

水性粘结剂羧甲基纤维素钠 对锂离子电池钛酸锂负极性能的影响

邵 丹 骆相宜 梁俊超 钟灿鸣

(广东省动力电池安全重点实验室,广州能源检测研究院,广州 511447)

摘 要 采用扫描电镜、充放电测试和循环伏安等方法研究了水性粘结剂羧甲基纤维素钠(CMC)对锂离子电池钛酸锂负极片形貌及脱嵌锂性能的影响。结果表明:CMC 用量对钛酸锂负极片的微观形貌、首次充放电比容量、库仑效率和循环性能都有一定程度的影响。当极片中 CMC 粘结剂的质量含量为 10%时,钛酸锂极片呈现出均匀的微观形貌结构;同时也展现出最佳的电化学性能,在 0.5~3.0V,0.5C 条件下充放电,首次放电比容量为 170.7mAh/g,首次库伦效率为 92.97%,经历 100 次循环以后仍然有 147.2mAh/g 的比容量。

关键词 锂离子电池,水性粘结剂,羧甲基纤维素钠,钛酸锂,电化学性能

Influence of CMC water-soluble binder on electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cathode-based Li-ion battery

Shao Dan Luo Xiangyi Liang Junchao Zhong Canming

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Battery Safety, Guangzhou Institute of Energy Testing, Guangzhou 511447)

Abstract The effect of water-soluble binder carboxymethylcellulose sodium (CMC) on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cathode were systematically investigated by scanning electron microscope (SEM), galvanostatic charge-discharge tests, and cycling voltammetry (CV). According to the experimental results, the micro morphology, initial charge/discharge specific capacity, initial coulombic efficiency, and the cycling performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ differed under different CMC concentration. The $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with 10wt% CMC exhibited uniform microstructure, and showed an excellent electrochemical performance, with the initial discharge specific capacity of 170.7mAh/g, the initial Coulombic efficiency of 92.97%, and the reversible specific capacity of 147.2mAh/g after 100cycles, when charged-discharged at the current density of 0.5C in 0.5~3.0V.

Key words Li-ion battery, water-soluble binder, carboxymethylcellulose sodium, lithium titanate, electrochemical performance

粘结剂是在锂离子电池的电极片中连接活性物质(正/负极活性材料)、导电剂和电极集流体的高分子化合物,是电池材料中技术含量较高的附加值材料^[1-3]。粘结剂作为电池制造的必备材料之一,其成本占电池制造成本的 1%以下,但可将电池整体性能提高 5%~10%^[4-5]。传统的粘结剂为聚偏氟乙烯(PVDF),但这种粘结剂具有易被电解质溶胀、机械性能不理想、价格较贵、使用有机溶剂易造成环境污染等缺点^[6-7]。采用水性粘结剂以水作为分散剂,

价格低廉、绿色环保、对人体和环境友好^[5-10]。因此,目前越来越多的锂电生产公司将目标投放在以水为溶剂的水性粘结剂上,如北京蓝海黑石科技有限公司、成都茵地乐电源科技有限公司、新乡市益科电源材料有限公司和浙江中科立德新材料有限公司等。水性粘结剂正在逐步替代 PVDF 等油系粘结剂,成为新一代商业锂离子电池粘结剂。

锂离子电池用钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)负极材料的理论比容量为 175mAh/g,具有突出的循环性能、优

良好的安全性、原料来源广泛、成本廉价、绿色环保等优点,其脱嵌锂电压为 1.55V 可与 5V 三元系正极体系材料组装成电池应用于锂离子动力电池领域^[11-14]。日本东芝公司、银隆新能源股份有限公司、深圳贝特瑞新能源材料股份有限公司和天津力神电池股份有限公司等企业正在开发 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料在动力电池、储能电网和潮汐能等可再生能源及超级电容器方面的应用。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料是一种很有前景的锂离子电池负极材料^[11-14]。本研究采用水性粘结剂羧甲基纤维素钠(CMC)作为锂离子电池钛酸锂负极片中的粘结剂,并重点考察了 CMC 用量对锂离子电池钛酸锂负极片形貌及脱嵌锂性能的影响。

1 实验部分

1.1 水性粘结剂的配制

称取羧甲基纤维素钠(CMC)(USP 级,Aladdin 试剂有限公司),加入适量的去离子水,配制成质量分数为 5% 的 CMC 水性粘结剂,冷藏储存,备用。

1.2 极片的制备

以钛酸锂($>99\%$,Sigma-Aldrich 公司)为活性物质,改变钛酸锂电池极片中 CMC 的质量含量(5%、10%、15%、20%)。具体操作如下:钛酸锂、5% CMC 水性粘结剂,乙炔黑导电剂混合,分别按钛酸锂:CMC:乙炔黑质量比为 8.5:0.5:1、8:1:1、7.5:1.5:1 和 7:2:1 称量后用去离子水为溶剂调成黏度为 2000~4000cps 膏体,用涂膜机涂敷到 $20\mu\text{m}$ 厚的集流体上,置于真空烘箱中在 80°C 烘干 24h 成极片,极片辊压后用冲片机剪切成负极片后在 80°C 下继续烘干 12h 以上,以除去电极片中所含的微量水分。称量极片后迅速转移入手套箱中,待用。钛酸锂:CMC:乙炔黑质量比为 8.5:0.5:1、8:1:1、7.5:1.5:1 和 7:2:1 制备的极片分别记为 E-1、E-2、E-3 和 E-4。

1.3 电池的制备

以上述 1.2 中制备好的极片为工作电极、以金属锂片为对电极,以聚丙烯微孔膜 Celgard 2400 为隔膜,以 1mol/L LiPF_6 /碳酸乙烯酯:碳酸二甲酯:碳酸二乙酯(EC:DEC:DMC=1:1:1,体积比)为电解液,在手套箱内组装成为扣式电池(R2025 型),按照金属锂片、电解液、隔膜、电解液、负极片、垫片和弹片的顺序依次装入到电池壳中,组装成扣式电池(2025 型)。将组装好的扣式电池加压密封后静置

24h 后待测。工作时手套箱内的水分和氧含量控制在 10×10^{-6} 以下,电解液需完全浸润隔膜和电极活性物质。

1.4 性能测试

采用扫描电子显微镜(SEM,SU8010 型,日本 Hitachi 公司)对上述制备好的极片(E-1、E-2、E-3、E-4)进行微观形貌检测;电池充放电测试在锂离子电池充放电测试仪(CT2001A 型,中国 LAND 公司)上进行,测试的工步设置包括恒流放电、静置、恒流充电、静置、循环等,充放电电压范围为 0.5~3.0V,电流为 0.5C;循环伏安(CV)测试在电化学工作站(Metrohm PGSTAT302N 型,瑞士公司)上进行,扫描电压范围 0.5~3.0V(vs. Li/Li^+),扫描速率为 2mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 极片 SEM 分析

图 1 为 E-1、E-2、E-3 和 E-4 的 SEM 图。由图可见,当电极片中粘结剂含量很低时,由于粘结性不好导致 E-1 极片展现出很多大块的凸起,活性物质材料在集流体上的附着效果不好。随着粘结剂用量的增加,大块的凸起结构逐渐消失,E-2 和 E-3 展现出更加均匀整实的形貌。其后,粘结剂含量继续增加,E-4 中出现了很多斑驳点为多余的粘结剂团聚形成。

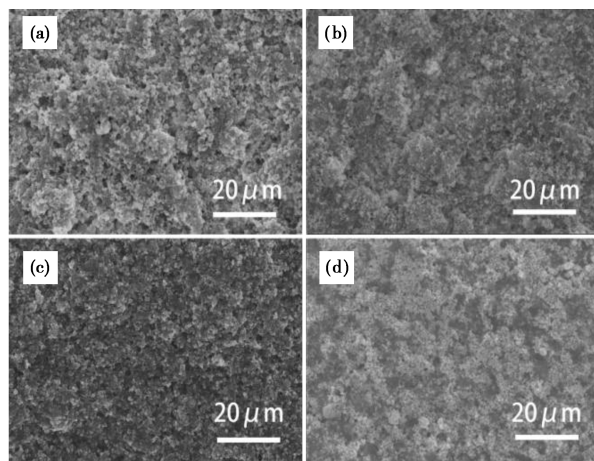


图 1 E-1(a)、E-2(b)、E-3(c)和 E-4(d)的 SEM 图

2.2 极片恒流首次充放电性能分析

E-1、E-2、E-3 和 E-4 的首次充放电曲线见图 2。由图可见,在整个充放电过程中,使用 CMC 为粘结剂时,钛酸锂极片与电解液表现出较好的相容性,极片在 1.55V(vs. Li/Li^+)附近都出现了钛酸锂的特

征嵌脱锂平台^[11-12]。当 CMC 含量很低时, E-1 的首次充放电平台电压差为 0.1206V, 当 CMC 含量增加后, E-2 和 E-3 的首次充放电平台电压差减小为 0.0515V 和 0.0892V, 表明电极片在充放电过程中极化减小, 这可能是由于 CMC 的增加有效地改善了极片的界面性能, 从而有利于嵌脱锂反应进行。但当粘结剂含量继续增大到 20% 时, E-4 的首次充放电平台电压差迅速增加到 0.1510V, 这可能是由于过多的 CMC 粘结剂严重影响了 E-4 的界面性能。

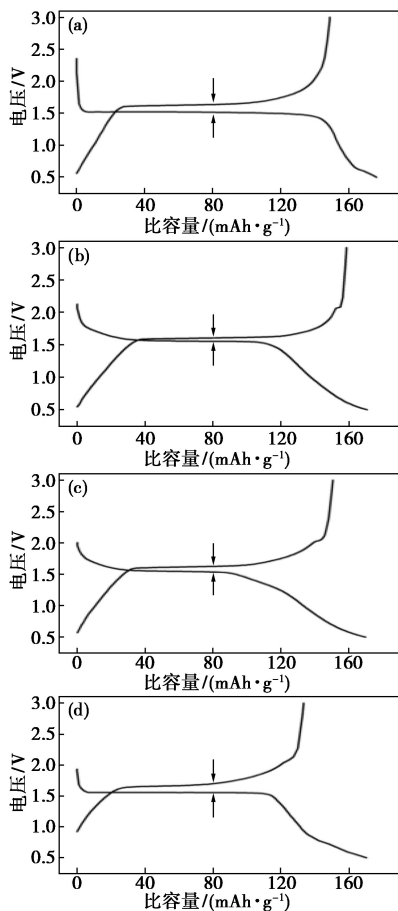


图2 E-1(a)、E-2(b)、E-3(c)和 E-4(d)的首次充放电曲线图

2.3 极片循环性能分析

图3为 E-1、E-2、E-3 和 E-4 的放电比容量循环图和库仑效率循环图。由图可见, E-1 展现出最高的首次放电比容量 176.4mAh/g, 首次库仑效率为 84.46%, 这可能是由于粘结剂含量较少时, 钛酸锂活性物质直接与电解液接触的几率增加, 增加了锂离子脱嵌的概率, 因此展现出了较高的首次放电比容量。但随着循环的增加, E-1 在 50 次和 100 次循环时容量降至 154.8mAh/g 和 115.1mAh/g, 这主

要是由于粘结剂含量低导致电池极片结构不稳定, 从而严重影响了电池的循环性能。

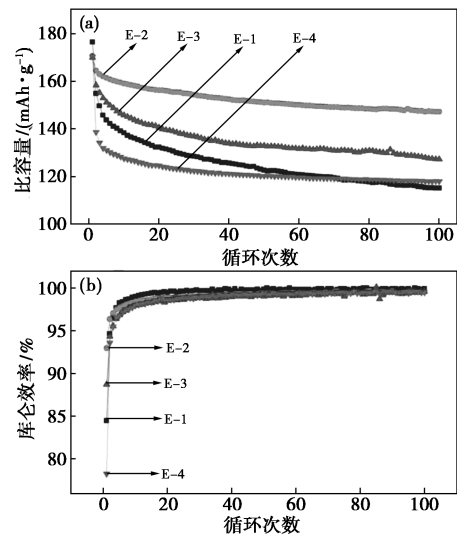


图3 E-1、E-2、E-3 和 E-4 的放电比容量循环图(a)和库仑效率循环图(b)

粘结剂含量的增加提高了钛酸锂极片的界面性能, 极片的结构稳定性增加, 电极片的循环有明显好转, E-2 展现出最佳的电化学循环性能, 首次放电比容量为 170.7mAh/g, 首次库仑效率为 92.97%, 经历 100 次循环以后仍然有 147.2mAh/g 的比容量。

当粘结剂含量继续加大时, 作为绝缘性高分子材料的 CMC 大量包覆在钛酸锂表面, 影响了活性物质与电解液的接触, 也进一步影响了锂离子的有效脱嵌。E-4 的首次库仑效率最低, 仅为 78.26%, 首次放电比容量虽然为 170.2mAh/g, 但是由于锂的可逆脱嵌受到影响, 第二次放电比容量就衰减到了 138.6mAh/g。经历 100 次循环以后, 比容量下降到了 117.9mAh/g。电化学性能的测试结果与 SEM 结果一致。

2.4 循环伏安特性分析

E-1、E-2、E-3 和 E-4 的循环伏安曲线见图4。由图可见, E-2 的氧化峰和还原峰的峰值电位差最小, 氧化峰和还原峰对称性最好, 峰面积最为接近,

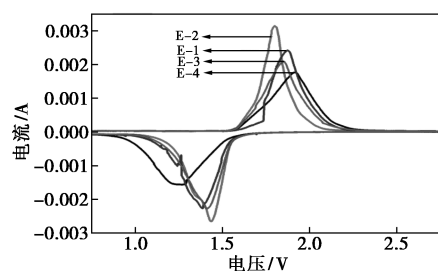


图4 E-1、E-2、E-3 和 E-4 的循环伏安曲线图

表明当 CMC 含量是 10% 时, 钛酸锂负极片在充放电过程中极化度最低, 嵌锂和脱锂的可逆性最高, 因此该极片在电化学性能测试中表现出较高的充、放电效率。循环伏安特性的检测结果与极片的循环性能检测结果相一致。

3 结论

钛酸锂负极极片在使用水性粘结剂 CMC 作为粘结剂时, 可以进行有效的脱嵌锂循环。SEM、充放电测试和循环伏安测试等结果表明, 当极片中 CMC 粘结剂质量含量为 10% 时, 钛酸锂极片呈现出均匀的微观形貌结构; 同时也展现出最佳的电化学性能, 在 0.5~3.0V, 0.5C 条件下充放电, 首次放电比容量为 170.7mAh/g, 首次库仑效率为 92.97%, 经历 100 次循环以后仍然有 147.2mAh/g 的比容量。

参考文献

- [1] Heine J, Rodehorst U, Badillo J P, et al. Chemical stability investigations of polyisobutylene as new binder for application in lithium air-batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 155: 110-115.
- [2] Huang S, Ren J G, Liu R, et al. The progress of novel binder as a non-ignorable part to improve the performance of Si-based anodes for Li-ion batteries[J]. *International Journal of Energy Research*, 2018, 42(3): 919-935.
- [3] Liu X, Zhao H, Xie J, et al. Polymer binders for high capacity electrode of lithium-ion battery[J]. *Progress in Chemistry*, 2013, 25(8): 1401-1410.
- [4] Mazouzi D, Karkar Z, Hernandez C, et al. Critical roles of

binders and formulation at multiscales of silicon-based composite electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 280: 533-549.

- [5] Lux S F, Schappacher F, Balducci A, et al. Low cost, environmentally benign binders for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(3): A320-A325.
- [6] 邵丹, 王媛, 唐贤文, 等. 锂离子电池用新型粘结剂研究进展[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(11): 252-255.
- [7] 何嘉荣, 仲皓想, 邵丹, 等. LiFePO_4 正极水性粘结剂的研究进展[J]. *新能源进展*, 2015, 3(3): 231-238.
- [8] Li J T, Wu Z Y, Lu Y Q, et al. Water soluble binder, an electrochemical performance booster for electrode materials with high energy density[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(24): S11701185.
- [9] Shao D, Zhong H, Zhang L. Water-soluble conductive composite binder containing PEDOT:PSS as conduction promoting agent for Si anode of lithium-ion batteries[J]. *Chem Electro Chem*, 2014, 1: 1679-1687.
- [10] Kovalenko I, Zdyrko B, Magasinski A, et al. A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries[J]. *Science*, 2011, 334(6052): 75-79.
- [11] Liu W, Shao D, Luo G, et al. Mesoporous spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles for high rate lithium-ion battery anodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 133: 578-582.
- [12] Chen Z, Li H, Wu L, et al. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode: structural design from material to electrode and the construction of energy storage devices[J]. *Chemical Record*, 2018, 18(3): 350-380.
- [13] Tan Y, Xue B. Research progress on lithium titanate as anode material in lithium-ion battery[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, 33(5): 475-482.
- [14] Han C, He Y B, Liu M, et al. A review of gassing behavior in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(14): 6368-6381.

收稿日期: 2019-01-07

修稿日期: 2019-03-12

(上接第 154 页)

- [3] 陈妍, 王爱霞, 叶平, 等. 国内外消费品中高关注物质列表的研究[J]. *理化检验-化学分册*, 2018, 54(9): 1108-1116.
- [4] 王优, 曹新鑫, 罗四海, 等. 聚丙烯用阻燃剂的应用研究[J]. *中国塑料*, 2013, 27(7): 14-18.
- [5] 李琳珊, 鞠蕊. 含磷阻燃剂阻燃聚氨酯的研究进展[J]. *塑料*, 2018, 47(3): 103-109.
- [6] 吴涛, 王胜广, 李培国, 等. 有机硅改性无卤膨胀型阻燃剂的制备及在聚丙烯中的应用研究[J]. *有机硅材料*, 2012, 26(5): 336-339.
- [7] 黄涛, 乔建江, 张颐年, 等. 氢氧化镁阻燃剂的制备及其应用的研究[J]. *华东理工大学学报*, 2015, 41(1): 60-65.
- [8] 金小荀, 王新龙. MH/ATH/纳米硅树脂阻燃电缆料的制备与研究[J]. *塑料*, 2012, 41(3): 67-69.
- [9] Zhang X H, Liu F, Chen S, et al. Novel flame retardant thermosets from nitrogen-containing and phosphorus-containing epoxy resins cured with dicyandiamide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(4): 2391-2397.

- [10] Huo S, Wang J, Yang S, et al. Flame-retardant performance and mechanism of epoxy thermosets modified with a novel reactive flame retardant containing phosphorus, nitrogen, and sulfur[J]. *Polym Adv Technol*, 2018, 29: 497-506.
- [11] Lewin M, Endo M. Catalysis of intumescent flame retardancy of polypropylene by metallic compounds[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, 14(1): 3-11.
- [12] 游翰荆, 张建耀. 无卤阻燃剂对阻燃聚烯烃材料耐热氧化性能的影响[J]. *中国塑料*, 2018, 32(3): 104-109.
- [13] 吕福玲, 刘静, 王其磊, 等. 纳米氢氧化镁/玻璃纤维/硅橡胶复合电缆料的物理机械性能及协同阻燃性能[J]. *合成橡胶工业*, 2018, 41(1): 56-60.
- [14] 刘磊, 王建立. 氢氧化铝镁复合阻燃剂制备技术研究[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(1): 225-230.
- [15] 赵斌, 张胜, 王菊琳, 等. 无卤阻燃聚烯烃电缆料的研究进展[J]. *中国塑料*, 2011, 40(9): 61-65.

收稿日期: 2019-01-08