http://pmse.scu.edu.cn

钌系催化剂制备氢化丁腈橡胶及其在锂电正极黏结剂中的应用

王 鑫[1], 余明明[3], 王广建[1], 王 辉[2]

(1. 青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042; 2. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042;
3. 中国航发北京航空材料研究院 隐身与涂料所, 北京 100095)

摘要:传统聚合物黏合剂聚偏二氟乙烯(PVDF)存在电子/离子电导率低,黏结力不足,在电解液中易溶胀并引发热失控等缺陷,严重制约了电池性能的进一步提升。文中筛选了有机钌催化剂 $C_{31}H_{37}C_2N_3O_3Ru$,通过乳液加氢法制备了加氢度高于 99%的高饱和度氢化丁腈橡胶(HNBR)。通过对不同反应条件的影响研究,获得了最佳加氢条件,催化剂用量为固体胶含量的 0.015%,氢气压力为 8 MPa,固含量为 30%,填充量为 60%,反应时间为 5 h。将 HNBR 应用于锂离子半电池正极黏结剂,测试了其长循环性能和倍率性能。结果显示,与商用 PVDF 相比,HNBR 初始容量为 135 mAh/g,循环 500 圈后仍能保持 140 mAh/g 的高容量,容量没有下降,且倍率性能良好,电流密度变化后放电容量可恢复至 145 mAh/g。文中开发的 HNBR 作为锂离子电池正极黏结剂,为解决电池性能提升的关键问题提供了新方案,为电池行业持续发展注入了新活力。

关键词:氢化丁腈橡胶;乳液加氢;黏结剂;长循环性能;倍率性能
中图分类号:TQ333.7 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)03-0013-09

锂离子电池的需求随着全球范围内新能源行业的迅速发展显著增大,但行业的发展也带来一些挑战,如成本控制及性能提升等[1~5]。黏结剂在锂离子电池极片中扮演着关键的角色,它能够将电极材料中的活性物质、导电剂及集流体紧密地黏结在一起,使得极片结构稳定[6~8]。良好的聚合物黏合剂是获得稳定电化学性能的有效途径。目前,主要采用有机溶剂溶解聚偏二氟乙烯(PVDF)作为商用锂离子电池黏合剂,这是一种半结晶聚合物,具有良好的电化学性能和对电极材料和集流体的高黏附力。但其作为黏结剂存在一系列问题,如,其通过氟离子与电池组分形成的氢键结合力相对较弱,会导致活性材料在充放电过程中脱落,影响电池的循环稳定性[9,10],PVDF 在电解液中易发生溶胀,导致电极活性物质与集流体的附着性降低,影响电池的循环性能[11],PVDF 的高弹性模量使其在电极片中的柔韧性不足,难以满足电池对力学性能和高弹性的要求。另外,PVDF 复杂的生产工艺和昂贵的原料成本及对环境的污染限制了其广泛应用。因此,开发兼具力学性能及柔韧性的“绿色”黏结剂材料以取代 PVDF 已成为当务之急[12~14]。Guo 等[15]为了调节聚丙烯酸(PAA)的脆性,将具有橡胶性能的聚乙烯醋酸乙烯酯(EVA)与 PAA 混合来提高组合黏结剂(PAA/EVA)的断裂韧性。Li 等[16]将聚丙烯酸(P-LiPAA)锂化,与 Nafion(P-LiNF)的氢键结合,制备了一种具有较强离子导电性的硬/软调制三功能的新型网络黏结剂(N-P-LiPN)。氢化丁腈橡胶(HNBR)的饱和度令其展现出出色的化学稳定性和耐介质性能,能够在电池中稳定存在。在保证锂电池安全性的同时,HNBR 还能有效提升电池的循环稳定性,成为替

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0046
收稿日期: 2025-02-18
基金项目: 军委装备发展部慧眼行动成果转化应用项目(B096A9BE); 山东省泰山学者工程项目(ts201712047)
通讯联系人: 王广建, 主要从事新特环境催化材料及催化剂工程研究, E-mail: hwgjnet@126.com;
王辉, 主要从事特种合成橡胶的开发及产业化研究, E-mail: hwang@qust.edu.cn

代传统黏结剂的有力竞争者[17~19]。然而,为了进一步提升 HNBR 作为黏结剂的性能并降低生产成本,仍需进行深入研究和探索。

目前,溶液加氢法和乳液加氢法是丁腈橡胶(NBR)的主要加氢方法。溶液加氢法操作过程繁琐,合成过程中需要大量的有机溶剂,对环境污染严重。相较而言,乳液加氢技术工艺精简,且环保性能高,具有更好的应用前景[20]。本文采用钌系催化剂[1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷基]二氯[[2-(1-甲氧基乙氧基)-5-硝基苯基]亚甲基]-钌($C_{31}H_{37}Cl_2N_3O_3Ru$)通过乳液加氢法合成了氢化丁腈橡胶,考察了加氢压力、时间、填充量、固含量、催化剂及催化剂与原料配比对丁腈橡胶催化加氢反应的影响,解决了其加氢时间长、效率低的问题,将其作为黏结剂能保持较高的循环稳定性和倍率性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

丁腈橡胶:南帝化学工业股份有限公司;氮气(N_2):99.99%,青岛鲁东气体有限公司;氢气(H_2):99.99%,青岛得一气体有限公司;无水乙醇(C_2H_5OH):99.7%,国药集团;丁酮($CH_3COCH_2CH_3$):烟台远东精细化工有限公司;油酸钾(KO):99%,Sigma-Aldrich 贸易有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS):99%,Sigma-Aldrich 贸易有限公司;十二烷基苯磺酸钠(SDBS):99%,Sigma-Aldrich 贸易有限公司;磷酸铁锂($LiFePO_4$):深圳科晶;导电炭黑:SuperP,美国马萨诸塞州 AlfaAesar;集电体铝箔:厚度(16±2)μm,广东康德新能源科技有限公司;聚偏二氟乙烯:科路得新能源科技有限公司;N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP):国药集团有限公司;锂片(Li):科路得新能源科技有限公司;六氟磷酸锂($LiPF_6$)、氟代碳酸乙烯酯($C_3H_3FO_3$)、碳酸乙烯酯($C_3H_3O_3$)、碳酸二甲酯($C_3H_6O_3$)、碳酸甲乙酯($C_4H_8O_3$):多多试剂;催化剂[1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷基]二氯[[2-(1-甲基乙氧基)-5-硝基苯基]亚甲基]-钌:98%,上海毕得医药科技股份有限公司。除非另有说明,否则所有试剂均按收到时使用,无需进一步纯化。

1.2 实验设备

高压反应釜:500 mL,美国 PARR 有限公司;核磁共振波谱仪:AVANCE NEO 400MHZ,德国布鲁克公司;傅里叶变换红外光谱仪:TENSOR Ⅱ,德国布鲁克公司;电化学工作站:Biologic;手动切片机:深圳市科晶智达科技有限公司;电动封口机:深圳科晶;LANHE 电池测试系统:武汉市蓝电电子股份有限公司。

1.3 实验过程

NBR 胶乳加氢在反应釜中进行。首先,将 300 mL 固含量 30% 的 NBR 胶乳、表面活性剂(表面活性剂由磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠按照 1∶1∶2 的比例混合)与催化剂[1,3-双(2,4,6-三甲苯基)-2-咪唑烷基]二氯[[2-(1-甲基乙氧基)-5 硝基苯基]亚甲基]-钌加入反应釜中。然后在室温通过 3 次 N_2 氛围循环快速排出釜内的其他气体,这个过程保持 120 r/min 的搅拌速度,并在约 0.5 MPa 的氮气压力下置换 0.5 h,保证釜内其他气体完全排出。0.5 h 后,将混合物加热至 120 ℃,待温度稳定后,将 8 MPa 的氢气引入反应器中,引发 NBR 胶乳的加氢反应。反应过程中每小时提取微量样品,并使用红外光谱(FT-IR)评估 NBR 的氢化转化率。当 NBR 的转化率达到 99% 时,停止加氢反应,将反应装置冷却至室温并减压到常压后获得最终产物。将无水乙醇加热至 70 ℃,使用蠕动泵将加氢后的丁腈橡胶恒速加入无水乙醇中(乙醇的体积为 HNBR 胶乳的 2 倍),过程中用磁力搅拌器搅拌均匀,胶料会在乙醇中团聚成块,将团聚的 HNBR 剪碎后过滤,过滤后的 HNBR 放入无水乙醇中清洗 1 次,之后再放入蒸馏水中清洗 2 次,最后放入 70 ℃真空烘箱中对其进行干燥至恒量即得到 HNBR 固体胶。

制备纽扣电池:将 10 g HNBR 固体胶加入 200 g NMP 中进行溶解,将活性物质 $LiFePO_4$、溶解后的 HNBR 和导电炭黑在 NMP 中按照质量比 8∶1∶1 充分混合使之形成浆料,用刮刀将混合后的浆料均匀涂敷在铝集电器上,放在红外灯下烘烤 0.5 h,再在真空烘箱中 110 ℃烘 12 h,保证溶剂 NMP 完全挥发,用手动切片机对烘干的极片进行裁剪,直径大小均为 12 mm。所有的电极制备方法相同。

所有纽扣电池的电池壳的型号均为 CR2016,纽

扣电池在充氩手套箱(水、氧值<0.01 mg/kg)中组装,使用锂箔作为对电极,Li^+ 电解液配置为,1.2 mol/L $LiPF_6$ 溶于 V(EC):V(DMC):V(EMC)= 1:1:1 的混合溶剂中,最后,混合溶剂以体积比 9:1 的比例与 FEC 混合。聚丙烯微孔膜(Celgard 2400,厚度(25±2)μm)为电解池的隔膜。取负极壳置于托盘内,在其中放入锂片后,加入 200 μL 电解液,将其均匀涂覆在锂片表面,将隔膜放于电解液上,在隔膜的上方再次滴加电解液,使其能够充分被电解液浸润,然后将裁剪好的极片放入,最后扣上正极壳,再电动封口机上进行密封。电池安装完成后,静置 8 h,在电化学工作站(VSP)上进行倍率性能测试,在 LANHE 电池测试系统(CT3002A)上进行长循环性能测试。

1.4　测试与分析

1.4.1　FT-IR 分析:首先将少量干燥后的 HNBR 剪成碎屑后放入样品瓶中,加入适量丁酮,将样品瓶放入超声中震荡溶解,用滴管取少量溶解后的 HNBR 均匀滴在溴化钾片上,使用红外灯将溶剂烤干,使其形成一层均匀的薄膜,使用红外光谱仪对样品进行 FT-IR 分析。扫描 32 次,扫描范围为 400 ~ 4000 cm^{-1},分辨率为 4 cm^{-1}。

1.4.2　核磁共振氢谱分析:将 15 ~ 20 mg 干燥后的 HNBR 固体置于核磁管中,向核磁管中滴加 0.5 mL 氘代氯仿溶解固体橡胶。在波谱仪上进行核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)表征,扫描次数为 64 次,中心频率为 12,光谱宽度设置为 36,延时设为 1 s。

2　结果与讨论

2.1　催化剂分子结构式分析

Fig.1 展示了钌系催化剂[1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷基]二氯[[2-(1-甲基乙氧基)-5-硝基苯基]亚甲基]-钌的分子结构。下方的甲氧基苯乙烯(Methoxy styrene)配体显著提高了催化剂的热稳定性,使其在高温条件下不易失活。然而,该配体的引入也导致催化活性下降,这归因于空间位阻效应和电子效应,甲氧基苯乙烯的立体位阻限制了底物接近金属中心,并且其甲氧基的推电子性质降低了钌中心的亲电性,从而减缓反应速率。上方的 N-杂环卡宾(NHC)作为辅助配体,相较于传统的膦配体(如 PCy_3),具有更强的 σ-给电子能力,能够更稳定地结合钌中心。NHC 与钌形成的强配位键有效抑制了配体解离,提升了催化剂的结构完整性和循环稳定性。NHC 配体的紧密结合特性优化了催化反应的动力学行为,减少了副反应的发生。

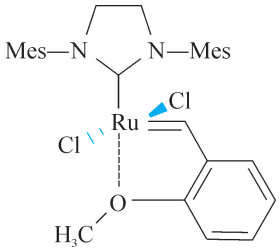


Fig. 1　Molecular structure of the catalyst

2.2　NBR 加氢反应过程示意图

Fig.2 为 NBR 的加氢反应过程示意图。在 NBR 乳液加氢体系中,催化剂颗粒进入到不饱和聚合物 NBR 分子中,在 NBR 链段的移动过程中,催化剂的活性中心与 NBR 链段上的碳碳双键结合,为了保证链段的迁移性,此过程需要保证温度和搅拌速率恒定。当氢气进入系统中并且达到一定的气压,饱和的碳碳单键离开活性中心,另一个碳碳双键由于链段的移动而与催化剂的活性中心结合,最终得到 HNBR 胶乳,而表面活性剂可以促进氢气、催化剂分子更有效地与 NBR 分子接触,提高加氢效率。

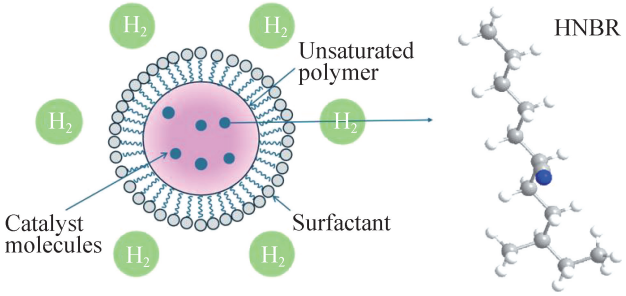


Fig. 2　Schematic diagram of NBR hydrogenation reaction process

2.3　锂离子电池工作原理图

如 Fig.3 所示,锂离子电池由正极、负极、隔膜和电解液构成,还包括引线、安全阀和外壳等部件。充电时,锂离子首先从正极脱离,经过电解液后穿过隔膜,进入负极区域,再通过负极区电解液,最后嵌入负极,放电时则反向进行。以石墨为负极、$LiFePO_4$

为正极的液态锂离子电池为例,其充放电原理如下:

负极反应:$6C+xLi^{+}+xe^{-}\rightleftharpoons Li_xC_6$

正极反应:$LiFePO_4\rightleftharpoons Li_{1-x}FePO_4+xLi^{+}+xe^{-}$

总反应式:$LiFePO_4+6xC\rightleftharpoons Li_{1-x}FePO_4+Li_xC_6$

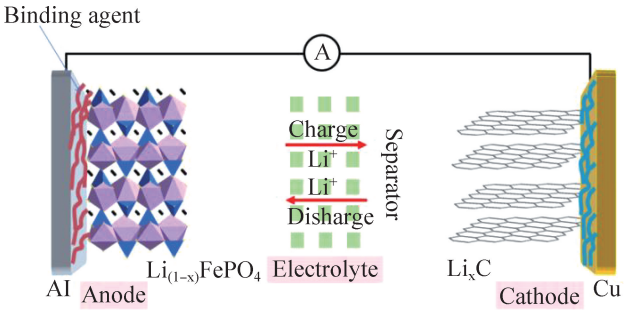


Fig. 3 Schematic diagram of lithium ion battery

$LiFePO_4$ 电池充电时,锂离子会从晶体内部移动到表面,随后在电场作用下进入电解液,通过隔膜后抵达石墨表面并嵌入其晶格结构。与此同时,电子经由导体流向正极的铝箔,经过极耳、电池极柱、外部电路、负极极柱、负极极耳及铜箔集流体,最终到达石墨负极,确保负极电荷平衡。随着锂离子从 $LiFePO_4$ 中脱出,材料逐渐转化为磷酸铁。在此过程中,黏结剂起到关键作用,它不仅缓解了电极体积变化带来的影响,还能防止活性物质在充放电过程中脱落,从而提升电池的安全性和稳定性。

2.4 催化剂用量、氢气压力、填充量和固含量对加氢效果的影响

Fig.4(a)是不同质量分数的催化剂在不同加氢时间段内对加氢反应过程的影响关系图。从图中可以看出,从氢化反应开始到 1 h 内,在同一反应时间,随着催化剂用量的增加,氢化程度加快(斜率变大),因为催化剂的活性中心与 NBR 中双键的接触面积增大,使得双键捕获氢气的能力增强,NBR 胶乳的加氢速率增加,催化剂质量分数为 0.015% 时,5 h 后加氢度可达到 99%,这说明使用少量催化剂就可以在短时间内使加氢度达到 99%,这很大程度上减少了氢化反应的成本。

Fig.4(b)是不同氢气压力在反应过程中对加氢程度的影响,考察了不同压力(5 MPa,6 MPa,7 MPa,

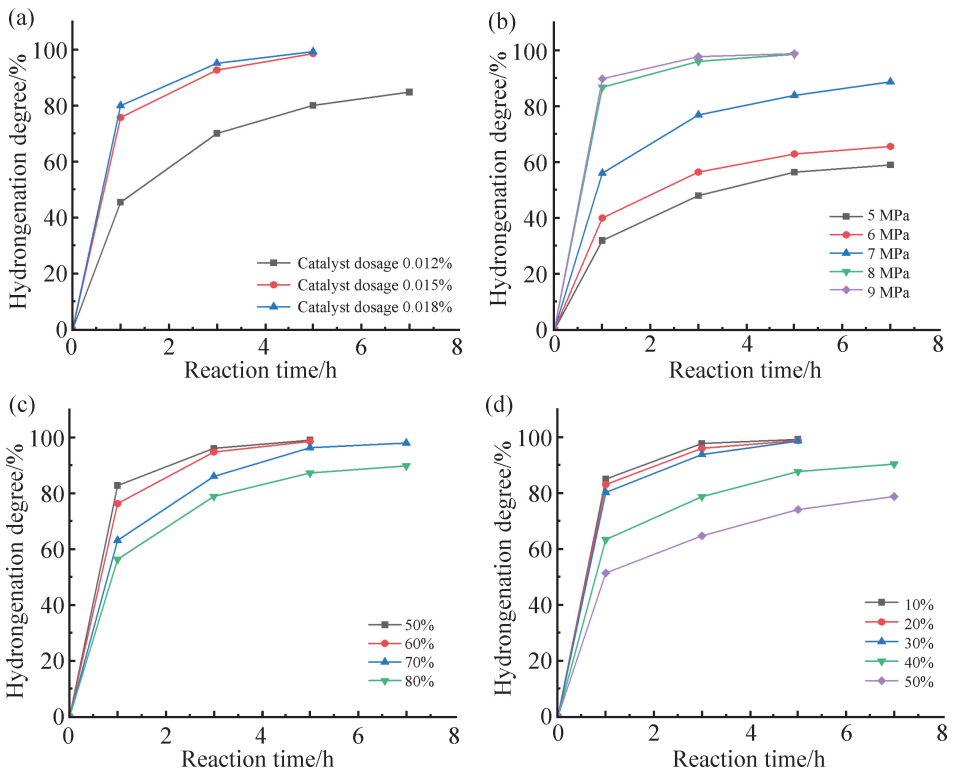


Fig. 4 (a) Effect of catalyst dosage on hydrogenation rate; (b) effect of hydrogen pressure on hydrogenation rate; (c) effect of filling quantity on hydrogenation rate; (d) effect of solid content on hydrogenation rate

8 MPa 和 9 MPa)下时间与加氢度的关系。从折线图中可以看出,随着加氢时间的延长,氢气压力不断升高时,加氢速率逐渐增大,这是因为随着压力升高,氢气在水中的溶解度增加,与 NBR 的接触面积增大,溶剂中的氢气分子的迁移率相应增加,氢气更易与催化剂和原料反应,加快加氢反应速率有利于热力学效应。但氢气压力过高,成本会增加。因此,氢化反应时氢气气压为 8 MPa 时最佳。

填充量也是影响加氢速率的重要因素,填充量过高或过低都会影响加氢效果。由 Fig.4(c)可以看出,加氢速率随着反应釜内填充量的增加而逐渐减慢,当填充量为 50% 和 60% 时,5 h 后便可得到加氢度 99.56% 和 99.04% 的 HNBR,但是在相同的反应时间内,50% 填充量的 NBR 加氢速率较快,而釜内填充量为 70% 和 80% 时,7 h 后 NBR 加氢度也达不到 99%,同理,相同加氢时间,填充量 70% 的 NBR 比填充量 80% 的 NBR 加氢速率更快。这是由于釜内填充量越大,胶料之间的阻力越大,胶料的流动性就会减慢,影响胶料的传热,并且会阻碍氢气进入胶料,从而影响加氢速率。

当釜内填充量相同时,胶料的固含量越大,意味着生产效率越高,但是固含量过高,会使得加氢速率减慢。从 Fig.4(d)中可以看出,随着固含量增大,加氢速率逐渐降低,当釜内胶料的固含量为 10%,20% 和 30% 时,5 h 就可以得到加氢度 99% 的 HNBR,而当固含量为 40% 和 50% 时,7 h 才也得不到加氢度 99% 的 HNBR,这是因为釜内固含量越高,胶料的黏稠效应越明显,氢气与催化剂在胶料中的分散性越差,因此,加氢速率变慢。

2.5　光谱分析

为确定 NBR 加氢的最终产物,采用红外测试的分析方法对产物进行定性分析。从 Fig.5(a)中可以看出,2236 cm^{-1} 处明显的特征峰归属于腈基(C≡N)的特征峰,加氢之后 C≡N 特征峰并未发生变化,这说明,反应过程中在钌系催化剂的作用下 C≡N 三键并没有发生加氢反应。在加氢前,970 cm^{-1} 和 917 cm^{-1} 处可以看到明显的归属于 1, 4-反式双键和 1, 2-乙烯基端键的特征峰,当加氢程度 99% 之后,这 2 处几乎看不到特征峰。在 723 cm^{-1} 处有 1 个亚甲基的摇摆振动峰[$(—CH_2—)_n$, n>4],说明本文成功实现在不影响 C≡N 的前提下,只对 C═C 双键选择性加氢。从核磁谱图(Fig.5(b))中可以看出,加氢前后丁腈橡胶中 H 质子的化学位移,δ0.9~2.8 之间的峰是脂肪族质子的信号,δ2.5 处的峰表明在胶料中存在腈基(C≡N)。δ4.9~5.6 处的峰代表的是烯烃质子峰,加氢后此处的吸收峰明显降低,这同样表明 HNBR 上的不饱和碳碳双键(C═C)基本消失,都变为了 C—C,成功实现了只对双键的加氢。

2.6　不同黏结剂的 SEM 图像分析

从 Fig.6 的 SEM 中可以看出,磷酸铁锂呈现较大的粒径特征,其表面及缝隙处均匀附着导电炭黑(SuperP)颗粒,在导电炭黑和 LFP 界面区域存在模糊的链状聚合物,即黏结剂,该物质对维持导电网络

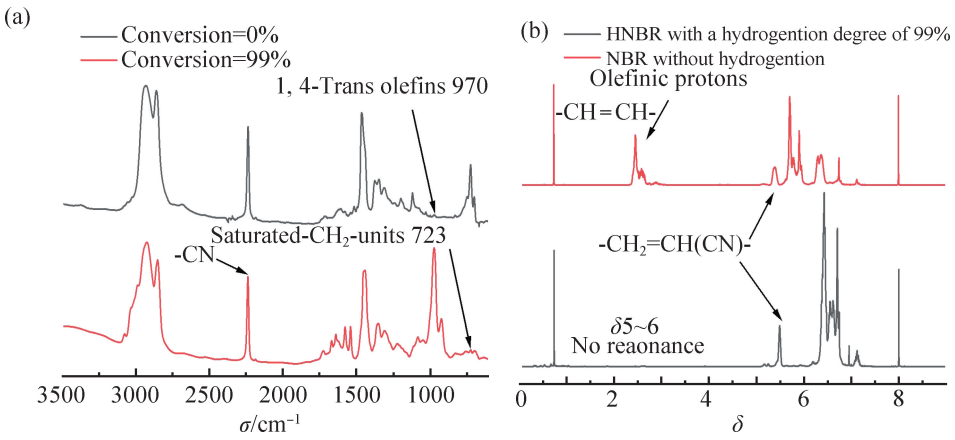


Fig. 5　(a) Infrared spectra of NBR before and after hydrogenation; (b) NMR spectra of NBR before and after hydrogenation

结构起到关键作用。Fig.6(a)和 Fig.6(c)分别为循环前 PVDF 和 HNBR 作为黏结剂样品的 SEM 图像。从图中可以看出,循环前,使用 HNBR 作为黏结剂时,磷酸铁锂在浆料中分布更均匀。循环 100 圈之后(Fig.6(b)和 Fig.6(d)),HNBR 作为黏结剂的样品未出现明显的团聚和脱落现象。此外,Fig.6(b)中看出许多明显的裂纹,这可能是因为在循环后出现了副产物累积,导致应力分布不均匀引发破裂,而 HNBR 作为黏结剂的样品(Fig.6(d))在循环后出现的孔隙较少,表明 HNBR 作为黏结剂有着强的界面附着力,能有效抑制副产物引起的孔隙扩张,较 PVDF 显著地提升了循环后磷酸铁锂正极结构的稳定性。

2.7 循环稳定性分析

在相同的电流密度条件下,对比了传统 PVDF 黏结剂与合成 HNBR 黏结剂组装的电池性能。Fig.7(a, b)显示,在磷酸铁锂正极半电池体系中,HNBR 和 PVDF 作为黏结剂,锂离子电池的库伦效率均维持在 98%~100%区间,表明 2 种黏结剂在充放电过程中的能量损耗相当。然而,在 2 C 倍率下经过 500 次循环后,HNBR 作为黏结剂锂离子电池的放电比容量保持在 140 mAh/g,容量保持率达 100%,而 PVDF 作为黏结剂的容量则下降至 115 mAh/g,保持率仅为 89%。这一差异表明,HNBR 黏结剂可显著

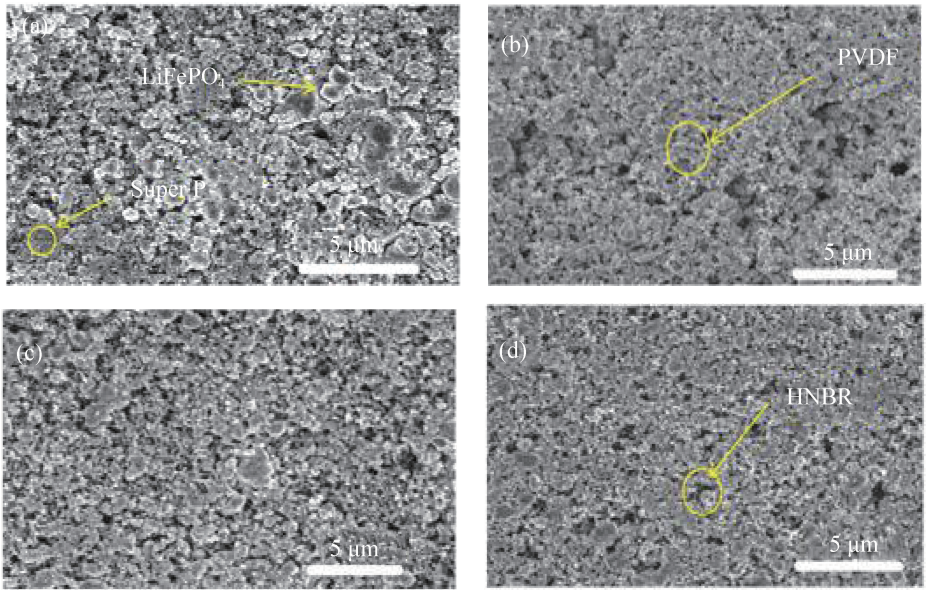


Fig. 6 (a) SEM image before PVDF cycle; (b) SEM image after PVDF cycle; (c) SEM image before HNBR cycle; (d) SEM image before HNBR cycle

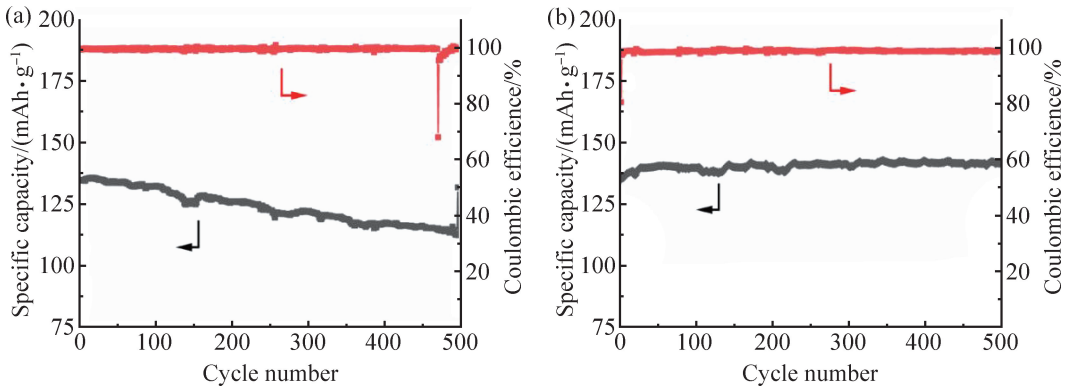


Fig. 7 (a) Cycle stability testing and coulomb efficiency of PVDF; (b) cycle stability testing and coulomb efficiency of HNBR

提升电池的循环稳定性。这主要归因于 HNBR 的无氟特性及其优异的分散性能,有利于锂离子在电极材料中的均匀分布,确保电池内部电流的稳定传导,从而改善电池的循环性能。

2.8　倍率性能分析

从 Fig.8 可见,2 组样品的放电比容量随电流密度增大呈阶梯式下降,从 0.2 C 到 8 C 逐渐减少,但当电流密度从 8 C 降低至 0.5 C 时,容量又回升至初始数值。具体来看,以 HNBR 为黏结剂的半电池在 0.5 C 和 8 C 下的放电比容量分别为 145.8 mAh/g 和 82.5 mAh/g,容量保持率为 56.6%,而 PVDF 作为黏结剂在相同条件下的放电比容量分别为 143.3 mAh/g 和 99.1 mAh/g,容量保持率为 69.2%。这表明,以 HNBR 为黏结剂时锂离子电池的性能在小电流密度下优于 PVDF,但在大电流密度下表现稍逊。值得注意的是,当电流密度从 8 C 恢复到 0.5 C 时,HNBR 为黏结剂的锂离子半电池的放电容量回升至 145 mAh/g,显示出 HNBR 作为黏结剂在小电流充放电和电化学可逆性方面的优异性能。

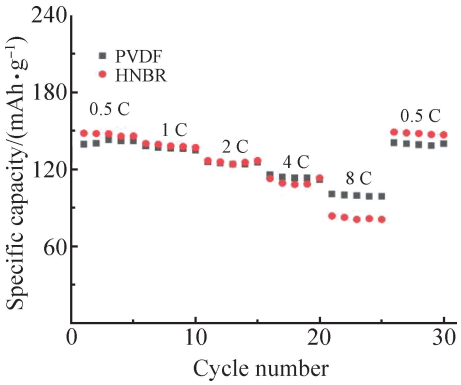


Fig. 8　Rate performance of electrode

3　结论

本文基于钌系催化剂,采用绿色乳液催化加氢技术成功实现了丁腈橡胶(NBR)的选择性加氢,成功制备了加氢度>99% 的高饱和度氢化丁腈橡胶(HNBR)。考察了催化剂用量、氢气压力、固含量、填充量等对加氢速率的影响,获得了最佳加氢条件。进而将加氢后的 HNBR 用于锂离子半电池正极黏结剂中,结果表明,与商用 PVDF 作为黏结剂相比,自制 HNBR 黏结剂拥有更好的循环稳定性及倍率性能。在 2 C 的电流密度下循环 500 圈后,仍能保持 140 mAh/g 的高容量。同时在 0.5~4 C 的小电流密度下倍率性能明显提升。综上,本文采用绿色乳液催化加氢技术开发的 HNBR 作为锂离子电池正极黏结剂,其长循环性能和倍率性能优于商用黏结剂 PVDF,展现出一定的商用价值。

参考文献:

[1] Kotal M, Jakhar S, Roy S, *et al*. Cathode materials for rechargeable lithium batteries: recent progress and future prospects[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 47: 103534.

[2] Wang C Y, Yang C P, Zheng Z J. Toward practical high-energy and high-power lithium battery anodes: present and future[J]. Advanced Science, 2022, 9: 2105213.

[3] 翟丛丛, 张昊, 林帅, 等. 锂电池用固态聚合物电解质的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(9): 148-155.
Zhai C C, Zhang H, Lin S, *et al*. Preparation of solid polymer electrolytes for lithium batteries[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(9): 148-155.

[4] 鲁进, 贾路, 刘新刚, 等. DOPO-KH560 改性聚氧化乙烯聚合物固态电解质的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(3): 135-142.
Lu J, Jia L, Liu X G, *et al*. Preparation and properties of DOPO-KH560 modified polyethylene oxide polymer solid state electrolytes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(3): 135-142.

[5] Liu W L, Zhi H Q, Yu X B. Recent progress in phosphorus based anode materials for lithium/sodium ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2019, 16: 290-322.

[6] 周燕芳, 钟辉. 锂离子电池正极材料的研究进展[J]. 材料开发与应用, 2003, 18(2): 34-38.
Zhou Y F, Zhong H. Research progress in positive electrode materials for lithium ion battery[J]. Development and Application of Materials, 2003, 18(2): 34-38.

[7] Gong L, Nguyen M H T, Oh E S. High polar polyacrylonitrile as a potential binder for negative electrodes in lithium ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 29: 45-47.

[8] Ye S, Zhou X Y, Yu G H. Material and structural design of novel binder systems for high-energy, high-power lithium-ion batteries[J]. Accounts of Chemical Research, 2017, 50: 2642-2652.

[9] Zhao H, Wei Y, Qiao R M, *et al*. Conductive polymer binder for high-tap-density nanosilicon material for lithium-ion battery negative electrode application[J]. Nano Letters, 2015, 15: 7927-7932.

[10] Spreafico M A, Cojocaru P, Magagnin L, *et al*. PVDF latex as a

binder for positive electrodes in lithium-ion batteries[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53: 9094-9100.

[11] 刘中原, 计文希, 张佳慧, 等. 以氢化丁腈橡胶为锂离子电池黏结剂应用进展[J]. 石油化工, 2024, 53(4): 608-614.
Liu Z Y, Ji W X, Zhang J H, *et al*. Progress in application of hydrogenated nitrile butadiene rubber as a binder for lithium-ion batteries[J]. Petrochemical Technology, 2024, 53(4): 608-614.

[12] 彭黎波, 叶诚曦, 童庆松, 等. 改性 PVDF 或替代 PVDF 黏结剂在锂电池中的应用研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(5): 5174-5180.
Peng L B, Ye C X, Tong Q S, *et al*. Research progress of replacing traditional PVDF binder with functional binder for lithium batteries[J]. Materials Reports, 2021, 35(5): 5174-5180.

[13] 陈洋, 张道振, 韩笑, 等. 锂离子电池硅负极含氟黏结剂的制备与性能[J]. 有机氟工业, 2023(4): 7-12.
Chen Y, Zhang D Z, Han X, *et al*. Preparation and performance of fluorine-containing binder for silicon anode of lithium-ion batteries[J]. Organo-Fluorine Industry, 2023(4): 7-12.

[14] Ouyang D X, Weng J W, Chen M Y, *et al*. Impact of high-temperature environment on the optimal cycle rate of lithium-ion battery[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 28: 101242.

[15] Guo R A, Zhang S L, Ying H J, *et al*. New, effective, and low-cost dual-functional binder for porous silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 14051-14058.

[16] Li Z H, Zhang Y P, Liu T F, *et al*. Silicon anode with high initial coulombic efficiency by modulated trifunctional binder for high-areal-capacity lithium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10: 1903110.

[17] 马妍. 低丙烯腈含量氢化丁腈橡胶的性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2022, 43(5): 19-22.
Ma Y. Study on properties of HNBR with low acrylonitrile content[J]. Special Purpose Rubber Products, 2022, 43(5): 19-22.

[18] Wang Y, Cao F, Fu Y L, *et al*. Preparation of diene-based nanoparticles by semibatch microemulsion polymerization and their catalytic hydrogenation[J]. Catalysis Today, 2023, 407: 156-164.

[19] 孙黎, 毕忠华, 高梅, 等. 氢化丁腈橡胶的研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2020, 41(1): 60-64.
Sun L, Bi Z H, Gao M, *et al*. Research progress of hydrogenated nitrile butadiene rubber[J]. Special Purpose Rubber Products, 2020, 41(1): 60-64.

[20] Wang H, Yang L J, Rempel G L. Homogeneous hydrogenation art of nitrile butadiene rubber: a review[J]. Polymer Reviews, 2013, 53: 192-239.

Preparation of Hydrogenated Nitrile Rubber by Ruthenium Catalyst and Its Application in Lithium-Electric Cathode Binders

Xin Wang[1], Mingming Yu[3], Guangjian Wang[1], Hui Wang[2]

(*1. School of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;*
2. College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;
3. Institute of Stealth and Coatings, Aero Engine Corporation of China Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

ABSTRACT: The conventional polymer binder, polyvinylidene fluoride (PVDF), severely restricts further improvements in battery performance due to inherent drawbacks, including low electronic/ionic conductivity, insufficient adhesion, and a tendency to swell in electrolytes, which can trigger thermal runaway. In this study, an organoruthenium catalyst ($C_{31}H_{37}C_2N_3O_3Ru$) was selected to prepare highly saturated hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) with a hydrogenation degree over 99% via emulsion hydrogenation. By systematically investigating various reaction parameters, the optimal hydrogenation conditions were determined as follows, a catalyst dosage of 0.015% (relative to the dry rubber content), a hydrogen pressure of 8 MPa, a solid content of 30%, a reactor fill ratio of 60%, and a reaction time of 5 h. The synthesized HNBR was applied as cathode binder in lithium-ion half-cells to evaluate its long-term cycling stability and rate capability. Results demonstrate that, compared to commercial PVDF, the HNBR-based cathode exhibits an initial specific capacity of 135 mAh/g and maintains a high capacity of 140 mAh/g after 500 cycles, showing no capacity fading. Furthermore, it displays excellent rate performance, with the discharge capacity recovering to 145 mAh/g upon restoring the initial current density. The development of HNBR as cathode binder in this study provides a novel strategy to overcome key bottlenecks in battery performance enhancement, offering significant potential for the sustainable advancement of battery industry.

Keywords: hydrogenated nitrile rubber; emulsion hydrogenation; binding agent; long cycle performance; magnification performance