

الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده مورد استفاده در باتری‌های لیتیومی

مبینا رازانی، مارال قهرمانی*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه فرایندهای پلیمریزاسیون

چکیده ...

باتری‌های لیتیومی به‌عنوان یکی از پیشرفته‌ترین و مناسب‌ترین باتری‌های قابل شارژ، در سال‌های اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. الکترولیت‌های پلیمری، از اجزای اصلی باتری و جایگزین مناسبی برای الکترولیت‌های مایع در نسل‌های بعدی باتری هستند. الکترولیت‌های پلیمری مورد استفاده در باتری، به دلیل حرکت متناوب یون‌ها یا آسیب‌های فیزیکی، ممکن است دچار آسیب یا افت عملکرد شوند. به‌منظور جلوگیری از خسارات ناشی از این پدیده، استفاده از الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده به‌عنوان راهکاری مناسب پیشنهاد می‌شود. توانایی خودترمیم‌شوندگی در الکترولیت‌های پلیمری، باعث می‌شود که به محض ایجاد شکاف یا ترک در سطح آن‌ها، بدون نیاز به هیچ‌گونه محرکی، الکترولیت‌ها شروع به ترمیم خود کرده و پس از ترمیم، قادر به بازیابی همه خواص خود باشند. این توانایی، از ریزساختار و نوع پیوندهای شیمیایی پلیمرهای خودترمیم‌شونده ناشی می‌شود. به‌طور کلی، الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده مورد استفاده در باتری‌ها، به دو دسته کلی الکترولیت‌های پلیمری بر پایه پیوند کووالانسی برگشت‌پذیر و الکترولیت‌های پلیمری بر پایه پیوند غیرکووالانسی برگشت‌پذیر از نوع پیوند ابرمولکولی تقسیم بندی می‌شوند. با توجه به اهمیت این موضوع، در این تحقیق مروری بر الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده مورد استفاده در نسل‌های بعدی باتری‌های لیتیومی انجام خواهد شد.

واژه‌های کلیدی:

باتری لیتیومی،
الکترولیت‌های پلیمری،
خودترمیم‌شونده،
پیوند کووالانسی
برگشت‌پذیر،
پیوندهای ابرمولکولی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

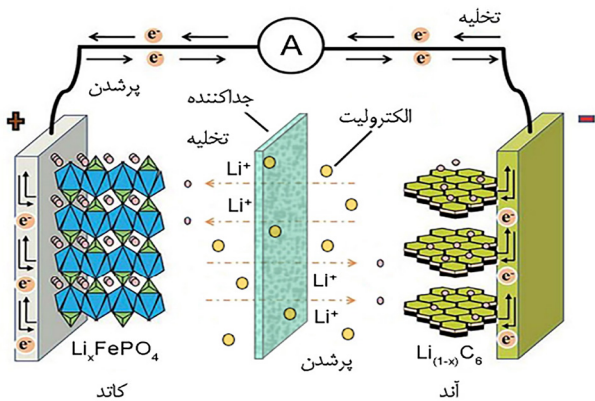
maral.ghahramani@modares.ac.ir

۱ مقدمه

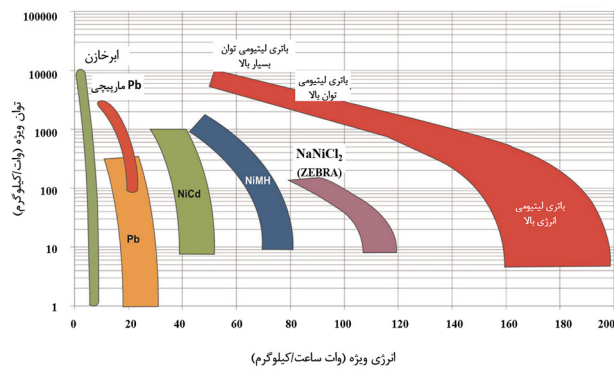
برای حفظ عملکرد باتری مورد نیاز است. الکترولیت‌های مایع (LES) از نمک لیتیوم حل شده در حلال‌های کربنات آلی با وزن مولکولی کم تشکیل شده‌اند، در نتیجه هدایت یون‌های لیتیوم در این گروه از الکترولیت‌ها به راحتی صورت می‌گیرد. استفاده از حلال‌های قابل اشتعال (مانند کربنات‌ها و اترها) در این گروه از الکترولیت‌ها، نگرانی‌های ایمنی زیادی مانند خطر آتش‌سوزی، انفجار و نشت الکترولیت را به همراه داشته است [۷]. بنابراین، جایگزینی الکترولیت‌های مایع با الکترولیت‌های پایدارتر و ایمن‌تر به منظور بهبود عملکرد باتری‌های لیتیومی بسیار مهم است [۲]. الکترولیت‌های پلیمری (PES) عموماً از میزبان پلیمری و نمک لیتیوم تفکیک شده، تشکیل شده و دارای مزایایی مانند سازگاری با الکترودها، جلوگیری از نشت حلال‌های مایع، ساخت آسان و استحکام مکانیکی خوب هستند [۲]. PES را می‌توان به چهار نوع الکترولیت‌های پلیمری جامد (SPES)، الکترولیت‌های پلیمری ژل (GPEs)، الکترولیت‌های نرم شده با نرم‌کننده (PPEs) و الکترولیت‌های پلیمری مرکب (CPES) تقسیم کرد [۸]. در سال‌های اخیر، SPES به دلیل ایمنی بالا، انعطاف‌پذیری و پایداری شیمیایی قابل قبول به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند، اما رسانایی یونی کم و تماس سطحی ضعیف با الکترودها، کاربرد عملی بیشتر این گروه از الکترولیت‌ها را محدود می‌کند. به همین سبب، GPEها که دارای رسانایی یونی و انعطاف‌پذیری بالا و همچنین تماس سطحی خوب با الکترودها هستند، می‌توانند گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای عملی در باتری‌های لیتیومی در نظر گرفته شوند [۹]. PES می‌تواند به راحتی توسط نیروهای خارجی در طول مونتاژ و کارکرد باتری‌ها از بین بروند که منجر به مسدود شدن رسانایی یون لیتیوم، اتصال کوتاه و عمر کوتاه آن‌ها می‌شود. بنابراین PES آسیب دیده به قابلیت ترمیم خودبه‌خود از

امروزه دستگاه‌های ذخیره‌ساز و تبدیل‌کننده انرژی الکتروشیمیایی از جمله باتری‌ها، سلول‌های سوختی، ابرخازن‌ها و غیره نقش مهمی در عملی ساختن رویکرد جهانی برای به حداقل رساندن استفاده از کربن برای توسعه پایدار را به عهده دارند [۱]. باتری‌های لیتیومی به دلیل انرژی ویژه، عمر چرخه بالا، خواص الکتروشیمیایی مناسب، پایداری، عمر چرخه شارژ-تخلیه طولانی، قابلیت سرعت بالای شارژ-تخلیه، نرخ خود تخلیه کم، محدوده ولتاژ عملیاتی گسترده و سازگاری با محیط زیست به طور گسترده در دستگاه‌های ذخیره‌ساز انرژی از جمله وسایل الکترونیکی قابل حمل، شبکه‌های هوشمند و وسایل نقلیه الکتریکی استفاده می‌شوند. با رشد سریع نیازهای انرژی در دهه آینده، توسعه باتری‌های لیتیومی بسیار مهم خواهد بود [۲]. نمودار راگون، منحنی شناخته شده برای مقایسه چگالی انرژی ذخیره‌سازهای انرژی است. در این نمودار، مقادیر توان ویژه (وات/کیلوگرم) برحسب انرژی ویژه (وات ساعت/کیلوگرم) رسم شده است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، باتری‌های لیتیومی در مقایسه با سایر ذخیره‌سازها، از چگالی انرژی و توان بالاتری برخوردار هستند.

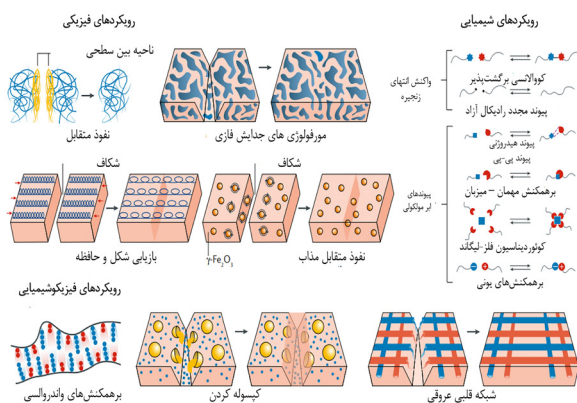
به‌طور کلی، باتری لیتیومی از بخش‌های کاتد [۴] (الکتروده مثبت) و آند [۵] (الکتروده منفی) تشکیل شده، که درون الکترولیت مایع حاوی یون‌های لیتیوم قرار می‌گیرند. در هر سمت الکتروده باتری لیتیومی، جمع‌کننده جریانی تعبیه شده است که وظیفه آن جمع کردن و انتقال الکترون به سمت مدار جریان است [۶]. مطابق شکل ۲، الکترودها توسط جداکننده پلیمری [۷] از یکدیگر جدا شده‌اند که این امر تسهیل‌کننده حرکت یون‌های لیتیوم بر خلاف جهت حرکت الکترون‌ها بین دو الکتروده است. الکترولیت یکی از اجزای اصلی باتری‌های لیتیومی است که



شکل ۲ فرایند شارژ و تخلیه باتری لیتیومی [۶].



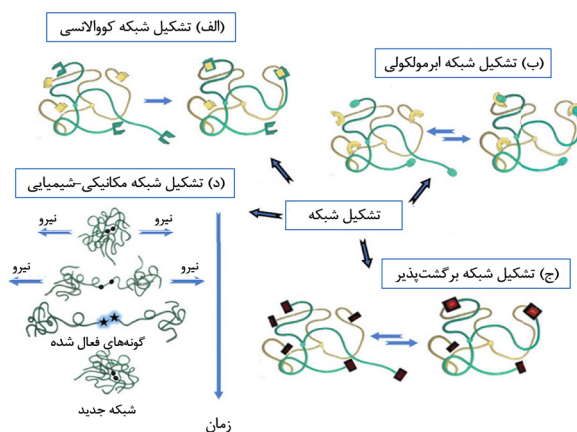
شکل ۱ نمودار راگون [۳].



شکل ۳ سازوکارهای خودترمیم‌شوندگی فیزیکی، شیمیایی و شیمی-فیزیکی [۲۶].

ترکیبی از رویدادهای فیزیکی و شیمیایی (شیمی-فیزیکی) هستند (شکل ۳) [۲۶].

انواع مختلف سازوکارهای خود ترمیم‌شونده شیمیایی در شکل ۳ شرح داده شده است. اصول خودترمیم‌شوندگی شیمیایی را می‌توان به دو دسته اصلی تشکیل شبکه کووالانسی (شکل ۴-الف) و تشکیل شبکه ابرمولکولی (شکل ۴-ب) طبقه‌بندی کرد. علاوه بر این، می‌توان دو دسته‌بندی برای سامانه‌های پلیمری «برگشت‌پذیر» ذاتی (شکل ۴-ج) و تشکیل شبکه مکانیکی-شیمیایی مولکول‌ها با اثر مستقیم نیروی مکانیکی (شکل ۴-د) ایجاد کرد. از میان سازوکارهای ذکر شده، خودترمیم‌شوندگی بر اساس پیوند کووالانسی و خودترمیم‌شوندگی بر اساس تشکیل شبکه ابرمولکولی، بیشتر از سایرین مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۷]. در ادامه، به انواع گروه‌بندی این دو روش پرداخته خواهد شد.

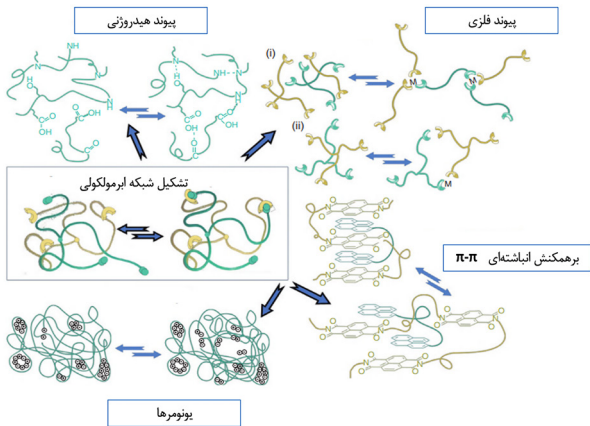


شکل ۴ حالات مختلف تشکیل شبکه‌های (الف) کووالانسی (ب) ابرمولکولی (ج) برگشت‌پذیر (د) مکانیکی-شیمیایی [۲۷].

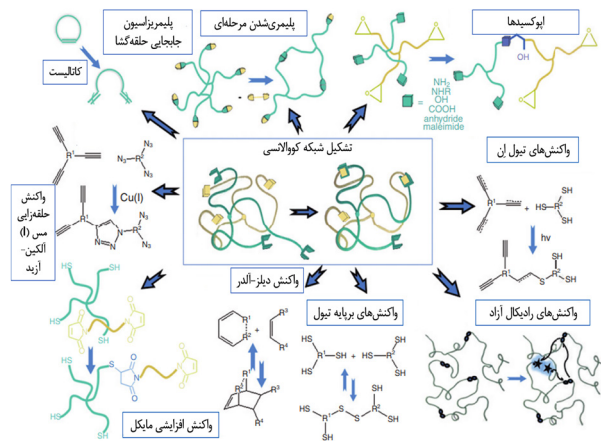
آسیب‌ها نیاز دارند که می‌تواند به‌طور موثر خطر ایمنی را از بین ببرد و قابلیت اطمینان باتری‌ها را افزایش دهد [۱۰]. پدیده خودترمیم‌شوندگی، به توانایی بهبود خودبه‌خودی از آسیب‌های مکانیکی اشاره دارد و ویژگی حیاتی به‌منظور بقا در طبیعت است. موجودات زنده به‌دلیل توانایی ترمیم آسیب‌ها می‌توانند از صدمات مکانیکی جان سالم به در ببرند و عملکردهای خود را بازیابی کنند [۱۱-۱۳]. این پدیده بقای موجودات را تا حد زیادی افزایش می‌دهد. با الهام از طبیعت، گروهی از پلیمرهای خودترمیم‌شونده بر اساس بازسازی سطح مشترک از طریق پیوندهای شیمیایی برگشت‌پذیر [۱۴] مانند پیوند کووالانسی برگشت‌پذیر ایمنی، دی‌سولفیدی و دیلز-آلدِر و همچنین پیوندهای غیرکووالانسی برگشت‌پذیر از نوع ابرمولکولی مانند برهم‌کنش‌های فلز-لیگاند [۱۵]، برهم‌کنش میزبان-میهمان [۱۶]، پیوند هیدروژنی [۱۷]، پیوند یونی، و پیوند پای-پای ($\pi-\pi$ Stacking) مورد توجه قرار گرفتند. با توسعه شناختن فناوری باتری لیتیومی، تحقیق و آشنایی با چالش‌های علمی دنیا در این حوزه مورد اهمیت است. در این مقاله، با مروری بر گروه‌بندی پلیمرهای خود ترمیم‌شونده و همچنین بررسی عوامل ایجادکننده توانایی خودترمیم‌شوندگی در آن‌ها، به اهمیت پدیده خودترمیم‌شوندگی و تأثیر استفاده از پلیمرهای خودترمیم‌شونده به‌عنوان الکترولیت پلیمری در باتری‌های لیتیومی پرداخته خواهد شد.

۲ گروه‌بندی پلیمرهای خودترمیم‌شونده

خودترمیم‌شوندگی، توانایی ترمیم خودبه‌خود آسیب‌های مکانیکی و بازگرداندن عملکردهای اولیه است. رویکردهای اصلی خودترمیم‌شوندگی پلیمرها شامل خودترمیم‌شوندگی فیزیکی و خودترمیم‌شوندگی شیمیایی در سطح مولکولی است. فرایندهای خودترمیم‌شوندگی فیزیکی شامل نفوذ بین‌زنجیره‌ای، مورفولوژی‌های جدایی فاز، اثرات حافظه شکل و افزودن نانوذرات ابرپارامغناطیس است. در مقابل، فرایندهای شیمیایی شامل پیوندهای برگشت‌پذیر کووالانسی [۱۴، ۱۸، ۱۹] (Reversible Covalent Bonds)، واکنش‌های رادیکال آزاد [۲۰، ۲۱] (Free-radical Reactions)، برهم‌کنش‌های ابرمولکولی پویا [۲۲-۲۵] (Supramolecular Dynamic Bonds) مانند پیوندهای هیدروژنی (Hydrogen Bondings)، برهم‌کنش‌های میزبان-میهمان (Guest-host Interactions)، کئوردیناسیون فلز-لیگاند (Metal-ligand Coordination) و برهم‌کنش‌های یونی (Ionic Interactions) بین زنجیره‌های پلیمری هستند. بسیاری از فرایندهای خود ترمیم‌شوندگی شامل



شکل ۶ روش‌های خودترمیم‌شوندگی بر اساس تشکیل شبکه‌های ابرمولکولی [۲۷].



شکل ۵ روش‌های خودترمیم‌شوندگی بر اساس تشکیل شبکه‌های پیوندی کووالانسی [۲۷].

را در ساخت باتری‌های لیتیومی انعطاف‌پذیر محبوب می‌کند [۲۶].

۳ اهمیت استفاده از پلیمرهای خودترمیم شونده در باتری‌های لیتیومی

علاقه روزافزون به دستگاه‌های پوشیدنی مانند ساعت و عینک‌های هوشمند، پوست‌های مصنوعی و دستگاه‌های پزشکی قابل کاشت، توجه زیادی را برای توسعه دستگاه‌های الکترونیکی انعطاف‌پذیر به خود جلب کرده است. به‌منظور دستیابی به عملکردهای برجسته در چنین دستگاه‌هایی، توسعه سامانه‌های انعطاف‌پذیر و سبک‌وزن ذخیره‌ساز انرژی، ضروری است. ذخیره‌سازهای انرژی انعطاف‌پذیر در هنگام مواجهه با ضربات مکانیکی و همچنین استفاده در کاربردهای که شامل تاشدن/خم‌شدن است، عملکرد خود را از دست نخواهند داد. در میان این سامانه‌ها، باتری‌های لیتیومی انعطاف‌پذیر به‌دلیل چگالی انرژی بالا و عمر چرخه طولانی، به‌طور گسترده به‌عنوان سامانه انعطاف‌پذیر ذخیره‌ساز انرژی شناخته شده است [۲۸]. در مقایسه با باتری‌های لیتیومی معمولی، باتری‌های لیتیومی انعطاف‌پذیر به‌دلیل نیاز دستگاه‌های الکترونیکی باید دارای قابلیت خم‌شدن، سبک‌وزن، کشش‌پذیر و قابل کاشت باشند [۲۹]. SPES به‌عنوان جزء کلیدی باتری‌های انعطاف‌پذیر، در معرض فشارهای خارجی مانند کشش، پیچش و خم شدن قرار گرفته و این موضوع منجر به ایجاد ترک‌های ریز و شکستگی در PES می‌شود. با استفاده از الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده، شکاف‌های الکترولیت‌ها می‌تواند به‌طور خودکار از طریق نیروهای داخلی ترمیم شوند و در نتیجه بهبود

در مفاهیم خودترمیم‌شوندگی مبتنی بر شبکه‌های کووالانسی، نقاط شبکه با پیوند کووالانسی در واکنش شیمیایی ایجاد می‌شوند. خودترمیم‌شوندگی شیمیایی را می‌توان به واکنش‌های برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر تقسیم بندی کرد (شکل ۵). روش‌های برگشت‌پذیر، مانند واکنش‌های پیوند ایمینی، پیوند دی‌سولفیدی، دیلز-آلدر (Diels-Alder) و پلیمری‌شدن مرحله‌ای، فرصتی را برای چرخه‌های ترمیم چندگانه فراهم می‌کنند. در حالی که روش‌های برگشت‌ناپذیر مانند پلیمری‌شدن حلقه‌گشا مبتنی بر میکروکپسول، اپوکسیدها یا رویکردهای کلیکی (Click Reactions) مختلف، نمی‌توانند ناحیه‌ای که یک بار آسیب دیده را برای بار دوم بهبود بخشند. به همین سبب، خودترمیم‌شوندگی از طریق پیوند کووالانسی برگشت‌پذیر برای کاربردهایی که نیازمند قابلیت ترمیم‌شوندگی چندباره است، بیشتر مورد توجه است [۲۷].

از طرف دیگر، شبکه ابرمولکولی دارای پیوند غیر کووالانسی با ماهیت پیوند هیدروژنی، کئوردیناسیون فلز-لیگاند، برهم‌کنش پای-پای و پیوند یونی هستند (شکل ۶). اگرچه این برهم‌کنش‌ها در مقایسه با پیوند کووالانسی نسبتاً ضعیف هستند، اما در مجموع، سامانه‌های مکانیکی قوی و بسیار پویا را تشکیل می‌دهند. برخلاف پیوند کووالانسی، شبکه‌هایی که با پیوندهای غیر کووالانسی در کنار هم قرار می‌گیرند را می‌توان به‌طور برگشت‌پذیر از حالت‌های سیال مانند، چگالی کم و حجم آزاد بالا به شبکه‌های جامد، کم‌حجم، الاستیک و پلاستیکی بازسازی کرد. پلیمرهای دارای پیوند ابرمولکولی معمولاً دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) پایینی را نشان می‌دهند که منجر به ایجاد پلیمرهای نرم و انعطاف‌پذیر می‌شود و در نتیجه استفاده از آن‌ها

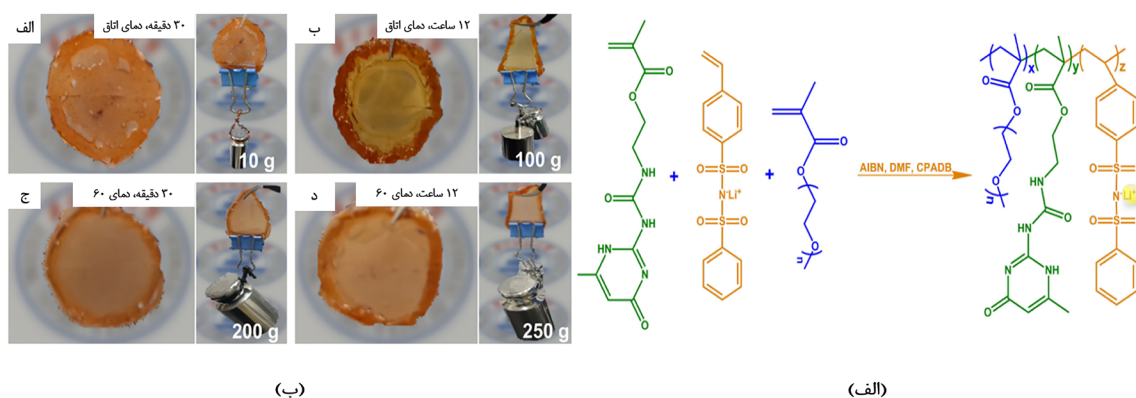
زنجیره‌های جانبی PEGMA، رسانایی یونی و پیوندهای هیدروژنی فراوان در ساختار UPyMA، انعطاف‌پذیری نسبتاً خوبی را می‌توانند ارائه دهند. همچنین UPyMA با پیوند هیدروژنی چهارگانه، خاصیت خودترمیم‌شوندگی SIPE‌ها را بهبود می‌بخشد. برای بررسی عملکرد خودترمیم‌شوندگی این الکترولیت (شکل ۷-ب)، غشای ساخته‌شده با تیغ به دو قسمت تقسیم شد و بدون وجود هیچ‌گونه محرک بیرونی، دو قسمت در مجاورت یکدیگر قرار داده شدند. پس از گذشت ۳۰ دقیقه نگره‌داری نمونه در دمای اتاق، این غشا توانست خود را ترمیم کند و قادر به تحمل وزن یک وزنه ۱۰ گرمی بود. [۹]. در کار دیگری، بینگهوا جو و همکاران [۳۱] الکترولیت پلیمری خودترمیم‌شونده بر اساس سیکلوفسفازن (CPSHPE) از طریق هم‌پلیمری شدن مونومرهای هگزا (۴-اتیل آکریلات فنوکسی) سیکلوتری فسفازن (HCP)، UPyMA و PEGMA را تحت پرتو UV سنتز کردند. در الکترولیت پلیمری خودترمیم‌شونده CPSHPE، نواحی HCP خواص مکانیکی الکترولیت‌های پلیمری را می‌تواند بهبود بخشد. هم‌زمان، هسته سیکلوفسفازن و گروه‌های فیل در HCP، می‌تواند به الکترولیت پلیمری پایداری حرارتی و بازدارندگی شعله خوبی ببخشد. برای ارزیابی پایداری حرارتی الکترولیت‌های پلیمری و بررسی اثر ساختار پیوند متقابل بر دمای تجزیه حرارتی، آزمون گرما وزن‌سنجی (TGA) بر روی این الکترولیت انجام شد و نتایج حاکی از پایداری حرارتی الکترولیت‌ها تا حدود دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بود [۳۱]. بینگهوا جو و همکاران [۳۲] در کار دیگری الکترولیت پلیمری خودترمیم‌شونده را با استفاده از مونومرهای UPyMA و PEGMA سنتز کردند. برای بررسی پنجره پایداری الکتروشیمیایی این الکترولیت خود ترمیم‌شونده، سلول متقارن Li/SHPE/Li مونتاژ

عملکرد چرخه و افزایش عمر مفید باتری‌های لیتیومی را به همراه خواهد داشت [۳۰]. استفاده و توسعه الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده یکی از ضرورت‌های توسعه نسل بعدی باتری‌های لیتیومی است. در ادامه، به مرور تفصیلی تحقیقات انجام‌شده در حوزه کاربرد الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده در باتری‌های لیتیومی، پرداخته خواهد شد.

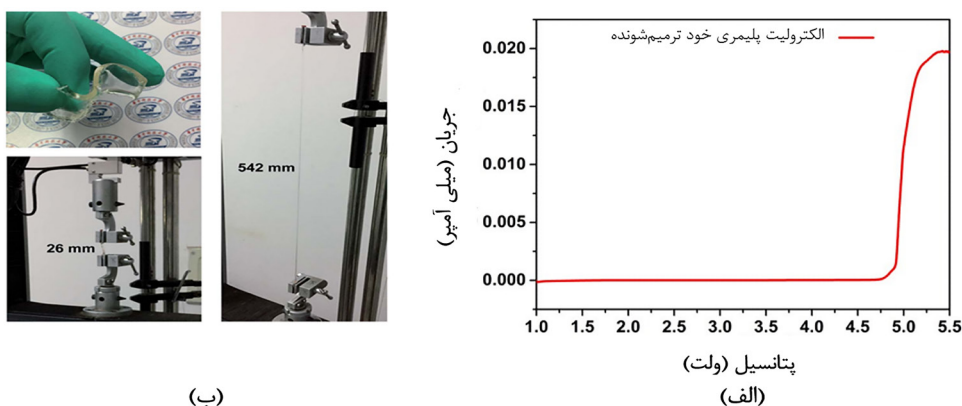
۴ الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده بر اساس پیوندهای ابرمولکولی

۴-۱ پلیمرهای خودترمیم‌شونده بر پایه پیوند هیدروژنی

پیوند هیدروژنی را می‌توان به‌عنوان جاذبه دوقطبی-دوقطبی جهت‌دار بین یک اتم الکترون‌گاتیو و یک اتم هیدروژن که با اتمی با بار منفی دارای یک جفت الکترون پیوندی است، توصیف کرد. استحکام پیوند هیدروژنی، پاسخ‌دهی آن به محرک‌های خارجی، ویژگی‌های قابل تنظیم و ماهیت پویا، نقشی اساسی در توانایی خودترمیم‌شوندگی این پیوند ایفا می‌کند [۱]. به همین سبب، تحقیقات زیادی بر روی الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده دارای پیوند هیدروژنی صورت گرفته است. هویهوی گن و همکاران [۹]، الکترولیت پلیمری رسانای تک‌یونی خودترمیم‌شونده (SIPes) را با استفاده از هم‌پلیمری شدن مونومرهای پلی (اتیلن گلیکول) متیل‌اتر متاکریلات (PEGMA)، (۲-۳-۶-متیل-۴-اکسو-۱،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲-یل) (اوریدو) اتیل متاکریلات (UPyMA) و لیتیوم ۴-استایرن سولفونیل (فنیل سولفونیل) ایمید (SSPSILi) طراحی کردند (شکل ۷-الف). در ادامه از کوپلیمرهای سنتز شده، به‌منظور استفاده در باتری، غشا تهیه شد.



شکل ۷ الف) سازوکار هم‌پلیمری شدن الکترولیت خودترمیم‌شونده رسانای تک‌یون SIPE، ب) تصاویر نوری از فرایند خودترمیمی غشاهای ساخته‌شده در شرایط مختلف خودترمیمی [۹].



شکل ۸ (الف) پنجره پایداری الکتروشیمیایی SHPE (ب) SHPE انعطاف‌پذیر و آزمون کشش [۳۲].

و $\text{SiO}_2\text{-UPy}$ ، SHCPE-10 (حاوی ۱۰٪ پرکننده $\text{SiO}_2\text{-UPy}$) و CDE-10 (حاوی ۱۰٪ پرکننده SiO_2) سنتز شدند. شکل ۹-الف منحنی‌های تنش-کرنش کششی نمونه‌های SHCPE-10، CPE-10، SHCPE-10 و SHCPE-10 ترمیم‌شده را نشان می‌دهد. مطابق با شکل، تنش کششی نمونه CPE-10، ۵۷ کیلو پاسکال بود که در مقایسه با آن، تنش کششی نمونه SHCPE-10 به دلیل گروه‌های UPy بر سطح پرکننده‌ها، به ۱۲۰ کیلو پاسکال افزایش یافت. نتایج نشان داد که SHCPE-10 خاصیت خودترمیم‌شوندگی و استحکام مکانیکی مطلوبی دارد [۲].

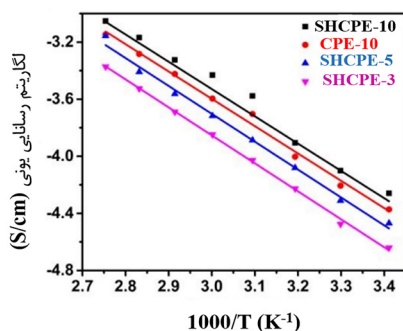
برای بررسی اثر پرکننده‌ها بر رسانایی یونی، غشاهای سنتز شده در سلول‌هایی با الکترودهای فولادی ضد زنگ متقارن سرهم‌بندی شدند. شکل ۹-ب وابستگی دمایی رسانایی یونی را برای غشاهای با درصد مختلف پرکننده نشان می‌دهد. مطابق با این نمودار، تغییرات رسانایی یونی در برابر دمای مطلق تقریباً خطی است و از قانون آرنیوس پیروی می‌کند. رسانایی یونی برای الکترولیت‌های پلیمری در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد نیز بررسی شد و میزان آن برای غشای SHCPE-3، حدود $3/34 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ بود. با این حال نمونه SHCPE-10 بالاترین رسانایی یونی در میان غشاهای سنتز شده با میزان $8/01 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ را نشان داد که تقریباً ۴ برابر الکترولیت خالص PEG-UPy بود. در مقایسه با CPE-10، SHCPE-10 حاوی پرکننده SiO_2 خالص نیز، رسانایی یونی $6/20 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ را در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد نشان داد. بهبود قابل توجه رسانایی یونی با افزایش $\text{SiO}_2\text{-UPy}$ را می‌توان به افزایش سطح فاز میانی پلیمر/نانوذره مرتبط ساخت [۲].

۲-۴ پلیمرهای خودترمیم‌شونده بر پایه پیوند یونی

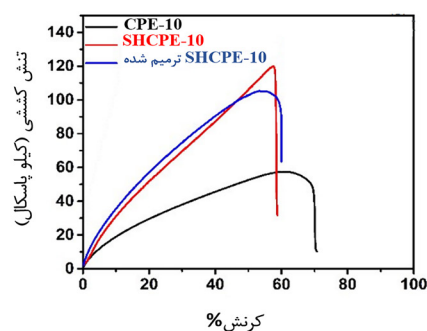
پلیمرهای خودترمیم‌شونده مبتنی بر پیوند یونی، معمولاً دارای ۱۵٪ مولی پیوند یونی هستند. حضور گونه‌های یونی می‌تواند

و آزمون ولتامتری رویشی خطی (LSV) در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. همان‌طور که در شکل ۸-الف نشان داده شده است، هیچ جریان اکسایشی واضحی تا ۴/۸ ولت در مقابل Li^+/Li شناسایی نشد، این موضوع حاکی از پنجره پایداری الکتروشیمیایی وسیع این الکترولیت پلیمری بود که در نتیجه می‌تواند برای LIB‌های با پتانسیل بالا استفاده شود. جالب توجه است که این الکترولیت پلیمری خود ترمیم‌شونده، علاوه بر انعطاف‌پذیری قابل توجه، قابلیت کشش خوبی را با کرنش بیش از ۲۰۰٪ نشان داد (شکل ۸-ب) [۳۲].

CPES که از ترکیب پرکننده‌های سرامیکی در ماتریس پلیمری تشکیل می‌شوند، به دلیل هدایت یونی بهبودیافته، سطح مشترک نسبتاً پایدار با الکترودها و استحکام مکانیکی بالاتر، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲]. در تحقیقی، بینگهوا جو و همکاران [۲] الکترولیت پلیمری کامپوزیت خودترمیم‌شونده و تقویت‌شده با شبکه‌های ابرمولکولی SHCPE را از طریق افزودن نانوذرات SiO_2 اصلاح شده با گروه‌های UPy به ماتریس پلیمری قابل ترمیم، سنتز کردند. برای این منظور، ابتدا نانوذرات $\text{SiO}_2\text{-UPy}$ توسط اتصال گروه‌های UPy بر روی سطح SiO_2 تهیه و به ماتریس کوپلیمر PEG-UPy اضافه شدند. برهم‌کنش‌های ابر مولکولی می‌توانند پراکندگی یکنواخت پرکننده‌ها را بهبود و فاز میانی بین SiO_2 و ماتریس پلیمری را افزایش دهند. بر این اساس، رسانایی یونی SHCPE در مقایسه با CPE حاوی SiO_2 خالص به طور موثری افزایش یافت. مهم‌تر از آن، خود ترمیم‌شوندگی و خواص مکانیکی SHCPE نیز به دلیل افزایش محل‌های اتصال متقابل فعال در ماتریس پلیمری بهبود یافت. برای بررسی اثر افزودن پرکننده‌ها بر استحکام مکانیکی الکترولیت‌های پلیمری، نمونه‌های SHCPE-3 (حاوی ۳٪ پرکننده $\text{SiO}_2\text{-UPy}$ ، SHCPE-5 (حاوی ۵٪ پرکننده



(ب)



(الف)

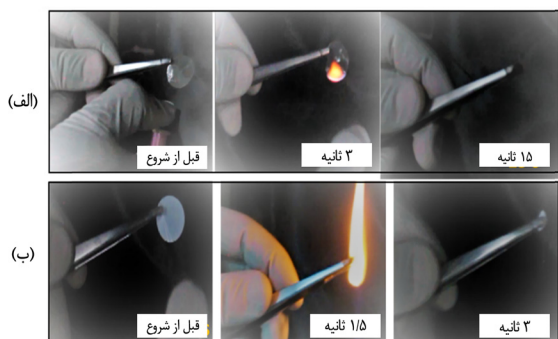
شکل ۹ (الف) نمودارهای تنش-کرنش کششی و (ب) نمایش وابستگی دمایی رسانایی یونی غشاهای سنتز شده با بارگذاری‌های مختلف [۲].

خورده است [۳۳]. در کار دیگری، دی آنجلو و همکاران [۳۴]، الکترولیت‌های ژل پلیمر یونی را از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد در یک شبکه پلیمری کاملاً زوئیترونی (Fully Zwitterionic) یا به اختصار f-ZI در داخل مایع یونی حل شده [Li(G4)]-[TFSI] ([SIL]) سنتز کردند. پلیمرهای زوئیترونی، پلیمرهای حاوی یون دو قطبی (حضور هم‌زمان یون‌ها با بار الکتریکی مثبت و منفی در ساختار پلیمر) هستند. در تحقیق ذکر شده، الکترولیت ژل پلیمر یونی حل شده، تنها از ترکیبی از مونومرهای زوئیترونی ۲-متاکریلویلوکسی اتیل فسفریل کولین (MPC) و سولفوتائین وینیل ایمیدازول (SBVI) تشکیل شده بود (شکل ۱۲-الف). برهم‌کنش بسیار قوی میان گونه‌های کاتیونی SIL و گروه‌های عاملی واحد تکرار شونده شبکه پلیمری MCP وجود دارد که باعث ایجاد کامپوزیت ژل پلیمر یونی کشش‌پذیر و خودترمیم‌شونده می‌شود. در همین حال، گروه‌های عاملی واحد تکرار شونده SBVI تمایل دارند با خود برهم‌کنش داشته باشند و درجه بالاتری از اتصال متقابل فیزیکی را از طریق

منجر به تشکیل خوشه‌هایی به‌عنوان نقاط اتصال عرضی فیزیکی در ساختار پلیمر شده و در نتیجه امکان برگشت‌پذیری و تشکیل مجدد ساختار شبکه را فراهم کنند. در تحقیقات صورت گرفته مشاهده شده است که این دسته از پلیمرها توانایی پاسخ به ضربه بالاستیک را نیز دارند [۲۷]. فیض احمد و همکاران [۳۳]، کوپلیمر تصادفی جدید، پلی(اتیلن-کو-آکریلیک‌لیتیوم (فلوروسولفونیل) ایمید) (PEALiFSI)، با آنیون ایمیداکریلیک (فلوروسولفونیل) (AFSI) را سنتز کردند. این کوپلیمر بر پایه PEALiFSI بدون حلال و نرم‌کننده، خواص خودترمیم‌شوندگی با رسانایی یونی بسیار بالا ($5/84 \times 10^{-5}$ S/cm در دمای محیط)، پایداری حرارتی (۴۰- تا ۸۵ درجه سانتی‌گراد)، مقاومت در برابر شعله، و پایداری چرخه الکتروشیمیایی بالا (با حفظ ظرفیت ۹۵٪ پس از ۵۰۰ چرخه شارژ-تخلیه) نشان داد.

همچنین به‌دلیل ارزیابی ایمنی استفاده از این پلیمرها در LIB، خواص بازدارندگی شعله نمونه جداکننده PEALiFSI مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱۰ تصاویر آزمون احتراق فیلم‌های جداکننده PEALiFSI و سلگارد (نام تجاری جداکننده‌های پلیمری متداول مورد استفاده در باتری‌های لیتیومی) معمولی را نشان می‌دهد. هنگامی که جداکننده سلگارد روی آتش قرار گرفت، در عرض ۳ ثانیه به‌دلیل وجود ماتریس پلی‌اولفین قابل احتراق کاملاً سوخت، درحالی‌که جداکننده PEALiFSI تا ۱۵ ثانیه در برابر آتش مقاومت کرد [۳۳].

مطابق شکل ۱۱، سازوکار هدایت یون Li^+ در غشای PEALiFSI توسط دو مسیر مختلف دنبال می‌شود. انتقال یون در فاز آمورف غشای PEALiFSI می‌تواند از بخش آمورفی به بخش آمورف دیگر رخ دهد. این موضوع می‌تواند حرکات Li^+ را تحت تأثیر میدان الکتریکی خارجی تسهیل کند، در حالی که برای فاز PEALiFSI بلوری، Li^+ به صورت یونی به زنجیره پیوند



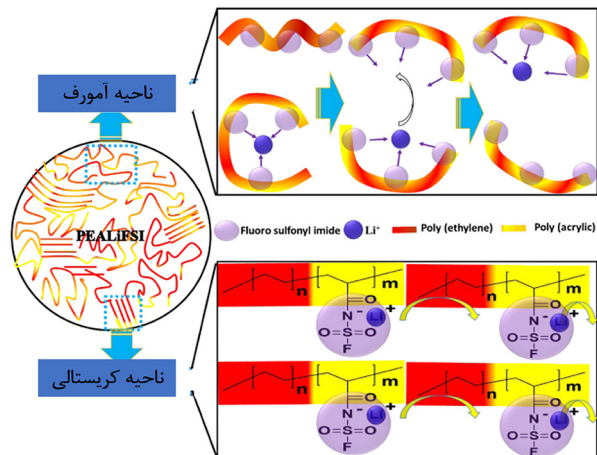
شکل ۱۰ تصاویر عکاسی از آزمون اشتعال‌پذیری (الف) سلگارد و (ب) PEALiFSI [۳۳].

بر اساس ایمیدازولیوم (EMI-TFSI)، به طور موثری انعطاف پذیری بخش پلیمری (کوپلیمر ۲،۲،۳،۴،۴-هگزافلوروبوتیل متاکریلات و سولفوتائین متاکریلات) را افزایش می دهد و به نمونه خاصیت به تأخیر انداختن شعله اعطا می کند. به منظور شبیه سازی عملیات خم شدن/تا شدن دستگاه های الکترونیکی انعطاف پذیر در حین استفاده واقعی، الکترولیت سنتز شده به ۵۰٪ طول اولیه اش فشرده شد و سپس به حالت اولیه بازگردانیده شد (شکل ۱۳)، نتایج نشان داد که الکترولیت های تهیه شده می توانند پس از ۱۰ چرخه به خوبی شکل اولیه را حفظ کنند. به همین سبب، باتری با جزء نرم (Soft-Packed) بر اساس این الکترولیت می تواند پنج دیود منتشرکننده نور (LED) متصل موازی را تغذیه کند و عملکرد خود را در طول عملیات خم، تا شدن و چند زاویه ای شدن مطابق شکل حفظ کند. این خصلت اهمیت استفاده از این الکترولیت را در LIB های پایدار، ایمن و انعطاف پذیر نشان می دهد [۳۵].

۵ الکترولیت های پلیمری خودترمیم شونده بر اساس پیوندهای کووالانسی برگشت پذیر

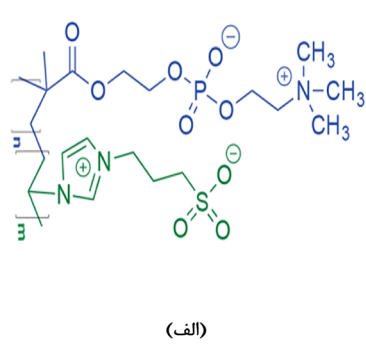
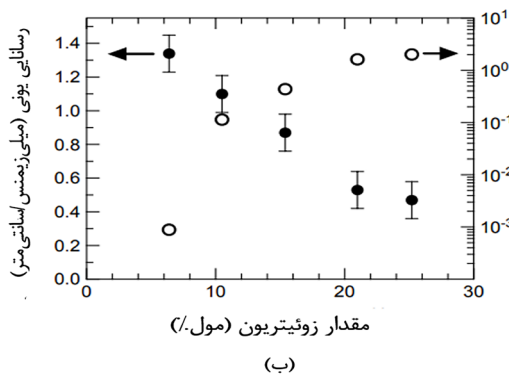
۵-۱ پلیمرهای خودترمیم شونده بر پایه پیوند ایمنی

پیوند ایمنی یک پیوند کووالانسی بسیار برگشت پذیر (پیوند دوگانه بین کربن و نیتروژن) است و می تواند تبادل سریع پیوند را بدون هیچ گونه واکنش جانبی انجام دهد. این پیوند، یکی از قدیمی ترین و فراگیرترین پیوندهای دینامیکی است که می تواند به سادگی بین گروه های آمین و آلدهیدی در شرایط دمای اتاق ایجاد شود و در نتیجه خاصیت دینامیکی و قابلیت تشکیل مجدد پیوند را بدون وجود محرک های خارجی به نمایش بگذارد. بنابراین، مواد خودترمیم شونده مبتنی بر پیوندهای برگشت پذیر ایمنی،

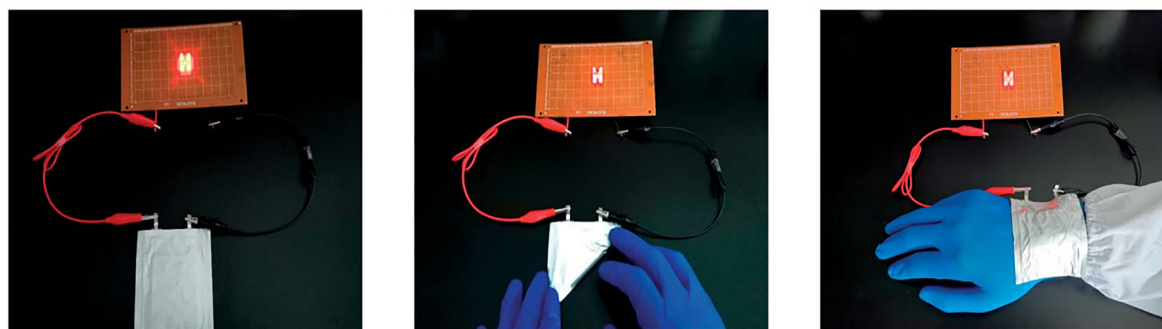


شکل ۱۱ نمایی از سازوکار رسانایی Li^+ در نواحی آمورف و بلوری در الکترولیت خودترمیم شونده PEALiFSI [۳۳].

برهم کنش های دوقطبی-دوقطبی زوئتریونی ایجاد کنند و در نتیجه مدول کشسانی بالاتری را ارائه دهند (شکل ۱۲-ب). هنگامی که محتوای کل پلیمر f-ZI (با حفظ نسبت مولی MPC:SBVI = ۳:۱ ثابت) از ۶/۴ درصد مولی (حداقل نقطه ژل شدن در این ترکیب) به ۲/۲۵ درصد مولی در $Li(G4)[TFSI]$ افزایش یافت، مدول الاستیک فشاری از ۰/۸۹ کیلو پاسکال به ۲/۰۱ مگاپاسکال بهبود پیدا کرد، در حالی که هدایت یونی در دمای اتاق به طور هم زمان از ۱/۳۴ به ۰/۴۷ mS/cm کاهش یافت. وانگ و همکاران [۳۵] الکترولیت پلیمری خودترمیم شونده را از طریق واکنش مونومر سولفوتائین متاکریلات (SBMA) با مونومر ۲ و ۳ و ۴ و ۴-هگزافلوروبوتیل متاکریلات (HFBM) با قابلیت خودترمیم شوندگی ذاتی از طریق اتصال متقابل فیزیکی (برهم کنش های یون-دوقطبی) سنتز کردند. استفاده از باتری های



شکل ۱۲ الف) سازوکار هم پلیمری شدن (MPC-co-SBVI)P نمودار رسانایی یونی و مقادیر مدول کشسانی فشاری به عنوان تابعی از محتوای کل کوپلیمر زوئتریونی برای الکترولیت های پلیمری ژل یونی حل شده با نسبت مولی MPC:SBVI = ۳:۱ [۳۴].



شکل ۱۳ تصاویر باتری‌های دارای جزء نرم [۳۵].

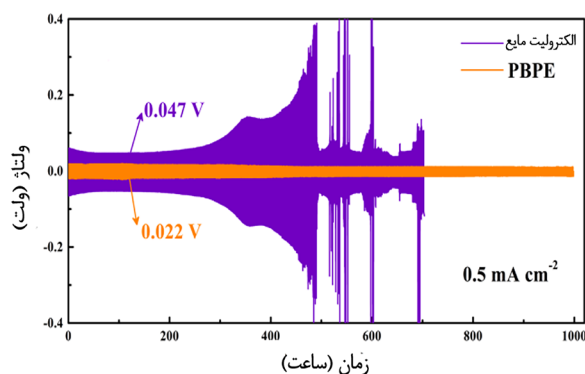
پلی‌اکسی‌اتیلن بیس (آمین) ($\text{NH}_2\text{-PEG-NH}_2$) ساخته شد. الکترولیت پلیمری جامد سنتز شده به دلیل برگشت پذیر بودن پیوند پویای ایمینی، می‌تواند به سرعت پس از پارگی یا آسیب خودبه‌خود ترمیم شود تا از عملکرد ذاتی الکترولیت اطمینان حاصل شود [۳۷].

۵-۲ پلیمرهای خودترمیم‌شونده بر پایه پیوند دی‌سولفیدی

پلیمرهای دارای پیوند دی‌سولفیدی می‌توانند تحت واکنش تبادل زنجیره‌ای در حضور گرما، نور UV و شرایط ردوکس قرار گیرند. برخلاف سایر واکنش‌های برگشت پذیر موجود، دمای متوسط حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند واکنش تبادل زنجیره‌ای دی‌سولفیدها را آغاز کرده و شرایط مناسبی را برای خود ترمیم‌شوندگی مواد فراهم کند. در پلیمرهای حاوی پیوند دی‌سولفیدی، هنگامی که ترک ایجاد می‌شود، اثر حافظه شکل پلیمر باعث می‌شود که قسمت‌های جدا شده به یکدیگر متصل شوند. در دمای مناسب، سامانه به انرژی تفکیک پیوندهای دی‌سولفید می‌رسد، با شکسته شدن این پیوندها، رادیکال‌ها آزاد

توجه دانشمندان را بیش از پیش به خود جلب کرده است [۳۶]. دنگ و همکاران [۱۰] الکترولیت پلیمری نوآورانه (PBPE) (Innovative PE) با رسانایی یونی بالا و قابلیت خودترمیم‌شوندگی عالی را طراحی و مونتاژ کردند. PBPE از طریق واکنش شیف-باز (Schiff-base Reaction) بین پلی‌اتیلن‌گلیکول‌آمینه ($\text{NH}_2\text{-PEG-NH}_2$) و بنزن-۱-او۳-تری کربالدئید (BTA) تهیه شد و منجر به ایجاد شبکه‌های پلیمری به هم پیوسته با پیوندهای برگشت پذیر ایمین شد. در BTA، حلقه آروماتیک به‌عنوان گیرنده الکترون، تثبیت ماده میانی زوئتریون را که دارای بار منفی روی نیتروژن ایمین است، تسهیل کرد. علاوه بر این، واکنش‌های تبادل ایمین (انتقال آمین) توانست به سرعت ایمین‌های آسیب‌دیده را ترمیم کند. از این رو، چنین پیوندهای ایمینی بر پایه BTA بسیار برگشت پذیر و پایدار هستند. در نتیجه، PBPE قابلیت خودترمیم‌شوندگی بسیار خوبی را از خود نشان داد. همچنین PBPE رسانایی یونی $4/79 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد ارائه کرد. پایداری سطحی این الکترولیت از طریق چرخه شارژ/تخلیه سلول مقارن Li/PBPE/Li در جریان ۰/۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع ارزیابی شد. این سلول نوسان ولتاژ پایین و پایداری را برای بیش از ۱۰۰۰ ساعت نشان داد، درحالی‌که الکترولیت مایع پایداری ولتاژ زیادی نداشت و پس از ۵۰۰ ساعت به‌طور کامل عملکرد خود را از دست داد (شکل ۱۴) [۱۰].

همچنین کاو و همکاران [۳۷] الکترولیت پلیمری جامد انعطاف پذیر، خودترمیم‌شونده و با مقاومت مکانیکی بالا (ShSPE) را بر اساس پیوندهای برگشت پذیر ایمین برای باتری‌های لیتیومی تمام‌جامد سنتز کردند. ShSPE، متشکل از رشته‌های PEG و اتصال‌دهنده‌های متقاطع ایمین، توسط دی‌گلیسیدیل اتر بیسفنل A (DGEBA) و ترفنال‌آلدئید (TPA) به‌طور جداگانه با اتصال عرضی حرارتی توسط



شکل ۱۴ منحنی شارژ/تخلیه سل Li/PBPE/Li [۱۰].

ایجاد و به پیوندهای مجاور حمله می کنند و در نتیجه منجر به تشکیل پیوندهای S-S جدید می شوند. بنابراین، پلیمرهای حاوی پیوند دی سولفیدی می توانند خواص مکانیکی اولیه خود را بازیابی کنند و با همکاری واکنش تبادل دی سولفید و اثر حافظه شکل، آسیب سطحی پوشش ها را در دمای مناسب پس از مدتی التیام بخشند [۳۸].

هیانگ جو و همکاران [۳۹]، الکترولیت پلیمری را از طریق پلیمری شدن رادیکالی کنترل شده به واسطه انتقال برگشت پذیر افزایشی-جدایشی (RAFT) پلی (اتیلن گلیکول) متیل اتر آکریلات (PEGA) و اتصال دهنده ای متشکل از پیوندهای هیدروژنی و پیوندهای دی سولفیدی (SSH) تهیه کردند. الکترولیت پلیمری سنتز شده از این مسیر، با برهم کنش پیوند دی سولفیدی و پیوند هیدروژنی، خواص خودترمیمی عالی را از خود نشان دادند، زیرا پیوندهای دی سولفیدی روی سطح مشترک شکسته شده و مجدداً از طریق واکنش تبادل دی سولفید برای بازگشت به حالت اولیه، تشکیل شدند. همچنین، پیوندهای هیدروژنی نیز بین گروه های اوره تشکیل شد. عملکرد چرخه شارژ/تخلیه، اندازه گیری های چرخه ای گالوانوستاتیک (Galvanostatic) در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در سرعت جریان C ۰/۱ ارزیابی شد. این الکترولیت پلیمری ظرفیت تخلیه اولیه ۱۳۱/۶ میلی آمپر ساعت بر گرم را پس از ۱۰۰ چرخه حفظ کرد، که نشان دهنده حفظ ظرفیت ۹۷/۵٪ و بازده کولمبی ۹۹/۸٪ بود. ظرفیت تخلیه اولیه باتری در سرعت جریان C ۰/۲، ۱۲۸/۵ میلی آمپر ساعت بر گرم اندازه گیری شد، که بسیار نزدیک به ظرفیت اولیه (۱۳۰/۳ میلی آمپر ساعت بر گرم) بود. ظرفیت ویژه در هر چگالی جریان را برای سلول کامل Li|3PEG-SSH|LFP بررسی شد (شکل ۱۶-ج). ظرفیت تخلیه اولیه در سرعت C ۰/۱، حدود ۱۴۰/۵، در سرعت C ۰/۲، حدود ۱۳۰/۳، و در سرعت C ۰/۵، ظرفیت ۷۰/۱ میلی آمپر ساعت بر گرم اندازه گیری شد. زمانی که سرعت جریان شارژ/تخلیه به C ۰/۱ بازگشت، ظرفیت تخلیه حدود ۱۴۲/۸ میلی آمپر ساعت بر گرم بازیابی شد [۳۹].

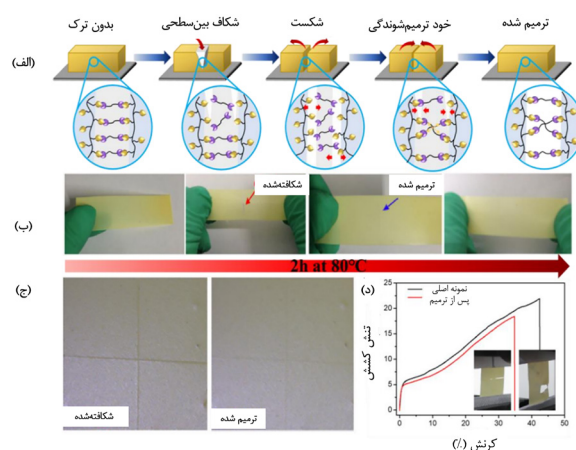
۵-۳ پلیمرهای خودترمیم شونده بر پایه پیوند دیلز آلدر

واکنش برگشت پذیر دیلز-آلدر برای طراحی شبکه های کووالانسی برگشت پذیر مطلوب است زیرا این واکنش را می توان چندین بار بدون واکنش های جانبی تکرار کرد. همچنین سینتیک [۲+۴] حلقه زایی برگشت پذیر حرارتی بین دی ان دوست (Dienophile) و دی ان مزدوج نشان داده که پیوندهای تشکیل شده در واکنش دیلز-آلدر بسیار ضعیف تر از سایر پیوندهای یگانه کربن-کربن هستند. بنابراین، انتظار می رود

۶ نتیجه گیری

توسعه باتری های لیتیومی به دلیل مزایای فراوان، مورد توجه روزافزون محققان قرار گرفته است. دستیابی به عملکرد مناسب باتری های لیتیومی نیازمند طراحی هوشمندانه الکترولیت هایی پلیمری است که علاوه بر مزایای بی شمار مانند پایداری

کووالانسی برگشت‌پذیر و الکترولیت‌های پلیمری بر پایه پیوندهای ابرمولکولی تقسیم‌بندی کرد. الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده بر پایه پیوند کووالانسی، غالباً دارای پیوندهای برگشت‌پذیری مانند پیوندهای دی‌سولفیدی، پیوندهای ایمینی و پیوندهای دیلز-آلدر می‌باشند. حال آن‌که الکترولیت‌های پلیمری بر پایه پیوندهای ابرمولکولی، غالباً دارای پیوندهای برگشت‌پذیری مانند پیوندهای هیدروژنی چندگانه و پیوندهای یونی هستند. در بررسی عملکرد الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده، توجه به فاکتورهای عملکردی مانند ضریب هدایت یون، زمان خودترمیم‌شوندگی، پایداری مکانیکی، حرارتی و الکتروشیمیایی و همچنین عملکرد شارژ و تخلیه باتری‌های مونتاژ شده با الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده مورد اهمیت است. نتایج بررسی تحقیقات نشان داد که هر یک از الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده مورد بحث، از مزایای مخصوص خود برخوردار هستند. بنابراین در طراحی الکترولیت پلیمری خودترمیم‌شونده برای کاربرد در باتری لیتیومی، استفاده از تلفیقی از پیوندهای خودترمیم‌شونده، بهبود خواص نمونه نهایی را به دنبال خواهد داشت.



شکل ۱۵ سازوکار خودترمیم‌شوندگی الکترولیت پلیمری خودترمیم‌شونده [۴۱].

حرارتی، جلوگیری از نشت حلال‌های آلی مایع، ساخت آسان و استحکام مکانیکی خوب، قابلیت خودترمیم‌شوندگی نیز داشته باشند. هدف از این مقاله، مرور تحقیقات انجام‌شده در زمینه الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده با پیوندهای متفاوت بود. به‌طورکلی، الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده مورد استفاده در باتری لیتیومی را می‌توان به دو گروه اصلی الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده بر پایه پیوند

مراجع

1. Ezeigwe E. R., Dong L., Manjunatha R., Tan M., Yan W., Zhang J., A Review of Self-healing Electrode and Electrolyte Materials and Their Mitigating Degradation of Lithium Batteries, *Nano Energy*, 84, 105907, **2021**.
2. Zhou B., Jo YH., Wang R., He D., Zhou X., Xie X., Xue Zh., Self-healing Composite Polymer Electrolyte Formed via Supramolecular Networks for High-performance Lithium-ion Batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 10354-10362, **2019**.
3. Budde-Meiwes H., Drillkens J., Lunz B., Muennix J., Rothgang S., Kowal J., Uwe Sauer D., A Review of Current Automotive Battery Technology and Future Prospects, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, *Part D: Journal of Automobile Engineering*, 227, 761-776, **2013**.
4. Deng D., Li-ion Batteries: Basics, Progress, and challenges, *Energy Science & Engineering*, 3, 385-418, **2015**.
5. Lu J., Chen Z., Pan F., Cui Y., Amine K., High-performance Anode Materials for Rechargeable Lithium-ion Batteries, *Electrochemical Energy Reviews*, 1, 35-53, **2018**.
6. Voelker P., Scientific T., Trace Degradation Analysis of Lithium-ion Battery Components, *R&D Magazine*, **2014**.
7. Jaumaux P., Liu Q., Zhou D., Xu X., Wang T., Wang Y., :ang F., Li B., Wang G., Deep-eutectic Solvent Based Self-healing Polymer Electrolyte for Safe and Long-life Lithium-metal Batteries, *Angewandte Chemie International Edition*, 59, 9134-9142, **2020**.
8. Aziz SB., Woo TJ., Kadir M., Ahmed H.M., A Conceptual Review on Polymer Electrolytes and Ion Transport Models, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 3, 1-17, **2018**.
9. Gan H., Zhang Y., Li S., Yu L., Wang J., Xue Z., Self-healing Single-ion Conducting Polymer Electrolyte Formed via Supramolecular Networks for Lithium Metal Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, 4, 482-491, **2020**.
10. Deng K., Zhou S., Xu Z., Xiao M., Meng Y., A High Ion-conducting, Self-healing and Nonflammable Polymer Electrolyte with Dynamic Imine Bonds for Dendrite-free Lithium Metal Batteries, *Chemical Engineering Journal*, 428, 131224, **2022**.
11. Fuchs Y., Brown S., Gorenc T., Rodriguez J., Fuchs E., Steller H., Sept4/ARTS Regulates Stem Cell Apoptosis and Skin Regeneration, *Science*, 341, 6143, 286-289, **2013**.
12. Driskell RR., Lichtenberger BM., Hoste E., Kretzschmar K., Simons BD., Charalambous M., Ferron SR., Herculat Y., Pavlovic G., Fergosun-Smith AC., Watt FM., Distinct Fibroblast Lineages Determine Dermal Architecture in Skin Development and Repair, *Nature*, 504, 7479, 277-281, **2013**.
13. Chou WC., Takeo M., Rabbani P., Hu H., Lee W., Chung YR., Carucci J., Overbeek P., Ito M., Direct Migration of Follicular Melanocyte Stem Cells to the Epidermis After Wounding or UVB Irradiation is Dependent on Mc1r Signaling, *Nature Medicine*, 19, 924-929, **2013**.
14. Ying H., Zhang Y., Cheng J., Dynamic Urea Bond for the Design of Reversible and Self-healing Polymers, *Nature Communications*, 5, 1-9, **2014**.
15. Li C.H., Wang C., Keplinger C., Zuo J-L., Jin L., Sun Y., Zheng P., Cao Y., Lissel F., Linder C., You W-Z., Bao Z., A Highly Stretchable Autonomous Self-healing Elastomer, *Nature Chemistry*, 8, 618-624, **2016**.
16. Kakuta T., Takashima Y., Nakahata M., Otsubo M., Yamaguchi H. Harada A., Hydrogels: Preorganized Hydrogel: Self-Healing Properties of Supramolecular Hydrogels Formed by Polymerization of Host-Guest Monomers that Contain Cyclodextrins and Hydrophobic Guest Groups, *Advanced Materials*, 25, 2758-2758, **2013**.
17. Wang C., Liu N., Allen R., Tok JBH., Wu Y., Zhang F.Chen Y., Bao Z., A Rapid and Efficient Self-healing Thermo-reversible Elastomer Crosslinked with Graphene Oxide, *Advanced Materials*, 25, 5785-5790, **2013**.
18. Yang Y., Urban M. W., Self Repairable Polyurethane Networks by Atmospheric Carbon Dioxide and Water, *Angewandte Chemie*, 126, 12338-12343, **2014**.
19. Chen X., Dam MA., Ono K., Mal A., Shen H., Nutt SR., Sheran K., Wudl F., A Thermally Re-mendable Cross-linked Polymeric Material, *Science*, 295, 1698-1702, **2002**.
20. Ghosh B., Urban MW., Self-repairing Oxetane-substituted Chitosan Polyurethane Networks, *Science*, 323, 1458-1460, **2009**.
21. Imato K., Nishihara M., Kanehara T., Amamoto Y., Takahara A., Otsuka H., Self-healing of Chemical Gels Cross-linked by Diarylbibenzofuranone-based Trigger-free Dynamic Covalent Bonds at Room Temperature, *Angewandte Chemie*, 124, 1164-1168, **2012**.
22. Chen Y., Kushner AM., Williams GA., Guan Z., Multiphase Design of Autonomic Self-healing Thermoplastic Elastomers, *Nature Chemistry*, 4, 467-472, **2012**.
23. Cordier P., Tournilhac F., Soulié-Ziakovic C., Leibler L.,

- Self-healing and Thermoreversible Rubber from Supramolecular Assembly, *Nature*, 451, 977-980, **2008**.
24. Burnworth M., Tang L., Kumpfer JR., Duncan AJ., Beyer FL., Fiore GL., Rowan SJ., Weder C., Optically Healable Supramolecular Polymers, *Nature*, 472, 334-337, **2011**.
25. Nakahata M., Takashima Y., Yamaguchi H., Harada A., Redox-responsive Self-healing Materials Formed from Host-guest Polymers, *Nature Communications*, 2, 1-6, **2011**.
26. Wang S., Urban MW., Self-healing Polymers, *Nature Reviews Materials*, 5, 562-583, **2020**.
27. Binder W. H., Self-healing Polymers: from Principles to Applications, *John Wiley & Sons*, 211, USA, **2013**.
28. Cha H., Kim J., Lee Y., Cho J., Park M., Issues and Challenges Facing Flexible Lithium-ion Batteries for Practical Application, *Small*, 14, 1702989, **2018**.
29. Tao T., Lu S., Chen Y., A Review of Advanced Flexible Lithium-ion Batteries, *Advanced Materials Technologies*, 3, 1700375, **2018**.
30. Tian X., Yang P., Yi Y., Liu P., Wang T., Shu C., Qu L., Tang W., Zhang Y., Li M., Yang B., Self-healing and High Stretchable Polymer Electrolytes Based on Ionic Bonds with High Conductivity for Lithium Batteries, *Journal of Power Sources*, 450, 227629, **2020**.
31. Zhou B., Yang M., Zuo C., Chen G., He D., Zhou X., Liu C., Xie X., Xue Z., Flexible, Self-healing, and Fire-resistant Polymer Electrolytes Fabricated via Photopolymerization for All-solid-state Lithium Metal Batteries, *ACS Macro Letters*, 9, 525-532, **2020**.
32. Zhou B., He D., Hu J., Ye Y., Peng H., Zhou X., Xie X., Xue Z., A flexible, Self-healing and Highly Stretchable Polymer Electrolyte via Quadruple Hydrogen Bonding for Lithium-ion Batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 11725-11733, **2018**.
33. Ahmed F., Choi I., Rahman MM., Jang H., Ryu T., Yoon S., Jin L., Jin Y., Kim W., Remarkable Conductivity of a Self-healing Single-ion Conducting Polymer Electrolyte, Poly(ethylene-Co-Acrylic Lithium (Fluoro Sulfonyl) Imide), for All-solid-state Li-ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11, 34930-34938, **2019**.
34. D'Angelo AJ., Panzer MJ., Design of Stretchable and Self-healing Gel Electrolytes via Fully Zwitterionic Polymer Networks in Solvate Ionic Liquids for Li-based Batteries, *Chemistry of Materials*, 31, 2913-2922, **2019**.
35. Wang C., Li R., Chen P., Fu Y., Ma X., Shen T., Zhou B., Chen K., Fu J., Bao X., Yan W., Yong Y., Highly Stretchable, Non-flammable and Notch-insensitive Intrinsic Self-healing Solid-state Polymer Electrolyte for Stable and Safe Flexible Lithium Batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 4758-4769, **2021**.
36. Wang P., Yang L., Dai B., Yang Z., Guo S., Gao G., Xu L., Sun M., Yao K., Zhu J., A Self-Healing Transparent Polydimethylsiloxane Elastomer Based on Imine Bonds, *European Polymer Journal*, 123, 109382, **2020**.
37. Cao X., Zhang P., Guo N., Tong Y., Xu Q., Zhou D., Feng Z., Self-healing Solid Polymer Electrolyte Based on Imine Bonds for High Safety and Stable Lithium Metal Batteries, *RSC Advances*, 11, 2985-2994, **2021**.
38. Liang F., Wang T., Fan H., Xiang J., Chen Y., A Leather Coating with Self-healing Characteristics, *Leather Science and Engineering Journal*, 2, 1, **2020**.
39. Jo Y. H., Li Sh., Zho C., Zhang Y., Gan H., Li S., Yu L., He D., Xie X., Xue Z., Self-healing Solid Polymer Electrolyte Facilitated by a Dynamic Cross-linked Polymer Matrix for Lithium-ion Batteries, *Macromolecules*, 53, 1024-1032, **2020**.
40. Ehrhardt D., Van Durme K., Jansen J. F., Van Mele B., Van den Brande N., Self-healing UV-Curable Polymer Network with Reversible Diels-Alder Bonds for Applications in Ambient Conditions, *Polymer*, 203, 122762, **2020**.
41. Chen L., Cai X., Sun Z., Zhang B., Bao Y., Liu Z., Han D., Niu L., Self-Healing of a Covalently Cross-Linked Polymer Electrolyte Membrane by Diels-Alder Cycloaddition and Electrolyte Embedding for Lithium Ion Batteries, *Polymers*, 13, 4155, **2021**.

