

微波干燥在锂离子电池材料生产中的应用

金倬敏[✉], 徐斌, 曹果林

青海快驴高新技术有限公司, 西宁 810000

[✉]通信作者, E-mail: jinzhuomin2@163.com

摘要 介绍了微波干燥的原理、特点和设备组成, 并与传统干燥技术相比较, 研究和分析了微波干燥技术在锂离子电池材料生产中的优势。结果表明, 经微波干燥处理后, 锂离子电池材料的前驱体磁性异物引入量大大降低, 分散性好且无团聚现象, 与传统干燥前驱体的X射线衍射物相无明显差异, 干燥效率提高, 一次成品率显著提升。微波干燥技术成功解决了锂离子电池材料磁性异物引入量高、干燥不均匀、分散性差、易团聚等问题, 有利于锂离子电池材料的工业化生产。

关键词 微波干燥; 锂离子电池; 磁性异物; 分散性; 干燥效率

分类号

Application of microwave drying in the production of lithium-ion battery materials

JIN Zhuo-min[✉], XU Bin, CAO Guo-lin

Qinghai Quick Donkey High and New Technology Co., Ltd., Xining 810000, China

[✉]Corresponding author, E-mail: jinzhuomin2@163.com

ABSTRACT The principle, characteristics, and equipment of microwave drying were introduced in this paper. Compared with the traditional drying technology, the advantages of microwave drying used in the precursor preparation of lithium-ion battery materials were studied and analyzed. In the results, the content of magnetic foreign body by mass introduced into the precursor of lithium ion battery material dried by microwave is greatly reduced, the dispersibility is good, and there is no agglomeration phenomenon. Compared with the traditional drying technology, there is no significant difference in phase composition of precursor dried by microwave using X-ray diffraction. The drying efficiency is improved, and the primary yield is significantly increased. Problems in the production of lithium-ion battery materials can be solved by microwave drying technology, such as the introduction of magnetic foreign body, the nonuniform drying, the poor dispersibility, and the aggregation effect, which will benefit the industrial production of lithium-ion battery materials.

KEY WORDS microwave drying; lithium-ion battery; magnetic foreign body; dispersibility; drying efficiency

传统干燥方法为外部加热干燥, 物料表面吸收热量后, 经热传导, 热量渗透至物料内部, 随即升

温干燥, 主要包括火焰、热风、蒸汽及电加热等。微波是一种高频电磁波, 频率为300~300000 MHz,

波长为0.001~1 m, 具备电场所特有的振荡周期短、穿透能力强、与物质相互作用可产生特定效应等特点。微波干燥技术与传统干燥方法完全不同, 它是一种内部加热方法, 湿物料处于振荡周期极短的微波高频电场内, 其内部水分子会发生极化并沿着微波电场的方向整齐排列^[1], 而后迅速地随高频交变电场方向的交互变化而转动, 并产生剧烈的碰撞和摩擦(每秒钟可达上亿次), 结果一部分微波转化为分子动能, 并以热量的形式表现出来, 使水的温度升高而离开物料, 从而使物料干燥, 也就是说, 微波进入物料并被吸收后, 其能量在物料电介质内部转换成热能。因此, 微波干燥是利用电磁波作为加热源、被干燥物料本身为发热体的一种干燥方式^[2]。

1 微波干燥特点

微波干燥主要有以下特点: (1) 由于微波能够深入到物料内部而不是靠物体本身的热传导进行加热, 所以加热时间非常短, 干燥时间比传统干燥方

法缩短50%或更多; (2) 微波加热温度均匀, 表里一致, 干燥产品可以做到水分分布均匀^[1]; (3) 由于微波对水有选择加热的特点, 可以在较低温度下进行干燥, 不会使产品中的干物质过热而损坏; (4) 微波加热还可以产生一些有利的物理或化学作用;

(5) 通过调整微波输出功率, 物料的加热情况可以瞬间改变, 便于连续生产和实现自动化控制, 提高劳动生产率, 改善劳动条件; (6) 微波加热设备本身不耗热, 绝大部分热能(>80%)都作用在物料上^[3], 热效率高, 节约能源, 一般可节电30%~50%;

(7) 微波干燥对环境温度几乎没有影响, 微波干燥设备可以做得较小^[4]。

2 微波干燥设备组成

连续式微波干燥设备主要由进料系统、微波加热系统、物料输送机构及出料系统等几部分组成。如图1所示, 含湿物料由进料系统输送到传输带上, 通过物料输送系统进入微波腔体内, 在微波的作用下, 迅速干燥成粉, 尾气由自然引风排出机外。

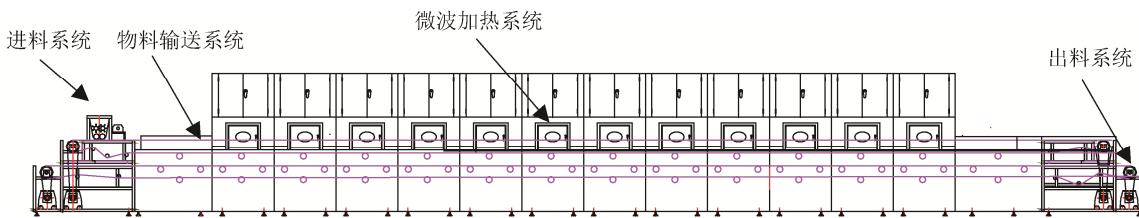


图1 连续微波干燥示意图

Fig.1 Diagrammatic drawing of continuous microwave drying

3 锂离子电池用材料

二次电池作为一种可循环使用的高效洁净新能源, 可综合缓解能源、资源和环境问题^[5], 因其具有高能量、高功率、长寿命等特点, 在储能、电动汽车及绿色环保等方面均有较好的发展。在二次电池中, 锂离子电池发展最快、产量最大。近几年镍钴锰三元材料电池市场发展迅速, 使用镍钴锰三元材料制作的锂电池可用于电动汽车、电动自行车、电动工具以及混合动力汽车等电动设备上。镍钴锰三元材料是一种高容量、低价位和高安全性的电极材料, 但是这种三元材料对磁性异物的要求非常高。三元材料中的主要磁性异物是铁杂质^[6], 锂离子电池中的铁杂质在充电过程中会溶解, 并在负极上还原成单质铁。由于单质铁的晶核较大, 具有一定的磁性, 且晶体生长迅速, 所以很容易在负极形成铁枝晶, 高

硬度的铁枝晶容易刺破隔膜, 造成电池内部短路, 导致电池自放电, 甚至起火、爆炸^[6]。国内知名电池生产商要求三元材料的磁性异物引入量小于 8×10^{-8} , 对出口产品的引入量要求甚至低于 5×10^{-8} 。

锂离子电池在工业化生产过程中, 三元材料干燥过程是磁性异物引入的主要环节, 选择好的干燥技术对降低磁性异物的引入量至关重要。本文通过大量实验, 将微波干燥与其他传统的烘箱干燥、盘式干燥、闪蒸干燥进行对比, 最终采用微波干燥技术成功解决了锂离子电池三元材料中磁性异物引入过高、干燥不均匀、分散性差、易团聚等问题。

4 微波干燥与传统干燥实际应用比较

4.1 磁性异物引入对比

采用含水率10%的锂离子电池前驱体滤饼为原

料,选择微波干燥、闪蒸干燥、盘式干燥进行前驱体干燥实验,对比不同干燥方式下的磁性异物引入量,结果如表1所示,其中,干燥前滤饼的磁性异物量为 4×10^{-8} 。由表1可知,经微波干燥物料的磁性异物含量均在 5×10^{-8} 以下,而其他干燥方式烘干的物料经检测磁性异物含量在 $5\times10^{-7}\sim2\times10^{-6}$ 。经微波干燥物料的磁性异物引入量很低,闪蒸干燥方式及盘式干燥方式均有大量的磁性异物引入,主要原因是采用微波干燥方式,物料直接在无纺布材质的传送带上进行干燥,不与铁质材质设备进行接触,因此基本不存在磁性异物的引入。闪蒸干燥或盘式干燥由于设备本身的特点,无法避免物料与金属材质部件接触,从而引入磁性异物,且磁性异物含量最高达 1587×10^{-9} ,严重影响电池材料的安全性能。

4.2 粉末分散性比较

相对于闪蒸干燥与盘式干燥,烘箱干燥属于静态干燥,避免了干燥设备中部件与物料的动态磨损,减少了磁性异物的引入,但是采用烘箱干燥后的材料粉末分散性较差。采用含水率为10%左右的锂离子电池前驱体滤饼,分别对其进行微波干燥与烘箱干燥,考察干燥后的粉末分散性。结果表明,采用微波干燥方式得到的锂离子电池前驱体在正态分布、一致性等方面优于烘箱干燥。两种干燥方式虽然都是静态干燥,但是微波干燥属于内部加热,直接作用于水分子,物料介质内外同时加热,温差小,加热均匀,物料一致性优异^[7];烘箱干燥采用的是外部加热的方式,干燥后的物料容易出现团聚体,为保证产品性能需要进行解聚处理。

如图2所示,微波干燥后产品的颜色由原来的土黄色变为黑色,主要是产品中的镍和钴由原来的二价氧化成三价,并且干燥后的产物无结块现象,

一致性好。烘箱干燥虽然同属于静态干燥,因热传递方式的不同,导致产品烘干后有结块现象,需要后续解聚处理。采用扫描电子显微镜观察经过微波干燥和烘箱干燥的镍钴粉体材料微观形貌,如图3所示。从图中可以看出,微波干燥锂离子电池前驱体材料分散性很好,颗粒间界限明显,几乎没有团聚现象,烘箱干燥的锂离子电池前驱体材料多存在粘连,颗粒之间团聚现象严重,产品分散性差,颗粒间架桥严重,孔隙较多。

表1 锂离子电池前驱体在不同干燥方式下的磁性异物引入量

Table 1 Contents of magnetic foreign body by mass introduced into the precursor of lithium ion battery material dried by different drying technology $\times10^{-9}$

序号	磁性异物含量		
	微波干燥	闪蒸干燥	盘式干燥
1	50	350	879
2	47	780	567
3	60	1200	789
4	48	875	765
5	48	462	408
6	45	769	407
7	45	543	383
8	47	1587	270
9	46	1284	649
10	46	965	523
11	46	387	908
12	49	578	1409
13	50	698	1387
14	47	1089	1076
15	49	490	986
平均	48	804	760

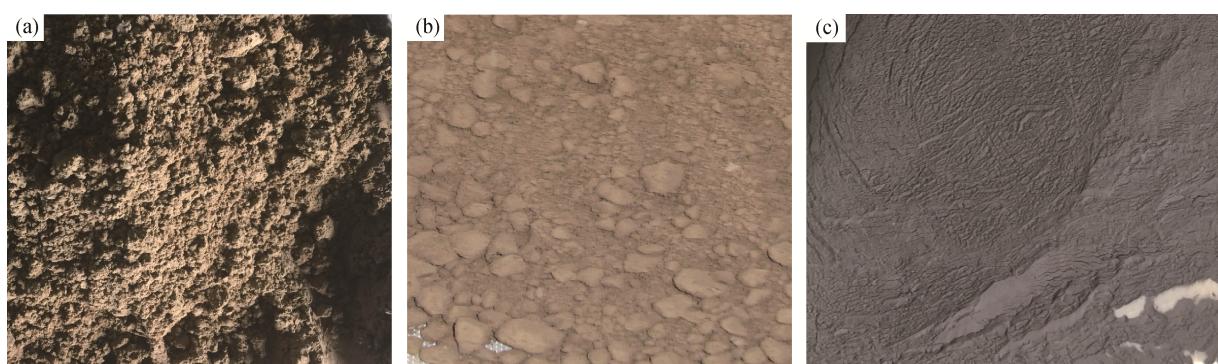


图2 微波干燥与烘箱干燥物料宏观形貌: (a) 干燥前滤饼; (b) 烘箱干燥; (c) 微波干燥

Fig.2 Macro-morphology of precursor dried by different drying technology: (a) filter cake before drying; (b) drying in oven; (c) microwave drying

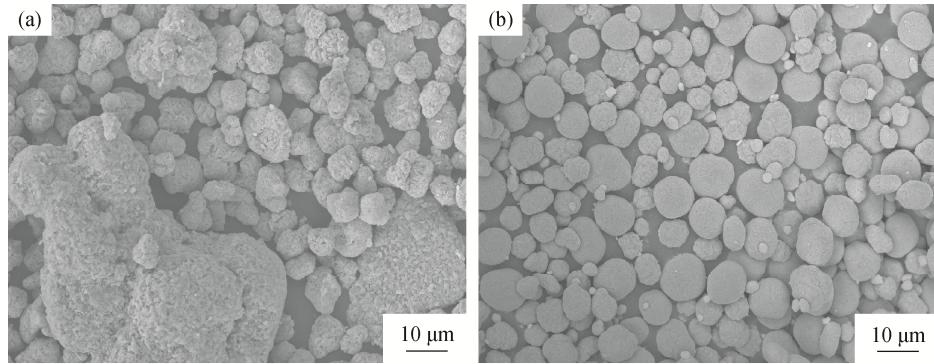


图3 烘箱干燥 (a) 和微波干燥前驱体产品 (b) 扫描电子显微形貌

Fig.3 Scanning electron microscopy morphology of precursor products dried in oven (a) and by microwave (b)

4.3 干燥物相对比

采用X射线衍射仪对经过微波干燥和烘箱干燥的镍钴粉体材料的物相进行分析,分析结果见图4。

从图4可以看出,经过微波干燥与烘箱干燥的同一批锂离子电池前驱体的物相无明显差异,微波干燥对产品物理结构不会产生影响。

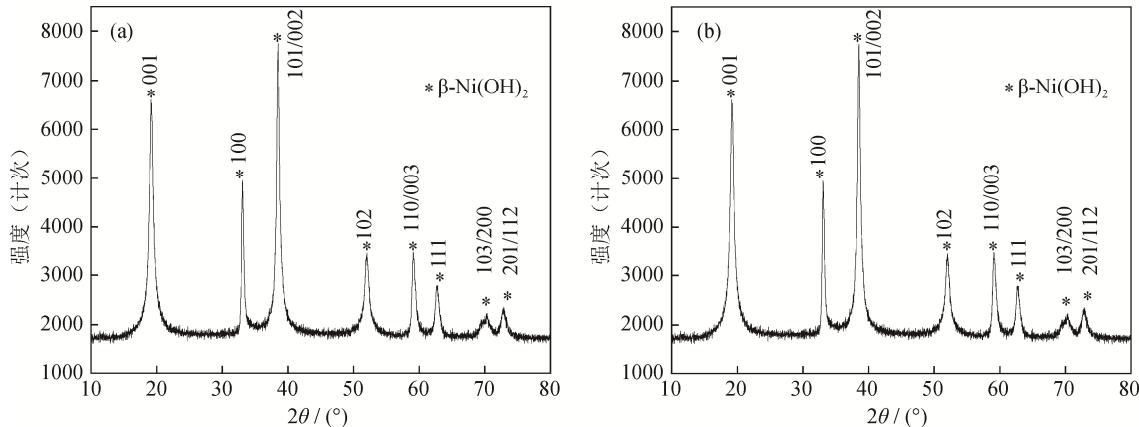


图4 干燥后物料X射线衍图谱: (a) 烘箱干燥; (b) 微波干燥

Fig.4 X-ray diffraction patterns of precursor dried by different drying technology: (a) drying in oven; (b) microwave drying

4.4 干燥效率对比

采用微波干燥、闪蒸干燥、盘式干燥及烘箱干燥对金属量为1000 kg、含水率约10%的锂离子电池前驱体滤饼进行干燥,干燥效率结果见表2。从表2的数据可知,排除磁性异物引入的影响,几种干燥方式都能将前驱体滤饼的含水率由10%降低到0.5%以下,微波干燥所用的干燥时间最短,干燥效率明显优于闪蒸干燥、盘式干燥与烘箱干燥。主要原因是传统干燥方法为外部加热干燥,物料表面吸收热量后,经热传导热量渗透至物料内部,随即升温干燥^[8];微波干燥的湿物料处于振荡周期极短的微波高频电场内,其内部水分子会发生极化并沿着微波电场方向整齐排列,而后迅速随高频交变电场方向的交互变化而转动,并产生剧烈的碰撞和摩擦,结

果一部分微波能转化为分子运动能^[9],并以热量的形式表现出来,使水的温度升高而离开物料,从而使物料得到干燥。采用微波干燥方式大大提高了干燥效率,降低了能耗,节约了生产成本。

4.5 产品的一次成品率

微波干燥虽然是静态干燥,但在干燥过程中物料内部水分子因微波作用发生剧烈的碰撞及摩擦,干燥后的物料基本不形成黏结和团聚。而盘式干燥、烘箱干燥等传统静态干燥方式的物料之间不发生碰撞,因此易形成团聚体,需要后续进行筛分处理,将大颗粒筛除,并对大颗粒进行解聚处理。由于筛上物的增多,不仅降低了产品的一次合格率,而且由于增加解聚工序,增加了劳动强度及设备投资,不利于生产的连续进行及劳动效率的提高。

根据锂离子电池前驱体工艺要求, 分别采用微波干燥、闪蒸干燥、盘式干燥及烘箱干燥对金属含量为 1000 kg、含水量为 7%~15% 的锂离子电池前驱体滤饼进行干燥, 干燥后产品一次成品率见表 3。从表 3 的数据可知, 采用微波干燥方式进行滤饼干燥时, 干燥后产品中的筛上物小于 3.5%,

产品一次成品率大于 96.85%; 采用闪蒸干燥及盘式干燥时, 产品中的筛上物在 5%~10% 之间; 采用烘箱干燥时, 产品筛上物在 14%~18% 之间。可以看出微波干燥在一次成品率方面优于闪蒸干燥、盘式干燥及烘箱干燥, 大大降低了生产成本与劳动强度。

表 2 不同干燥方式下锂离子电池前驱体的干燥效率

Table 2 Drying efficiency of the lithium ion battery precursor dried by different drying technology

序号	微波干燥		闪蒸干燥		盘式干燥		烘箱干燥	
	干燥时间 / h	含水率 / %						
1	1.0	0.23	1.5	0.43	3.0	0.45	15	0.34
2	1.0	0.11	1.5	0.34	3.0	0.43	15	0.45
3	1.0	0.34	1.5	0.28	3.0	0.43	15	0.47
4	1.0	0.28	1.5	0.45	3.0	0.41	15	0.38
5	1.0	0.25	1.5	0.32	3.0	0.41	15	0.36
6	1.0	0.23	1.5	0.35	3.0	0.40	15	0.42
7	1.0	0.26	1.5	0.38	3.0	0.40	15	0.44
8	1.0	0.42	1.5	0.42	3.0	0.39	15	0.45
9	1.0	0.37	1.5	0.42	3.0	0.38	15	0.39
10	1.0	0.08	1.5	0.43	3.0	0.37	15	0.48
11	1.0	0.24	1.5	0.36	3.0	0.36	15	0.42
12	1.0	0.45	1.5	0.38	3.0	0.36	15	0.41
13	1.0	0.32	1.5	0.33	3.0	0.44	15	0.33
14	1.0	0.11	1.5	0.32	3.0	0.45	15	0.35
15	1.0	0.32	1.5	0.45	3.0	0.48	15	0.39
平均	1.0	0.27	1.5	0.38	3.0	0.41	15	0.41

表 3 不同干燥方式下锂离子电池前驱体产品的一次成品率

Table 3 Product yield of the lithium ion battery precursor dried by different drying technology

序号	微波干燥		闪蒸干燥		盘式干燥		烘箱干燥	
	筛上物 / %	一次成品率 / %						
1	1.23	98.77	5.67	94.34	4.99	95.01	15.87	84.13
2	2.37	97.63	4.78	95.22	6.87	93.13	14.89	85.11
3	3.04	96.96	6.34	93.66	6.01	93.99	13.88	86.12
4	2.34	97.66	6.21	93.79	5.90	94.10	16.56	83.44
5	3.12	96.88	4.89	95.11	5.34	94.66	14.88	85.12
6	3.05	96.95	6.88	93.22	6.88	93.12	15.04	84.96
7	1.87	98.13	7.21	92.79	7.21	92.79	16.22	83.78
8	1.56	98.44	6.00	94.00	6.66	93.34	15.99	84.01
9	1.43	98.57	5.89	94.11	5.99	94.01	14.67	85.33
10	1.67	98.33	5.84	94.16	7.21	92.89	17.02	82.98
11	2.45	97.55	5.88	94.12	6.78	93.22	16.73	82.27
12	2.34	97.66	7.21	92.79	7.21	92.79	16.22	83.78
13	2.78	97.22	4.99	95.01	7.00	93.00	16.11	83.89
14	3.15	96.85	6.77	93.23	6.88	93.12	14.82	85.18
15	2.56	97.44	5.96	94.04	8.21	91.79	15.55	84.45
平均	2.33	97.67	6.03	93.97	6.61	93.40	15.63	84.30

(下转第 73 页)

- 能. 金属功能材料, 2008, 15(1): 12)
- [20] Jou W S. A novel structure of woven continuous-carbon fiber composites with high electromagnetic shielding. *J Electron Mater*, 2004, 33(3): 162
- [21] Feng Y, Zheng H W, Zhu Z G, et al. Electromagnetic shielding effectiveness of closed-cell aluminum alloy foam. *Chin J Nonferrous Met*, 2004, 14(1): 33
(风仪, 郑海务, 朱震刚, 等. 闭孔泡沫铝的电磁屏蔽性能. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 33)
- [22] Daoud A. Compressive response and energy absorption of foamed A359-Al₂O₃ particle composites. *J Alloys Compd*, 2009, 486(1-2): 597
- [23] Esmaeelzadeh S, Simchi A, Lehmhus D. Effect of ceramic particle addition on the foaming behavior, cell structure and mechanical properties of P/M AlSi7 foam. *Mater Sci Eng A*, 2006, 424(1-2): 290
- [24] Zhao N Q, Jiang B, Du X W, et al. Effect of Y₂O₃ on the mechanical properties of open cell aluminum foams. *Mater Lett*, 2006, 60(13-14): 1665
- [25] Mu Y L, Yao G C, Zu G Y, et al. Influence of strain amplitude on damping property of aluminum foams reinforced with copper-coated carbon fibers. *Mater Des*, 2010, 31(9): 4423
- [26] Jiang L, Li Z Q, Fan G L, et al. The use of flake powder metallurgy to produce carbon nanotube (CNT)/aluminum composites with a homogenous CNT distribution. *Carbon*, 2012, 50(5): 1993
- [27] George R, Kashyap K T, Rahul R, et al. Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites. *Scr Mater*, 2005, 53(10): 1159

(上接第 61 页)

5 结论

(1) 同一批物料通过微波干燥方式进行烘干时, 磁性异物引入量远远低于闪蒸干燥与盘式干燥等传统干燥方式, 在电池制备过程中, 提高了电池的安全性能。

(2) 锂离子电池前驱体滤饼经微波干燥后其化学成分未发生变化, 其分散性及产品一致性优于同属于静态干燥的烘箱干燥。

(3) 采用微波干燥的锂离子电池前驱体的筛上物含量低于闪蒸干燥、盘式干燥及烘箱干燥, 产品一次成品率最优。

(4) 烘干同一批物料, 微波干燥消耗的能耗低于其他传统干燥方式, 如闪蒸干燥、盘式干燥及烘箱干燥, 降低了生产成本, 提高了劳动效率。

参 考 文 献

- [1] Wang Y Z, Chen M, Deng W Y. Research and development of the application of microwave-drying technology at home. *Drying Technol Equip*, 2008, 6(5): 219
(王永周, 陈美, 邓维用. 我国微波干燥技术应用研究进展. 干燥技术与设备, 2008, 6(5): 219)
- [2] Bai X T, Sun X Y, Zhuang W D, et al. Mechanism of synthesizing LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ by hydroxide precursor. *Battery Bimonthly*, 2014, 44(5): 206
(柏祥涛, 孙学义, 庄卫东, 等. 氢氧化物前驱体制备 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 的机理. 电池, 2014, 44(5): 260)
- [3] Yang X W. *Electromagnetic Simulation and Optimization Design of Microwave Oven* [Dissertation]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2008
(杨先玮. 微波炉电磁仿真与优化设计[学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2008)
- [4] Zhu S Y, Wang G H. Principle and application of microwave drying. *Ind Furn*, 2003, 25(3): 42
(祝圣远, 王国恒. 微波干燥原理及其应用. 工业炉, 2003, 25(3): 42)
- [5] Chen H. *Study on the Magnetic and Electrochemical Properties of Electrode Materials for Lithium Batteries* [Dissertation]. Changchun: Jilin University, 2011
(陈红. 锂电池电极材料的磁性及电化学性质研究[学位论文]. 长春: 吉林大学, 2011)
- [6] Chang Q Z, Zhi F P, Wang S L, et al. *A Method and Device for Reducing the Content of Magnetic Foreign Material in Cathode Material of Lithium Ion Batteries*: China Patent, CN104835944B. 2017-8-4
(常全忠, 智福鹏, 王树亮, 等. 一种降低锂离子电池正极材料磁性异物含量的方法及装置: 中国专利, CN104835944B. 2017-8-4)
- [7] Zeng H X, Cheng Z, Liao J J, et al. Application of microwave drying technology in the production of titanium silicon molecular sieves. *Ind Catal*, 2009, 17(Suppl 1): 157
(曾厚旭, 程志, 廖建军, 等. 微波干燥技术在钛硅分子筛生产中的应用. 工业催化, 2009, 17(增刊 1): 157)
- [8] Wang S L. *Application of Microwave Heating Technology: Drying and Sterilization*. Beijing: Machinery Industry Press, 2003
(王绍林. 微波加热技术的应用—干燥和杀菌. 北京: 机械工业出版社, 2003)
- [9] Mao R, Li Z G. Study on application of microwave technology in ceramic industry. *Adv Ceram*, 2007(4): 38
(毛瑞, 李正刚. 微波技术在陶瓷工业中的应用研究. 现代技术陶瓷, 2007(4): 38)