

三星SDI电池工艺研究：负极极片两次辊压vs一次辊压，哪个更好？

研究背景

锂离子电池生产制造包含多道工序，每道工序都蕴含着知识和学问，对电池的最终性能影响很大。其中对正负极片进行辊压处理是必不可少的一道工序，辊压的主要目的是将极片控制在设计的范围，增强极片剥离强度，同时减少锂离子的传输距离。由于材料体系不同，正极极片辊压反弹相对较小，而负极极片辊压反弹较大。因此，对于正极极片国内几乎所有动力电池企业都只进行一次辊压，没什么分歧；而对于负极极片，部分企业进行一次辊压，部分企业选择进行两次辊压，差异较大。最近，来自三星SDI和韩国汉阳大学的研究人员一起对石墨负极极片的一次辊压和两次辊压进行了对比研究，结果显示负极极片经两次辊压不仅可以杜绝活性颗粒的破裂和粉化，还能使极片中的空隙分布更为均匀，最终导致电解液的浸润性提高、极片的阻值降低。成果以Improved swelling behavior of Li ion batteries by microstructural engineering of anode为题发表在Journal of Industrial and Engineering Chemistry上。

图文浅析

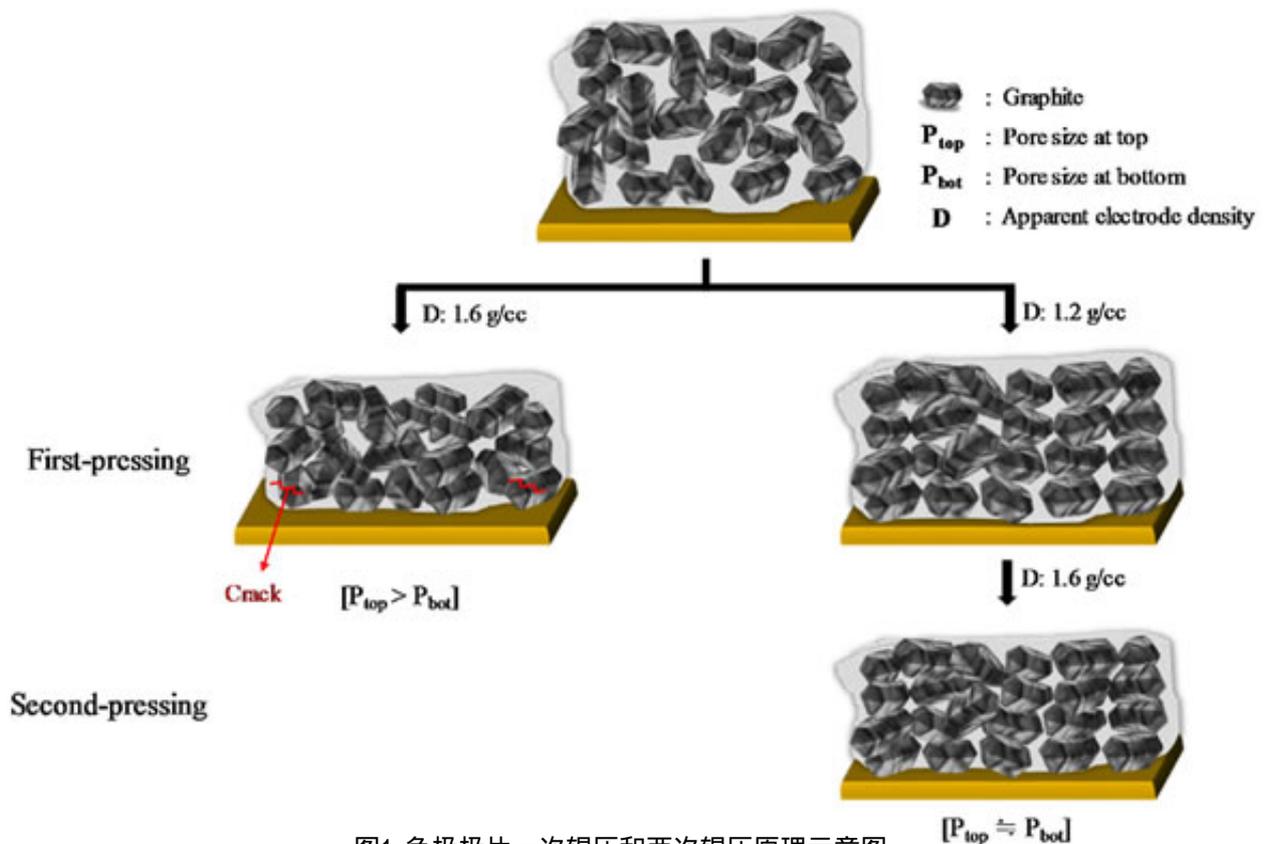


图1. 负极极片一次辊压和两次辊压原理示意图。

负极极片一次辊压和两次辊压的原理如图1所示。所谓一次辊压就是只辊压一次达到所设计的极片厚度和密度；二次辊压则是先将极片辊压至一定的厚度，随后再通过第二次辊压达到设计的厚度和密度。二者的区别在于：一次辊压极易导致活性颗粒破裂和粉化，且极片上方(远离铜箔)的孔径会大于极片下方(靠近铜箔)的孔径；二次辊压不仅可以尽可能降低活性颗粒的破裂，还能使极片中的孔径分布均匀，从而促进电解液的浸润，最终提高电池的性能。

负极

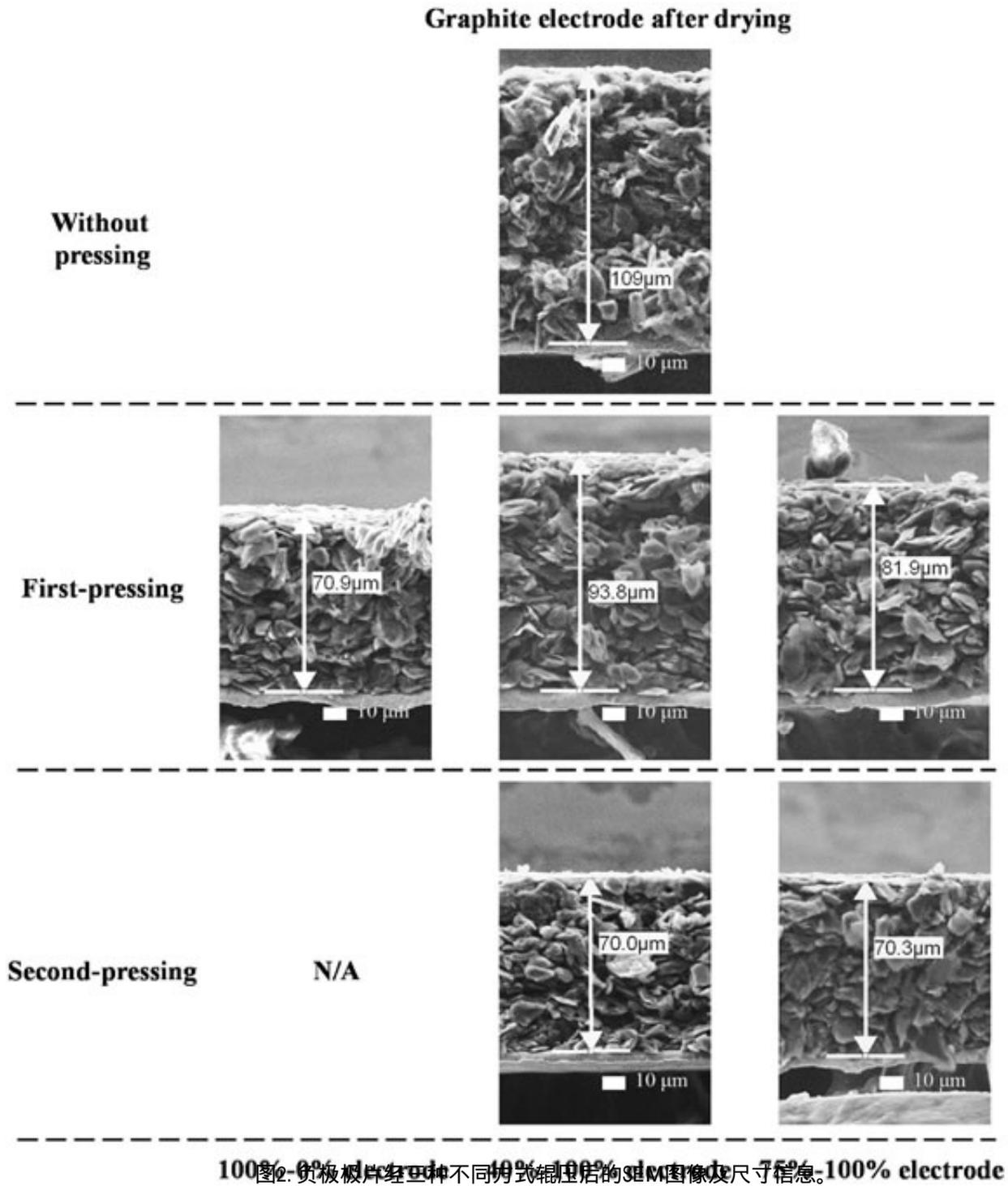


图2. 负极极片经三种不同方式辊压后的SEM图像及尺寸信息。

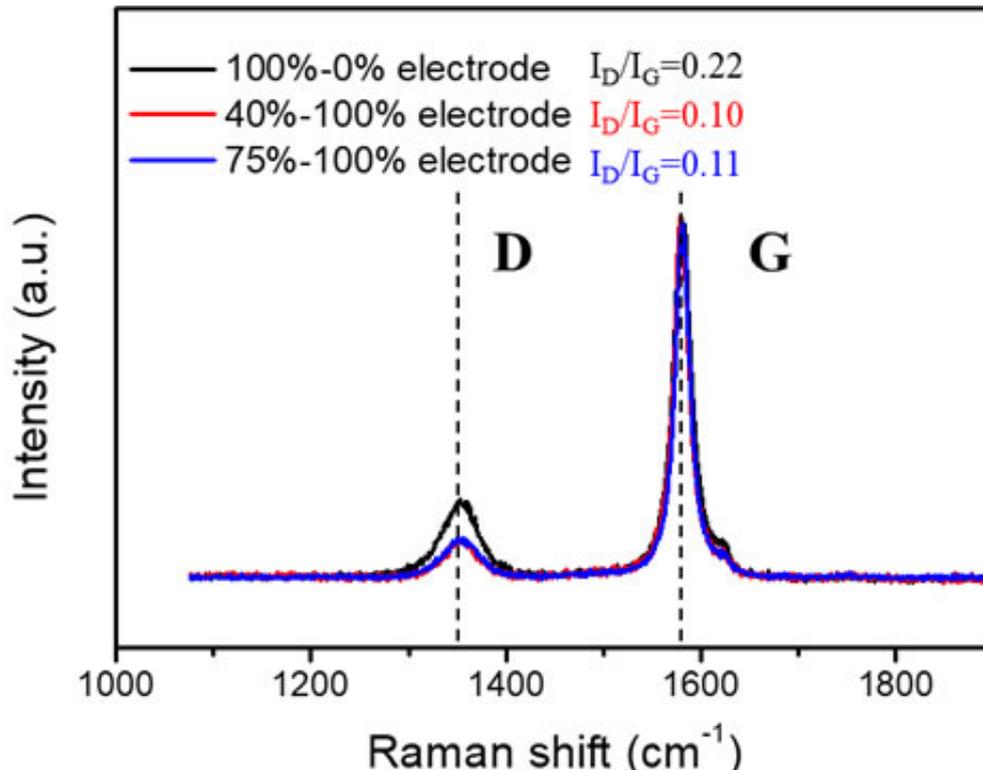


图3. 负极极片经三种不同方式辊压后的拉曼表征结果。

作者首先对比了三种不同方式辊压后负极极片的微观结构信息和尺寸信息。图1中100%-0%指对电极只进行一次辊压，而40%-100%和75%-100%则分别是先将极片进行第一次辊压，辊压深度是原厚度的40%和75%，随后再进行第二次辊压达到设计值。如图1所示，极片活性层初始厚度109 μm ，无论是一次辊压还是两次辊压均能达到设计所要求的70 μm 左右，并且仅从微观形貌上看不出两种辊压方式得到的结构有何区别。随后作者对辊压后极片中石墨活性颗粒进行了拉曼表征，结果如图3所示。拉曼信号中ID/IG代表的是石墨颗粒的缺陷水平，ID/IG越高意味着石墨颗粒的缺陷越多。从图3可以看到一次辊压的极片中石墨的ID/IG值为0.22，而经两次辊压的极片中石墨的ID/IG值仅为一次辊压的一半，这说明两次辊压极片中石墨颗粒的损坏程度相对较小。

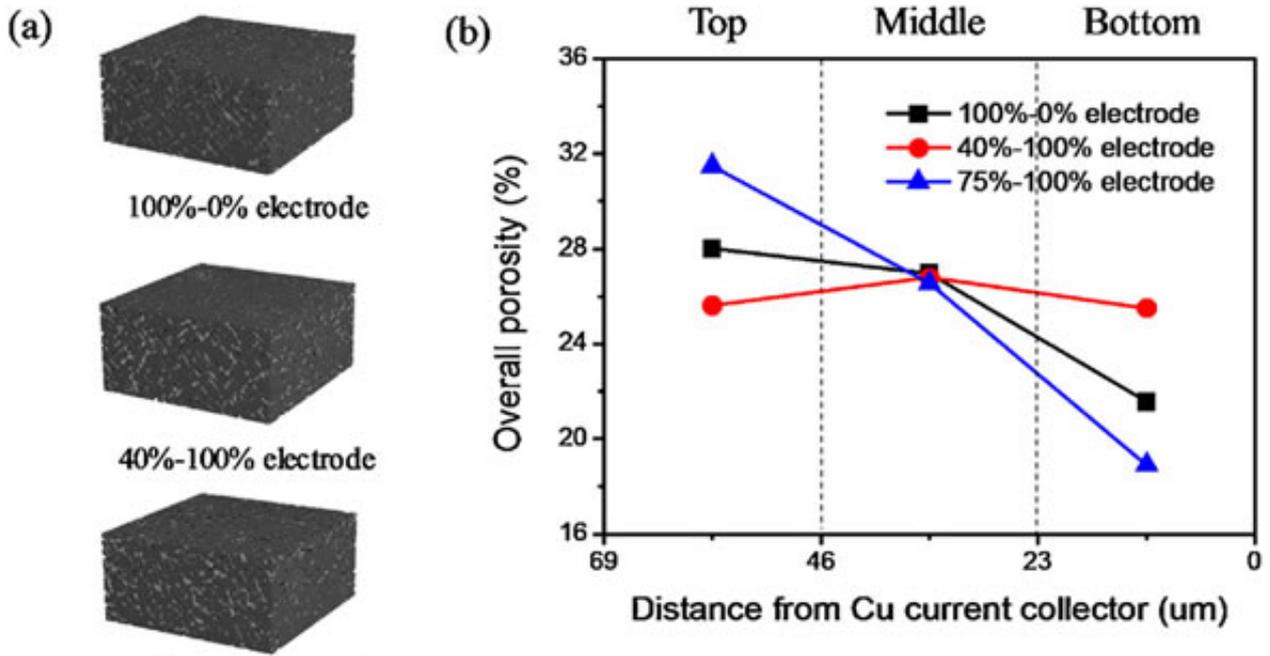


图4. 负极极片经三种不同方式辊压后的(a)3D-XRM重构图像和(b)极片上、中、下部位的孔隙率对比。

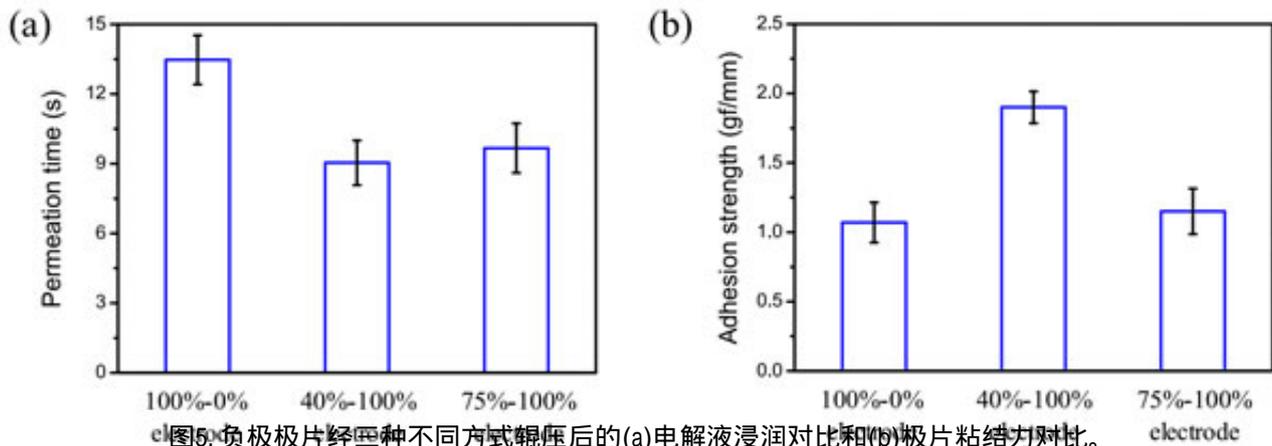


图5. 负极极片经三种不同方式辊压后的(a)电解液浸润对比和(b)极片粘结力对比。

极片中孔径分布和极片的粘结力也是考察辊压工艺好坏的重要指标。如图4所示，辊压后极片的3D-XRM重构图像显示经两次辊压的极片孔径明显大于只经一次辊压的极片孔径，并且经40%-100%两次辊压的极片孔径分布更为均一。并且无论是电解液浸润性还是极片粘结力，经40%-100%两次辊压的极片都有着更优异的性能。

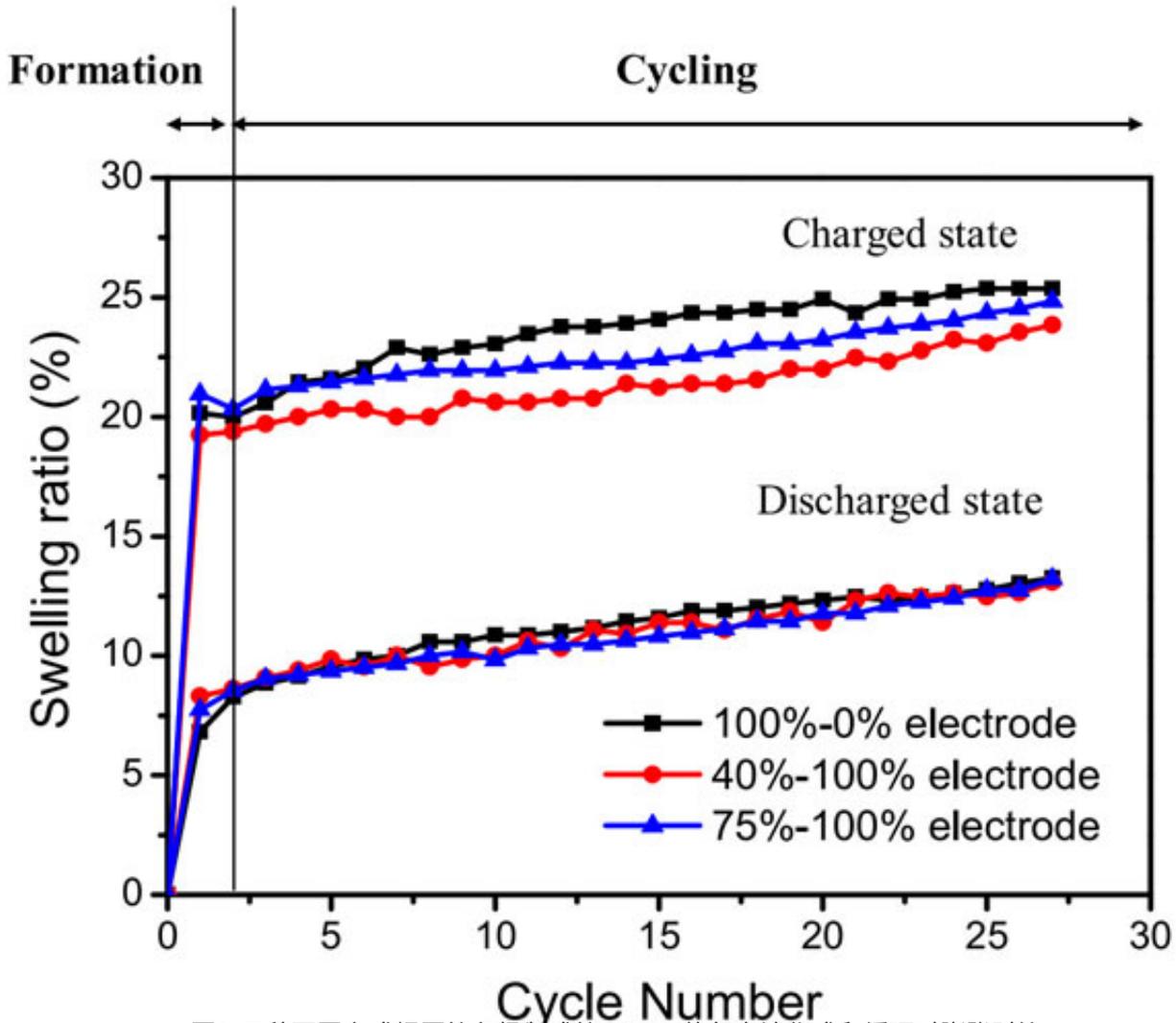


图6. 三种不同方式辊压的负极制成的LiCoO₂软包电池化成和循环时膨胀对比。

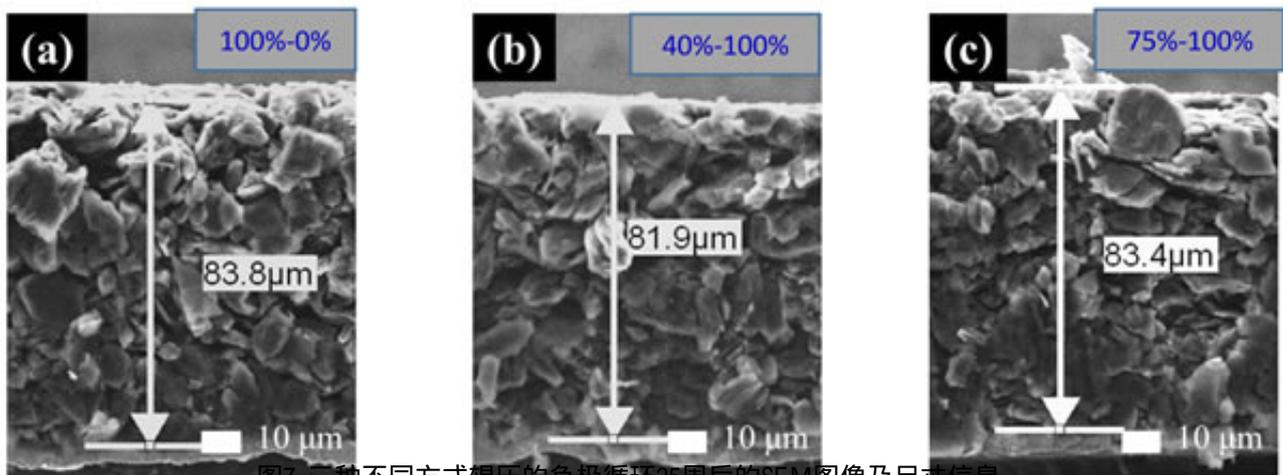


图7. 三种不同方式辊压的负极循环25周后的SEM图像及尺寸信息。

电池的膨胀主要来源于负极，作者将三种不同方式辊压的石墨负极制成了LiCoO₂软包电池，并对膨胀情况进行了对比。如图6所示，经40%-100%两次辊压的负极极片制成的软包电池在化成和循环阶段的膨胀率分别为19.23%和4.47%，膨胀率在三组电池中最低。作者认为均一的孔径分布使得40%-100%两次辊压的负极极片能够很好的被电解液浸润且释放化成和循环过程极片的压力，从而得到最小的膨胀率结果。如图7所示，负极极片活性层初始设计厚度为70 μm，经25周循环后100%-0%一次辊压、40%-100%两次辊压和75%-100%两次辊压极片的活性层厚度分别为83.8

μm 、81.9 μm 和83.4 μm ，40%-100%两次辊压极片的厚度最低，与软包电池的膨胀率结果相一致。此外，作者还对三种极片制成的软包电池的循环性能、倍率性能和电化学阻抗谱进行了分析，结果均显示使用40%-100%两次辊压极片制成的软包电池性能最优，在此不一一赘述。

小结：负极极片两次辊压工艺国内部分企业已经在开始应用。电池工艺的活比较累和枯燥，导致很多人不愿意干，但其中确蕴含着丰富的科学道理，甚至每一道工序单独拿出来写本书都不为过。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/138917.html>