

丙烯酸类聚合物在锂电池中的应用研究进展

毛家容, 贾其凡, 赵 蕊, 陈宝书, 赵天宝*

(西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039)

摘要:粘接剂作为锂电池关键辅助材料之一, 已从最初提供粘接作用仅起到保持电极机械稳定逐步向绿色环保高效的多功能粘接剂发展, 丙烯酸类聚合物含有丰富的极性官能团, 在有机电解质中不溶解性以及高的化学稳定性和机械稳定性使其具有优异的电化学性能, 可广泛应用于锂电池不同结构部位。本文综述了近年来国内外丙烯酸类粘接剂在锂电池硅阳极、硫阴极、过渡金属盐类及氧化物正极、聚合物电解质以及隔膜改性方面的发展和应用研究现状, 以期为高性能锂电池粘接剂研究提供参考。

关键词:锂电池; 丙烯酸; 粘接剂

引言

从 1799 年意大利物理学家 Alessandro Volta 发明了第一款电池 Vlotaic Pile, 到锌铜原电池、铅酸电池、镍镉电池、锌锰电池, 再到 1960 年代进入锂电池时代, 电池的存在和发展已有 200 年历史, 彻底改变了人类生活。2015~2019 年全球锂电池市场规模逐年增长, 年均复合增速达 19%, 锂电池已广泛应用于手机、电脑、相机等小型便携电子设备以及新能源交通、储能电站等领域。国内外大量的研究致力于提升锂电池能量密度以及安全性能, 并取得了重大进展^[1]。

锂电池用粘接剂用量不足 10%, 但作为关键辅助材料之一, 已然成为重要的研究方向之一。传统的锂电池粘接剂聚偏氟乙烯(PVDF)电化学性质稳定, 但存在明显缺陷^[2~5]: ①通过-F 与其他组分颗粒形成氢键实现粘接, 粘接效果较弱; ②阻塞电极孔隙, 减少了与电解液可接触的表面积, 限制电池的离子导电性; ③和金属锂或 LiC_x 发生反应放出的反应热是无氟粘接剂的 2 倍, 易导致热失控; ④在醚类有机电解质中易发生溶胀溶解, 导致内阻增大; ⑤需溶解在成本高且有毒的有机溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中, 且电极制备过程去除 NMP 需要高温, 会产生新的副反应。由于 PVDF 的这些缺陷, 近年来人们探索开发了大量天然的、合成的水溶性粘接剂应用于锂离子电池^[6], 如羧甲基纤维素(CMC)脆性较大, 通常与丁苯橡胶或丙烯酸类配合用于电池负极^[7,8], 还有丙烯腈多元共聚物^[9]、聚乙烯醇^[10]、阿拉伯胶、瓜尔豆胶、黄原胶^[11]、海藻酸盐、超支化 β -环糊精^[12] 等用作锂电池粘接剂对提高电池性能均有一定优势。聚丙烯酸(PAA)及其盐类属于高分子聚电解质^[13], 溶于水 and 有机溶剂, 可解离成高分子阴离子和许多低分子阳离子, 离解程度很高。分子量在 24~150kDa 范围内的 PAA 能提供较好的粘附性能, 且 PAA 含有比 CMC 更密集的功能性官能团羧基, 羧基基团与活性物质和集流体表面形成共价键, 羧基基团之间相互作用形成氢键, 还可能会发生脱水反应形成非常牢固的酸酐结构, 使得分子长链之间相互交联, 产生更强的黏合力^[14~17]。聚丙烯酸类粘接剂几乎不溶于有机醚基电解质, 并表现出较强的聚硫亲和性, 具有较高的化学稳定性和机械稳定性, 在循环性能、极化程度、容量保持率等方面优于传统的 PVDF 粘接剂。制备工艺简单, 还可通过引入其它官能团, 进一步改善其粘接强度、机械性能、电化学性能等, 用于锂电池不同结构, 是一种绿色环保、高性能、可持续发展的粘接剂。

本文综述了聚丙烯酸类粘接剂在已经商业化或具有可观应用前景的电极如硅、硫、过渡金属盐类及

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.09.002

收稿: 2021-06-22; 修回: 2022-01-07;

作者简介: 毛家容(1994-), 女, 硕士, 研究方向为聚丙烯酸类锂电池粘接剂;

* 通讯联系人: 赵天宝(1986-), 男, 博士, 副教授, 高分子材料结构与性能。E-mail: zhaotb@mail.xhu.edu.cn.

氧化物、聚合物电解质以及隔膜改性方面的发展和应用研究现状,并总结了聚丙烯酸类粘接剂的优缺点及未来发展方向。

1 硅阳极

在锂电池负极材料方面,硅的理论比容量高温 $4200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 和室温 $3580\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$,比石墨高出一个数量级,脱锂电位低($<0.5\text{V}$),环境友好,储量丰富,但其商业化应用最大的挑战在于电池循环充放电过程中,硅的电导率相对较低, Li^+ 嵌入脱嵌过程体积变化较大。大量研究应用主要通过①引入机械缓冲基质;②形成可容纳硅膨胀的空间来实现抑制硅的大体积变化^[18~20],而通过粘接剂的应用优化硅电极性能工艺操作简单、成本相对较低。

Zhang 课题组^[21,22]用不同的碱对硅基电极粘接剂 PAA 进行预处理,提出一定程度的碱中和可有效平衡 PAA 浆料流变性能与电池电化学性能这组趋势相反的性能。Haysa 等^[23]用 LiPAA 做粘接剂的硅-石墨复合阳极全电池性能相比 PAA 更优,且全电池性能受二次干燥温度的影响更小。Komaba 课题组^[24~26]提出聚丙烯酸酯可对石墨电极进行界面修饰,原因在于聚合物中带负电荷的氧原子与带正电荷的锂离子之间的静电相互作用在锂插入石墨过程中调控 Li^+ 的脱溶过程,表现出类似于人工固体电解质相界面膜(SEI)的功能,从而能够在 PC、EC、离子液体 BMP-TFSA 等电解质中表现出高度可逆的锂插层现象。进一步地,用二烯丙基醚进行交联,NaOH 进行中和制得丙烯酸酯粘接剂。聚合物通过共价键和氢键交联,相比线性 PAH,适度的交联使粘接强度提高 2 倍,中和使粘接强度提高 1.5 倍,能更好地应对硅电极的体积变化。Truong 等^[27]在硅复合电极外部包覆一层约 4nm 厚的 LiPAA, LiPAA 涂层在循环过程中作为固体电解质层,保持电极与电解质界面处的结构完整性,从而提升复合电极的性能。电池在 0.2C 条件下循环 100 次,容量保持率为 94.4%,平均比容量为 $470.6\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;0.5C 循环 500 次,容量保持率仍有 82.2%。Son 等^[28]将 t-BA 和 n-BA 通过可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT),加入聚乙二醇二缩水甘油醚进行原位交联制得具有三维网络结构的聚丙烯酸类粘接剂。交联硅电极在 $0.5\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 速率下,初始放电比容量达 $3050\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,初始库伦效率为 84%,循环 100 次后,容量保留率约 40%。He 等^[10]合成了聚乙烯醇接枝聚丙烯酸粘接剂,其具有较强的附着力、优异的柔韧性、较高的电解质吸收能力、较好的循环稳定性、较高的库伦效率、优异的速率能力和较高的电导率($2.15\times 10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。如图 1 所示, $400\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 0.01~1.5V 条件下, Si-PVA-g-10PAA 首次电荷容量 $3260.5\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 初始库伦效率为 82.4%, 1000 次循环后仍保留 $1315.8\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的充电容量。Jiang 等^[29]将丙烯酸与三乙二醇二丙烯酸酯通过 RAFT 聚合成适度交联的 P(AA-TEGDA)粘接剂用于硅阳极,电导率最高达 $5.01\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,可有效抑制电极体积膨胀, C/3 条件下循环 100 次,容量保留率为 76%,硅阳极体积膨胀仅 10%。

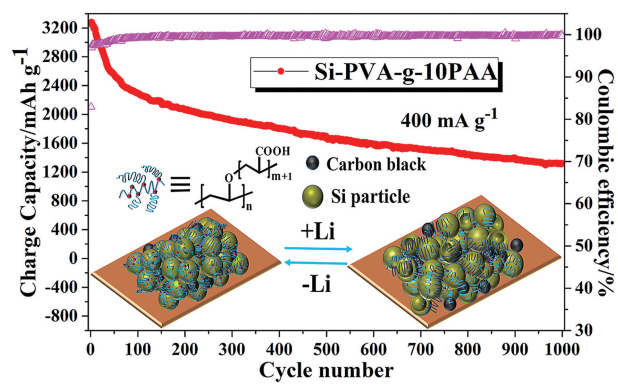


图 1 使用 PVA-g-10PAA 粘接剂的硅电极的循环性能^[10] (2018 Elsevier 版权许可)

Figure 1 Cycle performances of Si electrode with PVA-g-10PAA binder (Reprinted with permission from Ref. [10]; Copyright (2018) Elsevier)

Wei 等^[30]原位接枝聚合制备 NaPAA-g-CMC,通过氢键和范德华作用在硅颗粒周围形成三维聚合物网络,应用于质量负载为 $1.3\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 Si 阳极循环 50 次后,容量保持率约 80%,达 $1880\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Porcher 等^[31]结合粘接剂的机械性能、在电极材料中的分布情况以及与硅颗粒的相互作用与电化学性能的相关性,证明了 PAA 脆性对电极完整性无害,与 Na-CMC、PEI 相比,PAA 和 LiPAA 在限制循环累积不可逆容量方面更有优势。

聚丙烯酸丰富的羧基能够通过氢键、共价键的方式与电极硅表面的羟基发生相互作用,从而缓解硅体积膨胀带来的负面影响。但由于聚丙烯酸呈线性结构,韧性较差,对体积膨胀的抑制有限,故还需引入第二组分提高韧性或交联形成三维网络结构提高机械强度,以应对硅阳极长时间循环或高负载条件下的大体积形变。另外,基于制浆工艺和粘接剂电化学性能、电池内部环境的考量,聚丙烯酸酯类聚合物在使用前通常还需用碱滴定至 pH 值约等于 7。

2 硫 阴 极

锂硫电池能量密度达 $2600\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$,硫元素储量丰富,被认为是下一代电池最有希望的候选之一。但也存在一些缺点影响锂硫电池的实际应用,一方面是硫的导电性差,电导率仅为 $5\times 10^{-30}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[32],体积能量密度较低;另一方面,放电产物多硫化物(Li_xS_y)在电解液中高度溶解,在阴极和阳极之间迁移,产生“穿梭效应”,导致电池的自放电和低倍率性能^[33]。因此抑制多硫化物迁移以及优化阴极结构对提高锂硫电池性能具有重要意义。

Liu 等^[34]制备了聚丙烯酸-聚乙烯亚胺水溶性离子交联聚合物(DICP)首次应用于可回收 Li-S 电池,DICP 具有三维网络结构,在电解液中溶胀率远低于 PAA,但通过 pH 调控可完全解离,电极活性物质可重复利用。同时,极性官能团(如氨基和酰胺等)与 Li_2S_6 等中间产物强的亲和作用,能有效抑制阴极活性硫的损失,提高电池库伦效率。Xu 等^[35]提出了一种通过物理包覆和丙烯酸含氧官能团化学吸附抑制多硫化物迁移的方法,将 LiPAA 包覆在多壁碳纳米管/硫上,促进 Li^+ 的扩散,扩散系数为 $3.12\times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$,表现出优越的电化学性能与高容量。Shafique 等^[5]对比研究了 PEO、PVDF 和 LiPAA 三种锂硫电池聚合物粘合剂。LiPAA 在有机电解质中较好的化学稳定性以及较强的聚硫亲和力使得电池电化学性能重复性最高,比容量衰减幅度最小,速率性能更好。如图 2 所示,C/10 倍率条件下,随循环次数增加,用 LiPAA 做粘接剂的锂硫电池表现出更优异的性能。Liu 等^[36]合成了一种自交联聚丙烯酸酯乳

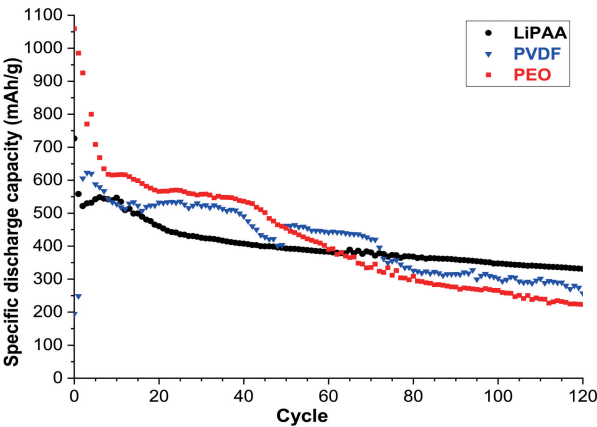


图 2 典型的分别用 PVDF、PEO、LiPAA 作正极粘接剂的 Li-S 电池 C/10 倍率下的循环比容量对比^[5]
(2020 Elsevier 版权许可)

Figure 2 Specific discharge capacity comparison between the cycling (C/10) of the most representative Li-S cells using PVDF,P.EO,or LiPAA as polymeric binder in the positive electrode
(Reprinted with permission from Ref.[5]; Copyright (2020) Elsevier)

液 PAL,具有纳米乳胶粒子和较低的 T_g ,保证在阴极上均匀分散和良好的附着力。制备的锂硫电池具有良好的循环稳定性和优异的倍率性能。充放电倍率从 0.1C 增加到 2C,随倍率增加,放电容量逐渐衰减,但 2C 时放电比容量仍有 $552.0\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,而使用 PVDF 粘接剂的电池仅有 $245.1\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。无论倍率高低,使用 PAL 粘接剂均具有比 PVDF 更明显的优势。

丙烯酸类聚合物在 Li-S 电池方面广泛的应用研究得益于①极性基团与活性材料、集电器之间产生的物理化学作用,使得具有优异的粘接性能,保持电极完整;②丰富的含氧官能团如羧基、酯、醚等,捕获可溶性多硫化物中的正电端 Li^+ ,对 Li_xS_y 产生强有力的吸附,有效抑制“穿梭效应”^[37];③水溶性,绿色环保。进一步地,合成分子间共价交联或离子交联的三维网络结构丙烯酸酯聚合物有助于高负载硫阴极的稳定,而不同极性官能团的合理组合来加强对 Li_xS_y 的约束同样具有巨大的发展潜力。

3 过渡金属盐类及氧化物阴极

电池的正负极材料及结构组成决定电池容量的上限,新能源产业的快速发展追求二次电池能有更高能量密度和更高的工作电压,同时也更加关注安全性能和资源成本问题。

过渡金属盐类磷酸铁锂(LiFePO_4)理论容量约 $170\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,其主要优势在于安全性高,即使电池内部或外部受到伤害,也不燃烧不爆炸,且不含任何对人体有害的重金属元素;耐高温,电热峰值可达 $350\sim 500^\circ\text{C}$;寿命长,100% DOD 条件下,可以充放电 2000 次以上,多用于动力电池。但导电性较差, Li^+ 扩散速度慢,振实密度较低,实际比容量较低,约为理论比容量的 85%,在温度较高时会发生铁溶出现象影响其循环性能^[38]。除通过元素掺杂、碳包覆和粒径控制等途径对 LiFePO_4 正极材料进行改性^[39],也有大量研究致力于通过粘接剂性能来提升电极性能。苏静等^[40]制备了 PVA-g-PAA 接枝聚合物,并用季戊四醇进行交联,制备的交联型水性粘接剂用于 LiFePO_4 正极表现出较优的粘结力和电化学稳定性。在 0.2C 倍率下循环 100 圈后的容量保持率为 99.4%;在 1C 下循环 400 圈后的容量保持率仍有 82.6%。曾涛^[17]将 PAA 粘结剂用于 LiFePO_4 半电池,0.5C 常温循环 200 圈后的容量保持率为 99.3%, 55°C 循环 100 圈后容量保持率为 97.7%,搁置 15 天后电池放电平台保持不变。且电池极化较小,循环过程阻抗不升反降。曹佳宁等^[41]合成苯乙烯与丙烯酸异辛酯水系粘结剂 PSEHA,PSEHA 粘结剂含酯基,较好的电解液亲和性使其具有良好的导电通路,不含不饱和双键,抗氧化性好,较低的溶胀率,浆料性稳定好。St : EHA=1 : 11 制备的 PSEHA 粘接剂用于 LiFePO_4 电极扣式电池在 1C 条件下循环 100 圈后容量保留率为 96%,优于 PVDF 和 SBR;其软包全电池在 1C 下循环 170 圈后容量保留率为 98.9%,库伦效率大于 99.5%。

过渡金属氧化物电极材料中富锂锰基氧化物以及镍钴锰三元体系具有相对较高的能量密度,高的工作电压,成本相对较低,还可通过调整不同元素的摩尔比满足不同的使用需求,因而受到越来越多的关注。

富锂锰基氧化物(LRMO)在放电比容量方面具有绝对优势($>250\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),但实际应用于动力电池还需解决:降低首次不可逆容量损失;提高倍率性能和循环寿命;抑制循环过程的电压衰减。Yang 等^[42]提出相比 PVDF,PAA 粘合剂提供良好的粘接能力,保证循环过程电极的完整性,同时能够形成稳定的阴极电解质溶液界面(CEI),另外质子 H^+ 与 Li^+ 交换结合到 LRMO 晶格中使表面质子化,三种功能协同作用,有效抑制电极表面电解液腐蚀和过渡金属离子的迁移,从而提高电池容量。200 $\text{mA}\cdot\text{h}^{-1}$ 条件下循环 500 圈,LRMO-PAA 电极容量保持率达 88%,远高于 LRMO-PVDF 电极的 58%。Pieczonka 等^[43]也研究了 LiPAA 用作 LNMO 电极的优势,LiPAA 与电极、电解质溶液之间的相互作用如图 3 所示,能在 LNMO 颗粒以及碳添加剂表面形成均匀薄膜,具有独特的附着力、内聚性和润湿性能,还作为额外的锂源(补充约 30%的过量锂原子)补偿全锂电池中的锂离子损失,其多功能性显著提高了 LNMO/石墨电池的电化学性能。

三元体系尖晶石型镍锰酸锂 LNMO 是具有三维锂离子通道的锂离子电池正极材料,具有高能量密

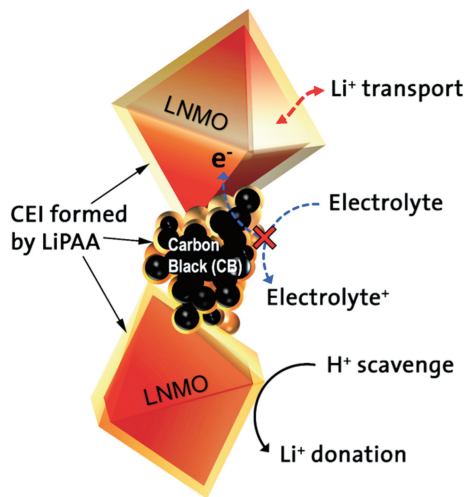


图 3 LiPAA 与阴极/电解液之间多重作用示意图^[43] (Copyright 2015 Wiley 版权许可)

Figure 3 Multiple roles of LiPAA binder as cathode/electrolyte solution interphase (Reprinted with permission from Ref. [43]; Copyright (2015) Wiley)

度、高电压的特性,但高电压特性也致使电解液易发生反应。Hitomi 等^[44]制备了 AR/CMC 水性复合粘结剂,用于 LNMO 电极,3~5V 电压范围内首次循环可逆容量为 $138\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,第 50 次循环可逆容量为 $128\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因为丙烯酸橡胶分子结构中不含饱和 $\text{C}=\text{C}$ 键,避免了不可逆阳极氧化反应,且水基粘结剂对 LNMO 颗粒有良好的亲和力,AR/CMC 电极在初始库伦效率、循环稳定性方面均优于 SBR/CMC 电极、PVDF 电极。

综上所述,聚丙烯酸类粘接剂用于过渡金属盐类、氧化物类电极具有诸多优势,如电化学稳定性好,能提供良好的粘接性能以保证电极循环过程的完整性和结构稳定,可形成稳定的 CEI,有效降低与电解液的副反应的发生以及抑制过渡金属的迁移,还具有较低的成本和明显的环保优势,发展潜力巨大。但形成稳定的 CEI 往往会消耗一部分活性锂,可以在聚丙烯酸酯中引入 Li^+ ,通过 H^+/Li^+ 可逆交换反应有效补充锂源^[45]。

4 聚合物电解质

聚合物电解质有望取代有机电解液加隔膜的方式实现离子传导,极大程度上改善锂电池安全性能,电化学稳定好,充放电过程能有效适应电极的体积变化,但大部分离子电导率较低^[46,47]。研究最多的是聚氧化乙烯与碱金属盐络合物(PEO-MX)体系,其 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基团可有效减弱锂枝晶的影响,但 PEO 的高结晶性会导致常温下 Li^+ 迁移困难,故而提高离子电导率是聚合物电解质发展的关键之一^[48,49]。

卢翠红等^[50]将 PAALi 引入 $\text{LiClO}_4/\text{LiNO}_3/\text{LiOAc}$ 低温共熔盐类制备固体电解质材料,其室温电导率 $6\times 10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,他们提出快速冷却样品可有效提高聚合物电解质电导率。耿世达^[51]将纳米 PAALi 粉末与高氯酸锂、溴化锂、醋酸锂等锂盐混合制备固体电解质膜,电解质室温离子电导率大于 $1\times 10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。袁云兰^[52,53]在 PAALi 基体上引入高介电常数的丙烯腈和软段丙烯酸丁酯制备三元共聚物,通过溶液凝胶法在聚合物基体中原位生成 SiO_2 颗粒,再与低温共熔锂盐混合,制得的复合型聚合物电解质室温电导率达 $6.265\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。Oyama 等^[54]在无规聚乙烯-丙烯酸共聚物上引入聚乙二醇单甲醚制备了具有良好的吸液能力和保液能力、热稳定性好、与电极的附着力高的凝胶聚合物 PEGM-g-EAA。以 PEGM-g-EAA 为基制备的复合型聚合物电解质 0°C 时离子电导率仍能达到 $1.1\times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。Yuan 等^[55]制备了一种基于锂化聚氯乙烯-丙烯酸(PVCAALi)的凝胶聚合物电解质,机械强度高,与锂金属阳极具有

良好的界面相容性,室温下离子电导率为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。其中 PVC 段确保了快速凝胶化过程和高的电解质吸收,锂化 PAA 段提高机械强度,加速锂离子传输和改善界面兼容性。采用 PVCAALi GPE 组装的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}$ 电池和 Li-S 电池均表现出优异的电化学性能,在 0.5C 倍率下循环 200 次,分别保持了 133.8 和 603.8 mAh $\cdot\text{g}^{-1}$ 的高放电容量。

聚丙烯酸酯聚合物用作固体电解质的优势在于通过 H^+/Li^+ 可逆交换反应或 Li^+ 与含氧基团发生络合与解络合促进 Li^+ 的迁移,具有较好的 Li^+ 传输能力,从而使得聚合物电解质具有较高的离子电导率。聚丙烯酸酯聚合物合成制备工艺简单,丙烯酸可与高介电常数单体共聚,进一步提高溶解锂盐的能力;可与低 T_g 单体共聚,获得更佳的韧性和成膜性能;或通过共价键、离子键等方式形成交联结构,提供更好的机械性能、吸液和保液能力以及热稳定性,从而同时使电池获得更优的电化学性能与安全性能。

5 隔膜

隔膜本身不导电,主要作用是隔开锂电池的正负极,防止两极接触短路;允许锂离子通过,形成充放电回路;锂电池过热时,隔膜上微孔关闭,阻止锂离子通过,强制电池停止充放电进程,减小安全隐患^[56]。隔膜对提高电池的综合性能的提升具有至关重要的作用,商用隔膜大多为聚烯烃隔膜,耐热性差,穿刺强度低^[57],主要通过研究高性能薄膜基体、多层结构、表面接枝以及涂覆改性优化隔膜性能^[58~60]。

隔膜表面涂覆无机纳米粒子浆料是市场上最为常用的隔膜处理方式,隔膜表面涂覆改性用粘接剂,如 PVDF、CMC 等用于电池隔膜之后会使透气性降低,通常只对电池隔膜进行部分涂覆以保证 Li^+ 传递,但未涂覆部分的热性能和力学性能会受到影响,存在一定的安全隐患。深圳市德立新材料科技有限公司^[61]在丙烯酸类单体中加入甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸羟丙酯等特殊功能单体进行共聚制备粘接剂,隔膜涂覆后透气性能下降在 13% 以内,拉伸性能提升 15%~25%。桑顿新能源科技有限公司^[62]在 PP 隔膜两面分别涂覆聚甲基丙烯酸锂和氧化铝陶瓷浆料制备 10164227-40Ah 电芯,有效改善电芯电性能和安全性能。25℃ 循环 1200 次,容量保持率 94.6%;55℃ 循环 500 次,容量保持率 92.8%;55℃ 荷电(7 天)剩余容量百分比 98.9%,恢复容量百分比 101.2%。Zhu 等^[63]通过静电纺丝结合乙醇蒸汽处理的方式从 PAN/PAA 复合纳米纤维的内部原位提取 PAA,得到孔结构可调的三维网络纳米纤维隔膜 E-PAN/PAA,有效抑制 LiPS 迁移,还具有优异的电解质润湿性、热稳定性和机械性能,同时可抑制锂枝晶生长,组装 Li-S 半电池在 1C 下循环 500 次衰减率 0.03%。吴为等^[64]在聚甲基丙烯酸甲酯侧链上引入与电解液有机溶剂相似的五元环结构制备了聚(2,3-环碳酸甘油酯)甲基丙烯酸酯(PDOMMA),200℃ 不发生裂解,热稳定性良好,用于修饰聚乙烯隔膜,20s 即可被电解液完全润湿,吸液率达 440%,电池放电比容量提高了 12.3%。

将丙烯酸类聚合物应用于隔膜涂覆改性时,通常需要配合使用无机纳米粒子,以提高隔膜热稳定性和抵抗锂枝晶穿刺的能力。丙烯酸类聚物流体性能除温度、剪切速度外,还可通过 pH 值进行调节,有助于涂覆浆料的加工制备。但丰富的极性基团可能造成无机粒子部分团聚,故制备浆料时通常还需加入分散剂等助剂辅助颗粒均匀分散与浆料稳定。另一方面,由于水的张力较大,用于隔膜表面涂覆还需考虑体系与隔膜基体的润湿性。

6 结语

锂电池粘结剂最初仅用于将活性物质、导电剂、集流体等粘接在一起保持电池循环过程电极的整体性,到发展具有抑制电极体积变化、形成钝化保护层、高离子电导率、提供额外锂源、具有化学功能性、环境友好等多功能的粘接剂体系已成为趋势。丙烯酸类聚合物含有密集的极性官能团,用作电极粘接剂时与活性材料、导电颗粒以及集流体均有较好的黏附能力,在有机电解质中不溶解性、高的化学稳定性以及较好的锂离子传输能力使其具有优异的电化学性能,合成制备工艺简单,可灵活设计其化学组成和分子

结构从而获得多功能性,具有水溶性,绿色环保,可应用于锂电池不同材料结构中以及锂电池回收领域,具有巨大的发展潜力。

参考文献:

[1] 起文斌,张华,金周,季洪祥,田孟羽,武烽达,詹元杰,田丰,闫勇,贲留斌,俞海龙,刘燕燕,黄学杰. 储能科学与技术, 2020, 9(4): 1015~1029.

[2] 王亚丽,刘丙学,田国峰,齐胜利,武德珍. 高分子学报, 2020, 51(4): 326~337.

[3] 张梓鑫,曹永安,郝晓倩,王文举. 能源研究与利用, 2020, 4: 18~24.

[4] Zou F, Manthiram A. Adv Energy Mater, 2020, 10(45): 2002508.

[5] Shafique A, Rangasamy V S, Vanhulsel A, Safari M, Van Bael M K, Hardy A. Electrochim Acta, 2020, 360: 136993.

[6] Li J T, Wu Z Y, Lu Y Q, Zhou Y, Huang Q S, Huang L, Sun S G. Adv Energy Mater, 2017, 7(24):1701185.

[7] 黄祺开,鲍俊杰. 化学推进剂与高分子材料, 2018, 16(6): 11~15,22.

[8] Shin D, Park H, Paik U. Electrochem Commun, 2017, 77: 103~106.

[9] Wang W W, Yue X Y, Meng J K, Wang X X, Zhou Y N, Wang Q C, Fu Z W. J Phys Chem C, 2018, 123(1): 250~257.

[10] He J R, Zhang L Z. J Alloy Compd, 2018, 763: 228~240.

[11] Li S, Wu Z G, Liu Y M, Yang Z W, Wang G K, Liu Y X, Zhong Y J, So Y, Zhong B H, Guo X D. Ionics, 2021, 27(4): 1829~1836.

[12] 邹树良,马先果,葛武杰,刘云花,邓正华. 电源技术, 2019, 43(12):2017~2021.

[13] 丁建果. 低分子量聚丙烯酸钠合成研究及其应用. 广州: 广东工业大学, 2014.

[14] 宫璐,谢媛媛,刘成士. 电池, 2014, 44(5): 307~309.

[15] Hu B, Shkrob I A, Zhang S, Zhang L H, Zhang J J, Li Y, Liao C, Zhang Z C, Lu W Q, Zhang L. J Power Sources, 2018, 378(28): 671~676.

[16] 张梓鑫,曹永安,郝晓倩,王文举. 能源研究与利用, 2020, 4: 18~24.

[17] 曾涛. 聚丙烯酸粘结剂在锂离子电池正极中的应用研究. 长沙: 中南大学, 2013.

[18] Chae S, Choi S H, Kim N, Sung J, Cho J. Angew Chem Int Ed, 2019, 9(1): 110~135.

[19] Zhu C Y, Zhang Y, Ma Z H, Wang H, Sly G L. Nanotechnology, 2021, 32(8): 085403.

[20] Chen Y F, Yuan Y J, Xu C, Bao L, Yang T, Du N, Lin Y F, Zhang H W. J Mater Sci, 2020, 55(28): 13938~13950.

[21] Hu B, Jiang S S, Shkrob I A, Zhang J J, Trask S E, Polzin B J, Jansen A, Chen W, Liao C, Zhang Z C, Zhang L. J Power Sources, 2019, 416: 125~131.

[22] Shi Z X, Jiang S S, Robertson L A, Zhao Y Y, Sarnello E, Li T, Chen W, Zhang Z C, Zhang L. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(52): 57932~57940.

[23] Haysa K A, Ruthera R E, Kukaya A J, Caob P, Saitob T, Wood D L, Lia J L. J Power Sources, 2018, 384(30):136~144.

[24] Komaba S, Okushi K, Ozeki T, Yui H, Katayama Y, Miura T, Saito T, Groulte H. Electrochem Solid St, 2009, 12(5): A107~A110.

[25] Komaba S, Yabuuchi N, Ozeki T, Okushi K, Yui H, Konno K, Katayama Y, Miura T. J Power Sources, 2010, 195: 6069~6074.

[26] Aoki S, Han Z J, Yamagiwa K, Yabuuchi N, Murase M, Okamoto K, Kiyosu T, Satoh M, Komaba S. J Electrochem Soc, 2015, 162(12): A2245~A2249.

[27] Truong T B, Chen Y R, Lin G Y, Lin H T, Wu Y S, Yang C C. Electrochim Acta, 2020, 365: 137287.

[28] Son J, Vo T N, Cho S, Preman A N, Kim I T, Ahn S. J Power Sources, 2020, 458: 228054.

[29] Jiang S S, Hu B, Shi Z X, Chen W, Zhang Z C, Zhang L. Adv Funct Mater, 2020,30(10):1908558.

[30] Wei L M, Chen C X, Hou Z Y, Wei H. Sci Rep-UK, 2016, 6: 19583.

[31] Porcher W, Chazelle S, Boulineau A, Mariage N, Alper J P, Rompaey V T, Bridel J S, Haon C. J Electrochem Soc, 2017,164(14): A3633~A3640.

[32] 孙超,于鸿翔,刘思勤,朱子然,孙健哲. 高分子通报, 2020,(12): 34~41.

[33] Varzi A, Thanner K, Scipioni R, Di Lecce D, Hassoun J, Dorfler S, Altheus H, Kaskel S, Prehal C, Freunberger S A. J Power Sources, 2020, 480: 228803.

[34] Liu Z M, He X, Fang C, Camacho-Forero L E, Zhao Y Z, Fu Y B, Feng J, Kostecki R, Balbuena P B, Zhang, J H, Lei J X, Liu G. Adv Funct Mater, 2020, 30(36): 2003605.

[35] Fan X L, Chen F, Zhang Y F, Lin R, Lin C R, Zhan L, Xu X Y, Ma L, Xu L M, Zhou X S. Nanotechnology, 2019, 31(9): 095401.

[36] Liu F Q, Hu Z Y, Xue J X, Huo H, Zhou J J, Li L. RSC Adv, 2019, 9(69): 40471~40477.

[37] Yuan H, Huang Y Q, Peng H J, Titirici M M, Xiang R, Chen R J, Liu Q B, Zhang Q. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(31): 1802107.

[38] 苏蕾. 交联聚丙烯酸锂的合成及其在锂离子电池正极中的应用研究. 长春: 东北师范大学, 2015.

[39] 何嘉荣, 仲皓想, 邵丹, 李勇, 张灵志. *新能源进展*, 2015, 3(3): 231~238.

[40] 苏静, 刘姝伶, 张灵志. *新能源进展*, 2018, 6(6): 498~504.

[41] 曹佳宁, 高翔, 罗英武, 苏荣欣. *化工学报*, 2021, 72(2): 1169~1180.

[42] Yang J S, Li P, Zhong F P, Feng X M, Chen W H, Ai X P, Yang H X, Xia D G, Cao Y L. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(15): 201904264.

[43] Pieczonka N P W, Borgel V, Ziv B, Leifer N, Dargel V, Aurbach D, Kim J H, Liu Z Y, Huang X S, Krachkovskiy S A, Goward G R, Halalay I, Powell B R, Manthiram A. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1501008.

[44] Hitomi S, Kubota K, Horiba T, Hida K, Matsuyama T, Oji H, Yasuno S, Komaba S. *Chemelectrochem*, 2019, 6(19): 5070~5079.

[45] 刘智, 董甜甜, 张焕瑞, 柳伟, 崔光磊. *高分子学报*, 2021, 52(3): 235~252.

[46] 王秋君. 锂离子电池聚合物电解质的合成及性能研究. 北京: 北京科技大学, 2015.

[47] 王嵩廉, 计文希, 陈婧, 王晓鹏, 张韬毅, 张辽云. *高分子通报*, 2019, (9): 1~14.

[48] 李静. 高性能固态电解质的制备及其在全固态电池中的应用研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.

[49] 潘教龙. 多功能聚合物薄膜的制备及其用作锂离子电池隔膜的研究. 南昌: 南昌大学, 2018.

[50] 卢翠红, 潘春跃, 赖金洪, 唐爱东. *电源技术*, 2003, 27(4): 373~403.

[51] 耿世达. 中国, CN102250269 A. 2011.11.23.

[52] 袁云兰. 聚丙烯酸锂基固态聚合物电解质的改性研究. 长沙: 中南大学, 2004.

[53] 袁云兰. *应用化学*, 2006, 8: 52~53.

[54] Oyama N, Fujimoto Y, Hatozaki O, Nakano K, Maruyama K, Yamaguchi S, Nishijima K, Iwase Y, Kutsuwa Y. *J Power Sources*, 2008, 189(1): 315~323.

[55] Yuan J J, Sun C C, Fang L F, Song Y Z, Yan Y, Qiu Z L, Shen Y J, Li H Y, Zhu B K. *J Energy Chem*, 2020, 55: 313~322.

[56] 王远. 锂离子电池用聚乙烯隔膜改性及其性能研究. 南昌: 南昌大学, 2020.

[57] 景潇鹏. 锂离子电池 PVDF-HFP 隔膜的改性研究. 成都: 电子科技大学, 2020.

[58] 袁磊, 周永标, 陈子琪, 荆楚凡. *高分子通报*, 2020, (12): 24~33.

[59] 徐佳军, 潘捷苗, 陈亮, 程亚军. *高分子通报*, 2020, (12): 63~73.

[60] 郭雅芳, 肖剑荣, 侯永宣, 齐孟, 蒋爱华. *材料导报*, 2018, 32(7): 1073~1078.

[61] 深圳市德立新材料科技有限公司. 中国, CN109802081 A. 2019.05.24.

[62] 桑顿新能源科技有限公司. 中国, CN109817869A. 2019.05.28.

[63] Zhu X B, Ouyang Y, Chen J W, Zhu X G, Luo X, Lai F L, Zhang H, Miao Y E, Liu T X. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 3253~3263.

[64] 吴为, 刘玉春, 朱冠存, 安佳钰, 窦广鹏, 王雨雁, 刘靖, 孙冬兰, 郭也平. *高等学校化学学报*, 2019, 40(11): 2332~2339.

Research Progress on Application of Acrylic Polymers in Lithium Batteries

MAO Jia-rong, JIA Qi-fan, ZHAO Xin, CHEN Bao-shu, ZHAO Tian-bao*
(School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: Polymer binders as one of the key auxiliary components in lithium batteries have gradually developed from providing bonding function to maintaining the mechanical stability of electrodes to environmentally friendly and efficient multifunctional binders. Acrylic polymers exhibit excellent electrochemical properties due to their adequate polar functional groups, insolubility in organic electrolyte and high chemical and mechanical stability. It can be widely used in different structural parts of lithium batteries. In this review, the recent development and application of acrylic polymer binders in lithium batteries silicon anodes, sulfur cathodes, transition metal salt and oxide anodes, polymer electrolyte and separators modification are introduced, in order to provide references for the research of advanced binders for high performance batteries.

Key words: Lithium batteries; Acrylic acid; Binders