

# 自修复聚合物在电化学储能领域的研究进展

Research progress of self-repairing polymers  
in electrochemical energy storage devices

刘梓洋<sup>1,2</sup>, 李 杨<sup>2</sup>, 刘兴江<sup>1,2</sup>, 徐 强<sup>1</sup>

(1 天津大学 化工学院, 天津 300350; 2 中国电子  
科技集团公司第十八研究所 化学与物理  
电源重点实验室, 天津 300384)

LIU Zi-yang<sup>1,2</sup>, LI Yang<sup>2</sup>, LIU Xing-jiang<sup>1,2</sup>, XU Qiang<sup>1</sup>

(1 School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin  
University, Tianjin 300350, China; 2 National Key Laboratory  
of Science and Technology on Power Sources, Tianjin  
Institute of Power Sources, Tianjin 300384, China)

**摘要:** 自修复聚合物材料能够自行修复在加工和使用过程中产生的微观或者宏观损伤, 从而解决材料内部微裂纹难以检测和修复的问题, 保持其结构和功能的完整性。将自修复聚合物应用于电化学储能器件中, 可有效提升器件的安全可靠性和使用寿命, 成为近年来的研究热点之一。本文概括介绍了外援型和本征型自修复聚合物材料的修复机理, 着重总结了不需要修复剂、且可实现多次可逆修复的本征型自修复聚合物应用于电化学储能领域的研究进展, 以储能器件的电极、电解质以及界面为出发点, 综述了自修复功能聚合物分别作为高比能电极黏结剂、界面修饰层、可自修复电解质的研究进展, 阐述了自修复机理及其对储能器件电化学性能的影响规律, 探讨了自修复聚合物材料在储能领域未来的发展方向。

**关键词:** 自修复聚合物; 电化学储能; 电极; 电解质; 界面

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000194

**中图分类号:** TQ152; TM911.3; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)01-0001-10

**Abstract:** Self-healing polymer materials are able to self-repair damage and recover themselves after cracks generating to maintain their structural and functional integrity. According to whether additional repair agent is added, self-healing polymers are mainly divided into two categories, namely extrinsic- and intrinsic-based polymers. The key materials of electrochemical energy storage devices will experience irreversible mechanical damage in extreme condition applications, for example, the energy storage device more prone to physical damage in wearable devices during the multiple bending and deformation processes. These problems severely reduce the stability of energy storage and delivery, and shorten the life of the devices. Therefore, the application of self-healing polymers in electrochemical energy storage devices to improve the stability and life of devices has become one of the research hotspots in recent years. Herein, this article summarizes the repair mechanism of self-healing polymer materials (capsule-based, vascular-based, and intrinsic polymers), with main focus on intrinsic self-healing polymer and its research progress in the field of electrochemical energy storage, which based on molecular interactions to achieve multi-time reversible healing without any additional repair agent. The self-healing electrode and electrolyte system were reviewed respectively, and then the self-healing mechanism and its influence on the electrochemical performance of energy storage devices were described. The research progress of self-healing functional polymer as high specific energy electrode binder, interface modification layer and self-healing electrolyte were summarized in detail. Finally, the future perspectives regarding the future development of self-healing polymer materials were also discussed.

**Key words:** self-healing polymer; electrochemical energy storage; electrode; electrolyte; interface

全球范围内的能源危机及其带来的生态环境问题日趋严重,开发和建立可再生的清洁能源体系成为当务之急。电化学储能是利用电化学过程,将电能以化学能进行存储和再释放的过程,以二次电池、电化学电容器为代表的储能器件具有高容量、高功率、低污染等优点,广泛应用于移动电子设备、新能源汽车、大型储能、军事国防装备等领域。然而,电化学储能器件的关键材料在使用过程中会出现局部裂纹、破裂等不可逆机械损伤<sup>[1]</sup>。以锂金属二次电池为例,由于负极为活泼的金属锂,可能会出现损伤包括:(1)锂金属在充放电循环过程中存在的体积效应,导致体积膨胀收缩严重而产生结构性粉碎(大部分高比能量电极材料均存在这个问题);(2)锂的不均匀沉积导致锂枝晶的产生和生长,最终会刺穿隔膜导致电池短路甚至爆炸<sup>[2]</sup>;(3)在极端条件或可穿戴设备等特殊应用领域,多次弯曲、形变过程使器件内部易发生物理破坏。这严重降低了能量存储和释放稳定性,缩短了器件的使用寿命,甚至造成热失控等安全问题<sup>[3]</sup>。因此,亟需开发具有自修复功能的储能器件,最大限度地减小设备受损后带来的性能损失,从根本上实现高安全、高可靠性和长寿命储能。

自修复聚合物材料是一种基于生物体损伤自修复的机理,在内部裂纹处实现自愈合的功能材料,可有效抑制裂纹的进一步生长,避免材料破坏,提高安全性的同时延长使用寿命<sup>[4]</sup>。近些年,自修复材料的研究大多数集中在材料的机械和结构性能的修复上。目前,科学家对自修复材料的研究方向分为多种,例如自修复材料的防腐性<sup>[5]</sup>、超疏水性<sup>[6]</sup>、透明性<sup>[7]</sup>、疏油性<sup>[8]</sup>、抗划伤性<sup>[9]</sup>、防雾性<sup>[7]</sup>、杀菌性<sup>[10]</sup>、防污性<sup>[11]</sup>、电导率<sup>[12]</sup>等方面,通过改善这些性能来实现化学、电子和电化学性能的修复。然而,在电化学储能领域,开发合适的自修复导电材料仍然存在巨大的挑战。因此,开发适用于电化学储能器件的自修复聚合物材料,已经成为世界范围内的研究热点。本文前瞻性地着眼于自修复聚合物材料在电化学储能领域中应用的研究进展,分别综述了具有自修复功能的电极、电解质体系,阐述了自修复机理及其对储能器件电化学性能的影响规律,并探讨了自修复聚合物在储能领域的发展方向,为自修复功能电化学储能器件的研究与应用提供指导。

## 1 自修复材料概述

根据是否需要外加修复剂,自修复材料主要分为

两大类,即外援型和本征型。顾名思义,外援型自修复材料需要消耗包含在微胶囊或中空纤维等中的修复剂来实现自我修复,本征型自修复材料利用分子结构中的可逆化学反应或者大分子扩散,自发地或在一定外界刺激下实现自修复<sup>[13]</sup>。以此为基础,Huynh等<sup>[14]</sup>对不同类型的自修复材料进行了总结,如图1所示。

### 1.1 外援型自修复材料

White等<sup>[15]</sup>首次提出了采用微胶囊体系实现材料自修复的方法(图1(a)),其具体过程如下:材料受到损伤后,内部出现裂纹并扩展,当裂纹扩展至微胶囊处时,微胶囊球壳因裂纹尖端的应力集中而破裂,微胶囊中填埋的修复剂便根据毛细管的虹吸原理沿着裂纹进行填充。当与之前埋植在材料中的催化剂相遇后引发聚合反应,从而重新黏结,达到材料自愈合的目的,如图2所示。除此之外,采用功能性修复剂(如聚合物基质或者功能性液体等),可以在修复材料裂纹的同时恢复其性能,例如作为修复剂的液态金属可用于制备自修复导体,其中液态金属的释放和输送能使受损区域恢复已被破坏的导电通路。2013年,科研人员将铟和镓以微胶囊的形式放置于具有可延展功能的聚合物中埋于野战被覆线中,当电子线路出现破损时,会释放出液态金属填充在破损导致的间隙之中,从而使电流或信号源重新恢复连通。这种方法可以解决因设备内部损害中断电流而引发故障,大幅提升了电池的使用寿命,降低了维护成本。微胶囊型的自修复材料制备方法简单,且对裂纹可快速响应、实现自愈合,但是在完成一次修复后,已破裂的微胶囊将不再具有修复功能,因此这种方法的弊端是只能进行单次修复,且修复效率不高,仅有60%左右,同时对微胶囊尺寸和外壳强度的高要求也进一步限制了这类自修复材料的发展和应用。此外,微胶囊型实现自修复还需要满足以下几个条件:(1)材料受损后产生的裂纹能延伸到微胶囊表面,并有足够的能量使微胶囊破裂;(2)基体中包含足够多的催化剂,保证微裂纹在任何地方出现时,修复单体都能接触到催化剂并发生反应;(3)在基体中分散的催化剂能够保持高的活性使修复单体聚合,且这种反应活性点能够传递至整个裂纹区域;(4)加入的微胶囊和催化剂需保持稳定,不对复合材料性能产生明显的负面影响<sup>[16]</sup>。

另一种与微胶囊填埋法类似的方法是微脉管法<sup>[17]</sup>,如图1(b)所示。在复合材料中预先埋入用于输送修复剂的微脉管,当出现损伤时,通过微脉管向受损区域释放特定的修复剂,修复剂固化实现对损伤的修

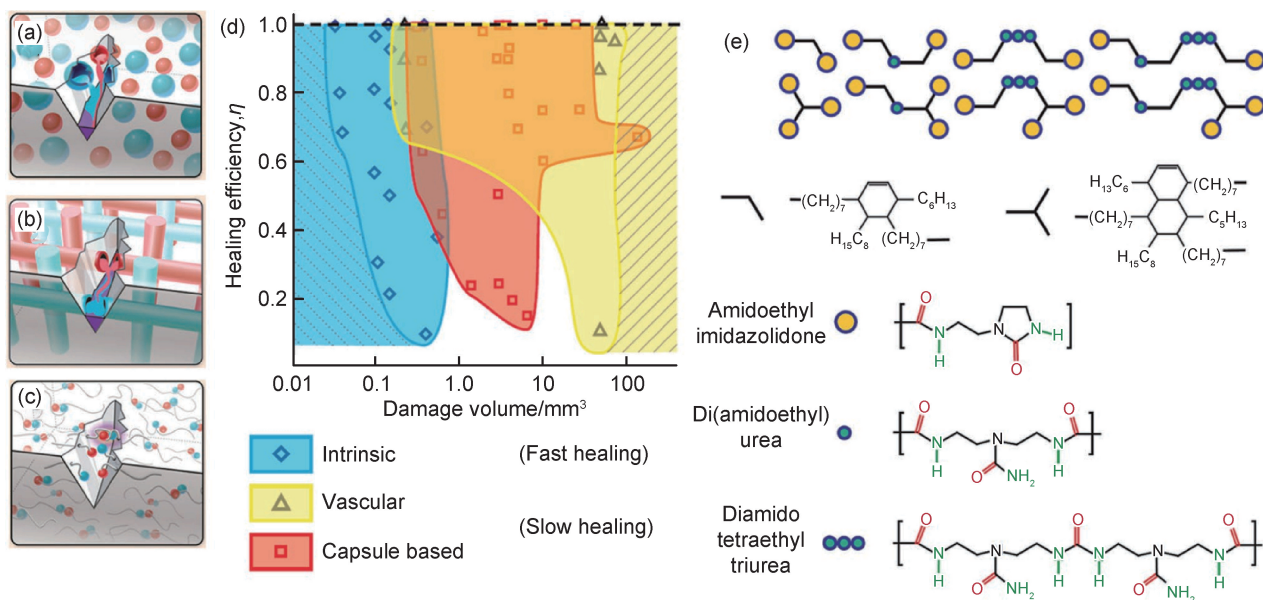


图 1 自修复类型和自修复超分子橡胶的化学式示意图<sup>[14]</sup>

(a)胶囊型自修复;(b)血管型自修复;(c)本征型自修复;  
(d)自修复材料的性能图;(e)自修复超分子橡胶的化学式

Fig. 1 Schematic diagram of self-healing type and chemical formula of self-healing supramolecular rubber<sup>[14]</sup>

(a)capsule-based self-healing;(b)vascular-based self-healing;(c)intrinsic polymer self-healing;(d)performance map for self-healing materials;(e)chemical formula of the self-healing supramolecular rubber

复。目前所用的微脉管网络有两种:一种是树脂和固化剂混合后通过单一脉管输送,或者将固化剂预先埋入材料的基体中,通过脉管输送修复剂;另一种是使用两组脉管分别向受损区域输送树脂和固化剂,之后这两种物质在受损处混合固化,以此来修复受损区域。微脉管法的优势是可以实现多次修复,但是对于结构构建的要求高,制造成本高且耗时较长,因此仍然处于探索阶段。

## 1.2 本征型自修复材料

与外援型自修复聚合物不同,本征型自修复材料,如图 1(c)所示,不需要引入外加修复剂,而是利用聚合物材料内部本身具有的可逆化学键发生可逆化学反应或者大分子扩散实现自修复,包括动态共价键和动态非共价键。前者主要有可逆酰胺键<sup>[18]</sup>、可逆二硫键<sup>[19]</sup>、酯<sup>[20-21]</sup>、烯烃<sup>[22]</sup>、亚胺<sup>[23]</sup>和可逆 Diels-Alder 反应<sup>[24]</sup>等;后者一般由物理作用引起,主要有氢键作用、静电作用、金属配位键作用等几种类型。本征型自修复聚合物的优点是可以进行多次可逆修复,且不需要考虑外加物质与基体的相容性,同时由于不存在修复剂的扩散、聚合等控速反应,因此可实现更快速的自愈合,是柔性、长寿命等特殊功能储能器件的潜在候选。Blaiszik 课题组<sup>[25]</sup>报道了一种超分子橡胶,如图 1(e)所示,该材料通过酸和脲基基团之间形成的氢键进行自我修复。Li 等<sup>[26]</sup>报道了一种基于 Diels-Alder 反应

的具有三维石墨烯结构的自修复柔性电子器件,以渗透-凝胶-干燥的合成步骤制备获得复合材料,这种材料展现出良好的导电性和拉伸性,其拉伸性达到了 200%左右。此外,通过对本征自修复聚合物材料进行改性可以提高其柔韧性、快速自修复能力、生物相容性以及一系列物理和化学性质(如热学、光学、电化学等),进一步扩展其应用范围。

## 2 电化学储能领域的应用

### 2.1 自修复功能电极

目前电池的能量密度严重受制于现有的电极材料体系,高比能正、负极材料的研发成为电化学储能领域的研究热点。然而,多数高比能量的电极材料存在充放电过程中体积变化大、稳定性差的问题。同时,针对具有特殊功能的器件(如可穿戴柔性器件)开发,需要电极层在多次弯曲变形、发生物理破坏等极端条件下仍保持优良的力学性能和储能稳定性<sup>[27]</sup>。基于此,除了从提升材料本身的结构稳定性入手,还可以通过构筑具有自修复功能的新型电极,实现电极/电解质界面的同步自修复,降低机械损伤对储能器件安全可靠性的影响。

#### 2.1.1 自修复功能硅负极黏结剂

硅基材料具有理论比容量高( $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )、



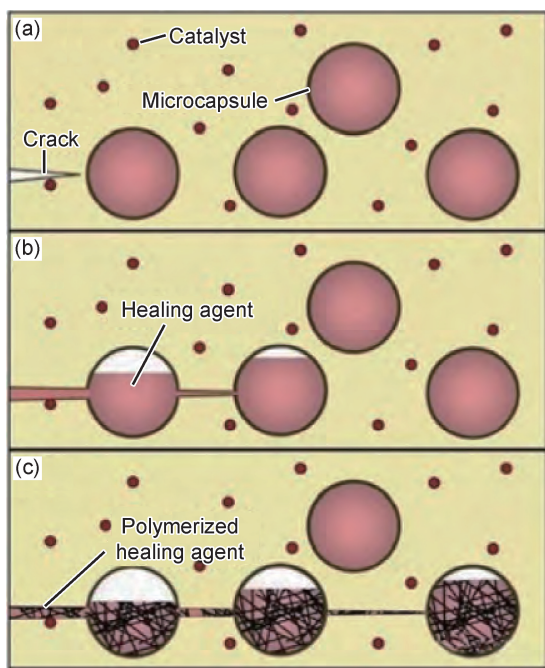


图 2 环氧树脂基体中埋入修复剂胶囊和催化剂

颗粒后的自修复机制<sup>[15]</sup>

(a) 基体损伤出现裂纹; (b) 裂纹冲破微胶囊, 液体修复剂流出, 渗入裂纹; (c) 修复剂与催化剂相遇引发聚合反应从而黏合裂纹面

Fig. 2 Autonomic healing mechanism incorporating encapsulated healing agent and embedded catalyst particles in epoxy matrix<sup>[15]</sup>

(a) cracks form in the matrix wherever damage occurs; (b) crack ruptures the microcapsules, releasing liquid healing agent into crack plane; (c) healing agent contacts the catalyst, triggering polymerization that bonds the crack face closed

安全的嵌锂电位( $<0.5\text{V vs Li/Li}^+$ )以及环境友好等优势,被认为是极具应用前景的锂离子电池负极材料。然而,硅负极在嵌/脱锂循环过程中存在严重的体积膨胀和收缩(体积变化 $>300\%$ ),会造成材料颗粒的破碎和电极结构的破坏,从而导致电池循环稳定性大幅下降,限制了硅负极的实际应用<sup>[28]</sup>。其中,传统黏结剂因黏弹性能和结构强度不足,无法适应反复嵌/脱锂过程中的巨大体积变化,使得活性材料与导电剂失去连接、电极与集流体发生脱落,进而丧失电化学活性。自修复聚合物黏结剂一般基于结构内丰富氢键的弱相关作用,实现可逆断裂-重组,同时具有适当的可拉伸性和黏弹性,有利于减小充放电循环过程中硅负极的体积效应,保持电极完整性和电接触连接性,对提升硅基电极的长循环稳定性具有重要意义。

斯坦福大学的 Bao 和 Cui 合作,致力于硅负极自修复导电黏结剂的研究。该团队<sup>[29]</sup>设计在微米硅电极表面包覆一层包含多氢键位点的无规支化超分子自修复聚合物(SHP)薄膜,如图 3 所示。与传统的聚合

物黏结剂不同,SHP 具有良好的拉伸性(拉伸断裂伸长率 $300\%$ )且可自发修复电极中的机械损伤和裂缝,恢复硅颗粒间的机械连接和导电传输通道,这样的设计将硅电极的循环寿命延长了 10 倍。为了提升硅颗粒与 SHP 之间的界面相容性,促进电极更高效的自我修复,随后他们<sup>[30]</sup>又在前期工作的基础上设计将 SHP 包覆于每一个硅颗粒四周,实现了 SHP 在硅颗粒层的三维渗透分布,缩短了 SHP 扩散至断裂位点的距离,提高了修复响应速度。以此获得的硅电极循环稳定性得到大幅提升,即使在硅颗粒粒径 $\geq 800\text{ nm}$ 的条件下,具有自修复功能的 Si 电极 500 次循环后容量保持率仍达到 $80\%$ 以上,当粒径降低至 $30\text{ nm}$ ,1000 次循环后容量保持率仍达到 $73\%$ 。近期,该团队<sup>[31]</sup>又设计将聚乙二醇(PEG)基团引入 SHP 中,减轻了硅颗粒和电解质之间的电荷转移阻力,促进了离子导电性能的提升,使得硅基材料获得了良好的倍率性能, $0.5\text{ C}$  倍率下循环 150 次后容量保持率达到 $80\%$ 。

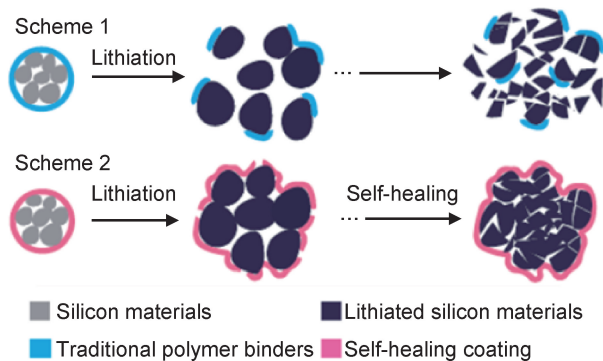


图 3 自修复电极的设计与结构<sup>[29]</sup>

Fig. 3 Design and structure of the self-healing electrode<sup>[29]</sup>

Xu 等<sup>[32]</sup>将具有良好机械强度和黏附力的聚丙烯酸(PAA)链段和具有黏弹性和自修复功能的 P(HEA-co-DMA)交联复合在一起,形成包含软-硬链段的多级三维网络结构自修复聚合物黏结剂,可以有效缓冲微米硅颗粒体积变化的应变,电极的循环稳定性和倍率性能得到了显著提升。在 $5\text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 大电流下可逆比容量可达 $1855\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,200 次循环后容量保持率达到 $90\%$ 。除此之外,该材料同样适用于微米氧化硅负极材料,活性物质面密度可提高至 $6\text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,且具有优异的循环稳定性。

Zhang 等<sup>[33]</sup>通过将少量脲基嘧啶酮(UPy)单体与线性聚合物聚丙烯酸(PAA)共聚,制备获得一种新型超分子聚合物,通过四重氢键的动态作用实现自修复,可作为纳米硅负极自修复黏结剂使用。以此为基础的硅电极首次放电容量高达 $4194\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (库仑效率 $86.4\%$ ),且在 110 次循环后容量保持在 $2638$



$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,表现出优异的电化学性能。该黏结剂同样适用于 Si/C 负极,为高容量、长寿命硅负极的设计和制备提供了新的研究思路。这些研究结果对其他基于体积效应大的储能材料的电极设计与制备也同样具有重要的参考价值。

2.1.2 自修复功能电极新型制备工艺

除了采用自修复功能的黏结剂,还可以通过引入自修复功能基底或者封装层的方式对电极进行处理,获得良好的柔韧性和自修复性能。Peng 和 Wang 合作设计制备了一种具有自修复功能的柔性水系锂离子电池,采用定向碳纳米管(CNT)薄膜包裹正负极活性物质  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO)和  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (LTP),与自修复高分子材料基底复合后作为自愈合电极,如图 4 所示,并采用水系凝胶作为电解液和隔膜。由于定向碳

纳米管、自修复高分子和凝胶电解质的自修复能力,该电池展现出了良好的自修复性能。在重复切断-愈合过程之后,该电池仍能保持较高的容量、倍率性能以及循环稳定性。同时,该自修复电池还具有良好的柔性,在未来的可穿戴设备中具有良好的应用前景<sup>[34]</sup>。Rao 等<sup>[35]</sup>采用弹簧状的还原氧化石墨烯(rGO)与钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ )复合纤维作为正极,多孔结构的 rGO 与二氧化锡( $\text{SnO}_2$ )复合纤维作为负极,将自修复聚氨酯材料制备成为保护封装层,配合凝胶电解质,成功制备出具有自修复功能的柔性锂离子电池。经过 50 次弯曲和扭曲变形后,容量保持率 82.2%;5 次自修复过程后,容量保持率 50.3%,证明了该全纤维准固态电池优异的柔性和自修复性能,为下一代高柔性电源器件的设计和制造提供了一种新的思路。

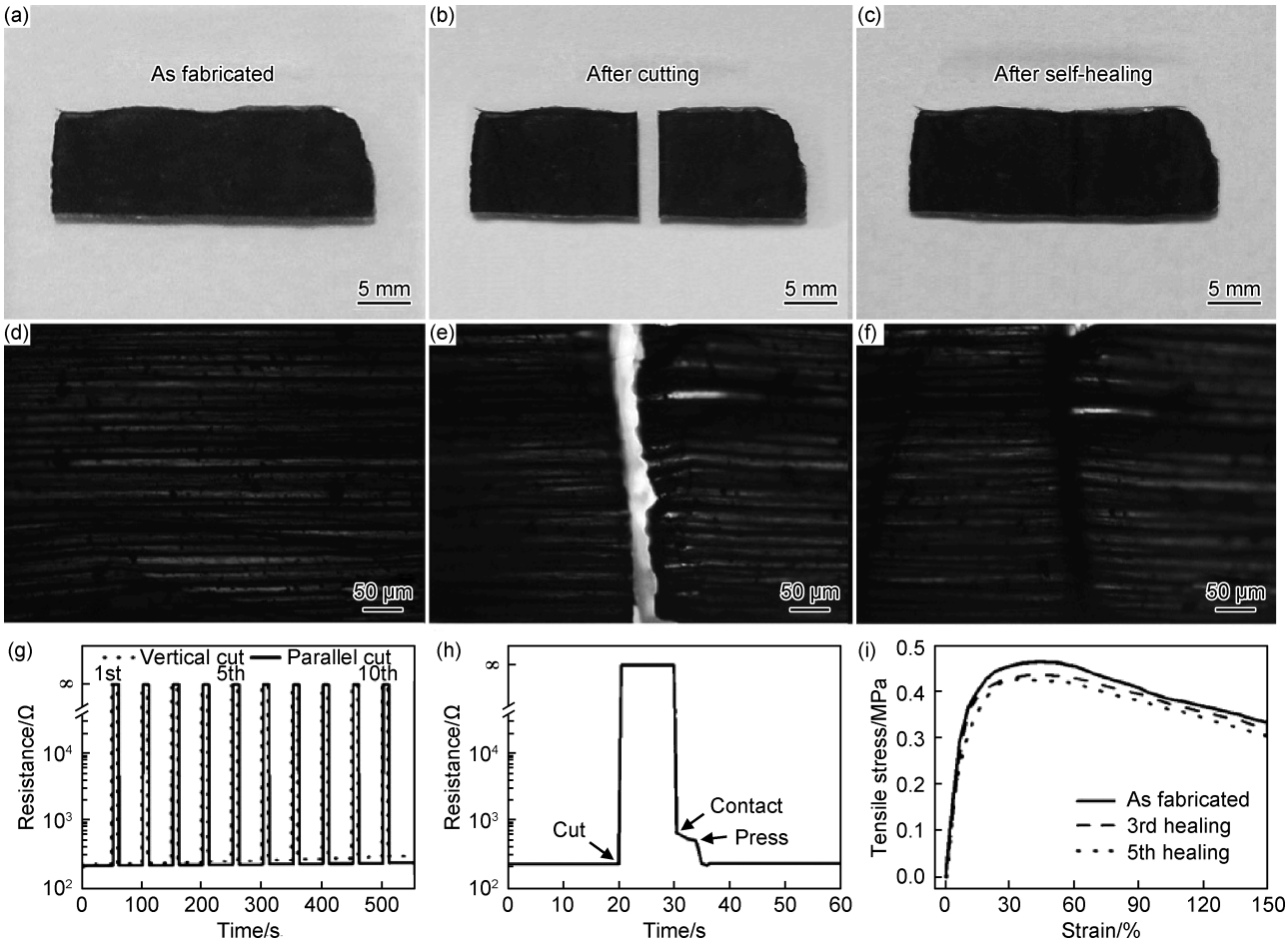


图 4 自修复凝胶示意图、显微照片及性能表征图<sup>[34]</sup>

断裂前(a),切割后(b)和自修复后(c)电极的照片;断裂前(d),切割后(e)和自修复后(f)电极的显微照片;(g)在垂直和平行切割下(相对于CNT排列的方向),在10次切割-修复循环中电极的电阻;(h)在完整的切割-修复循环中,自修复电极的电阻;(i)切割修复过程前后电极的应力-应变曲线

Fig. 4 Schematic diagram of self-healing gel, micrograph and performance characterization diagram<sup>[34]</sup>  
Photographs of the self-healing electrode before breaking(a),after cutting(b) and self-healing(c),respectively;micrographs of the self-healing electrode before breaking(e),after cutting(e),and after self-healing(f);(g)electrical resistances of the self-healing electrodes over ten cutting-healing cycles under vertical and parallel cutting (relative to the CNT-aligned direction);(h)electrical resistances of the self-healing electrode during a full cutting-healing cycle;(i)stress-strain curves of the self-healing electrode before and after the cutting-healing process

### 2.1.3 自修复功能电极/电解质界面

金属锂具有超高的理论比容量( $3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )和最低的电化学势( $-3.040 \text{ V}$ ),是理想的电极材料。然而,在循环过程中锂枝晶的产生和生长以及库仑效率较低限制了金属锂的工程化、规模化应用,阻碍了锂硫、锂空气等新型高能量密度储能器件的发展<sup>[36]</sup>。在锂负极与电解质的界面引入自修复功能的修饰层,可以有效降低局域电流密度,实现锂的均匀沉积,抑制金属锂枝晶生长,提升循环库仑效率;同时在微裂纹产生时起到修复作用,延长储能器件的使用寿命。

Zheng 等<sup>[37]</sup>设计采用基于氢键的自修复聚合物对金属锂表面进行处理,自修复聚合物会扩散迁移至电极表面,防止 SEI 膜裂纹或者微小针孔的产生,消除了枝晶的生长“热点”。研究表明,常温状态下,直径  $30 \mu\text{m}$  的微型针孔可以在  $1 \text{ min}$  内被有效修复,以此为基础的金属锂电极能够以  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度实现均匀沉积,  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度下循环 180 次后库仑效率保持在  $97\%$ ,较未处理样品( $<90\%$ )有了显著提升。Yu 等<sup>[38]</sup>在  $\text{Li-O}_2$  电池电解液中引入硅酸乙酯(TEOS)添加剂,可以与界面层的  $\text{LiOH}$  发生原位反应,生成  $\text{Si-O}$  基保护层,抑制了  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等对金属锂的进一步腐蚀,且可在循环过程中实现动态自修复,有效提升了  $\text{Li-O}_2$  电池的循环稳定性(寿命超过 144 次循环)。

## 2.2 自修复功能电解质

### 2.2.1 固态/半固态电解质

目前,学界和产业界普遍认为,开发不燃的固态或者半固态电解质的储能器件是从根本上解决安全性问题的主要途径。作为固态电解质的重要分支,聚合物电解质具有质量轻、高黏弹性、加工性好等优点,在缓冲电极体积变化、避免液体泄漏、易于制备加工和规模化生产等方面具有独特的优势<sup>[39]</sup>。然而,聚合物电解质存在一些亟待解决的问题<sup>[40-41]</sup>:由于机械强度较差,在循环过程中或者极端条件下的机械形变中发生破裂或者破碎,导致电化学器件失效;与电极的界面稳定性不良,导致锂的不均匀沉积,锂枝晶的生成会刺穿电解质层,造成内部短路等安全隐患。开发具有自修复功能的聚合物电解质是解决上述问题的重要突破口,为提升储能器件的安全性提供了新的思路。

Zhou 等通过聚合物分子的可控设计和功能化、不同官能团之间的协同作用,实现自修复聚合物电解质(SHPE)在锂离子电池中的应用。他们研究重点是包含四重氢键的脲基嘧啶酮(UPy),通过缩聚反应将 UPy 基团(UPyMA)与功能化聚乙二醇基团

(PEGMA)进行交联形成网络结构,氢键可以实现自修复功能同时提升与电极的黏附力,PEG 链段可以提供良好的离子导电性能,如图 5 所示。制备获得的电解质材料具有良好的柔韧性、快速自修复性和高拉伸性,其拉伸断裂伸长率高达  $2000\%$ ,在受到损伤后,无外部刺激的条件下  $2 \text{ h}$  内可完成自修复<sup>[42]</sup>。他们通过进一步引入聚乙二醇二胺与碳酸乙烯酯开环聚合产物,提升了自修复聚合物电解质的机械强度以及热稳定性<sup>[43]</sup>。同时,此类电解质表现出与金属锂良好的界面稳定性,以及在  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  电池中良好的循环稳定性。

通过将自修复聚合物、阻燃液体、无机纳米粒子等功能成分进行复合,可以实现多组分优势互补,是极具发展潜力的电解质体系。无机纳米粒子具有降低聚合物结晶度、增强聚合物链段运动、促进锂盐解离作用,可以有效提升聚合物材料的离子电导率、热稳定性和力学性能。为了解决纳米尺寸的陶瓷颗粒在聚合物基质中发生团聚,离子传输网络的阻塞与破坏的问题,Zhou 等<sup>[44]</sup>设计将具有自修复功能的 UPy 基团接枝到纳米  $\text{SiO}_2$  表面,再与 PEG-UPy 共混制备获得新型自修复复合聚合物电解质(SHCPE),如图 6 所示。超分子间的相互作用促进了无机纳米粒子的均匀分散,同时增加了  $\text{SiO}_2$  和聚合物基体的界面接触,在  $30^\circ\text{C}$  下表现出  $8.0 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  的离子电导率,且自修复和力学性能同时得到改善。Guo 等<sup>[45]</sup>设计将含有脲基嘧啶酮(UPy)基团的聚离子液体、咪唑类离子液体和锂盐进行复合,通过 UPy 基团间的四重氢键与聚离子液体交联形成了稳定的网络结构,同时由于聚离子液体和离子液体的相容性和静电相互作用,聚合物网络的载液量大幅提升,获得高达  $1.41 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  的室温离子电导率, $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  电池表现出了良好的充放电循环性能, $0.2 \text{ C}$  倍率下循环 120 周期后的放电容量和库仑效率分别为  $147.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $99.7\%$ ,可在断裂发生后自发修复损伤,修复过程亦可在组装好的电池中原位进行。Xia 等<sup>[46]</sup>设计开发了具有自修复功能的半固态复合电解质,由自修复聚合物(SHP)、导电陶瓷纳米颗粒(LLZGO)和电解液组成。复合电解质可以快速自愈合枝晶生长刺穿电解质产生的裂纹,强黏附性提升了与金属锂界面的相容性,促进锂离子均匀沉积,抑制锂枝晶生长,以  $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度测试,可实现对金属锂超过 1500 次的稳定溶出-沉积循环,极化电压仅为  $240 \text{ mV}$ 。为下一代锂金属电池的发展提供了新的研究策略,将推动其快速发展以及大规模应用。Whiteley 等<sup>[47]</sup>采用聚酰亚胺基可塑性共价键网络结构聚合物(即“类玻璃高分子材

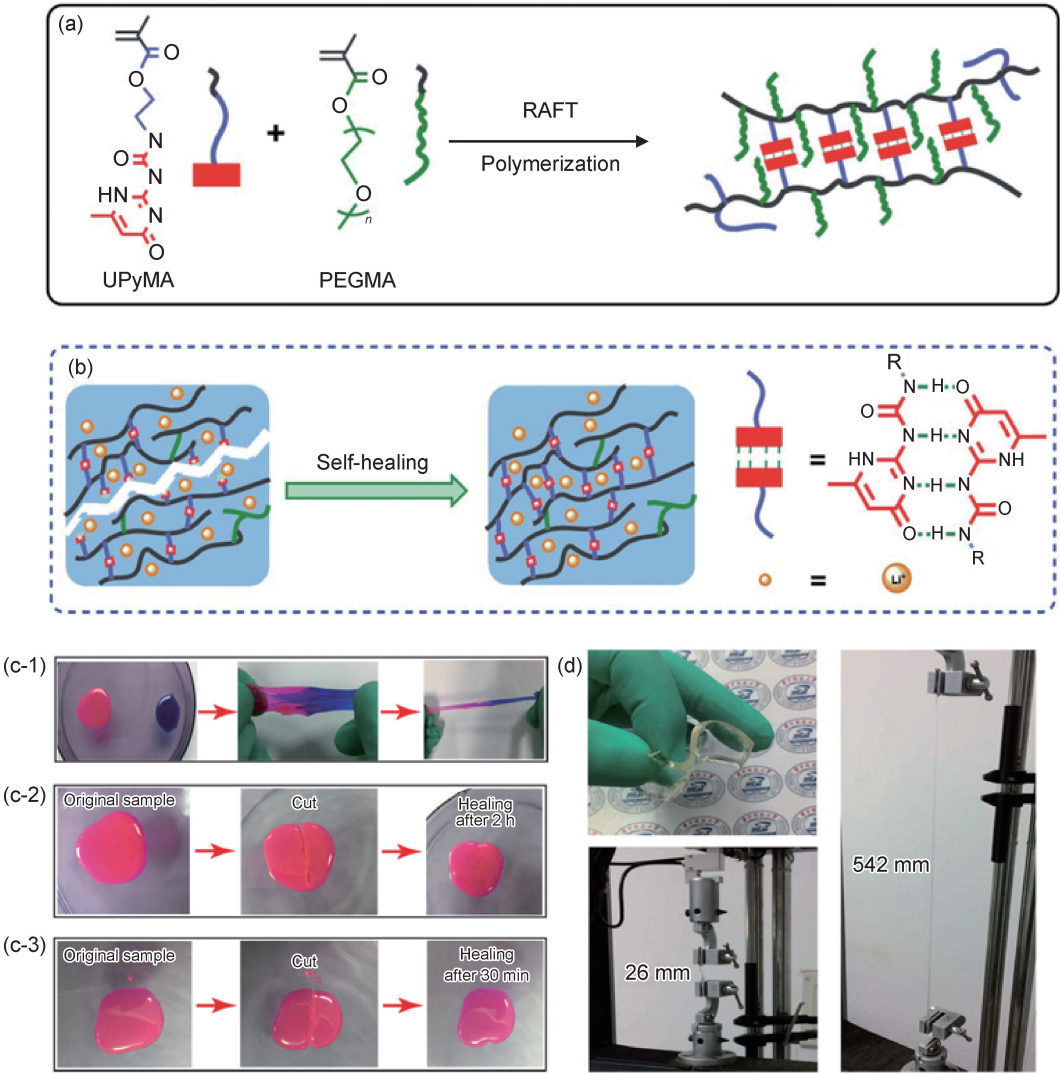


图 5 刷状聚合物合成及自修复机理、自修复聚合物照片<sup>[42]</sup>

(a)刷状共聚物的合成示意图;(b)切割表面之间的自修复聚合物电极的形成和自修复机制的示意图;(c)在环境条件(1), 30 ℃(2),60 ℃(3)下自修复聚合物电极的自修复过程;(d)柔性 SHPE 的图像和 SHPE 的拉伸性测试

Fig. 5 Photo of Brush-like copolymer synthesis and self-healing mechanism, self-healing polymer<sup>[42]</sup>

(a)schematic illustration of the synthesis of the brush-like copolymer;(b)formation of the self-healing PE and the self-healing mechanism between the cut surfaces;(c)optical images showing the self-healing process of the SHPE pieces under ambient conditions(1),at 30 ℃(2),at 60 ℃(3);(d)images of the flexible SHPE and the stretchability test of SHPE

料”)作为基质材料,与 77.5Li<sub>2</sub>S-22.5P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 硫化物固态电解质进行复合,硫化物颗粒间的空隙被自修复功能聚合物有效填充,电解质层的厚度降低至 64 μm,电解质载量高达 80%,匹配 FeS<sub>2</sub>/Li-In 电池,0.2 C 电流下 200 次循环后容量保持率为 74%。

2.2.2 水凝胶电解质

水凝胶电解质是以亲水性聚合物构成的三维网络结构为基体,填充大量可在水分子介质或者亲水性基团中解离的离子化合物构成的新型电解质体系,具有良好的柔性、自修复性能和生物相容性,在可穿戴电子设备、柔性储能器件等领域具有良好的应用前景<sup>[48-49]</sup>。

通过在水凝胶电解质基体中引入氢键,可以有效

提升机械强度,并且使其具备自修复性能。Wang 等<sup>[50]</sup>以硼砂作为交联剂采用化学交联的方法制备了聚丙烯酸(PAA)接枝的聚乙烯醇(PVA)水凝胶电解质(PVA-g-PAA/KCl),具有优异的离子导电和自修复性能,在 15 次切割/愈合循环后,该电解质仍可以在室温下、20 min 内恢复 100%的力学性能和离子电导率,主要得益于断面处分子链的快速运动及氢键的形成。组装的超级电容器在 1.0 A·g<sup>-1</sup>下显示出 85.4 F·g<sup>-1</sup>的比电容,且至少 10 次切割/愈合循环后仍可保持良好的电化学性能。Hu 等<sup>[51]</sup>开发了一种基于氢键作用的聚乙烯醇(PVA)/植酸(PA)自修复凝胶。PA 是一种无毒且丰富的天然产物,分子结构包含六



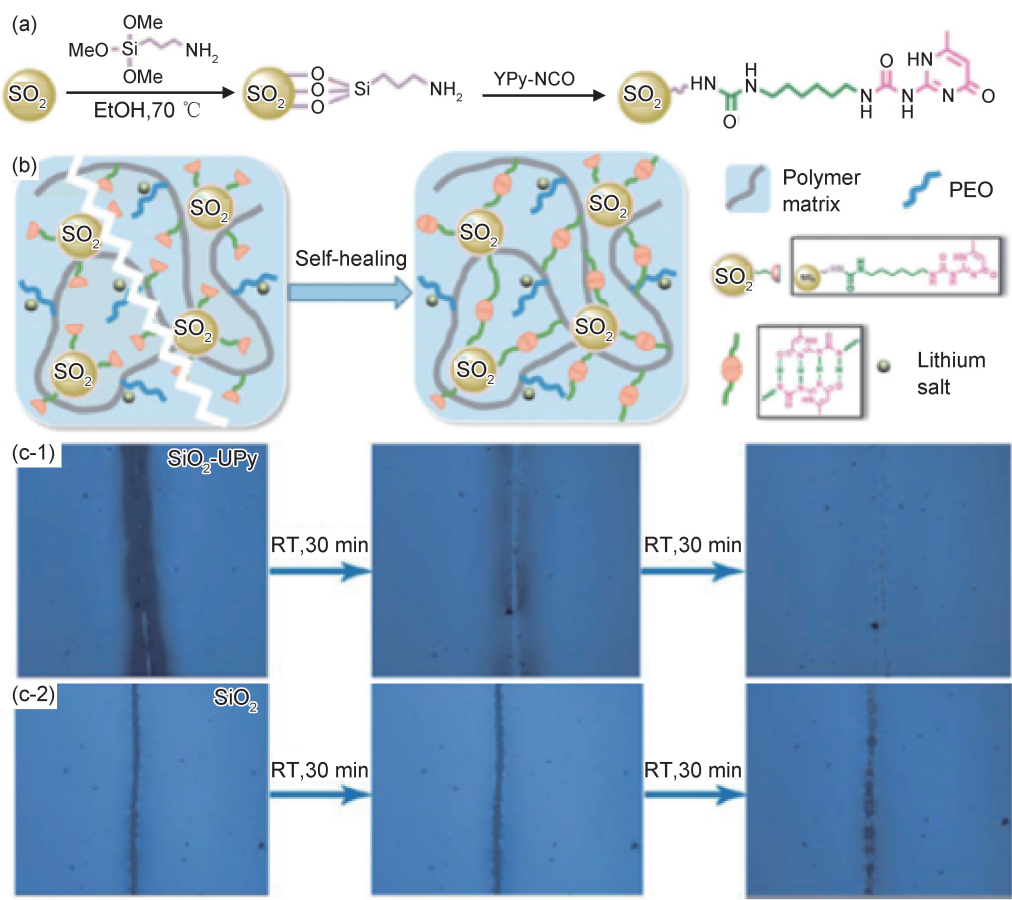


图 6 自修复复合聚合物电解质的合成、自修复机理及光学显微镜图像<sup>[44]</sup>

(a)SiO<sub>2</sub>-UPy 的制备过程;(b)具有超分子网络的 SHCPE 的结构示意图;(c)聚合物与 SiO<sub>2</sub>-UPy 混合的聚合物膜(1), 聚合物与原始 SiO<sub>2</sub> 混合的聚合物膜(2)的自修复过程的光学显微镜图像

Fig. 6 Synthesis of self-healing composite polymer electrolyte, self-healing mechanism and optical microscope image<sup>[44]</sup>

(a)preparation procedure of SiO<sub>2</sub>-UPy;(b)schematic illustration of the structure of the SHCPE with the supramolecular networks; (c)optical microscope images of the self-healing process for polymer films blended with SiO<sub>2</sub>-UPy(1) and blended with pristine SiO<sub>2</sub>(2)

个磷酸基团(P=O,P-O),与 PVA 结合产生多个氢键位点,使得 PVA 基复合凝胶的自修复性能显著提高,即使处于长时间分离状态后,仍然可以实现良好的自愈合,具有高达 1000% 的断裂拉伸率,以此为基础组装的超级电容器,具有高达 153.3 mF·cm<sup>-2</sup> 的单位面积容量。

采用功能无机粒子代替传统的有机交联剂,将粒子交联到聚合物链中,制备三维网络结构水凝胶,通过协同作用,提升凝胶电解质的机械强度和自修复性能。Zhi 的团队<sup>[52]</sup>设计制备了一种氢键和乙烯基纳米二氧化硅双交联的聚丙烯酸(VSNPs-PAA)水凝胶电解质,提升了离子导电性、拉伸强度和自修复功能,作为电解质和隔膜,匹配聚吡咯沉积的碳纳米管(PPy@CNT)电极,组装了高性能自愈合固态超级电容器,经过 20 次破碎/愈合循环,电化学性能仍保持近 100%。Huang 等<sup>[53]</sup>设计采用氢氧化钠中和后的丙烯酸单体与氯化铁聚合生成铁离子交联的聚丙烯酸钠水凝胶

(PANa-Fe<sup>3+</sup>),当被切断时,可以通过铁离子交联形成离子键连接受损表面,促进整体网络的动态重建,恢复电池性能。该水凝胶作为电解质应用于 NiCo||Zn 电池中,可以自行修复受损区域,在 4 个断裂/愈合循环周期后容量保持率达到 87% 以上。Chen 等<sup>[54]</sup>在单体引发聚合过程中引入动态金属配位键研制了具有优异伸缩性能和光学、电学多重刺激响应修复性能的纳米复合水凝胶电极和电解质。基于电极和电解质优异的本征弹性和自修复性能以及一体化器件构型设计,所构筑电容器的面电容值达到 885 mF·cm<sup>-2</sup>,拉伸应变可达原长的 8 倍,展现了快速的自修复能力。Peng 等<sup>[55]</sup>设计制备了氧化石墨(GO)掺杂的二醇硼酸酯交联聚乙烯醇水凝胶电解质(B-PVA/KCl/GO),离子电导率由未掺杂 GO 的 32.6 mS·cm<sup>-1</sup> 提升至 47.5 mS·cm<sup>-1</sup>,在被切断的情况下,5 min 内实现自修复。该电解质应用于活性炭基超级电容器,电流密度 0.3 A·g<sup>-1</sup> 时,比电容可达到 156 F·g<sup>-1</sup>,在无外界环境刺激的情况下可完

成 7 次修复循环,其电容性能基本不发生改变,为柔性超级电容器的制造提供了一种新思路。

### 3 结束语

本文总结了近年自修复聚合物材料在电化学储能领域的研究进展,在概述了自修复聚合物的自修复机理的基础上,从器件电极、电解质入手,介绍了自修复功能聚合物作为高比能电极黏结剂、界面修饰层、可修复电解质的应用研究。针对高比能电极材料体积效应大、电极和电解质层在极端应用条件下发生局部微裂纹、接触不良等问题,在电极、电解质以及界面的设计和制备中引入自修复聚合物,可以显著改善储能器件的循环稳定性和使用寿命,使储能器件的耐用性、灵活性和环境适应性得到大幅提升。

值得注意的是,目前针对自修复聚合物在储能领域的研究报道主要集中在基础科研方面,距离产业化应用还有一定差距。未来的研究方向主要聚焦如何进一步提升自修复聚合物材料的自修复速率和效率,探索自修复储能器件的工业化制备工艺,同时降低制造成本,从而为其产业化应用奠定基础。

#### 参考文献

- [1] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chem Mater*, 2010,22(3):587-603.
- [2] HARRY K J, HALLINAN D T, PARKINSON D Y, et al. Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled lithium metal electrodes[J]. *Nature Materials*, 2013, 13(1):69-73.
- [3] CHENG Y T, VERBRUGGE M W. The influence of surface mechanics on diffusion induced stresses within spherical nanoparticles[J]. *Appl Phys*, 2008,104(8):083521-083526.
- [4] DIEGELMANN R F, EVANS M C. Wound healing: an overview of acute, fibrotic and delayed healing[J]. *Front Bio*, 2003, 9(71):283-289.
- [5] SHCHUKIN D G, ZHELUDKEVICH M, YASAKAU K, et al. Layer-by-layer assembled nanocontainers for self-healing corrosion protection[J]. *Advanced Materials*, 2006,18(13):1672-1678.
- [6] LI Y, LI L, SUN J. Bioinspired self-healing superhydrophobic coatings[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 49(35): 6129-6133.
- [7] WANG X, WANG Y, BI S, et al. Optically transparent antibacterial films capable of healing multiple scratches[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014,24(3):403-411.
- [8] WANG J, KATO K, BLOIS A P, et al. Bioinspired omniphobic coatings with a thermal self-repair function on industrial materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016,8(12):8265-8271.
- [9] LI Y, CHEN S, LI X, et al. Highly transparent, nanofiller-reinforced scratch-resistant polymeric composite films capable of healing scratches[J]. *ACS Nano*, 2015,9(10):10055-10065.
- [10] LEI W, CHEN X, HU M, et al. Dynamic spongy films to im-

- mobilize hydrophobic antimicrobial peptides for self-healing bactericidal coating[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2016,4(38):6358-6365.
- [11] CHEN D, WU M, LI B, et al. Layer-by-layer-assembled healable antifouling films[J]. *Advanced Materials*, 2015,27(39):5882-5888.
- [12] OH J Y, RONDEAU-GAGNÉ S, CHIU Y C, et al. Intrinsically stretchable and healable semiconducting polymer for organic transistors[J]. *Nature*, 2016, 539(7629): 411-415.
- [13] 马场浩,杜晓渊,胡仁伟,等. 微脉管型自修复复合材料研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018,34(1):166-172.
- MA Y H, DU X Y, HU R W, et al. Development of self-healing composite materials with microvascular networks[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2018, 34(1):166-172.
- [14] HUYNH T P, SONAR P, HAICK H. Advanced materials for use in soft self-healing devices[J]. *Adv Mater*, 2017,29(19):1604973.
- [15] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. *Nature*, 2001,409(6822):794-797.
- [16] 羊海棠,吕群,方征平. 聚合物基自修复材料研究进展[J]. *材料科学与工程学报*, 2009, 27(5): 798-803.
- YANG H T, LV Q, FANG Z P. Review of self-healing polymeric composites[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2009,27(5):798-803.
- [17] GUMULA T, SZATKOWSKI P. Regeneration efficiency of composites containing two-sized capillaries[J]. *Polym Composite*, 2016,37(4):1223-1230.
- [18] KUHL N, BODE S, BOSE R K, et al. Acylhydrazones as reversible covalent crosslinkers for self-healing polymers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015,25(22):3295-3301.
- [19] CANADELL J, GOOSSENS H, KLUMPERMAN B. Self-healing materials based on disulfide links[J]. *Macromolecules*, 2011,44(8):2536-2541.
- [20] YU K, TAYNTON P, ZHANG W, et al. Influence of stoichiometry on the glass transition and bond exchange reactions in epoxy thermoset polymers[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(89):48682-48690.
- [21] YU K, TAYNTON P, ZHANG W, et al. Reprocessing and recycling of thermosetting polymers based on bond exchange reactions[J]. *RSC Advances*, 2014,4(20):10108-10117.
- [22] LU Y, GUAN Z. Olefin metathesis for effective polymer healing via dynamic exchange of strong carbon-carbon double bonds[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(34):14226-14231.
- [23] TAYNTON P, YU K, SHOEMAKER R K, et al. Heat- or water-driven malleability in a highly recyclable covalent network polymer[J]. *Advanced Materials*, 2014,26(23):3938-3942.
- [24] CHEN X. A thermally re-mendable cross-linked polymeric material[J]. *Science*, 2002, 295(5560):1698-1702.
- [25] SHERIDAN R J, ADZIMA B J, BOWMAN C N. Temperature dependent stress relaxation in a model diels-alder network[J]. *Aust J Chem*, 2011,64(8):1094-1099.
- [26] LI J, LIU Q, HO D, et al. Three-dimensional graphene structure for healable flexible electronics based on diels-alder chemis-

- try[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018,10(11):9727-9735.
- [27] TAYLOR D L, IN H P M. Self-healing hydrogels [J]. Advanced Materials, 2016,28(41):9060-9093.
- [28] WU H, CHAN G, CHOI J W, et al. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control[J]. Nature Nanotechnology, 2012,7: 310-315.
- [29] 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(12):1042-1048.
- [30] 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]. Adv Energy Mater, 2015,5(8):1401826.
- [31] MUNAOKA T, YAN X, LOPEZ J, et al. Ionically conductive self-healing binder for low cost Si microparticles anodes in Li-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018,8(14):1703138.
- [32] XU Z, YANG J, TAO Z, et al. Silicon microparticle anodes with self-healing multiple network binder[J]. Joule, 2018, 2(5):950-961.
- [33] 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(29):1801189.
- [34] ZHAO Y, ZHANG Y, SUN H, et al. A self-healing aqueous lithium-ion battery[J]. Angew Chem Int Ed, 2016,55(46): 14384-14388.
- [35] RAO J, LIU N, ZHANG Z, et al. All-fiber-based quasi-solid-state lithium-ion battery towards wearable electronic devices with outstanding flexibility and self-healing ability[J]. Nano Energy, 2018,51:425-433.
- [36] WINTER M, BARNETT B, XU K. Before Li ion batteries[J]. Chem Rev, 2018,118(23):11433-11456.
- [37] ZHENG G, WANG C, PEI A, et al. High-performance lithium metal negative electrode with a soft and flowable polymer coating [J]. ACS Energy Lett, 2016,1(6):1247-1255.
- [38] YU Y, YIN Y, MA J, et al. Designing a self-healing protective film on a lithium metal anode for long-cycle-life lithium-oxygen batteries[J]. Energy Storage Mater, 2019,18:382-388.
- [39] 李杨,丁飞,桑林,等. 全固态锂离子电池关键材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2016,5(5):615-626.
- LI Y, DING F, SANG L, et al. A review of key materials for all-solid-state lithium ion batteries[J]. Energy Storage Sci Technol, 2016, 5(5): 615-626.
- [40] JANEK J, ZEIER W G. A solid future for battery development [J]. Nat Energy, 2016,1(9):1-4.
- [41] MANTHIRAM A, YU X, WANG S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. Nat Rev Mater, 2017,2(3):1-16.
- [42] ZHOU B, HE D, HU J, et al. A flexible, self-healing and highly stretchable polymer electrolyte *via* quadruple hydrogen bonding for lithium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2018,6(25):11725-11733.
- [43] ZHOU B, ZUO C, XIAO Z, et al. Self-healing polymer electrolytes formed *via* dual-networks: a new strategy for flexible lithium metal batteries[J]. Chem-Eur J, 2018,24(72):19200-19207.
- [44] ZHOU B, JO Y H, WANG R, et al. Self-healing composite polymer electrolyte formed *via* supramolecular networks for high-performance lithium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2019,7(17):10354-10362.
- [45] GUO P, SU A, WEI Y, et al. Healable, highly conductive, flexible and nonflammable supramolecular ionogelelectrolytes for lithium ion batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2019,11(21): 19413-19420.
- [46] XIA S, LOPEZ J, LIANG C, et al. High-rate and large-capacity lithium metal anode enabled by volume conformal and self-healable composite polymer electrolyte[J]. Adv Sci, 2019,6(9): 1802353.
- [47] WHITELEY J M, TAYNTON P, ZHANG W, et al. Ultra-thin solid-state Li-ion electrolyte membrane facilitated by a self-healing polymer matrix[J]. Adv Mater, 2015,43(27):6922-6927.
- [48] 寻之玉,侯璞,刘畅,等. 聚合物电解质在超级电容器中的研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(11):71-83.
- XUN Z Y, HOU P, LIU Y, et al. Research progress of polymer electrolytes in supercapacitors[J]. Journal of Materials Engineering, 2019,47(11):71-83.
- [49] 巩桂芬,徐阿文,邹明贵,等. EVOH-SO<sub>3</sub>Li/P(VDF-HFP)/HAP 锂离子电池隔膜的制备及电化学性能[J]. 材料工程, 2020, 48(5):75-82.
- GONG G F, XU A W, ZOU M G, et al. Preparation and electrochemical properties of EVOH-SO<sub>3</sub>Li/poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)/hydroxyapatite lithium-ion battery separator[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(5):75-82.
- [50] WANG Z, TAO F, PAN Q. A self-healable polyvinyl alcohol-based hydrogel electrolyte for smart electrochemical capacitors [J]. J Mater Chem A, 2016,4(45):17732-17739.
- [51] HU R, ZHAO J, WANG Y, et al. A highly stretchable, self-healing, recyclable and interfacial adhesion gel: preparation, characterization and applications[J]. Chem Eng J, 2019, 360: 334-341.
- [52] HUANG Y, ZHONG M, HUANG Y, et al. A self-healable and highly stretchable supercapacitor based on a dual crosslinked polyelectrolyte[J]. Nat Commun, 2015,6(1):1-8.
- [53] HUANG Y, LIU J, WANG J, et al. An intrinsically self-healing NiCo || Zn rechargeable battery by self-healable ferric-ion-crosslinking sodium polyacrylate hydrogel electrolyte[J]. Angew Chem Int Ed, 2018,10(22): 9810-9813.
- [54] CHEN C R, QIN H, CONG H P, et al. A highly stretchable and real-time healable supercapacitor[J]. Adv Mater, 2019, 31(19): 1900573.
- [55] PENG H, LV Y, WEI G, et al. A flexible and self-healing hydrogel electrolyte for smart supercapacitor[J]. Power Sources, 2019,431:210-219.

收稿日期:2020-03-09;修订日期:2020-10-13

通讯作者:李杨(1988—),女,高级工程师,博士,研究方向为新型化学电源,联系地址:天津市西青区海泰华科七路6号中国电子科技集团公司第十八研究所(300384),E-mail:li\_yang11@126.com;刘兴江(1965—),男,研究员,博士生导师,博士,研究方向为电能源,联系地址:天津市西青区海泰华科七路6号中国电子科技集团公司第十八研究所(300384),E-mail:xjliu@nklps.org

(本文责编:高磊)