

基于聚乙烯亚胺的交联型粘结剂在锂离子电池 Si/C 负极中的应用

孙兴桑^{1,2}, 王报国¹, 宋湛谦², 刘俊劭¹, 胡家朋¹, 刘鹤^{2*}

(1. 武夷学院生态与资源工程学院, 福建省生态产业绿色技术重点实验室, 绿色化工技术福建省高等学校重点实验室, 福建 武夷山, 354300;

2. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 生物质化学利用国家工程实验室, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏 南京, 210042)

摘要: 高比容量硅碳复合材料在充电和放电过程中, Si 的体积膨胀问题易引起电极材料脱落和粉碎, 导致电池循环性能变差和寿命缩短, 使用新型的硅碳负极粘结剂能提升电池循环性能。通过聚乙烯亚胺 (PEI) 的胺基和戊二醛 (GA) 的醛基反应生成亚胺键 ($-C=N-$), 制备具有三维 (3D) 网状结构的水溶性粘结剂 [PEI-c-GA (0.1%)], 用于硅碳负极的性能研究。实验结果表明, 采用 PEI-c-GA (0.1%) 作为粘结剂时, Si/C@PEI-c-GA (0.1%) 电极的平均剥离力为 2.82 N, 优于 Si/C@PVDF 电极 (1.43 N) 和 Si/C@CMC 电极 (2.69 N)。在 0.5 C 条件下循环 130 圈, Si/C@PEI-c-GA (0.1%) 电极的充电比容量为 517.2 mAh/g, 高于 Si/C@PVDF 电极的 387.3 mAh/g 和 Si/C@CMC 电极的 425.0 mAh/g, 表明 PEI-c-GA (0.1%) 能显著提高硅碳电极的电化学性能。

关键词: 锂离子电池; Si/C 负极; 聚乙烯亚胺; 亚胺键

中图分类号: TM912; TQ433

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320 (2025) 07-0132-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.07.022

Application of polyethylenimine and glutaraldehyde crosslinked binder in Si/C anode for lithium-ion batteries

SUN Xing-shen^{1,2}, WANG Bao-guo¹, SONG Zhan-qian², LIU Jun-shao¹, HU Jia-peng¹, LIU He^{2*}

(1. Key Laboratory of Green Chemical Technology of Fujian Province Universities, Fujian Provincial Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology, College of Ecology and Resources Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, China; 2. Jiangsu Provincial Key Laboratory for Biomass Energy and Material, National Engineering Laboratory for Biomass Chemical Utilization, Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China)

Abstract: During the charging and discharging process, the significant volume changes of Si in silicon-carbon composites with high specific capacitance can lead to the detachment and crushing of active electrode materials, resulting in poor cycling performance and shortened lifespan of the battery. Using novel binders can enhance the cycling performance of the battery. In this study, PEI-c-GA (0.1%), a water-soluble binder with a three-dimensional (3D) network structure, is prepared by forming the imine bonds ($-C=N-$) between polyethylenimine (PEI) and glutaraldehyde (GA), and used to study the performance of Si/C anode. The findings show that the average peel force of Si/C@PEI-c-GA (0.1%) electrode that uses PEI-c-GA (0.1%) as binder is 2.82 N, which is superior to the 1.43 N of Si/C@PVDF electrode and the 2.69 N of Si/C@CMC electrode. After experiencing 130 cycles at 0.5 C, the charging specific capacity of Si/C@PEI-c-GA (0.1%) electrode is 517.2 mAh/g, higher than the 387.3 mAh/g of Si/C@PVDF electrode and the 425.0 mAh/g of Si/C@CMC electrode. It is demonstrated that PEI-c-GA (0.1%), a 3D network structure binder crosslinked with imine bonds, can significantly improve the electrochemical performances of Si/C electrodes.

Key words: lithium-ion batteries; Si/C anode; polyethylenimine; imine bond

硅基材料具有较高的理论比容量 (4200 mAh/g)、低充放电平台 (< 0.5 V vs. Li/Li⁺)、储量丰富等优势, 是具有较好应用前景的锂离子电池负极材料之一^[1]。然而硅基材料面临的挑战是在嵌锂和脱锂

过程中会产生不可逆的膨胀, 导致活性材料脱落、与导电集流体之间失去连接和形成不稳定固体电解质界面 (SEI), 最终造成容量衰减^[2]。可以通过不同的策略来提升硅基材料的循环性能, 例如控制硅颗

收稿日期: 2024-09-26; 修回日期: 2025-05-12

基金项目: 福建省科技创新重点项目 (2022G02020); 福建省自然科学基金 (2023J011054); 福建省大学生创新创业项目 (S202410397040); 武夷学院教研教改项目 (KC2024004SC)

作者简介: 孙兴桑 (1991-), 男, 博士, 讲师, 主要从事锂离子电池硅负极粘结剂的应用研究, xingsunsun@wuyiu.edu.cn; 刘鹤 (1981-), 男, 研究员, 博士生导师, 研究方向为林业生物质资源的化学利用, 通讯联系人, liuhe-caf@163.com。

粒的尺寸和形貌^[3],优化结构^[4],用含碳材料形成复合材料等^[5-7]。目前,硅碳复合材料因能有效限制硅颗粒在循环过程中的体积膨胀成为硅负极研究的热点之一^[8]。

研究发现,使用新型粘结剂能改善电极的体积膨胀问题和提升电池循环性能。目前商业化的聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂能够为石墨电极提供良好的粘结性。但是,当用作硅碳材料的粘结剂时电池性能表现较差,主要原因是 PVDF 仅能提供较弱的范德华力,不足以承受硅颗粒的体积膨胀。具有丰富极性官能团的环境友好型的水溶性粘结剂,因为能与硅表面形成更强的作用力(氢键和化学键),被广泛研究^[8-10]。与一维(1D)直链型粘结剂相比,通过交联反应构建具有三维网状结构(3D)的粘结剂,能有效提升电池的循环性能和倍率性能,这是因为 3D 结构的分子链无法轻易滑动,能更好的固定住活性物质颗粒。例如:透明质酸交联可溶性大豆多糖^[10]、海藻酸交联金属离子^[11-12]、玉米淀粉交联马来酸酐^[13]、壳聚糖交联戊二醛^[14]、聚丙烯酸交联柠檬酸^[15]、聚乙烯亚胺交联 1,4-丁二醇缩水甘油醚^[16]。

受到 3D 交联型粘结剂研究的启发,本文以聚乙烯亚胺(PEI)为主链,通过戊二醛(GA)和 PEI 交联制备具有 3D 结构的粘结剂(PEI-c-GA)。如图 1 所示,GA 两端的醛基(-CHO)与 PEI 支链上的胺基(-NH₂)反应,通过生成亚胺键(-C=N-)实现粘结剂的交联。基于亚胺键制备的 3D 型粘结剂 PEI-c-GA,可以有效限制 Si 颗粒的体积膨胀,保持电极在嵌锂/脱锂过程中的完整性,从而提升电池性能。本文分别以 PVDF、羧甲基纤维素钠(CMC)和具有 3D 结构的 PEI-c-GA(0.1%)作为 Si/C 负极粘结剂,通过对粘结剂的粘结强度、电池倍率性能和长循环稳定性等结果的对比,分析了 3 种粘结剂 Si/C 电极的电化学性能。

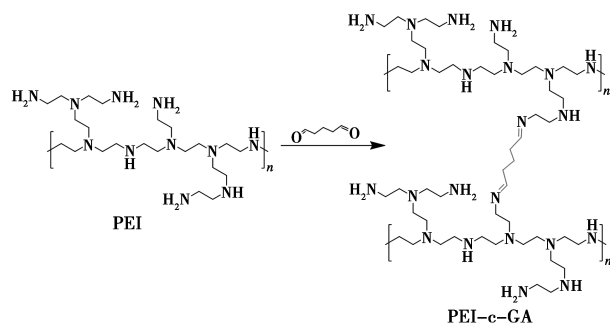


图 1 PEI 和 GA 的交联示意图

1 材料与试剂

1.1 材料

聚偏氟乙烯(PVDF 900),隔膜(PP, 16 μm, Celgard 2400),铜箔(12 μm),硅碳合金(Si/C,理论比容量 650 mAh/g),购于广东科路得新能源科技有限公司;导电炭黑(CB, LITX200),购于美国卡博特公司;羧甲基纤维素钠(CMC, 1 500~3 100 mPa·s),戊二醛(GA, 50%水溶液),*N*-甲基吡咯烷酮(NMP, 99.9%),聚乙烯亚胺(PEI, 50%水溶液, $M_w = 70\ 000$),购于上海麦克林科技股份有限公司;金属锂(ϕ 16.0 mm×0.6 mm),电解液(1 M LiPF₆ in EMC:EC=1:1(v/v) with 10% FEC),购于南京莫杰斯能源科技有限公司。

1.2 设备和仪器

主要设备和仪器如表 1 所示。

表 1 主要设备和仪器

名称	型号	生产厂家
微机控制万能拉力机	AGS-X 10KN	日本岛津公司
扫描电子显微镜(SEM)	VEGA3	捷克泰斯肯公司
傅里叶红外光谱仪(FT-IR)	ALPHA-II	德国布鲁克公司
自转公转混合搅拌机	AR 100	日本新基公司
电池测试系统	CT3002A	武汉蓝电电子有限公司
电化学工作站	CHI-660E	上海辰华仪器有限公司

2 实验方法

2.1 粘结剂溶液的制备

将 GA、PEI 和 CMC 分别溶于去离子水中,配制成质量分数为 2% 的水溶液;随后,将 PEI 溶液和 GA 溶液分别按照 99.9:0.1 和 99.8:0.2 的比例混合均匀,并将所得溶液命名为 PEI-c-GA(0.1%) 和 PEI-c-GA(0.2%)。将 1.0 g 的 PVDF 溶解于 19.0 g 的 NMP 中,得到 5% 的 PVDF 溶液。

2.2 电极片制作和电池组装

活性材料 Si/C、导电剂 CB 和粘结剂按 8:1:1 的质量比混合,在混合搅拌机中球磨 1 h,将混合均匀的浆料涂在铜箔上,所得极片先在空气中自然晾干然后转移至真空烘箱中,在 70℃ 下干燥过夜,之后将极片裁成直径为 14 mm 的圆形极片,有效活性物质 Si/C 的面载量约为 2.2 mg/cm²。根据粘结剂类型将电极记作 Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 和 Si/C@PEI-c-GA(0.2%),对比电极记作 Si/C@PVDF 和 Si/C@CMC。在手套箱中组装 CR-2032 纽扣电池,

箱内环境为氩气且水值和氧值小于 1 mg/L,隔膜 Celgard-2400 直径为 19 mm,金属锂片为对电极,每片电池电解液用量都为 70 μL 。组装完毕后,电池先静置 36 小时再进行下一步测试。

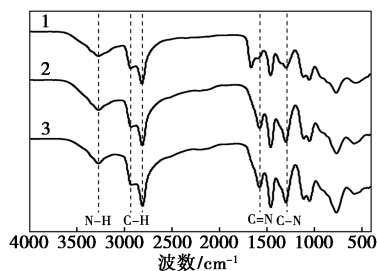
2.3 测试和表征

采用 FT-IR 对干燥后的 PEI, PEI-c-GA(0.1%) 和 PEI-c-GA(0.2%) 进行表征,光谱范围为 400~4 000 cm^{-1} 。为表征粘结剂的粘附性能,采用 180° 剥离力测试法对不同电极进行剥离力测试,将极片裁成长条状(长 35 mm、宽 19 mm),测试方法为 ASTM-D903,剥离速度为 15 mm/min。使用蓝电 CT3002A 测试系统测试纽扣电池的循环性能和倍率性能,电流密度 1 C = 650 mAh/g,电压范围为 0.01~2.0 V,每片电池的测试都包含了前 3 圈 0.05 C 的预循环。使用电化学工作站(CHI-660E)进行循环伏安(CV)测试,测试电压范围为 0.01~2.0 V,扫描速率为 0.2 mV/s。在手套箱中拆开循环 130 圈的电池,用电解液碳酸甲乙酯(EMC)冲洗极片 3 次,取出后在真空干燥箱中干燥 2 h,使用 SEM 对循环前后的极片进行形貌分析。

3 结果与分析

3.1 FT-IR 分析

通过 FT-IR 证明粘结剂 PEI-c-GA 的交联结构,PEI、PEI-c-GA(0.1%) 和 PEI-c-GA(0.2%) 的 FT-IR 图谱如图 2 所示。在 PEI 样品中,3 273 cm^{-1} 出现的吸收峰为 N—H 伸缩振动峰,2 813~2 933 cm^{-1} 出现的吸收峰为 C—H 的伸缩振动峰,而 1 663 cm^{-1} 出现的吸收峰为 N—H 弯曲振动峰,1 293 cm^{-1} 出现的吸收峰为 C—N 的伸缩振动峰^[16]。在 PEI-c-GA(0.1%) 的样品中,N—H 伸缩振动峰偏移至 3 270 cm^{-1} ,1 663 cm^{-1} 处的 N—H 弯曲振动峰消失,C—N 的伸缩振动峰偏移至 1 290 cm^{-1} 处,并且在 1 570 cm^{-1} 出现了一个新的吸收峰,归属于亚胺键



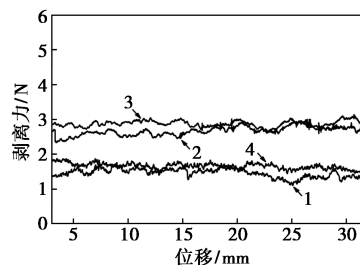
1—PEI;2—PEI-c-GA(0.1%);3—PEI-c-GA(0.2%)

图 2 不同粘结剂的红外光谱图

(—N=C—)中的 C=N 伸缩振动峰^[17]。C=N 吸收峰的出现,表明了 PEI 中的胺基(—NH₂)与 GA 中的醛基(—CHO)发生了反应,由此证明了 PEI 和 GA 发生了化学交联。观察另一比例的粘结剂 PEI-c-GA(0.2%),在 1 570 cm^{-1} 左右也出现了 C=N 吸收峰,由此,利用上述方法可成功地制备交联型 PEI-c-GA 粘结剂。

3.2 180°剥离力分析

剥离力是用来表征材料粘结性能的一项重要指标。为了评估不同粘结剂的粘附性,在万能拉力试验机上对不同电极进行 180°剥离力测试,图 3 展示了不同粘结剂制备的 Si/C 电极的剥离力-位移曲线。由图 3 可知,在 5~30 mm 范围内,Si/C@PVDF 的平均剥离力最小,为 1.43 N;Si/C@CMC 和 Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 的剥离强度表现优异,平均剥离力分别为 2.69 N 和 2.82 N。随着 GA 含量的增多,Si/C@PEI-c-GA(0.2%) 的剥离强度变小,平均剥离力为 1.66 N,这是因为 GA 能与 PEI 中的胺基发生交联反应,减少了 PEI 粘结剂的活性位点数量,故表现出更弱的粘附能力。因此,在后续研究中,选择 PEI-c-GA(0.1%) 粘结剂作为研究对象。



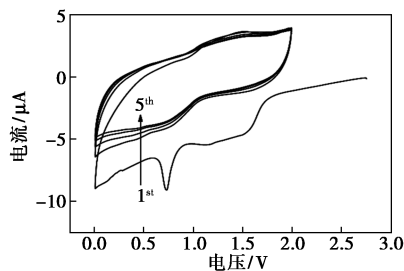
1—Si/C@PVDF;2—Si/C@CMC;3—Si/C@PEI-c-GA(0.1%);
4—Si/C@PEI-c-GA(0.2%)

图 3 180°剥离力-位移曲线

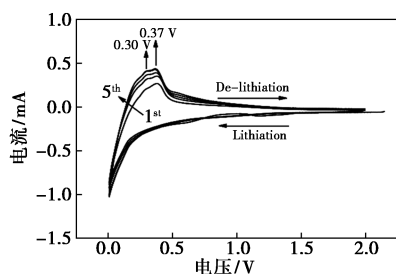
3.3 循环伏安测试

图 4(a) 是 PEI-c-GA(0.1%) 粘结剂的 CV 曲线,从图中可以观察到,仅在第一圈扫描时出现了还原峰,第 2~5 圈的扫描,没有明显的氧化还原峰,表明 PEI-c-GA(0.1%) 粘结剂在 Si/C 电极的工作电压范围内具有良好的电化学稳定性,不发生氧化还原反应,说明 PEI-c-GA(0.1%) 作为粘结剂应用于 Si/C 电极是可行的^[9]。图 4(b) 是 Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 电极的 CV 曲线。在嵌锂时,0.01~0.20 V 的还原峰对应锂离子嵌入硅碳材料中,在脱锂时,0.30 V 和 0.37 V 的峰对应锂硅合金的去锂化过程。随着扫描圈数的增加,氧化/还原峰的电位逐渐增大,这是因为电极材料中的 Si 逐渐被活化。在 5

圈扫描中, Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 电极在电压 0.01~2.0 V 内的氧化还原峰峰值位移变化微小, 表明 Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 电极具有良好的可逆性, 这是因为 PEI-c-GA(0.1%) 交联型粘结剂对活性物质有较好的束缚能力, 保证了 Si/C 颗粒之间的紧密接触, 促进锂离子的脱出/嵌入^[8]。



(a) PEI-c-GA(0.1%) 粘结剂电极



(b) Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 电极

图4 循环伏安曲线

3.4 初始库仑效率和倍率测试

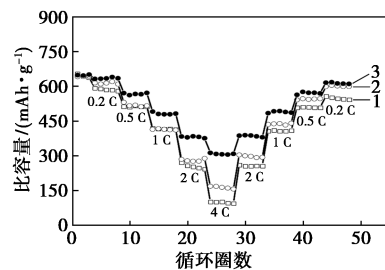
初始库仑效率(ICE)是衡量电池特性的重要参数之一, 直接影响电池的循环性能。高 ICE 代表着电池在第一圈充电/放电过程中能更有效地利用 Li⁺, 减少 Li⁺ 损失, 从而提高电池的循环寿命。如表 2 所示, Si/C@PVDF、Si/C@CMC 和 Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 3 种电极的 ICE 平均值分别为 78.29%、81.34% 和 86.69%。Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 电极的 ICE 值最高, 表明在第一圈充电/放电过程中形成 SEI 层消耗更少的 Li⁺。

表 2 不同电极的初始库仑效率

名称	电池 1	电池 2	电池 3	平均值
Si/C@PVDF/%	77.80	78.68	78.38	78.29
Si/C@CMC/%	81.05	81.44	81.79	81.43
Si/C@PEI-c-GA(0.1%)/%	86.50	86.61	86.97	86.69

为了研究不同电极的倍率性能, 采用小电流到大电流再回到小电流的变电流测试方法(0.05 C 到 4 C 回到 0.2 C)见图 5。由图 5 可知, Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 表现出最优的倍率性能, 在 4 C 时, Si/C@PVDF、Si/C@CMC 和 Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 这 3

种电极的充电比容量分别为 100.3、162.3 mAh/g 和 305.1 mAh/g。当电流密度回到 0.2 C 时, Si/C@PVDF 电极的比容量仅有 546.0 mAh/g, 而 Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 电极的比容量可恢复到 611.7 mAh/g。实验结果表明通过亚胺键交联的粘结剂 PEI-c-GA(0.1%) 可以有效限制 Si/C 材料在脱锂/嵌锂过程中的体积膨胀, 因此电极 Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 表现出优异的倍率性能。

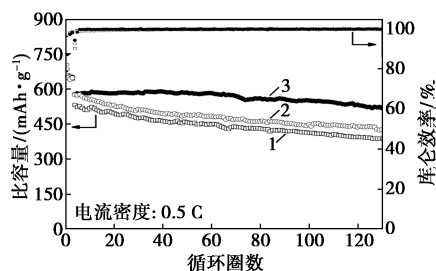


1—Si/C@PVDF; 2—Si/C@CMC; 3—Si/C@PEI-c-GA(0.1%)

图5 倍率曲线

3.5 恒电流充放电测试

将电流密度设定为 0.5 C, 测试不同电极的长循环性能见图 6。如图 6 所示, 在循环 130 圈之后, Si/C@PVDF 和 Si/C@CMC 两种电极的充电比容量分别为 387.3 mAh/g 和 425.0 mAh/g, 相比之下 Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 电极展现出更优的循环性能, 充电比容量仍有 517.2 mAh/g。这可归因为: PEI 与 GA 交联产生稳定的三维网络结构, 能有效缓解活性材料体积膨胀过程中产生的应力, 有利于稳定电极结构。



1—Si/C@PVDF; 2—Si/C@CMC; 3—Si/C@PEI-c-GA(0.1%)

图6 Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 电极在 0.5 C 下的循环性能

鉴于 Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 电极在 0.5 C 电流密度下展现出良好的长循环稳定性, 故将 Si/C 面载量提高至 3.1 mg/cm², 分别测试 PEI-c-GA(0.1%) 粘结剂制备的电极在 0.2、0.5 C 和 1 C 下的循环性能见图 7。由图 7 可知, 在 0.2、0.5 C 和 1 C 电流密度下循环 250 圈, 充电比容量分别为

454.7、411.8 mAh/g 和 378.6 mAh/g。实验结果进一步表明了 GA 的加入提高了粘结剂的交联程度,可以很好的维持电极结构的完整性,因此在高面载量的情况仍能表现出优异的稳定性。

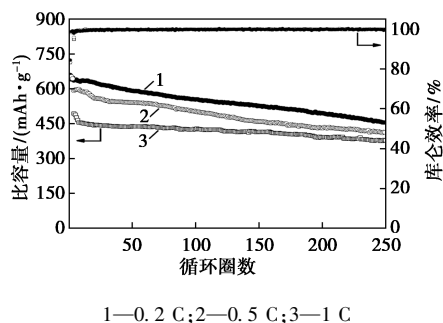


图 7 Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 电极在不同电流密度下的长循环性能

3.6 电极结构表征

采用 SEM 来研究硅碳电极循环 130 圈前后表面形貌的变化,从图 8 可以看出,循环前 Si/C@PVDF、Si/C@CMC 和 Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 3 个电极表面较为平整,均没有明显的裂纹。然而在 0.5 C 电流密度下循环 130 圈后,电极表面形貌差异巨大。Si/C@PVDF 电极表面颗粒感明显,硅碳

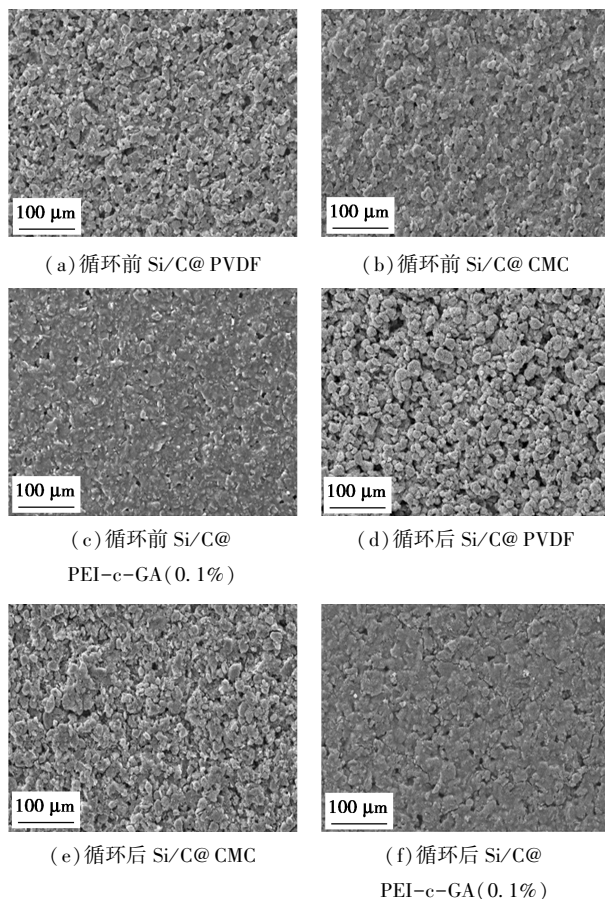


图 8 SEM 图

颗粒之间失去了电接触而直接裸露出来, Si/C@CMC 电极的表面则表现出不平整的特征。相比之下,循环后的 Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 电极表面均匀平整且仅观察到细微裂痕。SEM 结果说明具有交联结构的粘结剂 PEI-c-GA(0.1%) 能够更好地保持电极在循环前后的完整性,这与前面的优异倍率性能和循环性能表现相一致。

4 结论

本文基于聚乙烯亚胺的胺基基团能与戊二醛的双醛基团反应生成亚胺键的原理,合成具有 3D 交联结构的水溶性高分子粘结剂 [PEI-c-GA(0.1%)] ,应用于锂离子电池 Si/C 负极中。180°剥离力测试表明 PEI-c-GA(0.1%) 粘结剂具有最高的剥离强度 (2.82 N), 优于商用粘结剂 PVDF 的 1.43 N 和 CMC 粘结剂的 2.69 N。在 0.5 C 电流密度下循环 130 圈, Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 电极的充电比容量为 517.2 mAh/g, 高于 Si/C@PVDF 电极的 387.3 mAh/g 和 Si/C@CMC 电极的 425.0 mAh/g。当活性物质面载量提高至 3.1 mg/cm², Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 电极在 0.2、0.5 C 和 1 C 电流密度下循环 250 圈, 充电比容量分别为 454.7、411.8 mAh/g 和 378.6 mAh/g。通过 SEM 表征电极循环前后的形貌特征, 发现 Si/C@PEI-c-GA(0.1%) 电极循环后表面形貌保持平整, 证明具有 3D 交联结构的 PEI-c-GA(0.1%) 粘结剂能够很好地维持 Si/C 电极的结构完整性。基于亚胺键交联形成 PEI-c-GA 粘结剂的方法, 为硅碳电池粘结剂的设计与合成提供了新策略。

参考文献

- [1] Yang F, Deng P, He H, *et al.* Rapid joule heating-induced welding of silicon and graphene for enhanced lithium-ion battery anodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 494: 152828.
- [2] Lee H A, Shin M, Kim J, *et al.* Designing adaptive binders for microenvironment settings of silicon anode particles [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(13): 2007460.
- [3] Su X, Wu Q, Li J, *et al.* Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: A review [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(1): 1300882.
- [4] Wu H, Cui Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries [J]. *Nano Today*, 2012, 7(5): 414-429.
- [5] 徐杰杰, 黄玉林, 林中飞雨, 等. 纳米硅的砂磨宏量制备及其碳纤维复合负极的储锂性能研究 [J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(1): 1-11.

(下转第 143 页)

- anism[J]. *ChemPhysChem*, 2022, 23(16): e202200334.
- [9] Lu J Q, Luo M F, Lei H, *et al.* Epoxidation of propylene on NaCl-modified VCe_{1-x}Cu_x oxide catalysts with direct molecular oxygen as the oxidant[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 211(2): 552-555.
- [10] Su W G, Wang S G, Ying P L, *et al.* A molecular insight into propylene epoxidation on Cu/SiO₂ catalysts using O₂ as oxidant[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 268(1): 165-174.
- [11] Zhang Q, Chai G T, Guo Y L, *et al.* Gas-phase epoxidation of propylene by molecular oxygen over Ag-CuCl₂/BaCO₃ catalyst with low CuCl₂ doping: Catalytic performance, deactivation and regeneration[J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2016, 424: 65-76.
- [12] Zheng X, Guo Y L, Guo Y, *et al.* Epoxidation of propylene by molecular oxygen over unsupported AgCu_x bimetallic catalyst[J]. *Rare Metals*, 2015, 34(7): 477-490.
- [13] Zheng X, Zhang Q, Guo Y L, *et al.* Epoxidation of propylene by molecular oxygen over supported Ag-Cu bimetallic catalysts with low Ag loading[J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2012, 357: 106-111.
- [14] Zhang Q, Guo Y L, Zhan W C, *et al.* Gas-phase epoxidation of propylene by molecular oxygen over Ag-Cu-Cl/BaCO₃ catalyst: Effects of Cu and Cl loadings[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(1): 65-72.
- [15] Pan Y T, Zhu W J, Yang H. Reaction-driven formation of Ag-Cu alloy nanostructures from Cu@Ag core-shell nanoparticles analyzed by Moiré patterns using environmental TEM images[J]. *Surface Science*, 2023, 736: 122349.
- [16] Xiao S Q, Wei C Y, Li R, *et al.* Supported AgCuCl nanoclusters as bimetal catalysts for propylene epoxidation with molecular oxygen[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(11): 9687-9696.
- [17] Kalyoncu Ş, Düzenli D, Onal I, *et al.* NaCl-promoted CuO-RuO₂/SiO₂ catalysts for propylene epoxidation with O₂ at atmospheric pressures: A combinatorial micro-reactor study[J]. *Catalysis Letters*, 2015, 145(2): 596-605.
- [18] Zhou L Y, Wen Z, Cui L Y, *et al.* Investigating the mechanism of propylene epoxidation over halogen (X = F, Cl, Br, I) modified Cu₂O(110) surfaces: A theoretical study[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2024, 14(4): 928-934.
- [19] Zhan C, Wang Q X, Zhou L Y, *et al.* Critical roles of doping Cl on Cu₂O nanocrystals for direct epoxidation of propylene by molecular oxygen[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(33): 14134-14141.
- [20] 苏曙光, 孔磊, 张策, 等. CuO_x/CNTs 催化剂上丙烯氧气环氧化反应[J]. *石油学报(石油加工)*, 2021, 37(4): 858-865.
- [21] Su W G, Kong L, Shi Y C, *et al.* The essence of Na⁺ and Zn species in propylene epoxidation by oxygen on Na₂CO₃ modified Cu-Zn/SiO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2021, 623: 118297.
- [22] Prieto P, Nistor V, Nouneh K, *et al.* XPS study of silver, nickel and bimetallic silver-nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(22): 8807-8813.
- [23] Lai N C, Tsai M C, Liu C H, *et al.* Efficient selective oxidation of propylene by dioxygen on mesoporous-silica-nanoparticle-supported nanosized copper[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 365: 411-419.
- [24] Nanba T, Masukawa S, Uchisawa J, *et al.* Characterization of Cu species on SiO₂ and ZSM-5 by temperature-programmed reduction by ammonia[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 113: 793-802.
- [25] Vaughan O P H, Kyriakou G, Macleod N, *et al.* Copper as a selective catalyst for the epoxidation of propene[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 236(2): 401-404.
- [26] Porter W N, Lin Z X, Chen J G G. Experimental and theoretical studies of reaction pathways of direct propylene epoxidation on model catalyst surfaces[J]. *Surface Science Reports*, 2021, 76(2): 100524. ■

(上接第 136 页)

- [6] Sun L, Jiang X, Liu Y, *et al.* Batch-scale synthesis and interfacially enhanced stability of silicon suboxide-based anodes toward high-performance lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(32): 42343-42351.
- [7] Guo S, Pang C, He P, *et al.* Effective coating of polydopamine-mediated polyacrylamide on SiO microparticles enables stable interface chemistry[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 651: 159255.
- [8] 邓攀, 陈程, 张灵芝. 聚乙烯亚胺/聚丙烯酰胺复合交联型水性粘结剂在锂离子电池 Si/C 负极中的应用[J]. *高分子学报*, 2021, 52(11): 1473-1480.
- [9] Li Z, Wan Z, Zeng X, *et al.* A robust network binder via localized linking by small molecules for high-areal-capacity silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 79: 105430.
- [10] Li Y, Jin B, Wang K, *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.
- [11] Zhang L, Zhang L, Chai L, *et al.* A coordinatively cross-linked polymeric network as a functional binder for high-performance silicon submicro-particle anodes in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(44): 19036-19045.
- [12] Yoon J, Oh D X, Jo C, *et al.* Improvement of desolvation and resilience of alginate binders for Si-based anodes in a lithium ion battery by calcium-mediated cross-linking[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(46): 25628-25635.
- [13] Rohan R, Kuo T C, Chiou C Y, *et al.* Low-cost and sustainable corn starch as a high-performance aqueous binder in silicon anodes via in situ cross-linking[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 396: 459-466.
- [14] Gao H, Zhou W, 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.
- [15] 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.
- [16] Chen C, Chen F, Liu L, *et al.* Cross-linked hyperbranched polyethyleneimine as an efficient multidimensional binder for silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 326: 134964.
- [17] Rajeev K K, Nam J, Jang W, *et al.* Polysaccharide-based self-healing polymer binder via Schiff base chemistry for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 384: 138364. ■