



黏结剂配伍对于硅负极锂离子电池性能的影响

黄彬彬, 敖新玲, 刘荣江, 洪斯凡
(惠州亿纬锂能股份有限公司, 广东 惠州 516000)

摘要: 本研究系统评估了水性黏结剂聚丙烯酸(PAA)与不同种类丁苯橡胶(SBR)的配伍对锂离子电池性能的影响, 通过固定 PAA 含量并变换 SBR 种类, 分析了其对负极特性和全电池电化学性能的作用, 并进一步探讨了提升 PAA 含量对电极及电芯性能的影响规律。结果表明, 锂化 SBR(SBR-Li)与 PAA 结合能协同实现低电极阻抗与优良的电解液润湿性。电性能测试显示, 采用小粒径、高模量的 SBR-Li 可降低电芯的交流内阻(ACR)与直流内阻(DCR), 使 1 C 充电恒流比提升 2.4%, 并在 25°C 下循环 500 周后容量保持率提高约 1%。然而, 当 PAA 含量增加 0.5% 时, 电芯阻抗增大, 倍率性能有所弱化, 但循环膨胀率降低了 0.5%。研究表明, 锂化 SBR 与 PAA 的配伍可针对性调控硅基电池体系的性能, 为硅基材料中的黏结剂选型提供了重要依据。

关键词: 锂离子电池; 硅负极; PAA; SBR-Li

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0985

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 04-1155-09

Impact of binder formulations on performance of silicon-anode lithium-ion batteries

HUANG Binbin, AO Xinling, LIU Rongjiang, HONG Sifan
(EVE Energy Co., Ltd, Huizhou 516000, Guangdong, China)

Abstract: This study systematically evaluates the impact of combining the water-based binder polyacrylic acid (PAA) with different types of styrene-butadiene rubber (SBR) on lithium-ion battery performance. By keeping PAA content constant while varying SBR type, this study analyzes their effects on anode characteristics and full-cell electrochemical performance, and further investigates the performance evolution of electrodes and cells with increasing PAA content. Results indicate that the combination of lithiated SBR (SBR-Li) and PAA synergistically achieves low electrode impedance and excellent electrolyte wettability. Electrochemical tests demonstrate that small-particle, high-modulus SBR-Li reduces the cell AC impedance and DC internal resistance, increases the constant current ratio during 1 C charging by 2.4%, and improves capacity retention by about 1% after 500 cycles at 25°C. However, increasing PAA content by 0.5% raises cell impedance and reduces rate capability, although the cycle swelling rate decreases by 0.5%. This study demonstrates that the formulation of lithiated SBR and PAA can selectively tune the performance of silicon-based battery systems, providing crucial guidance for binder selection in silicon-based material applications.

收稿日期: 2025-11-03; 修改稿日期: 2025-12-03。

第一作者及通信联系人: 黄彬彬 (1990—), 男, 博士, 工程师, 研究方向为锂离子电池研发及产业化, E-mail: 041775@evebattery.com。

引用本文: 黄彬彬, 敖新玲, 刘荣江, 等. 黏结剂配伍对于硅负极锂离子电池性能的影响[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(4): 1155-1163.

Citation: HUANG Binbin, AO Xinling, LIU Rongjiang, et al. Impact of binder formulations on performance of silicon-anode lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(4): 1155-1163.

Keywords: lithium-ion battery; silicon anode; PAA; SBR-Li

消费数码电子产品发展已有超过30年历史,随着设备的智能化、小型化,对电源的能量密度提出了更高的要求。以手机为例,从20世纪70年代诞生至今,先后采用过镍铬电池、镍氢电池、锂离子电池,能量密度从数十Wh/L到如今超过900 Wh/L。电池能量密度的提升,离不开材料技术的发展和工艺工程能力的提升。高克容和高压实的正负极材料、薄型化基材等技术元素是构建高能量密度电池的要害。

近年来,硅基材料的研究应用,对进一步提高

电池的能量密度起到了重要作用。为了解决硅材料本征膨胀所带来的电芯循环趋势差、导电性能降低、首效低等问题,研究者们展开了系列改善验证及开发^[1],产业化的硅基材料经历了数次迭代,包括了硅氧、硅碳两大类材料^[2-4],细分为表1所示的5款产品。其中, Si_xO材料最早大规模用于产业产品,受限于其嵌锂膨胀的影响,最早应用于圆柱硬壳类产品。自2022年G14发布了气相沉积法制备的多孔硅碳材料,真正从材料科学角度平衡了硅基材料应用的综合性能。

表1 硅基材料发展历程及应用

Table 1 Development history and application of silicon-based materials

材料	容量/首效	电池种类	应用领域	选型依据	劣势
纳米硅碳	1.5 V: 600~1000 mAh, FEC: 86%~88%	圆柱电芯	电动汽车、电动工具、家用电器	成本优势	首效低、容量低、膨胀大
硅氧	1.5 V: 1700 mAh, FEC: 78%~80%	圆柱电芯	电动工具、家用电器、二轮车	成本优势, 膨胀略低	首效低
预锂硅氧	1.5 V: 1300 mAh, FEC: 83%~86%	圆柱电芯	初代硅基汽车电池、家用电器、二轮车	首效提升	成本高、镁热影响性能
预锂硅氧	1.5 V: 1400 mAh, FEC: 90%~92%	圆柱电芯、方形	汽车电池、3 C 消费电池(圆柱)、电动工具、家用电器、二轮车	容量略有提升	规模化预锂成熟度不高
气相沉积硅碳	1.5 V: 1850 mAh, FEC: 90%~92%	圆柱电芯、方形	汽车电池、3 C 消费电池、高端家用电器	综合性能优	成本较高

随着气相沉积 Si/C 大规模制造工程工艺问题的解决,这类材料被广泛应用于消费类软包电池。2023年下半年至今,市面上出现的大量手机产品采用了掺硅负极的锂离子电池,体积能量密度普遍达到了 800 Wh/L 以上, Si/C 掺混比例在 7%~25%,电极满电膨胀比纯石墨体系高 5%~15%。尽管如此,目前硅碳负极的市场渗透率仍大幅度增加。相比纯石墨负极,硅基负极配方需要优化升级,原有的 SBR-CMC 黏结剂体系无法抑制硅材料在嵌锂后的膨胀应力,循环后黏结剂、导电剂与主材剥离的现象显著。PAA 类强粘接水系黏结剂可以改善在电芯反复充放电的过程,电极膨胀收缩导致的活性物质与辅材及集流体粘接不足的问题。因此,解决 Si/C 负极体系黏结剂的选择及配伍是 Si/C 应用提升电池能量密度、优化电池阻抗、降低循环膨胀的关键。

在实际产品开发过程中,负极黏结剂的选择与

配比是改善电极特性及抑制循环过程中电极或整个电芯膨胀的有效措施。在锂离子电池石墨电极中,常用的黏结剂是 SBR(丁苯橡胶)或其衍生品。根据不同动力学特性和黏结性的需求,产品类型多样。而 PAA 黏结剂伴随着硅材料的发展逐渐被人们所熟知, SBR 与 PAA 的材料优劣势已有大量的公开资料^[5-8],与其他黏结剂不同的是, PAA 中 -COOH 与硅表面的 -OH 以及导电剂上的官能团形成大量氢键,在加热固化过程中, PAA 的羧基(-COOH)可以与硅表面的羟基(-SiOH)发生酯化反应,形成牢固的共价键。PAA 的刚性结构可以更好地约束和限制硅颗粒的膨胀,将其控制在弹性范围内,从而抑制颗粒的破裂和电极结构的整体破坏,然而其较强的刚性会导致极片脆化,而 SBR 良好的柔韧性可以弥补这一缺陷,在硅碳体系(Si/C: 5%~15%)的应用中,考虑 SBR 与 PAA 的搭配使用是不错的选择。

在众多的开发工作中,探究了黏结剂配伍对实际应用的影响。如下是一个小型聚合物锂离子电池的验证,采用10%硅基材料掺混的负极方案。基准组A采用SBR1+PAA黏结剂,实验组B则在基准组的基础上修改了不同种类的SBR(SBR2),见表2。实验组C则在实验组B的基础上增加了0.5%PAA,其他设计采用相同材料及参数。其中SBR1为大粒径低玻璃化转变温度的丁苯橡胶,以苯乙烯、丁二烯为单体,反应釜中搅拌预乳化,加引发剂聚合,最后加助剂、消泡剂等调配制得。SBR2为小粒径高玻璃化转变温度且经过锂化处理的丁苯橡胶,通过与SBR1相同的方法形成种子胶乳后,加入单体苯乙烯、丁二烯、丙烯酸及乳化剂,在一定温度下加入引发剂,最后用LiOH中和得到。锂化SBR2的工艺路线和传统的SBR类似,其成本在于原材料锂盐,其成本约是传统SBR的2倍,鉴于SBR在电芯中占比极小,对电芯的成本增加较小,可规模化应用。

表2 两种SBR性能对比

Table 2 Comparison of two SBR performances

类型	粒径/nm	$T_g/^\circ\text{C}$	黏度/(mPa·s)	是否锂化	弹性模量/MPa
SBR1	220	-50	100~200	否	200
SBR2	120	15	1000~2000	是	370

实验结果表明,锂化小粒径的SBR2,相比未锂化的SBR1,能够有效降低电极的接触角、电化学阻抗,提升其动力学性能。其中全电池DCR降低41.2 mΩ,1 C充电横流比提升2.4%,常温500周循环后,容量保持率提升0.9%,膨胀率降低0.5%。进一步提升PAA含量,虽然能进一步抑制循环膨胀,但会提高全电池阻抗,降低循环容量保持率。

1 实验

1.1 电池制备

电池A制备:正极采用钴酸锂,负极为人造石墨及气相硅碳,SBR1+PAA黏结剂,制作容量为300 mAh的软包电池。

电池B制备:在基准组A的基础上修改了不同种类的SBR(SBR2,锂化SBR)。

电池C制备:在实验组B的基础上增加0.5%PAA,其他材料及参数相同。

1.2 物理性能测试

1.2.1 黏结剂结构分析

采用赛默飞红外光谱仪(型号Nicolet IS20)分析SBR黏结剂结构,测试波长范围为500~4000 cm^{-1} 。

1.2.2 极片电阻测试

采用ACCFILM极片电阻测试系统(Magic 3R)测试3种负极片的极片内阻。将极片置于测试台上,接触面为上下铜材质探头,设置参数目标压力为20 MPa,保持时间10 s,测试面积为154.025 mm^2 。压紧极片测试面,外接测试仪,即可测试得到极片内阻数值,重复测试10组数据,取平均值。

1.2.3 极片剥离力

采用贝尔BF-BL-200NSPARAM智能电子拉力试验机,测试贴合在贴有3M胶的钢板上负极片的剥离力,重复测试6组数据,取平均值。

1.2.4 辊压反弹率

极片在受到辊压机的巨大压力后,其内部的颗粒被强制压实,孔隙率降低。当压力撤去后,被压缩的黏结剂高分子链、活性物质本身以及颗粒间的相互作用会试图恢复原状,从而导致极片厚度产生一定量的回弹,如式(1)。

$$\text{反弹率} = \frac{\text{反弹后厚度} - \text{辊压后即时厚度}}{\text{辊压后即时厚度}} \times 100\% \quad (1)$$

在负极片辊压后的40 s内,采用千分尺对负极片宽度方向从左到右的10个位置进行标记及测量,读取10组数据。将测量过即时厚度的样品在常温常压下[通常规定为(23±2)°C, (50±10)% RH]平稳静置24 h,到达规定静置时间后,再次使用同一台测厚仪、在相同的测量力下,测量同一样品相同点的厚度,并计算平均值。

1.2.5 接触角

采用坐滴法测试接触角。黏结剂对负极极片和电解液之间的相容性有重要影响,因此测试了3种黏结剂组合的负极极片和电解液之间的接触角,评估负极与电解液之间的界面相容性。将相同面密度、压实设计的3种负极极片铺展在通风橱中的玻璃板上,滴管取相同体积的电解液滴于极片中间,显微镜下观察及计算接触角大小。

1.2.6 微观形貌分析

采用日本电子JSM7610F扫描电镜测试表征电极微观形貌。

1.2.7 电极孔隙率表征

基于阿基米德原理,通过测量极片涂层的表观密度和其混合材料的理论真密度,计算得出孔隙率,如式(2)。

$$\epsilon = 1 - \frac{\text{表观密度}}{\text{真密度}} \times 100\% \quad (2)$$

1.3 电化学性能测试

1.3.1 软包电池ACIR与DCIR测试

采用日置电压内阻仪测试分容老化后的电池ACIR,新威测试系统对电池进行DCIR测试。0.2 C放至3.0 V,0.2 C充至4.5 V,0.02 C截止,静置10 min,0.1 C恒流放电10 s,0.9 C恒流放电1 s,搁置15 s。重复两次(采样时间间隔:0.1 s),记录数据。

$$\text{DCIR} = \frac{V_{0.1\text{C}} - V_{0.9\text{C}}}{0.9 - 0.1} \quad (3)$$

1.3.2 软包电池倍率性能

采用新威测试系统对软包进行倍率测试。(25±2)℃条件下,以0.5 C恒流放电至3.0 V,搁置10 min,以1 C电流恒流恒压充电至4.5 V,0.02 C截止,记录恒流充电容量,计算出恒流充电容量与充入总容量比(1 C充电恒流比)。

同样,(25±2)℃条件下,以0.5 C恒流恒压充电至4.5 V,截止电流0.02 C,搁置10 min,分别以0.2 C、1 C、2 C、3 C恒流放电至3.0 V。记录恒流放电容量,计算出3 C恒流放电容量与0.2 C恒流放电容量比(3 C放电容量保持率%)。

1.3.3 软包电池循环测试

采用新威测试系统对软包进行循环测试。(25±2)℃/(45±2)℃条件下,以1 C恒流恒压充电至4.5 V,截止电流0.1 C,搁置10 min,以3 C电流恒流放电至3.0 V,搁置10 min。以此循环,常温500圈,高温300圈。

1.3.4 电芯膨胀力测试

采用原位膨胀压力测试系统PDA-11测试循环500圈后电芯充放电膨胀力大小,在恒间隙模式下,设备会对电芯施加一个初始预紧力,通过高精度的位移调控系统保持电芯间隙不变,实时采集电芯充放电过程中的压力变化曲线。

1.3.5 扣电EIS测试

将不同负极配方制作成的电极,经过辊压后,以锂片为对电极制作半电池,半电池经过活化后采用电化学工作站进行EIS测试。

1.3.6 XPS测试

利用X射线光电子能谱仪(XPS)测试循环后负极片SEI膜的组成及化学态,仪器型号为Thermo Scientific Nexsa,所用X光源为Al K_α(*hν*=1486.6 eV),X光束斑直径为400 μm,以C 1s的284.80 eV结合能为能量标准。

2 结果与讨论

2.1 物理性能测试

2.1.1 黏结剂结构分析

红外光谱图1(a)显示697 cm⁻¹为苯环上C—H键的面外弯曲振动,966 cm⁻¹为丁二烯链段中=C—H键的面外弯曲振动,909 cm⁻¹为丁二烯链段中=CH₂键的面外弯曲振动,1600 cm⁻¹、1493 cm⁻¹、1451 cm⁻¹苯环的C=C振动以及—CH₂、—CH₃的弯曲振动,3025 cm⁻¹、2918 cm⁻¹、2847 cm⁻¹分别为苯环上不饱和C—H的伸缩振动、—CH₂的不对称及对称伸缩振动。SBR2在1557 cm⁻¹、1413 cm⁻¹及1325 cm⁻¹为一COOLi的特征峰,而未锂化的SBR1无上述特征峰。针对SBR中的Li⁺对离子电导率的影响,图1(b)说明了两种可能的运输机制,结构扩散和车辆扩散。本研究假设是从LiOH引入的额外Li⁺可以通过结构运输和车辆运输的结合促进Li⁺在黏结剂中的运输^[9]。SBR-Li黏结剂中Li⁺运输的结构机制与质子在水中运输的Grotthuss机制相似^[10]。来自一个电极的活性Li⁺可以通过SBR-Li的—COOLi键网络扩散到对电极上,形成或破坏Li⁺与羧酸基团之间的缔合,这种类型的传输被认为比传统的车辆扩散更快,因为扩散物质的移动距离更短。

2.1.2 极片电阻测试

采用ACCFILM极片电阻测试系统测试3种负极片电阻。如图2(a)所示,在相同PAA添加比例的硅基负极配方中,相比于大粒径SBR,小粒径SBR-Li极片电阻较低,分析可知SBR被锂化后,锂原子作为一种优异的电子给体,可以将其最外层的电子注入到SBR分子的共轭体系(如苯环)或碳碳双键中。在SBR的禁带中引入了新的电子能级,增加了载流子(电子)浓度,进而提高电子传输。而当极性黏结剂PAA使用量过高时,导致极片电阻增大,表明了虽然PAA的线性黏结可以让多个颗粒紧挨着连接在一起从而提高材料之间电子传输效

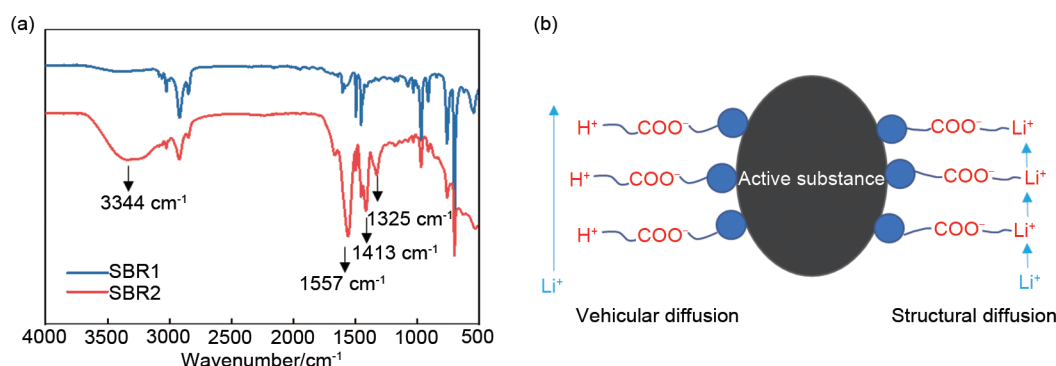


图 1 (a) SBR 红外光谱图; (b) 不同 SBR 离子电导示意图

Fig. 1 (a) Infrared spectrum of SBR; (b) schematic diagrams of ion conductivities of different SBRS

率^[11], 但是当添加量过多时, 极片孔隙率会降低 [图 2(d)], 大量的黏结剂吸附在硅和碳颗粒之间的

表面, 阻碍电子在活性物质间传输, 导致电阻增大^[12-13]。

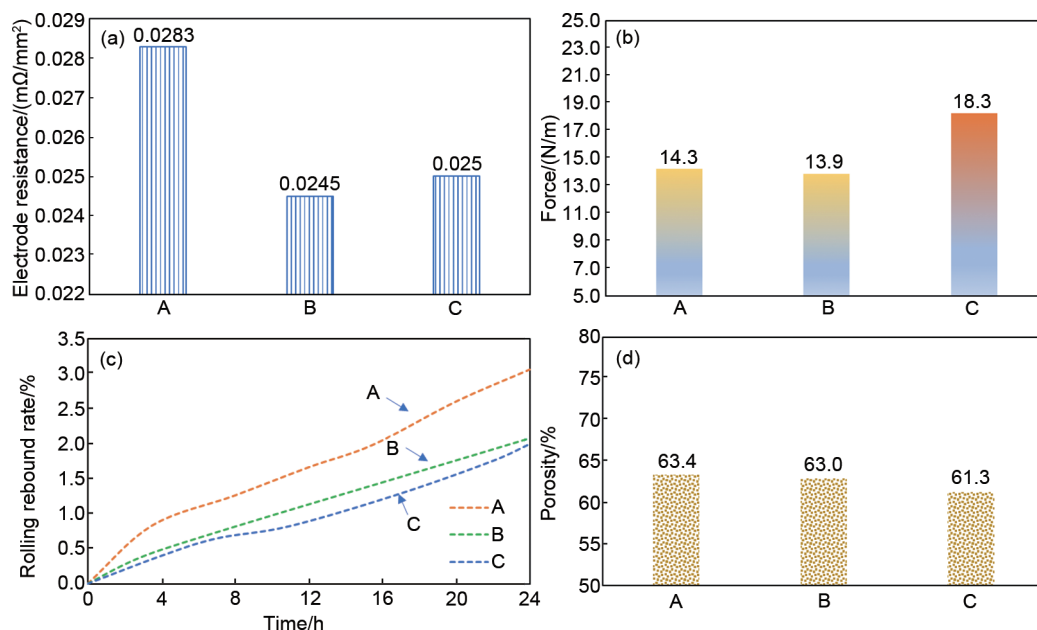


图 2 (a) 不同黏结剂的极片电阻; (b) 不同黏结剂极片的剥离力; (c) 不同黏结剂极片反弹率; (d) 不同黏结剂极片孔隙率

Fig. 2 (a) Electrode sheet resistance of different adhesives; (b) peeling force of different adhesives;

(c) rebound rate of different adhesives electrode sheets; (d) porosity of electrode sheets with different binders

2.1.3 极片剥离力

采用贝尔 BF-BL-200NSPARAM 智能电子拉力试验机分析辊压后的硅-石墨复合负极片的剥离力, 如图 2(b)所示。在相同 SBR 及 PAA 添加比例的硅-石墨复合体系中, SBR 种类对于极片剥离力的影响可忽略; 而增加 0.5% 的 PAA 后, 极片剥离力 (18.3 N/m) 比未增加的极片剥离力 (13.9 N/m) 高出 31.6%。PAA 中丰富的羧基-COOH, 可以与活性物质石墨及硅颗粒表面的羟基-OH 等形成作用力较强的氢键, 生成较强的内聚力, 除此之外, PAA

较多的极性基团可以与集流体(铜箔)形成化学吸附, 导致剥离力明显提升。

2.1.4 辊压反弹率

测量辊压后的不同黏结剂组合的负极片厚度, 进而分析其辊压反弹率。如图 2(c)所示, SBR1 辊压后极片厚度反弹明显, 24 h 反弹率 3%, 明显高于 SBR2, 较小的弹性模量导致辊压后反弹厚度较大。而进一步增加 PAA 含量, 极片反弹进一步降低, 分析可知, PAA 较高的弹性模量增强了黏结剂网络的刚性、提供了更强的抵抗变形的能力, 为全

电池循环膨胀起到抑制作用。

2.1.5 接触角

黏结剂对负极片和电解液之间的相容性有重要影响,图3(a)~(c)展示了不同黏结剂组合与电解液的接触角,可以发现小粒径锂化的SBR2电极比大粒径的未锂化的SBR1更易与电解液润湿。主要归因于颗粒更小,比表面积显著增大,为电解液提供了更多的“入口”和“通道”,以及更多的接触点,使得电解液能够通过毛细作用迅速渗入电极内部,从而表现出更好的润湿性和更小的接触角。当进一步提升0.5%的PAA,电极接触角减小,PAA分子链上带有大量的亲水基团羧基(-COOH),可以与电解液中的极性溶剂分子形成强烈的氢键作用,降低电解液在极片表面的界面张力,从而促进铺展和渗透。



(a) SBR1+2.0% PAA (b) SBR2+2.0% PAA (c) SBR2+2.5% PAA

图3 不同黏结剂的极片与电解液之间的接触角测试结果
Fig. 3 Contact angle test results between electrode sheet prepared by different binders and electrolyte

2.2 电化学性能测试

对3种电极进行半电池组装,使用电化学工作站进行扣电EIS测试。不同组别的Nyquist曲线如图4所示,拟合参数见表3,在中高频区,与其他组的电池相比,实验组B电池的阻抗弧半径更小,这部分阻抗主要是固体电解质相界面阻抗,与

DCR测试结果一致。但是进一步增加PAA后,阻抗弧半径增大。表明适当的胶含量对于硅基负极平衡动力学和循环膨胀起到关键作用。

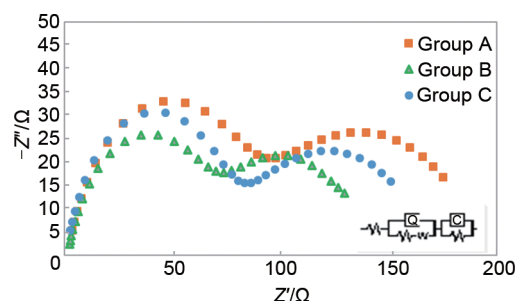


图4 奈奎斯特图
Fig. 4 Nyquist plot

表3 电池解耦阻抗分析

Table 3 Impedance decoupling analysis of battery

组别	R_s/Ω	R_1/Ω	R_2/Ω
基准组 A	1.219	82.05	112.6
实验组 B	1.445	67.37	62.81
实验组 C	1.022	96.55	74.55

3个组别电芯内阻及倍率性能测试数据见表4。从表中数据得知,SBR2电芯内阻及DCR显著小于SBR1,对应倍率性能较优。而当进一步增加PAA后,阻抗增大,倍率性能弱化。经过锂化,SBR中Li⁺的结构扩散可以通过形成/破坏Li⁺与COO⁻之间的缔合,利用-COOLi键形成的网络扩散,具有更短的移动距离,因而具有更高的离子传输能力如图1(b)所示。PAA是高分子聚合物,过量添加影响电子扩散及锂离子传输,进而影响倍率性能。

表4 电性能测试数据

Table 4 Electrical performance test data

组别	1 C 充电横流比		3 C 放电效率		ACIR/mΩ		DCR/mΩ	
	值/%	标准差/%	值/%	标准差/%	值	标准差	值	标准差
基准组 A: SBR1+2.0% PAA	85.8	0.067	90.8	0.081	83.3	1.13	293.1	1.36
实验组 B: SBR2+2.0% PAA	88.2	0.052	91.2	0.079	80.3	1.0	251.9	1.84
实验组 C: SBR2+2.5% PAA	85.4	0.076	89.6	0.087	83.1	1.37	277.1	1.24

对上述各组别电芯,进行循环性能测试,循环采用1 C充电、3 C放电的制式进行,常温及高温循环后容量保持率及膨胀率数据如表5、图5所示。对比A、B组可以得出,SBR经过锂化后与适量PAA的配合可以降低硅基电芯极化从而改善循环性能,而PAA含量的增加,可以进一步抑制硅基电芯循环膨胀。源于PAA黏结剂中含有较多的极性官能

团,可以更好地粘结极片中的各组分,限制极片的满电膨胀,从而维持更加稳定的电极结构,降低电池的厚度膨胀率^[4]。对于实际开发过程,应对不同掺硅比例的电极或电芯,DOE实验通常是选择胶料种类、配比的有效办法。

图6为基准组A与实验组B循环前后负极表面及截面的SEM图,基准组A循环后,负极表面更

表 5 循环性能测试数据
Table 5 Cycle performance test data

组别	25℃循环 500 周				45℃循环 300 周			
	容量保持率/%	σ /%	膨胀率/%	σ /%	容量保持率/%	σ /%	膨胀率/%	σ /%
基准组 A	88.2	0.064	10.1	0.066	84.9	0.064	10.3	0.089
实验组 B	89.1	0.071	9.6	0.073	85.0	0.058	9.8	0.084
实验组 C	88.4	0.07	9.2	0.059	84.8	0.065	9.3	0.076

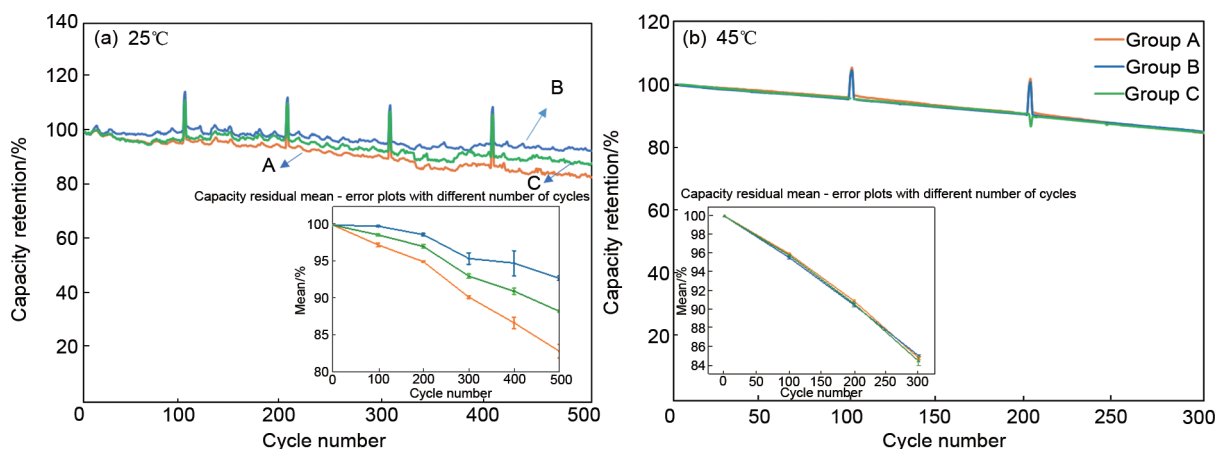


图 5 不同黏结剂电池的循环曲线
Fig. 5 Cycle curves of different binder batteries

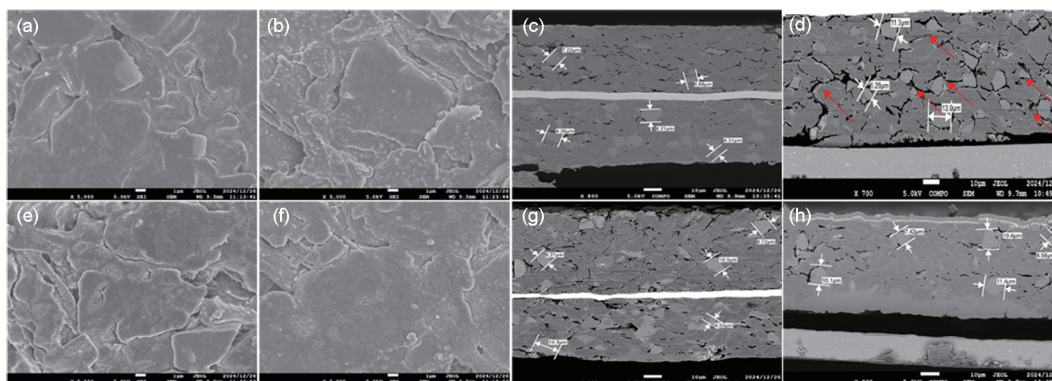


图 6 含不同 SBR 的 Si/C 电极 SEM 图。SBR1+2.0% PAA: (a) 初始电极表面, (b) 循环 500 圈电极表面, (c) 初始截面, (d) 循环 500 圈后截面; SBR2+2.0% PAA: (e) 初始电极表面, (f) 循环 500 圈电极表面, (g) 初始截面, (h) 循环 500 圈后截面

Fig. 6 SEM images of Si/C electrodes containing different binders before and after cycling SBR1+2.0% PAA: (a) Initial electrode surface, (b) electrode surface after 500 cycles, (c) initial cross section, (d) cross section after 500 cycles; SBR2+2.0% PAA: (e) Initial electrode surface, (f) Electrode surface after 500 cycles, (g) initial cross section, (h) cross section after 500 cycles

为粗糙，结合 EDS(表 6)结果，显示循环后 O、F 元素含量增加，同时 Co 元素含量升高，与此同时循环后硅碳颗粒周围出现明显的裂纹，如图 6(d)所示；而实验组 B 循环 500 圈后表面无明显劣化，截面硅碳颗粒周围孔隙较少，EDS 元素分布显示 O、F 元素变化不明显，同时对 45℃ 循环 100 圈后负极 SEI 膜进行了 XPS 分析如图 7 所示，可以发现存相

表 6 循环前后元素变化数据表

Table 6 Data table of element changes before and after cycle

元素变化	基准组 A		实验组 B	
	0 cycle	500 cycle	0 cycle	500 cycle
O/%	30	36	29	32
F/%	15	17	14	15
Co/%	1	2	1	1

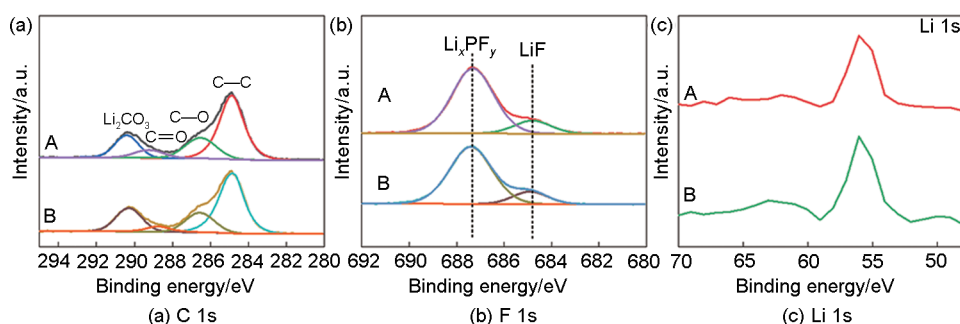


图7 45°C循环100圈后的SEI的XPS谱图
Fig. 7 XPS spectrum of SEI after 100 cycles at 45°C

比于基准组A, 实验组B循环后的SEI膜C=O比例降低, 同时Li 1s增强, 存在有机组分相对较低的, 无机组分较多的可能, 表明锂化SBR可以减弱循环劣化, 改善电芯循环寿命。图8展示了基准组A与实验组B循环500圈后的充放电三圈的膨胀力变化。通过膨胀力曲线看出基准组A第一圈循环膨胀力最大为0.61 kg, 实验组B三次充放电循环膨胀力最大值为0.39 kg。说明相比于常规SBR1, 锂化SBR2有助于降低硅碳负极循环膨胀力, 与循环膨胀率变化规律一致。

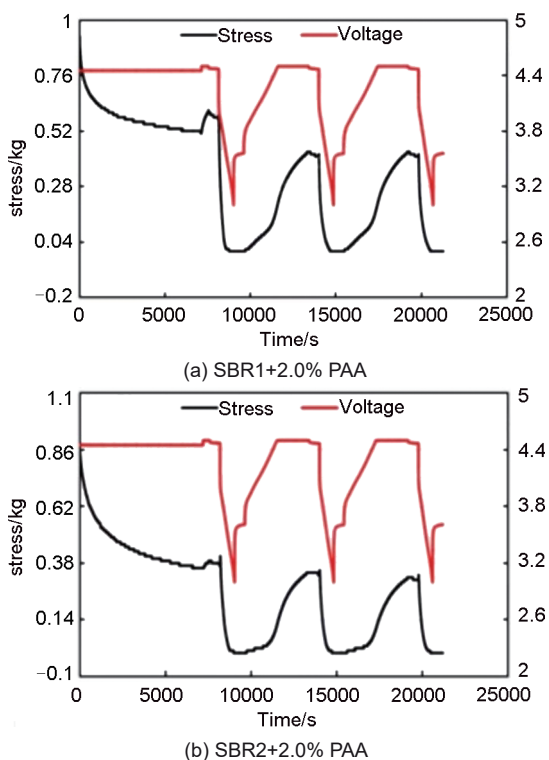


图8 含不同黏结剂的电芯循环500圈后的膨胀力测试
Fig. 8 Swelling force test of cells containing different binders after 500 cycles

3 结论

本研究系统评估了不同类型SBR与PAA黏结剂配伍对硅基负极锂离子电池性能的影响, 得出以下结论。

(1) SBR-Li与PAA协同作用可有效优化电极性能: 相较于传统大粒径未锂化SBR, 采用小粒径、高模量的SBR-Li与PAA配合, 可显著降低极片电阻, 提升电极与电解液的润湿性, 从而改善界面动力学性能。

(2) SBR-Li有助于提升电芯综合电化学性能: 使用SBR-Li的电芯表现出更低的ACR与DCR、更高的1 C充电恒流比(提升2.4%)及更优的循环容量保持率(25°C、500周循环提升约1%), 同时循环膨胀率降低, 表明其能有效缓解硅体系电芯的体积效应。

(3) PAA含量需合理控制以平衡性能: 适当提高PAA含量可增强极片黏结力、抑制辊压反弹与循环膨胀; 但过量添加(如提升0.5%)会导致极片孔隙率下降、电子与离子传输受阻, 进而引起电芯阻抗上升与倍率性能下降。

(4) 黏结剂配伍策略应随硅含量调整: 在硅掺混比例不高于15%的体系中, 通过调控PAA与SBR-Li的比例, 可实现电极黏结性、导电性、膨胀抑制与倍率性能之间的有效平衡, 为高能量密度硅基电池的黏结剂选型提供了实用参考。

参考文献

- [1] 孙国庆, 李海波, 丁志阳, 等. 硅基负极材料的研究进展[J]. 化工学报, 2025, 76(7): 3197-3211. DOI: 10.11949/0438-1157.20241425.
SUN G Q, LI H B, DING Z Y, et al. Research progress of silicon based anode materials[J]. CIESC Journal, 2025, 76(7): 3197-

3211. DOI: 10.11949/0438-1157.20241425.
- [2] 吴军, 邱申, 胡庆波, 等. 硅负极黏结剂对锂离子电池性能的影响[J]. 电池, 2024, 54(3): 330-333. DOI:10.19535/j.1001-1579.2024.03.008.
- WU J, QIU S, HU Q B, et al. Effect of silicon anode binder on the performance of Li-ion battery[J]. Battery Bimonthly, 2024, 54(3): 330-333. DOI:10.19535/j.1001-1579.2024.03.008.
- [3] CHAE S, CHOI S H, KIM N, et al. Integration of graphite and silicon anodes for the commercialization of high-energy lithium-ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(1): 110-135. DOI: 10.1002/anie.201902085.
- [4] ZHONG H, LIU D H, YUAN X Y, et al. Advanced micro/nanostructure silicon-based anode materials for high-energy lithium-ion batteries: From liquid- to solid-state batteries[J]. Energy & Fuels, 2024, 38(9): 7693-7732.
- [5] 郑坤贵, 刘君珂, 胡轶昉, 等. 用于石墨负极的高性能聚丙烯酸锂基复合黏结剂的制备及性能研究[J]. 化学学报, 2024, 82(8): 833-842. DOI: 10.6023/A24050160.
- ZHENG K G, LIU J K, HU Y Y, et al. A lithium polyacrylate-based high-performance composite binder for graphite anode[J]. Acta Chimica Sinica, 2024, 82(8): 833-842. DOI: 10.6023/A24050160.
- [6] 方靖, 杨续来, 戴涛, 等. 锂离子电池硅负极用聚合物黏结剂研究进展[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(11): 3811-3825.
- FANG J, YANG X L, DAI T, et al. Advances in polymer binders for silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(11): 3811-3825.
- [7] ZHANG L, DING Y, SONG J X. Crosslinked carboxymethyl cellulose-sodium borate hybrid binder for advanced silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. Chinese Chemical Letters, 2018, 29(12): 1773-1776. DOI: 10.1016/j.ccl.2018.03.008.
- [8] PARIKH P, SINA M, BANERJEE A, et al. Role of polyacrylic acid (PAA) binder on the solid electrolyte interphase in silicon anodes[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(7): 2535-2544.
- [9] SUN F, WHEELER D R. The effects of lithium ions and pH on the function of polyacrylic acid binder for silicon anodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2023, 170(8): 080502. DOI: 10.1149/1945-7111/aceab1.
- [10] LUDUEÑA G A, KÜHNE T D, SEBASTIANI D. Mixed grothuss and vehicle transport mechanism in proton conducting polymers from *ab initio* molecular dynamics simulations[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(6): 1424-1429.
- [11] 邓健想, 赵金良, 黄成德. 高能量锂离子电池硅基负极黏结剂研究进展[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(7): 2092-2102.
- DENG J X, ZHAO J L, HUANG C D. High energy density lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(7): 2092-2102.
- [12] KARKAR Z, GUYOMARD D, ROUÉ L, et al. A comparative study of polyacrylic acid (PAA) and carboxymethyl cellulose (CMC) binders for Si-based electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2017, 258: 453-466. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.082.
- [13] LI A, HEMPEL J, CHENG Y T, et al. Effect of binder content on silicon microparticle anodes for lithium-ion batteries[J]. ECS Meeting Abstracts, 2022, MA2022-01(2): 423. DOI: 10.1149/ma2022-012423mtgabs.
- [14] 肖凯迪, 高丹, 翁美琪, 等. 不同负极黏结剂体系对锂离子电池性能的影响[J]. 能源研究与管理, 2024, 16(1): 76-81. DOI: 10.16056/j.2096-7705.2024.01.010.
- XIAO K D, GAO D, WENG M Q, et al. Effects of different anode binder systems on the performance of lithium-ion batteries[J]. Jiangxi Energy, 2024, 16(1): 76-81. DOI: 10.16056/j.2096-7705.2024.01.010.