

锂离子电池用新型粘结剂研究进展

邵 丹 王 媛 唐贤文 常 毅

(广州能源检测研究院, 广州 511447)

摘 要 粘结剂是锂离子电池极片的重要组成材料之一,其性能的优劣直接影响电池的各项电化学性能。锂离子电池产业的高速发展对新型粘结剂材料提出了更高的要求。综述了不同类型锂离子电池用新型粘结剂的研究进展,分析了其各自的特征和优缺点,并预测了新型粘结剂未来的发展方向。

关键词 锂离子电池,电极,新型粘结剂,研究进展

Research progress of advanced binder for lithium-ion battery

Shao Dan Wang Yuan Tang Xianwen Chang Yi

(Guangzhou Institute of Energy Testing, Guangzhou 511447)

Abstract As one of the crucial components of electrode, binder can significantly affect the electrochemical performances of lithium-ion batteries. The rapid development of lithium-ion battery industry puts forward higher demands for the research of new advanced binder materials. Herein, the specific features, merits and demerits for different kinds of new advanced binders were discussed. Finally, the future development of advanced binders was prospected.

Key words lithium-ion battery, electrode, advanced binder, research progress

锂离子电池因其能量密度高、工作电压高、自放电率小、使用寿命长、适用温度范围广和环境友好等优点,正逐步替代传统化学电源成为 21 世纪最重要的新型电源之一^[1]。如今,锂离子电池已被广泛应用于便携式电子产品、电动交通工具、大型动力电源及储能工程等高新技术领域^[2]。“十二五”规划期间,新能源汽车产业蓬勃发展,市场机遇盛况空前。国家对新能源汽车产业的发展也越来越重视,“十三五”规划继续将“新能源汽车”列为国家重点研发计划的发展方向之一,极大地推动了作为电动汽车核心之一的锂离子电池产业的进步,也给锂离子电池材料产业带来了前所未有的发展机遇^[3]。

粘结剂是锂离子电池极片重要的组成材料之一,是将电极片中活性物质和导电剂粘附在电极集流体上的高分子化合物,具有增强活性材料、导电剂和集流体间接触性以及稳定极片结构的作用,是锂离子电池材料中技术含量较高的附加材料。研究表明,虽然粘结剂在电极片中用量较少,但粘结剂性能的优劣直接影响电池的容量、寿命及安全性^[4]。最早被商业化的锂离子电池用粘结剂是聚偏氟乙烯

(PVDF)。然而,这种粘结剂存在以下缺点:(1)电子和离子电导性差;(2)易被电解液溶胀,导致活性物质在集流体上附着性变差;(3)机械性能与弹性不理想;(4)容易和金属锂形成碳化锂,影响电池的使用寿命和安全性能;(5)储存及使用时对环境的湿度要求高^[5]。

随着锂离子电池产业的不断发展,对粘结剂的性能要求也在不断提高。新型结构的锂离子电池(如柔性电池)需要粘结剂具有优异的力学性能^[6]。动力型锂离子电池由于其放电功率大,需要粘结剂在具有良好粘结性的同时还应具有较好的电子和离子电导性。高能量密度型锂离子电池会使用高比容量的正负极活性物质,而这些材料在脱嵌锂的过程中体积变化大,为了维持电极结构的稳定性,则需要粘结剂具有良好的弹性来缓冲上述体积效应^[4]。传统的 PVDF 因其自身存在的缺陷已无法满足产业发展需求。因此,锂离子电池用新型高性能粘结剂已成为锂离子电池关键材料研发的重要发展方向之一。

笔者综述了近几年来锂离子电池用新型粘结

基金项目:广州市质量技术监督局科技项目(2017kj26);广东省质量技术监督局科技项目(2016CZ06);广东省科技重大专项(2014B010128001)

作者简介:邵丹(1988-),女,博士,工程师,主要从事化学储能材料及产品的研究。

剂,包括聚合物及其衍生物粘结剂、天然提取物粘结剂、导电型粘结剂以及自修复型粘结剂的研究进展,并展望了锂离子电池用新型粘结剂的发展前景。

1 聚合物及其衍生物粘结剂

1.1 纤维素类粘结剂

羧甲基纤维素钠(CMC)是研究较多的纤维素类粘结剂,为纤维素的羧甲基化衍生物^[7]。CMC是一种离子型链状高分子水性粘结剂,吸水溶胀后形成透明的黏稠胶液,具有不易发酵、稳定性好、价格低廉、安全环保的优点。

与甲基纤维素(MC)和乙基纤维素(EC)等纤维素相比,CMC作为粘结剂时,石墨负极展现出更优异的电化学性能,首次可逆容量高达 $360\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ^[8]。Lux等^[9]对比了CMC和PVDF作为磷酸铁锂(LiFePO_4 , LFP)正极的粘结剂,发现使用CMC有利于改善极片制备工艺,提高极片的振实密度。同时,CMC由于较好的电化学稳定性,可适用于高电压正极材料体系,Li等^[10]将CMC应用于 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ $4.8\text{V}/(\text{vs. Li}^+)$ 正极体系,1C倍率下,极片的首次可逆容量为 $205.0\text{mA}\cdot\text{h/g}$,经历200次循环后仍有 $169.5\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 可逆比容量,性能优于以PVDF为粘结剂的电极。除此之外,CMC也是高容量硅负极材料的优良粘结剂,CMC中的羧基官能团与硅表面的氧化硅(SiO_x)和硅醇(—Si—OH)基团产生氢键或共价键作用力,能增强硅颗粒以及硅颗粒与集流体之间的粘结,CMC作为聚合物还可以在硅颗粒表面形成类似SEI膜的包覆层,抑制电解液在硅负极表面的分解,从而提高硅负极循环寿命^[11]。然而,CMC存在柔顺性差、脆性大的缺陷,通过将CMC与高弹性高分子聚合物(如丁苯橡胶)共混可以改善这一缺陷^[7]。

用锂替代CMC中的Na制备出CMC-Li高分子材料,是一种具有良好离子电导率的粘结剂,能够有效提高电池中自由移动锂离子的数量,减小锂离子到活性材料表面扩散的距离,提升正负极材料脱嵌锂的效率,提高电池的充放电容量和循环性能^[12-13]。

1.2 聚丙烯酸类粘结剂

聚丙烯酸(PAA)为链状高分子水性粘结剂。PAA作为粘结剂具有以下优势:(1)在电解液碳酸酯溶剂中几乎不会发生溶胀,充放电过程中电极片结构稳定;(2)其结构中的羧基含量高于CMC,能够和表面含有羟基等基团的活性物质材料(如硅负极

材料)形成较强的氢键作用,促进在电极表面形成比CMC更加均匀的包覆;(3)能够在电极片中形成较为致密的膜,增加活性物质与集流体间的电接触;(4)优良的抗拉机械强度,有利于机械加工。Wen-nig等^[14]对比了PAA、CMC和PVDF作为粘结剂对钛酸锂电极性能的影响。研究发现,使用PAA的钛酸锂电极片呈现出最好的均匀性和良好的电化学性能,在1C倍率下充放电时具有 $150\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量,在16C倍率下仍具有 $130\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量。PAA同时也适用于磷酸铁锂正极和硅负极^[5,15]。

PAA中 —COOH 的中和度在很大程度上影响其作为粘结剂的性能。PAA溶于水后由于分子间较强的羧基氢键作用力容易形成分子间团聚的结构。使用碱类将PAA中和后制备出PAH-M盐,羧基盐基团间的静电排斥提高了分子链的舒展性,有利于减小分子间团聚效应。Han等^[16]以不同类型的PAH-M($M=\text{Li, Na, K, NH}_4$)作为硅/石墨复合负极材料电极的粘结剂,研究了盐的种类以及其中和度对电极性能的影响。使用 $\text{PAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$ 的硅-石墨电极片表现出最高首次库伦效率(69%)、最高首次可逆容量($1400\text{mA}\cdot\text{h/g}$)以及最佳循环性能。这可能是由于 Na^+ 有利于提高材料表面SEI膜的性能,从而改善了材料嵌锂的动力学参数。

聚丙烯腈(PAN)中含有强极性腈基官能团,能够与周围材料形成氢键作用力以及偶极力,作为粘结剂有利于提高电极片结构的稳定性以及电解液的浸润性。Gong等^[17]对比了PAN、CMC、PVDF作为石墨、硅碳负极和钛酸锂电极的粘结剂的性能,采用PAN制备的电极片电解液浸润性有所提高,利于锂离子的有效脱嵌,且固体电解质相界面阻抗和电荷迁移阻力都较小,因而电池展现出较好的电化学性能。

Yoo等^[18]在聚丙烯酰胺上引入极性官能团制备出乙二醛化聚丙烯酰胺,该聚合物作粘结剂时具有以下优势:(1)交联反应形成了稳定的高分子结构;(2)与活性物质之间形成的共价键有利于抑制极性溶剂溶胀;(3)引入的极性官能团促进电解液的浸润性。作为硅负极的粘结剂时,能有效地提高电池首次脱锂的可逆性,形成稳定的固体电解质界面(SEI)膜,从而有效地提高电池的首次库伦效率。

2 天然提取物粘结剂

天然提取物类粘结剂具有来源广泛、绿色安全、价格低廉、便于生产等优点,拥有广阔的应用前景。

海藻酸钠(ALG)是从褐色海藻中提取的一种天然多糖,和 CMC 结构相似,具有锂离子电池粘结剂所需的黏性、溶解性、稳定性和安全性。Kovalenko 等^[19]采用 ALG 为硅负极的粘结剂,因其具有大量排列整齐的羧基,能与硅表面基团形成较强的氢键作用力,制备的硅负电极在 4.2A/g 的电流密度下充放电,循环 100 次后比容量为 1700mA·h/g。但是,由于 ALG 的强亲水性,用其作为粘结剂的极片存在易吸潮的问题。Ryou 等^[20]将具有优良抗水黏性的苯邻二酚接枝到 ALG 上用于克服 ALG 的吸湿性,用改性后的粘结剂制备的硅负极片在 0.1C 倍率下充放电,首次比容量高达 3440mA·h/g,并且表现出优异的循环性能。

壳聚糖(CTS)是由自然界广泛存在的几丁质经过脱乙酰作用得到的,常被作为增稠剂、被膜剂。羧甲基壳聚糖(C-CTS)是一种水溶性 CTS 衍生物。Yue 等^[21]研究了 C-CTS 作为硅负极材料的粘结剂,电极片在 0.5A/g 的电流密度下充放电,循环 50 次后比容量维持在 950mA·h/g。然而,C-CTS 的黏度较低是亟待解决的问题,Sun 等^[22]研究发现,将 C-CTS 和丁苯橡胶(SBR)共混在一定程度上可以提高 C-CTS 的黏度,将其应用到 LiFePO₄ 正极材料中,极片表现出优良的倍率性能和高温电化学性能。

3 导电型粘结剂

导电型粘结剂在起到粘结功能的同时可提高极片整体的电子电导率,改善极片的倍率性能,是目前锂离子电池粘结剂的研究热点之一。

直接使用具有黏性的导电聚合物作为粘结剂是其中一种思路。Liu 等^[23]采用导电聚合物聚(9,9-二辛基芴-共-茱酮-共-甲基苯甲酸)(PFFOMB)作为硅负极的粘结剂,锂和-PFFO 的键合能高于和硅的键合能,锂离子会先和-PFFO 反应并包覆在硅颗粒表面形成保护层。PFFOMB/Si 极片在 0.1C 倍率下充放电,循环 650 次后比容量维持在 2100mA·h/g。Wang 等^[24]制备了具有黏性的环戊二噻吩-苯甲酸导电聚合物,将其作为粘结剂用于硅负极中,首次可逆容量为 1820mA·h/g,且极片展现出良好的循环性能。Wu 等^[25]制备了具有三维导电网络结构的聚苯胺粘结剂用在硅极片中,极片在 6A/g 电流密度下,经历 5000 次长循环可逆比容量仍有在 550mA·h/g。

将导电聚合物和粘结剂材料共混形成复合型导

电粘结剂是另一种思路。Shao 等^[26]将成膜性优良、在水中分散性好的导电聚合物聚(3,4-乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸钠)(PEDOT:PSS)与 CMC 共混形成复合导电粘结剂(PEDOT:PSS/CMC)用于硅负极中。PEDOT:PSS 因良好的成膜性和较高的电导率,在整个极片中可以形成连续稳定的导电网络,同时,用 PEDOT:PSS 可以部分或完全替代商业碳导电剂以提高极片的压实密度。PEDOT:PSS/CMC 这种复合型导电粘结剂也在 LiFePO₄ 正极材料中得到很好的应用^[27]。

4 自修复型粘结剂

自修复型粘结剂在电极片循环过程中受到破坏后能够通过分子机构间的强作用力(如静电引起的离子偶极相互作用)实现自我修复,恢复其功能特性。这类粘结剂适用于高比容量正负极材料,能够在有效缓冲活性材料体积效应的同时实现粘结剂本体的自我修复,维持极片结构的稳定性,从而有效提高电池的循环性能。

Wang 等^[28]设计了一种氢键主导自修复、电导率 $>0.1\text{S/cm}$ 并且能够在室温条件下自发完成修复的链状高分子聚合物,将其应用于硅负极中,在 0.4A/g 电流密度下电极片首次的可逆比容量为 2617mA·h/g,经历 20 次循环后放电容量保持率高达 95%,远高于以 PVDF(14%)和 CMC(27%)为粘结剂的硅极片。Shi 等^[29]利用聚丙烯氯化铵链和多价离子植酸之间的静电和离子间作用力制备出具有自修复型的水凝胶粘结剂,并将其应用于 SnO₂ 负极中,经历 100 次循环后比容量维持在 574mA·h/g,库伦效率高达 99.8%。

5 结语与展望

传统的 PVDF 粘结剂无法满足锂离子电池产业发展需求。新型粘结剂材料已成为当下研究热点之一。各种具有新型附加功能的粘结剂不断被研发出来,主要围绕着提高粘结强度、柔顺性、导电性和自修复功能这几个方向展开。目前,理论性的研究相对比较丰富,但产业化方面的进展有待进一步提高。部分新型粘结剂已投入产业化(如 CMC 体系的粘结剂),更多功能型粘结剂(如天然提取物粘结剂、导电型粘结剂和自修复型粘结剂)产品性能的提高、新品种材料的研发和产业化应用将是今后该领域的重点发展方向。

参考文献

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414 (6861): 359-367.
- [2] Etacheri V, Marom R, Elazari R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(9): 3243-3262.
- [3] 徐文洪, 周惠来, 胡弘, 等. 锂离子动力电池产业发展态势分析及对策[J]. *地域研究与开发*, 2016, 35(6): 31-36.
- [4] Mazouzi D, Karkar Z, Hernandez C, et al. Critical roles of binders and formulation at multiscales of silicon-based composite electrodes[J]. *J Power Sources*, 2015, 280: 533-549.
- [5] 何嘉荣, 仲皓想, 邵丹, 等. LiFePO₄ 正极水性粘结剂的研究进展[J]. *新能源进展*, 2015, 3(3): 231-238.
- [6] Park G, Park Y, Park J, et al. Flexible and wrinkle-free electrode fabricated with polyurethane binder for lithium-ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2017, 7: 16244-16252.
- [7] 柴丽莉, 张力, 曲群婷, 等. 锂离子电池电极粘结剂的研究进展[J]. *化学通报*, 2013, 76(4): 299-306.
- [8] Drofenik 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]. *Electrochim Acta*, 2003, 48(7): 883-889.
- [9] Lux S F, Schappacher F, Balducci A, et al. Low cost, environmentally benign binders for lithium-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2010, 157(3): A320.
- [10] Li J, Klopsch R, Nowak S, et al. Investigations on cellulose-based high voltage composite cathodes for lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2011, 196: 7687-7691.
- [11] Hochgatterer N S, Schweiger M R, Koller S, et al. Silicon/graphite composite electrodes for high-capacity anodes: influence of binder chemistry on cycling stability[J]. *Electrochim Solid St*, 2008, 11(5): A76-A80.
- [12] Qiu L, Shao Z, Wang J, et al. Study on synthesis, rheological and electrospinning functional materials of carboxymethyl cellulose lithium (CMC-Li) [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2013, 71(11), 1521-1526.
- [13] Qiu L, Shao Z, Wang D, et al. Novel polymer Li-ion binder carboxymethyl cellulose derivative enhanced electrochemical performance for Li-ion batteries[J]. *Carbohydr Polym*, 2014, 112: 532-538.
- [14] Wennig S, Langklotz U, Prinz G M, et al. The influence of different pre-treatments of current collectors and variation of the binders on the performance of Li₄Ti₅O₁₂ anodes for lithium ion batteries[J]. *J Appl Electrochem*, 2015, 45: 1043-1055.
- [15] Komaba S, Shimomura K, Yabuuchi N, et al. Study on polymer binders for high-capacity SiO negative electrode of Li-ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(27): 13487-13495.
- [16] Han Z, Yamagiwa K, Yabuuchi N, et al. Electrochemical lithiation performance and characterization of silicon-graphite composites with lithium, sodium, potassium, and ammonium polyacrylate binders[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 3783-3795.
- [17] Gong L, Nguyen M, Oh E. High polar polyacrylonitrile as a potential binder for negative electrodes in lithium ion batteries[J]. *Electrochem Commun*, 2013, 29: 45-47.
- [18] Yoo J, Jeon J, Kang K, et al. Glyoxalated polyacrylamide as a covalently attachable and rapidly cross-linkable binder for Si electrode in lithium ion batteries[J]. *Electron Mater Lett*, 2017, 13(2): 136-141.
- [19] 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.
- [20] Ryou M H, Kim J, Lee I, et al. Mussel-inspired adhesive binders for high-performance silicon nanoparticle anodes in lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(11): 1571-1576.
- [21] Yue L, Zhang L, Zhong H. Carboxymethyl chitosan: a new water soluble binder for Si anode of Li-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2014, 247: 327-331.
- [22] Sun M H, Zhong H X, Jiao S R, et al. Investigation on carboxymethyl chitosan as new water soluble binder for LiFePO₄ cathode in Li-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 127: 239-244.
- [23] Liu G, Xun S, Vukmirovic N, et al. Polymers with tailored electronic structure for high capacity lithium battery electrodes[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(40): 4679-8346.
- [24] Wang K L, Kuo T H, Yao C F, et al. Cyclopentadithiophene-benzoic acid copolymers as conductive binders for silicon nanoparticles in anode electrode of lithium ion batteries[J]. *Chem Commun*, 2017, 53(11): 1856.
- [25] Wu H, Yu G, Pan L, et al. Stable Li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles[J]. *Nat Commun*, 2013, 4: 1943.
- [26] Shao D, Zhong H, Zhang L. Water-soluble conductive composite binder containing PEDOT:PSS as conduction promoting agent for Si anode of lithium-ion batteries[J]. *Chemelectrochem*, 2014, 1: 1679-1687.
- [27] Eliseeva S N, Apraksin R V, Tolstopjatova E G, et al. Electrochemical impedance spectroscopy characterization of LiFePO₄ cathode material with carboxymethylcellulose and poly-3, 4-ethylendioxythiophene/polystyrene sulfonate[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 227(10): 357-366.
- [28] Wang C, Wu H, Chen Z, et al. Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Nat Chem*, 2013, 5: 1042-1048.
- [29] Shi Y, Ma D, Wang W, et al. A supramolecular self-assembly hydrogel binder enables enhanced cycling of SnO₂-based anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *J Mater Sci*, 2017, 52: 3545.