

聚丙烯电池隔膜改性研究进展

袁磊^{1,2}, 周永标^{1,2}, 陈子琪^{1,2}, 荆楚凡^{1,2}

(1. 中国科学院化学研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:信息时代的发展对二次电池的性能提出了更高要求。隔膜作为电池的关键组成部件之一,其性能优劣直接影响到电池的整体性能。目前市场上普遍使用的聚丙烯隔膜由于其电解质润湿性低、热稳定性差等缺点,严重限制了电池性能的发挥。因此,对聚丙烯电池隔膜进行改性是获得高性能电池的重要途径。近年来,研究人员通过构建多层结构、表面涂覆和表面接枝等方法对聚丙烯电池隔膜进行改性。本文综述了聚丙烯电池隔膜改性的最新研究进展。

关键词:聚丙烯; 电池隔膜; 锂离子电池; 锂硫电池

引言

随着便携式设备、可穿戴外设等领域的发展,人们对能源特别是便携式能源的依赖程度越来越深。近年来,高能量密度和高功率储能系统面临着广泛需求。然而,传统的铅酸电池和磷酸盐电池已经无法满足这些需求^[1]。锂离子电池凭借其能量密度高、循环寿命长、工作电压高和质量轻^[2~4]等特点,得到了日趋广泛的应用,在技术上也取得了长足的发展。锂硫电池由于其高的理论容量和比能量密度^[5],引起了人们的关注。然而,利用率低、容量衰减速率快、库仑效率低和循环周期短等缺点制约了锂硫电池的应用和发展^[6]。

电池一般由电极(正极和负极)、电解质和隔膜组成,其结构如图 1 所示。隔膜作为电池的重要组成部分之一,具有防止正负极因直接接触导致短路的作用,同时可以为离子的传输提供通道^[7]。市场上的商用聚丙烯电池隔膜按照制备工艺可分为干法^[8]和湿法^[9]工艺。干法工艺是最常采用的方法,将聚丙烯树脂熔融制成薄膜,并通过单向拉伸或双向拉伸以获得多孔结构。湿法又称热致相分离法,通过将低分子量物质与聚丙烯加热熔融,形成均匀的溶液,降温相分离再经萃取并得到微孔膜结构。

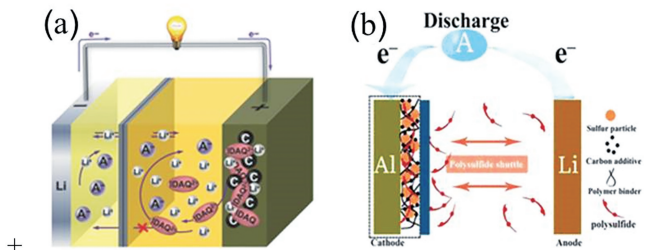


图 1 (a) 锂电池结构示意图^[10]; (b) 锂硫电池结构示意图^[11]

Figure 1 (a) Schematic illustration of a Li battery^[10]; (b) Schematic illustration of a Li-S battery^[11]

目前普遍使用的商用聚丙烯隔膜因电解质润湿性低、热稳定性差、离子传输慢等缺陷,限制了电池性能的发挥,因此,对聚丙烯隔膜进行结构和功能改性是提高电池性能的一个重要手段^[12]。通常,电池隔膜需要满足以下要求:(1)不导电,具有电子绝缘性;(2)合理的孔隙率和孔径尺寸及分布;(3)良好的电解液润湿性;(4)一定的机械强度和抗氧化性和良好的化学/热稳定性等^[13]。

1 多层结构改性

基于商用隔膜(如 Celgard 2400、Celgard 2500)构建双层或多层结构是对聚丙烯隔膜改性的一种常用方法。近年来,研究人员通过在 PP 隔膜上复合聚多巴胺^[14]、石墨烯^[15]、SiO₂^[16]等物质进行改性,取得了很好的效果(见图 2a-c)。将聚合物材料或无机材料与聚丙烯隔膜复合形成多功能夹层结构,既可以提高隔膜对电解液浸润性和热稳定性,还可用于锂硫电池以阻挡多硫化物的扩散,达到抑制穿梭效应的目的。

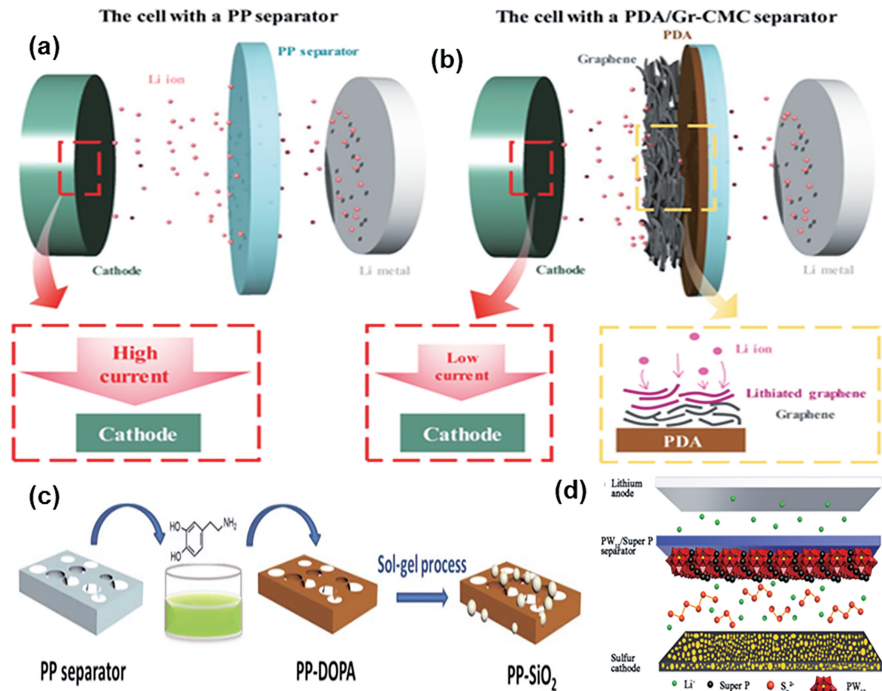


图 2 (a)、(b)PDA/Gr-CMC/PP 多层结构隔膜与 PP 隔膜组装电池对比图^[14]; (c)SiO₂ 纳米粒子原位沉积聚多巴胺(PDA) 涂层复合 PP 隔膜示意图^[16]; (d)改进的 Li-S 电池结构示意图(锂负极、改性后的隔膜、硫正极)^[18]

Figure 2 (a) and (b) Comparison of two kinds of lithium ion batteries with PDA/Gr-CMC/PP and PP as separators^[14]; (c)Diagram of composite PP separator modified by polydopamine (PDA) deposited SiO₂ nanoparticles^[16]; (d)Schematic view of the modified Li-S battery configuration consisting of lithium anode, PW₁₂/super P separator, and sulfur cathode^[18]

Du 等^[1]通过化学气相沉积法制备了石墨烯双层膜(CVD-G)结构,然后将其沉积在普通 PP 隔膜表面,获得了改性的多层隔膜。将这种超薄多层结构的隔膜应用于硫锂电池,可以有效抑制穿梭效应,提高硫的利用率,减缓自放电效应。由改性隔膜组装的电池在经过 1500 次充放电循环后,每周的容量衰减仅为 0.026%(相同测试条件下,普通商用 PP 隔膜电池每周的容量衰减为 0.050%),电池的循环稳定性也有了很大提升。Zhuang 和 Huang 等^[15]制备了以大孔聚丙烯(PP)为基体层、氧化石墨烯(GO)为阻挡层、氟化钠凝胶层为分离层的三元层状锂离子电池隔膜,所组装的电池具有高库仑效率和优异的循环稳定性(见图 3a)。超薄 GO 层(0.0032mg·cm⁻²,约为 40 层)可覆盖聚丙烯基体的大孔。将具有离子选择性的致密 Nafion 层作为凝胶层,可有效抑制多硫化物的穿梭(见图 3b)。Chen 等^[17]以聚丙烯腈(PAN)、二氧化硅、钴为原料采用静电纺丝法获得了钴/氮共掺杂碳纳米纤维(Co-N-C)复合轻质层,然后将混有还原氧化石墨烯(rGO)的复合物分散于乙醇中,通过真空抽滤的方法将其沉积在 PP 上,得到了具有双层结构的隔膜(见图 3d)。将该隔膜用于锂硫电池中,电化学测试结果表明,Co-N-C 纳米纤维可以为锂离子传输提供快速通道,提高电池的倍率性能;rGO 提供了高效稳定的导电网络,使硫锂电池具有良好的循环稳定性。Yao 等^[18]设计并制备了一种由 PP 基体和 Keggin 多金属氧酸盐([PW₁₂O₄₀]³⁻)/导电炭黑

(Super P)复合缓凝层构成的双功能复合隔膜(图 2d)。与商用 PP 隔膜相比,使用该隔膜封装的电池,其容量增加了 41%。Wang 等^[19]利用羟基化多壁碳纳米管(MWCNTs-OH)水分散液与纸纤维悬浮液混合得到复合纤维纸,然后将其夹在两层 PP 隔膜之间获得三明治结构(PP@MWCNTs-OHP@PP)隔膜,并应用于锂硫电池。PP@MWCNTs-OHP@PP 三层隔膜结构有效抑制了穿梭效应。测试结果表明,在 0.1C 倍率下,电池首次放电比容量高达 $1532\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 1C 倍率下充放电循环 500 次后,放电比容量为 $516\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,每周循环衰减率仅为 0.028%,显示出了良好的循环性能。

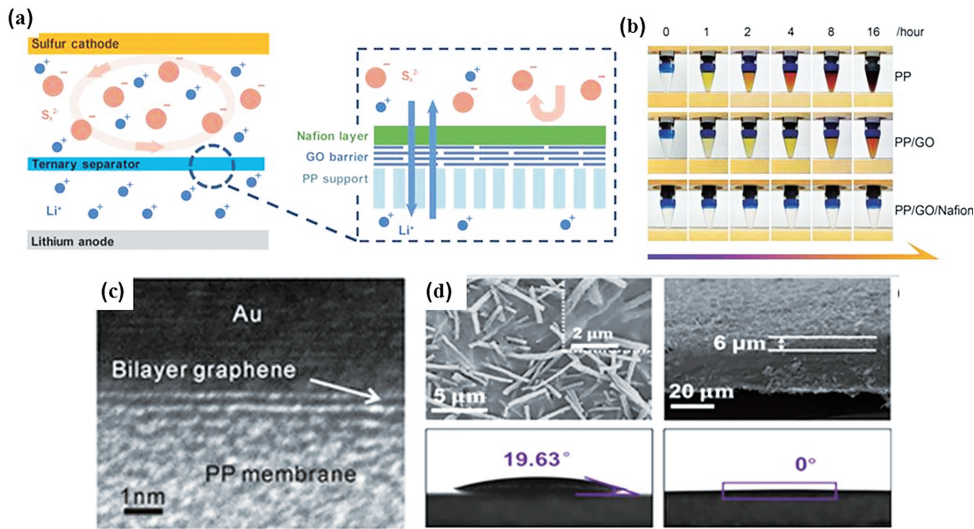


图 3 (a)三元结构 PP/GO/NaF 示意图^[15]; (b)三元隔膜抑制穿梭效应的可视化测试^[15]; (c)2G-PP 横截面的透射电子显微镜(TEM)图像^[1]; (d)还原氧化石墨烯(rGO)和钴/氮共掺杂碳纳米纤维(Co-N-C)SEM 图及接触角测试^[17]

Figure 3 (a)Schematic of a ternary PP/GO/nafion separator^[15]; (b)Visualized test of the shuttle inhibition of a ternary-layered separator^[15]; (c)Transmission electron microscopy (TEM) image showing a cross section of 2G-PP^[1]; (d)SEM images and Infiltration angles of reduced graphene oxide (rGO) and Co/N Co-doped carbon nanofibers (Co-N-C)^[17]

常规隔膜在高温时会产生热收缩,这将会进一步引起内部绝缘性能破坏,从而导致电池失控。多层结构的构筑可以改善电池的高温热稳定性,提高电池的安全性。Chao 等^[18]将 PP 隔膜浸入多巴胺溶液以获得聚多巴胺(PDA)涂层,然后通过溶胶-凝胶法合成了 SiO_2 纳米粒子,并将其原位沉积在上述基底上。 SiO_2 纳米粒子能够紧密排列形成多孔结构,改善隔膜的热稳定性,使隔膜具有更高的离子电导率和更低的界面阻抗。Li 等^[20]通过多层共挤出和热诱导相分离相结合的方法,制备了具有蜂窝状亚微米孔结构的聚丙烯/聚乙烯多层隔膜(MC-TIPS PP/PE)。相比于商用的 PP/PE/PP 三层隔膜(Celgard 2325),所制得的多层隔膜具有更高的热稳定性,在 160°C 之前,其尺寸收缩几乎可以忽略,并具有更高的孔隙率(54.6%)和电解质吸收率。此外,该多层隔膜表现出更高的离子导电性,更大的锂离子迁移数和更好的电池性能。

2 表面涂覆改性

对商用聚丙烯(PP)隔膜进行表面涂覆改性操作较为简便,很多研究者在 PP 隔膜表面涂覆致密薄层对其进行改性,从而达到提高电池性能的目的。表面涂覆改性是一种较为有效的方法,可在 PP 隔膜表面涂覆的物质种类多样,如无机纳米粒子(MoO_3 纳米带^[21])、碳材料(活性炭^[22])以及聚合物(聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[23])等(见图 4a,b)。Zhang 等^[24]采用溶胶-凝胶法和浸渍涂布法相结合,制备了纳米 SiO_2 /聚乙烯醇包覆 PP 复合隔膜。由于聚乙烯醇中存在大量的极性基团,改性隔膜具有良好的电解液浸润性;纳米 SiO_2 的引入,提高了隔膜的热稳定性,有效抑制了热收缩。Kim 等^[25]通过流延法将氮化铝

(AlN)纳米粉体复合到 PP 隔膜上,达到了抑制锂枝晶生长的目的,从而提高锂金属电池的整体性能(见图 4c)。Kaisar 等^[21]将 MoO_3 纳米带(MNBs)涂覆在商用 PP 隔膜面向正极的一侧,并作为锂硫电池的隔膜。通过形成 Li_xMnO_3 化合物,电池的界面电阻明显降低,同时 MnO_3 与多硫化物有很强的相互作用,抑制了穿梭效应,延长了电池寿命。

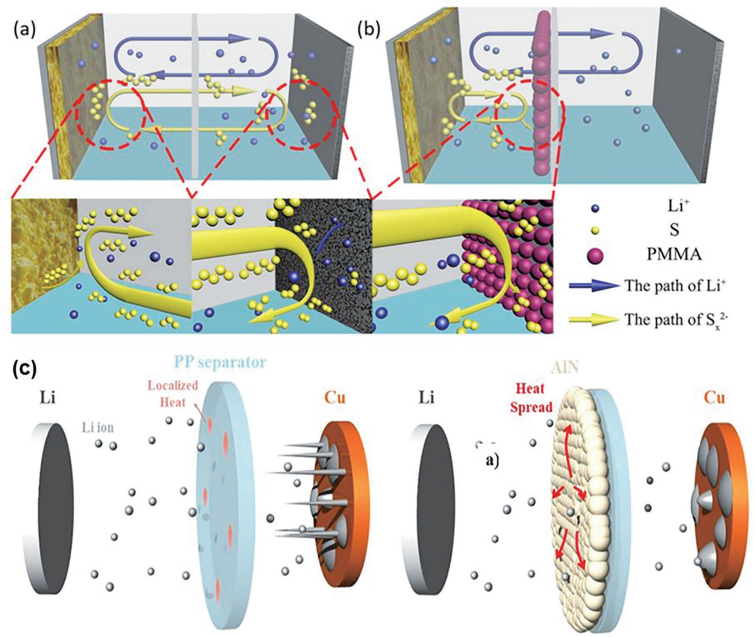


图 4 在放电过程中,PP 隔膜(a)和 PP/PMMA 隔膜(b)离子传输示意图^[23];
(c) PP 隔膜和 AlN-PP 隔膜对锂枝晶形成作用的示意图^[25]
Figure 4 The path of ion transport with the PP (a) and PP/PMMA separator (b) during discharge process^[23] ;
(c) Schematic illustration to depict the function of each separator on the formation of Li metal dendrites^[25]

在 PP 隔膜上涂覆具有高导电性的碳材料涂层后,可以提高正极附近的导电性,为锂离子提供额外的迁移通道。Hwang 等^[26]通过将石墨烯和氧化铝涂覆在传统 PP 隔膜的表面,并应用于硫锂电池(见图 5c)。石墨烯涂层提高了锂离子的传输能力,氧化铝涂层提升了隔膜的机械性能。Xu 等^[22]通过在 PP 隔膜表面涂覆上一种无掺杂的多孔活性炭,制备了一种新型的隔膜。高导电性的活性炭有效降低了界面电阻,其介孔结构可以捕获可溶性的多硫化物,抑制了穿梭效应,大大提高了硫的利用率。Guo 等^[27]采用活性炭(AC)涂层对商用 PP 隔膜进行了改性。由于 AC 的强吸附和—OH 与带负电的多硫化物离子之间的静电排斥,其对可溶性多硫化物的穿梭可产生强烈抑制作用,有效缓解了 Li-S 电池的穿梭效应。Tian 等^[28]将乙炔黑和多壁碳纳米管的混合物均匀地涂覆到商用 PP 隔膜上以获得改性的隔膜。涂层可以很好地起到第二储存器的作用,可赋予硫和多硫化物充足的活性位点,防止其向负极的扩散。在 8C 的高倍率下,装有此隔膜的锂硫电池可以提供 $424\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量,在 1C 的电流密度下具有很好的循环稳定性。

Deng 等^[23]在 PP 隔膜面向硫电极的一面覆盖上 PMMA 微球涂层,起到了有效抑制多硫化物扩散的作用。PMMA 微球在 PP 隔膜表面自组装层数为 6~7 层,这种整齐而紧密的堆积延长了多硫化物的扩散路径,从而抑制了穿梭效应。Zhang 等^[29]通过将 PP 隔膜先后浸入单宁酸(TA)溶液和聚乙烯亚胺(PEI)溶液来制备改性隔膜。由于涂层与电解液具有良好的亲和性,电解液可以完全渗透隔膜表面,能够促进锂离子的迁移(见图 5a)。Zhang 等^[30]采用一种简单、快速和绿色的方法制造了一种单宁酸/ Fe^{III} 复合涂层的 PP 隔膜(TA/ Fe^{III} -PP 隔膜)(见图 5b)。由于 Fe^{III} 与多硫化物之间的路易斯酸碱相互作用以及富酚基与多硫化物之间的偶极-偶极相互作用的双重约束效应,有效地抑制了多硫化物的迁移。装有

TA/FeIII-PP 隔膜 的 电 池 在 2.0C 下 1000 个 循 环 中,每 循 环 的 容 量 衰 减 仅 为 0.06%。在 0.5C 下 300 个 循 环 后,库 仑 效 率 大 于 97%。相 比 商 用 PP 隔 膜,采 用 TA/FeIII-PP 隔 膜 的 电 池 在 3.0C 下 的 放 电 容 量 增 加 了 1.7 倍。

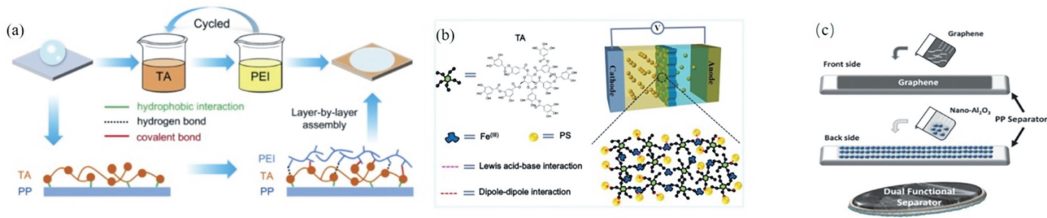


图 5 (a) TA/PEI-PP 隔膜示意图^[29]; (b) TA/FeIII-PP 隔膜示意图^[30]; (c) 使用石墨烯和纳米氧化铝粒子分别涂覆在 PP 隔膜正反面制备 DF-GPA 隔膜示意图^[26]

Figure 5 (a) Schematic of a TA/PEI-PP separator^[29]; (b) Schematic of a TA/FeIII-PP separator^[30]; (c) Schematic of the preparation of DF-GPA separator by coating graphene and nano-alumina particles on both sides of PP separator^[26]

3 表面接枝改性

除上述两种改性方法外,一些研究者采用表面化学接枝的方法对 PP 隔膜进行改性。Song 等^[31]通过光接枝的方法在 PP 隔膜上接枝丙烯酸单体,制备出 PP-*g*-PAA 隔膜。改性后的隔膜通过静电排斥作用可以有效抑制多硫化物的穿梭效应(见图 6a,b)。Li^[32]等开发了一种将二维(2D)分子刷聚丙烯酰胺接枝氧化石墨烯(GO-*g*-PAM)负载到商用 PP 隔膜一侧的方法,把聚丙烯酰胺链的亲锂特性和氧化石墨烯纳米片的优异机械强度结合起来,保证了电极表面分子水平上的均匀且快速的锂离子流动,达到了抑制锂枝晶生长的目的(见图 6c,d)。GO 分子刷主干提高了机械强度,同时 GO 表面上带有的大量极性基团 PAM 链在分子水平上为锂离子的有效黏附和均匀分布提供了高浓度的功能位点。此外,堆叠的二维分子刷之间的空隙为电解质的扩散提供了快速通道,显著降低了界面阻抗。

Liu 等^[33]将丙烯酰胺接枝到 PP 表面,然后放到正硅酸乙酯(TEOS)中,制备了 SiO₂/PAM-PP 隔膜。接枝后的隔膜表现出了良好的热稳定性和电解质润湿性,进而提高了电池的倍率性能和循环稳定性。Gao 等^[34]通过原位改性的方法将 PP 隔膜与三氯甲基硅烷结合在一起,制备出有机硅改性 PP 隔膜(见图 7)。改性后,隔膜的电解质润湿性增强,有机硅改性层显著提高了隔膜的热稳定性,在大幅度提高电池安全性能的同时,不会对其表面多孔结构带来影响。

4 固态电解质

电池在使用过程中,一旦由于内短路产生高温或者火花,电解液将在瞬间被点燃并导致整个电池发生爆炸。将易燃的液态电解质变成固态电解质,可提高电池的安全性。Xu 等^[35]报道了一种将离子导体 Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}((PO₄)₃((LAGP))涂覆在 PP 隔膜表面而制备的离子导电 SEI-LAGP-PP 隔膜,使用该隔膜的电池在循环过程中形成固态电解质界面层(SEI),从而提升了电池的安全性。Yue 等^[36]设计了基于聚碳酸丙烯酯(PPC)的夹层状复合固体聚合物电解质(SE),并将其应用于 25℃ 的固态锂离子电池(见图 8)。复合 SE 的夹层结构由三部分组成,PP 隔膜用作支撑膜以增强 SE 膜的强度,基于 PPC 的 SE 中的丁二腈用于增加离子电导率,而作为缓冲层的纯 PPC 与锂负极隔离,可以改善界面相容性,提高电池库仑效率和循环寿命。夹心状复合材料 SE 表现出良好的综合性能,如高离子迁移数(0.65),在环境温度下具有突出的电化学稳定性。此外,具有夹心状复合物 SE 的 Li/LiFePO₄ 电池在 25℃ 下放电容量接近 140mA·h·g⁻¹(0.1C)。

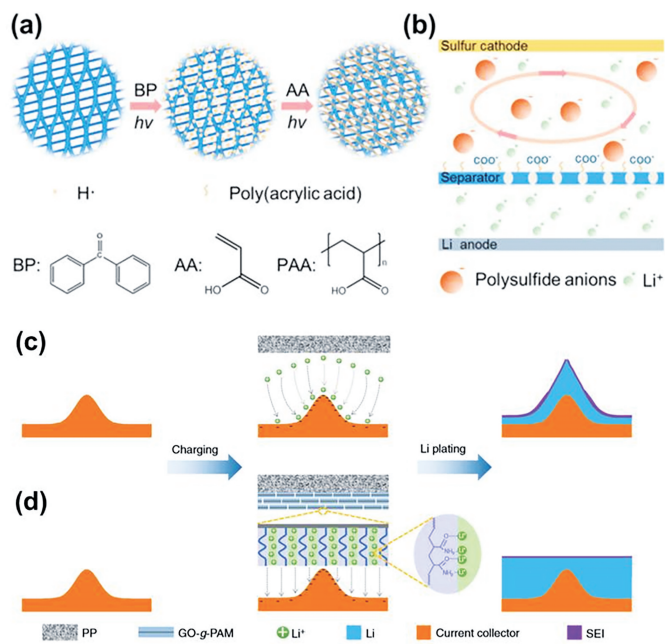


图 6 (a)PP-*g*-PAA 隔膜制备方法及反应机理;(b)PP-*g*-PAA 隔膜锂硫电池原理图,其中多硫化锂阴离子禁锢于正极侧^[31];(c)PP 隔膜电池电极上沉积锂示意图。由于强电场作用,锂离子在突起尖端附近聚集,形成锂枝晶。(d)Go-G-PAM@PP 隔膜电池电极上沉积锂示意图。具有大量极性官能团(C=O, N—H)的 Go-*g*-PAM 分子刷为锂离子在分子水平上的有效粘附和均匀分布提供了高浓度的功能位点,从而使锂均匀沉积,抑制锂枝晶的生长^[32]

Figure 6 (a) Illustration of the preparation method and reaction mechanism of the PP-*g*-PAA separator; (b) Schematic of lithium-sulfur battery with PP-*g*-PAA separator, in which the polysulfide anions are limited in the cathode side^[31]; (c) Schematics showing Li deposition on an electrode with a PP separator. Because of the stronger electrical field, Li ions will aggregate near the protuberant tip, leading to the formation of Li dendrites; (d) Schematics showing Li deposition on an electrode with a GO-*g*-PAM@PP separator. The GO-*g*-PAM molecular brushes with a large quantity of polar functional groups (C=O, N—H) provide high-concentration functional sites for the efficient adhesion and homogeneous distribution of Li ions at the molecular level, giving rise to dendrite-free uniform Li deposition^[32]

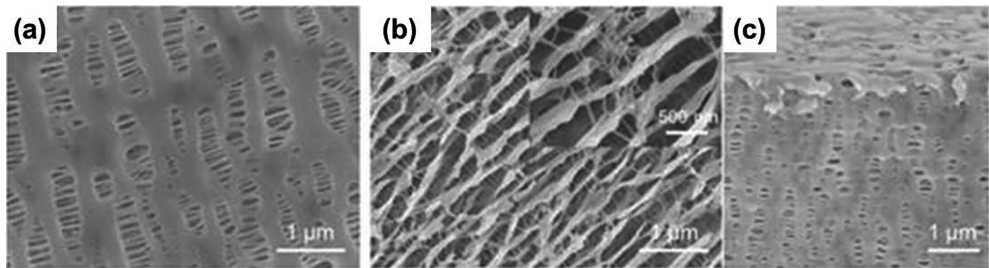


图 7 (a)原始 PP 隔膜;(b)硅酮改性 PP 隔膜的 SEM 图像;(c)硅酮改性 PP 隔膜的横截面 SEM 图像^[34]

Figure 7 SEM images of the (a) pristine PP separator and (b) silicone modified PP separator; (c) Cross-sectional SEM image of silicone modified PP separator^[34]

5 柔性一体化电极/电池

Dong 等^[37]将碱化 MXene 纳米带($\alpha\text{-Ti}_3\text{C}_2$)网络结构作为硫负载基体, $\text{d-Ti}_3\text{C}_2$ 纳米片作为限制多硫化物穿梭效应的中间层,创新性地构筑了全 MXene 基柔性一体化硫正极(见图 9)。作者首先通过插层-

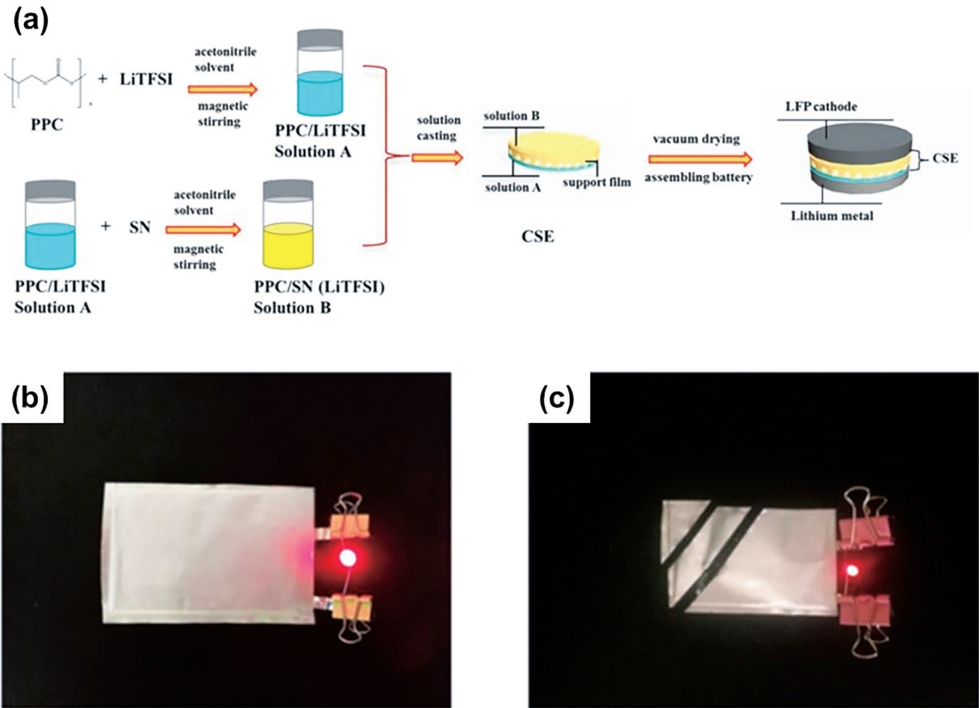


图 8 (a) 固态锂电池/CSE/LiFePO₄ 电池制备示意图;(b) 固态 LiFePO₄/CSE/Li 袋式电池;
(c) 切割固态 LiFePO₄/CSE/Li 袋式电池^[36]

Figure 8 (a) Schematic illustration of solid Li/CSE/LiFePO₄ battery; (b) Solid-state LiFePO₄/CSE/Li pouch type cell and (c) the cutted solid-state LiFePO₄/CSE/Li pouch type cell^[36]

超声策略将多层 $m\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 剥离得到少层 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 悬浮液,进而在 PP 隔膜上真空抽滤得到 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2/\text{PP}$ 薄膜。同时,该团队将前期研究开发的 $a\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 纳米带网络结构作为硫负载基体($a\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{-S}$),随后将其涂覆在 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2/\text{PP}$ 薄膜上,得到了全 MXene 基柔性一体化新型硫电极($a\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{-S}/d\text{-Ti}_3\text{C}_2/\text{PP}$)。

Yao 等^[38]设计了一种柔性的集成一体化电池结构(MWCNTs/S-MWCNTs/MnO₂@PP@Li),其中多壁碳纳米管/硫(MWCNTs/S)作为正极,通过刮刀涂层与真空蒸发方法相结合,将 MWCNT/二氧化锰(MnO₂)夹层和蒸发的锂负极一起集成到 PP 隔膜上(见图 10)。这种一体化结构不仅可以降低电极界面接触电阻,还可以避免弯曲状态下相邻元件之间的位移或脱离,从而确保有效的电子和载荷传递能力。更重要的是,所制备的一体化软包装 Li-S 电池在不同的弯曲状态下,即使在轧制、扭曲或折叠时,也能表现出快速的电化学动力学和稳定的电化学性能。

6 总结及展望

隔膜作为电池的关键材料之一,在实现电池的充放电功能、保证电池安全上发挥着很大的作用。同时,电池的容量、倍率性能、循环性能等,与隔膜材料的特性和品质密切相关。随着高性能二次电池的发展,对隔膜材料提出了更高的要求。传统 PP 隔膜已无法满足当前需求,这也使隔膜材料有了很大的发展机遇。

目前,针对传统 PP 隔膜的改性方法多种多样。多层结构改性会使隔膜的厚度增加,内阻变大,在一定程度上造成容量衰减和能量密度降低;表面接枝和表面涂覆改性制备工艺相对简单,易于实现产业化;采用固态电解质可大大提升电池的安全性,但离子电导率较低,循环损耗较大;柔性一体化结构可用于柔性可穿戴设备,缩小电池体积,是未来研究发展的重点方向。

隔膜材料的优化可以在很大程度上促进电池性能的提升,提高隔膜的电化学性能和安全性能仍然是

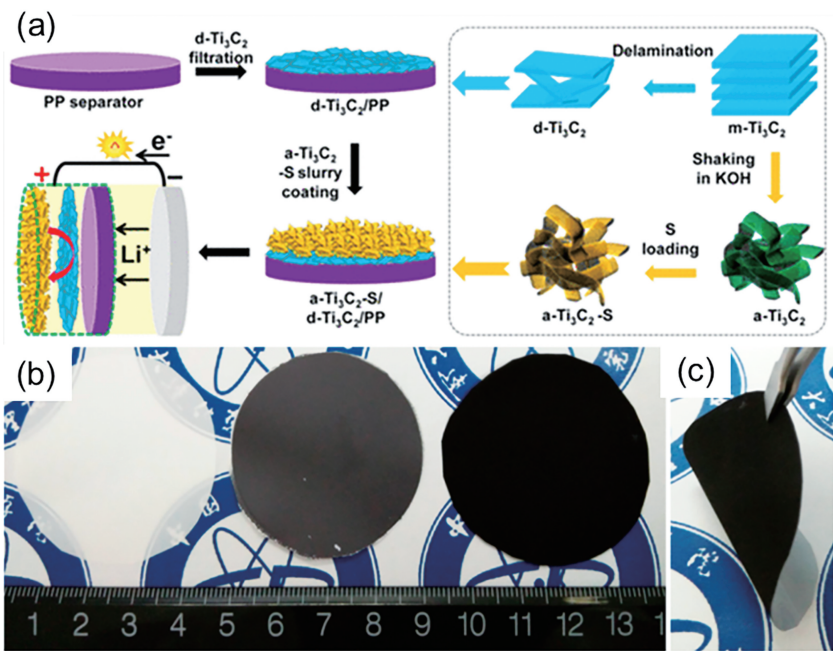


图 9 (a)用于 Li-S 电池的柔性 $a\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{-S}/d\text{-Ti}_3\text{C}_2/\text{PP}$ 电极的制备示意图;(b)PP 膜, $d\text{-Ti}_3\text{C}_2/\text{PP}$ 和 $a\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{-S}/d\text{-Ti}_3\text{C}_2/\text{PP}$ 电极的照片(从左至右);(c)弯曲状态下的 $a\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{-S}/d\text{-Ti}_3\text{C}_2/\text{PP}$ 电极照片^[37]

Figure 9 (a) Schematic of the fabrication of the flexible and integrated $a\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{-S}/d\text{-Ti}_3\text{C}_2/\text{PP}$ electrode for Li-S batteries; (b) Photographs of the PP membrane, $d\text{-Ti}_3\text{C}_2/\text{PP}$ and $a\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{-S}/d\text{-Ti}_3\text{C}_2/\text{PP}$ electrodes (from left to right); (c) Photograph of an $a\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{-S}/d\text{-Ti}_3\text{C}_2/\text{PP}$ electrode under a bending state^[37]

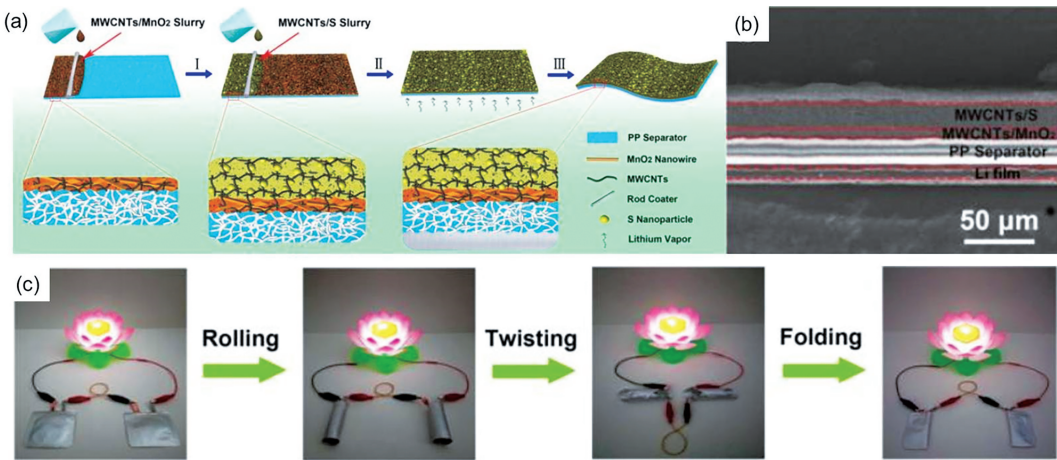


图 10 (a)一体化结构的制备示意图;(b)一体化结构的截面 SEM 图像;

(c)两个一体化软包装的 Li-S 电池可在不同弯曲状态下将“莲花灯”点亮^[38]

Figure 10 (a) Schematic drawings illustrating the preparation of the all-in-one structure; (b) Cross-sectional SEM image of the all-in-one structure; (c) The optical images show that a “lotus light” was illuminated by two all-in-one soft-packaged Li-S batteries in series under different bending states: initial flat, rolling, twisting, and folding states, respectively^[38]

主流研究方向。随着隔膜材料领域的发展,相信在不久的将来,会有更多的新型高性能隔膜实现产业化应用。

参考文献：

- [1] Du Z Z, Guo C K, Wang L J, Hu A J, Jin S, Zhang T M, Jin H C, Qi Z K, Xin S, Kong X H, Guo Y G, Ji H X, Wan L J. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9 (50): 43696~43703.
- [2] Tarascon J M, Armand M. Nature, 2001, 414: 359~367.
- [3] Johnson B A, White R E. J Power Source, 1998, 70: 48~54.
- [4] Scrosati B, Hassoun J, Sun Y K. Energy Environ Sci, 2011, 4: 3287~3295.
- [5] Deng C, Wang Z W, Wang S P, Yu J X, Martin D J, Nanjundan A K, Yamauchi Y. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11 1: 541~549.
- [6] Xie Y, Zou H L, Xiang H F, Xia R, Liang D D, Shi P C, Dai S, Wang H H. J Membrane Sci, 2016, 503: 25~30.
- [7] Huang J Q, Zhang Q, Wei F. Energy Storage Mater, 2015, 1: 127~145.
- [8] Song Y Z, Zhang Y, Yuan J J, Lin C E, Yin X, Sun C C, Zhu B, Zhu L P. J Electroanal Chem, 2018, 808: 252~258.
- [9] Wu Q Y, Liang H Q, Gu L, Yu Y, Huang Y Q, Xu Z K. Polymer, 2016, 107: 54~60.
- [10] Song Z P, Qian Y M, Otani M, Zhou H S. Adv Energy Mater, 2016, 6: 1501780.
- [11] Hu N, Lv X, Dai Y, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2018: acsami.8b03255.
- [12] Yu X W, Joseph J, Manthiram A. Mater Horiz, 2016, 3(4): 314~319.
- [13] Zhu C, Nagaishi T, Shi J, Lee H, Wong P Y, Sui J, Hyodo K, Kim I S. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(31): 26400~26406.
- [14] Kim P J, Pol V G. Adv Energy Mater, 2018, 8 (36): 8.
- [15] Zhuang T Z, Huang J Q, Peng H J, He L Y, Cheng X B, Chen C M, Zhang Q. Small, 2016, 12 (3): 381~389.
- [16] Chao C Y, Feng Y F, Hua K, Li H, Wu L J, Zhou Y S, Dong Z W. J. J Appl Polym Sci, 2018, 135 (28): 7.
- [17] Chen G P, Song X, Wang S Q, Wang Y, Gao T, Ding L X, Wang H H. J Membr Sci, 2018, 548: 247~253.
- [18] Yao W, Liu L, Wu X S, Qin C, Xie H M, Su Z M. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10 (42): 35911~35918.
- [19] Wang J, Sun X G, Chen W, Li X, Huang Y P, Wei C C, Hu H, Liang G D. Chem J Chin Univ-Chin, 2018, 39 (8): 1782~1789.
- [20] Li Y, Pu H. J Power Sources, 2018, 384: 408~416.
- [21] Kaisar N, Abbas S A, Ding J, Chen H A, Pao C W, Boopathi K M, Mohapatra A, Chen Y T, Wu S H, Fang J, Jou S, Chu C W. Nanoscale, 2019, 11 (6): 2892~2900.
- [22] Xu Z G, Geng Z, Yi G H, Chen C, Xue M Z, Li B, Zhang C M. Int J Electrochem Sc, 2017, 12 (5): 4515~4527.
- [23] Deng C, Wang Z, Wang S, Wang S P, Yu J X, Martin D J, Nanjundan A K, Yamauchi Y. ACS Appl Mater Interfaces, 2018.
- [24] Zhang Z X, Yuan W H, Li L. Particuology, 2018, 37: 91~98.
- [25] Kim P J H, Pol V G. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11 (4): 3917~3924.
- [26] Hwang J Y, Kim H M, Shin S, Sun Y K. Adv Funct Mater, 2018, 28 (3): 12.
- [27] Guo Y F, Jiang A H, Tao Z R, Yang Z Y, Zeng Y P, Xiao J R. Front Chem, 2018, 6: 9.
- [28] Tian W Z, Xi B J, Mao H Z, Zhang J H, Feng J K, Xiong S L. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10 (36): 30306~30313.
- [29] Zhang Y, Yuan J J, Song Y Z, Yin X, Sun C C, Zhu L P, Zhu B K. Electrochim Acta, 2018, 275: 25~31.
- [30] Zhang H, Lin C, Hu X H, Zhu B K, Yu D S. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10 (15): 12708~12715.
- [31] Song S L, Shi L, Lu S Y, Pang Y C, Wang Y K, Zhu M, Ding D W, Ding S J. J Membr Sci, 2018, 563: 277~283.
- [32] Li C F, Liu S H, Shi C G, Liang G H, Lu Z T, Fu R W, Wu D C. Nat Commun, 2019, 10: 1363.
- [33] Liu M H, Zhang P P, Gou L T, Hou Z Y, Huang B. Mater Lett, 2017, 208: 98~101.
- [34] Gao H R, Chen Y Y, Sun H J, Zhao A J, Wang L, Liu N. Mater Res Express, 2018, 5(6).
- [35] Wu J Y, Ling S G, Yang Q, Li H, Xu X X, Chen L Q. Chinese Phys B, 2016, 25(7).
- [36] Yue H, Li J, Wang Q, Li C B, Zhang J, Li Q H, Li X N, Zhang H S, Yang S T. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(1): 268~274.
- [37] Dong Y F, Zheng S H, Qin J Q, Zhao X J, Shi H D, Wang X H, Chen J, Wu Z S. ACS Nano, 2018, 12(3): 2381~2388.
- [38] Yao M J, Wang R, Zhao Z F, Liu Y, iu Z Q, Chen J. ACS Nano, 2018, 12: 12503~12511.

Progress in the Research of Modification of Polypropylene Battery Separator

YUAN Lei^{1, 2}, ZHOU Yong-biao^{1, 2}, CHEN Zi-qi^{1, 2}, JING Chu-fan^{1, 2}

(1. *Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: With the development of the high-tech information era, we have put forward higher requirements for the performance of secondary batteries. As one of the key components of the battery, the separator directly affects the overall performance of the battery. The traditional commercial polypropylene separator has limited the performance of the battery due to its low electrolyte wettability and poor thermal stability. Therefore, modification of the polypropylene battery separator is an important method to obtaining a high performance battery. In recent years, researchers have modified the polypropylene separators by surface coating, surface grafting and constructing multilayer structure to improve the performance of batteries. This paper introduces the latest research progress of the modification of polypropylene separator.

Key words: Polypropylene; Battery separator; Lithium-ion battery; Lithium-sulfur battery