

粘结剂对石墨负极性能的影响

庄全超¹, 魏国祯², 董全峰², 孙世刚²

(1. 中国矿业大学材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221116;
2. 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要:研究了水溶性粘结剂 F-103 和油性粘结剂 P(VDF-HFP) 对锂离子电池石墨负极电化学性能和表面 SEI 膜成膜机理的影响。循环伏安的结果表明: 在 1 mol/L LiPF₆/EC + DEC + DMC 电解液中, 油性粘结剂石墨负极的电化学性能较好。电化学阻抗谱的结果表明: 水溶性粘结剂石墨负极和油性粘结剂石墨负极表面 SEI 膜的成膜电位分别为 1.00 ~ 0.60 V 和 0.80 ~ 0.55 V。油性粘结剂石墨负极表面 SEI 膜的稳定性较好。

关键词: 石墨负极; 粘结剂; SEI 膜; 电化学阻抗谱

中图分类号: TM912.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1579(2009)03-0120-03

Influence of binder on the performance of graphite anode

ZHUANG Quan-chao¹, WEI Guo-zhen², DONG Quan-feng², SUN Shi-gang²

(1. School of Materials Science and Engineering, China University of Mining & Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China; 2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: The influences of water-soluble binder F-103 and oiliness binder P(VDF-HFP) on the electrochemical performance and the surface SEI film formation mechanisms of graphite anode for Li-ion battery were researched. The results of cyclic voltammetry showed that the graphite anode with oiliness binder had better electrochemical performance in 1 mol/L LiPF₆/EC + DEC + DMC. The results of electrochemical impedance spectroscopy showed that the SEI film formation potential on graphite anode with oiliness binder and with water-soluble binder were between 1.00 ~ 0.60 V and 0.80 ~ 0.55 V, respectively. The stability of surface SEI film on the graphite anode with oiliness binder was better.

Key words: graphite anode; binder; SEI film; electrochemical impedance spectroscopy

目前,商品化锂离子电池多采用偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物[P(VDF-HFP)]作粘结剂;强极性有机溶剂,如 N-甲基吡咯烷酮(NMP)作溶剂;丙酮作稀释剂。有机溶剂的使用量大、回收困难、成本高且污染环境^[1-2]。如果能够使用以水或低浓度乙醇水溶液为溶剂的水溶性粘结剂,这些问题都可以得到解决。

水溶性粘结剂 F-103 和油性粘结剂 P(VDF-HFP) 对石墨负极固体电解质相界面(SEI)膜成膜机理的影响,尚未见文献报道。本文作者探讨了这两种粘结剂对石墨负极电化

学循环性能和 SEI 膜成膜机理的影响。

1 实验

实验在自制三电极玻璃电解池中进行,以金属锂片(天津产,99.9%)为参比和辅助电极。油性粘结剂石墨负极的组成为 90% 石墨碳纤维(MCF,日本产)和 10% P(VDF-HFP)(美国产)粘结剂。水溶性粘结剂石墨负极的组成为 90% MCF 和 10% F-103 水溶性粘结剂(厦门宝龙工业有限公司提供)。电解液为 1 mol/L LiPF₆/EC + DEC + DMC(体

作者简介:

庄全超(1973-),男,安徽人,中国矿业大学材料科学与工程学院副教授,博士,研究方向:新能源材料,本文联系人;

魏国祯(1983-),男,福建人,厦门大学化学系博士生,研究方向:锂离子电池材料;

董全峰(1964-),男,河南人,厦门大学化学系教授,博士生导师,研究方向:电化学;

孙世刚(1954-),男,重庆人,厦门大学化学系教授,博士生导师,研究方向:电化学。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2009CB220102),中国矿业大学青年科技基金(ON080282)

积比 1 1 1,张家港产)。

电化学阻抗谱 (EIS) 和循环伏安测试均使用 CHI660B 电化学工作站(上海产),频率为 0.1 MHz~10 mHz,交流振幅为 5 mV。在进行阻抗测试前,电极在每一个极化电位下平衡 1 h。循环伏安实验中,电极电位的扫描速度为 1 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安研究

图 1 为石墨负极的循环伏安曲线。

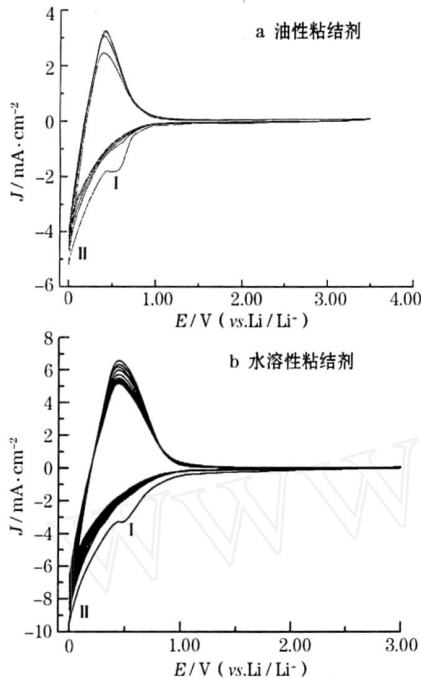


图 1 石墨负极的循环伏安曲线

Fig. 1 CV curves of graphite anode

从图 1a 可知,油性粘结剂石墨负极的首次负向电位扫描有两个还原峰:峰 I 出现在 0.50 V 左右,并在随后的扫描过程中消失,显然与 EC 在石墨负极表面还原形成 SEI 膜有关^[3],峰 II 出现在 0 V 附近,与 Li⁺ 的嵌入有关。在随后的扫描过程中, Li⁺ 在石墨负极中的嵌脱表现出很好的可逆性。从图 1b 可知,与油性粘结剂石墨负极类似,水溶性粘结剂石墨负极在首次负向电位扫描过程中也有两个还原峰:峰 I 出现在 0.50 V 左右,显然与 SEI 膜的形成有关,但与油性粘结剂石墨负极相比,该峰较小;峰 II 出现在 0 V 附近,与 Li⁺ 的嵌入有关。与油性粘结剂石墨负极不同,在最初的几次扫描时, Li⁺ 在水溶性粘结剂石墨负极中的嵌脱有一定的可逆容量衰减,表明稳定性略低于油性粘结剂石墨负极,但总体而言,水溶性粘结剂石墨负极也有较好的可逆性。

2.2 电化学阻抗谱(EIS)研究

石墨负极在电解液中的 EIS 通常由 3 部分组成:高频区的半圆(HFA)、中频区的半圆(MFA)及与低频区的直线。通常认为, HFA 与 SEI 膜有关, MFA 与电荷传递过程有关, 低频区的直线与 Warburg 阻抗有关^[4-5]。图 2 为油性粘结剂石墨负极在首次阴极极化过程中的 EIS。

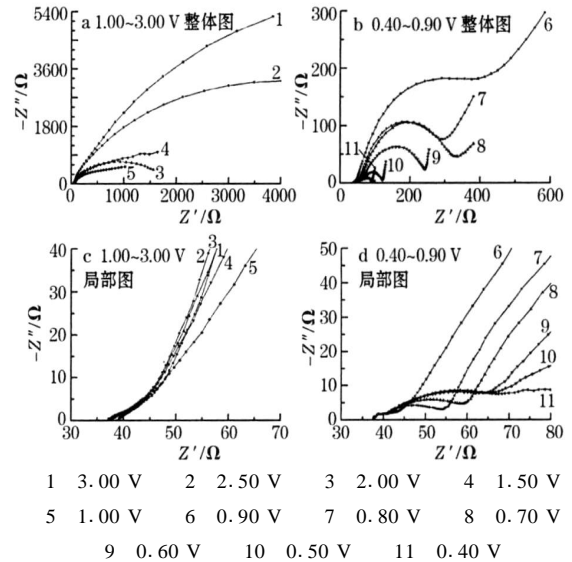


图 2 油性粘结剂石墨负极在首次阴极极化过程中的 EIS
Fig. 2 EIS of graphite anode with oiliness binder during the first cathodic polarization process

从图 2 可知,在油性粘结剂石墨负极的首次阴极极化过程中,开路电位(3.00 V)下的 EIS 在整个测试频率范围内为一段圆弧,不存在 HFA。这与在进行电化学扫描之前,石墨负极表面不存在初始 SEI 膜的情况一致。随着极化电位降低,这一圆弧的曲率半径不断减小,在 2.00 V 时变为一个近似半圆。1.50 V 时的 EIS 由高频区一段拉伸变形的圆弧和低频区的一条直线组成。极化电位进一步降低至 1.00 V, EIS 的基本特征与 1.50 V 时相似,没有明显的变化。这表明,在 1.00 V 以前,石墨负极表面不存在电解液的分解、还原形成 SEI 膜的过程。0.90 V 时, EIS 的最重要特征是在高频区出现了 HFA,与 SEI 膜在 1.00~0.80 V 开始形成一致^[6]。进一步降低极化电位,当极化电位在 0.60 V 以上时, HFA 快速增大,显示 SEI 膜迅速增厚;当极化电位在 0.60 V 以下时, HFA 基本保持不变,说明石墨负极表面已形成了稳定的 SEI 膜,可阻止电解液在石墨负极表面上进一步还原、分解形成 SEI 膜的过程。上述结果表明,在石墨负极首次阴极极化的过程中, SEI 膜主要在 1.00~0.60 V 形成,在 0.60 V 以下具有较好的稳定性,不随电极极化电位的改变而发生明显的变化。这与循环伏安研究中,石墨负极在首次负向扫描过程中在 0.50 V 左右出现与 SEI 膜有关的电流峰的结果基本一致。

图 3 为水溶性粘结剂石墨负极在首次阴极极化过程中的 EIS。

从图 3 可知,在水溶性粘结剂石墨负极的首次阴极极化过程中,电极电位高于 0.80 V 时(图 3a)的 EIS 在整个测试频率范围内均为一段圆弧,随着电极电位的降低,这一圆弧的曲率半径不断减小,显示电荷传递电阻对电极电位的依赖关系, EIS 不存在 HFA,表明在电极电位高于 0.80 V 时,水溶性粘结剂石墨负极表面不存在 SEI 膜的成膜过程。电极电位为 0.70 V 时(图 3b), EIS 出现了 HFA,表明此时 SEI 膜已在负极表面形成,此时的 EIS 由 3 部分组成。当电位高于

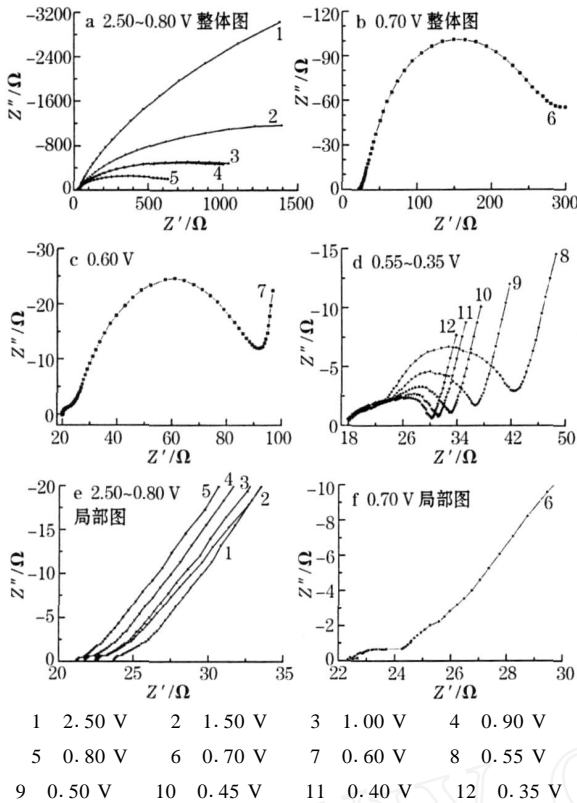


图 3 水溶性粘结剂石墨负极在首次阴极极化过程中的 EIS
Fig. 3 EIS of graphite anode with water-soluble binder during the first cathodic polarization process

0.55 V 时(图 3c),HFA 不断增长;当电位低于 0.55 V 时(图 3d),HFA 近似保持不变,说明此时负极表面已形成了相对完整的 SEI 膜,并在随后的 Li^+ 嵌入过程中具有一定的稳定性。与油性粘结剂石墨负极表面的 SEI 膜在 0.60 V 以下,几乎不随电极电位的改变而变化相比,水溶性粘结剂石墨负极表面 SEI 膜的稳定性略差,在 0.55 V 以下,随电极电位的改变仍有很缓慢的增长,这与循环伏安研究中,水溶性粘结剂在最初的几次扫描过程中, Li^+ 在石墨负极中的嵌脱存在一定的可逆循环容量衰减一致。

综上所述,虽然水溶性粘结剂石墨负极和油性粘结剂石墨负极的表面都能形成稳定的 SEI 膜,但成膜电位不同。油性粘结剂石墨负极表面 SEI 膜主要在 1.00 ~ 0.60 V 形成,而水溶性粘结剂石墨负极表面 SEI 膜主要在 0.80 ~ 0.55 V

形成,与循环伏安研究的结果基本一致。

3 结论

用 EIS 和循环伏安测试,研究了水溶性粘结剂 F-103 和油性粘结剂 P(VDF-HFP),对石墨负极电化学性能和 SEI 膜成膜机理的影响。

在 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC} + \text{DMC}$ 电解液中,无论使用水溶性粘结剂还是油性粘结剂, Li^+ 在石墨负极中的嵌脱过程均表现出很好的可逆性,但油性粘结剂石墨负极的循环性能优于水溶性粘结剂石墨负极;水溶性粘结剂石墨负极和油性粘结剂石墨负极表面都能够形成稳定的 SEI 膜,但成膜电位不同,油性粘结剂石墨负极的 SEI 膜主要在 1.00 ~ 0.60 V 形成,而水溶性粘结剂石墨负极的 SEI 膜主要在 0.80 ~ 0.55 V 形成,与循环伏安的结果一致。油性粘结剂石墨负极表面 SEI 膜的稳定性优于水溶性粘结剂石墨负极的表面 SEI 膜。

参考文献:

- [1] ZHAN Jin-hua (詹晋华), XIAN Qiao-yan (冼巧妍), DAI Yan-shan (戴燕珊). 水溶性粘结剂在锂离子电池电极中的应用[J]. Battery Bimonthly(电池), 2001, 31(3): 123 - 125.
- [2] YANG Feng (杨峰), CHEN Li-bao (陈立宝), LI Yarlin (李雅琳), et al. 水性粘结剂对纳米 SnO_2 电化学性能的影响[J]. Battery Bimonthly(电池), 2008, 38(2): 99 - 102.
- [3] Naji A, Ghanbaja J, Humbert B, et al. Electroreduction of graphite in $\text{LiClO}_4/\text{ethylene carbonate}$ electrolyte. Characterization of the passivating layer by transmission electron microscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy[J]. J Power Sources, 1996, 63(1): 33 - 39.
- [4] Levi M D, Aurbach D. Simultaneous measurements and modeling of the electrochemical impedance and the cyclic voltammetric characteristics of graphite electrodes doped with lithium[J]. J Phys Chem B, 1997, 101(23): 4 630 - 4 640.
- [5] Aurbach D. Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries[J]. J Power Sources, 2000, 89(2): 206 - 218.
- [6] Wang C S, Appleby A J, Little F E. Irreversible capacities of graphite anode for lithium-ion batteries[J]. J Electroanal Chem, 2002, 519(1 - 2): 9 - 17.

收稿日期: 2008 - 09 - 22

长株潭三市固定电话将升为 8 位

据报道,长株潭三市固定电话网将于 2009 年 6 月 28 日实现升位并网,长株潭三市固定电话升位为 8 位,统一区号为 0731。

届时,长沙市在原固定电话前加“8”,株洲市在原固定电话前加“2”,湘潭市在原固定电话前加“5”。

《电池》杂志社的电话将改为 0731 - 85141901,传真将改为 0731 - 85427570。敬请留意!