

综述

## 生物质黏结剂在锂/钠离子电池中的研究进展

易聪华, 焦嘉琦, 熊旋, 罗丰怡, 杨东杰

(华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510640)

**摘要:** 生物质材料是由生命体衍生得到的材料, 具有可再生、可降解的特征, 而且其结构中富含多种活性基团, 能与电极活性材料产生氢键、离子-偶极和化学键等强相互作用。传统的油溶性黏结剂因活性基团缺乏、使用有机溶剂等特点, 不利于电池综合性能和绿色发展, 而采用生物质黏结剂是一种实现高循环性能、抗容量衰减的有效手段之一。该文综述了生物质黏结剂的分类及特点、与活性材料之间的作用机理, 重点介绍和总结了生物质黏结剂在锂离子电池和钠离子电池中的应用, 并展望生物质黏结剂在电化学领域的发展方向。未来的研究仍应集中于对天然生物质进行改性, 使其兼具良好的黏附性、分散性、导电性和自愈性, 以便更好地利用生物质材料的结构特性和功能特性。

**关键词:** 生物质; 电池黏结剂; 再生能源; 锂离子电池; 钠离子电池

**中图分类号:** TQ15; TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 09-1857-13

## Research progress on biomass binders in lithium-ion/sodium-ion batteries

YI Conghua, JIAO Jiaqi, XIONG Xuan, LUO Fengyi, YANG Dongjie

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

**Abstract:** Biomass materials are derived from living organisms and possess renewable and degradable characteristics, which contain various active groups that can interact strongly with electrode active materials through hydrogen bonding, ion-dipole interactions, and chemical bonding. Traditional oil-soluble binders, lacking active groups and relying on organic solvents, are not conducive to achieving comprehensive battery performance and green development. On the other hand, the use of biomass binders proves to be an effective approach in achieving high cycling performance and resistance to capacity degradation. Herein, the characteristics of biomass binders and the mechanisms of their interaction with active materials were reviewed. And the application of biomass binders in lithium-ion and sodium-ion batteries were emphatically introduced and summarized. The future development direction of biomass binders in the field of electrochemistry was also discussed. It was suggested that future research should focus on natural biomass modification to achieve properties such as good adhesion, dispersion, electrical conductivity, and self-healing capabilities to enable better utilization of the structural and functional properties of biomass materials.

**Key words:** biomass; battery binders; renewable energy; lithium-ion batteries; sodium-ion batteries

为应对能源短缺、环境污染和全球变暖等问题, 除了开发一些可再生能源, 如太阳能、风能和潮汐能外, 研发各种高性能的储能设备也是主要方式之一。锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、自放电率低、安全性能好等优点, 成为首个商业化的

电池体系<sup>[1]</sup>。但是锂成本高、资源匮乏, 且电池的安全、循环寿命等问题限制了锂离子电池的进一步开发。与锂资源相比, 钠资源储藏量丰富、分布广泛, 并且钠离子电池表现出与锂离子电池相似的化学性质, 被视为锂离子电池的可行替代品<sup>[2]</sup>。电极

收稿日期: 2023-10-02; 定用日期: 2023-11-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230830

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目 (2020B1111380002)

作者简介: 易聪华 (1979—), 女, 副教授, E-mail: chy@scut.edu.cn。

活性材料是电池的关键成分，其储锂/钠特性直接关系到电池的稳定性及能量密度，如锂离子电池常用的硅基负极、锂硫电池的硫碳正极和钠离子电池的硬碳负极等，但不同种类的电极材料存在相应的缺陷，例如：硅负极在 Li<sup>+</sup>脱嵌过程中体积膨胀严重<sup>[3]</sup>、多硫化物的穿梭效应导致锂金属钝化<sup>[4]</sup>、硬碳负极的首次库仑效率（ICE）低和倍率性能差等<sup>[5]</sup>。因此，如何有效地改善电极材料的缺陷成为电池商业化的热点问题之一。

黏结剂主要起到将电极上的活性物质黏结在集流体上的作用，能够有效钝化表面缺陷，对电极性能起到关键作用。对黏结剂的要求是在电解液中性能稳定、不易溶胀，且保证电极结构不松散、不脱落，提供稳定的电子传导，促进 Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>在界面处和电解液中的传输，因此，选用合适的黏结剂对电池的循环寿命、快速充放电能力和保持电极低内压具有重要影响。传统的黏结剂如聚偏氟乙烯（PVDF）黏附效果较好，具有良好的化学和电化学稳定性，能够保证黏结剂在充放电过程中反应的唯一性，且具有强抗氧化能力，是锂离子和钠离子电池常用的黏结剂<sup>[6]</sup>。但 PVDF 使用的溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮（NMP）易挥发、成本高且有一定毒性，与环保理念相悖<sup>[7]</sup>。PVDF 的黏结性受相对分子质量（简称分子量）和结晶度的影响，分子量较小，黏结强度不足；分子量过大，会使浆料浓度过高形成凝胶<sup>[8]</sup>，其结晶性会阻碍电解液中离子的传输，导致充放电负荷增大。此外，PVDF 与电极之间的相互作用主要来源于 H—F 键，化学活性较弱，难以保证电极

循环时的稳定性。

相对于传统的油溶性黏结剂，新型生物质黏结剂具有诸多优点：①生物质来源于生物材料，具有价格低、易获取的特点，相对于价格昂贵的 PVDF 等，成本更低<sup>[9]</sup>；②生物质具有无毒、可再生、可降解的特点，以生物质作为黏结剂有利于环境保护；③生物质结构中含有大部分活性基团，与电极活性物质间具有更丰富的相互作用（如氢键、离子-偶极和化学键等），可以增强黏结剂的界面结合力，减少形成不稳定的固体电解质界面（SEI）膜，并且通过接枝小分子、动态交联、加入导电物质等，可调控其功能性。目前，应用于锂/钠离子电池黏结剂的生物质材料主要包括羧甲基纤维素类<sup>[10-11]</sup>、海藻酸类<sup>[12]</sup>、环糊精类<sup>[13-14]</sup>、天然胶类<sup>[15-17]</sup>等。

基于此，本文综述了生物质黏结剂的分类及特点、与活性材料之间的作用机理，重点介绍和总结了生物质黏结剂在锂离子电池和钠离子电池中的应用，并展望了生物质黏结剂在电化学领域的发展方向，这对推进生物质黏结剂的工业化应用、促进生物质的高值利用具有实际意义。

### 1 生物质黏结剂的分类及应用

天然及改性黏结剂，例如：纤维素及其衍生物、海藻酸（Alg）、壳聚糖（CS）、瓜尔豆胶（GG）、木质素（Lignin）等含有活性官能团（—OH、—COOH、—O—）（如图 1 所示）物质，能与电极材料的表面形成强相互作用。这类黏结剂大多数是水溶性的，对生态环境保护具有重要意义。

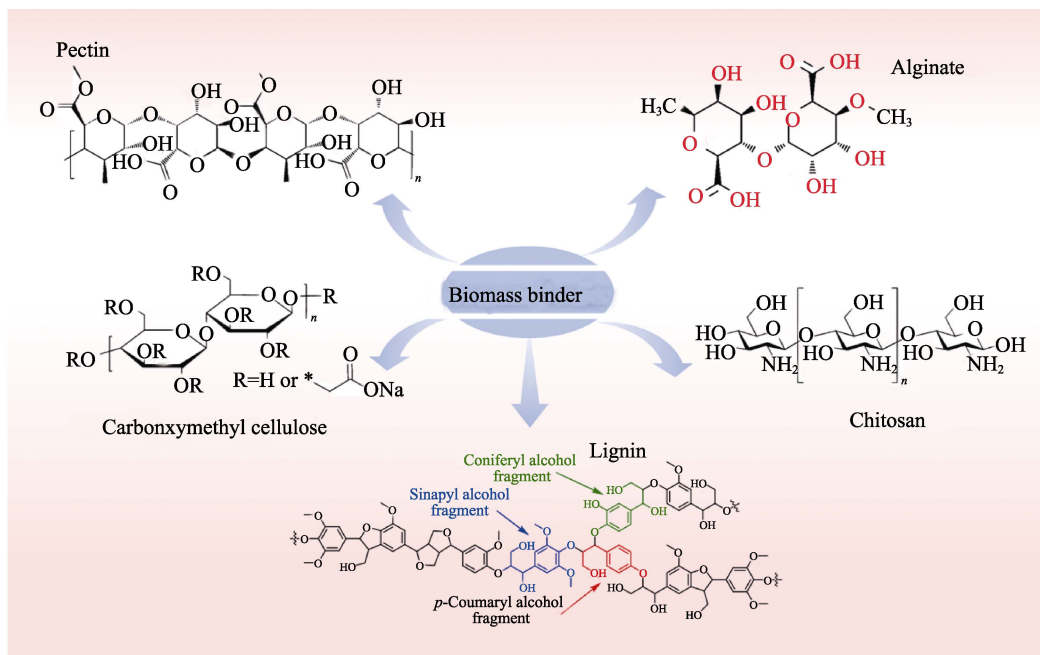


图 1 典型的生物质黏结剂及其结构式  
Fig. 1 Typical biomass binder and its structural formula

利用天然生物质的化学反应以及部分改性得到的黏结剂, 可以在保持原有特性的基础上改进其缺陷, 将有效地增加黏结剂与活性材料之间的接触, 提高电极的倍率性能、ICE 和循环性能。目前, 常用的改性方法主要包括以下几种: ①制备具有三维网络的交联聚合物; ②在天然生物质的结构上引入活性基团, 增加生物质与活性物质的作用位点和强度。通过改性制备的生物质黏结剂可以建立稳定、快速的电化学连接, 形成均匀且薄的 SEI 膜, 提高循环稳定性, 促进电化学性能的发挥。由于天然生物质多为高分子聚合物, 根据生物质的结构和功能性特点, 将天然高分子生物质黏结剂分为线性多糖类和聚合芳香醇类。

### 1.1 线性多糖类生物质黏结剂

多糖通常由微生物生产, 再经过改性后用于食品、医药工业和其他新型工业。多糖结构中会附带各种取代基, 例如: 糖基、氨基酸或无机残基, 这些基团赋予多糖特定性质<sup>[18]</sup>。这些线性高聚物具有一维结构, 并且结构中含有一些相对复杂的重复单元。

#### 1.1.1 羧甲基纤维素

羧甲基纤维素钠 (CMC) 是一种离子型线性多糖, 由 D-葡萄糖单元通过  $\beta$ -(1,4) 链连接而成。CMC 来源于纤维素, 但纤维素本身不溶于水, 需进行部分改性。羧甲基化赋予 CMC 良好的水溶性, CMC 中丰富的官能团能与电极活性物质产生稳定的相互作用, 能导电, 对金属集流体的黏结效果好, 且具有一定分散性, 防止电极浆料沉淀, 是电池中最常用的水性黏结剂之一。与 PVDF 相比, CMC 有以下优点: ①PVDF 虽然柔韧性较好, 但其与活性材料的相互作用仅来自 H—F 键, 这种范德华作用力较弱, 且 PVDF 的柔性 C—C 骨架易发生蜷缩, 而 CMC 具有刚性骨架和活性基团 (—OH、—COOH 等), 刚性骨架促进延伸, 活性基团间的静电排斥力有利于扩展尺度、增加作用位点; ②CMC 的结构中既具有亲水基团又具有疏水骨架, 表现出两亲性, 有良好的分散效果, 利于活性颗粒的均匀分布; ③CMC 易溶于水, 不需要成本高、有毒的有机溶剂, 是对环境友好的水溶性黏结剂; ④CMC 具有良好的离子和电子导电性, 可以促进  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  传输。

LESTRIEZ 等<sup>[19]</sup>探究了 CMC 在锂离子电池硅负极中的结合机理, 发现 CMC 中的 —COOH 和 —OH 与水分子的分子内氢键和分子间氢键形成三维交联结构, 且 CMC 的 —COOH 能够与硅活性材料表面的 Si—OH 和 Si—O 形成硅基酯。低 pH 的环境更有利于硅基酯的形成<sup>[20]</sup>。JESCHULL 等<sup>[21]</sup>比较了不同种类的羧酸 (柠檬酸、苹果酸和甘醇酸) 作为缓冲液的差异, 发现分子量较低的羧酸可以有效减少电极的质量。DAHBI 等<sup>[22]</sup>选用 CMC 替代 PVDF 作为

钠离子电池硬碳负极的黏结剂, 电化学测试结果表明, CMC 电极在电流密度 25 mA/g 下经过 100 次循环后能获得 97% 的容量保留率。DARWICHE 等<sup>[23]</sup>发现, CMC 黏结剂能显著改善硅负极的循环稳定性, 制备的电池在电流倍率为 0.5 C 下经过 160 次循环后的容量仍有 576 mA·h/g, 且库仑效率 > 98%。

但是由于 CMC 自身构象的限制, 其形变后的恢复能力较差, 需要进一步改进。2006 年, BUQA 等<sup>[24]</sup>采用丁苯胶乳 (SBR) 与 CMC 共混制备了 CMC-SBR, 该黏结剂易在水和乙酸乙酯等环保溶剂中分散, 且 CMC-SBR 电极表面形成紧密的均匀薄膜 (SEI 膜), 有利于硅电极的机械完整性和循环稳定性, 主要归因于 CMC 良好的分散性有利于活性物质在集流体上的均匀分布, SBR 良好的弹性和柔韧性能缓解 CMC 的脆性。结果发现, 质量分数均为 1% (以电极材料总质量为基准) 的 SBR 和 CMC 制备的黏结剂涂敷在电极表面能取得较好的结果, 其具有比 PVDF 和 CMC 更好的循环稳定性。

接枝侧链能够改善 CMC 的刚性结构, 交联聚丙烯酸 (PAA) 缓解了 Si 和  $\text{SnO}_2$  负极的体积膨胀, 并且优化了电极的储锂/储钠机制<sup>[25-26]</sup>。此外, JIANG 等<sup>[27]</sup>从渔网结构中获得灵感, 选用了一种具有超支化结构的  $\beta$ -环糊精 ( $\beta$ -CD), 利用  $\beta$ -CD 和 CMC 交联, 制备了“类渔网”的三维黏结剂  $\beta$ -CD-CMC。 $\beta$ -CD-CMC 黏结剂的羟基端以共价键和氢键作用交联, 不仅避免了 CMC 线性分子的滑移, 还能稳定 SEI 膜的生长, 有利于硅负极的循环稳定性, 在电流倍率为 0.5 C 下循环 200 次后仍能保持 1702 mA·h/g 的可逆比容量 (图 2)。

天然多糖的刚性结构和体积应变不能有效缓解硅负极的体积膨胀, 导致其结构骨架发生不可逆变化<sup>[28]</sup>。而且大多数黏结剂在电极材料中的质量分数 > 5%, 这样会损失电极的容量。因此, TANG 等<sup>[29]</sup>以 Li 取代 CMC 中的 Na 作为骨架结构 (LiCMC), 单宁酸 (TA) 为交联剂, 通过多个氢键作用构建 3D 交联黏结剂 LiCMC-TA, 设计并制备了三维交联黏结剂超低含量 (质量分数为 1%, 以电极材料总质量为基准) 的 Si 电极材料 (Si/LiCMC-TA)。强氢键的聚合物脆性大, 受到 Si 体积变化的冲击时容易断裂, 导致循环性能变差, 而 TA 和 LiCMC 之间的弱氢键能增加聚合物的柔韧性, 易于移动和自愈。由于部分锂化的 LiCMC 链加速了  $\text{Li}^+$  传输, Si/LiCMC-TA 具有优异的长循环稳定性, 在电流密度 1 A/g 下循环 150 次后可逆比容量为 2000 mA·h/g。循环后的 Si/LiCMC-TA 电极活性物质厚度仅增加 6.4%, 远低于 CMC (51.0%)。相比化学交联的聚合物制备步骤复杂、合成过程不易控制, 物理交联的聚合物合成简单、环保, 是有前景的策略。

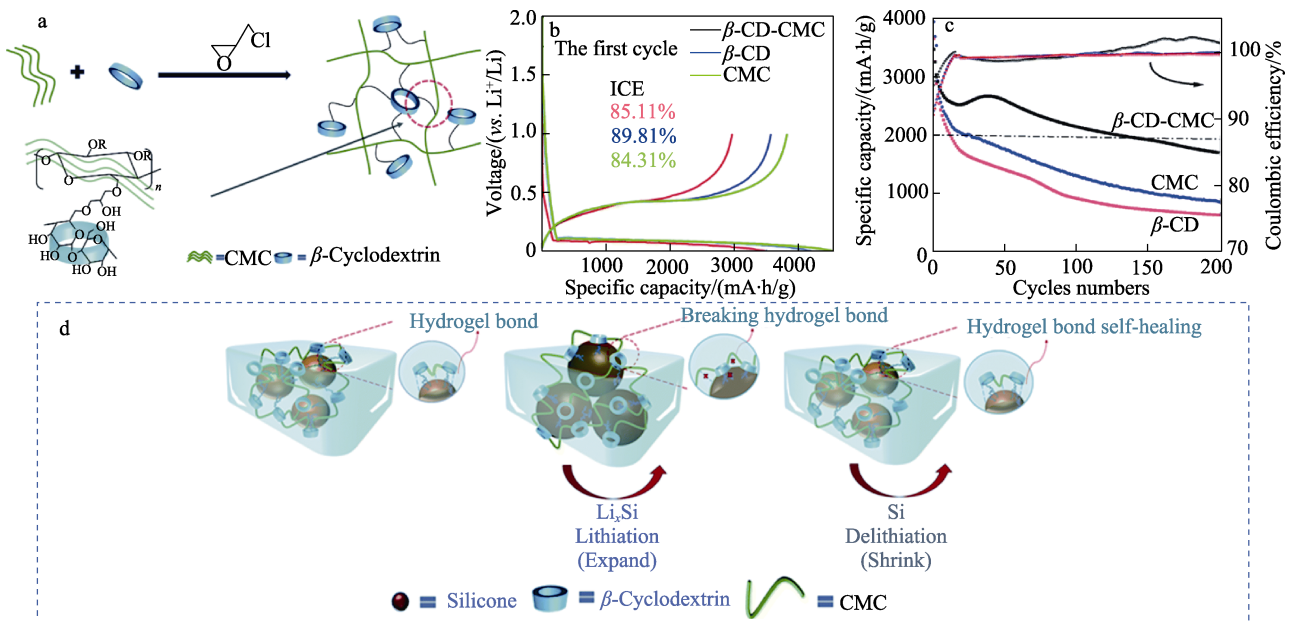


图 2  $\beta$ -CD-CMC 黏结剂的合成流程示意图 (a); 电极的首次充放电曲线 (b); 电极的循环稳定性 (c);  $\beta$ -CD-CMC 与硅活性颗粒的相互作用机理示意图 (d)<sup>[27]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of synthesis process of  $\beta$ -CD-CMC binder (a); First charge/discharge curve of the electrodes (b); Cycling stability of the electrodes (c); Schematic diagram of interaction mechanism between  $\beta$ -CD-CMC and silica-activated particles (d)<sup>[27]</sup>

虽然 CMC 取代度均匀、黏性高、分散性和导电性较好,但它仍然存在以下缺点:①CMC 是线性聚合物,弹性差,与活性物质仅存在一维的点接触和二维的线接触,导致其机械性能较差,不能保证电极在循环过程的完整性。可以选择具有三维网状结构的物质与 CMC 共混,或选择柔韧性好的物质与 CMC 反应形成交联聚合物,利用不同物质的特性产生协同作用,改善单一黏结剂的缺陷;②CMC 受浆料环境的 pH 影响较大,单独使用可能会造成活性物质严重掉粉甚至脱落的情况,影响电池的安全性,因此,可以引入阻燃特性的物质;③CMC 的黏度随着温度的升高而下降,易吸潮,耐高温性较差,不能满足商业化的需求。

### 1.1.2 海藻酸

Alg 是从褐藻中提取的天然胞外多糖,由  $\beta$ -D-甘露糖醛酸 (M) 和  $\alpha$ -L-古罗糖醛酸 (G) 经过 (1 $\rightarrow$ 4)-键合形成的线性共聚物 (图 3a),溶于水,有天然的凝胶特性,可作为增稠剂,保证电极的黏附、稳定和安全。Alg 的结构和特性与 CMC 类似,但它优于 CMC 的是:①相比于 CMC 的羧基通过改性得到,呈无序分布,Alg 具有数量更丰富、排列更整齐的天然羧基,能与活性材料表面的基团形成比 CMC 更强的氢键作用,制备的电极具有更高的均匀度和完整度;②丰富且分布均匀的羧基使 Alg 分子链的极性更大,与活性颗粒之间的界面作用力和电极层与金属集流体的附着力更强。

KOVALENKO 等<sup>[12]</sup>将 Alg 引入锂离子电池的硅负极 (Alg-Si),发现 Alg 黏结剂的膨胀率很低,可有效地避免电解液与电极表面之间的接触。FTIR 和 XPS 结果表明,羟基化的硅表面与 Alg 形成了强氢键,相比于 CMC 和 PVDF,Alg-Si 电极的循环性能显著提高。另外,Alg 的  $\alpha$ -L-古罗糖醛酸能与二价金属阳离子 (如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ ) 发生离子交换反应,通过 4 个强配位键在 2 个海藻酸链上的一对 G—G 单元形成的空腔进行配位,使 G 单元相互堆积形成“蛋壳结构” (图 3b),制备的黏结剂具有优异的力学性能和循环稳定性<sup>[30]</sup>。此外,海藻酸-金属离子 (Alg-M) 作为硫正极的黏结剂,可以抑制多硫化物穿梭,改善循环后硫的体积膨胀和粉化分层<sup>[31-32]</sup>。GU 等<sup>[33]</sup>探究了几种金属阳离子 ( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$ ) 交联 Alg 制备黏结剂性能的差异,发现离子半径最小的  $\text{Ni}^{2+}$  具有最佳性能。伍芳等<sup>[34]</sup>以 Alg-M 的结构为主体,原位合成了普鲁士蓝纳米颗粒,发现配位效应提高了 Alg-M 的热稳定性和机械性能,证明 Alg-M 黏结剂的优异效果和潜在的应用前景。

为了促进  $\text{Na}^+$  在电极和界面的运输,MAO 等<sup>[35]</sup>将具有良好力学性能的氧化石墨烯 (GO) 引入到海藻酸钠 (NaAlg) 中,通过基于 NaAlg 的—COOH 和 GO 的—OH 的酯化反应,制备了一种黏结剂 NaAlg-GO。NaAlg 具有 1D 结构,而 GO 的机械强度和杨氏模量较高,具有 2D 纳米片结构,导电性



好, 因此, 3D 结构的 NaAlg-GO 在高压下能适应  $\text{MoS}_2$  的体积变化, 保持电极结构完整。交联网络结构能在界面处提供充足的  $\text{Na}^+$  通道, 克服缓慢的  $\text{Na}^+$  扩散, 稳定电极/电解质界面, 抑制 SEI 膜反复形成。因此,  $\text{MoS}_2/\text{NaAlg-GO}$  电极在电流密度  $0.2 \text{ A/g}$  下循环 150 次后没有容量损失, 循环 200 次后容量保留率高达 93.1% (图 3c)。XIA 等<sup>[36]</sup>通过酯化反应合成了具有大量亲水官能团和丰富  $\text{Na}^+$  的海藻酸钠-聚环氧乙烷 (NaAlg-PEO) 黏结剂 (图 3d)。不同于

PVDF 黏结剂以不规则的团聚体形式覆盖活性物质, NaAlg-PEO 黏结剂可以形成人工界面层, 即以薄膜的形式均匀地平铺在硬炭表面, 这能够抑制 SEI 膜的反复形成, 减少不可逆容量损失, 从而提高硬炭负极的 ICE。通过 SEM 观察硬炭的表面形貌, 如图 3e 所示, 发现硬炭表面覆盖一层薄膜, 即“人工界面层”。PEO 链段能为  $\text{Na}^+$  的迁移提供自由体积, 增强  $\text{Na}^+$  的迁移能力, 且 NaAlg 中含有  $\text{Na}^+$ , 作为额外的钠源补偿副反应损失的  $\text{Na}^+$ 。

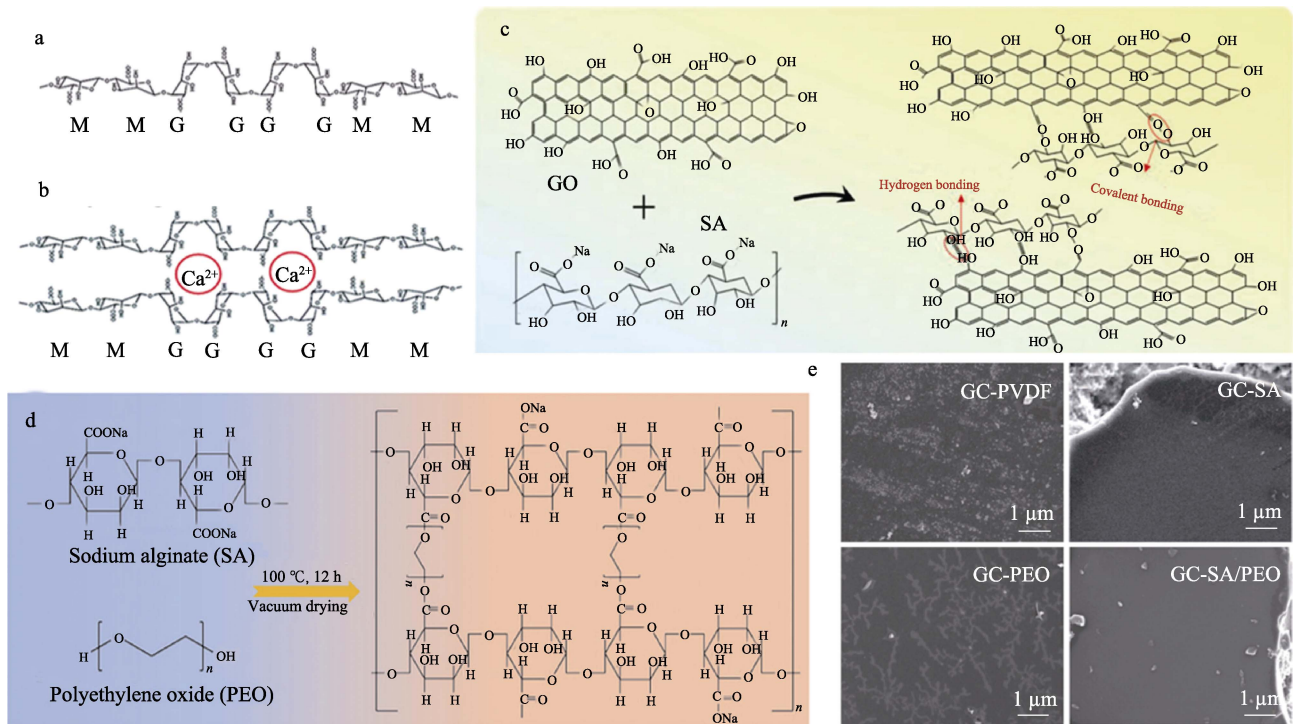


图 3 海藻酸的结构示意图 (a); 海藻酸交联  $\text{Ca}^{2+}$  结构示意图 (b)<sup>[30]</sup>; 海藻酸钠-氧化石墨烯黏结剂制备流程示意图 (c)<sup>[35]</sup>; 海藻酸钠-聚环氧乙烷黏结剂制备流程示意图 (d)<sup>[36]</sup>; 海藻酸钠-聚环氧乙烷黏结剂在葡萄糖衍生碳 (GC) 上形成的人工界面层示意图 (e)<sup>[36]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of structure of alginic acid (a); Schematic diagram of structure of alginic acid cross-linked  $\text{Ca}^{2+}$  (b)<sup>[30]</sup>; Schematic diagram of preparation process of sodium alginate-graphene oxide binder (c)<sup>[35]</sup>; Schematic diagram of preparation process of sodium alginate-polyethylene oxide binder (d)<sup>[36]</sup>; Schematic diagram of an artificial interfacial layer formed by sodium alginate-polyethylene oxide binder on glucose derived carbon (GC) (e)<sup>[36]</sup>

然而, 与 CMC 类似, Alg 中的强亲水羧基对水的表面吸附能力较强, 以此作为黏结剂制备的电极片易吸潮, 导致电池内阻增加、性能下降, RYOU 等<sup>[37]</sup>将 Alg 的羧基与具有湿黏附性的多巴胺偶联; KIM 等<sup>[38]</sup>受到分泌在胃肠道疏水表面的两亲性大分子润滑剂黏蛋白的启发, 将热重组 DNA (reDNA) 与 Alg 混合, 设计了一种用于 Si 和 Si/Gr 的 reDNA-Alg 两亲性黏结剂。reDNA 的疏水氨基酸和骨架倾向结合疏水性碳导电剂和石墨, Alg 侧链则倾向结合亲水性 Si 颗粒, reDNA-Alg 一方面提供 3D 互连结构, 另一方面提高 Alg 的分散性和湿黏附性。循环充放电 160 次后, Si-reDNA/Alg 的容量保留率高达 80.1%, 远超过 Si-Alg (48.6%)。该法为后续黏

结剂的设计提供了思路和原则, 即制备同时具有两亲性和 3D 结构的黏结剂, 但使用 DNA 在电极的实际应用中可行性不高, 亟待探索其他方法。

### 1.1.3 果胶

果胶是一类含有 D-半乳糖醛酸, 是由  $\alpha$ -1,4-糖苷键连接而成的酸性多糖, 其丰富的羧基、羟基和醚基提供了较好的黏结能力和分子间作用力, 具有用于电池黏结剂的潜力。研究表明, 果胶与硅基负极具有良好的电化学协同作用, 且多糖的分子结构会影响电池性能, YOON 等<sup>[39]</sup>发现, 将多糖作为黏结剂材料时, 糖苷键的种类 ( $\alpha$ -糖苷键和  $\beta$ -糖苷键) 和侧链基团 ( $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ ) 是影响电池性能的主要因素, 果胶是由  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)连接的聚合物, CMC

则是由  $\beta$ -糖苷键连接的聚合物。 $\alpha$ -糖苷键的椅-船构象赋予果胶优异的形变性和拉伸强度， $\alpha$  键合的主链在拉伸时可以由椅形变为船形，因此，果胶的延伸率为 18.0%，优于 CMC (0)。

然而，果胶化学耐性差、致密性较低，需要对其进行交联和改性<sup>[40]</sup>。果胶与海藻酸盐类似，结构中含有丰富的—COOH 和—OH，易与二价金属阳离子发生交联。FANG 等<sup>[41]</sup>比较了果胶和 Alg 络合二价阳离子的差异，由于果胶具有更高的分子量和更灵活的链结构，能够形成更有序、弹性更大的蛋盒，更有利于帮助循环过程中大体积变化的高容量负极。GENDENSUREN 等<sup>[42]</sup>采用两步法，在水溶液中通过过硫酸铵 (APS) 和四甲基乙二胺 (TEMED) 组成的氧化还原引发体系 (APS/TEMED)，将具有高应变抗力的聚丙烯酰胺 (PAAm) 接枝在果胶的分子链上，再将所得的共聚物与交联剂 [CaCl<sub>2</sub>、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAA)] 连接，制备 c-Pec-g-PAAm 共聚物。果胶分子链上的—COOH 和—OH 与 Ca<sup>2+</sup>形成配位键，PAAm 侧链与 MBAA 共价成键，增加的化学键数量有利于活性物质在集流体上的附着。c-Pec-g-PAAm 的电解液吸收率 (2%) 低，可以减轻黏结剂在电解液中的溶胀。此外，PAAm 的酰胺基团存在羰基偶极子，对碳酸盐具有亲和力，能保证 Si 在碳酸盐电解液中的浸润。WANG 等<sup>[43]</sup>制备了一种具有可逆弹性的果胶/聚丙烯酸 (PECAA/PAA) 混合黏结剂。结果表明，聚合物相互作用的基团数量间的平衡是影响硅负极电化学性能的重要因素。这些改性方法都有利于改善果胶的力学性能，接枝的侧链促进离子传输，但电极的比

容量都有一定的减少，在 100 次循环后容量下降高达 70%。因此，需要探索其他的改性方法，在提供高初始比容量的同时增加果胶黏结剂的循环稳定性。

#### 1.1.4 壳聚糖

CS 来源于甲壳素，是天然多糖甲壳素脱除部分乙酰基的产物，由聚葡萄糖胺(1→4)-2-氨基- $\beta$ -D-葡萄糖组成。壳聚糖不溶于水，无法直接作为电极材料的水溶性黏结剂，但羧甲基化后具有良好的水溶性。YUE 等<sup>[44]</sup>发现，相比于 PVDF、CMC 和 Alg，羧甲基壳聚糖 (c-CS) 制备的 Si/c-CS 电极具有更高的首次放电比容量 (4270 mA·h/g) 和 ICE (89%)，且循环充放电 40 次后未出现大面积的脱落，但其循环稳定性较差，循环 50 次后比容量仅剩 500 mA·h/g，远不能达到商业化的要求。梁波等<sup>[45]</sup>对水溶性 c-CS 黏结剂的质量分数进行了优化，当 c-CS 黏结剂质量分数为 7% (以电极总质量计) 时，石墨负极的循环性能和倍率性能最佳。但壳聚糖会增大电解质和电极界面的电荷转移阻力，不利于 Li<sup>+</sup>在电极材料中的扩散。

此外，水溶性羧甲基壳聚糖的黏结性不佳，黏附效果不好，为了增加 CS 的黏结性，可将其与高黏性 (或超支化结构) 的物质共混或交联，增加黏结剂与电极颗粒的接触位点。黏结剂分子链的结构越复杂，黏结的接触点越多、分布越广泛，黏附性越强。同时，分子链应该具有良好的柔韧性，利于固定高膨胀率的负极材料，LEE 等<sup>[46]</sup>采用过氧乙酸工艺，将环氧化处理后的天然橡胶引入 CS 骨架，通过环氧树脂与胺的交联反应制备了壳聚糖/环氧化天然橡胶网络 (CS/ENR，两者质量比为 5 : 5 制备的电极简称为 CE55，下同)，如图 4 所示。

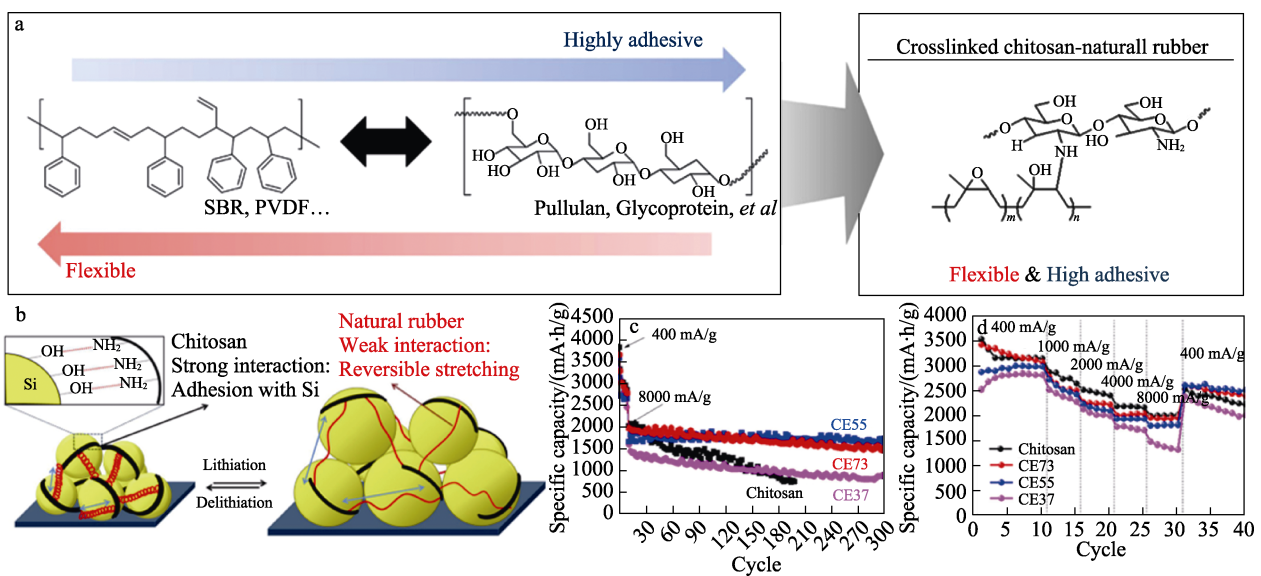


图 4 CS/ENR 黏结剂的设计 (a) 及工作原理 (b); 由 CS/ENR 制备 Si 负极的循环性能 (c) 及倍率性能 (d)<sup>[46]</sup>  
 Fig. 4 Design (a) and working principle (b) of CS/ENR binder; Cycling performance (c) and rate capability of Si anode prepared by CS/ENR (d)<sup>[46]</sup>

受应变作用时, CS 的  $-\text{COOH}$  和  $-\text{NH}_2$  形成的氢键抵抗重排, 而 ENR 链拉伸灵活, 在循环时牢牢抓住 Si 颗粒, 使得应变增加。得益于 CS/ENR 的高黏性和弹性, CE 电极的循环能力显著增强, 且 CE55 具有最佳循环性能, CE73 在电流密度  $8 \text{ A/g}$  下仍具有  $2000 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  的比容量。GAO 等<sup>[47]</sup>利用壳聚糖的  $-\text{NH}_2$  和戊二醛 (GA) 的  $-\text{CHO}$  之间的席夫碱反应, 制备了一种具有良好流动性的 CS-GA 黏结剂。GA 改善线性壳聚糖与 Sb 颗粒的接触, 使 Sb 颗粒在 CS-GA 的 3D 网络上均匀分布, 适应 Sb 负极的体积变化, 在电流倍率  $1 \text{ C}$  下循环 100 次后比容量高达  $555.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 容量保留率为  $96.5\%$ , 表现出非常优越的长循环稳定性。

CS 在锂硫电池中也有独特的优点。FENG 等<sup>[48]</sup>通过醛胺缩合和配位反应, 将硫酸盐基团引入壳聚糖骨架中, 制备了 CCSN 黏结剂。CCSN 富含极性硫酸盐基团, 可以吸附多硫化物, 对抑制多硫化物的穿梭具有特殊的优势<sup>[49]</sup>, 显著减少了硫正极循环过程中的容量损失。HAMZELUI 等<sup>[50]</sup>研究了壳聚糖的乙酰化度和聚合度对锂离子电池硅/石墨负极的影响, 当壳聚糖的乙酰化度为  $50\%$ , 聚合度为 1618 时, 壳聚糖黏结剂具有最佳的电化学性能。

### 1.1.5 其他多糖

除上述介绍的几种常见线性多糖外, 其他多糖 (如普鲁兰多糖、透明质酸、黄原胶等) 也被用于电池黏结剂中。KIM 等<sup>[51]</sup>以多糖改性材料氰乙基普鲁兰多糖 (pullulan-CN) 和聚丙烯酸 (PAA) 为原料, 制备了一种用于钠离子电池锡负极的普鲁兰多糖交联黏结剂。普鲁兰多糖的  $\alpha$ -糖苷键能够实现灵活的构象转变, 且氰乙基侧链能够提高  $\text{Na}^+$  的迁移数, 增加锡负极附近载流子, 缓解快速充放电时的浓差极化。

基于物理交联, LI 等<sup>[52]</sup>选择 2 种阴离子多糖透明质酸 (HA) 和可溶性大豆多糖 (SSPS), 通过自组装法构建了双层黏结剂 (SHA)。HA 的侧链上存在许多极性酰胺基团, 而引入的 SSPS 能够破坏 HA 与水分子的作用, 增加黏结剂与硅颗粒的接触位点。由于链柔韧性不同, 硬段 SSPS 可以作为内部缓冲区, 软段 HA 作为外部限制区, 两区协同可以牢牢网住膨胀的 Si 颗粒, 提供三维、连续的离子传输通道。SHA 合成方法简单、制备成本低, 为高性能硅负极的设计提供了新思路。选择链段特性不同的阴离子、阳离子和中性多糖的组合, 制备高性能黏结剂的方法是极具前景的。

## 1.2 聚合芳香醇类生物质黏结剂

木质素是由对羟基苯基、愈创木基和紫丁香基 3 种苯丙烷单元组成的具有三维网状结构的高分子

化合物, 是一种天然的黏合剂, 能够结合植物中的纤维素和半纤维素, 赋予植物的挺度和耐腐蚀性。木质素含有苯环、酚羟基、 $-\text{COOH}$  等活性基团, 酚羟基和  $-\text{COOH}$  能与活性物质产生氢键, 共轭苯环促进电子流动。木质素磺酸盐 (LS) 是亚硫酸盐法制浆的副产物, 结构中含有磺酸根和  $-\text{OH}$  等极性基团。WU 等<sup>[53]</sup>认为, 木质素磺酸盐中的芳香环骨架与硫宿主碳的  $\pi$ - $\pi$  相互作用可以增强分子间作用力, 磺酸基等极性基团也能促进  $\text{Li}^+$  的传输。GOND 等<sup>[54]</sup>对比了木质素磺酸钠 (LSNa)、NMP 可溶性软木硫酸盐木质素 (Lg) 与其他常见生物质 (Alg、CMC) 作为硬炭负极黏结剂的性能, 结果表明, LSNa 和 Lg 与其他黏结剂的能力相当, 其性能受到电解液种类影响, 即碳酸乙烯酯: 碳酸二乙酯 (EC: DEC) 基电解液中的库仑效率和循环能力都优于碳酸丙烯酯 (PC) 基电解液。结果表明, 电极材料之间的适配性对电化学性能产生较大的影响, 因此, 探索生物质的结构、官能团数量与电极材料的适配性, 是提高电极性能、改善电极问题的有效方式。木质素磺酸盐具有两亲性, 在染料分散剂、水泥分散剂、水煤浆分散剂等领域都表现出优异的分散效果<sup>[55]</sup>。木质素磺酸盐的结构中存在无规则的支链, 表现出支化高分子电解质特性, 具有一定的热力学柔性, 而苯环是一种刚性结构, 使木质素磺酸盐呈现“刚柔并济”的特征<sup>[56]</sup>。但是, 由于木质素磺酸盐的结构中引入了磺酸根, 这会造成其他活性基团 (如  $-\text{OH}$ ) 的损失, 分子间作用力减弱, 可能导致木质素磺酸钠的黏性较差。后续对木质素磺酸盐的研究应该围绕其良好的分散能力, 并且进一步改性以提高其黏附能力 (如物理共混、接枝改性等), 促进电极性能的全面发挥。

然而, 目前大部分木质素都难溶于水, 直接用作电池黏结剂具有一定的局限性, 而且木质素本身的空间位阻较大, 如何进行高效的改性是一个应用难题。LUO 等<sup>[57]</sup>以碱木质素 (AL) 和聚丙烯酸钠 (NaPAA) 为原料, 通过自由基接枝共聚和碱性水解制备了一种水溶性木质素衍生物 PAL-NaPAA。该黏结剂极大地改善了 Si 的循环性能, 在  $840 \text{ mA/g}$  的电流密度下, Si/PAL-Na-PAA 黏结剂在循环 100 次后仍保留  $1914 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  的比容量, 优于使用 Si/CMC 电极 ( $1544 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ) (图 5a、b)。这是由于非线性结构的黏结剂具有触须状链, 能在硅粉表面进行多桥连接, 有利于抑制微硅负极的体积膨胀 (图 5c)。吴秀芬<sup>[58]</sup>以木质素磺酸 (LSA) 和导电聚合物聚(3,4-乙撑二氧噻吩) (PEDOT) 为原料, 通过化学氧化聚合制备了 PEDOT/LSA 导电黏结剂, 当 PEDOT 与 LSA 的质量比为  $1:4$  时, 制备的黏结



剂力学性能最好、表面电阻最小，而且三维导电网络可以促进 Li<sup>+</sup>快速传输、加快反应动力学。YUAN 等<sup>[59]</sup>设计并合成了一种高弹性的三维木质素-聚丙烯酸共聚物黏结剂 (L-co-PAA)。共聚物的超高弹性归因于木质素与 PAA 的共聚可以减弱 PAA 链间氢

键作用力，但该聚合物并不能抑制 SEI 膜的过度生长和 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的形成。接枝共聚改善木质素的水不溶性，使它们能够作为高性能的水溶性黏结剂，除此之外，改性方法还包括磺化、羧甲基化、酚化改性等<sup>[60]</sup>。

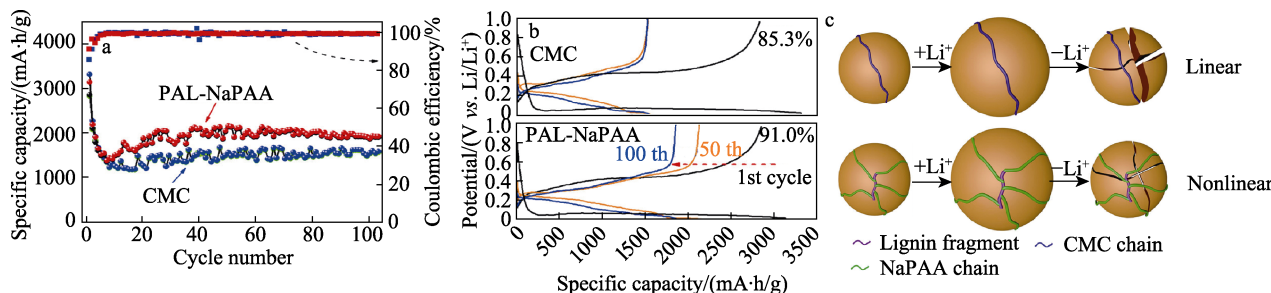


图 5 PAL-NaPAA 与 CMC 的循环性能 (a); 恒流充放电曲线比较 (b); PAL-NaPAA 的工作原理 (c)<sup>[57]</sup>

Fig. 5 Cycling performance of PAL-NaPAA and CMC (a); Comparison of constant-current charge/discharge curves (b); Operating principle of PAL-NaPAA (c)<sup>[57]</sup>

天然生物质具有获取广泛、可再生、对环境无毒害的特点，与活性物质之间存在氢键、 $\pi$ - $\pi$  堆叠、化学键等强相互作用，在促进离子传输、形成稳定的 SEI 膜、抑制电解液分解、降低脱溶剂化能等方面具有天然的优势。其中，线性多糖类物质活性基团丰富，可以与电极材料产生强的共价键，形成稳定的电化学桥梁。然而，这类物质的一维线性结构导致黏结剂与活性材料的接触较为局限。对于聚合芳香醇类物质，它们可以与电极活性物质产

生多点连接，有效包覆电极表面，但由于聚合位点多位于侧链的活性基团，致使游离的基团减少，可能导致生物质与活性材料的接触不牢固，黏附效果受限。因此，设计复合体系的黏结剂，整合单一生物质的特性，通过物理或化学改性制备新型生物质黏结剂，结合不同生物质的优点，是未来先进生物质黏结剂的主要发展方向。表 1 和表 2 汇总了锂/钠离子电池中典型的合成生物质黏结剂，介绍了黏结剂的所用电极材料、结构特点、所含官能团种类和 ICE。

表 1 典型锂离子电池黏结剂总结  
Table 1 Summary of typical lithium-ion battery binders

黏结剂	电极材料	结构特点	官能团种类	解决问题	ICE/%	参考文献
$\beta$ -CD-CMC	Si	三维网络结构、亲水性官能团、超支化聚合物	—COOH、—OH、—O—	线性聚合物与 Si 接触不紧密、Si 体积膨胀	85	[27]
Alg-M	Si、S、Si/C	蛋盒结构、大量亲水官能团、吸附多硫化物	—COOH、—OH、—M	多硫化物的穿梭效应、Si 体积膨胀	80~85	[30-34]
PAL-NaPAA	微硅	非线性结构、水溶性、触须状链	—OH、C=C、—OMe	Si 体积膨胀	91	[57]

表 2 典型钠离子电池黏结剂总结  
Table 2 Summary of typical sodium-ion battery binders

黏结剂	电极材料	结构特点	官能团种类	解决问题	ICE/%	参考文献
CMC-PAA	SnO <sub>2</sub>	三维网络结构、力学性能、稳定性	—COOH、—OH	SnO <sub>2</sub> 电极 ICE 低、循环性能差	70	[26]
NaAlg-GO	MoS <sub>2</sub>	柔韧性、弹性、力学性能、三维网络结构	—COOH、—OH、—O—、C=O	MoS <sub>2</sub> 体积膨胀、循环性能差	86	[35]
NaAlg-PEO	硬炭	人工界面层、离子运输通道、弹性	—O—、—COOR、—OH	副反应损失 Na <sup>+</sup> 、ICE 低、倍率性能差	87	[36]
PAA/pullulan-CN	Sb	交联网络结构、柔韧性、离子运输通道	—O—、—OH	Sb 体积膨胀、循环性能差	70	[51]

## 2 功能性生物质黏结剂的制备及作用机制

### 2.1 导电功能性黏结剂

天然生物质黏结剂多数不具备导电性，应用时

需添加导电剂，而添加的导电剂不具备黏附性和储锂/储钠活性，充放电时易从集流体脱落，影响电化学性能，因此，制备能导电的聚合物作为黏结剂，不仅可以提高活性物质在电极中的负载，而且能够



在活性材料和黏结剂之间构建电子桥梁, 有利于提高电池的能量密度<sup>[61]</sup>。

### 2.1.1 *p* 型导电聚合物

大部分聚合物黏结剂是绝缘的, 阻碍  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  在活性物质与电解液之间的传输, 目前多种导电物质受到研究者的广泛关注。由于导电聚合物处于本征态时电导率低, 需要进行电子掺杂<sup>[62]</sup>。WU 等<sup>[63]</sup>以植酸 (PA) 为交联剂和掺杂剂, 原位聚合质子化聚苯胺 (PANI) 上的 N 原子, 合成三维 *p* 型导电聚合物 PA-PANI, 可以增加导电物质在电极中的占比。硅表面的氧化层与 PA 的磷酸基团形成强氢键的同时能够与 PANI 形成静电相互作用, 更好地适应硅负极的体积变化, 在电流密度 6 A/g 下循环寿命高达 5000 次。聚 3,4-乙烯二氧噻吩: 聚苯乙烯磺酸 (PEDOT: PSS) 是常见的导电聚合物, 它具有高导电性、优良的环境稳定性等特征, HIGGINS 等<sup>[64]</sup>探究了蚁酸 (FA) 掺杂量对 PEDOT: PSS 导电性的影响。当 FA 掺杂量为 10% (以黏结剂质量为基准) 时, 电极具有最好的倍率性能和容量保留率。ELISEEVA 等<sup>[65]</sup>将 PEDOT: PSS 与 CMC 组合, 优化了 PEDOT: PSS 的黏结能力, 提高了黏结剂的导电离子性。制备的 PEDOT: PSS/CMC 黏结剂具有以下优点: ①因离子和电子导电性的提高, 活性物质的利用更加充分, 电极的比容量有所增加; ②抑制正极活性物质的分解, 提升电极的循环稳定性。

### 2.1.2 *n* 型导电聚合物

有关研究表明, *p* 型导电聚合物在 1 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 左右的还原环境中难以保证其高导电性<sup>[62]</sup>, 不适用于负极材料, *n* 型导电聚合物能够在负极材料的工作电压下保持高导电性。*n* 型导电聚合物, 即导电的载流子为电子的导电聚合物, 常见的 *n* 型导电聚合物主要有聚蒽类、聚菲醌类等。蒽酮可由蒽经氧化制备, 其结构中的  $\text{C}=\text{O}$  得电子后能够形成有效的电子掺杂, LIU 等<sup>[66]</sup>制备了一种 *n* 型掺杂的聚蒽型导电聚合物聚(9,9-二辛基蒽-共蒽酮-共甲基苯甲酸酯) (PFFOMB), 其分子结构由聚蒽型聚合物 (PF) 演化而来, 引入的功能性羰基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 改善了最低未占分子轨道 (LUMO) 轨道; 引入了甲基苯甲酸酯 (MB), 增加了黏结剂的黏附性。其中, 聚蒽骨架上的辛基侧链有利于电子传输, 使聚合物具备良好的导电性, 而 MB 部分能够降低分子链的刚性, 提高链段柔韧性, 增加黏结剂的机械性能。

菲醌 (PQ) 衍生物可从中药丹参根中提取, 其化合物分为邻菲醌和对菲醌类。PQ 属于 *n* 型导电聚合物, KIM 等<sup>[67]</sup>通过铃木偶联反应合成聚菲醌导电黏结剂 (PPQ), PQ 单体具有高度的共轭结构, 含有吸电子的  $\text{C}=\text{O}$  基团导电性高, 有利于电极的倍

率性能。虽然 *n* 型聚合物能够进行稳定的化学掺杂, 但是它们易被空气氧化而失去掺杂活性, 且掺杂效率较低, 这极大地限制了 *n* 型导电聚合物的商业化应用。

此外, 常见的导电物质也是可充电电池极具前途的多功能黏结剂, 例如: SUN 等<sup>[68]</sup>以一种良好的水分散剂 MXene 作为柔性电极的黏结剂, 通过抽滤直接成膜, 无需铜箔集流体和导电剂, 消除电极中的非活性物质。MXene 具有二维片层结构, 能够调控三维多孔碳的孔径结构, 使其更有利于  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  脱嵌。但单独使用 MXene 时存在 ICE 较低的缺点, 可以考虑将生物质黏结剂与 MXene 等导电物质配合使用。

## 2.2 自愈合功能性黏结剂

多数电极材料, 例如: 硅基、硫基、合金基电极在循环过程中都会发生一定的体积膨胀, 导致电极产生裂纹, 致使电极破裂, 严重影响电池的循环性能, 因此, 设计产生自愈合效应的黏结剂, 成为缓解大膨胀负极、提高循环稳定性的迫切要求。自愈合机制分为: ①物理自愈合, 包括链间扩散、相分离形态、形状记忆效应等; ②化学自愈合, 包括超分子化学、自由基和动态共价自愈合<sup>[69]</sup>。生物质的结构中含有能形成自愈合作用的活性基团, 与其他物质结合可以形成非共价键/共价键, 是一种很有潜力的自愈合材料。

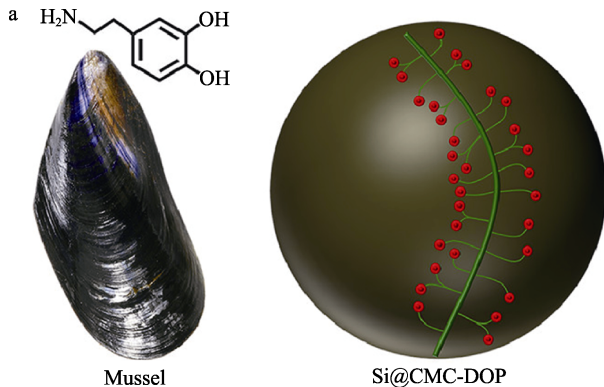
### 2.2.1 超分子化学自愈合

超分子化学是一种非共价键, 分为氢键、 $\pi$ - $\pi$  堆叠、静电相互作用、主客体、离子键等<sup>[70-71]</sup>, 这类黏结剂的关键是可逆的动态键和交联网络。

#### (1) 氢键

氢键具有方向性和饱和性, 氢原子与电负性较大的供体原子 (如 O、N、F) 结合, 再与另一个电负性大的原子产生静电吸引力。受到生物贻贝分泌物启发, 儿茶酚化生物质是典型基于氢键作用实现自愈合的黏结剂, 且儿茶酚基团具有湿黏附性, 有利于活性物质与黏结剂在电解液中的黏附。儿茶酚化可以发生在生物质的氨基基团上, 赵彦彪等<sup>[72]</sup>选用不同儿茶酚羧酸类化合物对壳聚糖进行改性, 赋予壳聚糖优越的力学性能和湿态黏附能力。实验发现, 左旋多巴胺改性的壳聚糖性能最好, 经 50 次循环后容量保留率达 92%。儿茶酚化改性还能利用  $-\text{COOH}$  的活性, WANG 等<sup>[73]</sup>通过酰胺化反应, 成功地将多巴胺 (DOP) 接枝在 CMC 的羧基上, 制备了具有儿茶酚基团的 CMC-DOP 复合黏结剂 (如图 6 所示)。CMC-DOP 含有的官能团极性顺序为: 儿茶酚基  $> -\text{COOH} > -\text{OH} > \text{酰胺基}$ , 因此, 极性儿茶酚基团能与硅颗粒表面的  $-\text{OH}$  形成更强的相互作用。经 200 次循环, Si@CMC-DOP 电极的完整性

较好。RYOU 等<sup>[37]</sup>将盐酸多巴胺接枝在 Alg 的羧基上制备了 Alg-C 黏结剂。电极 Si/Alg-C 的预循环可逆比容量为 3440 mA·h/g, 大于 Si/PVDF (1966 mA·h/g), 且循环 400 次后仍能保持初始的高比容量, 因此,



儿茶酚黏附、氢键结合的自愈合效应比简单的范德华力更利于高循环性能。然而, 这类儿茶酚改性的生物质多数应用于生物医药领域, 在黏结剂中比较匮乏, 且改性的生物质种类亟待进一步丰富。

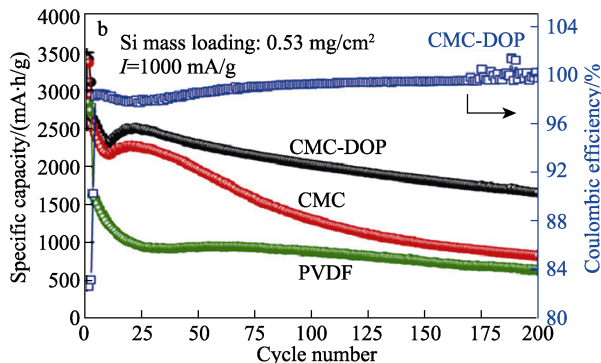


图 6 CMC-DOP 与 Si 的作用示意图 (a) 及不同黏结剂制备的 Si 电极的循环性能 (b)<sup>[73]</sup>

Fig. 6 Schematic representation of interaction of CMC-DOP with Si (a) and cycling performance of Si electrodes prepared with different binds (b)<sup>[73]</sup>

(2) 静电和离子相互作用

静电相互作用是指带相反电荷的分子或聚合物之间相互吸引, 具有可逆性, 可以愈合长期循环后电极产生的裂纹, 容忍高膨胀负极的体积变化。基于静电和离子作用设计的自愈合黏结剂通常采用带相反电荷的 2 种聚合物, 通过静电和离子的相互作用控制聚合物共组装。WU 等<sup>[74]</sup>利用 Alg 的—COO<sup>-</sup>和 c-CS 的—NH<sub>3</sub><sup>+</sup>之间的静电相互作用, 组装具有自愈合功能和多孔支架结构的 Alg-c-CS 聚合物黏结剂。一方面, 多孔支架结构可以容纳膨胀的 Si 颗粒, 形成稳定均匀的 SEI 膜, 扩大电解液与 Si 表面的接触面积; 另一方面, 静电相互作用可以有效填补电极产生的裂纹。Alg-c-CS 电极在 100 次循环后剩余比容量为 750 mA·h/g, 但该容量远不能达到硅的理论比容量 4200 mA·h/g。

为了进一步提高硅负极容量, ZHANG 等<sup>[75]</sup>又提

出将 CMC 与阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 复合, 制备 3D 网络黏结剂 CMC-CPAM, CMC 的—COO<sup>-</sup>与 CPAM 的阳离子基团之间存在可逆静电相互作用, 减少比容量损失, 100 次循环后比容量为 1906.4 mA·h/g。

(3) 主客体作用

主客体作用是最常见的用于形成超分子聚合物的非共价作用之一, 环状化合物 (如冠醚、环糊精) 等可以与无机阳离子或有机带电分子通过主客体相互作用结合<sup>[76]</sup>。

环糊精的疏水空腔能容纳多种客体基团, 具有多个分子识别位点, 是一种天然的主客体自愈合原料。KNOW 等<sup>[13]</sup>选用包含 6 个金刚烷单元 (6AD) 的没食子酸为交联剂, 通过超支化 β-环糊精聚合物 (β-CDp) 和交联剂之间的动态主客体作用, 制备可逆动态交联的超分子聚合物 β-CDp/6AD (如图 7 所示)。

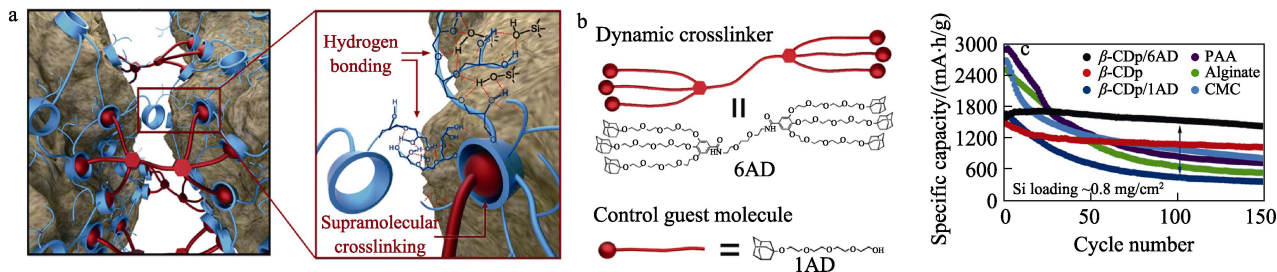


图 7 β-CDp 和 6AD 在电极基质中的动态交联工作机理示意图 (a); 含有 AD 部分的客体分子的化学结构 (b); β-CDp/6AD、β-CDp/1AD、β-CDp、CMC、Alg 和 PAA 电极的循环性能 (c)<sup>[13]</sup>

Fig. 7 Schematic diagram of mechanism of dynamic cross-linking work of β-CDp and 6AD in the electrode matrix (a); Chemical structure of guest molecule containing AD fraction (b); Cycling performance of β-CDp/6AD, β-CDp/1AD, β-CDp, CMC, Alg and PAA electrodes (c)<sup>[13]</sup>

动态交联提供紧密的 Si-黏结剂相互作用, 保持稳定的电极膜结构, 形成可控的 SEI 膜。优化后的

β-CDp/6AD (6AD 质量分数增至 8.5%, β-CD 与 AD 的质量比为 2 : 1) 电极性能显著高于线性聚合物

PAA、CMC 和 Alg,  $\beta$ -CDp/6AD(6AD 质量分数 8.5%) 在循环 150 次后硅电极表面没有出现微裂纹, 其容量保留率高达 90%。该研究证明, 主客体作用的分子水平调控能够直接转化为硅负极的循环性能, 为之后的高容量电极材料黏结剂的设计提供全新的视角: 主客体聚合物的循环性能显著优于单独主体和客体, 设计基于主客体作用的超分子相互作用实现自愈的黏结剂, 具有极大的应用价值。

### 2.2.2 动态共价自愈合

可逆共价键具有更高的键强度, 比非共价键更稳定, 有利于提高材料的机械强度, 更快愈合电极循环过程中产生的裂纹, 提升电极的电化学性能<sup>[77]</sup>, 种类主要包括亚胺键、二硫键、硼酸酯键等。某些天然或部分改性的生物质结构中含有相应基团, 可以作为动态共价成键的原材料。

亚胺键由氨基和醛基/酮基通过亲核加成反应形成, 具有快速的可逆性和很强的黏性。壳聚糖中含有氨基, NAM 等<sup>[78]</sup>利用乙二醇壳聚糖(GCS)上的氨基和聚乙二醇(DA-PEG)的端醛基, 形成具有亚胺键的交联结构, PEG 通过协调氧的孤对电子快速传输  $\text{Li}^+$ , 可逆亚胺键形成的网络可以自发恢复电极表面和内部的损伤, 缓解 Si 体积变化, 保证电极结构完整性的同时形成稳定的 SEI 膜。

二硫(S—S)键的动态可逆性表现为: 还原形成 2 个硫醇(S—H)基团, 氧化恢复 S—S 键。基于 S—S 键的自愈合效应, 张效洁等<sup>[79]</sup>选用含有氨基的物质(壳聚糖、氨基纤维素等)和含有二硫代环状碳酸酯的物质, 生成巯基, 制备具有可逆 S—S 键的交联聚合物。二硫键在较低温度下能够实现自愈, 有望在快速充电过程中完成自愈合, 对电极裂纹的修复起到关键作用<sup>[80]</sup>。

动态可逆的硼酸酯键由硼酸与富电子醇类形成, 具有较高自愈合能力, 自愈条件温和, 不需外部刺激, 对 pH 和糖类有刺激响应性, 是一种有潜力的自愈合方式。RYU 等<sup>[81]</sup>在室温下通过商业多糖瓜尔豆胶的醇羟基和刚性聚苯乙烯(BC)骨架的硼酸基之间的动态交联, 制备了一种具有自愈合效应的 BC-g 黏结剂, BC 中 PEO 支链的孤对电子与  $\text{Li}^+$  配位, 促进  $\text{Li}^+$  传输, 瓜尔豆胶的富羟基赋予网络聚合物高机械强度, 电极的倍率性能和循环能力表现优异, 在 0.2 C 下循环 100 次后容量保留率为 87.3%。这种黏结剂制备简单、合成条件温和且能溶于水, 在商业上的应用潜力较大。另外, 为黏结剂的设计提供了潜在的方法: 有效愈合活性物质在循环中产生的裂纹对循环稳定性、倍率性能至关重要, 通过引入合适的官能团形成可逆共价键可以赋予黏结剂自愈合的能力。

功能化黏结剂中, 导电黏结剂兼具良好导电性和黏附性, 能消除电极材料与传统无机导电添加剂之间的不良电子传导界面, 抑制由于活性材料和导电相的物理分离。但是它仍存在以下问题: ①由于自身特性, 多数导电聚合物的机械性能、导离子性不佳, 会影响电池的容量和倍率性能; ②p 型导电聚合物在 1 V 左右的还原电压中导电性变差, 不适用于还原电位较低的负极材料, 而 n 型导电聚合物易被氧化失去掺杂活性; ③多数导电黏结剂的水溶液黏稠度低, 这是由于大多数导电黏结剂仍是一维结构, 不足以维持负极浆料的稳定性。此外, 通过物理/化学交联或接枝改性制备自愈合黏结剂, 是一种极具前景的应用策略, 但可逆共价键断裂和恢复所需能量较高, 限制了自愈效率, 可以采用可逆共价键与非共价键相互补充的方式, 进一步提高自愈合效率。

## 3 结束语与展望

天然生物质在锂/钠离子电池的环保黏结剂中独具特色。天然及合成生物质具有可再生、环境友好、所含活性基团丰富、廉价易得等优点, 与电极活性物质之间存在协同作用, 能够有效提升电池的能量密度、循环稳定性, 保持电极高的比容量。然而, 生物质黏结剂的设计以及大规模应用仍存在以下问题:

(1) 线性多糖生物质与活性物质之间仅存在一维的点接触和线接触, 致使活性材料出现不可逆滑移, 不能有效缓解锂/钠离子电池中某些电极材料(如 Si、S、 $\text{MoS}_2$ )的体积膨胀。

(2) 多数导电黏结剂的水溶液黏度低, 不足以维持负极浆料的稳定性, 且导电黏结剂的导电性不稳定、导离子性不佳, 需要进行进一步的改进。自愈合黏结剂依赖于动态共价键和非共价键, 修复循环过程中电极产生的裂纹, 但共价键实现愈合所需能量较高, 非共价键的键强度较弱, 难以维持稳定, 不利于保持电极性能和商业应用。

(3) 具有优异性能的黏结剂的设计应当对黏结性、导离子性、导电性、电极占比、抗湿性、安全性等特性进行综合考虑, 但目前大多数研究仅对其其中一点或两点进行提升。

因此, 针对上述缺点, 未来生物质黏结剂的设计和应用应围绕以下几点展开:

(1) 对于大多数天然生物质的线性结构, 可以通过简单的复配或者化学反应(酯化、接枝共聚等)进行改性, 形成 3D 网络结构的交联聚合物, 有效增加黏结剂与电极活性物质的接触位点, 减少循环时活性物质的脱落。

(2) 在生物质的结构上接枝活性官能团, 例如:  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、儿茶酚基等, 可以增加化学键和相互作用种类, 赋予生物质功能性, 并进一步改进, 如制备 3D 结构的导电黏结剂、采用可逆共价键和非共价键相互补充的方式, 进一步提高黏结剂的自愈合效率。

(3) 亟待对生物质的结构, 官能团的种类和含量, 电解液、隔膜以及电解液添加剂与黏结剂之间的适配性进行进一步研究, 探索电池材料不同种类的组合对 SEI 膜的形成、 $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  的传输以及电化学性能的影响, 并对其进行优化。

### 参考文献:

- MISHRA A, MEHTA A, BASU S, *et al.* Electrode materials for lithium-ion batteries[J]. *Materials Science for Energy Technologies*, 2018, 1(2): 182-187.
- KIM S W, SEO D H, MA X, *et al.* Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(7): 710-721.
- CHOI S, KWON T W, COSKUN A, *et al.* Highly elastic binders integrating polyrotaxanes for silicon microparticle anodes in lithium ion batteries[J]. *Science*, 2017, 357(6348): 279-283.
- LIU H D (刘汉鼎), JIA G D (贾国栋), ZHU S (朱胜), *et al.* Application of functional carbon matrix composites in lithium-sulphur battery cathode[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2022, 80(1): 89-97.
- ZHANG S W (张思伟), ZHANG J (张俊), WU S D (吴思达), *et al.* Research progress on carbon anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2017, 75(2): 163-172.
- YABUUCHI N, KUBOTA K, DAHBI M, *et al.* Research development on sodium-ion batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11636-11682.
- ZHAO Y M, YUE F S, LI S C, *et al.* Advances of polymer binders for silicon-based anodes in high energy density lithium-ion batteries [J]. *InfoMat*, 2021, 3(5): 460-501.
- YOO M, FRANK C W, MORI S, *et al.* Effect of poly(vinylidene fluoride) binder crystallinity and graphite structure on the mechanical strength of the composite anode in a lithium ion battery[J]. *Polymer*, 2003, 44(15): 4197-4204.
- GAO Z H (高振华), DI M W (邸明伟). *Biomass materials and applications*[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2008.
- LIAO H J, HE W J, LIU N, *et al.* Facile *in situ* cross-linked robust three-dimensional binder for high-performance  $\text{SiO}_x$  anodes in lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(41): 49313-49321.
- LIU Y J, TAI Z X, ZHOU T F, *et al.* An all-integrated anode *via* interlinked chemical bonding between double-shelled-yolk-structured silicon and binder for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(44): 1703028.
- KOVALENKO I, ZDYRKO B, MAGASINSKI A, *et al.* A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries[J]. *Science*, 2011, 334(6052): 75-79.
- KWON T W, JEONG Y K, DENIZ E, *et al.* Dynamic cross-linking of polymeric binders based on host-guest interactions for silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(11): 11317-11324.
- ZENG F L, WANG W K, WANG A B, *et al.* Multidimensional polycation  $\beta$ -cyclodextrin polymer as an effective aqueous binder for high sulfur loading cathode in lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(47): 26257-26265.
- BIE Y T, YANG J, NULI Y, *et al.* Natural karaya gum as an excellent binder for silicon-based anodes in high-performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(5): 1919-1924.
- JEONG Y K, KWON T W, LEE I, *et al.* Millipede-inspired structural design principle for high performance polysaccharide binders in silicon anodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(4): 1224-1230.
- LIU J, ZHANG Q, ZHANG T, *et al.* A robust ion-conductive biopolymer as a binder for Si anodes of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(23): 3599-3605.
- ZHU G L (朱桂兰), TONG Q Y (童群义). Progress in the study of microbial polysaccharides[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2012, 6: 444.
- LESTRIEZ B, BAHRI S, SANDU I, *et al.* On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(12): 2801-2806.
- MAZOUZI D, LESTRIEZ B, ROUE L, *et al.* Silicon composite electrode with high capacity and long cycle life[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009, 12(11): A215.
- JESCHULL F, SCOTT F, TRABESINGER S. Interactions of silicon nanoparticles with carboxymethyl cellulose and carboxylic acids in negative electrodes of lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 431: 63-74.
- DAHBI M, NAKANO T, YABUUCHI N, *et al.* Sodium carboxymethyl cellulose as a potential binder for hard-carbon negative electrodes in sodium-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 44: 66-69.
- DARWICHE A, MARINO C, SOUGRATI M T, *et al.* Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li-ion systems: An unexpected electrochemical mechanism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(51): 20805-20811.
- 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]. *Journal of Power Sources*, 2006, 161(1): 617-622.
- KOO B, KIM H, CHO Y, *et al.* A highly cross-linked polymeric binder for high-performance silicon negative electrodes in lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(35): 8762-8767.
- PATRA J, RATH P C, LI C, *et al.* A water-soluble NaCMC/NaPAA binder for exceptional improvement of sodium-ion batteries with an  $\text{SnO}_2$ -ordered mesoporous carbon anode[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(22): 3923-3931.
- JIANG H W, YANG Y, NIE Y M, *et al.* Cross-linked  $\beta$ -CD-CMC as an effective aqueous binder for silicon-based anodes in rechargeable lithium-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(10): 5997-6006.
- YANAGISAWA Y, NAN Y, OKURO K, *et al.* Mechanically robust, readily repairable polymers *via* tailored noncovalent cross-linking[J]. *Science*, 2018, 359(6371): 72-76.
- TANG B, HE S G, DENG Y Y, *et al.* Advanced binder with ultralow-content for high performance silicon anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 556: 232237.
- LIU J, ZHANG Q, WU Z Y, *et al.* A high-performance alginate hydrogel binder for the Si/C anode of a Li-ion battery[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(48): 6386-6389.
- ZHU S Y, YU J J, YAN X, *et al.* Enhanced electrochemical performance from cross-linked polymeric network as binder for Li-S battery cathodes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2016, 46(7): 725-733.
- LIU J, SUN M H, ZHANG Q, *et al.* A robust network binder with dual functions of  $\text{Cu}^{2+}$  ions as ionic crosslinking and chemical binding agents for highly stable Li-S batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(17): 7382-7388.
- GU Y Y, YANG S M, ZHU G B, *et al.* The effects of cross-linking cations on the electrochemical behavior of silicon anodes with alginate binder[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 269: 405-414.



- [34] WU F (伍芳), LIU X X (刘晓璇), XIANG Y (向勇). An aqueous binder based on alginate-Prussian blue and its preparation method: CN113823796B[P]. 2022-12-27.
- [35] MAO Z F, WANG R, HE B B, *et al.* Cross-linked sodium alginate as a multifunctional binder to achieve high-rate and long-cycle stability for sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2023, 19(11): 2207224.
- [36] XIA J L, LU A H, YU X F, *et al.* Rational design of a trifunctional binder for hard carbon anodes showing high initial coulombic efficiency and superior rate capability for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(40): 2104137.
- [37] RYOU M H, KIM J, LEE I, *et al.* Mussel-inspired adhesive binders for high-performance silicon nanoparticle anodes in lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(11): 1571-1576.
- [38] KIM S, JEONG Y K, WANG Y, *et al.* A "sticky" mucin-inspired DNA-polysaccharide binder for silicon and silicon-graphite blended anodes in lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(26): 1707594.
- [39] YOON D E, HWANG C, KANG N R, *et al.* Dependency of electrochemical performances of silicon lithium-ion batteries on glycosidic linkages of polysaccharide binders[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(6): 4042-4047.
- [40] CHAUHAN G S, KUMARI A, SHARMA R. Pectin and acrylamide based hydrogels for environment management technologies: Synthesis, characterization, and metal ions sorption[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(4): 2158-2168.
- [41] FANG Y, AL-ASSAF S, PHILLIPS G O, *et al.* Binding behavior of calcium to polyuronates: Comparison of pectin with alginate[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 72(2): 334-341.
- [42] GENDENSUREN B, HE C, OH E S. Preparation of pectin-based dual-crosslinked network as a binder for high performance Si/C anode for LIBs[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2020, 37(2): 366-373.
- [43] WANG J T, WAN C C, HONG J L. Polymer blends of pectin/poly(acrylic acid) as efficient binders for silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2020, 7(14): 3106-3115.
- [44] YUE L, ZHANG L Z, ZHONG H X. Carboxymethyl chitosan: A new water-soluble binder for Si anode of Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247: 327-331.
- [45] LIANG B (梁波), CHEN X (陈翔), ZHANG S (张帅). Application of water-soluble carboxymethyl chitosan as binder in graphite anode of lithium-ion battery[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报)*, 2018, 28(7): 1379-1386.
- [46] LEE S H, LEE J H, NAM D H, *et al.* Epoxidized natural rubber/chitosan network binder for silicon anode in lithium-ion battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(19): 16449-16457.
- [47] GAO H C, ZHOU W D, JANG J H, *et al.* Cross-linked chitosan as a polymer network binder for an antimony anode in sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(6): 1502130.
- [48] FENG J W, YI H, LEI Z W, *et al.* A three-dimensional crosslinked chitosan sulfate network binder for high-performance Li-S batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 56: 171-178.
- [49] CHEN Y L, LIU N Q, SHAO H Y, *et al.* Chitosan as a functional additive for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(29): 15235-15240.
- [50] HAMZELUI N, LINHORST M, MARTIN N G, *et al.* Chitosan as enabling polymeric binder material for silicon-graphite-based anodes in lithium-ion batteries[J]. *Energy Technology*, 2023, 11(3): 2201239.
- [51] KIM D, HWANG C, JEONG J, *et al.* Bipolymer-cross-linked binder to improve the reversibility and kinetics of sodiation and desodiation of antimony for sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(46): 43039-43045.
- [52] LI Y, JIN B Y, WANG K Y, *et al.* Coordinatively-intertwined dual anionic polysaccharides as binder with 3D network conducive for stable SEI formation in advanced silicon-based anodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132235.
- [53] WU X F, LUO C, DU L L, *et al.* Exploiting pulping waste as an ecofriendly multifunctional binder for lithium sulfur batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(9): 8413-8418.
- [54] GOND R, ASFAW H, HOSSEINAEI O, *et al.* A lignosulfonate binder for hard carbon anodes in sodium-ion batteries: A comparative study[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9: 12708-12717.
- [55] XIANG Y J (向育君), XU W J (徐伟箭), XIA X N (夏新年), *et al.* Recent advances in lignosulfonate research and its major applications[J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2010(9): 99-104.
- [56] MYRVOLD B O. A new model for the structure of lignosulphonates: Part I. Behaviour in dilute solutions[J]. *Industrial Crops and Products*, 2008, 27(2): 214-219.
- [57] LUO C, DU L L, WU W, *et al.* Novel lignin-derived water-soluble binder for micro silicon anode in lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(10): 12621-12629.
- [58] WU X F (吴秀芬). Novel lignin based aqueous binder for lithium-sulfur batteries[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2019.
- [59] YUAN J M, REN W F, WANG K, *et al.* Ultrahighly elastic lignin-based copolymers as an effective binder for silicon anodes of lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 10(1): 166-176.
- [60] QIU X Q (邱学青), OUYANG X P (欧阳新平), YANG D J (杨东杰). Modification theory and technology for efficient utilisation of industrial lignin[M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2014.
- [61] KWON T W, CHOI J W, COSKUN A. The emerging era of supramolecular polymeric binders in silicon anodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(6): 2145-2164.
- [62] ZHAO Y (赵岩). Synthesis and application of novel conductive binders for high-capacity anodes in Li-ion batteries[D]. Beijing: Peking University (北京大学), 2019.
- [63] WU H, YU G H, PAN L J, *et al.* Stable Li-ion battery anodes by *in-situ* polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 1943.
- [64] HIGGINS T M, PARK S H, KING P J, *et al.* A commercial conducting polymer as both binder and conductive additive for silicon nanoparticle-based lithium-ion battery negative electrodes[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3): 3702-3713.
- [65] ELISEEVA S N, KAMENSKII M A, TOLSTOPYATOVA E G, *et al.* Effect of combined conductive polymer binder on the electrochemical performance of electrode materials for lithium-ion batteries[J]. *Energies*, 2020, 13(9): 2163.
- [66] LIU G, XUN S D, VUKMIROVIC N, *et al.* Polymers with tailored electronic structure for high capacity lithium battery electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(40): 4679-4683.
- [67] KIM S M, KIM M H, CHOI S Y, *et al.* Poly(phenanthrenequinone) as a conductive binder for nano-sized silicon negative electrodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(5): 1538-1543.
- [68] SUN N, ZHU Q Z, ANASORI B, *et al.* MXene-bonded flexible hard carbon film as anode for stable Na/K-ion storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(51): 1906282.
- [69] WANG S Y, URBAN M W. Self-healing polymers[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(8): 562-583.
- [70] WU X K, ZHANG J L, LI H N, *et al.* Dual-hard phase structures make mechanically tough and autonomous self-healable polyurethane elastomers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140268.
- [71] CORDIER P, TOURNILHAC F, SOULIÉ-ZIAKOVIC C, *et al.* Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly[J]. *Nature*, 2008, 451(7181): 977-980.
- [72] ZHAO Y B (赵彦彪), LI Y (李扬), ZHANG Y (张宇), *et al.* Water-based binder and application: CN114539948A[P]. 2022-05-27.
- [73] WANG Z C, HUANG T, LIU Z L, *et al.* Dopamine-modified carboxymethyl cellulose as an improved aqueous binder for silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 389: 138806.