

## 磁共振技术在电池研究与制造中的应用

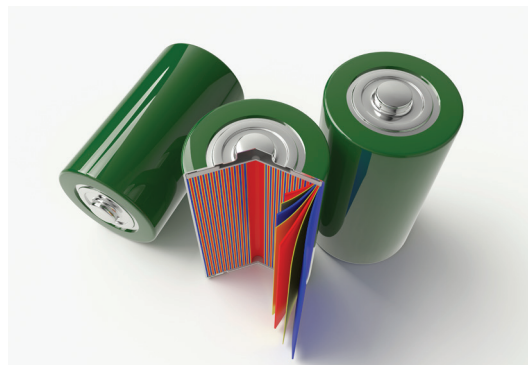
# 利用布鲁克minispec分析电极浆料， 优化锂离子电池生产成本

作者: Bruno Chencarek博士，  
布鲁克BioSpin (德国) TD-NMR应用方法开发

诚信创新

### 简介

锂离子电池 (LIB) 的新型制造技术可延长电池充电寿命、提高能量密度、加快充放电速率并提高安全性，同时降低成本，因而面临日益增长的需求。在市场对电动汽车、大规模固定式储能系统和消费电子产品的需求持续增长的背景下，这些改进是至关重要的。生产过程所用的材料及其浪费是构成电池成本结构的主要因素。对此，制造商可通过优化极片涂布工艺，最大程度地减少昂贵材料的投入和浪费。对使用电化学活性材料涂覆极片之工艺进行优化，是提高锂离子电池性能的基本步骤之一。在此步骤中，务必要确保将涂层材料均匀地涂布于极片。同时，必须对涂层前驱体的粘度和颗粒分布进行优化，以确保最终电池产品具备最高效的制造与性能特性。涂层前驱体是水性悬浮液，通常称为“浆料”。本文将介绍如何使用布鲁克minispec时域核磁共振 (TD-NMR) 波谱仪来测量浆料的主要物理特性，从而帮助制造商优化锂离子电池的涂布工艺。



电极浆料是含有大量固体组分的高粘性水基悬浮液。其中的固体组分通常由碳基导电材料和聚合物粘合剂组合而成。在电池制造过程中，需要将这些浆料涂布到电池的阳极集流体材料上 (通常是铜)，以形成涂层。浆料的化学配方针对电化学导电性进行了优化。然而，这些悬浮液的流变特性会对其工艺行为 (从混合 (均化) 到加工，直至涂布) 产生直接影响[1, 2]，决定着能否达到高水平的、一致的涂层性能。因此，在电池电芯制造工艺中，务必要确定浆料的最佳粘度，确保与其工艺行为和材料稳定性达到平衡。

制造商通常对浆料这种悬浮液的时间稳定性十分关注。该特性是指，在特定的时间尺度内，沉积效应开始将重组分和轻组分分离成不同的相[3]。在此过程中，粘度和密度起着主要作用，不仅会影响沉积速率和涂层性能，还会影响浆料的工艺行为和持续混合（以保持材料的高均匀性）。由于电池的大部分成本与材料有关，因此，通过减少原材料的投入和浪费，可大幅降低成品电池的总价格。

通常情况下，高粘度的浆料在抗沉积效应方面更具稳定性，但由于密度较高，其易处理性和涂层性能会受到不利影响[1]。相比之下，低粘度的浆料更易于处理，并表现出更好的涂层性能，但较容易受到沉积效应的影响。因此，监测浆料的稳定性，了解浆料的物理特性，对于实现高质量、一致化、高成本效益的电池生产至关重要。

### 使用布鲁克minispec分析仪，监测浆料的抗沉积稳定性

浆料悬浮液中固体颗粒的浓度以及混合物的均匀性，都会对浆料中溶剂的<sup>1</sup>H弛豫测量产生直接影响。由于溶剂分子与颗粒固体表面之间的相互作用，固体颗粒相对于溶剂的浓度越高，测得的弛豫曲线将越快。



我们发现，在均匀混合状态的浆料中，固体颗粒均匀地分布在溶剂中，并且表面弛豫效应均匀地发生在所有溶剂分子中。静止时，浆料中的沉积效应将导致分离出一种颗粒浓度较低的低粘度相，以及另一种固体组分浓度较高的高粘度相。发生这种分离之后，这两种相会产生明显的表面诱导式弛豫效应。

布鲁克minispec分析仪提供了一种快速而稳健的测量方法，可用于非侵入式监测并尽早发现浆料样品中的沉积，并对分离出的高粘度相和低粘度相随时间的变化进行量化。该分析仪通过共计不到1分钟的数据采集，即可完成控温条件下的浆料稳定性测量。待测量的样品只需保持原样，而无需添加其他物质或经过任何制备操作。测量之前唯一需要完成的一项处理是预热处理，以确保样品与NMR系统保持完全相同的温度。用户可对单个样品设置定期运行稳定性测量，这样，该分析仪会根据用户定义的时间范围，生成详细的测量报告。

样品中高迁移率相随时间的增加与上述分离过程直接相关。制造商可利用不同的浆料配方和添加剂组分，来设计浆料的关键物理特性（例如，随时间变化的去混合行为）。在本项目中，我们研究了三种显著不同的配方，其中，浆料1的配方表现出显著的稳定性（见图1左侧）。样品在给定时间的变化动力学形成去混合速率。当然，不同配方的去混合速率不尽相同，但有意思的是，任何给定配方的去混合速率也不一定随时间保持恒定（见图1右侧）。尤其是浆料2，其具有强烈的分离倾向，在制备后不久，去混合速率较低。

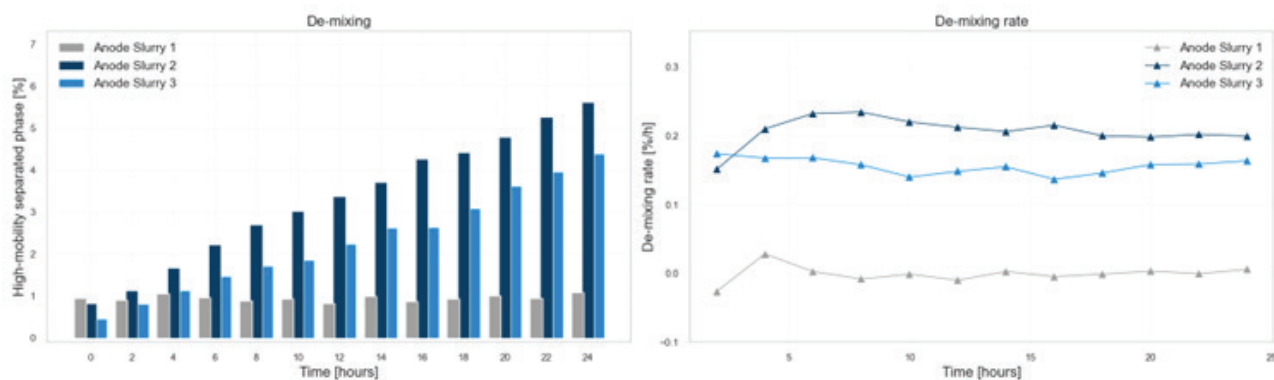


图1 使用时域核磁共振波谱仪测得的不同电极浆料配方的时间稳定性。沉积效应引起的去混合【左侧】，以及去混合速率随时间的变化【右侧】。

## 使用时域核磁共振波谱仪, 评估浆料的物理特性

不同浆料配方的粘度值和密度值主要由其固体组分(聚合物粘合剂和碳基材料[1, 2])的物理特性及浓度与溶剂含量的关系而决定。布鲁克minispec分析仪是一套强大的工具, 可通过在控温条件下进行TD-NMR弛豫与扩散测量, 帮助用户研究和表征不同的浆料配方及其对流变特性的影响。

我们制备了一组经过不同程度稀释(即通过加入不同量的水, 以形成不同粘度)的稳定配方浆料1。稀释因子与平均NMR弛豫速率 $R_2$ 呈线性相关, 而后者与混合物中固体颗粒的浓度相关。这种相关性的置信区间 $>99.9\%$  (见图2)。

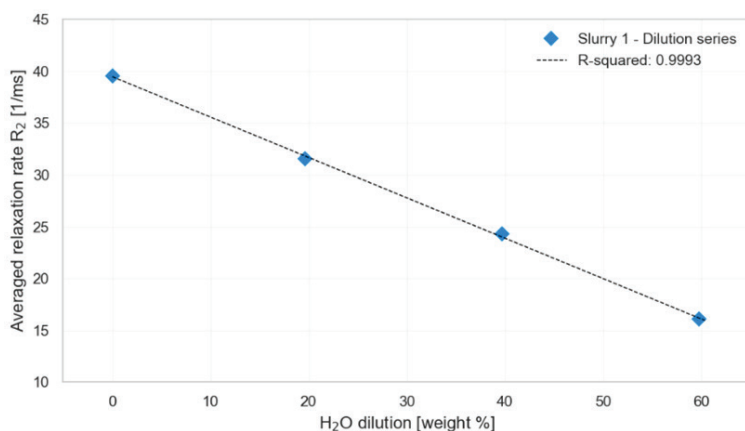


图2 对一组不同稀释程度的浆料1测得的平均横向弛豫速率 $R_2$ 与 $H_2O$ 质量浓度之间的相关性。

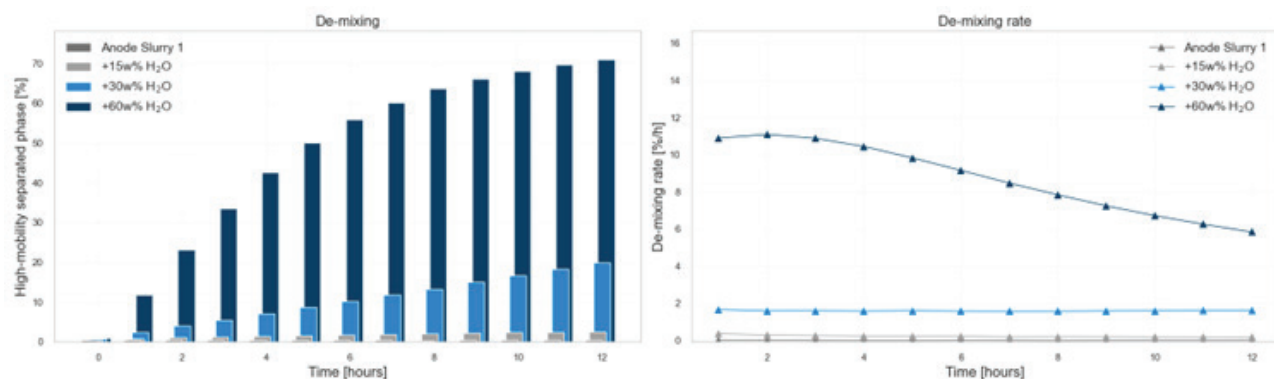


图3 使用时域核磁共振波谱仪测得的不同电极浆料配方的时间稳定性。沉积效应引起的去混合【左侧】，以及去混合速率随时间的变化【右侧】。

由此可见, 在不同程度的粘度调节下, 浆料1表现出显著不同的稳定性行为。当向浆料1中添加15% (质量浓度) 的水时, 其去混合行为并未发生显著变化; 当添加60% (质量浓度) 的水时, 其去混合行为发生了显著变化。此外, 对于这组样品中粘性最低的样品, 其去混合速率随着时间的推移而下降, 呈现出近似平坦的曲线, 因为这份样品的沉积过程更快地趋于平衡。

## 结论

布鲁克minispec分析仪提供了一套快速、稳健的时域核磁共振测量方法,可用于测定和监测电池电极浆料的稳定性及其他物理特性。通过了解电极浆料的去混合现象和沉积效应随时间的变化情况,可大幅减少电池电芯制造过程中产生的浪费。

这种新型测量方法可用于研发环境,以便确定一种能达到所有性能和工艺要求的最佳浆料配方。该方法还可用于过程控制环境,以便在涂布工艺之前,快速评估给定电极浆料的当前状态。通过使用该方法,用户能够尽早地对制造过程中的当前一批浆料进行快速准确的评估,而无需一直等到能执行目视检查之时。

这种新型测量方法有助于减少原材料需求和浪费,从而降低电池电芯的制造成本。同时,电池制造商可通过生产效率的提高而获得竞争优势。

## 参考文献:

1. Mourshed, M. et al 2021 Energy Storage Materials, 40 461-489
2. Riphaut, N. et al 2018 J. Electrochem. Soc. 165 A3993
3. Balbierer, R. et al. 2019 J. Mater. Sci. 54, 5682–5694



布鲁克磁共振微信公众号

### ● 布鲁克 (北京) 科技有限公司

网址: [www.bruker.com](http://www.bruker.com)  
E-mail: [sales.bbio.cn@bruker.com](mailto:sales.bbio.cn@bruker.com)  
布鲁克应用技术咨询:  
400-898-5858  
布鲁克售后技术支持:  
400-898-1088

布鲁克 (北京) 科技有限公司  
北京市海淀区西小口路66号  
中关村东升科技园B-6号楼C座8层  
邮编: 100192  
电话: (010) 58333000  
传真: (010) 58333299

上海办公室  
上海市闵行区合川路  
2570号1号楼9楼  
邮编: 200233  
电话: (021) 51720800  
传真: (021) 51720810

广州办公室  
广州市海珠区新港东路  
618号南丰汇6楼A12单元  
电话: (020) 22365885/  
(020) 22365886