



锂离子电池极片辊压微观结构演化与过程建模

张俊鹏¹, 黄华贵¹, 孙静娜¹, 李金蕊¹, 苑振革²

(1. 燕山大学 国家冷轧板带装备及工艺工程技术研究中心, 秦皇岛 066004;

2. 邢台纳科诺尔精轧科技股份有限公司, 邢台 054000)

摘要: 为阐明锂离子电池极片辊压过程微观结构演化与宏观变形力学量化行为, 通过分析变形区内极片涂层和集流体形貌特征。结果表明: 辊压方向上活性颗粒密度显著增加, 将辊压对极片涂层的影响总结为碳胶相压缩、活性颗粒破碎及融合为二次颗粒。集流体整体未发生减薄, 由于石墨硬度小, 负极铜箔表面高度起伏均在 600 nm 以内, 正极部分活性颗粒嵌入表面, 最小涂层厚度时, 正极部分活性颗粒嵌入表面的深度为 2 μm 。同时, 将活性涂层压缩简化为平面变形问题, 利用微分单元法和压缩变形本构模型, 将变形区分成若干个微元并进行受力分析, 依此推导变形区压力分布及轧制力计算公式, 构建单位轧制力与涂层厚度、压实密度的关系模型, 该模型可为实施 AGC 厚度精确控制及工艺优化提供理论基础。

关键词: 锂电池极片; 辊压; 单位轧制力; 微观结构; 压下率

文章编号: 1004-0609(2022)-03-0776-12

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

引文格式: 张俊鹏, 黄华贵, 孙静娜, 等. 锂离子电池极片辊压微观结构演化与过程建模[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(3): 776–787. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42509

ZHANG Jun-peng, HUANG Hua-gui, SUN Jing-na, et al. Microstructure evolution and process modeling for calendaring of lithium-ion battery electrode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(3): 776–787.

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42509

为应对能源危机和环境污染问题, 新能源汽车已成为全球汽车产业转型发展的重要方向。为推动我国新能源汽车产业高质量发展, 实现从汽车大国迈向汽车强国, 国务院发布《新能源汽车产业发展规划(2021—2035年)》。锂离子电池具有高比能量、循环寿命长等优点, 是目前电动汽车的主要动力源之一。极片作为电池的核心组件, 是由集流体及涂覆在其表面的活性颗粒涂层构成的层状材料, 其致密度和厚度一致性影响汽车行驶里程和安全性。极片在涂布、干燥之后, 活性颗粒与集流体之间黏结强度低, 颗粒间距大。辊压工序可以致密化涂层的

孔隙结构增加电池能量密度并防止剥落, 可通过设定辊缝或调整轧制力确保涂层达到理想的压实度, 从而提高电池极片的电化学性能、机械性能和使用寿命^[1-2], 是极片制造中极为重要的工序。研究表明, 锂离子在充满电解质的涂层极片孔隙中传输, 孔隙率大的电极对离子迁移阻碍小, 但导电性差; 而致密度高孔结构少的电极使曲折度增加, 阻碍了离子迁移, 且影响电解液的浸润性, 但具有良好的导电性^[3-4]。

为探求辊压对极片涂层孔隙结构及力学行为的影响, 国内外学者开展了大量的理论与实验研究工

基金项目: 河北省重点研发计划项目(20314402D); 国家自然科学基金资助项目(51674222)

收稿日期: 2021-10-09; 修订日期: 2021-11-09

通信作者: 黄华贵, 教授, 博士; 电话: 0335-8066540; E-mail: hhg@ysu.edu.cn

作。LU等^[5]利用XCT原位断层扫描技术研究了NCM正极在不同压缩率下,粒径大小组成对微观结构演化的影响,结果表明由小颗粒组成的电极结构稳定,变形更均匀,弯曲度低,具有更高的额定容量。此外,如压力、轧辊温度等辊压条件对获得特定孔隙率、孔径分布及微观结构至关重要。SCHREINER等^[6-7]建立了材料-辊压-结构的模型,随着孔隙率减小,黏结强度和所需载荷增大,涂层表面趋于平整,部分活性颗粒会嵌入到集流体中。并且随着施加载荷的增大孔隙率减小^[8],密度和体积容量增大,但过高的载荷导致活性颗粒破裂^[9]及黏结剂断裂,极片机械强度下降。

因此涂层孔隙结构调控的关键是进行辊压轧制力或辊缝精准控制。到目前,大多数研究集中在不同致密电极的电化学性能上,而很少涉及辊压工艺与产品结构的关系。在介观尺度上,通过建立颗粒间接触模型计算机械接触应力,需考虑颗粒的弹塑性变形、摩擦力及表面能。基于这些接触模型,GIMÉNEZ等^[10]建立极片涂层压缩离散元模型,再现了涂层的微观结构、颗粒状态及力学性能。在宏观尺度上,国内外学者主要基于粉体压缩领域的经典模型Heckle公式^[11],构建孔隙率或压实密度与压力之间的函数关系。PATEL等^[12]研究了不同压实压力对颗粒材料塑性能、杨氏模量、屈服强度、应变硬化和施加压力对导出的Heckel参数的影响。类似的,MEYER等^[13-14]在辊压机上进行了NCM正极及

石墨负极极片的辊压试验,发现线载荷与辊压后涂层密度及孔隙率之间呈指数关系,基于Heckle指数公式拟合建立了二者之间的对应关系模型,并提出了“压实阻抗”参数。显然辊压过程中难以获得每个颗粒间的接触状态,因此宏观尺度模型更容易应用于极片实际生产。

然而,上述研究无论是实验还是理论计算,均未考虑轧辊直径、轧制速度、接触摩擦等实际工况条件,无法对轧制变形区内的压力分布和孔隙结构进行准确分析。由于缺乏系统可靠的轧制力模型及自动控制系统,在钢铁行业已相当成熟的厚度自动控制AGC技术也很难在极片辊压机上得以应用,为提高极片辊压性能和质量工艺调控能力,很有必要对其辊压过程微观结构演化与力学行为进行深入研究。

1 实验

锂离子电池极片由涂层和集流体组成。负极集流体为铜箔,涂层为碳基材料或硅基负极材料^[15]。正极集流体为铝箔,涂层活性颗粒种类很多,如镍钴铝酸锂(NCA)、镍钴锰酸锂(NCM)等。图1所示为锂电池制造的简要流程,首先将活性颗粒、黏结剂、导电剂等材料混合搅拌制备成浆料,涂敷在集流体表面,干燥后除去溶剂,经过辊压工序进行压实,随后裁切出极耳并与隔膜进行组件,最后注入

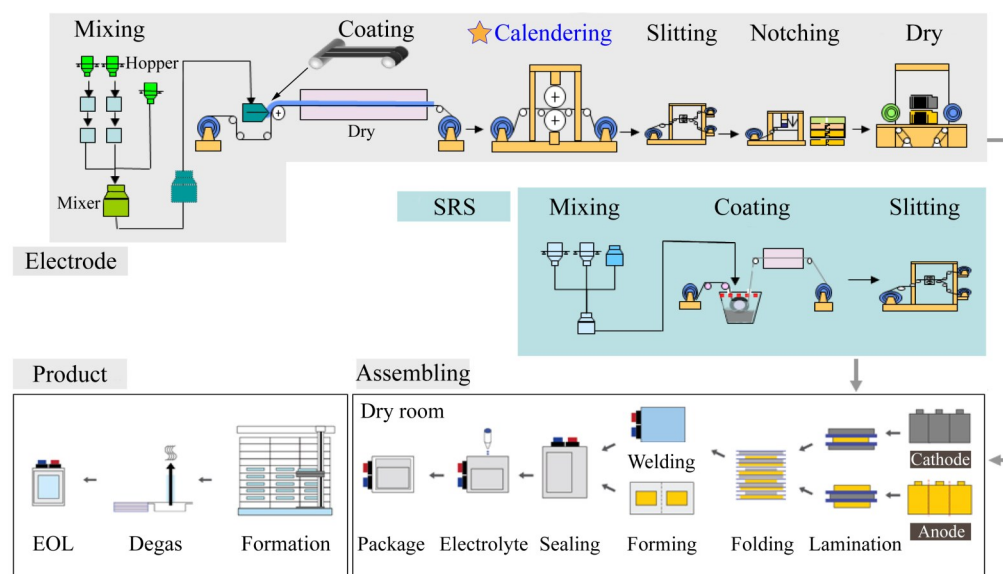


图1 锂离子电池生产流程

Fig. 1 Production process of lithium-ion battery

电解液封装, 经过充放电后激活电池成为产品^[16]。极片辊压工艺原理如图2所示, 经二辊轧制减薄, 获得涂层致密且表面平整的电池极片, 其成品厚度约为80~200 μm 、厚度精度不超过 $\pm 3 \mu\text{m}$, 其中集流体厚度仅为6~15 μm 。

本实验轧辊直径为750 mm, 极片涂布宽度为634 mm。负极涂层为层状石墨, 铜箔厚度6 μm , 总厚度232 μm ; 正极涂层为NCM-622, 铝箔厚度

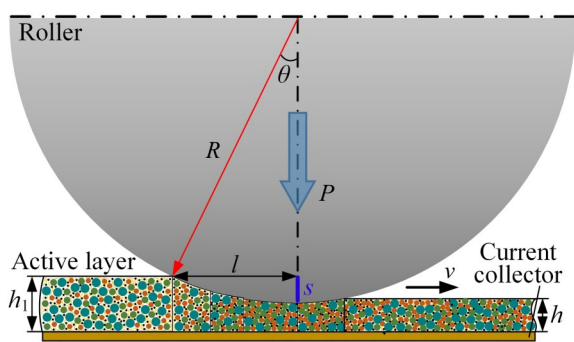


图2 极片辊压工艺原理

Fig. 2 Calendering process of lithium-ion battery electrode

15 μm , 总厚度166 μm 。极片裁剪后利用IB-19510CP截面抛光仪将边部击穿抛光2 h, 并通过扫描电子显微镜(SEM)对微观结构进行分析。利用Buker原子力显微镜对正负极集流体表面进行成像。由于石墨负极水溶性较好, 室温下浸泡3 h后超声清洗即可获得完整铜箔。而正极的黏结剂PVDF化学稳定性良好^[17-18], 只在少数溶剂或高温下溶解,

首先在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中浸泡3 h, 再将极片在100 $^{\circ}\text{C}$ 保温3 h, 最后超声清洗即可获得完整铝箔。

2 结果与讨论

2.1 变形区形貌演变

锂电池极片本质上是一种具有三层结构的多孔复合材料。为直观观察辊压过程中涂层孔隙结构的变化情况, 以正极极片为例, 在28.3%压下率下获得了轧卡区试样, 其结果如图3所示。由图3可以看出, 随着辊压的进行活性颗粒间密实度显著增加, 中间铝箔集流体整体未发生减薄。对极片从辊压入口到出口对应的四个位置进行截面抛光, 分析变形区形貌演变。

辊压开始时, 即位置A, 涂层发生坍塌, 较大的初始孔隙率允许活性颗粒自由迁移, 碳胶相在孔隙中重新分配。这一过程仅发生孔隙率的减小, 因此, 其反作用力也较小。随着压缩的进行, 在初步压缩区, 即位置B, 颗粒之间的距离减小, 由于颗粒之间摩擦的作用, 极片反作用力开始逐渐变大。进入剧烈压缩区后, 即位置C, 部分活性颗粒接触后会相互挤压, 并发生弹塑性变形, 导致其反作用力显著增大。离开轧制区后, 即位置D, 极片厚度方向发生一定程度回弹, 但回弹对轧辊反作用力可以忽略不计。从集流体侧面形貌可以看出整体未发

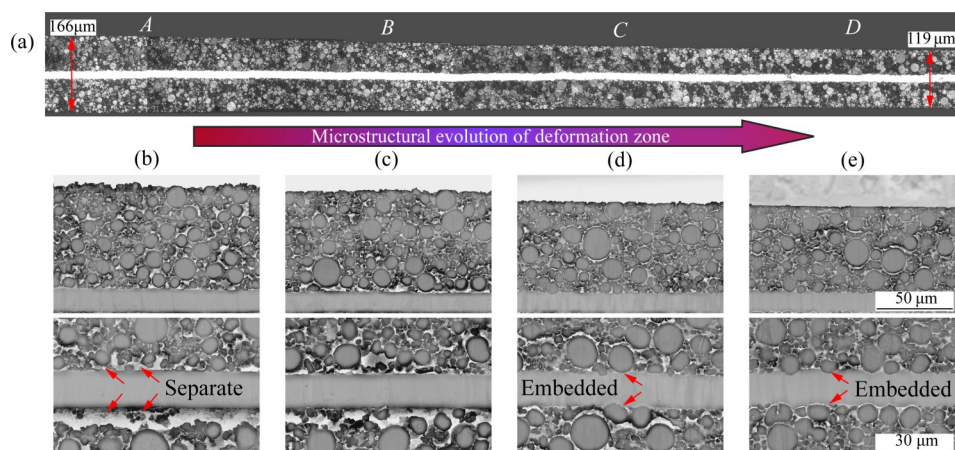


图3 正极极片变形区的SEM像

Fig. 3 SEM images of deformation zone cross-section of cathode electrode: (a) Overall morphology of deformation zone; (b) SEM images of corresponding position A; (c) SEM images of corresponding position B; (d) SEM images of corresponding position C; (e) SEM images of corresponding position D

生减薄,在出口处部分颗粒会嵌入集流体表面。

为保证电池运行的安全性,并不希望集流体发生较大变形,根据现场生产统计,极片在辊压过后的伸长率大约为0.6%,因此涂层的变形过程可视为仅厚度方向的压缩减薄,并且与集流体间在轧制方向上无相对位移。基于对轧制区的初步分析,对变形区内的压力分布进行研究。

2.2 单位轧制力计算公式

极片的厚度相对其宽度及轧辊直径而言小得多,可将极片辊压过程视为平面变形问题^[10]。除去集流体后,利用微分单元法,将变形区在辊压方向平均分成若干微元,计算每个微元上单位压力并沿辊压方向分别积分即得到单位轧制力。目前石墨依然是负极主要使用的活性材料,因此,以石墨负极为对象对计算模型的准确性进行验证。

2.2.1 轧制力计算公式推导

图4所示为变形区示意图及微元的受力分析。几何参数主要有极片入口厚度 h_1 、出口厚度 h 、变形区长度 l 、变形区宽度 D 、咬入角 θ 、减薄量 Δh 、轧辊半径 R 。微元宽度为 dx ,距离出口 x ,中心位置对应的角度为 α 、厚度为 h_x 。因此,

$$h_x = 2(R - \sqrt{R^2 - x^2}) + h \quad (1)$$

$$\alpha = \arccos \frac{2R - (h_x - h)}{2R} \quad (2)$$

根据式(1)、(2)计算出微元两边对应的厚度及角度。微元在轧制方向的平衡微分方程可写为:

$$2(\sigma + d\sigma) \left(\frac{h_x}{2} + d \frac{h_x}{2} \right) - 2\sigma \frac{h_x}{2} - 2p \tan \alpha dx + 2\tau dx = 0 \quad (3)$$

将 $\tan \alpha = \frac{dh_x/2}{dx}$ 代入式(3)中,并略去高阶项得:

$$\frac{d\sigma}{dx} - \frac{p - \sigma}{y} \frac{dh_x/2}{dx} + \frac{\tau}{h_x/2} = 0 \quad (4)$$

要简化式(4)还须知道 p 与 σ 及 p 与 τ 之间的关系, τ 为摩擦力。

根据单位压力和水平应力的关系,可用以主应力塑性方程表示 p 与 σ 。而摩擦力的垂直分力非常小,可忽略,因此,

$$\begin{aligned} p - \sigma &= K \\ dp &= d\sigma \end{aligned} \quad (5)$$

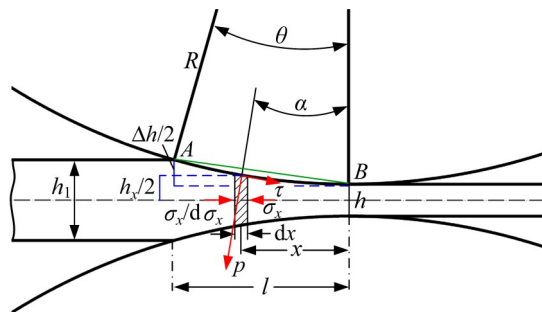


图4 变形区微元受力分析

Fig. 4 Stress analysis of micro element in deformation zone

式中: K 为平面变形抗力。摩擦力为单位压力 p 与摩擦因数 μ 的乘积, $\tau = \mu p$ 。

材料平面变形抗力是指在单向应力状态下材料发生变形时单位面积上施加的压力,可通过单轴压缩或拉伸实验测得,其结果如图5所示。变形区内立方微元每个面受一个正应力,与金属材料不同的是,活性涂层在压缩过程中孔隙体积减小,极片辊压时宽展为0,即可认为 $\sigma_z = 0$ 。

$$\begin{aligned} \frac{(\sigma_x - \sigma_y)^2}{2} + \frac{(\frac{\sigma_x - \sigma_y}{2})^2}{2} + \frac{(\frac{\sigma_x - \sigma_y}{2})^2}{2} &= \sigma_s^2 \\ \text{整理得:} \\ \sigma_y &= \frac{2}{\sqrt{3}} \sigma_s + \sigma_x \end{aligned} \quad (6)$$

式中: σ_s 为材料屈服强度,变形抗力为 $K = \frac{2}{\sqrt{3}} \sigma_s$ 。

式(5)即根据式(6)推导而来。

压缩过程涂层孔隙率减小而使弹性模量增大是造成变形抗力增大的主要原因。文献[18]中认为压缩响应阶段杨氏模量与应变呈指数变化,关系如式(7)所示,从初始值 E_0 增加到完全压缩值 $E_{\max}$ 。石墨目前依然是负极主要使用的活性材料,因此,材料基本属性无较大差异。ZHANG等^[19]通过单轴压缩实验拟合了锂电池极片压载荷作用下应力-应变的本构方程,如式(8)所示。

$$E = \begin{cases} E_{\max} e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_p)}, & \varepsilon < \varepsilon_p \\ E_{\max}, & \varepsilon \geq \varepsilon_p \end{cases} \quad (7)$$

$$\sigma = \begin{cases} \frac{E_{\max} (e^{\beta\varepsilon} - 1)}{\beta e^{\beta\varepsilon_p}}, & \varepsilon < \varepsilon_p \\ \frac{E_{\max} (1 - e^{-\beta\varepsilon_p})}{\beta} + E_{\max} (\varepsilon - \varepsilon_p), & \varepsilon \geq \varepsilon_p \end{cases} \quad (8)$$

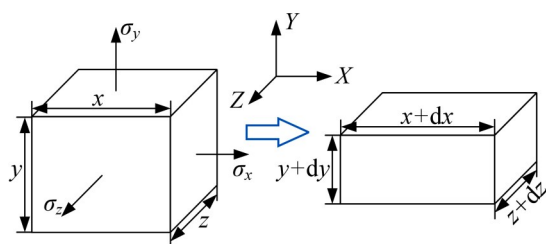


图5 变形区立方微元受力及变形分析

Fig. 5 Stress and deformation analysis of cubic micro element in deformation zone

式中： β 为拟合参数，表示弹性模量在压缩过程中增加的梯度，其值越大，增加的梯度就越小，本例中 $\beta=8.1$ ，与文献中一致。 ε_p 为完全压实时涂层的应变。实际生产中涂层孔隙率不会达到0，因此，本算例采用 $\varepsilon < \varepsilon_p$ 时的计算公式，即 $K=\sigma(\varepsilon < \varepsilon_p)$ 。

因此，式(4)可以简化为：

$$\frac{dp}{dx} - \frac{K}{h_x/2} \frac{dh_x/2}{dx} + \frac{\mu p}{h_x/2} = 0 \quad (9)$$

求解微分方程须得到接触弧的曲线性质，及辊面方程，这无疑会加大计算难度和复杂程度，可采用以弦带弧的简化方式，弦AB的直线方程为：

$$\frac{h_x}{2} = \frac{\Delta h}{2l} x + \frac{h}{2}$$

$$\text{两边求导得：} dx = \frac{2l}{\Delta h} d\frac{h_x}{2}, \text{ 令 } \delta = \frac{2l\mu}{\Delta h}.$$

对(9)式进行积分得：

$$p = G \left(\frac{h_x}{2} \right)^{-\delta} + \frac{K}{\delta} \quad (10)$$

式中： G 为积分常数，利用入口边界条件求得。当有张力时，在入口处：

$$y = \frac{h_1}{2}, p = K - \sigma_0 = K \left(1 - \frac{\sigma_0}{K} \right) = \varepsilon_0 K$$

$$\varepsilon_0 = 1 - \frac{\sigma_0}{K}$$

以入口处为初始条件，求得参数 C ：

$$C = K \left(\varepsilon_0 - \frac{1}{\delta} \right) \left(\frac{h_1}{2} \right)^{\delta}$$

将 C 与 ε_0 代入式(10)中，得到每个微元的压力分布计算公式为：

$$p = \frac{K}{\delta} \left[(\delta - 1) \left(\frac{h_1}{h_x} \right)^{\delta} + 1 \right] - \sigma_0 \left(\frac{h_1}{h_x} \right)^{\delta} \quad (11)$$

未施加张力时的单位压力计算公式为：

$$p = \frac{K}{\delta} \left[(\delta - 1) \left(\frac{h_1}{h_x} \right)^{\delta} + 1 \right]$$

单位轧制力计算公式为：

$$q_L = R \times \sum_{n=1}^m \int_{\alpha_n}^{\alpha_{n+1}} p(\cos \alpha + \mu \sin \alpha) d\alpha \quad (12)$$

式中： q_L 为单位轧制力； m 为微元个数。 α_{n+1} 、 α_n 为微元两边对应的角度。

轧制力大小为单位轧制力与极片宽度的乘积：

$$P = D \times q_L \quad (13)$$

2.2.2 模型应用验证

为验证模型准确性，以石墨负极极片辊压为实例，测量了不同压下率时单位轧制力大小，并与计算值进行对比。首先将变形区在轧制方向均分为宽度相等的 m 个微元，微分单元划分如图6所示。计算时摩擦因数取 $\mu=0.035$ ，并略去集流体的厚度。根据几何关系计算每个微元中心位置厚度及两边对应角度。通过式(13)确定每个微元平面变形抗力 K 值，根据式(8)求出微元的单位压力，结合变形区边界条件，再带入(9)式即得到单位轧制力大小。

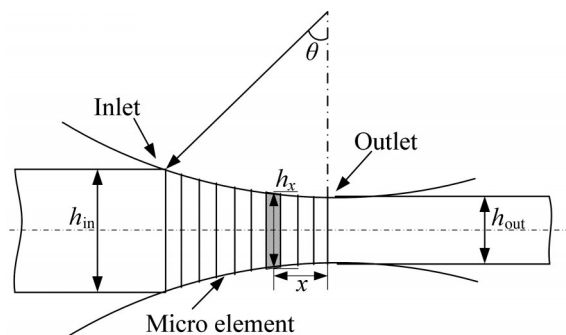


图6 变形区内微分单元划分

Fig. 6 Micro-unit division in the deformation zone

涂层变形行为与压下程度直接相关^[13-14]，辊面形状导致在轧制方向微元压下率的增大变缓，且变形抗力逐渐增大。图7所示为与各微元压下率对应的变形抗力与单位压力大小。极片压下率 $\varepsilon=16.4\%$ 变形区均分为3、5、10、15个微元的计算结果分别见图7(a)、(b)、(c)、(d)。图7(e)、(f)所示分别为极片压下率为 $\varepsilon=22.8\%$ 、 $\varepsilon=29.3\%$ 时5个微元的计算结果。单元数 $m=5$ 时，模型计算值误差均在10%以内，满足工程实际要求。结果表明，极片辊压变形区变形抗力与单位压力在辊压方向上与微元压下率

呈指数形式增大,与文献[20]中得到的结论相一致。

为验证计算模型的精度,对比单位轧制力计算值与实验值,结果如图8所示,二者基本吻合,工程计算公式计算精度满足要求。由图8可知,随着微元数 m 的增加计算值越接近实验值。此外,当压下率从 $\varepsilon=16.4\%$ 到 $\varepsilon=22.8\%$ (增大了 6.4%)时,单位轧制力增大一倍;而当压下率从 $\varepsilon=22.8\%$ 增大到 $\varepsilon=29.3\%$ (增大了 6.5%)时,单位轧制力增大约两倍。

2.3 涂层与集流体微观形貌

对极片辊压而言存在最小厚度,通过增大轧制

力获得不同压下率的正负极极片,为直观了解涂层微观形貌,利用截面抛光仪制备SEM试样。图9(a)、(b)、(c)、(d)所示为石墨负极的原始形貌,可以看出石墨颗粒为不规则菱形状,未辊压的涂层孔隙较大,碳胶相分散在颗粒之间。铜箔集流体表面较平整,但部分涂层与集流体间处于分离状态。图9(f)、(g)、(h)所示分别为压下率 16.4% 、 22.8% 、 36.7% 时的涂层孔隙结构,可以看出随着轧制力的增大,颗粒间贴合紧密,孔隙数量减少,单位体积内容纳的活性物质增多。此外,图9(e)中压下率 36.7% 时由于颗粒与集流体间作用力增大,涂层与集流体紧密贴合,这有利于界面处化学反应,集流

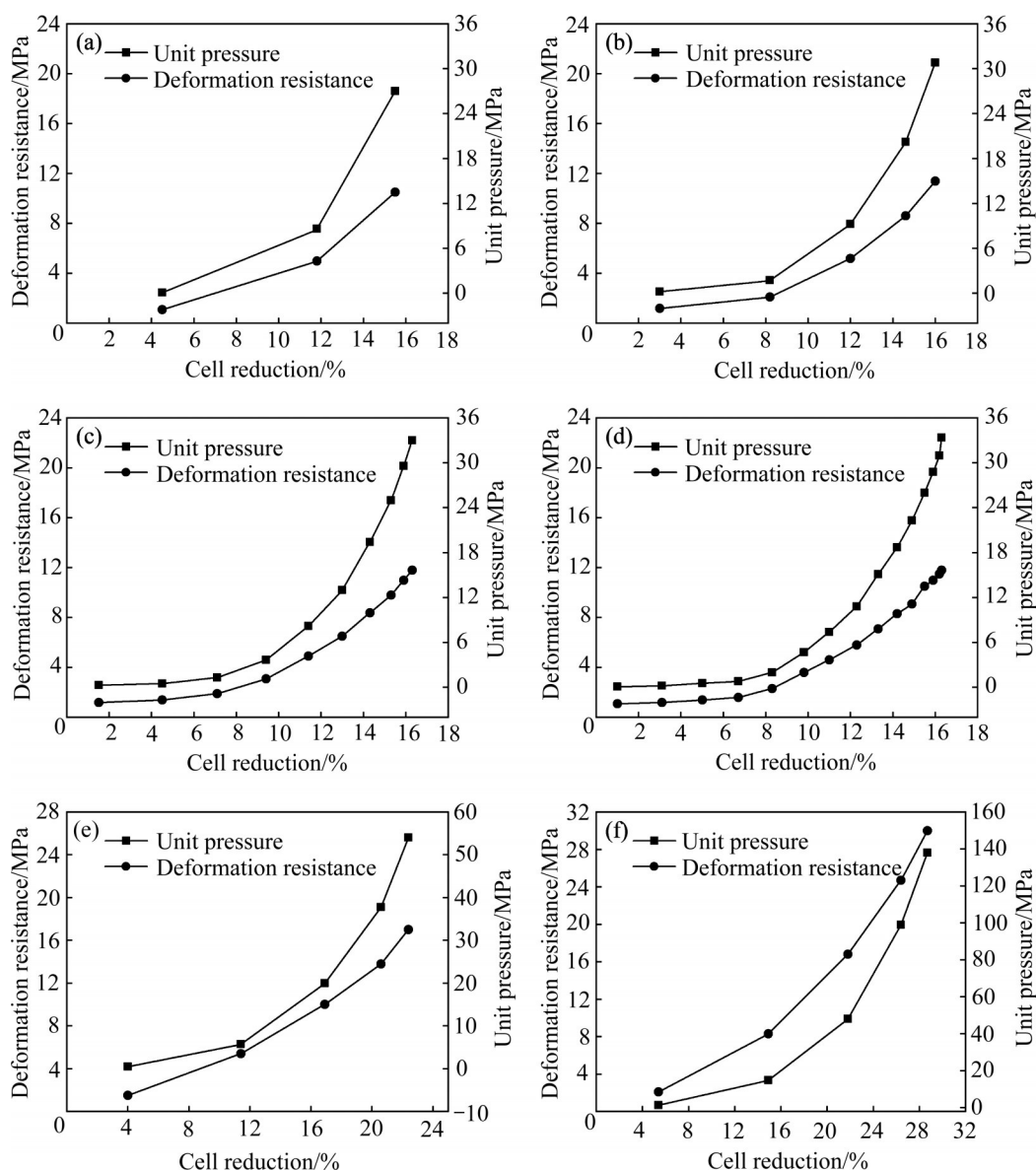


图7 石墨负极极片微元压下率对应的变形抗力与单位压力

Fig. 7 Deformation resistance and unit pressure corresponding to cell reduction of carbon anode electrode: (a) $\varepsilon=16.4\%$, $m=3$; (b) $\varepsilon=16.4\%$, $m=5$; (c) $\varepsilon=16.4\%$, $m=10$; (d) $\varepsilon=16.4\%$, $m=15$; (e) $\varepsilon=22.8\%$, $m=5$; (f) $\varepsilon=29.3\%$, $m=5$

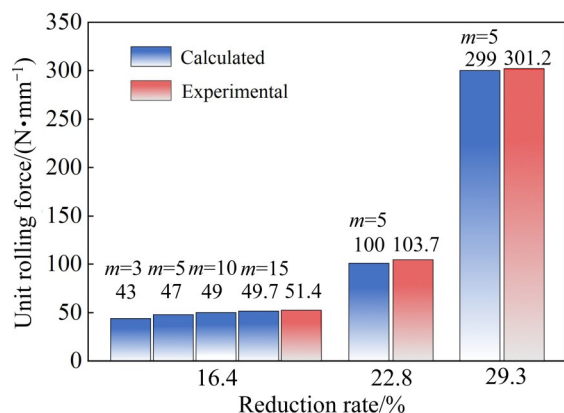


图8 单位轧制力计算值与实验值对比

Fig. 8 Comparison of calculated value and experimental value of unit rolling force

体形状呈波浪形, 总体厚度未发生变化。然而在压实密度增加的情况下涂层内部孔隙逐渐闭合, 离子传输路径增长使效率降低。因此极片的电子导电性与离子导电性会发生相反的变化^[4]。

对正极而言, 活性颗粒结构的完整性影响了表

面电化学反应和循环寿命。图10(a)所示为NCM正极的原始形貌, 颗粒间距较大, 结构完好, 说明浆料搅拌不会使颗粒破碎。压下率为25.9%时, 图10(b)中颗粒间距减小, 主要是碳胶相受压缩。随着压下率增大, 由于颗粒存在裂缝造成应力集中, 并且颗粒间的断裂强度有所差异, 挤压作用可能超过承载极限, 可以观察到存在不同程度的颗粒变形甚至粉碎成多个颗粒(见图10(c)~(f))。正极极片辊压面的形貌如图10(g)、(h)、(i)所示, 未辊压的正极具有明显的表面粗糙度和大量均匀分布的孔隙, 随着压下率的增加而逐渐变平。

因此辊压对极片涂层的影响可以总结为碳胶相压缩、活性颗粒破碎及融合为二次颗粒。压实过程中由于局部压力足够大, 单个颗粒间在接触面处开始融合为二次颗粒。从图10(d)、(e)、(f)可以看到, 颗粒接触边界没有任何明显的物理间隙, 结合面通过微孔隙连接实现融合。这将导致电解质难以充分渗透到融合处, 其润湿能力降低, 使离子传输受限。此外颗粒破碎后并不会随意分散, 而可能跟形

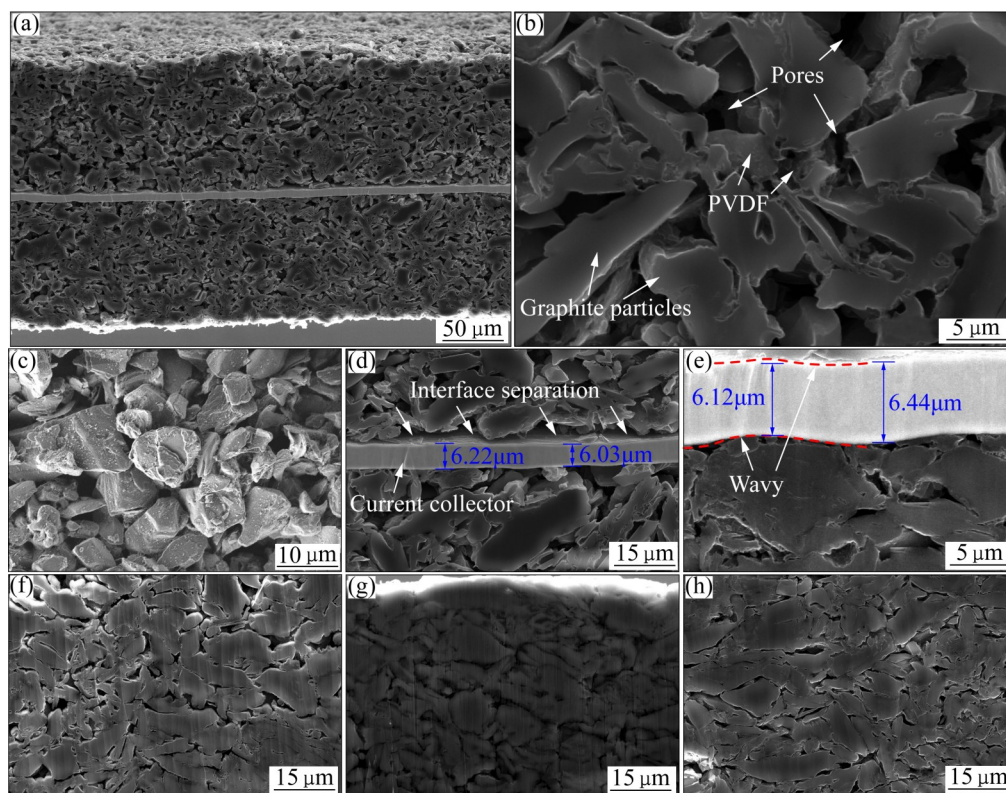


图9 负极涂层截面的SEM像

Fig. 9 SEM images of coating cross-section of anode electrode: (a) Overall appearance of anode electrode; (b) Microstructure of original coating; (c) Graphite particles; (d) Original current collector; (e) Current collector at reduction rate of 36.7%; (f) Current collector at reduction rate of 16.4%; (g) Current collector at reduction rate of 22.8%; (h) Current collector at reduction rate of 36.7%

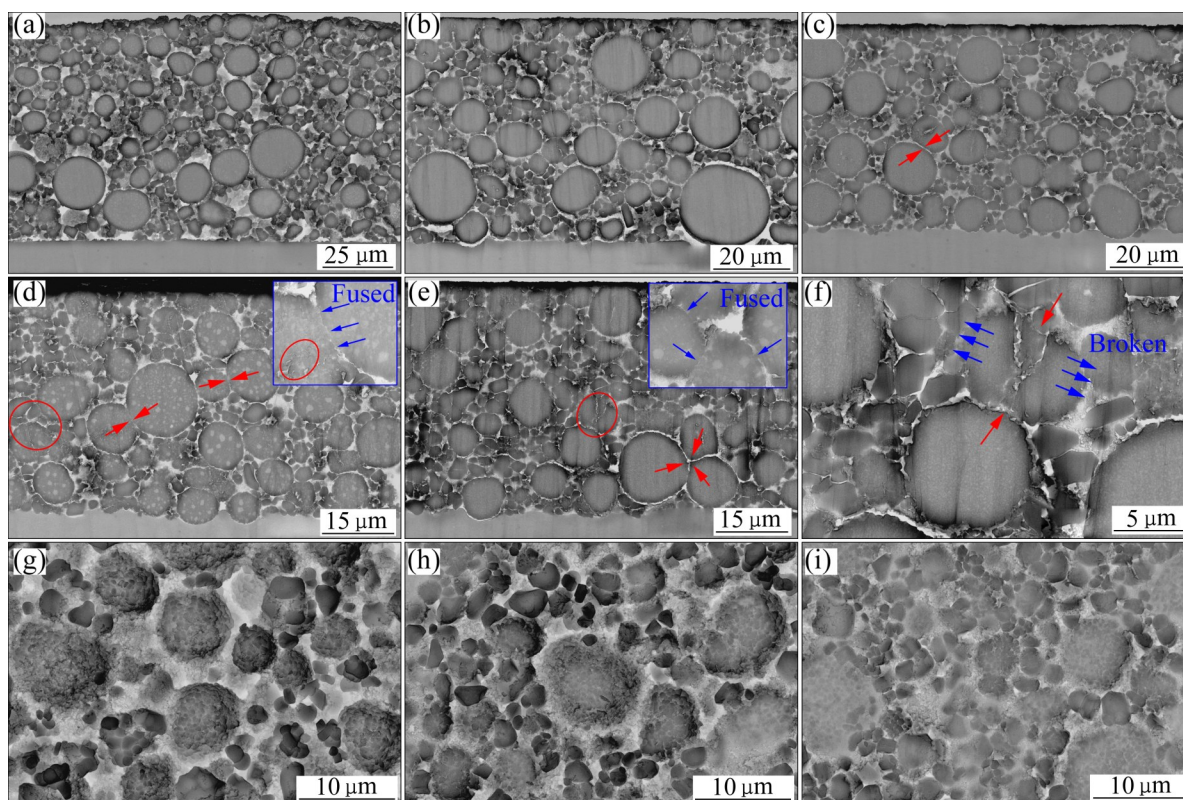


图 10 正极涂层截面的 SEM 像

Fig. 10 SEM images of coating cross-section of cathode electrode: (a) Original coating; (b) Reduction rate of 25.9%; (c) Reduction rate of 28.3%; (d) Reduction rate of 30.7%; (e) Reduction rate of 32.53% (unit rolling force of 4901.96 N/mm); (f) Extrusion rupture of active particles; TD-RD-section: (g) Original coating; (h) Reduction rate of 25.9%; (i) Reduction rate of 32.53% (unit rolling force of 4901.96 N/mm)

成更大的团聚体, 这意味着涂层比表面积和孔隙率会有一定程度增大^[21-22]。

集流体不仅起到承载活性物质的作用, 并且将电化学反应产生的电子导出到外电路。因此涂层与集流体间相互作用也是不可忽略的。图 3、9(e)表明即使在较大的轧制力下, 集流体整体厚度并不会减小, 因此在计算变形区单位压力时忽略集流体厚度, 但局部颗粒会嵌入表面使其发生微小变形。图 11 所示为正负极集流体表面三维形貌与高度分布。由于石墨硬度小, 随着单位轧制力增大, 铜箔表面高度起伏明显增大, 但均在 600 nm 以内。未辊压的铝箔表面平整, 辊压后活性颗粒嵌入表面, 导致四周存在不同程度凸起。单位轧制力为 980 N/mm 时, 嵌入深度在 1 μm 以内。达到正极最小厚度时, 即单位轧制力为 3921 N/mm, 涂层与集流体充分接触, 铝箔表面变形严重, 嵌入深度在 2 μm 以内。此外, 从表 1 可以看出, 集流体表面粗糙度随着单位轧制力增大而增大。根据已有研究, 集流体表面

粗糙度对电池化学性能影响显著。粗糙表面增加了活性物质与集流体接触面积, 一方面对导电性差的小颗粒具有减小电荷传输电阻的作用, 从而提高导电性; 另一方面粗糙度大的表面具有良好的亲水性和润湿性, 有利于提高活性物质与集流体之间的粘附力, 并提高电极循环性能^[23]。

2.4 压实密度预测模型

Heckel 通过假设压缩过程为一级化学反应, 孔隙为反应结果, Heckel 公式中的压力 p 相当于一级化学反应中的时间, 从而给出压力和密度之间的指数关系, 建立了金属粉末单轴压缩的 Heckel 公式, 如式(14)所示。式中包含松散状态的初始孔隙率 ε_0 , 和代表粉体塑性变形能力的参数 K 。Heckel 表示此公式不适合氧化铝等脆性材料。对本实验而言, 压缩材料主要为活性物质和导电剂、黏结剂等基质, 因此涂层具有很强的可变形性。

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \exp(-K \cdot p) \quad (14)$$

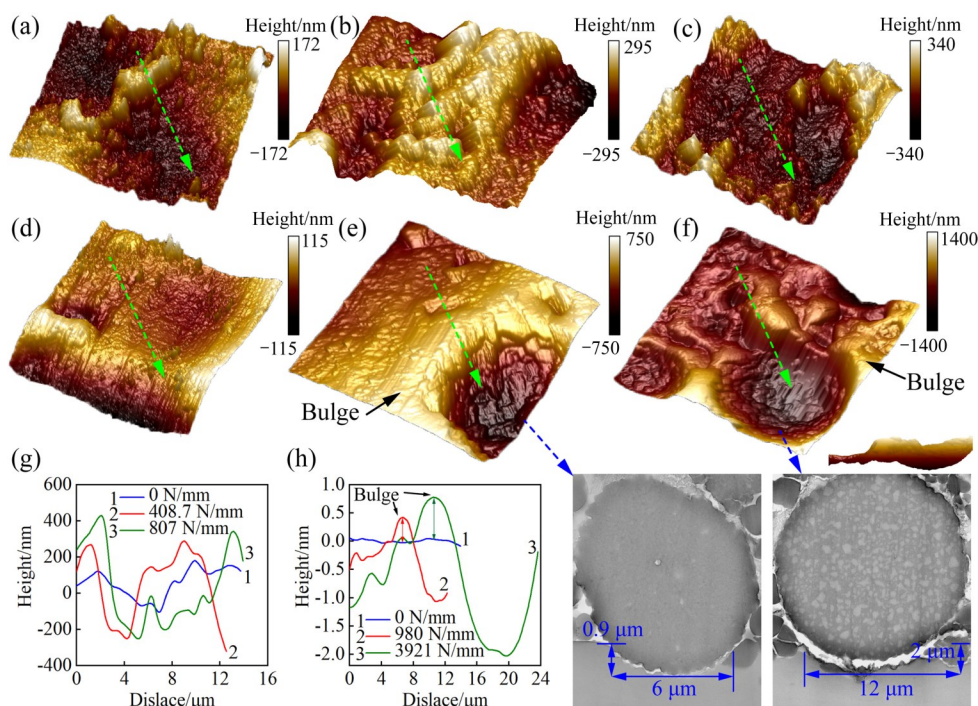


图 11 集流体表面微观形貌

Fig. 11 SEM images of current collectors surface: (a) Anode electrode, 0 N/mm; (b) Anode electrode, 408.7 N/mm; (c) Anode electrode, 807 N/mm; (d) Cathode electrode, 0 N/mm; (e) Cathode electrode, 980 N/mm; (f) Cathode electrode, 3921 N/mm; (g) Surface height distribution, aluminum foil; (h) Surface height distribution, copper foil

表 1 正负极集流体表面粗糙度

Table 1 Surface roughness of current collectors

Foil	Unit rolling force/ (N·mm ⁻¹)	Roughness, R_a /nm
Copper	0	88
	408.7	125
	807	161
Aluminum	0	50
	980	343
	3921	762

类似的, 该指数关系可转换成极片厚度与单位轧制力关系, 通过式(15)表示。其中 h_1 、 $h_{\min}$ 分别为极片初始及辊压最小厚度, 通过实验获得。 γ 为表征极片压实行行为的参数, 可等效为 Heckel 常数 K 的倒数^[13], 与材料基本属性有关, 可体现涂层压实性能方面的差异。随着辊压方向上涂层孔隙率的急剧减小, 颗粒位置重新排布使涂层致密化, 颗粒间摩擦力与颗粒硬度被认为是增大抗压实性的主要影响因素, 且压实阻力呈指数增长。

$$h = h_{\min} + (h_1 - h_{\min}) \exp(-q_L/\gamma) \quad (15)$$

对正负极极片进行辊压, 直到获得最小厚度。对实验结果中单位轧制力与极片厚度的变化曲线进行拟合, 其结果如图 12 所示。通过对比正负极厚度随单位轧制力的变化, 说明活性物质属性影响显著。压实阻抗参数分别为 $\gamma_a=195$, $\gamma_c=788$ 。NCM 活性颗粒硬度大于石墨的, 正极的压实表征参数 γ 接近负极的 4 倍, 即正极对压实表现出更大阻碍性。因此, 为达到同样压实效果, 正极必须施加更大力克服颗粒摩擦重新排列实现变形。

基于集流体不可压缩的假设, 涂层压实密度 ρ 可通过式(16)计算:

$$\rho = \frac{m - m_c}{h - h_c} \quad (16)$$

式中: m 为极片面密度; m_c 为集流体面密度; h 为极片厚度; h_c 为集流体厚度, 均通过实验获得。

极片的物理涂层孔隙率 ε_{ph} 可由涂层压实密度 ρ 和涂层的平均密度 ρ_{md} (组分材料) 计算得出。

$$\varepsilon_{ph} = 1 - \frac{\rho}{\rho_{md}} \quad (17)$$

因此, 涂层压实密度与单位轧制力之间的关系

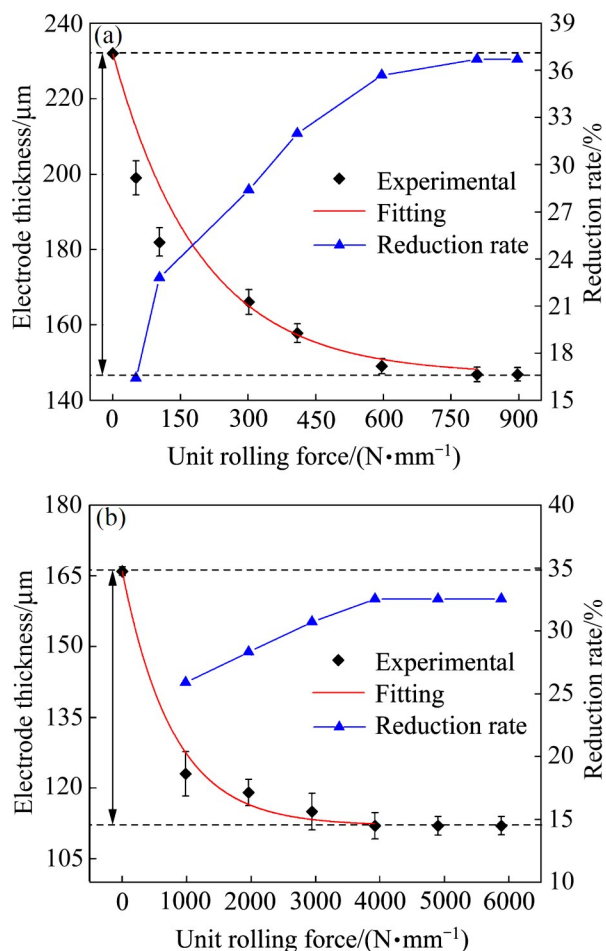


图12 单位轧制力对极片厚度影响

Fig. 12 Effect of unit rolling force on thickness of electrodes: (a) Anode electrode; (b) Cathode electrode

可由式(18)表示:

$$\rho = \frac{m - m_c}{(h_{\min} - h_c) + (h_1 - h_{\min}) \exp(-q_L/\gamma)} \quad (18)$$

将前面计算的压实阻抗参数代入式(18),可知正负极极片压实密度拟合结果与实验值吻合良好,其结果如图13所示,压实密度随单位轧制力呈指数增长。在实际生产中,当涂层材料确定后,通过测试极片辊压厚度与单位轧制力关系得到压实阻抗参数,再对压实密度进行预测,因此,模型对其他条件下的极片辊压预测压实密度同样适用。其中,压实阻抗参数 γ 拟合、极片质量及厚度测量时的误差对预测精度存在一定影响。下一步工作中还需确定不同材料、配方、工况(如辊温)对轧制力的影响,并完善轧制力与压实密度、孔隙率的关系模型,为实施AGC厚度精

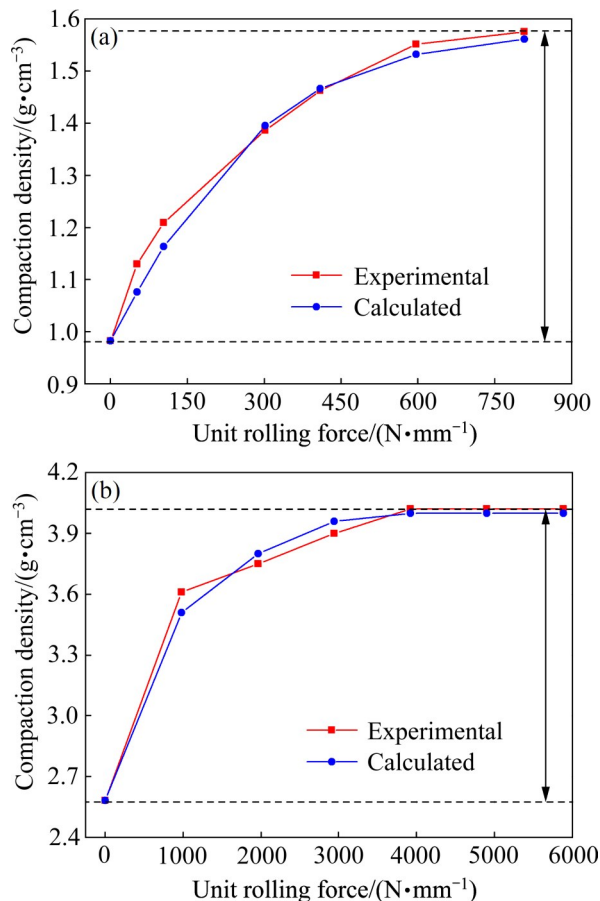


图13 单位轧制力对极片压实密度影响

Fig. 13 Effect of unit rolling force on density of electrode: (a) Anode electrode; (b) Cathode electrode

确控制及工艺优化提供理论基础,以更好地指导工业生产。

3 结论

1) 通过轧卡实验获得了正极极片辊压过程中颗粒堆积的变化情况,发现在辊压方向上活性颗粒间的密实度显著增加。从侧面形貌可以看出集流体整体未发生减薄,在出口处部分颗粒会嵌入集流体表面。将活性涂层压缩简化为平面变形问题,利用微分单元法和极片压缩变形本构模型,将变形区分成若干个微元并进行受力分析,依此推导建立了变形区压力分布及轧制力理论模型。

2) 辊压对极片涂层压缩的影响可以总结为碳胶相压缩、活性颗粒破碎及融合为二次颗粒。辊压后涂层与集流体紧密贴合,由于石墨硬度小,

负极铜箔表面高度起伏均在 600 nm 以内, 正极部分活性颗粒嵌入表面, 最小厚度时嵌入深度为 2 μm , 并导致四周存在不同程度的凸起。

3) 构建单位轧制力与涂层厚度、压实密度的关系模型, 测量了不同压下率时单位轧制力与压实密度大小, 并与计算值进行对比, 结果吻合良好, 验证了模型的准确性。

REFERENCES

- [1] BILLOT N, GUNTHER T, SCHREINER D, et al. Investigation of the adhesion strength along the electrode manufacturing process for improved lithium-ion anodes[J]. *Energy Technology*, 2020, 8(2): 201801136.
- [2] MUKHOPADHYAY A, SHELDON B W. Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 63: 58–116.
- [3] BOCKHOLT H, HASELRIEDER W, KWADE A. Intensive powder mixing for dry dispersing of carbon black and its relevance for lithium-ion battery cathodes[J]. *Powder Technology*, 2016, 297: 266–274.
- [4] BOCKHOLT H, INDRIKOVA M, NETZ A, et al. The interaction of consecutive process steps in the manufacturing of lithium-ion battery electrodes with regard to structural and electrochemical properties[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 325: 140–151.
- [5] LU X K, DAEMI S R, BERTEI A, et al. Microstructural evolution of battery electrodes during calendaring[J]. *Joule*, 2020, 4(12): 2746–2768.
- [6] SCHREINER D, OGUNTKE M, GUNTHER T, et al. Modelling of the calendaring process of NMC-622 cathodes in battery production analyzing machine/material-process-structure correlations[J]. *Energy Technology*, 2019, 7(11): 1900840.
- [7] SCHREINER D, KLINGER A, REINHART G. Modeling of the calendaring process for lithium-ion batteries with DEM simulation[C]// 53rd CIRP Conference on Manufacturing Systems. Chicago: Elsevier B.V., 2020: 149–155.
- [8] KARKAR Z, JAOUHARI T, TRANCHOT A, et al. How silicon electrodes can be calendered without altering their mechanical strength and cycle life[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 371: 136–147.
- [9] STRIEBEL K A, SIERRA A, SHIM J, et al. The effect of compression on natural graphite anode performance and matrix conductivity[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 134(2): 241–251.
- [10] SANGRÓS G C, FINKE B, NOWAK C, et al. Structural and mechanical characterization of lithium-ion battery electrodes via DEM simulations[J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(10): 2312–2321.
- [11] HECKEL R W. Density-pressure relationships in powder compaction[J]. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1961, 221: 671–675.
- [12] PATEL S, KAUSHAL A M, BANSAL A K. Mechanistic investigation on pressure dependency of Heckel parameter[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2010, 389(1/2): 66–73.
- [13] MEYER C, KOSFELD M, HASELRIEDER W, et al. Process modeling of the electrode calendaring of lithium-ion batteries regarding variation of cathode active materials and mass loadings[J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 18: 371–379.
- [14] MEYER C, BOCKHOLT H, HASELRIEDER W, et al. Characterization of the calendaring process for compaction of electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, 249: 172–178.
- [15] BIAN Z X, TANG Z H, XIE J F, et al. Preparation and lithium storage performances of g-C₃N₄/Si nanocomposites as anode materials for lithium-ion battery[J]. *Frontiers in Energy*, 2020, 14(4): 759–766.
- [16] LIU Y T, ZHANG R H, WANG J, et al. Current and future lithium-ion battery manufacturing[J]. *iScience*, 2021, 24(4): 102332.
- [17] 蒋玲, 詹路, 张秋卓. 废旧三元电池正极活性材料酸性浸出液中钴镍锰锂的分离与回收[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(11): 2684–2694.
- JIANG Ling, ZHAN Lu, ZHANG Qiu-zhuo. Separation and recycling of cobalt, nickel, manganese and lithium from acidic leaching solution of old ternary battery positive active material[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(11): 2684–2694.
- [18] 缪建麟, 王媛, 邵丹, 等. 锂离子电池 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 废料直接回收及材料再生性能[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(9): 2171–2177.
- MIAO Jian-lin, WANG Yuan, SHAO Dan, et al. Recycling and reusing of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ scrap for lithium ion batteries and investigation of material performance for lithium ion batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(9): 2171–2177.
- [19] ZHANG C, SANTHANAGOPALAN S, SPRAGUE M A, et al. Coupled mechanical-electrical-thermal modeling for short-circuit prediction in a lithium-ion cell under mechanical abuse[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 290:

- 102–113.
- [20] ZHANG C, XU J, CAO L, et al. Constitutive behavior and progressive mechanical failure of electrodes in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 357: 126–137.
- [21] SANGRÓS G C, FINKE B, SCHILDE C, et al. Numerical simulation of the behavior of lithium-ion battery electrodes during the calendaring process via the discrete element method[J]. *Powder Technology*, 2019, 349: 1–11.
- [22] RICHARD S, STEVEN L, LI W D, et al. Influence of calendaring on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathodes in lithium-ion cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(36): 42898–42908.
- [23] SARAWUTANUKULS, TOMONC, PHATTHARASUPAKUN N, et al. Optimization of the electrode properties for high-performance Ni-rich Li-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(26): 30643–30652.

Microstructure evolution and process modeling for calendaring of lithium-ion battery electrode

ZHANG Jun-peng¹, HUANG Hua-gui¹, SUN Jing-na¹, LI Jin-rui¹, YUAN Zhen-ge²

(1. National Engineering Research Center for Equipment and Technology of Cold Strip Rolling, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;
2. Xingtai Naknor Technology Co., Ltd., Xingtai 054000, China)

Abstract: For clarifying the microstructure evolution and macroscopic deformation mechanical quantitative behavior of lithium-ion battery electrode during calendaring process, the morphological characteristics of electrode coating and current collector in the deformation zone were analyzed. The results show that the denseness of active particles significantly increase in the calendaring direction, and the effect of calendaring on electrode coating is summarized as carbon-PVDF compression, active particle fragmentation and fusion into secondary particles. The overall current collector has not been thinned. Due to the small hardness of graphite, the surface height of the copper foil fluctuates within 600 nm, and some of the active particles of the cathode electrode are embedded in the surface, with an embedding depth of 2 μm at the minimum thickness. Meanwhile, the coating compression is reduced to a plane deformation, and the deformation zone is distinguished into several microelements and force analysis by using the differential unit method and the compression deformation intrinsic model. Based on this, the calculation formulas of pressure distribution and rolling force were derived, and the relationship model between unit rolling force and coating thickness and compaction density is constructed, which can provide the theoretical basis for the implementation of accurate control of AGC thickness and process optimization.

Key words: lithium-ion battery electrode; calendaring; unit rolling force; microstructure; reduction rate

Foundation item: Project(20314402D) supported by the Key Research and Development Program of Hebei Province, China; Project(51674222) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-10-09; **Accepted date:** 2021-11-09

Corresponding author: HUANG Hua-gui; Tel: +86-335-8066540; E-mail: hhg@ysu.edu.cn

(编辑 李艳红)