

## 自修复粘结剂综述

孙庆怡, 刘海辉\*

天津工业大学, 天津

**摘要** | 硅 (Si)、二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>) 等高容量负极在充放电过程中存在显著体积变化, 易引发颗粒开裂、界面脱粘、导电网络破坏和固体电解质界面膜反复重构, 对粘结剂的力学适应性与界面稳定性提出了更高要求。自修复粘结剂通过氢键、离子相互作用、金属配位及动态共价键等可逆作用, 实现应力耗散、裂纹修复和网络重构, 为缓解高体积变化电极的机械失效提供了新的材料设计路径。本文围绕自修复粘结剂的基本修复机制、单一与多重动态网络、强弱键分级协同及多功能化设计, 讨论动态键强度、交联密度、链段运动、界面粘附和离子/电子传输等因素与电化学性能之间的关系, 并总结其在 Si、SiO<sub>2</sub> 等相关高容量负极中的应用进展。最后, 从实际电极条件下的修复有效性、标准化评价、高负载与全电池验证以及工程化制备等方面分析当前挑战与发展方向。

**关键词** | 自修复粘结剂; 硅负极; 动态键; 结构-性能关系; 锂离子电池

Copyright © 2026 by the author(s).

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



### 引言

随着高能量密度锂离子电池的发展, 硅 (Si)、二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>) 等高容量负极材料受到广泛关注。然而, 这类材料在充放电过程中往往伴随着显著的体积变化, 由此产生的周期性机械应力容易导致颗粒开裂、粉化、界面脱离以及导电网络破坏, 同时引起固体电解质界面膜 (SEI) 的反复破裂与重构, 持续消耗活性锂和电解液, 最终造成容量衰减和循环寿命下降<sup>[1]</sup>。在这一过程中, 粘结剂虽然在电极中的质量占比较低, 却承担着连接活性材料、导电剂

与集流体、维持颗粒间有效接触以及保持电极整体结构稳定等重要作用, 其力学性质和界面相互作用会直接影响电极对循环应力的适应能力<sup>[2]</sup>。对于硅基负极而言, 理想的粘结剂不仅需要具有足够的粘附强度, 以防止颗粒脱落和电极剥离, 而且还应具有一定的柔韧性和应力耗散能力, 以缓冲反复体积变化所产生的局部应力。传统 PVDF 主要依靠相对较弱的物理作用维持颗粒连接, 难以充分适应硅颗粒反复的大体积变化; CMC、PAA 等水系粘结剂则可借助羧基、羟基等官能团增强与硅表面的相互作用, 从而改善界面粘附和循环稳定性。然而, 单纯增强粘附强度或提高聚合物网络刚度并不能完全解决循环过程中的机械失效, 刚性的网络会限制电极形变

作者简介: 孙庆怡, 天津工业大学材料科学与工程材料与化工专业硕士研究生, 主要从事聚合物电解质方向研究; 刘海辉, 天津工业大学材料科学与工程学院副教授, 主要从事电化学储能与电池正极材料设计及机理研究、高性能纤维材料、相变储能及柔性热电转换材料方向研究。

文章引用: 孙庆怡, 刘海辉. 自修复粘结剂综述[J]. 应用科技研究, 2026, 1 (3) : 118-130.

<https://doi.org/10.68070/dxbw2w92>

并造成局部应力集中；柔软的网络又会缺乏对活性颗粒的有效约束。此外，这类传统粘结剂通常并非针对动态损伤修复而设计，在长期反复形变过程中仍可能发生聚合物网络破坏、界面脱粘和裂纹累积，一旦颗粒间连接受到破坏，难以在后续循环中主动恢复<sup>[3]</sup>。所以，如何在粘附强度、柔韧性、应力耗散能力和结构可恢复性之间实现平衡，成为高体积变化电极粘结剂设计中的关键问题。

针对这一问题，自修复粘结剂为提高电极长期机械稳定性提供了新的设计思路。通过在聚合物网络中引入氢键、动态共价键、离子相互作用、金属配位及其他可逆作用，自修复粘结剂能够利用动态键的可逆解离与重构耗散循环过程中产生的机械应力，并在裂纹或界面损伤形成后重新建立连接，从而缓解损伤累积并维持电极结构和导电网络的完整性<sup>[4]</sup>。近年来，自修复粘结剂已由单一可逆作用逐渐向多重动态网络和多功能协同设计发展。例如，动态氢键交联网络能够在保持界面粘附的同时实现应力耗散和损伤修复<sup>[5]</sup>，进一步结合动态共价键和离子传输功能，为兼顾机械强度、柔韧性、自修复能力及电化学性能提供了新的途径<sup>[6]</sup>。因此，本文将以自修复粘结剂为核心，从自修复机制、材料设计策略、结构-性能关系以及电池应用四个方面总结相关研究进展，并重点讨论动态键特性、力学性能、自修复能力与电化学性能之间的关系，以及其在高载量和实际电池条件下面临的挑战。

### 1.1 文献检索与筛选方法

本文采用叙述性综述方法对自修复粘结剂在高体积变化负极中的研究进展进行检索与归纳。文献主要通过 Web of Science Core Collection 和 Scopus 数据库进行检索，并利用 Google Scholar 进行补充检索与文献追溯，检索截止日期为 2026 年 9 月 19 日。结合本文所纳入文献的时间分布，重点讨论 2013—2026 年公开发表的相关研究。

检索词围绕“自修复粘结剂”“硅基负极”和“动态相互作用”三个方面设置，英文关键词“self-healing binder”“self-healable binder”“dynamic binder”“supramolecular binder”“silicon anode”“Si anode”“SiO<sub>2</sub> anode”“silicon oxide anode”“hydrogen bonding”“dynamic covalent bond”“ionic interaction”和“metal coordination”等，并采用 AND、OR 进行组合。核心检索式可表示为：(“self-healing” OR “self-healable” OR “dynamic” OR “supramolecular”) AND “binder” AND (“silicon” OR “SiO<sub>x</sub>” OR “silicon oxide”) AND (“anode” OR “lithium-ion battery”), 并结合具体动态键类型进行补充检索。

文献筛选以主题相关性、研究代表性、机制创新性、实验信息完整程度及实际电极验证水平为主要依据。优先纳入与 Si、SiO<sub>2</sub>、Si/C 及相关高体积

变化负极粘结剂直接相关，且涉及氢键、离子作用、金属配位、动态共价键、主客体作用或其他可逆网络结构的原创研究；同时纳入与自修复粘结剂设计原则、动态网络及硅基负极粘结剂相关的高质量综述，用于补充理论背景和研究脉络。对于仅讨论普通静态粘结剂、与高体积变化负极关联较弱、缺乏明确动态重构机制或实验信息不足的文献，不作为重点分析对象。由于本文为叙述性综述而非系统综述，文献筛选不以穷尽所有研究为目标，而重点选择能够较清晰揭示“动态机制—力学响应—结构保持—电化学性能”关系，以及在高面质量负载、低粘结剂用量、全电池或软包条件下进行验证的代表性工作。

## 2 自修复粘结剂的基本原理与修复机制

自修复粘结剂的核心在于利用聚合物网络中的可逆作用，使电极在受到循环机械损伤后能够重新建立结构连接。其基本过程可概括为“动态键断裂—链段运动—损伤界面重新接触—动态键重新形成—网络恢复”。当 Si、SiO<sub>2</sub> 等高体积变化活性材料在嵌/脱锂过程中产生应力时，网络中的部分动态键可优先发生可逆解离，通过键交换或牺牲键断裂耗散局部机械能；随后，具有一定运动能力的聚合物链段向受损区域迁移并重新接触，最终通过动态作用重构恢复网络和界面连接。自修复能力主要受两个因素控制：一是动态键的可逆性及交换动力学，决定受损连接能否在合适的时间尺度内重新形成；二是聚合物链段的运动能力，决定断裂界面能否重新接触并完成网络重构。动态键过强或交换过慢会限制应力释放和链段重排，而动态作用过弱又难以提供足够的机械支撑；同样，过高的交联密度和玻璃化转变温度也会抑制链段运动。因此，自修复粘结剂的设计重点不是单纯提高键强度或修复效率，而是在机械稳定性、链段运动性和动态交换速率之间实现平衡<sup>[7]</sup>。

按照可逆作用的性质，自修复粘结剂的修复机制主要分为非共价相互作用和动态共价键两类。非共价相互作用通常具有结合能较低、响应较快和重构条件温和等特点，主要包括氢键、离子作用、金属配位以及  $\pi$ - $\pi$  相互作用等<sup>[7]</sup>。其中，氢键是目前应用最广泛的动态作用之一。羧基、羟基和酰胺基等官能团能够形成可逆氢键网络，在受力时通过氢键断裂释放应力，并在链段重新接触后快速恢复连接。动态氢键交联已被证明能够在保持界面粘附的同时促进应力耗散和网络恢复。离子作用可借助带相反电荷基团之间的可逆静电作用实现网络重构，并改善局部离子传输；金属-配体配位则具有较高且可调节的结合强度，可在机械支撑和动态交换之间取得一定平衡，例如 Fe<sup>3+</sup>-儿茶酚配位被用于构建

可快速恢复的  $\text{SiO}_2$  粘结网络<sup>[8]</sup>。 $\pi$ - $\pi$ 相互作用则更多作为辅助动态作用，与氢键、配位作用等共同参与能量耗散和网络重组。总之，非共价作用具有交换速度较快、可重复重构和修复条件温和等优势，但较低的结合能也可能造成网络强度不足，因此往往需要通过多重非共价作用或与其他交联方式协同提高结构稳定性。

相比之下，动态共价键具有更高的键能，可在维持网络机械强度的同时通过可逆化学交换实现结构重构，常见类型包括亚胺键、二硫键、硼酸酯键以及 Diels-Alder 反应等。亚胺键可通过  $\text{C}=\text{N}$  键的可逆形成和交换实现修复，但其动态行为容易受到水分、pH 及局部化学环境的影响；二硫键能够通过  $\text{S}-\text{S}$  键交换实现持续重构，用于  $\text{SiO}_2$  粘结网络中，使刚性结构支撑、柔性缓冲和动态修复得到协同。硼酸酯键则能够与邻二醇或多羟基结构形成可逆交

联，在较高网络稳定性和动态交换能力之间实现平衡，动态硼酸酯键与氢键协同构建的网络能体现出对  $\text{Si}$  电极裂纹和界面损伤的恢复能力<sup>[9]</sup>。

总体来看，非共价相互作用通常具有响应快、链段重构容易但机械支撑相对有限的特点，而动态共价键则具有网络稳定性较高但交换动力学相对较慢的特征。两类机制并不存在绝对优劣，其实际效果取决于动态键强度、交换速率、链段运动能力和电极工作环境之间的匹配关系，也正因为单一动态作用难以同时满足快速修复与长期结构稳定，自修复粘结剂正逐渐由单一动态键向多重动态作用协同发展，即利用较弱、快速可逆的作用承担应力耗散和快速重构，同时借助较强动态键或稳定交联网络维持整体结构完整性，从而为后续多重动态网络和分级结构设计奠定基础。

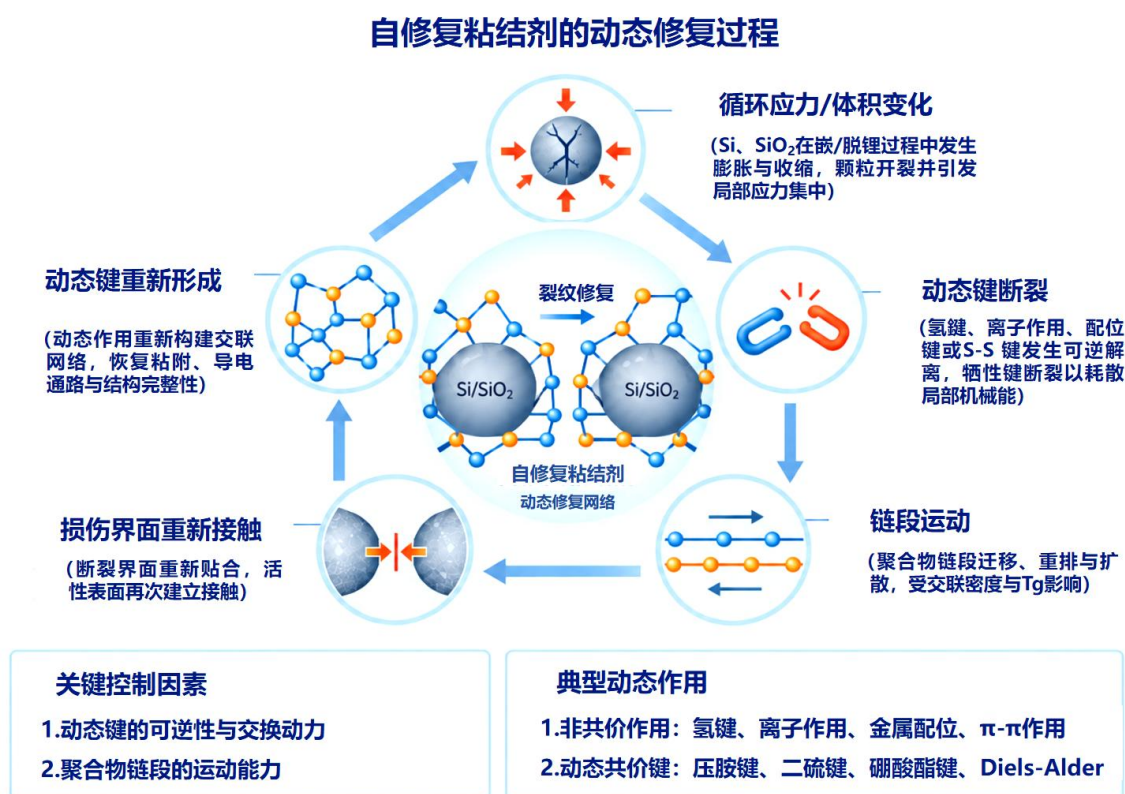


图 1 自修复粘结剂的动态修复过程

Fig. 1. Dynamic healing process of self-healing binders

### 3 自修复粘结剂的材料与网络设计策略

#### 3.1 单一动态网络与多重动态网络

自修复粘结剂的性能与动态作用类型、强度及交联方式密切相关。早期研究多采用单一动态作用构建网络，如氢键、动态共价键和金属配位等，便于分析不同动态作用对粘结剂力学性能和循环稳定

性的影响。Chen 等以单宁酸 (TA) 作为物理交联剂，通过 TA 中丰富的羟基与 PAA 链段形成可逆氢键，构建 TA-c-PAA 粘结剂。在  $\text{Si}$  颗粒反复膨胀和收缩过程中，氢键可发生断裂和重组，从而释放局部应力，并依靠 PAA 与  $\text{Si}$  表面的相互作用维持颗粒连接。Rajeev 等利用 1,6-双马来酰亚胺与咪唑基功能化 PAA 发生 Diels-Alder 反应，形成三维 DA-PAA 交联网络。Diels-Alder 键的可逆形成与解离赋予聚

合物自修复能力,同时三维共价网络维持 Si 颗粒之间的机械连接;采用该粘结剂的 Si 电极循环 200 次后仍具有  $1076 \text{ mAh g}^{-1}$  的可逆容量。这一体系说明,可逆加成反应可以在较强共价交联和动态恢复之间建立平衡<sup>[10]</sup>。

Nam 等则采用乙二醇壳聚糖(GCS)与双醛端基 PEG 构建基于可逆亚胺键的交联网络。C=N 键兼具较高结合强度和动态交换能力,可在电极受损后重新建立连接,而 PEG 交联链段同时改善  $\text{Li}^+$  传输,采用该网络的 Si 电极循环 150 次后仍保持  $2141 \text{ mAh g}^{-1}$ ,体现了动态共价自修复与离子传输功能的协同<sup>[11]</sup>。

Xie 等进一步将可逆硼酸酯键与聚轮烷的滑环结构结合,构建 PAA-B-HPR 粘结剂,硼酸酯键作为动态交联点可在损伤后重新形成,而聚轮烷中可滑动的 $\alpha$ -环糊精能够沿聚合物链移动,使局部应力

在网络中重新分配,与单纯依赖动态键断裂和重组相比,这种“动态化学交联+物理滑移”设计增加了额外的应力耗散途径,使网络同时具有自修复性和较高的形变适应能力<sup>[12]</sup>。

动态网络也可以由有机聚合物与无机交联组分共同形成。Zhao 等将 PVA 与偏硼酸锂( $\text{LiBO}_2$ )结合构建 PVA+LB 三维超分子自修复网络,PVA 提供柔性链段运动能力,无机硼酸盐交联则增强网络连接,从而兼顾快速恢复和结构稳定性<sup>[13]</sup>。Lin 等进一步构建了由梯度氢键和动态共价键协同组成的能量耗散型交联粘结剂(TCB)。在受力过程中,不同强度的氢键按照由弱到强的顺序逐级解离,作为牺牲键耗散 Si 体积变化产生的机械能,而动态共价交联网络则维持整体结构和抗应变能力,该设计使弱动态作用承担快速耗能、强动态作用负责长期支撑,更直接体现了多级动态键的功能分工<sup>[14]</sup>。

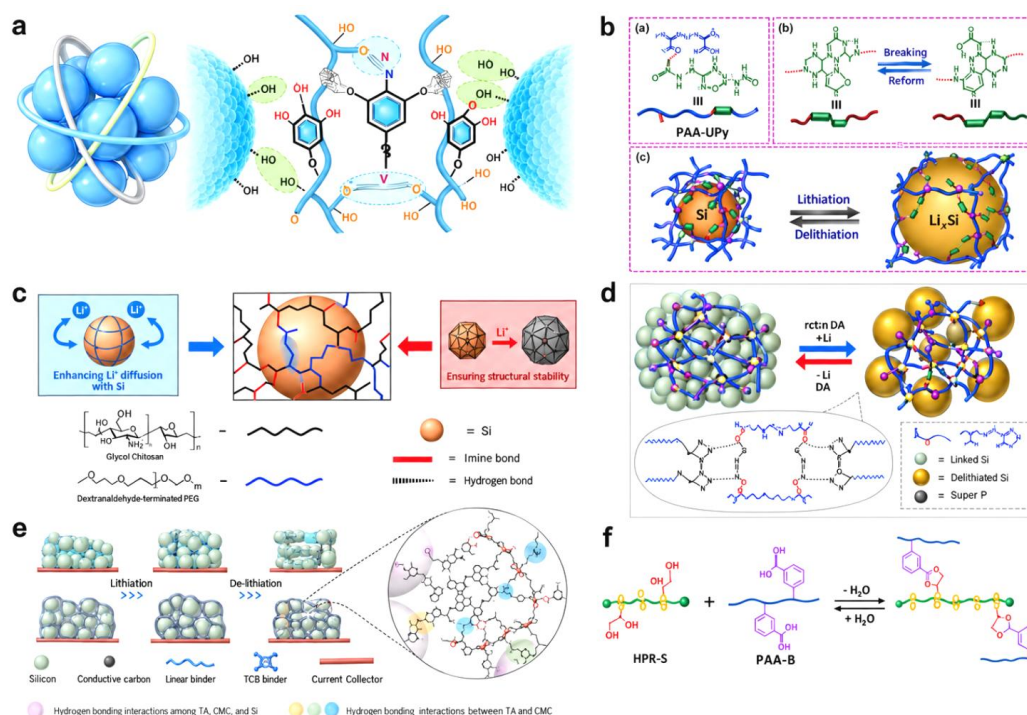


图 2 自修复粘结剂的典型设计策略与机理: (a) TA-c-PAA 粘结剂氢键网络与自修复机理; (b) PAA-UPy 四重氢键自修复机理; (c) 动态交联与离子传导协同粘结剂设计; (d) Diels-Alder 动态共价交联粘结剂机理; (e) 多重氢键交联粘结剂结构演变; (f) 硼酸酯动态交联粘结剂合成路线

Fig. 2. Typical self-healing binder designs and mechanisms: (a) TA-c-PAA hydrogen-bond network; (b) PAA-UPy quadruple H-bonding; (c) dynamic crosslinking-ion conduction synergy; (d) Diels-Alder dynamic covalent crosslinking; (e) multiple H-bond network evolution; (f) boronic ester dynamic crosslinking.

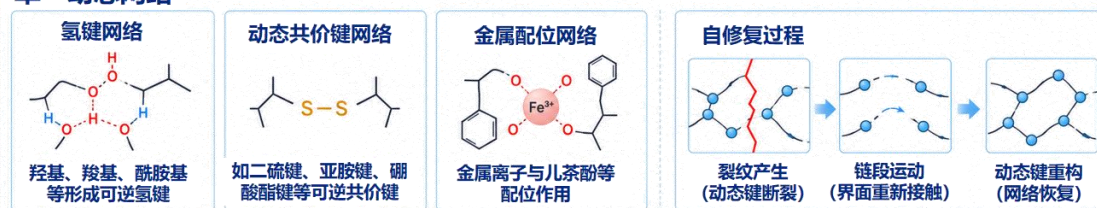
除此之外,自修复聚合物可直接提升微米硅颗粒在循环过程中的结构连续性,通过引入离子导电链段、UPy 多重氢键以及硼酸酯/氢键双动态交联,使“自修复—离子传输—机械支撑”逐步由单一功能向协同设计演进<sup>[15-18]</sup>。针对高载量电极,CA-PAA 可逆氢键网络进一步表明,空间刚柔协同有助于兼顾应力缓冲和电极整体稳定性<sup>[19]</sup>。

### 3.2 强弱键协同与分级网络设计

Si 和  $\text{SiO}_2$  颗粒在嵌锂和脱锂过程中持续发生体积变化,容易在颗粒接触区、粘结剂界面及裂纹附近产生应力集中。高强度交联网络虽然具有较好的支撑作用,但链段运动受限,容易造成界面脱粘;柔性网络能够缓冲形变,却可能因强度不足导致刚

粒位移和导电接触下降。因此, 强弱键协同成为重要设计思路。

### 单一动态网络



### 多重动态网络与协同设计

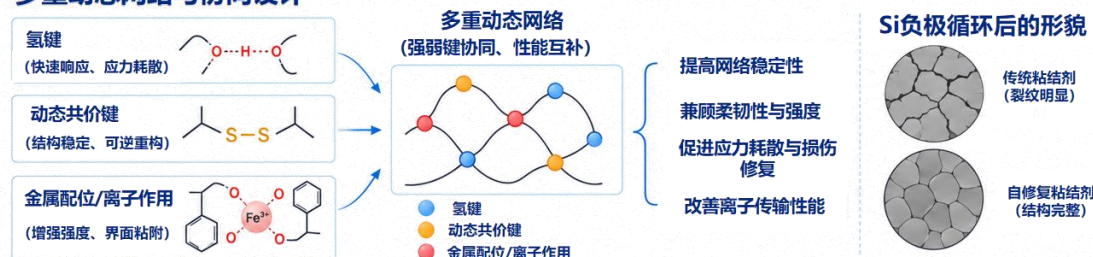


图 3 自修复粘结剂的单一动态网络、多重动态网络及协同设计策略

Fig. 3. Single, multiple, and synergistic dynamic networks in self-healing binders

较弱且交换速度较快的动态作用可在应力集中时优先断裂, 并在链段重新接触后恢复, 从而实现耗能和应力释放; 较强动态键或稳定骨架则维持网络整体连续性。例如, 前述体系中, 不同强度的氢键具有不同受力响应<sup>[28]</sup>, 而 TA-c-PAA 中的大量可逆氢键也能够通过不断重排促进应力重新分布<sup>[5]</sup>。刚性与柔性组分的配合也是分级网络的重要形式。高模量骨架可限制颗粒过度位移, 柔性链段则通过拉伸和缓解局部应变, 动态交联点进一步用于修复界面损伤。例如 SiO<sub>2</sub> 粘结剂中, PAA 主要承担结构支撑和界面粘附, 含动态 S-S 键的柔性组分则负责缓冲形变和恢复连接。

此外, 分级网络仍需控制交联密度。强交联点过多会限制链段松弛和修复, 弱动态连接过多则可能导致蠕变、溶胀和颗粒约束不足。而薄膜切割愈合实验并不能完全反映实际电极中的修复行为。循环过程中还伴随颗粒位移、电解液渗入和 SEI 变化, 因此评价自修复网络时应同时考察电解液环境下的力学性能、界面粘附及循环后电极形貌。

在可逆非共价作用方面, 四重氢键超分子网络和 Alg-C-chitosan 离子交联多孔网络分别展示了多重氢键与可逆静电作用的修复潜力<sup>[20,21]</sup>; 基于瓜尔胶/甘油/柠檬酸的 GGC 体系则通过氢键重组实现长循环条件下的裂纹恢复<sup>[22]</sup>。此外, 无机/有机复合网络以及氢键—金属配位双动态弹性体说明, 不同类型动态作用的组合能够拓宽粘结剂的模量、延展性和界面适配窗口<sup>[23,24]</sup>。这些工作共同表明, 增加动态键种类本身并非目的, 关键在于不同作用能否在受力顺序、交换速率和结构承载上形成明确分工。

### 3.3 从自修复向多功能粘结剂发展

随着研究深入, 自修复粘结剂已由单纯的裂纹修复向粘附、离子传输、电子传输和界面稳定等多功能协同发展。羧基、羟基和儿茶酚等极性基团既可参与动态氢键或配位, 也能增强聚合物与 Si 表面的粘附。例如 TA-c-PAA 和 Fe<sup>3+</sup>-儿茶酚体系均同时利用动态作用和界面结合, 提高网络修复后颗粒接触的恢复能力。与此同时, 部分研究将电子导电功能引入粘结剂。Malik 等设计的 PEDOT:PAA 多功能粘结剂通过氢键和静电作用形成可重构网络, 其中 PEDOT 提供电子传输, 植酸参与离子传输和动态相互作用, 使体系兼具自修复和导电性能<sup>[25]</sup>。

近年来, 界面稳定性也被纳入粘结剂设计。Si 循环过程中 SEI 反复破裂和重建, 会持续消耗活性锂和电解液。Ma 等将动态交联结构与离子液体及含卤组分结合, 不仅改善网络适应性, 而且还调节 Li<sup>+</sup> 溶剂化和界面反应, 促进形成较稳定的富 LiF 界面层<sup>[26]</sup>。所以, 多功能粘结剂需要在机械强度、链段运动、粘附性及离子或电子传输之间取得平衡, 利用稳定骨架维持整体结构, 柔性链段缓冲体积变化, 动态作用恢复局部连接, 来进一步改善界面粘附和传输性能。

### 3.4 本章小结: 不同动态网络策略的适用边界

总体而言, 不同动态键并不存在脱离工况的“最优方案”。现有证据显示, 单一弱动态作用在快速重构方面占优, 但在长期约束与抗蠕变方面受限; 强动态共价或高交联网络可提高结构保持, 却可能牺牲链段迁移和修复速率。更具普适性的设计趋势,

是把“耗能—承载—传输—界面”分配给不同结构单元，并根据电极负载、颗粒尺寸、循环应变和电解

液环境调节其作用时间尺度。表 1 对主要策略的优势、局限和适用边界进行横向归纳。

表 1 不同动态键与网络设计策略的横向比较  
Tab. 1. Comparison of dynamic bonds and network design strategies

| 策略类型       | 主要修复/耗能机制                        | 优势与局限                                       | 更适用的场景及代表文献                                            |
|------------|----------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 氢键/多重氢键    | 受力时优先断裂，并在链段重新接触后快速重组。           | 修复速率快、界面官能团丰富；但单独使用时机械支撑和抗溶胀能力可能不足。         | 需要快速应力释放的 Si 电极；适合与刚性骨架或柔性链段协同 <sup>[5,20,28]</sup> 。  |
| 离子作用/金属配位  | 静电作用或配位键可逆交换，并可参与界面粘附或离子传输。      | 键强可调、兼顾粘附与动态性；性能对离子环境、配位强度和交换动力学较敏感。        | SiO <sub>2</sub> 及界面粘附/离子传输强化场景 <sup>[8,31,41]</sup> 。 |
| 动态共价键      | 亚胺、S-S、硼酸酯或 Diels-Alder 等可逆化学交换。 | 网络支撑较强、长期稳定性较好；但交换通常慢于非共价作用，部分体系受温度或化学环境影响。 | 高应变且需要长期结构保持的电极 <sup>[9-11,34]</sup> 。                 |
| 强弱键/软硬分级   | 弱键牺牲耗能，强网络支撑，柔性链段或滑移结构分散应力。      | 综合性能更均衡；但结构参数耦合增加，需要同时优化交联密度、相比例和松弛时间。      | 高载量、厚电极和反复大应变场景 <sup>[12,14,29,30]</sup> 。             |
| 导电/多功能动态网络 | 将修复与电子/离子传输、界面稳定等功能协同。           | 可同时恢复结构与功能连接；但合成复杂度和非活性组分比例需要控制。            | 高容量、低粘结剂添加量及全电池验证 <sup>[25,35,42-45]</sup> 。           |

## 4 自修复粘结剂的结构-性能关系及其在高容量负极中的应用

### 4.1 动态网络的关键结构-性能关系

自修复粘结剂的性能受到动态键强度、交换速率、交联密度、聚合物链段运动及界面作用等因素共同影响。对于 Si 和 SiO<sub>2</sub> 等高体积变化负极，粘结剂既需要具备足够的机械强度以维持颗粒间连接，又需要保留一定的链段活动能力，使受损区域能够重新接触并完成动态键重构。因此，自修复网络设计的关键并非单纯提高交联强度，而是在结构稳定性和动态重构能力之间取得平衡。

氢键具有可逆性强、交换条件温和等特点，是较常见的动态作用。Mi 等利用海藻酸钠、聚苯胺与 Si 之间增强的氢键作用构建可重构网络，使粘结层能够随 Si 体积变化发生动态调整<sup>[27]</sup>。Liu 等进一步采用 PAA-UPy/PEO 构建强-弱梯度氢键网络，其中

UPy 多重氢键维持网络稳定，柔性 PEO 链段则提高形变适应性和 Li<sup>+</sup> 传输能力<sup>[28]</sup>。Jiao 等构建了由刚性 PAA 内层和柔性自修复 BFPU 外层组成的双层结构，前者限制颗粒过度位移，后者吸收应力并修复损伤<sup>[29]</sup>。Zhang 等设计的 BDSA-DPA-PEGCE (BDP) 粘结剂进一步形成硬/软双相网络，其中含动态 S-S 键及超分子作用的硬相负责机械支撑和网络重构，PEGCE 软相提高柔性并促进 Li<sup>+</sup> 迁移<sup>[30]</sup>。金属-配体配位同样能够调节网络强度和动态性。Kim 等通过 CMC、PEGDE、咪唑基团和 Zn<sup>2+</sup> 构建可逆配位网络<sup>[31]</sup>。Zn<sup>2+</sup>-咪唑配位使聚合物 Tg 由-35.9 °C 升至-30.2 °C，说明增强交联会限制部分链段运动，但体系仍保持足够的柔性用于应力耗散和网络恢复。

因此，自修复粘结剂的结构优化本质上是动态键强度、链段运动、机械支撑、界面粘附和离子传输之间的综合协调。单一强调模量或修复速度均难以满足高体积变化负极的长期循环需求，多重动态作用和软硬结构协同更有利于获得稳定的综合性能。

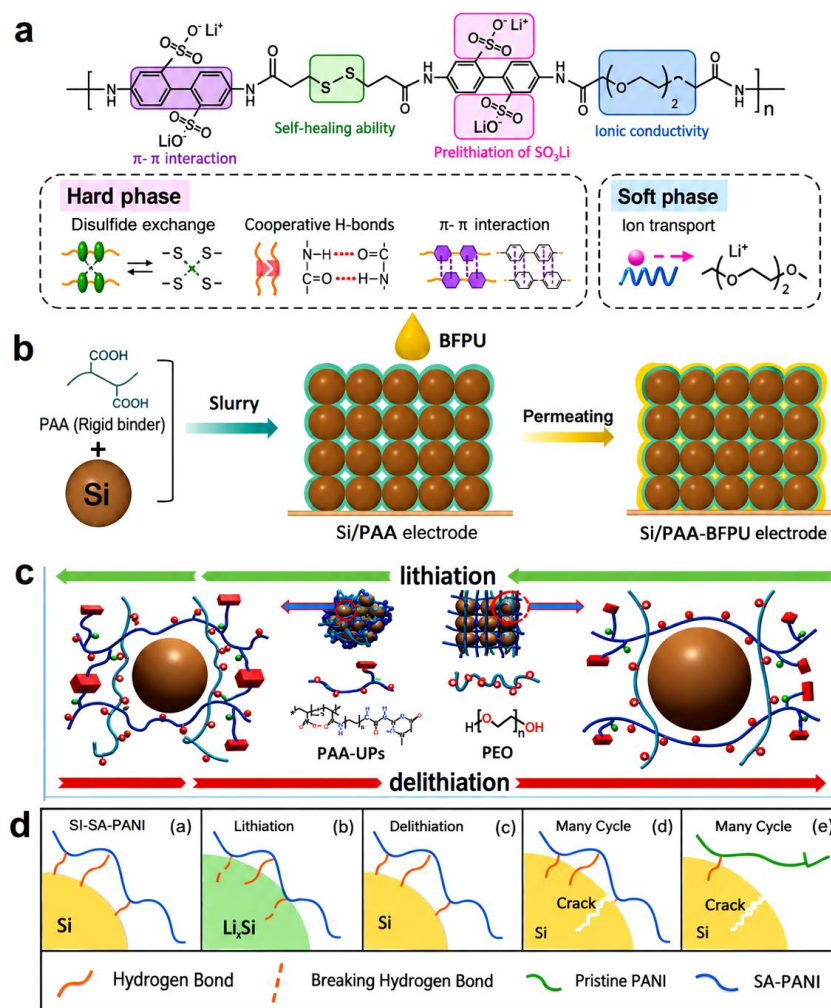


图 4 自修复粘结剂的典型设计策略: (a) BDP 硬/软相结构与相互作用; (b) PAA-BFPU 双包覆电极制备; (c) PAA-UPy/PEO 自修复机制; (d) SA-PANI 氢键自修复过程

Fig. 4. Typical self-healing binder designs: (a) hard/soft phase structure and interactions of BDP; (b) preparation of PAA-BFPU dual-coated electrode; (c) self-healing mechanism of PAA-UPy/PEO; (d) hydrogen-bonding self-healing process of SA-PANI

## 4.2 自修复行为对电极结构和电化学性能的影响

Si 和 SiO<sub>2</sub> 在嵌锂和脱锂过程中持续发生体积变化, 容易造成颗粒位移、电极裂纹和界面脱粘。传统静态粘结网络一旦破坏, 很难重新建立连接; 动态网络则可通过可逆作用的解离耗散局部应力, 并在链段重新接触后恢复连接, 从而减缓损伤累积。Xu 等设计了 PAA-P(HEA-co-DMA) 多重网络粘结剂<sup>[32]</sup>, 该体系利用软、硬链段和可逆氢键构建类似“spring-expander”的结构, 较硬网络提供支撑, 柔性部分承担形变缓冲, 从而适应 Si 微米颗粒反复膨胀和收缩。Chen 等开发的聚醚硫脲 (SHPET) 粘结剂利用动态氢键实现网络重构, 同时通过硫脲基团增强与 Si 表面的相互作用<sup>[33]</sup>。Jang 等则将 DABBF 引入 PAA 中, 通过动态碳自由基形成可重构交联网络, 有效抑制了 Si 电极在循环过程中的体积膨胀和裂纹扩展<sup>[34]</sup>。

自修复粘结剂还可以进一步承担电子和离子传输功能。Malik 等利用 PEDOT、PAA 和植酸构建多功能粘结体系, 使机械修复、电子传输和离子迁移得到协同发展。Hu 等开发的 ESVCA 导电自修复水凝胶形成三维 PEDOT:PSS 导电网络, 并通过动态氢键实现结构恢复; 其在机械损伤后能够重新建立电子导通, 体现了机械连接与电传输网络的同步恢复<sup>[35]</sup>。这类结果显示, 多功能化的价值不应只由初始电导率或倍率性能判断, 还应关注损伤发生后导电/离子通路能否随网络重构而恢复。

最新研究进一步把评价重点从“单次修复效率”扩展到反复应变下的疲劳耐久。以疲劳耐久极限作为超分子粘结剂设计指标<sup>[36]</sup>, 动态双线性互穿网络强调应力自适应与多尺度稳定<sup>[37]</sup>, 仿生高粘附网络则突出界面粘附与自修复协同<sup>[38]</sup>。这些工作共同说明, 单次切割愈合并不足以预测长期循环表现, 自

修复性能应与应力松弛、疲劳寿命、界面粘附保持率和传输性能同步评价。

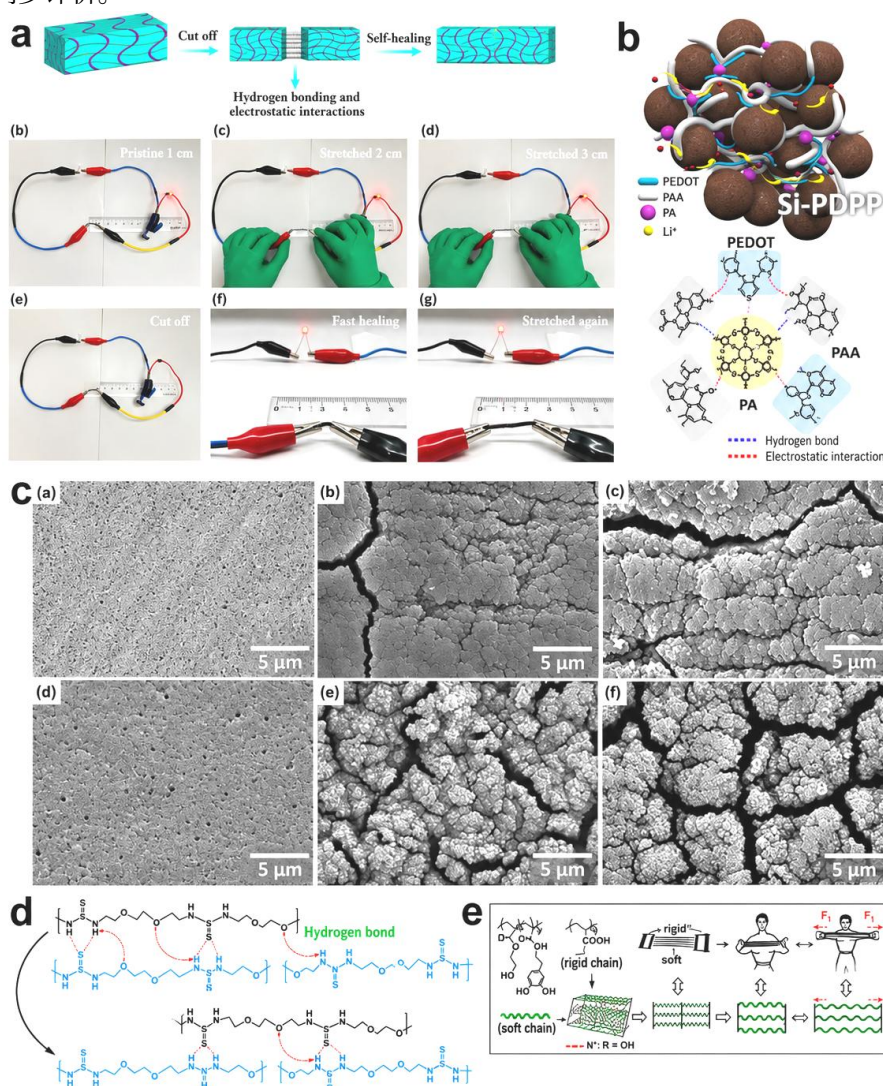


图 5 自修复粘结剂的典型设计策略与性能: (a) ESVCA 水凝胶自修复与导电恢复; (b) PDPP 粘结剂结构与相互作用; (c) 不同粘结剂循环后 SEM 形貌; (d) SHPET 氢键滑动自修复机制; (e) PAA-P(HEA-co-DMA)弹簧扩展器模型

Fig. 5. Typical design strategies and performances of self-healing binders: (a) Self-healing and conductivity recovery of ESVCA hydrogel; (b) Structure and interactions of PDPP binder; (c) SEM morphologies of various binders after cycling; (d) Hydrogen-bond sliding self-healing mechanism of SHPET; (e) Spring-extender model of PAA-P(HEA-co-DMA).

### 4.3 在Si/SiO<sub>2</sub>及其他高体积变化负极中的应用

从应用层级看, 现有研究已由低载量 Si 半电池逐步推进到 SiO<sub>2</sub>、Si/C、Si/石墨复合电极<sup>[40]</sup>、高面容量厚电极和全电池。SiO<sub>2</sub> 体系中, PAA-LS 的可逆配位<sup>[8]</sup>、CS-EDTA 的动态离子交联<sup>[41]</sup>以及 PPC 的动态 S-S/离子传导协同<sup>[6]</sup>说明, 不同动态机制都能在颗粒反复膨胀/收缩时维持网络连接。与仅给出薄膜愈合结果相比, 这类工作进一步在 SiO<sub>2</sub> 电极甚至 NCM622 配对全电池中验证, 因而对“修复是否能转化为电极功能恢复”的证据更直接; 不过不同研究的面负载、粘结剂含量和电解液条件差异较大, 循环数据仍不宜仅按容量保持率横向排序。

在更强调实际性的条件下, 动态网络的优势主要体现在高面容量、低粘结剂用量和全电池适配。动态双线性互穿网络在 SiO<sub>2</sub> 半电池和 NCM622 全电池中均保持较稳定的循环<sup>[37]</sup>; PAA-APDS 通过多重氢键、动态二硫键及 Cu-S 界面作用提升结构和界面稳定性, 并在 NCM622||SiO<sub>2</sub> 软包全电池中验证<sup>[39]</sup>。这些结果说明, 评价重点应从“聚合物是否能愈合”转向“循环后颗粒接触、集流体粘附和传输通路是否恢复”, 全电池与软包验证的证据强度也高于单纯半电池容量数据。

对于厚电极, 高面容量下的空间应力梯度和离子传输阻力会放大局部损伤, 因此粘结剂在厚度方

向的连续分布及功能整合更重要。SHP/CB 三维网络可在  $3\text{--}4\text{ mAh cm}^{-2}$  电极中同时维持机械与导电连续性<sup>[42]</sup>；低添加量离聚物将粘结剂降至  $1.8\text{ wt\%}$ ，仍可用于约  $3\text{ mAh cm}^{-2}$  的 Si/石墨电极<sup>[43]</sup>；高韧性离子导电网络<sup>[44]</sup>和剪切增稠型应力自适应网络<sup>[45]</sup>则分别从传输和实时应力响应角度拓展了设计空间。相较于低负载电极，这些结果更接近工程条件，但仍需结合电极密度、孔隙率、E/C、N/P 和循环压力等参数进行统一比较。

导电自修复网络的价值在于同时恢复机械和电子连接，例如 ESVCA 在高容量 Si 电极中实现三维导电网络与动态氢键协同<sup>[35]</sup>。但在证据链上，导电或离子传输改善不应仅由初始电导率或倍率性能推断，还应结合损伤前后电阻、EIS 及循环后形貌证明“功能恢复”。因此，高容量只是必要而非充分条件；只有在相同活性物质负载和电解液条件下，

与静态粘结剂对照并同时给出结构、力学和电化学指标，才能更有力地区分自修复机制的实际贡献。

全电池和软包测试进一步体现了证据层级的提升。BDP 硬/软相网络<sup>[30]</sup>和  $\text{Zn}^{2+}$ -咪唑配位网络<sup>[31]</sup>已用于全电池或高容量体系；相关综述则从动态氢键、离子作用、主客体作用和动态共价键等角度总结了硅负极自修复与超分子粘结剂的设计原则<sup>[46,47]</sup>，并强调面向智能电池时还需关注工况兼容性、制造性和标准化表征<sup>[48]</sup>。在工程化方向，高韧性应力松弛网络与梯度氢键粘结剂分别从力学调控和高容量软包电池推进验证<sup>[49,50]</sup>，聚轮烷“分子滑轮”和主客体动态交联则提供了应力重分配与可逆连接的基础范式<sup>[51,52]</sup>。总体上，现阶段更有说服力的证据不是单一循环容量，而是“动态机制—结构保持—传输恢复—高载量全电池性能”四者形成闭环。

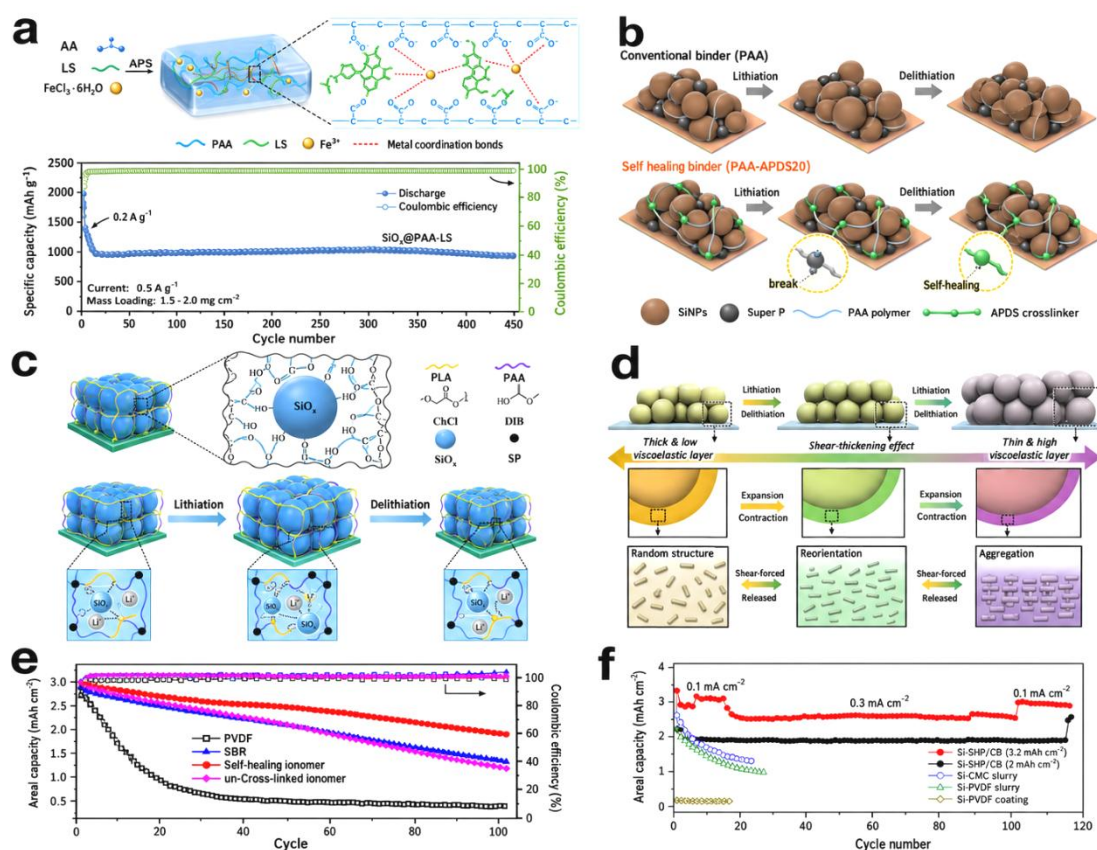


图 6 自修复粘结剂的典型设计策略与性能：(a) PAA-LS 粘结剂设计、自修复机理与循环性能；(b) PAA-APDS 自修复粘结剂工作机理对比；(c) PPC 粘结剂设计策略与嵌锂/脱锂机理；(d) 剪切增稠型应力自适应粘结剂机理；(e) 自修复离聚物电极循环性能对比；(f) 3D SHP/CB 厚电极高容量循环性能。

Fig. 6. Typical design strategies and performances of self-healing binders: (a) Design, self-healing mechanism and cycling of PAA-LS binder; (b) Working mechanism comparison of PAA-APDS self-healing binders; (c) Design of PPC binder and Li insertion/extraction; (d) Mechanism of shear-thickening stress-adaptive binder; (e) Cycling comparison of self-healing ionomer electrodes; (f) High-areal-capacity cycling of 3D SHP/CB thick electrode.

## 5 挑战与未来发展方向

尽管自修复粘结剂已形成氢键、离子/配位和动态共价等多类机制，核心矛盾仍是机械承载与动态重构的时间尺度匹配。弱作用交换快、利于耗能与

修复，却可能产生蠕变或颗粒约束不足；强作用和高交联度提高结构保持，却会降低链段运动和界面重新接触概率。因此，未来更值得关注的是具有不同键能和寿命的层级网络，以及能够随局部应力改变松弛速率或交联状态的自适应网络，而不是单纯追求更高初始模量或更高薄膜愈合率<sup>[7,36,45]</sup>。

更关键的是，材料层面的“可愈合”并不等同于电极层面的“有效修复”。薄膜切割—接触—愈合实

验只能证明聚合物在理想接触条件下具备重构能力，而真实循环还伴随颗粒位移、电解液渗入、SEI 破裂、孔隙演化和导电接触丢失。因此，应建立由材料本体、电极原位耦合、循环后结构和实际电池四个层级构成的评价框架，并把“修复后结构/功能恢复程度”作为核心，而非仅报告切口闭合照片。表 2 给出建议性的标准化评价维度。

表 2 实际电极条件下自修复有效性的建议评价框架与标准化指标

Tab. 2. Proposed Evaluation Framework and Standardized Metrics for Self-Healing Effectiveness under Practical Electrode Conditions

| 评价层级       | 建议表征/测试                                           | 建议报告指标                                                        | 主要目的                     |
|------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 材料本体与电解液环境 | 电解液浸泡前后拉伸、循环加载、应力松弛；切割愈合作为辅助。                     | 模量、强度、韧性、松弛时间、疲劳耐久极限、愈合时间/温度及强度或韧性恢复率。                        | 区分真实动态重构与溶胀、塑化等效应。       |
| 原位力学—电化学耦合 | 原位/工况厚度、压力或曲率监测，与恒流循环和 EIS 同步；必要时结合原位光学或 X 射线 CT。 | 随 SOC 变化的厚度/应力、裂纹起始与扩展、阻抗变化（如 $\Delta R_{ct}$ ）及库仑效率。         | 建立应力—损伤—网络重构—电化学响应的时间关联。 |
| 循环后电极结构    | 表面与截面 SEM/FIB-SEM、界面剥离/粘附测试、面电阻或导电连续性测试。          | 裂纹密度、厚度/孔隙率变化、界面脱粘程度、粘附保持率、面电阻或阻抗增长。                          | 验证颗粒接触、集流体连接和传输通路是否真正恢复。 |
| 实际电池验证     | 高面质量负载/高面容量、低粘结剂、厚电极、贫电解液、全电池或软包条件。               | 面质量负载、面容量、粘结剂 wt%、压实密度/孔隙率、电解液量或 E/C、N/P、循环压力/温度、容量保持率和平均 CE。 | 减少工况差异造成的不可比性，并检验工程适用性。  |

在实际电池层面，至少应完整报告活性物质面质量负载、面容量、粘结剂含量、电极密度/孔隙率、电解液用量（或 E/C）、N/P、预锂化方式、循环压力、温度、倍率与截止电压，并在相同条件下设置静态粘结剂或非动态对照。高面容量和全电池测试应与循环后截面形貌、粘附保持率及阻抗演化对应起来；否则，容量保持改善可能同时来自导电剂分布、界面化学或电解液差异，难以单独归因于自修复。对于具有导电或离子传输功能的粘结剂，还应比较损伤前后电导/阻抗的恢复，而不能仅以初始倍率性能代替“修复有效性”证据<sup>[36,48]</sup>。

因此，自修复粘结剂的评价应从“是否能愈合”转向“在真实电化学环境中能恢复多少结构与功能、恢复多快、经过多少次应变后仍有效”。只有当动态

键重构能够在高负载、低非活性组分和全电池条件下持续转化为较低的裂纹/脱粘累积、稳定的传输网络和可重复的电化学性能，自修复策略才具有明确的工程意义。未来若能形成统一的测试工况与报告指标，将有助于区分不同动态键和网络架构的真实贡献，并提高跨研究比较的可信度。

## 参考文献

- [1] HU Z, ZHAO R, YANG J, et al. Binders for Si based electrodes: Current status, modification strategies and perspective[J]. Energy Storage Materials, 2023, 59: 102776.
- [2] RAMDHINY M N, JEON J W. Design of multifunctional polymeric binders in silicon anodes for lit

- hium-ion batteries[J]. *Carbon Energy*, 2024, 6(4): e356.
- [3] WU S, DI F, ZHENG J G, et al. Self-healing polymer binders for the Si and Si/carbon anodes of lithium-ion batteries[J]. *New Carbon Materials*, 2022, 37(5): 802–826.
- [4] VU V P, SO H M, KIM A, et al. Self-healing polymer binders: next-generation battery applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13: 38541–38571.
- [5] CHEN J, LI Y, WU X, et al. Dynamic hydrogen bond cross-linking binder with self-healing chemistry enables high-performance silicon anode in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 657: 893–902.
- [6] LONG X, XIE L, HUANG C, et al. Self-Healing Ion-Conductive Binder for High-Performance SiO<sub>2</sub> Anodes in Lithium-Ion Batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(38): 53402–53412.
- [7] YANG X, ZHANG Z, XU X, et al. Self-healing functional materials for advanced batteries: Mechanisms, dynamics, and applications[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 75: 103992.
- [8] XU M, WEI X, YAN Z, et al. A Fast Self-Healing Binder for Highly Stable SiO<sub>2</sub> Anodes in Lithium-Ion Batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(41): 55353–55361.
- [9] HE J, DING W, XIAO L, et al. A dynamic boronic ester/hydrogen bonding enriched binder with self-healing chemistry for silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 518: 164454.
- [10] RAJEEV K K, NAM J, KIM E, et al. A self-healable polymer binder for Si anodes based on reversible Diels-Alder chemistry[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 364: 137311.
- [11] NAM J, JANG W, RAJEEV K K, et al. Ion-conductive self-healing polymer network based on reversible imine bonding for Si electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 499: 229968.
- [12] XIE Z H, RONG M Z, ZHANG M Q. Dynamically Cross-Linked Polymeric Binder-Made Durable Silicon Anode of a Wide Operating Temperature Li-Ion Battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(24): 28737–28748.
- [13] ZHAO J, WEI D, WANG J, et al. Inorganic crosslinked supramolecular binder with fast self-healing for high performance silicon based anodes in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 625: 373–382.
- [14] LIN X, WEN Y, WANG J, et al. Co-operation of hydrogen bonds and dynamic covalent bonds enables an energy-dissipative crosslinked binder for silicon-based anodes[J]. *Green Chemistry*, 2024, 26: 2078–2086.
- [15] 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]. *Nature Chemistry*, 2013, 5: 1042–1048.
- [16] MUNAOKA T, YAN X, LOPEZ J, et al. Ionically Conductive Self-Healing Binder for Low Cost Si Microparticles Anodes in Li-Ion Batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(14): 1703138.
- [17] NAM J, KIM E, RAJEEV K K, et al. A conductive self healing polymeric binder using hydrogen bonding for Si anodes in lithium ion batteries[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 14966.
- [18] LI J, WANG Y, XIE X, et al. A novel multi-functional binder based on double dynamic bonds for silicon anode of lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 425: 140620.
- [19] WANG Y, XU H, CHEN X, et al. Novel constructive self-healing binder for silicon anodes with high mass loading in lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 38: 121–129.
- [20] ZHANG G, YANG Y, CHEN Y, et al. A Quadruple-Hydrogen-Bonded Supramolecular Binder for High-Performance Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries[J]. *Small*, 2018, 14: 1801189.
- [21] WU Z H, YANG J Y, YU B, et al. Self-healing alginate-carboxymethyl chitosan porous scaffold as an effective binder for silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2019, 38(9): 832–839.
- [22] LIU X, HE S, CHEN H, et al. Steric molecular combing effect enables self-healing binder for silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 665: 592–602.
- [23] WANG X, WANG K, WAN Z, et al. Inorganic/organic composite binder with self-healing property for silicon anode in lithium-ion battery[J]. *Materials Today Energy*, 2024, 43: 101567.
- [24] HU Z, ZHAO R, LV M, et al. Bio-Inspired Toughening Elastomer as an Innovative Self-Healing Binder for Si-Based Electrode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15: 2501991.
- [25] MALIK Y T, SHIN S Y, JANG J I, et al. Self-Repairable Silicon Anodes Using a Multifunctional Bi

- nder for High-Performance Lithium-Ion Batteries[J]. *Small*, 2023, 19(9): 2206141.
- [26] MA K, ZHAO X, SUN C, et al. Self-healing multi functional binder for silicon anodes with dynamic crosslinking and solvent coordination regulation[J]. *Nano Research*, 2025, 18(12): 94907747.
- [27] MI H, YANG X, LI F, et al. Self-healing silicon-sodium alginate-polyaniline composites originated from the enhancement hydrogen bonding for lithium-ion battery: A combined simulation and experiment study[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 412: 749–758.
- [28] LIU L, LUO P, BAI H, et al. Gradient H-Bonding Supports Highly Adaptable and Rapidly Self-Healing Composite Binders with High Ionic Conductivity for Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2023, 44(6): 2200822.
- [29] JIAO X, YIN J, XU X, et al. Highly Energy-Dissipative, Fast Self-Healing Binder for Stable Si Anode in Lithium-Ion Batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(3): 2005699.
- [30] ZHANG J, YAN L, ZHAO Y, et al. A multifunctional supramolecular polymer binder with hard/soft phase interaction for Si-based lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2024, 125: 109573.
- [31] KIM J, PARK K, CHO Y, et al.  $\text{Zn}^{2+}$ -Imidazole Coordination Crosslinks for Elastic Polymeric Binders in High-Capacity Silicon Electrodes[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(9): 2004290.
- [32] XU Z, YANG J, ZHANG T, et al. Silicon Microparticle Anodes with Self-Healing Multiple Network Binder[J]. *Joule*, 2018, 2(5): 950–961.
- [33] CHEN H, WU Z, SU Z, et al. A mechanically robust self-healing binder for silicon anode in lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 81: 105654.
- [34] JANG W, KIM S, KANG Y, YIM T, KIM T H. A high-performance self-healing polymer binder for Si anodes based on dynamic carbon radicals in cross-linked poly(acrylic acid)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 469: 143949.
- [35] HU S, WANG L, HUANG T, YU A. A conductive self-healing hydrogel binder for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 449: 227472.
- [36] KIM M S, NAM M G, HO J W, et al. Fatigue endurance limit as a design criterion for supramolecular binders in Si anodes for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2026, 676: 239885.
- [37] WANG Y, SHEN W, LONG X, et al. Self-adaptive stability in high-capacity  $\text{SiO}_x$  anodes enabled by a dynamic bilinear interpenetrating binder[J]. *Nano Energy*, 2026, 155: 112070.
- [38] GENG W, HU X, ZHANG Y, et al. Parthenogenesis-inspired self-healing and strongly adhesive binder for high-performance Si anodes in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 630: 236128.
- [39] LEE H, LEE J, LEE J, SONG W J. A multifunctional self-healing binder with strong interfacial interactions and structural stability for high-energy-density silicon anodes[J]. *Materials Horizons*, 2026, 13(13): 6714–6726.
- [40] LI Z, LI D, SUN X, et al. Ion-conductive and mechanically robust chitosan-based network binder for silicon/graphite anode[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 93: 112264.
- [41] LIAO H, LIU N, HE W, et al. Three-Dimensional Cross-Linked Binder Based on Ionic Bonding for a High-Performance  $\text{SiO}_x$  Anode in Lithium-Ion Batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(4): 4788–4795.
- [42] CHEN Z, WANG C, LOPEZ J, et al. High-Areal-Capacity Silicon Electrodes with Low-Cost Silicon Particles Based on Spatial Control of Self-Healing Binder[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5: 1401826.
- [43] HUANG S, REN J, LIU R, et al. Low addition amount of self-healing ionomer binder for Si/graphite electrodes with enhanced cycling[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42: 6742–6749.
- [44] KIM S, HAN D Y, SONG G, et al. Resilient binder network with enhanced ionic conductivity for High-Areal-Capacity Si-based anodes in Lithium-Ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145441.
- [45] KWON O, KIM T Y, KIM T, et al. Intelligent Stress-Adaptive Binder Enabled by Shear-Thickening Property for Silicon Electrodes of Lithium-Ion Batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(20): 2304085.
- [46] YUCA N, KALAFAT I, GUNEY E, et al. Self-Healing Systems in Silicon Anodes for Li-Ion Batteries[J]. *Materials*, 2022, 15(7): 2392.
- [47] KWON T W, CHOI J W, COSKUN A. The emerging era of supramolecular polymeric binders in silicon anodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(6): 2145–2164.

- [48] NARAYAN R, LABERTY-ROBERT C, PELTA J, et al. Self-Healing: An Emerging Technology for Next-Generation Smart Batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(17): 2102652.
- [49] JEONG D, YOON J, KWON D S, et al. Interweaving Elastic and Hydrogen Bond-Forming Polymers into Highly Tough and Stress-Relaxable Binders for High-Performance Silicon Anode in Lithium-Ion Batteries[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(31): 2302027.
- [50] HU L, ZHANG X, ZHAO P, et al. Gradient H-Bonding Binder Enables Stable High-Areal-Capacity Si-Based Anodes in Pouch Cells[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(52): 2104416.
- [51] CHOI S, KWON T W, COSKUN A, et al. Highly elastic binders integrating polyrotaxanes for silicon microparticle anodes in lithium ion batteries[J]. *Science*, 2017, 357(6348): 279–283.
- [52] KWON T W, JEONG Y K, DENIZ E, et al. Dynamic Cross-Linking of Polymeric Binders Based on Host-Guest Interactions for Silicon Anodes in Lithium Ion Batteries[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(11): 11317–11324.

## A Review of Self-Healing Binders

Sun Qingyi, Liu Haihui\*

School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin

**Abstract:** High-capacity anode materials such as silicon (Si) and silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) undergo substantial volume changes during charge–discharge cycling, which can readily induce particle cracking, interfacial debonding, disruption of conductive networks, and repeated reconstruction of the solid electrolyte interphase (SEI). These issues impose stringent requirements on the mechanical adaptability and interfacial stability of binders. Self-healing binders, based on reversible interactions such as hydrogen bonding, ionic interactions, metal coordination, and dynamic covalent bonds, enable stress dissipation, crack healing, and network reconstruction, providing a promising materials-design strategy for mitigating mechanical degradation in high-volume-change electrodes. This review focuses on the fundamental healing mechanisms of self-healing binders, single and multiple dynamic networks, hierarchical synergy between strong and weak bonds, and multifunctional design strategies. Particular attention is given to the relationships between electrochemical performance and key factors, including dynamic bond strength, crosslinking density, polymer-chain mobility, interfacial adhesion, and ionic/electronic transport. Recent advances in the application of self-healing binders to Si, SiO<sub>2</sub>, and other related high-capacity anodes are also summarized. Finally, current challenges and future perspectives are discussed in terms of healing effectiveness under practical electrode conditions, standardized evaluation protocols, validation under high areal loading and in full cells, and scalable manufacturing.

**Keywords:** self-healing binders; silicon anodes; dynamic bonds; structure–property relationships; lithium-ion batteries