

N/P比，您真的懂了么？

【上】

电芯设计表是做电芯产品开发材料开发工程师的必备工具之一。设计表格式往往每个公司都不同，甚至一个公司内部都有许多种设计表，但是其核心都是一样的。即使没有前人的口传心授，一些仅仅是拿到设计表的同学仍可以靠自己的思考把公式都琢磨得很透彻。本人理解的设计表是三大方程组成：容量方程，体积方程，N/P比方程。其中容量和体积是由顾客定义，或者是由过程定义。N/P比虽然仅仅是一个除法公式，但是其概念及对于电池性能的影响，并没有被特别的讨论。

本文分三部分，第一部分仅仅对于N/P比进行了简单的介绍，算作背景介绍。第二、三部分是作者对于N/P比对正、负极分别有哪些影响进行的思考和求证。

错误和问题总是难免，欢迎斧正，欢迎讨论。

1、N/P比定义

N/P, Negative/Positive, 负/正。

计算公式：

负极活性物质克容量 × 负极面密度 × 负极活性物含量比 ÷ (正极活性物质克容量 × 正极面密度 × 正极活性物含量比)。

需要明确一下定义，是在同一阶段内，同一条件下，正对面的负极超正极的容量的余量。

解释一下同一阶段，这里有两个阶段，对应不同的克容量，一个是首次充电阶段，一个是放电阶段，分别对应（首次）充电N/P比和放电N/P比。

我们知道材料存在首效，就是首次（库伦）效率，即第一次充放电容量比值。在首充的过程中，材料表面形成SEI膜，材料的缺陷位置被反应掉，材料中的杂质也被反应掉等等，造成首次充电容量 > 首次放电容量 > 老化后放电容量。虽然经过老化以及每周的充放电循环，放电容量仍有衰减，但是大量反应已经在前期完成。两个阶段的克容量存在差异，一个是首充克容量，一个是乘以首效后的克容量，混用的话会造成设计的失效。

解释一下同一条件，同一条件也是与克容量计算相关。这个条件指的是同一测试条件，如温度，倍率，电压范围等。如果正负极克容量测试的条件不同，用到同一个公式内，同样会导致设计失效。

解释一下正对面，我们要用面密度计算，就是正对的含义。但是如果极片形状存在弯曲的变形呢？也就是外圈收缩，内圈舒展的情况，我们要用曲率去修正面密度的数值，这也就是为什么圆柱形状电池在涂布过程中存在阴阳面的情况。

好了，明确了定义，我们再来说一下N/P比设定时应该考虑哪些因素。

2、N/P比设定时考虑因素

设计因素

第一、首效，是要考虑所有存在反应的物质，包括导电剂，粘接剂，集流体，隔膜，电解液。但是我们在材料供应商处得到的克容量数据往往只考察活性物质的半电克容量，这就是为什么实际的全电池克容量与设计克容量存在差异。

第二、装配工艺，圆柱电池与方形电池N/P比设计就存在差异，主要是由正负极片接触的松紧程度造成的。这里我们将粉体与集流体的组合同样认为是装配，粉体与集流体直接的接触情况，粉体之间的接触情况，也是影响克容量，从而影响N/P比的因素之一。

第三、化成工艺，化成工艺不同，对于N/P比同样存在影响。化成工艺也是通过影响首效，进而影响克容量发挥。因此我们在进行N/P比设计的时候，化成工艺也应讨论进去。具体化成工艺会有哪些影响，将在后续的文章中陆续说明。

性能因素

第四、循环，循环寿命是衡量电池性能最重要的指标之一。如果正极衰减快，那么N/P比设计低些，让正极处于浅充放状态，反之如果负极衰减快，那么N/P比高些，让负极处于浅充放状态。本文的（下）对该内容将进行详细的讨论。

第五、安全，安全是比循环更重要的指标。不仅仅是对成品的安全性能存在影响，有些预充中就存在析锂发热的电芯，我们就要检讨一下是否存在设计问题。

3、N/P通常认为会有哪些影响

通常我们认为，N/P比过大，就是负极过量偏大，会造成负极的浅充放，正极的深度充放（反之亦然，当然这只是一个非常笼统的说法）。满电态负极不容易析锂（部分材料，如软硬碳，LTO材料也不会析锂），更加安全，但是正极氧化态升高反而增加了安全隐患。由于负极首效不变，需要反应掉的部分也就越多，同时由于动力学的影响，正极克容量发挥会偏低，但是当N/P不足到一定程度时，正极不能被完全利用，也会影响克容量的发挥。

综上，找到一个合适的N/P比是非常重要的。

首次进行电池设计时候应该怎么定N/P比呢？计算理论值后进行梯度实验，后续通过低温放电、克容量发挥、循环寿命、安全测试等等进行评估。

写了一半，其实是最基础的知识。如果有问题欢迎交流。在本文的（下）中，会有一些存在争议的内容，希望能够获得前辈的指教！

【下】

在上文中，我们对N/P比的基本概念以及设计时需要考虑的因素进行了讨论。感谢前辈指点，我们在设计过程中同样需要考虑工况因素，如当地的温度环境，以及常用的倍率都应在考虑范围内。

在本文中，讨论了N/P比设计失效的情况下，会对正极及负极造成的影响。由于缺乏实验验证手段，这里特别需要前辈们的指点，我也能从中获得进步，这也是我建立公众号的初衷。直接回复公众号，说出您的意见。

1、N/P对于正极的影响

上面说过了N/P比过高会造成正极材料氧化态升高，氧化态升高除了引起安全问题，还有那些隐患呢？这里仅以三元/石墨材料为例。

N/P比过量电池，在满电态进行热箱（130 °C/150 °C）或者高温存储实验，拆解电芯，通常会发现正极粉料与箔材脱离的情况，并且隔膜发黄。

首先明确两个概念：

概念1：这里首先要明确极片不同位置，哪怕颗粒不同位置的反应都是不均匀的，这涉及到一个极片厚度的方向存在电势差的问题。

概念2：Ni^{3+/4+}和Co^{3+/4+}与O存在能带重叠，O会以自由基形态从晶格脱出，有极强的氧化性。

隔膜变黄系氧化所导致，机理已经很明确，已有文献[1]报道了电解液中添加PS等易氧化的保护添加剂，对于隔膜氧化起到缓解作用。

有文献报道[2]负极MCMB材料中，由于负极粉料和集流体的界面电位最负，锂盐沉积首先发生于负极粉料与集流

体接触位置，MCMB材料的横截面SEM图中明显观察到了负极材料与集流体接触界面存在锂盐沉积，但是石墨系材料并未观察到。但是研究正极SEI膜的文献较少，由于正极粉料与集流体接触位置处于较高电位并且具有高氧化性，这里假设会形成一层正极的锂盐沉积物（高温下加快了该反应的进行），阻碍了正极粉料和集流体之间的接触，造成了正极粉料与集流体之间的剥离。具体的表征实验没有进行，这也是本文存在争议的地方。

正极剥离增大了内阻，并且直接导致了高温使用条件下循环的失效。

2、N/P对于负极的影响

文献中同样报道了，脱出的多余的Li会为负极表面锂盐的沉积提供Li源[2]，锂盐不断沉积导致了循环的失效。因此N/P比过低会造成这种风险的提高。

但是我们这里讨论另外一个维度可能会发生的情况，如果N/P比过高会发生什么？

N/P比不足与过量的电池，我们这里假设正极不变，也就是实验中只要改变负极用量多少就可以达到N/P比的变化。由于首效反应掉负极的比例都一样，并且负极总量不同，负极多的和负极少的负极充放电曲线，对应同一个正极充放电曲线产生了相位差。由于正极电位随着嵌锂增多电压逐渐下降（放电过程），在负极脱Li/负极电压上升过程中，负极多和负极少的负极放电曲线末端对应的正极放电曲线的使用位置是不同的，负极少的负极放电末端对应的正极电压更低。为了达到同样全电池电压，负极少的负极电压上升低，也就避免了负极脱Li程度过高。负极脱Li过多，会造成SEI膜的损害并且重整，从而引发循环失效。这种分析方法同样可以应用于充电末端，得到正极过量情况下，正极处于浅充，负极处于深充的结论。

小结：N/P比小的电池，也就是负极过量不足的电池，正极能够在循环中达到浅充深放状态，负极的状况是深充浅放。反之亦然。

3、题外话——隔膜

前文提到了隔膜的氧化，提个问题，为什么三层隔膜是PP/PE/PP，而不是PE/PP/PE。PP和PE相比，多了一个CH₃，也就多了一个供电子基团，因此PP更容易氧化，经前辈指点，在电池内部则这个理论相反！也就是PP耐氧化性更强一些。

我们从产品推出的合理性角度也可以推断，PP在PE外层起到了一定的保护PE的作用。当然耐氧化效果最好的还是陶瓷隔膜，并且陶瓷对正极。题外话不多说，隔膜就讲到这里。（作者：Dr.沙野）

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/114388.html>