

• 综述 •

聚酰亚胺作为锂离子电池硅基负极粘结剂的研究进展

康永军¹, 董南希^{1, 4}, 王亚丽¹, 刘丙学², 田国峰¹, 齐胜利^{1, 3*}, 武德珍^{1, 3}, 魏甲明⁴, 刘君⁴

(1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029; 2. 国联汽车动力电池研究院有限责任公司, 北京 101407;
3. 北京化工大学常州先进材料研究院, 常州 213164; 4. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

摘要: 硅基负极材料是提升锂离子电池能量密度的重要材料基础, 负极粘结剂性能的优劣是影响硅基负极材料推广应用的关键因素。本文全面综述了锂离子电池负极粘结剂材料的研究及应用进展, 详细阐述了粘结剂对于硅基负极材料及锂离子电池电化学性能的影响, 简要介绍了目前常用的羧甲基纤维素(CMC)、聚丙烯酸(PAA)、海藻酸盐(Alg)三种硅基负极粘结剂的特点, 重点讨论了聚酰亚胺(PI)材料作为负极粘结剂的优势, 其分子结构可设计、形变可逆、高强高模等优点有望抑制硅基负极体积膨胀并避免颗粒粉化, 系统综述了目前 PI 在硅基负极粘结剂中的研究进展。在此基础上, 为 PI 粘结剂后续研究提供了新的方法策略, 为锂离子电池负极粘结剂的开发和应用提供了新的设计理念。

关键词: 锂离子电池; 粘结剂; 硅基负极; 聚酰亚胺

A Review of Polyimide Material as Silicon-based Anode Binder for Lithium Ion Batteries

KANG Yong-jun¹, DONG Nan-xi^{1, 4}, WANG Ya-li¹, LIU Bing-xue², TIAN Guo-feng¹, QI Sheng-li^{1, 3*},
WU De-zhen^{1, 3}, WEI Jia-ming⁴, LIU Jun⁴

(1. State Key Laboratory of Chemical Resources, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Guolian Automotive Power Battery Research Institute Co. Ltd, Beijing 101407, China;
3. Changzhou Institute of Advanced Materials, Beijing University of Chemical Technology, Changzhou 213164, China; 4. China Enfei Engineering Technology Co. Ltd, Beijing 100038, China)

Abstract: Silicon-based anode materials, as the critical components of high energy density lithium ion batteries, play a significant role in using at the commercial market. This review summarizes the research progress and application of binder materials in silicon-based anode for lithium ion batteries, explains the mechanism of binder on improving electrochemical performance, and introduces the traditional silicon-based anode binder systems, such as carboxymethyl cellulose (CMC), poly(acrylic acid) (PAA), alginate (Alg). Polyimide (PI) material, which is widely known for its plentiful structure design, remarkable mechanical strength and reversible deformation, has been the most promising binder material to inhibit the volume expansion and avoid particle fracture of the silicon-based anode. Herein, the research progress of PI binder for silicon-based anode is systematically reviewed, the corresponding design strategies are emphatically proposed, and future novel concepts relating to research as well as application are presented.

Keywords: Lithium ion battery; Binder; Silicon anode; Polyimide

聚酰亚胺专辑; 收稿: 2022-09-13; 修回: 2022-10-12

基金项目: 国家自然科学基金(5167301), 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2014CB643604, 2014CB643606), 中央高校基本科研业务费专项资金(XK1802-2), 中国航空科学基金(201718S9001), 江苏省杰出青年基金(BK20140006)

作者简介: 康永军(1997-), 男, 硕士, 主要从事聚酰亚胺负极粘结剂的研究

* 通讯联系人: 齐胜利(1982-), 男, 博士, 教授, 主要从事高性能及功能聚酰亚胺材料的研究。E-mail: qisl@mail.buct.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.08.006

1991年,索尼公司在“摇椅式”锂离子电池概念的基础上,以石墨为负极、钴酸锂(LiCoO_2)为正极制备了性能优异的锂离子电池,并将锂离子电池成功应用在商业化市场中。自此,锂离子电池技术及产业化得到突飞猛进的发展,被广泛应用于笔记本电脑、手机等小型电子器件中。随着锂离子电池技术的不断更新,锂离子电池能量密度的大幅提升使其在新能源汽车中的应用得到大规模推广。在锂离子电池的应用中,高比能锂离子电池成为核心技术攻关方向,高硅负极的推广应用是实现电池能量密度提升的关键因素之一。

目前,负极材料以石墨为主,因其结构稳定、体积膨胀小、导电率高和循环稳定性好而被广泛用作锂离子电池的负极^[1],但是,其较低的理论容量($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)限制了其在高容量电池体系的应用。与石墨材料相比,硅基材料具有更高的质量比容量($4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),是最具潜力的下一代锂离子电池负极材料之一^[2]。由于硅基负极材料在充放电过程中存在严重的体积膨胀($>300\%$),其在实际应用中面临以下问题:(1)充电过程中电极材料颗粒的破碎、粉化,导致硅材料与基底之间发生分离,电池容量快速衰减,循环性能变差;(2)体积膨胀促使固体电解质界面(solid electrolyte interphase, SEI)膜破碎,材料表面形成新的SEI膜并消耗锂离子,造成库仑效率下降。为解决上述问题,人们对硅基材料进行了本体改性和结构设计,包括纳米化、复合化和引入多孔结构。纳米化是将硅颗粒尺寸调控到纳米级别,以降低硅材料的体积膨胀效应,促进锂离子的扩散速率,提高电化学反应效率^[3]。复合化是将硅材料和其他材料进行复合,如构造 SiC 、 SiO_xC 等复合结构来改善硅负极材料的电化学性能^[4]。多孔结构能够有效限制硅的体积膨胀,缓解体积效应产生的机械应力,保证硅材料的完整性。通过以上方式可以有效提高硅基材料的循环性能和倍率性能。

在优化硅基材料结构的同时,开发与之匹配的粘结剂也至关重要。虽然粘结剂在锂离子电池中占比小(重量分数 $<5 \text{ wt}\%$),成本低(价格占比 $<2\%$),但在保持硅基电极结构完整性并实现长循环稳定性具有重要作用。综合考虑粘结剂的作用机理^[5~11]和工作环境,理想的负极粘结剂应具有以下特点:(1)具备强大的粘结力和高抗拉强度,以保证电极结构的稳定性;(2)具备较好的柔

韧性,以保证活性物质在体积膨胀过程中不脱落;(3)具备良好的化学稳定性和电化学稳定性,以降低副反应的发生;(4)具备易分散、对电解液不膨胀、成本低、环境友好等特征。本文概述了常用负极粘结剂的种类、特性及其适用的材料体系,介绍了粘结剂的作用机理,并综述了近几年聚酰亚胺(polyimide, PI)材料作为硅基负极粘结剂的研究现状,最后探讨了其作为硅负极粘结剂材料的未来发展方向。

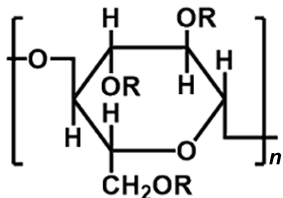
1 硅基负极常用粘结剂

硅基负极所用粘结剂要求具备一定的机械强度与粘结强度来抑制硅纳米颗粒的体积膨胀。目前,普遍使用与研究的粘结剂有羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose, CMC)、聚丙烯酸(polyacrylic acid, PAA)、海藻酸盐(Alginate, Alg)三种,这些粘结剂在结构上具有丰富的羟基等极性官能团,能够与硅表面形成键合作用^[12],在硅体积膨胀时保持其完整性的同时能够稳定硅表面的SEI膜。

1.1 羧甲基纤维素(CMC)类粘结剂

CMC是一种纤维素衍生的具有线形长链结构的天然聚阴离子多糖类化合物,由羧甲基基团($-\text{CH}_2\text{COONa}$)取代纤维素结构中羟基基团($-\text{OH}$)上的氢原子转变而来,结构如图1所示。CMC具有粘结力强、亲水性、环保无污染等优点^[13],表面的羧基可与Si表面氧化层吸附的羟基形成强共价键,有效抑制体积膨胀过程中硅颗粒的脱落与粉碎,改善电池循环性能^[14]。CMC常与具有高弹性、强结合力和高耐热性的粘结剂丁苯橡胶乳液(styrene butadiene rubber, SBR)复合使用,在CMC/SBR复合体系中CMC主要起增稠作用。Drofenik等^[15]首次将CMC作为粘结剂应用在负极材料中,提高了负极材料的电化学性能。Li等^[16]通过将CMC和马来酸酐(Maleic anhydride, MAH)原位热交联制备了一种具有三维网络结构的聚合物粘结剂,通过氢键和范德华力等非共价相互作用增强其与Si纳米颗粒的结合能,增强电极组分间的连接,抑制Si颗粒的膨胀,电极经过120次长循环后可逆比容量为 $996 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,平均库仑效率(CE)为99.4%。Zheng等^[17]采用植酸(phytic acid, PA)作为交联剂,构建了具有交联网络结构的CMC/PA负极粘结剂,该粘结剂具有

更强的粘合强度和机械性能,可以有效抑制 Si 的体积变化,从而保持电极的结构完整性和 SEI 层在电化学循环过程中的稳定性。Yu 等^[18]以 CMC 为骨架,丙烯酰胺(acrylic amide, AM)、丙烯酸(acroleic acid, AA)为支链,制备了具有 3D 结构和多极性基团的功能性粘结剂,该粘结剂增强了集流体与硅纳米颗粒之间的结合力。



R=H or R=CH₂COONa

图 1 羧甲基纤维素(CMC)结构式

Figure 1 The molecular structure of carboxymethyl cellulose (CMC)

1.2 聚丙烯酸(PAA)类粘结剂

PAA 全称为聚丙烯酸(结构如图 2 所示),是一种由丙烯酸单体直接在水中进行自由基反应而成的聚合物。PAA 侧基具有比 CMC 更多的羧基官能团,能与硅表面形成强氢键作用,粘结力更强,可有效抑制硅的体积膨胀。此外,PAA 不仅溶于水还溶于多种环境友好的有机溶剂(如乙醇),该粘结剂目前广泛应用于硅基负极中。Magasinski 等^[19]首次将 PAA 作为粘结剂应用在硅基负极,硅基负极表现出稳定的循环性能。Cho 等^[20]报道了一种应用在 SiO_x 负极的茈-聚丙烯酸(PAA)-聚轮烷(PR)超分子网络聚合物粘结剂。该粘结剂利用羟基化茈衍生物在 SiO_x 上通过 π - π 叠加作用实现碳涂层的非共价功能化,同时通过其羟基部分与 PR-PAA 网络发生氢键作用,电极经过 200 次循环后的容量保持率可达 97.9%。Luo 等^[21]研发了一种四臂型聚丙烯酸(4A-PAA)均聚物作为硅基负极高性能粘结剂,通过降低分子规则性和增加分子内氢键来增强韧性,以适应 SiO_x/C 负极在循环过程中的反复大体积膨胀,在发挥更高容量的同时具有良好的循环性能。Zhang 等^[22]提出了一种用于锂电池硅负极的聚多巴胺(PDA)-聚丙烯酸(PAA)复合粘结剂,该粘结剂的三维网络结构可以在活性材料和集流体之间提供强大的附着力,有利于提升电化学性能。Guo 等^[23]研制出聚丙烯酸/乙烯-醋酸乙烯酯(PAA/EVA)粘结剂,具有大量羧基的 PAA 在多孔硅颗

粒之间提供了很强的结合强度,具有高弹性的 EVA 增强了 PAA/EVA 粘结剂的延展性。

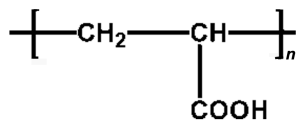


图 2 聚丙烯酸(PAA)结构式

Figure 2 The molecular structure of poly(acrylic acid) (PAA)

1.3 海藻酸盐(Alg)类粘结剂

Alg 是一种天然的高模量多糖,由 β -D-甘露糖醛酸(M)和 α -L-guluronic 酸(G)按一定的比例和顺序排列而成,结构如图 3 所示。Alg 中均匀分布在聚合物链中的羧基基团使其能够在活性材料颗粒表面形成更均匀、更高效、更稳定的键合力,因此 Alg 粘结剂具有优异的机械性能与电化学性能^[24]。Kovalenko 等^[25]最早从褐藻中提取出 Alg 作为硅基电极粘结剂,电极表现出优异的电性能。Wu 等^[26]将 Alg 与羧甲基壳聚糖(carboxymethyl chitosan)复合(Alg-C-C)作为硅负极粘结剂,Alg-C-C 粘结剂的多孔支架结构和自修复静电相互作用可以有效地承受 Si 的巨大体积变化,在循环过程中保持电极结构的稳定,体现出优异的循环稳定性。Gendensuren 等^[27]制备出一种由磺酸基官能化 Alg 后,再接枝聚丙烯酰胺的 SAlg-g-PAAm 粘结剂,磺酸基可提高粘结剂和电极中的离子电导率并降低电荷转移电阻。此外,Alg 与聚丙烯酰胺接枝的磺化作用显著提高了粘结剂的力学性能和粘接性能,从而抑制了循环过程中产生的体积变化。在此之后,为使 Alg 粘结剂具有导电性能,Gendensuren 等^[28]将导电苯胺低聚物添加到粘结剂 Alg 中,提高了 Si/C 复合电极的电化学性能,苯胺四聚体可以提高硅基负极的电子和离子传输能力,同时保持电极附着力,使电极表现出稳定的循环性能和优异的倍率性能。

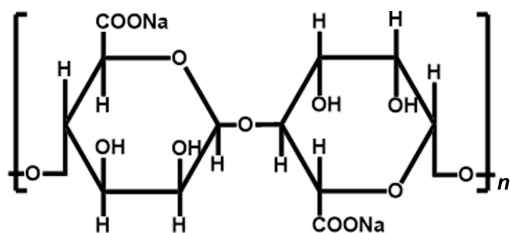


图 3 海藻酸盐(Alg)结构式

Figure 3 The molecular structure of alginate (Alg)

除了上述常用于负极中的粘结剂外,目前广泛研究的还包括具有丰富羟基结构的聚乙烯醇(poly(vinyl alcohol), PVA)类^[29~31]、优异机械性能的 PI 类、高共轭结构的导电聚芴(polyfluorene, PF)类^[32~34]、具有独特圆锥形空心圆柱结构的 β -环糊精(β -cyclodextrin, β -CD)类^[35~37]、壳聚糖(CS)类^[38~40]等新型粘结剂。

上述常用粘结剂都具有水溶性、环保无污染的优点,并且存在丰富的极性官能团,可以与硅表面形成氢键作用,保持电极完整性,硅含量较低时,其在一定程度上能够限制硅基负极体积膨胀,展现出较好的电化学性能。但是,传统的粘结剂结构单一,机械性能较差,不具备高弹性、高导电性、结构可设计等优势,随着硅含量的提高,常用粘结剂在电池反复充放电过程中存在力学性能衰退,无法有效阻止硅颗粒多方位的脱落,加速了电极结构的坍塌,最终造成电池性能的快速衰减,难以满足高硅负极对粘结剂的要求。高能量密度电池是技术发展的趋势,而高硅负极是实现电池比能量提升的材料基础,高性能粘结剂是高硅材料应用推广的前提条件,因此,开发高性能粘结剂以替代传统粘结剂成为重中之重。其中,PI 类粘结剂凭借优异的机械性能、热稳定性、结构可设计性等优势成为最具前景的高性能粘结剂。

2 聚酰亚胺类粘结剂

PI 是一种性能优异的高分子聚合物,其典型结构如图 4 所示,通常先由二酐和二胺经缩合聚合得到前驱体聚酰胺酸(poly(amide acid), PAA),再经热亚胺化或化学亚胺化得到 PI。其具有灵活的结构可设计性,通过改变二胺和二酐单体的种类,设计得到具有理想结构及优异性能的 PI^[41]。PI 分子链中的酰亚胺环和芳族苯环赋予其优异的耐高温性能、力学性能、介电性能、耐溶剂性能和电化学稳定性^[42]。1908 年, Bogert 等^[43]利用 4-氨基邻苯二甲酸二甲酯的熔融缩聚反应,首次合成了 PI,为 PI 的研究奠定了基础。PI 作为负极粘结剂,继承了 PI 材料自身的优点,展现出其他粘结剂无可比拟的优势。

2.1 聚酰亚胺类粘结剂的特点

2.1.1 优异的机械强度

PI 分子结构中的苯环与酰亚胺基团使其具有极高的机械性能,均苯型 PI 薄膜的拉伸强度为

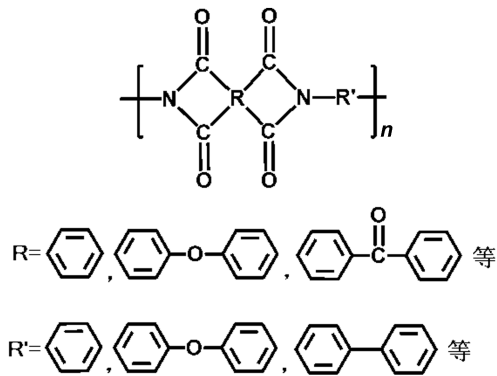


图 4 聚酰亚胺结构

Figure 4 The molecular structure of polyimide(PI)

170 MPa,而联苯型 PI 薄膜拉伸强度则达到了 400 MPa。作为工程塑料弹性模量通常为 3~4 GPa,纤维可达 200 GPa^[44]。PI 作为粘结剂应用于硅基负极,有望抵抗 Si 在充放电过程中颗粒体积膨胀收缩产生的应力,保证电极在循环过程中的结构完整性和稳定性,并保持较好的粘接性,最大限度地减轻体积膨胀对粘结剂网络的破坏。

2.1.2 耐高温性

不同单体聚合而成的 PI 材料,其耐热性能有所区别,大部分 PI 材料能够在高温(400 °C)条件下保持稳定的性能和良好的耐热性。分子链中含有联苯结构、杂环结构和苯并结构的 PI 的玻璃化转变温度可以达到 300 °C。同时,PI 是一种自熄性高分子材料,在真空下几乎没有发烟率,可作为良好的隔热材料和阻燃剂。PI 粘结剂继承了 PI 优异的耐高温性能和自熄能力,优异的耐高温性能可以保证负极极片在高温下的结构稳定性,从而改善电极的循环性能,提高电池的使用寿命,提高锂离子电池的安全性能。

2.1.3 优异的离子传输能力

具有电化学活性的酰亚胺环上的羰基可以与 Li^+ 和 e^- 发生电化学反应,有利于电解液与活性材料表面之间的 Li^+ 传输^[45],酸酐类的 PI 具有至少 4 个共轭羰基,其作为负极粘结剂具有反应动力学快、循环稳定性等特点,这也是在锂离子电池中使用 PI 作为负极粘结剂比其他粘结剂能够获得更高的容量的原因^[46]。目前,大部分研究主要集中在不同二酐结构对 PI 电化学性能的影响,理论计算发现,PI 重复单元中共轭羰基越多,作为粘结剂使用时其电极的理论容量就越高。

2.1.4 结构可设计性

PI 是分子骨架中含有酰亚胺结构的一类大分子,通过改变合成单体多元胺和多元酐的结构,实现 PI 分子结构的可控设计,得到具有理想结构及性能的 PI。这就使得 PI 粘结剂可以根据活性材料的结构特点,通过在其结构中引入不同官能团,改善其性能,以满足不通的应用需求。例如,在单体中引入砜基($-\text{SO}_2-$)可以增强电极与 Li^+ 的结合,减少电极中的阻抗;引入含氟基团可以加速锂离子的转移,同时增强电化学稳定性、热稳定性以及在有机溶剂中的溶解能力^[47];引入含有醚键($-\text{O}-$)等柔性基团能增强 PI 的柔顺性与恢复力,保证负极在充放电过程中电极的完整性和稳定性;通过引入羟基($-\text{OH}$)、羧基($-\text{COOH}$)等极性基团可增强与活性物质的键合作用^[48],提高 PI 粘结剂的粘接性,有效限制 Si 负极的膨胀作用。

2.2 聚酰亚胺类粘结剂的研究进展

2013 年, Kim 等^[45]首先报道了 PI 作为一种新型粘结剂应用于锂离子电池硅基负极,自此,人们开始了将 PI 材料应用于硅基负极粘结剂的研究。近年来,为了将 PI 粘结剂更好地应用于硅基负极材料,人们通过在 PI 分子中引入其他特殊官能团或者与其他材料共混等改性方法,提高 PI 粘结剂的性能,使 PI 粘结剂更好地适配于硅基负极材料。

2.2.1 高粘结性 PI 粘结剂

为解决硅碳复合材料在脱锂/嵌锂时体积膨胀的严重问题,何旻雁等^[49]将硫醚基团和羟基作

为功能性基团引入到 PI 分子结构中,以加强分子间的键合作用,提高 PI 粘结剂的机械强度与粘结强度;同时,功能基团可与 Si 颗粒形成更多的氢键,能够大幅增强 Si 颗粒与粘结剂之间的粘结强度^[50]。PI 粘结剂在硅基负极高体积变化的情况下仍能维持其极片离子传导通道的完整性,提高电极的容量保持率,如图 5(a)所示。其中,以含有羟基基团的 PI-3 为粘结剂的硅碳负极,首次库伦效率提高至 71.2%,经 100 次循环后的容量保持率为 88.96%。如图 5(b)所示,循环伏安曲线可以看出使用 PI 粘结剂的硅碳复合材料在相同放电条件下,还原峰电位均高于使用 PVDF 粘结剂的硅碳负极材料,这是由于具有高机械强度的 PI 粘结剂对硅的体积膨胀抑制作用一定程度上大于 PVDF 粘结剂,使硅颗粒在进行合金化反应时 Li_xSi 结构发生与使用 PVDF 粘结剂不同的变化, Li_xSi 结构中的 Li 嵌入含量有所降低。Oh 等^[51]使用高粘性的共聚酰亚胺(P84)粘结剂提高了 Si/C 负极电化学性能,与以 PVDF 为粘结剂的电极相比,以 P84 为粘结剂的负极层间粘附力和对集流体的界面粘附力得到明显提高,循环性能和倍率性能提高了 47.0% ($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ versus $547 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),并在循环后表现出较小的体积变化。

2.2.2 水基 PI 粘结剂

PI 通常先由二酐和二胺经缩合聚合得到前驱体 PAA,再经过热亚胺化或化学亚胺化制备而成。其中,进行 PAA 制备时需要大量有机溶剂,如 *N*-甲基吡咯烷酮,有机溶剂对环境有害且价

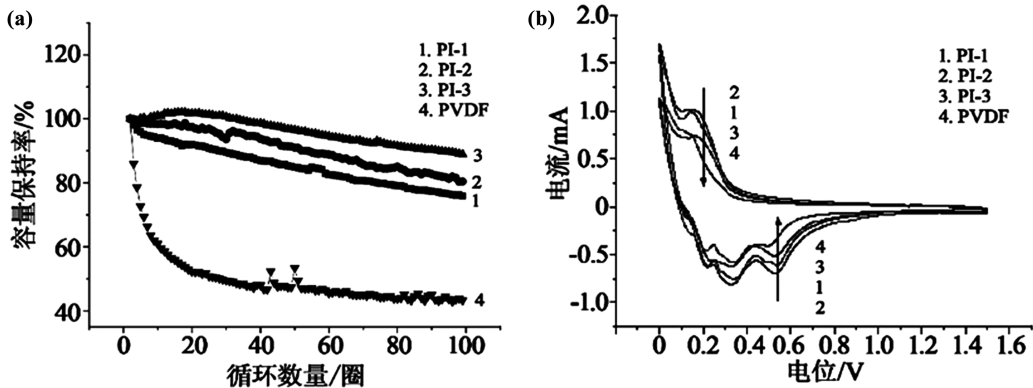


图 5 (a) 以 PVDF、PI-1、PI-2 和 PI-3 为粘结剂的 Si/C 复合材料的循环性能, (b) 以 PVDF、PI-1、PI-2、PI-3 为结合剂的 Si/C 复合材料循环伏安曲线^[49] (2019《绝缘材料》编辑部版权许可)

Figure 5 (a) Capacity retention of Si/C composite with PVDF, PI-1, PI-2 and PI-3 as binder; (b) CV curves of Si/C composites with PVDF, PI-1, PI-2, and PI-3 as binder (Reprinted with permission from Ref. [49]; Copyright 2019 Editorial of Insulation Material)

格昂贵,不利于 PI 在工业化中推广,而寻找水溶性 PI 粘结剂也逐渐成为研究重点。So 等^[52]合成了一种环保的水溶性聚酰亚胺(W-PI)作为硅负极粘结剂,在水中通过一步法合成水溶性聚酰胺酸盐(W-PAmAS),随后通过 150 °C 的低温处理获得了复合硅基电极粘结剂(图 6a)。通过引入含有羧酸(—COOH)基团的 3,5-二氨基苯甲酸进一步增强了电极材料及集流体之间的粘结。W-PI

粘结剂的—COOH 与 Si 纳米颗粒(SiNPs)表面发生键合作用(图 6b)以适应硅纳米颗粒的体积变化。从循环前(图 7a 和 7b)与循环后的极片形貌图中可以看出,PAA/SiNPs 中出现明显的深裂纹(图 7c),而 W-PI/SiNPs 没有出现裂纹(图 7d),表明 W-PI 粘结剂优异的机械性能。以 W-PI 为粘结剂的 Si 负极显示出优异的电化学性能,其初始比容量高达 2061 mAh·g⁻¹,在循环 200 次后比容

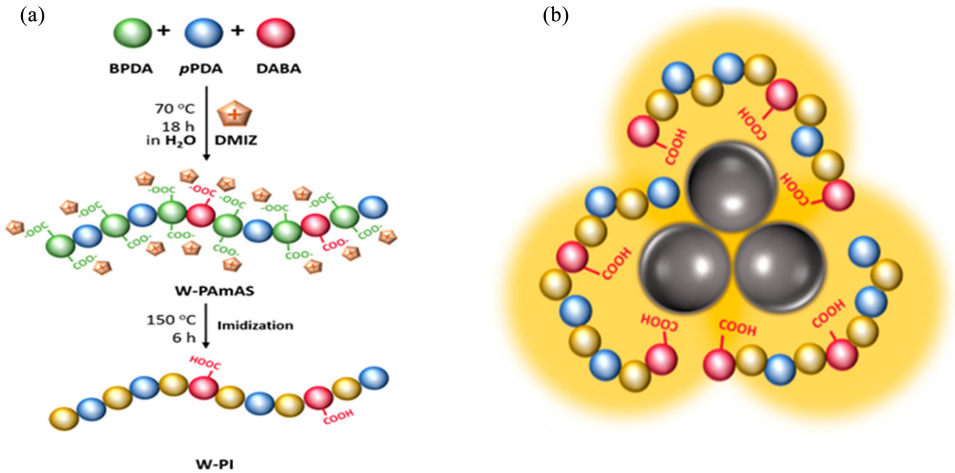


图 6 (a) W-PAmAS-30 的合成方案及 W-PI-30 的制备;(b) SiNPs 与 W-PI-30 粘结剂之间的化学相互作用示意图^[52]

Figure 6 (a) Synthesis scheme of W-PAmAS-30 and preparation of W-PI-30; (b) Schematic illustration of chemical interactions between SiNPs and the W-PI-30 binder^[52]

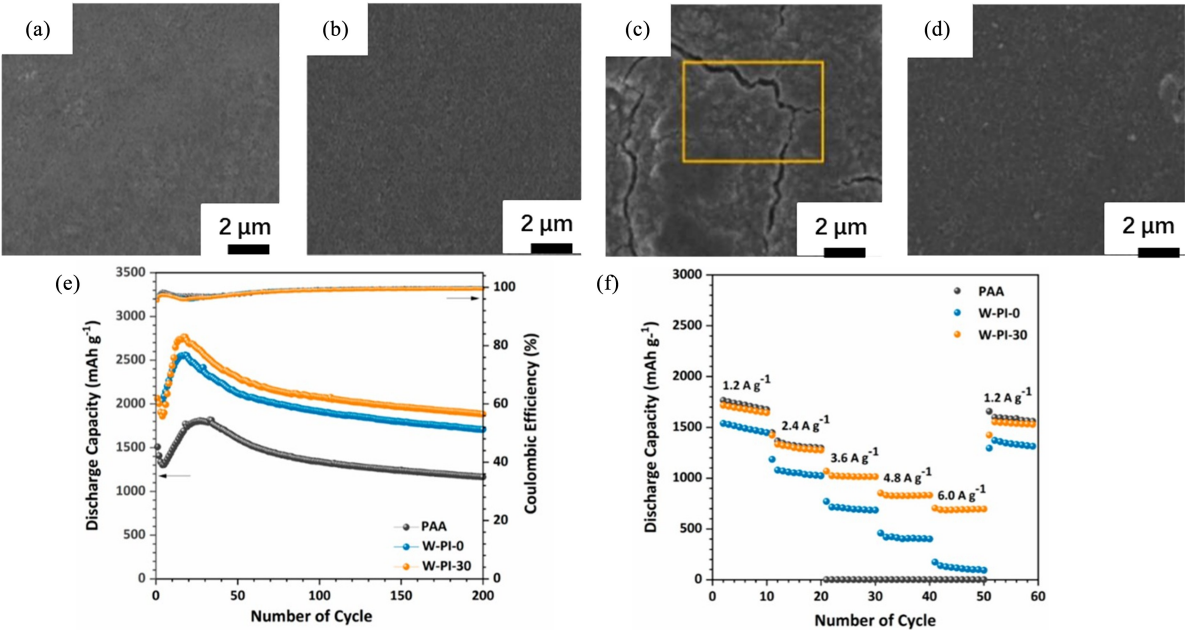


图 7 使用 PAA 和 W-PI-30 结合剂的 Si 电极在循环前(a, b)和循环 20 次后(c, d)的 SEM 图像;(e)使用 PAA、W-PI-0 和 W-PI-30 结合剂体系的 Si 电极的循环性能和(f)倍率性能^[52]

Figure 7 SEM images of Si electrodes with PAA and W-PI-30 binders before cycling (a, b), and after 20 cycles (c, d); (e) Cycling performance and (f) rate capabilities of Si electrodes with PAA, W-PI-0, and W-PI-30 binder systems^[52]

量仍高达 $1883 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 7e), 与 PAA/SiNP 相比, W-PI-0/SiNP 和 W-PI-30/SiNP 电极的倍率性能都有更明显的改善(图 7f)。Yao 等^[53]采用一步法合成了一系列含有不同分子量聚乙二醇(PEG)链段的 PI, 通过与偏苯三酸酐的酯化反应引入 PEG 段, 所得到的 PI 经三乙胺中和后具有良好的水溶性, 可作为锂离子电池硅负极的水溶性粘结剂。改性后的 PI 具有较好的柔韧性和较高的抗拉强度, 能够承受硅颗粒在充放电循环过程中的体积变化, 防止硅颗粒粉化和硅基极片结构破坏, 最终提高硅负极循环等电化学性能。

2.2.3 柔性 PI 粘结剂

为解决硅负极循环不稳定的问题, 柔性的 PI 粘结剂在硅颗粒充电膨胀时可以随之产生很大形变, 在放电硅颗粒收缩时又可以很快恢复, 从而有效缓解硅负极体积膨胀带来的容量衰减问题, 有利于提高电极结构的稳定性, 从而提高硅负极的循环稳定性。高反应活性的氨基封端硅氧烷二胺(polydimethylsiloxanes, DMS)作为二胺单体合成聚硅氧烷酰亚胺粘结剂(poly(siloxane imide), PSI)也被报道^[54], 其结构如图 8 所示。由于 DMS 是由 Si—O—Si 键组成的, 键角较大, 因此 PSI 具有很好的柔性^[55]。刚性 PI 链段提供高模量, 以承受硅负极锂化产生的机械应力; 另一方面, 柔性的 DMS 链段通过可逆的形变提供良好的弹性, 以适应硅负极体积膨胀。粘结剂不同链段产生的协同效应可增强硅负极结构稳定性, 从而提高硅负极循环稳定性, 提高电极的长循环寿命。此外, PSI/Si 的弹性回复率为 36%, 而 Alg/Si 和 PI/Si 电极回复率较低, 分别为 16% 和 18%。结果表明, PSI 粘结剂不仅能承受机械应力, 还能通过可逆的弹性变形缓冲体积膨胀。因此, 应用 PSI 的硅基负极在可逆容量、倍率性能和循环性能方面都得到了显著改善。

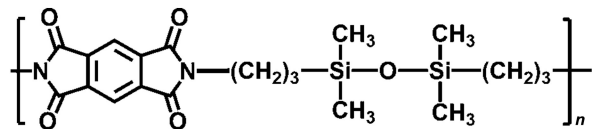


图 8 聚硅氧烷酰亚胺粘结剂结构

Figure 8 The molecular structure of poly(siloxane imide) binder

2.2.4 PAN@PI 导电粘结剂

Chen 等^[56]使用 PI 粘结剂和导电基质聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)结合, 结构如图 9(a)和

9(b)所示, 采用一种简易的原位加热方法, 通过同时亚胺化 PI 和环化聚丙烯腈来制备循环能力优异的硅基负极极片。通过电化学阻抗谱分析 PI/Si@cPAN 和其他电极相比其电阻最小, 表明环化后的 PAN 为电子转移形成了更好的导电网络。同时, PI 与硅颗粒和集流体铜具有较高的粘附力, 其比容量明显高于 Alg。环化 PAN 和 PI 粘结剂产生协同效应, 导电 PAN 围绕 Si 颗粒可以保持完整的离子通道, 而具备优异机械性能的 PI 粘结剂可以有效缓冲体积变化, 最终 Si@cPAN 电极表现出比 Alg 电极更好的循环性能。此外, Si@cPAN 和 PI/Si@cPAN 的初始库仑效率分别为 85.16% 和 83.6%, 高于分别以 Alg 和 PI 为粘结剂的电极(78.88%、77.52%)。硅颗粒被薄的导电 PAN 层均匀覆盖, 与电解质接触的面积较小, 从而提高硅负极的首周库仑效率, 在循环过程中电极的容量保持率始终保持在 95% 以上。这种将 PI 粘合剂和导电 PAN 结合在一起的思路为制造具有稳定循环性能的硅阳极开辟了一条新途径。

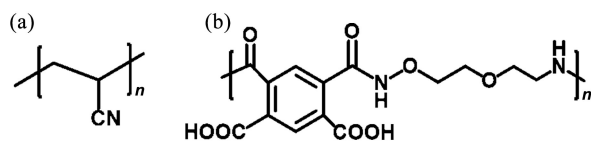


图 9 (a) 聚丙烯腈结构, (b) 聚酰亚胺结构

Figure 9 The molecular structures of (a) polyacrylonitrile and (b) polyimide

除此之外, Chang 等^[57]报道了一种热交联 PI 粘结剂用于硅基负极锂离子电池中, 通过将带有羧酸基团的 PI 进行热处理, 使其发生脱羧的交联反应从而提高其粘结强度和电化学性能。Hong 等^[58]比较了 PI 粘结剂与 SBR/CMC 粘结剂对锂离子电池中 Si/C 复合电极的影响。结果表明, 具有 PI 粘结剂的 Si/C 复合电极表现出更好的初始充电/放电容量和长期循环性能, 容量下降幅度较小, 其卓越的粘附特性提高了硅基负极的电化学性能。Ye 等^[59]证实了 PI 粘结剂在体积变化较大的硅基负极中具有优异的机械性能和耐高温性能, 分子链中引入丰富的表面官能团可以与活性物质形成强烈的化学键合作用, 从而提高粘结强度。

总之, PI 作为硅基负极粘合剂具有优异的机械性能和优异的离子传输能力, 而且可以根据需

求进行结构的设计与优化,是一种具有广泛应用前景的高分子粘结剂。但 PI 也存在一些不足需要改进,例如芳香型 PI 分子间的 π - π 共轭作用强、弹性差、没有大量极性基团与硅颗粒产生的键合力作用、制备时需要使用有机溶剂等。

3 总结与展望

综上所述,常用的粘结剂如羧甲基纤维素(CMC)类、聚丙烯酸(PAA)类、海藻酸盐(Alg)类具有丰富的极性基团,可与硅表面形成氢键从而限制其体积膨胀,展现出较好的电化学性能。但是,其结构简单且机械性能不足难以满足高硅负极对粘结剂的要求。PI 作为硅基负极粘结剂具有极高的机械强度与粘结强度,可以抑制/容纳硅基材料的膨胀,保证硅基电极的稳定性与结构完整性,并且可以根据需求进行 PI 分子结构设计与优化。此外,PI 粘结剂还具有良好的化学稳定性、介电性能、耐高温高压等诸多优点,是一种新型的高性能粘结剂。

根据硅基负极材料特点以及人们对高能量密度电池的追求,我们对开发高性能的 PI 粘结剂提供了一些新的方法和思路供参考:(1)在 PI 分子链中通过共聚、掺杂等方式引入本征导电结构从而减少炭黑等导电剂的用量,进一步提高电极的能量密度和改善电极电化学性能;(2)充分利用 PI 分子结构的可设计性,设计具有高回弹性的韧性结构,充分抑制/容纳 Si 的体积膨胀;(3)引入其他极性官能团如羟基、羧基、氰基、磺酸基、硫醚键等,通过键合作用增强 PI 粘结剂与硅活性颗粒的粘结强度,保证粘结剂与硅同频膨胀收缩;(4)降低 PI 主链规整性、增加分子链间的空间距离和分子链中的自由体积,改善聚合物的溶解性能,提高锂离子电解液亲和性,促进锂离子的电荷转移。

参考文献:

- [1] Goriparti, S.; Miele, E.; de Angelis, F.; di Fabrizio, E.; Proietti Zaccaria, R.; Capiglia, C. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, **2014**, 257, 421-443.
- [2] Zuo, X. X.; Zhu, J.; Müller-Buschbaum, P.; Cheng, Y. J. Silicon based lithium-ion battery anodes: a chronicle perspective review. *Nano Energy*, **2017**, 31, 113-143.
- [3] Jaumann, T.; Balach, J.; Klose, M.; Oswald, S.; Langklotz, U.; Michaelis, A.; Eckert, J.; Giebler, L. SEI-component formation on sub 5 nm sized silicon nanoparticles in Li-ion batteries: the role of electrode preparation, FEC addition and binders. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17 (38), 24956-24967.
- [4] Wen, Z. S.; Yang, J.; Wang, B. F.; Wang, K.; Liu, Y. High capacity silicon/carbon composite anode materials for lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.*, **2003**, 5(2), 165-168.
- [5] Ling, H. Y.; Hencz, L.; Chen, H.; Wu, Z.; Su, Z.; Chen, S.; Yan, C.; Lai, C.; Liu, X.; Zhang, S. Sustainable okra gum for silicon anode in lithium-ion batteries. *Sustain Mater. Technol.*, **2021**, 28, e00283.
- [6] Stegmaier, S.; Schierholz, R.; Povstugar, I.; Barthel, J.; Rittmeyer, S. P.; Yu, S. C.; Wengert, S.; Rostami, S.; Kungl, H.; Reuter, K.; Eichel, R. A.; Scheurer, C. All-solid-state batteries; nano-scale complexions facilitate Li dendrite-free operation in LATP solid-state electrolyte. *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11(26), 2170098.
- [7] Chen, Y.; Wang, T. Y.; Tian, H. J.; Su, D. W.; Zhang, Q.; Wang, G. X. Advances in lithium-sulfur batteries: from academic research to commercial viability. *Adv. Mater.*, **2021**, 33 (29), 2003666.
- [8] Meng, T.; Li, B.; Liu, C.; Wang, Q. S.; Su, H. J.; Hu, L.; Hao, J. N.; Du, E. P.; Gu, F. L.; Huang, B. B.; Yang, J. D.; Tong, Y. X. Surface engineering enables highly reversible lithium-ion storage and durable structure for advanced silicon anode. *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2021**, 2(7), 100486.
- [9] Ji, Y.; Jafvert, C. T.; Zhao, F. Recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries using eutectic system of lithium compounds. *Resour. Conserv. Recycl.*, **2021**, 170, 105551.
- [10] Rajeev, K. K.; Nam, J.; Jang, W.; Kim, Y.; Kim, T. H. Polysaccharide-based self-healing polymer binder *via* Schiff base chemistry for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, **2021**, 384, 138364.
- [11] Zhao, Y.; Fang, L. Z.; Kang, Y. Q.; Wang, L.; Zhou, Y. N.; Liu, X. Y.; Li, T.; Li, Y. X.; Liang, Z.; Zhang, Z. X.; Li, B. H. A novel three-step approach to separate cathode components for lithium-ion battery recycling. *Rare Metals*,

- 2021**, 40(6), 1431-1436.
- [12] 王晓钰, 张渝, 马磊, 魏良明. 锂离子电池硅基负极粘结剂发展现状. *化学学报*, **2019**, 77(1), 24-40.
- [13] 王信心. 应用于提升锂离子电池高比容量硅负极性能的羧甲基纤维素的研究. 厦门: 厦门大学, **2018**.
- [14] Li, J.; Lewis, R. B.; Dahn, J. R. Sodium carboxymethyl cellulose. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **2007**, 10(2), A17.
- [15] Drogenik, J.; Gaberscek, M.; Dominko, R.; Poulsen, F. W.; Mogensen, M.; Pejovnik, S.; Jamnik, J. Cellulose as a binding material in graphite anodes for Li ion batteries: a performance and degradation study. *Electrochim. Acta*, **2003**, 48(7), 883-889.
- [16] Li, P. C.; Chen, G.; Lin, Y. F.; Chen, F. S.; Chen, L.; Zhang, N.; Cao, Y. J.; Ma, R. Z.; Liu, X. H. 3D network binder *via in situ* cross-linking on silicon anodes with improved stability for lithium-ion batteries. *Macromol. Chem. Phys.*, **2020**, 221(2), 1900414.
- [17] Zheng, Z. M.; Gao, H. W.; Ke, C. Z.; Li, M.; Cheng, Y.; Peng, D. L.; Zhang, Q. B.; Wang, M. S. Constructing robust cross-linked binder networks for silicon anodes with improved lithium storage performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(45), 53818-53828.
- [18] Yu, L. B.; Liu, J.; He, S. S.; Huang, C. F.; Gan, L. H.; Gong, Z. L.; Long, M. N. A novel high-performance 3D polymer binder for silicon anode in lithium-ion batteries. *J. Phys. Chem. Solids*, **2019**, 135, 109113.
- [19] Magasinski, A.; Zdyrko, B.; Kovalenko, I.; Hertzberg, B.; Burtovyy, R.; Huebner, C. F.; Fuller, T. F.; Luzinov, I.; Yushin, G. Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, 2(11), 3004-3010.
- [20] Cho, Y.; Kim, J.; Elabd, A.; Choi, S.; Park, K.; Kwon, T. W.; Lee, J.; Char, K.; Coskun, A.; Choi, J. W. A pyrene-poly(acrylic acid)-polyrotaxane supramolecular binder network for high-performance silicon negative electrodes. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(51), 1905048.
- [21] Luo, C.; Wu, X. F.; Zhang, T.; Chi, S. S.; Liu, Z. Y.; Wang, J.; Wang, C. Y.; Deng, Y. H. A four-armed polyacrylic acid homopolymer binder with enhanced performance for SiO_x/graphite anode. *Macromol. Mater. Eng.*, **2021**, 306(1), 2000525.
- [22] Zhang, Y.; Wang, X. Y.; Ma, L.; Tang, R. X.; Zheng, X.; Zhao, F. F.; Tang, G.; Wang, Y.; Pang, A. M.; Li, W.; Wei, L. M. Polydopamine blended with polyacrylic acid for silicon anode binder with high electrochemical performance. *Powder Technol.*, **2021**, 388, 393-400.
- [23] Guo, R. N.; Zhang, S. L.; Ying, H. J.; Yang, W. T.; Wang, J. L.; Han, W. Q. New, effective, and low-cost dual-functional binder for porous silicon anodes in lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(15), 14051-14058.
- [24] Kim, D. H.; Oh, D. Y.; Park, K. H.; Choi, Y. E.; Nam, Y. J.; Lee, H. A.; Lee, S. M.; Jung, Y. S. Infiltration of solution-processable solid electrolytes into conventional Li-ion-battery electrodes for all-solid-state Li-ion batteries. *Nano Lett.*, **2017**, 17(5), 3013-3020.
- [25] Kovalenko, I.; Zdyrko, B.; Magasinski, A.; Hertzberg, B.; Milicev, Z.; Burtovyy, R.; Luzinov, I.; Yushin, G. A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries. *Science*, **2011**, 334(6052), 75-79.
- [26] Wu, Z. H.; Yang, J. Y.; Yu, B.; Shi, B. M.; Zhao, C. R.; Yu, Z. L. Self-healing alginate-carboxymethyl chitosan porous scaffold as an effective binder for silicon anodes in lithium-ion batteries. *Rare Metals*, **2019**, 38(9), 832-839.
- [27] Gendensuren, B.; He, C. X.; Oh, E. S. Sulfonation of alginate grafted with polyacrylamide as a potential binder for high-capacity Si/C anodes. *RSC Adv.*, **2020**, 10(62), 37898-37904.
- [28] Gendensuren, B.; Sugartseren, N.; Kim, M.; Oh, E. S. Incorporation of aniline tetramer into alginate-grafted-polyacrylamide as polymeric binder for high-capacity silicon/graphite anodes. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 433, 133553.
- [29] Wang, W.; Li, Y. C.; Wang, Y.; Huang, W. B.; Lv, L. Z.; Zhu, G. B.; Qu, Q. T.; Liang, Y. R.; Zheng, W.; Zheng, H. H. A novel covalently grafted binder through *in-situ* polymerization for high-performance Si-based lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, **2021**, 400, 139442.
- [30] Cao, Z.; Zheng, X. Y.; Huang, W. B.; Wang, Y.; Qu, Q. T.; Zheng, H. H. Dynamic bonded supramolecular binder enables high-performance sil-

- icon anodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, **2020**, 463, 228208.
- [31] Cao, Z.; Zheng, X. Y.; Huang, W. B.; Wang, Y.; Qu, Q. T.; Huang, Y. H.; Zheng, H. H. Molecular design of a multifunctional binder *via* grafting and crosslinking for high performance silicon anodes. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(13), 8416-8424.
- [32] Eliseeva, S. N.; Shkreba, E. V.; Kamenskii, M. A.; Tolstopjatova, E. G.; Holze, R.; Kondratiev, V. V. Effects of conductive binder on the electrochemical performance of lithium titanate anodes. *Solid State Ion.*, **2019**, 333, 18-29.
- [33] Song, Z. B.; Zhang, T. H.; Wang, L.; Zhao, Y.; Li, Z. K.; Zhang, M.; Wang, K.; Xue, S. D.; Fang, J. J.; Ji, Y. C.; Pan, F.; Yang, L. Y. Bio-inspired binder design for a robust conductive network in silicon-based anodes. *Small Methods*, **2022**, 6(5), e2101591.
- [34] Zhang, C. K.; Chen, Q. L.; Ai, X.; Li, X. G.; Xie, Q. S.; Cheng, Y.; Kong, H. F.; Xu, W. J.; Wang, L. S.; Wang, M. S.; Yang, H.; Peng, D. L. Conductive polyaniline doped with phytic acid as a binder and conductive additive for a commercial silicon anode with enhanced lithium storage properties. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8(32), 16323-16331.
- [35] Jiang, H. W.; Yang, Y.; Nie, Y. M.; Su, Z. F.; Long, Y. F.; Wen, Y. X.; Su, J. Cross-linked β -CD-CMC as an effective aqueous binder for silicon-based anodes in rechargeable lithium-ion batteries. *RSC Adv.*, **2022**, 12(10), 5997-6006.
- [36] Lin, S.; Wang, F. F.; Hong, R. Y. Polyacrylic acid and β -cyclodextrin polymer cross-linking binders to enhance capacity performance of silicon/carbon composite electrodes in lithium-ion batteries. *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, 613, 857-865.
- [37] Jeong, Y. K.; Kwon, T. W.; Lee, I.; Kim, T. S.; Coskun, A.; Choi, J. W. Hyperbranched β -cyclodextrin polymer as an effective multidimensional binder for silicon anodes in lithium rechargeable batteries. *Nano Lett.*, **2014**, 14(2), 864-870.
- [38] Rajeev, K. K.; Jang, W.; Kim, S.; Kim, T. H. Chitosan-grafted-gallic acid as a nature-inspired multifunctional binder for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2022**, 5(3), 3166-3178.
- [39] Kim, E.; Rajeev, K. K.; Nam, J.; Mun, J.; Kim, T. H. Chitosan-grafted-poly(aniline-co-anthranilic acid) as a water soluble binder to form 3D structures for Si anodes. *RSC Adv.*, **2020**, 10(13), 7643-7653.
- [40] Cao, P. F.; Yang, G.; Li, B. R.; Zhang, Y. M.; Zhao, S.; Zhang, S.; Erwin, A.; Zhang, Z. C.; Sokolov, A. P.; Nanda, J.; Saito, T. Rational design of a multifunctional binder for high-capacity silicon-based anodes. *ACS Energy Lett.*, **2019**, 4(5), 1171-1180.
- [41] Qi, K. X.; Wang, Y. L.; Dong, N. X.; Liu, B. X.; Tian, G. F.; Qi, S. L.; Wu, D. Z. Novel polyimide binders integrated with soft and hard functional segments ensuring long-term high-voltage operating stability of high-energy NCM811 lithium-ion batteries up to 4.5 V. *Appl. Energy*, **2022**, 320, 119282.
- [42] 齐胜利, 吴战鹏, 武德珍, 金日光. 具有高表面反射性和导电性的聚酰亚胺-银复合薄膜的制备. *高分子通报*, **2013**, (4), 133-145.
- [43] Bogert, M. T.; Renshaw, R. R. 4-amino-0-phthalic acid and some of its derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, **1908**, 30(7), 1135-1144.
- [44] 崔永丽, 张仲华, 江利, 欧雪梅. 聚酰亚胺的性能及应用. *塑料科技*, **2005**, 33(3), 50-53.
- [45] Kim, J. S.; Choi, W.; Cho, K. Y.; Byun, D.; Lim, J.; Lee, J. K. Effect of polyimide binder on electrochemical characteristics of surface-modified silicon anode for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, **2013**, 244, 521-526.
- [46] Xie, J.; Gu, P. Y.; Zhang, Q. C. Nanostructured conjugated polymers: toward high-performance organic electrodes for rechargeable batteries. *ACS Energy Lett.*, **2017**, 2(9), 1985-1996.
- [47] 邱志明, 胡季清, 严玉蓉. 锂离子电池正极用聚酰亚胺粘结剂及其制备方法与应用. CN109755582A, 2019-05-14.
- [48] Wang, Y. L.; Qi, K. X.; Dong, N. X.; Liu, B. X.; Tian, G. F.; Qi, S. L.; Wu, D. Z. Surface modification enabling 4.7V Nickel-rich layered cathode with superior long-term cyclability *via* novel functional polyimide binders. *J. Power Sources*, **2022**, 545, 231927.
- [49] 何旻雁, 杨志伟, 王振宇, 任小龙, 刘鑫雨, 王隼然, 罗加悦, 朱凌云. 聚酰亚胺粘结剂对锂离子电池用硅碳复合材料循环性能的影响. *绝缘材料*, **2019**, 52(5), 21-24.
- [50] 岳丽萍, 韩鹏献, 姚建华, 崔光磊. 锂离子电池硅

- 基负极粘结剂研究进展. 电池工业, **2017**, 21(1), 31-44.
- [51] Oh, J. ; Jin, D. ; Kim, K. ; Song, D. ; Lee, Y. M. ; Ryou, M. H. Improving the cycling performance of lithium-ion battery Si/graphite anodes using a soluble polyimide binder. *ACS Omega*, **2017**, 2(11), 8438-8444.
- [52] So, Y. ; Bae, H. S. ; Kang, Y. Y. ; Chung, J. Y. ; Park, N. K. ; Kim, J. ; Jung, H. T. ; Won, J. C. ; Ryou, M. H. ; Kim, Y. H. Eco-friendly water-processable polyimide binders with high adhesion to silicon anodes for lithium-ion batteries. *Nanomaterials*, **2021**, 11(12), 3164.
- [53] Yao, D. H. ; Yang, Y. ; Deng, Y. H. ; Wang, C. Y. Flexible polyimides through one-pot synthesis as water-soluble binders for silicon anodes in lithium ion batteries. *J. Power Sources*, **2018**, 379, 26-32.
- [54] Ma, L. J. ; Meng, J. Q. ; Cheng, Y. J. ; Ji, Q. ; Zuo, X. X. ; Wang, X. Y. ; Zhu, J. ; Xia, Y. G. Poly(siloxane imide) binder for silicon-based lithium-ion battery anodes *via* rigidity/softness coupling. *Chem. Asian J.*, **2020**, 15 (17), 2674-2680.
- [55] Wang, Y. L. ; Dong, N. X. ; Liu, B. X. ; Qi, K. X. ; Tian, G. F. ; Qi, S. L. ; Wu, D. Z. Enhanced electrochemical performance of the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode *via in situ* nanoscale surface modification with poly(imide-siloxane) binder. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 450, 137959.
- [56] Chen, P. ; Huang, W. L. ; Liu, H. T. ; Cao, Z. J. ; Yu, Y. ; Liu, Y. S. ; Shan, Z. Q. Enhanced cyclability of silicon anode *via* synergy effect of polyimide binder and conductive polyacrylonitrile. *J. Mater. Sci.*, **2019**, 54(12), 8941-8954.
- [57] Chang, H. S. ; Ji, S. G. ; Rho, M. ; Lee, B. M. ; Kim, S. S. ; Choi, J. H. Thermally crosslinked polyimide binders for Si-alloy anodes in Li-ion batteries. *J. Electrochem. Sci. Technol*, **2022**, 13 (3), 339-346.
- [58] Hong, M. H. ; Lee, S. ; Choi, S. ; Mun, J. Polyimide binder for a high-energy-density composite anode electrode with graphite and silicon. *J. Electroanal. Chem.*, **2020**, 871, 114317.
- [59] Ye, C. X. ; Liu, M. R. ; Zhang, X. ; Tong, Q. S. ; Zhu, M. Q. ; Weng, J. Z. Review—long-term cyclability of high-temperature stable polyimide in LIBs. *J. Electrochem. Soc.*, **2021**, 168 (10), 100519.