

水溶性羧甲基纤维素钠基粘结剂 在硅负极中的性能研究

孙兴燊^{1,2,3}, 徐晶³, 饶瑞晔³, 赵升云³, 蒋建新², 刘鹤^{1*}, 宋湛谦¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 国家林业和草原局林产化学工程重点实验室, 林木生物质低碳高效利用国家工程研究中心; 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏南京210042; 2. 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京100083; 3. 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)

摘要:为应对锂离子电池硅电极体积膨胀的挑战,使用羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、植酸(PA)和钙离子(Ca^{2+})合成了水溶性交联粘结剂(C-PA- Ca^{2+})。CMC-Na和PA中的极性官能团为氢键和共价键的形成提供了丰富的结合位点,氢键和共价键的形成增强了粘结剂的机械性能,再通过 Ca^{2+} 修饰牢固了整个粘结剂体系。研究了交联型粘结剂C-PA- Ca^{2+} 的电化学性能,结果表明,采用C-PA- Ca^{2+} 作硅电极粘结剂时,平均剥离力为2.39 N,优于粘结剂CMC-Na的1.47 N和C-PA的2.07 N;在0.2 C电流密度下循环200圈,电极Si@C-PA- Ca^{2+} 的比容量为2 035.2 mAh/g,优于对比电极Si@CMC-Na的844.8 mAh/g和Si@C-PA的1 566.1 mAh/g;此外,在0.5 C条件下Si@C-PA- Ca^{2+} 电极表现出优异的循环稳定性,循环300圈后比容量为1 879.7 mAh/g,容量保持率为70.85%,每圈容量损失仅0.097%。C-PA- Ca^{2+} 有望成为一种性能优异的新型水溶性硅负极粘结剂。

关键词:锂离子电池; Si负极; 羧甲基纤维素钠; 粘结剂

中图分类号: TQ433; TM912

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S1-0273-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.051

Performance of water-soluble carboxymethyl cellulose sodium based binder in silicon anode

SUN Xing-shen^{1,2,3}, XU Jing³, RAU Jui-yeh³, ZHAO Sheng-yun³, JIANG Jian-xin², LIU He^{1*}, SONG Zhan-qian¹

(1. Jiangsu Provincial Co-Innovation Center for Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, The Forest Products Chemical Engineering Key Laboratory of National Forestry and Grassland Administration, National Engineering Research Center for Low-Carbon and Efficient of Forest Biomass, Jiangsu Provincial Key Laboratory for Biomass Energy and Materials, Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China; 2. College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 3. 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)

Abstract: To address the notable challenge of volume expansion of silicon electrodes in lithium-ion batteries, a water-soluble cross-linking binder (C-PA- Ca^{2+}) is synthesized from carboxymethyl cellulose sodium (CMC-Na), phytic acid (PA), and calcium ions (Ca^{2+}). CMC-Na and PA possess numerous polar functional groups that offer ample binding sites for the creation of hydrogen bonds and covalent bonds, which enhance the mechanical properties of the binder. The overall strength of the binder system is further improved by Ca^{2+} modification. Compared with CMC-Na and C-PA binders, the electrochemical properties of cross-linked C-PA- Ca^{2+} binder are studied. It is found that the average peel force reaches 2.39 N when C-PA- Ca^{2+} is used as the binder for Si electrode, which is superior to the 1.47 N of CMC-Na binder and the 2.07 N of C-PA binder. After 200 cycles at 0.2 C, the charging specific capacity of Si@C-PA- Ca^{2+} electrode is 2 035.2 mAh·g⁻¹, higher than the 844.8 mAh·g⁻¹ of Si@CMC-Na comparison electrode and the 1 566.1 mAh·g⁻¹ of Si@C-PA comparison electrode. Moreover, after 300 cycles at 0.5 C, Si@C-PA- Ca^{2+} exhibits an excellent cyclic stability performance, with a specific capacity of 1 879.7 mAh·g⁻¹, a capacity retention rate of 70.85%, and a capacity loss of 0.097% per cycle only. C-PA- Ca^{2+} binder displays the potential to become a novel water-soluble Si electrode binder with excellent performance.

Key words: lithium-ion batteries; Si anode; carboxymethyl cellulose sodium; binder

收稿日期: 2025-02-03; 修回日期: 2025-03-28

基金项目: 福建省科技创新重点项目(2021G02014); 南平市科技特派员资源产业科技创新联合资助项目(N2024Z003); 福建省自然科学基金(2022J05265, 2024J01919)

作者简介: 孙兴燊(1991-), 男, 博士生, 研究方向为锂离子电池硅负极粘结剂的应用, xingshengsun@wuyiu.edu.cn; 刘鹤(1981-), 男, 博士, 研究员, 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。

锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、对环境友好等优势,在各领域被广泛应用^[1-3]。锂离子电池已经商用的负极材料为石墨,由于其本身晶体结构的特性,作为锂离子电池负极材料时,其理论比容量(372 mAh/g)远小于硅(3 579 mAh/g)^[4-5]。硅具备价格低廉、来源广泛、放电平台低等优点,是具有极好前景的锂离子负极材料之一。但是,硅基负极也具有其他方面的缺陷和风险,例如:硅基负极材料在反复脱/嵌锂的过程中发生体积膨胀(膨胀率>300%),这会使得硅颗粒无法承受其脱/嵌锂过程中所产生的应力,硅颗粒的相互碰撞导致电极的分离和形态上的变化^[6-7]。多年来,研究人员设计了各种创新方法,包括多样化的材料结构设计和新型硅基材料粘结剂^[8-12]。特别是对于后者,粘结剂在集流体上将 Si 活性材料和导电剂粘合在一起,并被认为在充电/放电过程中有效地保持了电极的结构完整性,在提高循环性能方面表现出简单又高效的优势。

粘结剂通常占整个电极总质量的 5% 以下,却是一个关键的电极材料。聚偏氟乙烯(PVDF)是一种半结晶线性均聚物,在商业化石墨电极中使用的已经较为成熟。但 PVDF 相比其他的硅电极粘结剂发挥的优势太少,这是因为 PVDF 的 H—F 键很稳定并有着很强的键能,因此不能与 Si 颗粒建立化学键,只能通过氟原子和 Si 表面氧化层相互作用形成微弱的范德华键,而微弱的范德华力难以应对硅电极充/放电过程中活性物质的巨大体积膨胀问题^[13-14]。研究者们将目光聚焦于富含—NH₂、—OH、—COOH、—CONH—等极性官能团的高聚

物,因其可与 Si 材料表面的氧化层形成氢键、化学键、离子偶极等强作用力,例如:羧甲基纤维素(CMC)^[15-16]、海藻酸钠(Alg)^[17]、壳聚糖(CS)^[18-19]、环糊精(α -CD/ β -CD)^[20-21]、聚丙烯酸(PAA)^[22]、聚乙烯醇(PVA)^[23]、导电聚合物^[7,24]、聚氨酯^[25]等。研究发现,通过金属阳离子构建具有三维(3D)交联结构的粘结剂,可以改善单一粘结剂性能不佳的问题。Yoon 等^[26]利用 Ca²⁺ 介导的“gg-box”类静电交联来改善褐藻提取物海藻酸盐粘结剂的机械性能。海藻酸多糖在 Ca²⁺ 存在的情况下,可形成可逆自愈的键,显著提高了粘结剂的刚度、韧性和回弹性。海藻酸钙粘结剂在硅基锂离子电池负极中比海藻酸钠粘结剂表现出更长的循环寿命和更高的可逆比容量。Kim 等^[27]通过 Zn²⁺ 原位交联 CMC/聚乙二醇二缩水甘油醚/咪唑盐体系,制备了高弹性聚合物粘结剂(CMC-PEG-Im-Zn²⁺)。Zn²⁺—咪唑配位键的可恢复性和聚乙二醇链的灵活性共同决定了粘结剂网络的高弹性,应用于具有较大面积容量(>3 mAh/cm²)的微米级 Si/C 复合电极时,在半电池和全电池测试中都实现了稳定的循环性能。Huang 等^[28]通过聚丙烯酰胺(PAM)与大豆分离蛋白(SPI)的缩合反应,延长了 PAM 的侧链,以此来抑制硅负极的体积膨胀。在此基础上,以 Ca²⁺ 修饰来增强粘结剂的机械性能,复合粘结剂(SPI-PAM-Ca²⁺)中包含大量稳定的共价键、氢键和离子键。结果表明,粘结剂 SPI-PAM-Ca²⁺ 用于硅负极时,在 0.2 C 电流密度条件下循环 125 圈,容量保持率为 87.4%,循环 300 圈后仍有 1 248 mAh/g 的比容量,并在限制可逆比容量为 1 000 mAh/g 的条件下可稳

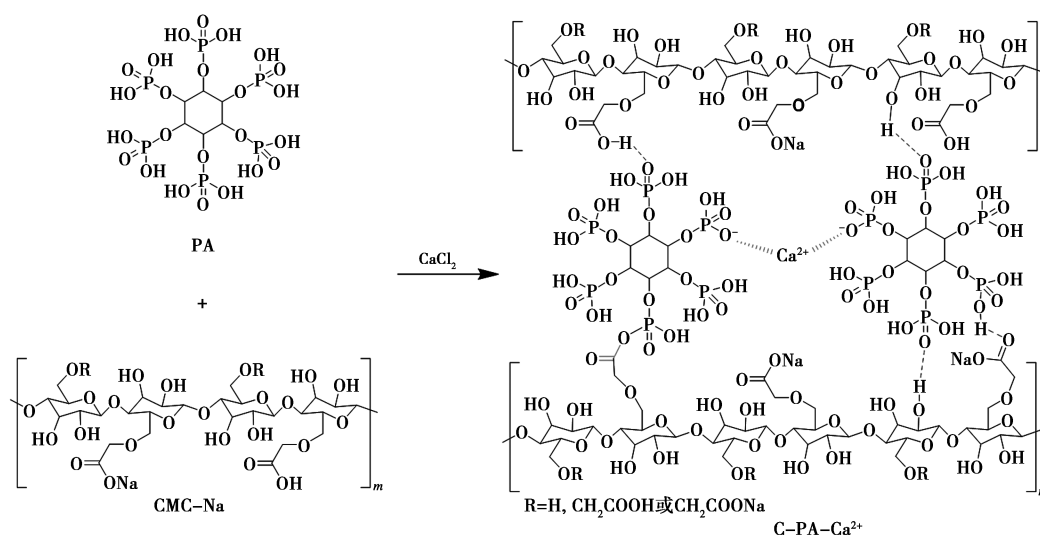


图 1 粘结剂交联示意图

定循环超过 400 圈。

受金属阳离子交联型粘结剂研究的启发,以羧甲基纤维素钠(CMC-Na)为主链,加入植酸(PA)和钙离子(Ca^{2+})后通过热缩合反应,制备了具有 3D 结构的水性粘结剂(C-PA- Ca^{2+})。如图 1 所示,CMC-Na 的羧基与 PA 的羟基热缩和生成共价键,CMC-Na 链上丰富的极性基团可与植酸的极性基团形成氢键,此外钙离子与植酸形成配位键,进而线性的 CMC-Na 与 PA、 Ca^{2+} 实现交联。分别以 CMC-Na、C-PA 和 C-PA- Ca^{2+} 作为 Si 负极粘结剂,通过对粘结剂的粘结性能、长循环稳定性、电化学稳定性等结果的对比,分析了 3 种粘结剂在 Si 电极的应用性能,以期设计和开发新型水溶性粘结剂提供理论参考。

1 材料与试剂

1.1 材料

纳米硅(Si, 80~100 nm)、2320 型隔膜(PP/PE/PP, 20 μm)、金属锂片($\varphi 15.6 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$),广东科路得新能源科技有限公司生产;碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、电解液(盐浓度为 1 mol/L LiPF_6 , 溶剂为 $v(\text{EMC}):v(\text{EC})=7:3$, FEC 的体积添加量为 10%),南京莫杰斯能源科技有限公司生产;导电炭黑,元力活性炭股份有限公司生产;植酸(PA, 50% 水溶液)、氯化钙(CaCl_2 , >96%),上海 Aladdin 生化科技股份有限公司生产;羧甲基纤维素钠(CMC-Na, 1 500~3 100 mPa·s),上海麦克林科技股份有限公司;单光铜箔(12 μm),深圳市亮晶铜业有限公司生产。

1.2 仪器及试剂

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 20KN | 日本岛津公司 |
| 傅里叶红外光谱仪(FT-IR) | ALPHA-II | 德国布鲁克公司 |
| 电池测试系统 | CT 3002A | 武汉蓝电电子有限公司 |
| 扫描电子显微镜(SEM) | SU 8600 | 日本 HITACHI 公司 |
| X 射线光电子能谱(XPS) | Axis Supra | 日本岛津公司 |
| 差示扫描量热分析(DSC) | DSC25 | 美国热分析仪器公司 |
| 电化学工作站 | CHI-660E | 上海辰华仪器有限公司 |
| 自转公转混合搅拌机 | AR 100 | 日本新基公司 |

2 实验方法

2.1 粘结剂的制备

将 CMC-Na、PA 和 CaCl_2 分别溶解在去离子水中,配制成 2 wt% 的水溶液;之后,将 CMC-Na 和 PA 两种溶液按照 95:5 的比例混合,所得溶液记作 C-PA;将 CMC-Na、PA 和 CaCl_2 等 3 种溶液按照 90:5:5 的比例混合,得到的溶液记作 C-PA- Ca^{2+} 。CMC-Na、C-PA 和 C-PA- Ca^{2+} 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 6 h,得到的干燥样品用于进一步测试。

2.2 极片制作与电池组装

按照 $m(\text{纳米硅}):m(\text{导电剂}):m(\text{粘结剂})=30:10:10$ 的绝对质量比混合,在搅拌机中球磨 45 min,得到的浆料均匀地涂覆在单光铜箔粗糙侧,带有水分的极片先在自然条件下晾干然后于真空烘箱中 150 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 6 h。干燥好的极片被裁成半径为 7 mm 的圆形极片,在充满氩气的手套箱内称重, Si 电极的活性物质面载量为 0.64~0.8 mg/ cm^2 。粘结剂为 C-PA- Ca^{2+} 的硅电极记为 Si@C-PA- Ca^{2+} ,对比电极分别记作 Si@CMC-Na 和 Si@C-PA。在手套箱中组装纽扣电池(CR 2032),手套箱内的水值和氧值小于 1 mg/L,金属锂作为对电极,隔膜的直径为 19 mm,电池的电解液用量为 80 μL 。

2.3 表征与测试

对干燥的样品 CMC-Na、C-PA 和 C-PA- Ca^{2+} 进行表征,红外测试波数为 400~4 000 cm^{-1} , DSC 测试的升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、温度范围是 30~200 $^{\circ}\text{C}$ 。采用 180 $^{\circ}$ 剥离力测试法进行剥离力测试,将极片裁成宽 20 mm、长 80 mm 的长条状,剥离速度为 10 mm/min。利用蓝电测试系统(CT 3002A)对纽扣电池的循环性能进行测试,电池在测试前先进行 3 圈小电流密度(0.05 C)预循环,电压范围为 0.01~1.2 V,电流密度 1 C=3 800 mAh/g。在恒温箱内完成长循环测试,箱内温度恒定 28 $^{\circ}\text{C}$ 。使用电化学工作站(CHI-660E)进行循环伏安(CV)和电化学阻抗(EIS)测试;CV 测试电压范围为 0.01~1.2 V,电池扫描速率为 0.1 mV/s;EIS 测试频率设定为 0.01~10 5 Hz,振幅为 5 mV。

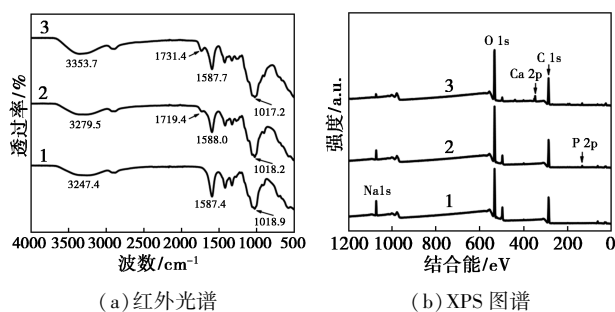
3 结果与讨论

3.1 粘结剂 C-PA- Ca^{2+} 表征

分别使用 FT-IR、XPS 以及 DSC 表征粘结剂的结构,结果见图 2。图 2(a)为 CMC-Na、C-PA、C-PA- Ca^{2+} 的 FT-IR 图谱。样品 CMC-Na 在

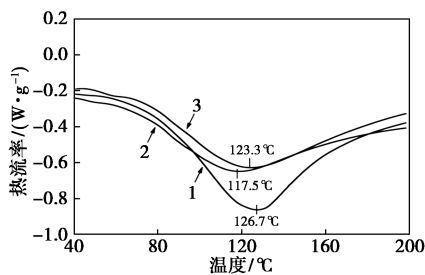
3 274.4 cm^{-1} 处显示宽吸收带,为羟基(—OH)的伸缩振动,1 587.4 cm^{-1} 处的吸收峰为 C=O 的伸缩振动,1 018.9 cm^{-1} 处的吸收峰为 CH_2 —OH 的伸缩振动^[5]。在 C-PA 以及 C-PA- Ca^{2+} 样品的 FT-IR 图谱中,O—H 的伸缩振动峰分别偏移至 3 279.5 cm^{-1} 以及 3 353.7 cm^{-1} ,而 CH_2 —OH 的伸缩振动峰在 C-PA 中由 1 018.9 cm^{-1} 偏移至 1 018.2 cm^{-1} ,在 C-PA- Ca^{2+} 中偏移至 1 017.2 cm^{-1} 。CMC-Na 和 PA 通过热缩合反应形成了 P=O,在 C-PA 中 P=O 的吸收峰为 1 719.4 cm^{-1} ,由于钙离子的金属配位作用,在 C-PA- Ca^{2+} 中偏移至 1 731.4 cm^{-1} ^[16,29]。

如图 2(b),样品 CMC-Na 的 XPS 图谱在结合能为 532.1 eV 和 286.1 eV 处出现的峰分别为 O 1s 和 C 1s 的光电子吸收,在结合能为 1071.1 eV 处出现的峰则为 Na 1s 的光电子吸收。样品 C-PA 的 XPS 图谱在相同的结合能处出现了 C 1s、O 1s 和 Na 1s 的尖锐吸收峰,在结合能为 133.0 eV 处出现了 P 2p 的吸收峰,表明已成功地将 PA 中的 P 元素引入至 C-PA 粘结剂中。样品 C-PA- Ca^{2+} 与 C-PA 相似,出现了 Na 1s、C 1s、O 1s 与 P 2p 的吸收峰,在 347.1 eV 处出现了 Ca 2p 的吸收峰,证明了 C-PA- Ca^{2+} 粘结剂中钙元素的存在。从图 2(c)中可以观察到,CMC-Na 粘结剂的玻璃化转变温度(T_g)为 126.7℃。当在 CMC-Na 中加入小分子化合物 PA 后,C-PA 的 T_g 变小了,此时为 117.5℃。由于离子键的引入,聚合物之间的缠结程度将加深,聚合物的



(a) 红外光谱

(b) XPS 图谱



(c) DSC 曲线

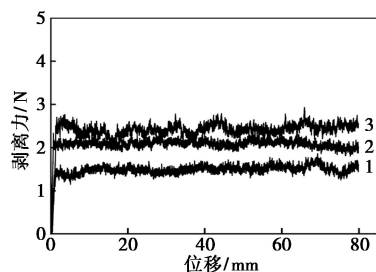
1—CMC-Na;2—C-PA;3—C-PA- Ca^{2+}

图 2 CMC-Na、C-PA、C-PA- Ca^{2+} 粘结剂的表征

T_g 将变大^[15]。C-PA- Ca^{2+} 粘结剂的 T_g 为 123.3℃,高于 C-PA 的 117.5℃。基于上述结果,可知 CMC-Na、PA 和 Ca^{2+} 成功交联。

3.2 机械性能分析

为了表征不同粘结剂的粘附强度,在万能拉力机上对 Si@CMC-Na、Si@C-PA 和 Si@C-PA- Ca^{2+} 电极进行 180° 剥离力测试。图 3 展示了不同粘结剂的 Si 电极剥离情况。Si@CMC-Na 电极、Si@C-PA 电极和 Si@C-PA- Ca^{2+} 电极的平均剥离力分别为 1.47、2.07 N 和 2.39 N。交联型网状粘结剂 C-PA- Ca^{2+} 具有优异的粘附性能,其主要因为它具有强大的三维网状结构,并且提供了大量能够与活性材料相互作用的活性位点,从而提高了粘结剂对 Si 颗粒和铜箔的粘附性能。



1—Si@CMC-Na;2—Si@C-PA;3—Si@C-PA- Ca^{2+}

图 3 电极的 180° 剥离力位移曲线

为了得到电池极片在电解液环境中的状态,将不同电极片裁成直径为 14 mm 的圆形极片并称量,记作 m_0 。在室温下将极片放到 25 mL 电解液中浸泡 48 h,用无尘纸将极片表面的电解液擦干后称重,记作 m_1 。通过公式(1)计算电池极片的电解液吸收率:

$$\text{电解液吸收率}(\%) = [(m_1 - m_0) / m_0] \times 100\% \quad (1)$$

由图 4 可以看出,Si@CMC-Na、Si@C-PA 和 Si@C-PA- Ca^{2+} 电极的电解液吸收率分别为 16.2%、7.2% 和 6.5%。Si@C-PA 和 Si@C-PA- Ca^{2+} 的电解液吸收率都比 Si@CMC-Na 小,表明 C-PA 和 C-PA- Ca^{2+} 能够在电解液中保持稳定的结构,以确保电池的良好循环性能。

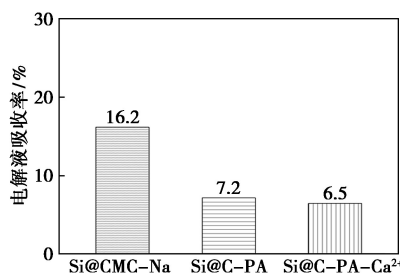
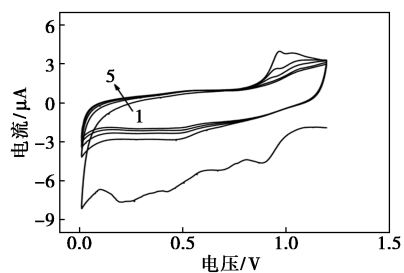


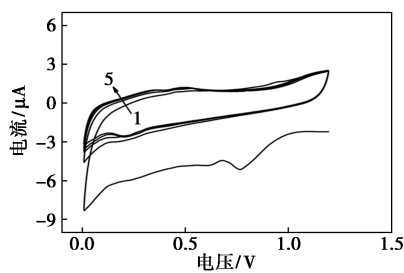
图 4 电极的电解液吸收率

3.3 粘结剂电化学稳定性分析

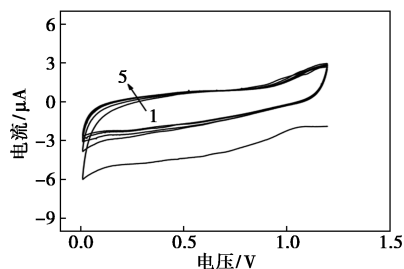
应用 CV 测试对粘结剂的电化学稳定性进行研究。CV 测试在 0.01 ~ 1.2 V (vs. Li/Li⁺) 的电压范围、0.2 mV/s 的扫描速率下进行。图 5 展示了 3 种粘结剂的 CV 测试曲线。可以观察到 3 种粘结剂从第二圈开始时都只有微弱的氧化/还原峰,这说明 3 种粘结剂在硅负极额定电压范围内都具有良好的电化学惰性,都可作为用于硅负极的粘结剂^[30]。



(a) CMC-Na



(b) C-PA

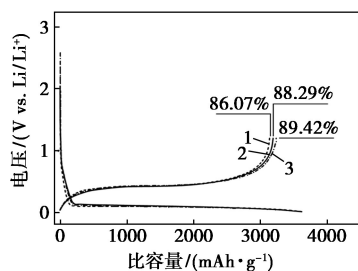
(c) C-PA-Ca²⁺

1—1st; 2—2nd; 3—3rd; 4—4th; 5—5th

图 5 粘结剂的循环伏安曲线

3.4 电池性能分析

首圈库仑效率(ICE)可用于揭示活性锂离子在第一圈循环过后的损失量。图 6 展示了 3 种硅电极

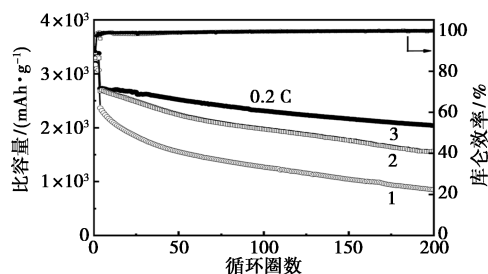


1—Si@CMC-Na; 2—Si@C-PA; 3—Si@C-PA-Ca²⁺

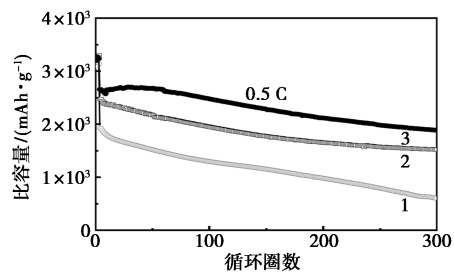
图 6 0.05 C 下电极的首圈充放电曲线

在 0.05 C 条件下的 ICE。Si@CMC-Na 电极、Si@C-PA 电极和 Si@C-PA-Ca²⁺ 电极的 ICE 分别为 86.07%、88.29% 和 89.42%。Si@C-PA-Ca²⁺ 电极的 ICE 值最高,表明其在首圈充/放电过程中能更有效地利用锂离子,减少锂损失^[31]。

在 0.01 ~ 1.2 V 的电压范围内对不同的粘结剂制成的 Si 扣式半电池进行恒流充放电测试,电池循环结果见图 7。在 0.2 C 电流密度下循环 200 圈, Si@CMC-Na 电极的比容量仅有 844.8 mAh/g, Si@C-PA 电极的比容量中等,为 1 566.1 mAh/g,而 Si@C-PA-Ca²⁺ 电极的比容量高达 2 035.2 mAh/g。这是由于在加入 PA 后,CMC-Na 与 PA 形成了大量的强而稳定的氢键,有效缓解了体积膨胀带来的影响并且稳定了电极结构。而在添加 Ca²⁺ 后, Ca²⁺ 的两个正电荷能够与两个 PA 分子配位形成离子键,使得导电网络更加完整,改善了负极材料的机械性能,大大地提高了循环性能^[28]。将电流密度提高至 0.5 C,进一步考察各电极的长循环性能。如图 7 (b) 所示, Si@C-PA-Ca²⁺ 电极在 0.5 C 的条件下有着良好的长效稳定性,在循环 300 圈后,比容量为 1 879.7 mAh/g,容量保持率为 70.85%,均优于对比电极 Si@CMC-Na (596.6 mAh/g, 31.07%) 和 Si@C-PA (1 520.3 mAh/g, 61.52%)。



(a) 电流密度 0.2 C



(b) 电流密度 0.5 C

1—Si@CMC-Na; 2—Si@C-PA; 3—Si@C-PA-Ca²⁺

图 7 电极的长循环性能

进一步评估了 Si@C-PA-Ca²⁺ 电极在 0.5 C 以及 1 C 的电流密度下 Li 插入量限制为 1 000 mAh/g 的循环特性。由图 8 可以看出, Si@C-PA-Ca²⁺ 电极在电流密度为 0.5 C 时可以稳定循环 1 000 圈,

在 1 C 的电流密度下可以稳定循环 700 圈。并且在进行限制容量的循环过程之前, 0.05 C 电流密度预循环的 ICE 都较高, 分别为 89.36% [图 8(a)] 和 89.66% [图 8(d)]。图 8(c) 和(f) 展示的是两个电流密度下部分整数圈的充放电曲线。在 0.5 C 情况下, Si@C-PA-Ca²⁺ 电极的充放电平台非常稳定, 充电平台的区间稳定在 0.20~0.6 V, 放电平台的区间

稳定在 0.05~0.3 V。而 1 C 电流密度情况下充电平台同样稳定, 由于是更大的电流密度, 充电平台的区间略高一些, 在 0.35~0.65 V, 放电平台的区间约为 0.02~0.3 V。总体而言, 在限制容量的情况下, Si@C-PA-Ca²⁺ 电极在 0.5 C 和 1 C 两个电流密度下均表现出稳定的电化学性能, 这证明了粘结剂 C-PA-Ca²⁺ 具有优异的长循环稳定性。

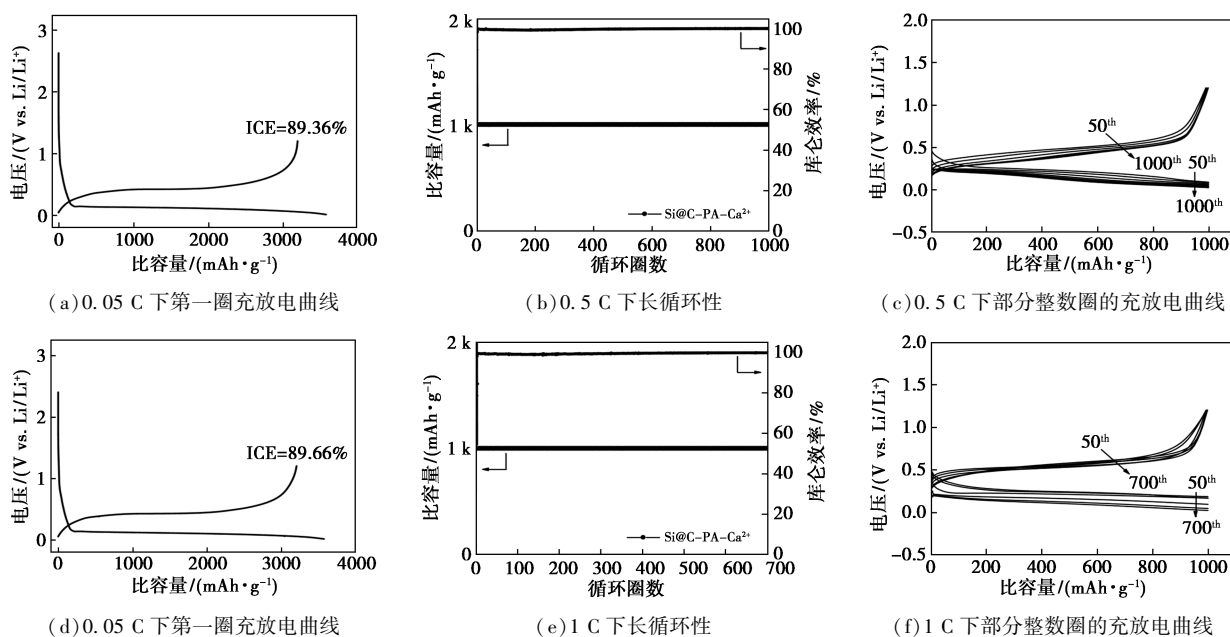
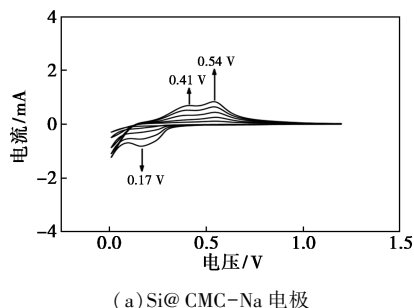


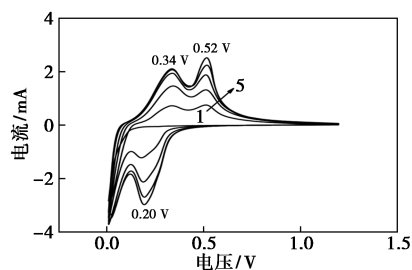
图 8 电极的循环性能

3.5 电极循环伏安分析

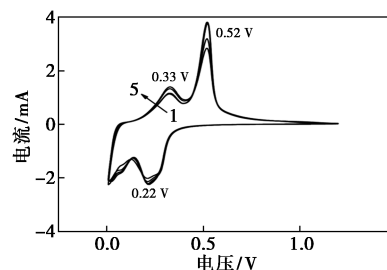
Si@CMC-Na 电极的 CV 曲线如图 9(a) 所示。随着 CV 测试扫描的进行, 氧化峰的电流会逐渐增大, 印证了电池的活化过程。Si@CMC-Na 电极的氧化峰出现在 0.41 V 和 0.54 V, 对应 Li⁺ 从 Li_xSi 合金中的脱锂过程, 还原峰出现在 0.17 V, 对应于 Si 形成 Li_xSi 合金的过程^[7,16]。Si@C-PA 电极的 CV 曲线如图 8(b) 所示, 氧化峰出现在 0.34 V 与 0.52 V, 还原峰出现在 0.20 V。Si@C-PA-Ca²⁺ 电极的氧化峰为 0.33 V 和 0.52 V, 还原峰为 0.22 V, 不仅电流的峰值高于前两种电极, 而且曲线第一圈到第五圈具有高度的重复性, 表明 Si@C-PA-Ca²⁺ 电极具有更高的锂离子传输速率和更优的可逆性。



(a) Si@CMC-Na 电极



(b) Si@C-PA 电极



(c) Si@C-PA-Ca²⁺ 电极

1—1st; 2—2nd; 3—3rd; 4—4th; 5—5th

图 9 CV 曲线

3.6 电极形貌分析

如图 10 所示, 采用 SEM 研究硅电极循环 150

圈前后表面形貌的变化。从 SEM 图像可以观察到 3 种电极循环前的表面均较为平整,没有明显的裂纹。然而在 0.5 C 电流密度下循环 150 圈后,电极表面形貌发生了变化,以 Si@ CMC-Na 电极裂纹间的空隙较大;Si@ C-PA 电极出现较小的裂纹,但空隙较少;而 Si@ C-PA-Ca²⁺ 电极的表面形貌完整、致密且没有裂纹。这是由于 CMC-Na 与 PA 不仅提供了大量的可以与 Si 表面氧化层形成相互作用力的活性位点,而且二者通过氢键和共价键交联所形成的粘结剂具有优异的机械应力,改善了体积膨胀引起的表面破裂的问题,并且在经过 Ca²⁺ 交联后,离子键更加牢固了整个粘结剂体系。粘结剂 C-PA-Ca²⁺ 对保持电极稳定性和完整性效果明显,从而保证了电子迁移和传导的连续性以及长循环的稳定性。

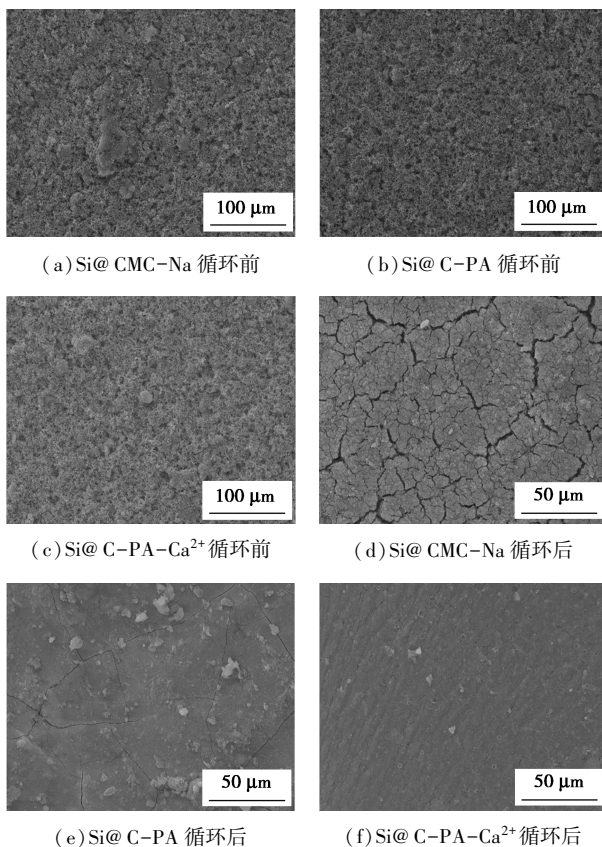


图 10 循环前后电极的 SEM 图

4 结论

本研究以羧甲基纤维素钠 (CMC-Na) 作为主链,通过加入植酸 (PA) 和钙离子 (Ca²⁺),制得一种包含氢键、共价键和配位键的新型水性复合粘结剂 (C-PA-Ca²⁺),应用于锂电池 Si 负极。180°剥离力测试表明粘结剂 C-PA-Ca²⁺ 具有优异的粘结强度,

剥离力为 2.39 N,高于粘结剂 CMC-Na (1.47 N) 和 C-PA (2.07 N)。在 0.2 C 电流密度下循环 200 圈,电极 Si@ C-PA-Ca²⁺ 的比容量为 2 035.2 mAh/g,优于 2 个对比电极 Si@ CMC-Na (844.8 mAh/g) 和 Si@ C-PA (1 566.1 mAh/g)。在 0.5 C 条件下循环 300 圈,电极 Si@ C-PA-Ca²⁺ 比容量仍有 1 879.7 mAh/g,容量保持率为 70.85%。在放电比容量限制为 1 000 mAh/g 的测试中,电极 Si@ C-PA-Ca²⁺ 展现出优异的长效性能,0.5 C 电流密度下可稳定循环 1 000 圈,1 C 电流密度下可稳定循环 700 圈。对比粘结剂 CMC-Na 和 C-PA,CV 和 SEM 测试表明粘结剂 C-PA-Ca²⁺ 表现出了良好的机械性能,在循环中可以缓解由于硅体积膨胀造成的影响,有利于维持电极结构的完整性,从而提升 Si 电极的循环性能。基于植酸和钙离子交联形成 3D 结构粘结剂的方法,为 Si 电极水性粘结剂的设计与开发提供了新策略。

参考文献

- [1] Ji G, He L, Wu T, *et al.* The design of fast charging strategy for lithium-ion batteries and intelligent application: A comprehensive review[J]. *Applied Energy*, 2025, 377: 124538.
- [2] Zhang C, Wang F, Han J, *et al.* Challenges and recent progress on silicon-based anode materials for next-generation lithium-ion batteries[J]. *Small Structures*, 2021, 2(6): 2100009.
- [3] 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.
- [4] Huang C, Liang J, Xiao H, *et al.* Cross-linking γ -polyglutamic acid as a multifunctional binder for high-performance SiO_x anode in lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(45): 62121-62130.
- [5] Zhang L, Ding Y, Song J. Crosslinked carboxymethyl cellulose-sodium borate hybrid binder for advanced silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2018, 29(12): 1773-1776.
- [6] Yang X, Zhang Z, Xu X, *et al.* Self-healing functional materials for advanced batteries: Mechanisms, dynamics, and applications[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 75: 103992.
- [7] Zhang J, Yan L, Zhao Y, *et al.* A multifunctional supramolecular polymer binder with hard/soft phase interaction for Si-based lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2024, 125: 109573.
- [8] Lv M, Zhao R, Hu Z, *et al.* Binder design strategies for cathode materials in advanced secondary batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(14): 4871-4906.
- [9] Tong Y, Jin S, Xu H, *et al.* An energy dissipative binder for self-tuning silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Advanced Science*,

- 2022, 10(2): 2205443.
- [10] Li Z, Wu G, Yang Y, *et al.* An ion-conductive grafted polymeric binder with practical loading for silicon anode with high interfacial stability in lithium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(29): 2201197.
- [11] Han X, Gong H, Li H, *et al.* Fast-charging phosphorus-based anodes; Promises, challenges, and pathways for improvement [J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(11): 6903–6951.
- [12] He Z, Zhang C, Zhu Z, *et al.* Advances in carbon nanotubes and carbon coatings as conductive networks in silicon-based anodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(48): 2408285.
- [13] Patra A, Matsumi N. Densely imidazolium functionalized water soluble poly(ionic liquid) binder for enhanced performance of carbon anode in lithium/sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 15(5): 2403071.
- [14] Lusztig D, Luski S, Shpigel N, *et al.* Silicon anodes for lithium-ion batteries based on a new polyimide binder [J]. *Batteries & Supercaps*, 2024, 7(8): e202400255.
- [15] Xue S, Fu Y, Song Z, *et al.* Coil-to-stretch transition of binder chains enabled by “nano-combs” to facilitate highly stable SiO_x anode [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2022, 5(4): 1310–1316.
- [16] Wang X, Li H, Fu W, *et al.* Cooperation of covalent bonds and coordinative bonds stabilizing the Si-binder-Cu interfaces for extending lifespan of silicon anodes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 683: 36–45.
- [17] Dong B W, Zhu H Z, Cai X C, *et al.* Rational design of alginate-derived network binder for high-performance silicon-based anodes in Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 626: 235745.
- [18] Sun J, Li Y, Lv L, *et al.* Selective adsorption of electrolyte anions with chitosan skin producing LiF-enriched solid electrolyte interphase for Si-based lithium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(52): 2410693.
- [19] Cao P F, Yang G, Li B, *et al.* Rational design of a multifunctional binder for high-capacity silicon-based anodes [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(5): 1171–1180.
- [20] Choi S, Kwon T, Coskun A, *et al.* Highly elastic binders integrating polyrotaxanes for silicon microparticle anodes in lithium ion batteries [J]. *Science*, 2017, 357(6348): 279–283.
- [21] Sun Q, Wu X, He Z, *et al.* A Self-healing binder based on host-guest interaction for carbon-silicon anodes in lithium ion batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2025, 172(1): 010508.
- [22] Li Z, Tang W, Yang Y, *et al.* Engineering prelithiation of polyacrylic acid binder; A universal strategy to boost initial coulombic efficiency for high-areal-capacity Si-based anodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(40): 2206615.
- [23] Son H J, Reddy B S, Na H J, *et al.* An elastic cross-linked polymeric binder for high-performance silicon/graphite composite anodes in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1010: 177724.
- [24] Wang L, Liu T, Peng X, *et al.* Highly stretchable conductive glue for high-performance silicon anodes in advanced lithium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(3): 1704858.
- [25] Huang Q, Song J, Gao Y, *et al.* Supremely elastic gel polymer electrolyte enables a reliable electrode structure for silicon-based anodes [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 5586.
- [26] 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.
- [27] Kim J, Park K, Cho Y, *et al.* Zn²⁺-imidazole coordination crosslinks for elastic polymeric binders in high-capacity silicon electrodes [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(9): 2004290.
- [28] Huang H, Wei D, Zhu X, *et al.* Calcium ions modification polyacrylamide grafted protein binder for silicon anode in lithium-ion battery [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 295: 127129.
- [29] Zheng Z, Gao H, Ke C, *et al.* Constructing robust cross-linked binder networks for silicon anodes with improved lithium storage performance [J]. *ACS Applied Material & Interfaces*, 2021, 13(45): 53818–53828.
- [30] 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.
- [31] Liang J, Fan Z, Chen S, *et al.* A novel three-dimensional cross-linked net structure of submicron Si as high-performance anode for LIBs [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 860: 158433. ■
-
- (上接第 272 页)
- [43] Qiao X, Chen R, Zhang H, *et al.* Outstanding cavitation erosion resistance of hydrophobic polydimethylsiloxane-based polyurethane coatings [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(25): 47668.
- [44] Liu S, Wang Y, Tang X, *et al.* Fabrication of polydimethylsiloxane superhydrophobic coatings with self-healing properties using the template method [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2023, 33(3): 1349–1357.
- [45] Verma S, Das S, Mohanty S, *et al.* A facile preparation of epoxy-polydimethylsiloxane (EP-PDMS) polymer coatings for marine applications [J]. *Journal of Materials Research*, 2019, 34(16): 2881–2894.
- [46] Sun X, Chen R, Gao X, *et al.* Fabrication of epoxy modified polysiloxane with enhanced mechanical properties for marine antifouling application [J]. *European Polymer Journal*, 2019, 117: 77–85.
- [47] 王旭华, 吴仲岩, 杨洁, 等. 疏水 CY184/E-PDMS 环氧树脂复合材料的制备及性能 [J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(7): 8–13.
- [48] 张伟钢, 李娇, 吕丹丹. 涂料助剂对 PDMS 改性环氧树脂/Al 复合涂层性能的影响 [J]. *材料导报*, 2024, 38(10): 282–286.
- [49] Wu X, Wyman I, Zhang G, *et al.* Preparation of superamphiphobic polymer-based coatings via spray-and dip-coating strategies [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 90: 463–471.
- [50] Chen J, Ke Q, Li S, *et al.* Robust UV-curable anti-smudge electrodeposition coating for self-cleaning, anti-graffiti and corrosion protection [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 179: 107526.
- [51] Zhong X, Sheng J, Fu H. A novel UV/sunlight-curable anti-smudge coating system for various substrates [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345: 659–668.
- [52] Zheng C, Liu G, Hu H. UV-curable anti-smudge coatings [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(30): 25623–25630. ■