

锂电池负极材料中粘结剂 SBR 分布特点的 EPMA 表征

EPMA-062

摘要: 锂电池负极材料中广泛使用粘结剂 SBR, SBR 在负极材料的涂布工艺中可能会受到混浆、烘烤工艺的影响, 特别是烘烤过程中容易出现 SBR 上浮的现象, 导致分布不均匀, 在后续的工序或电池成品使用中过早出现极片掉粉或剥落的风险, 影响锂电池的性能。本文使用岛津电子探针 EPMA 对锂电池负极材料中的粘结剂 SBR 的分布进行了表征, 验证了岛津电子探针在超轻元素测试方面的优异性能, 获得的测试数据可以为实验或生产中的工艺参数制定和调整提供科学参考和技术指导。

关键词: 锂电池 负极材料 粘结剂 SBR EPMA

锂电池正负极电极材料的制造工艺中会使用粘结剂把电池浆料粘结到集流体上, 粘结剂虽只占据正负极活性物质的 1~3% 左右, 但对电极和电池化学性能的影响却不容忽视。锂电池粘结剂根据溶剂的不同分为油性 (以有机物为溶剂) 和水性 (以水为溶剂) 两种, 正极一般采用油性典型如 PVDF, 负极一般采用水性, 典型如 SBR、CMC 等。随着相关技术和工艺的逐渐成熟, 水性粘结剂最终会慢慢替代油性粘结剂。

得益于自身良好的粘结性、稳定性和分散性, 英文缩写为 SBR 的丁苯胶乳是负极材料中最常用的粘结剂, 据统计有 98% 的锂电负极粘结剂采用了 SBR。随着我国锂电池产业的高歌猛进, 对 SBR 的需求也大幅增长, 现阶段国产 SBR 粘结剂的产量虽持续高速增长, 但进口量仍十分巨大。

锂离子电池充放电的过程是靠锂离子反复的嵌入和脱出来实现的, 正负极材料在循环过程中的稳定性对于锂离子电池的性能起到至关重要的影响。

负极材料涂布工艺时, 在烘干过程中如果极片烘干温度较高或者烘干速度较快, SBR 容易发生随着水分的蒸发而上浮的现象, 导致负极材料的粘结性能降低, 在后续的制造工序以及成品电池循环过程中容易发生剥离、掉粉的情况。对 SBR 在负极材料中的分布是否均匀进行检测, 对于涂布过程中工艺参数设置有重要的指导意义。

常用的负极材料集流体为铜箔, 主要活性物质为石墨 C, 粘结剂 SBR 主要元素为 C、H 和 O。可使用 SBR 中的特有元素 O 来表征 SBR 的分布特点, 同时粘结剂 SBR 的 C 与石墨的 C 在结合状态和含量上都有差异, 测试元素 C 的分布也可辅助用于 SBR 的分布状态描述。

元素 C、H 和 O 均属于超轻元素, 超轻元素的测试一直是微区测试领域的难点。业界的方案是在样品制备时引入染色元素对 SBR 的 C-C 双键进行染色标定, 测试这种标定元素即可对负极材料中的 SBR 粘结剂的分布特征进行测试和分析。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 EPMA-1720H 型电子探针显微分析仪



1.2 分析条件

表 1 EPMA 测试参数

仪 器	: EPMA-1720H	加 速 电 压	: 15 kV
束 流	: 100 nA	束 斑 直 径	: Min
步 距	: 1.0 μm	驻 留 时 间	: 25 ms

1.3 样品处理

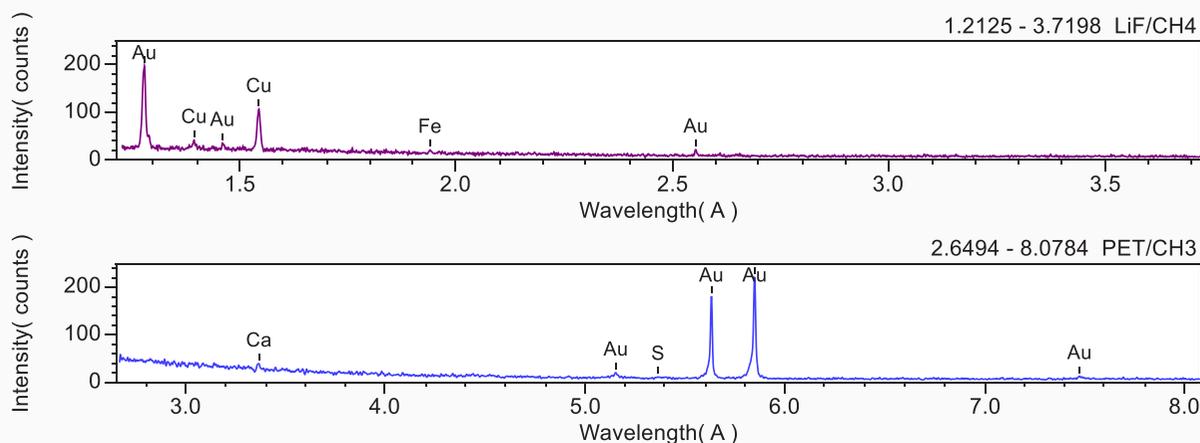
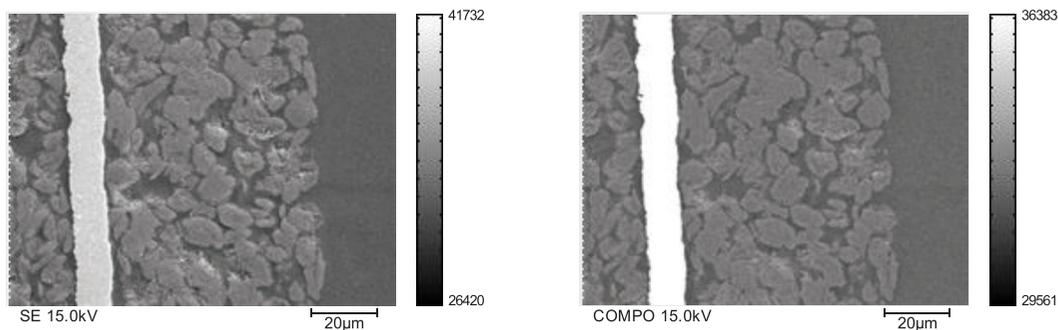
横截面制样：涂布后的负极材料样品剪取一小片，使用丙烯酸树脂冷镶嵌，磨制抛光横截面，喷镀金膜后上机测试。

涂布表面分析的制样：在样品制备时可引入染色元素对 SBR 的 C-C 双键进行染色标定，测试这种标定元素即可对负极材料中的 SBR 粘结剂的分布进行测试。此处使用业界常用的液溴进行染色标定处理。表面喷镀铂膜进行导电处理。

■ 结果与讨论

2.1 横截面试样的分析

利用岛津电子探针 EPMA 首先对集流体上的粘合层负极材料进行观察和定性分析，二次电子像（SEI）、背散射电子像（BSEI,COMPO）和定性分析谱图结果见图 1：



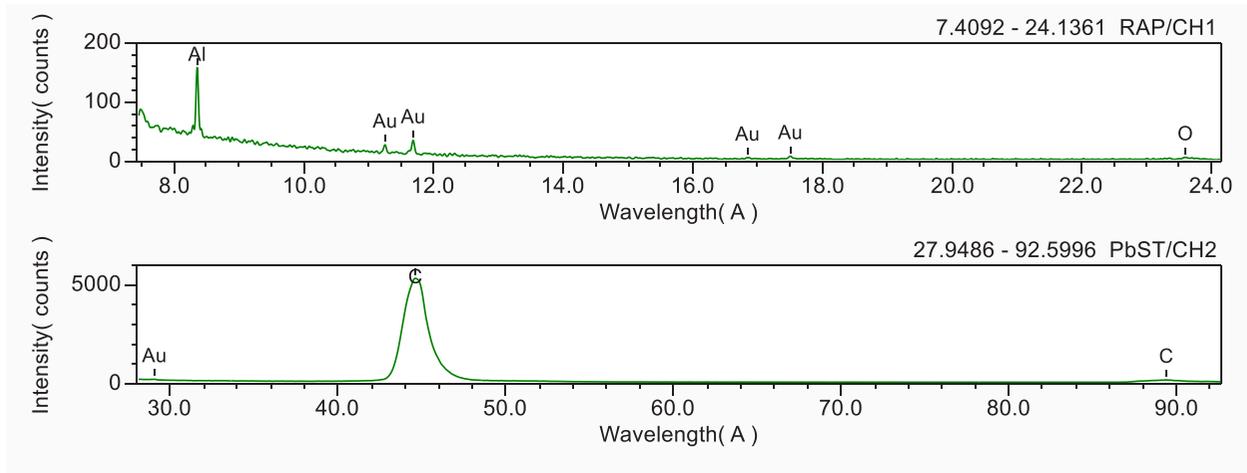


图 1 负极材料横截面观察和元素定性分析谱图

从结果可以看出，负极材料以碳为主，含有其他一些杂质（杂质有可能是后期污染所致）。由于作为粘结剂的 SBR 为碳氢化合物，所粘结的石墨粉末以单质碳存在，现使用电子探针状态分析方法测试电子像中圆形颗粒物质和基体物质的碳的结合状态。测试结果如下，从结果可以看出 C 的峰位不同，说明圆形颗粒和基体材料的碳的结合形式可能有所不同，为两种物质。在化学结合状态判别方面，EPMA 有测试区域范围为微区（微米级别）方面的优势，不过结果不如专业的仪器 XPS 更为可靠，可作为辅助性的一个判断依据。

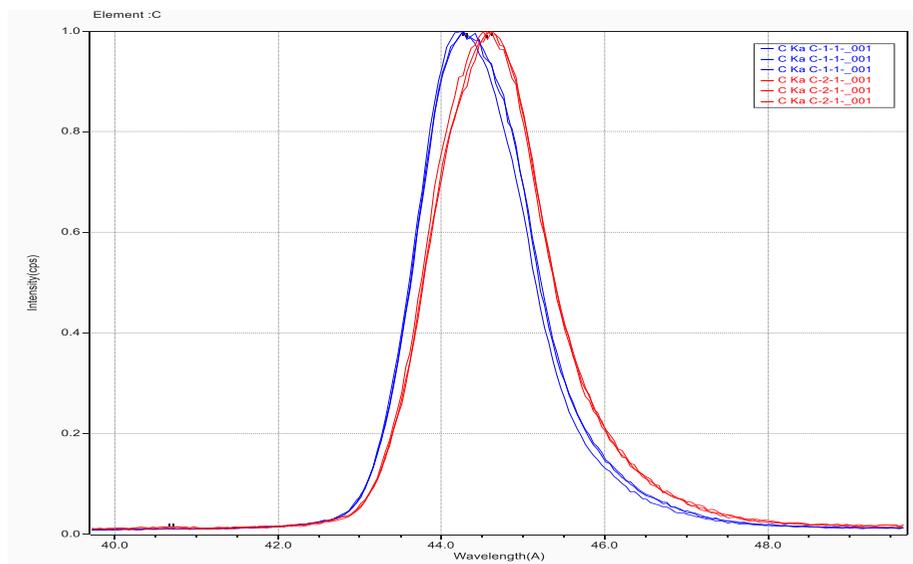


图 2 蓝色为圆形颗粒的碳的线形，红色为基体碳的线形

元素 O 在负极材料体系中可以作为粘结剂 SBR 的特有元素，元素 O 的分布即可以认为代表着 SBR 的分布。同时 SBR 的碳含量与石墨的碳含量也有差异，分布应该也会有所不同。选择一个测试位置对主要元素的分布情况使用面扫描的方法进行测试，结果如下：

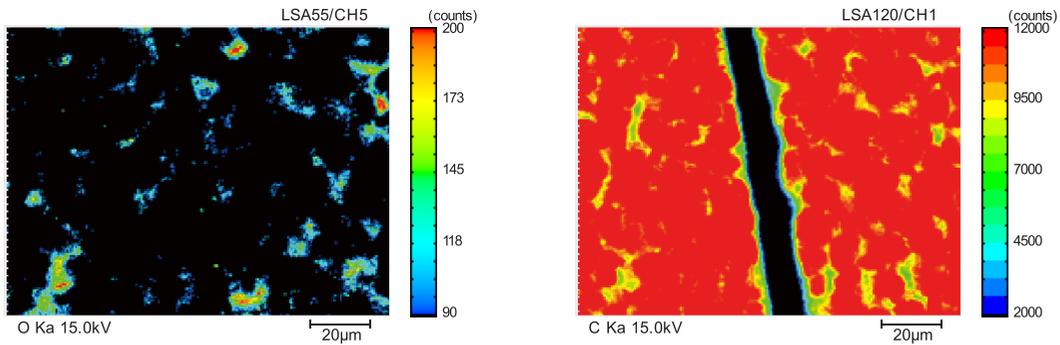


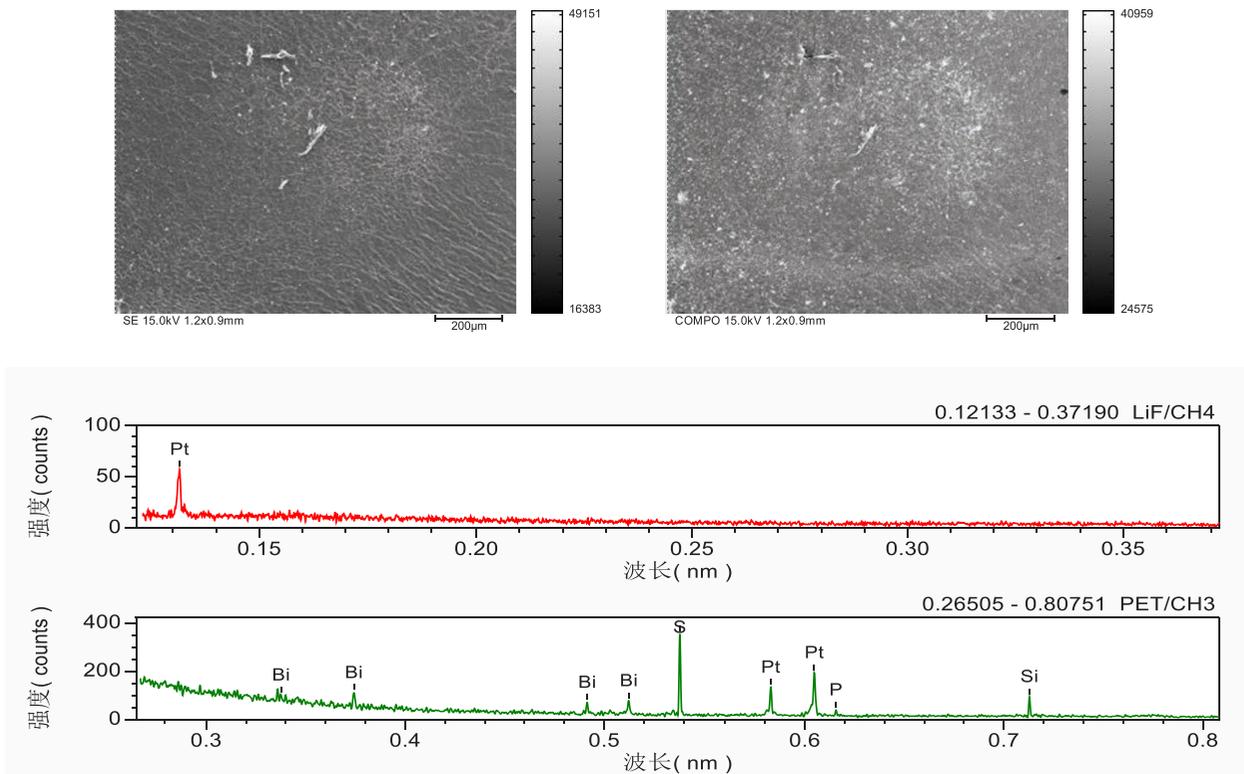
图3 横截面试样主要元素分布特征图

测试结果表明，粘结剂 SBR 中的元素 O 分布于颗粒间。石墨 C 含量比粘结剂材料 SBR 中的 C 含量高，BSE 图像中圆形颗粒的为石墨碳，在 C 元素分布图上表现为红色，而 SBR 则分布在黄绿色区域。由于制样后，表面的平整度有所差异，对超轻元素的测试结果会有一些的影响，不过元素 O 的分布和元素 C 中 SBR 的分布基本可以对应起来。

微区表面超轻元素 C、O 的测试，样品的制备是其中至关重要的一环。本试样在机械磨制抛光过程中由于石墨和 SBR 的硬度差异在颗粒轮廓处会有边缘效应，对于含有有机物的试样可考虑氩离子研磨（CP），或切片法（Microtome），或更好的 Cryo-Microtome 技术。

2.2 负极材料表面分析

对染色处理后的实验极片试样的表面进行 EPMA 的微观形貌观察和元素定性分析，结果见图 4：



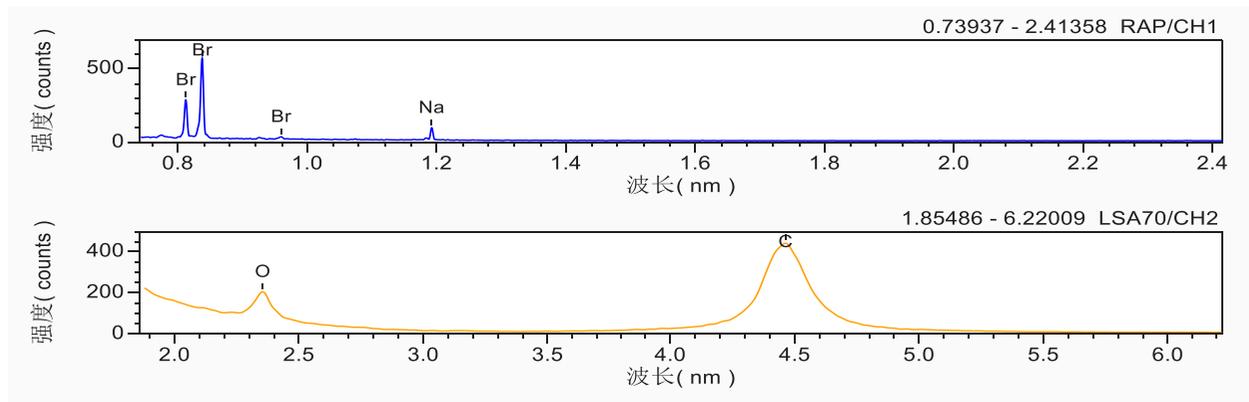


图 4 表面试样微观形貌和定性谱图

在定性分析的结果中可以看出,基体以元素C、O、染色元素Br为主,Pt为表面镀膜,检出的微量元素Na、Si等,或为杂质元素。检出元素铋Bi,有资料显示,Bi可以作为负极材料的改性元素分散于氧化石墨烯,制备成一种高性能的负极材料。

对极片表面主要元素的面分析测试结果见图5:

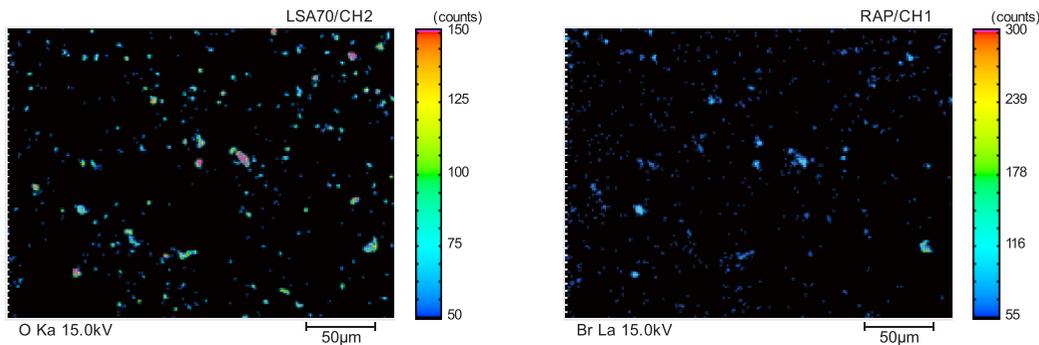


图 5 极片表面试样主要元素分布特征图

元素面分析测试结果显示,粘结剂SBR的染色元素Br和其本身特有的元素O有很好的对应关系,即是说,不做业界常用的染色处理,使用岛津电子探针EPMA测试超轻元素O也可以表征粘结剂SBR的分布特征。

业界日常之所以使用染色处理,以确认粘结剂SBR的分布位置,主要是由于他们使用的微区检测仪器是扫描电镜(SEM)+能谱仪(EDS)。EDS在元素测试方面检出限不够,特别是对于超轻元素的测试误差更大。

超轻元素的分析是微区测试领域中的一个难题,主要是因为超轻元素的特征X射线波长长、能量低、穿透性差,在试样内部微米级别区域内产生的特征X射线很容易被试样基体本身所吸收,对仪器的灵敏度要求较高。岛津电子探针EPMA通过配置兼具灵敏度和分辨率的统一4英寸罗兰圆半径的全聚焦分光晶体以及52.5°高位特征X射线检出角,特别是针对超轻元素的特有的大尺寸面间距的分光晶体,使得在超轻元素和微量元素测试方面保有一定的特色。

■ 结论

使用岛津电子探针EPMA分别测试了负极极片材料的横截面和表面中的粘结剂SBR的分布特征。结果表明,常规的石墨负极+粘结剂SBR,采用SBR的特有元素O可以表征SBR的分布信息,同时采集元素C的信号,可以作为相互印证的参考。经过特别的染色处理,引入的标定元素Br,与SBR本身特有的元素O的相互对照,分布较为一致,显示了岛津电子探针EPMA在超轻元素分析中具有很高的测试灵敏度。

通过配置兼具灵敏度及分辨率的统一 4 英寸罗兰圆半径的全聚焦分光晶体以及 52.5° 高位特征 X 射线检出角，同时采用大尺寸晶面间距的超轻元素测试专用分光晶体，岛津电子探针 EPMA 在超轻元素和微量元素的分析中具有一定的优势。

岛津应用云

