

· 综述 ·

抑制锂枝晶生长的锂金属电池功能化聚烯烃隔膜研究进展

徐含睿¹ 王召意¹ 刘克凡¹ 董南希² 贾南方² 王杰² 刘丙学³ 蒯道雷¹田国峰¹ 齐胜利^{1,4*} 武德珍^{1,4}⁽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⁾北京宇程科技有限公司 北京 102299⁽³⁾中国有研科技集团有限公司 国家动力电池创新中心 北京 100088⁽⁴⁾北京化工大学常州先进材料研究院 常州 213164

摘要 以金属锂为负极的锂金属电池,因其高理论容量($3860\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和低电位(-3.040 V versus 标准氢电极),有望成为极具前景的下一代高比能电池.然而,锂负极表面枝晶生长和锂金属的持续损耗导致电池的循环寿命短,甚至造成安全隐患,严重阻碍了其商业化进程.近年来,功能化聚烯烃隔膜在抑制锂枝晶方面展现出显著成效,能有效抑制锂枝晶的形成与生长.本文综述了用于抑制锂枝晶生长的锂金属电池功能化聚烯烃隔膜的研究,介绍功能化聚烯烃隔膜抑制锂枝晶生长的构筑原理、关键特性及界面工程挑战;然后重点介绍了抑制锂枝晶生长的无机材料改性隔膜和聚合物基复合隔膜的特性及研究进展;最后结合当前研究,对抑制锂枝晶生长的功能化聚烯烃隔膜的未来发展方向和前景进行了展望.本综述为实现高性能和高安全性的锂金属电池提供了新的思路 and 方向.

关键词 锂金属电池, 功能化聚烯烃隔膜, 改性隔膜, 锂枝晶, 抑制枝晶生长

引用: 徐含睿, 王召意, 刘克凡, 董南希, 贾南方, 王杰, 刘丙学, 蒯道雷, 田国峰, 齐胜利, 武德珍. 抑制锂枝晶生长的锂金属电池功能化聚烯烃隔膜研究进展. 高分子学报, 2025, 56(11), 1873–1889

Citation: Xu, H. R.; Wang, Z. Y.; Liu, K. F.; Dong, N. X.; Jia, N. F.; Wang, J.; Liu, B. X.; Lin, D. L.; Tian, G. F.; Qi, S. L.; Wu, D. Z. Progress on functionalized polyolefin separators for inhibiting dendrite growth in lithium metal batteries. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(11), 1873–1889

锂离子电池由于其比能量、放电电压平台高、循环寿命长等优势,目前成为二次储能电源的首选体系,用于电子设备、电动汽车、航天军工、储能电站等各个领域^[1].环境污染及能源危机刺激了新能源汽车的发展,更高的续航里程成为当下电动汽车开发的重中之重,而传统以石墨为负极的锂二次电池已经几乎达到其能量上限,因此,开发具有更高比能量的新型二次电池势在必行^[2].

以金属锂为负极的锂金属电池(lithium metal

batteries, LMBs),因其高理论容量($3860\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和低电位(-3.040 V versus 标准氢电极),使其在高能量密度电池体系和二次能源系统中展现出巨大潜力,成为极具前景的下一代高比能电池,可满足电动汽车更长续航里程和可再生能源储能系统更高储能容量的需求^[3].

在锂离子电池中,传统的石墨负极通过锂离子(Li^+)的嵌入和脱出过程实现充放电循环;而在LMBs中,锂金属负极则依赖于锂的沉积和剥离过程.由于锂金属具有高反应活性,在电化学反

2025-04-29收稿, 2025-07-29录用, 2025-09-28网络出版;国家自然科学基金(基金号 5167301, 21404005)、中央高校基本科研业务费专项资金(项目号 XK1802-2)和校企合作产学研联合项目(项目号 L20240048, H20230659)资助.

* 通信联系人, E-mail: qisl@mail.buct.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25113; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7452

应过程中容易与电解液发生副反应,即锂金属表面与电解液接触后会发生还原反应,生成不稳定的固态电解质界面(solid electrolyte interphase, SEI). 由于锂具有高化学反应活性, SEI层难以形成稳定致密的结构,往往呈现多孔、脆弱、非均匀的特征. 这种不稳定的SEI层无法有效隔绝锂金属阳极与电解液之间的直接接触,会持续诱发副反应,从而消耗电解液和可逆锂源,降低锂沉积/剥离的效率,影响电池的循环稳定性. 更重要的是,锂沉积过程中通常伴随着电场分布和离子通量不均,负极表面的电场分布不均匀,导致 Li^+ 沉积不均匀,促使锂枝晶的形成;这些枝晶可能会刺穿隔膜,导致电池内部短路,引发热失控,带来安全隐患^[4]. 此外,高曲率枝晶的尖端会进一步增强局部电场,诱导电解液持续分解并加速锂枝晶生长,从而构成“副反应-枝晶扩展”的正反馈机制. 同时,频繁的锂沉积/剥离导致SEI层反复破裂和重构,使界面长期处于动态不稳定状态,进一步加剧副反应与锂枝晶生长,甚至诱发“死锂”产生和体积膨胀等问题,最终损害电池的循环寿命与安全性^[5]. 虽然锂枝晶问题在多种电池体系中存在,但在LMBs中尤为突出,这成为限制其商业化应用的严重障碍^[6,7]. 锂枝晶生长给电池带来的危害如图1所示^[8].

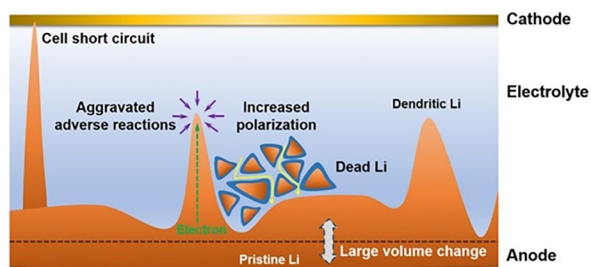


Fig. 1 Adverse effects of dendrite growth (Reprinted with permission from Ref.[8]; Copyright (2023) MDPI).

为解决锂枝晶生长带来的安全隐患和性能衰退等问题,研究人员提出了多种策略,包括电解液优化、界面工程和功能化隔膜设计等. 其中,开发能够有效抑制锂枝晶生长的功能化隔膜尤为重要. 功能化隔膜不仅能调控 Li^+ 的传输,促进其均匀沉积,防止锂枝晶形成,还可增强隔膜的机械强度和热稳定性,防止锂枝晶刺穿隔膜导致短路,从而显著提升电池的安全性和循环寿命^[9]. 因此,研发具备抑制锂枝晶生长的功能化隔膜,

对推动LMBs商业化应用具有关键作用和重要意义^[10].

本文综述了功能化聚烯烃隔膜在抑制LMBs中锂枝晶生长方面的研究进展. 首先,概述了抑制锂枝晶生长的功能化聚烯烃隔膜的构筑原理、关键性能与界面工程挑战;进而重点介绍了无机材料涂覆改性和聚合物基复合涂层隔膜2种代表性改性策略,及两种策略在抑制锂枝晶生长方面的最新研究成果;最后,对功能化聚烯烃隔膜在提升LMBs性能与安全性方面的挑战与未来发展方向进行了展望.

1 功能化聚烯烃隔膜在抑制锂枝晶生长中的构筑原理、关键性能与界面挑战

隔膜是电池内部的关键组成部分之一,位于正极与负极之间,主要功能是防止电极直接接触导致电池短路,同时允许离子通过,以完成电化学反应. 隔膜本身并不参与化学反应,但它的结构与性能直接影响电池的能量密度、功率密度、循环寿命和安全性^[11]. 目前,电池商业隔膜的发展大致经历了以下几个阶段: (1) 第一代,传统隔膜. 最初,电池隔膜主要采用无纺布、棉花、尼龙、聚酯等材料,主要用于镍镉电池和镍氢电池等传统电池体系. 这些材料的机械强度和化学稳定性有限,难以满足高性能电池的需求. (2) 第二代,单层聚烯烃隔膜. 随着锂电池的兴起,聚乙烯(polyethylene, PE)、聚丙烯(polypropylene, PP)等聚烯烃材料被用于制造单层微孔隔膜. 这些隔膜具有较好的化学稳定性和机械强度,能够在电池异常加热时通过熔融关闭微孔,从而切断离子流,有效提供安全保护机制. 然而,单层隔膜在厚度、孔隙率和热稳定性方面仍有提升空间^[12]. 低孔隙率和润湿性差,可能会导致电池内部锂枝晶的形成^[13]. (3) 第三代,多层复合隔膜. 为进一步提升隔膜性能,研究人员开发了多层复合隔膜,如PP/PE/PP三层结构. 这种设计结合了不同材料的优点,提供了更优异的热稳定性和机械强度. 传统锂电池隔膜具备电子绝缘性和孔隙结构,离子传输性和化学稳定性较好的特点,但力学性能不佳,易发生形变以及被生长的锂枝晶刺穿;此外, Li^+ 易在隔膜的孔隙附近富集,无法均匀分布,导致锂不均匀沉积,直接用于

LMBs 会导致循环稳定性差, 无法有效防止锂枝晶刺穿隔膜导致的安全隐患^[14]. 随着电池技术的不断发展, 隔膜的研究必然不断朝着轻薄化、耐高温和功能化的方向发展, 以满足未来高性能电池的需求.

1.1 功能化聚烯烃隔膜的构筑原理及关键性能

近年来, 为了进一步提升电池的综合性能, 研究人员将目光聚焦于功能化聚烯烃隔膜的设计与构建^[15]. 功能化聚烯烃隔膜是指在传统电池隔膜的基础上, 通过引入特定的功能材料或对隔膜进行表面结构与化学改性, 实现对 Li^+ 传输行为的有效调控. 这种策略能够显著提升 Li^+ 通量的均匀性, 抑制局部高电流密度诱导的锂枝晶生长, 同时增强隔膜的机械强度与热稳定性, 从而整体提升 LMBs 的循环寿命^[16]. 在 LMBs 中, 锂枝晶的不受控生长是导致电池性能快速衰减和安全隐患的核心问题. 因此, 围绕隔膜结构与表面功能的再设计成为提升 LMBs 性能的重要路径.

当然, 并不是所有的功能化聚烯烃隔膜都具备抑制锂枝晶生长的能力. 具有抑制锂枝晶生长的功能化聚烯烃隔膜应具备以下关键特性^[17]: (1) 高机械强度: 隔膜应具有足够的抗拉伸和抗穿刺能力, 以抵御锂枝晶的穿透, 防止电池内部短路. (2) 优异的热稳定性: 隔膜需在高温环境下保持结构稳定, 避免因热收缩或熔融导致的电极接触, 从而提升电池的安全性. (3) 良好的电解液浸润性: 隔膜应易于被电解液润湿, 确保电解液均匀分布, 促进 Li^+ 的均匀迁移, 减少局部电流密度过高引发的锂枝晶生长. (4) 高离子电导率: 隔膜应具有较高的离子传导能力, 降低电池内阻, 促进 Li^+ 的快速迁移, 减少因离子堆积导致的锂枝晶. 具备这些特性的功能化聚烯烃隔膜能够有效调控 Li^+ 的沉积行为, 从而抑制锂枝晶的形成与生长, 提升 LMBs 的安全性和循环寿命.

1.2 聚烯烃隔膜功能涂层的界面问题与调控策略

聚烯烃本身为非极性材料, 表面缺乏极性官能团, 导致其与电解液及锂负极之间的界面稳定性较差, 容易诱发界面副反应和不均匀锂沉积. 通过在聚烯烃隔膜表面涂覆功能层, 可以在不改变其主体结构的基础上, 引入具有导锂性、亲锂性或抑制副反应能力的材料, 从而改善其与锂负极之间的界面相容性^[18].

目前, 研究人员通过引入一些无机材料或涂覆聚合物基复合功能层^[8], 不仅赋予隔膜良好的物理屏障作用, 还可引导锂均匀沉积、稳定界面结构, 从而实现多重性能协同, 使隔膜具备更好的抑制锂枝晶生长的能力. 然而, 功能涂层的引入也带来了一定的技术挑战. 首先, 由于聚烯烃材料表面极性低, 表面能较弱, 涂层与基膜之间的浸润性与粘附性不足, 功能层浆料难以在聚烯烃隔膜表面均匀铺展, 容易出现涂层厚度不均或孔洞现象, 可能导致涂层在电化学循环中产生脱层或剥落, 影响电解液润湿性与离子传输通道的稳定性. 因此, 通常通过调节涂层前处理(如表面极化处理、引入极性键合基团等)改善润湿行为, 并通过接触角测试隔膜表面的浸润性; 与此同时, 涂层与基膜之间的黏附力也直接影响电池的循环寿命, 可以采用 180° 隔膜剥离实验、划痕测试或原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)黏附力分析等手段进行评估. 其次, 涂层厚度控制难度较大, 若厚度不足则难以提供有效抑制锂枝晶的作用, 而厚度过大则会增大离子迁移阻抗, 降低倍率性能. 最后, 功能层的引入可能会改变隔膜的孔隙结构与电解液润湿性, 进而影响 Li^+ 的界面迁移行为^[19]. 因此, 在提升隔膜多功能性的同时, 实现结构均一、附着稳定、导离子良好的涂层构筑, 仍是当前研究的重点难点.

2 抑制锂枝晶生长的无机材料改性隔膜

无机材料具备纳米级尺寸, 通过提升表面粗糙度和表面能, 使得其形成的涂覆层展现出优异的电解液润湿性, 涂覆层的应用也在一定程度上增强了隔膜的热稳定性, 为隔膜性能的进一步提升提供了重要保障^[20]. 然而, 并非所有采用无机材料改性的隔膜都能有效抑制锂枝晶的生长; 只有能够调控 Li^+ 沉积行为、均匀分布电场、增强界面稳定性的无机材料, 才具备抑制锂枝晶生长的能力. 因此, 在设计无机材料改性隔膜时, 需综合考虑材料的离子导电性、表面能、化学稳定性等因素, 以实现有效抑制. 当前, 通过无机材料改性从而具备抑制锂枝晶生长能力的隔膜, 主要分为 3 类: 氧化物改性隔膜、氮化物改性隔膜和金属有机框架材料改性隔膜.

2.1 氧化物改性隔膜

2.1.1 抑制锂枝晶的氧化物改性隔膜机理

氧化物改性隔膜是通过在传统隔膜材料上引入氧化物纳米颗粒, 如氧化铝(aluminum oxide, Al_2O_3)、氧化锌(zinc oxide, ZnO)、二氧化硅(silicon dioxide, SiO_2)等或构建氧化物涂层, 以提升隔膜在抑制锂枝晶生长方面的能力. 氧化物改性隔膜提升 LMBs 循环性能的机理有: (1) 金属氧化物涂层或引入的氧化物材料本身具有优异的性质, 能够有效改善隔膜的整体性能; (2) 在锂化反应中产生高离子电导率的氧化锂(lithium oxide, Li_2O); (3) 在金属氧化物的锂化反应中还原的金属作为成核位点. 通过这些, 氧化物改性隔膜能够有效调控 Li^+ 的沉积行为, 抑制锂枝晶的形成与生长, 从而提升 LMBs 的安全性和循环寿命.

2.1.2 抑制锂枝晶的氧化物改性隔膜研究进展

已有研究表明, SiO_2 纳米颗粒可与金属锂发生电化学反应^[21]. 基于此, Liu 等^[22]成功制备了一种新型三层夹层结构的聚烯烃隔膜, 通过溶胶-凝胶法合成直径约为 400 nm 的球形 SiO_2 纳米粒子, 使用少量聚偏二氯乙烯(poly(vinylidene chloride), PVDF)作为黏合剂, 将一层 SiO_2 纳米粒子涂覆在 12 μm 厚的传统多孔聚烯烃隔膜上. 三层隔膜是通过堆叠两个 SiO_2 涂层, 即两个隔膜上的 SiO_2 相对并接触, SiO_2 涂层的厚度约为 20 μm . 在锂||锂($\text{Li}||\text{Li}$)对称电池测试中, 使用商用聚烯烃隔膜的电池, 在 1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 平均寿命为 28 h, 而使用该三层夹层隔膜的电池, 能够稳定运行 135 h. 当锂枝晶生长并穿透隔膜时, 它们将与夹层中的 SiO_2 纳米粒子接触, SiO_2 涂层的多孔结构有利于 Li^+ 的传输和锂化反应, 锂树枝状晶体和 SiO_2 纳米粒子之间的反应消耗了树枝状晶体, 可使电池寿命延长大约 5 倍, 并且可以防止树枝状晶体穿透隔膜时发生短路. Ren 等^[23]提出一种通过“树突通道”阻止“树突沉积”的隔板修饰策略, 以加速 Li^+ 的传输并抑制锂枝晶渗透. 通过简单的刮涂法, 将具有独特的树枝状介孔(DMS)的超小(约 100 nm) SiO_2 纳米球的紧密堆积在 PP 隔膜上, 形成多孔屏蔽状薄膜, 厚度约为 5 μm . 除了使离子通量均匀化的分级孔隙外, 丰富的极性基团使 DMS 纳米球能够显著增强它们与极性电解质的相互作用, 从

而确保 Li^+ 的快速传输. 通过接触角测试证实, 改性后的隔膜接触角几乎为 0° . 最值得注意的是, 具有高复杂性的树枝状介孔通道可以使锂的生长方向多样化, 避免了锂在单一方向上的快速生长, 有助于更充分的 Li^+ 均质化过程. 因此, 即使在 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下, $\text{Li}||\text{Li}$ 对称电池也能实现 1000 次稳定循环. 此外, 在锂||磷酸铁锂($\text{Li}||\text{LFP}$)全电池中循环 1000 次后, 容量保持率仍为 85%, 这项工作有助于 LMBs 的实际应用, 并有望应用于其他金属阳极. 除了 SiO_2 以外, 构筑二氧化钛(titanium dioxide, TiO_2)涂层, 也能使隔膜具备抑制锂枝晶功能. Yang 等^[24]通过水热法合成, 经真空过滤, 将碳球(CS)锚定在 TiO_2 上, 随后涂覆到商用 PE 隔膜上($\text{CS}@\text{TiO}_2@\text{PE}$)以抑制 LMBs 的锂枝晶. 与传统 PE 和 TiO_2 隔膜相比, $\text{CS}@\text{TiO}_2@\text{PE}$ 隔膜具有较大的杨氏模量、优异的热稳定性、较高的孔隙率和电解液吸收率. 密度泛函理论(DFT)计算表明, CS 有助于 Li^+ 的溶剂化结构, 提高 Li^+ 的迁移速率, 能够抑制锂枝晶的形成. 此外, TiO_2 对电解液表现出高亲和力, 可以促进 Li^+ 的传输能力, 并形成抑制锂枝晶形成的物理屏障(图 2). 具备 $\text{CS}@\text{TiO}_2@\text{PE}$ 隔膜的 $\text{Li}||\text{Li}$ 对称电池在 1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下表现出超过 600 h 的稳定循环性能和较低的极化电压(17 mV), 在 2 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下表现出超过 400 h 的稳定循环性能. 采用 $\text{CS}@\text{TiO}_2@\text{PE}$ 隔膜的锂||铜($\text{Li}||\text{Cu}$)电池在 130 次循环后的库伦效率(CE)为 81.63%, 基于 $\text{CS}@\text{TiO}_2@\text{PE}$ 隔膜的 $\text{Li}||\text{LFP}$ 电池在经过 260 次循环后, 可以在 1 C 下保持 1.73 $\text{mA}\cdot\text{h}$ 的高放电容量, 容量保持率为 91.53%.

已有研究表明, 通过对隔膜进行亲锂改性

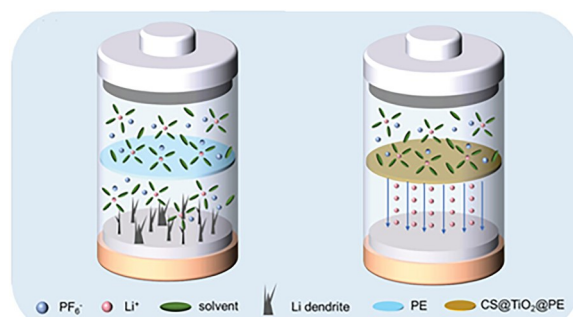


Fig. 2 Schematic illustration of ionic transport regulation process for cells using $\text{CS}@\text{TiO}_2@\text{PE}$ and separators (Reprinted with permission from Ref.[24]; Copyright (2024) Wiley-VCH).

(如引入金属氧化物(metal oxide, MO)涂层), 可有效调节 Li^+ 通量, 实现更均匀的锂沉积, 从而抑制锂枝晶的形成^[25]. 然而, 惰性金属氧化物(inert metal oxide, IMO)涂层在调控离子分布方面的能力受限于其有限的接触面积, 难以在高电流密度下显著改善电池的电化学性能. 因此, 若要推动 LMBs 走向实际应用, 亟需开发能够在高电流密度条件下有效抑制锂枝晶生长的先进隔膜材料. Zu 等^[26]开发了具有反应性金属氧化涂层的功能化隔膜, 即具有金属镁(Mg)的氧化物涂层($\text{Mg}(\text{OH})_2 @ \text{MgO}$)隔膜. 利用微凹涂布机将 $\text{Mg}(\text{OH})_2 @ \text{MgO}$ 浆料单面涂覆在 PE 隔膜($5 \mu\text{m}$)上, 涂层厚度为 $4 \mu\text{m}$. 该涂层浸润性良好, 所选 PE 隔膜接触角 46° , 而 $\text{Mg}(\text{OH})_2 @ \text{MgO} / \text{PE}$ 接触角为 31.2° . 涂层与锂金属负极之间的相互作用可以显著改善隔膜/锂金属界面, 使涂层与 Li^+ 之间的接触区域更大, 有利于形成均匀的离子通量. 特别是当该涂层与含氟电解液一起使用时, 这种协同效应使 LMBs 能够实现无枝晶锂沉积以及具备在 3 C 倍率下快速充电的能力, 这得益于隔膜/锂金属界面对 Li^+ 迁移行为的有效调控与重新分布. 采用 $\text{Mg}(\text{OH})_2 @ \text{MgO} / \text{PE}$ 隔膜不仅能够显著提升 CE, 降低电压极化, 还能实现更稳定的循环性能. 在 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下, 组装的 $\text{Li} || \text{Li}$ 电池能够稳定运行 1000 h .

在电化学初级锂化过程中, 许多过渡金属氧化物(TMO)可以直接转化为均匀的金属/ Li_2O 杂化结构. 金属/ Li_2O 杂化中间层具有高离子电导率, 可使 Li^+ 在电极表面重新分布并抑制锂枝晶生长. Huang 等^[27]使用真空过滤的方法制备了氧化铁(ferric oxide (iron(III) oxide), Fe_2O_3)和四氧化三铁(ferrosoferric oxide, Fe_3O_4), 并将其负载于 PP 隔膜表面, 所构建的复合界面具有丰富的晶界结构, 能够提供均匀分布的离子传输通道. 两种改性隔膜电解液润湿性良好, 均远低于所使用 PP 基膜的接触角. 在电流密度为 $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、容量为 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 $\text{Li} || \text{Li}$ 对称电池测试中, 采用两类复合界面层的电池均可稳定循环超过 400 h , 而未改性的原始隔膜电池在 100 h 后便出现短路. 在全电池性能测试中, 当倍率为 0.5 C 时, 采用 Fe_3O_4 修饰隔膜的全电池初始比容量为 $159.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 250 次循环后仍保持在 $150.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率达 94.7% ; 而采用

Fe_2O_3 修饰隔膜的电池初始比容量 $143.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 250 次后容量保持率高达 98.3% . 该研究表明, Fe 基金属氧化物改性隔膜在提升电池循环稳定性和抑制锂枝晶方面具有显著效果. Yan 等^[28]还发现, 过渡金属氧化物(transition metal oxides, TMOs)颗粒, 包括氧化锰(manganese oxide, MnO)、氧化镍(nickel(II) oxide, NiO)、氧化钴(cobaltous oxide, CoO)等, 在有机电解液中可发生微量溶解, 在电化学过程中, TMOs 颗粒被还原生成的金属纳米颗粒可在界面原位形成 SEI 钝化层, 并且可以作为锂沉积的成核核心, 促进均匀沉积. 此外, 微量的 TMOs 持续存在, 可在锂体积膨胀过程中对 SEI 层进行自愈修复, 确保其界面的完整性. 以 MnO 涂覆 PP 隔膜为例, 在 $\text{Li} || \text{Li}$ 对称电池测试中, 电流密度为 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下, 其电压平台在 5000 h 循环过程中始终稳定保持在约 20 mV , 表明该材料在长期循环中具备优异的抑制锂枝晶性能和电化学稳定性.

2.2 氮化物改性隔膜

2.2.1 抑制锂枝晶的氮化物改性隔膜机理

氮化物改性隔膜是一种在传统电池隔膜基础上, 通过引入氮化物材料(如氮化硼、氮化铝、氮化钛等)进行功能化改性的先进隔膜. 氮化物改性隔膜在抑制 LMBs 中锂枝晶生长方面展现出显著优势. 一般来说, 氮化物涂层改性隔膜具有优异的耐热性、导热性和高机械强度, 能够抵抗树突穿刺, 并通过均匀的热分布实现均匀的锂沉积. 此外, 原位形成氮化锂/合金混合层也有利于实现均匀的锂沉积.

2.2.2 抑制锂枝晶的氮化物改性隔膜研究进展

LMBs 循环过程中产生的焦耳热导致温度分布不均, 局部热点会使锂枝晶生长更加不均匀, 特别是在高电流密度和高倍率下. Guo 等^[29]通过在 1200°C 下加热氮化铝粉制备氮化铝(aluminum nitride, AlN)纳米线, 利用真空过滤将 AlN 纳米线浆料涂覆在 PP 隔膜上, 传统 PP 隔膜无法抵抗锂枝晶(图 3(a)), 而在 PP 隔膜上构建的 AlN 网络屏蔽层能够均匀热分布以实现锂的均匀沉积, 提供的超级亲电解质通道不仅能够增强 Li^+ 传输, 而且能够作为抵抗锂枝晶刺穿的物理屏障(图 3(b)). 将此隔膜组装成 $\text{Li} || \text{Li}$ 对称电池, 在 $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $3 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下, 能够稳定运行 5000 h (图 3(c)); 在 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $3 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下, 能够稳定运行

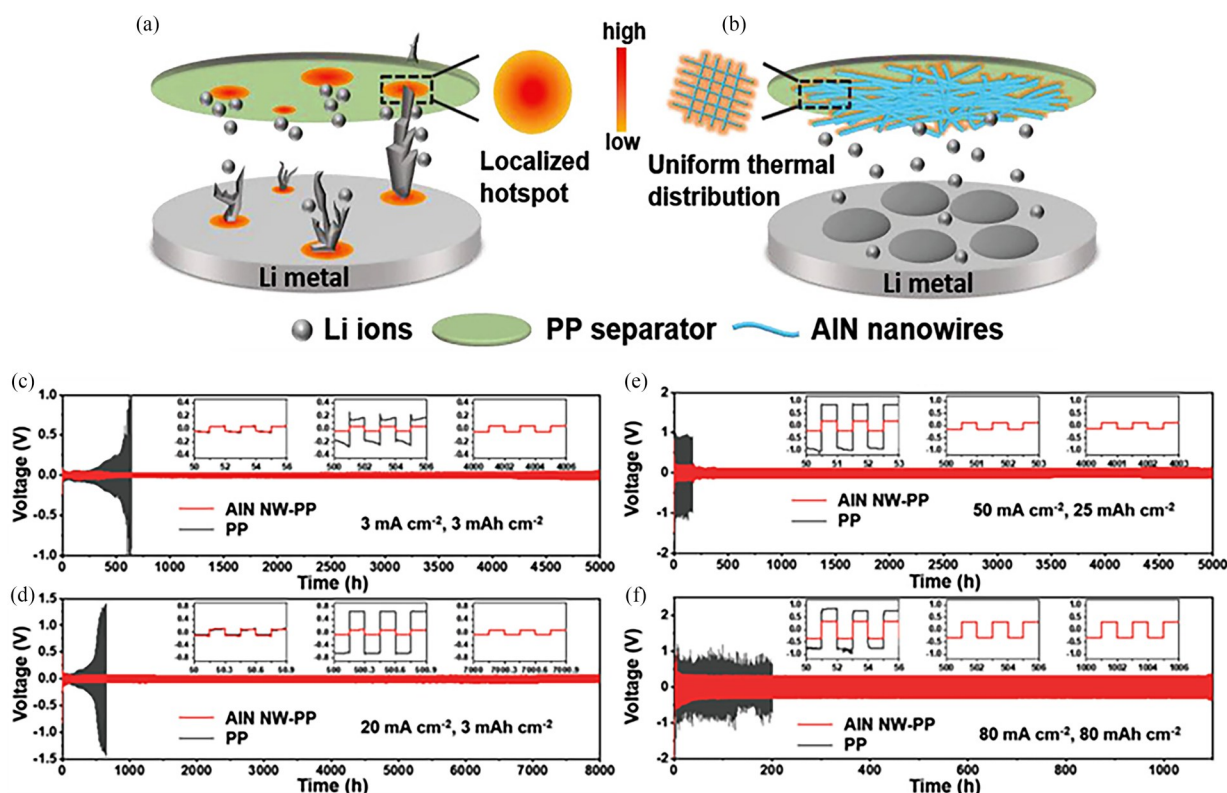


Fig. 3 Schematic diagram of lithium deposition behavior: (a) PP diaphragm; (b) AIN-nanowire-PP composite separator; Electrochemical performances of symmetric Li||Li cells with AIN NW-PP or PP separator at different conditions: (c) $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $3 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$; (d) $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $3 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$; (e) $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $25 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$; (f) $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $80 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Reprinted with permission from Ref.[29]; Copyright (2022) Wiley-VCH).

8000 h (图 3(d)); 在 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $25 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下, 能够稳定运行 5000 h (图 3(e)); 即使在前所未有的高倍率($80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $80 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$)情况下, 仍能稳定运行 1000 h (图 2(f)). 该隔膜组装的 Li||LFP 电池, 在 10 C 时提供了 $84.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量. Tang 等^[30]通过原位组装在 PP 隔膜上引入聚多巴胺(polydopamine, PDA)和 AIN 涂层, 来应对 LMBs 中锂枝晶生长和死锂形成的问题. 在此项设计中, 起主要的作用是无机材料 AIN, AIN 颗粒被 PDA 包裹, PDA 中的官能团与 Al^{3+} 形成 $\text{Al}-\text{O}$ 配位键, 促进均匀的 Li^{+} 通量并降低 Li^{+} 的迁移势垒, 从而实现无枝晶的锂沉积. 该项研究设计的 PDA@AIN@PP 隔膜具有优异的电解质润湿性、增强的机械性能和稳定的热阻, 能够提供均匀的热分布, 可以作为防止锂枝晶渗透的坚固屏障. 该隔膜组装成 Li||Li 对称电池(在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下超过 1800 h)和 Li||Cu 电池(在 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.5 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下超过 600 个循环, CE 超过 98%), 表现出出色的长循环性能和高 CE; 组装的 Li||LFP 电池, 在 5 C 倍率下表现出

$91.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量. 这项工作为设计高性能 LMBs 的功能化隔膜提供了一种新方法.

在传统的锂合金化合物中, 锂镁合金在锂溶解度、锂扩散动力学和锂成核能力方面具有突出优势, 并且锂和镁都可以在室温下实现合金化. Yan 等^[31]通过应用氮化镁(magnesium nitride, Mg_3N_2)装饰的功能性隔膜, 展示了一种稳定 LMBs 阳极的新策略. 在锂负极表面原位构建了由氮化锂(lithium nitride, Li_3N)与 Mg 组成的多功能复合层(MCL), 其中 Mg 与锂金属负极接触后形成 Li-Mg 固溶体, 随后锂阳极-隔膜界面处发生原位转化合金化反应, 形成主要由 Li_3N 和 Li-Mg 固溶体组成的混合离子/电子传导层, 此无机夹层不仅有效抑制了锂/电解液界面的副反应, 同时均匀了界面上的 $\text{Li}^{+}/\text{e}^{-}$ 通量, 有助于锂金属负极的无枝晶运行. 基于该功能隔膜的 Li|| $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 电池在 0.5 C 倍率下循环 600 次, 仍可提供 $129 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 容量保持率达 75.9%. 该功能隔膜的制备过程具备良好的可扩展性与电池制造兼容性, 为构建长寿

命、高安全性的高能量密度 LMBs 提供了新的解决方案与发展机遇。

在改性隔膜电池中使用氧化物涂层, 如氧化锡(stannic oxide, Sn_2O), 可以在电化学循环过程中与锂阳极原位形成锂金属合金和 Li_2O 的混合改性层. Li_2O 可以作为离子转移的良好导体, 而 Li_3N 的离子电导率高于 Li_2O . 基于此, Ma 等^[32] 设计了具有氮化铟(indium nitride, InN)薄层的改性隔膜, 它可以在锂电镀/剥离过程中原位转化为 Li-In 合金和 Li_3N 的二元混合改性层. 其中, Li-In 合金诱导锂枝晶横向生长, 防止隔膜被刺穿; Li_3N 则平衡了锂阳极/隔膜界面处的离子分布, 有利于抑制锂枝晶的生长. 在两相的协同作用下, LMBs 的性能明显提高, 组装的 $\text{Li}||\text{Cu}$ 电池表现出超过 97% 的 CE, 可稳定循环超过 200 圈, 且无电压迟滞现象; $\text{Li}||\text{Li}$ 对称电池在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下可实现长达 600 h 的稳定循环, 且过电位无明显上升. 该隔膜的改性过程不需要在惰性气氛中进行, 具备良好的工艺适应性, 可适用于大规模卷对卷制备工艺.

2.3 抑制锂枝晶的金属有机框架材料改性隔膜

金属有机框架材料(metal organic frameworks, MOFs)是一类由金属离子或金属簇与有机配体通过配位键连接而成的多孔晶体材料, 这种结构结合无机金属节点的稳定性与有机配体的可调性, 形成具有高度有序和可设计性的三维网络. 与无机纳米材料相比, MOFs 因其独特的多孔结构和功能特性, 赋予隔膜优异的电解液润湿性和保留

能力, 有助于 Li^+ 的选择性迁移和均匀沉积, 在 LMBs 隔膜中有着抑制锂枝晶生长、提升离子迁移率、增强热稳定性和机械强度、抑制多硫化物穿梭效应的优势. Lyu 等^[33] 构建了一种由咪唑骨架 90 沸石(ZIF-90)和 PP 组成的复合隔膜(ZIF-90@PP), 以促进 Li^+ 的均匀沉积并抑制锂枝晶的生长. 与 TFSI⁻ 相互作用的醛基以及 ZIF-90 中吸引 Li^+ 的含氮负基团可以促进双三氟甲烷磺酰亚胺锂(lithium bis(trifluoromethyl)sulfonyl)azanide, LiTFSI 解离, 释放更多的 Li^+ , 从而减轻电极表面附近空间电荷的影响, 加速 Li^+ 的传输. ZIF-90 优异的电解液润湿性不仅增强了隔膜的电解液保留能力, 其有序的纳米通道也限制了阴离子的自由迁移, 使 Li^+ 的分布更加均匀(图 4(a)). 因此, 该功能隔膜组装 $\text{Li}||\text{Li}$ 电池, 在 $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下实现了超过 780 h 的长期稳定的锂沉积/剥离循环(图 4(b)); 组装的 $\text{Li}||\text{LFP}$ 电池, 在 0.5 C 条件下, 循环 300 次后仍然保持 98.67% 的 CE 与 71.22% 的容量保持率, 表现出优异的倍率性能与长循环稳定性. Liu 等^[34] 通过利用 MOF 限制多金属氧酸盐(POM)来升级传统隔膜. POM 通过静电排斥限制了阴离子的扩散, 同时通过它们对 Li^+ 的亲合力促进了 MOF 纳米通道内的 Li^+ 转运. 此外, MOF 的有效限制减轻了 POM 诱导的电解质酸化. 基于上述想法, 使用负载磷钨酸的 UIO66 来修饰 PP 隔膜(表示为 $\text{PW}_{12}\text{@UIO66-PP}$), 其在室温下的 Li^+ 电导率高达 $0.78\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, Li^+ 迁移数高达 0.75. 该改性隔膜具有良好的热稳定, 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$

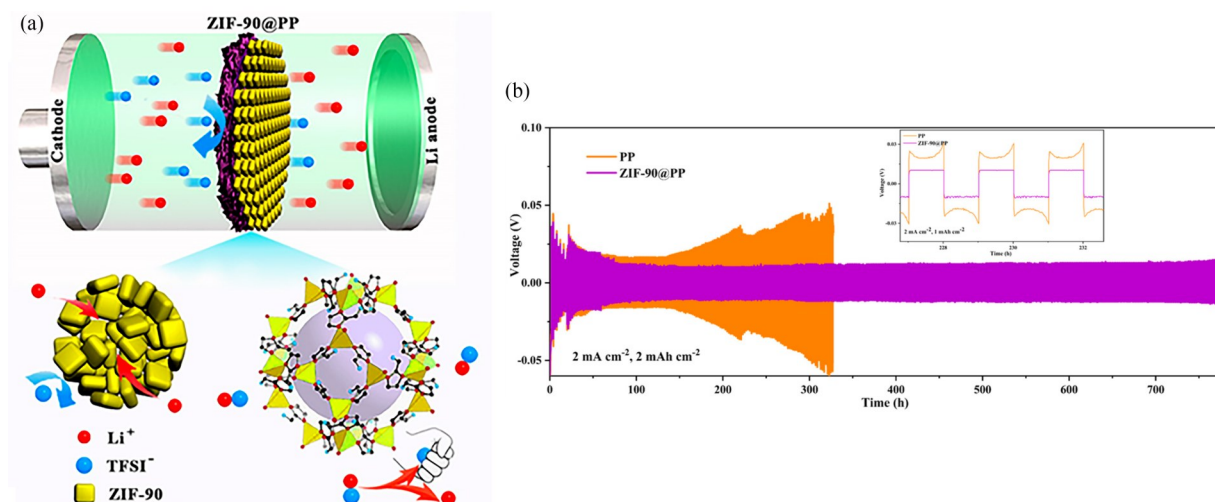


Fig. 4 (a) Schematic illustration of the effect of ZIF-90 on the LMBs; (b) Cyclic performance of $\text{Li}||\text{Li}$ symmetric cells based on PP and ZIF-90@PP separators at a current density of $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Reprinted with permission from Ref.[33]; Copyright (2024) MDPI).

下未发生明显的热收缩. 得益于快速的 Li^+ 传输和均匀的锂沉积, 使用此复合隔膜组装的 $\text{Li}||\text{Li}$ 对称电池可以稳定循环超过1000 h. 此外, 改性隔膜展现出与商用锂离子电池良好的适配性, 组装4 Ah的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) $||$ 石墨(C)软包电池证明了这一点, 在1/3 C倍率下循环350圈后仍保持97%的容量, 突出了改性隔膜实际应用的潜力.

2.4 其他抑制锂枝晶的无机材料改性隔膜

除了氧化物、氮化物及MOF改性隔膜外, 研究人员还探索了其他类型的无机材料用于改性隔膜, 以抑制锂枝晶的生长. Li等^[35]提出一种金属Mg和聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)粉末合成氟化镁(magnesium fluoride, MgF_2)/碳纳米复合材料的方法, 使用该复合材料改性PP隔膜后应用于LMBs中, 增强了LMBs的性能. 原位形成的高导电性氟掺杂C物质在促进离子/电子传递方面起着至关重要的作用, 从而加速电化学动力学并改变锂沉积方向. 在循环过程中, MgF_2 和Li发生原位反应, 生成Li-Mg合金以及富含氟化锂(lithium fluoride, LiF)的SEI层, 从而降低成核过电位、增强界面强度, 促使锂以无枝晶特征均匀沉积. 得益于这些优点, 锂金属在 $\text{MgF}_2/\text{C}@\text{PP}$ 隔板侧密集均匀地沉积. 具有 $\text{MgF}_2/\text{C}@\text{PP}$ 的 $\text{Li}||\text{Li}$ 对称电池在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $2\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下, 在2800 h内表现出优异的镀锂/剥离性能. 更重要的是, 组装成的 $\text{Li}||\text{LFP}$ 全电池具有3.6的低负/正比(N/P), 在1 C下循环1400次后, 仍保持82.7%的容量保持率. Han等^[36]构建了一种导热石墨烯涂层隔膜, 以消除锂沉积过程中的局部热点, 石墨烯层可及时扩散由不均匀锂沉积和初期锂枝晶形成产生的局部热量, 从而实现稳定和均匀的锂沉积. 使用传统PP隔膜的LMBs, CE会急剧衰减至60%, 而此石墨烯涂层隔膜可实现持续循环且CE高于95%. 值得注意的是, 组装的 $\text{Li}||\text{Li}$ 对称电池, 在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下实现了超过1200 h的锂沉积/剥离循环; 对应的 $\text{Li}||\text{NCM811}$ 全电池, N/P约为3.3, 在0.2 C倍率下表现出较高的初始放电比容量($193\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 经过40个循环后仍保持94%的容量保持率, 而采用PP隔膜的对照电池容量保持率仅为48.3%. 该研究强调了锂枝晶引起的局部热的热力学因素及消除策略, 以防止锂负极劣

化, 这为高性能LMBs的锂金属保护策略提供了新的见解. 基于促进 Li^+ 均匀沉积的机制, Liang等^[37]开发了一种功能化隔膜(PAW), 它可以同时固定阴离子并减少阳离子溶剂化, 方法是用非导电凹凸棒石(attapulgite, ATP)纳米棒和导电三氧化钨(tungsten trioxide, WO_3)球形纳米颗粒的混合物涂覆聚烯烃隔膜. 复合隔膜比纯隔膜具有更高的电解质填充孔隙率, 结合两种无机纳米颗粒的优点, 其电解液润湿性和热稳定性得到显著提高. 更重要的是, 杂化涂层能够调节离子传输, 通过吸附ATP羟基上的阴离子并允许 Li^+ 快速通过, 减少主要源自 WO_3 氧空位 Li^+ 的脱溶剂化. 同时, 导电颗粒均匀分散, 与受控的离子传输相结合, 有助于防止锂阳极中形成锂枝晶. 因此, 与功能隔膜组装的 $\text{Li}||\text{Li}$ 电池在 $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下呈现800 h的高度稳定的镀锂/剥离, $\text{Li}||\text{LFP}$ 电池在5 C下循环1000次后仍表现出优异的循环稳定性, 容量保持率为74%.

3 抑制锂枝晶生长的聚合物基复合隔膜

传统的无机材料改性隔膜在抑制锂枝晶生长方面具有一定效果, 但其应用仍面临诸多挑战. 例如, 陶瓷涂层虽能提升隔膜的热稳定性和阻燃性, 但其固有的脆性导致加工性能和耐冲击性能较差, 从而限制了其在实际应用中的可靠性. 此外, 部分无机材料改性隔膜在离子传导性和界面相容性方面存在不足, 可能影响电池的整体性能. 聚合物基复合隔膜因其优异的柔韧性、可加工性和界面适应性, 可以有效提升隔膜的综合性能. 聚合物基复合隔膜主要是通过将聚合物与功能性材料相结合, 实现对 Li^+ 迁移的调控, 进而具备抑制锂枝晶的生长能力^[38]; 同时, 将聚合物与一些无机材料结合, 也能制备出具有抑制锂枝晶生长能力的复合隔膜. 但是, 并非所有聚合物基复合隔膜都具备有效抑制锂枝晶生长的能力. 只有当复合材料在机械强度、离子导电性、热稳定性和界面兼容性等方面达到协同优化时, 才能显著提升隔膜的抑制锂枝晶性能. 因此, 深入研究不同聚合物基复合隔膜的结构及其抑制锂枝晶形成的功能机制, 对于开发高性能LMBs具有重要意义. 目前, 抑制锂枝晶生长的聚合物基复合隔膜的研究主要集中于以下6个方面.

3.1 PVDF 基复合隔膜

PVDF 是一种偏氟乙烯(vinylidene fluoride, VDF)均聚物或 VDF 与其他少量含氟乙烯基单体的共聚物. 其分子结构由 CF_2 - 和 CH_2 - 基元的重复交替连接组成, 是半结晶性的线性高分子. PVDF 的主链骨架呈锯齿状, 高电负性氟原子取代氢原子后与附近氟原子发生排斥力, 使其不在同一平面内, 性质稳定的氟原子包围在碳链的周围, 形成紧密的空间屏障从而保障聚合物内部结构的稳定性, 因此具有良好的化学稳定性.

PVDF 基复合隔膜因其优异的电化学性能和结构可调性, 已成为锂电池隔膜研究的重要方向. PVDF 基复合隔膜在抑制锂枝晶生长方面展现出显著的优势, 通过引入功能性材料和优化结构设计, 能够有效提升锂电池的安全性和循环寿命. Huo 等^[39]提出一种通过在 PP 隔膜上涂覆聚合物电解质(CPE)的复合隔膜, 该电解质由 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO)和聚偏二氟乙烯六氟丙烷(PVDF-HFP)组成. 为了确保 Li^+ 均匀的沉积在阳极上, 可以利用 CPE 层来固定阴离子并控制其运动(图 5(a)). 改性隔膜组装的 $\text{Li}||\text{Cu}$ 电池, 在 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下循环 300 次后, 其 CE 稳定在 97.5%; 组装的 $\text{Li}||\text{Li}$ 对称电池, 在 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下, 可以稳定循环 1000 h, 且极化电位低至 40 mV (图 4(b)). Li 等^[40]通过水热法设计并合成负载氢氧化亚铈(cerium trihydroxide,

$\text{Ce}(\text{OH})_3$)的 LLZTO 纳米颗粒(LLZTCO), 通过在 PP 隔膜的一侧涂覆由 PVDF 和 LLZTCO 组成的复合电解质, 制备出功能性复合隔膜. PVDF 和 LLZTCO 之间的协同相互作用提供了许多 Li^+ 通道, 有助于有效地重新分配源自绝缘 PP 隔膜的不同锂通量. 该复合隔膜的离子电导率为 $3.68 \times 10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, Li^+ 迁移数为 0.73, 在 25°C 时的电化学窗口为 4.8 V. 此外, $\text{Li}||\text{Li}$ 对称电池表现出超过 2000 h 的稳定循环, 且没有明显的锂枝晶形成. 使用改性隔膜组装的 $\text{Li}||\text{LFP}$ 电池, 在 1 C 下循环 400 次后, 容量保持率仍为 91.6%. Boateng 等^[41]提出一种新颖的复合隔膜策略, 在电池隔膜中引入大蒜成分, 实现对锂沉积行为的有效调控. 将大蒜粉加入到制备好的 PVDF-HFP 溶胶中, 随后刮涂在 Celgard 三层复合隔膜(PP/PE/PP)上, 形成一种弹性的固态电解质中间相. 隔膜组装成 $\text{Li}||\text{LFP}$ 电池后, 在 10 C 下循环 3000 圈后, 容量仍然保持在 $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 其 CE 几乎没有降低, 高达 99.9%. 在高负载($20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) LFP 正极下, 于 0.3 C 条件下仍可实现 $3.4 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的面容量.

3.2 聚丙烯腈基复合隔膜

聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)是一种重要的合成高分子材料, 具有优异的力学性能和化学稳定性. 其分子结构中含有大量的腈基($-\text{C}\equiv\text{N}$), 赋予其高强度、高模量、耐热性和耐化学腐蚀等

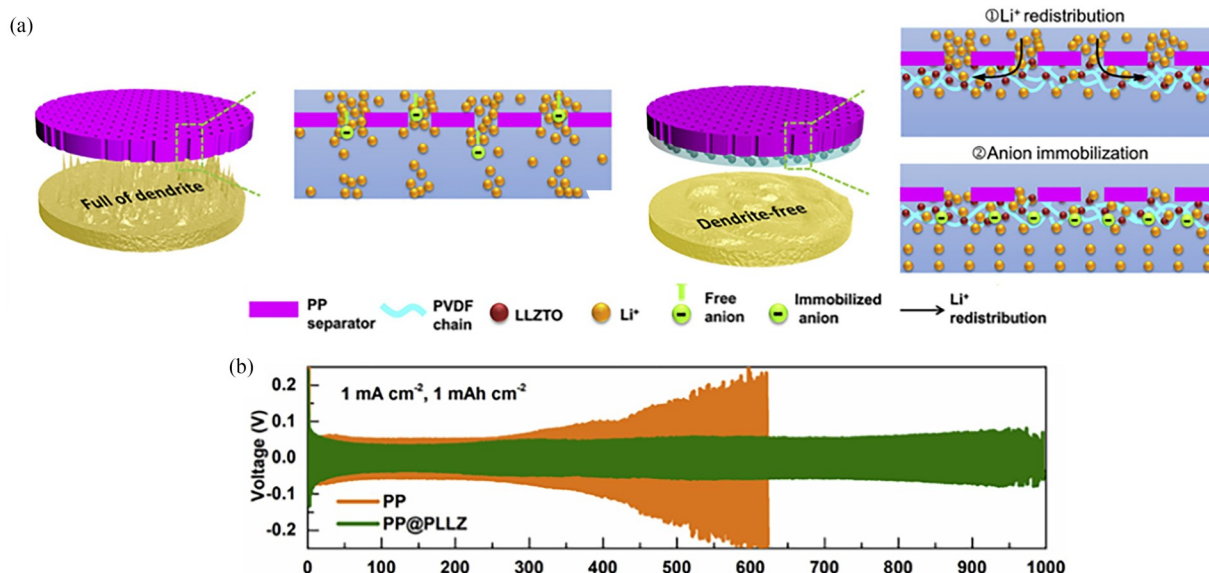


Fig. 5 (a) Schematic illustrations of the Li^+ deposition behaviors through PP separator and anion-immobilized PP@PLLZ separator with multiple highly-conductive ion pathways; (b) Voltage profiles for Li symmetric cells with different separators during galvanostatic cycles under $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Reprinted with permission from Ref.[39]; Copyright (2019) Elsevier).

特性.

PAN基复合隔膜因其优异的热稳定性、机械强度和电解液润湿性,在LMBs中被广泛研究用于抑制锂枝晶的生长.通过与无机材料复合或结构设计优化,PAN基隔膜能够有效提升电池的安全性和循环寿命.Wang等^[42]设计了一种含有共轭C=C/C≡N基团的聚丙烯腈纳米片(PPNS),并将其喷涂在PP隔膜上.PPNS中的共轭分子结构具有很高的机械强度和导热性,从而提高了电池的安全性.DFT计算证实,PPNS中由C≡N环化衍生的极性含氮基团表现出亲锂特性,有效加速Li⁺传输动力学.采用PPNS@PP隔膜的电池具有出色的电化学性能和无树枝状物形态,在2 mA·cm⁻²的高电流密度下,Li||Cu电池在200次循环中保持了98.48%的CE,Li||Li对称电池在1 mA·cm⁻²的电流密度下可稳定循环超过2000 h,在4 mA·cm⁻²的电流密度下可稳定运行1000 h.在3 C的高倍率下,Li||LFP电池在循环300次后保持了94%的容量保持率;组装的Li||LFP软包电池在0.2 C下实现了100次稳定循环,容量保持率为95.7%.

3.3 聚甲基丙烯酸甲酯基复合隔膜

聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate), PMMA)俗称“有机玻璃”或“亚克力”,是一种性能优异的热塑性高分子材料.其分子结构中含有大量的甲基丙烯酸甲酯单元,赋予了其出色的光学透明性、耐候性和加工性能.

PMMA具有良好的电解液润湿性和热稳定性,能够提高隔膜的离子导电性和安全性.通过与其他高分子材料(如PVDF)或无机纳米材料复合,PMMA基隔膜可以形成多孔结构,提供均匀的Li⁺传输通道,从而有效抑制锂枝晶的形成.有研究证明,在电解液中添加阻燃剂可以提升LMBs的安全性,但通常会牺牲其电化学性能,为了实现性能与安全性的平衡,Chen等^[43]开发了一种具有热响应特性的PMMA阻燃隔膜,通过水相工艺制备出具有核-壳结构的阻燃聚合物,即以PMMA为壳,三(五氟苯基)膦(tris-(pentafluorophenyl)phosphine, TPFP)为核涂布到PE隔膜上,与原始PE隔膜相比,改性隔膜表现出优异的机械强度和电解液润湿性,显著提升的阻燃性和热稳定性.得益于PMMA聚合物与锂负极的优异相容性,Li||Li对称电池实现了超过

500 h的稳定循环,Li||NCM811电池在3.0~4.35 V电压下循环100次后,容量保持率高于PE隔膜(80% versus 65.8%),这归因于PT/PE隔膜诱导在正极表面形成了富含LiF且厚度均一的正极电解液界面膜(CEI).Ma等^[44]将磷酸铝(aluminium phosphate, AlPO₄),PVDF-HFP和PMMA组成的复合涂层涂覆在PP隔膜上,涂覆后的隔膜表现出2.28%的电解液吸收率,从而提高了离子电导率和Li⁺扩散系数.此外,该隔膜具有宽的电化学稳定性窗口,111.2 N·m⁻¹高剥离强度和170 °C下的优异热稳定性.将该涂覆隔膜应用于以LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂为正极的电池中,获得了优异的循环稳定性和倍率性能,其中电化学性能的提升主要归因于涂层中的AlPO₄具备较高的电解液吸收能力,并且能与PP基体牢固结合.Hu等^[45]开发了一种具有PMMA聚合物涂层(PP@PMMA)的多功能隔膜,该隔膜是通过Li⁺催化的低聚物经原位开环聚合反应合成的.这种方法可以将粘性PMMA低聚物均匀地涂覆到隔膜上,而不需要额外的黏合剂.此外,它还能增强溶剂的吸附能力,促进Li⁺传导,从而增加界面层的离子浓度,抑制锂枝晶的生长.结果表明,带有PP@PMMA隔膜的Li||Li对称电池表现出1000 h的稳定循环,而Li||Cu电池在300次循环中实现了98.2%的平均库仑效率.

3.4 聚乙烯醇基复合隔膜

聚乙烯醇(poly(vinyl alcohol), PVA)是一种水溶性合成聚合物,具有优异的成膜性、乳化性和黏合性.其良好的生物相容性和可生物降解性,使其在多个领域得到广泛应用.它是一种线性高分子,主链为C—C单键,侧链上的羟基赋予其良好的亲水性和成膜性.

PVA基复合隔膜因其优异的亲水性、成膜性和机械柔韧性,在抑制LMBs中锂枝晶生长方面展现出巨大潜力.Zhang等^[46]在PP隔膜上制备了由单层蒙脱石(montmorillonite, MMT)和PVA组成的超薄纳米涂层.通过在超声下插入PVA,然后与戊二醛交联,MMT剥离成单层(仅0.96 nm).采用拉升法测定的PP隔膜上的纳米涂层厚度仅为200~500 nm,具有优异的综合性能.该改性隔膜可实现畅通无阻的离子传输和Li⁺的均匀沉积,由其组成的Li||Li对称电池具有较低的过电位(仅40 mV)和超过7900 h的长寿命.该研究为通过构

建超薄粘土/聚合物基复合改性隔膜以实现高电流密度下锂金属负极的稳定循环提供了新思路。

3.5 聚酰亚胺基复合隔膜

聚酰亚胺(polyimide, PI)是分子骨架上具备酰亚胺环结构的一类大分子, 结构多样, 可以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性能的聚酰亚胺。

PI基复合隔膜因其优异的热稳定性、机械强度和电化学性能, 有望成为安全、高压和高功率LMBs的理想隔膜。Wang等^[47]通过刻蚀-酸化方法制备了一种涂覆有羧基PI微球的新型双功能

PE复合隔膜(PI-COOH/PE)。隔膜涂层中具有丰富羧基的三维(3D)高温PI微球, 提高了LMBs在极高温下的安全性, 并有利于形成稳定均匀的SEI层(图6(a))。改性隔膜浸润性好, 有助于加速 Li^+ 传输。与(PI-COOH)/PE隔膜组装的 $\text{Li}||\text{Li}$ 对称电池, 在低电流密度($0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)下, 表现出超过3000 h的稳定过电势(图6(b)和6(b1)); 在高电流密度($2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)下, 可稳定运行400 h(图6(c)和6(c1))。相应的 $\text{Li}||\text{NCM811}$ 全电池, 在5 C倍率下也表现出 $146.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高水平放电容量; 同时, 它还表现出出色的循环稳定性和热安

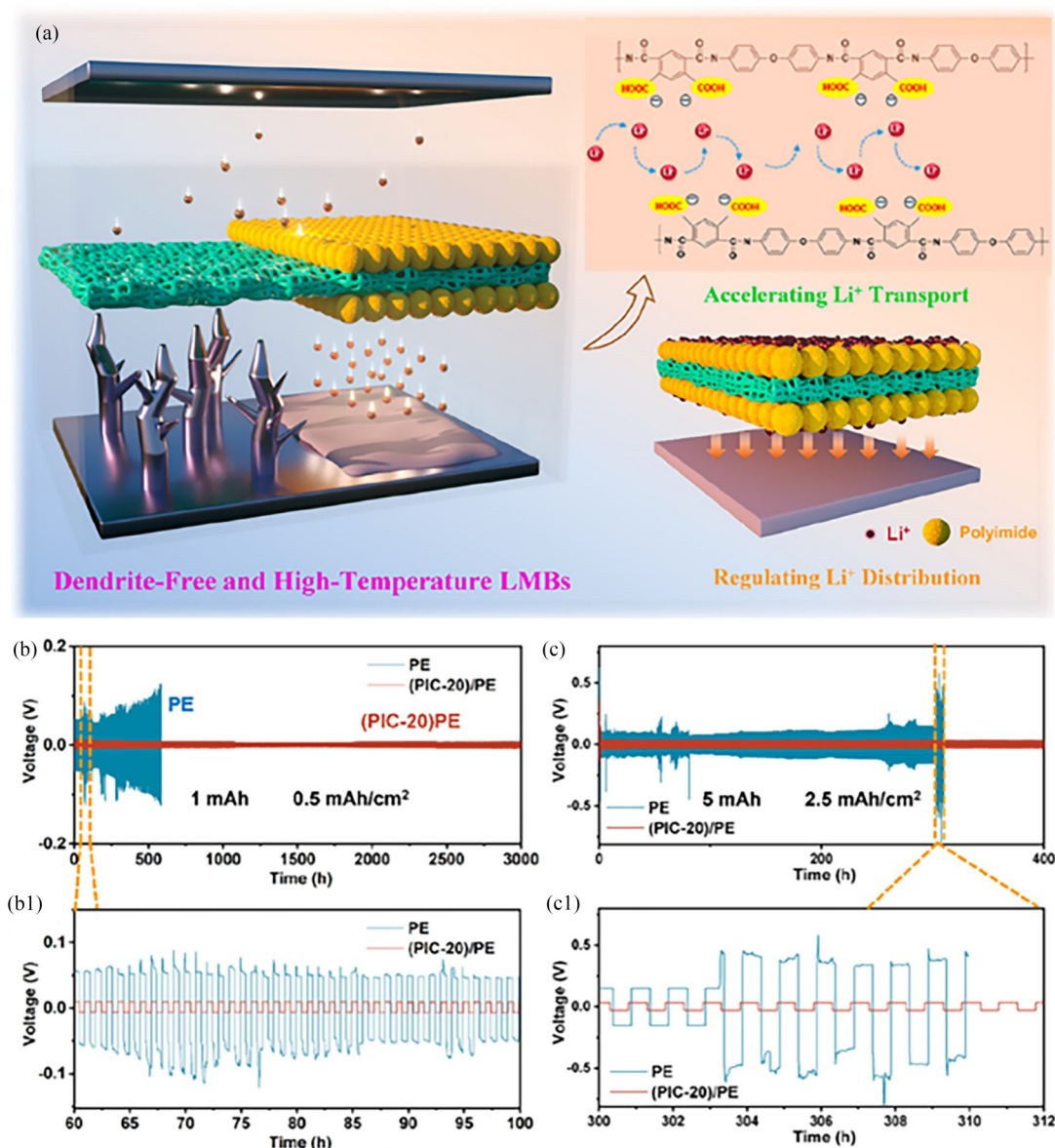


Fig. 6 (a) Schematic illustrations of dual-functional separators regulating ion transport enabled by 3D-reinforced polyimide microspheres protective layer; (b, b1) Voltage-time curves of $\text{Li}||\text{Li}$ cells using PE and (PIC-20)/PE separators with an area capacity of $0.5 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c, c1) Voltage-time curves of Li symmetric cells using PE and (PIC-20)/PE separators with an area capacity of $2.5 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Reprinted with permission from Ref.[47]; Copyright (2024) American Chemical Society).

全性,可以在140℃下连续运行超过2.5 h(而PE隔膜仅能运行21 min).采用该项策略,同时解决了高温稳定性和抗锂枝晶问题.Xu等^[48]以含三氟甲基和苯并咪唑结构的PI作为涂层材料,对商业化PE隔膜进行表面涂覆,当PI溶液的质量分数为11.1%时,其综合性能最优,相较于PE隔膜,复合隔膜具有较佳的热稳定性,150℃时的收缩率仅为13%左右,800℃后的残炭率为27.2%,远高于PE隔膜;复合隔膜的离子电导率与离子迁移数分别达 $0.18\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和0.77;利用复合隔膜组装的电池具有与PE隔膜相当的倍率性能,且在1 C倍率下,循环300圈后的容量保持率为86%,在Li||Li对称电池循环测试中,电池在工作1000 h后,表现出更加稳定的脱(嵌)锂工作,能够形成稳定的SEI层,并诱导锂的均匀沉积,从而提高电池的安全性和使用寿命.Zhou等^[49]设计了一种新型高性能单原子锆(Zr)配位PI气凝胶隔膜涂层,即制备高性能的三明治隔膜,其中聚烯烃隔膜涂有Zr配位聚酰亚胺气凝胶(Zr-PIA)层,可以在20℃下实现LMBs稳定运行,持续2700次循环后容量保持率为94.6%.在Li||Li对称电池循环测试中, $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下可稳定运行4000 h.实验和理论研究表明,具有纳米多孔结构和阴离子捕获Zr位点的Zr-PIA层可以在不牺牲整体离子电导率的情况下有效增加 Li^+ 迁移数,从而使 Li^+ 通量快速地、有选择性地、均匀地通过隔膜.这些特性可以促进锂的均匀成核/沉积并减轻锂枝晶的生长,从而提高电池的耐用性和安全性.

3.6 其他抑制锂枝晶生长的聚合物基复合隔膜

除了PI、PVDF、PAN、PMMA、PVA基复合隔膜外,研究人员还开发了多种聚合物基复合隔膜,以有效抑制锂枝晶的生长,提升LMBs的安全性和循环寿命.Sun等^[50]基于一种双功能且易于商业化推广的设计策略,以对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)纳米纤维作为基体,通过等离子体引入亲锂的含氟官能团,构建了一种具有优异热稳定性且抗锂枝晶的隔膜(F-PPTA@PP).通过原位热监测、原位光学观察和多物理场模拟表明,F-PPTA@PP可以有效抑制隔膜的热收缩,并显著促进锂的均匀沉积.Wang等^[51]将能够发生自聚合的PDA引入到h-BN中,两种组分通过 π - π 相互作用形成共轭分子结构,从而增强了机械

强度和热稳定性.随后,将PDA-h-BN复合材料(PB)涂覆在商用PP隔膜的表面,以制造一种新型复合隔膜(PP-PB).改性的PP-PB隔膜表现出优异的热稳定性、电解液润湿性和机械强度,可确保热量分布均匀,并作为防止锂枝晶渗透的坚固屏障.此外,Li||Li电池在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $0.5\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下表现出超过1000 h的稳定循环;Li||Cu电池在 $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下,循环200次后仍保持98.5%的CE;Li||LFP电池在1 C下,循环900次后仍保持 $158.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量,容量保持率为98.75%.与PP基电池($120\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 85.7%)相比,表现出优异的循环稳定性和CE.近年来,供体-受体(D-A)聚合物因其多样的分子结构、可设计的功能化特性和可调节的电子性质而受到广泛关注.Yang等^[52]开发了一种新型的供体-受体聚合物(ArMT),它由苯环和三嗪组成,然后成功地修饰到商业PP隔膜上,这种聚合物利用高度亲锂的三嗪有机单元,展现出对 Li^+ 的亲合力,加速了 Li^+ 的迁移.改性后的聚合物基复合隔膜组装成Li||Li对称电池展示了超过8000 h的稳定循环,组装的Li||LFP电池在1 C下经过1200个循环后,达到了 $127.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量和90.58%的高容量保持率,这一设计策略确保了负极的持久性和无枝晶生长.

4 总结与展望

由于传统石墨负极在能量密度方面逐渐接近其理论瓶颈,开发基于锂金属负极的高比能电池体系成为发展的必然趋势.随着高能量密度LMBs的广泛应用,抑制锂枝晶生长的功能化聚烯烃隔膜在高能量密度的LMBs中十分重要.当前的研究表明,通过在聚烯烃基膜表面引入功能层,可在保持聚烯烃基体优势的同时,提升其力学强度、界面稳定性与离子迁移能力,从而实现对锂枝晶的有效抑制.然而,从实际应用角度看,功能化聚烯烃隔膜的构筑仍面临诸多挑战:(1)在提升隔膜多重功能性的同时,如何实现结构均一性、界面粘附稳定性与离子通量平衡之间的协同优化,是材料设计中的核心问题.(2)涂层界面与锂负极之间缺乏足够化学相容性,易诱发界面副反应与界面失稳,限制了电池的循环寿命.(3)功能化聚烯烃隔膜的制备过程复杂,涉及多步工艺,如表面改性和功能层涂覆,增加了制

造成本和工艺难度。(4) 目前功能层的设计多依赖材料组合, 缺乏对界面反应机制与 Li^+ 迁移行为的深入揭示, 导致功能化设计更多停留在经验层面。(5) 开发环保、可持续的隔膜材料已成为未来研究的重要方向, 而目前部分功能材料的制备过程中涉及有机溶剂的使用, 这些问题与大规模制造和可持续发展构成制约。

展望未来, 抑制锂枝晶生长的功能化聚烯烃隔膜的发展应重点围绕以下几个方面展开系统化突破: (1) 结合多尺度模拟与原位/实时表征技术, 解析隔膜微观结构对锂沉积形貌演化的作用机制, 构建“结构-性能-演化”关联模型, 为材料设计提供理论指导。(2) 界面协同构筑机制, 发展多维梯度或异质界面结构, 基于极性调控、离子亲和、界面耦合等机制, 引入具有化学锚定能力或导锂能力的功能因子, 实现隔膜-电极界面稳定性与锂沉积均匀性的双向协同调控。(3) 研发

新型智能涂层策略, 开发响应温度、电场或锂枝晶生长等环境变化的自适应功能层, 实现对电池运行状态的实时调控与自调节抑制锂枝晶机制。

(4) 绿色可持续工艺, 采用环保溶剂、低能耗加工工艺和可降解/可循环材料, 构建环境友好型抑制锂枝晶生长的功能隔膜体系, 降低制造过程中对环境的负担, 拓展隔膜实际产业化的可能性。

随着电动交通工具和可穿戴设备对高能量密度、安全性和长寿命电池需求的日益增长, 功能化聚烯烃隔膜不仅是提升 LMBs 安全性与循环寿命的重要突破口, 更是高能量密度储能系统实现商业化的关键材料。通过多学科的交叉融合、机理与性能的协同推进, 推动功能化聚烯烃隔膜从“材料堆叠”走向“机制主导”, 为更安全、高效和可持续的能源解决方案提供有力支持, 最终实现对锂枝晶生长的本质调控, 并推动高安全性、高能量密度 LMBs 的实际应用。



作者简介: 齐胜利, 男, 1982 年生。北京化工大学教授、博士生导师。2008 年在北京化工大学获得博士学位, 2009~2011 年在日本名古屋大学从事 JSPS 博士后工作。2014 年获得江苏省杰出青年基金, 2023 年获得石油和化学工业联合会科技进步奖一等奖。主要研究方向为高性能及功能聚酰亚胺材料的分子设计及其在柔性电子、信息存储及二次能源系统中的应用。

REFERENCES

- 1 Armand, M.; Tarascon, J. M. Building better batteries. *Nature*, **2008**, 451(7179), 652–657.
- 2 Lin, D. C.; Liu, Y. Y.; Cui, Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nat. Nanotechnol.*, **2017**, 12(3), 194–206.
- 3 Schmuck, R.; Wagner, R.; Hörpel, G.; Placke, T.; Winter, M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nat. Energy*, **2018**, 3(4), 267–278.
- 4 程新兵, 张强. 金属锂枝晶生长机制及抑制方法. *化学进展*, **2018**, 30(1), 51–72.
- 5 Zhao, H. Y.; Liao, C. L.; Zhang, C. Z.; Wang, L. Y.; Wang, L. F. Phase-field modeling of lithium dendrite deposition process: when an internal short circuit occurs. *J. Energy Storage*, **2024**, 100, 113779.
- 6 Qin, K. Q.; Holguin, K.; Mohammadirodbari, M.; Huang, J. H.; Kim, E. Y. S.; Hall, R.; Luo, C. Strategies in structure and electrolyte design for high-performance lithium metal batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(15), 2009694.
- 7 Gao, M. D.; Li, H.; Xu, L.; Xue, Q.; Wang, X. R.; Bai, Y.; Wu, C. Lithium metal batteries for high energy density: fundamental electrochemistry and challenges. *J. Energy Chem.*, **2021**, 59, 666–687.
- 8 Cheng, H. C.; Tan, R. Q.; Li, J.; Huang, J. H.; Song, W. J. Coatings on lithium battery separators: a strategy to inhibit lithium dendrites growth. *Molecules*, **2023**, 28(23), 7788.
- 9 Wu, H. P.; Chen, L. B.; Chen, Y. J. A mini-review of advanced separator engineering in lithium metal batteries. *Sustainable Energy Fuels*, **2021**, 5(22), 5656–5671.
- 10 Ren, W. C.; Zheng, Y. N.; Cui, Z. H.; Tao, Y. S.; Li, B. X.; Wang, W. T. Recent progress of functional separators in dendrite inhibition for lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, **2021**, 35, 157–168.

- 11 刘志宏, 柴敬超, 张建军, 崔光磊. 高性能纤维素基复合锂离子电池隔膜研究进展. *高分子学报*, **2015**, (11), 1246–1257.
- 12 Dai, X. K.; Yu, F. S.; Wen, J. W.; Wang, C. X.; Ma, X. L.; Yang, W.; Huang, G. Y.; Ye, H. M. Robust and high-wettability pristine poly(ether ether ketone) nanofiber separator for heat-resistant and safe lithium-ion battery. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(12), 1937–1946.
- 13 Li, Y.; Pan, C.; Gan, F.; Lin, Z. X.; Yu, J. C.; Wei, Z. Z.; Zhao, Y. Robust composite separator randomly interwoven by PI and pre-oxidized PAN nanofibers for high performance lithium-ion batteries. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2024**, 42(11), 1768–1779.
- 14 Hao, Z. D.; Zhao, Q.; Tang, J. D.; Zhang, Q. Q.; Liu, J. B.; Jin, Y. H.; Wang, H. Functional separators towards the suppression of lithium dendrites for rechargeable high-energy batteries. *Mater. Horiz.*, **2021**, 8(1), 12–32.
- 15 Huang, X. Z.; He, R.; Li, M.; Chee, M. O. L.; Dong, P.; Lu, J. Functionalized separator for next-generation batteries. *Mater. Today*, **2020**, 41, 143–155.
- 16 韩雨, 曹盛玲, 宁靖, 王康丽, 蒋凯, 周敏. 聚合物改性锂金属电池界面策略研究综述. *储能科学与技术*, **2023**, 12(8), 2491–2503.
- 17 钟国彬, 姚鑫, 刘永超, 侯倩, 项宏发. 锂离子电池高安全复合隔膜的挑战和未来展望. *储能科学与技术*, **2024**, 13(6), 1794–1806.
- 18 Lei, Y.; Xu, L. L.; Chan, Q. N.; Li, A.; Yuen, A. C. Y.; Yuan, Y.; Yeoh, G. H.; Wang, W. Recent advances in separator design for lithium metal batteries without dendrite formation: implications for electric vehicles. *eTransportation*, **2024**, 20, 100330.
- 19 Luo, Z. X.; Sun, H. H.; Zhao, Y. M.; Ren, L. B.; Xu, F.; Wang, J. G. Separator engineering for high-energy rechargeable metal batteries: fundamentals, design strategies and perspectives. *Energy Storage Mater.*, **2025**, 80, 104421.
- 20 Kim, P. J. Surface-functionalized separator for stable and reliable lithium metal batteries: a review. *Nanomaterials*, **2021**, 11(9), 2275.
- 21 Favors, Z.; Wang, W.; Bay, H. H.; George, A.; Ozkan, M.; Ozkan, C. S. Stable cycling of SiO₂ nanotubes as high-performance anodes for lithium-ion batteries. *Sci. Rep.*, **2014**, 4, 4605.
- 22 Liu, K.; Zhuo, D.; Lee, H. W.; Liu, W.; Lin, D. C.; Lu, Y. Y.; Cui, Y. Extending the life of lithium-based rechargeable batteries by reaction of lithium dendrites with a novel silica nanoparticle sandwiched separator. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(4), 1603987.
- 23 Ren, W. X.; Zhu, K. R.; Zhang, W.; Liang, H. C.; Xu, L.; Wang, L. P.; Yang, C. C.; Yang, Y.; Zhang, P. F.; Wang, F.; Wang, Y. G.; Li, W. Dendrite-free lithium metal battery enabled by dendritic mesoporous silica coated separator. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(34), 2301586.
- 24 Yang, L.; Gao, X. X.; Li, J. J.; Gao, Y.; Zhang, M. Y.; Bai, Y. Z.; Liu, G. J.; Dong, H. Y.; Sheng, L.; Wang, T.; Huang, X. L.; He, J. P. Anchoring carbon spheres on titanium dioxide modified commercial polyethylene (PE) separator to suppress lithium dendrites for lithium metal batteries. *Small*, **2024**, 20(27), 2310915.
- 25 Wang, M. M.; Wang, J. R.; Si, J. T.; Chen, F.; Cao, K.; Chen, C. H. Bifunctional composite separator with redistributor and anion absorber for dendrites-free and fast-charging lithium metal batteries. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 430, 132971.
- 26 Zu, C. X.; Li, J. M.; Cai, B. R.; Qiu, J. L.; Zhao, Y.; Yang, Q.; Li, H.; Yu, H. G. Separators with reactive metal oxide coatings for dendrite-free lithium metal anodes. *J. Power Sources*, **2023**, 555, 232336.
- 27 Huang, Z. J.; Han, Z. Y.; Jiang, B. Z.; Zhang, Y. B.; Gu, S. C.; Zhang, C.; Pan, Z. Z.; Nishihara, H.; Yang, Q. H.; Lv, W. Regulating Li-ion flux through a dense yet highly ionic conductive interlayer for stable Li deposition. *Adv. Mater. Interfaces*, **2022**, 9(17), 2200457.
- 28 Yan, J.; Liu, F. Q.; Gao, J.; Zhou, W. D.; Huo, H.; Zhou, J. J.; Li, L. Low-cost regulating lithium deposition behaviors by transition metal oxide coating on separator. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(16), 2007255.
- 29 Guo, Y.; Wu, Q.; Liu, L. W.; Li, G. C.; Yang, L. J.; Wang, X. Z.; Ma, Y. W.; Hu, Z. Thermally conductive AlN-network shield for separators to achieve dendrite-free plating and fast Li-ion transport toward durable and high-rate lithium-metal anodes. *Adv. Sci.*, **2022**, 9(18), 2200411.
- 30 Tang, W. M.; Zhao, T.; Wang, K.; Yu, T. Y.; Lv, R. X.; Li, L.; Wu, F.; Chen, R. J. Dendrite-free lithium metal batteries enabled by coordination chemistry in polymer-ceramic modified separators. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(18), 2314045.
- 31 Yan, M.; Wang, C. Y.; Fan, M.; Zhang, Y. Y.; Xin, S.; Yue, J. P.; Zeng, X. X.; Liang, J. Y.; Song, Y. X.; Yin, Y. X.; Wen, R.; Liu, Z. T.; Wan, L. J.; Guo, Y. G. *In situ* derived mixed ion/electron conducting layer on top of a functional separator for high-performance, dendrite-free rechargeable lithium-metal batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(5), 2301638.

- 32 Ma, Y. T.; Qu, W. J.; Hu, X.; Qian, J.; Li, Y.; Li, L.; Lu, H.; Du, H. L.; Wu, F.; Chen, R. J. Induction/inhibition effect on lithium dendrite growth by a binary modification layer on a separator. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(39), 44338–44344.
- 33 Lyu, S. L.; Zhang, X.; Huang, S.; Wang, S. J.; Xiao, M.; Han, D. M.; Meng, Y. Z. Long-term stable cycling of dendrite-free lithium metal batteries using ZIF-90@PP composite separator. *Nanomaterials*, **2024**, 14(11), 975.
- 34 Liu, Y.; Hou, T. Y.; Zhang, W.; Gou, B.; Li, F. Q.; Wang, H. N.; Deng, X.; Li, D. G.; Xu, H. H.; Huang, Y. H. Anion-repulsive polyoxometalate@MOF-modified separators for dendrite-free and high-rate lithium batteries. *Interdiscip. Mater.*, **2025**, 4(1), 190–200.
- 35 Li, H. Y.; Hong, C.; Tao, R. M.; Liu, X. L.; Wang, J. X.; Chen, J. Y.; Yao, S. H.; Geng, J. Z.; Zheng, G.; Liang, J. Y. Hybrid conductive-lithophilic-fluoride triple protection interface engineering: dendrite-free reverse lithium deposition for high-performance lithium metal batteries. *J. Energy Chem.*, **2025**, 101, 416–428.
- 36 Han, D. Z.; Wang, X. W.; Zhou, Y. N.; Zhang, J. Y.; Liu, Z. X.; Xiao, Z. C.; Zhou, J. Q.; Wang, Z.; Zheng, J. F.; Jia, Z. H.; Tian, B. B.; Xie, J. Y.; Liu, Z. L.; Tang, W. A graphene-coated thermal conductive separator to eliminate the dendrite-induced local hotspots for stable lithium cycling. *Adv. Energy Mater.*, **2022**, 12(25), 2201190.
- 37 Liang, Y. X.; Wu, J. L.; Cai, S. Y.; Ren, H. P.; Wu, B.; Hua, Y. Z.; Wei, Z. Z.; Zhao, Y. Ionic transport regulation separator co-functionalized by conductive nanoparticles and nonconductive nanorods for high performance lithium battery. *J. Power Sources*, **2025**, 640, 236725.
- 38 Pham, Q. T.; Chern, C. S. Applications of polymers in lithium-ion batteries with enhanced safety and cycle life. *J. Polym. Res.*, **2022**, 29(4), 124.
- 39 Huo, H. Y.; Li, X. N.; Chen, Y.; Liang, J. N.; Deng, S. X.; Gao, X. J.; Doyle-Davis, K.; Li, R. Y.; Guo, X. X.; Shen, Y.; Nan, C. W.; Sun, X. L. Bifunctional composite separator with a solid-state-battery strategy for dendrite-free lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, **2020**, 29, 361–366.
- 40 Li, B. X.; Kang, X.; Wu, X. F.; Hu, X. L. Multiple uniform lithium-ion transport channels in $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}/\text{Ce}(\text{OH})_3$ modified polypropylene composite separator for high-performance lithium metal batteries. *J. Colloid Interface Sci.*, **2024**, 671, 621–630.
- 41 Boateng, B.; Han, Y. P.; Zhen, C.; Zeng, G. F.; Chen, N.; Chen, D. J.; Feng, C.; Han, J. C.; Xiong, J.; Duan, X. F.; He, W. D. Organosulfur compounds enable uniform lithium plating and long-term battery cycling stability. *Nano Lett.*, **2020**, 20(4), 2594–2601.
- 42 Wang, K.; Zhao, T.; Lv, R. X.; Tang, W. M.; Yu, T. Y.; Chen, G. S.; Li, L.; Wu, F.; Chen, R. J. Dendrite-free lithium-metal batteries enabled by 2D lithophilic conjugated polymer on separator. *Adv. Energy Mater.*, **2024**, 14(29), 2401281.
- 43 Chen, D. C.; Hong, M. Y.; Wan, J. L.; Li, W. S.; Liao, Y. H. TPFPP@PMMA core-shell polymer modified flame retardant separator achieved by aqueous technique for high-voltage lithium metal batteries. *React. Funct. Polym.*, **2025**, 207, 106130.
- 44 Ma, S. S.; Lin, H.; Yang, L. Y.; Tong, Q. S.; Pan, F.; Weng, J. Z.; Zheng, S. N. High thermal stability and low impedance polypropylene separator coated with aluminum phosphate. *Electrochim. Acta*, **2019**, 320, 134528.
- 45 Hu, L. N.; Wang, X. H.; Bai, M. H.; Song, H. J.; Fu, Z.; Zhong, X. L.; Wang, J. B. A viscous oligomer multifunctional separator coating to enable high specific energy lithium-sulfur battery. *Ionics*, **2024**, 30(6), 3223–3229.
- 46 Zhang, Y.; Hua, Y. C.; Zhao, G. Q.; Tu, F. Y.; Li, T. B.; Li, M. G.; Fu, L. J.; Yang, C. H.; Tang, A. D.; Yang, H. M. Separators modified with ultrathin montmorillonite/polymer nanocoatings achieve dendrite-free lithium deposition at high current densities. *Nano Lett.*, **2024**, 24(29), 8834–8842.
- 47 Wang, Z. Y.; Liu, F. Z.; Li, X. G.; Liu, B. X.; Lin, D. L.; Tian, G. F.; Qi, S. L.; Wu, D. Z. Dual-functional separators regulating ion transport enabled by 3D-reinforced polyimide microspheres protective layer for dendrite-free and high-temperature lithium metal batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16(18), 23826–23837.
- 48 徐明礼, 李琇廷, 董杰, 滕翠青, 张清华, 赵昕. 基于聚酰亚胺改性聚烯烃复合隔膜的制备及其性能. 东华大学学报 (自然科学版), **2025**, 51(1), 22–30.
- 49 Zhou, K. J.; Bao, M. X.; Fang, Y. K.; He, P.; Ren, J. G.; Zong, W.; Zhang, L. S.; Liu, T. X. Single-atom zirconium coordination polyimide aerogel as separator coating toward high-rate lithium metal battery. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(1), 2411963.
- 50 Sun, S. Y.; Wang, J. N.; Chen, X.; Ma, Q. Y.; Wang, Y. Y.; Yang, K.; Yao, X. H.; Yang, Z. P.; Liu, J. W.; Xu, H.; Cai, Q.; Zhao, Y. L.; Yan, W. Thermally stable and dendrite-resistant separators toward highly robust lithium metal batteries. *Adv. Energy Mater.*, **2022**, 12(41), 2202206.

- 51 Wang, H. H.; Wang, J.; Niu, H. Z.; Cao, R.; Shu, K. W.; Chen, C. X.; Yuan, W.; Li, X. S.; Han, Y.; Li, J. H.; Shang, X. Y. Polydopamine doped hexagonal boron nitride coating separator with excellent heat resistance and wettability for high-performance lithium metal batteries. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2025**, 142(23), e56996.
- 52 Yang, T.; Xu, X. J.; Chen, S. P.; Yang, Y.; Li, F. K.; Fan, W. Z.; Wu, Y. X.; Zhao, J. W.; Liu, J.; Huo, Y. P. A lithiophilic donor-acceptor polymer modified separator for high-performance lithium metal batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(9), e202420973.

Review

Progress on Functionalized Polyolefin Separators for Inhibiting Dendrite Growth in Lithium Metal Batteries

Han-rui Xu¹, Zhao-yi Wang¹, Ke-fan Liu¹, Nan-xi Dong², Nan-fang Jia², Jie Wang², Bing-xue Liu³, Dao-lei Lin¹,
Guo-feng Tian¹, Sheng-li Qi^{1,4*}, De-zhen Wu^{1,4}

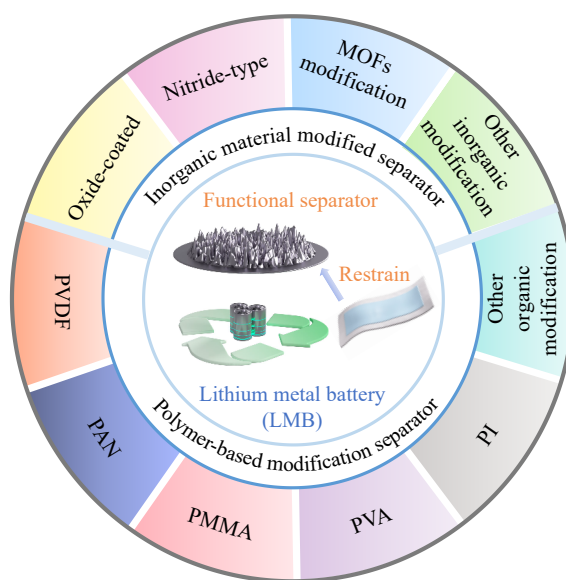
(¹State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(²Beijing Yucheng Technology Co., Ltd., Beijing 102299)

(³National Power Battery Innovation Center, China GRINM Group Co., Ltd., Beijing 100088)

(⁴Changzhou Institute of Advanced Materials, Beijing University of Chemical Technology, Changzhou 213164)

Abstract Lithium metal batteries (LMBs) with pure lithium metal as the anode, due to the high theoretical capacity ($3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) and low potential (-3.040 V versus standard hydrogen electrode), have been considered to the most promising energy systems for the next-generation high-energy battery. However, the problem of lithium dendrite growth on the surface of the lithium anode and the continuous loss of active lithium metal during charge-discharge process, have caused significantly reduced cycle life and critical safety hazards, seriously hindering the commercialization process of LMBs. To inhibit lithium dendrite, in recent years, functionalized polyolefin separators have been developed and manifested significant effects in suppressing the formation and growth of lithium dendrites. This paper reviews the research and application progress of functionalized polyolefin separators for LMBs in inhibiting lithium dendrite growth. Firstly, the key characteristics of functionalized polyolefin separators for inhibiting lithium dendrite are introduced. Then, the research progress of inorganic material-modified separators and polymer-based composite separators for inhibiting lithium dendrite are



* Corresponding author: Sheng-li Qi, E-mail: qisl@mail.buct.edu.cn

summarized, and their mechanisms and effects are discussed. Finally, based on the research progress and pioneering work in this field, we prospect the future development direction and potentials of functionalized polyolefin separators for inhibiting lithium dendrite growth. This review provides valuable references and directions for the achievement of high-performance and high-safety LMBs.

Keywords Lithium metal battery, Functionalized polyolefin separator, Modified separator, Lithium dendrite, Inhibiting dendrite growth