

Research
Energy Batteries—Article

用于锂离子电池的富醚/酯/氟黏结剂配方

Xianqing Zeng^{a,c}, Donglin Han^a, Zeheng Li^c, Hongxun Wang^d, Gu Wu^c, Yong Deng^b, Kai Liu^b, Li Xie^b, Chengdu Liang^c, Min Ling^{c,*}, Yuchuan Huang^{a,b,*}^a China Tobacco Sichuan Industrial Co., Ltd., Chengdu 610066, China^b Sichuan Sanlian New Material Co., Ltd., Chengdu 610041, China^c Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering of the Ministry of Education, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China^d School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 March 2020

Revised 10 May 2022

Accepted 20 May 2022

Available online 18 October 2022

关键词

硅阳极
乳液共聚合
氟原子
醚
酯

摘要

由于硅阳极体积膨胀巨大,其在高能量密度电池中的实际应用无法实现。为了解决这个问题,研究人员着力于在阳极上添加黏合剂以限制体积膨胀,因为黏合剂的氢键和力学性能可以用来增强黏附性并且能适应硅阳极的体积变化。本文中,我们综合考虑了黏合剂的氢键、力学性能、稳定性和与电解质溶液的相容性,并设计了一种富醚/酯/氟复合聚合物,表示为P(TFEMA-co-IBVE)。所提出的黏合剂配方具有优异的稳定性和黏附性和机械强度;此外,它可以适应硅电极急剧的体积变化,并表现出优异的电化学性能,实现了约 $5.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高容量。这种新型聚合物设计可应用在下一代锂离子电池的其他电极材料中。

©2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

商用石墨基锂离子电池(LIB)无法满足电动汽车和智能电网的高能量密度需求[1–6]。硅(Si)在构建高能LIB时前景广阔,因为它的能量密度容量是石墨的10倍[7–11]。然而,硅阳极的实际应用受限于重复锂化和脱锂过程中阳极的体积膨胀(大于300%)。如此大的体积膨胀会导致硅阳极材料的严重颗粒粉碎和不稳定固体电解质界面(SEI)的过度生长,从而导致容量急剧衰减。为了解决上述问题,研究人员进行了大量研究[12–13];例如,他们采用了纳米结构或多孔结构的硅基材料[14–16],合成了硅基材料的复合材料[17–20]。这些努力可以在一定程度上提高硅阳极的循环性能,但通常会导致低初始库仑

效率(ICE)和小体积容量。

此外,采用高质量的电极黏合剂可使阳极有效承受硅体积的变化,并确保电极机械和电子完整性[21–23]。具有官能团(如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$)的聚合物黏合剂[如海藻酸钠(SA)[24–25]、聚丙烯酸(PAA)[26–28]、羧甲基纤维素(CMC)[29]、瓜尔胶[30]和聚乙烯醇(PVA)[31]已被用于改善与硅的相互作用,其是通过在硅表面的羟基与这些黏合剂的羧基或羟基之间形成氢键来实现的。一些三维(3D)交联聚合物,如CMC/PAA、PAA/聚苯胺[32]、聚(糠醇)-PVA[33]等[26,34],已被作为黏合剂来改善硅阳极的电化学性能。交联网络可以引起黏合剂链之间的化学相互作用,使黏合剂链具有优异的力学性能。最近,研究人员通过共聚作用合成了聚合物黏合

剂。Gao等[35]通过可逆加成-断裂链转移乳液聚合制备了三嵌段共聚物（苯乙烯-*b*-甲基丙烯酸酯-*b*-苯乙烯，SMAS），并在聚合物黏合剂中引入黏附嵌段（聚苯乙烯）和弹性嵌段（丙烯酸甲酯），以提高硅阳极的性能。Wang等[36]报道了一种刚柔相济的聚合物黏合剂，该黏合剂通过多种原位自修复网络结构来适应硅阳极的体积变化。附录A中的表S1列出了具有不同黏合剂的硅阳极的循环性能[30–32,35–43]。事实上，为了解决硅阳极问题而尝试的黏合剂，仍然主要依赖于氢键和力学性能的控制。虽然官能团和网络结构的使用提高了硅阳极的电化学性能，但这些程序大多过于复杂而无法放大，并且通常无法实现高质量负载和长循环稳定性。

聚偏二氟乙烯（PVDF）是传统锂离子电池中使用的常规黏合剂。它也可以用作硅阳极的商业黏合剂吗？由于具有特殊的氟原子，PVDF聚合物具有适当的黏附性以及极高的化学和热稳定性。本文受PVDF和上述策略的启发，报道了一种通过甲基丙烯酸三氟乙酯（TFEMA）和异丁基乙烯基醚（IBVE）单体的乳液共聚合成的富醚/酯/氟综合聚合物的设计，表示为P(TFEMA-*co*-IBVE)。将氟引入聚合物骨架可以使黏合剂具有热稳定性、抗氧化性和化学惰性[44–45]，这些特性可以有力地增强黏合剂的稳定性。此外，氟的强极性可以产生高内聚能量密度，从而产生机械强度。此外，乙烯醚（VE）已被广泛用于黏合剂行业[46–47]，可能是因为聚（乙烯基醚）聚合物中的活性氧原子和极性氧原子可以与其他物质相互作用[36, 48]。可旋转的碳-氧单键赋予聚合物较低的玻璃化转变温度和良好的柔韧性，这与机械刚度相平衡，使聚合物能够承受硅阳极巨大的体积膨胀[49–50]。由于酯键与碳酸盐电解质溶液相容，因此将它们纳入黏合剂中可以改善电极对电解质的润湿性并促进锂离子扩散。羰基也可以在界面处形成氢键[51]。基于这些优势，所提出的基于P(TFEMA-*co*-IBVE)的硅阳极可以适应剧烈的体积变化，同时表现出稳定性和高黏合性，从而在高容量下获得更好的循环和更高的倍率性能。

2. 材料和方法

2.1. 材料

IBVE（99.5%）、CMC、聚（1,1-二氟乙烯）（PVDF）、十二烷基硫酸钠（SDS）、过硫酸钾（KPS）和亚硫酸钠（NaHSO₃）均购自美国阿拉丁工业有限公司，使用前未经额外纯化。TFEMA（98%）和OP-10乳化剂购自上海麦克林生化有限公司，使用前未经额外纯化。硅

粉购自海天公司。电解质和碳酸氟乙烯（FEC）购自恩力新能源科技有限公司。

2.2. P(TFEMA-*co*-IBVE)共聚物的制备

首先，将0.1 g 乳化剂（SDS/OP-10）溶解在250 mL 烧瓶中的10 g 去离子水中，并将亲水-亲油平衡（HLB）值调整为10。然后，在溶液中加入1 g TFEMA 和3 g IBVE，并进行30 min 的氮气吹扫脱氧。接下来，将0.02 g 引发剂的混合物（以2:1比例混合的KPS和NaHSO₃）加入烧瓶中。将水浴的温度提高到60 °C开始乳液聚合。1 h 后再注入1 g TFEMA 和剩余的0.02 g 引发剂混合物，再过3 h 聚合完成。最后，得到了固体含量占比约为20%的P(TFEMA-*co*-IBVE)乳液。静置一个月后，乳液未分层。为了对共聚物进行优化，将不同聚合物样本中TFEMA 和IBVE的质量比分别设置为3:7、4:6和5:5；这些样品分别记为P(3TFEMA-*co*-7IBVE)、P(4TFEMA-*co*-6IBVE)和P(5TFEMA-*co*-5IBVE)。采用相同的方法合成了聚（TFEMA）[P(TFEMA)]乳液和聚（IBVE）[P(IBVE)]乳液，区别在于前者不添加IBVE单体而后者不添加TFEMA单体。

2.3. 电极的制备

加入CMC（一种增稠剂）后，直接使用不同单体比例的P（TFEMA-*co*-IBVE）乳剂作为黏合剂；P(TFEMA-*co*-IBVE)：CMC的质量比为1:1。为了进行比较，采用CMC和有机PVDF作为对照黏合剂。通常将纳米硅颗粒、超级P导电碳和黏合剂以7:2:1的质量比在溶剂中混合，并在铜箔上形成均质浆体来制备电极。在100 °C真空中干燥过夜后，获得了基于P(3TFEMA-*co*-7IBVE)、基于P(4TFEMA-*co*-6IBVE)、基于P(5TFEMA-*co*-5IBVE)、基于P(5TFEMA-*co*-5IBVE)、基于CMC和基于PVDF的硅电极。最后，将电极薄膜切割成直径为12 mm的小圆盘。除另有说明外，质量负荷均约为1.0 mg·cm⁻²。硅/碳的活性材料也采用了相同的操作。

2.4. 材料表征

使用PL-GPC 50 Plus [（四氢呋喃（THF），25 °C；Varian, 美国）]，通过凝胶渗透色谱法（GPC）测定数均分子量（ M_n ）和质均分子量（ M_w ）。在600 MHz DD2（DirectDrive2, CDCl₃, 25 °C，四甲基硅烷；Agilent Technologies, 美国）上进行了核磁共振（NMR）测试。使用FTIR分析仪（THF, 25 °C；Nicolet5700, Thermo Fisher Scientific, 美国）记录了傅里叶变换红外（FTIR）光谱。扫描电镜（SEM）采用的是Hitachi S-4800扫描电子显微镜

(日本)。能量色散X射线光谱(EDS)在附着于扫描电子显微镜的光谱镜上进行。透射电镜(TEM)采用HT-7700场发射透射电子显微镜(Hitachi)进行采集。使用DSC 204HP仪器(25 °C; NETZSCH, 德国)进行了差示扫描量热法(DSC)测量。接触角(CA)测试使用了CA测量装置(OCA 20, 25 °C; DataPhysics Instruments GmbH, 德国), 在室温下将LiPF₆/碳酸乙烯(EC)/碳酸二乙酯(DEC)电解质滴在硅电极上。

采用LabRAM HR Evolution拉曼光谱仪系统(25 °C; Horiba Jobin Yvon, 美国)进行了拉曼光谱的黏性测量, 激发波长为532 nm。混合电极的制备方法与上述硅电极的程序相同; 随后对电极施加10 MPa的应力。然后, 将接地电极在100 °C下烘烤6 h。之后, 在室温下将烘烤后的电极放在LiPF₆/EC/DEC电解质中浸泡6 h。

使用ZwickRoell Z020(25 °C; 德国)进行剥离试验。如上所述制备的硅电极被切割成长6 cm、宽2 cm的矩形条带。用3M双面胶带将矩形电极的铜箔固定在载玻片的一侧, 并将涂有糊状物的一侧粘在单面胶带上。将载玻片的一端固定在单面胶带的一端, 以50 mm·min⁻¹的速度在180°的位置从相反方向剥离。为保证测试结果的准确性, 对每个样品都进行了3~5次测试。

采用膨胀试验测定了黏合剂与电解质溶剂的相容性。将黏合剂在室温下放在LiPF₆/EC/DEC电解质中静置48 h, 通过吸收溶剂的量与浸泡前的质量之比来计算溶胀率。

2.5. 电化学测量

在一个充满氩气(Ar)的手套箱中, 使用CR2025型纽扣电池组装并进行了电化学测试。以锂(Li)金属箔作为对电极, 以Celgard 2400作为分离器, 在EC和DEC(体积比为1:1)和FEC(体积分数为25%)的混合物中加入1.2 mol的LiPF₆, 从而组成电解质。使用LAND电池循环测试系统(中国)在0.01~1 V的电压范围下进行了静电电流充放电测量。根据硅或硅/碳活性物质的质量计算了电流密度和比容量。

3. 结果与讨论

P(TFEMA-*co*-IBVE)的合成如图1(a)所示。用NMR法鉴定了该共聚物的分子结构和组成。不同的氢原子在图1(a)中被标记为a~j。¹H NMR光谱范围为-1~8 ppm, 如图1(b)所示。-CH₃、-CH₂和-CH的特征峰位于0.8~2.1 ppm的范围内。2.7~3.5 ppm的信号对应于-O-CH₂和-O-CH基团。4.4~4.8 ppm的信号对应于-CH₂-CF₃基团。图1(c)显示¹⁹F NMR光谱; -73.3 ppm的信号表示-CF₃基团的存在。基于峰的强度, 我们利用MestReNova软件[52]对¹H NMR光谱进行整合, 计算了共聚物中两个单体单元的比值。共聚物P(4TFEMA-*co*-6IBVE)中, IBVE单体的摩尔比为29.4%, TFEMA单体的摩尔比为70.6%。

除了NMR光谱之外, 我们还进行了FTIR, 以确认P

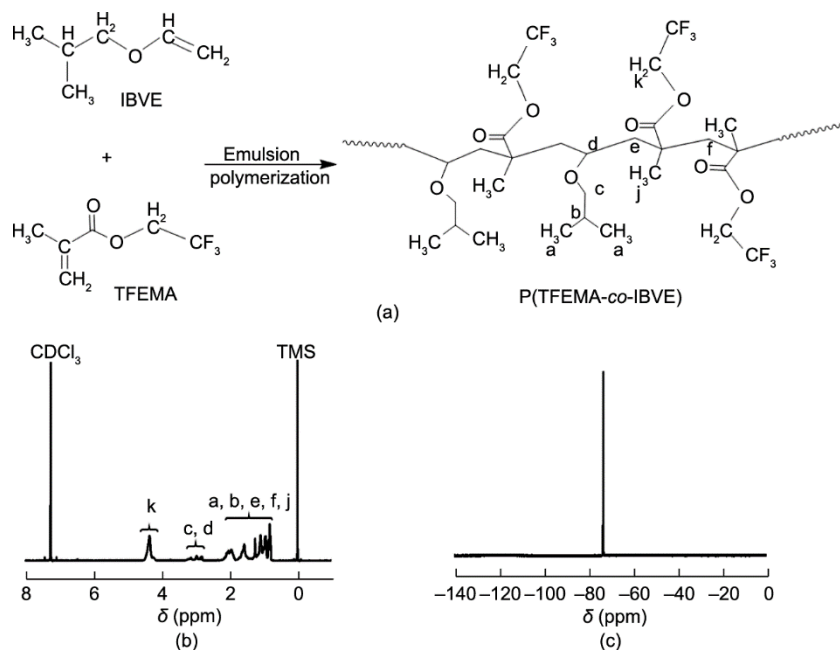


图1. (a) 乳液聚合的反应方程以及反应物和产物的结构式; (b) 所得到的P(TFEMA-*co*-IBVE)聚合物的¹H NMR光谱(TMS: 四甲基硅烷; δ: 化学位移); (c) P(TFEMA-*co*-IBVE)共聚物的¹⁹F NMR光谱。

(TFEMA-co-IBVE)聚合物的化学结构,如图2(a)所示。对IBVE和TFEMA分别进行均聚以进行比较。P(IBVE)的蓝色光谱在 2923 cm^{-1} 处显示出一个宽吸收带,这归因于C—H的拉伸,而 1128 cm^{-1} 处的峰值则归因于C—O—C键的拉伸。 2360 cm^{-1} 处的吸收峰是由于二氧化碳的干扰造成的。P(TFEMA)的黑色光谱也在 2923 cm^{-1} 处显示出吸收带,这是由C—H的拉伸造成的。 1747 cm^{-1} 处的吸收峰归因于C=O基团的拉伸, 1413 cm^{-1} 处的峰则来自—CH₃的C—H键。 1282 cm^{-1} 处的吸收峰来自—CF₃的C—F键。 1130 cm^{-1} 处的峰值归因于C—O键的拉伸。醚和酯的特征峰均出现在P(TFEMA-co-IBVE)的绿色光谱中。由于共聚,还观察到C=O拉伸的偏移和C—O的增强。

随后,采用GPC测定了所提出的P(TFEMA-co-IBVE)黏合剂的 M_n 和 M_w 。显示的 M_n 和 M_w 分别为278 000和718 000。多分散性(PDI)计算为2.58。 M_w 和 M_n 的值符合电池中黏合剂应用的要求[53–54]。此外,P(TFEMA-co-IBVE)共聚物的玻璃化转变温度(T_g)为 $51.8\text{ }^\circ\text{C}$ (如附录A中的图S1所示),比高结晶黏合剂小得多。合适的 T_g 赋予共聚物机械刚度和弹性,有利于容忍硅电极在循环过程中的体积变化。此外,使用SEM和TEM监测了乳胶颗粒的形貌和微观结构。乳液由数千个均匀分布的球形乳胶颗

粒组成,如图2(b)所示;TEM图像显示乳胶颗粒(用乙酸铀酰染色)的直径为 $100\sim 150\text{ nm}$ [图2(c)]。球形胶乳颗粒对应的EDS光谱元素图显示了共聚物中C、O和F的存在,如附录A中的图S2所示。这些图像和映射表明富含醚/酯/氟的球形乳胶颗粒的实现。

为了评估复合黏合剂的稳定性和强黏附性,我们对与拉曼活性硅结合的P(TFEMA-co-IBVE)黏合剂进行了拉曼光谱分析。这种测试方法是无损的,且更接近锂离子电池的实际情况。对CMC和PVDF黏合剂也作为参考进行了评估。如图2(d)所示,对应于 V_0 的点代表纯硅颗粒,特征拉曼位移为 511.88 cm^{-1} 。当对混合电极施加压力时(详细步骤见实验部分),受到黏合剂的影响,硅仍然会被压缩,拉曼位移(标记为 V_1)增加。黏附强度越高,拉曼位移就越大[55];很明显,P(TFEMA-co-IBVE)(绿线)的拉曼位移变化比CMC(黑线)和PVDF(蓝线)的变化更大。此外,将压缩电极在高温下烘烤,并在电解质中浸泡,以模拟锂离子电池中硅电极的真实环境。烘烤电极和浸泡电极的拉曼位移值分别标记为 V_2 和 V_3 (附录A中的图S3显示了原始的拉曼光谱)。对于CMC基和PVDF基电极,经过高温处理和浸泡后,硅的变形受到了一定程度的抑制,拉曼位移降低。相比之下,对于基于P(TFE-

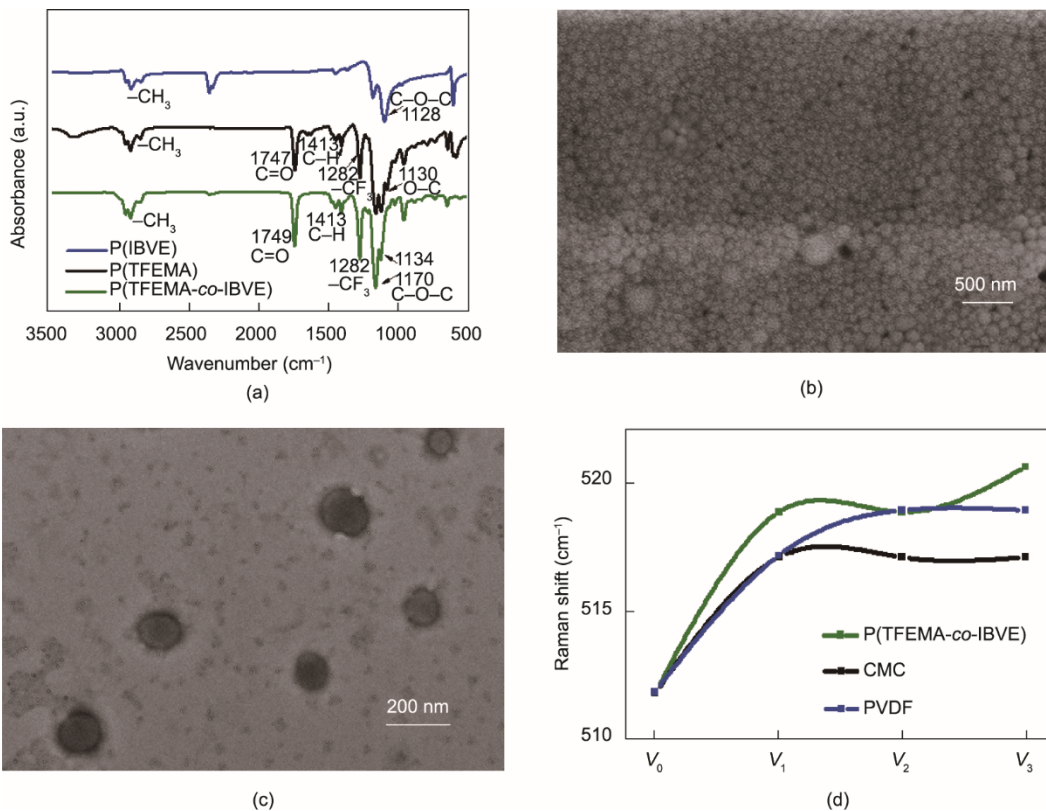


图2. (a) P(TFEMA-co-IBVE)、P(TFEMA)和P(IBVE)的FTIR光谱; 所获得的乳液聚合共聚物的SEM (b) 和TEM (c) 图像; (d) 硅与P(TFEMA-co-IBVE)、CMC和PVDF在不同状态下的拉曼位移。

MA-co-IBVE)的电极, 硅在浸泡在电解质中后仍能够变形, 拉曼位移不减反增, 如 V_3 处的绿点所示。这一现象表明, P(TFEMA-co-IBVE)复合黏合剂对硅具有较强的黏附强度, 并具有热稳定性和化学稳定性 (特别是在电池环境中)。

为了进一步研究黏合剂对硅电极的黏附强度, 我们进行了剥离试验。附录A中的图S4 (a) 显示了基于P(TFEMA-co-IBVE)、基于CMC和基于PVDF的硅电极的剥离强度曲线。从图中可以看出, P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极的剥离强度平均约为4.5 N, 而CMC基电极的剥离强度约为2 N, PVDF基电极的剥离强度仅为1 N。如附录A中的图S4 (b) 所示, CMC和PVDF基硅电极板上剥离出大量粉末, 而从P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极板上只剥离出少量颗粒。这一结果表明, P(TFEMA-co-IBVE)黏合剂与硅具有更好的黏附性, 能有效地将活性材料和导电剂紧密地固定在集电极上, 保持更稳定的电极结构。

除了黏附强度和稳定性外, 我们还进行了CA测试来研究黏合剂在电解质中的润湿性和渗透性能 (图3)。根据扩散理论[36], 扩散特性与黏合强度有关。如图3 (a) 和 (b) 所示, P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极最初显示出的CA (10.8°) 比CMC基硅电极 (23.8°) 更小。随着时间的推移, 电解质在硅电极上延伸, 而与CMC基硅电极相比, P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极仍然有更小的CA。这一结果表明, P(TFEMA-co-IBVE)黏合剂对电解质具有较好的润湿性, 这有利于锂离子在电极内的扩散。这种良好的润湿性可能是因为P(TFEMA-co-IBVE)共聚物在电解质中含有与DEC和EC相同的酯官能团; 因此, 根据相似相容的原理, P(TFEMA-co-IBVE)共聚物中酯官能团的存在使聚合物与碳酸盐电解质相容。由于PVDF可溶于有机溶剂, 而P(TFEMA-co-IBVE)和CMC是水溶性的, 因此有机基PVDF不被认为与水基黏合剂属于同一体系, 这里不比较其与电解质的润湿性。

关于黏合剂在电解质中的膨胀, 附录A中的图S5显示, 在P(TFEMA-co-IBVE)黏合剂体系中, 48 h内电解质的吸收量约为其最终质量的59%, 高于CMC (28%) 和PVDF (33%) 黏合剂。这种高电解质吸收量表明P(TFEMA-co-IBVE)黏合剂可以帮助加速硅阳极的锂离子传输。在某种意义上, 优秀的离子扩散也反映了良好的电极动力学, 因为它加速了锂离子的传输, 提高了硅阳极的速率性能。

研究了复合黏合剂对恒流充放电的影响。本研究采用直径为50~100 nm的硅纳米颗粒作为阳极活性材料[附录A中的图S6 (a)]。当与P(TFEMA-co-IBVE)黏合剂结合

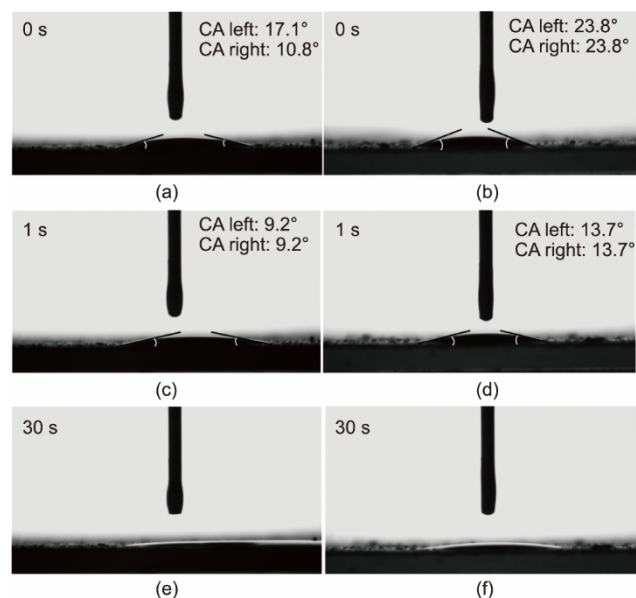


图3. P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极上LiPF₆/EC/DEC电解质的CA测试结果落在 (a)、(c)、(e), 而CMC基硅电极上结果落在 (b)、(d)、(f)。

时, 硅颗粒被轻微包覆并均匀涂覆, 以确保粒子之间的完整连接, 如附录A中的图S6 (b) 所示。如附录A中的图S7中所示, 用于硅阳极的不同黏合剂, 即P(3TFEMA-co-7IBVE)、P(4TFEMA-co-6IBVE)和P(5TFEMA-co-5IBVE), 表现出不同的比容量。在这些硅阳极中, 基于P(4TFEMA-co-6IBVE)的硅阳极的循环性能最好。因此, 我们选择P(4TFEMA-co-6IBVE)作为硅阳极的优化共聚物。本文采用了这一策略; 从此处开始, 所有术语“P(TFEMA-co-IBVE)”都是指这个比率。图4 (a) 显示了基于P(TFEMA-co-IBVE)的硅电极的第一、第三和第十个循环的电压分布。循环锂化电势在0.1~0.01 V处具有平台分布, 这与晶体硅的行为相一致。第一次放电和充电容量分别为3884 mA·h·g⁻¹和3442 mA·h·g⁻¹, 库仑效率显著, 为88.6%。在0.5C时的循环稳定性和库仑效率如图4 (b) 所示。值得注意的是, P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极在100个循环后仍显示出1811 mA·h·g⁻¹的高比容量, 这远高于CMC基硅电极 (100个循环后为1120 mA·h·g⁻¹) 和PVDF基硅电极 (100个循环后为1309 mA·h·g⁻¹)。图4 (c) 显示了速率性能。P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极在0.1C、0.2C、0.5C、1C和2C的不同速率下保持了其循环稳定性。当电流变回0.2C时, 容量可逆地恢复到2309 mA·h·g⁻¹。如图4 (d) 所示, 在160次循环后, 在0.8 A·g⁻¹时, Li插入 (放电) 容量被限制在1600 mA·h·g⁻¹, P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极表现出极强的循环稳定性。同时, 容量有限的硅电极在160次循环后的平均库仑效率为99.27%, 显示出稳定的充放电过程。更重要的是, 在0.2C的电流速率下, 评估了

硅阳极的长期循环情况（附录A中的图S8）。经过300个连续循环后，电极仍然保持了 $1200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量。这种优异的循环性能主要是因为P(TFEMA-co-IBVE)黏合剂具有较强的黏附强度和力学性能，即使在Si体积发生变化时也能保持电极的完整性。

如图5(a)所示，根据电化学阻抗谱，P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极在循环前的电荷转移阻抗低于CMC基和PVDF基电极，表明P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极内的电极反应动力学速度更快。经过充放电循环后，从图5(b)中可以看出，P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极的电化学阻抗比CMC基和PVDF基电极都更低。这是由于P(TFEMA-co-IBVE)黏合剂和电解质具有良好的润湿性。此外，P(TFEMA-co-IBVE)黏合剂可以使活性物质与导电剂和电解质充分接触，使得在充放电过程中保持电极的结构稳定性成为可能。

事实上，在工业质量负载下，所提出的黏合剂的有效性得到了最好的证实。在实际应用中，高容量和高质量负载是必要的，但很难实现，特别是对于硅基阳极而言。传统的黏合剂系统不能处理在如此高质量负载下随之而来的体积膨胀。在这里，P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极在高质

量负载下表现出显著的性能。图5(c)显示了P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极在高负载下第1、3、10次充放电循环的电压分布。循环锂化电位在 $0.1\sim 0.01 \text{ V}$ 处具有平台分布。图5(d)和附录A中的图S9显示了P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极达到 $5.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的面容量和 $2070 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量，远远超过CMC基硅电极（面容量： $2.1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）和PVDF基硅电极（面容量： $4.48 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）。我们还将这两种不同的黏合剂应用到硅/碳阳极上。如附录A中的图S10(a)所示，与CMC基和PVDF基的硅/碳电极相比，P(TFEMA-co-IBVE)基硅/碳电极在 0.2C 的速率下展示出显著优越的比容量。特别地，在 1C 的高速率下，P(TFEMA-co-IBVE)黏合剂在比容量方面有更显著的优势[附录A中的图S10(b)]。结果表明，含氟、酯和醚基团的P(TFEMA-co-IBVE)黏合剂有助于提高电极的电化学稳定性。

为了进一步了解P(TFEMA-co-IBVE)黏合剂对电化学性能的提升，我们用SEM方法表征了硅电极在循环前后的表面形态。图6(a)~(c)分别显示了P(TFEMA-co-IBVE)基、CMC基和PVDF基硅电极的原始形态。如图6(d)所示，即使经过100次循环，也没有明显的形态变化

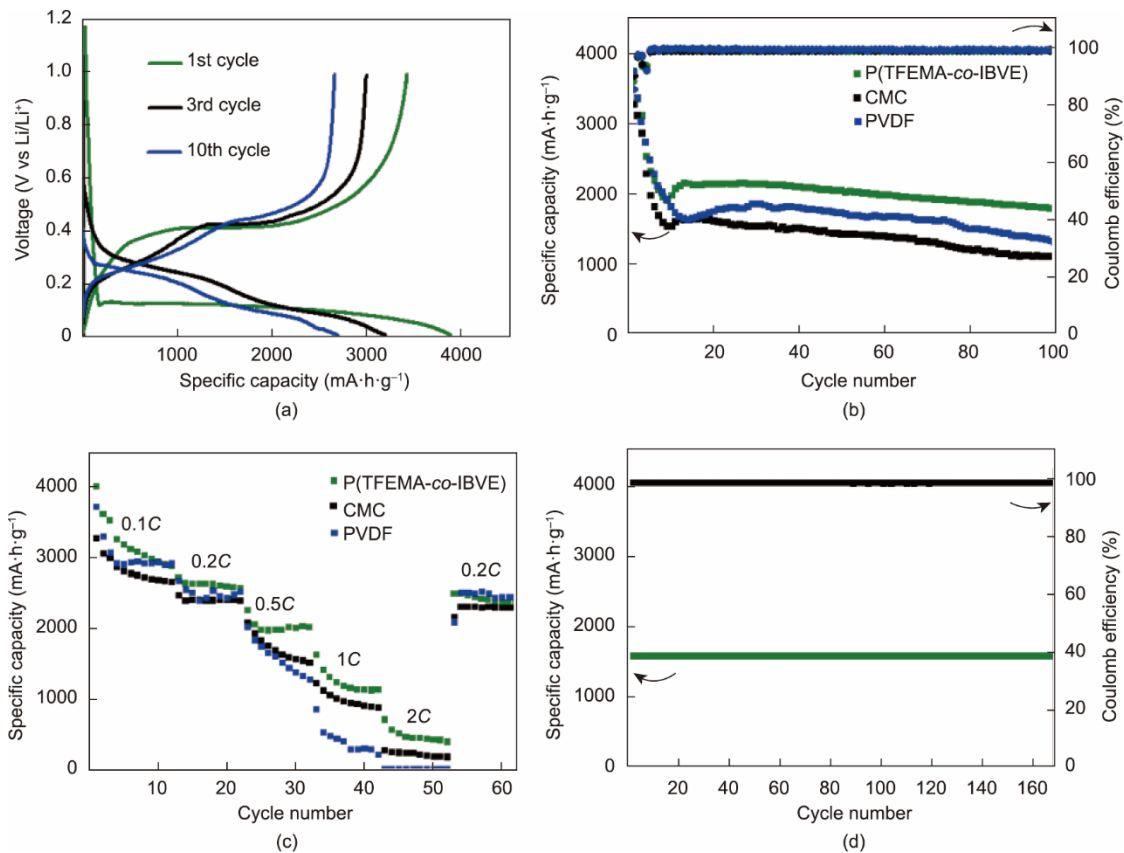


图4. (a) P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极的充/放电电压曲线；(b) 0.5C时P(TFEMA-co-IBVE)基、CMC基和PVDF基硅电极的循环性能和库仑效率；(c) P(TFEMA-co-IBVE)基、CMC基和PVDF基硅电极的速率性能；(d) 容量限制为 $1600 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 时，P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极的循环性能。

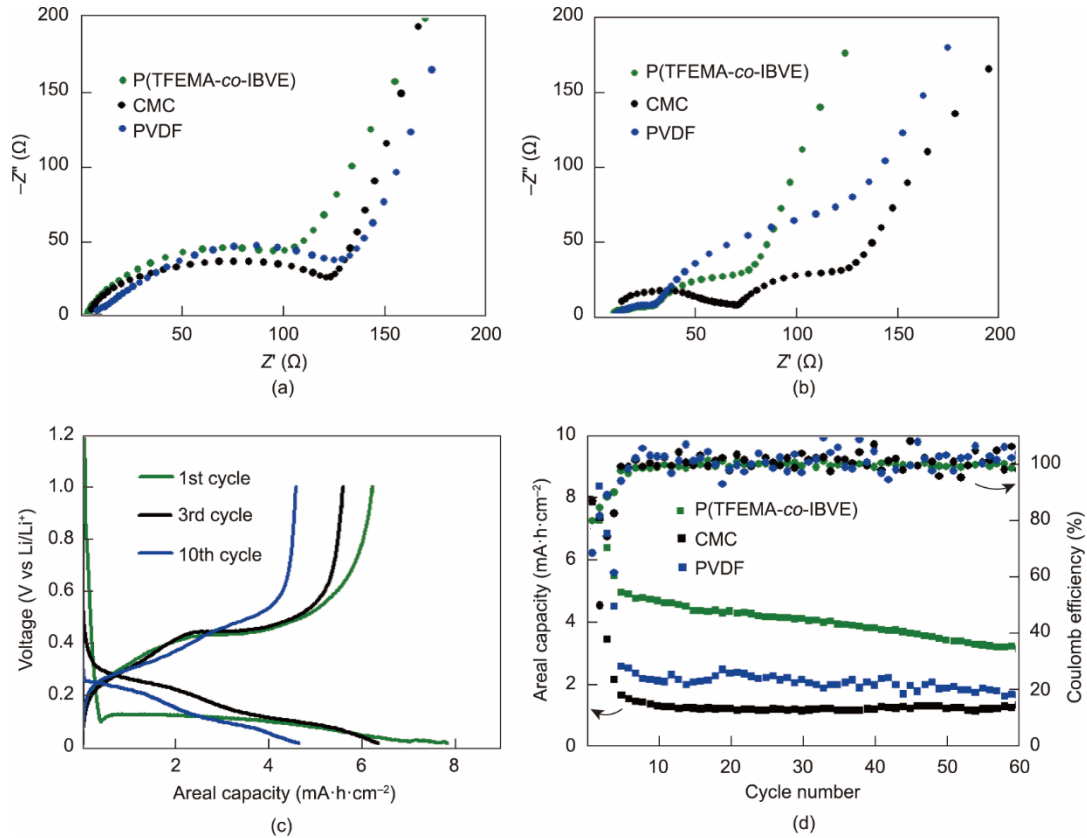


图5. (a)、(b) P(TFEMA-co-IBVE)基、CMC基和PVDF基硅电极的电化学阻抗谱；(a) 20次循环前；(b) 20次循环后。(c) 具有高质量负载的P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极的电压分布。(d) 在0.1C、高硅质量负载为 $3.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下，P(TFEMA-co-IBVE)基、CMC基和PVDF基硅电极的硅阳极面容量。

或微观结构破坏；更确切地讲，P(TFEMA-co-IBVE)基电极的结构得到了很好的保存（见附录A中的图S11的插图）。相反，如图6（e）、（f）所示，PVDF基电极在100次循环后出现严重的裂纹，而CMC基电极出现的裂纹更加严重。与使用CMC和PVDF黏合剂相比，使用P(TFEMA-co-IBVE)黏合剂的硅颗粒上的SEI层黏合更薄、

更稳定，表明了其更好的电极完整性。

4. 结论

综上所述，我们通过乳液聚合合成了一种用于电池应用的综合共聚物黏合剂。聚合物侧链上的氟、酯键和醚基

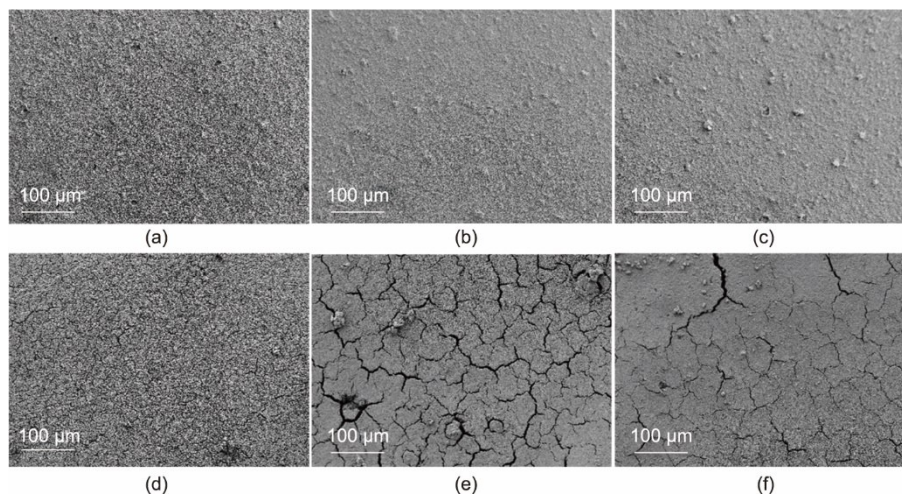


图6. (a) ~ (c) P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极 (a)、CMC基硅电极 (b) 和PVDF基硅电极 (c) 的SEM图像；(d) ~ (f) P(TFEMA-co-IBVE)基硅电极 (d)、CMC基硅电极 (e) 和PVDF基硅电极 (f) 在100次循环后的SEM图像。

团不仅能增强其黏附性，还能提高其稳定性、机械强度和润湿性。本文所设计的黏合剂可以有效地适应硅阳极体积的巨大变化（体积分数约为300%）。此外，它具有好的循环稳定性，特别是在高质量负载下。该复合黏合剂具有 $5.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高面容量，达到了工业标准。本研究提出的策略提高了硅阳极的电化学性能，并为其他储能器件的黏合剂设计建立了一种新的策略。

致谢

本研究由国家重点研发计划项目(2018YFB0104300)和四川省科技厅重点项目(2018GZ0546)资助。

Compliance with ethics guidelines

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.05.020>.

Appendix A. Supplementary data

Xianqing Zeng, Donglin Han, Zeheng Li, Hongxun Wang, Gu Wu, Yong Deng, Kai Liu, Li Xie, Chengdu Liang, Min Ling, and Yuchuan Huang declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Hu L, Wu H, La Mantia F, Yang Y, Cui Y. Thin, flexible secondary Li-ion paper batteries. *ACS Nano* 2010;4(10):5843–8.
- [2] Li M, Lu J, Chen Z, Amine K. 30 years of lithium-ion batteries. *Adv Mater* 2018;30(33):1800561.
- [3] Liu T, Zhang Y, Jiang Z, Zeng X, Ji J, Li Z, et al. Exploring competitive features of stationary sodium ion batteries for electrochemical energy storage. *Energy Environ Sci* 2019;12(5):1512–33.
- [4] Zeng X, Gao X, Li G, Sun M, Lin Z, Ling M, et al. Conductive molybdenum carbide as the polysulfide reservoir for lithium–sulfur batteries. *J Mater Chem A* 2018;6(35):17142–7.
- [5] Shen Y, Zhang J, Pu Y, Wang H, Wang B, Qian J, et al. Effective chemical prelithiation strategy for building a silicon/sulfur Li-ion battery. *ACS Energy Lett* 2019;4(7):1717–24.
- [6] Song Z, Zhang G, Deng X, Zou K, Xiao X, Momen R, et al. Ultra-low-dose premetallation strategy served for commercial metal-ion capacitors. *Nano-Micro Lett* 2022;14(1):53.
- [7] Erk C, Brezesinski T, Sommer H, Schneider R, Janek J. Toward silicon anodes for next-generation lithium ion batteries: a comparative performance study of various polymer binders and silicon nanopowders. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5(15):7299–307.
- [8] Zhao Y, Wang J, He Q, Shi J, Zhang Z, Men X, et al. Li-ions transport promoting and highly stable solid–electrolyte interface on Si in multilayer Si/C through thickness control. *ACS Nano* 2019;13(5):5602–10.
- [9] Jin Y, Zhu B, Lu Z, Liu N, Zhu J. Challenges and recent progress in the development of Si anodes for lithium-ion battery. *Adv Energy Mater* 2017;7(23):1700715.
- [10] Kim H, Han B, Choo J, Cho J. Three-dimensional porous silicon particles for use in high-performance lithium secondary batteries. *Angew Chem Int Ed Engl* 2008;47(52):10151–4.
- [11] Devic T, Lestriez B, Roué L. Silicon electrodes for Li-ion batteries. Addressing the challenges through coordination chemistry. *ACS Energy Lett* 2019;4(2):550–7.
- [12] Luo W, Chen X, Xia Y, Chen M, Wang L, Wang Q, et al. Surface and interface engineering of silicon-based anode materials for lithium-ion batteries. *Adv Energy Mater* 2017;7(24):1701083.
- [13] Ling M, Zhao H, Xiao X, Shi F, Wu M, Qiu J, et al. Low cost and environmentally benign crack-blocking structures for long life and high power Si electrodes in lithium ion batteries. *J Mater Chem A* 2015;3(5):2036–42.
- [14] Jia H, Zheng J, Song J, Luo L, Yi R, Estevez L, et al. A novel approach to synthesize micrometer-sized porous silicon as a high performance anode for lithium-ion batteries. *Nano Energy* 2018;50:589–97.
- [15] Xiao Q, Gu M, Yang H, Li B, Zhang C, Liu Y, et al. Inward lithium-ion breathing of hierarchically porous silicon anodes. *Nat Commun* 2015;6(1):8844.
- [16] Han X, Zhang Z, Chen S, Yang Y. Low temperature growth of graphitic carbon on porous silicon for high-capacity lithium energy storage. *J Power Sources* 2020;463:228245.
- [17] Dou F, Weng Y, Chen G, Shi L, Liu H, Zhang D. Volume expansion restriction effects of thick TiO₂/C hybrid coatings on micro-sized SiO_x anode materials. *Chem Eng J* 2020;387:124106.
- [18] Han J, Chen G, Yan T, Liu H, Shi L, An Z, et al. Creating graphene-like carbon layers on SiO anodes via a layer-by-layer strategy for lithium-ion battery. *Chem Eng J* 2018;347:273–9.
- [19] Guo S, Hu X, Hou Y, Wen Z. Tunable synthesis of yolk–shell porous silicon@carbon for optimizing Si/C-based anode of lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9(48):42084–92.
- [20] Tong L, Wang P, Fang W, Guo X, Bao W, Yang Y, et al. Interface engineering of silicon/carbon thin-film anodes for high-rate lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020;12(26):29242–52.
- [21] Chen H, Ling M, Hencz L, Ling HY, Li G, Lin Z, et al. Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energystorage devices. *Chem Rev* 2018;118(18):8936–82.
- [22] Cao PF, Yang G, Li B, Zhang Y, Zhao S, Zhang S, et al. Rational design of a multifunctional binder for high-capacity silicon-based anodes. *ACS Energy Lett* 2019;4(5):1171–80.
- [23] Yuca N, Zhao H, Song X, Dogdu MF, Yuan W, Fu Y, et al. A systematic investigation of polymer binder flexibility on the electrode performance of lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014;6(19):17111–8.
- [24] Kovalenko I, Zdyrko B, Magasinski A, Hertzberg B, Burtovyy R, et al. A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries. *Science* 2011;334(6052):75–9.
- [25] Ling M, Qiu J, Li S, Yan C, Kiefel MJ, Liu G, et al. Multifunctional SA-PPRODOT binder for lithium ion batteries. *Nano Lett* 2015;15(7):4440–7.
- [26] Choi S, Kwon TW, Coskun A, Choi JW. Highly elastic binders integrating polyrotaxanes for silicon microparticle anodes in lithium ion batteries. *Science* 2017;357(6348):279–83.
- [27] Magasinski A, Zdyrko B, Kovalenko I, Hertzberg B, Burtovyy R, Huebner CF, et al. Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid. *ACS Appl Mater Interfaces* 2010;2(11):3004–10.
- [28] Guo R, Zhang S, Ying H, Yang W, Wang J, Han WQ. New, effective, and low-cost dual-functional binder for porous silicon anodes in lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11(15):14051–8.
- [29] Munao D, van Erven JWM, Valvo M, Garcia-Tamayo E, Kelder EM. Role of the binder on the failure mechanism of Si nano-composite electrodes for Li-ion batteries. *J Power Sources* 2011;196(16):6695–702.
- [30] Ling M, Xu Y, Zhao H, Gu X, Qiu J, Li S, et al. Dual-functional gum arabic binder for silicon anodes in lithium ion batteries. *Nano Energy* 2015;12:178–85.
- [31] Song J, Zhou M, Yi R, Xu T, Gordin ML, Tang D, et al. Interpenetrated gel polymer binder for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries. *Adv Funct Mater* 2014;24(37):5904–10.
- [32] Yu X, Yang H, Meng H, Sun Y, Zheng J, Ma D, et al. Three-dimensional conductive gel network as an effective binder for high-performance Si electrodes in lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7(29):15961–7.
- [33] Liu T, Chu Q, Yan C, Zhang S, Lin Z, Lu J. Interweaving 3D network binder for high-areal-capacity Si anode through combined hard and soft polymers. *Adv Energy Mater* 2019;9(3):1802645.
- [34] Ling M, Liu M, Zheng T, Zhang T, Liu G. Investigating the doping mechanism of pyrene based methacrylate functional conductive binder in silicon anodes for

- lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc* 2017;164(4):A545–8.
- [35] Wei D, Mao J, Zheng Z, Fang J, Luo Y, Gao X. Achieving a high loading Si anode via employing a triblock copolymer elastomer binder, metal nanowires, and a laminated conductive structure. *J Mater Chem A* 2018;6(42):20982–91.
- [36] Xu Z, Yang J, Zhang T, Nuli Y, Wang J, Hirano S. Silicon microparticle anodes with self-healing multiple network binder. *Joule* 2018;2(5):950–61.
- [37] Wei L, Chen C, Hou Z, Wei H. Poly (acrylic acid sodium) grafted carboxymethyl cellulose as a high performance polymer binder for silicon anode in lithium ion batteries. *Sci Rep* 2016;6(1):19583.
- [38] Cai Y, Li Y, Jin B, Ali A, Ling M, Cheng D, et al. Dual cross-linked fluorinated binder network for high-performance silicon and silicon oxide based anodes in lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11(50):46800–7.
- [39] Wang KL, Chen KT, Yi YH, Hung YH, Tuan HY, Horie M. High-performance lithium ion batteries combining submicron silicon and thiophene–terephthalic acid conjugated polymer binders. *ACS Sustain Chem Eng* 2020;8(2):1043–9.
- [40] Mandal P, Stokes K, Hernández G, Brandell D, Mindemark J. Influence of binder crystallinity on the performance of Si electrodes with poly(vinyl alcohol) Binders. *ACS Appl Energy Mater* 2021;4(4):3008–16.
- [41] Hu S, Cai Z, Huang T, Zhang H, Yu A. A modified natural polysaccharide as a high-performance binder for silicon anodes in lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11(4):4311–7.
- [42] Tang R, Ma L, Zhang Yu, Zheng X, Shi Y, Zeng X, et al. A flexible and conductive binder with strong adhesion for high performance silicon-based lithium-ion battery anode. *ChemElectroChem* 2020;7(9):1992–2000.
- [43] Lee HA, Shin M, Kim J, Choi JW, Lee H. Designing adaptive binders for microenvironment settings of silicon anode particles. *Adv Mater* 2021;33(13):2007460.
- [44] Iyengar DR, Perutz SM, Dai CA, Ober CK, Kramer EJ. Surface segregation studies of fluorine-containing diblock copolymers. *Macromolecules* 1996;29(4):1229–34.
- [45] Shimomoto H, Fukami D, Irita T, Katsukawa KI, Nagai T, Kanaoka S, et al. Synthesis of fluorine-containing star-shaped poly(vinyl ether)s via armlinking reactions in living cationic polymerization. *J Polym Sci A* 2012;50(8):1547–55.
- [46] Kahveci MU, Mangold C, Frey H, Yagci Y. Graft copolymers with complex polyether structures: poly(ethylene oxide)-graft-poly(isobutyl vinyl ether) by combination of living anionic and photoinduced cationic graft polymerization. *Macromol Chem Phys* 2014;215(6):566–71.
- [47] Hashimoto T, Nakamura T, Tanahashi S, Kodaira T. Gel formation in cationic polymerization of divinyl ethers. III. Effect of oligooxyethylene chain versus oligomethylene chain as central spacer units. *J Polym Sci A* 2004;42(15):3729–38.
- [48] Yonezawa N, Mori S, Miyata S, Ueha-Anyashiki Y, Maeyama K. Synthesis of aromatic poly(ether ketone)s having adhesion property to steel surface. *React Funct Polym* 2002;53(1):11–7.
- [49] Devrim ES, Kahveci MU, Tasdelen MA, Ito K, Yagci Y. Synthesis of poly (isobutyl vinyl ether)-graft-poly(ethylene oxide) co-polymer with pendant methacrylate functionality and its photo-curing behavior. *Des Monomers Polym* 2009;12(3):265–72.
- [50] Tran B, Oladeji IO, Zou J, Chai G, Zhai L. Adhesive poly(PEGMA-*co*-MMA-*co*IBVE) copolymer electrolyte. *Solid State Ion* 2013;232:37–43.
- [51] Oda Y, Horinouchi A, Kawaguchi D, Matsuno H, Kanaoka S, Aoshima S, et al. Effect of side-chain carbonyl groups on the interface of vinyl polymers with water. *Langmuir* 2014;30(5):1215–9.
- [52] Liu X, Wang CG, Goto A. Polymer dispersity control by organocatalyzed living radical polymerization. *Angew Chem Int Ed Engl* 2019;58(17):5598–603.
- [53] Kasinathan R, Marinaro M, Axmann P, Wohlfahrt-Mehrens M. Influence of the molecular weight of poly-acrylic acid binder on performance of Sialloy/graphite composite anodes for lithium-ion batteries. *Energy Technol* 2018;6(11):2256–63.
- [54] Hu B, Shkrob IA, Zhang S, Zhang L, Zhang J, Li Y, et al. The existence of optimal molecular weight for poly(acrylic acid) binders in silicon/graphite composite anode for lithium-ion batteries. *J Power Sources* 2018;378:671–6.
- [55] Liu D, Xie Y, Xu R, Wang Y, He L, Yan X, et al., inventors; Dongguan Amperex Tech Ltd., Ningde Amperex Technology Ltd., assignees. Qualitative analysis method for adhesive property of adhesive. China patent CN102323249A. 2012 Jan 18. Chinese.