

文章编号:1674-9669(2018)02-0056-06
DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2018.02.010

正极浆料黏度对汽车动力电池的影响

钟怀玉^{a,b}, 程波明^{a,b}, 罗江斌^{a,b}, 钟盛文^{a,b}

(江西理工大学, a.材料科学与工程学院; b.江西省动力电池及其材料重点实验室, 江西 赣州 341000)

摘 要:为了研究 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料浆料的黏度对锂离子汽车动力电池的影响.首先通过研究不同 NMP 含量对浆料黏度的影响,由此产生的对电池一致性和电化学性能的影响,再选取最优 NMP 含量的配方研究不同搅拌时间对正极浆料黏度的影响.利用黏度计、内阻测试仪、加速绝热量热仪、电池测试系统表征浆料的黏度、电池内阻、电池热稳定性和电化学性能,实验结果表明,NMP 含量为 880 g 及搅拌 6 h 的浆料,平均黏度为 6.348 $\text{pa}\cdot\text{s}$,做出的电池容量差和内阻差比较小,电池在 25 $^{\circ}\text{C}$, 2.75~4.2 V, 0.5 C 倍率下首次放电比容量为 163.5 mAh/g ,循环 100 次后容量保持率为 98.6 %,电池在绝热环境下充放电过程中温度最高为 47.3 $^{\circ}\text{C}$,电池表现出良好的一致性、较好的电化学性能和热稳定性。

关键词:浆料黏度;电池一致性;内阻差;容量差;锂离子电池

中图分类号:TM912.2;TF111.3 **文献标志码:**A

Effect of viscosity of vathode slurry on automotive power battery

ZHONG Huaiyu^{a,b}, CHENG Boming^{a,b}, LUO Jiangbin^{a,b}, ZHONG Shengwen^{a,b}

(a. School of Materials Science and Engineering; b. Jiangxi Key Laboratory of Power Battery and Materials, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: This paper studies the effect of the viscosity of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material on lithium ion vehicle power battery. The effect of different NMP content on the viscosity of the slurry leads to its effect on the uniformity of battery and electrochemical performance. The optimum formulation of NMP content was utilized to study the effect of different stirring time on the viscosity of the cathode. Viscometer, internal resistance tester, accelerated adiabatic calorimeter, battery test system are applied to characterize slurry viscosity, battery internal resistance, battery thermal stability and electrochemical performance. The experimental results show that NMP content of 880 g and stir for 6 hours, the average viscosity of 6.348 $\text{pa}\cdot\text{s}$, with slight internal resistance difference and capacity difference. When cycled at 25 $^{\circ}\text{C}$ with 0.5 C in the voltage range of 2.75–4.2 V, the first discharge capacity of 163.5 mAh/g with capacity retention rate of 98.6 % after 100 cycles. under the adiabatic conditions, the highest temperature of 47.3 $^{\circ}\text{C}$ when battery charging and discharging process. Therefore, it shows good battery consistency, electrochemical performance and thermal stability.

Keywords: slurry viscosity; uniformity of battery; internal resistance difference; capacity difference; lithium ion battery

锂离子电池具有高电压、大容量、高能量密度、无记忆效应、循环寿命长、环保等优点,是目前应用最广

泛的二次电池,广泛应用于电动汽车.汽车电池是一种由多个单体锂离子电池串联或并联而组成的,由于

收稿日期:2017-11-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51372104);江西省科技计划项目(20151BBE50106)

通信作者:钟盛文(1963-),男,教授,博导,主要从事锂离子电池及其材料方面的研究, E-mail:zhongshw@126.com.

单一电池性能不一致导致电池寿命提前结束.在电池组组装之前尽可能保证电池组单体电池的一致性,从而减小电池在循环使用过程中的差异性^[1-5].电池正极材料浆料的均匀性对电池性能有着至关重要的影响,因此提高浆料的相容性将提高整批电池的性能稳定性^[6-7].锂离子电池正极浆料是由正极材料、黏结剂、导电剂通过搅拌混合均匀分散于溶剂中而形成.浆体的黏度是反映浆料中摩擦或黏度(滞后)的特征量,是流体阻碍其相对流动的一个特征.由于浆料是固液混合系,其黏度本身是一个非常复杂的问题.浆料的成分、环境条件、溶剂比、温度、搅拌时间等都会影响浆料的黏度.随着打浆过程的结束,浆料会出现沉降、絮凝、混凝等现象,产生较大的颗粒,这将对涂布过程产生较大影响.从而影响涂布时的面密度,使得电池一致性下降.因此在制浆过程中,搅拌混合过程中的搅拌时间、固含量和浆液黏度对制浆稳定性有着重要意义^[8-16].然而浆料的好坏决定电池的各项性能的优劣^[17].通过改变打浆过程而采用高速分散装置或通过添加某些分散剂等实现浆料的稳定性,从而使电池的性能得到优化.Lee 等^[18]探究了浆料制备工艺对 LiCoO_2 复合电极电化学性能的影响;Zhang 等^[19]讨论了浆料制备和分散对 LiFePO_4 复合电极电化学性能的影响;郭进康等^[20]研究了分散剂对正极浆料的影响.文中主要针对正极浆料进行研究,首先通过控制 NMP 含量从而优化固含量的工艺,然后根据优化后的固含量来改变浆料搅拌时间,来控制浆料的黏度,从而提高正极材料浆料的稳定性,进而提高电池的电化学性能和电池的一致性.

1 实 验

1.1 18650 型电池的制备

正极浆料是以正极材料 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$):导电剂:黏结剂(PVDF)分别按 96:2:2 的比例混合制成.先将黏结剂 PVDF 溶解在不同含量的 NMP 中,再加入导电剂,高速搅拌 2.5 h,最后加入 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料,然后以不同的搅拌时间进行高速搅拌,得到所需要的正极浆料.负极配料是以负极材料(CM):导电剂(Li—400):黏结剂(CMC):分散剂(SBR)按 95:1:1.5:2.5 的比例混合而成.负极材料是先将 CMC 溶解在水中,然后再加入导电剂,然后高速搅拌 1.5 h;再加入 CM,高速搅拌 2 h;再加入 SBR 和 NMP,搅拌 1 h.将制得的正极浆料用黏度计测试其黏度,然后使用间隙涂布涂敷于铝箔正反面,制得正极极片.负极的制

备与正极类似,将负极浆料涂敷于铜箔正反面,制得负极极片.然后先后进行裁片、对辊、卷绕、滚槽、注液、封口制得 18650 电池.倒立静置一段时间后将圆柱电池置于测试柜上化成.化成完了后测其内阻,再测电化学性能.每一批次的电池做 20 个,用来测它们各自的内阻和容量,通过内阻差和容量差来反应电池的一致性.

1.2 实验设备及表征

正极浆料采用柳州市豪杰特化工机械有限责任公司 PXFZH-02L 型的混合设备搅拌混合,用上海平轩科学仪器有限公司 SNB-2 旋转黏度计测试浆料的黏度.做成的电池在室温下,以 1 C 倍率放电,在 2.75~4.2 V 电压范围内,采用武汉金诺 LAND 蓝电池测试系统对电池进行循环性能测试;在室温下,2.75~4.2 V 电压范围内,以 0.5 C 充电到 3.9 V,用广州市威旺电子厂的 BT1002-II 电池内阻测试仪测试电池的内阻;英国 Thermal Hazard Technology 公司的 ARCSYS-77 型绝热量热仪测试电池放电时所释放的热量.

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂含量对电池的影响

由于导电剂比较轻,正极材料比较重,在正极制浆过程中,因为黏度的影响,使得正极浆料流动性变差,导致活性物质混合不均匀,不利于涂布时面密度的稳定性,这是因为浆料黏度是影响面密度的一个重要因素,所以制得的电池差异性较大,不利于电池的一致性.同时使得活性物质之间导电性能降低,离子的传输能力降低,导致电池的电化学性能得不到较好的发挥.不同 NMP 含量对浆料黏度有影响,从而影响电池的一致性.在不同 NMP 含量下制成 2 kg 的正极浆料,分别测试其黏度,然后制作成 20 个 18650 电池,探究其容量差和内阻差,见表 1.

表 1 不同 NMP 含量下浆料的电池的各项性能
Table 1 Performances of the slurries and the batteries at different NMP content

电池 批号	NMP 含量 /g	固含量 /%	平均黏度 /(Pa·s)	容量差 /%	平均内阻 / mΩ	内阻差 /%
1	660	75.19	9.080	2.34	37.8	2.66
2	880	69.44	6.348	2.11	36.1	2.44
3	1100	64.52	3.010	2.75	36.4	3.36

从表 1 可以看出 NMP 含量为 880 g 时, 浆料平均黏度为 6.348 pa·s, 做出的电池容量差为 2.11 %, 内阻差为 2.44 %, 电池的一致性最好; NMP 含量为 660 g 的正极浆料的黏度太稠, 不利于搅拌, 浆料没有搅拌混合均匀, 涂布时极片上出现了一些颗粒和划痕, 使得极片的左右面密度差较大, 所以容量差和内阻差比较大; 而 NMP 含量为 1 100 g 的浆料太稀, 导电剂较轻, 浮在浆料上面, 正极料较重, 所以正极料容易沉降, 导致涂布时的前后面密度差比较大, 从而影响容量差和内阻差使其变大, 所得的电池的一致性不好.

在室温条件下, 2.75~4.2 V, 0.5 C 倍率下, 不同 NMP 含量得到的正极浆料制备成 18650 电池首次充放电曲线如图 1 所示. 从图 1 可以看出, NMP 含量在 660 g、880 g、1 100 g (编号分别为: 1、2、3) 时, 电池的首次放电比容量依次分别为 156.9 mAh/g、163.5 mAh/g、160.4 mAh/g. 显然溶剂在 880 g 时, 所制得的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料具有最高的放电比容量.

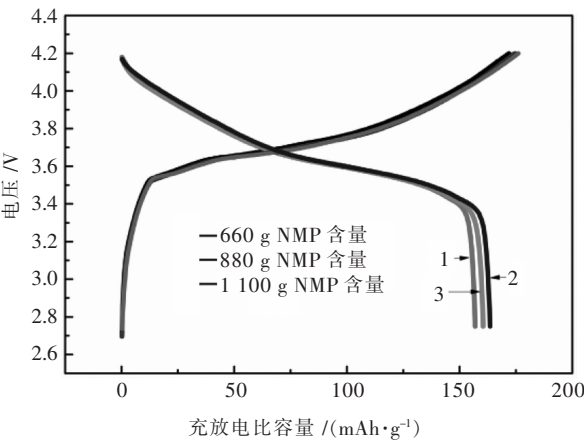


图 1 不同 NMP 含量下电池首次充放电曲线
Fig. 1 Initial charge and discharge curves at different NMP content

在 25 ℃, 电压范围为 2.75~4.2 V, 0.5 C 充电下, 不同 NMP 含量下的电池循环曲线图如图 2 所示. 从图 2 可以看出不同 NMP 含量对电池充放电性能有一定的影响, 结合表 2 可以看出 NMP 含量在 880 g 的时候, 电池的首次放电比容量为 155.8 mAh/g. 循环 100 次后容量保持率为 98.6 %. 含量 880 g 比含量为 1 100 g 和 660 g 的电池放电比容量都高, 从而其具有较高的比容量及良好的循环性能. 浆料较稀导致浆料中固体物质大面积沉降, 而浆料越稠, 就越容易吸水, 使得循环性能下降.

不同倍率下电池的循环曲线, 电池的放电比容量随着倍率的升高呈不同程度的降低, 放电倍率越大,

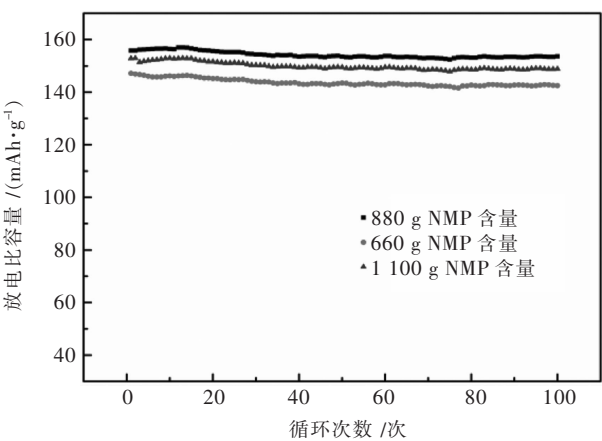


图 2 不同 NMP 含量下电池循环曲线
Fig. 2 Cycle performance curves of the battery at different NMP content

表 2 不同 NMP 含量下电池的 electrochemical 性能
Table 2 Electrochemical performance of the battery at different NMP content

电池 批号	NMP 含量/g	第 1 次放电比容量 /(mAh·g ⁻¹)	第 100 次放电比 容量 / (mAh·g ⁻¹)	容量 保持率 / %
1	660	147.2	142.5	96.8
2	880	155.8	153.6	98.6
3	1 100	152.8	148.9	97.4

电池内部极化增加, 电池放电比容量减小. NMP 含量为 660 g 时的材料由于混合不均匀, 浆料容易吸水, 可能大电流放电时, 不利于离子的迁移速率, 降低电池放电比容量, 而且由于堆积密度较大, 极片较脆, 卷绕时容易断裂. NMP 含量在 880 g 时, 浆料搅拌混合较均匀, 大电流充放电时极化较小, 表现出良好的倍率性能, 见图 3.

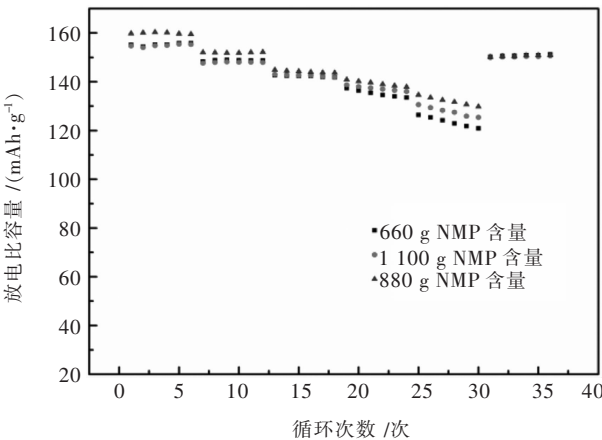


图 3 不同 NMP 含量下电池的倍率性能
Fig. 3 Ratio capacity of the battery at different NMP content cycled at different rates

电池在绝热条件下,在 0.5 C 充放电的温度变化曲线如图 4 所示,电池在循环过程中由于电池内部发生化学反应而产生一定的热量,从图 4 中可以看出温度在第一个台阶之前是由 3.9 V 充电到 4.2 V,然后静置 20 min,电池再进行放电. 880 g NMP 含量的浆料充电过程放热的速率比较慢,而 660 g NMP 含量的浆料在放电过程中放热速率较慢,但温度最高. 660 gNMP、880 gNMP、1100 gNMP 的电池在绝热环境下,以 0.5 C 充放电下释放的温度最高依次分别为 52.9 ℃、47.3 ℃、50.0 ℃. 660 gNMP 含量的电池释放的温度高是因为可能浆料吸水严重,使得其内阻最大,内阻为 37.8 mΩ,所以放电过程中放出的温度最高,所以从图 4 可以看出 NMP 含量为 880 g 的时候,电池所释放的温度最低,所以电池的热稳定性较好.

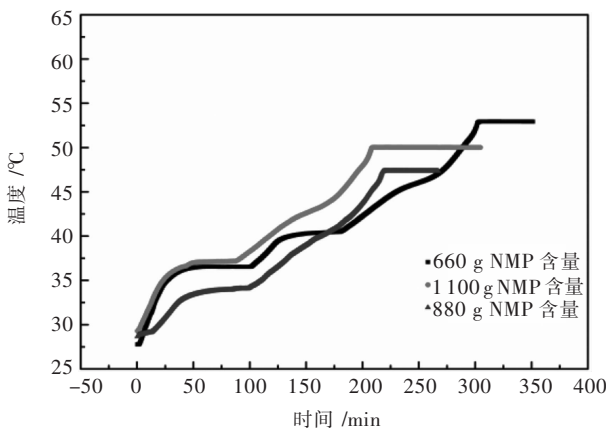


图 4 不同 NMP 含量下电池放电时的温度曲线
Fig. 4 Temperature curves of the battery charge and discharge at different NMP contents

2.2 不同搅拌时间的正极浆料对电池的影响

表 3 所列为在相同 NMP 条件下不同搅拌时间的正极浆料对浆料黏度的影响,从而表现为对电池一致性的影响.浆料的搅拌时间为 6 h 时,电池的一

表 3 不同搅拌时间的浆料下电池的各项性能
Table 3 Performances of the slurries and the batteries at different stirring time

电池批号	搅拌时间/h	平均黏度/(Pa·s)	平均首次放电比容量/(mAh·g ⁻¹)	容量差/%	平均内阻/mΩ	内阻差/%
A	3	7.500	162.0	2.25	37.2	2.47
B	6	6.348	163.5	2.11	36.1	2.44
C	9	4.808	162.9	2.37	38.3	2.52

致性最好;浆料的搅拌时间为 3 h 的正极浆料,由于搅拌时间较短,黏度比 6 h 的大,浆料没有完全混合均匀,所以容量差和内阻差比 6 h 的大;而浆料的搅拌时间为 9 h 时,由于搅拌时间较长,搅拌机发热,使得浆料温度增高,导致浆料变稀,制得的电池差异性较大,不利于电池的一致性.

不同搅拌时间得到的正极浆料制备成 18650 电池,在室温条件下,以 1 C 放电的循环曲线如图 5 所示.搅拌 6 h 做出的电池,首次放电比容量为 155.8 mAh/g,循环100 次后容量保持率为 92.4 %. 展现出良好的循环性能. 搅拌时间过短和过长对电池的循环性能有较大影响,循环 100 次后电池容量衰减的较快,见表4.

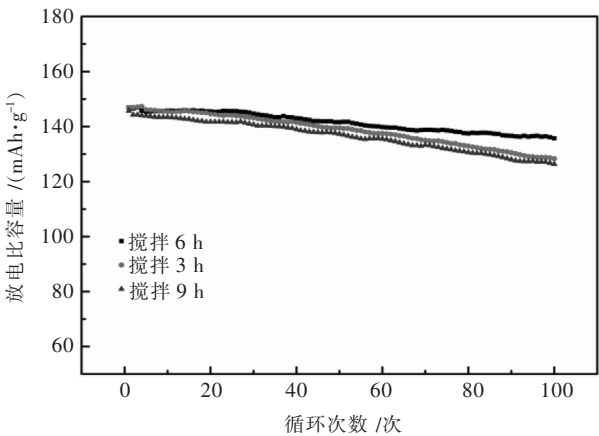


图 5 不同搅拌时间下电池的循环性能
Fig. 5 Cycle performance curves of the battery at different stirring time

表 4 不同搅拌时间下电池的电化学性能
Table 4 Electrochemical performance of the battery at different stirring time

搅拌时间/h	第 1 次放电比容量/(mAh·g ⁻¹)	第 100 次放电比容量/(mAh·g ⁻¹)	容量保持率/%
3	146.8	128.3	87.4
6	155.8	135.7	92.4
9	145.7	126.3	86.7

不同倍率下电池的循环曲线,电池的放电倍率越大,单位时间内材料结构中锂离子的脱出和嵌入量就比较大,因此对材料结构的影响和损坏程度越大. 由图 6 可以看出浆料搅拌 6 h, 浆料搅拌混合较均匀,充放电时极化较小.当浆料搅拌 9 h 时,由于搅拌时间过长,致使黏结剂失效,导致许多活性物质的吸附变差,使得活性材料脱落,大电流充放电时,电池的放

电比容量大幅度降低. 搅拌 3 h 的浆料, 搅拌时间过短, 活性物质与导电剂之间没有混合均匀, 电极在充放电过程中, 不同部位的电导率发生不同的电化学反应, 负极可能会产生更复杂的 SEI 膜, 降低可逆容量, 放电比容量降低.

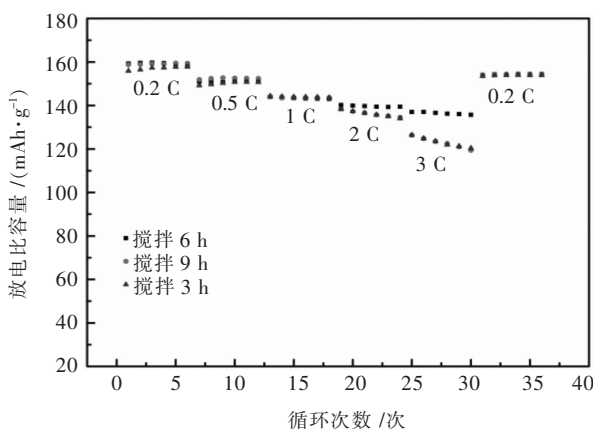


图 6 不同搅拌时间下电池的倍率性能
Fig. 6 Rate capacity of the battery at different stirring time cycled at different rates

电池在绝热条件下 0.5 C 放电的温度变化曲线如图 7 所示, 搅拌 3 h 和 9 h 所得的电池在充电过程中, 电池升温速率相差不大, 但放电阶段搅拌 3 h 的电池温度比 9 h 的低, 搅拌 6 h 的电池升温速率明显比其他 2 组慢, 电池充放电时的温度也最低. 结合表 3 内阻变化可以看出, 搅拌 6 h 时由于混合较均匀, 降低了锂离子在正极材料中的电荷传递, 使得电池内阻较小, 搅拌 9 h 的浆料主要由于高速搅拌时间过长, 黏结剂分子受到强剪切力和摩擦力, 黏结剂结构被破坏, 分子链断裂后被氧化, 造成黏度降低, 活性物质之

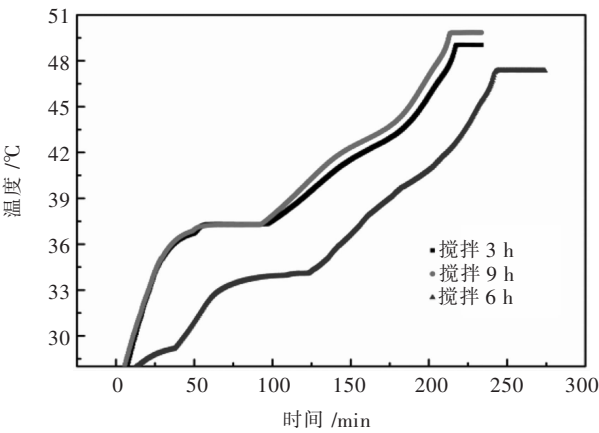


图 7 不同搅拌时间下电池放电时的温度曲线
Fig. 7 Temperature curves of the battery charge and discharge at different stirring time

间贴的不紧密, 导致内阻增大, 电池在充放电过程中的温度升高. 搅拌 3 h 的浆料, 搅拌分散不均匀导致活性物质与导电剂混合不均一, 这不利于活性材料中锂离子的扩散速度, 阻碍了锂离子在 SEI 膜中的迁移, 同时伴随着部分过充过放现象, 使电极材料的极化程度增加, 电池的内部电阻增大, 充放电时的电池温度上升.

3 结 论

锂离子电极浆料是电池的开头, 也是最重要的环节. 电极浆料需要具有稳定且恰当的黏度, 其对极片涂布工序及电池的各项性能具有至关重要的影响, 实验结果表明:

1) 在相同的搅拌时间下, 不同 NMP 含量对浆料黏度影响很大, NMP 含量越大浆料越稀, 活性物质颗粒越易沉降, 使得面密度不一致, 从而导致容量差和内阻差较大; NMP 含量越小浆料越稠, 浆料的流动性越差, 浆料越易吸水, 同时活性物质堆积密度比较大, 使得卷绕时极片极易断裂, 使得电池各项性能降低, 当 NMP 含量为 880 g 时的电池, 黏度最合适, 性能最好.

2) 控制 NMP 含量为 880 g, 来探讨不同搅拌时间对电池性能的影响. 搅拌时间太短, 导致活性物质与导电剂混合不均匀, 使电池的内部电阻增大; 搅拌时间过长, 搅拌机发热, 黏结剂分子受到强剪切力和摩擦力使得黏结剂分子链断裂从而失效, 使得活性物质容易脱落. 搅拌 6 h 的浆料, 电化学性能最好.

3) 当 NMP 含量为 880 g 及搅拌 6 h 的浆料, 平均黏度为 6.348 8 pa.s, 做出的电池容量差为 2.11 % 和内阻差为 2.44 %, 电池在 25 °C, 2.75~4.2 V, 0.5 C 倍率下首次放电比容量为 163.5 mAh/g, 循环 100 次后容量保持率为 98.6 %, 电池内阻为 36.1 mΩ, 电池在绝热环境下放电过程中温度最高为 47.3 °C, 电池表现出良好的一致性和电化学性能.

参考文献:

[1] ZHANG C, CHENG G, JU Q, et al. Study on battery pack consistency evolutions during electric vehicle operation with statistical method[J]. Energy Procedia, 2017, 105: 3551-3556.
[2] 彭弯弯, 徐唱, 李之锋, 等. 面密度和压实密度对锂离子电池快充性能的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(3): 69-73.
[3] OUYANG M, ZHANG M, FENG X, et al. Internal short circuit

- detection for battery pack using equivalent parameter and consistency method[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 294: 272–283.
- [4] 郑岳久. 车用锂离子动力电池组的一致性研究[D]. 北京: 清华大学, 2014.
- [5] CUI J Y, ZHANG X W. Two-layer distributed equalization management system for electric vehicle power battery[J]. *International Journal of Automotive Technology*, 2015, 16(6): 1007–1016.
- [6] 李胜英, 孙文仙. 磷酸铁锂正极浆料稳定性研究[J]. *河池学院学报*, 2013, 33(5): 86–92.
- [7] 徐中元, 王进, 徐迅, 等. 锂离子电池浆料稳定性的优化[J]. *电源技术*, 2015, 39(4): 743–744.
- [8] LIU D, CHEN L C, LIU T J, et al. An effective mixing for lithium ion battery slurries[J]. *Advances in Chemical Engineering & Science*, 2014, 4(4): 515–528.
- [9] SENAPATI P K, MISHRA B K, PARIDA A. Modeling of viscosity for power plant ash slurry at higher concentrations: Effect of solids volume fraction, particle size and hydrodynamic interactions[J]. *Powder Technology*, 2010, 197(1): 1–8.
- [10] LIM S, KIM S, AHN K H, et al. The effect of binders on the rheological properties and the microstructure formation of lithium-ion battery anode slurries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 299(5): 221–230.
- [11] 张兆刚. 锂离子电池浆料的研究[J]. *电源技术*, 2015, 39(1): 47–48.
- [12] 曾程, 张裕中, 袁场, 等. 超剪切技术对锂离子电池浆料快速分散的研究[J]. *电源技术*, 2010 (1): 59–62.
- [13] 赵伯元. 锂离子电池极片涂布技术和设备研究[J]. *电池*, 2000, 30(2): 56–58.
- [14] PATEY T J, HINTENNACH A, LA MANTIA F, et al. Electrode engineering of nanoparticles for lithium-ion batteries—Role of dispersion technique[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 590–593.
- [15] DENNISON C R, BEIDAGHI M, HATZELL K B, et al. Effects of flow cell design on charge percolation and storage in the carbon slurry electrodes of electrochemical flow capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247(3): 489–496.
- [16] A KUZUM B, AGARTAN L, LOCCO J, et al. Effects of particle dispersion and slurry preparation protocol on electrochemical performance of capacitive flowable electrodes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2017, 47(3): 369–380.
- [17] KVASHA A, URDAMPILLETA I, DE MEATZA I, et al. Towards high durable lithium ion batteries with waterborne LiFePO_4 electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 215: 238–246.
- [18] LEE G W, RYU J H, HAN W, et al. Effect of slurry preparation process on electrochemical performances of LiCoO_2 composite electrode[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(18): 6049–6054.
- [19] ZHANG W, HE X, PU W, et al. Effect of slurry preparation and dispersion on electrochemical performances of LiFePO_4 composite electrode[J]. *Ionics*, 2011, 17(5): 473–477.
- [20] 郭进康, 钟盛文, 王强, 等. 分散剂对石墨烯正极浆料的影响[J]. *有色金属科学与工程*, 2016, 7(6): 73–76.