



水溶性羧甲基壳聚糖粘结剂在 锂离子电池石墨负极中的应用

梁 波^{1,2}, 陈 栩², 张 帅²

(1. 长沙理工大学 公路养护技术国家工程实验室, 长沙 410114;
2. 长沙理工大学 汽车与机械工程学院, 长沙 410114)

摘 要: 将水溶性羧甲基壳聚糖(C-Cs)作为石墨负极粘结剂, 通过测试首次充放电性能、循环性能和倍率性能以及循环前后形貌的变化, 并与聚偏氟乙烯(PVDF)作为石墨负极粘结剂的性能进行了比较。结果表明: 使用 7%(质量分数)C-Cs 粘结剂的石墨负极在 0.5C(1C 可逆比容量为 372 mA·h/g)倍率下循环 400 个周期后, 可逆比容量为 312 mA·h/g, 10C 倍率充放电测试下的可逆比容量为 252 mA·h/g; 经过 100 次循环之后, 使用 10%C-Cs 粘结剂的石墨负极与使用 PVDF 为粘结剂的石墨负极相比, 其交流阻抗有所降低, 有助于电极比容量的提高和循环性能的改善。

关键词: 锂离子电池; 石墨负极; 羧甲基壳聚糖; 水溶性粘结剂

文章编号: 1004-0609(2018)-07-1379-08

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

锂离子电池(Lithium-ion batteries, LIBs)由于能量密度高、工作电压高、自放电少、循环性能好等性能优势广泛应用于各个领域^[1-4]。电极材料的设计与开发已成为研究热点^[5-6]。石墨的来源广泛、价格低廉, 是理想的锂离子电池负极材料之一。锂在嵌入石墨后形成 LiC₆ 的结构, 理论容量达到 372 mA·h/g^[7]。电极由活性物质、粘结剂、导电剂、集流体组成。在充放电过程中, 锂离子在电极中的嵌入与脱离导致石墨片层产生体积变化, 引起石墨颗粒的粉化和剥落, 从而致使 LIBs 的容量下降, 最终导致电池失效。粘结剂的主要作用是将活性物质和导电剂连接并粘附于集流体上, 在一定程度上能改善电极的循环性能。因此, 粘结剂的研究非常重要。

聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride, PVDF)是目前使用最为广泛的商业化锂离子电池粘结剂。PVDF 的优点是性能稳定, 易分散, 且有较宽的电化学稳定窗口, 所制得的极片对电解液有良好的浸润效果^[8]。PVDF 作为石墨的粘结剂必须使用有机溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为分散剂, 价格昂贵, 溶剂挥发造成环境污染。其次, PVDF 由于自身机械强度有限, 不能对新型极片材料剧烈的体积变化进行有效的缓解^[9]。

当前, 针对粘结剂的研究主要集中在制备水溶性

的聚合物, 提高电极的循环稳定等方面。为了解决这些问题, 研究者们报道了一些有良好应用前景的高性能的水溶性聚合物粘结剂, 如聚丙烯酸(Polyacrylic acid, PAA)^[10-11], 环境友好型天然高分子粘结剂, 如海藻酸钠(Sodium alginate, SA)^[12-13]、瓜尔豆胶(Guar gum, GG)^[14]、黄原胶^[15](Xanthan gum, XG)、羧甲基纤维素(Carboxymethyl cellulose, CMC)^[16-17]等, 在锂电池硅负极的应用中展现出良好的性能。RAMOS 等^[18]将 7 种不同的水溶性粘结剂分别用于石墨负极的制备, 并与传统的 PVDF 粘结剂作比较, 通过对比使用不同粘结剂的石墨负极的性能发现, 使用 5%(质量分数)的 SA、CMC、XG 和 GG 粘结剂的石墨负极循环性能和倍率性能都优于使用 8%(质量分数)PVDF 的性能。

研究者还通过制备功能型的粘结剂来以提高电极的综合性能。KIM 等^[19]制备了一种以聚丙烯酸(PAA)为骨架的共聚型弹性粘结剂, 并将其用于硅-石墨复合负极的制备, 可以有效缓冲活性物质的体积变化造成的破坏, 提高硅-石墨电极的循环寿命。ABU-LEBDEH 等^[20]将离子官能化聚噻吩导电聚合物用于石墨负极和硅负极的制备。离子官能团能有效提高锂离子在电极中的扩散系数, 从而增加电极的倍率性能和循环寿命。ZHENG 等^[21]制备了一种聚偏氟乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯-聚马来酸锂(PVDF-PMMA-PMALi)

三元复合粘结剂,可以增强石墨负极的柔韧性,提高电极中的锂离子扩散系数,石墨负极的倍率性能及循环寿命得到较大的改善。PAIK 等^[22]使用丁苯橡胶(Styrene-butadiene rubber, SBR)为交联剂,制备交联聚丙烯酸-羧甲基纤维素水凝胶(CMC)粘结剂并应用于石墨负极,提高了石墨极片中锂离子的扩散率和粘结剂的粘接强度。

壳聚糖(Chitosan, Cs)是由葡萄糖胺(1-4)-2-氨基-B-D 葡萄糖为单位组成的多糖广泛存在于虾壳和蟹壳中^[23],应用于许多领域,包括分子分离、食品包装膜、人工皮肤、骨替代物、水处理等^[24]。Cs 用于制备锂离子电池的固体电解质,表现出较好的电化学稳定性^[25]。CHAI 等^[26]将壳聚糖用于石墨负极的制备,与传统 PVDF 粘结剂作对比,发现加入质量分数为 6% (质量分数)Cs 的石墨负极的首次库伦效率高达 95.4%,高于 PVDF 石墨负极的 89.3%。在 0.5C 倍率下充放电循环 200 次后,Cs 粘结剂石墨负极的容量保持率为 91%,远高于 PVDF 石墨负极的 75%。但是,Cs 只溶于酸性水溶液是限制其推广应用的重要原因。TANG 等^[27]使用壳聚糖寡糖(Chitosan oligosaccharides, COs)作为钛酸锂负极的粘结剂,发现使用 COs 作为负极粘结剂的电池比使用 PVDF 以及 CMC 有更好的高温性能以及循环性能。

羧甲基壳聚糖(Carboxymethyl Chitosan, C-Cs)是壳聚糖羧基化后的产物,C-Cs 分子中因含有大量的羧基易溶于水,其结构如图 1 所示。YUE 等^[28]使用 C-Cs 作为硅负极粘结剂,可逆容量高于使用 CMC 和 SA 粘结剂的硅负极。SUN 等^[29]将 C-Cs 用于 LiFePO_4 中,将 C-Cs 在 180 °C 下加热搅拌 24 h, C-Cs 中的羧基与氨基发生自交联现象产生一个交联网络,与 CMC、PVDF 粘结剂相比,极片制备过程中产生的交联网络使电极片具有更加稳定的结构。

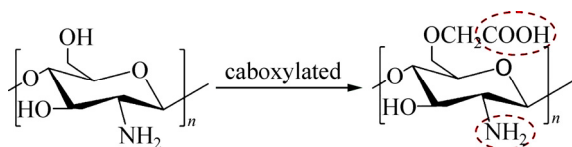


图 1 壳聚糖和羧甲基壳聚糖的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of chitosan and carboxymethyl chitosanpolymer

本文作者将水溶性的 C-Cs 作为粘结剂用于石墨负极的制备,应用球磨的方法使石墨和粘结剂具有更好的相容性。通过研究 C-Cs 基石墨负极的电化学性能(循环性能、倍率性能和交流阻抗)以及循环前后电

极表面的微观形貌表征 C-Cs 粘结剂各方面的性能。相对于使用 PVDF 粘结剂,C-Cs 粘结剂在石墨负极的初步应用研究中展现了良好的性能,有望成为商业锂离子电池石墨负极的备选粘结剂之一。

1 实验

1.1 电极的制备和电池的组装

深圳贝特瑞新能源材料有限公司提供的(AGP-8)型石墨作为活性材料,深圳科晶集团提供的导电炭黑(30 nm)作为导电剂,PVDF(苏威 5130)购自深圳微型电子,N-甲基吡咯烷酮(NMP,分析纯)购自湖南汇虹试剂有限公司,C-Cs(羧基取代度 $\geq 60\%$,黏度为 40~80 mPa·s)购自博美生物科技有限公司。电解液为 1 mol/L $\text{LiPF}_6 + \text{EC}/\text{EMC}/\text{DEC}$ ($V(\text{EC}):V(\text{EMC}):V(\text{DEC})=1:1:1$, EC 为碳酸乙烯酯,EMC 为碳酸甲乙酯,DEC 为碳酸二乙酯)购自深圳新宙邦科技股份有限公司,隔膜为 Celgard 2400 型(美国 Celgard 公司生产)购自深圳晶科集团。

将 PVDF 溶于 NMP,配置质量分数为 1% 的溶液;C-Cs 溶于去离子水,分别配置质量分数为 1%、1.2%、1.5% 和 2% 的溶液。按照石墨、导电炭黑、粘结剂的质量比为 87:3:10 混合球磨 30 min 制备电极浆料。将所制得的均匀浆料用刮刀涂覆与铜箔之上,石墨单位密度约为 $2.2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。C-Cs 为粘结剂的极片在室温干燥 4 h 后再在 80 °C 真空干燥 12 h,以 PVDF 作为粘结剂的极片在 110 °C 下真空干燥 12 h。以金属锂片作为对电极,组装 2025 型半电池,静置 4 h 后进行性能测试。

1.2 性能表征

循环性能和倍率性能测试使用武汉蓝电 2001A 型电池测试系统,测试电压范围为 0.02~1.5 V,交流阻抗测试使用北京华科普天 CHI660D 型电化学工作站,测试频率范围为 $1 \times 10^5 \text{ Hz} \sim 0.1 \text{ Hz}$ 。扰动电压振幅为 5 mV,静置时间为 2 s。SEM 测试采用荷兰 FEI-Quanta 200 型高低真空扫描电子显微镜。

2 结果与讨论

2.1 循环前电极的形貌

使用质量分数为 1.5% 的 C-Cs 粘结剂溶液按照石墨、导电炭黑、C-Cs 的质量比为 87:3:10 的比例制备

石墨负极。浆料浓度对电极性能有较大影响,浆料浓度过低,电极涂层容易出现开裂、露底等现象;浆料浓度过高将影响浆料的分散,造成浆料涂覆不均匀和团聚现象。当 C-Cs 浓度过低时,浆料过稀,所制得的极片容易出现爆裂露底等现象;当 C-Cs 浓度过高时,极片出现分散不均的现象。本研究选取浓度为 1.5% 的 C-Cs 溶液制备石墨电极,制备的电极分散均匀且厚薄适中。

图 2 所示为石墨负极表面的 SEM 像。使用 C-Cs 粘结剂的石墨负极中石墨颗粒与 PVDF 基石墨负极相比,分散相对比较均匀。使用水溶性 C-Cs 粘结剂的电极浆料具有更好的分散性,所制得的极片中各个组份分散均匀,有利于电极形成稳定的结构和导电网络。PVDF 粘结剂倾向于收缩包裹于石墨负极表面,不利于电化学循环过程中锂离子的迁移,增加了电极的本体阻抗^[30]。

2.2 电化学性能

图 3(a)所示为石墨电极使用 C-Cs 粘结剂和 PVDF 粘结剂在 100 mA·h/g 电流密度下的首次充放电性能。以 C-Cs 为粘结剂的石墨负极首次放电比容量为 386.5 mA·h/g,首次库伦效率为 80.5%。在相同条件下,使

用 PVDF 作为粘结剂的石墨负极的放电比容量为 392.1 mA·h/g,首次库伦效率为 73.9%。在首次电化学循环过程中,使用 C-Cs 粘结剂有利于石墨负极 SEI 膜的形成,减少在 SEI 膜的生成过程中对金属锂的消耗。结果表明,使用 C-Cs 粘结剂的石墨负极在电极与电解质界面的还原分解反应弱于使用 PVDF 粘结剂的石墨负极,羧基与氨基可以促进 SEI 膜的形成^[31-32]。

为了进一步了解 C-Cs 粘结剂对石墨负极氧化还原的影响,对使用 C-Cs 和 PVDF 粘结剂的石墨负极的首次充放电曲线进行了微分处理。图 3(b)所示为由首次充放电得到的微分容量电压曲线。从图 3(b)中可以看出,使用 PVDF 和 C-Cs 粘结剂具有相同的两个充电(脱锂)平台 0.17 V 和 0.25 V。使用 PVDF 粘结剂的石墨负极的放电(嵌锂)平台约为 0.07 V 和 0.12 V,而使用 C-Cs 粘结剂的石墨负极具有更低的放电平台约 0.045 V 和 0.1 V,这说明使用 C-Cs 粘结剂的石墨负极在首次放电过程中具有更低的放电平台。二者的循环伏安曲线一致,说明采用不同的粘结剂未改变材料的电极动力学。

图 4(a)所示为使用 C-Cs 和 PVDF 粘结剂的石墨负极的循环性能,倍率为 0.5C (1C 时的可逆比容量为 372 mA·h/g),电压范围为 0.02~1.5 V。经 360 次循环

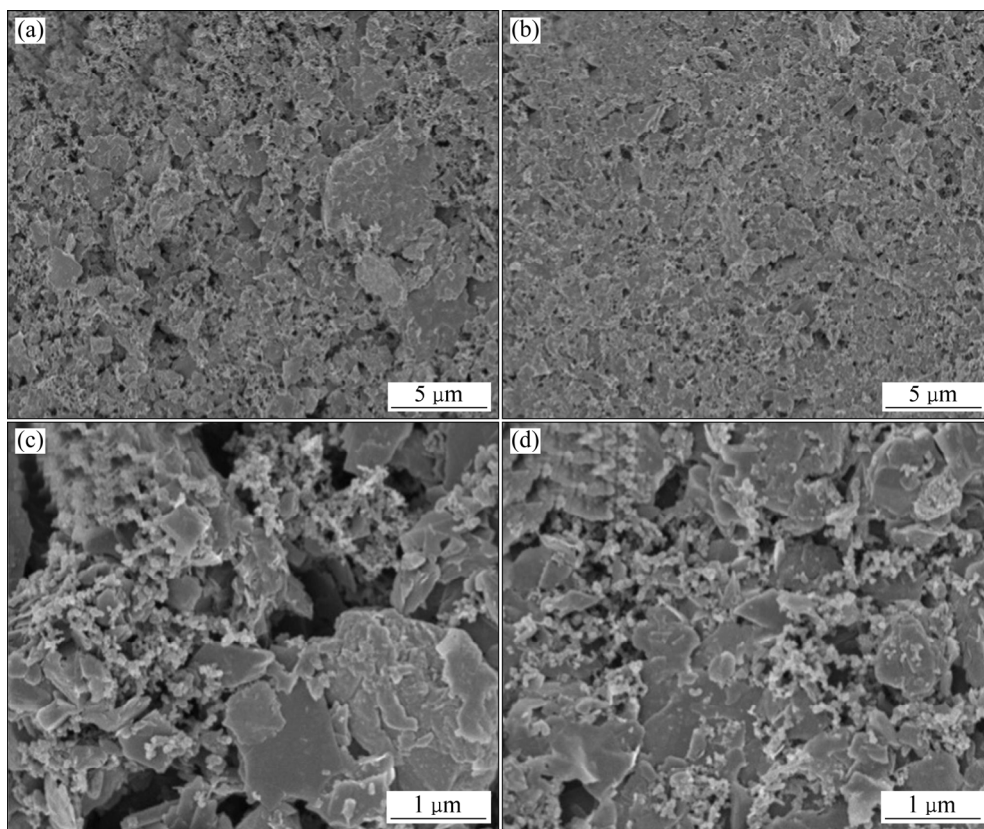


图 2 PVDF 和 C-Cs 粘结剂的石墨负极在循环前的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of graphite anode before cycle using PVDF and C-Cs as binder: (a), (c) PVDF; (b), (d) C-Cs

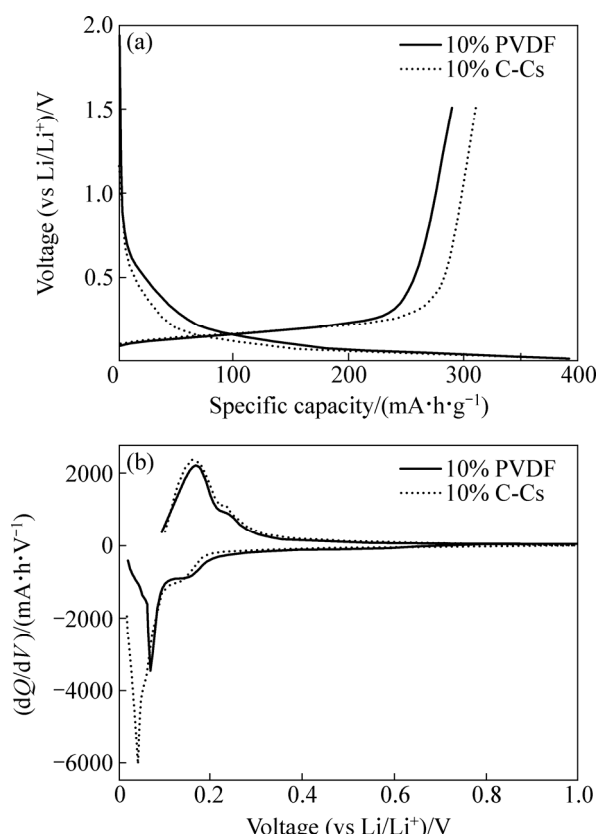


图3 不同粘结剂的石墨负极的首次充放电曲线以及首次充放电曲线得到的微分容量电压曲线

Fig. 3 Initial charge-discharge profiles of graphite anode using PVDF and C-Cs as binder (a) and differential capacity plots (dQ/dV versus cell potential) of graphite anodes with C-Cs and PVDF binder (b)

之后, C-Cs 为粘结剂的石墨负极的可逆比容量为 $317 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 容量保持率为 82.6% 。在相同条件下, 使用石墨负极的可逆比容量为 $241 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 可逆容量保持率为 63.2% 。以 C-Cs 作为粘结剂的石墨负极在循环过程中提供了更好的循环稳定性。

图4(b)所示为使用 C-Cs 和 PVDF 粘结剂的石墨负极在不同倍率下充放电循环的倍率性能。使用 C-Cs 粘结剂在 $1C$ 、 $5C$ 和 $10C$ 倍率下的可逆比容量分别为 346 、 265 和 $194 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 使用 PVDF 粘结剂的石墨负极的可逆比容量分别为 337 、 191 和 $132 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。实验结果表明: 使用 C-Cs 粘结剂的石墨电极相对于使用 PVDF 粘结剂的石墨负极在较大倍率下具有更好的循环性能。在倍率降低至 $0.2C$ 时, 使用 C-Cs 粘结剂的石墨负极的可逆容量恢复到初始状态, 这说明 C-Cs 粘结剂可以有效保持石墨负极在较大倍率下的结构稳定性。通过剥离实验发现, 采用羧甲基壳聚糖作粘结剂的涂层在铜箔上的剩余量比较多, 说明 C-Cs 具有

更好的粘附性能。C-Cs 中的羧基($-\text{CH}_2\text{COOH}$)基羟基($-\text{OH}$)发生电化学反应生成 $-\text{CH}_2\text{COOLi}$ 与 $-\text{OLi}$, 这将提高极片中活性物质的使用率以及 Li^+ 的传输效率^[34]。

PVDF 和 C-Cs 作为粘结剂的石墨负极在 3 次循环后(见图 4(c))和 100 次循环后(见图 4(d))的交流阻抗图谱。所有的交流阻抗图谱都由一个半圆和一条斜线组成, 其中高频区的半圆与电极和电解质之间的界面阻抗有关, 中频区的半圆与电荷转移阻抗有关, 低频区的斜线与 Warburg 阻抗有关^[33]。对比 3 次循环后的交流阻抗谱, 使用 C-Cs 粘结剂的石墨负极比使用 PVDF 作为粘结剂的石墨电极具有较大的阻抗。用 C-Cs 作为粘结剂的 R_{ct} (60Ω) 大于采用 PVDF 粘结剂的 R_{ct} (35Ω), 说明 C-Cs 作为粘结剂增大了电解质/电极界面的电荷转移阻力, 不利于 Li^+ 在电极材料中的扩散。100 次循环后, C-Cs 作为粘结剂的 R_{ct} (约 50Ω) 小于采用 PVDF 粘结剂的 R_{ct} (约 65Ω), 较小的 R_{ct} 有利于克服放电过程中的动力学限制, 在电极与电解质界面处产生了更多的离子和电荷转移位点, 有助于电极比容量的提高和循环性能的改善^[26]。使用 C-Cs 粘结剂的石墨负极的阻抗降低, 这种现象经常出现在使用水溶性粘结剂的石墨负极中^[34]。这也与图 4(a)的循环性能保持一致。100 次循环之后, C-Cs 为粘结剂的石墨负极的可逆比容量为 $350 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 容量保持率为 94% 。而使用 PVDF 粘结剂的石墨负极的可逆比容量为 $296 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 可逆容量保持率为 79.5% 。

2.3 循环稳定性

为了观察使用不同粘结剂的石墨负极的循环稳定性, 对比使用不同粘结剂的石墨负极在 100 次循环后的表面形貌。如图 5 所示, 使用 PVDF 粘结剂的石墨负极在循环之后表面相对较为平整, 石墨颗粒表面出现大量的石墨碎片, 这与使用 PVDF 粘结剂的石墨负极循环性能相符合。使用 C-Cs 粘结剂的石墨负极经 100 次循环之后表面生成了较好的 SEI 膜, 电极结构未遭到破坏, 说明使用 C-Cs 粘结剂的极片具有更好的电化学稳定性。

2.4 C-Cs 含量优化

通过控制石墨、导电炭黑和 C-Cs 粘结剂的质量比分别为 $93:3:4$ 、 $90:3:7$ 和 $87:3:10$, 对 C-Cs 粘结剂在石墨负极中的添加量作进一步的优化, 并对不同比例的石墨负极进行循环性能和倍率性能测试, 如图 6 所示。含量 7% C-Cs 粘结剂的石墨负极具有最好的循环性能, 在 $0.5C$ 倍率下循环 400 个周期之后的可逆比容

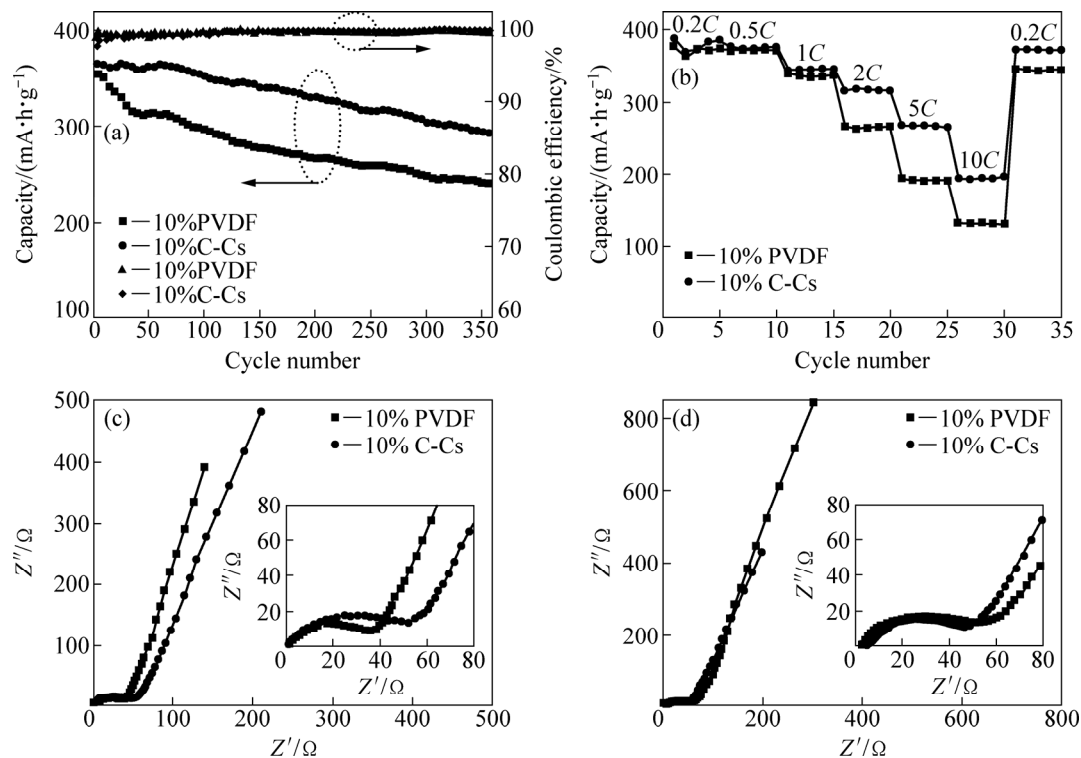


图 4 使用不同粘结剂石墨负极的循环性能、倍率性能(测试电压范围 0.02~1.5 V(vs Li/Li^+))以及使用不同粘结剂的石墨负极在 3 次循环后和 100 次循环后的交流阻抗谱

Fig. 4 Cycling performance (a) and rate performance (b) of graphite anode with different binders at 0.02–1.5 V (vs Li/Li^+) and nyquist plots of graphite electrodes using different binder after three cycles (c) and 100 cycles (d)

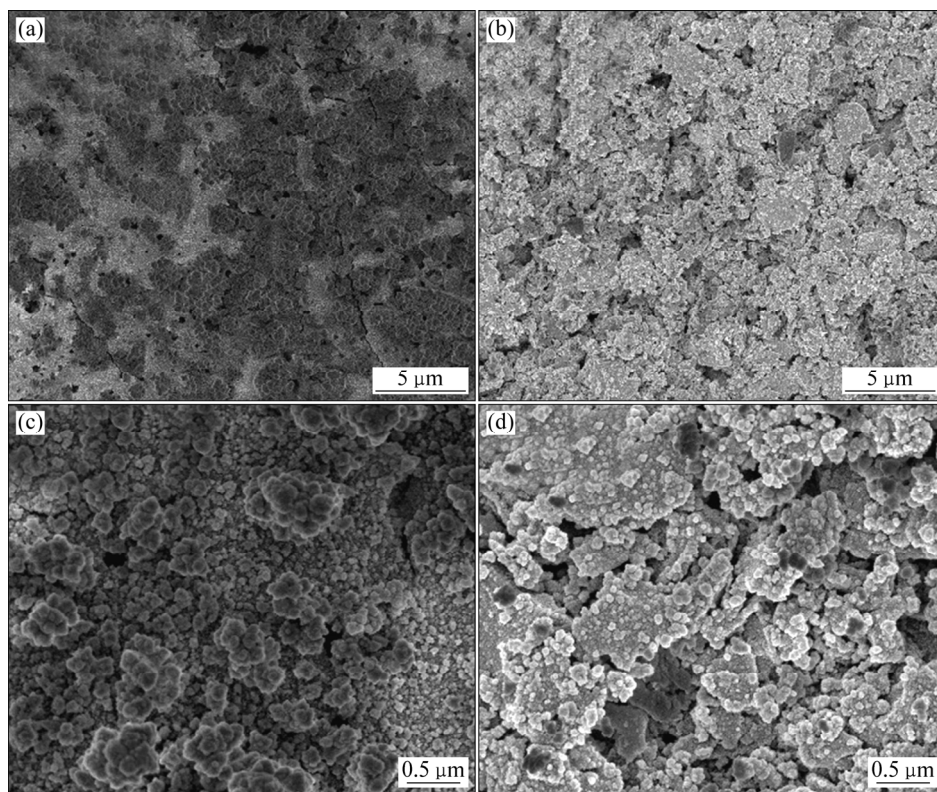


图 5 C-Cs 粘结剂和 PVDF 粘结剂的石墨负极在 100 次循环之后的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of graphite anode using C-Cs and PVDF as binders after 100 cycles: (a), (c) PVDF; (b), (d) C-Cs

量为 $312 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 可逆容量保持率为 82%, 平均单次循环可逆容量损失量少于 0.045%, 高于使用 C-Cs 粘结剂含量为 10% 和 4% C-Cs 的石墨负极的可逆比容量。在 2C、5C 和 10C 倍率充放电测试下, 使用 7% C-Cs 粘结剂的石墨负极的可逆比容量分别为 340、315 和 $252 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。当倍率降低至 0.2C 时, 可逆容量可以恢复到初始状态, 说明 C-Cs 作为石墨负极粘结剂在较大倍率下的结构稳定性。当 C-Cs 使用量为 4% 时, 相同条件下循环 400 个周期之后, 可逆比容量仅为 $175 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。石墨负极的倍率性能有明显的下降。主要原因是当粘结剂添加量过少时, 粘结剂不能为石墨颗粒提供足够的粘结力, 循环过程中电极结构容易遭到破坏; 当粘结剂使用量过多时, 会降低石墨颗粒之间的电子接触, 降低电极导电网络的连贯性。

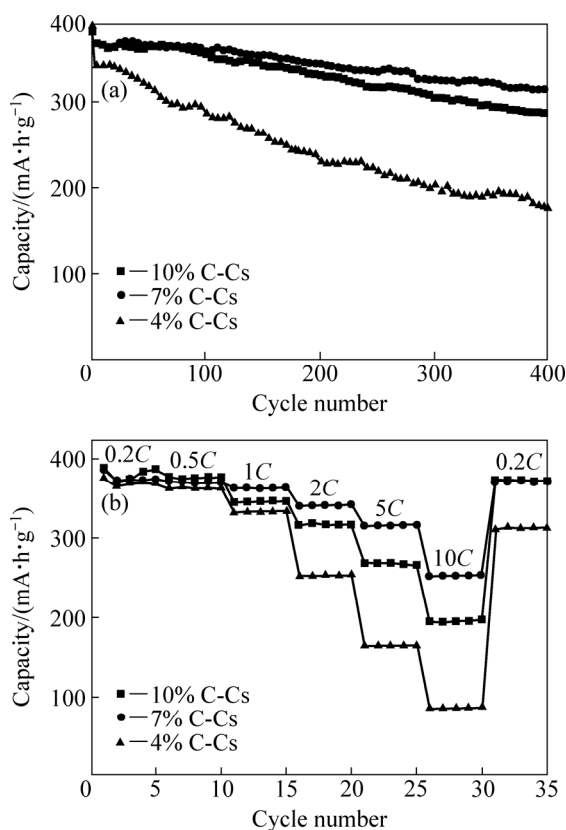


图 6 添加 C-Cs 粘结剂石墨负极的长期循环性能和倍率性能

Fig. 6 Cycling performance (a) and rate performance (b) of graphite anode adding C-Cs binders

3 结论

1) 使用水溶性 C-Cs 作为石墨负极的粘结剂, 符合绿色环保生产的要求。通过对比循环前后的微观形

貌, 使用 C-Cs 粘结剂的石墨负极可以获得更加均匀和稳定的结构, 在循环之后能更好地保持电极结构的完整性。

2) 对比 PVDF 粘结剂, 在相同条件下, 使用 C-Cs 粘结剂的石墨极片具有更好的循环性能和倍率性能。对使用 C-Cs 粘结剂的石墨负极在 3 次和 100 次循环后进行交流阻抗测试, 使用水性 C-Cs 粘结剂的石墨负极在循环之后的阻抗有所下降, 意味着电极的循环稳定性得到提高。

3) 优化 C-Cs 粘结剂的在电极中的含量, 当 C-Cs 粘结剂的添加量为 7% 时, 石墨负极的循环性能和倍率性能最好。

REFERENCES

- [1] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652–657.
- [2] YOSHIO M, BRODD R J, KOZAWA A. Lithium-ion batteries[M]. Springer, 2009.
- [3] SCROSATI B, GARCHÉ J. Lithium batteries: Status, prospects and future[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(9): 2419–2430.
- [4] 梁波, 刘燕平, 唐思琦, 赖延清, 刘业翔. POSS-聚合物在锂离子电池中应用的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(10): 2851–2862.
- LIANG Bo, LIU Yan-ping, TANG Si-qi, LAI Yan-qing, LIU Ye-xiang. Research progress of application of POSS-based polymers in lithium-ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals Society, 2013, 23(10): 2851–2862.
- [5] 张治安, 崔沐, 赖延清, 李劼, 刘业翔. 中间相沥青粒径对活性炭材料及其电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(9): 1727–1731.
- ZHANG Zhi-an, CUI Mu, LAI Yan-qing, LI Jie, LIU Ye-xiang. Effects of particle size of mesophase pitches on material and electrochemical performance of activated carbon[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(9): 1727–1731.
- [6] 梁叔全, 潘安强, 刘军, 钟杰, 陈涛, 周江. 锂离子电池纳米钒基正极材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2448–2464.
- LIANG Shu-quan, PAN An-qiang, LIU Jun, ZHONG Jie, CHEN Tao, ZHOU Jiang. Research developments of V-based nanomaterials as cathodes for lithium batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2448–2464.
- [7] 孙学亮, 秦秀娟, 卜立敏, 吴伟. 锂离子电池碳负极材料研究进展[J]. 有色金属工程, 2011, 63(2): 147–151.
- SUN Xue-liang, QIN Xiu-juan, PU Li-min, WU Wei. Advances of negative electrode material for lithium ion battery[J].

- Nonferrous Metals Engineering, 2011, 63(2): 147–151.
- [8] LIU G, ZHENG H, SIMENS A, MINOR A, SONG X, BATTAGLIA V. Optimization of acetylene black conductive additive and PVDF composition for high-power rechargeable lithium-ion cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(12): A1129–A1134.
- [9] CHOI N-S, YEW K H, CHOI W-U, KIM S S. Enhanced electrochemical properties of a Si-based anode using an electrochemically active polyamide imide binder[J]. Journal of Power Sources, 2008, 177(2): 590–594.
- [10] ZHANG Z, TAO Z, QU C, HAI L, MING J, LAI Y, JIE L. Cycle performance improvement of LiFePO₄ cathode with polyacrylic acid as binder[J]. Electrochimica Acta, 2012, 80(10): 440–444.
- [11] ZHANG Z, ZENG T, LU H, JIA M, LI J, LAI Y. Enhanced high-temperature performances of LiFePO₄ cathode with polyacrylic acid as binder[J]. ECS Electrochemistry Letters, 2012, 1(5): A74–A76.
- [12] KOVALENKO I, ZDYRKO B, MAGASINSKI A, HERTZBERG B, MILICEV Z, BURTOVYY R, LUZINOV I, YUSHIN G. A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries[J]. science, 2011, 334(6052): 75–79.
- [13] 苏明如, 王志兴, 郭华军, 李新海, 黄思林, 甘 雷. 粘结剂对锂离子电池 Si/C 复合材料性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1059–1064.
- SU Ming-ru, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, LI Xin-hai, HUANG Si-lin, GAN Lei. Effect of binders on performances of Si/C composites for Li-ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1059–1064.
- [14] LIU J, ZHANG Q, ZHANG T, LI J T, HUANG L, SUN S G. A robust ion-conductive biopolymer as a binder for Si anodes of lithium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(23): 3599–3605.
- [15] JEONG Y K, KWON T W, LEE I, KIM T S, COSKUN A, CHOI J W. Millipede-inspired structural design principle for high performance polysaccharide binders in silicon anodes[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(4): 1224–1230.
- [16] BRIDEL J S, AZAIS T, MORCRETTE M, TARASCON J M, LARCHER D. Key parameters governing the reversibility of Si/Carbon/CMC electrodes for Li-ion batteries†[J]. Chemistry of Materials, 2009, 22(3): 1229–1241.
- [17] MUNAO D, van ERVEN J, VALVO M, GARCIA-TAMAYO E, KELDER E. Role of the binder on the failure mechanism of Si nano-composite electrodes for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(16): 6695–6702.
- [18] CUESTA N, RAMOS A, CAMEÁN I, ANTUÑA C, GARCÍA A B. Hydrocolloids as binders for graphite anodes of lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015(155): 140–147.
- [19] YIM T, CHOI S J, PARK J H, CHO W, JO Y N, KIM T H, KIM Y J. The effect of an elastic functional group in a rigid binder framework of silicon-graphite composites on their electrochemical performance[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(4): 2388–2393.
- [20] SALEM N, LAVRISA M, ABU-LEBDEH Y. Ionically-functionalized poly(thiophene) conductive polymers as binders for silicon and graphite anodes for Li-Ion batteries[J]. Energy Technology, 2016, 4(2): 331–340.
- [21] WANG Y, ZHANG L, QU Q, ZHANG J, ZHENG H. Tailoring the interplay between ternary composite binder and graphite anodes toward high-rate and long-life Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016(191): 70–80.
- [22] SHIN D, PARK H, PAIK U. Cross-linked poly(acrylic acid)-carboxymethyl cellulose and styrene-butadiene rubber as an efficient binder system and its physicochemical effects on a high energy density graphite anode for Li-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2017(77): 103–106.
- [23] KUMAR M N R. A review of chitin and chitosan applications[J]. Reactive and Functional Polymers, 2000, 46(1): 1–27.
- [24] 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- JIANG Ting-da. Chitosan[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [25] 崔 铮, 相 艳, 张 涛. 壳聚糖固体聚合物电池用膜[J]. 化学进展, 2007, 19(4): 583–589.
- CUI Zheng, XIANG Yan, ZHANG Tao. Chitosan-based solid polyelectrolyte membranes for cell application[J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(4): 583–589.
- [26] CHAI L, QU Q, ZHANG L, SHEN M, ZHANG L, ZHENG H. Chitosan, a new and environmental benign electrode binder for use with graphite anode in lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 105(26): 378–383.
- [27] TANG H, WENG Q, TANG Z. Chitosan oligosaccharides: A novel and efficient water soluble binder for lithium zinc titanate anode in lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 151: 27–34.
- [28] YUE L, ZHANG L, ZHONG H. Carboxymethyl chitosan: A new water soluble binder for Si anode of Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 247(3): 327–331.
- [29] SUN M, ZHONG H, JIAO S, SHAO H, ZHANG L. Investigation on carboxymethyl chitosan as new water soluble binder for LiFePO₄ cathode in Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014(127): 239–244.
- [30] YOO M, FRANK C W, MORI S. Interaction of poly(vinylidene fluoride) with graphite particles. 1. Surface morphology of a composite film and its relation to processing parameters[J]. Chemistry of materials, 2003, 15(4): 850–861.
- [31] KOMABA S, YABUCHI N, OZEKI T, OKUSHI K, YUI H,

- KONNO K, KATAYAMA Y, MIURA T. Functional binders for reversible lithium intercalation into graphite in propylene carbonate and ionic liquid media[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(18): 6069–6074.
- [32] PARK H K, KONG B S, OH E S. Effect of high adhesive polyvinyl alcohol binder on the anodes of lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(10): 1051–1053.
- [33] LIANG B, JIANG Q, TANG S, LI S, CHEN X. Porous polymer electrolytes with high ionic conductivity and good mechanical property for rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016(307): 320–328.
- [34] ZHANG S, XU K, JOW T. Evaluation on a water-based binder for the graphite anode of Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 138(1): 226–231.

Application of water-soluble carboxymethyl chitosan as binder in graphite anode of lithium-ion battery

LIANG Bo^{1,2}, CHEN Xu², ZHANG Shuai²

(1. State Engineering Laboratory of Highway Maintenance Technology,
Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China;

2. School of Automobile and Mechanical Engineering,
Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: The water-soluble carboxymethyl chitosan (C-Cs) was used as binder for graphite anode in lithium-ion batteries. The electrochemical performance of graphite anode using C-Cs as binder was studied by rate performance, cycling stability and the morphology of the graphite anode. The discharge capacity of graphite anodes with 7% C-Cs binder maintains 312 mA·h/g over 400 cycles at 0.5C (1C: 372 mA/g) and exhibits an excellent capacity 252 mA·h/g at a high-rate of 10C. The resistance of the graphite anode using 10%C-Cs as binder is reduced compared with that of 10% PVDF after 100 cycles, which helps to improve the specific capacitance and cycle performance.

Key words: lithium-ion battery; graphite anode; carboxymethyl chitosan; water-soluble binder

Foundation item: Project(kfj150101) supported by the Open Fund of State Engineering Laboratory of Highway Maintenance Technology, China

Received date: 2017-06-05; **Accepted date:** 2018-02-25

Corresponding author: LIANG Bo; Tel: +86-731-85258388; E-mail: liangbo26@126.com

(编辑 李艳红)