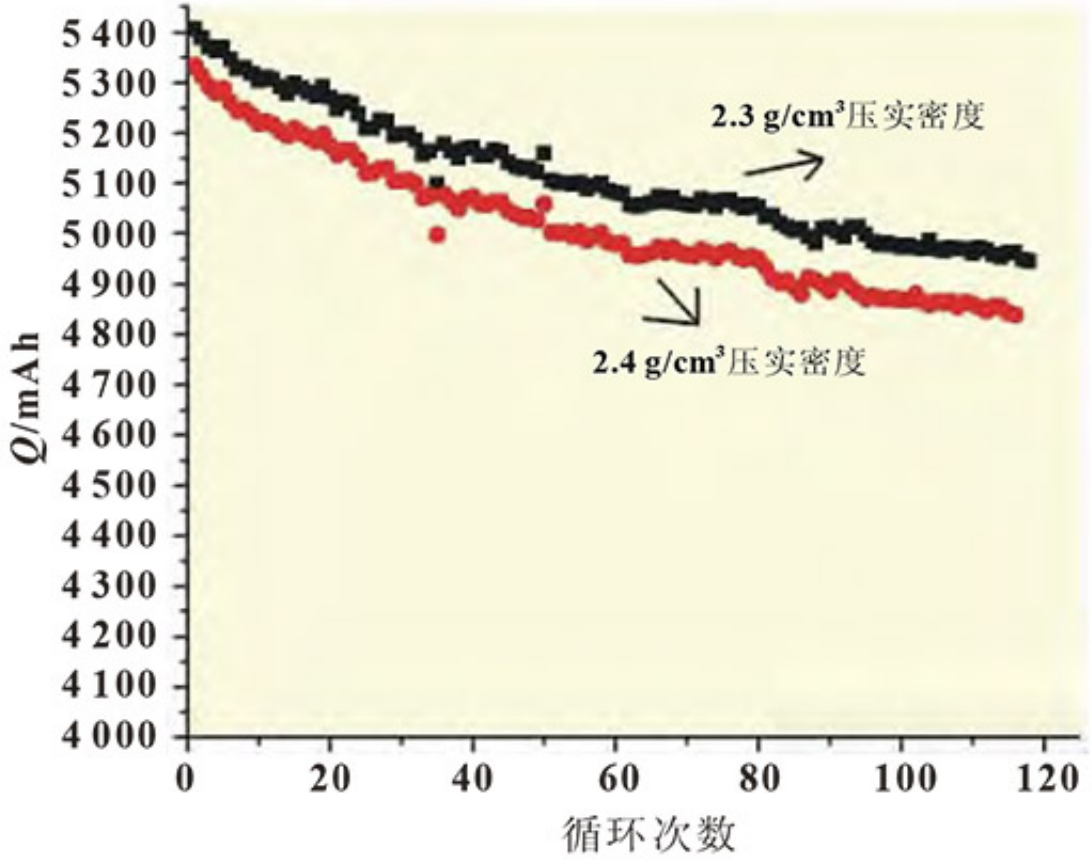


图 4　正极极片不同压实密度下锂电池循环性能图

3总结

锂电池制片工艺对电池一致性有着至关重要的影响，必须尽可能保证搅拌、涂布和辊压的均一性。当然锂电池一致性是相对的，不一致性是绝对的，但可以通过进一步提高工艺参数的精确性来提高单体电池的一致性，提高工艺装备技术水平是目前工作的重点方向，同时要避免人为因素造成的不一致。锂电池一致性的提高是一个系统工程，不仅仅只是生产工艺，还需要电池设计者、管理系统的研究者以及电池组的使用者共同协作，促进我国锂电池行业的发展。

参考文献：

[1]郭炳昆，徐徽，王先友，等.锂离子电池[M].长沙：中南大学出版社，2002：383-384.

[2]何鹏林，乔月.多芯锂离子电池组的一致性与安全性[J].电池，2010(3)：161-163.

[3]赵亚锋，冯广斌，张连武.蓄电池一致性配组研究[J].兵工自动化，2006，25(10)：71-72.

[4]李加升，吴免利，刘玉芳，等.基于充放电曲线的锂电池智能分选系统研究[J].电源技术，2011，35(8)：912-914.

[5]雷晶晶，李秋红，陈立宝，等.动力锂离子电池管理系统的研究进展[J].电源技术，2010，34(11)：1192-1195.

[6]杨洪，何显峰，李峰.压实密度对高倍率锂离子电池性能的影响[J].电源技术，2009，33(11)：959-962.

[7]赵淼.轧机出口带材厚度周期性波动补偿控制研究[D].西安：西安理工大学，2008：7-8.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/107727.html