

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2023.0239

锂电池中碳基集流体与金属极耳的连接方式及参数优化

吴勇^{1,2}, 孙宝寿¹, 周旭峰^{2*}, 刘兆平²

(1. 宁波大学 机械工程与力学学院, 浙江 宁波 315211;

2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要: 碳基集流体具有质量轻、耐腐蚀等优点,但在锂电池应用中存在与金属极耳难以用传统焊接方式进行有效连接的共性问题,为此本文旨在发展两者的创新连接方案,以解决碳基集流体的应用难题,提出了3种可能的连接方式.通过分析对比不同连接方式的导电性能、力学性能以及在软包电池中的应用效果,来判定碳基集流体与金属极耳的连接有效性,最终优选出双层极耳连接作为最佳连接方式,并进一步采用正交实验对双层极耳连接进行了工艺参数优化.结果表明,提出的创新连接方式能够提供优良的导电接触和连接强度,确保碳基集流体在锂电池中的正常应用.

关键词: 锂电池; 碳基集流体; 金属极耳; 导电性; 连接强度

中图分类号: TG457.19

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132(2023)06-0030-06

锂离子电池的发明与普及极大地方便了人们的现代生活.集流体作为锂离子电池的重要组件之一,发挥着承载活性材料和汇集与传导电流的作用^[1-3].目前,商用锂离子电池均采用金属材料作为集流体,包括作为正极集流体的铝箔和作为负极集流体的铜箔,并在其表面进行活性材料的涂覆,形成正负电极片用于电池组装.理想的锂离子电池集流体应满足以下几个条件:(1)电导率高;(2)化学与电化学稳定性好;(3)机械强度高;(4)与电极活性物质的兼容性和结合力好;(5)廉价易得;(6)质量轻.

金属集流体虽然导电性优异,力学性能好,但其密度较高,且在电池中存在被腐蚀可能性.与金属相比,碳同样具有高电导率和优异的机械性能,但更轻,也更耐腐蚀,因此碳基集流体在锂离子电池中具有重要的应用前景.目前研究已探索了石墨纸^[4-7]、碳纤维布^[8]、碳纳米管薄膜^[9]等一系列碳基集流体的应用,验证了其在提高电池能量密度以及能更好匹配柔性电池应用需求等方面的优

势^[10].但实际应用中的碳基集流体面临一个共性问题,即其与金属极耳难以用传统焊接方式连接,这也是关系到集流体应用效果的关键点^[11-12].

对于电池来说,如果电池极耳连接不良,导致内阻过大而产生的焦耳热非常有害.因此期望接头电阻应保持尽可能低,以防止不必要的能量损失,确保电池具备高能量效率和功率特性^[13].若极耳与集流体的连接电阻较大,对于自身阻抗较小的叠片电池而言,相当于引入了不可忽略的外接电阻,会对电池的充放电产生负面影响^[14].传统金属集流体与金属极耳可采用超声波焊接^[15]、激光焊接和电阻焊接等连接方式,而碳基集流体和金属极耳是两类性质完全不同的材料,碳材料具有极高熔点,且与金属材料相容性差,因此采用常规焊接方法不能实现有效连接.所以解决碳基集流体与极耳的连接问题对于碳基集流体在锂电池中的应用具有重要意义.

本文以石墨纸为例,并结合异种材料连接方法^[16-17],研究碳基集流体与金属极耳的创新连接

收稿日期: 2023-02-24.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省“领雁”研发攻关计划项目(2022C01071).

第一作者: 吴勇(1995-),男,河南信阳人,在读硕士研究生,主要研究方向: 锂电池. E-mail: wuyong@nimte.ac.cn

*通信作者: 周旭峰(1980-),男,浙江宁波人,研究员,主要研究方向: 锂电池、石墨烯. E-mail: zhouxuf@nimte.ac.cn

方式,对比分析不同连接方法的有效性,并在锂电池中进行应用验证,由此挑选出最佳连接方法,同时也对其工艺参数进行了优化^[18].

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器设备

石墨纸由宁波墨西科技有限公司提供,极耳(ZKNC-466-210917 型镍极耳)购自格远电子科技有限公司,铜箔(电池级、8 μm 厚)购自惠州联合铜箔电子材料有限公司,铝塑膜(80 μm 厚)购买自常州新伦科技股份有限公司,导电银浆(型号 GC-SP)购自山东嘉汇科技有限公司,导电铜胶带(0.1 mm 厚)购自深圳米乐奇胶带有限公司.

电池内阻测试仪(BT3562 型号),四探针测试仪(ST2258C 型)由苏州晶格电子有限公司制造,手套箱(Super-G10123K 型)购自上海米开罗那机电技术有限公司,1 kN 万能试验机(Zwick/Roell Z1 型,0.5 级精度)购自上海兹韦克仪器科技有限公司,真空干燥箱(DZF-6050/2XZ-4 型)购自上海一恒科学仪器有限公司,超声波焊接机(L1A00A55 型)、新威高精度电池性能测试系统(CT-4008-5V6A-S1)购自深圳市新威尔电子有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 石墨纸与极耳连接方法 1

将集流体裁剪成 6 cm $\times$ 1.5 cm 长条状,用 600 目砂纸对极耳连接端进行打磨,然后用无水乙醇对打磨处进行擦拭,再用滴管蘸取少量导电银浆,按照 0.1 mg $\cdot$ cm⁻² 用量均匀涂抹在极耳与集流体连接处.然后再将涂有导电银浆的极耳和集流体进行贴合,并施加一定的力进行按压处理,最后放置在真空干燥箱中进行 8~12 h 烘干固化(图 1).



图1 导电银浆与极耳连接方式

1.2.2 石墨纸与极耳连接方法 2

贴合集流体与极耳,贴合面积 1 cm $\times$ 1 cm,再

用导电铜胶带对贴合处进行绕圈粘贴,将超声波焊接机焊接能量调至 16 J,焊接压力调至 0.5 MPa,并对连接处的正反面进行超声波焊接(图 2).

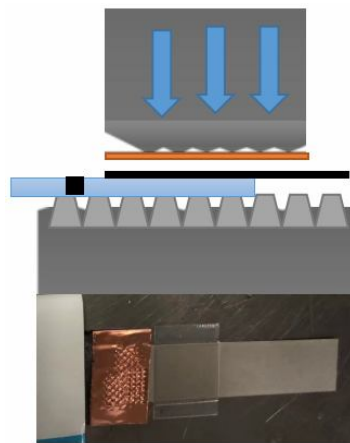


图2 铜胶带配合超声波焊接的连接方法

1.2.3 石墨纸与极耳连接方法 3

制作一款引出端为单层、连接端为双层的金属铜镀镍极耳,将集流体连接处打孔,用双层极耳夹住集流体,再用超声波焊接机对连接处进行超声焊接(图 3).其中,焊接能量 16 J,焊接压力 0.5 MPa.



图3 双层极耳连接碳基集流体

1.2.4 传统金属集流体超声波焊接

将 8 μm 厚的铜箔裁剪成 6 cm $\times$ 1 cm 长条状,将铜箔与极耳贴合,使用超声波焊接机对贴合处进行超声波焊接.其中,焊接能量为 16 J,焊接压力为 0.5 MPa.

1.2.5 力学性能测试

对每种连接方式制成的连接件进行力学性能测试分析,采用 1 kN 万能试验机,使用橡胶夹头将极耳夹在下侧,集流体夹在上侧.其中,夹紧力为 0.5 kN,有效连接面积为 $B \times L$ (B 和 L 分别为搭接部分的长和宽,单位 cm),则剪切强度为: $\tau = P / (B \times L)$ (MPa),式中, P 为破坏负荷,单位 N. 分别以 1 mm $\cdot$ min⁻¹ 的速率进行剪切实验(图 4)和剥离实验(图 5).

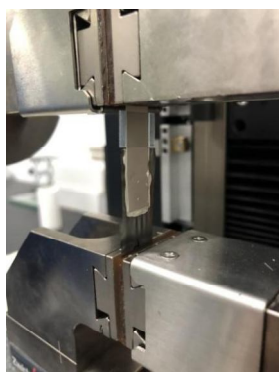


图4 剪切实验



图5 剥离实验

1.2.6 接头电阻测试

将集流体与极耳按照 4 种不同的连接方式进行连接, 利用四探针测试仪和内阻测试仪分别测量极耳连接的接头电阻. 按照 a、b、c、d 顺序分别设置 4 个探针, a、b 探针对集流体进行测量, c、d 探针对极耳进行测量, 测量位置距边缘位置不小于 1 mm, 等数值不变时记录测量值, 每种连接方式接头电阻分别测试 3 次, 取平均值. 使用内阻测试仪的 2 个夹子对每种连接方式的接头两端进行装夹, 以测量其接头内阻, 夹子距离连接处均为 1 mm, 每种连接方式接头电阻率分别测试 3 次, 取平均值.

1.2.7 软包电池制作与测试

软包电池在超净间完成组装, 组装过程需保持湿度不变, 其露点温度低于 -50°C . 以石墨纸为负极集流体的软包电池电芯结构为隔膜-石墨纸-隔膜-正极片-隔膜-石墨纸-隔膜. 石墨纸面积为 $47\text{ mm}\times 57\text{ mm}$ (不包括极耳焊接部分面积), 隔膜采用 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚度的聚丙烯(PP)材料, 正极极片采用高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811). 正极选用铝质极耳, 焊接能量为 3 J. 负极选用铜镀镍极耳, 使用导电银浆连接、导电铜胶带粘贴配合超声波焊接、双层极耳连接 3 种方式进行焊接. 软包电池外壳选用 $80\text{ }\mu\text{m}$ 铝塑膜. 注液过程在手套箱中完成(含氧量和含水量均小于 0.1×10^{-6}), 电解液使用酯类电解液, 注液量按 $3\text{ g}\cdot\text{Ah}^{-1}$ 标准进行注液. 将上述软包电池的负极集流体由石墨纸改为 $8\text{ }\mu\text{m}$ 厚的铜箔作为对比试样, 焊接方式改为超声波焊接, 其余参数不变. 静置后在新威电池测试系统上进行充放电循环测试(截止电压 $2.8\sim 4.3\text{ V}$, 充放电倍率 0.1 C)和放电直流内阻测试. 采用电池内阻测

试仪测量软包电池的内阻.

2 不同连接方式的力学和电学性能对比

2.1 碳基集流体和极耳连接方案设计

连接强度和导电性是反映集流体和极耳连接质量的关键性指标, 因此本实验对不同连接方式的力学性能和电学性能进行对比. 如实验部分所介绍, 设计 3 种碳基集流体和金属极耳的连接方式, 第 1 种采用导电银浆连接方式, 第 2 种采用导电铜胶带配合超声波焊接连接方式, 第 3 种采用双层金属极耳连接方式, 并传统金属集流体和金属极耳焊接方式进行对比分析.

2.2 不同连接方式力学性能对比

制作集流体样品长 $B=6\text{ cm}$ 、宽 $L=1\text{ cm}$, 分别用不同连接方式与极耳进行连接. 用 Zwick/Roell Z1 1 kN 万能试验机对不同连接方式的试样进行剪切实验, 测量接头在平行均匀载荷作用下, 接头拉伸至破坏时单位连接面承受的剪切力(单位 MPa). 拉伸加载速度为 $1\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 直至得出最大载荷. 每种连接方式的样品测量 2 次, 取平均值为接头剪切力, 表 1 中编号 1、2、3 分别为 4 种连接方法的 3 组平均值. 由表 1 不同连接方式下的剪切力学性能测试结果对比可见, 传统超声波焊接的剪切载荷最小, 连接强度最低, 双层极耳连接、铜胶带配合超声波连接、银浆连接的剪切载荷大小相近, 且都优于传统超声波金属极耳焊接.

表 1 不同连接方式剪切测试结果 MPa

编号	银浆	铜胶带	双层极耳	超声波焊接
1	25.6	29.5	30.5	10.7
2	30.2	28.5	31.2	11.5
3	28.6	27.9	30.8	10.9
均值	28.13	28.63	30.83	11.03

用 Zwick/Roell Z1 1 kN 万能试验机对不同连接方式的试样进行剥离实验. 同种连接方式做 2 组实验, 取平均值得到接头剥离力, 剥离测试的加载速率为 $1\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 即单位宽度接头面所承受的最大载荷, 剥离强度单位 MPa. 由表 2 数据结果可见, 传统超声波金属焊接的剥离载荷最小, 连接强度最低, 其他 2 种连接方式的剥离载荷大小相近, 且优于传统超声波金属极耳焊接.

表2 不同连接方式剥离测试结果 MPa

项目	银浆	铜胶带	双层极耳	超声波焊接
1	3.2	17.5	18.5	3.4
2	3.2	14.9	17.9	5.1
3	3.6	19.1	18.6	3.6
均值	3.33	17.17	18.33	4.03

通过剪切强度和剥离强度的力学性能综合对比分析,发现双层极耳连接强度最大,传统超声波极耳焊接连接强度最低。

2.3 不同连接方式电学性能对比

设计制作不同连接方式的连接件(图6),使用四探针和内阻测试仪对连接接头进行接头电阻的测量。通过对比不同连接方式的接头电阻(图7),发现双层极耳连接的接头电阻接近超声波焊接的接头电阻,银浆连接的接头电阻最大。



图6 采用不同连接方式的接头

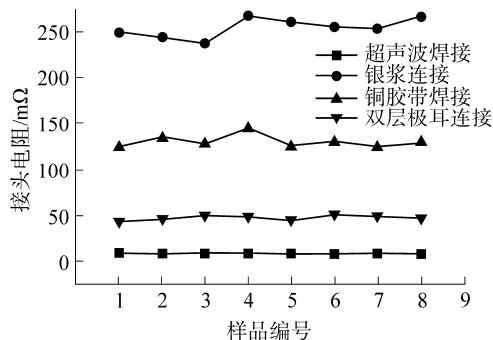


图7 不同连接接头电阻对比

进一步对比4种不同极耳连接方式对电池内阻的影响,其中电池设定容量为0.4 Ah,充放电倍率为0.2 C。在未进行充放电循环前,使用电池内阻测试仪对电池进行内阻测试,内阻对比结果如

图8所示。然后使用电池性能测试系统进行充放电循环,循环过程中原位对比其放电直流内阻,结果如图9所示。对比发现双层极耳连接的软包电池放电直流内阻和传统金属铜箔超声焊接差异不大,而其他2种方式制作的软包电池放电直流内阻明显更大。

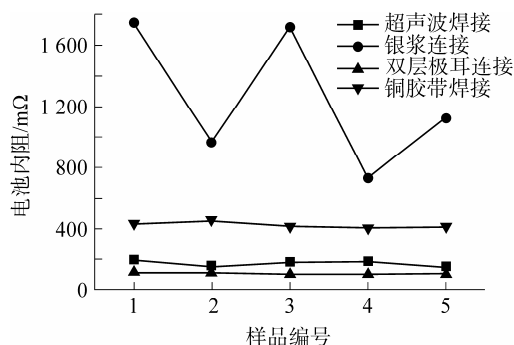


图8 使用不同极耳连接方式的软包电池内阻对比

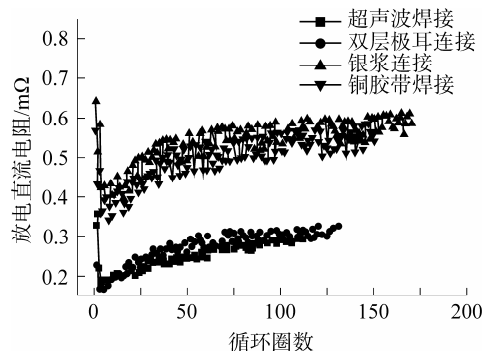


图9 使用不同极耳连接方式软包电池放电直流内阻对比

综上,经过对比3种不同碳基集流体与极耳连接方式的力学性能和电学性能,发现3种不同连接方式的力学性能均优于传统金属焊接方式,其中,双层极耳连接方式的电学性能更是接近传统金属焊接方式。因此,本文最终优选双层极耳连接作为碳基集流体与金属极耳的最佳连接方式。

3 最佳连接方式的工艺参数优化

确定双层极耳连接为碳基集流体与金属极耳的最佳连接方式后,对该连接方法进行参数优化。使用正交实验法进行参数优选。实验中采用100 mm×20 mm×0.025 mm的石墨纸和双层金属极耳。超声波焊接机工作频率为20 kHz,系统工作压力0.2~0.6 MPa,焊接时间0~104 ms,功率50~3 000 W,振幅0~80 μm。

用1 kN 万能试验机对接头进行拉伸实验,采

用“纸下耳上”方式进行拉伸, 拉伸速率 $1\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. 鉴于在焊接过程中的焊接时间(t)、焊接功率(P)、焊接压力(N)及焊接振幅(H)对连接质量影响较大, 因此本实验以拉伸力为强度实验指标, 设定时间、功率、压力、振幅 4 个变量, 对试样进行 2 次拉伸力实验, 取平均值. 此外各变量分别取 3 水平测试, 其相应具体实验参数见表 3.

表 3 正交实验参数表

水平	因素			
	t/ms	P/W	N/MPa	$H/\mu\text{m}$
1	60	600	0.3	35
2	70	800	0.4	45
3	80	1 000	0.5	55

表 4 为焊接工艺参数与接头拉伸力平均值的正交实验结果表. 从表中可以看出实验号 3 的水平组合 1333 所对应的试样拉伸力最高, 为 17.6 N.

表 4 正交实验结果

试验号	水平组合	因素				①/ N	②/ MPa
		t/ms	P/W	N/MPa	$H/\mu\text{m}$		
1	1111	60	600	0.3	35	15.5	25.9
2	1222	60	800	0.4	45	16.1	26.8
3	1333	60	1 000	0.5	55	17.6	30.1
4	2113	70	600	0.4	55	15.8	26.2
5	2231	70	800	0.5	35	16.8	28.9
6	2312	70	1 000	0.3	45	17.2	29.7
7	3132	80	600	0.5	45	16.2	26.9
8	3213	80	800	0.4	55	16.9	29.2
9	3321	80	1 000	0.3	35	16.5	28.6

注: ①拉伸力平均值; ②接头强度平均值.

为进一步确定最佳焊接参数, 在 Minitab 软件中采用极差法来确定各因素组合的最优方案.

极差法公式为:

$$R_i = K_{ij,\max} - K_{ij,\min},$$

式中: i 为因素; j 为水平; R_i 为第 i 列因素的极差; K_{ij} 为第 i 列因素, j 水平对应的拉伸力平均值.

表 5 为正交实验极差分析结果. 从表中数据可知, 各因素的极差大小排序为焊接功率 $R_P >$ 焊接压力 $R_N >$ 焊接振幅 $R_H >$ 焊接时间 R_t . 由此可以看出, 在双极耳连接石墨纸集流体接头中, 焊接功率对

接头的拉伸力影响程度最大, 焊接时间的影响程度最小.

表 5 正交实验极差分析结果

水平	因素			
	t/ms	P/W	N/MPa	$H/\mu\text{m}$
1	16.4	15.8	16.5	16.3
2	16.6	16.6	16.1	16.5
3	16.5	17.1	16.9	16.8
极差 R_i	0.2	1.3	0.7	0.5
影响程度	4	1	2	3

综上所述, 正交实验分析后得到碳基集流体和金属极耳应用超声波焊接最优参数组合为 2312, 即焊接时间 70 ms, 焊接功率 1 000 W, 焊接压力 0.3 MPa, 焊接振幅 45 μm . 在该最优参数条件下, 进行拉伸力实验验证(3 次测试值, 取平均值), 最终得到的拉伸力为 18.5 N, 高于表 4 中随机实验组合得到的最大值(17.6 N).

4 结论

本文研究了锂电池用碳基集流体和金属极耳的创新连接方法, 并与传统金属集流体焊接工艺进行对比. 石墨纸集流体和极耳之间的接头连接强度由剪切实验和剥离实验确定, 接头电阻由内阻测试仪和四探针测试仪测试获得. 综合对比力学性能、电学性能以及软包电池循环性能, 确证了双层极耳连接是石墨纸集流体与金属极耳连接的最佳方式. 并进一步对该方法进行工艺参数优化, 确定了最佳工艺参数组合. 本文研究结果为碳基集流体与金属极耳的有效连接提供了一种新思路, 也为碳基集流体在锂电池中的实际应用奠定基础.

参考文献:

- [1] 倪江锋, 周恒辉, 陈继涛, 等. 锂离子电池集流体的研究[J]. 电池, 2005, 35(2):128-130.
- [2] 刘松, 侯宏英, 胡文, 等. 锂离子电池集流体的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(9):2562-2568.
- [3] 孙仲振. 锂离子电池集流体的研究进展[J]. 云南化工, 2020, 47(8):11-14.
- [4] Chen Y N, Fu K, Zhu S Z, et al. Reduced graphene oxide films with ultrahigh conductivity as Li-ion battery current collectors[J]. Nano Letters, 2016, 16(6):3616-3623.
- [5] Gwon H, Kim H S, Lee K U, et al. Flexible energy

- storage devices based on graphene paper[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(4):1277-1283.
- [6] Choi H, Nguyen P T, Van Tran C, et al. Micro-patterned metal current collectors for high aspect ratio flexible graphene supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 510(30):145432.
- [7] Wu Q, Yang J L, Zhao Y W, et al. Lifting the energy density of lithium ion batteries using graphite film current collectors[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 562(10): 227991.
- [8] 方伟. 3D Co_3O_4 /碳纤维布柔性锂离子电池负极的制备及电化学性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [9] 钟盛文, 胡经纬, 吴子平, 等. 正极集流体为碳纳米管宏观膜的锂离子电池及其性能[J]. *新型炭材料*, 2014, 29(4):322-328.
- [10] Wang Y, Chen K H. Low-cost, lightweight electrodes based on carbon fibers as current collectors for aluminum-ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 932(1):113374.
- [11] 李林贺, 刘志盛. 锂电池极耳超声波焊接质量分析[J]. *焊接技术*, 2012, 41(6):46-49.
- [12] 陈宏, 胡金丰, 衣守忠. 高倍率锂电池极耳研究[J]. *电源技术*, 2013, 37(4):540-542.
- [13] Michael D L, Seop S H. Prediction of optimum welding parameters for weld-quality characterization in dissimilar ultrasonic-welded Al-to-Cu tabs for Li-ion batteries[J]. *Metals and Materials International*, 2022, 29(1):22-28.
- [14] 黄少军. 极耳连接电阻对叠片锂离子电池性能的影响[J]. *广东化工*, 2021, 48(23):49-51; 42.
- [15] 曹瑜琦. 锂离子动力电池铝极耳超声波焊接工艺研究[J]. *新技术新工艺*, 2017, 2(3):40-45.
- [16] 冯吉才. 异种材料连接研究进展[J]. *航空学报*, 2020, 43(2):1-37.
- [17] 金希红, 何宗锴, 夏旭光, 等. 异种材料单搭接接头力学性能[J]. *科学技术与工程*, 2022, 22(13):5236-5242.
- [18] Das A, Ashwin T R, Barai A. Modelling and characterisation of ultrasonic joints for Li-ion batteries to evaluate the impact on electrical resistance and temperature raise[J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 22(4):239-248.

Connection strategy and parameter optimization of carbon-based current collector and metallic tab in lithium battery

WU Yong^{1,2}, SUN Baoshou¹, ZHOU Xufeng², LIU Zhaoping²

(1.Faculty of Mechanical Engineering & Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Carbon-based current collectors have the advantages of light weight and corrosion resistance, but there are common problems in connecting them to metal tabs in lithium batteries through conventional welding methods. Three possible connection methods are proposed to determine the effectiveness of the connection between the carbon-based collector and the metal tabs by comparing the electrical and mechanical properties of the different connection methods and their application in pouch cells, and finally a double-layer tab connection is found to be the best connection method. Further orthogonal experiments are carried out to optimize the process parameters for the bilayer tab connection. The results show that the innovative connection method proposed in this paper can provide excellent conductive contact and connection strength to ensure the proper application of carbon-based collectors in lithium batteries.

Key words: lithium battery; carbon-based current collector; metallic tab; electrical conductivity; connection strength

(责任编辑 章践立)