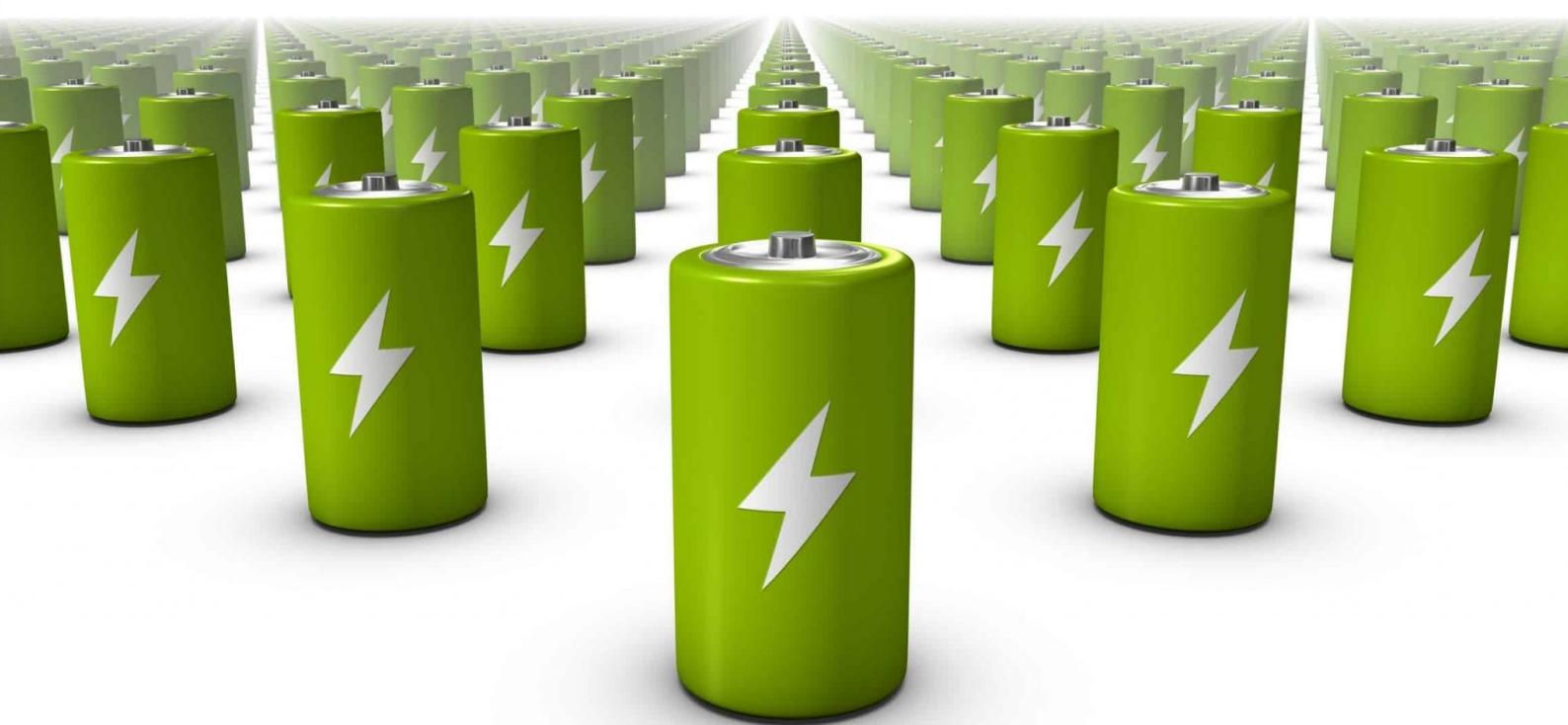
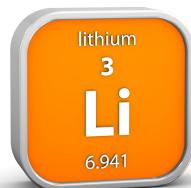


HESON 和景



电池和电池材料测试



分析与测试

# 前言

“十三五”期间，新能源汽车产业高速发展，在财政补贴、资本涌入及全行业共同推动下，新能源汽车产业规模在持续扩大，电动汽车安全焦虑、里程焦虑等问题逐渐改善，市场接受度也有显著提升。新能源汽车的飞速发展得益于锂离子电池技术的突破。90年代，锂离子电池的问世引发了电子设备的革命。手机、计算机轻便化，MP3、平板电脑等电子设备应运而生，电子消费市场出现前所未有的繁荣。经过多年的发展，锂离子电池的性能得到进一步优化，目前已在3C消费、储能，尤其是动力电池领域得到越来越广泛的应用。2020年，动力电池领域消费锂电需求高达56%，预计2025年将达到80%，动力电池的需求将在未来成为推动锂离子电池技术完善的主要动力。

2020年11月，国务院通过《新能源汽车产业发展规划（2021~2035年）》，明确我国新能源汽车的发展方向和发展目标：到2025年，我国新能源汽车市场竞争力明显增强，动力电池、驱动电机、车用操作系统等关键技术取得重大突破，安全水平全面提升，新能源车占比达到20%。这实际上已经对“十四五”期间新能源汽车的方向指明了道路，涉及动力电池的技术问题等要求。

作为新能源汽车的主要动力电源之一，锂离子电池的技术路线仍未确定。在粗犷式扩张的前期，对高能量密度和长续航里程的追求使三元锂电池一度盖过磷酸铁锂电池；并且，为了进一步提高能量密度，三元材料进一步向着高镍方向发展。然而，镍含量增高后，也带来了热稳定性变差的问题，越来越多的电动车起火事件牵动着公众的神经，高镍三元体系一时颇受争议。未来的锂离子电池技术路线，在市场的压力下将走向何方，也许只有历史才能给出答案。

锂离子电池的制造工艺要求非常严格，关键材料的性能、质量监管体系的完善都直接影响着电池的性能以及安全性。尤其在电池安全事故频出的现阶段，电池的安全性牵动着消费者的心态，决定着市场的走向。为了精确控制材料质量、完善工艺管理，对各环节的分析检测成为品质保障的主要方式。而各种技术路线的共存，也给测试工作带来了考验。

## 1、锂离子电池简介

锂离子电池是一种充电电池，主要依靠锂离子在正极和负极之间移动来工作。充电时，锂离子从正极脱出，经由电解质，穿过隔膜，嵌入负极，使负极处于富锂状态；放电时，锂离子从负极脱嵌，经由电解质，穿过隔膜，嵌入正极，正极恢复富锂状态（图 1）。

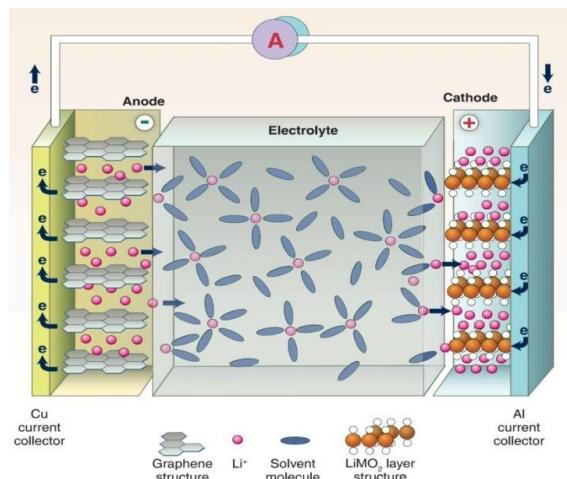


图 1 锂离子放电示意图

## 2、锂电池组成及性能要求

锂离子电池由四个主要部件组成——阴极、阳极、隔膜和电解质。在正常工作的电池中，锂离子在放电过程中从阳极流向阴极。锂离子在充电过程中反向流动。每个单独的电池单元仅输出有限的能量，并且通常与其他单元组合以形成电池组。反过来，电池组可以组合形成电池模块，用于需要更高能量输出的能量存储应用，例如电动汽车和电网存储。由阴极、阳极、隔膜和电解质组成的材料共同帮助定义了电池的六个主要性能特征——运行时间、安全性、循环寿命、功率、能量密度和成本。

为电池的每个部分选择最佳材料以优化六种主要性能特征的一个关键方面取决于先进的分析表征。材料选择中最关键的参数之一是耐热性，因为构成工作电池的材料必须在 -20 °C 至 60 °C 的温度范围内工作。称为热分析的分析技术非常适合测试电池材料的热容差和稳定性。通过热分析，可以获得分解温度、化学成分、氧化程度、溶剂成分、熔融温度、玻璃化转变和热稳定性等热参数。当热分析与机械测试相结合时，了解聚合物长度和形状的尺寸稳定性是可能的，例如聚合物隔膜。这种热和尺寸洞察力有助于防止隔膜故障并确保电池安全。最后，在制造过程中将所有材料放在一起时，通常需要使用固体颗粒、粘合剂和溶剂的浆料。

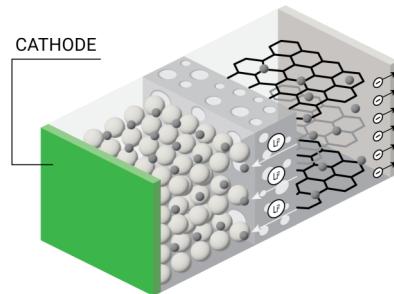
### 3、锂离子电池材料分析和性能检测

电池组件制造商不仅必须提供一致的整体质量，还必须在整个制造过程中提供。制造过程的连续性意味着早期阶段的错误或杂质会累积，从而在生产线的下游产生更大的后果。质量需要在每个阶段进行监控从原材料到电池组装研究必须确定可能影响整个制造过程中电池性能的所有关键参数。



## 阴极

锂离子电池通常在 -20 °C 至 60 °C 的温度下工作。热分析使研究人员和工程师能够了解阴极和粘合剂材料的热稳定性（熔化、分解、浆料干燥），从而在所有工作温度下实现更安全、更持久的电池。制造阴极涉及阴极和粘合剂的浆料。流变学使工程师能够生产出一致的浆料粘度，从而为高性能和更安全的电池提供均匀的涂层。



材质：活性物质

材料示例： LiFePO<sub>4</sub> (LFP)、LiNiMnCoO<sub>2</sub> (NMC)、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (LNMO)、LiNiCoAlO<sub>2</sub> (NCA)、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO)、LiCoO<sub>2</sub> (LCO)

## 仪器和测试参数

| DSC  | TGA  |
|--|--|
| 相变   | 热稳定性   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>● 熔化温度 (T<sub>m</sub>)</li> <li>● 熔化热</li> <li>● 玻璃化转变 (T<sub>g</sub>)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>● 分解温度</li> </ul>   |
| 热容量  | 成分测定   |
|  | <ul style="list-style-type: none"> <li>● 无机物 (残渣)</li> <li>● 挥发性或溶剂含量</li> <li>● 分解产物</li> </ul> |
|  | 浆料干燥   |
|  | <ul style="list-style-type: none"> <li>● 干燥温度</li> </ul>   |

材料：粘合剂

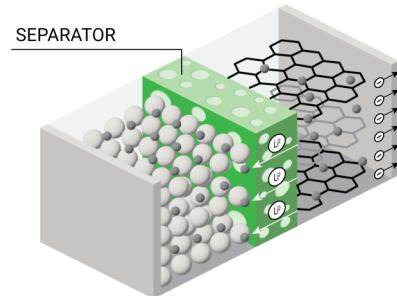
材料示例：聚偏二氟乙烯 (PVDF)

## 仪器和测试参数

| DSC  | TGA  |
|--|--|
| 质量控制   | 热稳定性   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>● 熔化温度 (T<sub>m</sub>)</li> <li>● 熔化热</li> <li>● 玻璃化转变 (T<sub>g</sub>)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>● 分解温度</li> </ul> |

## 隔膜

电池隔膜允许锂离子在阴极和阳极之间移动，同时防止短路。热分析使研究人员和工程师能够开发出能够抵抗熔化、分解或变脆的隔膜。



材质: 高分子膜

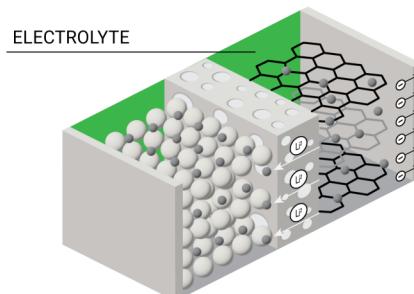
材料示例: 聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE)、多层隔膜、陶瓷涂层隔膜

## 仪器和测试参数

| DSC  | TGA  | 机械负载 (力学)  |
|--|--|--|
| <b>质量控制</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● 熔化温度 (<math>T_m</math>)</li> <li>● 熔化热</li> <li>● 玻璃化转变 (<math>T_g</math>)</li> </ul> <b>相变</b> | <b>热稳定性</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● 分解温度</li> </ul> <b>成分测定</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● 有机含量</li> <li>● 无机物 (残渣)</li> <li>● 分解产物</li> </ul> <b>浆料干燥</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● 干燥温度</li> </ul> | <b>材料强度</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● 杨氏模量、屈服强度、极限强度、断裂伸长率</li> <li>● 强度与温度</li> </ul> <b>穿刺力</b> |

## 电解质

电解质具有高电导率，在低温下表现良好，并具有良好的电化学稳定性。热分析使研究人员和工程师能够了解电解质的热稳定性，以避免降解和潜在的火灾。



材料: 非水溶剂

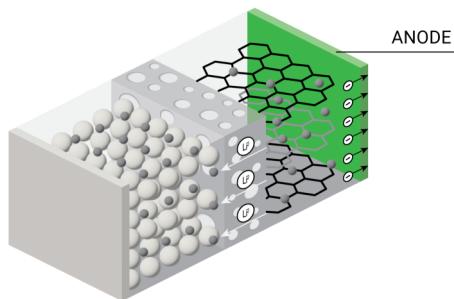
材料示例: 碳酸盐和电解液、六氟磷酸锂 (LiPF<sub>6</sub>)

## 仪器和测试参数

| DSC  | TGA  |
|--|--|
| <b>电解质配方</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● 熔化</li> <li>● 结晶</li> </ul> <b>热稳定性</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● 热失控温度</li> <li>● 反应热</li> </ul> | <b>热稳定性</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● 分解温度</li> </ul> <b>成分测定</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● 挥发性成分</li> <li>● 杂质测定</li> </ul> |

## 阳极

锂离子电池通常在 -20 °C 至 60 °C 的温度下工作。热分析使研究人员和工程师能够了解石墨和粘合剂材料的热稳定性（分解、成分测定、溶剂干燥），从而获得更安全、更持久的电池。制造阳极涉及石墨浆和粘合剂。



材质：活性物质

材料示例：石墨烯、石墨、硅胶

## 仪器和测试参数

## DSC

氧化石墨烯的还原

热容量

## TGA

分解分析

- 氧化石墨烯的还原

成分测定

- 挥发性或溶剂含量
- 无机物（残渣）

浆料干燥

- 干燥温度

材料：粘合剂/添加剂

材料示例：羧甲基纤维素 (CMC)、丁苯橡胶 (SBR)

## 仪器和测试参数

## DSC

质量控制

- 熔化温度 ( $T_m$ )
- 熔化热
- 玻璃化转变 ( $T_g$ )

## TGA

热稳定性

- 分解温度

成分测定

- 粘合剂/添加剂含量

### 电池芯

锂离子电池的日历寿命和循环寿命可能取决于电极之间和电解质内发生的二次反应。等温微量热法使研究人员能够通过测量非常小的热流来了解二次反应，从而获得更安全、更持久的电池。



材料：全细胞

仪器和测试参数

无

### 电池外壳

电池外壳在正常运行期间必须承受广泛的温度范围。热重分析 (TGA) 提供对热稳定性 (降解、氧化) 的洞察。



材料：聚合物或金属

仪器和测试参数

#### DSC

##### 质量控制

- 熔化温度 ( $T_m$ )
- 熔化热
- 玻璃化转变 ( $T_g$ )

##### 相变

#### 机械负载 (力学)

##### 材料强度

- 杨氏模量、屈服强度、极限强度、断裂伸长率
- 疲劳和耐久性, **SN** 曲线
- 强度与温度

##### 总装强度

- 弯曲、弯曲或挤压失效点
- 疲劳和耐久性, **SN** 曲线
- 强度与温度