复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 7 期 7 月 2021 年
Vol. 38 No. 7 Jul 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20210114.002

基于离子选择性迁移策略的动力/储能电池隔膜的研究进展

分享本文

曹连胜[1]，赵超[1]，金欣*[1]，王闻宇[2]

（1. 天津工业大学 材料科学与工程学院，天津 300387；2. 天津工业大学 纺织科学与工程学院，天津 300387）

摘 要：随着锂离子电池等新能源电池在动力/储能领域的不断发展，传统商业聚烯烃隔膜由于润湿性与离子选择性差、孔隙率低等缺点已不能满足高性能锂电池的发展需要。近年来学者针对提升隔膜离子导电性能方面做了大量研究，然而锂电池充放电过程中通常只有阳离子传输参与氧化还原反应，二元电解质中锂离子通常被溶剂分子包围形成较大的溶剂鞘导致阴离子的移动能力反而强于锂离子，电池内部低的阳离子传输效率导致电池出现浓差极化、锂枝晶等问题，限制电池在高倍率下的应用，因此设计抑制阴离子穿梭促进阳离子快速迁移的新型电池隔膜在提升电池综合性能方面具有优异的发展前景。本文从近期的研究热点出发，主要从基团功能化设计、路易斯酸的俘获效应、空间筛分等策略详细介绍基于提升阳离子迁移能力的新型隔膜在电池领域的发展，最后总结指出电池隔膜领域存在的挑战和未来的发展方向。

关键词：锂离子电池；锂硫电池；隔膜；离子电导率；锂离子迁移数

中图分类号：TM911 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)07-2025-13

Research progress of power/energy storage battery separator based on selective ion migration strategy

CAO Liansheng[1], ZHAO Chao[1], JIN Xin*[1], WANG Wenyu[2]

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;
2. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: With the continuous development of lithium-ion batteries and other new energy batteries in the power/energy storage field, traditional commercial polyolefin separators can no longer meet the development needs of high-performance lithium batteries due to the disadvantages of poor wettability, ion selectivity, and low porosity. In recent years, scholars have done a lot of research on improving the ionic conductivity of separators. However, during the charging and discharging process of lithium batteries, only cations can transport to participate in the redox reaction. Lithium ions in binary electrolytes are usually surrounded by solvent molecules to form a larger solvent sheath, which causes the mobility of anions to be stronger than that of lithium ions. The low cation transmission efficiency inside the battery leads to problems such as concentration polarization and lithium dendrites in the battery, which limits the application of the battery at high rates. Therefore, the design of a new type of battery separator that inhibits the shuttle of anions and promotes the rapid migration of cations has excellent development prospects in improving the electrochemical performance of the battery. Starting from recent research hotspots, this article mainly introduces the development of new separators based on the improvement of cation migration ability in the battery field from the functional design of groups, the trapping effect of Lewis acid, and spatial screening. Finally, it concludes that the battery separator field exists challenges and future development directions.

收稿日期：2020-10-30; **录用日期**：2021-01-06；**网络首发时间**：2021-01-15 10:37:11
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210114.002
基金项目：国家自然科学基金 (51573136); 天津市自然科学基金重点项目 (20JCZDJC00350)
通信作者：金欣, 教授, 博士生导师, 研究方向为功能纤维材料 E-mail: jinxin29@126.com

引用格式：曹连胜, 赵超, 金欣, 等. 基于离子选择性迁移策略的动力/储能电池隔膜的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(7): 2025-2037.
CAO Liansheng, ZHAO Chao, JIN Xin, et al. Research progress of power/energy storage battery separator based on selective ion migration strategy[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(7): 2025-2037(in Chinese).

Keywords: lithium-ion battery; lithium-sulfur battery; separator; ion conductivity; lithium ion transference number

锂离子电池广泛地应用于手机、汽车和医疗保健等电化学能量转换和储存器件中，主要是由于其能量密度高、高低温性能好、自放电低、可快速充电等优异性能。隔膜作为电池中的关键组成部分，控制着充放电过程中离子的流动及确保电池的安全[1-2]。目前市场上传统聚烯烃隔膜孔隙率低润湿性差等缺点已不能满足锂电池的发展需求，研究人员普遍认为隔膜润湿性和电解质吸收能力的增加是提高隔膜性能的主要动力，因此在针对隔膜表面添加亲水性聚合物、无机颗粒等措施做了大量研究，改善亲润性来提高隔膜的离子电导率 (σ)。然而，在充放电过程中锂离子电池通常只有阳离子传输参与氧化还原反应，电解质的阴离子一般不参加锂化反应，在醚基电解质中 Li^+通常被溶剂分子包围形成较大的溶剂鞘导致阴离子的移动能力反而强于 Li^+，阴离子以更高的扩散速率进行跨膜传输，低的 Li^+传输效率显然不能支持外部电路大量电子的通过，电子积聚在阳极导致电池出现浓差极化和锂枝晶，限制电池高的充放电速率下的应用、降低循环寿命、阻碍厚电极的使用等问题。那么，在锂离子隔膜设计中不仅要关注其离子电导率，更要求隔膜实现离子选择的目的，实现阻隔阴离子传输，有利于锂离子传输，即要对锂离子迁移数 (t_+) 进行研究。锂离子电池隔膜设计中 t_+的大小代表锂离子迁移对总的离子电导率的贡献能力[3]。因此，σ 和 t_+这两个重要的表征参数可以直接反映锂离子在电池充放电过程中的传输能力，是设计隔膜的关键指标。

此外，随着目前新能源汽车、微电子等智能设备的不断更新换代，具有较高能量密度和理论容量的锂硫电池被认为是下一代最有希望替代锂离子电池的新型能源电池。但是，锂硫电池在充放电的过程中不仅存在与锂离子电池相同的问题，而且存在更加复杂的硫离子传递问题，硫电极参与氧化还原的过程中反应产生多硫化物溶于电解质后跨膜传输腐蚀锂电极造成电池容量快速衰减，严重影响锂硫电池未来应用。在锂硫电池隔膜的设计中，除了上述离子导电性能的提高外，还要关注阻隔多硫化物阴离子跨膜传输。因此，设计并制备具有高离子电导率和离子选择性的隔膜成为高性能锂离子电池和锂硫电池的关键。

本文对近年来锂离子电池和锂硫电池隔膜有关离子电导率和离子选择性的研究进行了归纳和总结，如图 1 所示。研究者的设计思路主要集中在两方面：一方面利用负电荷基团和路易斯酸碱相互作用调节离子传输；另一方面由于二元电解液中的离子如多硫化物阴离子、锂离子等具有不同的尺寸，研究者通过选择或调节特定微孔材料的纳米级孔径充当物理屏障实现离子选择的目的。因此，本文主要从新型电池隔膜的基团功能化设计、路易斯酸的俘获效应、空间筛分效应三种策略介绍近年来阳离子交换膜在新型电池领域的进展。

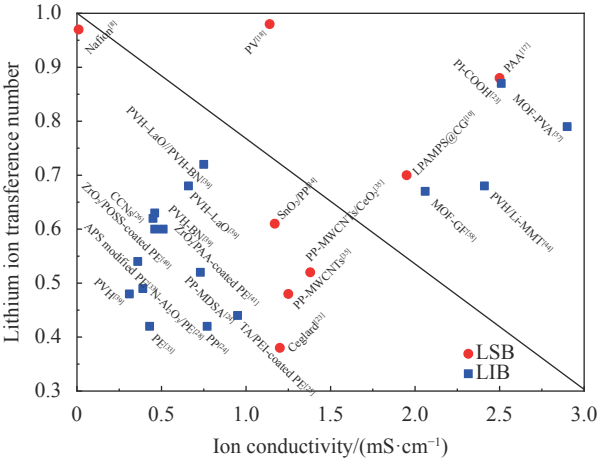

图 1 锂离子电池和锂硫电池隔膜的离子电导率和锂离子迁移数

Fig. 1 Ion conductivity and lithium ion transference number for lithium ion battery and lithium sulfur battery separators

1 基团功能化设计

通过在隔膜表面添加特定基团来促进 Li^+的脱溶剂化效应并且抑制阴离子的跨膜传输是提升 Li^+的迁移能力有效途径。目前通过基团功能化设计促进 Li^+迁移的机制主要分为两大类：(1) 库仑作用 (1.1 节)：分别以磺酸基或羧基为代表的离子选择性基团，通过库仑作用排斥阴离子通过的同时通过基团介导实现 Li^+跳跃迁移；(2) 特定原子调节作用 (1.2 节)：含有 O、N 等特定未配位电子对的极性基团与锂离子的强作用促进锂的脱溶剂化效应和离子对的离解，释放更多的 Li^+进行跨膜迁移。

1.1 库仑作用

研究者分别采用分别物理和化学方法在隔膜中引入具有离子选择性的基团，如磺酸基或羧基，

通过库仑作用排斥阴离子，而实现 Li^+迁移能力的有效提高。

1.1.1 物理改性

Nafion 膜是第一种人工合成的具有离子特性的聚合物，它是通过将四氟乙烯与全氟化乙烯醚共聚物进行共聚得到的。Nafion 膜的优异的质子交换能力在燃料电池隔膜领域已经得到证实[4-5]。Yu 等[6]将 Nafion 膜锂化后得到 Li-Nafion 膜，室温离子电导率为 1.0×10^{-5} S/cm，证明了锂化后的 Nafion 膜隔膜具有 Li^+输运能力。为了降低隔膜成本和简化工艺，从物理层面上利用功能性材料对隔膜表面进行涂覆或者共混有望在保留原始基膜优势的基础上实现调控离子传输的目的。

研究者首先使用了含有磺酸基团物质对隔膜进行了涂覆改性。如，Zahn 等[7]在 Ceglard 膜表面添加不同的聚合物电解质涂层，几纳米厚度的涂层几乎不影响隔膜的微观结构却不同程度的提升了 t_+，这成功体现了隔膜表面的化学性质对 Li^+的传输有着重要的影响。Yu 等[8]在聚烯烃隔膜表面涂覆 Nafion 涂层有效限制了多硫化物等阴离子的穿梭。Shin 等[9]对涂层常用的 SiO_2 颗粒磺化处理后，隔膜的离子导电性能增加。除了涂覆商用 Nafion 涂层外，Haritha 等[10]将聚 (2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙烷磺酸)(LPAMPS) 锂化后采用刮刀涂覆到 Ceglard 膜上，亲水性磺酸基团的存在改善隔膜的润湿性并促进了 Li^+的脱溶剂化，测得 t_+为 0.70，相比 Ceglard 膜增大将近 2 倍。将隔膜应用于锂硫电池后，LPAMPS@CG 隔膜通过抑制多硫化物向锂阳极穿梭，200 次循环后稳定放电容量高达 1 060 mA·h/g。Shi 等[11]通过氯磺酸处理聚苯胺表面获得磺酸基团后将磺化聚苯胺/多碳纳米管 (SPAN/MWCNT) 涂覆到 Ceglard 膜表面，SPAN 和 MWCNT 形成交联的网络和磺酸基团双重作用下有效阻截多硫化物，同时它的长程多孔网络增强了电荷传输和电解质吸收，促进被困的活性物质的再利用。

研究者还使用了复合涂层对隔膜进行了涂覆改性，结果显示其在调控离子传输方面具有独特的优势。磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 具有良好的导电性、热稳定性和低廉的价格，Babu 等[12]通过混合 SPEEK 和 Nafion 两种材料对涂层进行优化，结果证明 SPEEK 和 Nafion 的加入分别提高了电池的稳定性和容量。Abbas 等[13]在聚烯烃隔膜上喷涂聚 (3，4-乙二氧噻吩)：聚 (苯乙烯磺酸盐)(PEDOT：PSS) 后隔膜亲水性能增加，电池经过 1 000 次循环后衰减率低至 0.0364%。考虑隔膜添加离子选择性后表面存在被困的活性物质可能降低电池容量，Yang 等[14]将导电碳材料和锂磺化聚 (苯乙烯-乙烯-丁苯乙烯)(Li-SSEBS) 复合涂层涂覆在 PP 膜上，初始放电容量高达 1 066 mA·h/g。

此外，研究者还将含有羧基、磺酸等功能基团的高分子材料与其他成膜材料进行共混使隔膜获得离子选择能力也是十分简便有效的策略。上述致密的 Nafion 涂层应用到隔膜表面后一定程度上降低了隔膜的孔隙率，同时其结构决定了复杂的加工工艺和高昂的价格。聚硫酸钾盐 (PVSK) 含有磺酸基团分子结构却更简单，Freitag 等[15]制备了聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP)/PVSK 共混膜，随着 PVSK 含量的增加膜的孔隙率增大，多硫化物阴离子的迁移能力反而降低了，这更加直观体现了磺酸基团在调控离子传输方面的积极影响。

1.1.2 化学改性

近年来分子工程的理念在研究领域愈发重要，在分子层面对单体进行设计或者直接筛选具有磺酸基、羧基等特定基团的单体制备具隔膜是一种十分精确高效的方法。Nafion 膜的 t_+高达 0.99 接近单离子导体，然而成本较高且隔膜对电解质的低渗透性造成室温离子电导率较低等问题，因此常温下无法应用于锂电池领域[16]。聚酰胺酸 (PAA) 作为制备聚酰亚胺 (PI) 的前驱体含有丰富的羧基，Luo 等[17]合成带有电负性的 PAA 溶液后采用静电纺丝的方法制备纳米纤维膜见 (见图 2(a))，PAA 膜在 150 ℃ 高温下由于亚胺化反应颜色变黄但仍具有较好的尺寸稳定性，结果表明未经亚胺化处理即羧基含量最高的 PAA 隔膜 t_+和 σ 最高，这直接证明了羧基的存在有效促进了 Li^+的迁移，在 0.2 C 倍率下电池初始放电容量高达 1 031 mA·h/g，200 次循环后衰减率仅为 0.12%，低于商用的 Ceglard 隔膜一半 (见图 2(b))，并且在 5C 倍率下仍具有 408 mA·h/g 的高容量。

有一些研究者通过等离子体处理、化学接枝、电子束处理等方法使大分子链上产生活性点，在活性点的位置接入带有官能团的小分子达到改性的目的。Ma 等[18]在紫外线照射下通过光引发剂将乙烯基磺酸钠盐接枝到聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 (PEGDMA) 聚合物网络骨架上，与 Nafion 膜不

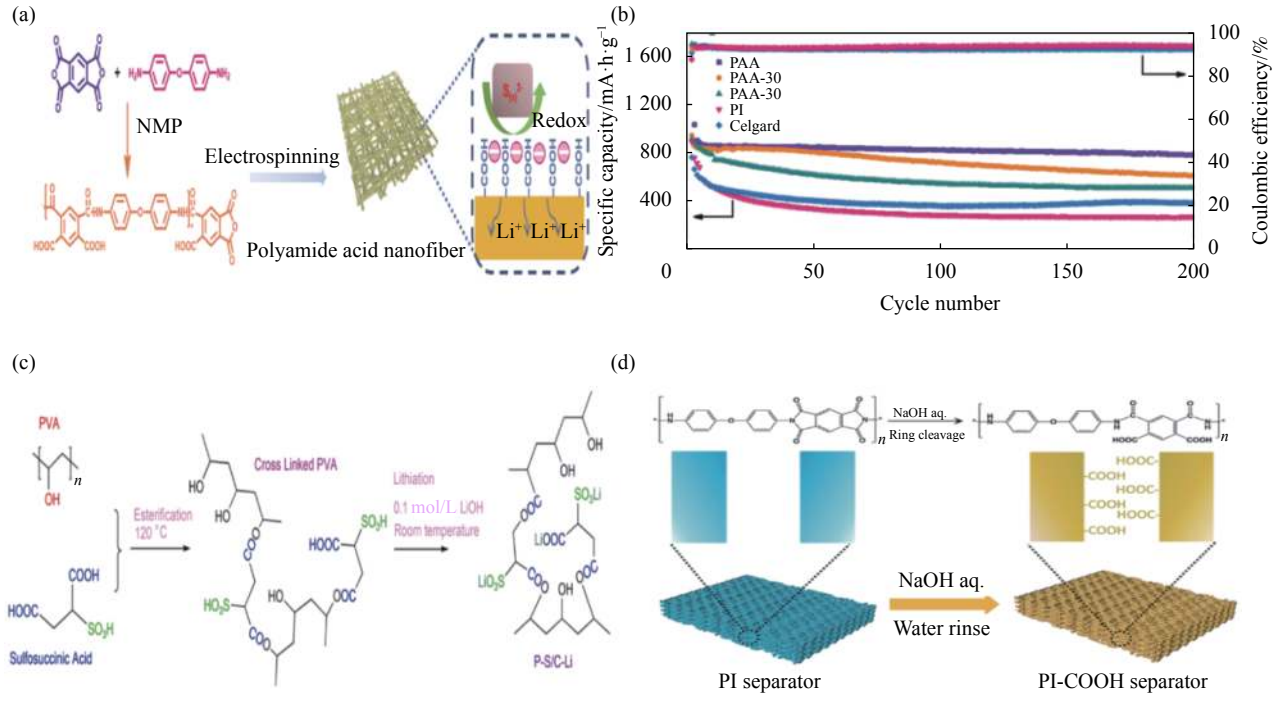

图 2　PAA 纳米纤维隔膜的制备过程示意图[17](a)；0.2C 倍率下电池的循环性能和库仑效率[17](b)；改性 PVA 功能隔膜的合成路线[21](c)；聚酰亚胺隔膜的碱性水解示意图[23](d)

Fig. 2　Schematic illustration of the preparation process of the PAA nanofiber separator[17](a); Cycle performance and coulombic efficiencies of the batteries at 0.2C[17](b); Synthesis route of the modified PVA new functional separator[21](c); Schematic for alkaline hydrolysis of the polyimide separator[23](d)

同，网络表面悬浮的磺酸基团有利于隔膜吸收电解液和促进磺酸基团的锂化和离解，t_+高达 0.98，并且室温下离子电导率达到 1.14×10^{-3} S/cm，比 Nafion 膜提高了两个数量级。Yu 等[19] 通过羟基化、接枝、水解一系列步骤使 PP 膜表面获得羧基官能团，电池充放电过程极化程度明显降低。Song 等[20] 通过更加简便的光接枝法在 PP 膜上接枝聚丙烯酸，在羧基作用下电池循环稳定性明显得到改善，在 0.5 C 倍率下 600 次循环后循环衰减率为 0.074%。水溶性无毒的聚乙烯醇 (PVA) 表面含有大量的活性羟基可以用于接枝官能团，Jiang 等[21] 采用琥珀酸在 PVA 表面接枝磺酸基团和羧酸基团后对隔膜进行锂化 (见图 2(c))，在磺酸基和羧基的双重作用下隔膜离子迁移数达到 0.80。1.5 A/g 条件下循环 500 次后电池循环衰减率低至 0.016%，与使用聚烯烃隔膜造成的电池阳极腐蚀相比，这种具有羧酸/磺酸锂基团分布的 PVA 基新型隔膜可以有效保护电极提高锂硫电池综合性能。

此外，研究者通过氯磺酸、浓硫酸等对隔膜进行磺化、羧基化处理同样可以使隔膜表面获得离子选择性基团。Li 等[22] 将 PEEK 用浓硫酸磺化处理后得到 SPEEK，利用简单的一步法制备由超薄致密层和微孔支撑层组成的 Janus 膜。即使在无 $LiNO_3$ 情况下，超薄的致密层降低了离子电阻，锂硫电池的库仑效率也提高了 92.0%~99.0%，高的库仑效率和低离子电阻的协同作用导致了优异的放电容量。PI 是一种具有良好的热稳定性、电绝缘性、固有自熄能力、成本低的工程塑料，Lin 等[23] 在不改变隔膜表面微观结构的情况下对 PI 隔膜进行表面碱处理后 (见图 2(d))，σ 有了轻微的提升，隔膜经过碱性水解后表面裸露出的羧基有利于促进 Li^+的脱溶，在 Li^+和羧基中含有未配位电子对的羧基的静电作用和羧基与 PF_6^-间生成氢键协同作用下，t_+高达 0.87，并且首次定量说明羧基对锂离子作用强度，水解后离子传输速率相比 PI 提升了 6 倍。

1.2　基团中特定原子调节作用

与离子选择性基团的库仑作用不同，含有 O、N 等特定未配位电子对的极性基团的隔膜通过促进 Li^+的脱溶剂化效应和离子对的离解释放更多自由的锂离子进而调控电池充放电过程的离子传输行为。

一部分学者将含有 N 原子基团引入隔膜来提高 σ 和 t_+。Zhu 等[24] 采用瞬时光诱导的方法将 [2-

(甲基丙烯酰氧基) 乙基] 二甲基-(3-磺丙基) 氢氧化铵 (MDSA) 接枝到 PP 膜上 (见图 3(a))，MDSA 的加入改善隔膜的亲水性 σ 达到 0.73 mS/cm；在带正电的 N 原子和磺酸基的作用下 PP 隔膜改性后 t_+由 0.42 增加到 0.52。作为锂离子导体的聚乙烯亚胺 (PEI) 含有大量的 N 原子可以促进离子对的解离，Zhang 等[25] 利用单宁酸和 PEI 间的氢键作用逐层自组装改性 PE 膜，薄的涂层几乎没有改变孔结构而改善了隔膜的亲液性，离子电导率达到 0.95 mS/cm，来自涂层的 N 原子破坏 Li^+的溶剂鞘效应和减弱阴阳离子对的静电相互作用增加游离离子浓度 (见图 3(b))，t_+达到 0.44。相比电池使用 PE 膜在 7 C 倍率下完全失去容量，改性后电池在 7C 倍率下循环时仍具有 0.2 C 倍率下容量的 60% (见图 3(c))。具有优异的润湿性、热稳定性的天然纤维在电池隔膜领域具备优异的应用前景，Zhang 等[26] 在甲壳素纳米纤维表面接枝氰基后，在不使用造孔剂的情况下采用造纸工艺制备致密的氰基乙基甲壳素纳米纤维膜，接枝氰基后隔膜 σ 增大 13 倍；氰基的存在减弱溶剂分子 (EC) 和 Li^+的结合能力并且强于甲壳素纤维与 PF_6^-作用强度，因此 t_+增大 2.5 倍 (0.25 vs 0.62)。

还有一部分学者将具有 N 原子修饰的无机粒子引入隔膜来进一步抑制阴离子迁移，提高 t_+。如 Lu 等[27] 在聚烯烃隔膜上涂覆由聚酰亚胺和炭黑共混组成的涂层，酰胺基团与多硫化物具有强的相互作用，引入涂层后电池的极化程度降低。Zhang 等[28] 用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷对 Al_2O_3 表面进行氨基功能化后涂覆到 PE 隔膜表面，与常规涂覆 Al_2O_3 相比，氨基中的 N 原子比氧原子具有更强的给电子能力，无机层中的氨基与 Li^+强的相互作用促进 Li 周围溶剂鞘的解体，并且氨基通过氢键作用进一步抑制阴离子的迁移经过氨基改性后隔膜 σ 和 t_+都有一定程度的提升 (见图 3(d))。

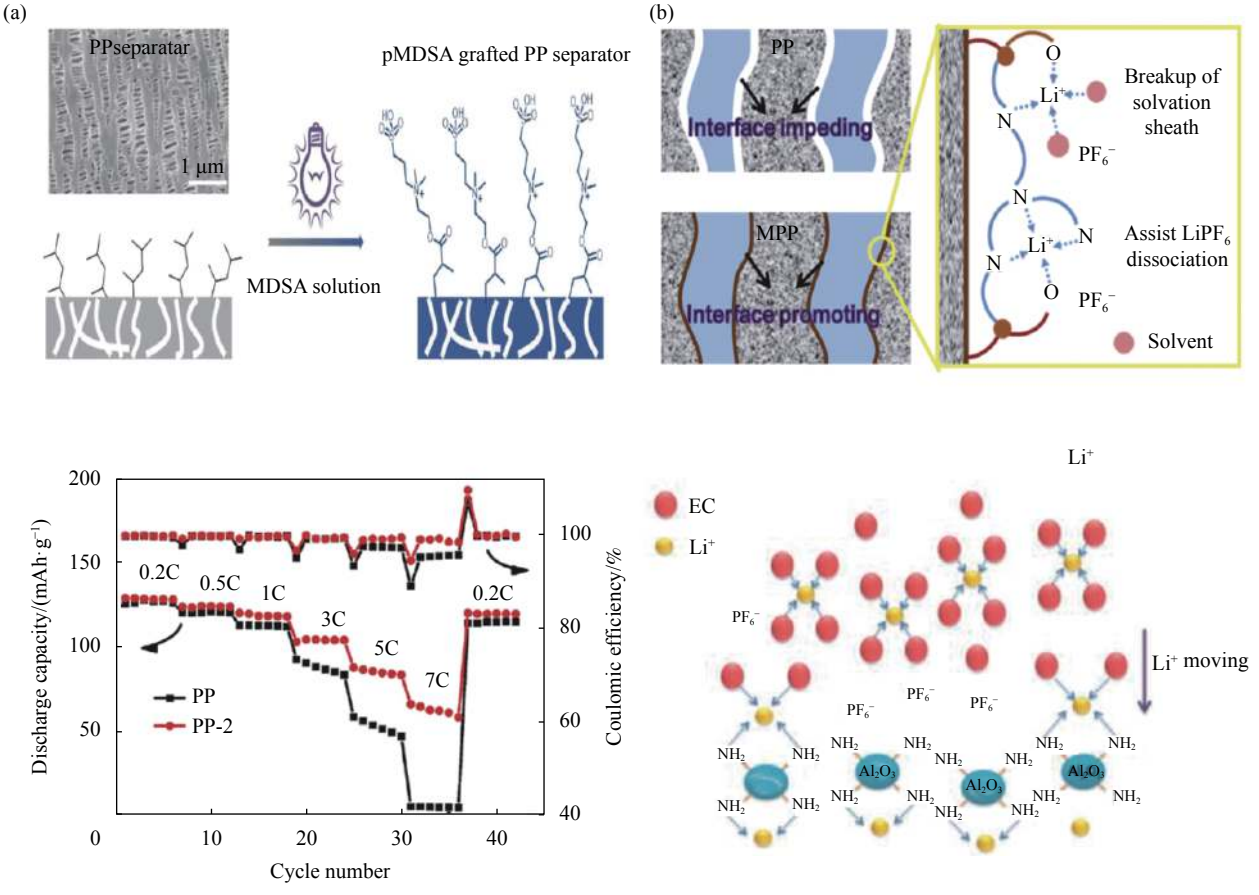

图 3 PP 隔膜功能化的示意图[24](a)；TA/PEI 改性隔膜影响锂离子迁移示意图[25](b)；电池在电流密度为 0.2C 至 7C 时的倍率能力[25](c)；N-Al_2O_3/PE 复合隔膜对锂离子迁移的影响示意图[28]

Fig. 3 (a) Schematic illustration showing the functionalization of PP separator[24](a); Schematic of TA/PEI modified separator influence on lithium ion migration[25](b); Rate capability of the cells at the current densities range from 0.2C to 7C[25](c); Schematic of N-Al_2O_3/PE composite separator influence on lithium ion migration[28](d)

无机-有机杂化聚 (环三磷腈-co-4,4-磺酰二酚)(PZS) 含有活性的羟基并且骨架含有交替的磷和氮原子，应用于复合电解质后隔膜离子导电性增强[29]。Fu 等[30] 合成了以 PZS 为壳层的纳米 SiO_2 颗粒后制备 PE-SiO_2@PZS 隔膜，PZS 表面的羟基和氮氧原子的作用下促进锂盐的离解，σ 增大了一个数量级。

除了利用 N 原子外，Kim 等[31] 用过氧化苯甲酰对 PE 膜对隔膜改性将含氧官能团添加隔膜表面，改性后隔膜与电解质亲液性增加，降低了锂离子转移界面电阻，σ 达到 8.9×10^{-4} S/cm。由于添加涂层使用的粘合剂影响电池比容量，Zhu 等[32] 在 UV/O_3 处理 PP 隔膜后在 PP 隔膜表面镀上薄的 TiO_2 层后其表面残留的过氧基团有利于 Li^+在电池中的迁移。Ahn 等[33] 采用过硫酸铵处理 PE 隔膜表面获得羟基，羟基的存在降低 EC-Li 分子出现的可能性，t_+达到 0.54。

2 路易斯酸的俘获效应

在隔膜表面接枝或涂覆无机物已成为电池隔膜制造的主要方向之一，然而常规采用 Al_2O_3、SiO_2 等陶瓷颗粒的涂层局限于物理作用下改善隔膜机械热等性能，并没有直接作用于调节 Li^+的传输。最近的研究发现金属氧化物、金属硅酸盐类等无机材料在隔膜中还可以作为活性路易斯酸性位点捕捉电解质中的阴离子释放更多自由的 Li^+进行有效传输。

2.1 金属氧化物

2.1.1 结枝改性

目前研究报道的涂层大多是经过真空过滤和刮涂工艺涂覆的，过厚涂层提高电导率的同时给 Li^+迁移增加阻力并且影响电池能量密度，研究者通过在隔膜表面接枝低成本的金属氧化物调控离子传输。Xiang 等[34] 采用溶液法将 SnO_2 纳米颗粒接枝到 PP 膜上 (见图 4(a))，PP 经过等离子体活化后表面出现含氧官能团与 SnO_2 化学键合使纳米颗粒不易脱落并且不影响隔膜孔隙率，隔膜在提升 σ 的同时在路易斯酸的作用下 t_+达到 0.61。隔膜改性后电池在 0.1~2 C 范围的倍率下均展现更加优异的放电容量，当恢复到 0.2 C 时电池放电容量可以更好地恢复。

2.1.2 物理涂覆

Zhu 等[35] 利用 MWCNT 的极性基团的吸附作用将 CeO_2 接枝到 MWCNT 上 (见图 4(b))，真空过滤制备 PP-MWCNT/CeO_2 隔膜。密度泛函理论 (DFT) 计算得出 MWCNT/CeO_2 对多硫化物具有强力的锚定能力，t_+达到 0.52。

Al_2O_3 对电解质的亲和力和特殊的特殊的结构使隔膜具有理想的 Li^+扩散性能[36]。Wang 等[37] 将微/纳米双尺度 Al_2O_3 刮刀涂覆到 PE 隔膜上，Al_2O_3 的存在有助于隔膜吸附电解质中的阴离子和溶剂分子，t_+轻微的提升 (0.30 vs 0.40)。隔膜表面的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 微球吸收电解质后膨胀阻断了微球间的传输通道，Lin 等[38] 混合 PMMA 和 α-Al_2O_3 制备 Al_2O_3/PMMA-PE 复合膜，锂离子扩散系数增大进一步证明 Al_2O_3 粘附在微球表面有效阻止离子通道的堵塞增强 Li^+的迁移能力。聚偏氟乙烯六氟丙烯隔膜 (PVH) 与电解质具有良好的亲和力，但其差的机械强度、耐热性及隔膜/电极表面间出现的 LiF 影响了 PVH 的应用。稀土氧化物氧化镧具有优异的 Li^+传导能力，Waqas 等[39] 采用两步涂覆的方法制备 PVH-LaO/PVH-BN 双层隔膜 (见图 4(c))，双层隔膜高度互联的孔结构和 PVH 的极性促进了电解质的快速吸收和高的离子电导率，并且隔膜 LaO 中的 La 原子与 PVH 链上的 F 原子强的路易斯酸碱相互作用释放与 F 作用的 Li^+，测量其 t_+为 0.72，高的 σ 和 t_+有利于高倍率下锂电池的性能和抑制锂枝晶的形成，电池在 10 C 倍率下循环 1 500 次后放电容量 81 mA·h/g，容量保持率为 96%，并且在高温下电池仍可以稳定的工作。

2.1.3 层层自组装

研究者利用分子层间作用力 (如静电引力、氢键和配位键等) 将分子逐层相互沉积，使层与层自发结合，形成具有离子选择功能的分子聚集体或超分子结构。Chi 等[40] 在 PE 隔膜上逐层自组装沉积 ZrO_2/POSS 多层膜 (见图 4(d))，在分子水平上控制膜厚而不影响膜孔结构，PE 膜经过改性后显著抑制了 Li^+的溶剂化效应，t_+由 0.37 增至 0.60，当放电速率增加到 5 C 时，使用 PE 膜组装的电池开始失去所有的容量，而这种改性 PE 膜组装的电池在 5 C 至 7 C 的高放电倍率下仍表现出优异的容量保持能力，这表明基于 ZrO_2/POSS 多层改性 PE 膜的电池具有优异的倍率性能。Xu 等[41] 在 PE 膜表面沉积 PAA 和 ZrO_2 杂化超薄多层膜 (见图 4(e))，改性后隔膜具有更快形成固体电解质界面层的形成的趋势并且顶层的 ZrO_2 对阴离子的俘获效应使 t_+达到 0.60，使半电池在高 C 速率下具有良好

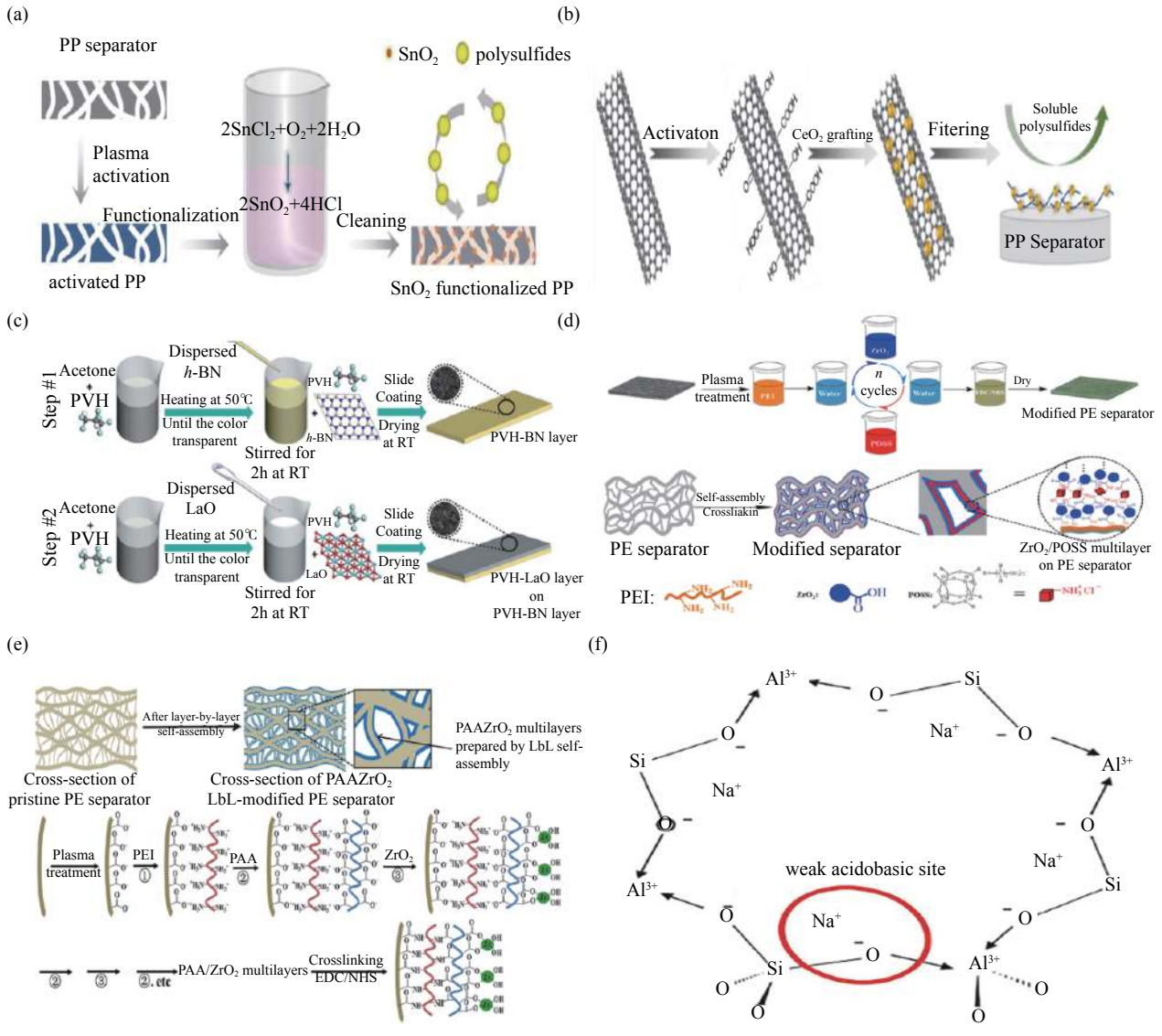

图 4 SnO_2 官能化 PP 的合成示意图[34](a)；PP-MWCNTs /CeO_2 隔膜制备示意图[35](b)；双层隔板的制备示意图[37](c)；自组装过程示意图以及自组装前后的 PE 隔膜横截面示意图[40](d)；原始和 PAA / ZrO_2 LbL 改性 PE 隔膜横截面图及在 PE 隔膜上构建 PAA / ZrO_2 多层的逐层自组装过程[41](e)；13X 沸石结构中的酸性位点[46](f)

Fig. 4 (a)Schematic illustration of the synthesis of SnO_2 functionalized PP[34](a); Schematic diagram for the preparation of PP-MWCNTs/CeO_2 separators[35](b); Schematic illustration of preparation of bi-layer separators[39](c); Schematic illustrations for Self-assembly process and cross-sectional diagram of PE separator before and after self-assembly[40](d); Cross-sectional diagram of pristine and PAA/ZrO_2 LbL-modified PE separators and layer-by-layer self assembly process for the construction of PAA/ZrO_2 multilayers on PE separator[41](e); Acidic sites in the 13X zeolite structure[46](f)

的容量保持能力和优异的循环性能。

2.2 金属硅酸盐类

金属硅酸盐类兼具金属和硅酸盐的部分优点，研究者采用 Li^+置换层间高价的阳离子后材料呈现负电荷化可用于提升 Li^+的迁移能力。

具有高介电常数的蒙脱土 (MMT) 是由两层 Si-O 四面体和一层 Al—O 八面体组成的层状硅酸盐晶体，具有独特的二维结构、大的比表面积、特殊的阳离子交换特性[42]。Zhao 等[43] 以 PVDF-HFP 和聚间苯二甲胺 (PMIA) 为原料溶液加入不同组分的纳米蒙脱土采用静电纺丝制备成膜，MMT 加入后隔膜纤维直径减小孔隙率显著增加提供了丰富的活性中心和方便 Li^+迁移的通道；MMT 电负性的硅酸盐层缓解离子耦合增强离子通过聚合物基体周围溶剂域的传导。Zhao 等[44] 采用电泳沉积的方法制备了 PVH/Li-MMT 隔膜，Li-MMT 在聚合物中嵌入的原子层间的离子通道提供了丰富的活性中心并且统一了 Li^+的流动方向，t_+达到 0.68，

有效的离子传导和抑制锂枝晶的隔膜保证了锂离子电池的长寿命和安全运行。

沸石是由 SiO_4^{-4} 和 AlO_5^{-4} 两种四面体单元构成的硅铝酸盐矿石，具有高规则的微孔结构，每个 AlO_5^{-4} 单元在其含有的沸石骨架上呈现负电荷，该结构可通过额外的质子或金属阳离子来平衡[45]。Pourazar 等[46] 采用利用 NIPS 法制备了 PVDF/13X 沸石颗粒混合基质膜，13X 沸石颗粒搭载在 PVDF 隔膜后电解质吸收量增加，并且其结构的路易斯酸性有助于 Li 的迁移 (见图 4(f))。Li 等[47] 以 PI 为基体添加 ZSM-5 填料通过相转化法制备海绵状隔膜。由于 ZSM-5 和 PI 的协同效应隔膜具有较好的耐热性和离子电导率，增强了电池的安全性和速率性能。ZSM 应用于隔膜领域后有利于提升隔膜的耐热性和电化学性能，分散在纳米纤维间的 ZSM 颗粒存在脱落的缺陷，Zhang 等[48] 将 ZSM-5 引入 PVDF 纳米纤维后通过热交联的方法制备成膜，隔膜孔隙率高达 80% 有助于吸收更多的电解质降低离子的扩散阻力，并且孔道中的阳离子交换中心将 Li^+引入有序的孔道中促进其快速传输，与常规添加 SiO_2 颗粒改性相比，添加 ZSM-5 改性隔膜后电池具有更加优异的速率性能。

3 空间筛分效应

除了利用基团效应、路易斯酸的俘获效应调节离子传输外，研究者还利用金属-有机框架材料 (MOFs)、本征微孔材料 (PIM) 等微孔材料在隔膜实现离子选择性方面进行了广泛的研究。MOFs 是由有机配体和金属节点组成的新型微孔晶体材料，其具有可调谐、高度有序的孔结构和较大的孔体积等特点，是一种具有高表面积的轻质材料；研究者通过选择和控制单体前驱体聚合得到具有高度刚性和扭曲的分子链结构的 PIM，由于聚合物主链没有旋转自由度，纳米级微孔得以很好保持[49]。微孔材料特殊的孔结构有望在阻止活性种如多硫化物的穿梭的同时保证 Li^+的快速传输，未来在新能源电池领域具备较好的应用前景。

3.1 常规空间筛分

由于液态电解液中的离子具有特定的尺寸，研究者选取具有特定孔径的微孔材料通过空间筛分调节离子传输。Li 等[50] 采用分子动力学模拟方法模拟确定了具有阻断多硫化物能力的孔径为 1.2~1.7 nm，因此具有 0.77 nm 孔径和 795 m^2/g 高比表面积的 PIM-1 隔膜虽然离子电导率较低，但与 Ceglard 膜相比，多硫化物阻断能力增大两个数量级，电池容量衰减程度改善。PIM-1 受 Li_2S_n 的亲核攻击后结构发生了变化，多硫化物阻断能力降低，为了避免这种不理想的转变，Doris 等[51] 制备了交联的 PIM-1 隔膜，隔膜交联后膨胀程度降低并且与 Li_2S_n 反应后发生链段重排，长时间后依旧持有良好的离子选择能力。Ward 等[52] 借鉴生物系统中跨膜蛋白的工作原理，当多硫化物进入膜孔时，聚合物主链上的“氧化还原”开关被特定的电化学势激活限制活性材料穿梭。与 PIM-1 相比 (4.3×10^{-10} cm^2/s)，PIM-7 的多硫化物扩散系数为 1.7×10^{-10} cm^2/s，并且 24h 后减少为 9.2×10^{-11} cm^2/s，隔膜离子电导率保持不变，在作为离子选择膜方面具有较大的优势。

3.2 金属节点调节机制

2DMOF 材料具有更低的离子迁移位阻、开放的金属配位环境、均匀的一维孔道分布等优点，Chen 等[53] 将 2D 的 $Ni_3(HITP)_2$ 通过简单的过滤添加到 PP 膜上 (见图 5(a))，加入 MOF 后隔膜亲水性增加更容易与多硫化物接触，Ni^{2+}和 HITP 协同构成一维孔道除了供 Li^+快速迁移还通过筛分和极性点吸附作用对多硫化物穿梭进行限制。同时由于 2D 材料独特的导电性，加速电池反应动力学进程。Lee 等[54] 合成 Ni-MOF 纳米颗粒后真空过滤将 Ni-MOF/MWCNT 涂覆到 PE 膜上，Ni^{2+}与多硫化物具有强的相互作用同时 MOF 提供孔道使 Li^+快速迁移，MWCNT 充当物理屏障的同时促进多硫化物的电荷转移 (见图 5(b))，Ni-MOF 和 MWCNT 的有效结合有效提高电池的循环稳定性。

除了利用 2DMOF 金属中心配位调节 Li^+的传输外，降低三维 MOF 金属中心的配位数即利用 MOF 空的金属配位节点可以进一步提升 Li^+的迁移能力。Zhou 等[55] 静电纺丝和低压化学气相沉积两步制备了 MOF-PAN/rGO-PAN 复合隔膜，隔膜原位生长 MOF 颗粒后 t_+增加到 0.81。UiO-66 具有优异的电化学稳定性、低成本、高离子导电性和可扩展性，由于缺乏空的金属配位节点，填充液态电解质后 t_+仅为 0.33[56]。Zhang 等[57] 在 300℃ 下处理 MOF 颗粒脱氢后使 Zr 原子的配位数降低，UiO-66 与 PVA 酯化反应后静电纺丝成膜。热稳定差的 PVA 在加入 MOF 后再 200℃ 下仍具有较好的尺寸稳定性；σ 达到 2.9 mS/cm，空的金属配位节点有效固定隔膜孔隙中的电解液的阴离子，Li^+移

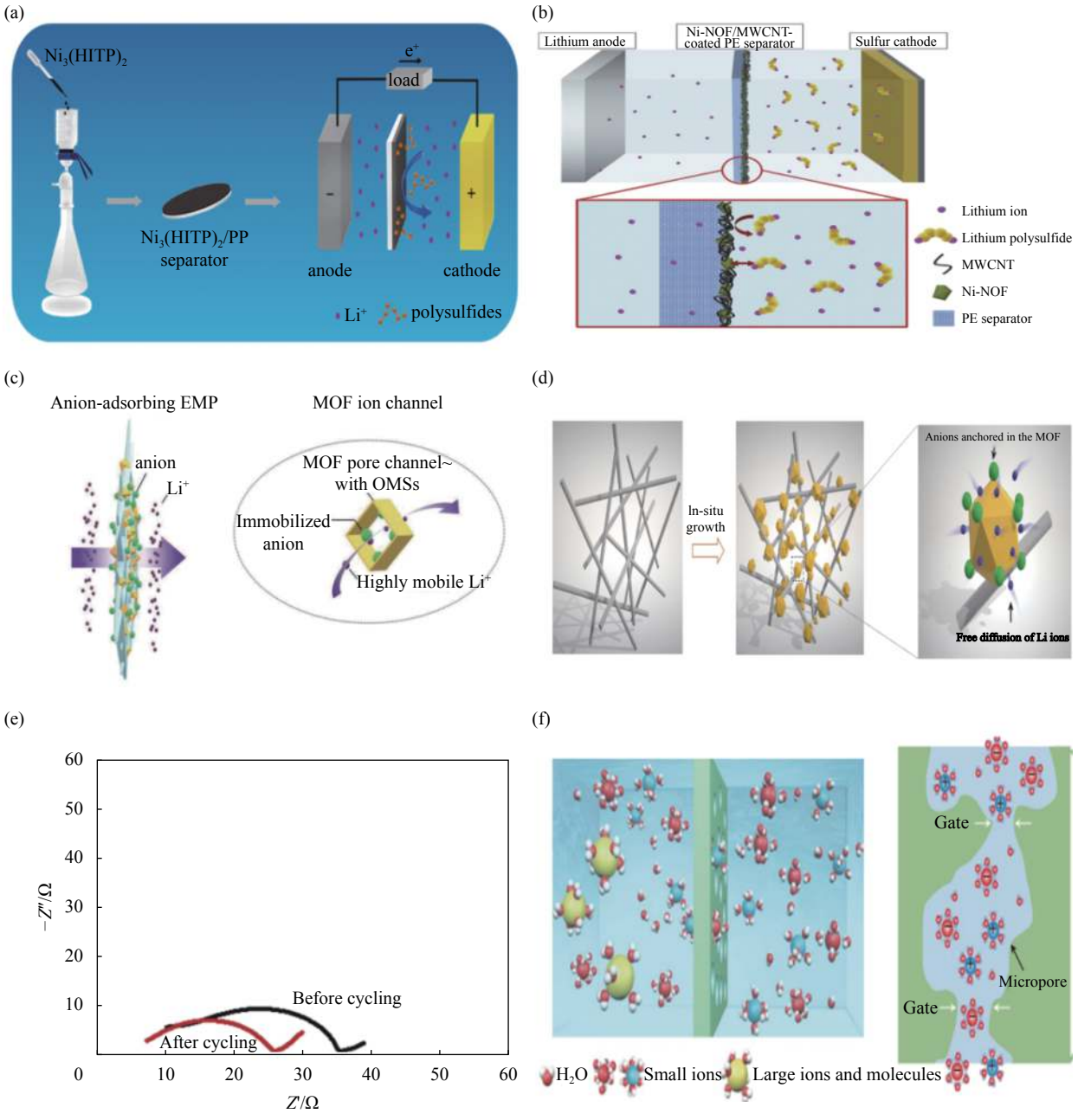

图 5　过滤制备 $Ni_3(HITP)_2$/PP 隔膜的过程及其在 Li-S 电池中的组装[53](a)；Ni-MOF / MWCNT 改性 PE 隔膜用于阻止多硫化锂迁移到 Li-S 电池锂阳极示意图[54](b)；功能性电纺 MOF-PVA 膜吸附阴离子并促进锂离子的运输示意图[57](c)；GF、MOF-GF 复合隔膜和 MOF-GF 中离子传输行为的放大图[58](d)；Mn-BTC MOF 涂层的 Li-S 电池循环前后的电化学阻抗谱[59](e)；亲水性微孔膜的快速离子传输和高离子分子选择性的工作原理[64](f)

Fig. 5　Illustration of the preparation process of the Ni3(HITP)$_2$-modified separator by filtration and its assembly into the Li–S battery[51](a); Schematic illustration of Ni-MOF/MWCNT-coated PE separator for blocking lithium polysulfide migration to the lithium anode in the lithium-sulfur cell[52](b); Schematics showing a functional electrospun MOF–PVA for adsorbing anions and facilitating the transport of lithium ions[55](c); Schematic illustrations of glass fiber; MOF-GF composite separator and an enlarged view showing ion transport behaviours in MOG[56](d); Electrochemical impedance spectra for the Li-S cell with Mn-BTC MOF -coated membrane before and after cycling[57](e); Working principle of hydrophilic microporous membranes for fast ion transport and high ionic and molecular selectivity[62](f)

动能力提升，t_+达到 0.79 (见图 5(c))。Shen 等[58]利用玻璃纤维隔膜 (GF) 上的羟基与 UiO-66-NH_2 的羧基与氨基的相互作用在 GF 表面原位生长 MOF 颗粒 (见图 5(d))，隔膜经热处理后降低金属配位，CV 曲线峰值电流表明 Li 在剥离/电镀过程更快的反应动力学。MOF 的加入降低了 GF 膜的孔径，σ 降低了 18.9%，然而 Li^+的迁移能力得到很大程度的提升，锂离子电导率增加了 60.5%，t_+达到 0.67，

并且将电解液限制在 MOF 孔道内有效阻止电极电解液间的副反应，增强电解质的稳定性。

3.3 空间筛分/功能性配体协同效应

尽管微孔材料在截留离子方面具有较大的优势，但 PIM、MOF 等微孔材料对锂离子的传输贡献很小，添加带有负电荷性质的基团等功能性配体有望通过空间筛分/功能性配体协同作用更加有效的调节离子传输过程。

Suriyakumar 等[59] 利用带有羧基官能团有机配体合成具有混合特性的 Mn-BTC MOF 颗粒，涂覆到 Ceglard 膜上后含有羧基带负电的 MOF 排斥多硫化物的扩散 t_+为 0.45，电池经过循环后界面阻抗大大降低 (见图 5(e))，在 5C 倍率下循环后具有更高的放电容量和库仑效率。Chang 等[60] 合成 ZIF-7、ZIF-8、CuBTC 三种不同孔径的 MOF 膜证明了孔径小的 MOF 材料降低了 Li^+的传输能力，t_+为 0.382，并且随着放电速率增加电池极化加剧。磺酸聚合物添加到 CuBTC 孔道后，其营造的负电环境加速了 Li^+的传输从而避免小孔径造成 Li^+缓慢传输，t_+达到 0.82。与先前研究为了抑制阴离子传输而牺牲 Li^+迁移能力不同，Kim 等[61] 制备磺酸功能化的 UiO-66 与 Nafion 溶液共混后真空过滤到 PE 隔膜上，磺酸基团的加入在离子筛的基础上添加静电排斥作用，有效降低离子迁移阻力。Guo 等[62] 将聚苯乙烯磺酸盐 (PSS) 封装到 HKUST-1 ($Cu_3(BTC)_2$) 空腔后制备 PSS@HKUST-1/Ceglard 复合纳米纤维膜，PSS@HKUST-1 的三维网络结构和磺酸基团的双重作用在抑制阴离子穿梭的同时促进 Li^+快速传递，随着 PSS 含量的增加，由于磺酸基团的电荷作用电阻随之降低，σ 达到 1.05×10^{-3} mS/cm，电池在 5 C 速率下仍具有优异的的放电性能。

正如先前提到的小孔径的 PIM-1 隔膜不利于 Li^+的快速传输，Tian 等[63] 首次将 PIM-1 应用于锂离子电池，采用纳米粒子辅助干相转变法制备了 PIM-1/SiO_2 隔膜，在氰基等极性基团和大孔径的作用下，电解质吸收率达到 240%，σ 增至 0.82 mS/cm。Tan 等[64] 在 PIM 孔道中添加亲水性可电离氨肟基团后制备 AO-PIM 微孔大分子，结果表明隔膜高的孔隙率和亲水性促进了水通道的形成 (见图 5(f))，可以看出 AO-PIM 大分子的高离子通过速率和高选择性超过了现有的纳滤膜、MXene 等材料，应用于氧化还原电池后隔膜对大的氧化还原活性分子具有优异的阻断性的同时保证离子的快速传输。

4 结束语

从基团功能化、路易斯酸的俘获效应、空间筛分三部分介绍近年来新型电池隔膜在锂离子等新型动力/储能电池领域的发展情况，隔膜添加离子选择功能后有效解决了电池充放电过程中离子输运失控所造成的问题，例如多硫化物穿梭、锂枝晶、电池极化等。未来电池隔膜应该朝着具有更加优异的离子导电性和离子选择能力的方向发展：(1) 与 Nafion 膜繁杂工艺相比，为了实现大范围工业化生产，应该朝着简化离子交换膜的制备工艺、降低成本等方面进行；(2) 在采用基团功能化、无机改性等方法对隔膜进行设计的基础上对隔膜的结构例如孔隙率、孔径等进行进一步的把控，推进隔膜朝着高离子电导率、高离子迁移数方向进行；(3) 具有电解质吸收能力的天然纤维如甲壳质纤维、木质纤维素等表面含有大量的极性集团应用于隔膜后，在离子选择性方面同样具有较大的发展前景，降低成本的同时使隔膜朝着更加环保的方向发展。

参考文献：

[1] RYU H S, GUO Z P, AHN H J, et al. Investigation of discharge reaction mechanism of lithium vertical bar liquid electrolyte vertical bar sulfur battery[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(2): 1179-1183.

[2] CANO Z P, BANHAM D, YE S Y, et al. Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets[J]. Nature Energy, 2018, 3(4): 279-289.

[3] HAO Z, ZHANG Q, XU X, et al. Nanochannels regulating ionic transport for boosting electrochemical energy storage and conversion: A review[J]. Nanoscale, 2020, 12(30): 15923-15943.

[4] YE G, JANZEN N, GOWARD G R. Solid-state NMR study of two classic proton conducting polymers: Nafion and sulfonated poly(ether ether ketone)s[J]. Macromolecules, 2006, 39(9): 3283-3290.

[5] HSU W Y, GIERKE T D. Elastic theory for ionic clustering in perfluorinated ionomers[J]. Macromolecules, 1982, 15(1): 101-105.

[6] YU X W, JOSEPH J, MANTHIRAM A. Polymer lithium-sulfur batteries with a Nafion membrane and an advanced sulfur electrode[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(30): 15683-15691.

[7] ZAHN R, LAGADEC M F, HESS M, et al. Improving ionic conductivity and lithium-ion transference number in lithi-

um-ion battery separators[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(48): 32637-32642.

[8] HUANG J Q, ZHANG Q, PENG H J, et al. Ionic shield for polysulfides towards highly-stable lithium-sulfur batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(1): 347-353.

[9] SHIN W K, KIM D W. High performance ceramic-coated separators prepared with lithium ion-containing SiO_2 particles for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 226: 54-60.

[10] HAREENDRAKRISHNAKUMAR H, CHULLIYOTE R, JOSEPH M G, et al. Sulfonic groups stemmed ionic shield for polysulfides towards high performance Li-S batteries[J]. Electrochimica Acta, 2019, 321: 134697.

[11] SHI L, ZENG F L, CHENG X, et al. Enhanced performance of lithium-sulfur batteries with high sulfur loading utilizing ion selective MWCNT/SPANI modified separator[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 305-312.

[12] BABU D B, GIRIBABU K, RAMESHA K. Permselective SPEEK/nafion composite-coated separator as a potential polysulfide crossover barrier layer for Li-S batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(23): 19721-19729.

[13] ABBAS S A, IBRAHEM M A, HU L H, et al. Bifunctional separator as a polysulfide mediator for highly stable Li-S batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(24): 9661-9669.

[14] LU Y, GU S, GUO J, et al. Sulfonic groups originated dual-functional interlayer for high performance lithium-sulfur battery[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(17): 14878-14888.

[15] FREITAG A, STAMM M, IONOV L. Separator for lithium-sulfur battery based on polymer blend membrane[J]. Journal of Power Sources, 2017, 363: 384-391.

[16] LU Y Y, TIKEKAR M, MOHANTY R, et al. Stable cycling of lithium metal batteries using high transference number electrolytes[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(9): 1402073.

[17] LUO X, LU X B, ZHOU G Y, et al. Ion-selective polyamide acid nanofiber separators for high-rate and stable lithium-sulfur batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(49): 42198-42206.

[18] MA L, NATH P, TU Z Y, et al. Highly conductive, sulfonated, UV-cross-linked separators for Li-S batteries[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(14): 5147-5154.

[19] YU X W, JOSEPH J, MANTHIRAM A. Suppression of the polysulfide-shuttle behavior in Li-S batteries through the development of a facile functional group on the polypropylene separator[J]. Materials Horizons, 2016, 3(4): 314-319.

[20] SONG S L, SHI L, LU S Y, et al. A new polysulfide blocker-poly(acrylic acid) modified separator for improved performance of lithium-sulfur battery[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 563: 277-283.

[21] JIANG K, GAO S, WANG R X, et al. Lithium sulfonate/carboxylate-anchored polyvinyl alcohol separators for lithium sulfur batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(21): 18310-18315.

[22] LI Z, HAN Y, WEI J H, et al. Suppressing shuttle effect using janus cation exchange membrane for high-performance lithium-sulfur battery separator[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(51): 44776-44781.

[23] LIN C E, ZHANG H, SONG Y Z, et al. Carboxylated polyimide separator with excellent lithium ion transport properties for a high-power density lithium-ion battery[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(3): 991-998.

[24] ZHU W Y, WANG Z, QIU W J, et al. Improving the Electrochemical Performance of Polypropylene Separator through Instantaneous Photo-Induced Functionalization[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(9): 1909-1914.

[25] ZHANG Y, YUAN J J, SONG Y Z, et al. Tannic acid/polyethyleneimine-decorated polypropylene separators for Li-ion batteries and the role of the interfaces between separator and electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2018, 275: 25-31.

[26] ZHANG T W, CHEN J L, TIAN T, et al. Sustainable separators for high-performance lithium ion batteries enabled by chemical modifications[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(28): 1902023.

[27] LU H, WANG J L, LI T, et al. Improved performance of lithium-sulfur battery by a functional separator design[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2018, 22(3): 953-958.

[28] ZHANG H, SHENG L, BAI Y, et al. Amino-functionalized Al_2O_3 particles coating separator with excellent lithium-ion transport properties for high-power density lithium-ion batteries[J]. Advanced Engineering Materials, 2020, 22(11): 1901545.

[29] ZHANG J W, HUANG X B, WEI H, et al. Preparation and electrochemical behaviors of composite solid polymer electrolytes based on polyethylene oxide with active inorganic-organic hybrid polyphosphazene nanotubes as fillers[J]. New Journal of Chemistry, 2011, 35(3): 614-621.

[30] FU W, XU R, ZHANG X, et al. Enhanced wettability and electrochemical performance of separators for lithium-ion batteries by coating core-shell structured silica-poly(cyclo-

triphosphazene-co-4,4′ -sulfonyldiphenol) particles[J]. Journal of Power Sources, 2019, 436: 226839.

[31] KIM K J, KWON Y K, YIM T, et al. Functional separator with lower resistance toward lithium ion transport for enhancing the electrochemical performance of lithium ion batteries[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 71: 228-233.

[32] ZHU M, WANG Q, ZHOU H, et al. Binder-free TiO_2-coated polypropylene separators for advanced lithium-ion batteries[J]. Energy Technology, 2020, 8(7): 2000228.

[33] AHN Y K, KWON Y K, KIM K J. Surface-modified polyethylene separator with hydrophilic property for enhancing the electrochemical performance of lithium-ion battery[J]. International Journal of Energy Research, 2020, 44(8): 6651-6659.

[34] XIANG Y, WANG Z, QIU W, et al. Interfacing soluble polysulfides with a SnO_2 functionalized separator: An efficient approach for improving performance of Li-S battery[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 563: 380-387.

[35] ZHU W, ZHANG Z, WEI J, et al. A synergistic modification of polypropylene separator toward stable lithium-sulfur battery[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 597: 117646.

[36] CAI H, YANG G, MENG Z, et al. Water-dispersed poly(p-phenylene terephthamide) boosting nano-Al_2O_3-coated polyethylene separator with enhanced thermal stability and ion diffusion for lithium-ion batteries[J]. Polymers, 2019, 11(8): 1362.

[37] WANG Q, YANG J, WANG Z, et al. Dual-scale Al_2O_3 particles coating for high-performance separator and lithium metal anode[J]. Energy Technology, 2020, 8(5): 1901429.

[38] LIN W, JIAO J, LI H, et al. Organic-inorganic composite porous membrane for stable and high-performance lithium-ion battery[J]. ChemistrySelect, 2020, 5(4): 1308-1314.

[39] WAQAS M, ALI S, CHEN D, 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.

[40] CHI M, SHI L, WANG Z, et al. Excellent rate capability and cycle life of Li metal batteries with ZrO_2/POSS multilayer-assembled PE separators[J]. Nano Energy, 2016, 28: 1-11.

[41] XU W, WANG Z, SHI L, et al. Layer-by-layer deposition of organic-inorganic hybrid multilayer on microporous polyethylene separator to enhance the electrochemical performance of lithium-ion battery[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(37): 20678-20686.

[42] MA Y, LI L B, GAO G X, et al. Effect of montmorillonite on the ionic conductivity and electrochemical properties of a composite solid polymer electrolyte based on polyvinylidenedifluoride/polyvinyl alcohol matrix for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016, 187: 535-542.

[43] ZHAO H, KANG W, DENG N, et al. A fresh hierarchical-structure gel poly-m-phenyleneisophthalamide nanofiber separator assisted by electronegative nanoclay-filler towards high-performance and advanced-safety lithium-ion battery[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123312.

[44] ZHAO J, CHEN D, BOATRNG B, et al. Atomic interlamellar ion path in polymeric separator enables long-life and dendrite-free anode in lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2020, 451: 227773.

[45] POURAZAR M B, MOHAMMADI T, NASR M R J, et al. Preparation of 13X zeolite powder and membrane: Investigation of synthesis parameters impacts using experimental design[J]. Materials Research Express, 2020, 7(3): 035004.

[46] POURAZAR M B, MOHAMMADI T, NASR M R J, et al. Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride)-13X zeolite mixed matrix membranes for lithium ion batteries' separator with enhanced performance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(44): 49367.

[47] LI Y, WANG X, LIANG J, et al. Design of a high performance zeolite/polyimide composite separator for lithium-ion batteries[J]. Polymers, 2020, 12(4): 764-776.

[48] ZHANG J, XIANG Y, JAMIL M I, et al. Polymers/zeolite nanocomposite membranes with enhanced thermal and electrochemical performances for lithium-ion batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 564: 753-761.

[49] MCKEOWN N B, BUDD P M. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): Organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage[J]. Chemical Society Reviews, 2006, 35(8): 675-683.

[50] LI C Y, WARD A L, DORIS S E, et al. Polysulfide-blocking microporous polymer membrane tailored for hybrid Li-sulfur flow batteries[J]. Nano Letters, 2015, 15(9): 5724-5729.

[51] DORIS S E, WARD A L, FRISCHMANN P D, et al. Understanding and controlling the chemical evolution and polysulfide-blocking ability of lithium-sulfur battery membranes cast from polymers of intrinsic microporosity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(43): 16946-16952.

[52] WARD A L, DORIS S E, LI L, et al. Materials genomics screens for adaptive ion transport behavior by redox-switchable microporous polymer membranes in lithium-

sulfur batteries[J]. ACS Central Science, 2017, 3(5): 399-406.

[53] CHEN H, XIAO Y, CHEN C, et al. Conductive MOF-modified separator for mitigating the shuttle effect of lithium-sulfur battery through a filtration method[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(12): 11459-11465.

[54] LEE D H, AHN J H, PARK M S, et al. Metal-organic framework/carbon nanotube-coated polyethylene separator for improving the cycling performance of lithium-sulfur cells[J]. Electrochimica Acta, 2018, 283: 1291-1299.

[55] ZHOU C, HE Q, LI Z, et al. A robust electrospun separator modified with in situ grown metal-organic frameworks for lithium-sulfur batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395: 124979.

[56] WU J F, GUO X. Nanostructured metal-organic framework (MOF)-derived solid electrolytes realizing fastlithium ion transportation kinetics in solid-state batteries[J]. Small, 2019, 15(27): 1804413.

[57] ZHANG C, SHEN L, SHEN J, et al. Anion-sorbent composite separators for high-rate lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2019, 31(21): 1808338.

[58] SHEN L, WU H B, LIU F, et al. Anchoring anions with metal-organic framework-functionalized separators for advanced lithium batteries[J]. Nanoscale Horizons, 2019, 4(3): 705-711.

[59] SURIYAKUMAR S, KANAGARAJ M, KATHIRESAN M, et al. Metal-organic frameworks based membrane as a permselective separator for lithium-sulfur batteries[J]. Electrochimica Acta, 2018, 265: 151-159.

[60] CHANG Z, QIAO Y, WANG J, et al. Fabricating better metal-organic frameworks separators for Li-S batteries: Pore sizes effects inspired channel modification strategy[J]. Energy Storage Materials, 2020, 25: 164-171.

[61] KIM S H, YEON J S, KIM R, et al. A functional separator coated with sulfonated metal-organic framework/nafion hybrids for Li-S batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(48): 24971-24978.

[62] GUO Y, SUN M H, LIANG H Q, et al. Blocking polysulfides and facilitating lithium-ion transport: Polystyrene sulfonate@HKUST-1 membrane for lithium-sulfur batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(36): 30451-30459.

[63] TIAN Y, LIN C, WANG Z, et al. Polymer of intrinsic microporosity-based macroporous membrane with high thermal stability as a Li-ion battery separator[J]. RSC Advances, 2019, 9(37): 21539-21543.

[64] TAN R, WANG A, MALPASS-EVANS R, et al. Hydrophilic microporous membranes for selective ion separation and flow-battery energy storage[J]. Nature Materials, 2020, 19(2): 195-202.