

锂离子电池水性黏结剂的改性策略及应用研究进展

冯练享^{1,2}, 闫文涛¹, 海峰¹, 班雨雨¹, 薛崴成¹, 杨云骁¹, 马静², 李明涛¹

(¹ 西安交通大学化学工程与技术学院, 陕西 西安 710049; ² 齐河力厚化工有限公司, 山东 德州 251100)

摘要: 非水性黏结剂如聚偏氟乙烯(PVDF)是锂离子电池电极中的重要组成部分,但其依赖有毒易燃的 N -甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂,存在显著的环境与安全隐,开发环境友好、安全性高且经济效益显著的水性黏结剂是解决上述问题的关键策略之一。依据水性黏结剂的主要类型,系统综述了近年来各类水性黏结剂的结构特征、改性策略及其在锂离子电池中的应用,深入分析了水性黏结剂在改善界面相容性、促进离子传输、提升循环寿命等方面的作用机制,最后,对水性黏结剂产业化进程中面临的挑战及未来发展方向进行了展望。

关键词: 锂离子电池; 水性黏结剂; 聚合物; 改性策略; 电极; 电化学

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 03-1055-22

Research progress on modification strategies and applications of water-based binders for lithium-ion batteries

FENG Lianxiang^{1,2}, YAN Wentao¹, HAI Feng¹, BAN Yuyu¹, XUE Weicheng¹,
YANG Yunxiao¹, MA Jing², LI Mingtao¹

(¹ College of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China;

² Qihe Leahou Chemical Co., Ltd, Dezhou 251100, Shandong, China)

Abstract: Nonaqueous binders such as polyvinylidene fluoride (PVDF) are essential components in lithium-ion battery electrodes. However, their reliance on the toxic and flammable solvent N -methyl-2-pyrrolidone (NMP) presents significant environmental and safety hazards. Therefore, developing environmentally friendly, safe, and economically viable water-based binders is a key strategy to address these issues. This review systematically summarizes the structural characteristics, recent modification strategies for various types of water-soluble binders based on their primary classifications and their applications in lithium-ion batteries. It provides an in-depth analysis of water-soluble binders in improving interfacial compatibility, facilitating ion transport, and enhancing cycle stability. Finally, the challenges associated with the industrialization of water-soluble binders and future research directions are prospected.

Keywords: lithium-ion battery; water-soluble binders; polymers; modification strategies; electrode; electrochemistry

收稿日期: 2025-07-14 修回日期: 2025-08-25

通信作者: 李明涛(1978—),男,博士,教授, lmt01558@mail.xjtu.edu.cn

第一作者: 冯练享(1978—),男,博士研究生, 4521216003@stu.xjtu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(21978231)、高等学校学科创新引智计划("111计划")(B23025)

引用本文: 冯练享, 闫文涛, 海峰, 班雨雨, 薛崴成, 杨云骁, 马静, 李明涛. 锂离子电池水性黏结剂的改性策略及应用研究进展[J]. 化工学报, 2026, 77(3): 1055–1076

Citation: FENG Lianxiang, YAN Wentao, HAI Feng, BAN Yuyu, XUE Weicheng, YANG Yunxiao, MA Jing, LI Mingtao. Research progress on modification strategies and applications of water-based binders for lithium-ion batteries[J]. CIESC Journal, 2026, 77(3): 1055–1076

引 言

现代科技和工业带来便捷生活的同时,也对人类长期生存环境和可持续发展构成了严峻挑战。全球人口持续增长进一步加剧了能源需求^[1]。目前,支撑现代工业社会和科技发展的能源体系主要依赖不可再生型化石燃料,为了应对能源问题,核能、氢能、风能、太阳能等清洁可再生能源得到了广泛开发^[2]。然而,部分可再生能源固有的随机性和波动性特征使其难以实现连续稳定的能源供应,从而增加了能源系统的安全风险^[3]。在此背景下,储能系统的优化成为提升可再生能源利用率的关键环节^[4]。近年来,锂离子电池储能技术因具有高能量密度、高库仑效率、体积小、重量轻、长循环寿命以及环境友好等优点,受到了研究人员的广泛关注^[5]。

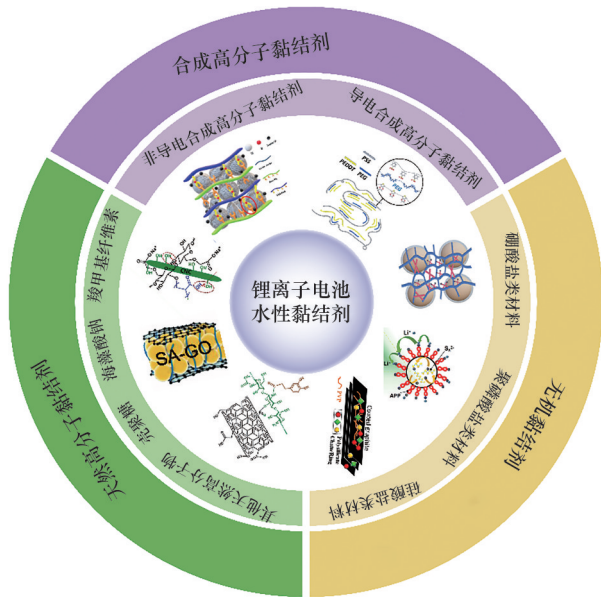
锂离子电池自面世以来已广泛应用于消费电子领域,并进一步拓展至电动汽车与储能系统等关键领域,成为不可或缺的储能装置。随着新兴技术和新能源汽车领域的高速发展,市场对锂离子电池的快充性能、循环寿命和安全性等方面提出了更高要求,传统的锂离子电池能量密度已接近理论极限,难以满足这些需求。因此,开发新型高能量密度、高功率特性、长循环寿命、低成本和高安全系数的锂离子电池是未来动力电池发展的主要方向,也是行业发展的重中之重^[6-7]。典型的锂离子电池主要由以下核心部件构成:正极、负极、隔膜、电解质、集流体、导电剂以及聚合物黏结剂等重要组分^[8]。其中,聚合物黏结剂虽然在电极中所占质量分数较小且不直接参与电化学反应,却扮演着维系电极结构与功能完整性的关键角色。其通过形成三维网络结构有效交联活性物质颗粒与导电剂,并将电极涂层牢固锚定于集流体表面。同时,黏结剂性能的优劣深刻影响着电池器件的多项电化学性能指标,包括循环稳定性、容量保持率、库仑效率以及老化速率等^[9]。其核心功能在于有效抑制电极活性物质在充放电过程中的体积膨胀、溶解、团聚等,确保导电网络的连通性,从而缓解长循环过程中容量衰减等问题^[10],同时有助于在活性物质表面形成稳定的固态电解质界面膜(SEI),减少电解质与正负极的副反应,提升电极-电解质界面的相容性与稳定性;此外,通过精确调控电极孔隙结构和离子传输通道,能够优化电解液对电极的浸润性与锂离子扩散动

力学^[11]。因此,理想的黏结剂必须具备优异的活性物质-集流体界面附着力、良好的分散性,以保障电极组分的均匀分布,并提供稳定的机械支撑能力,在整个工作电压窗口内保持优异的电化学稳定性。

目前商用锂离子电池的聚合物黏结剂主要包括聚偏氟乙烯(PVDF)、丁苯橡胶/羧甲基纤维素(SBR/CMC)、聚丙烯酸(PAA)、聚四氟乙烯/聚乙烯醇(PTFE/PVA)等,不同的黏结剂有不同的优缺点。以应用最广泛、基于有机溶剂的黏结剂PVDF为例,其对多种电极材料具有优异的黏结性能,兼具高耐化学性和电化学稳定性,并能吸收液态电解质,促进离子传输。然而,PVDF的应用严重依赖有毒且昂贵的有机溶剂*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)进行浆料加工,不仅增加了生产成本,更引发了严峻的安全隐患、环境负担及后续溶剂回收处理的难题^[12]。因此,探索能够在水性体系中加工、兼具环境友好性、高安全性与成本效益的替代黏结剂,已成为锂离子电池技术可持续发展的重要研究热点与迫切需求。然而,水性黏结剂在全面替代传统非水性黏结剂的道路上仍面临诸多挑战,例如在复杂电极体系中保持足够的黏结强度、在宽电压范围内的长期电化学稳定性以及提升离子电导率等问题,均制约着其大规模应用。

为解决上述问题,黏结剂的研究已不再局限于溶剂体系的更替,而是深入到分子功能化设计层面。针对传统的PVDF等非水性黏结剂的改性研究,如通过共聚、接枝引入极性官能团增强附着力,或与导电聚合物复合构建一体化导电网络提升离子/电子电导率,还有仿生自修复设计、导离子功能化以及界面稳定化改性等,已为此积累了丰富的经验,为提升水性黏结剂的综合性能提供了极具前景的共用改性策略。

水性黏结剂根据其化学来源和性质,主要分为天然高分子黏结剂,合成高分子黏结剂(包括非导电合成高分子黏结剂和导电合成高分子黏结剂)和无机黏结剂(图1)。本文系统梳理了主要锂离子电池水性黏结剂的化学结构及改性策略,阐述了其在提高电池库仑效率、长循环稳定性等方面的关键作用,最后对水性黏结剂未来发展方向及产业化进程面临的机遇与挑战进行了展望,为推动环境友好、安全可持续的锂离子电池水性黏结剂制造技术的发展提供理论参考,为下一代绿色电池材料的开发与应用提供指导。

图1 锂离子电池水性黏结剂分类图^[17,24,29,42,78,103-104,108]Fig.1 Classification of water-based binders for lithium-ion battery^[17,24,29,42,78,103-104,108]

1 天然高分子黏结剂

天然高分子黏结剂为多糖类衍生物,属于资源丰富、环境友好的可再生资源。当前应用于锂离子电池的天然高分子黏结剂主要有羧甲基纤维素(CMC)、海藻酸钠(SA)、壳聚糖(CS)、环糊精(CD)、瓜尔胶(GG)、阿拉伯树胶(AG)和黄原胶(XG)等。凭借其可再生性与低环境足迹特性,天然高分子黏结剂在推动低碳减排目标方面展现出显著优势和应用潜力。

1.1 羧甲基纤维素

羧甲基纤维素(CMC)是一种富含羧甲基钠和羟基的线型刚性天然聚合物,在水中溶解性较好,常用作增稠剂。凭借其来源广泛、成本低廉和环境友好等优点,CMC已在锂离子电池负极材料中得到广泛应用^[13]。Drofenik等^[14]首次将CMC用作石墨负极黏结剂,研究表明仅需2%的添加量即可获得比添加5%~10%聚偏氟乙烯(PVDF)更好的循环性能,为探索水性黏结剂在锂离子电池中的应用开辟了新途径。然而,CMC固有的黏结强度较低、与部分电极材料相容性不足等缺点限制了其广泛应用。为克服黏性不足的问题,常将CMC与丁苯橡胶(SBR)乳液复合使用。在该复合体系中,SBR良好的弹性和对石墨优异的黏结力发挥主要黏结作用,而CMC则作为增稠剂提高浆料稳定性,二者协同作用,显著提升了整体黏结效果^[15]。然而,随着高能量

密度电池的发展,电极材料在充放电过程中体积变化加剧,CMC/SBR体系难以有效缓冲体积变化产生的应力,无法维持电极结构完整性。因此,对CMC黏结剂进行改性以提升其综合性能已成为当前研究热点之一。

目前的改性研究主要集中于化学接枝改性,通过引入功能性基团或聚合物链增强CMC的黏结性能。例如Wang等^[16]通过酰胺化反应将多巴胺基团接枝到CMC的聚合物主链中,制备了一种多巴胺(DOP)改性羧甲基纤维素(CMC-DOP),由于其具有儿茶酚极性基团和丰富的锚固位点,展现出更高的黏附力和优异的电化学性能。如图2(a)~(c)所示,将其应用于硅负极时,初始比容量高达 $3418.2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,200次循环后仍保持 $1650.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的良好容量,性能优于使用CMC黏结剂的电极(在相同循环次数后容量下降至 $816.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$),及使用PVDF黏结剂的电极(在相同循环次数后容量降至 $628.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)。Kumar等^[17]将CMC与聚丙烯酸接枝共聚,再掺入纳米纤维素(CNC),如图2(d)所示,制备了新型接枝CMC/CNC纳米复合材料。相较于黏附强度为 $(0.75\pm 0.14) \text{ MPa}$;初始降解温度为 196°C 的接枝CMC,该CMC/CNC-5.0(CNC质量分数为5.0%)的复合材料初始降解温度提升至 209°C ,黏附强度提升至 $(2.11\pm 0.19) \text{ MPa}$,具有良好的热稳定性和黏附性。此外,其他改性方法如等离子改性^[18]、预锂化^[19]、配位/共价键协同^[20][图2(e)]以及与其他材料复合^[21]等,也已被证明能够有效改善CMC的性能。

1.2 海藻酸钠

海藻酸钠(SA)是从褐藻中提取的一种多糖,由 $\beta\text{-D-甘露糖醛酸(M)}$ 和 $\alpha\text{-L-古洛糖醛酸(G)}$ 通过1,4-糖苷键连接而成。与CMC类似,SA分子结构中也含有丰富的羧酸钠和羟基官能团,而且羧基含量更高,这使得SA能与硅表面形成较强的氢键作用,具有自修复性、优异的黏结性能、溶胀率低的特点,而且能为锂离子的传输提供大量通道^[22]。如图3(a)、(b)所示,Kovalenko等^[23]在2011年首次将SA应用于硅基负极黏结剂,并与PVDF和CMC黏结剂进行了性能对比,实验结果表明在 $4200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,SA基硅负极在循环40次后放电比容量保持在 $1700 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,而使用PVDF和Na-CMC的硅负极则均低于 $1000 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,说明SA效果最佳。这归因于SA链上均匀分布的羧基与硅颗粒的表面形成更强的氢键作用,同时SA较高的模量使其在电

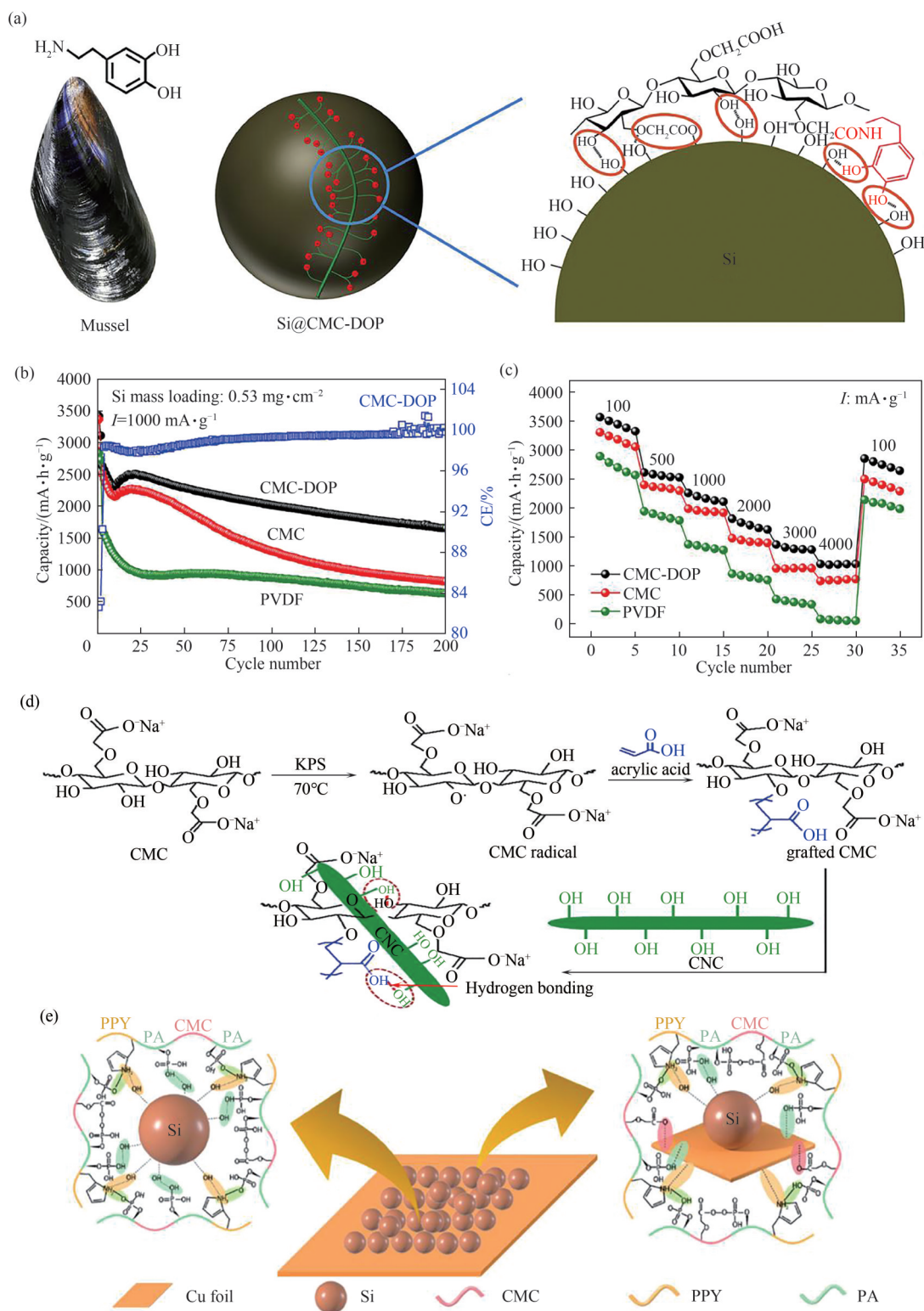


图 2 (a) 硅颗粒与 CMC-DOP 黏结剂的相互作用机理; (b) Si@CMC-DOP、Si@CMC 和 Si@PVDF 电极在 0.01~1.20 V 电压范围内 200 次循环性能; (c) Si@CMC-DOP、Si@CMC 和 Si@PVDF 电极在不同电流密度下的倍率性能^[16]; (d) 丙烯酸接枝 CMC 和接枝 CMC/CNC 纳米复合材料的反应示意图^[17]; (e) CMC-DP 黏结剂在硅负极和铜箔之间的连接作用示意图^[20]

Fig. 2 (a) Interaction mechanism of Si particle with CMC-DOP binder; (b) Cycling performance of Si@CMC-DOP, Si@CMC, and Si@PVDF electrodes for 200 cycles between a potential range of 0.01—1.20 V; (c) Rate performance of Si@CMC-DOP, Si@CMC, and Si@PVDF electrodes at different current densities^[16]; (d) Representative scheme of grafted CMC and grafted CMC/CNC nanocomposite^[17]; (e) Schematic illustrations of adhesive CMC-DP binder functioning between Si anode and Cu foil^[20]

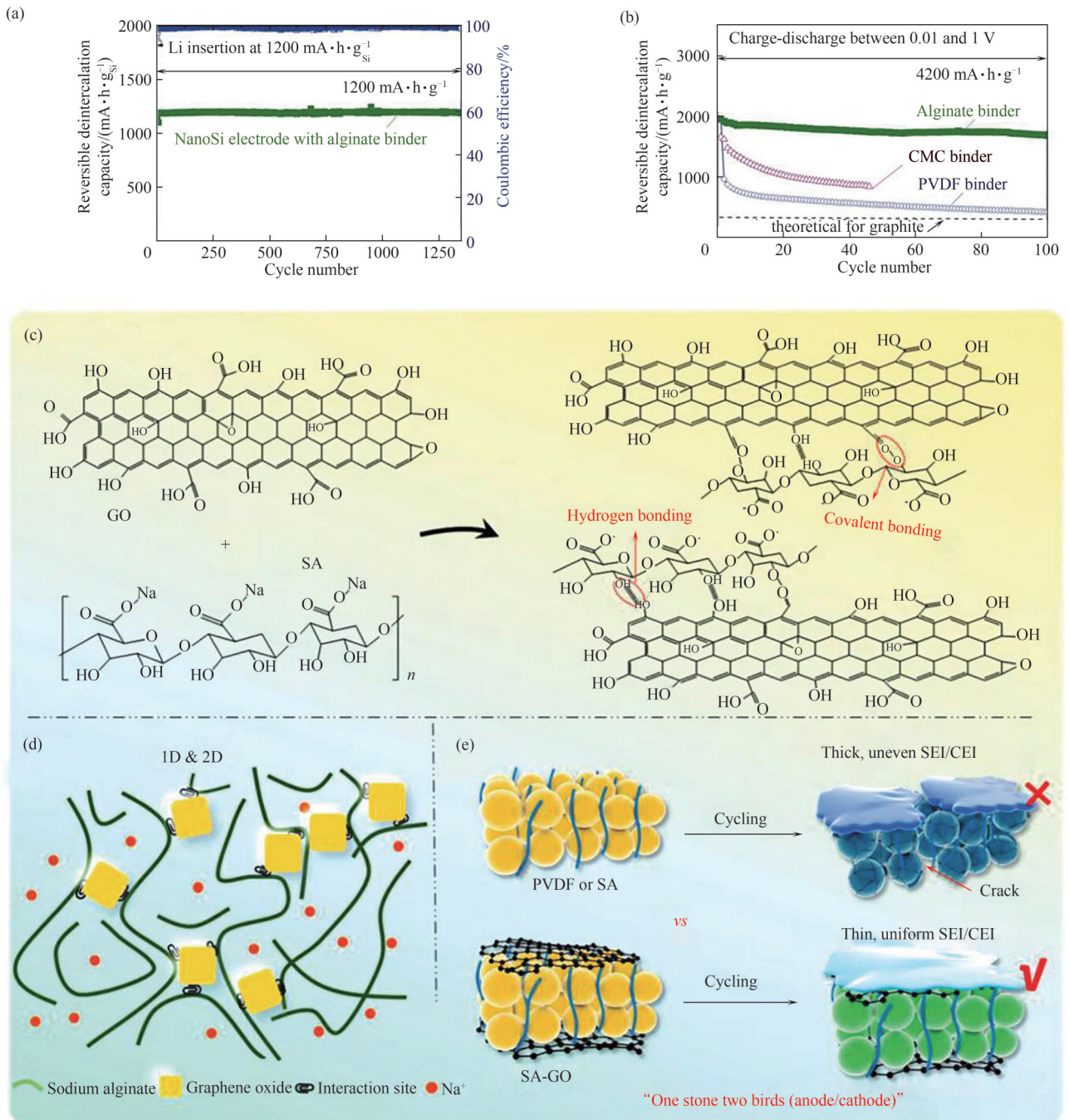


图3 (a)比容量限制在 $1200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 时海藻酸钠黏结剂制备的硅碳负极循环稳定性; (b)采用海藻酸钠、CMC 和 PVDF 黏结剂的纳米硅电极的电化学性能对比^[23]; (c)、(d)SA 和 GO 之间的 3D 网络形成示意图; (e)循环过程中不同黏结剂对电极完整性的影响^[24]

Fig.3 (a) Cycle stability of silicon carbon anode prepared with SA binder with specific capacity limited to $1200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$; (b) Electrochemical cycling performance of nano-Si electrodes with SA, CMC, and PVDF binders^[23]; (c), (d) Schematic illustration of 3D network formation between SA and GO; (e) Effect of electrode integrity with different binders during cycling^[24]

解液浸泡后仍能维持结构强度,从而显著提升电极稳定性。自此,该研究推动了 SA 黏结剂的研究热潮,通过增强其网络结构强度、交联接枝而引入多功能特性材料进一步提升其性能,已被证明为有效途径。

Mao 等^[24]设计了一种交联海藻酸钠(SA)/氧化石墨烯(GO)黏结剂,用于钠离子电池[图 3(c)~(e)],其力学性能和离子电导率均优于纯 SA。Scott 等^[25]使用深共晶溶剂(DES)改性海藻酸钠(NaAlg),制得 DES-NaAlg 黏结剂,其在用作负极黏结剂时表现出

优于PVDF的倍率性能,在1C倍率下循环时容量高出约 $70 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外,刘加润等^[26]在海藻酸、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)构成的双网络高分子体系中引入单宁酸,构建了氢键交联的动态网络,制备出一种兼具良好韧性与热稳定性的自修复海藻酸基双网络黏结剂,可有效缓冲硅颗粒的体积膨胀应力,支撑硅负极在0.2C倍率下循环200圈后,仍保持 $1675.9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量。

1.3 壳聚糖

壳聚糖(CS)的化学名称为聚葡萄糖胺(1-4)-2-氨基- β -D葡萄糖,是甲壳素脱乙酰化得到的天然多糖。与CMC和SA类似,CS分子结构中含有丰富的羟基和氨基官能团,这使其能与电极材料形成强黏结力,有助于维持电极的机械完整性。CS首次用作锂电池黏结剂可追溯至2016年,徐丹琼等^[27]研究了CS用作锂离子电池Si/C负极黏结剂的性能,在同等条件下CS的剥离强度为 $10.5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$,而PVDF仅为 $7.6 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$,表明CS的黏附性能优于PVDF。此外,CS还改善了硅碳负极的循环性能,其首次充电容量为 $572.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,循环50次后容量保持率为72.3%,而PVDF循环50次后容量保持率仅为65.8%,表明CS制备的电极比PVDF制备的电极充放电过程更加稳定。

近年来,CS因其优异的力学性能和多硫化物捕获能力而在锂硫电池黏结剂领域获得更多的关注,但其导电性和力学性能有待提升。例如,Mayrén等^[28]制备了一种基于甲磺酸(MSA)改性的壳聚糖黏结剂(ChMSA25)用于硫正极,与未改性壳聚糖(CS)相比,ChMSA25能够提升黏结剂的机械强度和柔韧性。实验数据表明,ChMSA25的抗拉强度达到14300 MPa,韧性为 $339 \text{ kPa}\cdot\text{m}^{-3}$,而未改性CS的抗拉强度和韧性则分别为2337 MPa和 $149 \text{ kPa}\cdot\text{m}^{-3}$ 。Gou等^[29]对CS进行功能化接枝并与导电材料复合,构建一体化导电黏结网络,制备了一种多功能水性黏结剂,该黏结剂(CCS)通过儿茶酚对壳聚糖改性,表现出对多硫化物的强大吸附能力,而共价链接枝到CCS上的多壁碳纳米管(MWCNTs)构筑起三维导电网络,从而增强黏结剂的导电性和机械韧性[图4(a)~(g)]。

1.4 其他天然高分子物

除上述黏结剂外,其他含有大量羟基(—OH)、羧基(—COOH)、氨基(—NH₂)等活性基团的天然高分子物凭借来源广泛、成本低廉和黏结力强等优势,也被广泛研究用于锂离子电池水性黏结剂体

系。其中, β -环糊精(β -CD)、瓜尔胶(GG)、阿拉伯胶(GA)和黄原胶(XG)等天然高分子改性的核心策略在于利用其丰富的官能团进行结构修饰与性能强化。

β -CD是代表性材料之一,Wang等^[30]首次将其用作锂硫电池水性黏结剂,Jeong等^[31]率先应用于硅负极,均展现出良好效果。为进一步提升性能,研究人员利用树枝状没食子酸交联剂对 β -CD进行交联改性,增强了电极的结构稳定性,表现出更优异的电化学性能。此外,Jiang等^[32]对 β -CD和CMC交联作为硅负极黏结剂进行了深入研究。GG因比海藻酸钠(SA)具有更丰富的羟基含量,Liu等^[33]将其用作硅负极黏结剂时表现出更优异的力学性能。GG结构中的羟基氧不仅能提供黏结力,还能促进锂离子传输,使其电化学性能显著优于SA和PVDF。实验表明,采用GG黏结剂的SiNP负极在 $2100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,初始放电比容量可达 $3364 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,而且初始库仑效率(ICE)高达88.3%,经过100次充放电循环后仍能保持 $2222 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高容量。与之相比,使用SA黏结剂的SiNP负极初始放电容量仅为 $2195 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,ICE为82.5%,经过100次充放电后放电容量下降至 $1377 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而使用PVDF黏结剂的SiNP负极则表现出更差的循环性能,初始放电容量仅为 $1232 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,并伴随着容量衰减迅速。Choi^[34]等将GG用于钛酸锂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)电极,对比研究表明其优于CMC及PVDF黏结剂,并进一步研究了GG的交联作用对LTO电极力学性能的影响,证明其更有利于锂离子传导。GA兼具黏结和离子传导的双重功能,早在2011年,姚真东等^[35]就研究了GA在锂硫电池正极中的应用。Ling等^[36]研究表明,GA中富含的多糖和糖蛋白成分不仅能够提供良好的黏结力,还能有效促进锂离子传输,从而提升电池的电化学性能[图4(h)]。具有双螺旋骨架结构的XG最早由Jeong等^[37]用作硅负极黏结剂,研究表明,双螺旋骨架两侧密集的三糖侧链如同千足虫一般通过强静电偶极作用将硅颗粒牢固黏结在集流体上[图4(i),(j)],在 $3.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环200圈后仍能保持 $2150 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,性能优于其他多糖衍生物黏结剂。

尽管目前的研究工作表明这些多糖或纤维素的黏结剂具有诸多优势,但其分子结构大多与CMC或SA类似,而且改性成本相对较高,限制了其商业化进程。

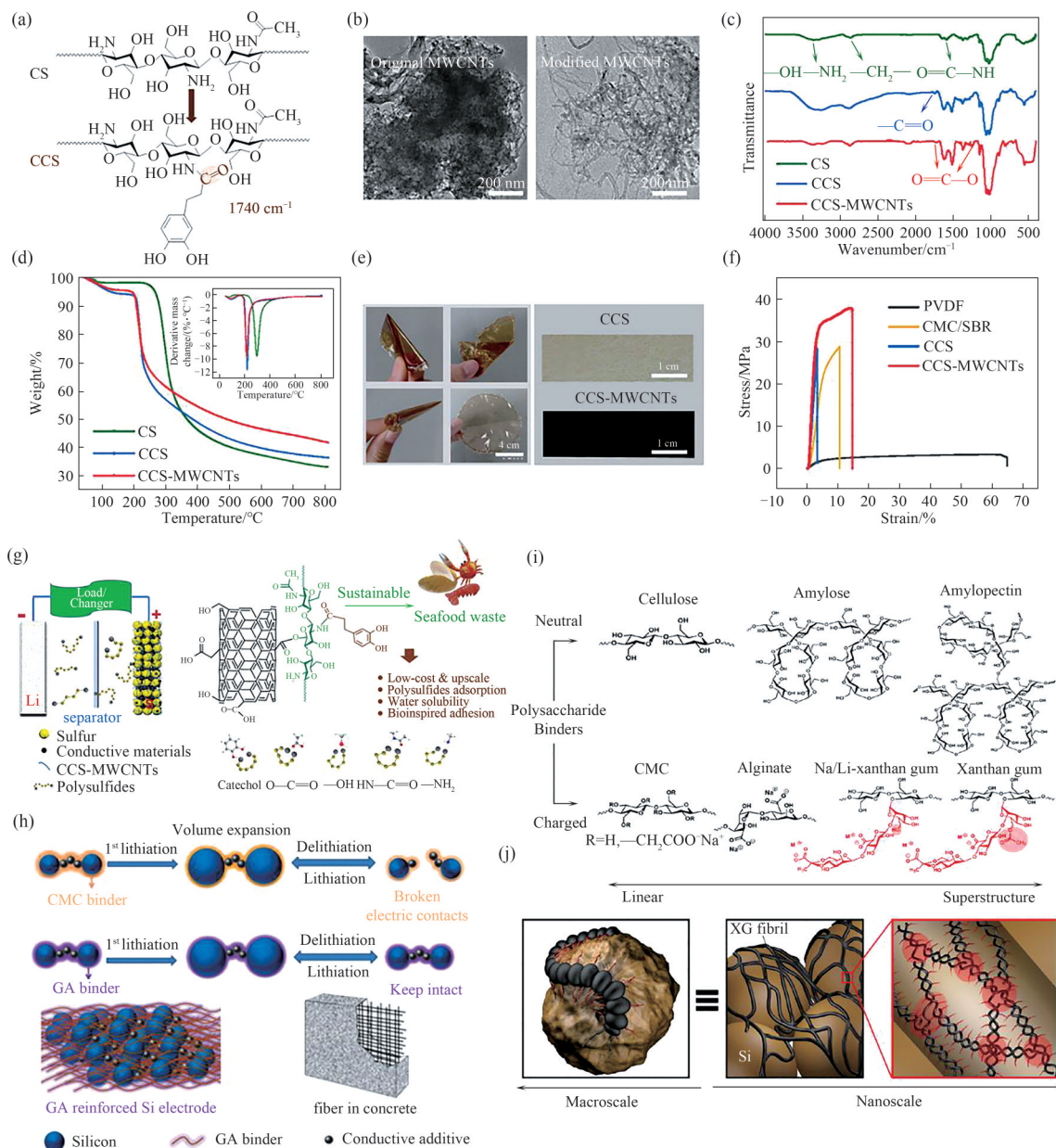


图4 (a)CS和CCS黏结剂的化学结构;(b)氧化处理前后MWCNTs的TEM图像;(c)CS、CCS和CCS-MWCNTs黏结剂的FTIR光谱;(d)CS、CCS和CCS-MWCNTs的TGA和DTG曲线;(e)CCS薄膜弯曲柔性的照片以及CCS和CCS-MWCNTs薄膜的照片;(f)不同黏结剂薄膜的力学性能;(g)用于锂硫电池的CCS-MWCNTs的分子设计结构和工作机理示意图^[29];(h)解决电池材料体积变化问题的概念示意图,具有双重功能的GA可以保持强烈的化学键合和延展性以承受锂化/脱锂过程中的膨胀^[36];(i)根据静电荷和上层结构分类的各种多糖黏结剂的化学结构;(j)从宏观世界到微观世界的概念转移以及千足虫结构与天然黄原胶结构在强黏附性方面的类比,千足虫身上的一系列小腿对应着天然黄原胶中的多个短侧链(均以红色标注)^[37]

Fig.4 (a) Chemical structures of CS and CCS binder; (b) TEM images of MWCNTs before and after oxidation treatment; (c) FTIR spectra of CS, CCS, and CCS-MWCNTs binders; (d) TGA and DTG curves of CS, CCS, and CCS-MWCNTs; (e) Photos showing bending flexibility of the CCS film and photos of CCS and CCS-MWCNTs films; (f) Mechanical properties of different binder films; (g) Schematic illustration of designed molecular structure and working mechanism of CCS-MWCNTs for lithium-sulfur batteries^[29]; (h) Schematics of concept to address volume change issue in battery materials, GA with dual functionality could keep both the strong chemical bonding and the ductile property to tolerate the expansion during lithiation/delithiation processes^[36]; (i) Chemical structures of various polysaccharide binders classified based on their electrostatic charge and superstructures; (j) Concept transfer from macroscopic to nanoscopic world and structural analogy of millipede to that of native-XG towards strong adhesion, a series of small legs in millipede corresponds to multiple short side chains in native-XG (both colored in red)^[37]

2 合成高分子黏结剂

合成高分子黏结剂通过可控的聚合或缩合反应制备,具有分子量可调、配方设计灵活及性能稳定等优势,相较于天然高分子黏结剂,其结构更易于针对特定需求进行优化。目前,用于锂离子电池的合成高分子黏结剂主要有聚丙烯酸(PAA)、聚氧化乙烯(PEO)、聚乙烯醇(PVA)、聚酰亚胺(PI)、聚氨酯(PU)及丁苯橡胶乳液(SBR)等。

2.1 非导电合成高分子黏结剂

2.1.1 聚丙烯酸 聚丙烯酸(PAA)分子链中含有大量的羧基,可通过氢键作用与负极活性物质表面紧密结合,具有优异的黏结性能。此外,PAA合成工艺相对简单,分子结构可设计,分子量可调控,原料成本低,是下一代锂离子电池黏结剂的理想候选者之一。2006年Chen等^[38]首次将PAA黏结剂(商品名LA132)应用于硅碳负极,并与聚偏氟乙烯(PVDF)及聚丙烯酸:羧甲基纤维素=2:1(PAA:CMC=2:1)复合黏结剂进行性能对比,发现PAA黏结剂不仅展现出良好的电化学稳定性,而且在电解液中的溶胀率低于PVDF,由其制备的电极剥离强度为5.82 N,显著高于PVDF电极的0.40 N,硅基负极性能也明显优于PVDF电极。同时,PAA与CMC复合使用还能够进一步提升电极剥离强度至7.02 N和循环性能。Lee等^[39]发现PAA有较好的稳定性,由其制备的石墨负极浆料性质稳定,对石墨和集流体黏结性强,显著提高了电极循环寿命,比容量保持率在500次循环后高于90%。尽管PAA性能优异,但由于其玻璃化转变温度高,刚性强,脆性大,依然难以承受硅负极充放电循环过程中的巨大体积变化。为了使PAA能更好地应用到下一代高容量电极黏结剂中,研究人员正致力于通过多种策略优化PAA黏结剂,例如通过调节PAA的聚合度、与其他单体共聚、进行接枝改性和共混等多种方法。其中,调节聚合物的分子量、分子链结构和极性基团分布可以优化PAA黏结剂的性能和电极的电化学性能,提升PAA的柔性、自修复以及导电性可使其更好地承受负极活性物质充放电时体积膨胀产生的应力,从而实现电化学性能的提升。

在交联网络构建与动态键合改性方面,研究人员通过共价与非共价交联提升PAA的机械性能和结构稳定性。例如Xiao等^[40]使用锂化聚丙烯酸、丝胶蛋白和高度支化的单宁酸共价交联制备了一种

兼具刚性与柔性的3D聚合物网络(LPTS)弹性黏结剂,该黏结剂为硅负极提供了强大的机械支撑[图5(a)],使Si/LPTS电极循环400次后仍表现出优异的耐久性。Park等^[41]将可交联单宁酸(TAc)与PAA构建交联网络,如图5(b)所示,制备了网络结构稳定的聚合物黏结剂(C-PAA/TAc),由此制备的电极在0.5C倍率下循环100次后具有1833 mA·h·g⁻¹的可逆容量和近乎100%的容量保持率以及约98%的库仑效率,显著提升了电池的循环稳定性。Kang等^[42]开发了一种水性交联PAA黏结剂(xPAA-B-DA),通过接枝硼酸酯和多巴胺基团实现了自修复功能,有效抑制了硅颗粒的体积膨胀,并维持了电极结构完整性[图5(c)]。Gupta等^[43]合成了一种高强度的n型自修复聚合物复合材料聚(双亚氨基萘醌)/聚丙烯酸(P-BIAN/PAA)作为硅负极黏结剂[图5(d)],该黏结剂制备的电极可稳定循环600次以上,容量保持率约为95%,库仑效率高于99%。Xu等^[44]制备了一种基于Fe³⁺催化PAA和木质素磺酸钠(LS)接枝聚合且能够快速自修复的绿色水溶液黏结剂(PAA-LS),在0.5 A·g⁻¹电流密度下循环450次后仍可保持997.3 mA·h·g⁻¹的比容量。上述研究通过共价交联、动态键合及引入功能化组分等改性策略,均显著提升了PAA基黏结剂的自修复性能。

在结构仿生与能量耗散设计中,PAA改性方法可以借鉴天然生物结构以优化黏结剂的力学行为。Choi等^[45]受到滑轮应力释放机理启发,在PAA中添加5%(质量分数)的聚轮烷(PR),制备了具有超高弹性的PR-PAA双组分黏结剂[图5(e)],在0.2C倍率下循环150次后的容量保持率高达91%。Xu等^[46]将PAA和聚(丙烯酸羟乙酯-co-甲基丙烯酸多巴胺)[P(HEA-co-DMA)]共混,制备了具有多重网络结构的黏结剂[PAA-P(HEA-co-DMA)],其刚性与柔性链段的协同作用提供了优异的机械强度,使其能够有效承受拉伸形变[图5(f)]。Ye等^[47]将PAA、明胶(GN)和 β -环糊精(β -CD)交联共聚得到黏结剂PGC。其中,PAA提供大量羧基,GN提供丰富的羧基和酰胺基团且可与PAA形成交联网络, β -CD则提供丰富的羟基和锥形中空环结构,可以在拉伸过程中形成新的动态交联配位构象,有效缓解聚合物链中的应力积累[图5(g),(h)]。Hu等^[48]借鉴天然抗疲劳肌联蛋白的分级可逆氢键结构及其对应力的高效消散能力,将单宁酸(TA)掺入聚(丙烯酸-co-丙烯酸2-羟乙酯)(PAH)共聚物中,设计了一种用于硅负极的梯

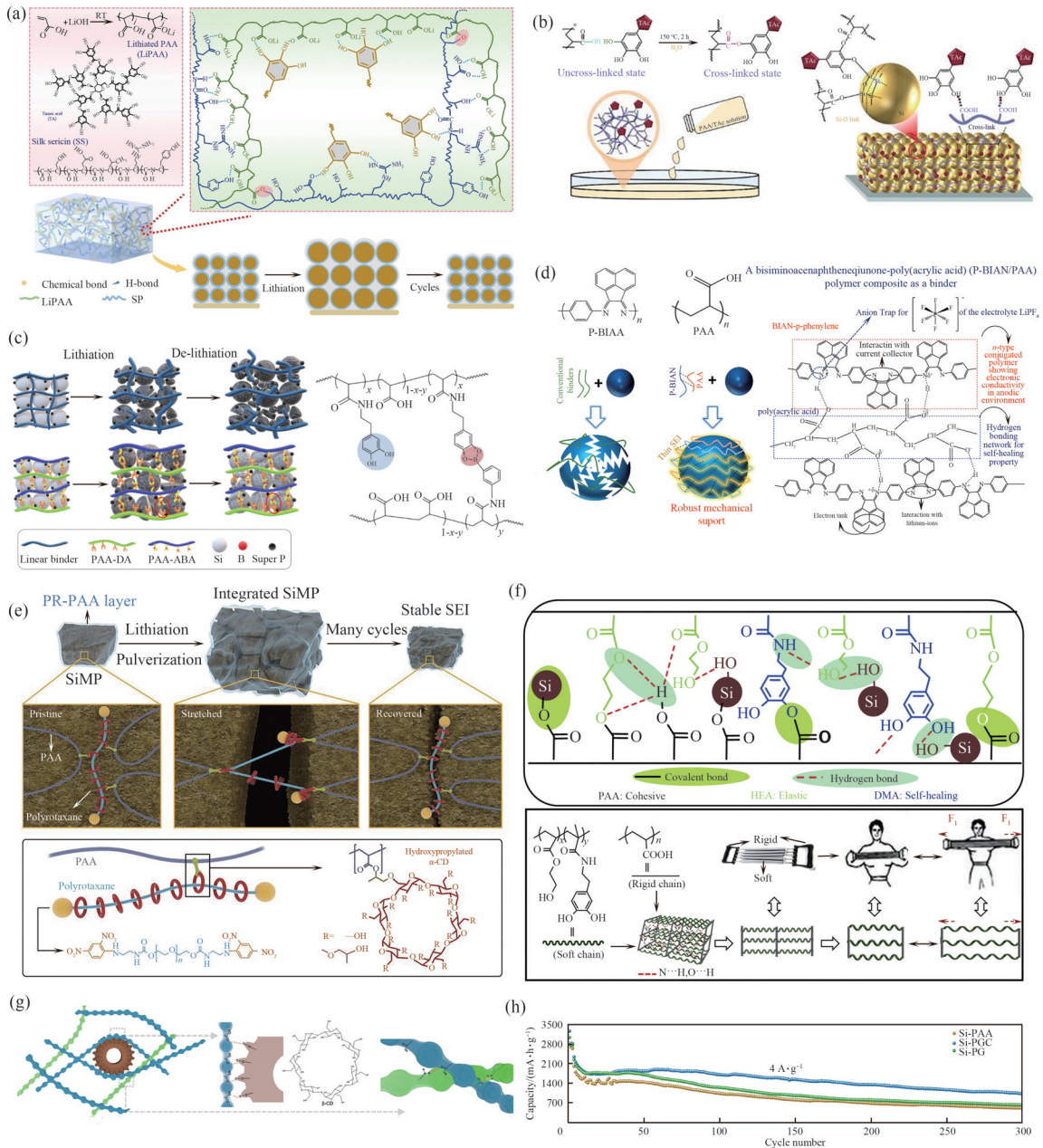


图5 (a)锂离子电池硅基负极在嵌锂/脱锂过程中 LiPAA、TA、SS 以及物理化学交联 LPTS 黏结剂的作用示意图^[40]; (b)PAA、TAac 的结构和制备、纳米硅颗粒以及 C-PAA 和 TAac 之间的相互作用^[41]; (c)锂化/脱锂过程中用于硅负极的线性 and 可自修复的 3D 网络聚合物黏结剂以及 xPAA-B-DA 的结构^[42]; (d)P-BIAN 和 PAA 的结构、P-BIAN/PAA 复合材料设计策略及其自修复性能示意图^[43]; (e) PR-PAA 黏合剂在硅微颗粒反复体积变化过程中释放应力的工作原理示意图以及聚旋转链和 PAA 的化学结构图^[45]; (f) P(HEA-co-DMA)、PAA 共聚物的结构及其与 Si 的相互作用以及共聚物的弹簧膨胀模型^[46]; (g) PGC 内部机制和 β -CD 结构示意图; (h) Si/PAA、Si/PGC 和 Si/PG 电极在 4 A·g⁻¹ 下的长循环性能^[47]

Fig.5 (a) Schematic view of LiPAA, TA, SS and physicochemical cross-linking LPTS binder's role in Si-based anode during lithiation/delithiation^[40]; (b) PAA, TAac structure and preparation, nano-sized Si particles and interaction between C-PAA and TAac^[41]; (c) Linear and self-healable 3D network polymer binders for Si anodes during lithiation/delithiation and structure of xPAA-B-DA^[42]; (d) Structures of P-BIAN and PAA, schematic of P-BIAN/PAA composite design strategy and its self-healing property^[43]; (e) Schematic of operation of PR-PAA binder to dissipate stress during repeated volume changes of SiMPs, together with chemical structures of polyrotaxane and PAA^[45]; (f) Structures of P(HEA-co-DMA), PAA copolymers and their interaction with Si and spring expanders model of copolymers^[46]; (g) Schematic diagram of internal mechanism of PGC and structure of β -CD; (h) Long cycling performance of Si/PAA, Si/PGC and Si/PG electrodes at 4 A·g⁻¹^[47]

度氢键聚合物黏结剂(PAHT),实现了高效的能量耗散,对照组 NaCMC/SBR-Si-C 负极在 200 次循环后容量迅速衰减,保持率仅为 8.8%,而实验组 PAHT-Si-C 负极在 0.3C 倍率下 200 次循环后容量保持率为 73.3%,显著提升了硅负极的电化学性能[图 6(a)~(c)].上述研究通过仿生设计、网络构筑和动态键合等策略,为有效缓解硅负极充放电产生的

体积膨胀应力这一关键瓶颈提供了重要的解决方案,有力推动了高容量硅负极的研究进程。

此外,功能化改性也被用于进一步提升 PAA 黏结剂的离子电导率和界面传输等性能。Weng 等^[49]将丙烯酸和锂化 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸(LiAMPS)自由基聚合,制备了一种能够提升电导率的离子导电黏结剂,可促进锂离子的快速扩散。

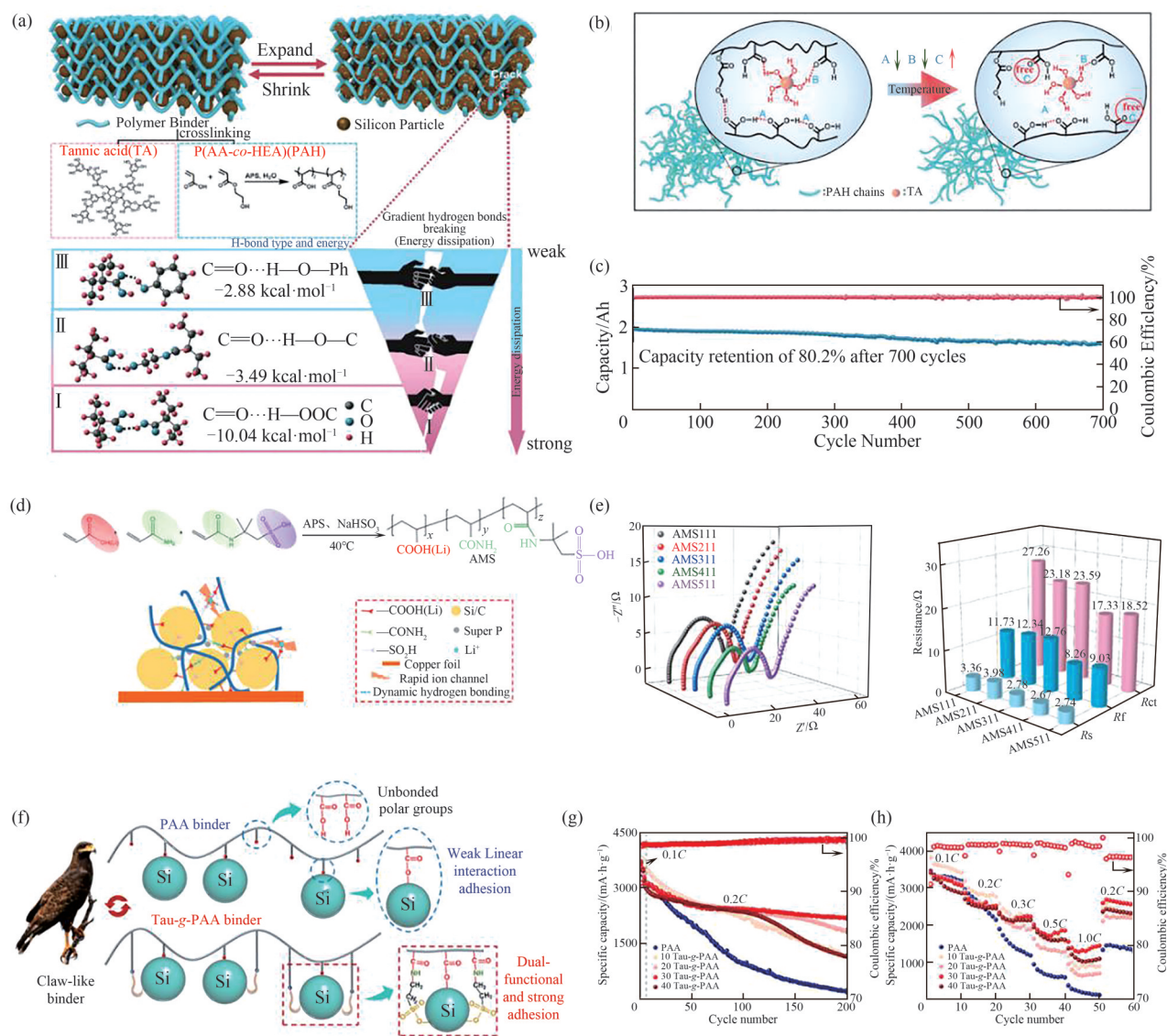


图 6 (a)梯度氢键黏结剂(PAHT)结构和硅电极膨胀过程中的能量耗散机制示意图;(b)PAHT黏结剂中氢键转变示意图;(c)NCM/Si-C软包电池在2.75~4.2 V之间的1C倍率下的循环性能^[48];(d)AMS用于Si/C负极的工作机理示意图和AMS的合成设计路线;(e)使用不同黏结剂的Si/C电极的阻抗特性^[50];(f)使用PAA和Tau-g-PAA黏结剂的Si电极示意图;PAA/Si和各种Tau-g-PAA/Si在不同电流密度下的循环性能(g)和倍率性能(h)^[51]

Fig.6 (a) Schematic of gradient hydrogen bonding binder (PAHT) structure and energy dissipation mechanism during Si electrode expansion; (b) Schematic illustration of H-bonds transformation in PAHT binder; (c) Cycling performance of NCM/Si-C full pouch cell at 1C between 2.75 and 4.2 V^[48]; (d) Schematic illustration of working mechanism of AMSs for Si/C anode and synthetic design route of AMS; (e) Impedance characterization of Si/C electrodes using different binders^[50]; (f) Schematic of Si electrode with PAA and Tau-g-PAA binders; (g) Cycling performance and (h) rate performance of PAA/Si and various Tau-g-PAA/Si at different current densities^[51]

Cheng等^[50]合成了丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)的三元共聚物(AMS)。其中,羧基和酰胺基与硅颗粒形成强氢键网络,提供优异黏附力;磺酸基构建高效的离子传输通道,加速锂离子迁移[图6(d)、(e)]。Shen等^[51]受动物爪部抓附机制的启发,设计了一种爪状牛磺酸接枝聚丙烯酸黏结剂(Tau-g-PAA)提升硅负极的电化学性能,在1C倍率下循环300次后仍具有 $1003\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量,在0.1C、0.2C、0.3C、0.5C、1.0C倍率下的放电比容量分别为3229、2540、2145、1715、1301 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,当倍率恢复到0.2C时放电比容量恢复到 $2613\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,展现出优异的倍率性能和循环稳定性[图6(f)~(h)]。

2.1.2 聚氧化乙烯 聚氧化乙烯(PEO)一般指分子量高于20000的聚乙二醇聚合物。PEO由于对锂盐有良好的溶解性,主要应用于全固态电池的固态电解质研究。其作为锂离子电池黏结剂时也展现出独特的优势:PEO分子链具有较高的柔顺性,而且氧原子能与锂离子发生络合作用,有助于锂离子传输,从而提高电极的电导率和倍率性能。但PEO的高结晶性限制了离子电导率的进一步提升。为克服这一局限,通常将PEO与高氯酸锂(LiClO_4)混合,通过络合作用破坏PEO的结晶区,形成非晶态凝胶结构。这种PEO基凝胶黏结剂不仅具有强黏结性和自修复能力,其离子导电性也得到大幅增强,从而有效提升电极的电化学性能^[52]。为进一步解决PEO自身离子传输速度不足和黏结力偏弱的问题,近年研究主要通过共聚改性及复合其他功能聚合物等策略提升其综合性能。例如,Liu等^[53]通过共聚法制备了PAA-PEO交联黏结剂,并将其应用于Si@C@PDA(聚多巴胺)复合负极材料中,提高了黏附力和导电性。实验表明,使用PAA-PEO黏结剂的电极在 $1000\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环200次后仍可保持约 $600\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量,具有优异的循环稳定性,而采用PVDF黏结剂的对照电极在相同条件下的容量几乎衰减至零。Xiao等^[54]通过羧甲基纤维素(CMC)和PEO制备了一种新型三维网络聚合物黏结剂[图7(a)],用于锂离子电池中黑磷(BP)与石墨(G)的复合负极(BP-G),具有优异的电化学性能。

2.1.3 聚乙烯醇 聚乙烯醇(PVA)是一类含大量羟基的乙烯基聚合物,具有较高的黏性和良好的水溶性,可与负极材料表面形成强烈的氢键作用。然

而,Komaba等^[55]将PVA单独用于硅氧负极材料时,电池充放电循环性能较差,与PAA黏结剂相比存在明显差距。尽管PVA单独使用时性能欠佳,但其分子链上大量的羟基提供了丰富的活性位点,可与其他聚合物复合或进行结构调控,从而改善电极电学性能。Park等^[56]通过乙酸乙烯酯单体聚合得到聚乙酸乙烯酯,再经水解合成高分子量的PVA,进一步提高了黏附性。其用作石墨负极材料的黏结剂时,相较于PVDF,高分子量的PVA黏结剂在石墨负极上表现出更优异的性能。具体而言,由PVA制备的石墨电极黏附强度为 $(119.5\pm 19.5)\text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$,约为PVDF电极的85倍,同时PVA在电极表面的覆盖率达到49%,高于PVDF的26%,能形成更均匀的保护层,有效抑制硅膨胀导致的电极粉化。

2.1.4 聚酰亚胺 聚酰亚胺(PI)因具有优异的力学性能、热稳定性和耐溶剂性而被广泛研究。其分子结构中的酰亚胺环和酰胺键使其具有强极性,可以用作黏结剂,并有效提升硅负极的机械稳定性。Song等^[57]通过双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐(BCDA)和4,4'-二氨基二苯醚(ODA)开环反应制备聚酰胺酸前体,再进行缩合反应,得到PI聚合物黏结剂。与PVDF相比,该黏结剂应用于硅负极时显著提升了放电比容量和容量保持率,这归因于其对硅负极具有更强的黏附力,从而有效缓解了充放电过程中的体积膨胀应力。近年来为规避PVDF需使用有毒溶剂NMP带来的环境问题,PI也被探索用作正极黏结剂。钱秉筠等^[58]设计并制备了一种具有磺酰亚胺锂结构的二胺单体(BAPSI-Li),将其与联苯四甲酸二酐(s-BPDA)和4,4'-二氨基二苯醚(ODA)共聚,制备了一种导离子型PI黏结剂。研究表明该PI黏结性(0.5 N)优于PVDF(3 N),由其制备的磷酸铁锂(LiFePO_4)正极具有优异的电化学性能,在0.2C倍率下经250次循环后放电比容量仍高达 $158.19\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其良好的黏结性能有助于电极在长循环中维持结构完整性,同时引入的导离子二胺单体促进了电极内部锂离子传输,赋予了PI基黏结剂较商用PVDF黏结剂更优异的循环稳定性。

2.1.5 水性聚氨酯 水性聚氨酯(PU)是一种性能优异的聚合物,以其良好的成膜性、强黏结力、优异的柔韧性以及力学性能可调(通过软硬链段设计实现)著称,广泛用于涂料、纺织、造纸、皮革、胶黏剂和合成纤维等行业。其在锂离子电池领域作为黏

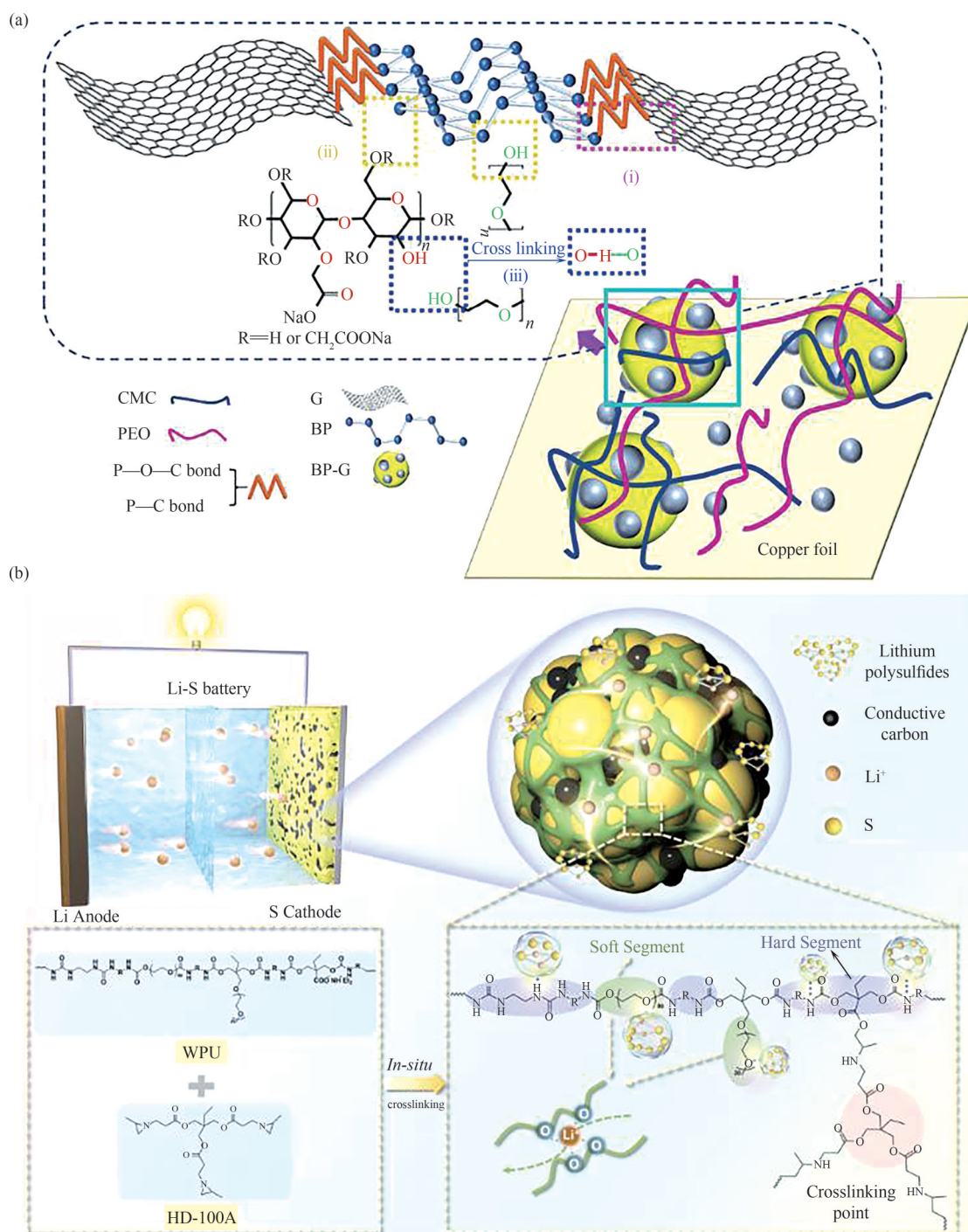


图 7 (a)BP-G 复合负极和黏结剂涂覆在铜箔上示意图^[54]; (b)原位交联 CWPU 聚合物的合成以及 CWPU 包裹硫和碳的 3D 网络结构示意图^[61]

Fig.7 (a) Schematic representation of BP-G composite anode and binder pasted on copper foil^[54]; (b) Synthesis of in situ crosslinked CWPU polymer and schematic of 3D network structure of CWPU encasing sulfur and carbon^[61]

结剂的应用可追溯至 2015 年, Loeffler 等^[59]将热固性聚氨酯与羧甲基纤维素(CMC)的混合物用于电极制备。实验结果表明, PU 具有出色的热稳定性和电化学稳定性, 组装的 NMC 正极和石墨负极均表现出良好的电化学性能。谢功山等^[60]通过将异佛尔酮二

异氰酸酯(IPDI)与不同类型的二醇共聚制备了多种水性聚氨酯黏结剂, 其在电池循环性能、拉伸强度和热稳定性等方面均表现出色。特别地, 以聚氧丙烯二醇(N220)为软段的水性聚氨酯在 200 次循环后容量保持率高达 97.7%, 显著优于 PVDF(90.5%)为

黏结剂的电池。上述研究为学者提供了基础与灵感,通过不同的分子设计改性以及导离子功能化与三维网络结构构建进一步提升PU在新型电池体系中的适用性。例如Chen等^[61]制备了一种具有锂离子导电性和弹性3D网络结构的水性聚氨酯黏结剂(CWPU)并用于锂硫电池[图7(b)],其中的聚乙二醇链段富含带负电荷的氧原子,显著提升了离子电导率,有助于减少电解液用量。同时,黏结剂中丰富的多功能极性基团赋予其强吸附能力,有效抑制了多硫化物的穿梭效应。此外,由聚氨酯链与含氮杂环交联剂形成的3D网络结构能有效缓冲电极体积变化产生的应力,使制备的锂硫电池在贫电解质条件下展现出比使用PVDF黏结剂更优异的长循环稳定性和倍率性能。研究表明,采用CWPU黏结剂的电极在2C倍率下具有 $743 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,是S@PVDF电池($148 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)的5倍。

2.1.6 丁苯胶乳 丁苯胶乳(SBR)成本相对较低,而且具有较强的黏结性,可有效地将石墨和炭黑颗粒固定于集流体上。但其在长时间高速搅拌下容易破乳,导致结构破坏和黏结性能下降。另外,SBR与铜箔等集流体的黏结力不足,粒径小,而且难以形成高效的导电连接网络,因此一般较少单独使用,多与CMC搭配使用。为了进一步改善SBR的性能,Jolley等^[62]通过复合化学改性在 Na^+ 部分中和聚丙烯酸(Na-PAA)黏结剂中分别加入25%的PAA接枝苯乙烯-丁二烯橡胶(PAA-g-SBR)和普通SBR,分别将其应用于硅-石墨复合负极。实验结果表明,相较于杨氏模量为(209.25 ± 17.36)MPa、断裂应变为(7.55 ± 3.08)%的Na-PAA/SBR体系,Na-PAA/PAA-g-SBR体系展现出更高的容量保持率、更低的杨氏模量[(5.25 ± 2.91)MPa]以及更大的断裂应变[(126.51 ± 30.48)%]。此外,研究人员还通过提高交联度^[63]或与其他聚合物共混改性^[64-65]等方式改善SBR的性能,均获得了良好效果。

2.1.7 其他非导电合成高分子黏结剂 除上述黏结剂外,多种非导电合成高分子黏结剂在锂离子电池领域也展现出应用潜力。Morishita等^[66]研究表明,聚酰胺酰亚胺(PAI)黏结剂与传统的PVDF黏结剂相比,在4V级 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (LNCMO)电极中表现出更优异的黏合性和热稳定性。研究表明,采用PVDF黏结剂的电极在5C倍率下循环500次后容量保持率仅为23%,而使用PAI黏结剂的电极容量保持率高达80%。此外,其他合成高分子材料如

PVP^[67-69]、聚丙烯酸酯胶乳^[70]及聚碳酸亚乙烯酯^[71]等聚合物在锂离子电池黏结剂领域中也有一定的研究。

2.2 导电合成高分子黏结剂

大多数黏结剂本身不具备导电性能,在电极中应用时还需额外添加导电剂以构建导电网络,这不仅增加了电极的非活性物质占比,还降低了能量密度,也可能对电化学性能产生不利影响。为此,研究人员致力于将各种具有导电性的聚合物材料应用于锂离子电池电极作为黏结剂,常见的包括双功能聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)、聚噻吩(PTh)、聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)和聚茚(PF)等导电聚合物^[72]。这类材料普遍具有 π 共轭骨架结构,电子可沿着聚合物主链移动,从而赋予其良好的导电性能。然而,多数导电聚合物水溶性差,限制了其环保应用,需要通过化学改性方法使之具有水溶性,从而符合绿色低碳的要求,助力实现双碳目标。

2.2.1 聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)

聚(3,4-乙撑二氧噻吩)(PEDOT)本身不溶于水,但通过与聚(苯乙烯磺酸)(PSS)复合,可以形成具有良好水分散性的导电聚合物PEDOT:PSS。PSS作为聚阴离子型掺杂剂与分散剂,其分子结构由苯乙烯单体通过碳-碳单键(C—C)聚合形成的稳定线性主链构成,主链上连接有磺酸基团($-\text{SO}_3\text{H}$)。在水溶液中,连接的磺酸基团完全电离,释放出质子,形成带负电荷的磺酸根阴离子($-\text{SO}_3^-$)。磺酸基团的完全电离不仅赋予PEDOT:PSS分散液强酸性,还使得磺酸根阴离子能与溶液中的阳离子发生交换反应。此外,磺酸基团的强极性显著增强了PEDOT:PSS的亲水性和水分散稳定性,并促进了其与其他极性分子或离子的相互作用^[73]。上述特性对PEDOT:PSS在电化学器件中的应用较为重要,确保了其能够形成稳定均一的分散体系,并赋予其良好的组分兼容性与功能性。因此,凭借其优异的水溶性与导电性,市售的PEDOT:PSS导电聚合物黏结剂广泛应用于锂离子电池,可有效减少导电剂用量^[74],提升电极能量密度。早在2014年,Shao等^[75]就将PEDOT:PSS和CMC复合作为硅负极黏结剂使用,这种黏结剂有助于形成均匀且连续的导电网络,可以减少乙炔含量,提高电极的能量密度。Lee等^[76-77]也在2015年将其用于锂化层状氧化物,结果表现出较好的倍率性能和循环稳定性。并进一步将其对硫粉进行表

面改性,用作锂硫电池的正极材料,有效降低了电阻,提升了电化学性能。

随着下一代锂离子电池的飞速发展及对高能量密度的需求,PEDOT:PSS 基黏结剂的改性研究主

要围绕力学增强、界面稳定化及多功能集成等方向展开。例如 Kong 等^[78]将 PEDOT:PSS 与聚乙二醇 (PEG)复合制备黏结剂用于硅负极[图 8(a)],PEG 的加入增强了黏结剂的力学性能,有效抑制硅负极的

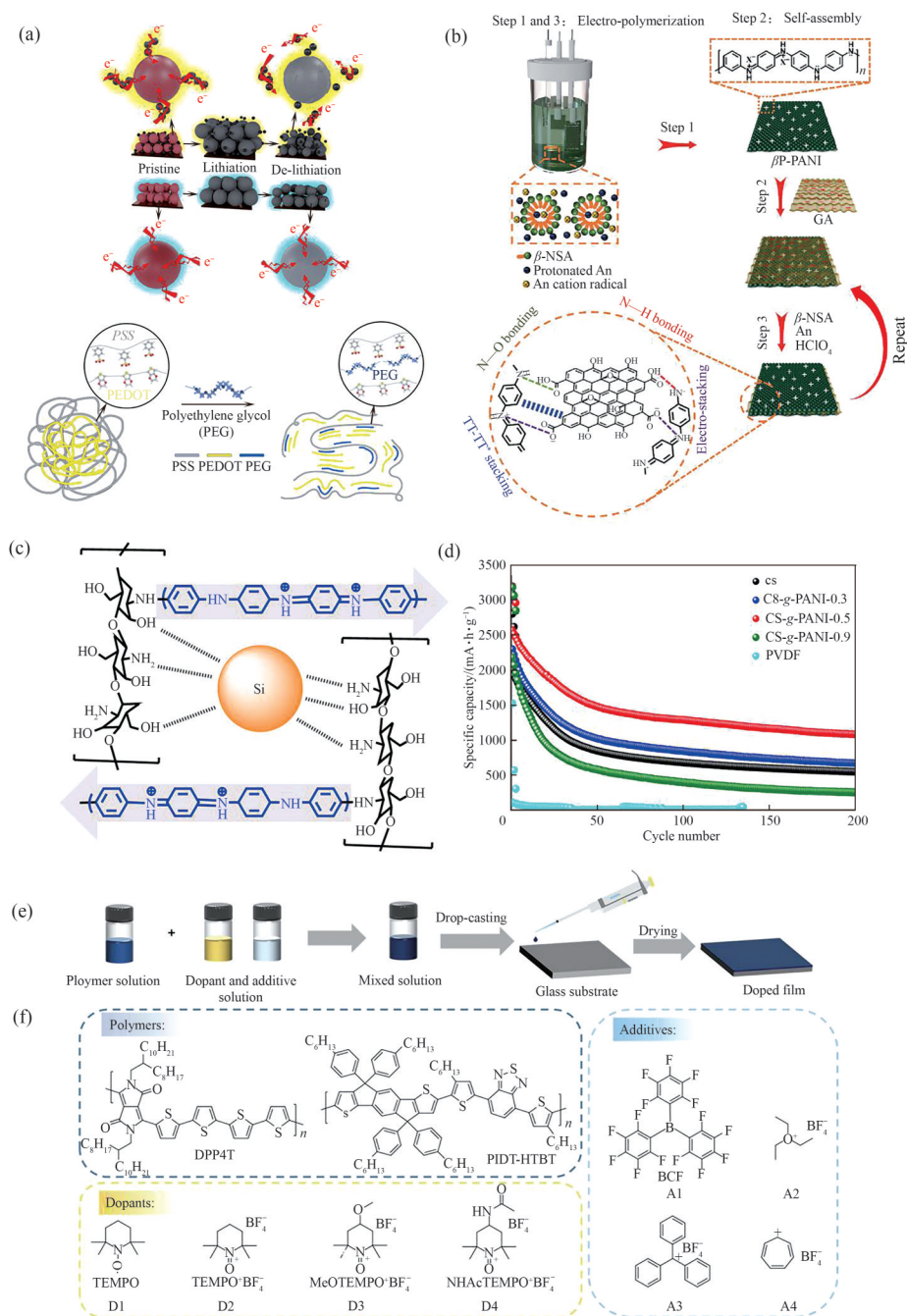


图 8 (a)在重复锂化和脱锂过程中促进密切接触示意图以及 PEG 在 PEDOT:PSS 中的作用机制^[78]; (b) β PG-PANI 正极的制备示意图^[85]; (c)壳聚糖接枝聚苯胺共聚物(CS-g-PANI)与硅负极相互作用示意图; (d)硅负极中不同黏结剂的循环性能^[86]; (e)掺杂薄膜制造工艺; (f)聚合物、掺杂剂和添加剂结构^[97]

Fig.8 (a) Schematic of facilitates intimate contact during repeating lithiation and de-lithiation processes and mechanism of PEG in PEDOT:PSS^[78]; (b) Illustration of preparation of β PG-PANI cathode^[85]; (c) Schematic diagram of interaction between chitosan grafted polyaniline copolymer (CS-g-PANI) and silicon anodes^[86]; (d) Cycling performance of different binders in silicon anodes^[86]; (e) Doped film fabrication process; (f) Structures of polymers, dopants, and additive^[97]

开裂和活性物质脱落,并促进均匀锂化,实现了优异的倍率性能、优良的锂离子扩散能力和长循环寿命,为高性能高能量密度锂离子电池的开发提供了解决方案。Li等^[79]将单宁酸(TA)与PEDOT:PSS复合制备的黏结剂用于 LiFePO_4 正极时,循环200次后仍能保持 $142 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量,而PVDF则降至 $106 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,显著提高了 LiFePO_4 正极的稳定性,同时在高倍率下表现出比PVDF更低的极化电阻。Kim等^[80]将PEDOT:PSS与定制设计的聚氨酯和聚乙二醇混合,所得材料不仅具有350%的高断裂伸长率、优异的韧性和出色的机械/电学自修复效率,还展现出卓越的可回收性——即使在20次回收循环后,其机械与电学性能未见明显衰减。这些研究不仅为PEDOT:PSS基导电黏结剂的商业化应用提供了创新思路,也为开发高能量密度、高性能锂离子电池提供了有效策略。

2.2.2 聚苯胺 聚苯胺(PANI)由苯胺单体聚合而成^[81],合成工艺相对简单,易于规模化生产,工艺和原料成本较低,有助于降低电池的整体成本。同时,PANI还具有良好的氧化还原可逆性^[82],使其在电池充放电过程中能够有效参与电子转移,实现能量的储存和释放。此外,其导电性使其可作为电极内部的导电网络,降低电子传输阻抗,从而提高活性物质利用率^[83]。但其在充放电过程中会发生体积膨胀和收缩,导致结构不稳定而降低机械性能,另外较差的溶解性也限制了其广泛应用^[84]。为了改善这些缺陷,研究人员通过掺杂^[85][图8(b)]、共聚^[86][图8(c)、(d)]和复合^[87]等策略对PANI进行改进。例如在复合策略层面,Wan等^[88]以水性聚氨酯乳液(WPU)为基质,根据苯胺的—NH—基团与WPU的—NHCOO—基团之间的化学作用制备了PANI/WPU复合材料。结果表明,当WPU与苯胺质量比为1:0.3时,复合材料表现出最佳电学性能(电流密度 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比电容达 $473.3 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$),显著优于纯PANI(比电容 $220.6 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$),而且热稳定性得到提升。为拓展其在电极中的应用,提高PANI的水溶性是关键环节,Su等^[89]通过固相聚合法在酸性介质中合成PANI,并利用对氨基苯磺酸(ABSA)作为质子酸和改性剂,使其与PANI分子链发生共聚,引入亲水性的磺酸基团,从而破坏PANI原有的紧密堆积结构和氢键网络,增大分子链间距,增强其与水分子的相互作用。接触角测试表明,改性后的ABSA-PANI接触角显著降低,疏水性减弱,亲水性增强。其余

的改性方法包括磺化或与水溶性聚合物共混^[90],使其更适应环保的水性电极制备工艺。

2.2.3 聚吡咯 聚吡咯(PPy)具有良好的导电性,用作黏结剂时可以改善电极内部的电子传输,并在电极表面形成保护层,缓解充放电过程中的体积变化,提升电池的倍率性能和循环寿命^[91]。与PANI相似,PPy也存在充放电过程中体积膨胀^[92]、机械强度不足^[93]以及电化学稳定性窗口相对较窄的问题,限制了其在高电压正极材料中的应用。共聚、复合、掺杂、纳米化等改性方法对PPy的性能提升有一定效果。Bruno等^[94]利用聚乙二醇修饰的血红素作为催化剂,在聚苯乙烯磺酸盐(PSS)等聚电解质存在下催化吡咯与3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT)共聚,该方法为开发新型水溶性导电聚合物提供了新途径。Duyar等^[95]合成了水溶性聚吡咯-聚双(4-氧苯磺酸)磷腈复合材料,并将其用作锂离子电池正极黏结剂代替PVDF。研究表明,使用该复合黏结剂的富锂锰基正极LLMO-2c电极在0.2C倍率下循环200次后仍能保持 $184 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,容量保持率达89.3%。

2.2.4 聚芴 聚芴(PF)属于n型导电聚合物,其电导率通常低于p型导电聚合物^[96],掺杂改性是提升PF电导率的常用策略。Pan等^[97]提出了一种提高聚合物半导体分子掺杂效率的新方法,如图8(e)、(f)所示,该方法借鉴生物系统中的耦合反应机制,通过在掺杂过程中引入对掺杂剂还原产物具有高反应活性的添加剂诱导对热力学有利的耦合反应,从而显著促进掺杂剂与聚合物的相互作用,能够大幅提高聚合物的电导率(3~7个数量级)。为适应环保电极工艺,研究人员致力于开发水溶性PF衍生物。Guo等^[98]在分子结构层面上进行水溶性设计,在PF侧链引入氨基等亲水基团,再经季铵化反应调控其水溶性,同时可以保持良好的导电性和发光性能。然而,引入含有亲水基团的聚乙二醇常以牺牲部分导电性为代价。为解决此矛盾,Jin等^[99]提出了新的权衡方法,在聚{2,7-9,9[二(氧-2,5,8-三氧代癸烷)]芴}(PFO)中引入聚乙二醇后,通过热诱导溶剂化侧链的裂解,制备出具有更多密集分级结构的聚芴主链(HOS)。热处理增强了聚芴主链的分子间 π - π 堆积,从而改善电化学性能,使HOS-PFO的电子导电性提高了6~7个数量级。

2.2.5 其他导电聚合物 除上述研究外,其他类型导电聚合物也展现出作为多功能黏结剂的潜力。

Yu 等^[100]研究了用刚性棒状聚合物黏结剂聚(2,2'-二磺酰基-4,4'-联苯二甲酰胺)(PBDT)水溶液处理电极的性能,其聚酰胺主链和双螺旋结构使之具备良好的机械强度和刚性,而富含氢键的酰胺及磷酸等功能性基团则提供了与电极颗粒的强结合力,仅使用3%(质量分数)PBDT黏结剂制备的 LiFePO_4 正极在4C倍率下实现了超过1000次循环,容量几乎无衰减。Li 等^[101]开发了一种由导电聚噻吩聚合物(PED)和高黏性聚丙烯酸(PAA)组成的复合黏结剂应用于硅负极,在 $1.26 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下具有 $2341 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高可逆比容量,在100次循环中具有良好的循环稳定性,容量保持率为88.8%,并且具有高倍率性能,在 $4.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下可逆比容量为 $1150 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。上述大量研究均致力于开发新型水溶性导电聚合物,显著拓宽了导电黏结剂的应用领域。

3 无机黏结剂

无机黏结剂作为新兴水性体系,虽迄今研究较少,却展现出独特优势:更高的热稳定性、潜在的阻燃特性以及基于地壳丰度高元素的可持续性,有待深入探索其在锂离子电池中的应用潜力。此类黏结剂主要有硅酸盐、聚磷酸盐和硼酸盐等材料,已在耐火材料领域广泛应用。

无机黏结剂首次在锂离子电池中的应用可追溯到1996年,日本三菱化学公司开发了聚硅酸锂($\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$)作为无机黏结剂,并应用于锂离子电池的石墨负极和钴酸锂(LiCoO_2)正极,相关技术获得了美国专利。此后,陶氏化学公司于2011年也申请了涵盖硅酸盐、聚磷酸盐和硼酸盐等材料的电极用无机黏结剂的美国专利^[12]。尽管早期已有探索,但无机黏结剂在锂离子电池领域长期未受到深入研究。直到近年来兴起的硅基负极材料、钠离子电池和锂硫电池等下一代储能设备及体系的研究热潮,无机黏结剂才再次进入学者的眼中。

3.1 硅酸盐类材料

硅酸盐类无机黏结剂主要包括偏硅酸钠(SMS)、聚硅酸锂(LPS)、硅酸钠等,其与硅负极材料结构相似,具有优异的刚性和黏合性,能够促进离子传输,克服了传统电池黏结剂在机械强度和电化学性能之间的固有权衡,因此引起了学者的广泛关注。Wang 等^[102]将偏硅酸锂和聚乙烯醇结合,显著提升了硅负极的循环稳定性和倍率性能,在 $\text{Si}/\text{LiNCM811}$ 全

电池中50次循环后仍保持 $1.86 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的可逆容量,容量保持率达67%,展现出良好的商业应用潜力,此研究为高性能硅负极设计提供了新思路[图9(a)~(c)]。Trivedi 等^[103]发现,通过在石墨表面涂覆氧化硅作为中间层制备得到涂层石墨(GS),该功能性硅氧多晶型物有效增强了石墨与水性无机黏结剂之间的界面结合强度,展现出卓越的电化学性能。研究表明,在2C倍率下搭配聚硅酸锂的涂层石墨负极(GS-LPS)在500次和1000次循环后分别具有 320 、 $278 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量,优于搭配CMC-SBR黏结剂的未改性石墨负极[G-(CMC-SBR)],其在500次和1000次循环后放电比容量仅分别为 137 、 $77 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而在20C超高倍率下,搭配偏硅酸钠的涂层石墨负极(GS-SMS)在500次和1000次循环后分别具有 116 、 $119 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量,在1000次循环后容量保持率能达到100%,在4000次循环后仅有不到10%的容量损失,远高于G-(CMC-SBR)负极1000次循环97%和2000次循环82%的容量保持率。综合而言,使用SMS和LPS无机黏结剂的效果显著优于使用羧甲基纤维素/丁苯橡胶(CMC/SBR)黏结剂的效果。这为锂离子电池负极材料提供了一种高性能、可持续的解决方案,也为下一代高性能、环保型电池材料的开发提供了新思路。

3.2 聚磷酸盐类材料

聚磷酸盐类无机黏结剂主要包括三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、多磷酸盐和聚磷酸铵(APP)等。其中,六偏磷酸钠和多磷酸盐虽属无定形化合物,但在加热后可转变为具有3D钠离子扩散通道的三聚磷酸钠晶体结构,有利于离子传输,近年来其用于锂硫电池具有较多的研究。Zhou 等^[104]将APP用于锂硫电池,APP主链对多硫化锂具有强亲和力,能有效锚定多硫化锂,抑制穿梭效应。同时,APP可与锂离子耦合,促进离子传输,并赋予电极优异的阻燃性,大幅降低硫正极的易燃风险[图9(d)]。基于APP黏结剂的电池也表现出优异的性能,在4C倍率时比容量达 $520 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,在0.5C倍率下循环400次后平均每圈容量衰减率仅为0.038%。Chen 等^[105]使用聚铝磷酸盐(AP)作为锂硫电池黏结剂[图9(e)、(f)],该电池在500次循环中表现出极高的容量保持率,每循环超过99.1%,同时显著提升了硫电极的阻燃性。其优异的性能源于AP中P—O和Al—O链段的协同作用,一方面提供强大的机械附着力并有效锚定多

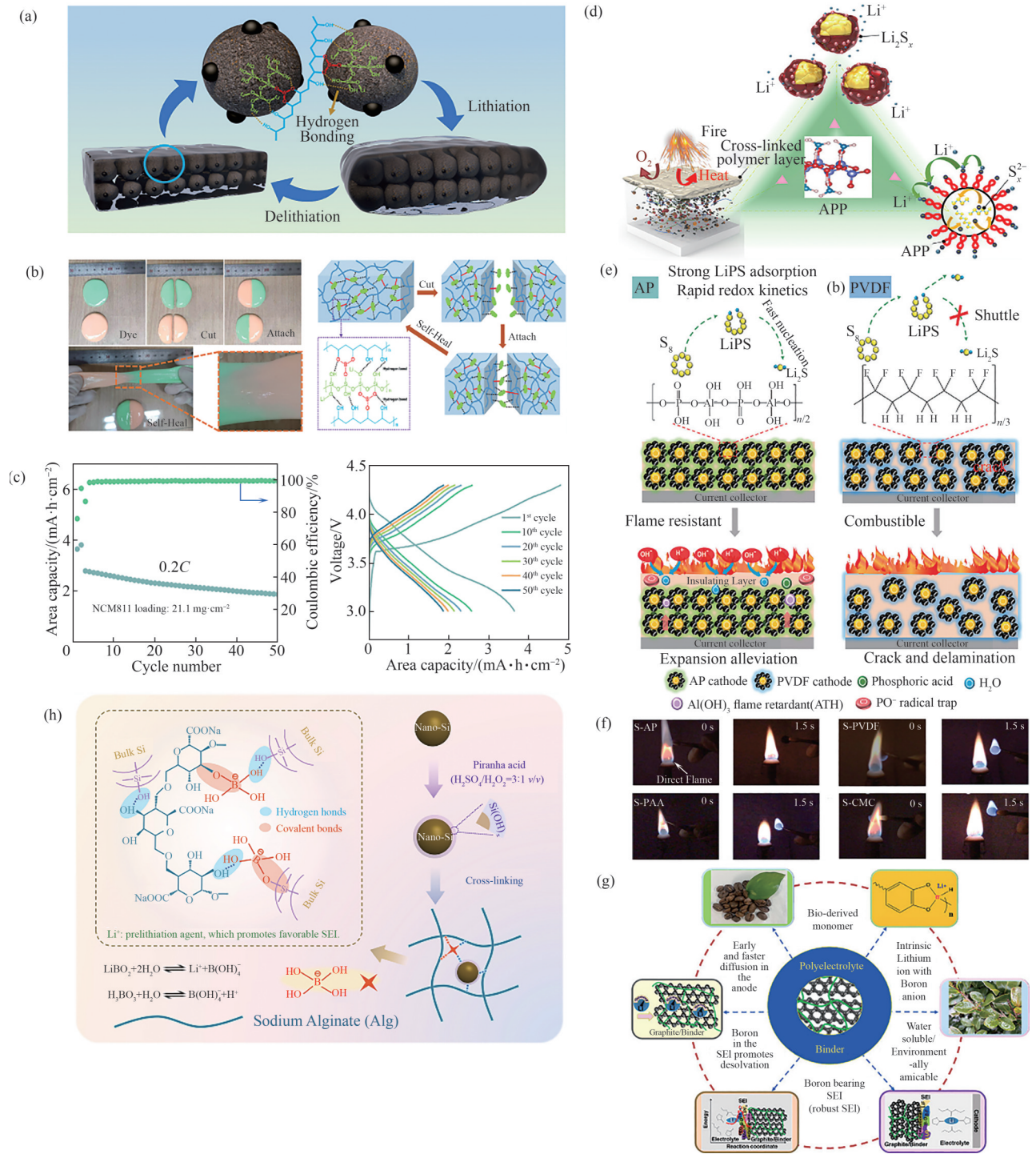


图9 (a)复合黏结剂和SiNPs之间相互作用示意图;(b)PVA@LB20黏结剂自修复测试和机理示意图;(c)0.2C倍率下Si@PVA@LB20||NCM811纽扣全电池的循环性能和不同循环的充放电曲线^[102];(d)硫电极中APP黏结剂的阻燃示意图^[104];(e)AP和PVDF的结构及工作原理和在硫电极中的阻燃性示意图;(f)使用AP、PVDF、PAA和CMC黏结剂的正极阻燃性试验^[105];(g)硼酸锂型生物基聚合物在石墨负极中的作用示意图^[107];(h)Alg-LBO-BA交联聚合物黏结剂设计图^[109]

Fig.9 (a) Schematic design of interaction between composite binder and SiNPs; (b) Self-healing test for PVA@LB20 binder and schematic of self-healing mechanism; (c) Cycling performance and charge/discharge curves of different cycles of Si@PVA@LB20||NCM811 coin-type full cell at 0.2C^[102]; (d) Schematic of flame retardant of APP binder in sulfur electrode^[104]; (e) Schematic of structure of AP and PVDF, their working principle and flame retardancy in sulfur electrodes; (f) Flame-retardancy tests of cathodes with AP, PVDF, PAA, and CMC binders^[105]; (g) Schematic of acting in graphite anode of lithium borate type biobased polymer^[107]; (h) Design diagram of Alg-LBO-BA cross-linked polymer binders^[109]

硫化锂,另一方面促进了硫电极的氧化还原动力学。Hou等^[106]采用无机-有机复合策略,结合无机低聚物三聚磷酸钾(PTP)与生物聚合物罗望子胶(TSG),制备了具有可拉伸三维网状结构的黏结剂。PTP分子的P—O键与TSG链形成强大的分子间作用力,构建的弹性网络可有效缓冲硫活性物质在充放电过程中的体积膨胀。此外,TSG丰富的羟基和PTP的P—O键协同吸附多硫化物抑制穿梭效应,从而大幅提升了电池的循环稳定性。

3.3 硼酸盐类材料

硼酸盐类无机黏结剂因其独特的性质在锂离子电池特别是硅负极中展现出较高的应用价值。其有助于形成稳定的SEI膜,从而提高电池的ICE和循环稳定性,还可以增强电极结构强度,对缓解硅负极在充放电过程中的巨大体积膨胀具有一定的优势。其改性策略主要包括交联缩合、结构预锂化以及Lewis酸位点引入等。例如Pradhan等^[107]制备了一种基于硼酸锂的生物基聚合物水性黏结剂用于石墨负极[图9(g)],实现了优异的快速充电性能。Li等^[108]将无机交联剂硼酸钠(SB)与常用黏结剂海藻酸钠(SA)通过酯化反应缩合形成交联网络(SA-SB),交联后提高了黏结剂的机械强度和剥离强度,应用于硅负极时,SA-SB在 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环100次后的容量保持率为64.1%,显著高于单一SA黏结剂的50.6%。Wang等^[109]制备了海藻酸钠-锂硼酸-硼酸(Alg-LBO-BA)三维网络结构黏结剂应用于硅负极,能够有效缓冲硅颗粒在循环过程中的体积变化,维持电极的整体稳定性[图9(h)]。其中,LBO作为预锂化剂,补偿了SEI膜形成过程中不可逆的锂消耗,同时,Si—O—B结构提供了大量的Lewis酸位点,增强了锂离子传输和界面稳定性。该黏结剂使硅负极在 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下活化后可达91%的ICE,并在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环200次后可保持 $1631.8\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆比容量,在 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下达到 $1768.0\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量。

4 总结与展望

锂离子电池水性黏结剂的研究近年来取得了显著进展,其环保性、安全性和成本优势使其成为替代传统油性黏结剂如PVDF的理想候选者。水性黏结剂的广泛应用也显著降低了对有毒溶剂NMP的依赖,符合双碳目标下的绿色制造战略需求。本

文系统综述了主要水性黏结剂类别的改性策略与应用进展,但其大规模产业化应用仍面临一系列挑战,需要产学研协同攻关,实现关键技术突破。

(1)天然高分子黏结剂来源广泛、成本低廉且符合可持续发展和双碳目标要求,但其产业化面临的核心问题在于性能一致性与规模化稳定性,例如淀粉、纤维素、海藻酸钠等天然原料易存在批次差异性,且易受湿度、温度等环境影响,给大规模生产和电极工艺适应性带来了挑战。此外,为实现良好电化学性能进行的化学改性往往会增加生产成本和工艺复杂性,抵消了原材料低廉的成本优势。面向未来,深化原料预处理和标准化研究,开发低成本、高效率的酶法改性或光催化交联等绿色改性工艺,并建立严格的原料筛选和产品性能评价体系,是极具前景的突破点之一。在双碳目标驱动及“十五五”规划引领下,生物基水性黏结剂将成为研发重点。除持续优化多糖和蛋白质类材料的性能外,来源丰富、结构可调的木质素在锂离子电池中的应用潜力正被深入挖掘,其产业化技术基础逐步夯实,未来应用前景广阔。

(2)合成高分子黏结剂通过动态交联、引入功能基团等分子结构设计与与导电材料复合等策略,可协同优化其力学性能、黏附力及离子传输效率。聚丙烯酸(PAA)因其结构可设计性强、成本相对较低,成为下一代锂离子电池最佳的合成高分子黏结剂之一。然而,其原料丙烯酸属于石化资源,其大规模应用的可持续性与双碳目标的深度契合仍需进一步探索。值得注意的是,生物法合成丙烯酸技术^[110]已取得实质性突破,一方面生物发酵法制备的乳酸已成为乳酸脱水法生产丙烯酸的主要原料,另一方面3-羟基丙酸法生产丙烯酸的关键上游原料3-羟基丙酸已由多种高效生物发酵路径成功制备^[111]。未来随着丙烯酸规模化生产成本下降,必将推动聚丙烯酸水性黏结剂以及合成高分子黏结剂的绿色可持续发展道路,加速产业化进程。

(3)导电聚合物黏结剂的核心优势在于可减少或替代导电剂,提升电极能量密度。然而,其产业化面临的障碍主要是合成工艺复杂和加工工艺带来的成本问题。许多高性能导电聚合物干燥成膜后可能存在脆性或电极活性物质界面相容性不佳等问题。此外,导电聚合物黏结剂在长循环过程中的稳定性,尤其是在高压正极材料中可能发生氧化分解的问题,限制了其在锂离子电池中的进一步

应用。未来研发重点应聚焦于开发低成本、高固含量、良好加工流变性能的导电聚合物水性黏结剂,探索将少量高性能导电聚合物与低成本生物基黏结剂或合成黏结剂进行分子/纳米尺度复合,构建兼具优异黏结性、适度导电性和良好加工性的多功能体系,是极具前景与可行性的产业化路径之一。

(4)无机黏结剂凭借高刚性、优异的热稳定性、阻燃性及与电极材料的高相容性,在应对锂硫电池多硫化物穿梭和硅基负极巨大体积膨胀等方面展现出独特潜力。然而,无机黏结剂形成的黏结层往往刚性较强,在充放电循环过程中易产生裂纹甚至脱落,导致电极-电解质界面接触失效。此外,其水分散体的稳定性、与不同电极材料的普适性界面结合强度以及高含量无机物对电极导电网络可能带来不利影响,也是规模化应用中需要解决的部分实际问题。未来其发展方向是深入研究无机-有机杂化/复合黏结剂体系,利用少量聚合物链段、生物高分子等柔性有机组分对无机网络进行改性或复合,在保持无机物高模量、高热稳定性的同时赋予黏结层必要的韧性和对活性物质体积膨胀的适应性。

参考文献

- [1] Nirmale T C, Kale B B, Varma A J. A review on cellulose and lignin based binders and electrodes: small steps towards a sustainable lithium ion battery[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, **103**: 1032-1043.
- [2] Zhang X T, Fu L S, Huang Y. Carbon emission reduction technologies in China[J]. *E3S Web of Conferences*, 2021, **257**: 01009.
- [3] 余国,姜学峰,戴家权,等. “双碳”目标下中国能源发展与能源安全若干问题思考[J]. *国际石油经济*, 2021, **29**(11): 1-8.
Yu G, Jiang X F, Dai J Q, et al. Thoughts of China's energy development and energy security under the “dual carbon” goal[J]. *International Petroleum Economics*, 2021, **29**(11): 1-8.
- [4] Zhang W, Li B S, Xue R, et al. A systematic bibliometric review of clean energy transition: implications for low-carbon development [J]. *PLoS One*, 2021, **16**(12): e0261091.
- [5] 赵长颖,闫君,赵耀. 如有实现媲美化石能源的大规模储能技术? [J]. *上海交通大学学报*, 2021, **55** (增刊1): 91-92.
Zhao C Y, Yan J, Zhao Y. How to develop large-scale energy storage technologies comparable to fossil fuels? [J]. *Journal of Shanghai JiaoTong University*, 2021, **55** (Sup.1): 91-92.
- [6] Shin J, Choi J W. Opportunities and reality of aqueous rechargeable batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**(28): 2001386.
- [7] Zhang L, Wu X K, Qian W W, et al. Exploring more functions in binders for lithium batteries[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2023, **6**(1): 36.
- [8] Lingappan N, Kong L X, Pecht M. The significance of aqueous binders in lithium-ion batteries[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, **147**: 111227.
- [9] Zhang W J, Dahbi M, Komaba S. Polymer binder: a key component in negative electrodes for high-energy Na-ion batteries [J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2016, **13**: 36-44.
- [10] Chen Z H, Christensen L, Dahn J R. Large-volume-change electrodes for Li-ion batteries of amorphous alloy particles held by elastomeric tethers[J]. *Electrochemistry Communications*, 2003, **5**(11): 919-923.
- [11] Stokes-Rodriguez K, Lütke Fremann J, Brennhagen A, et al. Realization of aqueous processed $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ through the pH optimization of polyacrylate binders[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2025: e00444.
- [12] Trivedi S, Pamidi V, Bautista S P, et al. Water-soluble inorganic binders for lithium-ion and sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**(9): 2303338.
- [13] Ishii M, Makino S, Nakamura H. The role of carboxymethyl cellulose on the rheology of anode slurries in lithium-ion batteries [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2024, **74**: 101858.
- [14] Drogenik J, Gaberscek M, Dominko R, et al. Cellulose as a binding material in graphitic anodes for Li ion batteries: a performance and degradation study[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, **48**(7): 883-889.
- [15] 武兆辉,杨娟玉,闫坤,等. 锂离子电池硅基负极用聚合物黏结剂的研究进展[J]. *稀有金属*, 2016, **40**(8): 838-849.
Wu Z H, Yang J Y, Yan K, et al. Advances in polymeric binder for silicon based anode of lithium-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2016, **40**(8): 838-849.
- [16] Wang Z C, Huang T, Liu Z L, et al. Dopamine-modified carboxymethyl cellulose as an improved aqueous binder for silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, **389**: 138806.
- [17] Kumar B, Kumar S, Kim J. Novel carboxymethyl cellulose-grafted polyacrylic acid/cellulose nanocrystal nanocomposite materials as bio-based adhesive[J]. *Materials Today Communications*, 2024, **38**: 108497.
- [18] Rousselot S, Profili J, Hadidi L, et al. Plasma-modified cellulose-based Li-ion electrodes for rechargeable aqueous Li-ion batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, **11**(48): 17098-17110.
- [19] Qiu L, Yang W, Hu X B, et al. High performance study of lithium carboxymethylcellulose as water-soluble binder for lithium supplementation in lithium batteries[J]. *Starch-Stärke*, 2022, **74**(7/8): 2200049.
- [20] Wang X R, Li H, Fu W H, 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.
- [21] Ni M H, Zhao Y, Xu N, et al. Improving the cycling stability of lithium-ion batteries with a dry-processed cathode *via* the synergistic effect of carboxymethyl cellulose and siloxane[J]. *Science China Materials*, 2024, **67**(1): 76-84.
- [22] Wu Z Y, Deng L, Li J T, et al. Multiple hydrogel alginate binders for Si anodes of lithium-ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, **245**: 371-378.
- [23] Kovalenko I, Zdyrko B, Magasinski A, et al. A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries[J].

- Science, 2011, **334**(6052): 75–79.
- [24] Mao Z F, Wang R, He B B, et al. Cross-linked sodium alginate as a multifunctional binder to achieve high-rate and long-cycle stability for sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2023, **19**(11): 2207224.
- [25] Scott S, Mukherjee P, Lei C H, et al. The effect of using alternative binders and second life graphite materials on the electrochemical performance of lithium-ion battery electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, **594**: 233993.
- [26] 刘加润, 杨紫钰, 伍芳, 等. 负极用单宁酸复合海藻酸基双网络黏结剂性能研究[J]. *电子元件与材料*, 2023, **42**(10): 1174–1180.
- Liu J R, Yang Z Y, Wu F, et al. Tannin acid enhanced alginate based double network composite binder for silicon anode[J]. *Electronic Components and Materials*, 2023, **42**(10): 1174–1180.
- [27] 徐丹琼, 郭华军, 周玉, 等. 锂离子电池硅碳负极用壳聚糖黏结剂的性能研究[J]. *矿冶工程*, 2016, **36**(2): 108–111, 115.
- Xu D Q, Guo H J, Zhou Y, et al. Performance of chitosan as the binder for Si/C anode of Li-ion batteries[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2016, **36**(2): 108–111, 115.
- [28] Mayrén A, Alcaraz-Espinoza J J, Hernández-Sánchez A, et al. Chitosan binders for sustainable lithium-sulfur batteries: synergistic effects of mechanical and polysulfide trapping properties[J]. *Electrochimica Acta*, 2024, **480**: 143917.
- [29] Gou Q Y, Lu L Q, Lin S X, et al. Multifunctional chitosan-covalent bonded multi-walled carbon nanotubes composite binder for enhanced electrochemical performances of lithium-sulfur batteries[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2025, **46**(11): 2500155.
- [30] Wang J L, Yao Z D, Monroe C W, et al. Carbonyl- β -cyclodextrin as a novel binder for sulfur composite cathodes in rechargeable lithium batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**(9): 1194–1201.
- [31] Jeong Y K, Kwon T W, Lee I, et al. Hyperbranched β -cyclodextrin polymer as an effective multidimensional binder for silicon anodes in lithium rechargeable batteries[J]. *Nano Letters*, 2014, **14**(2): 864–870.
- [32] Jiang H W, Yang Y, Nie Y M, et al. Cross-linked β -CD-CMC as an effective aqueous binder for silicon-based anodes in rechargeable lithium-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2022, **12**(10): 5997–6006.
- [33] 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.
- [34] Choi I Y, Lee J E, Oh E S. Effect of crosslinking of guar gum as a bio-derivative binder for negative electrodes of lithium-ion batteries[J]. *ECS Meeting Abstracts*, 2015, (6): 466.
- [35] 姚真东, 林凤娇, 王久林, 等. 锂硫二次电池正极用阿拉伯胶黏结剂的研究[C]//第十六届全国电化学会议论文集. 2011.
- Yao Z D, Lin F J, Wang J L, et al. Research on gum arabic binder for the cathode of lithium-sulfur secondary batteries[C]// *Proceedings of the 16th National Electrochemistry Conference*. 2011.
- [36] Ling M, Xu Y N, Zhao H, et al. Dual-functional gum arabic binder for silicon anodes in lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2015, **12**: 178–185.
- [37] Jeong Y K, Kwon T W, Lee I, et al. Millipede-inspired structural design principle for high performance polysaccharide binders in silicon anodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8**(4): 1224–1230.
- [38] Chen L B, Xie X H, Xie J Y, et al. Binder effect on cycling performance of silicon/carbon composite anodes for lithium ion batteries[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, **36**(10): 1099–1104.
- [39] Lee J H, Paik U, Hackley V A, et al. Effect of poly(acrylic acid) on adhesion strength and electrochemical performance of natural graphite negative electrode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, **161**(1): 612–616.
- [40] Xiao Y P, Hao X Q, Li T L, 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.
- [41] Park H G, Jung M, Lee S, et al. Radical-scavenging activatable and robust polymeric binder based on poly (acrylic acid) cross-linked with tannic acid for silicon anode of lithium storage system [J]. *Nanomaterials*, 2022, **12**(19): 3437.
- [42] Kang Y M, Kim S, Han J, et al. Poly(acrylic acid) grafted with a boronic ester and dopamine as a self-healable and highly adhesive aqueous binder for Si anodes[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, **7**(6): 2436–2450.
- [43] Gupta A, Badam R, Matsumi N. Heavy-duty performance from silicon anodes using poly(BIAN)/poly (acrylic acid)-based self-healing composite binder in lithium-ion secondary batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, **5**(7): 7977–7987.
- [44] Xu M Y, Wei X J, Yan Z Q, et al. A Fast self-healing binder for highly stable SiO_x anodes in lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16**(41): 55353–55361.
- [45] 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.
- [46] Xu Z X, Yang J, Zhang T, et al. Silicon microparticle anodes with self-healing multiple network binder[J]. *Joule*, 2018, **2**(5): 950–961.
- [47] Ye R L, Liu J X, Tian J L, et al. Novel binder with cross-linking reconfiguration functionality for silicon anodes of lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16**(13): 16820–16829.
- [48] Hu L L, Zhang X D, Zhao P Y, et al. Gradient H-bonding binder enables stable high-areal-capacity Si-based anodes in pouch cells[J]. *Advanced Materials*, 2021, **33**(52): 2104416.
- [49] Weng Z, Wu G, Li J Q, et al. Sulfonic group modified binder endows rapid lithium-ion diffusion for SiO_x microparticle anode [J]. *Small Science*, 2024, **4**(1): 2300133.
- [50] Cheng D J, Li Z N, Ni P L, et al. Modulation of ion-conducting groups in aqueous terpolymer binders to boost the electrochemical performance of silicon-based anodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, **614**: 235025.
- [51] Shen J, Zhang S L, Wang H L, et al. Unlocking the potential of silicon anodes in lithium-ion batteries: a claw-inspired binder with synergistic interface bonding[J]. *eScience*, 2024, **4**(3): 100207.
- [52] Wang Y, Gozen A, Chen L, et al. Gum-like nanocomposites as conformable, conductive, and adhesive electrode matrix for energy storage devices[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7**(6): 1601767.
- [53] Liu S B, Meng X C, Wang J, et al. Application of a cross-linked polyacrylic acid-polyethylene oxide (PAA-PEO) copolymer as a binder for Si@C@PDA composite anode materials in Li-ion

- batteries[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2022, **17**(2): 22025.
- [54] Xiao F L, Wang B F, Gao X, et al. High performance carboxymethyl cellulose-polyethylene oxide polymer binder for black phosphorus anode in lithium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2024, **161**: 107699.
- [55] Komaba S, Shimomura K, Yabuuchi N, et al. Study on polymer binders for high-capacity SiO negative electrode of Li-ion batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, **115**(27): 13487-13495.
- [56] Park H K, Kong B S, Oh E S. Effect of high adhesive polyvinyl alcohol binder on the anodes of lithium ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2011, **13**(10): 1051-1053.
- [57] Song D, Lee S H, Kim K, et al. Soluble polyimide binder for silicon electrodes in lithium secondary batteries[J]. Applied Chemistry for Engineering, 2015, **26**(6): 674-680.
- [58] 钱秉筠, 刘彩霞, 朱唐宋, 等. 导离子型聚酰亚胺黏结剂的制备及其在锂离子电池正极中的应用研究[J]. 南京大学学报(自然科学), 2024, **60**(4): 661-673.
- Qian B Y, Liu C X, Zhu T S, et al. Preparation of ionic conductive polyimide binder and its application in cathode of lithium-ion batteries[J]. Journal of Nanjing University (Natural Science), 2024, **60**(4): 661-673.
- [59] Loeffler N, Kopel T, Kim G T, et al. Polyurethane binder for aqueous processing of Li-ion battery electrodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, **162**(14): A2692-A2698.
- [60] 谢功山, 王志成, 袁爱宁, 等. 锂离子电池用水性聚氨酯黏结剂的制备与性能[J]. 精细化工, 2019, **36**(9): 1956-1961.
- Xie G S, Wang Z C, Yuan A N, et al. Preparation and properties of waterborne polyurethane binders for lithium-ion battery[J]. Fine Chemicals, 2019, **36**(9): 1956-1961.
- [61] Chen J, Geng X, Wang C Y, et al. An interweaving 3D ion-conductive network binder for high-loading and lean-electrolyte lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, **12**(18): 11038-11048.
- [62] Jolley M J, Pathan T S, Wemyss A M, et al. Development and application of a poly(acrylic acid)-grafted styrene-butadiene rubber as a binder system for silicon-graphite anodes in Li-ion batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, **6**(1): 496-507.
- [63] Jolley M J, Pathan T S, Jenkins C, et al. Investigating the effect of the degree of cross-linking in styrene butadiene rubber on the performance of graphite anodes for the use in lithium-ion batteries [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, **141**(12): e55135.
- [64] Zheng Y Y, Wang N, Zhang J H, et al. Enhancing performance of Si/C composite anode in high energy density lithium-ion batteries with CMC-CPAM-SBR binder[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2024, **2873**(1): 012034.
- [65] Yu B, Zhang J H, Gao Z F, et al. Stabilizing the Si/C blend anode by a multifunctional ternary composite binder[J]. Materials Letters, 2024, **373**: 137072.
- [66] Morishita M, Yamano A, Kitaoka T, et al. Polyamide-imide binder with higher adhesive property and thermal stability as positive electrode of 4V-class lithium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, **161**(6): A955-A960.
- [67] Liu Y H, Hsueh C H, Kuo Y S. In situ formation of partially carbonized polyvinylpyrrolidone as a green binder for high-voltage Li-ion battery cathode with improved electrochemical performance[J]. Journal of Energy Storage, 2023, **72**: 108746.
- [68] Garg T, Kaur B, Singh L, et al. Effect of polyvinylpyrrolidone (PVP) surface modifications on structural and electrical properties of PVDF/p-BCZT polymer nanocomposites for dielectric energy storage applications[J]. Materials Research Innovations, 2025: 2486345.
- [69] Wu Q L, Pekarovicova A, Aparicio S, et al. Insights on the adsorption mechanism of different polyvinylpyrrolidone (PVP)-based battery binders on 2D-materials for LiPF₆-Ec-Emc electrolyte *via* molecular simulations[J]. Journal of Power Sources, 2024, **619**: 235177.
- [70] Tian M, Qi Y, Oh E S. Application of a polyacrylate latex to a lithium iron phosphate cathode as a binder material[J]. Energies, 2021, **14**(7): 1902.
- [71] Zhao H, Zhou X, Park S J, et al. A polymerized vinylene carbonate anode binder enhances performance of lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, **263**: 288-295.
- [72] Ansari A P, Saini A, Joshi I, et al. Conducting polymers: types and applications[J]. International Journal of All Research Education and Scientific Methods, 2025, **13**(1): 1-19.
- [73] Chen S, Liang L, Zhang Y, et al. PEDOT: PSS-based electronic materials: preparation, performance tuning, processing, applications, and future prospect[J]. Progress in Polymer Science, 2025, **166**: 101990.
- [74] Higgins T M, Park S H, King P J, et al. A commercial conducting polymer as both binder and conductive additive for silicon nanoparticle-based lithium-ion battery negative electrodes[J]. ACS Nano, 2016, **10**(3): 3702-3713.
- [75] Shao D, Zhong H X, Zhang L Z. Water-soluble conductive composite binder containing PEDOT:PSS as conduction promoting agent for Si anode of lithium-ion batteries[J]. ChemElectroChem, 2014, **1**(10): 1679-1687.
- [76] Lee J, Choi W. Surface modification of over-lithiated layered oxides with PEDOT: PSS conducting polymer in lithium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, **162**(4): A743-A748.
- [77] Lee J, Choi W. Surface modification of sulfur cathodes with PEDOT: PSS conducting polymer in lithium-sulfur batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, **162**(6): A935-A939.
- [78] Kong N J, Kim M S, Park J H, et al. Promoting homogeneous lithiation of silicon anodes *via* the application of bifunctional PEDOT:PSS/PEG composite binders[J]. Energy Storage Materials, 2024, **64**: 103074.
- [79] Li S H, Zhang X, Chen B L, et al. Improving LiFePO₄ cathode stability in lithium-ion batteries by hybridizing activated tannic with PEDOT: PSS binders[J]. Electrochimica Acta, 2024, **483**: 144037.
- [80] Kim J, Fan J X, Petrossian G, et al. Self-healing, stretchable and recyclable polyurethane-PEDOT: PSS conductive blends[J]. Materials Horizons, 2024, **11**(15): 3548-3560.
- [81] Li Y L, Wang H T, Yu T D, et al. Cheap and eco-friendly synthesis of polyaniline and performance of aqueous Zn-polyaniline battery[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020, **15**(7): 5956-5965.
- [82] Li Y L, Hu Z, Ding Y M, et al. Characteristics of the electrolyte containing ethylene carbonate and dimethyl carbonate in zinc-polyaniline battery[J]. International Journal of Electrochemical

- Science, 2016, **11**(3): 1898–1906.
- [83] Yuan L, Liu H M, Jiang X Y. Employing polyaniline conductive binders for graphite lithium-ion anodes *via* a dry process[J]. Journal of Energy Storage, 2024, **90**: 111912.
- [84] Sharma N, Singh A, Kumar N, et al. A review on polyaniline and its composites: from synthesis to properties and progressive applications[J]. Journal of Materials Science, 2024, **59**(15): 6206–6244.
- [85] Hua F Z, Zhang Y Q, Cao S L, et al. Long-life p-type co-doped polyaniline cathodes for ultrahigh-energy-density aqueous zinc-ion batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2023, **68**: 107779.
- [86] Rajeev K K, Kim E, Nam J, et al. Chitosan-grafted-polyaniline copolymer as an electrically conductive and mechanically stable binder for high-performance Si anodes in Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2020, **333**: 135532.
- [87] Anwar N, Niaz N A, Shakoor A, et al. The structural and electrical properties of polyaniline carbon nanotubes (PANI-CNTs) composite [J]. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2022, **17**(4): 1535–1547.
- [88] Wan X L, Wu Y, Lai S F, et al. Thermal stability and electrical properties of polyaniline/waterborne polyurethane composites by using *in-situ* polymerization[J]. Synthetic Metals, 2024, **302**: 117545.
- [89] Su L N, Hua Q F, Feng G, et al. Multifunctional conductive polymer modification for efficient CO₂ electroreduction in acidic electrolyte[J]. Advanced Functional Materials, 2025, **35**(35): 2425636.
- [90] Xiao Y S, Wang Y M, Wu X L, et al. Research progress on preparation methods of water-soluble polyaniline[J]. High Performance Polymers, 2023, **35**(3): 213–227.
- [91] Meng W J, Guo M Q, Cheng L Y, et al. Effect of polypyrrole coating on lithium storage for hollow Sb microspheres[J]. Journal of Electronic Materials, 2019, **48**(4): 2233–2241.
- [92] Avcı Yayla İ İ, Yuca N, Sezer E, et al. Colloidal polypyrrole as binder for silicon anode in lithium ion batteries[J]. Energy Storage, 2022, **4**(4): e338.
- [93] Lv M G, Zhao R, Hu Z F, et al. Binder design strategies for cathode materials in advanced secondary batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2024, **17**(14): 4871–4906.
- [94] Bruno F F, Fortier J M, Nagarajan R, et al. Biomimetic synthesis of water soluble conductive polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) [J]. MRS Online Proceedings Library, 2011, **736**(1): 713.
- [95] Duyar H, Büşra Çelebi E, Güney E, et al. Water-soluble polypyrrole-polybis(4-oxy benzene sulfonic acid) phosphazene composites and investigation of their performance as cathode binder in Li-ion batteries[J]. ChemSusChem, 2024, **17**(11): e202301799.
- [96] Lu Y, Wang J Y, Pei J. Strategies to enhance the conductivity of n-type polymer thermoelectric materials[J]. Chemistry of Materials, 2019, **31**(17): 6412–6423.
- [97] Pan J H, Wang J, Li K C, et al. Efficient molecular doping of polymeric semiconductors improved by coupled reaction[J]. Nature Communications, 2024, **15**: 5854.
- [98] Guo Z S, Liu D A, Wang C, et al. Phosphine oxide-functionalized polyfluorene derivatives: synthesis, photophysics, electrochemical properties, and electroluminescence performance[J]. Science China Chemistry, 2011, **54**(4): 678–684.
- [99] Jin X Y, Zhu Z T, Miao Q S, et al. Green electrode processing enabled by fluoro-free multifunctional binders for lithium-ion batteries[J]. Advanced Science, 2025, **12**(17): 2416995.
- [100] Yu D Y, Mu L Q, Feng X, et al. Rigid-rod sulfonated polyamide as an aqueous-processable binder for Li-ion battery electrodes[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, **5**(10): 12531–12537.
- [101] Li Z K, Guo A R, Liu D. Water-soluble conductive composite binder for high-performance silicon anode in lithium-ion batteries [J]. Batteries, 2022, **8**(6): 54.
- [102] Wang X X, Wang K, Wan Z W, et al. Inorganic/organic composite binder with self-healing property for silicon anode in lithium-ion battery[J]. Materials Today Energy, 2024, **43**: 101567.
- [103] Trivedi S, Dinda S, Tang Y S, et al. SiO_x coated graphite with inorganic aqueous binders as high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2023, **73**: 109210.
- [104] Zhou G M, Liu K, Fan Y C, et al. An aqueous inorganic polymer binder for high performance lithium-sulfur batteries with flame-retardant properties[J]. ACS Central Science, 2018, **4**(2): 260–267.
- [105] Chen Z Z, Chen T J, Wang J W, et al. A low-dosage flame-retardant inorganic polymer binder for high-energy-density and high-safety lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2024, **14**(34): 2401568.
- [106] Hou M X, Liu J, Yu F L, et al. A ductile and strong-affinity network binder coupling inorganic oligomers and biopolymers for high-loading lithium-sulfur batteries[J]. Dalton Transactions, 2023, **52**(22): 7602–7610.
- [107] Pradhan 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.
- [108] Li J B, Hu X C, Zhao H S, et al. Cross-linked sodium alginate-sodium borate hybrid binders for high-capacity silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. Langmuir, 2022, **38**(1): 402–410.
- [109] Wang X, Li T T, Liang N W, et al. Lithium borate/boric acid optimized multifunctional binder facilitates silicon anodes with enhanced initial coulombic efficiency, structural strength, and cycling stability[J]. Battery Energy, 2025, **4**(2): e70003.
- [110] Brobby M S, Louw J, Görgens J F. Biobased acrylic acid production in a sugarcane biorefinery: a techno-economic assessment using lactic acid, 3-hydroxypropionic acid and glycerol as intermediates[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2023, **193**: 367–382.
- [111] Song C W, Kwon M, Park J M, et al. Fermentative production of 3-hydroxypropionic acid by using metabolically engineered *Klebsiella pneumoniae* strains[J]. Biochemical Engineering Journal, 2024, **212**: 109516.