

极片干燥过程中的粘结剂迁移现象

锂电池浆料涂布在集流体表面后需进行干燥处理，蒸发和去除溶剂获得多孔的干燥极片。在涂布干燥过程中极片内各组分的均匀分布对电极性能产生重大影响，粘结剂、导电剂等非活性物质的非均匀分布不仅使得极片剥离强度、柔韧性衰减，同时显著增加极片内阻，从而降低电极的倍率性能和循环稳定性。为了定量分析极片组分分布均匀性，一些直接或间接检测技术被广泛应用，包括扫描电镜分析（SEM）、光泽度检测、X-ray光电子能谱分析、UV吸收光谱分析、FTIR红外光谱分析、拉曼光谱分析等。美国涂料协会和油彩化学家协会的Hideki Hagiwara等采用拉曼光谱分析技术，研究了石墨负极涂布干燥过程中粘结剂的分布均匀性。在不同的干燥条件下（150℃热对流，室温干燥）、不同干燥时间的极片经过冷冻干燥后进行拉曼光谱扫描分析，从而揭示石墨负极干燥过程中粘结剂迁移分布变化，图1所示为极片干燥检测过程。冷冻干燥（-15℃，液氮、真空<80kPa）可保留极片在不同时间段的组织结构，从而实时监测极片内部成分。

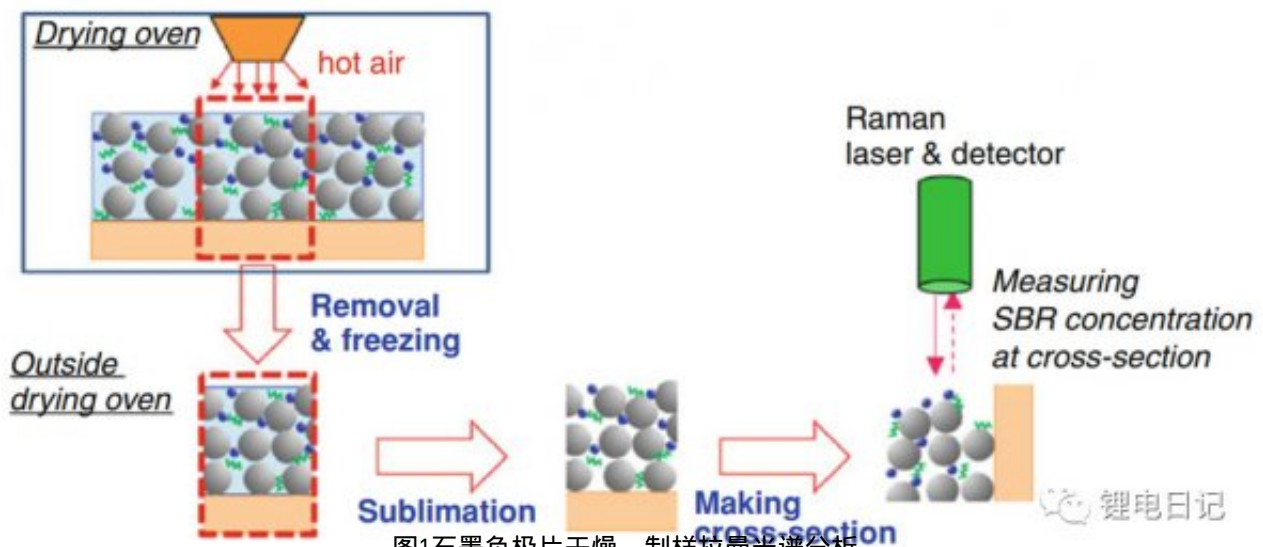


图1石墨负极片干燥、制样拉曼光谱分析

1. 极片制备

负极片活性物质为石墨（SG-BH8，99%，平均尺寸8μm），粘结剂为SBR乳液（水性乳液，48%水溶液，pH=6.8，D50=90nm），CMC增稠剂为BSH，极片组分配比为石墨:SBR:CMC=100:1:30。浆料的制备：首先将CMC加入水溶液中溶解制胶，随后加入石墨颗粒均质机搅拌15min，最后加入SBR乳液搅拌6h，浆料固含量为45%。负极水性浆料进行涂布，集流体为10μm铜箔，涂布湿膜厚度为150μm，随后进行干燥。为了研究不同干燥条件对粘结剂分布的影响，分别进行150℃热对流（with heated airflow）干燥和室温无对流干燥（room temperature without airflow），采用拉曼光谱分析极片截面不同厚度区域粘结剂成分浓度。

2. 实验结果

2.1 不同组分拉曼光谱

如图2所示为石墨、SBR、CMC各自对应的拉曼光谱，其中石墨特征峰位为1360/1580/2700cm⁻¹，SBR特征峰位1001/2930cm⁻¹，分别对应苯环结构及C-H键，CMC的特征峰位2930cm⁻¹，对应其主链上的C-H键。为了定量分析极片中SBR粘结剂的含量，分别制备了不同SBR/石墨配比（10:100~50:100）的浆料涂布在纸上后室温干燥，拉曼光谱分析SBR（1001cm⁻¹）/石墨（1360cm⁻¹）峰强比，从而建立(1001)/(1360)峰强比与SBR/石墨质量配比关系，结果如图2右图所示，SBR/石墨的峰强比与质量配比满足良好的线性关系。

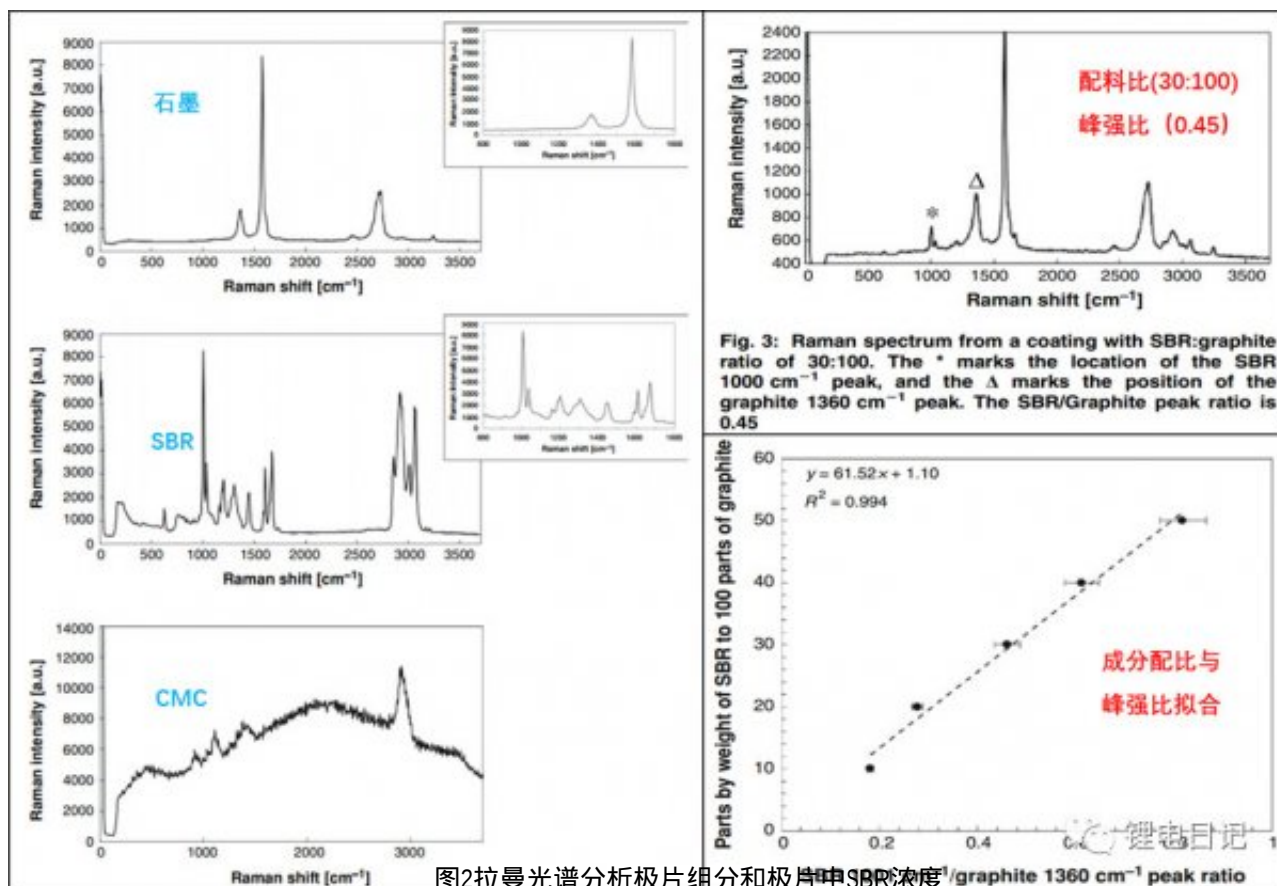


图2拉曼光谱分析极片组分和极片中SBR浓度

2.2 干燥条件的影响

图3所示为极片在150 °C条件下干燥失重、极片表面温度和粘结剂浓度分布图，由图可知，干燥初期 (<42s) 极片温度维持恒定，重量以恒定速度减少，此时极片横截面不同区域 (1/4、1/2、3/4、1) SBR成分保持不变，分布均匀；随着干燥时间的持续 (>42s) 极片表面温度迅速升高到烤箱温度，同时极片失重逐渐变小。SBR粘结剂分布出现显著变化，靠近铜箔区域SBR含量显著低于极片表面处，并且随着干燥时间的延长，集流体附近的SBR含量越来越少，表面处的SBR则不断增加，表现出明显的粘结剂迁移现象 (binder migration)。极片的干燥至少可分为两个阶段：恒速干燥阶段 (constant-rate drying period) 和减速干燥阶段 (falling-rate drying period)。在恒速干燥阶段前期，粘接剂在极片中均匀分布，由于溶剂蒸发速度>非活性物质扩散速度，主要发生溶剂的挥发及颗粒物质的重新排列。随着溶剂大量蒸发，少量溶剂在毛细管力作用下拖拽粘结剂在极片表面富集，粘结剂向上迁移，底层SBR粘结剂越来越少，表层粘结剂越来越多，分布不均匀。

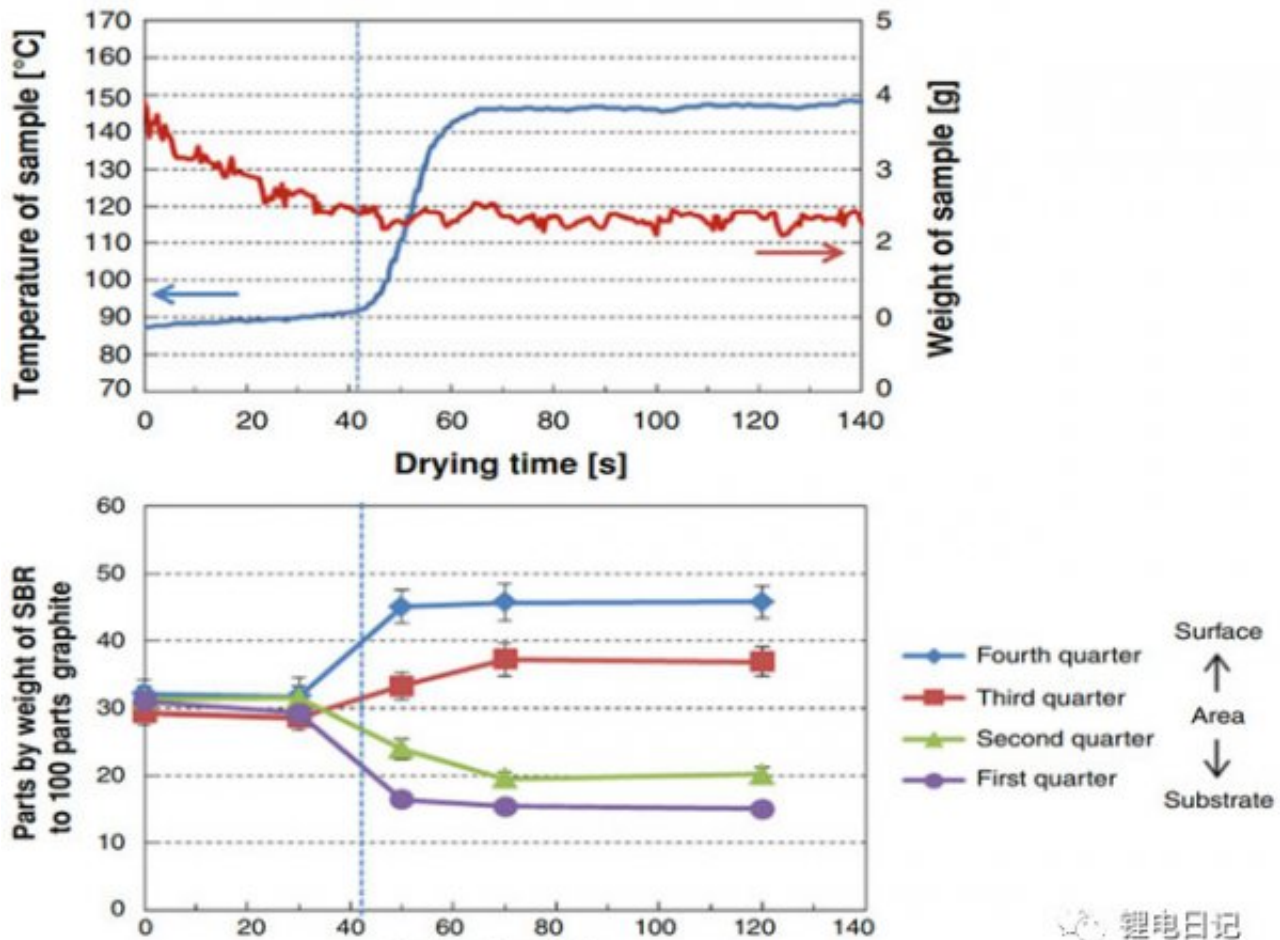


图3石墨负极150℃干燥极片失重、表面温度和SBR成分分布

图4为极片在室温（20℃）条件下干燥失重曲线和不同厚度层SBR粘结剂分布，由此可知室温下极片干燥速度较慢，但粘结剂分布均匀，在不同厚度区域粘结剂浓度几乎相同，表现出更好的分布均匀性。由此可见在极片干燥过程中，不同温度（干燥速度）下极片成分均匀性发生显著变化。高温干燥，溶剂蒸发速度快，粘结剂分布不均匀，室温下只有溶剂在表面蒸发，粘结剂迁移所需毛细管力较小，分布更为均匀。在实际生产中为了提高生产效率，极片干燥通常在较高温度下进行，同时采用多段式多节烤箱进行烘烤，因此在极片涂布干燥时对烤箱温度、气流量、真空度、涂布速度的控制直接影响极片组分的均匀性，从而影响极片性能。

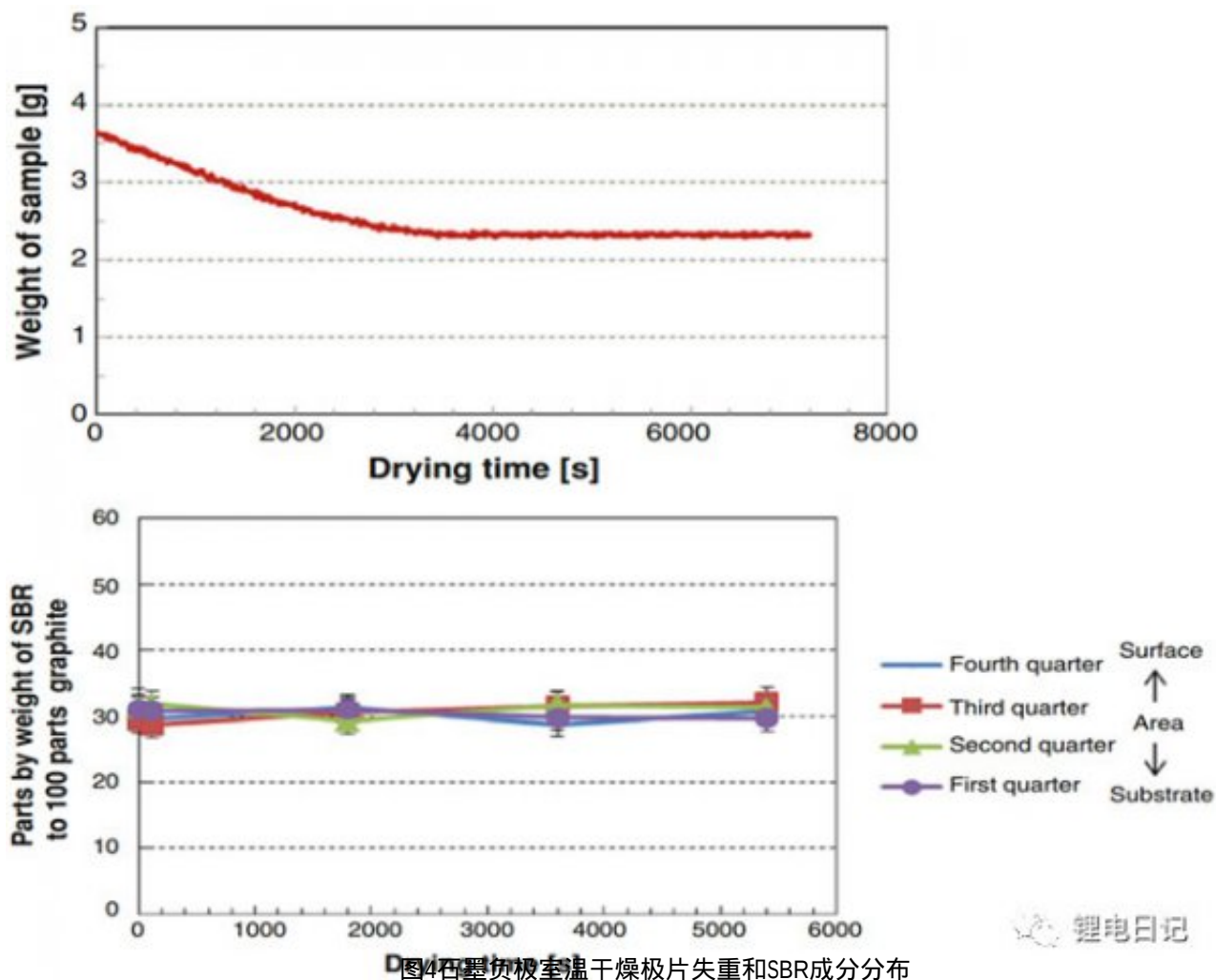


图4石墨负极室温干燥极片失重和SBR成分分布

3. 总结

本篇旨在提供一种检测极片干燥中粘结剂分布检测方法，采用冷冻干燥和拉曼光谱法实现干燥过程中粘结剂浓度的原位分析。分析的结果表明干燥温度对粘接的分布均匀性参数显著影响。在实际的极片涂布中需要从温度（均匀性）、速度、喷嘴气流量、烤箱真空度等方面优化干燥工艺，在提高效率的同时维持粘结剂的均匀分散。问题再次回到了溶剂的含量即浆料固含量的提升上，溶剂越少，干燥时间越短、相同面密度下湿膜厚度越薄，粘结剂迁移时间越短越不显著，极片分布均匀性越好。因此优化制浆工艺对改善涂布加工性和极片干燥均匀性具有重要意义。（作者小黑黑兵哥哥）

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/148560.html>