

锂离子电池功能隔膜的研究进展

张 鹏¹, 彭龙庆², 沈 秀², 刘一铮¹, 王 欣², 赵金保^{1,2*}

(1. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102; 2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 隔膜作为区隔电化学过程电子得失反应的阻隔物, 是电池完成能量转换与获得电子电功的重要组件. 在实际应用中, 隔膜材料在很大程度上决定了电池的安全性能. 此外, 隔膜对于电池的影响还表现在电化学性能、加工与使用过程等多个方面. 随着人们对锂离子电池性能提升的期待越来越高, 以往作为非活性材料的隔膜将发挥更大的作用, 其进一步功能化的要求也越来越迫切. 该文系统总结了近年来锂离子电池功能隔膜, 包括高安全功能隔膜及化学/电化学活性功能隔膜的研究进展, 并对隔膜的研究及发展方向进行了展望, 以期对相关领域研究人员提供一些借鉴和有益思路.

关键词: 隔膜; 锂离子电池; 功能化; 安全性

中图分类号: O 646.21

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2021)02-0208-11

美国得州大学奥斯汀分校 John B Goodenough 教授、纽约州立大学宾汉姆顿分校 M Stanley Whittingham 教授和日本化学家 Akira Yoshino 以其在锂离子电池的发展方面做出的贡献获得 2019 年度诺贝尔化学奖, 令全世界从事化学电源研究的科研工作者欢欣鼓舞. 主客体化学“嵌入/脱出”反应机制构建的高度可逆的电化学过程配合高比容量的电极与宽电化学窗口的电解质, 使锂离子电池兼具长循环寿命和高比能量, 不仅在数码产品等领域给人类生活带来了极大的便利, 也使交通工具电动化和泛在电力物联网中的电能互联互通成为可能, 成为解决能源系统低碳化、清洁化、高效化的关键技术之一^[1].

以锂离子电池为代表的二次电源可以看作是一个化学能、热能与电能高度耦合在(电)化学反应中的复杂系统. 对于可控的电化学反应而言, 可以实现化学能与电能的转换, 其前提是电子得失(或者氧化反应与还原反应)发生在相互区隔的两个场所(电极), 电子通过外电路实现电子电功. 从基本原理上看, 隔膜是保证这种区隔的关键材料; 而当电化学反应不可控时, 化学能则有可能转变为热能, 尤其是高能量密度导致巨大热量的放出, 有可能引发电池内部温度的上升和各种放热副反应的发生, 温度和放热反应的相

互助推将导致热失控及起火、爆炸等严重的电池安全问题. 据欧阳明高课题组的研究, 热失控主要包括 3 个温度阶段(T_1 、 T_2 和 T_3), 其中: T_1 是热失控发生的潜在起点, 温度达到 T_1 时会发生固体电解质界面(solid electrolyte interface, SEI)膜的自发反应放热; 温度达到 T_2 时可能发生正极释氧、负极析锂、隔膜崩溃而造成短路, 并最终将电池引向热失控; T_3 则是热失控的最高温度. 各种滥用场景(如机械、电及热滥用)导致的电池内部短路是热失控发生的重要诱因, 其本质是在正负极之间发生了电子传递, 因此在实际使用过程中, 隔膜的结构和性能等在很大程度上决定了电池的安全^[2-3]. 此外, 隔膜对于电池的影响还表现在多方面, 如电池的生产工艺、流程及电池性能、可靠性与寿命等^[4]. 随着对锂离子电池各项性能的期待越来越高, 以往作为非活性材料的隔膜功能化要求也越来越迫切, 本文将系统总结不同类型的锂离子电池功能隔膜的研究进展, 以此为下一代功能隔膜的合理设计提供指导.

1 隔膜的基本要求

目前, 商业化的电池隔膜主要是基于聚烯烃材料

收稿日期: 2020-09-22 录用日期: 2020-11-25

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0102000); 国家自然科学基金(21875195); 福建省高校产学研合作科技重大项目(2018H6019); 中央高校基础科研业务经费(20720190040)

* 通信作者: jbzhaoh@xmu.edu.cn

引文格式: 张鹏, 彭龙庆, 沈秀, 等. 锂离子电池功能隔膜的研究进展[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2021, 60(2): 208-218.

Citation: ZHANG P, PENG L Q, SHEN X, et al. Research progress in the functional separator for lithium-ion battery[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2021, 60(2): 208-218. (in Chinese)



<http://jxmu.xmu.edu.cn>

的聚合物微孔膜,包括聚乙烯(polyethylene, PE)和聚丙烯(polypropylene, PP)的单层、双层或多层结构的微孔膜,需要满足以下基本要求^[5]:

1) 化学和电化学稳定性. 隔膜材料必须在任何条件下不与电解液和电极材料发生化学副反应,尤其是在满充电条件下对强还原的负极和强氧化的正极仍然保持稳定.

2) 厚度及其均匀性. 由于隔膜作为非活性材料不参与锂离子电池的能量转换,在提高能量密度的要求下,隔膜材料应尽可能在保证基本功能和安全的前提下减小质量与厚度. 据推算,当聚烯烃隔膜的厚度由 30 μm 下降到 20 μm ,高功率锂离子电池的能量密度可提高 2%,高能量锂离子电池的能量密度可提高 10%. 虽然从提高电池能量密度的角度应尽可能降低隔膜的厚度,但是同时为了保证机械强度和安全性能又需要保持一定的厚度,因此其厚度需要按照实际使用的具体条件确定,目前商业化聚烯烃隔膜的厚度在 9~40 μm 之间. 厚度的一致性会影响锂离子传输的均匀性,进而影响电池的循环寿命和安全性能,因此隔膜需要保持厚度均匀.

3) 微孔结构,包括孔隙率、孔径与曲率等. 锂离子电池所使用隔膜的孔隙率大致在 40%~50%. 孔隙率较低时,保持的电解液较少,离子电导率偏低;孔隙率过高时,膜的机械性能则较差. 孔隙率是隔膜制备工艺中的关键参数之一,需要在离子传导与机械强度等性能要求下进行综合的调节. 为了防止由于颗粒穿透导致的电池微短路,隔膜的孔径应比电极极片组成材料的孔径小. 在实际应用中,具有一定曲率、亚微米尺度的孔径被认为可以有效地阻止颗粒的穿透. 此外,孔隙结构也会对电池性能产生非常大的影响:一方面,导通性好的隔膜有利于电解液中的离子传输,而孔隙分布不均匀则会造成电流密度分布不均匀,具有一定弯曲结构的微孔可以抑制枝晶的生长,有利于防止电池安全问题的发生;另一方面,电池的功率特性极大程度上受制于锂离子在隔膜孔隙中运动的阻力,可以近似地认为是受离子输运路径影响相关的欧姆阻抗,而离子输运路径又受隔膜微孔结构的影响,因此孔隙率和孔径等参数是调节电池性能的关键. 此外,隔膜孔隙率还应与电池中所需要的电解液的量相匹配,以保证电池不会发生隔膜干化而造成寿命衰减,隔膜的不完全润湿在锂离子电池负极一侧尤其是低温条件下,也会增大极化而发生金属锂的析出,从而导致电池出现容量损失和安全问题.

4) 机械强度. 在电池生产工艺和流程方面,尤其

在圆柱电池的卷绕工艺中,隔膜的机械强度(如弹性和模量等参数)会产生极大的影响. 由于施加于隔膜的应力与其受力的速度和均匀性相关,所以需降低卷绕速度以保证在生产过程中的应力不会显著增加隔膜的孔径,以及后续干燥和使用过程中的热收缩率. 因此,提高隔膜的机械强度对提高电池生产的效率十分有益. 为了满足电池在装配和使用过程中的要求,隔膜必须具有较强的机械强度,隔膜的机械强度主要用拉伸强度和穿刺强度来表征. 对于厚度 25 μm 的隔膜而言,需要达到的拉伸强度和穿刺强度应分别大于 1 000 kg/cm^2 和 300 $\text{g}/20 \mu\text{m}$. 在实际应用中,由于普遍存在机械滥用的情况,增加隔膜的机械强度对于保证电池安全性也具有十分重要的意义.

5) 电解液润湿性. 电极间的离子传导依靠隔膜孔隙中保持的电解液来实现,因此,隔膜需要易被电解液润湿并具有在电池全生命周期保持电解液的能力,以有利于电池制造过程中的注液工艺和电池循环寿命的延长.

6) 尺寸稳定性. 隔膜在电解液浸润条件下应仍保持平整,并在较宽的温度范围内保持尺寸的稳定. 对于聚烯烃材料而言,即便孔隙率很低,一旦达到软化点,由于晶相和无定型相密度的差异,隔膜都会发生收缩. 如 PE 隔膜在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下放置 10 min 就会发生 10% 的收缩. 另外,电池装配过程也会显著受到干燥过程中隔膜收缩的影响,这是由于电池最终除水的最高干燥温度往往受到电池各组成部件中热稳定性最差材料的限制. 目前,影响这一温度上限的材料基本是聚烯烃隔膜,如能提高隔膜的热稳定温度,则可减少干燥室等投资,进一步降低锂离子电池的生产成本.

7) 热关闭功能. 所谓的热关闭功能是指在电池发生热失控的温度之下关闭电池防止热失控发生的功能^[6]. 其机制主要是利用不同聚合物的熔点差异以及多层结构,最为典型的是 Celgard 公司 PP/PE/PP 三层复合隔膜. 当短路或过充发生时,系统急速升温,当升温到 PE 的熔化温度(约 135 $^{\circ}\text{C}$)时,PE 熔化,堵塞隔膜中的微孔,离子传导通路被切断,电池内阻急剧增加,阻止反应的进一步发生;同时熔点较高的 PP(约 165 $^{\circ}\text{C}$)保持尺寸稳定性,防止正负极接触,从而抑制热失控的产生. 这是隔膜在电池内部的一种主动安全策略,对预防热失控的发生具有积极的意义,但需要指出的是,热关闭功能是一种不可逆机制,在热关闭触发之后,电池也会因为隔膜闭孔而失效.

8) 成本. 电池隔膜的规模化制造方法包括干法拉

<http://jxmu.xmu.edu.cn>

伸、湿法拉伸、流延法、相反转法和静电纺丝法等。对于可商业化的材料而言,除优异的性能外,成本也是需要着重考虑的要素。聚烯烃微孔隔膜曾占到锂离子电池成本的 20%,这是因为除原材料成本之外,工艺的复杂程度和门槛也决定了产品的价格。

2 高安全功能隔膜

电池安全对锂离子电池的应用起决定性作用,锂离子电池中安全问题的本质是电池内部发热,热量来源主要包括可逆反应热、不可逆热和副反应热。可逆反应热来自充放电过程中的电化学反应,主要与电极活性物质的熵变有关;不可逆热则主要由欧姆内阻和极化引起。这两种热量始终存在于锂离子电池的工作过程中,往往可以通过材料优化或电池设计(如降低电池内阻)等方式来减少。副反应热在正常工况下一般可以忽略,但当电池在滥用条件下则有可能引发一系列的副反应,并在短时间内释放大量的热量。累积的热量会助推电池内部温度急剧上升,进一步加速副反应,温度与热量的交互最终有可能导致热失控,甚至电池燃烧或爆炸等一系列严重的安全问题。提高电池安全最有效的策略是抑制电池内部短路的发生,而这恰恰是隔膜的基本功能,即如何保证隔膜无论是在大电流还是高温度的热效应及强应力等条件下始终保持正极与负极的物理阻隔。发展高热稳定性的功能隔膜是该领域重要的研究方向。

2.1 聚烯烃高安全功能隔膜

聚烯烃材料的优势在于化学稳定性高、原材料成本低廉、加工工艺成熟等,并可以利用 PE 与 PP 不同的熔点实现热关闭功能。但由于聚烯烃较低的熔点(PE 约 135 °C,PP 约 165 °C)和热稳定性,使其在一定温度下会发生明显的收缩甚至破膜,从而丧失隔膜材料阻隔正负极的基本功能,尤其是应用于动力电池中,安全隐患更加突出。提高聚烯烃隔膜在热作用下的尺寸稳定性,并进一步增大热关闭温度与隔膜基材熔化温度之间的温度差是该领域重要的研发方向。

使用陶瓷涂覆层发展陶瓷涂覆功能隔膜正是基于此思路发展而来。通过在聚烯烃隔膜单面或双面涂布 Al_2O_3 、 SiO_2 、勃姆石等无机陶瓷材料可以显著提高聚烯烃隔膜的高温尺寸稳定性。以 PE 微孔膜为基材的陶瓷涂覆功能隔膜还具有热关闭作用,可以在一定程度上主动防御电池热失控的发生,更适用于大容量锂离子动力电池的制造和使用。本课题组联合中航锂电(洛阳)有限公司于 2013 年在国内最早实现了水基

单面陶瓷涂覆功能隔膜的产业化。目前,陶瓷涂覆聚烯烃功能隔膜已在动力电池中全面实现应用^[7-8]。

陶瓷涂层的结构与成分与陶瓷涂覆功能隔膜的性能是紧密联系的。一般粒径较小的陶瓷粉体对隔膜热收缩性能的改善更加明显^[9],而具有特殊形态的陶瓷粉体如一维纳米线,可通过形成三维堆积结构,更好地传热和分散机械应力^[10]。陶瓷粉体的核壳结构设计则可以利用核层与壳层中的不同成分,实现功能叠加与优化。利用表面包覆聚苯乙烯磺酸锂的 SiO_2 涂覆在 PE 隔膜上,隔膜在热作用下的尺寸稳定性显著提高,130 °C 的热缩率从 16.3% 下降到 4.0%;壳层中聚苯乙烯磺酸锂可以引入 Li^+ ,载流子浓度的提高使该功能隔膜的离子电导率由 0.39 mS/cm 提高到 0.75 mS/cm,改善了 Li^+ 在隔膜中的传导特性,应用在电池中可以获得更好的倍率性能^[11]。而将与碳酸酯类电解液相容性好的聚甲基丙烯酸甲酯与 SiO_2 形成核壳结构,将其应用于陶瓷涂覆改性隔膜时,具有良好耐热性的 SiO_2 陶瓷粉末可有效地防止隔膜的热收缩;而聚甲基丙烯酸甲酯经电解液活化后形成凝胶态物质,降低了碳酸酯在高温下的挥发速度,使得功能隔膜具备凝胶聚合物电解质稳定电解液的功能特性,从而可以从隔膜和电解液两个维度改善电池的安全性能^[12]。

同样地,黏结剂也是陶瓷涂层中的重要组成部分,会对陶瓷涂覆隔膜的性能产生重要影响,本课题组从黏结剂的熔点出发,系统考察了有机黏结剂陶瓷涂覆隔膜与其物理化学性能之间的影响因素,验证了陶瓷隔膜热稳定性与黏结剂自身热稳定性间的关系,选择聚酰亚胺等高耐热聚合物作为陶瓷涂覆隔膜的黏结剂可以进一步降低热收缩率^[13]。利用仿生材料聚多巴胺(PDA)对陶瓷涂覆隔膜做进一步的功能化修饰,设计开发出一种具备高安全特性的隔膜材料。如图 1 所示,利用多巴胺的自氧化聚合反应,可以在陶瓷涂层和聚烯烃基膜上形成连续完整的 PDA 成膜包覆层。由于 PDA 本身具有良好的耐热性能,耦合 PDA 和陶瓷粉体的功能之后,复合功能隔膜展示出优异的热稳定性,不仅在超过 200 °C 的温度下不会有任何收缩,而且在低于 230 °C 的温度下仍可以保持良好的机械性能,这对于隔膜厚度减小下电池安全性的保证具有非常重要的意义^[14]。此类对陶瓷涂覆隔膜进行再修饰的聚合物还可以拓展到酚醛树脂^[15]、脲醛树脂等廉价的工程材料。

2.2 耐热基材高安全功能隔膜

基于多种高耐热基材如聚酰亚胺(polyimide, PI)^[16-17]、聚(邻苯二甲酰亚胺醚砜酮)(poly

<http://jxmu.xmu.edu.cn>

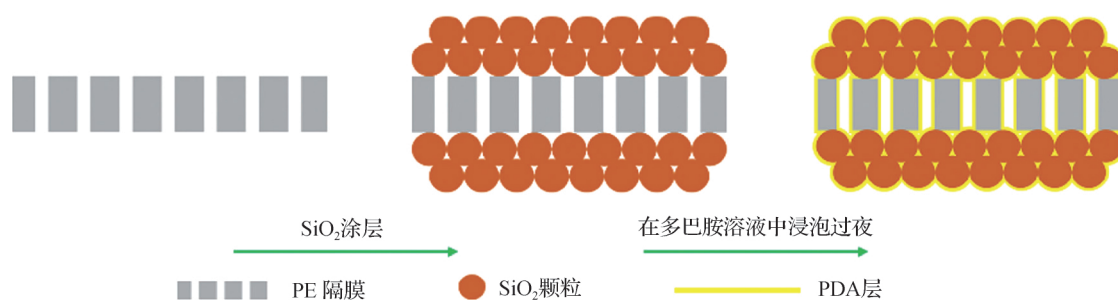


图1 PDA修饰陶瓷涂覆功能隔膜的结构与制备过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the structure and preparation process of the PDA modified ceramic coated functional separator

(phthalazinone ether sulfone ketone), PPESK)^[18]、聚醚酰亚胺(polyetherimide, PEI)^[19-20]、聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)^[21]、聚间苯二甲酰胺(poly(*m*-phenyleneisophthalamide, PIMA)^[22-24]、纤维素甚至是纯无机陶瓷等^[25-26]发展新型高热稳定性功能隔膜,也是功能隔膜领域研究的热点。

利用静电纺丝技术可以方便地制备基于高温热稳定的聚合物多孔膜,这些高热稳定性的新型隔膜一般在超过 200 °C 时不发生任何收缩,大幅度改善了因隔膜热收缩导致的电池安全问题,并可通过工艺对多孔膜的各项参数如纤维直径、孔隙率、孔径等进行调谐,进一步优化电池性能。Liang 等^[16]系统研究了静电纺丝技术制备的 PI 纳米纤维隔膜及其性能,与商业化聚烯烃隔膜相比,由于高孔隙率和联通孔结构使 Li⁺在隔膜中可以更加快速地传输,该功能隔膜可以改善电池的倍率性能。而通过在 PI 骨架中引入—CF₃的氟化策略,则可以提高 PI 在溶剂中的溶解特性,改善其可加工性,极性官能团的引入也可以改善聚合物骨架与电解液的亲和能力,与未氟化的 PI 隔膜相比,其离子电导率提高了 37.6%^[27]。虽然高孔隙率和大孔径可以提高隔膜对电解液的吸液率和离子传输特性,但是往往也会造成电池自放电的加剧和因析锂导致的电池内部短路的发生;此外,高孔隙率也意味着隔膜机械强度的下降,这给电池的装配和使用都带来极大困难。通过一定压力(1~5 MPa)的热压处理,可以降低孔隙率提高机械强度,随着压力的增加,孔隙率由 87%降低到 73%,而机械强度由 12 MPa 显著提高到 31 MPa^[28]。而将氟化 PI 在 300 °C 下处理 15 s,产生的交联结构使孔径和孔隙率分别由未处理前的 1.85 μm 和 81.3%降低到 1.14 μm 和 73.4%,而拉伸强度由 6.8 MPa 提高到 31.7 MPa,该处理方法具有较强的材料普适性,聚偏氟乙烯(PVDF)和 PEI 多孔膜也可以获得类似的效果^[29-30]。

与陶瓷涂覆功能隔膜类似,将各类无机物颗粒等涂覆或浸入到静电纺丝纤维膜的表面或孔结构中,同样可以改善其性能^[31-36]。本课题组发展了有机-无机和有机-有机的核壳结构纺丝纤维膜。通过原子层沉积技术在静电纺丝无纺布的纳米纤维上沉积了厚度 30 nm 的无机保护层,形成了基于 PVDF-六氟丙烯(HFP)共聚物的具有有机-无机核壳结构的 PVDF-HFP@Al₂O₃ 纤维膜,增强了隔膜的抗热缩性能和阻燃性能。与陶瓷涂覆层往往需要 2~3 μm 的厚度不同,该方法可以在不明显增加隔膜厚度的前提下提高锂离子电池的安全性能^[37]。而在 PVDF-HFP 无纺布隔膜纤维表面原位包覆一层 PDA,形成的有机-有机核壳复合结构可以进一步提高无纺布的机械强度。用此种方法制作的 PDA 包覆的 PVDF-HFP 复合无纺布(PVDF-HFP-PDA)的机械强度、拉伸强度和韧性都得到了明显的提升,这对隔膜卷绕和电池的制作以及长时间使用都极为重要^[38]。此外,本课题组还将具有温敏特性的聚合物涂覆在耐高温无纺布上,发展具有热关闭功能的复合无纺布隔膜。例如在耐高温的 PI 无纺布表面涂覆 PE 颗粒,研究结果表明:该复合隔膜不仅保留了 PI 隔膜极好的热稳定性,还增加了热关闭功能(图 2);该复合隔膜在 230 °C 的高温下保温 0.5 h,热收缩率仍小于 10%,机械强度也高于 10 MPa,而其热关闭功能的温度区间可根据 PE 颗粒的分子质量进行调节^[39]。

本课题组还通过将 Al₂O₃ 纳米颗粒与 BN 纤维复合烧结,制备了 Al₂O₃ 纯无机陶瓷隔膜。由于引入了 BN 柔性骨架,该无机陶瓷隔膜具有与聚合物类似的可弯曲性,所以大幅降低了陶瓷隔膜的厚度,有利于电池能量密度的提高;由于 Al₂O₃ 的超高热稳定性,使用该隔膜与高温电解液组装的电池可以在 120 °C 下进行充放电,并表现出比室温下更高的循环容量和更好的倍率性能,这主要是由于随温度升高,电极活性物质的电化学反应速度和电解液中的离子传输加快;

<http://jxmu.xmu.edu.cn>

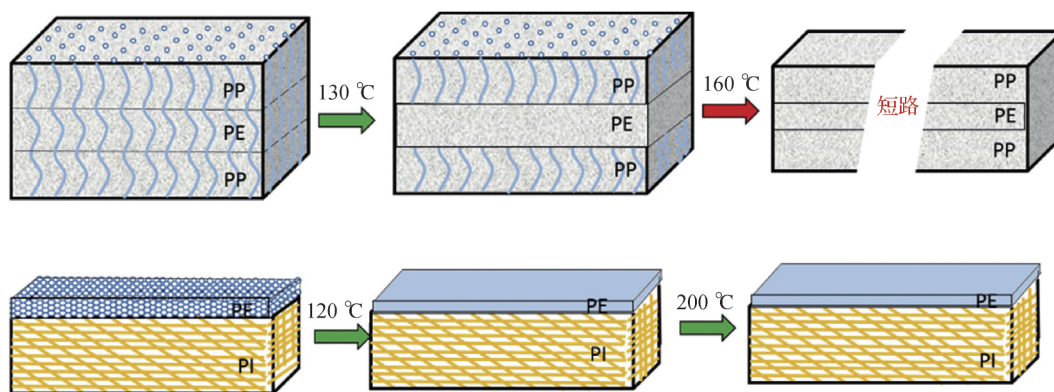


图2 具有热关闭功能的PE/PI复合无纺布隔膜功能机制示意图

Fig. 2 Schematic illustration of mechanism of PE/PI composite nonwoven separator with shutdown function

此外,室温放电/高温充电的循环测试结果显示该电池表现出稳定的循环性能,这也为锂离子电池的应用模式提供了新的可能性^[40]。

3 化学/电化学活性功能隔膜

在电池可靠性和寿命方面,隔膜的孔隙率、厚度、剪切强度、弯曲强度等要素的局部偏差会造成枝晶、穿刺和热收缩等不利因素。因此,与隔膜相关的引起电池失效的机制主要包括使用和装配过程中的热作用、与电极相关的不均匀的化学或电化学环境的作用、作用于隔膜的应力等单个或多个要素的叠加,造成隔膜参数的不均匀,如热作用产生的热收缩等会破坏隔膜孔结构,导致阻抗增大甚至内部短路造成电池失效。此外,由于聚烯烃本身的疏水性和较低的表面能,聚烯烃微孔膜与锂离子电池电解液的溶剂如碳酸乙烯酯等表现出较差的浸润性。因此,除了高安全功能隔膜外,也可以通过涂覆、修饰、结构设计等策略发展具有化学/电化学活性功能的隔膜材料,从而对电极、电解液等电池活性成分的性能进行优化。

3.1 提高电解液浸润性的功能隔膜

通过引入高分子聚合物或无机填料可改善隔膜的亲液保液能力。在聚烯烃隔膜表面涂覆一层可被电解液溶剂凝胶化的功能聚合物层,可以实现电解液快速浸润,改善电极/隔膜界面特征,提高电池在循环过程中的倍率特性和循环稳定性^[41]。凝胶化的聚合物功能层多为凝胶聚合物电解质(gel polymer electrolyte, GPE)的基材,如聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、PVDF-HFP等。在PE隔膜表面通过浸渍的方法涂布一层PMMA/PVDF-HFP改善了电解液的保持能力^[42]。进一步在聚合物修饰层中引入功能性

无机填料如 AlF_3 等,则可以在电极活性物质表面生成保护层,抑制界面副反应的发生,提高电池的库伦效率^[43]。采用热致相分离技术制备以高密度PE、聚乙二醇与乙烯共聚物为基材的微孔聚合物隔膜,共聚物中的聚醇链段增大了微孔结构的比表面积,有效扩大了聚合物基材与电解液的接触面积并形成凝胶化,使改性隔膜一定程度上成为“活性隔膜”,有效降低了电极/电解液的界面阻抗,有利于电池获得长循环寿命^[44]。

通过高能电子束等对聚烯烃隔膜进行辐照预处理后再进行接枝等引入聚合物改性层,可以通过形成化学键合提高功能层的稳定性。利用 γ 射线处理PE隔膜,红外光谱结果显示 γ 射线引发了PE的交联,由此形成了较好的抗热收缩性能^[45]。在PE隔膜表面辐照接枝PMMA,当接枝率超过70%时,可以明显降低隔膜的热收缩率,提高其电化学稳定性,且随着接枝率的提高,界面阻抗明显降低,这主要是由于PMMA与碳酸酯类电解液具有相似的官能团,改善了隔膜与电解液的浸润特性,优化了电极/电解液界面特性^[46]。研究发现,通过辐照在PE隔膜表面接枝PVDF-HFP,在辐照过程中PE隔膜界面的碳链上由于自由基的氧化产生了羰基,这被认为有利于与电解液发生相互作用,从而提高隔膜的吸液率和离子电导率^[47]。而经辐照处理接枝改性的隔膜的热稳定性也有显著改善,如将经过电子束辐照的PE隔膜浸入PVDF-HFP和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(poly(ethyleneglycol) dimethacrylate, PEGDA)的共混溶液进行接枝改性后,隔膜的热稳定性、离子传导特性等均有明显的改善^[48]。

3.2 提高 Li^+ 迁移数的功能隔膜

通过涂层材料与电解质中阴离子等形成配位键

<http://jxmu.xmu.edu.cn>

等提高 Li^+ 的迁移数. 隔膜中的离子传输是由溶解在电解液溶剂中的锂盐来实现的, 而这往往是一个双离子体系, 即锂盐的阴、阳离子同时发生传输, 但阴离子并不参与锂离子电池能量转化所涉及的嵌入/脱出的电化学反应过程, 因此会在电极表面形成浓差极化, 造成内阻增大、电压损失和界面副反应(如相变或盐的偏析等), 从而对电池性能产生影响^[49]. 一般而言, 溶剂化的 Li^+ 迁移速度较阴离子慢, 因而大多数双离子电解质体系的 Li^+ 迁移数都只有 0.2~0.4^[50]. 在隔膜表面或孔隙结构中引入能与阴离子发生相互作用的材料, 则可以在一定程度上限制阴离子的移动, 提高离子迁移中阳离子(Li^+)贡献的占比, 即 Li^+ 迁移数^[51]. 例如: Wang 等^[52] 将含有路易斯酸性位点的 ZrO_2 涂覆在聚烯烃隔膜表面, 通过其与锂盐阴离子(如 PF_6^-)的静电相互作用抑制阴离子迁移而加快 Li^+ 的相对迁移速率; 同样地, 利用分子筛 ZSM-5 中 Al—O 和 Si—O 骨架的路易斯酸性与阴离子发生路易斯酸碱相互作用, 可以使 Li^+ 迁移数由 0.28 增加到 0.44^[53]. 需要指出的是, 这种相互作用往往发生在功能材料与电解液相接触的表面, 因而, 增大相互作用的比表面积是进一步提升 Li^+ 迁移数的关键要素.

本课题组将硼酸镁纳米线涂覆在聚烯烃隔膜的表面, 硼的缺电子效应使其易与富电子的锂盐阴离子结合, 而纳米线结构又大大提高了两者的接触面积, 增强了相互作用的效果; 此外, 硼酸镁优异的热稳定

性还改善了聚烯烃隔膜的抗热收缩性, 进一步研究发现, 硼酸镁纳米线与强路易斯碱性的 ClO_4^- 和 PF_6^- 作用效果要强于路易斯碱性较弱的双三氟甲基磺酰亚胺阴离子(TFSI^-)^[54]. 金属有机骨架(metal-organic framework, MOF)化合物由无机金属中心(金属离子或金属簇)与桥连的有机配体通过自组装相互连接形成, 是一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料, 当其作为涂覆材料或填料引入隔膜或电解质中时, 其开放的金属位点可以与电解液中的阴离子发生相互作用, 从而“解放” Li^+ 的迁移, 提高真实的 Li^+ 电导率并抑制电解液的分解^[55]. 其作用机制如图 3 所示, 以 Zr 基 MOF 材料 UiO-66 与聚乙烯醇(PVA)共电纺制备纳米纤维膜作为隔膜材料, 由于 UiO-66 丰富的孔道结构大大增加了纳米纤维膜的比表面积和孔隙率, 所以可以容纳更多的电解液并加强开放金属位点与锂盐阴离子的相互作用, 结果显示: UiO-66 的加入可以使商业化电解液(1 mol/L LiPF_6 , $V(\text{EC}) : V(\text{DEC}) = 1 : 1$, EC 为碳酸乙烯酯, DEC 为碳酸二乙酯)在隔膜中的离子电导率和 Li^+ 迁移数分别由 0.7 mS/cm 和 0.37 提高到 2.9 mS/cm 和 0.59, 因而真实的 Li^+ 电导率由 0.3 mS/cm 提高到 1.7 mS/cm, 这有利于电池倍率性能的改善; 并且由于阴离子浓差极化的减弱, 减少了电极/电解液界面处副反应的发生, 提高了电解液的电化学稳定窗口; 此外, MOF 材料的引入还可以使隔膜具有阻燃功能, 也可改善电池在使用过程中

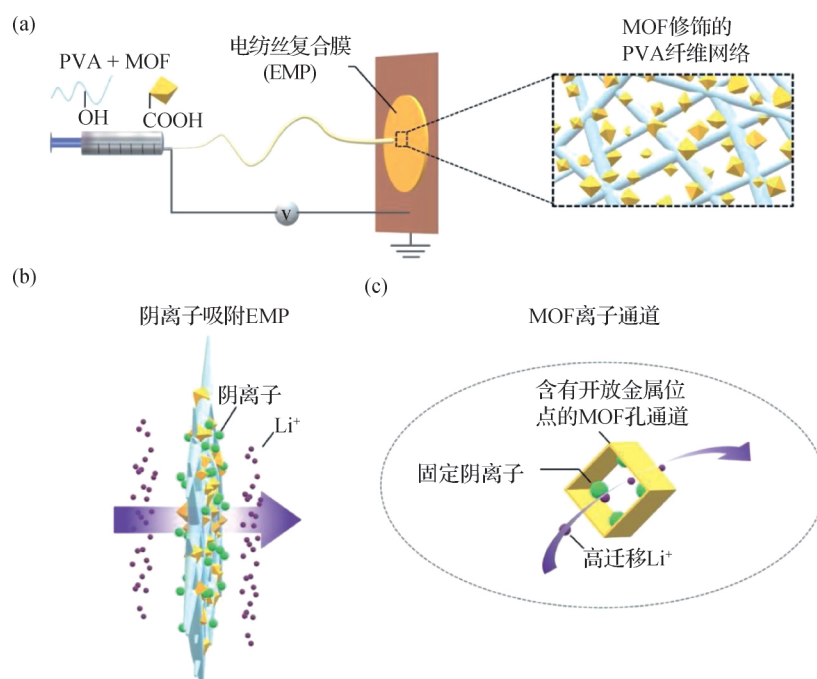


图3 MOF材料调控 Li^+ 输运行为的示意图^[56]

Fig. 3 Schematic illustration of regulating Li^+ transport behavior by MOF materials^[56]

的安全特性^[56]. 研究表明,某些具有特定有机配体的 MOF 材料如 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 可以通过氨基与 Li^+ 的相互作用实现锂金属的稳定沉积^[57].

3.3 用于特殊应用场景的功能隔膜

通过在隔膜孔隙或表面引入具有化学或电化学生活性的物质则可能改善电极活性材料或电池特殊应用场景下的性能. 研究人员发展了多种具有化学活性的功能隔膜,通过在隔膜上引入 18-冠-6 和 15-冠-5 等冠醚^[58-59]作为阳离子选择性捕获剂,从而抑制正极中过渡金属溶出和穿梭,并在负极沉积导致的电池性能恶化情况的发生,这也从隔膜角度为改善电池循环性能提供了新的思路. 然而,高昂的成本限制了冠醚材料在电池中的实际应用,此后他们基于商业化离子交换树脂,如二锂聚乙烯马来酸酐共聚物^[60]、聚丙烯酸锂^[61]、乙二胺四乙酸四钠^[62]等作为过渡金属离子捕捉剂或酸清除剂修饰在隔膜上. 结果显示,在 Mn^{3+} 总溶出量相当的情况下,采用经过离子交换树脂修饰隔膜的电池中 Mn^{3+} 主要存在于隔膜中,而采用未经修饰的 PP 隔膜的电池中溶出离子主要在负极发生了沉积,导致负极 SEI 膜的增厚和电池循环性能的恶化^[60-62]. 而不同修饰材料则可以满足不同的正极材料中不同的金属离子溶出量、电池体系中的化学环境和功能隔膜制造工艺的要求^[63]. 艾新平课题组则发展了多种电压响应功能隔膜^[64-65],如将商品化隔膜浸渍在具有电化学生活性的聚 3-癸基噻吩(poly(3-decylthiophene), P3DT)中,发展出具有过充保护功能的电压响应功能

隔膜^[66],填充在隔膜微孔中的 P3DT 在 3.7 和 3.5 V 可以分别发生 PF_6^- 的可逆嵌入和脱出,使隔膜在电子导电态和绝缘态之间进行可逆的转换;当过充电发生时,电压响应功能隔膜因呈电子导电态而发生内部短路,从而防止电池电压的进一步上升^[66]. 而具有更高响应电压的聚对苯(*p*-polyphenyl, PPP)/聚苯胺复合膜(polyaniline, PAn)^[67]则可以为 4.2 V 级锂离子电池提供过充保护. 在正常充放电条件下,功能隔膜是电子绝缘体;当过充电发生时,PPP 和 PAn 先后发生 p 型掺杂,成为电子导体,抑制过充电的进一步发生. 其机制与向电解液中添加过充添加剂以增加氧化还原穿梭电对有相似之处,但通过在隔膜孔道内的精准修饰和锚定,可以最大程度地发挥其功用,并消除电化学生活性物质因在电解液中的流动导致的副反应.

近年来隔膜相关的发明专利也提供了许多隔膜功能化的思路. 如:树脂经紫外光照固化形成的隔膜涂料,呈岛状分布,可用于解决电池中由于正极材料膨胀收缩产生的应力带来的鼓包问题^[68];使用离子型聚氨酯分散剂对陶瓷粉体进行包覆,可以增强陶瓷涂层的黏结性,减少黏结剂的用量^[69];在聚烯烃基膜上先涂覆陶瓷再涂覆聚合物,也可以提高陶瓷隔膜对电极的黏接性能^[70].

总的来说,开发功能性材料,如带有极性基团的氧化石墨烯(GO)、MOF 材料(如 ZIF-67)等,以及设计复合结构(多层结构和核壳结构等)均为改善隔膜综合性能的有效方法(表 1).

表 1 部分功能化隔膜的特性总结

Tab. 1 A summary of the properties of several functional separators

隔膜组成	结构	隔膜功能	特征	文献
PVDF-HFP-LaO/PVDF-HFP-BN	双层聚合物膜结构	抑制锂枝晶	路易斯酸碱作用	[71]
PAN@PBS	核壳纤维结构	热闭孔	110 °C 热闭孔, 250 °C 下尺寸稳定	[72]
SrF ₂ /PP	聚烯烃+涂覆层	抑制锂枝晶	机械/电化学稳定界面、均匀锂离子流	[73]
GO-SiO ₂ /PP	聚烯烃+涂覆层	润湿性	具有极性基团 GO 形成纳米片覆盖于隔膜	[74]
PP-ZIF-67	聚烯烃+涂覆层	润湿性,热稳定	提高了 55 °C 下的循环稳定性	[75]

4 总结与展望

隔膜虽然并不实际参与锂离子电池的能量转化过程,但其仍然成为决定电池性能的关键材料之一. 从电化学能量转化的基础原理看,隔膜的电子阻隔作用是化学电源成立的必要条件;而从实际应用层面看,隔膜是防止电池热失控,决定电池安全性能的重

要环节. 更为重要的是,隔膜存在于正、负极之间,内部孔道结构中保持电解液,因此,可以通过成分功能化和结构功能化的化学/电化学生活性功能隔膜材料,对电极、电解液等电池活性成分的性能进行优化,这些研究工作扩大了功能隔膜研究的外延与内涵.

锂离子电池在未来较长时间内将仍然是综合性能最好的二次电源,进一步提升其能量密度、功率密度等性能指标,以全面满足交通工具电动化和大规模

<http://jxmu.xmu.edu.cn>

储能的应用要求,也是社会关注的重点.对于隔膜材料而言,除了在电池全生命周期过程中始终有效阻隔正、负极实现被动安全机制外,更需要针对高比容量正/负极、高电压正极材料等材料体系以及快充、极端温度等工况场景,发展具有温度响应、电压响应等主动安全策略并可辅助提升电极、电解液性能的新型功能隔膜.面对这些高安全、高比能的要求,未来锂离子电池隔膜的重要发展方向有:1)通过基材选择和工艺改善,减小隔膜厚度同时平衡机械性能;2)通过有机-无机复合涂层的设计,制备高耐热、阻燃、高迁移数等多功能耦合的高品质隔膜;3)在生态文明建设背景下,进一步发展环保型水系涂层材料和工艺.需要指出的是,锂离子电池实际是将能量转换过程耦合在高度可逆的电化学反应中的一个系统,其综合性能的提升也是一项系统工程.因此,功能隔膜的研发需要注重对锂离子电池的材料特性、反应过程等基础科学问题的准确理解.

参考文献:

- [1] 国家自然科学基金委员会,中国科学院.中国学科发展战略·能源化学[M].北京:科学出版社,2018:1-20.
- [2] YUAN C H, WANG L B, YIN S, et al. Generalized separator failure criteria for internal short circuit of lithium-ion battery[J]. J Power Sources, 2020, 467: 228360.
- [3] LAGADEC M F, ZAHN R, WOOD V. Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators[J]. Nature Energy, 2019, 4(1): 16-25.
- [4] WEBER C J, GEIGER S, FALUSI S, et al. Material review of Li ion battery separators[J]. AIP Conference Proceedings, 2014, 1597(1): 66.
- [5] ZHANG S S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2007, 164(1): 351-364.
- [6] ARORA P, ZHANG Z M. Battery separators[J]. Chem Rev, 2004, 104(10): 4419-4462.
- [7] SHI C, ZHANG P, CHEN L X, et al. Effect of a thin ceramic-coating layer on thermal and electrochemical properties of polyethylene separator for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2014, 270: 547-553.
- [8] 张鹏, 石川, 杨婷婷, 等. 功能性隔膜材料的研究进展[J]. 科学通报, 2013, 58(31): 3124-3131.
- [9] TAKEMURA D, AIHARA S, HAMANO K, et al. A powder particle size effect on ceramic powder based separator for lithium rechargeable battery[J]. J Power Sources, 2005, 146(1/2): 779-783.
- [10] ZHANG P, CHEN L X, SHI C, et al. Development and characterization of silica tube-coated separator for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2015, 284: 10-15.
- [11] SHIN W K, KIM D W. High performance ceramic-coated separators prepared with lithium ion-containing SiO_2 particles for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2013, 226: 54-60.
- [12] YANG P T, ZHANG P, SHI C, et al. The functional separator coated with core-shell structured silica-poly (methyl methacrylate) sub-microspheres for lithium-ion batteries[J]. J Membr Sci, 2015, 474: 148-155.
- [13] SHI C, DAI J H, SHEN X, et al. A high-temperature stable ceramic-coated separator prepared with polyimide binder/ Al_2O_3 particles for lithium-ion batteries[J]. J Membr Sci, 2016, 517: 91-99.
- [14] DAI J H, SHI C, LI C, et al. A rational design of separator with substantially enhanced thermal features for lithium-ion batteries by the polydopamine-ceramic composite modification of polyolefin membranes[J]. Energy Environ Sci, 2016, 9(10): 3252-3261.
- [15] PENG L Q, SHEN X, DAI J H, et al. Three-dimensional coating layer modified polyolefin ceramic-coated separators to enhance the safety performance of lithium-ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2019, 166(10): A2111-A2120.
- [16] LIANG X X, YANG Y, JIN X, et al. The high performances of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated electrospun polyimide fibrous separator for lithium-ion battery[J]. J Membr Sci, 2015, 493: 1-7.
- [17] LEE Y, LEE H, LEE T, et al. Synergistic thermal stabilization of ceramic/co-polyimide coated polypropylene separators for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2015, 294: 537-544.
- [18] MIAO Y E, ZHU G N, HOU H Q, et al. Electrospun polyimide nanofiber-based nonwoven separators for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2013, 226: 82-86.
- [19] ZHAI Y Y, XIAO K, YU J Y, et al. Fabrication of hierarchical structured SiO_2 /polyetherimide-polyurethane nanofibrous separators with high performance for lithium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2015, 154: 219-226.
- [20] ZHAI Y Y, XIAO K, YU J Y, et al. Closely packed x-poly(ethylene glycol diacrylate) coated polyetherimide/poly(vinylidene fluoride) fiber separators for lithium ion batteries with enhanced thermostability and improved electrolyte wettability[J]. J Power Sources, 2016, 325: 292-300.

- [21] HAO J L, LEI G T, LI Z H, et al. A novel polyethylene terephthalate nonwoven separator based on electrospinning technique for lithium ion battery[J]. *J Membr Sci*, 2013, 428: 11-16.
- [22] CHEN H, LIN Q, XU Q, et al. Plasma activation and atomic layer deposition of TiO_2 on polypropylene membranes for improved performances of lithium-ion batteries[J]. *J Membr Sci*, 2014, 458: 217-224.
- [23] WANG T, ZHAO C W, LI P, et al. Fabrication of novel poly (*m*-phenylene isophthalamide) hollow fiber nanofiltration membrane for effective removal of trace amount perfluorooctane sulfonate from water [J]. *J Membr Sci*, 2015, 477: 74-85.
- [24] WANG Q, KALIAGUINE S, AIT-KADI A. Catalytic grafting: a new technique for polymer-fiber composites. III. Polyethylene-plasma-treated KevlarTM fibers composites: analysis of the fiber surface[J]. *J Appl Polym Sci*, 1993, 48(1): 121-136.
- [25] HE M N, ZHANG X J, JIANG K Y, et al. Pure inorganic separator for lithium ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2015, 7(1): 738-742.
- [26] YANG M, HOU J B. Membranes in lithium ion batteries [J]. *Membranes*, 2012, 2(3): 367-383.
- [27] KONG L Y, YAN Y R, QIU Z M, et al. Robust fluorinated polyimide nanofibers membrane for high-performance lithium-ion batteries[J]. *J Membr Sci*, 2018, 549: 321-331.
- [28] JIANG W, LIU Z H, KONG Q S, et al. A high temperature operating nanofibrous polyimide separator in Li-ion battery[J]. *Solid State Ionics*, 2013, 232: 44-48.
- [29] LIANG Y Z, CHENG S C, ZHAO J M, et al. Heat treatment of electrospun polyvinylidene fluoride fibrous membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2013, 240: 204-211.
- [30] KONG L S, LIU B X, DING J L, et al. Robust polyetherimide fibrous membrane with crosslinked topographies fabricated via *in-situ* micro-melting and its application as superior lithium-ion battery separator with shutdown function[J]. *J Membr Sci*, 2018, 549: 244-250.
- [31] CHENG Q H, HE W, ZHANG X D, et al. Recent advances in composite membranes modified with inorganic nanoparticles for high performance lithium ion batteries [J]. *RSC Adv*, 2016, 6(13): 10250-10265.
- [32] CROCE F, SCROSATI B. Nanocomposite lithium ion conducting membranes[J]. *Ann N Y Acad Sci*, 2003, 984(1): 194-207.
- [33] SHANMUKARAJ D, MURUGAN R. Characterization of PEG; LiClO_4 + $\text{SrBi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ nanocomposite polymer electrolytes for lithium secondary batteries[J]. *J Power Sources*, 2005, 149: 90-95.
- [34] SETHUPATHY M, SETHURAMAN V, MANISANKAR P. Preparation of PVDF/ SiO_2 composite nanofiber membrane using electrospinning for polymer electrolyte analysis[J]. *Soft Nanosci Lett*, 2013, 3(2): 37-43.
- [35] ZHANG J, HAN H, WU S, et al. Conductive carbon nanoparticles hybrid PEO/P (VDF-HFP)/ SiO_2 nanocomposite polymer electrolyte type dye sensitized solar cells[J]. *Solid State Ionics*, 2007, 178 (29/30): 1595-1601.
- [36] XI J Y, QIU X P, CUI M Z, et al. Enhanced electrochemical properties of PEO-based composite polymer electrolyte with shape-selective molecular sieves[J]. *J Power Sources*, 2006, 156(2): 581-588.
- [37] SHEN X, LI C, SHI C, et al. Core-shell structured ceramic nonwoven separators by atomic layer deposition for safe lithium-ion batteries[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 441: 165-173.
- [38] SHI C, DAI J H, HUANG S H, et al. A simple method to prepare a polydopamine modified core-shell structure composite separator for application in high-safety lithium-ion batteries[J]. *J Membr Sci*, 2016, 518: 168-177.
- [39] SHI C, ZHANG P, HUANG S H, et al. Functional separator consisted of polyimide nonwoven fabrics and polyethylene coating layer for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2015, 298: 158-165.
- [40] LIU Y Z, SHEN X, WANG X, et al. Fiber-supported alumina separator for achieving high rate of high-temperature lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2020, 477: 228680.
- [41] JEONG Y B, KIM D W. Cycling performances of Li/LiCoO₂ cell with polymer-coated separator[J]. *Electrochim Acta*, 2004, 50(2/3): 323-326.
- [42] XIONG M, TANG H L, WANG Y D, et al. Expanded polytetrafluoroethylene reinforced polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene separator with high thermal stability for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2013, 241: 203-211.
- [43] EO S M, CHA E, KIM D W. Effect of an inorganic additive on the cycling performances of lithium-ion polymer cells assembled with polymer-coated separators [J]. *J Power Sources*, 2009, 189(1): 766-770.
- [44] SHI J L, FANG L F, LI H, et al. Enhanced performance of modified HDPE separators generated from surface enrichment of polyether chains for lithium ion secondary battery[J]. *J Membr Sci*, 2013, 429: 355-363.

<http://jxmu.xmu.edu.cn>

- [45] KIM K J, KIM Y H, SONG J H, et al. Effect of gamma ray irradiation on thermal and electrochemical properties of polyethylene separator for Li ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(18): 6075-6080.
- [46] GWON S J, CHOI J H, SOHN J Y, et al. Battery performance of PMMA-grafted PE separators prepared by pre-irradiation grafting technique[J]. *J Ind Eng Chem*, 2009, 15(5): 748-751.
- [47] KIM K J, KIM J H, PARK M S, et al. Enhancement of electrochemical and thermal properties of polyethylene separators coated with polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene co-polymer for Li-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2012, 198: 298-302.
- [48] SOHN J Y, IM J S, GWON S J, et al. Preparation and characterization of a PVDF-HFP/PEGDMA-coated PE separator for lithium-ion polymer battery by electron beam irradiation[J]. *Radiat Phys Chem*, 2009, 78(7/8): 505-508.
- [49] SUN X G, KERR J B. Synthesis and characterization of network single ion conductors based on comb-branched polyepoxide ethers and lithium bis(allylmalonato) borate [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(1): 362-372.
- [50] DIEDERICHSEN K M, MCSHANE E J, MCCLOSKEY B D. Promising routes to a high Li^+ transference number electrolyte for lithium ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(11): 2563-2575.
- [51] SHIM J, LEE J S, LEE J H, et al. Gel polymer electrolytes containing anion-trapping boron moieties for lithium-ion battery applications[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8: 27740-27752.
- [52] WANG Z Y, GUO F L, CHEN C, et al. Self-assembly of PEI/ SiO_2 on polyethylene separators for Li-ion batteries with enhanced rate capability[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2015, 7(5): 3314-3322.
- [53] MAO X F, SHI L Y, ZHANG H J, et al. Polyethylene separator activated by hybrid coating improving Li^+ ion transference number and ionic conductivity for Li-metal battery[J]. *J Power Sources*, 2017, 342: 816-824.
- [54] WANG X, PENG L Q, HUA H M, et al. Magnesium borate fiber coating separators with high lithium-ion transference number for lithium-ion batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2020, 7(5): 1187-1192.
- [55] SHEN L, WU H B, LIU F, et al. Strategies to optimize Li-storage capability of metal-organic framework Cu-BTC[J]. *Adv Mater*, 2018, 30: 1707476.
- [56] ZHANG C, SHEN L, SHEN J Q, et al. Anion-sorbent composite separators for high-rate lithium-ion batteries [J]. *Adv Mater*, 2019, 31(21): e1808338.
- [57] LIU W, MI Y Y, WENG Z, et al. Functional metal-organic framework boosting lithium metal anode performance via chemical interactions[J]. *Chem Sci*, 2017, 8(6): 4285-4291.
- [58] LI Z C, PAURIC A D, GOWARD G R, et al. Manganese sequestration and improved high-temperature cycling of Li-ion batteries by polymeric aza-15-crown-5[J]. *J Power Sources*, 2014, 272: 1134-1141.
- [59] ZIV B, LEVY N, BORGEL V, et al. Manganese sequestration and Li-ion batteries durability enhancement by polymeric 18-crown-6 ethers[J]. *J Electrochem Soc*, 2014, 161(9): A1213-A1217.
- [60] BANERJEE A, ZIV B, SHILINA Y, et al. Multifunctional manganese ions trapping and hydrofluoric acid scavenging separator for lithium ion batteries based on poly(ethylene-alternate-maleic acid) dilithium salt[J]. *Adv Energy Mat*, 2017, 7(3): 1601556.
- [61] PIECZONKA N P W, BORGEL V, ZIV B, et al. Lithium polyacrylate (LiPAA) as an advanced binder and a passivating agent for high-voltage Li-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(23): 1501008.
- [62] BANERJEE A, ZIV B, LUSKI S, et al. Increasing the durability of Li-ion batteries by means of manganese ion trapping materials with nitrogen functionalities [J]. *J Power Sources*, 2017, 341: 457-465.
- [63] BANERJEE A, ZIV B, SHILINA Y, et al. Review: multifunctional separators: a promising approach for improving the durability and performance of Li-ion batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 2019, 166(3): A5369-A5377.
- [64] LI S L, AI X P, YANG H X, et al. A polytriphenylamine-modified separator with reversible overcharge protection for 3.6 V-class lithium-ion battery[J]. *J Power Sources*, 2009, 189(1): 771-774.
- [65] FENG J K, AI X P, CAO Y L, et al. Polytriphenylamine used as an electroactive separator material for overcharge protection of rechargeable lithium battery[J]. *J Power Sources*, 2006, 161(1): 545-549.
- [66] LI S L, XIA L, ZHANG H Y, et al. A poly(3-decyl thiophene)-modified separator with self-actuating overcharge protection mechanism for LiFePO_4 -based lithium ion battery[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(16): 7021-7024.
- [67] XIAO L F, AI X P, CAO Y L, et al. A composite polymer membrane with reversible overcharge protection mechanism for lithium ion batteries[J]. *Electrochem Commun*, 2005, 7(6): 589-592.
- [68] 曹江, 陈秀峰. 一种功能隔膜及其制备方法: CN109524603A [P]. 2019-03-26.

- [69] 刘琳,姚坤,倪靖,等.一种陶瓷涂层隔膜的制作方法、隔膜及陶瓷涂覆浆料:CN111116963A[P]. 2020-05-08.
- [70] LIAO P L, XIANG P, YAO Y Q, et al. A kind of ceramic and polymer composite coating for lithium ion membrane and its preparation method: WO2018233269A1 [P]. 2018-12-27.
- [71] WAQAS M, ALI S, CHEN D J, et al. A robust bi-layer separator with Lewis acid-base interaction for high-rate capacity lithium-ion batteries[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 177: 107448.
- [72] WEI Z Z, GU J Y, ZHANG F R, et al. Core-shell structured nanofibers for lithium ion battery separator with wide shutdown temperature window and stable electro-chemical performance[J]. ACS Appl Polym Mater, 2020, 2(5): 1989-1996.
- [73] LI X, LIU Y, PAN Y, et al. A functional SrF_2 coated separator enabling a robust and dendrite-free solid electrolyte interphase on a lithium metal anode[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(37): 21349-21361.
- [74] KIM J Y, SHIN D O, KIM K M, et al. Graphene oxide induced surface modification for functional separators in lithium secondary batteries[J]. Sci Rep, 2019, 9: 2464.
- [75] CHEN P, REN H M, YAN L T, et al. Metal-organic frameworks enabled high-performance separators for safety-reinforced lithium ion battery[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2019, 7(19): 16612-16619.

Research progress in the functional separator for lithium-ion battery

ZHANG Peng¹, PENG Longqing², SHEN Xiu², LIU Yizheng¹,
WANG Xin², ZHAO Jinbao^{1,2*}

(1. College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: As a barrier to distinguish the electron gain and loss reaction during an electrochemical process, a separator is the key material for energy conversion. In practical application, a separator determines the safety of the battery to a great extent. In addition, a separator has a great influence on the electrochemical performance, processing and application. With increasing expectation to improve the performance of lithium-ion battery, a separator, although regarded as a non-active material in the past, will play a greater role, and its further functional requirements are becoming more and more urgent. This paper systematically summarizes the research progress in the functional separator with high safety and chemical/electrochemical activity for lithium-ion battery in recent years and give a envision of the research and development direction of the separator in order to provide some reference and useful ideas for researchers in related fields.

Keywords: separator; lithium-ion battery; functional; safety