

电极颗粒尺寸与形状对电浆粘度的影响

文件编号: AN 177

引言

电池在现代生活中十分常见，我们对其依赖性从未像现在这么大。因此，通过生产控制以优化电池性能，变得越来越重要。其中，颗粒形状是需要考虑与控制的重要因素，这是由于不规则形状的颗粒不仅降低了包装密度，也可能导致高粘度电浆的形成。在本应用案例中，我们将考虑颗粒尺寸与形状对电浆粘度的影响。

电极组分

电极的典型结构见图 1。电极的制造流程涉及将悬浮于电浆中的颗粒物涂布到金属箔上。我们这里所讨论的电浆由电极颗粒（阳极或阴极）组成，内含细小的碳颗粒以帮助导电，使用粘合剂（包含溶剂与聚合物）将结构整合在一起。电浆中的颗粒浓度甚高，占总重比例约为 20-40%。因此，颗粒性质对于最终的电浆的物理性质有着重要影响。

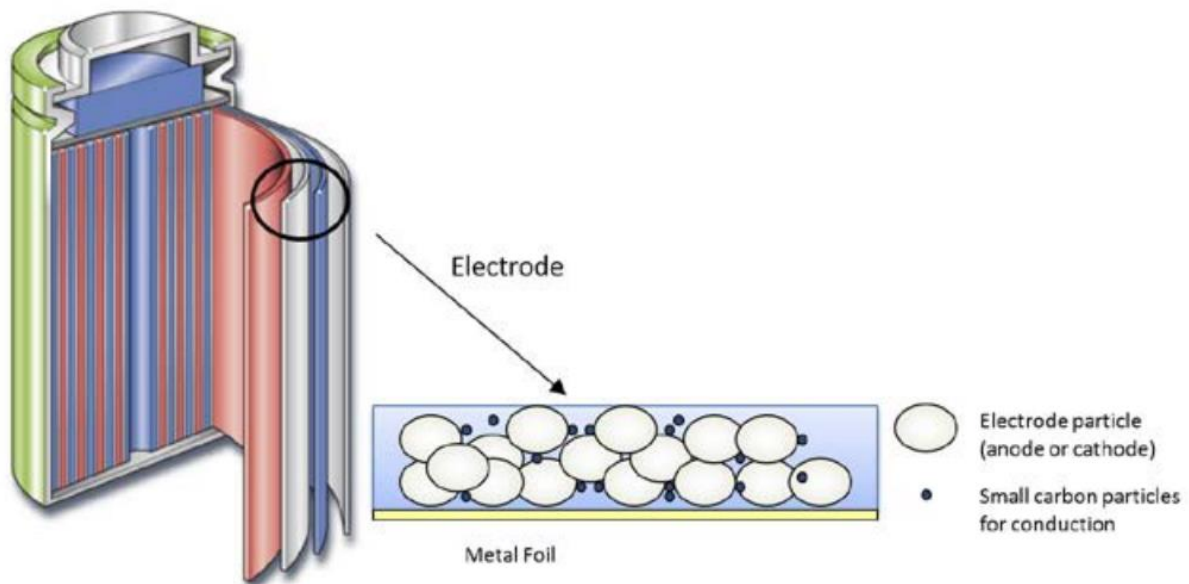
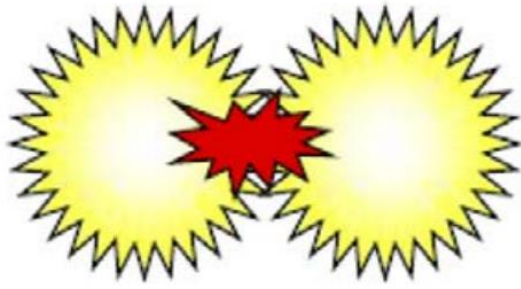


图1、锂离子电池的典型结构

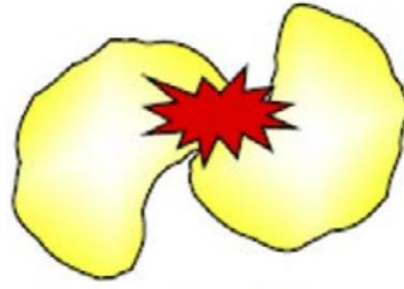
颗粒性质与电浆粘度

电浆的粘度、可分散性、浓度以及可压实性是确定应用场景中电浆有效性的重要参数。高粘度的电浆将增加涂敷工艺的困难，差的分散性将导致较低的薄膜均匀性；电浆的浓度与可压实性控制着薄膜密度。为了确保对离子传输速率的控制，以及电池的寿命（重充电循环时间），涂层厚度的均一性、层的密度均十分重要，而控制层厚则有助于制造更小的电池。

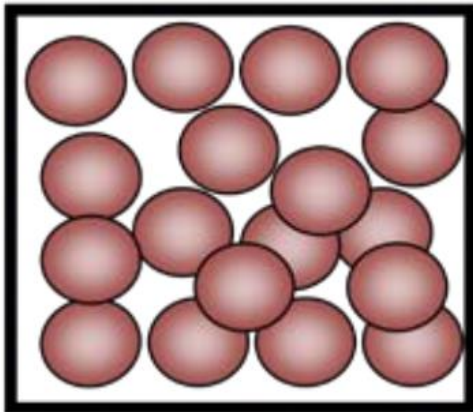
如图 2 所示，大量的不规则形状颗粒的存在将导致电浆的粘度较高。这是由于颗粒摩擦与互锁的影响增大，也由于流体绕行颗粒需要消耗额外的能量。



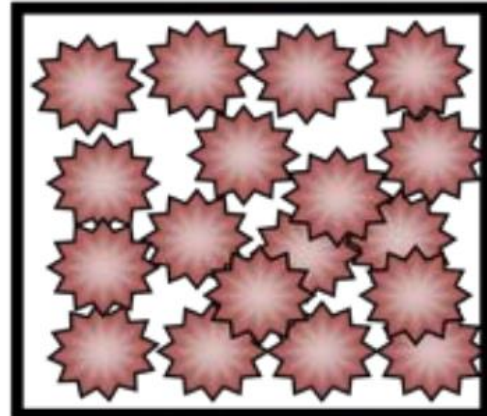
摩擦



互锁



由均匀尺寸的球形颗粒形成的电浆
→ 较低的粘度



由细颗粒与不规则形状颗粒形成的电浆
→ 较高的粘度

图2、不规则形状的颗粒将经历更强烈的互锁与摩擦，导致粘度更高

由于不规则颗粒的压实能力较球形为低，颗粒尺寸也将影响压实密度。因此，在粘度起始上升之前，所能加入的颗粒数量将更少。如图 3 所示。此外，在相同的浓度、较低的粘度下，多分散样品将比单分散样品压实得更有效。然而，较小的不规则颗粒的存在可能增大粘度，这是因为它们拥有较大的表面积，从而将突出颗粒-颗粒以及颗粒-液体之间的交互作用。因此，在电极材料样品内，能够监控与控制不规则形状颗粒与细粒材料的比例，以减小粘度，变得十分重要。

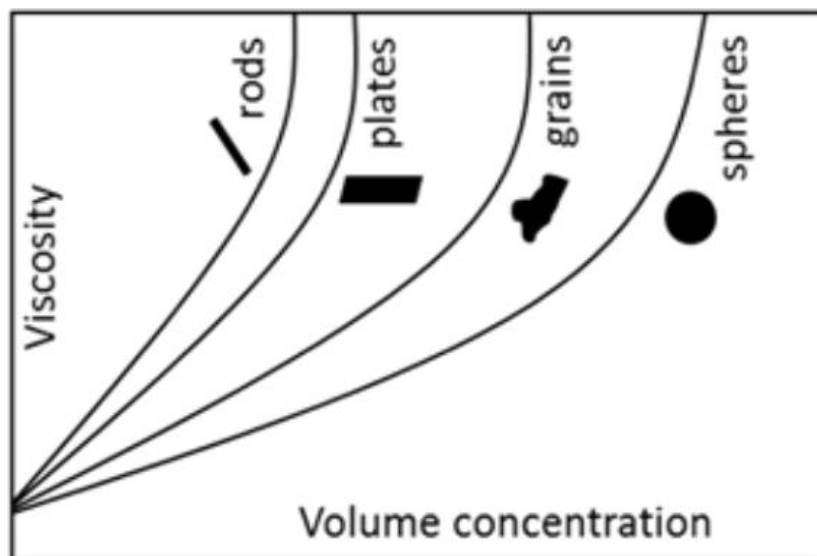


图3、颗粒形状对粘度的影响

案例研究

在本案例中，研究了两种作为碳电极材料的碳材料：天然碳黑 A，以及合成制造的碳黑 B。两种材料均使用相同的粘合剂（NMP + 2.5% 重量比的 PVDF）进行粘合，以形成 22%重量比浓度的两种电浆。

粘度测量

使用 Kinexus 旋转流变仪，在 $0.1 \text{ s}^{-1} \dots 1000 \text{ s}^{-1}$ 的剪切速率范围内，进行了粘度测量。图 4 显示了将 PVDF 添加到 NMP（N-甲基吡咯烷酮）中，相比单独的 NMP，可以将粘度提高两个数量级（约 200 倍）。NMP 的粘度在很大范围内均与剪切速率无关，即体现为牛顿行为。

进一步添加炭黑，将增大粘度，由此得到的电浆将同时显示剪切速率依赖性，即非牛顿行为。使用碳黑 A 得到的电浆在低速与高速剪切速率下均给出了比碳黑 B 高得多的粘度，这将可能提高在储存状态（对应低剪切速率过程）下的抗沉降性能，并在涂布（高剪切速率）下得到较厚的电极薄膜。较高的粘度也可能使得涂布工艺变得更难控制，可能导致不均匀的涂层，与可变的层密度，这将反过来导致不稳定的离子传输速率，由此缩短电池循环寿命，以及充电循环时间。

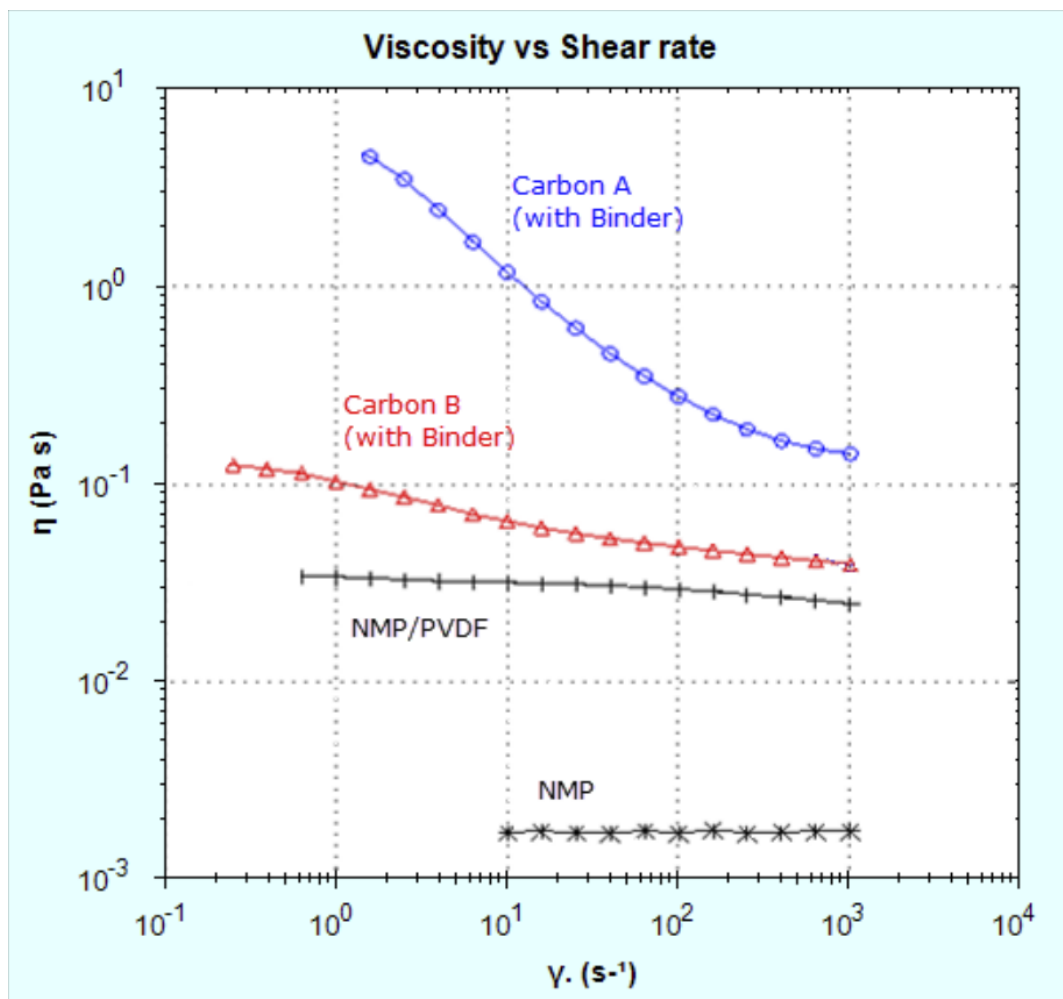
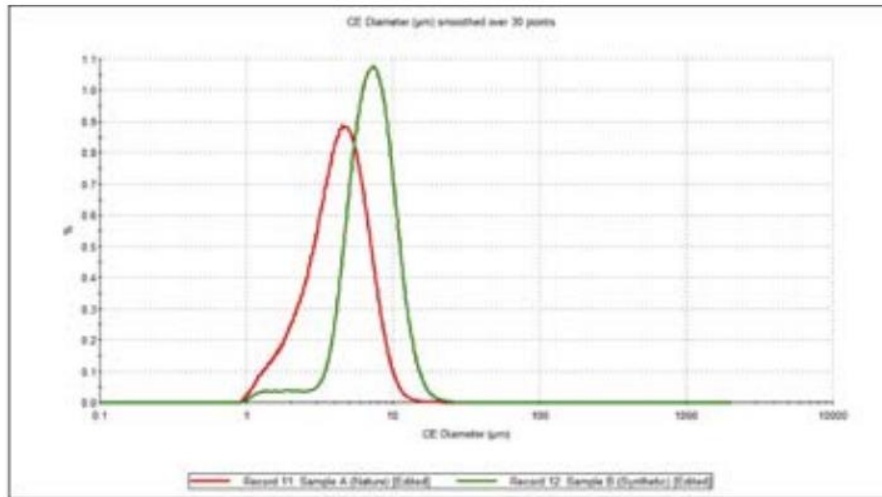


图4、含有天然碳黑 A 的电浆相比含有合成碳黑 B 的电浆具有高得多的粘度

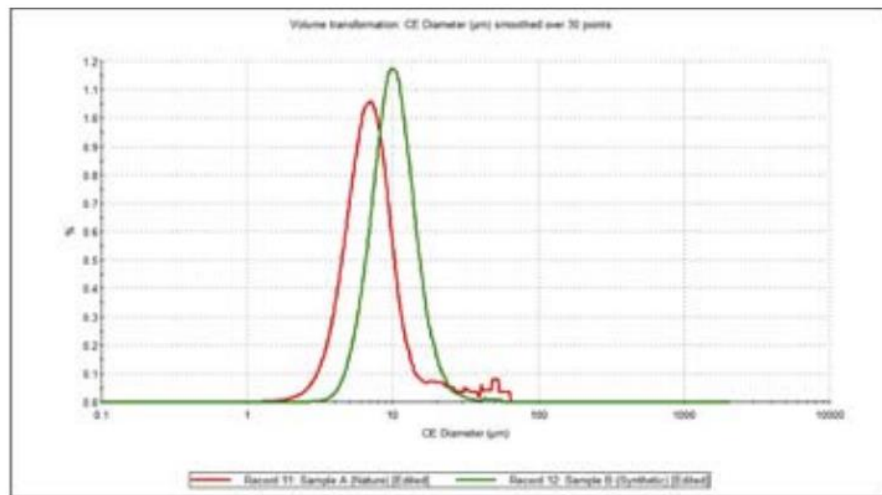
粒径与形状测量

为了测定粘度差异性的原因,使用马尔文全自动静态成像系统 Morphologi 测量了两种碳黑粉末样品。样品使用 1bar 的低分散能量进行了分散,使用 10x 物镜自动测量了超过 70000 个颗粒。如图 5 所示,天然石墨材料相比人工合成的碳黑样品包含更多的细粒度颗粒。此外,发现尽管两种碳黑样品的长径比差别很小,但合成碳黑材料 B 相比天然碳黑 A 有着更高的圆度。如图 6 所示。



Sample	Origin	D10(um)	D50(um)	D90(um)
A	Nature	2.1	4.3	7.1
B	Synthetic	4.4	7	10.8

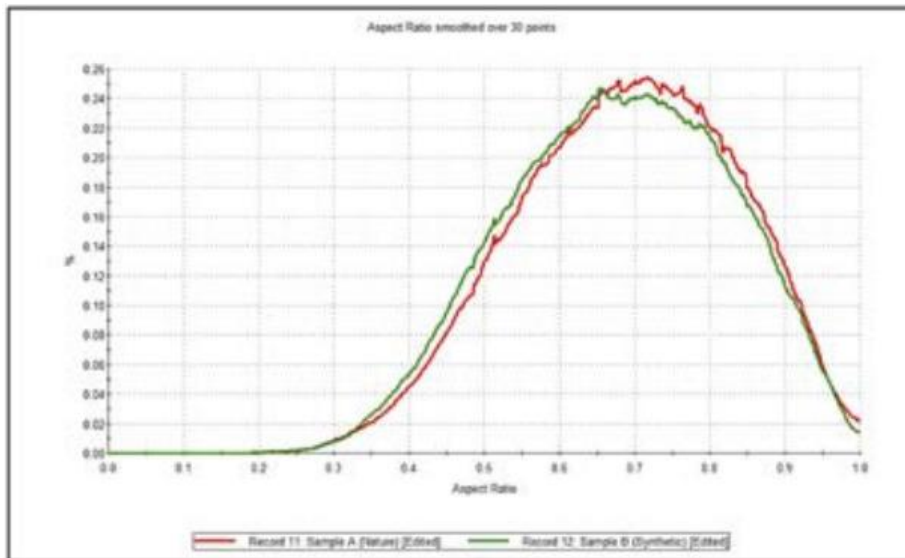
基于数量的 PSD



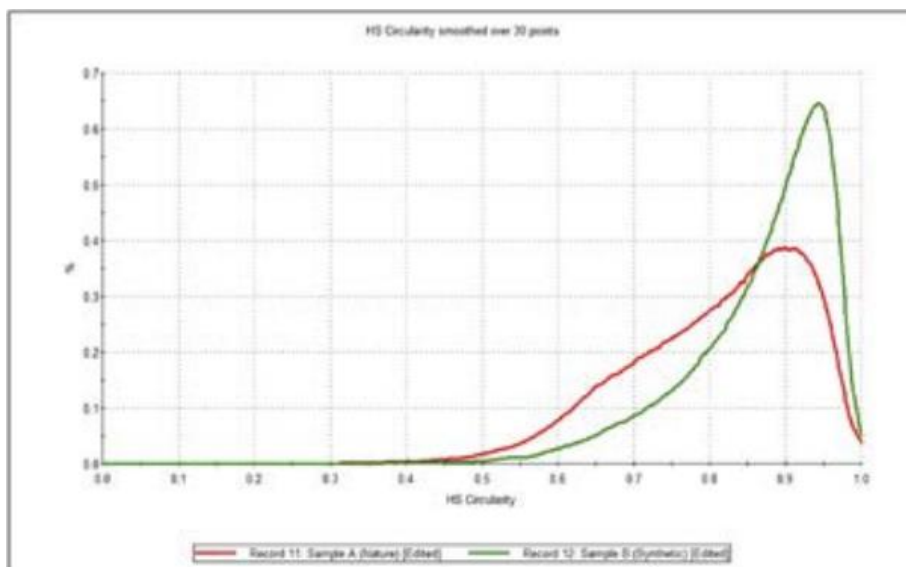
Sample	Origin	D10(um)	D50(um)	D90(um)
A	Nature	4.3	6.9	12.2
B	Synthetic	6.5	10	15.5

基于体积的 PSD

图 5、天然碳黑（红线）与合成碳黑（绿线）的体积分布



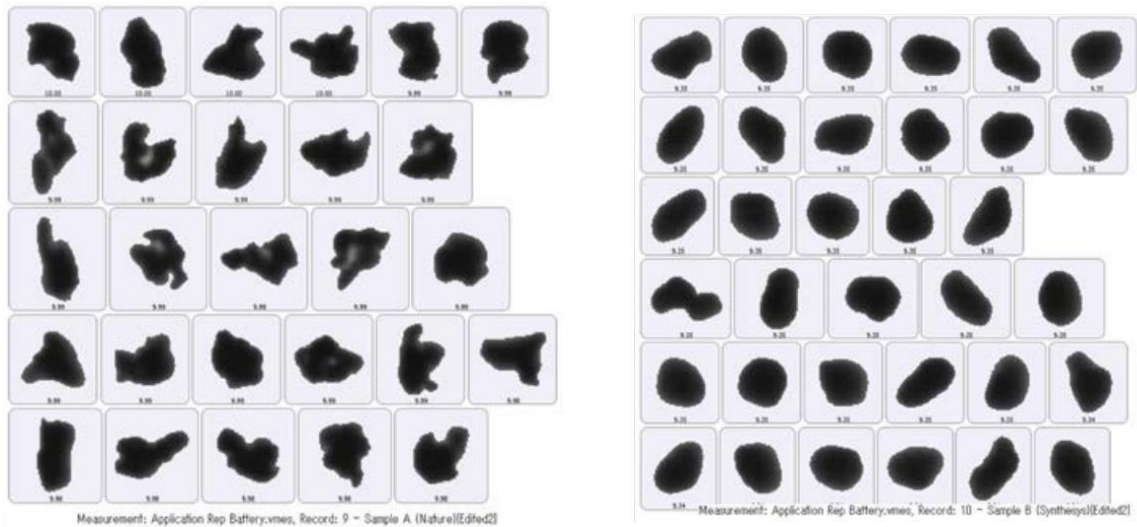
长径比



HS 圆度

图6、合成碳黑（绿线）比天然碳黑（红线）更圆，但长径比差别不大。

这可由图7的颗粒物图像中得到确认。



天然碳黑 A

合成碳黑 B

图7、观察到的颗粒形状的差异性 - 天然碳黑 A 的圆度要远比合成碳黑 B 为低。

结论

本文中的两种碳基电极材料，当将其添加到电浆中后，其粘度存在很大差别，导致在电池制造过程中涂布表现的差异。结合颗粒图像表征手段，可以观察到天然碳黑包含更高比例的细粒度材料与不规则颗粒。由此，当分散到电浆中时，添加天然石墨的电浆将表现为粘度较高、压实度较低。电浆粘度过高，将使涂敷到电极箔上时的涂敷控制变得困难，可能导致涂层厚度与密度不均匀。这将影响电池性能，且由锂离子传输速率的不稳定性导致不可预期的电池寿命。