锂离子电池电极制备现状及研究前景

自1991年锂离子电池问世以来，锂离子电池被广泛的应用到手机、笔记本电脑和手持电动工具等中。近年来，锂离子电池作为包括全电动汽车取代燃料汽车最适合的动力源，在应对人为气候变化方面发挥了重要作用，得到了广泛的认可。因此，优化锂离子电池技术的动机大大增强。美国能源部计划在十年内将锂离子电池的成本降至$80/KWh。有效降低电池的制造成本对于它的大规模生产至关重要。改善电极制备主要在于显著提高活性材料在锂离子电池中的体积比，从而提高电池的能量密度和降低成本。

电极制造过程如下：包括活性材料、导电添加剂和粘合剂的电池组分在溶剂中均匀化。这些成分有助于提高电极的容量和能量、导电性和机械完整性。重要的是，成分之间的质量比应确保达到性能的最佳组合。此外，溶剂的选择将决定哪些粘合剂是合适的，以及是否需要额外的添加剂。所得到的悬浮液即电极浆料，涂在金属箔上（即用于正极和负极的铝箔和铜箔上）。在实验室规模上，涂层通常是通过相对原始的设备（如刮墨刀）实现的，而在工业水平上，最先进的是槽模涂层机。然后，在压延或压制的步骤中，将涂层干燥并压缩至所需厚度。剩下的阶段是电极切割、缠绕、包装和组装电池形成和检查。电极的制备主要包括以下步骤：

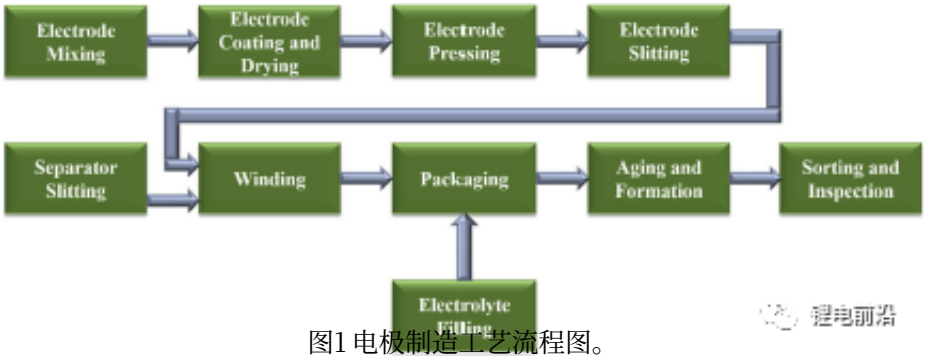

图1 电极制造工艺流程图。

电极制造研究有两个主要目标：

（1）基本了解制造过程中的每个阶段如何影响所得到的电极形态和性能，

（2）研究改善各个步骤的方法或者做出更多改进来满足新的性能需求

其中浆料的特性对于后续的电极生产、电池性能都有显著的影响，因此如何获得性能良好的浆料就对于锂离子电池的生产至关重要。

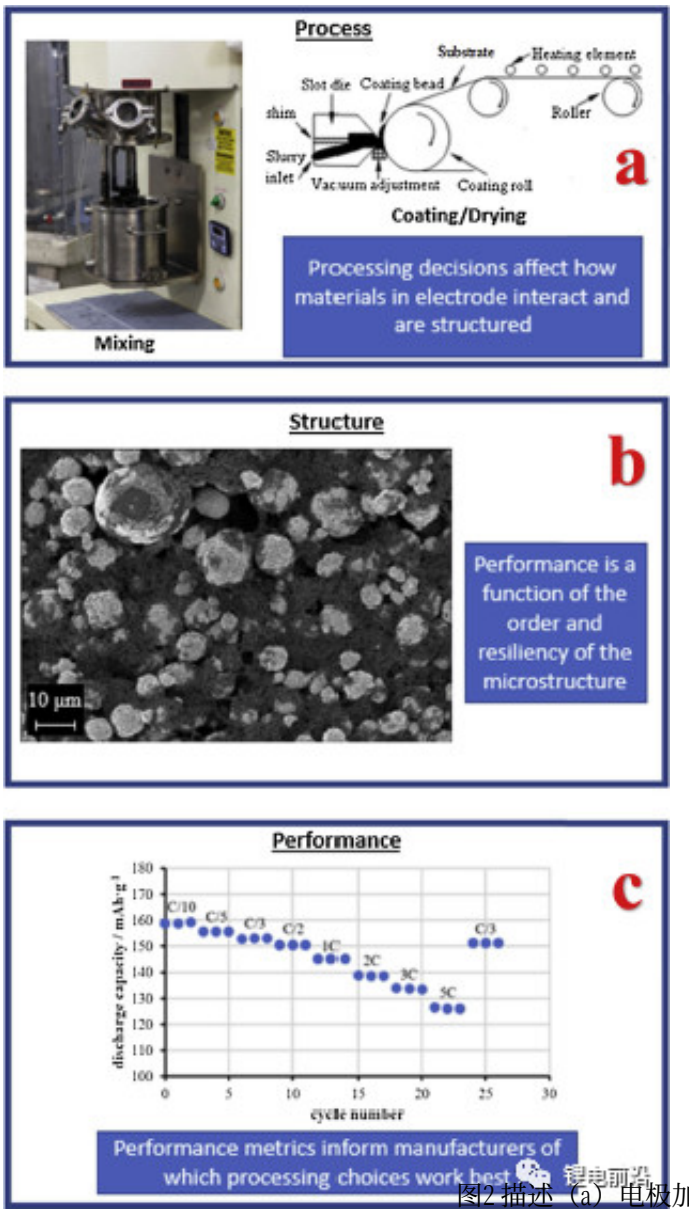

图2 描述（a）电极加工之间关系的方案

理想的浆料性能

理想的锂离子电池浆料的有两个关键特性：1）稳定性；2）可加工性。

1.稳定性

浆料的稳定性主要指的是抗团聚性能和抗沉降性能，浆料团聚主要是活性物质颗粒之间微弱的范德华力作用，另外，由于活性物质颗粒表面带有静电，会相互吸引而引起严重的团聚。在水系浆料中，由于活性物质颗粒的更强的氢键和静电作用力会使得浆料更容易发生团聚，因此水系浆料中通常会添加一些分散剂，在浆料内形成静电屏障，防止浆料发生团聚。同时还有水系浆料与集流体之间浸润性差，正极水系浆料侵蚀铝箔，对于含有富镍活性物质的水悬浮液，这种复杂情况尤其严重等问题。虽然水系浆料存在一系列的应用难题，但是水系浆料不需进行溶剂回收，因此能够降低设备投资和运行成本，因此水系浆料仍然被广泛的应用，特别是目前石墨负极基本上都采用了水系浆料体系，正极水系浆料体系的应用也在持续推进。

抗沉降也是锂离子电池浆料的重要特性，如果不考虑颗粒表面的电荷，活性颗粒主要受到两种作用力，布朗力FB和重力Fg，这两种力可以通过下式进行计算，其中重力是造成浆料沉降的主要原因。

$$F^B = \frac{k_B T_{abs}}{r}$$

锂电前沿

$$F^g = \frac{4}{3}(\rho_p - \rho_m)\pi r^3 g$$

锂电前沿

2.工艺性

狭缝挤压式涂布是在压力的作用下将浆料从狭缝中挤压出来，因此能够实现更高的涂布速度，从而提升生产效率，因此理想的浆料特性应该能够实现高速涂布。

如何提升浆料稳定性

水系浆料通常加入分散剂，以阻碍静电吸附导致的结块。另一个防止沉淀的方法：增加溶液的粘度阻止颗粒的移动，但这会对包覆过程产生负面影响。空间位阻是减少颗粒团聚和防止浆料沉降的有效方式，通常可以通过在活性物质颗粒的表面吸附一层有机物（例如粘结剂分子）方式实现浆料中的粘结剂会导致空间位阻效应，粘结剂在活性材料表面约32nm厚，在炭黑表面9.5nm；而较厚的粘结剂层会增加活性材料表面的电阻，需要从粘结剂的分子量、颗粒和粘结剂的相互作用、粘结剂的悬挂键组成交错的网络三个角度，寻找不会使浆料固含量剧烈增加的材料；网络结构是否对浆料稳定性有帮助的三个条件：浆料密度；活性材料尺寸；沉积的可能性；活性材料团聚后的重力作用会导致颗粒的不均匀分布。

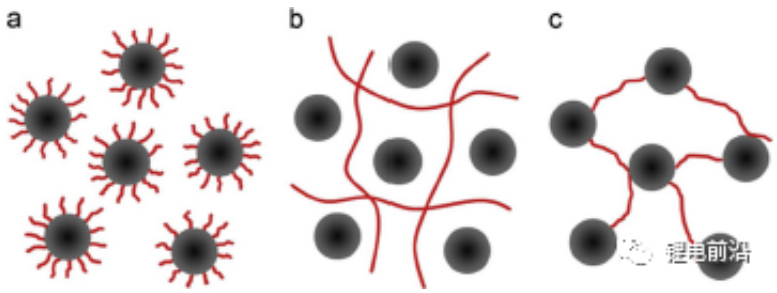

图3 增强浆料稳定性的三种方法：a分散剂、b增稠剂、c 聚合物

目前常见的匀浆工艺主要有三类：1）剪切力混合；2）球磨混合；3）超声混合。其中剪切力混合的方式有很多形式，例如最为常见的行星式搅拌机、涡轮式搅拌器。高能球磨可能会损坏粘结剂的分子结构，因此通常认为高能球磨更加适合活性物质与导电剂的干混。超声混合能够在较低的能量输入下实现良好的混合，因此更加适合碳纳米管等高性能导电剂的分散，但是超声分散在提高功率的同时会产生严重的气泡问题，因此在难以放大尺寸。除了使用的设备外，原料的添加顺序也很重要。活性材料和导电添加剂的干法混合]和溶剂或固体的顺序掺入都被证明可改善活性材料和导电添加剂之间的接触，从而有助于电化学性能（见图4）

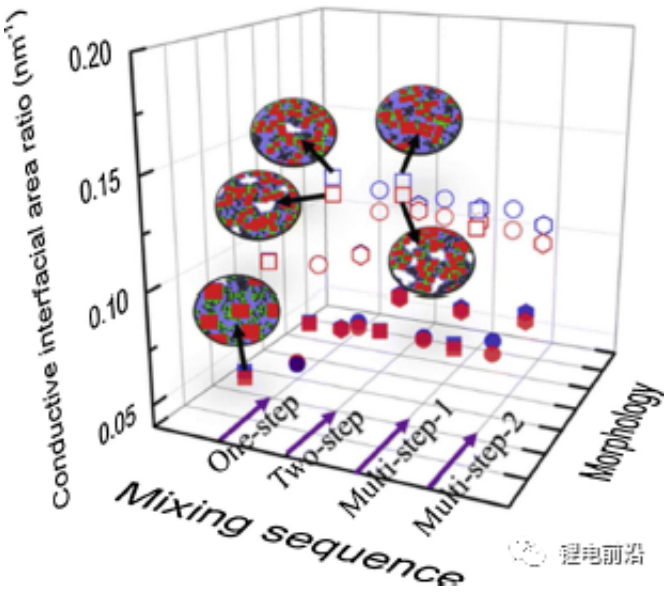

图4 显示混合顺序和活性颗粒形状（立方体、球形和多面体）对导电界面区域影响的3D相位图

如何改善浆料涂布特性

1）粘度

粘度是评价锂离子电池浆料的重要特性，当浆料粘度过高时会造成涂布困难，并影响涂布速度，适当的降低粘度能够利于涂布工序，从而有助于提高涂布速度，同时较低的粘度也能够帮助浆料脱除气泡，但是粘度过低会导致电极的涂布量不均匀的现象加剧。

确定浆料最合适的粘度并不是一件简单的事，由于浆料的粘度于剪切速度之间有着密切的关系，因此不同的涂布速度会造成不同的粘度，Bitsch等人研究显示如果增加浆料在低剪切速度下的粘度，可以使得电极的边缘变得更加锐利，从而有效的减少电极边缘的浪费。

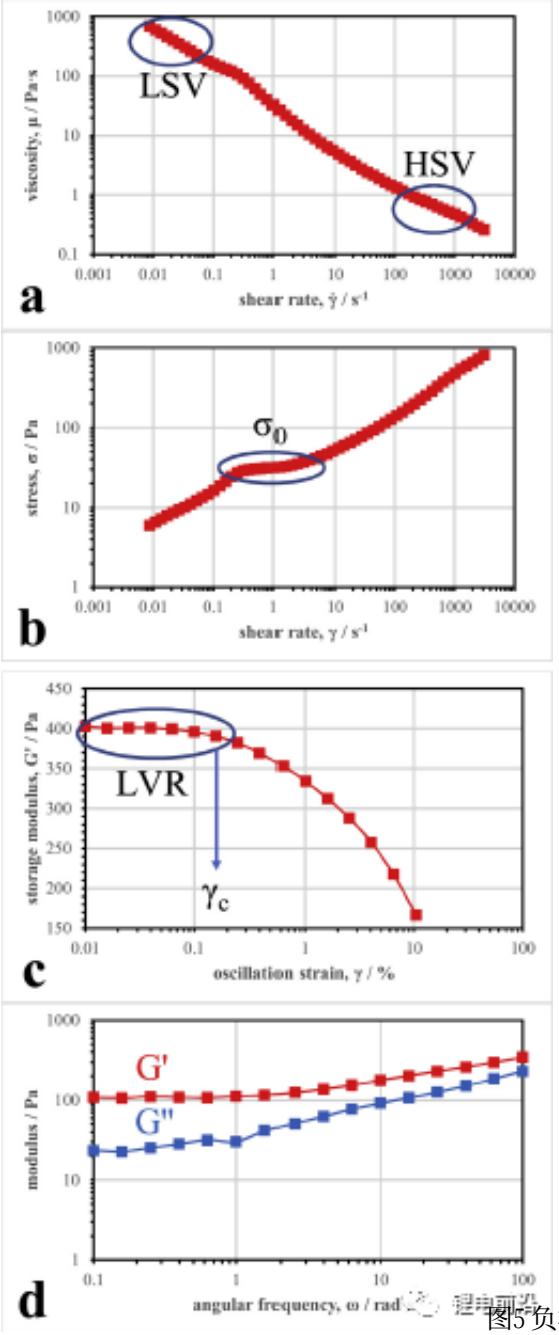

图5 负极浆料常用流变特性曲线图

2）屈服应力

浆料的另一个重要评价标准是屈服应力σ0，也就是能够让浆料流动的最小应力，σ0是浆料的微观结构的凝聚力的函数，一旦浆料中的微观结构被破坏，浆料将开始流动。但是目前对于如何测量σ0还存在争议，其中一种方法是根据浆料的低剪切速度粘度曲线获得σ0，此外也有部分学者将应力-应变数据代入到模型之中得到σ0。目前普遍认为σ0在1-50Pa范围内能够有效的帮助浆料减少沉降，并且对浆料的泵送和涂布的影响最小。

3）粘弹性

粘弹性是锂离子电池浆料的一个重要参考标准，粘弹性指的是浆料粘性与弹性之间的关系，简单的说就是表征浆料是更像液体，还是更像固体。浆料的粘弹性特征可以通过小振幅的震动剪切进行测量，例如振幅扫描和频率扫描等方法都能够测量浆料的粘弹性。

浆料的制备是锂离子电池生产的第一步，高质量的浆料对于锂离子电池的后续生产和电性能都有非常重要的作用，

但是如何制备出高性能的浆料并不是一项简单的工作，如何更好的分散浆料中的各种成分，如何提高浆料的稳定性，如何提升浆料的涂布性能、减少涂布曲线，这都需要进行大量的研究和分析，不同的颗粒粒径、颗粒形状、粒度分布等都会对浆料的粘度和流变特性产生影响，进而影响电极的生产。

干燥过程

一旦电极浆料被涂覆，溶剂必须在干燥步骤中从胶片中蒸发。电极干燥是一个复杂的过程，因为它涉及到固态、液态和汽相的传质以及传热。电极浆料的干燥过程包括三个复杂的物理过程：溶剂的挥发、粘结剂的扩散及颗粒的沉降；

常见的三种研究方法有：（1）研究干燥参数的改变对电极性能的影响；（2）采用一些表征电极材料形貌的仪器，如冷冻扫描技术（cryo-SEM）、荧光显微镜（FM）、XPS、EDX及ESB（能量选区散射）等；（3）使用计算机模拟；干燥过程中产生的应力会导致材料出现卷曲、裂纹及分层等现象，并且当CMC的浓度为0.5wt%时，应力变化与SBR的浓度无关；

对于干燥过程，研究者们达成了一些共识：碳黑和粘结剂会向表面扩散，而粘结剂的扩散使电极的内阻变大，因为粘结剂阻挡了锂离子的嵌入；高温会使材料的不均匀问题更加严重，这是因为高温会加速溶剂向表面的扩散。

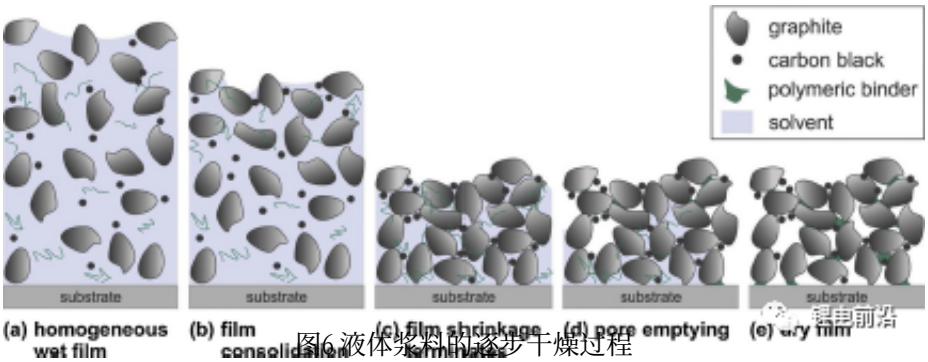

图6 液体浆料的逐步干燥过程

辊压过程对材料形貌的影响

干电极的微观结构可以用一系列的参数表征，其中就包括孔洞弯曲度。孔洞弯曲度是指沿电极方向的平均扩散长度与直线路径长度的比值，计算公式为：$\tau = \varepsilon - \alpha$ ε代表孔隙率，α值取0.5，为布鲁格曼常数。值得注意的是，此公式过于简单化，因此不能精确地表示孔洞弯曲度。一般孔洞弯曲度的值在2.5-30不等，但测试孔洞弯曲度的实验方法仍没有完善，因此数值差别较大。

电极的辊压过程对其孔隙率和孔洞弯曲度有很大的影响。辊压强度的增加会导致孔洞弯曲度的增加，同时单位体积的颗粒数也会增加。研究发现存在最佳的辊压强度可以使欧姆阻抗和孔洞弯曲度达到最小。

新一代电极制备过程

目前工业上使用的干燥方案似乎对保持电极微观结构的干燥速度有着不可避免的限制。因此，有必要对干燥工艺进行创新，以提高生产率。目前，由于溶剂含量不高，因此挤出机的利用率很低，比标准行星式球磨机所需溶剂少50%。溶剂还原的另一个途径是实施可固化技术，如紫外线和电子束固化，可用于交联低分子量聚合物。这在干燥阶段是有利的，因为浆液中溶剂较少（或根本没有溶剂），但粘聚力和附着力不会减弱，因为这些聚合物在涂层后会交联。

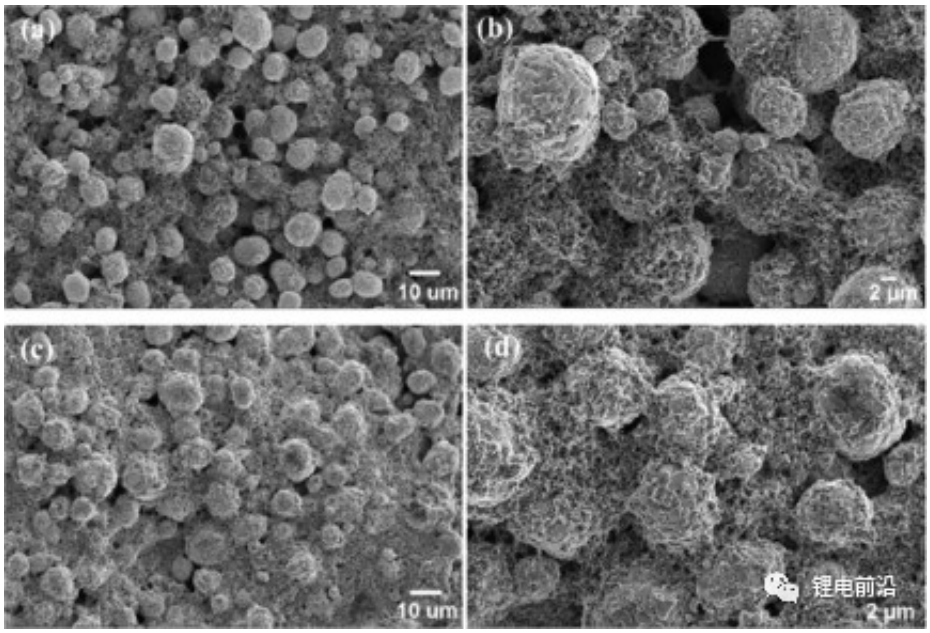

图7 SEM图像显示pvdf（a和b）和eb固化丙烯酸聚氨酯（c和d）阴极的微观结构极其相似。

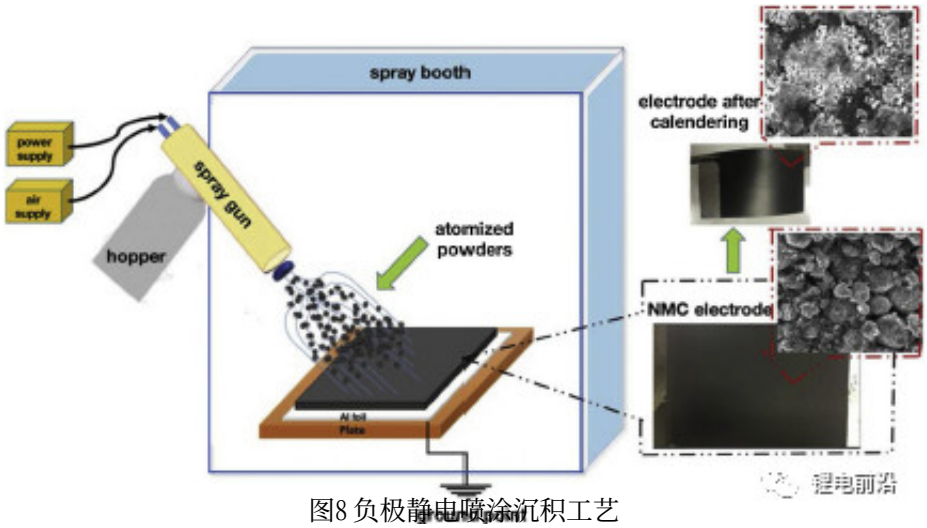

图8 负极静电喷涂沉积工艺

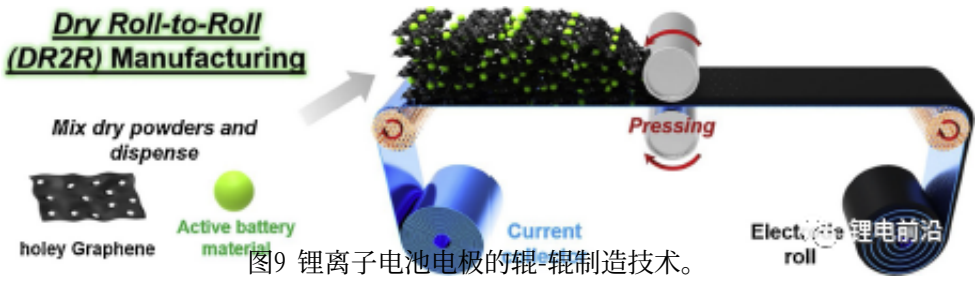

图9 锂离子电池电极的辊-辊制造技术。

为了实现更高效的极片制备过程，生产者可从以下几方面考虑：

（1）将有毒的NMP溶剂更换为水，

（2）尽可能减少或避免溶剂的使用，

（3）将湿化学包覆的方法替换为物质的包覆，

（4）研究新的沉积方法以加快包覆速度，

（5）电极材料微观结构的设计可以实现高功率密度这一目标，但仍需注意循环性能是否受到影响。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/145184.html