

羧甲基纤维素-丁苯橡胶复合黏结剂在硅基锂离子 电池中的应用

王信心, 刘 健*, 龚正良, 甘礼惠, 龙敏南

(厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102)

摘要: 黏结剂是影响锂离子电池性能的重要因素之一。已有研究认为, 羧甲基纤维素(CMC)和丁苯橡胶(SBR)在锂离子电池中的联合应用, 有利于缓解体积效应, 但 SBR 存在缺陷, 不利于提升电化学性能。本研究制备了不同取代度(0.23~0.86)的低聚合度 CMC, 并和 4 种高聚合度 CMC 分别应用于硅负极, 进行了循环性能的比较; 然后制备了低聚合度 CMC/SBR 电极, 进行了一系列的电化学性能测试。研究发现, 取代度为 0.55 的 CMC 制备电极循环性能最佳; 采用低聚合度 CMC 的电极的电化学性能优于高聚合度 CMC, 且不加入 SBR 反而表现出相对优异的电化学性能。这充分表明了使用低聚合度的 CMC, 可以避免 SBR 的加入, 既减少了用料成本, 又节约了电池内部空间, 这为增加有效的电极材料提供了潜力。

关键词: 硅负极; 丁苯橡胶; 羧甲基纤维素; 黏结剂; 电化学性能

中图分类号: TQ 150

文献标识码: A

黏结剂是锂离子电池电极制作时必需的关键材料, 其主要作用是连接集流体、导电成分和活性成分^[1]; 并且黏结剂在提高锂离子电池性能, 尤其是循环性能方面有重要的作用^[2]。

羧甲基纤维素(CMC)是纤维素的羧甲基化衍生物, 是一种高分子化学物质, 吸水易膨胀, 在水中溶胀时, 可以形成透明的黏稠胶液, 因此可以作为一种水性黏结剂, 不仅价格相对便宜, 而且对环境无危害; 在制备电池时, 对湿度要求不严苛, 且制备电极干燥速度较快, 因此电极制作过程更为简便^[3]。Mazouzi^[4]等单独将 CMC 作为黏结剂应用到硅负极中,

当充放电循环至 50 次时,其容量为 1175 mAh/g; Oumellal^[5]等同样在硅负极中单独使用 CMC 作黏结剂,容量达到了 1200 mAh/g 左右。上述研究均采用了高聚合度的商品 CMC,实验表明,单独使用商品 CMC,循环性能并不理想。因此,一些研究人员探索引入其他材料形成复合黏结剂,以提升循环性能。

丁苯橡胶(SBR)的物理力学性能与天然橡胶类似,但其耐热性和耐老化性能都更加优良。SBR 只需以水作为分散剂,属于环保型水性黏合剂;另外,由于 SBR 具有良好的弹性,在充放电过程中活性物质发生的体积变化会得到相应的缓冲,因此, SBR 已广泛用于锂离子电池石墨负极、碳负极、硅负极、碳硅复合负极以及其他负极材料中^[6-8]。

已有研究表明,将高聚合度的商用 CMC 与 SBR 一起使用,可以提升锂离子电池的电化学性能。Liu 等^[9]将 SBR 加入到高聚合度 CMC 中作为黏结剂应用到 Si 及碳包覆 Si 电极中, SBR/CMC 电极表现出了优异的循环性能,在 600 mAh/g 的恒容充放电中循环 70 次能保持设定容量的 95%, SBR/CMC 的碳包覆 Si 电极更是能在 1000 mAh/g 的恒容充放电中稳定循环 60 次。Buqa 等^[10]也将 SBR 加入到商用 CMC 中,应用于含 10% (质量分数) Si 的 Si/C 负极中,制备的电池负极材料同样表现出了优良的电化学性能,循环 150 次后比容量保持在 550 mAh/g 左右。但是 SBR 的价格较高,导电性差,导致电池成本增加,并且占用了电池内部的宝贵空间,降低了有效电极材料的填充密度。因此在电池电极制备过程中减少或避免添加 SBR 具有十分重要的意义。

本研究首先制备了 5 种低聚合度 CMC,并和 4 种高聚合度 CMC 分别应用于硅负极,进行了循环性能的比较;在此基础上制备了低聚合度 CMC/SBR 硅负极,进行一系列的电化学性能测试,考察了 SBR 对电极性能的影响。

1 实验

1.1 试剂

微晶纤维素(PH101,平均聚合度为 200)购自深圳优普惠药品有限公司;氢氧化钠(NaOH, 99%)和冰乙酸(CH₃COOH, 98%)购自上海国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇(C₂H₅OH, 95%)购自广东西陇化学试剂有限公司; SBR 购自上海汇平化学试剂有限公司;纳米硅颗粒和乙炔黑(CB)购自上海阿尔法爱莎化学试剂有限公司;氯乙酸钠(ClCH₂COONa, 纯度≥99%)和 4 种高聚合度 CMC (H1~H4, 取代度分别为 0.7, 0.7, 0.9

和 1.2, 其中 H-1 的聚合度为 450, H2~H4 的聚合度均为 1250) 购自上海阿拉丁化学试剂有限公司。

1.2 低聚合度 CMC 的制备

在平底烧瓶中, 加入 80 mL 乙醇, 搅拌下加入 26.67 g 15% (质量分数) NaOH 溶液, 再加入 5.0 g 微晶纤维素粉末 (原料), 在 30 °C 下碱化 0.5 h, 然后加入 6.0 g 氯乙酸钠, 升温至 60 °C 醚化反应 1 h。醚化结束后, 加入冰乙酸中和至中性, 用 80% (体积分数) 乙醇洗涤 3 次, 过滤, 烘干得 CMC 样品 (记为 L1)。以 L1 为原料, 加入等量 NaOH 溶液, 在 30 °C 下碱化 0.5 h, 再加入等量氯乙酸钠, 升温至 60 °C 醚化反应 1 h, 然后进行中和、醇洗、过滤和烘干, 分别重复上述操作 1~4 次, 得到 CMC 样品 L2、L3、L4 和 L5。

取代度采用文献^[11]的方法测定, 计算公式如下:

$$B = \frac{2c_1V_1}{m}, \quad (1)$$

$$DS = \frac{0.162B}{1 - 0.08B}. \quad (2)$$

式中: B 为每克样品所含羧甲基的物质的量, mmol/g; V_1 为硫酸标准滴定溶液的体积, mL; c_1 为硫酸标准滴定溶液的浓度, 0.0566 mol/L; m 为样品的质量, g。

1.3 黏结剂溶液的配置

用电子天平称取 105 °C 干燥至恒量的 1.0 g CMC, 分别加入 39 mL 去离子水中, 搅拌至溶液清澈透亮, 静置无沉淀, 制备成 CMC 黏结剂溶液。

将一定量的 SBR 溶解于去离子水中, 制备成 50% (质量分数) 的 SBR 水溶液。

1.4 电池的制备

称取 0.28 g 纳米硅, 0.06 g 乙炔黑, 2.4 g CMC 黏结剂溶液, 按照 $m(\text{纳米硅}):m(\text{乙炔黑}):m(\text{CMC}) = 7:1.5:1.5$ 的比例进行球磨 3.5 h, 在 300 r/min 下球磨 0.5 h, 然后在 500 r/min 下球磨 3 h, 制成浆料。

称取 0.28 g 纳米硅, 0.06 g 导电剂, 1.2 g 黏结剂溶液, 0.06 g SBR 水溶液, 按照 $m(\text{纳米硅}):m(\text{乙炔黑}):m(\text{CMC}):m(\text{SBR}) = 7:1.5:0.75:0.75$ 的比例放入球磨罐, 制备成浆料。

分别将上述两种浆料均匀涂覆在铜箔上, 将涂覆的铜箔置于 80 °C 真空干燥箱中 24 h,

干燥后铜箔上纳米硅的负载量为 0.4~0.5 mg，在手套箱中，以金属锂为对电极，Celgard 2400 膜为隔膜，1 mol/L LiPO₄/EC（碳酸乙烯酯）+DMC（碳酸二甲酯）（V(EC):V(DMC)=1:1，电池级）/10%FEC（氟代碳酸乙烯酯）为电解液，制成扣式电池。

1.5 测试分析

用 LAND 电池测试仪进行电池的恒流充放电，检测电池的循环性能，并在不同的电流下进行充放电，检测材料的倍率性能。纳米硅装配到扣式电池上作为工作电极，锂片作为对电极，用电化学工作站（上海辰华）进行循环伏安和交流阻抗的测试。

2 结果与讨论

2.1 循环性能

图 1 中的 9 种电极都为不含 SBR 的 CMC 电极，从图中可以看出，与 4 种商用高聚合度 CMC（H1~H4）相比，采用自制的低聚合度 CMC（L1~L5）制备的电极循环性能较好。L1~L5 制备的电极比容量在前 3~5 圈循环时都衰减得比较严重，但 L3 制备的电极在第 3 次循环后衰减趋于缓和；第 100 次循环时，由 L3 制备的电极比容量为 1407.2 mAh/g，明显高于其他电极（表 1），可见 L3 制备的电极的循环稳定性最佳。通过测量硫酸标准滴定溶液的体积值，计算得 L1~L5 的取代度分别为 0.23，0.43，0.55，0.72 和 0.86。

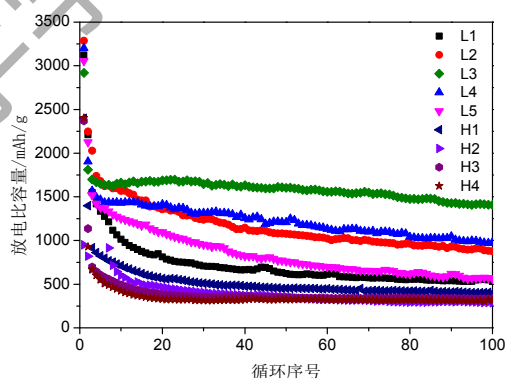


图 1 不同取代度 CMC 和商用高聚合度 CMC 制备的电极循环性能

Fig. 1 Cyclic performance of electrodes using 5 types of CMC with different DS and commercial CMC

表 1 不同 CMC 制备的电极第 100 次循环时的比容量

Tab.1 Specific capacity of electrodes using different CMC at the 100th cycle

CMC	比容量/(mAh · g ⁻¹)	CMC	比容量/(mAh · g ⁻¹)
L1	531.4	H1	399.3
L2	877.2	H2	284.8
L3	1407.2	H3	335.6
L4	980.7	H4	312.6
L5	559.6		

据文献，CMC 的取代度会对其在锂离子电池中的性能产生影响，机理为羧甲基基团与硅电极表面羟基之间的作用力相关^[2]，同时与 CMC 的疏水性^[12]有关。纳米硅、DS 为 0.55 的 CMC 及球磨均匀后经过干燥的 CMC/Si 的红外光谱图如图 2 所示，在 1595 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 CMC 上-COO-的反对称和对称伸缩振动；而在 CMC/Si 的谱图中，出现了 1630 cm⁻¹ 的吸收峰，这归因于共价键 R1-C(O)O-R2 的形成^[3]。黏结剂的疏水性同样对循环性能产生影响，疏水性越强，黏结剂与疏水性的硅颗粒之间的作用力也就越强，循环效果就越好。采用接触角测量仪测量 L3、L4、L5 的接触角分别是 32°，24° 及 20°，与取代度较低的 L1 和 L2 相比，L3 取代度相对较高，因此与 Si 颗粒表面形成共价键作用的活性位也就越多。而随着取代度的升高，CMC 的疏水性越来越弱，与 L4 和 L5 相比，疏水性较强的 L3 更易与同样疏水的 Si 结合。

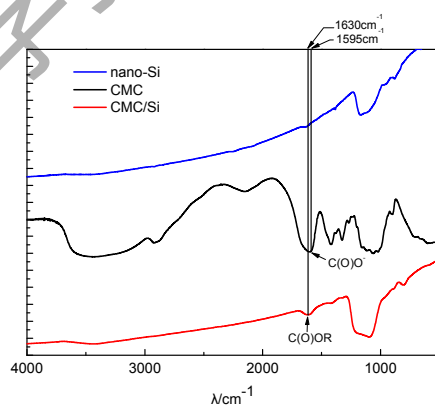


图 2 纳米硅、CMC 及 CMC/Si 的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of Si、CMC and CMC/Si

为了应对体积效应，常将 SBR 和商用高聚合度 CMC 联合使用，应用于锂离子电池，因此，进一步比较了单独用自制 CMC 电极和 CMC/SBR 电极的循环性能。如图 3 所示，添

加 SBR 后, 5 种取代度 CMC 制备电极的循环性能都不如单独加入 CMC 的电极, 其中, 采用 L1~L5 制备的电极比容量分别是 531.4, 877.2, 1407.2, 980.7, 559.6 mAh/g, 与其相应的用 CMC/SBR 制备的电极比容量分别是 292.3, 275.4, 339.4, 403.3, 390.5 mAh/g。Li 等^[13]选择了一种商用高聚合度 CMC (购自日本 Daicel, 聚合度为 800), 其 1.0% 水溶液在 25 °C 下黏度高达 1500~3000 mPa · s, 其将 4% SBR 和 4% CMC 应用于硅基锂离子电池, 实验发现, 在循环第 50 圈时, 其比容量只有 300 mAh/g 左右, 而到第 100 圈时, 比容量低于 200 mAh/g; Buqa 等^[10]同样将商用高聚合度 CMC 与 SBR 搭配使用, 实验结果发现, 当循环到 100 圈时, 电极比容量约为 600 mAh/g, 由此可见, 本文中 L3 制备的电极性能具有明显的优势, 下文中将重点研究。

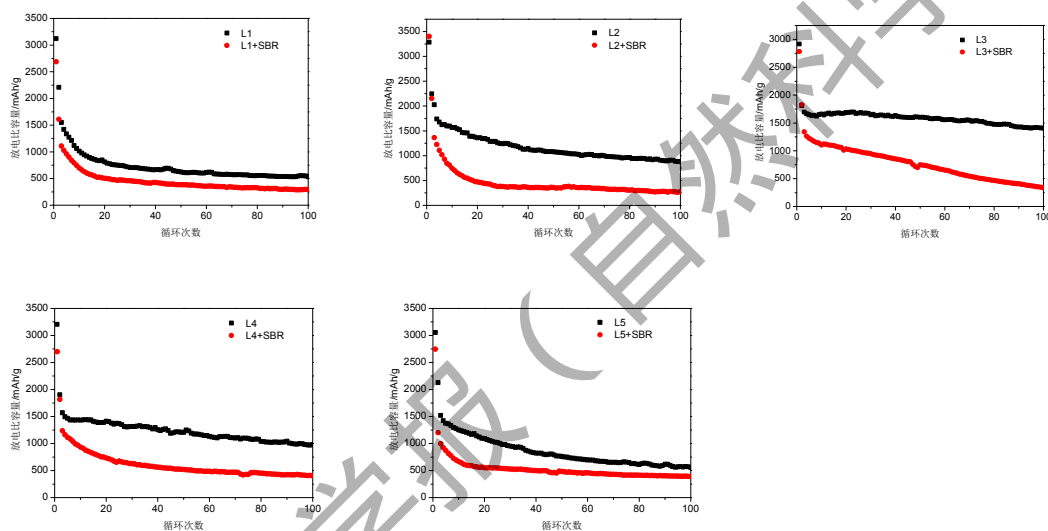


图 3 5 种不同取代度 CMC 和 CMC/SBR 制备的电极循环性能比较图

Fig. 3 Cyclic performance of electrodes using 5 types of CMC and CMC/SBR with different degree of substitution

2.2 倍率性能

图 4 对比了 L3 制备电极和以 L3 为原料制备的 L3+SBR 电极在 0~3.0 V 电压范围内不同倍率下的容量保持性。首先, 使制备的电极在较小的倍率 0.1 C 下循环 5 周, 比较容量可逆性和保持性, 接着使倍率逐渐从 0.1 C 升至 2.0 C (147~2940 mA/g), 评估材料的倍率性能。从图 3 中可以看出, L3+SBR 电极在首圈表现出了较高的可逆容量 2200~2500 mAh/g, 但明显低于 L3 制备电极的倍率性能。

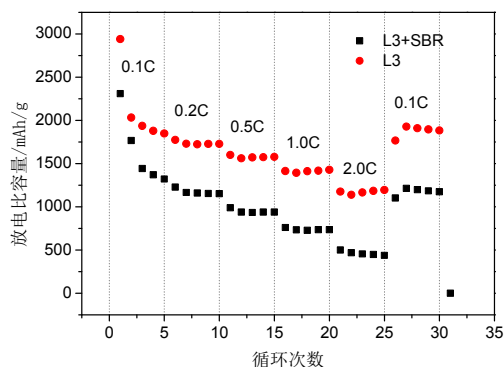


图4 CMC 和 CMC/SBR 制备电极的倍率性能

Fig. 4 Rate capacity of electrodes using CMC and CMC/SBR

2.3 阻抗性能

L3 制备电极和 L3+SBR 制备电极在开路状态的交流阻抗谱图见图 5。高频区半圆弧的直径大小代表电荷转移电阻的大小，两种电极在首周充放电后的阻抗谱图都是由高频区和中高频区的两个半圆和低频区的一条倾斜的直线构成，高频区的半圆代表锂离子穿过 SEI 膜的阻抗；中高频区的半圆代表电荷传递阻抗；低频区的直线反映锂离子在固体电极中的扩散阻抗^[14]。由图可知，在高频区，L3 制备电极对应的半圆弧的直径小于 L3+SBR 制备电极对应的半圆弧的直径，因此，与 L3+SBR 制备电极相比，L3 制备电极的电荷转移电阻相对较小，优势明显。

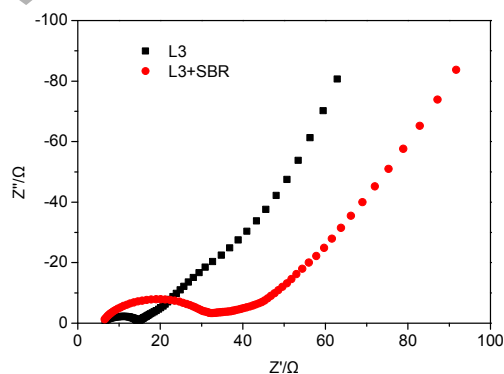


图5 CMC 和 CMC/SBR 制备电极的交流阻抗谱

Fig. 5 Impedance spectra of the electrodes prepared with CMC and CMC/SBR

2.4 循环伏安性能

图 6 (a) 和 (b) 分别是为以 L3 制备电极及 L3+SBR 制备电极的前 4 次循环伏安曲线。从图 6 中可以看出, 与 L3 制备电极的循环伏安图类似, L3+SBR 制备电极在 1.5 和 0.8 V 左右出现了较为明显的还原峰。锂离子嵌入硅的反应在 0.80 V 以下发生; 在阳极扫描过程中, 在 0.32 和 0.52 V 处出现了两个氧化峰, 是锂离子从 Li_xSi 合金中脱出的反应峰。循环伏安曲线中峰电流的大小能够反映出电极反应的活性 (反应速度), 通过对比 L3 制备电极和 L3+SBR 制备电极的 CV 曲线可以发现, 前者峰电流大于后者峰电流, 表明单独使用 L3 制备电极具有更高的反应活性。这可能和 SBR 导电性较差相关。

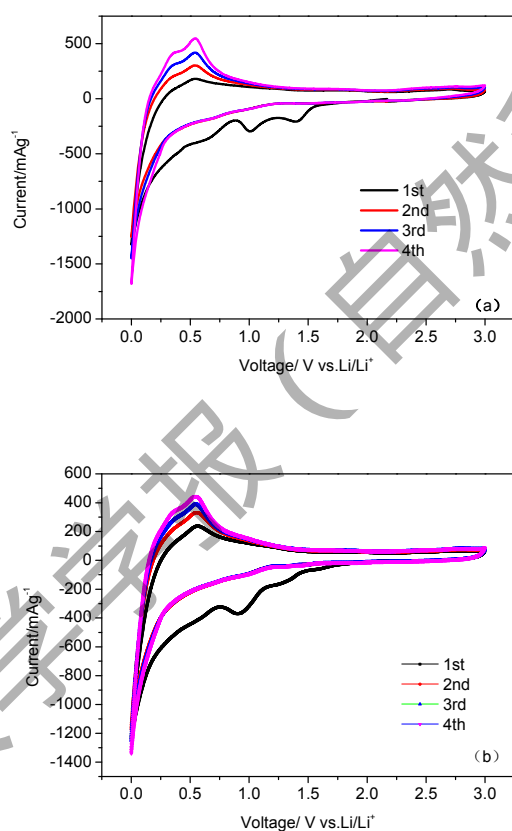


图 6 扫描速率为 1 μV/s 时 L3 (a) 和 L3+SBR (b) 的循环伏安图

Fig. 6 Respective cyclic voltammetry of electrodes using L3 (a) and L3+SBR (b) at a scanning rate of 1 μV/s

由上述实验结果可知, CMC/SBR 联合制备电极的电化学性能不如单独使用 CMC 制备电极的电化学性能, 这表明, 在使用自制 CMC 作黏结剂时, 不需要加入 SBR 就能表现出相对优异的电化学性能; 并且没有 SBR 的加入, 既减少了用料成本, 又能节约电池内部空间, 这为以后加入有效电极材料提供了良好的条件。

在使用商用高聚合度 CMC 时，由于黏结剂的黏度较高，高弹性的 SBR 能使浆料分散比较均匀，使 CMC 起到更好的黏结作用。而在使用低聚合度的 CMC 时，由于黏结剂的黏度较低，加入了 SBR 后可能导致炭黑（carbon black, CB）在浆料中的团聚，影响了锂离子电池的导电性。实验结果也得到了一些研究者的佐证，Lestriez 等^[15]在 CMC 中加入了类似 SBR 的高黏弹性 PEAA，研究了 CB 在电极浆料中的粒度分布及浆料黏度，实验表明，较其他体系，CB 在 CMC 中的分散更加均匀，相比之下浆料的黏度也更高，因此 CMC 制备电极的循环性能更好，而 PEAA 的加入会导致 CB 在浆料发生团聚，导致浆料黏度下降，所以制得电极的电化学性能下降明显。同时，实验发现，将类似 SBR 的高黏弹性的 PEAA(乙烯丙烯酸共聚物)加入到 CMC 中后，Si 电极的比容量会随着 PEAA 量的增加而逐渐下降。这与本研究的实验结果相似，因此，SBR 的加入会导致 CB 在浆料中团聚可能是导致其性能下降的原因之一，而 SBR 的导电性差也可能是 SBR 加入后电化学性能下降的原因。

3 结 论

本研究制备了不同取代度的低聚合度 CMC，并比较了 CMC 制备电极和 CMC/SBR 制备电极的循环性能、倍率性能、阻抗性能和循环伏安特性，发现对于 5 种取代度（0.23, 0.43, 0.55, 0.72, 0.86）的低聚合度 CMC，单独用 CMC 制备电极的各项电化学性能均优于 CMC/SBR 制备电极。根据现有文献，SBR 的加入能够提升商用高聚合度的 CMC 在锂离子电池中的电化学性能，但也带来了一系列问题。因此，低聚合度 CMC 在锂离子电池应用上具备良好的优势。没有 SBR 的加入，既降低了用料成本，又节约了电池内部空间，这为进一步提升有效电极材料的填充密度提供了良好的潜力。

参考文献：

- [1] 柴丽莉, 张力, 曲群婷等. 锂离子电池电极粘结剂的研究进展[J]. 化学通报, 2013, 76 (4) :299-306.
- [2] HOCHGATTERER N S , SCHWEIGER M R, KOLLER S , et al .Silicon/graphite composite electrodes for high-capacity anodes:influence of binder chemistry on cycling stability[J] .Electrochem Solid-State Lett .2008 ,11(5):A76 -A80.
- [3] GUERF A, KANEKO M, PETITCLERC M, et al.LiFePO₄ water-soluble binder electrode for Li-ion batteries[J].Journal of Power Sources ,2007,163 :1047-1052.
- [4] Mazouzi D, Lestriez B, Roué L, et al.Silicon Composite Electrode with High Capacity and Long Cycle Life [J].Electrochem Solid-State Lett .2009,12(11): A215-A218.
- [5] Oumellal Y, Delpuech N, Mazouzi D, et al. The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes

for lithium ion batteries[J]. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 6201.

[6] 李涛. 锂离子电池用硅基材料电化学性能的研究[D]. 北京:北京有色金属研究总院, 2013: 1-3.

[7] YU W P, QIAN J C, ZHANG S C, et al. The influence of SBR on the recycling performances of Co_3O_4 negative electrode in lithium-ion batteries[J]. *ECS Transactions*, 2006, 1 (26) :79-85.

[8] HE M, YUAN L X, HU X L, et al. A SnO_2 @carbonoccluster anode material with superior cyclability and rate capability for lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2013, 5 (8) : 3298-3305.

[9] LIU W R, YANG M H, WU H C, et al. Effect of electrode structure on performance of Si anode in Li-ion batteries: Si particle size and conductive additive[J]. *Electrochem Solid-State Lett.* 2005, 8: A100-A103.

[10] BUQA H, HOLZAPFEL M, KRUMEICH F, et al. Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2006, 161:617-622.

[11] 王香, 翟羽, 詹薇等. 羧甲基纤维素钠取代度的测定方法研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(8): 3145-3148.

[12] Lee J H, Paik U, Hackley V A, et al. Effect of Carboxymethyl Cellulose on Aqueous Processing of Natural Graphite Negative Electrodes and their Electrochemical Performance for Lithium Batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152 (9): A1763-A1769

[13] LI J, LEWIS R B, DAHN J R. Sodium Carboxymethyl Cellulose-A Potential Binder for Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries[J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2007, 10 (2) :A17-A20.

[14] LI M Q, QU M Z, HE X Y, et al. Effects of electrolytes on the electrochemical performance of Si/graphite/disordered carbon composite anode for lithium-ion batteries[J]. *Electrochim Acta.* 2009, 54: 4506-4513.

[15] LESTRIEZ B, BAHRI S, SANDU I, et al. On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries[J]. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 2801-2806.

Application of Carboxymethyl Cellulose and Styrene Butadiene Rubber Binder in Silicon-based Lithium-ion Battery

WANG Xinxin, LIU Jian*, GONG Zhengliang, GAN Lihui, LONG Minnan
(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: Binder is one of the key materials which affect the electrochemical performance of Li-ion batteries. Previous research showed that the combined application of carboxymethyl cellulose (CMC) and styrene-butadiene rubber (SBR) in lithium-ion batteries contributes to reducing volume effect. The high elasticity of SBR is beneficial to the recovery of volume in the charge and discharge cycles, but SBR is non-conductive, in low density, occupying the inner space of the battery and bad for the electrochemical performance. In this study, CMC in low polymerization degree with different degree of substitution (0.23-0.86) was prepared, and together with 4 kinds of CMC in high polymerization degree were applied to silicon anode electrode respectively, and the cycle performance was measured. And then, CMC in low polymerization and

SBR were jointly applied to silicon anode and subjected to a series of electrochemical performance tests including galvanostatic discharge-charge, cyclic voltammetry, AC impedance and rate capability. The experimental results show that the electrochemical performance of the electrode prepared with CMC (DS=0.55) is the best, and those prepared with CMC of low polymerization degree are better than those of commercial CMC of high polymerization degree. The electrochemical performance of CMC/SBR electrode is inferior to those prepared with CMC alone. The relatively excellent electrochemical performance was realized without adding SBR when self-made CMC in low polymerization degree was used as binder, which indicates the superiority of self-made CMC to commercial CMC in application to lithium-ion battery. Besides, absence of SBR economizes materials cost and saves inner space of battery, thereby providing more space for effective electrode materials.

Key words: silicon anode; styrene-butadiene rubber (SBR); carboxymethyl cellulose (CMC); binder; electrochemical performance