

· 研究论文 ·

羧甲基纤维素钠基水溶性黏结剂在锂离子电池硅电极中的应用

孙兴燊^{1,2,3} 林详宇^{1,3} 赵升云² 范荣玉² 杨自涛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, 生物质化学利用国家工程实验室, 国家林业和草原局林产化学工程重点实验室, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 南京 210042; 2. 武夷学院, 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, 武夷山 354300; 3. 南京林业大学, 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 南京 210037)

摘要: 林业生物质资源纤维素的衍生物羧甲基纤维素钠(CMC-Na), 因其环境友好、原料来源广泛、可再生等优势, 在锂离子电池领域备受关注。为提升CMC-Na在锂离子电池(LIBs)硅负极的应用性能, 以阴离子型多糖CMC-Na和阳离子型高聚物聚乙烯亚胺(PEI)为原料, 通过简便高效的物理共混法, 构筑基于阴阳离子相互作用的交联型黏结剂(C-PEI-10%)。与油性PVDF和纯CMC-Na对比, 研究具有三维(3D)交联结构的C-PEI-10%作为锂离子电池硅负极黏结剂的黏附强度、电池性能和电化学性能。实验表明, 使用C-PEI-10%作为黏结剂的电极Si@C-PEI-10%展现出优异的剥离强度, 平均剥离力为2.42 N, 优于2个对比电极Si@PVDF (0.57 N)和Si@CMC-Na (1.52 N)。在0.2 C电流密度下循环100圈, 电极Si@C-PEI-10%的充电比容量高达2249.1 mAh·g⁻¹, 容量保持率为82.54%, 而电极Si@PVDF和Si@CMC-Na的充电比容量分别为166.9和1430.3 mAh·g⁻¹, 容量保持率分别为10.86%和58.33%。此外, 电极Si@C-PEI-10%表现出优异的倍率特性和可逆性, 在1 C条件下的充电比容量仍有2030.5 mAh·g⁻¹, 明显优于电极Si@PVDF的16.7 mAh·g⁻¹和Si@CMC-Na的1477.3 mAh·g⁻¹。研究表明, 通过阴离子和阳离子的静电相互作用原理制备的C-PEI-10%黏结剂具有优异的黏附强度, 能显著提高硅电极的电池性能和电化学稳定性。

关键词: 锂离子电池; 硅; 羧甲基纤维素钠; 聚乙烯亚胺; 黏结剂

Performance of Water-soluble Binder Based on Carboxymethyl Cellulose Sodium in Silicon Electrode of Lithium-ion Battery

SUN Xing-shen^{1,2,3}, LIN Xiang-yu^{1,3}, ZHAO Sheng-yun², FAN Rong-yu²,
YANG Zi-tao², LIU He^{1*}, SONG Zhan-qian¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry; National Engineering Laboratory for Biomass Chemical Utilization; Key Laboratory of Chemical Engineering of Forest Products, National Forestry and Grassland Administration; Key Laboratory of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China; 2. Fujian Provincial Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology, Key Laboratory of Green Chemical Technology of Fujian Province University, Wuyi University, Wuyishan 354300, China; 3. Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Carboxymethyl cellulose sodium (CMC-Na), a derivative of cellulose, has attracted considerable attention in the field of lithium-ion batteries (LIBs) because of its environmental friendliness,

2024-11-21 收稿, 2025-01-18 录用, 2025-02-26 网络出版

基金项目: 江苏省生物质能与材料实验室自主科研项目(项目号 JSBEM-S-202201), 福建省科技创新重点项目(项目号 2021G02014), 福建省自然科学基金(基金号 2023J011054, 2024J01922)

* 通信联系人: 刘鹤, E-mail: liuhe_caf@163.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.24.354

wide range of raw material sources, and renewability. In this study, a cross-linked binder (C-PEI-10%) based on the electrostatic interaction between the anionic polysaccharide (CMC-Na) and cationic polymer polyethyleneimine (PEI) was prepared through a simple and efficient physical blending method. Compared with PVDF and CMC-Na, the binding strength, cycle stability, and electrochemical performance of C-PEI-10% with a three-dimensional (3D) cross-linking structure as a Si electrode binder for LIBs were studied. The Si electrode using C-PEI-10% as a binder exhibits excellent peel strength, with an average peel force of 2.42 N, superior to the two comparative electrodes Si@PVDF (0.57 N) and Si@CMC-Na (1.52 N). After cycling 100 times at a current density of 0.2 C, the charging specific capacity of the Si@C-PEI-10% electrode is 2249.1 mAh·g⁻¹, with a capacity retention rate of 82.54%, the charging specific capacities of Si@PVDF and Si@CMC-Na electrodes are 166.9 and 1430.3 mAh·g⁻¹, respectively, with capacity retention rates of 10.86% and 58.33%. In addition, Si@C-PEI-10% electrode exhibits excellent rate performance and reversibility, with a charging specific capacity of 2030.5 mAh·g⁻¹ at 1 C, better than 16.7 mAh·g⁻¹ (Si@PVDF) and 1477.3 mAh·g⁻¹ (Si@CMC-Na). The C-PEI-10% binder, prepared by the principle of electrostatic interaction between anions and cations, has excellent peel strength and can significantly improve the cycle performance and electrochemical stability of Si electrodes.

Keywords: Lithium-ion batteries; Silicon; CMC-Na; PEI; Binder

引用: 孙兴荣, 林详宇, 赵升云, 范荣玉, 杨自涛, 刘鹤, 宋湛谦. 羧甲基纤维素钠基水溶性黏结剂在锂离子电池硅电极中的应用. 高分子通报, 2025, 38(4), 676–688.

Citation: Sun, X. S.; Lin, X. Y.; Zhao, S. Y.; Fan, R. Y.; Yang, Z. T.; Liu, H.; Song, Z. Q. Performance of water-soluble binder based on carboxymethyl cellulose sodium in silicon electrode of lithium-ion battery. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(4), 676–688.

锂离子电池(LIBs)因其清洁环保、可循环使用等优势,已应用于汽车、公共交通、储能装置等领域。但是,目前广泛使用的LIBs主要以石墨作为负极材料,理论比容量仅为372 mAh·g⁻¹,经过研究人员的不断努力,已经将其实际比容量提升至360 mAh·g⁻¹,但是后续缺少了提升空间,难以满足高能量密度的使用需求^[1-4]。因此,人们试图用理论比容量更高的硅(Si)来作为电池的负极材料,进而改善锂离子电池的理论能量密度。尽管其理论值高达4200 mAh·g⁻¹,但是Si作为负极材料,体积膨胀系数大,嵌锂时膨胀和脱锂时收缩,导致负极材料易脱落,电极的整体性遭到破坏,从而造成电池容量减少^[5-8]。

目前,油溶性高聚物聚偏氟乙烯(PVDF)已成功在石墨负极中实现商业化,然而其用作高比容量的硅基材料黏结剂时,电极循环性能较差,这是由于PVDF提供的范德华力较弱,无法承受硅基材料的巨大体积膨胀^[8,9]。天然高聚物多糖,不仅具有储量丰富、来源广泛的优势,而且可用水作为溶剂,减少了有毒溶剂的使用。此外,因其具有丰富的羟基(—OH)、羧基(—COOH)、氨基(—NH₂)等极性官能团,可以与硅表面的氧化层形

成氢键、化学键等强作用力,被广泛研究,例如海藻酸钠^[10,11]、羧甲基纤维素钠^[12,13]、壳聚糖^[14-16]、透明质酸^[17]、淀粉^[18-20]等。研究表明,通过静电作用力构建出具有三维(3D)交联结构的黏结剂,可以有效改善一维(1D)直链型黏结剂倍率性能和循环性能表现差等不足。Li等^[17]通过透明质酸(HA)和水溶性大豆多糖(SSPS) 2种阴离子多糖间的超分子作用,合成了一种3D结构黏结剂(SHA)。在独特的链柔性的驱动下,2种多糖微相分为外部限制区(HA为软段)和内部缓冲区分区(SSPS为硬段),形成双层网络的SHA。由此产生的硬/软支架不仅可以限制硅电极分解,还可以保证连续的离子传输路径。SHA黏结剂能促进Si电极形成稳定的SEI层,实现了高达92.67%的优异初始库仑效率(ICE),而且在2 A·g⁻¹下实现了令人满意的循环性能,每圈容量衰减仅有0.24%,此外,在4 A·g⁻¹条件下循环100次,容量仍有1407 mAh·g⁻¹。Lim等^[21]利用聚丙烯酸(PAA)的羧基和聚苯并咪唑(PBI)的胺基产生静电作用的原理,合成了交联型黏结剂(PAA-PBI)。PAA-PBI型黏结剂在力学分析中表现出优异的静态剥离强度和可逆性,其中黏结剂PAA-PBI-2表现出大容

量($1376.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、高库仑效率(99.1%)和优异的循环性能(100次循环后为 $751.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),优于对比黏结剂PAA的性能。Wu等^[22]研究了羧甲基壳聚糖(C-chitosan)和海藻酸盐(Alg)复合聚合物作为锂离子电池硅电极的黏结剂。Alg的羧酸盐($-\text{COO}^-$)和羧甲基壳聚糖的质子化胺($-\text{NH}_3^+$)之间的静电相互作用形成了一种具有自愈性的交联黏结剂(Alg-C-chitosan)。具有复合黏结剂Alg-C-chitosan的纳米Si电极具有优异的循环稳定性,在第100次循环后剩余容量为 $750 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,性能优于Alg、C-chitosan和PVDF等黏结剂制备的Si电极。

受到静电相互作用原理的启发,选用可再生资源羧甲基纤维素钠(CMC-Na)和水溶性聚乙烯亚胺(PEI)这2种电荷相异的高分子化合物,通过简单物理共混,合成新型硅负极黏结剂(C-PEI-10%)。CMC-Na和PEI通过阴阳离子静电相互作用,交联形成的黏结剂具有3D网络结构,有利于维持电极结构完整,进而提升电极的循环性能。从黏结剂的黏附强度、电池性能、电化学性能、电极结构、锂离子扩散速率等方面,对比了商业化油溶性PVDF、纯CMC-Na和具有交联结构的C-PEI-10%黏结剂用作Si负极黏结剂时的应用性能,以期与设计兼具制备方法简单、环保友好、水溶性好等特性的生物基硅负极黏结剂提供参考依据。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

羧甲基纤维素钠(CMC-Na, 1500~3000 mPa·s, DS = 0.8~1.2), 来源于日本Daicel公司; 纳米硅(Si, 80~100 nm), 隔膜(PP), 聚偏氟乙烯(PVDF-900), 单光铜箔, 购于广东科路得新能源科技有限公司; 导电炭黑(CB, LITX200), 购自美国Cabot公司; 聚乙烯亚胺(PEI, $M_w=7\times 10^4$, 50 wt%水溶液), *N*-甲基吡咯烷酮(NMP), 来源于上海麦克林科技股份有限公司; 锂电电解液(1 mol/L LiPF_6 in EMC:EC = 1:1 (V:V) with 10 vol% FEC), 锂片($\varnothing 16.0 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$), 源自南京莫杰斯能源科技有限公司。

1.2 仪器和设备

CHI-760E型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; MSK-T10型切片机, MSK-AFA-ES200型涂覆机, MSK-110型纽扣电池拆卸机/封口机, 深

圳市科晶智达科技有限公司; K-Alpha⁺型X射线光电子能谱(XPS)和Nicolet iS20型傅里叶红外光谱仪, 美国Thermo Scientific公司; 90Plus型Zeta电位分析仪, 美国Brookhaven公司; AGS-X 10KN型微机控制万能拉力机, 日本Shimadzu公司; SU-8100型扫描电子显微镜(SEM), 日本Hitachi公司; AR-100型自转公转混合搅拌机, 日本THINKY公司; CT-3002A电池测试系统, 武汉蓝电电子有限公司; BLC-300型电池恒温箱, 上海博翎仪器设备有限公司。

1.3 电极片的制作和电池的组装

PVDF黏结剂以4%的质量分数溶解在NMP中, 其他黏结剂以2%的质量分数溶于去离子水中。按照绝对质量比 $m(\text{Si}):m(\text{导电炭黑}):m(\text{CMC-Na}):m(\text{PEI}) = 60:20:18:2$ 混合制浆, 在搅拌机中球磨45 min后均匀涂覆在集流体铜箔上, 自然晾干30 min, 之后将极片置于真空干燥箱中80 °C烘干过夜。烘干后的极片裁成直径为14 mm的圆形极片, 并将电极标记为Si@C-PEI-10%。半电池型号为CR 2032, 对电极选用金属锂, 在手套箱中组装电池, 箱体内部水氧含量小于1 mg/L。商用PVDF和CMC-Na黏结剂作为对照, 按照绝对质量比 $m(\text{Si}):m(\text{导电炭黑}):m(\text{对比黏结剂}) = 60:20:20$ 混合制浆, 制得的电极分别标记为Si@PVDF和Si@CMC-Na, 其他步骤与Si@C-PEI-10%电极的制作方法相同。活性物质Si的面载量为 $0.71\sim 0.75 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 组装完成的纽扣半电池在测试前先室温静置30 h, 然后在温度为28 °C的恒温箱中完成性能测试。

1.4 电池测试和表征

CMC-Na和PEI以90:10的质量比混合, 搅拌均匀后80 °C干燥8 h得到干燥的样品, 命名为C-PEI-10%。采用傅里叶红外光谱(FTIR)对干燥后的C-PEI-10%、CMC-Na和PEI样品进行表征, 光谱范围为 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。将0.45 g CMC-Na、0.10 g PEI溶解于99.45 g的去离子水, 搅拌均匀得到质量分数为0.5%的C-PEI-10%溶液, PEI和CMC-Na溶液质量分数也为0.5%, 采用Zeta电位分析仪对3种溶液进行电位分析, 温度为25 °C。使用AGS-X 10KN微型控制万能试验机进行180°剥离力测试。将极片裁成长条状(宽10 mm, 长50 mm), 胶带选用3M胶带, 剥离速度为 $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 电脑自动记录剥离数据, 每个样品进

行3次实验。利用电化学工作站(CHI-760E)进行循环伏安(CV)和电化学阻抗(EIS)测试: CV测试电压范围为0.01~1.20 V, 扫描速度为0.1 mV·s⁻¹; EIS测试频率范围为0.01~10⁵ Hz, 振幅设定为10 mV。使用扫描电子显微镜对循环前后的Si@C-PEI-10%、Si@PVDF、Si@CMC-Na电极进行表面形貌分析。在蓝电测试系统上进行半电池倍率性能和循环性能测试, 电压在0.01~1.20 V之间, 电流密度1 C = 3800 mAh·g⁻¹。在正常测试前, 每片电池都用0.05 C的小电流密度预循环3圈。倍率性能测试分别在0.1、0.2、0.5、1、0.5、0.2、0.1、1、

0.1 C的电流密度下循环5圈。长循环测试的电流密度分别设定为0.2或0.5 C。

2 结果与讨论

2.1 黏结剂C-PEI-10%结构表征

将CMC-Na和PEI溶液按照一定质量比混合, CMC-Na中的带负电羧基(-COO⁻)和PEI中的带正电的胺基(伯胺和仲胺)产生静电相互作用, 同时, 二者中的极性基团之间也存在氢键作用, 如图1所示。

图2(a)为PEI、CMC-Na和C-PEI-10%的XPS

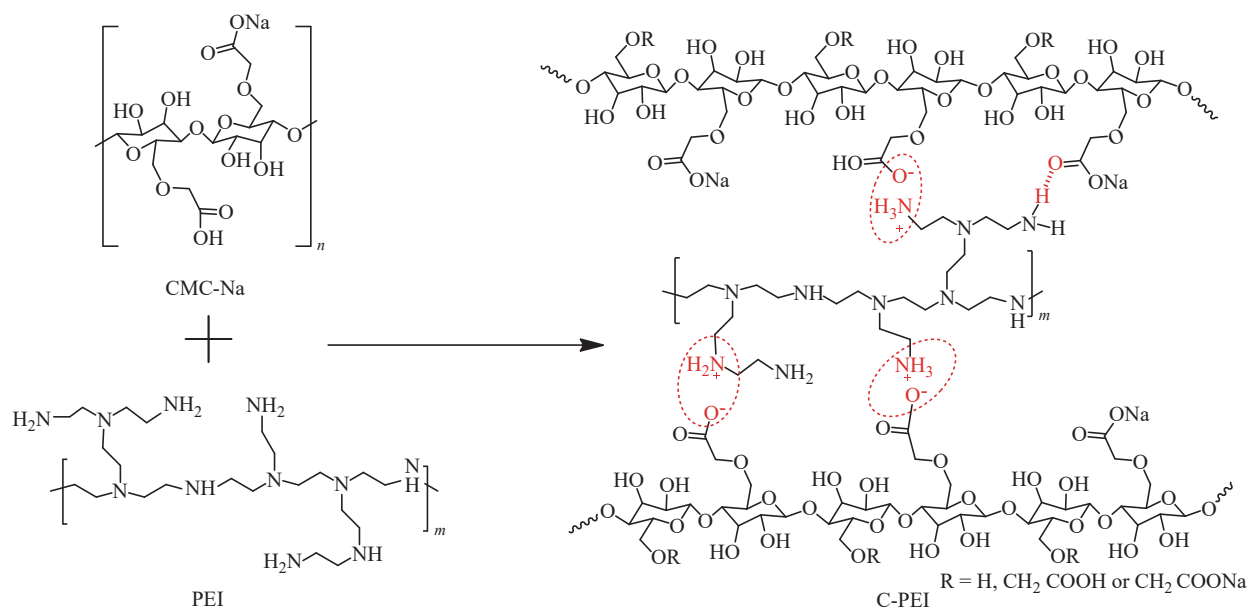


图1 CMC-Na和PEI相互作用示意图

Figure 1 Schematic of the interaction of CMC-Na and PEI

图谱。PEI的XPS图谱在399.1和285.1 eV处出现的峰, 分别为N1s和C1s的光电子吸收峰。CMC-Na的XPS图谱在532.1和285.1 eV处显示出的峰, 分别对应了O1s和C1s的光电子吸收, 在1070.1 eV处出现的1s峰, 证明了Na元素的存在, 这部分羧酸钠基团具有较强极性, 可以与硅表面的氧化层形成离子-偶极作用, 增强了黏结剂与活性材料之间的相互作用力。而0.5 wt%的CMC-Na水溶液, pH值为6.9, 说明CMC-Na中同时存在羧酸钠(-COONa)和羧酸(-COOH)基团。C-PEI-10%的XPS图谱, 399.1 eV处出现了N1s的光电子吸收, 表明PEI被成功引入C-PEI-10%中。干燥的C-PEI-10% FTIR谱图如图2(b)所示。在PEI样品中, 3272和1577 cm⁻¹处分别展示的

是N-H伸缩振动峰和N-H弯曲振动峰, 在2807~2929 cm⁻¹处出现的峰为C-H伸缩振动峰。在CMC-Na样品中, 3267 cm⁻¹处出现的宽吸收峰为O-H的伸缩振动峰, 2917 cm⁻¹处的峰归属为C-H伸缩振动峰, 1587 cm⁻¹处的峰归属于羧基中C=O的伸缩振动。在C-PEI-10%样品中O-H的伸缩振动峰偏移至3356 cm⁻¹, C-H伸缩振动峰则出现在2917和2850 cm⁻¹处, C=O的伸缩振动峰也偏移至1586 cm⁻¹处。图2(c)为Zeta电位图, PEI溶液的Zeta电位为正值(14.6 mV), CMC-Na溶液的Zeta电位为负值(-76.2 mV), 当二者混合为C-PEI-10%溶液时, 电位发生明显变化, 此时电位值为-30.8 mV, Zeta电位的变化也证明了CMC-Na的羧酸根(-COO⁻)与PEI中的质子化铵

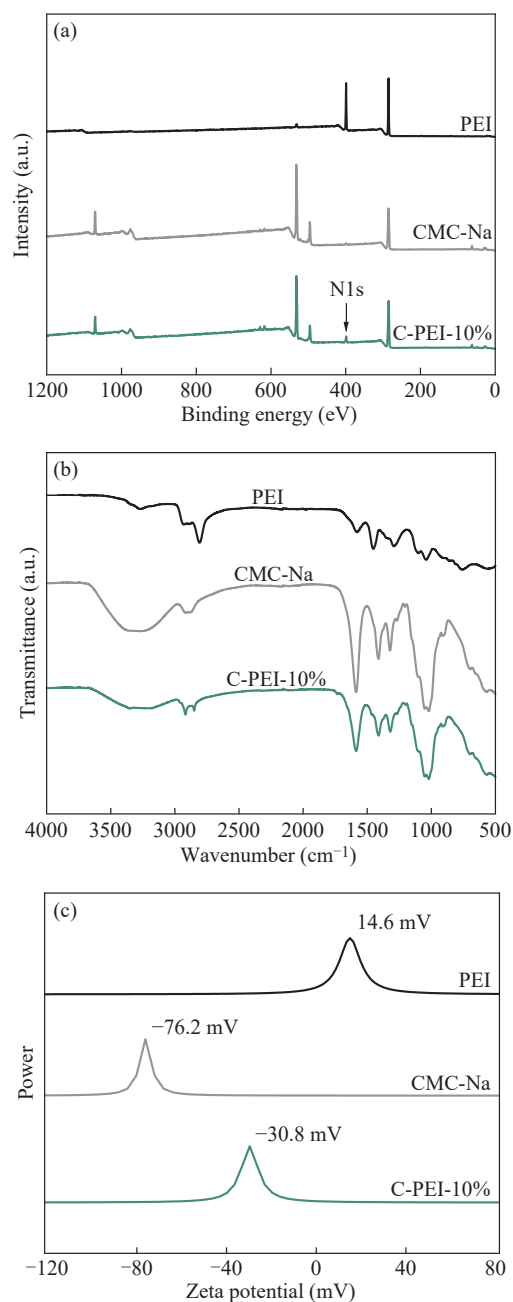


图2 C-PEI-10%黏结剂的表征:(a) XPS图谱,(b)红外光谱图,(c) Zeta 电位图

Figure 2 Characterization of C-PEI-10% binder: (a) XPS patterns, (b) FTIR spectra, (c) Zeta potential

($-\text{NH}_3^+$)发生了阴阳离子静电相互作用。

2.2 机械性能分析

为了探究不同黏结剂的黏附性能和优化 CMC-Na 与 PEI 的最优配比,利用拉力机进行 180° 剥离测试实验,实验结果如图3所示。观察图3(a)可知,随着位移的增加,4种黏结剂制作的 Si 电极所受的剥离力基本保持不变,说明电极材料均匀地涂覆在铜箔上,不存在位置差异。对比4种

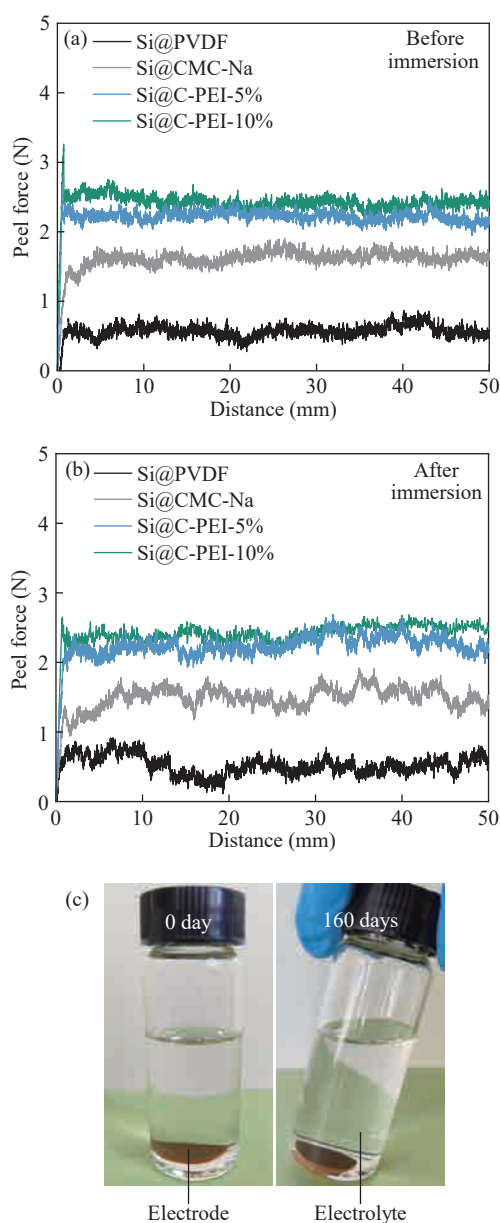


图3 不同 Si 电极的 180° 剥离力曲线:(a)浸泡前,(b)浸泡后。(c) Si@C-PEI-10% 极片浸泡图

Figure 3 The 180° peeling strength curves for different Si electrodes: (a) before and (b) after the immersion experiment. (c) SEM images of Si@C-PEI-10% electrode soaking in electrolyte

电极,电极 Si@PVDF 的平均剥离力最小,仅有 0.57 N,电极 Si@CMC-Na 的平均剥离力为 1.52 N。所制备的电极 Si@C-PEI-5% 和 Si@C-PEI-10% 均展现出较优的黏附性能,平均剥离力分别为 2.22 和 2.42 N。为评估不同黏结剂的稳定性,将电极浸泡在电解液中 7 天,在室温下晾干后用剥离力测试。如图3(b)所示,电极 Si@PVDF 和 Si@CMC-Na 受电解液影响较大,剥离曲线的波

动幅度变大。相同情况下,由CMC-Na和PEI交联形成的2种黏结剂制备的硅电极展现出平稳的静态剥离强度,这是因为PEI中的胺基基团,极性较大,可为黏结剂提供丰富的活性位点,且C-PEI黏结剂耐电解液性能稳定,因此Si@C-PEI-5%和Si@C-PEI-10%的平均剥离力表现优异,分别为2.23和2.40 N。实验可知,无论是电解液浸泡前还是电解液浸泡后,2个比例的C-PEI黏结剂的黏附性能都优于PVDF和CMC-Na黏结剂。混合浆料时发现当PEI的添加比例增加到15%时,部分浆料团聚成颗粒,导致涂覆的极片不均匀,综合考虑,选择C-PEI-10%黏结剂作为最优比例进行后续的研究。之后将电极Si@C-PEI-10%浸泡在电解液中160天(图3(c)),未发现有活性材料脱落的情况,说明C-PEI-10%黏结剂具有优异的稳定性。

2.3 电池性能分析

2.3.1 初始库仑效率(ICE)和长循环测试

ICE是衡量电池特性的重要指标之一,高ICE值代表电池在第一圈嵌锂-脱锂过程中形成固

体电解质界面(SEI)时消耗的 Li^+ 和电解液更少。由图4(a)可知,电极Si@PVDF、Si@CMC-Na和Si@C-PEI-10%的ICE值分别为78.52%、87.34%和91.54%。电极Si@C-PEI-10%具有最高的ICE,说明在第一圈放-充电过程形成SEI膜时消耗了最少的 Li^+ 和电解液^[23]。

在0.01~1.20 V的电压范围内,使用CT-3002A测试系统对不同Si电极进行长循环测试,循环结果如图4(b)~4(d)所示。观察图4(b)和4(c),在0.2 C电流密度下, Si@C-PEI-10%的循环性能优于Si@PVDF和Si@CMC-Na。由于PVDF与Si表面形成的范德华力较弱,不足以支撑循环过程中Si的体积变化,从而表现出最差的循环性能,经过100圈充/放电测试后,电极Si@PVDF充电比容量为 $166.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率仅有10.86%(以第四圈数据计算)。相同条件下,电极Si@CMC-Na的充电比容量为 $1430.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率有58.33%。相比之下,电极Si@C-PEI-10%经过100圈测试后的充电比容量高达 $2249.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容

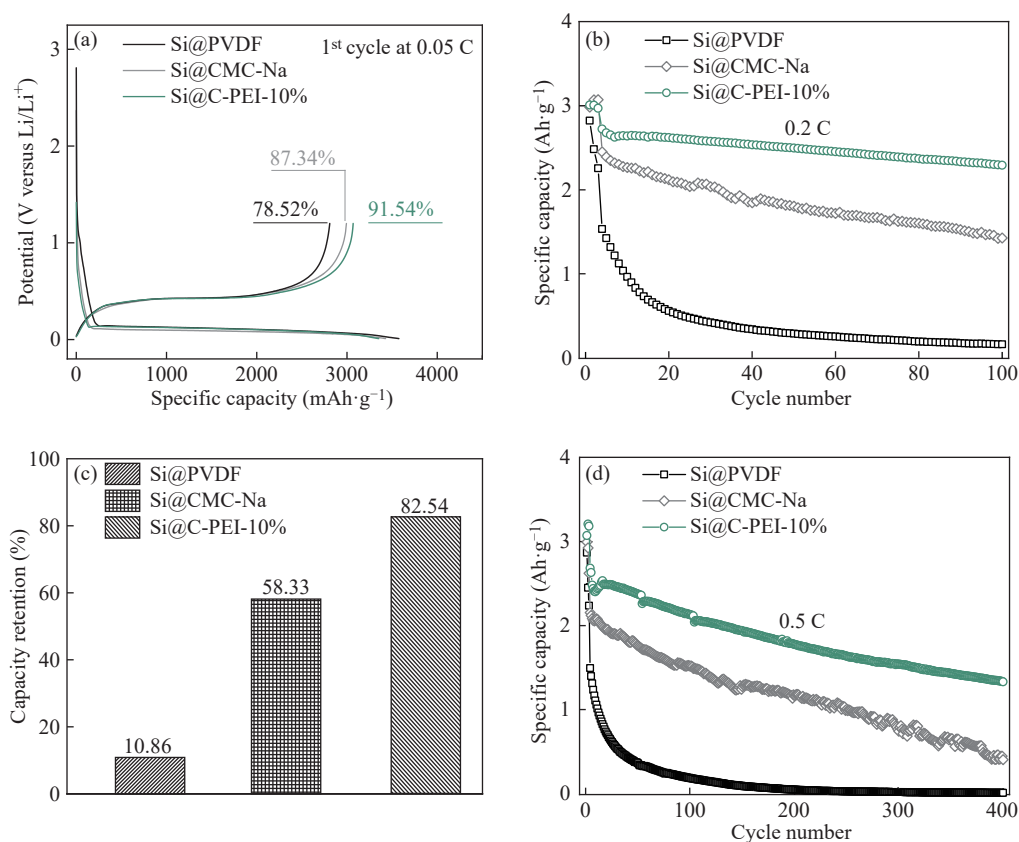


图4 不同Si电极的循环性能:(a)首圈充放电曲线,(b)在0.2 C电流密度下的循环性能,(c)在0.2 C电流密度下循环100圈后的容量保持率,(d)在0.5 C电流密度下的循环性能

Figure 4 Cycling performance of different Si electrodes: (a) initial charge-discharge curves, (b) cycling performance at a current density of 0.2 C, (c) capacity retention after 100 cycles at 0.2 C, (d) long-term cycling performance of 0.5 C

量保持率也为最高,为82.54%。鉴于电极Si@C-PEI-10%在0.2 C条件下展示出优异的稳定性,将电流密度提高为0.5 C,由此来考察Si电极在更高电流密度下的循环性能。由图4(d)可知,电极Si@C-PEI-10%循环400圈后的性能优于另外2个对照组。Si@C-PEI-10%在0.5 C条件下充/放电400圈后充电比容量为1336.7 mAh·g⁻¹,明显优于对比电极Si@PVDF (20.4 mAh·g⁻¹)和Si@CMC-Na (415.0 mAh·g⁻¹)。电极Si@C-PEI-10%具有优异的循环性能,表明通过简单的物理共混便能实现PEI长链与CMC-Na长链之间的静电相互作用,交联形成的具有3D结构的C-PEI-10%黏结剂可以确保循环过程中电极结构的稳定。

2.3.2 倍率性能测试

为了考察不同Si电极的倍率性能,电流密度从0.1 C逐步升高至1 C,再逐步减小至0.1 C,最后

在1 C和0.1 C条件下各循环5圈,倍率测试共循环48圈。由图5(a)可知,电极Si@C-PEI-10%的倍率性能最优,在第一个1 C条件下的充电比容量为2030.5 mAh·g⁻¹,电极Si@CMC-Na在相同圈数的充电比容量为1477.3 mAh·g⁻¹,对比之下,电极Si@PVDF的表现最差,仅有16.7 mAh·g⁻¹。基于阴阳离子静电相互作用原理交联形成的C-PEI-10%黏结剂,表现出优异的倍率特性和可逆性,当电流密度回到初始的弱电流0.1 C时,电极Si@C-PEI-10%的充电比容量能恢复到2414.4 mAh·g⁻¹,优于电极Si@PVDF的928.9 mAh·g⁻¹和Si@CMC-Na的2099.3 mAh·g⁻¹。图5(b)~5(d)展示的是不同电极在不同电流密度下的充放电曲线,从图中可以更为直观地看出电极Si@C-PEI-10%的充放电曲线的衰减程度明显比Si@CMC-Na和Si@PVDF更小,反映出C-PEI-10%黏结剂对比黏结剂具有

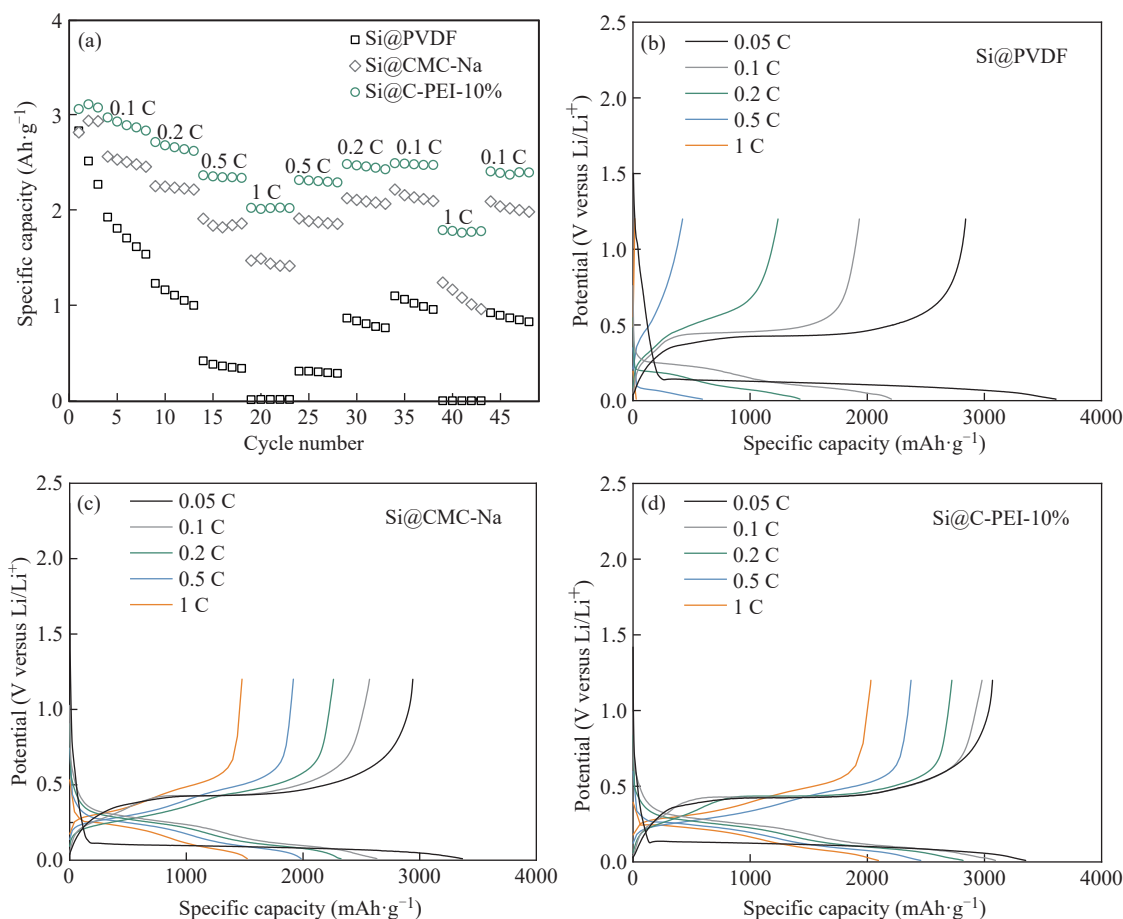


图5 (a)不同电极的倍率性能;不同电流密度下的充放电曲线:(b) Si@PVDF 电极,(c) Si@CMC-Na 电极,(d) Si@C-PEI-10% 电极

Figure 5 (a) Rate performance of diverse electrodes; Charge-discharge curves at different current densities: (b) Si@PVDF electrode, (c) Si@CMC-Na electrode, (d) Si@C-PEI-10% electrode

更加优异的性能。

2.4 电化学性能分析

2.4.1 循环伏安测试

对 Si@PVDF、Si@CMC-Na 和 Si@C-PEI-10% 3 种硅电极进行 CV 测试, 结果见图 6。结果表明, 所制备的 3 种硅电极均具有 Si 材料的氧化还原反应特性。硅电极出现在 0.35~0.52 V 的氧化峰对应锂硅合金的去合金化过程, 出现在 0.17~0.19 V 的还原峰对应锂硅合金的形成过程^[24]。图 6(a) 为电极 Si@PVDF 的 CV 曲线, 第一圈至第三圈的循环,

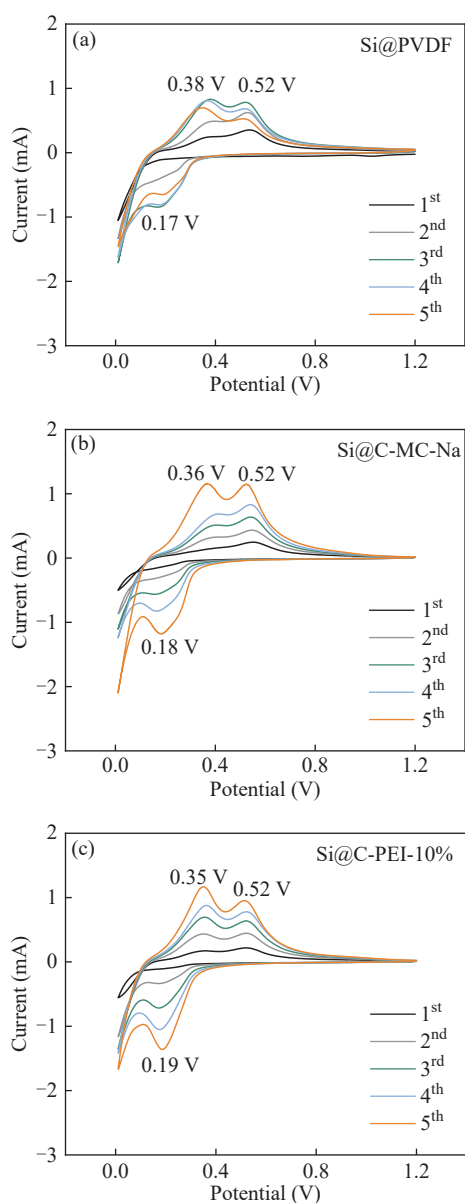


图 6 不同 Si 电极的 CV 曲线: (a) Si@PVDF, (b) Si@CMC-Na, (c) Si@C-PEI-10%

Figure 6 CV curves of different Si electrodes: (a) Si@PVDF, (b) Si@CMC-Na, (c) Si@C-PEI-10%

电流响应值在逐渐增大, 当循环至第四和第五圈时, 电流值反而降低, 表明 PVDF 黏结剂已经失效, 无法维持 CV 循环过程中 Si 电极的结构完整度。相比之下, 电极 Si@C-PEI-10% 的 CV 曲线展现出更为明显的线性规律, 进而说明 C-PEI-10% 黏结剂有利于维持完整的电极结构。

2.4.2 电化学阻抗测试

图 7 为不同 Si 电极循环前和循环 100 圈后的 Nyquist 曲线以及对应的等效电路图和电阻值。由图 7(a) 可知, 3 种 Si 电极在循环前的阻抗图由中高频区的半圆形 (SEI 层阻抗和电荷转移阻抗, 即 R_{SEI} 和 R_{CT}) 和低频区的斜线 (锂离子扩散电阻, 即 Z_w) 组成^[25]。结合图 7(a) 的 Nyquist 数据和图 7(b) 的等效电路 Circuit-1, 模拟出的电阻值如图 7(c) 所示。电极 Si@C-PEI-10% 展现出较小的 R_{CT} , 电阻值为 130.8Ω , 然而电极 Si@PVDF 和 Si@CMC-Na 的 R_{CT} 值分别为 217.2Ω 和 198.4Ω 。因为 PEI 和 CMC-Na 对电解液均具有良好的亲和作用, 交联形成的黏结剂 C-PEI-10% 降低了 Li^+ 的界面移动能垒, 进而降低了电解液与电极材料表面的界面阻抗^[26]; 另一方面, 得益于 PEI 长链中的活性基团氨基能与 Li^+ 形成配位, 为 Li^+ 传输提供了稳定的活性位点^[27,28]。根据图 7(d) 的数据和图 7(e) 的等效电路 Circuit-2, 拟合出循环后的电阻值, 如图 7(f) 所示。各电极的 R_0 值 (电解液电阻) 相近, 但是 R_{CT} 和 R_{SEI} 值却迥异。电极 Si@C-PEI-10% 的 R_{CT} 、 R_{SEI} 值分别为 3.7 、 16.8Ω , 而电极 Si@PVDF 和 Si@CMC-Na 的 R_{CT} 、 R_{SEI} 值分别为 52.9 、 74.0Ω 和 3.2 、 23.8Ω 。EIS 测试表明 C-PEI-10% 黏结剂有利于减小电极电阻, 为稳定的循环性能和倍率性能奠定基础。

2.5 电极形貌分析

为了探究 PVDF、CMC-Na 和 C-PEI-10% 作为黏结剂的硅电极循环前和循环后的结构变化, 对各电极进行形貌分析, 如图 8 所示。由图 8(a)~8(c) 可以看出, 循环之前各电极在微观形态上有着相似之处, 均匀平整, 仅有少量小裂痕。在充放电 100 圈后, 图 8(d) 中的极片 Si@PVDF 活性材料脱落严重, 仅有少量的活性材料附着在集流体上, 对仅存的材料进行拍摄, 发现电极表面变得凹凸不平, 活性材料之间失去了电连接, 而且电极粉化严重。电极 Si@CMC-Na 和 Si@C-PEI-10% 循环一百次后的 SEM 图如图 8(e) 和 8(f) 所示, 电极

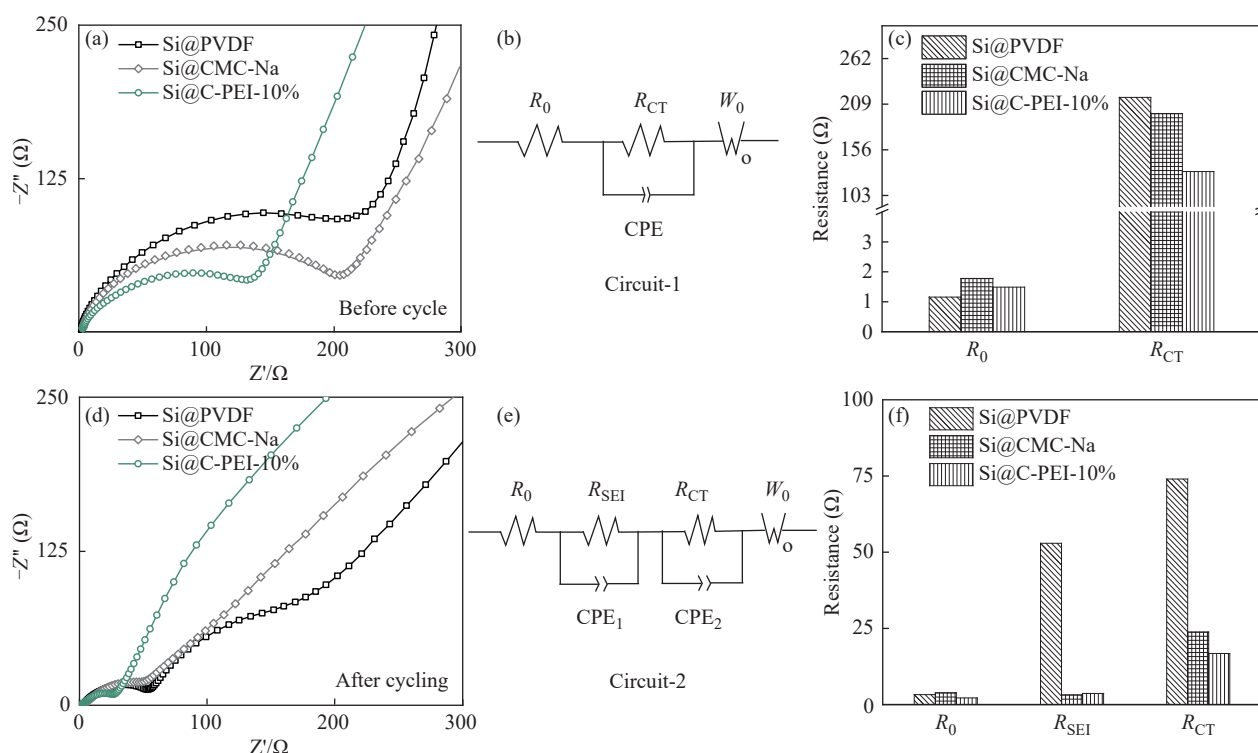


图7 循环前的(a) Nyquist 图, (b) 等效电路, (c) 电阻值; 循环后的(d) Nyquist 图, (e) 等效电路, (f) 电阻值

Figure 7 Before cycling: (a) Nyquist plots, (b) equivalent circuits, (c) resistance values; After cycling (d) Nyquist plots, (e) equivalent circuits, (f) resistance values

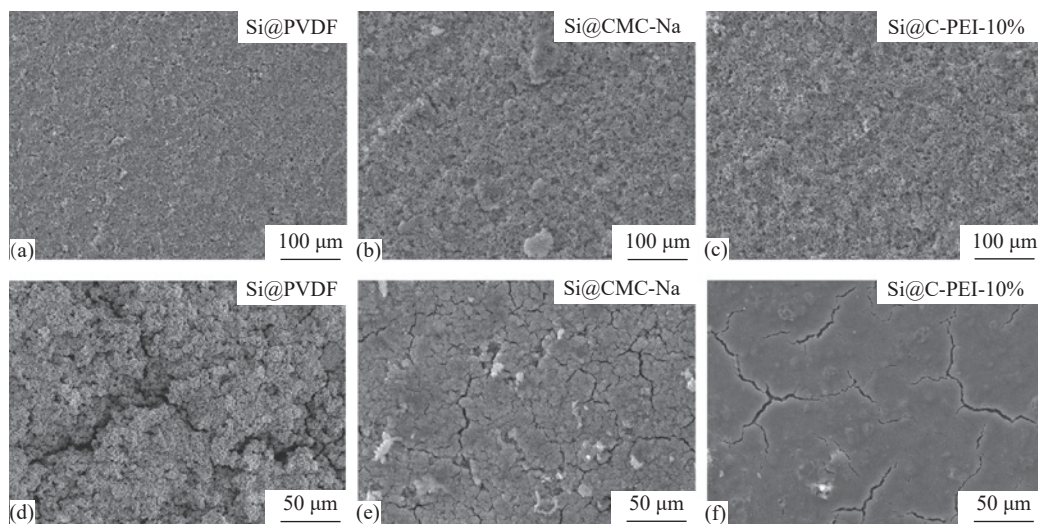


图8 不同 Si 电极的 SEM 图: (a~c) 循环前, (d~f) 循环后

Figure 8 SEM images of different Si electrodes: (a~c) before cycle, (d~f) after cycling

Si@C-PEI-10% 明显裂缝更少, 且极片表面均匀致密, 进一步验证了 C-PEI-10% 黏结剂在充放电过程中的优异黏结性能。

拆开循环后的电池, 取出 Si 电极并用 EMC 清洗, 烘干后用 XPS 对其进行表征, 如图9所示。图9(a)展示了 Si@CMC-Na 电极循环前和循环后的 XPS 全谱。Si@CMC-Na 电极循环前的 XPS 谱

图在 284.8、530.8 和 1070.8 eV 处的吸收峰分别对应 C1s、O1s 和 Na1s 的光电子吸收峰, 这些吸收峰来自 CMC-Na 黏结剂, 在 101.8 eV 出现的峰归属于 Si 的 2p 峰, 说明了电极表面由黏结剂和 Si 颗粒共同组成。而在 Si@CMC-Na 电极循环后的 XPS 谱图中, 同样检测到了归属于 C1s 和 O1s 的吸收峰, 对应于 Si 的吸收峰消失, 而且在 684.8 eV

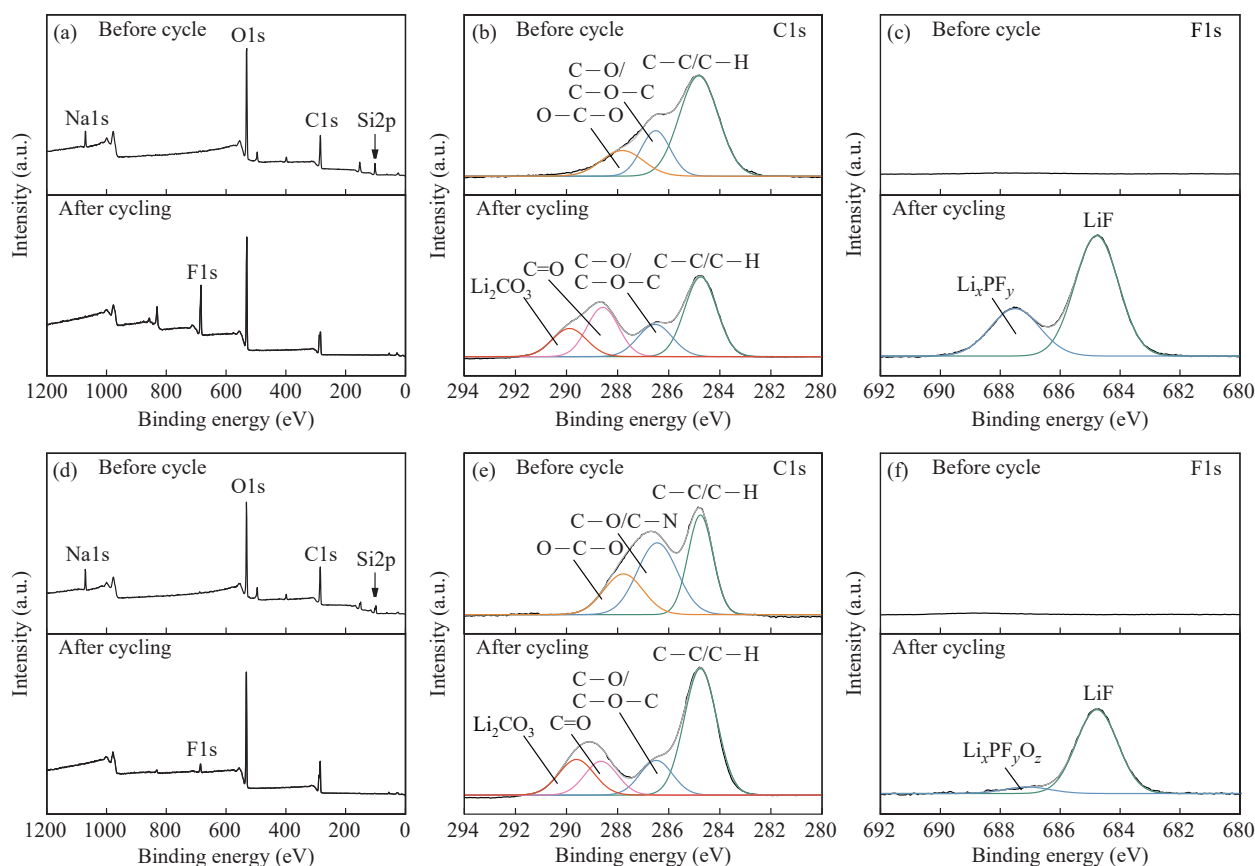


图9 (a~c) Si@CMC-Na 电极的 XPS, C1s 和 F1s 谱图; (d~f) Si@C-PEI-10% 电极的 XPS, C1s 和 F1s 谱图

Figure 9 (a~c) XPS, C1s, and F1s spectra of Si@CMC-Na electrode; (d~f) XPS, C1s, and F1s spectra of Si@C-PEI-10% electrode

处出现了归属于 F1s 的吸收峰。如图 9(d) 所示, Si@C-PEI-10% 电极循环前后的 XPS 谱图与 Si@CMC-Na 电极具有相似的情况。观察图 9(b), Si@CMC-Na 电极循环前的 C1s 光谱位于 284.8、286.5 和 287.8 eV 处的 3 个峰分别属于 C-C/C-H、C-O/C-O-C 和 O-C-O, 电极循环后的 C1s 光谱中在 284.8、286.5、288.6 和 289.9 eV 处的 4 个峰分别对应 C-C/C-H、C-O/C-O-C、C=O 和 Li₂CO₃, 对比发现, 循环后的电极生成了 Li₂CO₃, 含量占比 15.62%, 说明电极在充放电过程中消耗了电解液, 用以形成 SEI 层^[29]。分析 Si@C-PEI-10% 电极循环前后的 C1s 图谱 (图 9(e)), 循环前的图谱可分解为 3 个峰, 分别是 C-C/C-H、C-O/C-O-C/C-N 和 O-C-O, 循环后的图谱则可以分解为 C-C/C-H、C-O/C-O-C/C-N、C=O 和 Li₂CO₃ 4 个峰, 其中 Li₂CO₃ 含量为 16.52%。对比 2 种电极循环前后的 F1s 谱图 (图 9(c) 和 9(f)), 因为黏结剂中不含有 F 元素, 故 2 种电极在循环前均未检测到 F 元素, Si@CMC-Na

电极循环后的图谱在 684.8 和 687.5 eV 处的 2 个峰分别属于 LiF 和 Li_xPF_y^[30,31], 含量分别为 69.07% 和 30.93%, Si@C-PEI-10% 电极循环后的图谱位于 684.8 和 687.1 eV 处的 2 个峰分别对应 LiF 和 Li_xPO_yF_z^[32], 分别占比 92.05% 和 7.95%。循环后的 Si@C-PEI-10% 电极具有更高含量的 LiF, 而丰富的无机盐 LiF 有利于形成稳定的 SEI 层和快速的 Li⁺ 传输, 表明使用 C-PEI-10% 黏结剂在形成稳固可靠的界面层方面的卓越优势^[33,34]。

2.6 恒电流间歇滴定技术(GITT)

为了探究黏结剂 C-PEI-10% 和 CMC-Na 在 Li⁺ 扩散方面的差异, 采用 GITT 测试技术: 在电极 Si@CMC-Na 和 Si@C-PEI-10% 的充电和放电过程中施加 0.03 C 的弱电流密度, 充放电时间为 20 min, 静置时间为 2 h, 测试电压范围为 0.01~1.20 V, 测试结果如图 10(a) 所示。锂离子计算公式如下:

$$D_{\text{Li}^+} = \frac{4}{\pi \tau} \left(\frac{m_B V_m}{M_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_\tau} \right)^2 \quad (1)$$

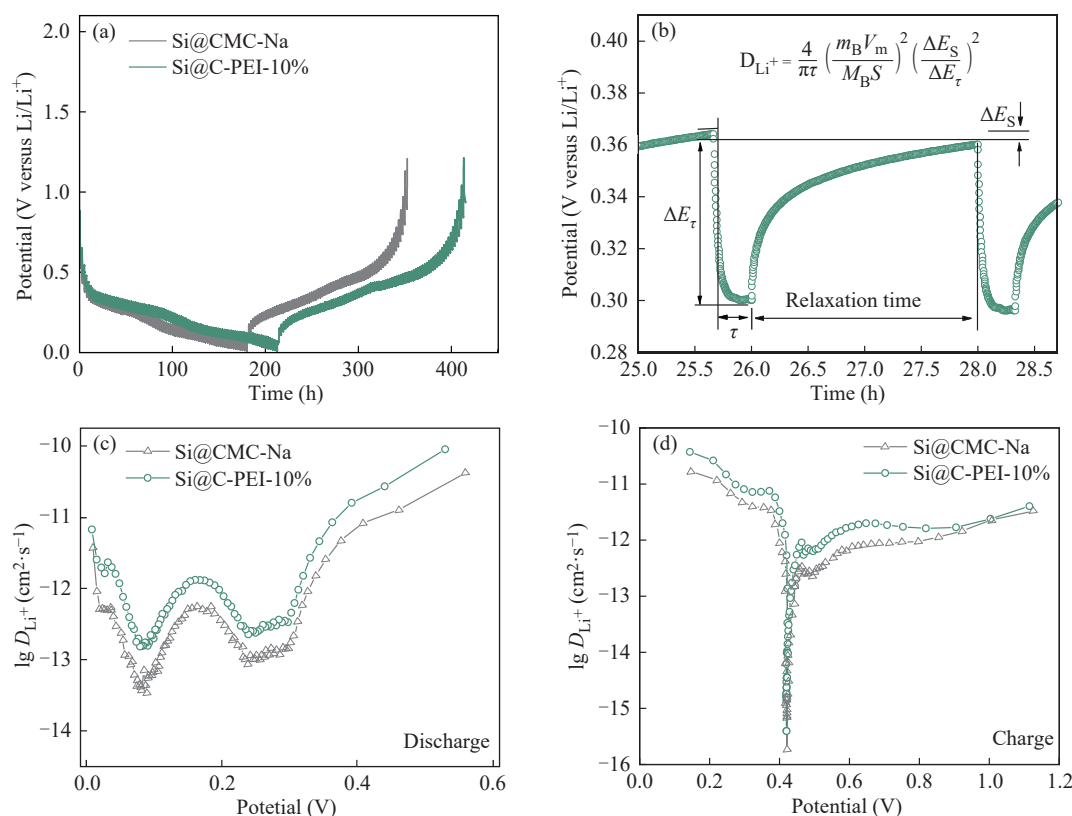


图 10 (a) GITT 曲线和(b) GITT 曲线局部放大图; 电极(c)放电时和(d)充电时的锂离子扩散系数

Figure 10 (a) GITT curves and (b) detailed profile of GITT curves; Li^+ diffusion coefficients under (c) discharge states and (d) charge states

其中 τ 、 S 、 V_m 、 m_B 、 M_B 分别为弛豫时间、表面积、摩尔体积、质量、摩尔质量。 ΔE_τ 和 ΔE_s 分别代表电压变化和脉冲电压变化, 其数值如图 10(b) 所示, 计算得到的不同电极的锂离子扩散系数(图 10c 和 10d)。由于 PEI 中胺基的孤对电子能与 Li^+ 形成配位作用^[27], 离子传递速度更快, 故电极 Si@C-PEI-10% 在放电时和充电时, D_{Li^+} 值都比电极 Si@CMC-Na 更高, 这与 EIS 测试和 XPS 分析结果相一致。

3 结论

按照绝对质量比 60:20:18:2 将纳米 Si、导电炭黑、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)和聚乙烯亚胺(PEI)混合, 制备出 Si@C-PEI-10% 电极, 并用相同方法制备对比电极 Si@PVDF 和 Si@CMC-Na, 通过对比不同黏结剂在黏附性能、电池性能、电化学性能等方面的差异, 得出结论如下:

(1) CMC-Na 长链中的羟基和羧酸根($-\text{OH}$ 和 $-\text{COO}^-$)与 PEI 长链中的氨基(伯胺和仲胺),

通过氢键和静电吸引力交联, 得到的 C-PEI-10% 黏结剂具有 3D 网络结构, 提高了对活性材料 Si 和导电剂的黏附力。电极 Si@C-PEI-10% 具有最优的黏附性能, 平均剥离力为 2.42 N, 优于对比电极 Si@PVDF 的 0.57 N 和 Si@CMC-Na 的 1.52 N。

(2) 在 0.2 C 电流密度下充放电 100 圈, 电极 Si@C-PEI-10% 充电比容量高达 $2249.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 82.54%, 比容量和容量保持率均优于对比电极 Si@PVDF ($166.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 10.86%) 和 Si@CMC-Na ($1430.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 58.33%)。电极 Si@C-PEI-10% 具有优异的长循环稳定性, 在 0.5 C 条件下充/放电 400 圈, 充电比容量仍有 $1336.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) 电极 Si@C-PEI-10% 表现出优异的倍率特性和可逆性, 在 1 C 条件下的充电比容量为 $2030.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于电极 Si@CMC-Na ($1477.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 Si@PVDF ($16.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。

(4) EIS、SEM、XPS、GITT 等测试表明, 基于阴阳离子静电相互作用原理交联形成的 C-PEI-10% 黏结剂有利于降低电极的阻抗, 形成稳定的 SEI 层, 提高锂离子扩散速率, 提升电极结构的稳定

性, 这为设计高性能羧甲基纤维素钠基水溶性黏结剂提供了重要的参考价值。

参考文献

- 1 He, Q.; Ning, J. Y.; Chen, H. M.; Jiang, Z. X.; Wang, J. N.; Chen, D. H.; Zhao, C. B.; Liu, Z. G.; Perepichka, I. F.; Meng, H.; Huang, W. Achievements, challenges, and perspectives in the design of polymer binders for advanced lithium-ion batteries. *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, 53(13), 7091–7157.
- 2 Toki, G. F. I.; Hossain, M. K.; Rehman, W. U.; Manj, R. Z. A.; Wang, L.; Yang, J. P. Recent progress and challenges in silicon-based anode materials for lithium-ion batteries. *Ind. Chem. Mater.*, **2024**, 2(2), 226–269.
- 3 康永军, 董南希, 王亚丽, 刘丙学, 田国峰, 齐胜利, 武德珍, 魏甲明, 刘君. 聚酰亚胺作为锂离子电池硅基负极粘结剂的研究进展. *高分子通报*, **2023**, (8), 968–978.
- 4 Mery, A.; Bernard, P.; Valero, A.; Alper, J. P.; Herlin-Boime, N.; Haon, C.; Duclairoir, F.; Sadki, S. A polyiso-indigo derivative as novel n-type conductive binder inside Si@C nanoparticle electrodes for Li-ion battery applications. *J. Power Sources*, **2019**, 420, 9–14.
- 5 Lee, S. H.; Lee, J. H.; Nam, D. H.; Cho, M.; Kim, J.; Chanthad, C.; Lee, Y. Epoxidized natural rubber/chitosan network binder for silicon anode in lithium-ion battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(19), 16449–16457.
- 6 Sun, B. Y.; Jiao, X. X.; Liu, J. N.; Qiao, R.; Mao, C. W.; Zhao, T.; Zhou, S. J.; Shi, K. Y.; Ravivarma, M.; Shi, J. J.; Fan, H.; Song, J. X. Neural network inspired binder enables fast Li-ion transport and high stress adaptation for Si anode. *Nano Lett.*, **2024**, 24(25), 7662–7671.
- 7 Lee, K.; Kim, T. H. Poly(aniline-co-anthranilic acid) as an electrically conductive and mechanically stable binder for high-performance silicon anodes. *Electrochim. Acta*, **2018**, 283, 260–268.
- 8 Song, J. X.; Zhou, M. J.; Yi, R.; Xu, T.; Gordin, M. L.; Tang, D. H.; Yu, Z. X.; Regula, M.; Wang, D. H. Interpenetrated gel polymer binder for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24(37), 5904–5910.
- 9 邓攀, 陈程, 张灵志. 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. *高分子学报*, **2021**, 52(11), 1473–1480.
- 10 Kovalenko, I.; Zdyrko, B.; Magasinski, A.; Hertzberg, B.; Milicev, Z.; Burtovyy, R.; Luzinov, I.; Yushin, G. A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries. *Science*, **2011**, 334(6052), 75–79.
- 11 Kim, S.; Jeong, Y. K.; Wang, Y.; Lee, H.; Choi, J. W. A “sticky” mucin-inspired DNA-polysaccharide binder for silicon and silicon-graphite blended anodes in lithium-ion batteries. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(26), 1707594.
- 12 Su, T. T.; Ren, W. F.; Wang, K.; Yuan, J. M.; Shao, C. Y.; Ma, J. L.; Chen, X. H.; Xiao, L. P.; Sun, R. C. Bifunctional hydrogen-bonding cross-linked polymeric binders for silicon anodes of lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, **2022**, 402, 139552.
- 13 Li, P. C.; Chen, G.; Lin, Y. F.; Chen, F. S.; Chen, L.; Zhang, N.; Cao, Y. J.; Ma, R. Z.; Liu, X. H. 3D network binder via *in situ* cross-linking on silicon anodes with improved stability for lithium-ion batteries. *Macromol. Chem. Phys.*, **2020**, 221(2), 1900414.
- 14 李智琪, 付玉林, 石元昊, 桂雪峰, 许凯. 壳聚糖基自交联粘结剂的合成及其在硅碳负极中的研究. *纤维素科学与技术*, **2024**, 32(2), 59–64.
- 15 Li, Z. Q.; Li, D. X.; Sun, X. F.; Xue, Y. X.; Shi, Y. H.; Fu, Y. L.; Luo, C. X.; Lin, Q.; Gui, X. F.; Xu, K. Ion-conductive and mechanically robust chitosan-based network binder for silicon/graphite anode. *J. Energy Storage*, **2024**, 93, 112264.
- 16 Sun, J. Y.; Li, Y. C.; Lv, L. Z.; Wang, L. F.; Xiong, W. X.; Huang, L.; Qu, Q. T.; Wang, Y.; Shen, M.; Zheng, H. H. Selective adsorption of electrolyte anions with chitosan skin producing LiF-enriched solid electrolyte interphase for Si-based lithium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(52), 2410693.
- 17 Li, Y.; Jin, B. Y.; Wang, K. Y.; Song, L. N.; Ren, L. H.; Hou, Y.; Gao, X.; Zhan, X. L.; Zhang, Q. H. Coordinatively-intertwined dual anionic polysaccharides as binder with 3D network conductive for stable SEI formation in advanced silicon-based anodes. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 429, 132235.
- 18 Rohan, R.; Kuo, T. C.; Chiou, C. Y.; Chang, Y. L.; Li, C. C.; Lee, J. T. Low-cost and sustainable corn starch as a high-performance aqueous binder in silicon anodes via *in situ* cross-linking. *J. Power Sources*, **2018**, 396, 459–466.
- 19 Jin, B. Y.; Wang, D. Y.; Song, L. N.; Cai, Y. J.; Ali, A.; Hou, Y.; Chen, J.; Zhang, Q. H.; Zhan, X. L. Biomass-derived fluorinated corn starch emulsion as binder for silicon and silicon oxide based anodes in lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, **2021**, 365, 137359.
- 20 Kwon, O.; Kim, T. Y.; Kim, T.; Kang, J.; Jang, S.; Eom, H.; Choi, S.; Shin, J.; Park, J.; Seol, M. L.; Han, J. W.; Park, S.; Lee, H. W.; Nam, I. Intelligent stress-adaptive binder enabled by shear-thickening property for silicon electrodes of lithium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, **2024**, 14(20), 2304085.

- 21 Lim, S.; Chu, H.; Lee, K.; Yim, T.; Kim, Y. J.; Mun, J.; Kim, T. H. Physically cross-linked polymer binder induced by reversible acid-base interaction for high-performance silicon composite anodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7(42), 23545–23553.
- 22 Wu, Z. H.; Yang, J. Y.; Yu, B.; Shi, B. M.; Zhao, C. R.; Yu, Z. L. Self-healing alginate–carboxymethyl chitosan porous scaffold as an effective binder for silicon anodes in lithium-ion batteries. *Rare Met.*, **2019**, 38(9), 832–839.
- 23 Liang, J. H.; Fan, Z. Q.; Chen, S.; Zheng, S. S.; Wang, Z. L. A novel three-dimensional cross-linked net structure of submicron Si as high-performance anode for LIBs. *J. Alloys Compd.*, **2021**, 860, 158433.
- 24 Wang, X. X.; Wang, K.; Wan, Z. W.; Weng, Y. H.; Zheng, Z. F.; Zhao, J.; Li, H.; Qian, D.; Wu, Z. Y.; Ling, M.; Liang, C. D. Inorganic/organic composite binder with self-healing property for silicon anode in lithium-ion battery. *Mater. Today Energy*, **2024**, 43, 101567.
- 25 Guo, D. C.; Liu, D. M.; Gao, G. K.; Tian, X.; Zhou, J.; Dong, L. Z.; Li, Q.; Chen, P. Y.; Li, P. S.; Lan, P. Y. Anthraquinone covalent organic framework hollow tubes as binder microadditives in Li-S batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(3), e202113315.
- 26 Günter, F. J.; Habedank, J. B.; Schreiner, D.; Neuwirth, T.; Gilles, R.; Reinhart, G. Introduction to electrochemical impedance spectroscopy as a measurement method for the wetting degree of lithium-ion cells. *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, 165(14), A3249–A3256.
- 27 Wan, X.; Kang, C.; Mu, T. S.; Zhu, J. M.; Zuo, P. J.; Du, C. Y.; Yin, G. P. A multilevel buffered binder network for high-performance silicon anodes. *ACS Energy Lett.*, **2022**, 7(10), 3572–3580.
- 28 Zeng, W. W.; Wang, L.; Peng, X.; Liu, T. F.; Jiang, Y. Y.; Qin, F.; Hu, L.; Chu, P. K.; Huo, K. F.; Zhou, Y. H. Enhanced ion conductivity in conducting polymer binder for high-performance silicon anodes in advanced lithium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8(11), 1702314.
- 29 Chae, O. B.; Rynearson, L.; Lucht, B. L. Distance-dependent solid electrolyte interphase control by electrochemical pretreatment. *ACS Energy Lett.*, **2022**, 7(9), 3087–3094.
- 30 Kim, K.; Park, I.; Ha, S. Y.; Kim, Y.; Woo, M. H.; Jeong, M. H.; Shin, W. C.; Ue, M.; Hong, S. Y.; Choi, N. S. Understanding the thermal instability of fluoroethylene carbonate in LiPF₆-based electrolytes for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, **2017**, 225, 358–368.
- 31 Oyakhire, S. T.; Gong, H. X.; Cui, Y.; Bao, Z. N.; Bent, S. F. An X-ray photoelectron spectroscopy primer for solid electrolyte interphase characterization in lithium metal anodes. *ACS Energy Lett.*, **2022**, 7(8), 2540–2546.
- 32 Kim, J. M.; Yi, R.; Cao, X.; Xu, Y. B.; Engelhard, M.; Tripathi, S.; Wang, C. M.; Zhang, J. G. Extending calendar life of Si-based lithium-ion batteries by a localized high concentration electrolyte. *ACS Energy Lett.*, **2024**, 9(5), 2318–2325.
- 33 Zhang, J. F.; Su, Y. P.; Zhang, Y. G. Recent advances in research on anodes for safe and efficient lithium-metal batteries. *Nanoscale*, **2020**, 12(29), 15528–15559.
- 34 Svirinovsky-Arbeli, A.; Juelsholt, M.; May, R.; Kwon, Y.; Marbella, L. E. Using NMR spectroscopy to link structure to function at the Li solid electrolyte interphase. *Joule*, **2024**, 8(7), 1919–1935.