

本文引用格式:牛爱敏,李现红,吕浩然,等. 锂离子电池负极黏结剂研究进展[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2025, 38(1): 51-58.

Citation format: NIU Aimin, LI Xianhong, LÜ Haoran, et al. Research progress of anode binder for lithium ion battery[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025, 38(1): 51-58.

文章编号 1672-6634(2025)01-0051-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024080002

锂离子电池负极黏结剂研究进展

牛爱敏¹, 李现红¹, 吕浩然¹, 臧浩廷¹, 宋然¹, 高明娟², 马文庆^{1,2}

(1. 山东圣阳电源股份有限公司, 山东 曲阜 273100, 2. 济南大学 前沿交叉科学研究院, 山东 济南 250022)

摘要 黏结剂在锂离子电池生产中常与导电剂、增稠剂等一起被称为“辅料”, 却是一种不可或缺的关键物料, 其主要功能是将活性物质和导电剂黏附在集流体上, 保障电极中粉体物料颗粒之间以及粉体物料与集流体的电接触。讨论了黏结剂在电极中的工作机制、基本性能、检测方法及失效原理, 重点介绍了黏结剂在石墨和硅负极体系中的最新进展, 旨在加深对黏结剂类型和特性及其对电池技术影响的理解。

关键词 黏结剂; 锂电池; 检测方法; 石墨负极; 硅负极

中图分类号 TM912

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Research Progress of Anode Binder for Lithium Ion Battery

NIU Aimin¹, LI Xianhong¹, LÜ Haoran¹, ZANG Haoting¹,
SONG Ran¹, GAO Mingjuan², MA Wenqing^{1,2}

(1. Shandong Sacred Sun Power Sources Co., Ltd., Qufu 273100, China, 2. Institute for Advanced Interdisciplinary Research(iAIR), University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract In the production of lithium-ion batteries, binders are often referred to as "auxiliary materials" along with conductive agents, thickeners, etc., but they are indispensable key materials. Their primary function is to adhere active materials and conductive agents to the current collector, ensuring electrical contact between powder particles in the electrode, as well as between the powder materials and the current collector. This article discusses the working mechanism, basic properties, testing methods, and failure principles of binders in electrodes. It focuses on the latest developments of binders in graphite and silicon anode systems, aiming to deepen the understanding of binder types and characteristics and their impact on battery technology.

Key words binder; lithium ion battery; testing method; graphite anode; silicon anode

0 引言

锂离子电池(LIBs)因其能量密度高、使用寿命长、自放电率低和无“记忆效应”等优点, 而被广泛用于电

收稿日期: 2024-08-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(52201254)资助

通信作者: 马文庆, 男, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向: 新能源材料, E-mail: ifc_mawq@ujn.edu.cn。

源和储能领域^[1-4]。典型的锂离子电池由正极、负极、隔膜、电解液以及集流体等部件组成。电极浆料通常是将主材(电极活性物质)和辅材(导电碳、高分子黏结剂等)分散于液体分散剂中制成的黏性悬浊液^[5-7]。电极浆料的制备工艺决定了活性物质的分布以及电极整体结构,对电池电化学性能有重要影响^[8]。电极成分的优化对于优质电极浆料的制造至关重要。

黏结剂在电极中质量占比低,不参与电化学反应,主要功能是将活性物质和导电剂黏附在集流体上,使电极保持完整。黏结剂影响固体电解质界面(SEI)的形成、电极内部和电极-电解质界面之间的电荷转移、电极的润湿行为以及电池的循环性能和成本^[9-11]。因此,理想的黏结剂能以尽可能少的使用量保障电极结构的稳定性。

本文首先简要介绍了黏结剂的工作原理、基本性能要求、评价方法以及失效机制。随后,总结了目前锂离子电池石墨负极黏结剂的研究进展,探讨了硅负极的关键问题以及其黏结剂设计策略,展望了电池技术面临的挑战和前景,旨在加深对黏结剂特性及其对电池技术影响的理解。

1 黏结剂的基本性能

1.1 工作机制

黏结剂黏结力的本质是物质分子间的作用力(范德华力、表面张力等)、化学键力(氢键、共价键、配位键等化学键)以及界面静电引力。图 1(a)为黏结剂黏结的 3 种理论的示意图。(1) 扩散作用理论:聚合物黏结剂渗透到电极材料表面,通过分子的布朗运动扩散到活性材料内部复杂的空隙中。这种扩散作用是在电极材料表面和黏结剂界面交织进行的,从而获得牢固的黏结效果。(2) 静电作用理论:当黏结剂和被黏物体系是一种电子的接受体/供给体组合时,在两者界面区可形成双电层,从而产生静电引力。(3) 吸附作用理论:黏结剂经过扩散到电极表面后,黏结剂与被黏物两种分子间产生吸附力,非反应性黏结剂主要依靠分子间相互作用(范德华力),而反应性黏结剂主要依靠氢键、共价键、配位键等形成界面力^[12,13]。

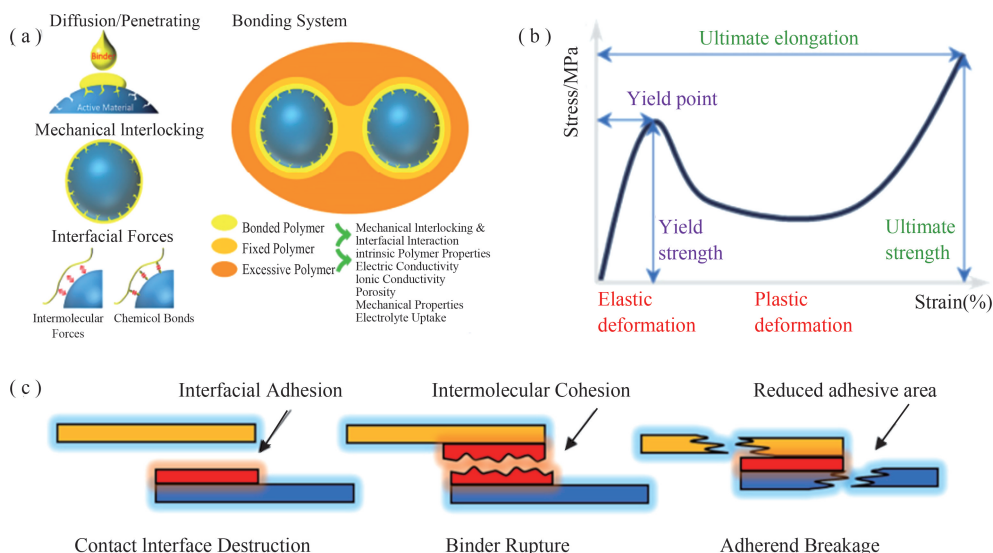


图 1 (a) 黏结剂机理示意图^[12]; (b) 聚合物的应力-应变曲线示意图^[15]; (c) 典型的黏结剂失效机理^[14]

Fig. 1 (a) Binder mechanism diagram^[12]; (b) Schematic diagram of stress-strain curve of polymer^[15];

(c) Typical binder failure mechanism^[14]

1.2 失效机制

黏结剂结构破坏或者失效会导致离子、电子的路径破坏和活性物质的损失,从而导致电池容量衰减和安全隐患。破坏机制通常可以归结为 3 个原因〔图 1(c)〕:(1) 接触界面破坏:黏结剂黏结力不足,黏结剂不能与被黏物有效结合,从而导致电极脱落。(2) 黏结剂破裂:黏结剂在电池循环过程中会受到应变和应力变化的影响,如图 1(b)所示,当应力超过屈服强度时,聚合物的变形属于塑性变形,去除应力后应变不能完全恢复;当应力超过极限强度时,聚合物断裂,黏结剂失效。(3) 黏附物断裂:黏结剂的黏结力以及机械强度满足要求,但是在电池循环过程中,电极材料裂解脱落等也会导致电池容量下降^[14-16]。

近年来,研究人员在探究黏结剂工作机制及其失效机制方面取得了很大的进展,但是黏结剂的构效关系十分复杂,构建有效的黏结剂结构和性能之间的对应关系依然存在挑战。另外,由于黏结剂在电极中占比较少,表征困难,其在实际应用中的失效机理依然不清晰,需要采用更精细的表征技术(如原位表征等)以及理论模拟计算等进一步探究黏结剂失效机制。

1.3 性能要求

图2为黏结剂的基本性能要求。一般而言,理想的黏结剂应具有6个特性^[12,17,18]:(1)稳定的热性能,以在较宽的工作温度范围保持较强的结合力;(2)良好的机械性能,包括拉伸强度、弹性、柔韧性、硬度和粘接强度,以承受某些特殊体系〔如硅(Si)负极电池〕中巨大的体积或应变变化;(3)良好的电导率和离子导电性,以确保优异的电化学性能;(4)在溶剂中具有优异的分散性能,以覆盖和连接电极各组分,防止浆料不均匀聚集;(5)优异的化学和电化学稳定性,以满足不同化学溶剂和不同电压窗口的应用需求;(6)成本低,环境友好,以便于量产。



图2 黏结剂的特性

Fig. 2 Characteristics of the binder

2 黏结剂的评价方法

2.1 物理测试方法

(1)黏结强度测试:极片的剥离强度测试可以直接用来量化活性材料与集流体之间的黏附强度^[12]。该测试通过对极片进行90°或180°剥离,以剥离强度衡量黏结剂的黏结性能。基于黏结剂作用机理,材料的表面和形貌决定其界面黏附性,因此,可通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)进一步观察剥离前材料表面形貌以及剥离后极片表面拉丝情况来判断黏结强度^[19]。黏结剂的黏结强度与其化学结构和官能团密切相关,可借助X射线光电子能谱(XPS)^[20]、傅里叶红外光谱(FTIR)^[21]和拉曼光谱(Raman)等光谱学技术进行研究^[22]。

(2)机械强度测试:可通过拉伸、剪切、疲劳试验测试,研究不同应变下黏结剂膜的应力来评估黏结剂本身的机械强度,分析黏结剂失效的原因。

(3)划痕测试:划痕测试是一种重要的机械测试方法,在电极表面进行划痕测试,揭示电极的机械响应,并评估滑动表面的黏附强度,量化基于不同黏结剂制备的负极的力学性能,其图像为采用扫描探针显微镜(SPM)获得电极的原位三维图像。摩擦系数可以反映电极的复合性质和聚合物黏结剂的力学性能^[22]。另外纳米压痕测试还可以表征黏结剂的硬度。

(4)分散性:浆料分散性的好坏,影响后续锂离子电池的生产质量以及电池性能。可以通过测试浆料的流变性,验证黏结剂对电极浆料分散的影响规律。

(5)玻璃化转变温度(T_g):当温度低于 T_g 时,聚合物链逐渐被冻结并开始结晶,导致黏弹性和界面亲和能力丧失,黏结剂失去对电极各组分的黏合能力,因此,黏结剂应具有较低的 T_g 值。

(6)热稳定性测试:热安全是电池市场化的关键。聚合物黏结剂的几乎所有性质都与热力学密切相关。在不同的温度下,热稳定性、扩散率和膨胀率等因素对电极的电化学性能和稳定性有重要影响^[8]。可以用热重分析(TGA)和差示扫描量热法(DSC)检测黏结剂的热稳定性。

2.2 电化学测试

电化学测试主要观察黏结剂电化学稳定性、复合电极内部电阻、电荷传输和长期循环性能。电池材料的电化学表征通常使用由工作电极(WE,待分析电极)和辅助电极(AE)组成的两电极体系进行,如图3(a)所示^[23]。锂金属具有小的过电位,在较宽电化学窗口具有稳定的电压,从而被用作辅助电极。

在研究WE的特定反应时,两电极体系无法获得WE电极的电化学特性,因此可以通过在两电极电池的基础上增加参比电极(RE),构筑三电极体系,从而获得电极内部详细的信息。常见的参比电极有银/氯化银(Ag/AgCl)、饱和甘汞电极(Hg/Hg₂Cl₂)等,它们能够在电化学测试过程中保持电压稳定^[20]。循环伏安(CV)和线性扫描伏安(LSV)测试可以有效地研究材料在工作电压窗口内的电化学响应。可通过曲线上分

解反应峰的形成与否,判断聚合物黏结剂的电化学稳定性。

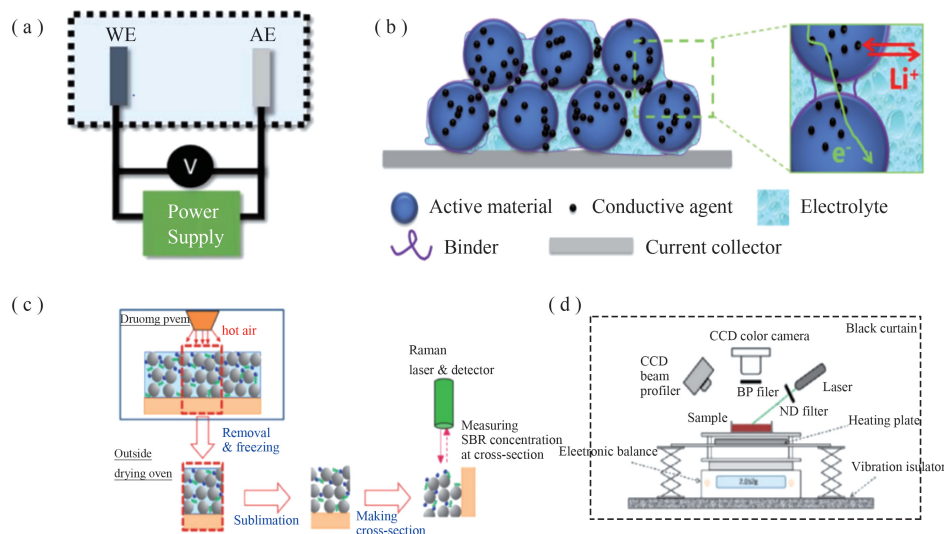


图3 (a) 两电极系统示意图^[23]; (b) 多孔电极中黏结剂、活性材料和导电剂颗粒之间理想连接状态示意图^[15];

(c) 干燥过程中定量分析 SBR 的装置^[27]; (d) 装置示意图^[28]

Fig. 3 (a) Schematic diagram of the two-electrode system^[23]; (b) Ideal connection between binder, active material and conductive particle in porous electrode^[15]; (c) Device for quantitative analysis of SBR during drying^[27]; (d) Schematic diagram of experimental set-up^[28]

2.3 溶胀测试

如图 3(b)所示,人们普遍认为,黏结剂或覆盖活性物质颗粒,形成厚度为 2~35 nm 的非晶涂层,或在毛细力的作用下变成纤维状以黏结颗粒^[15]。电池注液后,电解质扩散到电极孔隙中,黏结剂首先与电解液接触,因此,黏结剂应具有较高的电解液润湿能力,改善与其他电极组分的相互作用,克服电极各组分之间的界面屏障,促进锂离子(Li^+)的高效传输^[25]。但是黏结剂在电解液中的过度溶胀会削弱电极材料的抗氧化性,从而影响黏结剂的机械强度,最终增加电池电阻,导致容量快速衰减。因此,黏结剂应保持适当的溶胀率和较强的附着力,以保证电极的完整性。

测试方法^[26]:将黏结剂膜在电解液中室温下浸泡 48 h,用无尘纸吸除表面电解液后称重。黏结剂膜的初始质量记为 m_0 ,浸泡之后质量记为 m_1 ,则溶胀率为 $(m_1 - m_0)/m_0$ 。

2.4 干燥过程中黏结剂分布

通常,锂离子电池的负极由碳、黏结剂和添加剂的均匀水分散体干燥获得^[11]。电极干燥是一个复杂的自上而下的过程,包括黏结剂的扩散和由溶剂蒸发速率控制的颗粒沉降。黏结剂在厚度方向上的分布均匀性会影响电池的性能,但这一参数难以直接测量,因此研究人员常采用拉曼光谱和实时荧光显微镜等观察电极演化,并进行模型验证分析^[27]。

如图 3(c)所示,Hagiwara 等通过一种集分析天平和表面温度测量于一体的干燥装置制备样品,捕获干燥中间阶段的涂层结构。采用拉曼光谱技术定量分析了冻干电极涂层横截面不同点的黏结剂浓度^[27]。如图 3(d)所示,Lim 等使用实时荧光显微镜研究了电极干燥过程中乳胶颗粒的迁移,通过荧光信号的时间演化定性分析了黏结剂在电极中的分布情况^[28]。

2.5 温度和湿度对黏结剂的影响

黏结剂需要具备良好的化学稳定性,不与电解液或其他物质发生化学反应。其稳定性除了与成分和结构有关,还与其所在的化学环境有关。聚偏氟乙烯(PVDF)是化学稳定性最好的黏结剂之一,但在高温下 PVDF 易与金属锂和 Li_xC_6 发生反应,且在电解液中发生溶胀,破坏导电网络,从而恶化电池性能。

在 pH 较高的环境中,PVDF 易脱氟化氢(HF)生成 $\text{C}=\text{C}$ 双键,浆料中的水分或溶剂中的胺会攻击 $\text{C}=\text{C}$ 双键,引发交联,浆料出现凝胶现象,从而降低生产能力,恶化电池性能。

高聚物黏结剂分子中有较多极性官能团,容易吸收水分,水分在高温存储中会与锂离子反应,析出氢气,

导致电池鼓胀。此外,黏结剂的成膜温度显著影响电极涂布质量,当黏结剂成膜温度较高时,极片涂布质量较差。因此,生产过程需要严格控制水分和温度,以减少生产过程中问题的出现。

3 石墨负极用黏结剂

石墨因其高导电性、低成本和良好的容量保持性等优点,在生产中被广泛用作负极材料^[29]。在高性能锂离子电池的强劲需求激励下,目前研究已转向快速充电、长循环寿命、高功率和更环保电池的开发。尽管取得了实质性进展,但电动汽车的发展仍受限于电池充电速度的不足。其中改善电解质的传质和电荷传递是实现电池快速充电需要解决的两个关键问题^[30]。

黏结剂作为电极的重要组成部分,决定着 SEI 的质量以及电极的机械和电化学连通性。快速充电往往会破坏电极完整性。常用的负极黏结剂体系是羧甲基纤维素(CMC)和 SBR,都具有良好的流变学和力学性能。然而,其相对较差的导电性、较低的离子迁移速率和有限的电解质渗透率,显著影响厚电极和大电流充放电性能。

为了提高锂电池的快速充电能力,Mishra 等制备了一种含有 Li^+ 的复合聚合物黏结剂 BIAN-LiPAA,以实现快速充电和更好的离子扩散^[31]。BIAN-LiPAA 黏结剂的较低未占据分子轨道的低能级减少了电解质的分解,从而形成薄而离子导通的 SEI。如图 4(a),该复合黏结剂具有较低的电荷转移电阻和较低的锂插入活化能,显著提高了 Li^+ 在石墨中的扩散。在快速充电时,经过 2 000 次充放电循环,BIAN-LiPAA 在 10 C 和 5 C 下的容量保持率分别为 94.2%和 83.5%。Scheck 等开发了一种水基黏结剂体系,以提高石墨负极的快速充电能力^[32]。如图 4(b)所示,海藻酸盐、聚氧化乙烯和聚乙烯吡咯烷酮(质量比为 2 : 1 : 1)黏结剂体系在 $2.5 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 的软包电池中,与由 CMC 和 SBR(质量比为 1 : 1)组成的对照黏结剂体系相比,在 4 C 恒流充电时,其充电性能提高了 150%以上。快速充电能力的提高可归因于离子传输阻力的降低和活性表面积的增加。此外,替代黏结剂体系 1 500 次循环后容量保持率为 82.6%。Pradhan 等合成了一种用于石墨负极的硼酸锂型水性聚电解质黏结剂^[33]。该黏结剂较低的 LUMO(未占有电子的能级最低的轨道)能级,使得其在电解质或锂盐被降解之前被优先还原,形成更薄、导电性更高的富硼酸盐 SEI。坚固的富硼酸盐 SEI 和含有 Li^+ 的黏结剂,具有较低的锂化/去溶剂化活化能和在石墨中高的 Li^+ 扩散系数。如图 4(c)所示,使用新型黏结剂的负极半电池在 10 C 时的放电容量为 $73 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{g}$,比使用 PVDF 和 CMC-SBR 黏结剂负极的电池高 3 倍,且可实现 1 000 次以上循环和高容量保持率。

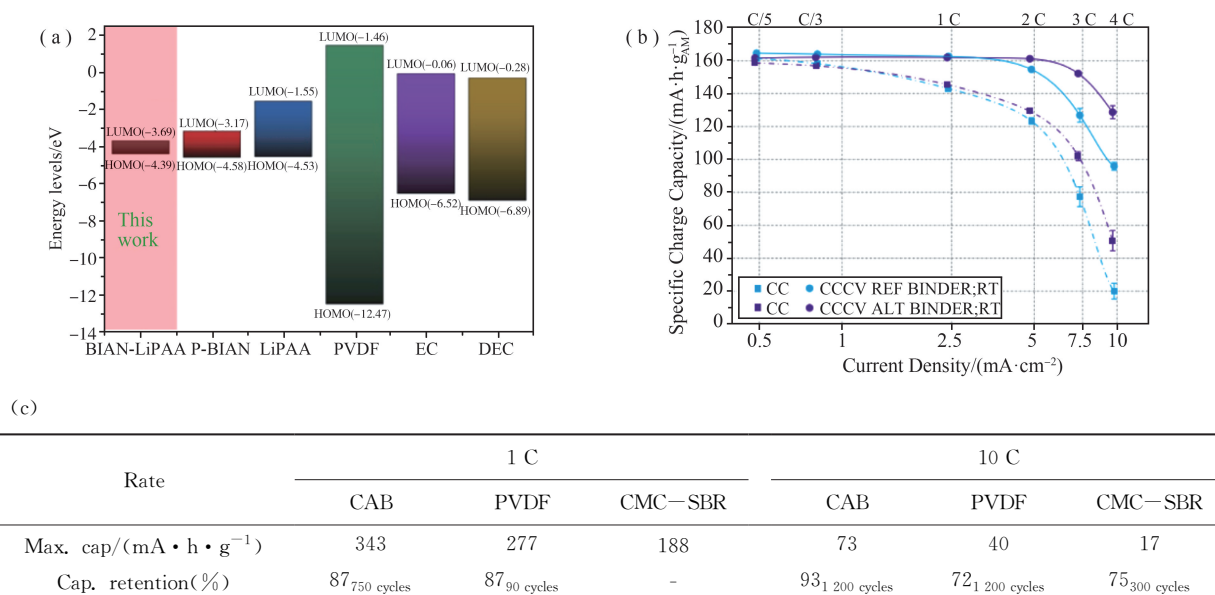


图 4 (a)BIAN-LiPAA 与其他材料的 HOMO-LUMO 能级^[31]; (b)在室温下进行的倍率测试结果^[32];

(c)基于 CAB 和 PVDF 的负极半电池的最大放电容量和容量保持^[33]

Fig. 4 (a) HOMO-LUMO levels of BIAN-LiPAA and other materials^[31]; (b) Magnification tests results at room temperature^[32];

(c) Maximum discharge capacities and capacity retentions of anodic half-cells based on CAB and PVDF^[33]

研究人员也通过其他方式来优化快速充电能力。例如,Chen 等利用激光穿孔增强锂离子在电极多孔结构内的输运,提高了石墨负极的快速充电能力。Kim 等通过在活性材料表面使用非晶 Al_2O_3 涂层来增强石墨负极的快速充电能力^[32]。与其相比,优化黏结剂体系不需要额外激光以及涂层过程昂贵的加工步骤,降低生产成本。另外新开发的黏结剂体系大部分仅止步于实验室研究阶段,商业化应用尚需进一步验证。

4 硅负极用黏结剂

硅因其理论比容量高($3\,579\text{ mA}\cdot\text{h/g}$)、天然储量丰富和工作电压适宜(约 $0.37\text{ V vs. Li/Li}^+$)等特点而备受关注^[34]。然而,Si 负极存在固有的缺陷,如充放电过程中体积变化大、电子迁移能力差、SEI 不稳定等,阻碍了其实际应用^[35]。为解决 Si 负极的上述问题,研究人员提出了各种创新策略,如控制硅活性材料的形貌和尺寸、表面包覆等^[36]。虽然这些策略已被证明可改善 Si 负极的电化学性能,但其制造工艺复杂,成本较高。黏结剂作为电极的关键组分,在保持电极形态和机械稳定性方面起着至关重要的作用。功能黏结剂的发展成为一种低成本策略,不仅将活性物质颗粒和导电剂黏附于集流体,减轻 Si 的体积膨胀,还可增强离子和电子导电性。

用于石墨负极的传统黏结剂,例如 PVDF 和 SBR,依赖于弱的范德华力实现黏附,难以保持 Si 负极的完整性。因此,提高黏结剂对 Si 颗粒和 Cu 集流体的黏结力是提高 Si 负极循环稳定性的关键。研究人员已经开发出海藻酸钠、PAA/CMC 复合材料^[20]、阿拉伯胶^[37]、和瓜尔胶^[38]等多种新型黏结剂,这些黏结剂都具有 Si 负极体系所需的强度、柔韧性和黏结性能,可承受较大的体积变化,提高 Si 负极稳定性。

通过适当调控聚合物黏结剂的分子间键和结构可有效地稳定破裂的 Si 颗粒,从而保证 SEI 的稳定性。例如,Wang 等创新性地开发了一种新型无机黏结剂—偏硅酸锂(LS)^[39]。如图 5(a)所示,由于 LS 骨架中存在硅元素,LS 黏结剂与 Si 纳米颗粒(SiNPs)具有良好的界面相容性。LS 黏结剂与 SiNPs 的相互作用可产生强黏附效应,增强 Si 负极的循环稳定性。在 0.84 A/g 下,经过 100 次循环后,使用 LS 黏结剂的 Si 负极的平均放电比容量为 $2\,123\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。Lim 等在水性聚氨酯(WPU)黏结剂中引入苯基异氰酸酯(MDI),两者交联形成网络结构(TMPU)黏结剂,结构见图 5(b)^[40]。得益于聚合物链中的离子部分以及网络结构,TMPU 黏结剂不仅具有耐溶剂性,而且具有优异的机械性能。He 等用聚丙烯酸(PAA)和三聚氰胺(MA)原位化学交联制备了一种具有高离子电导率和分层应力耗散性能的坚固三交联网络(TCN)Si 负极黏结剂^[41]。氢键、静电相互作用和共价酰胺键的三重相互作用增强了黏结剂对 Si 的黏附,并协同促进 Si 负极内的应力耗散,从而增强了 Si 负极在循环过程中的动态结构稳定性。Wu 等制备了多功能水性硼砂型黏结剂(SBG)^[42]。如图 5(c)所示,SBG 黏结剂的三维网状结构使应力分布均匀,同时其自修复能力促进了应力耗散和机械损伤修复,从而提高了电极的损伤容限。这些精心设计的结构赋予黏结剂优越的机械强度和自修复能力,可同时作为坚固的支架缓解体积变化,消散集中的机械应变。

虽然增强聚合物黏结剂的机械性能被认为是提高 Si 负极 SEI 稳定性的有效手段,但对黏结剂化学性质对 SEI 的影响机制尚不明确。Jin 等设计了一种能够控制 SEI 层的化学成分和空间分布的两性离子黏结剂(PTA),阐明了两性离子黏结剂对负极-电解质界面溶剂化构型和稳定性的影响机制^[43]。阳离子和阴离子在分子水平上共存,两性离子形成的带电微环境改变了 Si 负极的溶剂化环境, Li^+ 与溶剂相互作用减弱。如图 5(d)所示,在这种黏结剂调节的溶剂化环境中,当黏结剂/阴离子参与 SEI 形成时,电解质的还原被显著抑制,有助于在 Si 负极上形成薄而强韧的 SEI。

首次库仑效率(ICE)是评价 Si 负极的关键指标。Si 负极通常表现出 $70\%\sim 85\%$ 的 ICE,明显低于商业石墨负极 $90\%\sim 95\%$ 的 ICE。Zhu 等通过一种简单且环保的方法合成了能够精确预锂化的聚丙烯酸(LiPAA)黏结剂,其具有较强的黏结强度和优异的机械强度^[44]。通过 LiPAAs 加入额外的锂源,可以显著提高离子电导率,并有助于 SEI 层的稳定。在所研究的 LiPAAs 中,LiPAA-3 具有优异的机械性能和电化学性能,如图 5(e)所示,Si-LiPAA-3 电极的比容量高达 $3\,553\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,初始库仑效率为 90.1% ,优于大多数微米级 Si 负极的性能。

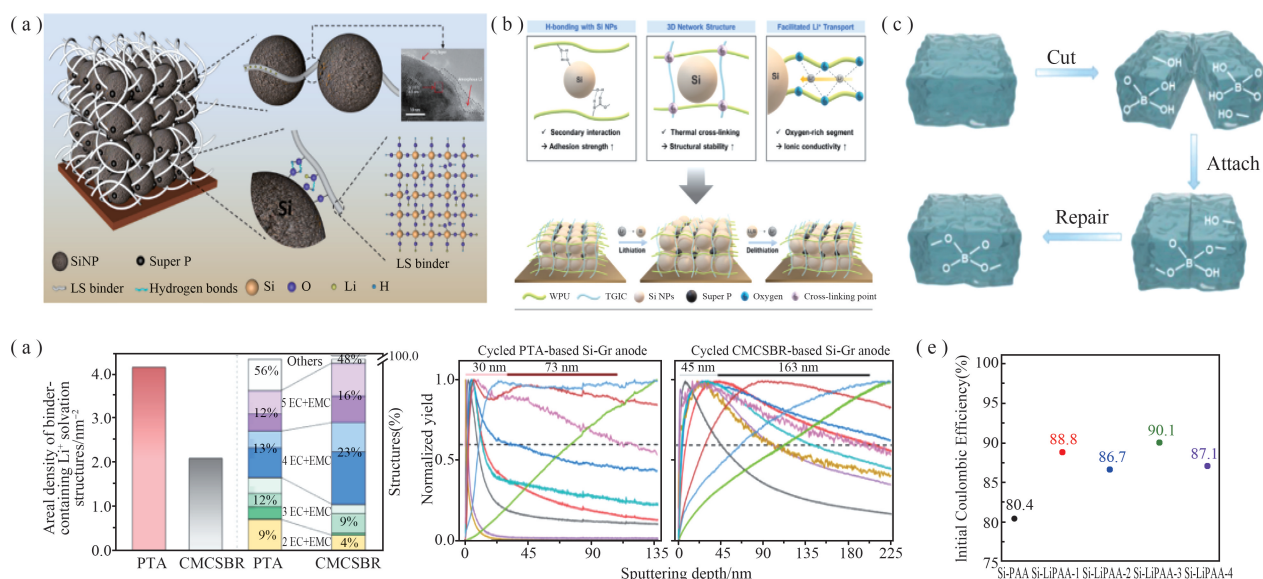


图5 (a) LS硅负极黏结剂示意图^[39]; (b) 在硅负极 TMPU 黏结剂作用示意图^[40]; (c) SBG 黏结剂自修复机理示意图^[42]; (d) MD 模拟结果和 ToF-SIMS 深度剖面^[43]; (e) 不同电极的初始库仑效率^[44]

Fig. 5 (a) Schematic diagram of LS silicon negative electrode binder^[39]; (b) Schematic diagram of TMPU binder action at the silicon negative electrode^[40]; (c) Schematic diagram of self-healing mechanism of SBG binder^[42]; (d) MD simulation results and ToF-SIMS depth profile^[43]; (e) The initial coulomb efficiency of different electrodes^[44]

近年来,人们对于硅负极黏结剂的研究取得了显著进展,开发出一系列新型黏结剂体系,并对其作用机制、对电极界面影响和 SEI 形成进行了深入探究。但是这些新型黏结剂在扩大生产规模,以及实际生产中的应用效果仍有待验证。

5 结论与展望

本文强调了黏结剂在锂离子电池应用中应具备的关键特性。在选择聚合物黏结剂时,需要从电化学稳定性、热稳定性、机械性能、分散稳定性等多个维度进行综合考量。对于负极材料,黏结剂应具有优异的机械性能和弹性,以保障电极结构的完整性,这一点对于硅等在充放电过程中体积变化显著的材料尤为重要。了解黏结剂与石墨、硅等负极表面的作用机制及测试方法,对于负极主材与黏结剂的匹配至关重要。水性黏结剂、非水性黏结剂和导电聚合物黏结剂可根据负极材料性质的不同进行匹配,且在选用时还需兼顾成本效益和环保等因素。

目前,新型黏结剂的开发尚处于实验室研究阶段,其在实际生产中的应用还需要经历漫长的性能评估与验证。因此,有必要面向电池不同应用场景,阐明黏结剂作用机制和失效机制,总结提出与电池实际应用相匹配的表面技术和理论,指导新型黏结剂的系统开发;还要探索可信度高的黏结剂加速劣化方法,加速新型黏结剂性能评估与可靠性验证。

参 考 文 献

- [1] 王暉. PVDF 粘结剂在锂离子电池中的应用研究[D]. 上海: 复旦大学, 2013.
- [2] 冉琴,汪靖伦,唐安平. 基于碳酸酯电解液的锂金属负极界面调控[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2021, 34(3): 55-70.
- [3] 岳思源,赵一倩,周华伟. 红薯淀粉凝胶衍生多孔碳的制备及其在染料敏化太阳能电池对电极中的研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2024, 37(6): 56-61.
- [4] 王泽,唐淑璟,李素华,等. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$ 表面包覆改性 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2023, 36(3): 56-63.
- [5] 李家宝,李子茜,王若星,等. 钠离子电池正极材料磷酸钒钠的碳包裹制备及钛掺杂改性研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2023, 36(2): 17-24.

- [6] 杨洋, 郭东华, 李苗苗, 等. MXene 基复合材料在锂硫电池正极中的研究进展[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2023, 36(1): 40-51.
- [7] 王超群, 陈艳丽, 颜文超. 生物模板法制备 Mn_2O_3 及其用于锂/钠离子电池负极材料研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2019, 32(2): 101-105.
- [8] 付甜甜, 陶福兴, 李超伟, 等. 锂离子电池粘结剂研究进展[J]. 电源技术, 2023, 47(5): 570-574.
- [9] 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.
- [10] 周华东, 程文海, 王海. 锂离子电池硅基负极水溶性粘结剂研究进展[J]. 化工生产与技术, 2023, 29(2): 10-16+62.
- [11] LINGAPPAN N, KONG L, PECHT M. The significance of aqueous binders in lithium-ion batteries[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 147: 111227.
- [12] CHEN H, LING M, HENCZ L, et al. Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices[J]. Chemical Reviews, 2018, 118(18): 8936-8982.
- [13] 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.
- [14] HE Q, NING J, CHEN H, et al. Achievements, challenges, and perspectives in the design of polymer binders for advanced lithium-ion batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2024, 53(13): 7091-7157.
- [15] ZHANG L, WU X, QIAN W, et al. Exploring more functions in binders for lithium batteries[J]. Electrochemical Energy Reviews, 2023, 6(1): 36.
- [16] QIN T, YANG H, LI Q, et al. Design of functional binders for high-specific-energy lithium-ion batteries: from molecular structure to electrode properties[J]. Industrial Chemistry & Materials, 2024, 2(2): 191-225.
- [17] WANG Y B, YANG Q, GUO X, et al. Strategies of binder design for high-performance lithium-ion batteries: a mini review[J]. Rare Metals, 2022, 41(3): 745-767.
- [18] 朱伟伟, 张建, 刘一凡, 等. 先进锂离子电池用粘结剂介绍[J]. 浙江化工, 2020, 51(10): 26-32.
- [19] 邵丹, 梁俊超, 符静. 电池极片中粘结剂检测技术研究进展[J]. 电源技术, 2019, 43(6): 1047-1050.
- [20] 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): 8892-8897.
- [21] KOMABA S, YABUUCHI N, OZEKI T, et al. Comparative study of sodium polyacrylate and poly(vinylidene fluoride) as binders for high capacity Si-graphite composite negative electrodes in Li-ion batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(1): 1380-1389.
- [22] LI G, LING M, YE Y, et al. Acacia senegal-inspired bifunctional binder for longevity of lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(21): 1500878.
- [23] CHOLEWINSKI A, SI P, UCEDA M, et al. Polymer binders: characterization and development toward aqueous electrode fabrication for sustainability[J]. Polymers, 2021, 13(4): 631.
- [24] DUGAS R, FORERO-SABOYA J D, PONROUCH A. Methods and protocols for reliable electrochemical testing in post-Li batteries (Na, K, Mg, and Ca)[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(21): 8613-8628.
- [25] LONG L, WANG S, XIAO M, et al. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(26): 10038-10069.
- [26] ZHANG Z, ZENG T, LAI Y, et al. A comparative study of different binders and their effects on electrochemical properties of LiMn_2O_4 cathode in lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 247: 1-8.
- [27] HAGIWARA H, SUSZYNSKI W J, FRANCIS L F. A raman spectroscopic method to find binder distribution in electrodes during drying[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2014, 11: 11-17.
- [28] LIM S, AHN K H, YAMAMURA M. Latex migration in battery slurries during drying[J]. Langmuir, 2013, 29(26): 8233-8244.
- [29] 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.
- [30] YAO Y X, CHEN X, YAO N, et al. Unlocking charge transfer limitations for extreme fast charging of Li-ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 135(4): e202214828.
- [31] MISHRA S N, PUNYASLOKA S, MANTRIPRAGADA B S, et al. Enabling ultrafast charging in graphite anodes using BIAN-based conjugated polymer/lithium polyacrylate as a binder[J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(23): 11954-11962.
- [32] SCHECK V, MEMM M, HOLZLE M, et al. Improving the fast charging capability of lithium-ion battery graphite anodes by implementing an alternative binder system[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2023, 170(12): 120514.
- [33] PEADHAN A, BADAM R, MIYAIRI R, et al. Extreme fast charging capability in graphite anode via a lithium borate type biobased polymer as aqueous polyelectrolyte binder[J]. ACS Materials Letters, 2023, 5(2): 413-420.

- [26] NGUYEN T D, SONG M S, LY N H, et al. Nanostars on nanopipette tips: A Raman probe for quantifying oxygen levels in hypoxic single cells and tumours[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(9):2710-2714.
- [27] PAN C, LI X, SUN J, et al. A multiplexed SERS-active microneedle for simultaneous redox potential and pH measurements in rat joints[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2019, 2(5): 2102-2108.
- [28] PARK J E, YONET-TANYERI N, VANDER ENDE E, et al. Plasmonic microneedle arrays for in situ sensing with surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS)[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(10): 6862-6868.
- [29] LUSSIER F, BRULÉ T, VISHWAKARMA M, et al. Dynamic-SERS optophysiology: a nanosensor for monitoring cell secretion events[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(6): 3866-3871.
- [30] LUSSIER F, BRULÉ T, BOURQUE M J, et al. Dynamic SERS nanosensor for neurotransmitter sensing near neurons[J]. *Faraday Discussions*, 2017, 205: 387-407.
- [31] LUSSIER F, MISSIRLIS D, SPATZ J P, et al. Machine-learning-driven surface-enhanced Raman scattering optophysiology reveals multiplexed metabolite gradients near cells[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 1403-1411.
- [32] WANG J, GENG Y, SHEN Y, et al. SERS-active fiber tip for intracellular and extracellular pH sensing in living single cells[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 290: 527-534.
- [33] NIU J J, SCHRLAU M G, FRIEDMAN G, et al. Carbon nanotube-tipped endoscope for in situ intracellular surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Small*, 2011, 7(4): 540-545.
- [34] WANG W, ZHAO F, LI M, et al. A SERS optophysiological probe for the real-time mapping and simultaneous determination of the carbonate concentration and pH value in a live mouse brain[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 131(16): 5310-5314.
- [35] CUI Q, XIA B, MITZSCHERLING S, et al. Preparation of gold nanostars and their study in selective catalytic reactions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 465: 20-25.
- [36] XIE J, ZHANG Q, LEE J Y, et al. The synthesis of SERS-active gold nanoflower tags for in vivo applications[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(12): 2473-2480.
- [37] ZHU H, MASSON J F, BAZUIN C G. Monolayer arrays of nanoparticles on block copolymer brush films[J]. *Langmuir*, 2019, 35(15): 5114-5124.
- [38] MIN B K, FRIEND C M. Heterogeneous gold-based catalysis for green chemistry: low-temperature CO oxidation and propene oxidation[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(6): 2709-2724.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 58 页)

- [34] LIU Y, SHAO R, JIANG R, et al. A review of existing and emerging binders for silicon anodic Li-ion batteries[J]. *Nano Research*, 2023, 16(5): 6736-6752.
- [35] XIAO Y, HAO X, LI T, et al. Multifunctional cross-linking composite binder enables the stable performance of Si-based anodes for high-energy-density lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(31):41036-41047
- [36] HWANG J H, KIM E, LIM E Y, et al. A multifunctional interlocked binder with synergistic in situ covalent and hydrogen bonding for high-performance Si anode in li-ion batteries[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(30): 2302144.
- [37] LING M, XU Y, ZHAO H, et al. Dual-functional gum arabic binder for silicon anodes in lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 178-185.
- [38] 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.
- [39] WANG X, WANG K, ZHENG Z, et al. Advanced inorganic lithium metasilicate binder for high-performance silicon anode[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 652: 971-978.
- [40] LIM E Y, KIM J O, LEE E, et al. Interconnected multifunctional waterborne polyurethane binder for structural robustness of Si anodes in lithium-ion batteries[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(28): 12325-12335.
- [41] HE Y, ZHOU F, ZHANG Y, et al. A triple crosslinked binder with hierarchical stress dissipation and high ionic conductivity for advanced silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2024: 2404556.
- [42] WU Z, MA Y, LI S, et al. Damage-tolerant and self-repairing web-like borate type binder enable stable operation of efficient Si-based anodes[J]. *Small*, 2024: 2401345.
- [43] JIN B, DOLOCAN A, LIU C, et al. Regulating anode-electrolyte interphasial reactions by zwitterionic binder chemistry in lithium-ion batteries with high-nickel layered oxide cathodes and silicon-graphite anodes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63, e202408021.
- [44] ZHU R, LIU S, LI T, et al. Precisely prelithiated polyacrylic acid binder improving electrochemical performance of micron-sized silicon anodes for lithium-ion batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2024, 11: 202400326.

(责任编辑:蒲锡鹏)