锂离子电池极片制造中的微结构演化

李茂源¹, 张云^{1*}, 汪正堂², 谭鹏辉¹, 刘兴鹏³, 张道琦⁴, 李光⁵, 解晶莹⁶, 周华民^{1*}

1. 华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074;

2. 深圳市浩能科技有限公司, 深圳 518122;

3. 深圳市比亚迪锂电池有限公司, 深圳 518116;

4. 天津力神电池股份有限公司, 天津 300392;

5. 湖北亿纬动力有限公司, 荆门 448124;

6. 上海空间电源研究所空间电源技术国家重点实验室, 上海 200245

* 联系人, E-mail: marblezy@hust.edu.cn; hmzhou@hust.edu.cn

2021-10-14 收稿, 2021-11-10 修回, 2021-11-25 接受, 2021-11-26 网络版发表

国家自然科学基金(52175317)资助

摘要 锂离子电池是能源领域的革命性创新, 具有能量密度高、循环寿命长等优点, 推动了新能源、新能源汽车等新兴产业的跨越式发展, 并应用于卫星、无人机等国家战略领域, 成为世界各国竞争的战略高地. 锂离子电池的广泛应用不仅源于新兴能源材料的创新, 还与制造工艺及装备技术的进步密不可分. 极片制造作为生产锂离子电池最核心的过程, 包括制浆、涂布、辊压三大关键工序, 制造的正负电极构成了电化学反应载体和整个电池的核心. 在电极制造中, 多孔多组分电极微结构发生复杂的演化与定构过程, 很大程度上决定了单体电池的能量密度、倍率特性等性能. 本文分析极片制造中制浆、涂布和辊压技术进展与应用情况, 重点讨论电极微结构在制造过程中的演化以及其对电池电化学性能的影响, 旨在从“制造工艺-微结构-性能”之间的关系视角形成对电极微结构设计、材料制备、制造工艺的进一步认识, 为研发高性能锂离子电池提供指导.

关键词 锂离子电池, 电极制造, 制浆, 涂布, 辊压, 电极微结构

锂离子电池技术是能源领域的革命性创新, 促进了便携式电子产品的爆发式增长, 更推动了新能源、新能源汽车等战略性新兴产业的跨越式发展^[1]. 2020年, 全球锂离子电池规模已超过294.5 GW h, 其应用范围也越来越广泛, 包括卫星、无人机等国家战略领域, 预计到2025年之前, 锂离子电池的用量将保持年平均26%的增长. 锂离子电池技术也成为世界各国科技发展的重点, 相继制定科技专项, 包括我国《新能源汽车产业发展规划(2021~2035年)》、美国能源部的Battery 500、欧洲联盟Battery 2030+等.

高能量和功率密度、高循环稳定性的锂离子电池

不仅取决于优异的活性物质、电解液等材料, 也与电池的制造工艺及装备息息相关^[2]. 特别是动力和储能应用需要大量的单体电池串并联成组, 需要高精度保障单体电池的一致性, 避免“短板效应”带来的模组容量损失和循环寿命衰减, 保障电池的安全性. 对于电池模块, 每个单体电池承受相同的电流, 其电压是所有单体电池的总和, 因此电池模块容量、电化学性能受限于模块内最弱的单体电池. 孙逢春研究团队^[3]指出“电池性能不一致性使动力电池组在电动汽车上使用时, 性能指标往往达不到单电池原有水平, 使用寿命缩短数倍甚至十几倍”.

引用格式: 李茂源, 张云, 汪正堂, 等. 锂离子电池极片制造中的微结构演化. 科学通报, 2022, 67: 1088–1102

Li M Y, Zhang Y, Wang Z T, et al. Microstructure evolutions in lithium ion battery electrode manufacturing (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 1088–1102, doi: [10.1360/TB-2021-1069](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1069)

因此,制造阶段引起的单体电池之间微小的差异可能会导致电池组的整体容量、电化学性能发生重大变化。如新能源汽车、储能等需求急剧增长,全电动汽车动力电池由成百上千个锂离子单体电池组成,容量比手机高约5000倍,复合年增长率达到20%以上。锂离子动力电池对制造一致性要求苛刻,通过极高的制造过程管控来满足特定容差,以保证电池的容量、内阻、寿命和安全性。2021年,北京汽车股份有限公司因为电池一致性问题,存在引发起火风险的严重安全隐患,一次召回31963辆电动汽车。锂离子电池在作为卫星的空间电源应用时,承受冲击、振动、高温等恶劣服役环境,使用寿命需满足低轨5~10年、高轨15~10年的要求^[4],需要大量的冗余设计来保证电池组的使用寿命。锂离子电池制造过程复杂,可以分为前段的极片制造、中段的电芯装配和后段的化成分容与检测^[5]。极片制造是锂离子电池最核心的制造过程,包括制浆、涂布和辊压三大关键工序,通过将正负极活性物质、导电剂、黏结剂等制成浆料,涂覆在铜/铝箔上,干燥、辊压压实后得到正负电极,构成电化学反应载体和整个电池的核心。电极制造过程影响着正负电极的孔隙率、厚度、密度,以及导电网络、黏结网络等微结构,很大程度上决定着锂离子电池性能^[6]。

目前,各种新颖的正负极材料、电解液、导电剂、黏结剂层出不穷,但是大部分都采用实验室的设备制备半电池或者软包电池进行测试,鲜有考虑工业规模化制造技术的制约,以及中试以上工艺设备生产全尺寸电池的性能分析。本文旨在结合电极制造新技术进展与应用情况,重点从制造的角度探讨电极微结构的演化与定构过程,并探索其对电池电化性能的影响,以制造工艺-微结构-性能之间的关系视角形成对电极微结构设计、材料制备、制造工艺的进一步认识。

1 电极制造中的微结构演化挑战

锂离子电池电极的多孔多组分微结构直接影响电池的性能,必须经过精细的设计,各方面权衡来满足不同应用需求,如大的孔隙率可以提高离子的传输性能,但是带来活性颗粒体积分数下降,导致电池体积比能量降低。宁德时代新能源科技股份有限公司也提出“极片层级微结构设计”技术,通过极片层级精细设计,构造“离子和电子高速通道”,减小锂离子扩散阻力,减缓容量衰减。为了保证单体电池品质的一致性,电极活性涂层微结构的均匀性需要精确控制,以满足电池正负

极容量精确匹配的要求,既需防止正极过量造成充放电析锂形成枝晶刺穿隔膜造成电池短路的安全隐患,也需避免负极过量造成电池容量损失。但是在涂布过程中,活性物质涂层在浆料涂覆、干燥和辊压过程中各种组分载量与微结构难以实时高精度测量,且反馈滞后,难以闭环控制。因此,新能源汽车大规模应用的关键性挑战在于理解制造工艺、电极微结构和产品性能之间的复杂关系^[2],如图1所示。

首先,活性颗粒、导电剂等电极多组分在极片制造过程中易发生团聚、沉降、迁移等现象,组分均匀性与微结构一致性难以控制。如制浆工艺的目的是获得组分均匀分散的浆料,浆料由活性物质、导电剂、黏结剂和溶剂等组成,属于高固含量的悬浮液体系。理想的电极微结构各组分颗粒应均匀分散、无团聚,活性颗粒和导电剂、黏结剂充分接触,涂布成形后可形成良好的电子和离子导电网络^[2]。但是在制浆过程中,固体颗粒之间极易形成各种形式的团聚体,包括原生颗粒、凝聚体、附聚体和絮凝体。在浆料涂布后的高温干燥过程中,涂层中的黏结剂等组分随着溶剂蒸发产生迁移,黏结剂沿着极片厚度方向呈现不同的含量分布,导致活性颗粒与集流体之间、活性颗粒之间的黏结力发生显著变化,从而影响电池服役性能。

其次,锂离子电池电极是由正负极活性颗粒堆砌,并通过黏结剂、导电剂连接形成的多孔结构,孔隙结构精准调控困难。如厚电极技术通过增加正负极涂层厚度,能提升活性物质占比,显著提高能量密度。但是,电极的倍率性能由其动力学特性决定,包括固相扩散、液相传质及界面反应等过程。充放电时离子在颗粒间迂曲孔隙传输,传输距离随着电极厚度增加而变长,形成高浓度梯度加剧浓差极化,使厚电极倍率性能大幅下降。因此,合理设计和控制电极的厚度和孔隙结构是权衡电池能量密度与倍率性能的关键^[7]。在涂布干燥与辊压过程中,电极的孔隙率、孔形态、孔径及其分布发生剧烈变化,影响电池的离子、电子输运能力。在极片制造中,孔隙结构是工艺控制的难点,如适度辊压有助于获得较为均匀、尺寸较小的孔隙结构,提高容量和改善倍率性能;而辊压力过大则会导致活性颗粒破碎。

此外,为提高生产效率、降低成本,极片的幅宽从约600 mm提高到1400 mm以上,涂布速度从60 m/min提高到120 m/min,极片高速制造前提下电极微结构控制更为困难。在制浆阶段,黏结剂、导电剂含量的降

图1 锂离子电池电极制造工艺-微结构-性能关系

Figure 1 Relationship between Li-ion battery electrode processing-structure-performance

低,以及纳米填料的加入,浆料均匀分散困难.浆料属于颗粒流体,流变特性复杂,当采用宽幅面挤出涂布时,难以保证宽度方向上的涂覆均匀性,对干燥风场的均匀性也提出了更苛刻的要求;同时宽幅极片辊压时压辊的变形,带来了宽度方向上孔隙率更大的差异;高速涂布时涂覆液珠稳定性变差,极片走带方向上的均匀性难以控制.近年来,为了提高电池比能量,厚极片、超薄集流体技术获得了广泛的关注,这也为极片制造过程中的电极微结构控制提出了更高的挑战.

2 制浆过程中的组分均匀分散

电池制浆工艺是将活性物质、导电剂、黏结剂等组分相互混合、溶解、均匀分散在溶剂中形成稳定悬浮液的过程.目前主要的制浆工艺包括行星搅拌、球磨、双螺杆制浆、Filmix分散和超声波等.理想的电极浆料应具有优异的流变特性,后续才能稳定、均匀地涂覆在集流体表面,同时保证固体颗粒分散均匀与稳定,不自发产生沉降与团聚,能形成互相连通的电极微

结构^[2].浆料混合不充分时,活性物质和导电剂颗粒发生团聚,与黏结剂形成较大的球状物,无法实现稳定连接,没有良好的离子通道与导电网络,严重降低电极电化学性能.锂离子电池浆料主要有水性与油性两大体系,即采用水或有机物作为溶剂.在典型的油性体系中,*N*-甲基吡咯烷酮(*N*-methylpyrrolidone, NMP)被广泛用作溶剂,聚偏二氟乙烯(poly(vinylidene fluoride), PVDF)和碳黑分别作为黏结剂和导电剂,形成稳定的黏结与导电网络,保证电极结构的机械稳定性和导电性.

现有研究表明,电池浆料中材料组分及其比例,包括固含量、颗粒形状/尺寸、表面能和电子/离子电导率等,均会显著影响其黏度^[8,9]、分散状态^[10,11]与电化学特性^[12,13].如Ouyang等人^[14]研究了固含量对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极浆料流变特性和微观结构的影响,结果表明长链结构的PVDF分子会吸附在固体颗粒表面,其桥接功能会随着固含量而变化,当低于最佳固含量(<63.9%)时,颗粒间形成弱絮凝网络结构,颗粒易发生

沉降;当超过最佳固含量时($>66.3\%$),浆料会产生过大的屈服应力,固体颗粒间不发生直接接触,分散均匀性降低(图2(a)). Kwon^[15]研究发现,与球状石墨(比表面积为 $0.95\text{ m}^2/\text{g}$)相比,片状石墨(比表面积为 $16\text{ m}^2/\text{g}$)能提供更大的表面积与 LiCoO_2 颗粒接触,电极表现出更优异的循环伏安特性,同时在浆料中具有更好的分散性(图2(b)). 此外,采用小粒径乃至纳米级尺寸的活性颗粒或碳纳米管、石墨烯等作为导电剂,可显著提升锂离子电池的能量密度、倍率等性能^[16,17]. 但小粒径颗粒会大幅增加浆料黏度,需要更强的剪切作用实现均匀分散,同时具有高表面积与表面能的纳米颗粒还存在促进电解质分解、团聚严重与低堆积密度的风险,导致初始库伦效率低、接触电阻大以及电极体积能量密度差^[18,19]. 因此,设计组分比例、粒径适中的材料体系是获得流变特性优异、稳定均匀电极浆料的前提.

除与材料特性相关外,制浆工艺与混料顺序也是决定浆料流变特性、混合均匀度与颗粒分布状态的关键. Bockholt等人^[20]系统比较了转筒式混合器、行星式混合器、Eirich强力混合器与Nobilta混合器对镍钴锰三元(Ni-Co-Mn, NCM)电极的粉末分散状态、悬浮液及电学性能的影响. 结果表明:剪切作用较低的转筒式混合器会形成较大尺寸的炭黑团块,分散不均匀,粉末

电导率最低;采用行星式或Eirich强力混合器,所得粉末中炭黑尺寸较小,分布更均匀,能在NCM颗粒间形成优异的导电网络;而采用极强剪切作用的Nobilta混合器会使得细小的炭黑颗粒吸附在NCM颗粒表面,无法与黏结剂之间形成有效的网络结构,导致更高的堆积密度和更低的浆料黏度,电极表现出最差的倍率性能. 同时,球磨混合与超声波分散也是电极浆料混合的常用方法. Chartrel等人^[21]最新研究发现,采用高能球磨机可有效降解高分子量的水性黏结剂,显著提高硅基电极容量保持率,与常规搅拌混合工艺相比,第20次循环容量保持率从 65% 提高至 84% . Bauer等人^[22]研究表明,球磨作用还能有效分解团簇并改变颗粒表面形态,提高其电化学活性. 但球磨处理引起的颗粒碰撞和局部液体高剪切湍流现象也可能导致黏结剂分子断裂,损害原始活性颗粒/黏结剂的电化学性能. 如Sivakumar等人^[23]研究发现,球磨处理会削弱石墨电极的低电流倍率性能,而增强高电流倍率性能,球磨样品(超过 3 h)的充放电曲线表现出大的电压变化(超过 2 V),同时与原始或长时间球磨的石墨相比,球磨 3 h 的石墨显示出最佳的循环寿命. 超声波混合以其独特的空化作用形成局部高温高压及强冲击波,在较低的能量输入下对降低碳纳米管等高性能纳米添加剂的团聚以及高浓

图 2 制浆过程中的电极微结构演化. (a) 不同固含量下浆料中颗粒与PVDF相互作用机制^[14]. (b) 含片状与球状炭黑的 LiCoO_2 电极粉末球磨过程^[15]. (c) 不同混料顺序制备的电极干燥前后微结构变化^[27]. (d) 颗粒形态、导电界面面积比与混合参数之间的关系^[28].
Figure 2 Electrode microstructure evolution during slurry mixing process. (a) The interaction mechanism between PVDF and particles in slurry with different solid content^[14]. (b) The ball-milling process for LiCoO_2 electrode powder with flake and spherical carbon black^[15]. (c) The microstructures of the electrode prepared in different mixing order before and after drying^[27]. (d) The relation between particle morphology, conductive interfacial area ratio and mixing parameters^[28].

度浆料混合具有更好的效果^[19,24]。但是过强与过长的超声波作用会诱导黏结剂发生降解^[25],破坏电极黏结网络结构的完整性,同时也存在扩展性问题,对大批量浆料混合效果有限^[26]。

混料顺序,即电极多组分材料加入浆料的顺序,被大量研究证明会显著影响浆料流变特性与电极性能^[27,29-31]。一般而言,采用多步(multi-step)混合比一步(one-step)混合方法获得的浆料黏度更低、颗粒分散更均匀,电极性能更优异。Wang等人^[27]研究了两种工业中主要使用的混合顺序对NCM电极浆料流变特性、微结构分布及电池电化学性能的影响,结果表明:在加入NCM活性颗粒前将炭黑与PVDF混合(顺序1)可促进凝胶状浆料的形成,在干燥后能实现活性颗粒之间的多孔碳/黏结网络;相比之下,将炭黑与活性颗粒混合后的粉末加入PVDF/NMP溶液中(顺序2),干燥后会在活性颗粒表面形成致密的碳/黏结层(图2(c)),顺序1制成的NCM电极在5 C下表现出更优异的倍率性能。此外,Liu等人^[28]采用介观模拟研究了混合顺序对浆料流动特性与电极微结构演化的影响,结果表明:与一步混合相比,两步或多步混合方法可产生更大的导电界面面积,采用小尺寸、立方纳米颗粒能进一步提高电极电导率(~1.3倍);同时,在不同温度条件下,采用不同的混合顺序能获得高质量的电极微结构(图2(d))。因此,混料顺序需要与活性颗粒、黏结剂、导电剂尺寸/形态、温度条件等多因素协同作用,获得流变性能优异、颗粒分布均匀的电极浆料。

尽管以NMP为代表的有机溶剂已在工业电极制造中广泛应用,但也存在成本、环境和安全问题,如NMP在后续干燥和溶剂回收中耗时长、能耗占比高(~46.8%)^[5]。相比油性浆料,水性浆料具有低成本、无需溶剂回收、环境友好等优势^[32,33],并广泛应用于石墨、硅基等负极浆料的制备^[34]。但水性溶剂规模化应用仍存在巨大挑战,包括浆料与集流体间润湿性和黏附性能差、二次粒子团聚、锂离子从正极析出导致活性颗粒破坏和集流体腐蚀,以及更严格的干燥过程(含水量<400 ppm, 1 ppm = 10^{-6})^[35,36]。目前许多研究团队,包括橡树岭国家实验室^[34-36]、亥姆霍兹研究所^[37]等通过设计水溶性黏结剂、添加表面活性剂、集流体表面改性等方式初步实现了 LiFePO_4 、NCM正极材料的水性浆料制备,水性浆料在未来有望实现低成本、环境友好、可持续的锂电池电极制造。同时,为克服原有双行星搅拌等批次浆料分散性差、易沉降的问题,天津

力神电池股份有限公司研发出电极浆料双螺杆连续制浆工艺,采用粉体和液体连续给料的精确计量系统,实现活性物质、黏结剂、导电剂等组分在双螺杆分区中精确计量加料,显著提高后续涂层面密度的均匀性。此外,减少乃至消除NMP用量也是电极制浆工艺发展的重点方向,如特斯拉公司近年来推出的干法电极就是一种无溶剂电极制造技术^[38],直接对活性颗粒、黏结剂、导电剂粉末进行混合,其中黏结剂是以纤维状存在,活性颗粒与导电剂之间接触紧密,电极密度大、导电性好、容量高^[39,40]。但干法电极在粉末混合工艺上仍需解决大分子量黏结剂开发、多组分电极材料均匀分散、高强度剪切作用下活性颗粒完整性等关键问题,才能有望实现工业大规模应用^[41]。

3 涂布过程中的电极微结构一致性控制

电极涂布工艺是将制备好的正负极液浆料均匀地涂覆在铝箔或铜箔上,经干燥后形成多孔、多组分涂层结构的过程。孔隙、导电/黏结网络等电极微结构在涂布过程中演化剧烈,一方面,浆料在受限狭缝空间流动,强剪切作用下活性颗粒发生团聚、迁移等演变,形成的孔隙结构分布差异大;另一方面,在非等温干燥过程中,涂层中的黏结剂、导电剂等组分随溶剂蒸发向电极表面迁移,在厚度方向上组分呈现出梯度分布。涂层孔隙、组分分布等电极微结构的细微差别会导致电池容量、倍率等性能存在显著差异,研究表明5%的正负极活性颗粒含量差异可导致初始容量差异高达44.2%^[42]。锂离子电池,特别是动力电池极片涂布过程具有浆料黏度大(~10 Pa s)、基材薄(~4.5~20 μm)、精度要求高($\leq \pm 2 \mu\text{m}$)等特点,同时为提高极片制造效率,还要求涂布速度快、幅面宽。如比亚迪公司推出的“刀片电池”宽度可达1500 mm,电池空间利用率由40%提升至60%,体积能量密度增加约50%,同时能大幅提高电池的本征安全性,通过了电池领域最严苛的“针刺穿透测试”。再如,国际三大电池制造商松下、LG、三星,此前均在8 μm 铜箔上徘徊不前,宁德时代新能源科技股份有限公司研发出全球首条6 μm 超薄铜箔基材极片制造产线,在体积不变的情况下,单体电池能量密度可提升5%,在此基础上,还研发出金属导电层-高分子支撑层-金属导电层“三明治”结构复合集流体,具有高安全、高比能、长寿命等优势。目前常用的电极涂布方法包括辊涂、刮刀涂、狭缝挤压涂布等,其中狭缝挤压式涂布是一种高精度预计量涂布技术,具有速度

快、精度高等特点^[43],成为于锂电池极片涂布的主流工艺^[44]。

在挤压涂布过程中,高固含量(>40%,重量百分比)的浆料通过狭缝挤出流动成形,电极涂布间隙小(<200 μm)^[45]、剪切速率高(>1000 s^{-1})^[45]、活性颗粒尺寸(如负极球状石墨 $d_{50}\approx 20.4\ \mu\text{m}$)^[46]相对涂布间隙与涂层厚度(60~150 μm)较大、且形态复杂(片状石墨、球形磷酸铁锂等)。在流场剪切作用下,活性颗粒易发生迁移,从而形成非均匀分布的孔隙结构。研究表明,宏观涂布流场剪切诱导的介观活性颗粒易迁移,会导致孔隙大小分布不均匀,严重时甚至会导致涂层缺陷^[45]。然而高固含量的浆料呈现非牛顿流体特性,导致涂布中颗粒迁移行为与孔隙结构形成过程十分复杂。尽管颗粒迁移在平板泊肃叶流动、库艾特流动等简单流场中的迁移行为已被广泛研究^[47],并通过电容层析成像^[48]、光学相干层析成像^[49]与超声测量方法等技术直接观测颗粒浓度分布,但受限于狭缝挤出涂布空间限制、非牛顿流动特性、模腔封闭且不透明等原因,仍然无法通过现有检测方法进行在线检测,通过简单宏观流场分析或者直接试验测量分析孔隙结构的演化过程仍然十分困难。

现有研究多采用数值模拟分析宏观涂布流场中的介观颗粒迁移行为,如Carvalho研究组^[50,51]系统地分析了颗粒初始浓度、颗粒形态与涂层湿厚等参数对宏观涂布流场中颗粒浓度分布的影响规律,由于欧拉法将颗粒处理为分散相,仅考虑了低固含量(<10%)颗粒在宏观涂布流场中的流动行为,忽略颗粒的实际大小,这与实际电极浆料体系存在一定偏差。当颗粒固含量偏高时,利用欧拉法将颗粒处理为分散相会引起过大的预测误差,需要采用拉格朗日法精确地跟踪介观颗粒的迁移行为。采用拉格朗日法跟踪介观颗粒迁移的难度在于:在受限空间、高固含量条件下,宏观流场与介观颗粒迁移演化过程是高度耦合的,介观颗粒迁移依赖于宏观涂布流场的剪切作用,颗粒迁移又会导致浆料浓度与黏度变化^[50]。在宏观流场与介观颗粒迁移的共同作用下,涂层中会形成非均匀分布的组分结构。因此,高固含量浆料在宏观涂布流场中介观活性颗粒的迁移行为仍有待深入研究。

当宽幅高速涂布时,为保证涂层组分的均匀性,就需要综合考虑涂布速度、流速、真空压力、涂布间隙、浆料黏度和表面张力等多因素影响^[43]。现有研究主要采用理论模型、流体动力学仿真等方法建立涂布

窗口,如最早由Ruschak^[52]根据真空压力下涂布液珠破裂的临界条件提出了毛细管模型,并建立最低压降与最薄涂层厚度控制的涂布工艺窗口(图3(a), (b))。此后,大量研究者如Higgins和Scriven^[53]、Jang和Song^[54]、Lee和Nam^[55]、Bhamidipati等人^[56]在此基础上建立了考虑表面张力、黏性力、黏弹性作用的黏性/黏弹性等毛细管模型,适用于牛顿、非牛顿等具有复杂流变特性的电极浆料体系。但上述理论模型简化了实际的浆料流动行为,并假设上下弯月面固定在模唇边角,导致与实际涂布工艺窗口存在一定误差。如Schmitt等人^[45]采用实验研究了高黏度石墨负极浆料的最小涂覆厚度,结果表明在不同涂布速度下,大颗粒引起的团聚可能引起下游弯液面的破裂,这与理论模型存在一定误差,并且涂层表面粗糙度随涂覆厚度降低而增大(图3(c))。同时,除了由涂布液珠破裂/泄露引起的涂布失稳外,还有由颗粒团聚、集流体移动、浆料黏弹性等因素引起的涂布缺陷,包括规律竖/横条纹、厚边、橘皮、划痕等(图3(d))。此外,涂覆过程中工艺参数的波动、外界扰动引起涂层厚度不均匀也是研究与工业生产关注的重点,其中工艺参数波动主要包括进口流量、真空压力、背辊精度引起的涂覆间歇波动等。Romero和Carvalho^[57]采用数值模拟方法研究了周期性扰动对浆料流速与涂层厚度的影响,发现响应是施加的扰动频率和模具几何形状的函数,通过优化模具几何形状可以减少涂层厚度的波动。Lee等人^[58]采用黏性毛细管模型与流体动力学模拟方法研究了不同扰动对涂层厚度波动的影响,发现对于牛顿流体,涂布间歇扰动对波动的影响在高频时显著增大,而对于非牛顿流体,低频时流量和涂布速度扰动对振幅影响较大,高频时受涂布间歇和涂布压强扰动影响更大。

电极干燥是在浆料涂覆在集流体表面后,去除涂层中水或其他溶剂的过程,也是电极多孔微结构与组分分布形成的过程。电极干燥过程可分为3个典型阶段^[59]:预热升段、恒速干燥段、降速干燥段,其中在预热与恒速干燥段,毛细管作用主导孔隙内部的溶剂蒸发行为,降速干燥段则受溶剂蒸汽扩散行为影响(图4(a))。干燥过程中黏结剂、导电剂等组分会随着溶剂的蒸发发生迁移,直接决定电极微结构及其电化学性能。研究表明,干燥过程中黏结剂会向电极表面聚集,黏结剂含量在极片底层和表层可相差2倍^[60],涂层与集流体间黏结强度低,特别是厚电极涂层易开裂或从集流体脱落,导致活性颗粒接触不良,难以形成有效的导电网络,降

图3 电极涂布工艺窗口与缺陷。(a) 单层狭缝涂布液珠^[43]。(b) 狭缝涂布的工艺窗口^[6]。(c) 实验数据点及Ruschak和Higgins毛细管模型确定的涂布窗口, Ca 为毛细管数, G^* 为无量纲间隙宽度^[45]。(d) 涂覆缺陷^[6]。
Figure 3 Electrode coating process window and defects. (a) Single-layer slot die coating bead^[43]. (b) Operating window for slot die coating^[6]. (c) Coating window with operating points and the viscocapillary models of Ruschak and Higgins. Ca is the capillary number and G^* is the dimensionless gap width^[45]. (d) Coating defects^[6].

低电极倍率性能^[59]。Jaiser等人^[46,61]采用X射线能谱技术研究了干燥过程中黏结剂演化规律,发现恒定的低干燥速率(low drying rate, LDR)有利于黏结剂的均匀分布,而高干燥速率(high drying rate, HDR)会导致黏结剂向涂层表面显著迁移并在集流体界面处损耗,增加小尺寸球状石墨与黏结剂浓度可提高黏附力,而增加涂层厚度、溶剂初始体积分数会导致黏附力降低。同时,他们还建立了涂层/集流体间黏附力与HDR到LDR过渡时间的关联模型(图4(b)),通过优化干燥策略(HDR-LDR-HDR)与溶剂体积分数,在保证足够黏附力下可大幅度减少干燥时间(~40%)。此外,干燥过程由于涂层体积收缩产生的应力还会导致卷曲、裂纹、分层等缺陷。Jaiser等人^[62]采用低温宽离子束斜切结合扫描电子显微镜(SEM)对电极干燥成膜过程黏结剂、活性颗粒等组分演化进行动态成像研究,结果发现电极薄膜是均匀收缩,而非自上而下的固化过程,并且毛细管传输直接影响干燥动力学和黏结剂分布(图4(c))。Lim等人^[63]通过干燥过程中应力及孔径分布研究了羧甲基纤维素钠(carboxymethylcellulose sodium, CMC)和丁苯橡胶(styrene butadiene rubber, SBR)对成膜的影响,发

现随着SBR浓度增加,石墨/SBR浆料中的SBR可以填充石墨颗粒间的空隙,而CMC会吸附在石墨表面导致颗粒团聚。同时,根据涂层的干燥应力大小建立工艺窗口,描述了CMC与SBR浓度对薄膜机械强度的影响规律,可为电极浆料的设计提供依据。

受降低电极制造成本、提升电池性能等目标驱动,改进现有或采用全新的涂布工艺也是近年来电极制造发展的重点方向。如采用双面同时涂布工艺,可避免二次收卷和干燥,但双面涂布时无支撑作用,集流体振动引起涂布间隙波动大,涂层厚度均匀性比单面涂布差。Tan等人^[64]采用新型接触式模头能有效抑制双面同步涂布中基材振动,并建立了流场及涂布厚度对间隙波动的响应模型,结果表明相比非接触式模头,接触式模头可将间隙波动降低2个数量级,在不同涂层厚度及速度下涂层厚度均匀度超过95%(图5(a))。同时,为提升电极能量密度、优化电极孔隙/活性颗粒/导电剂等组分梯度分布,研究者开发了电极多层涂布工艺:在集流体上涂布一层浆料,干燥后再涂布第二层浆料^[65],或直接采用多层涂布模头实现多层共涂制备多层电极结构^[66-68](图5(b))。如Chen等人^[69]采用多层共涂方式制备

图4 干燥工艺对电极微结构与力学性能的影响。(a) 电极浆料干燥过程中微结构演化^[59]。(b) 黏附力与集流体界面处的氟浓度随转变时间的降低^[46]。(c) 干燥过程中电极SEM与X射线能谱分析(EDS)图^[62]。
Figure 4 Effect of drying process on microstructure and mechanical properties of electrode. (a) Microstructure evolution of electrode slurry during drying^[59]. (b) Decrease of the adhesion force and the fluorine concentration at the current collector interface^[46]. (c) SEM and EDS micrographs of electrode during drying process^[62]

双层电极结构, 通过调整各层中导电剂的种类与含量, 结果发现上层具有更多炭黑(~40 nm)、下层具有更多石墨颗粒(~3.3 μm)的电极表现出更高的放电容量和更长的循环寿命。但也有研究表明^[67,70], 多层共涂中涂布液珠的形态受上层浆料流变特性差异、层间润湿特性与混流过程影响, 涂布窗口更窄, 上层浆料易产生环流与波动, 导致对流混合, 涂布厚度在周期性扰动下的波动更显著。

此外, 为避免溶剂干燥、回收带来的巨大能耗与成本, 无溶剂化电极制造也成为研究与工业关注的热点。橡树岭国家实验室与其合作者^[35,71,72]开发出电子束(electron beam, EB)固化和紫外(ultra-violet, UV)固化技术, 可直接将小分子化学聚合并交联成高分子量聚合物, 并成功应用于NCM 532正极涂层, 活性物质含量可

高达94%, 重量百分比(图5(c))。但UV在黑色固体粉末中穿透深度有限, 电极粉末固化效率低, EB也存在成本高、与现有设备兼容性难等问题。如前所述, 特斯拉公司采用Maxwell所开发的干法电极制造技术, 直接将混合好的粉末挤出压延以制备连续的自支撑干涂层电极膜, 然后将该层薄膜与集流体压合在一起形成电极极片^[38], 结果显示4 mAh/cm²干涂层NCM111/石墨全电池在1500次循环具有90%容量保持率, 干涂层电极的最大面积负载可达36 mg/cm²。Ludwig等人^[73]、Al-Shroofy等人^[39]在此基础上, 采用静电喷涂技术将干粉喷涂到集流体表面, 获得厚度和孔隙率可控的干涂层电极, 表现出与传统湿法电极相近的循环寿命(图5(d)), 但干电极喷涂成形效率较低, 工艺适用性仍存在问题。表1整理了基于现有涂布工艺的创新研究以及3D打印等其他

图 5 电极涂布工艺的创新研究. (a) 双面同时狭缝涂布^[64]. (b) 多层共涂^[68]. (c) 电子束(EB)与紫外(UV)固化成形电极方法^[35]. (d) 静电喷涂干法涂布工艺^[39]

Figure 5 Innovation research on electrode coating technology. (a) Simultaneous double-sided slot coating^[64]. (b) Multilayer coating^[68]. (c) EB and UV curing forming electrode method^[35]. (d) Electrostatic dry-powder coating process^[39]

表 1 基于现有涂布工艺的创新研究与其他新型电极制造工艺

Table 1 Innovative research based on existing coating process and other novel electrode manufacturing process

工艺	优点	挑战
间歇式涂布 ^[74]	制造结构化涂层, 空白区域可用于焊接极耳	存在拖尾现象、涂层厚度不均, 造成极片一致性差
双面涂布 ^[75]	效率高, 双面涂层同时干燥、一致性好	涂布时基材振动大、涂层厚度不均, 干燥过程易打卷、起皱与变形
多层涂布 ^[66,69]	可成形孔隙梯度分布、导电剂/活性物质垂直分布等多层结构, 制造厚电极	易发生层间混流、涂层厚度不均匀, 厚电极干燥过程易开裂
静电喷涂 ^[39]	无需干燥、成本低, 电极颗粒分布均匀	成形效率低、工艺扩展性差, 涂层厚度均匀性控制难
3D打印 ^[76]	可构建离子、电子快速传输的三维有序电极微结构	成形尺寸小、效率低
模板法 ^[77]	可制造孔隙形状、大小、方向可控的电极微结构	需额外添加牺牲相、取向和移除过程复杂

新型电极制造工艺, 并对其优点与挑战进行了分析. 由于上述新的涂布工艺尚未进入大规模应用阶段, 鲜有工艺中微结构一致性的讨论.

4 辊压过程中的孔隙结构演化与控制

电极辊压工艺是将干燥后的极片经过辊压机压实获得所需厚度的过程, 其目的在于增加正负极材料的压实密度提高电池体积能量密度. 辊压过程直接决定了厚度、孔隙率、孔隙大小等电极微结构, 从而影响电极能量密度、倍率特性与循环稳定性^[78-84]. 辊压后的电极颗粒间以及颗粒与集流体间接触更加紧密, 能

有效改善电极导电与导电性能^[2]. 同时, 电解液的润湿性很大程度上由辊压后的孔隙结构决定, 包括孔隙率、孔径分布、孔几何形状等^[83]. 然而, 孔隙率降低会引起电极内部比表面积降低, 增大电极曲折度^[85]. 固相中的锂离子扩散通常是薄电极倍率性能的限速步骤, 而随着电极厚度的增加, 液相电解质中的锂离子扩散具有更显著的影响. 辊压过程的高压缩载荷还会导致活性颗粒和集流体损坏, 这都会降低电极倍率性能与使用寿命^[86]. 因此, 深入理解辊压过程中电极微结构的演化及其与电化学性能关系, 对优化辊压工艺、提高电极能量密度与机械稳定性至关重要^[87,88].

大量研究采用聚焦离子束扫描电子显微镜(focused ion beam-scanning electron microscopy, FIB-SEM)、X射线计算机断层扫描等先进实验表征手段探究了辊压过程中孔隙、黏结/导电网络等电极微结构演化规律。如Kang等人^[78]采用同步透射X射线显微断层扫描系统研究了NCM电极辊压过程中孔隙率、孔径分布、比表面积和曲折度等电极微结构演化规律(图6(a)), 结果发现辊压过程有助于形成更小的孔径与均匀的孔径分布, 增加电化学生活性面积, 从而提高倍率性能。但过高的辊压作用会压碎NCM颗粒并在高倍率下使纳米尺寸的颗粒失去电化学生活性, 导致电极容量降低。该研究表明, 当NCM/黏结剂/导电碳的重量比为94:3:3, 辊压后密度为 3.0 g/cm^3 的NCM电极性能最佳。进一步, Lu等人^[87]采用纳米级X射线-计算机断层扫描技术对NCM电极进行原位辊压实验, 结果表明由宽尺寸分布颗粒组成的电极具有较大的微观结构不均匀性, 导致在辊压过程中粒子旋转、不均匀变形等空间自排列现象。在高倍率下, 电极性能主要受限于固态扩散缓慢的动力学, 辊压会导致电极微结构和锂化不均匀程度增

加, 使得固态扩散动力学变差, 活性物质利用率变低。相比之下, 由小颗粒组成的电极微结构变形更均匀、曲折度更低, 表现出更高的额定容量, 对辊压致密化作用不太敏感(图6(b))。同时, Sheng等人^[83]研究表明, 辊压过程能有效降低电极孔隙率与平均粒径, 使得电解质润湿性增强, 当极片厚度从 $59 \mu\text{m}$ 降低到 $53 \mu\text{m}$, 润湿速率从 $0.275 \text{ mm/s}^{0.5}$ 增加到 $0.589 \text{ mm/s}^{0.5}$ 。

此外, 为建立辊压过程与电极孔隙结构以及电化学生性能的定量关系, 研究者也开展了大量的理论模型与数值模拟工作^[82,89~91]。如Giménez等人^[82]采用离散元模型定量研究了辊压过程中NCM电极孔隙率、厚度、活性颗粒表面积与配位数及产生的应力分布等微结构与性能演化, 该模型能够展现实验难以观察的辊压应力释放后NCM电极的弹性恢复行为, 弹性恢复率范围为 $10.25\% \sim 17\%$ (图6(c))。进一步, 他们还研究了辊压过程对NCM电极离子/电子电导率、黏附强度的影响^[89], 发现相同辊压负载下, 较高的初始孔隙率会导致较低的最后孔隙率。结合实验结果、数值模拟与机器学习方法, Duquesnoy等人^[91]开发出实验/仿真数据驱动的

图6 辊压过程中的电极微结构演化。(a) 辊压前后电极微结构CT图^[78]。(b) 辊压过程电极微结构演化的原位表征^[87]。(c) 辊压过程电极孔隙率演化的模拟结果^[82]。(d) 实验/仿真数据驱动评估电极辊压过程中微结构演化、电池特性的研究流程^[91]

Figure 6 Electrode microstructure evolution during calendering process. (a) CT images of electrode microstructure before and after rolling process^[78]. (b) *In situ* characterization of electrode microstructure evolution during rolling process^[87]. (c) Simulation results of electrode porosity evolution during rolling process^[82]. (d) Work flow of experimental/simulation-driven assessment of microstructure evolution and battery characteristics during the electrode calendering process^[91]

电极微结构生成器, 并采用机械学习算法建立辊压参数与电极特性的定量关系. 该方法能有效评估辊压压力、电极组分和初始孔隙率对颗粒网络互连性、曲折度, 以及离子/电子电导率、活性颗粒/碳黏结剂覆盖集流体表面的百分比等电极微结构特征对电池电化性能的影响规律(图6(d)). 适当的辊压工艺能优化电极微结构, 有利于提高电池体积容量和能量密度, 而过度的辊压作用会导致电极倍率性能与机械稳定性降低. 因此, 通过先进表征技术、数值模拟、人工智能等方法深入理解辊压过程对电极微结构及其电化性能的影响规律, 可为工业电极制造中辊压工艺的优化提供重要依据^[80,81,84].

5 总结与展望

高能量/功率密度、长循环寿命与低成本是锂离子电池发展与广泛应用的驱动力, 这不仅需要电池材料化学体系的创新, 也离不开电极加工技术的进步. 电极浆料的配比/混合顺序、涂覆方法、干燥策略以及辊压工艺显著影响孔隙结构、活性颗粒分布、导电/黏结网络等电极微结构的演化, 并决定最终的电池电化性能. 本文总结了目前锂离子电池电极制造中面临的挑战, 分别讨论了制浆、涂布、辊压工艺进展, 重点分析了电极微结构演化及其对电池性能影响的研究现状. 目前, 由于缺乏对制造工艺-微结构-性能之间的定量关系模型, 电极微结构设计、工艺优化还很大程度上依赖于大量的试验设计, 兼顾电池性能与可制造性的各方面, 在诸多复杂影响因素中寻求优选策略. 因此, 加速电极设计与制造工艺优化的关键是以电极微结构为桥梁衔接制造工艺与电池性能, 未来可从以下几个方面进行深入研究.

(1) 开发连接电极制造工艺-微结构-电池性能的多尺度、全流程仿真平台. 如前所述, 锂离子电池电化学

性能受活性颗粒分布、导电/黏结网络等电极微结构影响, 而电极微结构则由制浆、涂覆干燥、辊压等连续制造工艺所决定, 该过程涉及微纳米级材料(1~10 μm 活性颗粒、50~100 nm导电碳)的混合、迁移、压延等行为, 同时受到热场、流场、力场等多物理场作用. 因此, 构建多尺度多物理场模型, 开发电极制造工艺-微结构-电池性能的全流程仿真平台, 能为制造工艺、电极微结构、电池性能的一体化优化提供理论指导.

(2) 发展与现有工艺兼容的微结构可控电极制造技术. 在不改变电池材料化学体系下, 对电极微结构精细化的设计与控制是制造高性能锂电池的主要手段. 近年来, 各种新颖的制造工艺, 包括模板法、3D打印、激光刻蚀等用于制备具有取向、框架、垂直孔道等有序微结构的电极, 并显著提高电池能量密度. 但这些方法工艺复杂、效率低、成本高, 可制造性远低于目前锂离子电池电极的卷对卷制造工艺. 因此, 发展与现有工艺兼容的微结构可控电极制造技术是实现锂电池性能跨越式发展最直接有效的途径.

(3) 探索后锂离子电池体系电极制造工艺中的微结构演化. 随着对更高能量密度等性能的需求, 新型的、更具有性能优势的后锂离子电池体系层出不穷, 如锂金属、锂空气、全固态电池等. 新电池材料体系的应用也对制造环境、工艺提出更严苛的条件, 如金属锂具有高度活性, 必须在氩气等惰性气体氛围中加工, 虽然许多后锂离子电池正在实验室或中试规模生产, 但目前尚无对其工业化制造报道. 后锂离子电池体系必须在能量、功率、安全性、寿命和成本方面与目前占主导地位的锂离子电池全面竞争对比, 才可能成为大规模的替代品. 因此, 电极微结构演化与控制对高能量密度的后锂离子电池体系电极制造同样重要, 是实现其大规模应用的关键.

参考文献

- Huang Y H. Lithium ion battery: One of the most important inventions of the 20th century (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 3811–3816 [黄云辉. 锂离子电池: 20世纪最重要的发明之一. *科学通报*, 2019, 64: 3811–3816]
- Kwade A, Haselrieder W, Leithoff R, et al. Current status and challenges for automotive battery production technologies. *Nat Energy*, 2018, 3: 290–300
- Wang Z P, Sun F C, Lin C. Analysis of influence of inconsistency on service life of power battery pack (in Chinese). *Trans Beijing Inst Technol*, 2006, 26: 577–580 [王震坡, 孙逢春, 林程. 不一致性对动力电池组使用寿命影响的分析. *北京理工大学学报*, 2006, 26: 577–580]
- Luo G Q, Luo P. Current situation and prospect of application research of space lithium ion battery (in Chinese). *Power Sources Technol*, 2017, 41: 1501–1504 [罗广求, 罗萍. 空间锂离子蓄电池应用研究现状与展望. *电源技术*, 2017, 41: 1501–1504]

- 5 Liu Y, Zhang R, Wang J, et al. Current and future lithium-ion battery manufacturing. *iScience*, 2021, 24: 102332
- 6 Hou J, Yang M, Zhou L, et al. Transforming materials into practical automotive lithium-ion batteries. *Adv Mater Technol*, 2021, 6: 2100152
- 7 Zhang X, Ju Z, Zhu Y, et al. Multiscale understanding and architecture design of high energy/power lithium-ion battery electrodes. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2000808
- 8 Bitsch B, Dittmann J, Schmitt M, et al. A novel slurry concept for the fabrication of lithium-ion battery electrodes with beneficial properties. *J Power Sources*, 2014, 265: 81–90
- 9 Bauer W, Nötzel D. Rheological properties and stability of NMP based cathode slurries for lithium ion batteries. *Ceram Int*, 2014, 40: 4591–4598
- 10 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 Power Sources*, 2016, 325: 140–151
- 11 Kanhere N, Rafiz K, Sharma G, et al. Electrode-coated alumina separators for lithium-ion batteries—Effect of particle size and distribution of alumina powders. *Powder Technol*, 2019, 353: 230–237
- 12 Wang Z, Zhao T, Takei M. Clarification of particle dispersion behaviors based on the dielectric characteristics of cathode slurry in lithium-ion battery (LiB). *J Electrochem Soc*, 2019, 166: A35–A46
- 13 Li J, Armstrong B L, Daniel C, et al. Optimization of multicomponent aqueous suspensions of lithium iron phosphate (LiFePO₄) nanoparticles and carbon black for lithium-ion battery cathodes. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 405: 118–124
- 14 Ouyang L, Wu Z, Wang J, et al. The effect of solid content on the rheological properties and microstructures of a Li-ion battery cathode slurry. *RSC Adv*, 2020, 10: 19360–19370
- 15 Kwon N H. The effect of carbon morphology on the LiCoO₂ cathode of lithium ion batteries. *Solid State Sci*, 2013, 21: 59–65
- 16 Park S H, King P J, Tian R, et al. High areal capacity battery electrodes enabled by segregated nanotube networks. *Nat Energy*, 2019, 4: 560–567
- 17 Su F Y, Tang R, He Y B, et al. Graphene conductive additives for lithium ion batteries: Origin, progress and prospect (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 3743–3756 [苏方远, 唐睿, 贺艳兵, 等. 用于锂离子电池的石墨烯导电剂: 缘起、现状及展望. 科学通报, 2017, 62: 3743–3756]
- 18 Ponrouch A, Palacin M R. Optimisation of performance through electrode formulation in conversion materials for lithium ion batteries: Co₃O₄ as a case example. *J Power Sources*, 2012, 212: 233–246
- 19 Kraysberg A, Ein-Eli Y. Conveying advanced Li-ion battery materials into practice the impact of electrode slurry preparation skills. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600655
- 20 Bockholt H, Haselrieder W, Kwade A. Intensive dry and wet mixing influencing the structural and electrochemical properties of secondary lithium-ion battery cathodes. *ECS Trans*, 2013, 50: 25–35
- 21 Chartrel T, Ndour M, Bonnet V, et al. Revisiting and improving the preparation of silicon-based electrodes for lithium-ion batteries: Ball milling impact on poly(acrylic acid) polymer binders. *Mater Chem Front*, 2019, 3: 881–891
- 22 Bauer W, Nötzel D, Wenzel V, et al. Influence of dry mixing and distribution of conductive additives in cathodes for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2015, 288: 359–367
- 23 Sivakkumar S R, Milev A S, Pandolfo A G. Effect of ball-milling on the rate and cycle-life performance of graphite as negative electrodes in lithium-ion capacitors. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 9700–9706
- 24 Sauter C, Emin M A, Schuchmann H P, et al. Influence of hydrostatic pressure and sound amplitude on the ultrasound induced dispersion and deagglomeration of nanoparticles. *Ultrason Sonochem*, 2008, 15: 517–523
- 25 Gogate P R, Prajapat A L. Depolymerization using sonochemical reactors: A critical review. *Ultrason Sonochem*, 2015, 27: 480–494
- 26 Vidal E, Rojo J M, García-Alegre M C, et al. Effect of composition, sonication and pressure on the rate capability of 5V-LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ composite cathodes. *Electrochim Acta*, 2013, 108: 175–181
- 27 Wang M, Dang D, Meyer A, et al. Effects of the mixing sequence on making lithium ion battery electrodes. *J Electrochem Soc*, 2020, 167: 100518
- 28 Liu Z, Battaglia V, Mukherjee P P. Mesoscale elucidation of the influence of mixing sequence in electrode processing. *Langmuir*, 2014, 30: 15102–15113
- 29 Lee G W, Ryu J H, Han W, et al. Effect of slurry preparation process on electrochemical performances of LiCoO₂ composite electrode. *J Power Sources*, 2010, 195: 6049–6054
- 30 Haselrieder W, Ivanov S, Tran H Y, et al. Influence of formulation method and related processes on structural, electrical and electrochemical properties of LMS/NCA-blend electrodes. *Prog Solid State Chem*, 2014, 42: 157–174
- 31 Zheng H, Zhang L, Liu G, et al. Correlationship between electrode mechanics and long-term cycling performance for graphite anode in lithium ion cells. *J Power Sources*, 2012, 217: 530–537
- 32 Li J, Lu Y, Yang T, et al. Water-based electrode manufacturing and direct recycling of lithium-ion battery electrodes—A green and sustainable manufacturing system. *iScience*, 2020, 23: 101081
- 33 Wood D L, Quass J D, Li J, et al. Technical and economic analysis of solvent-based lithium-ion electrode drying with water and NMP. *Dry Technol*, 2018, 36: 234–244

- 34 Jansen A N, Krumdick G K, Trask S E, et al. New Aqueous Binders for Lithium-ion Batteries. Technical Report. Argonne National Lab, 2016
- 35 Wood III D L, Wood M, Li J, et al. Perspectives on the relationship between materials chemistry and roll-to-roll electrode manufacturing for high-energy lithium-ion batteries. *Energy Storage Mater*, 2020, 29: 254–265
- 36 Kukay A, Sahore R, Parejiya A, et al. Aqueous Ni-rich-cathode dispersions processed with phosphoric acid for lithium-ion batteries with ultra-thick electrodes. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 581: 635–643
- 37 Bresser D, Buchholz D, Moretti A, et al. Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage—The transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 3096–3127
- 38 Duong H, Shin J, Yudi Y. Dry electrode coating technology. In: Proceedings of the 48th Power Sources Conference, 2018. 34–37
- 39 Al-Shroofy M, Zhang Q, Xu J, et al. Solvent-free dry powder coating process for low-cost manufacturing of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes in lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2017, 352: 187–193
- 40 Schällicke G, Landwehr I, Dinter A, et al. Solvent-free manufacturing of electrodes for lithium-ion batteries via electrostatic coating. *Energy Technol*, 2020, 8: 1900309
- 41 Liu J, Ludwig B, Liu Y, et al. Scalable dry printing manufacturing to enable long-life and high energy lithium-ion batteries. *Adv Mater Technol*, 2017, 2: 1700106
- 42 Kenney B, Darcovich K, MacNeil D D, et al. Modelling the impact of variations in electrode manufacturing on lithium-ion battery modules. *J Power Sources*, 2012, 213: 391–401
- 43 Ding X, Liu J, Harris T A L. A review of the operating limits in slot die coating processes. *AIChE J*, 2016, 62: 2508–2524
- 44 Schmitt M. Slot Die Coating of Lithium-ion Battery Electrodes. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2016
- 45 Schmitt M, Baunach M, Wengeler L, et al. Slot-die processing of lithium-ion battery electrodes—Coating window characterization. *Chem Eng Process*, 2013, 68: 32–37
- 46 Jaiser S, Müller M, Baunach M, et al. Investigation of film solidification and binder migration during drying of li-ion battery anodes. *J Power Sources*, 2016, 318: 210–219
- 47 Kang C, Mirbod P. Shear-induced particle migration of semi-dilute and concentrated brownian suspensions in both poiseuille and circular couette flow. *Int J Multiph Flow*, 2020, 126: 103239
- 48 Che H Q, Wu M, Ye J M, et al. Monitoring a lab-scale wurster type fluidized bed process by electrical capacitance tomography. *Flow Meas Instrum*, 2018, 62: 223–234
- 49 Lauri J, Haavisto S, Salmela J, et al. Online measurement of floc size, viscosity, and consistency of cellulose microfibril suspensions with optical coherence tomography. *Cellulose*, 2021, 28: 3373–3387
- 50 Rebouças R B, Siqueira I R, Carvalho M S. Slot coating flow of particle suspensions: Particle migration in shear sensitive liquids. *J Non-Newton Fluid Mech*, 2018, 258: 22–31
- 51 Siqueira I R, Rebouças R B, Carvalho M S. Particle migration and alignment in slot coating flows of elongated particle suspensions. *AIChE J*, 2017, 63: 3187–3198
- 52 Ruschak K J. Limiting flow in a pre-metered coating device. *Chem Eng Sci*, 1976, 31: 1057–1060
- 53 Higgins B G, Scriven L E. Capillary pressure and viscous pressure drop set bounds on coating bead operability. *Chem Eng Sci*, 1980, 35: 673–682
- 54 Jang I, Song S. A model for prediction of minimum coating thickness in high speed slot coating. *Int J Heat Fluid Flow*, 2013, 40: 180–185
- 55 Lee J, Nam J. A simple model for viscoplastic thin film formation for coating flows. *J Non-Newton Fluid Mech*, 2016, 229: 16–26
- 56 Bhamidipati K L, Didari S, Bedell P, et al. Wetting phenomena during processing of high-viscosity shear-thinning fluid. *J Non-Newton Fluid Mech*, 2011, 166: 723–733
- 57 Romero O J, Carvalho M S. Response of slot coating flows to periodic disturbances. *Chem Eng Sci*, 2008, 63: 2161–2173
- 58 Lee S H, Koh H J, Ryu B K, et al. Operability coating windows and frequency response in slot coating flows from a viscocapillary model. *Chem Eng Sci*, 2011, 66: 4953–4959
- 59 Kumberg J, Müller M, Diehm R, et al. Drying of lithium-ion battery anodes for use in high-energy cells: Influence of electrode thickness on drying time, adhesion, and crack formation. *Energy Technol*, 2019, 7: 1900722
- 60 Müller M, Pfaffmann L, Jaiser S, et al. Investigation of binder distribution in graphite anodes for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2017, 340: 1–5
- 61 Jaiser S, Friske A, Baunach M, et al. Development of a three-stage drying profile based on characteristic drying stages for lithium-ion battery anodes. *Dry Technol*, 2017, 35: 1266–1275
- 62 Jaiser S, Kumberg J, Klaver J, et al. Microstructure formation of lithium-ion battery electrodes during drying—An *ex-situ* study using cryogenic broad ion beam slope-cutting and scanning electron microscopy (Cryo-BIB-SEM). *J Power Sources*, 2017, 345: 97–107
- 63 Lim S, Kim S, Ahn K H, et al. Stress development of Li-ion battery anode slurries during the drying process. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 6146–6155

- 64 Tan P, Diao S, Huang T, et al. Numerical and experimental study on coating uniformity control in simultaneous double-sided slot coating with a novel contacted slot die. *Chem Eng Sci*, 2020, 222: 115716
- 65 Huang C, Young N P, Zhang J, et al. A two layer electrode structure for improved Li ion diffusion and volumetric capacity in Li ion batteries. *Nano Energy*, 2017, 31: 377–385
- 66 Liu D, Chen L C, Liu T J, et al. Improvement of lithium-ion battery performance by two-layered slot-die coating operation. *Energy Technol*, 2017, 5: 1235–1241
- 67 Buerkin C K, de Vries I, Raupp S M, et al. Investigation of interfacial instabilities with a two-layer slide coating process. *J Coat Technol Res*, 2017, 14: 991–1001
- 68 Diehm R, Kumberg J, Dörrer C, et al. *In situ* investigations of simultaneous two-layer slot die coating of component-graded anodes for improved high-energy Li-ion batteries. *Energy Technol*, 2020, 8: 1901251
- 69 Chen L C, Liu D, Liu T J, et al. Improvement of lithium-ion battery performance using a two-layered cathode by simultaneous slot-die coating. *J Energy Storage*, 2016, 5: 156–162
- 70 Schmitt M, Raupp S, Wagner D, et al. Analytical determination of process windows for bilayer slot die coating. *J Coat Technol Res*, 2015, 12: 877–887
- 71 Xue Z, Hu L, Amine K, et al. High-speed fabrication of lithium-ion battery electrodes by UV-curing. *Energy Technol*, 2015, 3: 469–475
- 72 Voelker G, Arnold D J. Development of Ultraviolet Curable Binder Technology to Reduce Manufacturing Cost and Improve Performance of Lithium ion Battery Electrodes. Technical Report. Miltec UV International, 2019
- 73 Ludwig B, Zheng Z, Shou W, et al. Solvent-free manufacturing of electrodes for lithium-ion batteries. *Sci Rep*, 2016, 6: 23150
- 74 Tan P, Diao S, Huang T, et al. Mechanism and control of the trailing edge in intermittent slot die coating. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 15758–15767
- 75 Tan P, Diao S, Huang T, et al. Numerical and experimental study on coating uniformity control in simultaneous double-sided slot coating with a novel contacted slot die. *Chem Eng Sci*, 2020, 222: 115716
- 76 Sun K, Wei T S, Ahn B Y, et al. 3D printing of interdigitated Li-ion microbattery architectures. *Adv Mater*, 2013, 25: 4539–4543
- 77 Sander J S, Erb R M, Li L, et al. High-performance battery electrodes via magnetic templating. *Nat Energy*, 2016, 1: 1–7
- 78 Kang H, Lim C, Li T, et al. Geometric and electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ electrode with different calendaring conditions. *Electrochim Acta*, 2017, 232: 431–438
- 79 Lenze G, Bockholt H, Schilcher C, et al. Impacts of variations in manufacturing parameters on performance of lithium-ion-batteries. *J Electrochem Soc*, 2018, 165: A314–A322
- 80 Oltean V A, Renault S, Brandell D. Enhanced performance of organic materials for lithium-ion batteries using facile electrode calendaring techniques. *Electrochem Commun*, 2016, 68: 45–48
- 81 Park K, Myeong S, Shin D, et al. Improved swelling behavior of li ion batteries by microstructural engineering of anode. *J Ind Eng Chem*, 2019, 71: 270–276
- 82 Giménez C S, 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. *Powder Technol*, 2019, 349: 1–11
- 83 Sheng Y, Fell C R, Son Y K, et al. Effect of calendaring on electrode wettability in lithium-ion batteries. *Front Energy Res*, 2014, 2: 56
- 84 Sim R, Lee S, Li W, 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. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 42898–42908
- 85 Froboese L, Titscher P, Westphal B, et al. Mercury intrusion for ion- and conversion-based battery electrodes—Structure and diffusion coefficient determination. *Mater Charact*, 2017, 133: 102–111
- 86 Parikh D, Christensen T, Li J. Correlating the influence of porosity, tortuosity, and mass loading on the energy density of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathodes under extreme fast charging (XFC) conditions. *J Power Sources*, 2020, 474: 228601
- 87 Lu X, Daemi S R, Bertei A, et al. Microstructural evolution of battery electrodes during calendaring. *Joule*, 2020, 4: 2746–2768
- 88 Ren Z, Shen C, Liu M, et al. Improving $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$'s cyclic stability via abating mechanical damages. *Energy Storage Mater*, 2020, 28: 1–9
- 89 Giménez C S, Schilde C, Froboese L, et al. Mechanical, electrical, and ionic behavior of lithium-ion battery electrodes via discrete element method simulations. *Energy Technol*, 2020, 8: 1900180
- 90 Meyer C, Bockholt H, Haselrieder W, et al. Characterization of the calendaring process for compaction of electrodes for lithium-ion batteries. *J Mater Process Technol*, 2017, 249: 172–178
- 91 Duquesnoy M, Lombardo T, Chouchane M, et al. Data-driven assessment of electrode calendaring process by combining experimental results, in silico mesostructures generation and machine learning. *J Power Sources*, 2020, 480: 229103

Summary for “锂离子电池极片制造中的微结构演化”

Microstructure evolutions in lithium ion battery electrode manufacturing

Maoyuan Li¹, Yun Zhang^{1*}, Zhengtang Wang², Penghui Tan¹, Xingpeng Liu³, Daoqi Zhang⁴, Guang Li⁵, Jingying Xie⁶ & Huamin Zhou^{1*}¹ State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;² Shenzhen Haoneng Technology Co., LTD., Shenzhen 518122, China;³ Shenzhen BYD Lithium Battery Co., LTD., Shenzhen 518116, China;⁴ Tianjin Lishen Battery Co., LTD., Tianjin 300392, China;⁵ Hubei Yiwei Power Co., LTD., Jingmen 448124, China;⁶ State Key Laboratory of Space Power Supply Technology, Shanghai Institute of Space Power Supply, Shanghai 200245, China* Corresponding authors, E-mail: marblezy@hust.edu.cn; hmzhou@hust.edu.cn

Since its commercialization in the 1990s, the lithium-ion battery has been a huge success in the energy industry owing to its high energy density and long cycle life. They have been used in national strategic fields, such as satellites and unmanned aircraft, to promote a remarkable leap forward in new energy, new energy vehicles, and other emerging industries. Therefore, the development of lithium-ion batteries is a strategic high ground for competition among countries worldwide.

The development and widespread use of lithium-ion batteries is driven by their high energy/power density, long cycle life, and low cost, which requires battery material innovation as well as advancements in manufacturing processes and equipment technology. Particularly, the power and energy storage applications require numbers of battery cells connected in series or parallel. High precision is required to ensure the consistency of the battery cell, to avoid module capacity loss and cycle life attenuation owing to the “shortboard effect,” and to ensure battery safety. Electrode manufacturing, which is the first critical process of lithium-ion battery production, consists of three critical steps: Mixing, coating, and rolling. The positive and negative electrode active materials, conductive agents, binders and solvents are mixed into slurry and coated on copper or aluminum foil. The positive/negative electrodes, which constitute the electrochemical reaction carrier and the battery’s core, are obtained after drying and roller compaction. The porous and multi-component electrode microstructure evolves and is constructed in a complex way during electrode manufacturing. The proportion of electrode slurry, mixing order, coating method, drying strategy, and rolling process can considerably affect the evolution of electrode microstructure, such as pore structure, active particle distribution and, conductive/bonding network. It also influences the lithium-ion battery’s electrochemical performance. Despite tremendous advances in high-energy-density materials, research on lithium-ion battery manufacturing lags, resulting in a large gap between laboratory and production scales. This requires an in-depth understanding of the manufacturing and the relationship between electrode microstructure evolution and battery performance.

The advancement and application of cutting-edge slurry mixing, coating, and calendaring technologies in electrode manufacturing are thoroughly reviewed in this paper. The evolution of electrode microstructure during manufacturing, in particular, and its impact on the battery’s electrochemical performance, are discussed in detail. Then, various novel electrode manufacturing techniques are summarized in terms of their significance and challenges, covering the innovations based on the current process (aqueous processing, simultaneous double-sided slot coating, multilayer co-coating and, multistage drying), dry processing (electron beam and ultraviolet curing forming, electrostatic dry-powder coating), three-dimensional printing, and template-based methods. We aim to gain a better understanding of electrode structure design, material preparation, and manufacturing processes through the perspective of the “Manufacturing-Microstructure-Performances” relationship and guide the development of high-performance lithium-ion batteries. Finally, perspectives on future developments toward accelerating electrode design and manufacturing process optimization are presented, including three main parts: (1) Developing the multiscale and whole-process simulation platform to connect the electrode manufacturing, microstructure, and battery performance; (2) constructing microstructure-controllable electrode manufacturing technology that is compatible with existing production infrastructure; and (3) researching the microstructure evolution of the post-lithium-ion battery manufacturing.

lithium-ion battery, electrode manufacturing, slurry mixing, coating, calendaring, electrode microstructuredoi: [10.1360/TB-2021-1069](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1069)