

# 锂离子电池硅基负极功能型黏结剂研究进展

周建华<sup>1,2</sup>, 陈潇雨<sup>1,2</sup>, 罗宗武<sup>1,2,3</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 3. 陕西煤业化工技术研究院有限责任公司, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 在锂离子电池负极材料中, 硅材料因具有较高的理论比容量被认为是最有前景的高容量负极材料之一。黏结剂是锂离子电池的重要组成部分, 其性能的优劣会直接影响电极的容量和循环性能。然而, 常用的黏结剂功能较为单一, 在一定程度上并不能满足高能量密度电池的要求。因此, 黏结剂的功能化改性是提高电极容量、长循环和安全性能的重要手段。该文综述了锂离子电池功能型黏结剂的最新研究进展, 主要介绍了自愈合型黏结剂、导电型黏结剂以及阻燃型黏结剂, 最后展望了硅基负极黏结剂的发展方向。

**关键词:** 锂离子电池; 硅基负极; 黏结剂; 自愈合; 导电性

**中图分类号:** TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 07-1330-09

## Research progress of functional binders for silicon-based anodes in lithium-ion batteries

ZHOU Jianhua<sup>1,2</sup>, CHEN Xiaoyu<sup>1,2</sup>, LUO Zongwu<sup>1,2,3</sup>

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Shaanxi Coal Chemical Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710021, Shaanxi, China)

**Abstract:** Silicon is considered as one of the most promising anode materials with high capacity for lithium-ion battery due to its high theoretical specific capacity. Binder is an important part of lithium-ion battery, its adhesion performance quality directly affect the capacity and cycle performance of the electrode. However, commonly used commercial binders have relatively single function, which can not meet the requirements of high energy density battery to a certain extent. Therefore, the functional modification of binders is one of the important means to improve electrode capacity, long cycle and safety performance. In this paper, the latest research progress of functional binders for silicon-based anodes in lithium-ion batteries is reviewed. The self-healing binder, conductive binder and flame retardant binder are focused on. Finally, the development trend of binder for silicon-based anodes is prospected.

**Key words:** lithium-ion battery; silicon-based anodes; binders; self-healing; conductivity

随着环境污染、能源消耗、温室效应等问题的日益严重, 开发清洁能源已成为研究者们密切关注的热点。锂离子电池因能量密度高、环保、使用寿命长、质量相对较轻等优势在储能领域的应用越来越广泛。近年来, 随着数码产品和新能源汽车等的不断发展, 锂离子电池的研究也取得了巨大的进步, 但续航能力短和充电时间长仍是其发展的主要技术

障碍。

锂离子电池负极主要由活性物质、导电剂、黏结剂、铜箔组成。其中, 活性物质是影响锂离子电池性能的主要组件之一。硅是地球上储量非常丰富的资源, 理论比容量高达 4200 mA·h/g, 是传统负极材料石墨的 10 倍, 被认为是最有希望代替石墨的负极材料之一<sup>[1]</sup>。但是硅材料在锂离子电池充放电过

收稿日期: 2021-10-09; 定用日期: 2022-01-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211019

基金项目: 国家自然科学基金(21978162); 咸阳市重点研发计划(2021ZDYF-GY-0037); 西安市科技计划项目(2019216514GXRC011CG002-GXYD1.3); 轻化工程国家级实验教学示范中心(陕西科技大学)开放课题(2018QGSJ02-15)

作者简介: 周建华(1973—), 女, 教授, E-mail: zhoujianh@21cn.com。

程中会发生巨大的体积膨胀, 膨胀率达 300%~400%, 在电池多次循环后, 硅材料发生破裂粉化, 固体电解质界面 (SEI) 层不稳定, 活性物质与集电极脱离, 最终导致锂离子电池的容量快速衰减, 使用寿命减少<sup>[2-4]</sup>。

为了解决上述问题, 研究人员通过将硅材料纳米化 (如纳米线、纳米管、纳米球) 或复合化 (如硅碳复合) 来抑制循环过程中硅材料的体积膨胀, 但是这些方法操作过程复杂、成本高、不易于工业化生产<sup>[5-10]</sup>。对黏结剂进行改性也是抑制硅材料体积膨胀的有效方法之一。黏结剂在锂离子电池中质量分数虽然只有 2%~5%, 却起着至关重要的作用, 它可以为硅材料的体积膨胀提供缓冲作用, 保持电极活性物质与导电剂和集电极之间的电子接触, 维持电极的完整结构。

已经商业化的黏结剂有聚偏氟乙烯 (PVDF)、丁苯橡胶 (SBR)、羧甲基纤维素钠 (CMC)、聚丙烯酸 (PAA) 等 (图 1), 但这些黏结剂功能较为单一, 且不具有自愈合性、导电性和阻燃性, 不能很好地满足市场发展的要求。目前常用的方法是对黏结剂进行改性, 以优化其各项性能。近年来, 黏结剂的改性主要集中在聚合物黏结剂的结构上, 一方面, 通过对分子链的结构进行设计, 使其形成交联网状结构或者特殊的空间结构等; 另一方面, 通过引入氢键、共价键、配位键等作用力或特殊的官能团使其具有自愈合、导电和阻燃等功能。本文结合了近年来锂离子电池黏结剂的发展, 将从自愈合型黏结剂、导电型黏结剂以及阻燃型黏结剂等方面阐述锂离子电池硅基负极功能型黏结剂的最新研究进展。

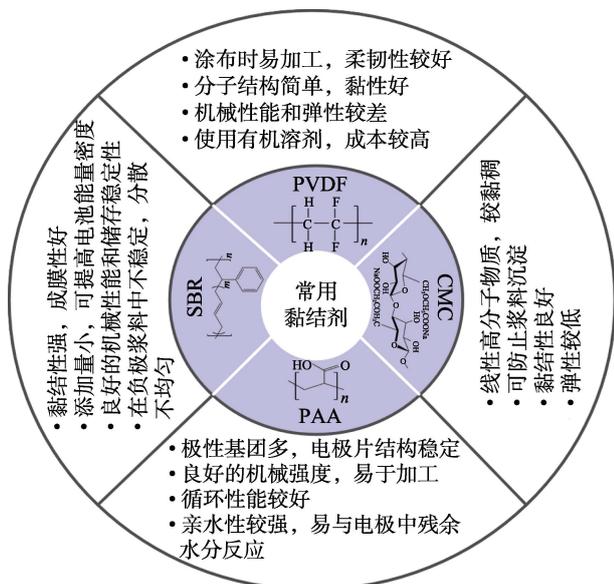


图 1 硅基负极常用的黏结剂

Fig. 1 Commonly used binders for silicon-based anodes

## 1 自愈合型黏结剂

自愈合型黏结剂具有自动修复硅材料体积膨胀产生的机械断裂的优点, 这类黏结剂自愈合的主要驱动力是一些可逆相互作用, 因而具有优异的自愈能力和机械性能, 能够有效地修复体积变化造成的损伤, 从而提高电极的电化学性能, 增加锂离子电池的使用寿命<sup>[11]</sup>。这些可逆相互作用主要包括氢键、金属配位键和动态共价键等<sup>[12]</sup>。

### 1.1 氢键

对自愈合性能而言, 氢键是迄今为止研究最多的相互作用, 具有高度的取向性、饱和性、选择性和动态可逆性, 可以形成氢键的官能团有羟基、羧基、酰胺基、脲基嘧啶酮等<sup>[13-15]</sup>。在锂离子电池黏结剂中, 聚合物黏结剂之间或黏结剂与硅材料间可以通过氢键作用相互连接, 当硅材料发生体积膨胀时, 较弱的氢键将解离, 在后续的循环过程中, 通过高分子链移动又会形成新的氢键, 从而达到自愈合效果。

当聚合物上具有多个可以形成氢键的基团时, 在一定条件下会聚集成可逆交联态的分子结构使其具有优异的自愈合功能。WANG 等<sup>[16]</sup>将水溶性的柠檬酸接枝到聚丙烯酸上合成了具有自愈合功能且黏附性能好的黏结剂 (CA-PAA)。柠檬酸中的羧基一方面与聚丙烯酸中的羧基通过多重氢键作用相互连接形成空间骨架, 分散体积变化产生的应力的同时具有很好的自愈合效果; 另一方面, 与硅颗粒表面的羟基形成酯键, 不仅提高了黏结剂与活性物质间的黏附强度, 还维持了稳定的电子传导, 避免了强应力释放导致的黏结剂与活性物质的分离。与纯 PAA 黏结剂相比, CA-PAA 黏结剂可以明显地抑制硅负极的体积变化, 提高电极的容量和循环稳定性 (图 2), 有助于开发稳定的硅负极。

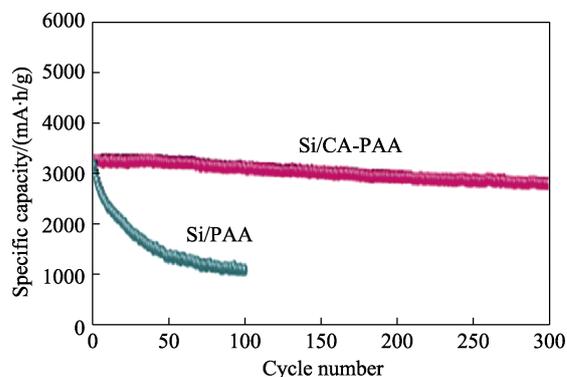


图 2 Si/PAA 电极和 Si/CA-PAA 电极在 0.1 C 下的循环性能<sup>[16]</sup>

Fig. 2 Cycling performance of Si electrode with pure PAA binder and CA-PAA binder at 0.1 C<sup>[16]</sup>

虽然氢键自修复具有修复条件温和、重复性好等优点,但是其作用力是动态可逆的,因此机械性能相对较低。具有平衡的刚性和柔软性的自愈合黏结剂能够有效地承受来自体积变化产生的高应力,同时具有较小的形变和快速的“自愈合”。HAO 等<sup>[17]</sup>以 1,2-双(2-氨基乙氧基)乙烷和 *N,N'*-硫羰基二咪唑为原料,通过一锅法制备了聚(醚-硫脲)(SHPET)黏结剂。硫脲基团之间通过氢键相互交联,在充放电过程中,聚合物链中的醚氧原子充当暂时的氢键受体,促进氢键的滑移,通过氢键不断地进行位错和重组从而有效地实现快速自愈合。交联的硫脲单元具有一定的刚性,可以平衡 SHPET 黏结剂的柔性,还为黏结剂与硅颗粒之间提供了强结合力,使电极显示出优异的循环稳定性,增加了电池的循环寿命。

XU 等<sup>[18]</sup>通过原位聚合法制备了刚柔结合的水溶性聚合物黏结剂——聚丙烯酸-聚(丙烯酸羟乙酯-*co*-多巴胺甲基丙烯酰胺) [PAA-P(HEA-*co*-DMA)],该黏结剂以 PAA 为刚性链段,P(HEA-*co*-DMA)为柔性链段,通过共价交联结构形成主体网络,同时,在每个局部区域存在大量的氢键,使黏结剂具有自愈合能力的同时增强了网络结构的稳定性,从而增加了电极的稳定性和电化学性能。通过对循环过程中电极的表面形貌进行观察,发现与使用纯 PAA 黏结剂的电极相比,使用 PAA-P(HEA-*co*-DMA)黏结剂的电极即使在 100 次循环后仍然保持电极活性材料结构完整(图 3)。使用该黏结剂的电池具有较高的可逆容量,且在 200 次循环中容量几乎没有衰减,循环性能非常稳定。

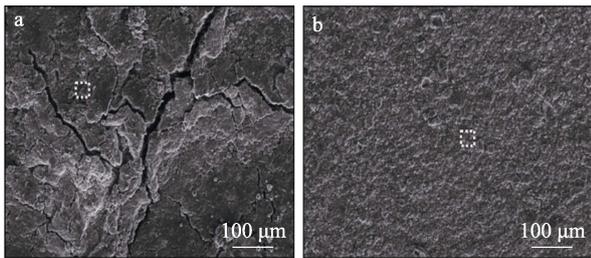


图 3 循环 100 次后的 SEM 图: Si/PAA 电极 (a), Si/PAA-P(HEA-*co*-DMA)电极 (b)<sup>[18]</sup>

Fig. 3 SEM images of after 100 cycles: Si/PAA electrode (a), Si/PAA-P(HEA-*co*-DMA) electrode (b)<sup>[18]</sup>

综上所述,基于氢键作用的自愈合黏结剂的愈合条件比较温和,重复性较好,可以有效地提高电极的使用寿命。但是具有单一氢键的黏结剂的机械性能较弱,不适合实际应用。因此,开发具有多重氢键以及高氢键密度的黏结剂十分重要。

### 1.2 金属配位键

金属配位键键能为 50~200 kJ/mol,其强度强于氢键,仅次于共价键,被认为是最强的超分子相互作用之一。金属及配体种类繁多,常见的金属-配体

键有金属-儿茶酚键、金属-组氨酸键、金属-吡啶键和金属-羧酸盐键等<sup>[19]</sup>。

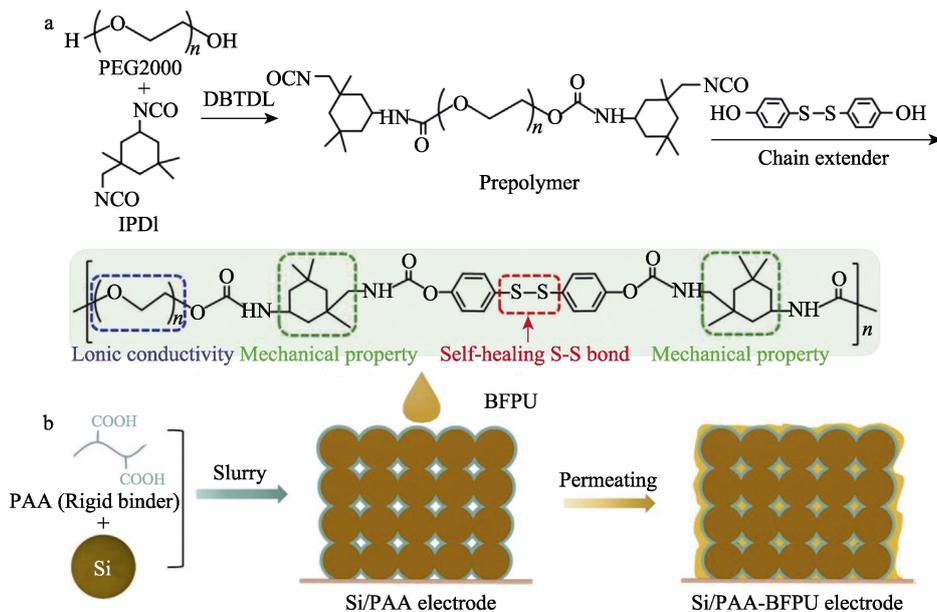
金属配位键具有良好的动态可逆性和弹性模量,被广泛地应用于自愈合领域。引入金属配位键有助于合成高强度的自愈合型黏结剂,并解决力学强度与自愈合效果之间的矛盾。YOU 等<sup>[20]</sup>受贻贝足丝中金属-儿茶酚键的启发,合成了聚(甲基丙烯酰胺多巴胺-*co*-丙烯酸丁酯-*co*-聚乙二醇二丙烯酸酯)(PDBP),该聚合物黏结剂由  $\text{Fe}^{3+}$  与儿茶酚通过配位交联而表现出自愈合性。当电池嵌锂时,配位键随着硅体积变化产生的界面应力发生断裂,当电池脱锂时, $\text{Fe}^{3+}$  与儿茶酚间的配位键重新形成,交联网络结构重新建立,有效地抑制了硅颗粒的破裂。用刀片在聚合物膜上划出裂纹,观察到即使在室温下,该黏结剂的自愈合性能也很显著。使用该黏结剂的电极表现出较高的容量保持率和库仑效率。

由于金属离子与配体之间的强相互作用,基于金属配位键的黏结剂可以很好地适应硅负极的大体积变化,并具有很好的自愈合效果,能够提高电极的循环稳定性,因此也具有很大的发展潜力。但是,基于这一原理的自愈合黏结剂的制备工艺及方法比较复杂,且研究较少。

### 1.3 动态共价键

共价键是原子间通过共用电子对所形成的化学键,是分子间作用力最强、最稳固的化学键。锂离子电池自愈合黏结剂中涉及的动态共价键包括二硫键、Diels-Alder (D-A)反应中的 D-A 键等。

二硫键是一种比较弱的可逆共价键,具有形成简单、反应条件温和、可逆交换速度较快等优点。二硫键在还原时断裂形成巯基,当发生氧化反应时巯基又会重新结合生成二硫键,二硫键能够和不同的硫原子重组形成化学键,使得含有二硫键的材料具有比较好的自修复性能<sup>[21]</sup>。JIAO 等<sup>[22]</sup>以双(4-羟苯基)二硫化物为扩链剂,通过逐步增长聚合方法合成了具有自愈合功能的聚氨酯(BFPU)(图 4a,其中,PEG2000 是相对分子质量为 2000 的聚乙二醇;IPDI 是异佛尔酮二异氰酸酯;DBTDL 是二月桂酸二丁基锡),再将弹性 BFPU 填充入干燥后的 Si/PAA 电极中,形成内部为 PAA、外部为 BFPU 的 Si/PAA-BFPU 电极(图 4b)。刚性的聚丙烯酸可以分散锂化过程中的内部应力,弹性聚氨酯作为缓冲层可以分散残余应力,有利于恢复锂化过程中的电极结构。聚氨酯中二硫键的动态交换赋予了黏结剂自愈合功能,聚丙烯酸与聚氨酯之间的相互作用也增加了电极结构的稳定性。结果表明:Si/PAA-BFPU 电极具有较高的倍率性能和高放电容量。此外,该黏结剂与其他硅基负极(硅/碳和  $\text{SiO}_x$ ,  $x \approx 1$ )也具有较好的兼容性。

图 4 BFPU 的合成过程 (a)<sup>[22]</sup>; Si/PAA-BFPU 电极的制备 (b)<sup>[22]</sup>Fig. 4 Synthesis process of BFPU (a)<sup>[22]</sup>; Preparation of Si/PAA-BFPU electrode (b)<sup>[22]</sup>

Diels-Alder(D-A)反应主要是由共轭双烯与烯或炔键发生环加成反应生成六元环的反应。D-A 键是一种热引发的可逆共价化学键,当温度较高时,会发生 D-A 逆反应 (rD-A) 而导致共价键断裂,生成最初的反应物质;当温度低时,反应物质又会发生 D-A 反应重新组合形成新的共价键。由于其反应条件温和、产率高、副反应少、且无需额外催化剂,被众多研究者用于自愈合材料中。RAJEEV 等<sup>[23]</sup>将 1,6-双马来酰亚胺 (BMI) 作为交联剂添加到糠胺官能化的聚丙烯酸 (FPAA) 中,通过 D-A 反应形成自愈合网络黏结剂 (DA-PAA)。DA-PAA 黏结剂在 65 °C 加热时形成稳定的三维网络结构,当温度升高至 115~120 °C 时,由于发生 D-A 逆反应,DA-PAA 黏结剂重新溶解变成低黏度的溶液,从而表现出自愈合特性。使用该黏结剂的硅负极表现出较好的黏附性和高库仑效率。

综上所述,动态共价键的可逆性是通过聚合物的官能团间化学键的断裂和形成实现的。二硫键可

以在较低的温度下发生可逆反应,且可逆交换速度快,有望在修复循环过程中产生的裂纹方面起到关键作用,尤其是在快速充电过程中完成自愈合。相较于二硫键温和的自愈合条件,D-A 反应则需要外部温度的刺激,这在一定程度上限制了其应用。

#### 1.4 小结

目前,硅基负极已经商业化的黏结剂性能不足以适应脱嵌锂过程中的体积膨胀,因此,自愈合型黏结剂的开发对提高电极的循环性能具有十分重要的意义。表 1 总结了自愈合型黏结剂的电化学性能。近年来,硅负极自愈合黏结剂的研究大多是基于氢键和共价键作用。氢键可以在室温下进行可逆反应,单一氢键的机械性能较弱,常引入多重氢键以提高聚合物的机械性能。共价键通常是在一定的外界刺激下进行自愈合,基于共价键的黏结剂具有良好的自愈合性能。将氢键与共价键同时引入黏结剂,通过二者的协同作用可使黏结剂具有优良的自愈合性能和机械性能。

表 1 自愈合型黏结剂性能对比  
Table 1 Performance of self-healing binders

黏结剂	相互作用	黏结剂质量分数/%	负极材料/(负载量, mg/cm <sup>2</sup> )	初始比容量/(mA·h/g)	容量保持率	参考文献
CA-PAA	氢键	10	Si, 粒径~60 nm (0.6)	3704	90.0%, 400 mA/g 循环 300 次	[16]
SHPET	氢键	20	SiNPs (1.2)	3744	85.6%, 4200 mA/g 循环 250 次	[17]
PAA-P (HEA-co-DMA)	氢键与共价键	10	Si, 粒径 0.5~3 μm (1.0)	2850	93.8%, 1 A/g 循环 220 次	[18]
PDBP/Fe <sup>3+</sup>	金属配位键	15	Si, 粒径~50 nm (0.7)	~1.5 mA·h/cm <sup>2</sup>	81.9%, 1500 mA/g 循环 350 次	[20]
PAA-BFPU	二硫键	15	Si, 粒径~100 nm (0.95)	2.7 mA·h/cm <sup>2</sup>	88.0%, 2 A/g 循环 200 次	[22]
DA-PAA	D-A 键	30	SiNPs (0.5~0.6)	2607	41.3%, 0.5 C 循环 200 次	[23]

## 2 导电型黏结剂

电池的容量密度取决于负极材料所具有的容量,硅基材料虽具有较高的理论比容量,但其导电性却很差。适当的添加导电剂是提高电极导电性的有效方法之一,却会降低活性物质的占比,而且在脱嵌锂的过程中,导电剂很容易发生脱落造成导电通路断开,从而导致电极的容量快速衰减,使用寿命降低。导电型黏结剂的开发可以有效地解决上述问题。一方面,导电型黏结剂兼具导电剂和黏结剂的作用,不仅可以将活性物质牢固地黏附在铜箔上,还可以在活性物质之间形成稳定的导电通路,促进离子和电子的传输;另一方面,导电型黏结剂还有利于电极形成较稳定的固体电解质界面(SEI)层,使电极具有良好的循环性能。目前,研究的锂离子电池硅基负极用导电黏结剂主要有:聚苯胺(PANI)、聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)、聚苋基聚合物、聚苋基类聚合物等。

### 2.1 聚苯胺

在锂离子电池导电黏结剂中,聚苯胺因具有优良的导电性能得到了研究者的广泛关注。但聚苯胺本身的可溶性极差,这极大地限制了聚苯胺在黏结剂中的应用。因此,可通过乳液聚合、掺杂有机酸或无机酸等方法对聚苯胺黏结剂进行改性以提高其水溶性。

因为聚苯胺没有能与硅颗粒相互作用的官能团,因此不能单独大量使用,需要引入羟基、羧基、氨基等极性官能团,通过极性官能团与硅颗粒间形成氢键来维持黏结剂与活性材料间的电子传导<sup>[24-28]</sup>。LEE等<sup>[29]</sup>将邻氨基苯甲酸和苯胺进行氧化聚合得到聚(苯胺-邻氨基苯甲酸)(PAAA)黏结剂。邻氨基苯甲酸中的羧基改善了聚苯胺的溶解性,并提高了黏结剂与活性物质间的黏合强度。苯胺和邻氨基苯甲酸物质的量比为1:1的PAAA共聚物表现出最好的电池性能,并在导电性和机械强度之间达到最佳平衡。

ZHANG等<sup>[30]</sup>采用植酸(PA)掺杂聚苯胺(PANI),通过原位聚合法制备了三维导电黏结剂(PA-PANI)。一方面,植酸中的磷酸基团( $-H_2PO_4$ )能够与硅颗粒表面的Si—O层形成氢键,使聚苯胺黏结剂能够与硅活性材料紧密结合;另一方面,植酸也可以起到交联剂的作用,使聚苯胺黏结剂形成三维导电网络结构,促进电子和离子的传输,改善电极的电化学性能。使用植酸掺杂聚苯胺黏结剂的负极(Si@SiO<sub>x</sub>, x=0.0823)展现了优异的循环性能。此外,作为商用硅负极材料的黏结剂时,其优异的电化学性能使得硅基负极在高能量密度锂离子电池中

具有更好的应用前景。

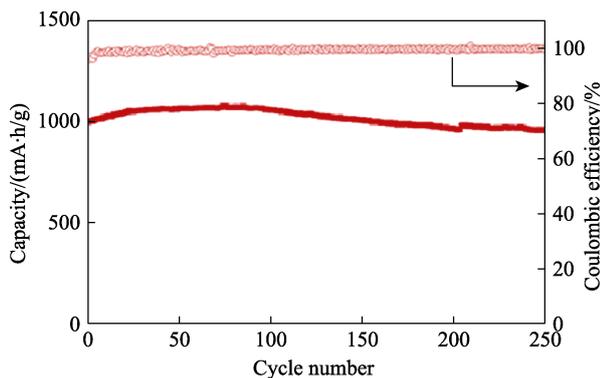
聚苯胺作为导电黏结剂应用于硅基负极时具有电化学性能优异,制备简单,成本低等优点,但是其可溶性较差,且经过p型掺杂的聚苯胺在0.01~1 V(Li/Li<sup>+</sup>)的工作电压内会失去电子导电性,这极大地限制了其应用。可以考虑与含极性官能团的物质相结合以提高其水溶性,通过与硅颗粒间形成氢键提高电极的结构稳定性,促进离子与电子的传导,降低因硅的大体积变化造成的容量损失。

### 2.2 聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)

PEDOT:PSS因具有高导电性、优异的热/化学稳定性和成膜性而在电子产品中引起广泛关注。SHAO等<sup>[31]</sup>在CMC中引入PEDOT:PSS制备了水溶性导电复合黏结剂。PEDOT:PSS的引入不仅降低了非活性物质的占比,而且由于其优异的成膜性和导电性,有助于在整个电极上形成均匀且连续的导电桥,从而提高电极的电化学性能。在Si/CMC/PEDOT:PSS/AB(乙炔炭黑)质量比为7/1/1/1下,该电极在100次循环后保持了1834 mA·h/g的放电比容量及98.5%的库仑效率。

锂离子电池的倍率性能主要依赖于锂离子、电子在界面传输通道中的迁移能力。因此,提高聚合物黏结剂的离子和电子导电性十分重要。ZENG等<sup>[32]</sup>将离子导电聚合物聚环氧乙烷(PEO)和聚乙烯亚胺(PEI)组装到电子导电聚合物PEDOT:PSS上制备了黏结剂c-PEO-PEDOT:PSS/PEI,以提高电极的离子和电子导电性。PEDOT:PSS和离子聚合物之间的交联和静电相互作用可提高黏结剂的机械性能,有助于在体积收缩期间保持硅负极的完整性。聚合物链中PEO和PEI有丰富的孤电子对,有利于锂离子的传输,PEDOT:PSS与硅纳米粒子表面的二氧化硅层通过共价键结合,限制了硅纳米粒子的运动,从而提高了循环稳定性。使用该聚合物黏结剂的硅负极具有较高的可逆容量和倍率性能。

在考虑导电聚合物黏结剂的高电子电导率的同时,提高硅颗粒和集流体之间的黏附性也很重要。TANG等<sup>[33]</sup>将聚乙烯醇(PVA)、聚多巴胺(PDA)和PEDOT:PSS物理共混后制备了柔性导电聚合物黏结剂(PPP)。PVA中含有大量的羟基,大大增强了硅材料和集电极之间的黏附性,从而提高了锂离子电池的循环稳定性。PDA含有邻苯二酚基团,不仅具有较高的黏结能力,而且与聚乙烯醇复合后能显著提高黏结剂的柔韧性,从而适应硅的体积变化,提高硅负极的循环稳定性。PPP/Si负极在0.1~1.2 V电压范围内充放电时,经250次循环后,容量保持率超过95%(图5)。

图 5 Si/PPP 电极的循环性能<sup>[33]</sup>Fig. 5 Cycling performance of Si/PPP electrode<sup>[33]</sup>

目前,对亲水性 PEDOT:PSS 与疏水性硅之间的界面不相容问题缺乏足够的重视。高强度的黏附是黏结剂与界面处先产生良好的浸润,从而具有均匀的黏附力,当黏结剂不能很好地浸润被黏表面时,会导致界面结构的不均匀,从而极大地降低黏附强度。LIU 等<sup>[34]</sup>引入甘油作为 PEDOT:PSS 黏结剂的交联剂进一步改善黏结剂与硅颗粒间的界面相容性,甘油中的羟基不仅与邻苯二甲酸二丁酯的磺酸基团通过氢键交联,而且通过脱水反应与硅颗粒表面的无定型  $\text{SiO}_x$  相互作用。PEDOT:PSS 本身具有高导电性,所以使用该黏结剂的硅负极表现出高可逆容量和高倍率性能。

PEDOT:PSS 因其优异的电化学稳定性而备受关注,将其作为硅负极的导电黏结剂时可以减少导电添加剂的使用。但是 PEDOT:PSS 为线性结构,单独作为硅负极的黏结剂时并不能有效地缓解硅颗粒的体积膨胀,可以通过提高与硅颗粒间的相互作用和构建三维网络来克服这一缺点。目前, PEDOT:PSS 制备成本相对较低,在制备高性能的导电黏结剂中具有广阔的应用前景。

## 2.3 聚芴基聚合物

聚芴及其衍生物具有优异的热稳定性和化学稳定性,在锂离子电池黏结剂中得到了广泛应用。硅基负极在锂化时为还原环境,进行  $n$  型掺杂的聚芴主链在此环境下可以增强电极的电子传导性。LIU 等<sup>[35]</sup>在聚芴基聚合物 (PF) 中引入了羰基和甲基苯甲酸酯以获得高电子电导率的黏结剂。羰基可以调节最低未占据空分子轨道 (LUMO) 电子状态,而甲基苯甲酸酯单元改善了黏结剂与硅之间的黏结强度,从而使电极具有良好的导电性和较强的机械结合力。

聚芴基黏结剂具有刚性共平面的共轭结构,在其 9-C 位置引入极性基团不仅可以提高溶解性,还可以增强与活性物质间的相互作用。LIU 等<sup>[36]</sup>在 PF 中引入了羧酸钠基团 ( $-\text{COONa}$ ),不仅提高了黏结剂的溶解性,还能与硅颗粒表面的羟基反应形成酯键,提高黏结剂与硅颗粒的黏附强度,从而有利于界面处的电子转移,即使在硅颗粒破裂的情况下也能确保稳定的电子传导,使电极表现出高容量和长循环稳定性。在之后的研究中,该课题组<sup>[37]</sup>引入了摩尔分数为 10% 的非醌 (PQ) (图 6a),在还原电位下, PQ 中的羰基可被还原成  $-\text{O}-\text{Li}$  基团,大大提高了黏结剂的导电性,从而提高了倍率性能。当倍率超过 0.2 C 时,与 Si/PF-COONa 电极相比, Si/PFPQ-COONa 电极展现出更高的容量 (图 6b)。

聚芴基聚合物作为黏结剂可以在电池的工作环境下进行电子掺杂,在循环过程中可保持较好的导电性及电极完整性。聚芴基黏结剂表现出了高容量及较好的长循环稳定性,并且与电解质之间具有良好的相容性,具有巨大的商业应用潜力。但其自身与硅颗粒间的相互作用较弱,这不利于界面处的电子转移,可通过引入功能性基团来改善这一问题。

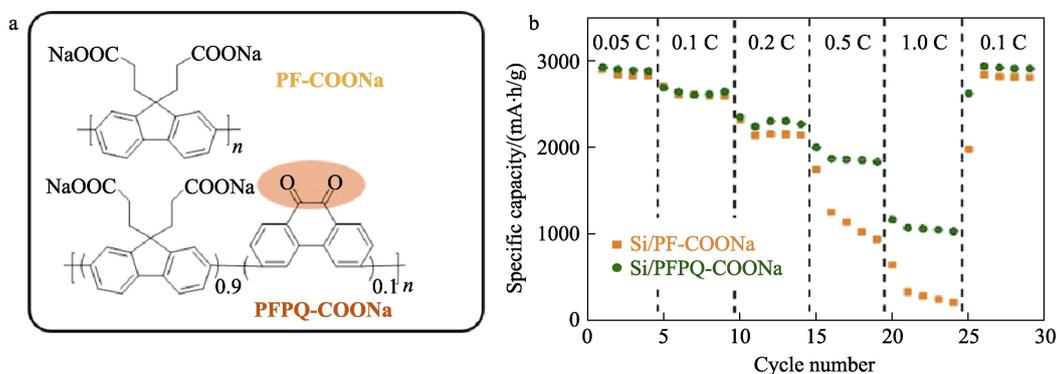


图 6 PF-COONa 与 PFPQ-COONa 黏结剂的结构 (a)<sup>[37]</sup>; Si/PF-COONa 电极和 Si/PFPQ-COONa 电极的倍率性能 (b)<sup>[37]</sup>  
Fig. 6 Structure of PF-COONa and PFPQ-COONa binder (a)<sup>[37]</sup>; Rate performance of Si/PF-COONa and Si/PFPQ-COONa electrode (b)<sup>[37]</sup>

## 2.4 聚芘类聚合物

聚芘类导电黏结剂是通过  $\pi-\pi$  堆积作用来传导

电子,与需要贵金属催化制备的通过主链共轭导电的黏结剂不同,其共轭结构位于侧链,易于制备和

改性。PARK 等<sup>[38]</sup>通过自由基聚合合成了聚甲基丙烯酸苄甲酯 (PPy)，苄侧链通过  $\pi$ - $\pi$  堆积作用增强黏结剂的导电性，柔性主链结构促进了苄单元和硅颗粒之间的强相互作用，有助于电子在电极中的传导。之后，作者在 PPy 中引入三氧化乙烯甲基醚甲基丙烯酸酯制备了黏结剂 PPyE (甲基丙烯酸苄甲酯和三氧化乙烯甲基醚甲基丙烯酸酯通过自由基共聚得到) (图 7a) 来进一步提高电子的迁移率。如图 7b~c 所示，三氧化乙烯甲基醚甲基丙烯酸酯虽然不导电，但是提高了 PPyE 薄膜的均匀性，使电极具有更高的电子迁移率。

PPy 导电黏结剂虽具有良好的导电性，但是其刚性太大，这将导致导电网络在充放电过程中易因应力集中而被破坏。YE 等<sup>[39]</sup>通过缩聚和可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 聚合将聚丁二烯 (PB) 引入到 PPy 中，增加了黏结剂的柔韧性。PPy-*b*-PB 黏结剂中的聚丁二烯链段具有优异的弹性，不仅可以很好地适应硅颗粒的体积变化，而且有助于刚性的 PPy 通过  $\pi$ - $\pi$  堆积作用形成导电网络，使黏结剂具有优异的可逆形变能力，可以像弹簧一样将硅颗粒黏结在一起，提高电极的容量和循环寿命。

聚苄类导电黏结剂展现出高容量和较好的倍率性能，有助于形成更稳定的 SEI 层，且制备过程简单。该类黏结剂属于 *n* 型导电黏结剂，易于与其他聚合物共混，这有利于进一步提高黏结剂的性能。

但是由于 PPy 刚性太大，循环过程中导电网络易遭到破坏，因此可以加入具有较好弹性和柔韧性的物质来改善黏结剂的力学性能，分散因硅大体积变化产生的应力，提高电极的循环稳定。

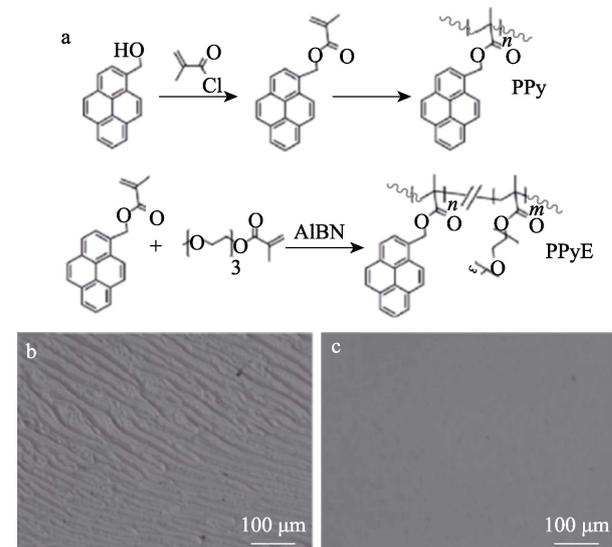


图 7 PPy 与 PPyE 黏结剂的合成 (a)<sup>[38]</sup>；黏结剂在硅片上沉积的光学图像：PPy (b)，PPyE (c)<sup>[38]</sup>

Fig. 7 Synthesis of PPy and PPyE binder (a)<sup>[38]</sup>; Optical images of binders deposited on silicon wafers: PPy (b) and PPyE (c)<sup>[38]</sup>

导电型黏结剂的性能对比见表 2。

表 2 导电型黏结剂的性能对比  
Table 2 Performance of conductive binders

黏结剂	黏结剂质量分数/%	负极材料/ (负载量, mg/cm <sup>2</sup> )	初始比容量/ (mA·h/g)	容量保持率	参考文献
PAAA	25	Si=50 nm (1.5)	2384	81.6%, 750 mA/g 循环 50 次	[29]
PA-PANI	10	Si@SiO <sub>x</sub> =50~100 nm (0.20~0.35)	1590	85.5%, 1 A/g 循环 500 次	[30]
<i>c</i> -PEO-PEDOT : PSS/PEI	10	Si=180 nm (2.2)	2440	83.1%, 1 A/g 循环 500 次	[32]
PPP	22	Si=50~100 nm (~0.4)	2026	87.5%, 循环 100 次	[33]
GP-10-30	30	Si=70~117 nm	2855.7	68.3%, 0.5 A/g 循环 200 次	[34]
PF-COONa	33	Si=~50 nm (0.19)	4396	85.2%, 420 mA/g 循环 100 次	[36]
PFPQ-COONa	33	SiNPs (1.2)	3982	91.0%, 0.1 C 循环 100 次	[37]
PPyE	33	SiNPs (0.16)	~1900	79.0%, 2 C 循环 1000 次	[38]
PPy- <i>b</i> -PB	33	Si=79~122 nm (~0.24)	3393	87.1%, 0.84 A/g 循环 200 次	[39]

注：GP 为甘油和 PEDOT:PSS 交联后的缩写。

## 2.5 小结

由于传统的聚合物黏结剂的导电性较低，这将会增加电极在循环过程中的电阻，同时，由于与硅颗粒间的相互作用较低，导电物质在电极循环过程中易脱落，导致导电通路断开，因此，开发导电型黏结剂具有十分重大的意义。在上述导电黏结剂中，聚苯胺黏结剂具有良好的导电性能，但是在电压 <1 V 时会失去导电性，在硅基负极中的应用受到了

极大限制；PEDOT : PSS 黏结剂可以降低电池的内阻，促进电子和离子的传输，但与活性物质间的相互作用较弱，需要与含极性官能团的聚合物相结合；聚苄基黏结剂可以和活性物质间形成强化学键，提高电极的电化学性能，但其制备过程较为复杂，不利于大规模应用；聚苄类黏结剂具有较高的电子迁移率，制备简单，但是其刚性太大，在应用过程中需要提高柔顺性。总的来说，在硅基负极中，导电

型黏结剂应具有以下功能: (1) 在硅基负极的正常工作电压范围内 ( $0.0\sim 1.5\text{ V vs. Li/Li}^+$ ) 具有电子传导性; (2) 与硅颗粒间具有强相互作用, 维持电极的稳定结构; (3) 具有高导电性, 降低电极的电阻, 提高活性物质的占比。

### 3 阻燃型黏结剂

锂离子电池的安全性能是近年来大家关注的热点。锂电池内部由高活性的材料组成, 在受热条件下易发生剧烈的化学反应, 导致热失控, 最终引起火灾。而在电池热失控的过程中, 负极会首先燃烧。因此, 赋予电极阻燃性能对锂离子电池的安全性非常重要。目前, 针对锂离子电池阻燃安全性的研究大部分集中在对电解质和隔膜阻燃性能的改进方面, 而对用于电极黏结剂的阻燃性能的研究较少。LIU 等<sup>[40]</sup>通过将聚丙烯酸 (PAA) 与含有磷和氮元素的阻燃性环氧树脂 (FREP) 交联制备了阻燃黏结剂 (PAA-FREP)。具有丰富羧基的 PAA 作为骨架, 通过氢键和酯键与 FREP 连接形成交联网络以适应硅材料的大体积变化。此外, FREP 上的环氧基显著改善了黏结剂与铜集电极之间的黏附性, 平均剥离力从  $0.34\text{ N}$  显著增加到  $4.69\text{ N}$ 。另外, 一旦发生热失控, FREP 将发生热分解, 释放不可燃气体 (如  $\text{N}_2$ ) 以及自由基捕集剂, 降低火焰中  $\cdot\text{H}$  和  $\text{OH}$  自由基的浓度, 并催化 PAA 形成炭化层, 以确保电池的安全性。PAA-FREP 黏结剂的极限氧指数 (LOI) 为  $23.6\%$ , 在空气中很难自燃。PAA-FREP/Si 电极在  $2.0\text{ C}$  的倍率下具有约  $2039\text{ mA}\cdot\text{h/g}$  的可逆容量, 展现出优异的倍率性能和循环性能。

目前, 随着锂离子电池的广泛应用, 高能量密度与安全性能之间的平衡成为了众多研究者广泛关注的问题。直接添加阻燃剂虽然可以有效地提高电极的安全性能, 但是会降低活性物质的占比, 影响电极的电化学性能, 进而影响电池的整体性能。而阻燃型黏结剂的开发可以在维持电极完整结构的同时有效避免这个问题, 且阻燃性黏结剂也可以进一步应用到其他的电池组件或者需要高安全性能的储能装置。

### 4 结束语与展望

本文综述了近年来不同功能型黏结剂在锂离子电池硅基负极中的应用, 并阐述了其作用机理和特性。综上可知: (1) 自愈型黏结剂可以有效地修复电极循环过程中产生的结构裂缝和损伤, 改善电极的循环性能, 提高电池的使用寿命。但是由于可逆相互作用的存在, 很难同时具有优异的自愈合性

能和力学性能。此外, 部分可逆相互作用需要在外部刺激下实现自愈合, 在实际应用中也会受到限制。在选择合适的自愈机制的同时, 可以考虑通过构建三维网络结构以增加黏结剂的机械性能, 进一步稳定电极的结构。(2) 导电型黏结剂兼具导电剂和黏结剂的作用, 可以提高活性物质的占比以及电子和离子传导率, 但是在应用的过程中需要重视与活性物质和集流体之间的黏附性, 否则极易造成容量的快速衰减。可通过引入羟基、羧基等极性基团提高与硅颗粒和集电极间的黏附强度, 避免活性物质的脱落, 提高电极的循环性能。(3) 目前, 硅基负极阻燃型黏结剂的研究较少, 且添加传统卤素类阻燃剂对环境 and 人体均有一定伤害, 可考虑以淀粉、木质素、壳聚糖、单宁酸等含炭量高和具有多羟基的生物基材料作为阻燃剂, 在提高黏结剂阻燃性能的同时增强与活性物质间的相互作用。

随着锂离子电池技术的不断发展, 黏合剂对锂离子电池性能的影响越来越受到人们的重视。与传统的黏结剂相比, 功能型黏结剂不仅拥有独特的自愈合、导电和阻燃等功能, 在黏结强度、机械性能、弹性、界面相容性等方面也有所改善, 这使得锂离子电池硅负极的综合性能得到了显著提高。目前, 自愈合型、导电型、阻燃型等具有附加功能的黏结剂还未进行产业化。因此, 提高功能型黏结剂产品的性能、开发新型功能型黏结剂以及产业化应用将是今后该领域的重点发展方向。今后黏结剂的开发中可从以下方面着手:

(1) 构建三维网络结构或超支化结构。三维网络结构和超支化结构有利于分散因硅大体积变化所产生的应力, 避免循环过程中活性物质的脱落, 使电极获得更好的循环性能。

(2) 设计具有多功能协同效应的聚合物黏结剂。通过引入不同的官能团可使黏结剂具有多种功能, 在黏结剂的开发中, 应同时考虑到自愈合、导电、阻燃等不同功能间的协同作用, 开发出具有高容量、长循环性能以及高安全性能的黏结剂, 以满足高能量密度电池的需求。

(3) 黏结剂的设计还需要综合考虑实际应用方面的因素, 如浆料要易于涂覆、浆料涂覆后极片的柔韧性要好、对环境友好、成本低等。目前, 自愈合型黏结剂和导电型黏结剂的理论研究很丰富, 但是由于制备工艺、成本以及导电黏结剂在充放电过程中的导电性发生衰减等因素还难以大规模推广应用。另外, 对于阻燃型黏结剂的研究很少, 但为提高电池的安全性能提供了一个新的思路。总之, 无论是从电池综合性能方面还是安全方面考虑, 功能

型黏结剂的研究以及其产业化应用都将是今后锂离子电池硅基负极黏结剂发展的重要方向。

#### 参考文献:

- [1] LIU J, KOPOLD P, VAN AKEN P A, *et al.* Energy storage materials from nature through nanotechnology: A sustainable route from reed plants to a silicon anode for lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(33): 9768-9772.
- [2] CHOI J W, AURBACH D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(4): 1-16.
- [3] SUN Y, LIU N, CUI Y. Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(7): 1-12.
- [4] OBROVAC M N, CHRISTENSEN L. Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(5): A93.
- [5] ASHURI M, HE Q R, SHAW L L. Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: Where size, geometry and structure matter[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(1): 74-103.
- [6] WU J X, QIN X Y, ZHANG H R, *et al.* Multilayered silicon embedded porous carbon/graphene hybrid film as a high performance anode[J]. *Carbon*, 2015, 84: 434-443.
- [7] LUO Z P, XIAO Q Z, LEI G T, *et al.* Si nanoparticles/graphene composite membrane for high performance silicon anode in lithium ion batteries[J]. *Carbon*, 2016, 98: 373-380.
- [8] SHANG H, ZUO Z C, YU L, *et al.* Low-temperature growth of all-carbon graphdiyne on a silicon anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(27): 1801459.
- [9] FENG K, LI M, LIU W W, *et al.* Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: From fundamentals to practical applications[J]. *Small*, 2018, 14(8): 1702737.
- [10] ZHANG L, RAJAGOPALAN R, GUO H P, *et al.* A green and facile way to prepare granadilla-like silicon-based anode materials for Li-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(3): 440-446.
- [11] LUAN Y G, ZHANG X A, JIANG S L, *et al.* Self-healing supramolecular polymer composites by hydrogen bonding interactions between hyperbranched polymer and graphene oxide[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36(5): 584-591.
- [12] WOJTECKI R J, MEADOR M A, ROWAN S J. Using the dynamic bond to access macroscopically responsive structurally dynamic polymers[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(1): 14-27.
- [13] ZHU D, YE Q, LU X, *et al.* Self-healing polymers with PEG oligomer side chains based on multiple H-bonding and adhesion properties[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(28): 5086-5092.
- [14] ZHANG X J, HE J H. Hydrogen-bonding-supported self-healing antifogging thin films[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 9227.
- [15] HENTSCHEL J, KUSHNER A M, ZILLER J, *et al.* Self-healing supramolecular block copolymers[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, 51(42): 10561-10565.
- [16] WANG Y, XU H, CHEN X, *et al.* Novel constructive self-healing binder for silicon anodes with high mass loading in lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 38: 121-129.
- [17] HAO C, WU Z Z, SU Z, *et al.* A mechanically robust self-healing binder for silicon anode in lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2020, 81: 105654.
- [18] XU Z, YANG J, ZHANG T, *et al.* Silicon microparticle anodes with self-healing multiple network binder[J]. *Joule*, 2018, 2(5): 950-961.
- [19] LI C H, ZUO J L. Self-healing polymers based on coordination bonds [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(27): 1903762.
- [20] YOU K J, CHOI J W. Mussel-inspired self-healing metallopolymer for silicon nanoparticle anodes[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7): 8364-8373.
- [21] XIANG H P, YIN J F, LIN G H, *et al.* Photo-crosslinkable, self-healable and reprocessible rubbers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 878-890.
- [22] JIAO X X, YIN J Q, XU X Y, *et al.* Highly energy dissipative, fast self-healing binder for stable Si anode in lithium ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(3): 2005699.
- [23] RAJEEV K K, NAM J, KIM E, *et al.* A self-healable polymer binder for Si anodes based on reversible Diels-Alder chemistry[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 364: 137311.
- [24] GENDENSUREN B, OH E S. Dual-crosslinked network binder of alginate with polyacrylamide for silicon/graphite anodes of lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 384: 379-386.
- [25] ZENG W, WANG L, PENG X, *et al.* Enhanced ion conductivity in conducting polymer binder for high-performance silicon anodes in advanced lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(11): 1702314.
- [26] MA Y, MA J, CUI G. Small things make big deal: Powerful binders of lithium batteries and post-lithium batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 20: 146-175.
- [27] KWON T, CHOI J W, COSKUN A. The emerging era of supramolecular polymeric binders in silicon anodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(6): 2145-2164.
- [28] ZHANG G, YANG Y, CHEN Y, *et al.* A quadruple-hydrogen-bonded supramolecular binder for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2018, 14(29): 1801189.
- [29] LEE K, KIM T H. Poly (aniline-co-anthranilic acid) as an electrically conductive and mechanically stable binder for high-performance silicon anodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 283: 260-268.
- [30] ZHANG C, CHEN Q, AI X, *et al.* Conductive polyaniline doped with phytic acid as binder and conductive additive for commercial silicon anode with enhanced lithium storage properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(32): 16323-16331.
- [31] 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]. *ChemElectroChem*, 2014, 1(10): 1679-1687.
- [32] ZENG W W, WANG L, PENG X, *et al.* Enhanced ion conductivity in conducting polymer binder for high-performance silicon anodes in advanced lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018: 1702314.
- [33] TANG R X, MA L, ZHANG Y, *et al.* A flexible and conductive binder with strong adhesion for high performance silicon-based lithium-ion battery anode[J]. *ChemElectroChem*, 2020, 7(9): 1992-2000.
- [34] LIU X, ZAI J, IQBAL A, *et al.* Glycerol-crosslinked PEDOT : PSS as bifunctional binder for Si anodes: Improved interfacial compatibility and conductivity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 565: 270-277.
- [35] LIU G, XUN S, VUKMIROVIC N, *et al.* Polymers with tailored electronic structure for high capacity lithium battery electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(40): 4679-4683.
- [36] LIU D, ZHAO Y, TAN R, *et al.* Novel conductive binder for high-performance silicon anodes in lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 36: 206-212.
- [37] ZHAO Y, YANG L, ZUO Y, *et al.* Conductive binder for Si anode with boosted charge transfer capability via n-type doping[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 27795-27800.
- [38] PARK S J, HUI Z, AI G, *et al.* Side-chain conducting and phase-separated polymeric binders for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(7): 2565.
- [39] YE Q, ZHENG P, AO X, *et al.* Novel multi-block conductive binder with polybutadiene for Si anodes in lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 315: 58-66.
- [40] LIU H, CHEN T Q, XU Z X, *et al.* High-safety and long-life silicon-based lithium-ion batteries via a multifunctional binder[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(49): 54842-548.