

锂离子电池用纤维素材料及其隔膜制备技术的研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.02.010

刘文勇 王楠

湖南工业大学

包装与材料工程学院

生物质纤维功能材料湖南省

重点实验室

湖南 株洲 412007

摘要: 随着新能源行业的快速兴起,高性能锂离子电池成为当下的研究热点。作为锂离子电池的重要组成部分之一,隔膜不仅决定了电池的内部结构和内阻,而且对电池的容量、循环和安全性能起着至关重要的作用。纤维素材料来源丰富、环境友好,由纤维素制备的隔膜具有高孔隙率、高比表面积和高离子电导率,有望成为传统聚烯烃隔膜的优良替代品。概括了不同种类的纤维素在锂离子电池隔膜中的应用进展,对纤维素隔膜的制备技术及其性能进行了全面的讨论和总结,最后,提出了纤维素锂离子电池隔膜领域有待解决的问题以及纤维素在隔膜领域的发展前景。

关键词: 纤维素; 锂离子电池; 隔膜; 制备方法; 复合材料

中图分类号: TQ352.4; TB33

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)02-0078-16

引文格式: 刘文勇, 王楠. 锂离子电池用纤维素材料及其隔膜制备技术的研究进展 [J]. 包装学报, 2023, 15(2): 78-93.

锂离子电池作为目前最热门的储能元器件^[1], 凭借其无与伦比的优势, 如高能量密度、长使用寿命和无记忆效应等^[2], 不仅可用于笔记本电脑、手机和数码相机等便携式设备, 还可用于智能汽车、大规模电源和柔性可穿戴电子设备^[3-8]。隔膜是制备锂离子电池的主要材料, 其技术壁垒较高。若要提高锂离子在电极之间的传输速率, 隔膜应具有便于离子迁移的多孔结构以及优异的机械强度和热稳定性^[9]。

目前, 广泛使用的聚烯烃隔膜如聚乙烯 (polyethylene, PE) 和聚丙烯 (polypropylene, PP)^[10-12], 虽然具有优良的化学稳定性和机械性能、低制造成本、无毒等优点, 但是存在孔隙率低、电解液润湿性差和热稳定性差^[13-17]等缺点, 这降低了

锂离子在隔膜间的传输速率, 进而影响电池的倍率性能。为了提高聚烯烃隔膜的电解液润湿性, 研究者们在其表面接枝亲水性单体或涂布亲水性涂层。如: 张志强等^[18]用紫外光辐照法将甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate, MMA) 接枝到 PE 隔膜表面, 有效提高了隔膜的吸液率。Zuo X. X. 等^[19]将聚偏氟乙烯 (poly (vinylidene fluoride), PVDF) / 乙基纤维素 (ethyl cellulose, EC) 和氨基官能化的纳米 SiO₂ 复合材料涂布在 PE 隔膜上, 有效降低了隔膜的接触角, 提高了隔膜的电解液润湿性。然而, 高温条件下聚烯烃隔膜的热收缩严重, 易导致电池短路。因此, 开发具有良好热稳定性和阻燃效果的隔膜对提升高能量密度锂离子电池的安全性能至关重要。

收稿日期: 2022-11-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52173097); 湖南省自然科学基金资助项目 (2022JJ30228); 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (20A156)

作者简介: 刘文勇 (1979-), 男, 湖南邵阳人, 湖南工业大学教授, 博士生导师, 主要从事绿色高分子材料研究,

E-mail: liuwenyong@hut.edu.cn

针对目前锂离子电池隔膜的发展要求, 研究者们着手将各种天然材料和合成材料应用于锂离子电池隔膜。天然材料主要包括纤维素及其衍生物, 合成材料包括聚对苯二甲酸乙二酯 (poly(ethylene terephthalate), PET)^[20-22]、PVDF^[23-25]、聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVDF-HFP)^[26-29]、聚酰胺 (polyamide, PA)^[30]、聚酰亚胺 (polyimide, PI)^[17, 31-33]、芳纶 (间位芳纶 (poly(*m*-phenylene isophthalamide), PMIA), 对位芳纶 (poly(*p*-phenylene terephthamide), PPTA))^[34-35]等^[36]。相比于其他高分子材料, 纤维素材料具有价格低廉、环境友好、电解液润湿性优良等特点, 在锂离子电池隔膜领域具有广泛的应用前景。然而, 用天然纤维素制备的锂离子电池隔膜有着相对较大的孔隙和较低的机械强度, 可能会导致电池严重的自放电和锂枝晶的产生^[37-38], 这严重影响了锂离子电池的安全性。为解决此问题, 研究者们提出了许多对天然纤维素进行改性的方法。

1 锂离子电池隔膜用纤维素材料

纤维素及其衍生物具有优良的机械性能、热稳定性、无毒性 and 固有的亲水性^[39]等优点, 已成功应用于锂离子电池, 如用于制备电极、隔膜, 或者作为凝胶聚合物或固体聚合物电解质中的增强剂等^[37]。根据纤维素的不同形式, 其可分为物理改性纤维素和化学改性纤维素。物理改性纤维素主要包括微纤化纤维素 (microfiber cellulose, MFC)、微晶纤维素 (microcrystalline cellulose, MCC)、纳米纤维素 (nanocellulose, NC) 等, 化学改性纤维素主要包括醋酸纤维素 (cellulose acetate, CA)、甲基纤维素 (methyl cellulose, MC)、羧甲基纤维素 (carboxymethyl cellulose, CMC)、乙基纤维素 (ethyl cellulose, EC)、羟基纤维素等。

1.1 物理改性纤维素

1.1.1 微纤化纤维素

MFC 是由天然纤维素经超声分散和均质处理得到的高度润胀的胶体状物质。MFC 制备成本低, 机械性能和电化学稳定性优良。此外, 经高压均质处理后 MFC 具有较大的比表面积, 易分散在水中^[23]。经打浆处理后 MFC 表面暴露出大量羟基, 进而增强了与其他材料的结合能力。例如, Xu Q. 等^[40]以多巴胺为改性材料, 将经打浆处理后的 MFC 悬浮液与多

巴胺溶液共混, 用造纸法制备了多巴胺改性的纤维素锂离子电池隔膜。与纯纤维素隔膜相比, 改性后的纤维素纤维表面包覆了一层多巴胺, 且表面还富含密集的纳米孔, 使吸液率和机械强度显著提高。为了提高隔膜孔隙率、改善隔膜厚度不均等, Huang X. S. 等^[41]采用造纸法制备 PVDF 涂布的 MFC/Al₂O₃ 无纺布复合隔膜。无机粒子的加入有效提高了隔膜的离子电导率, PVDF 则起到提高隔膜机械性能和防止无机粒子脱落的作用, 因而复合隔膜表现出良好的孔隙率 (56%) 和离子电导率 (1.20 mS/cm)。

由 MFC 制备的锂离子电池隔膜具有相对较大的孔隙, 这会导致锂枝晶的产生, 引起电池自放电^[37-38], 对电池构成严重的安全隐患。因此, 将无机粒子 (如 Al₂O₃ 和 SiO₂) 作为隔膜涂层或添加剂, 可优化 MFC 隔膜的孔隙结构^[42-43]。

1.1.2 微晶纤维素

MCC 是纤维素的衍生物之一, 一般可由生物质材料通过水解获得^[44]。其具有可生物降解、机械强度高、比表面积大、密度低等重要特性^[45-46], 是替代传统聚烯烃隔膜的优良材料。此外, MCC 具有优良的热稳定性和亲水性, 还可作为其他锂离子电池隔膜的改性材料。S. Thiangtham 等^[47]以二甲基甲酰胺为溶剂、去离子水为凝固浴, 利用相转化法制备了 MCC 改性 PLA/PBS 复合膜。结果表明, 当添加 MCC 的质量分数为 5% 时, 隔膜的热稳定性最佳, 在 135 °C 下热处理 1 h 仅收缩 32%。此外, MCC 的加入提高了隔膜的孔隙率, 离子电导率从 1.58 mS/cm 提高到了 2.06 mS/cm。

天然纤维素水解生成 MCC 后, 纤维形态由交集成网的细长纤维变成了短棒状或粉末状的多孔颗粒, 导致机械性能大幅度降低。MCC 比表面积较大, 干燥成膜后极易黏附在玻璃基材上。以上限制了 MCC 在锂离子电池隔膜领域的进一步发展。

1.1.3 纳米纤维素

纳米纤维素是通过物理、化学或生物处理等方法, 从纤维原料中分离出的纳米级纤维素材料^[48]。作为储能系统的绿色材料, 纳米纤维素具有比表面积大、长径比高、机械性能优良等优点, 在储能领域受到了广泛关注。纳米纤维素既可用作电极黏结剂, 也可用于制备锂离子电池隔膜^[49]。由纳米纤维素制成的锂离子电池隔膜具有成本低、孔隙率较高、离子电导率较高、电化学稳定性强等优点。纳米纤维素通常

分为纤维素纳米纤维 (cellulosic nanofiber, CNF)、纤维素纳米晶体 (cellulose nanocrystal, CNC) 和细菌纤维素 (bacterial cellulose, BC) [50-51]。

由 CNF 制备的隔膜中, 纤维之间彼此交错缠连, 易于形成便于离子传输的多孔结构。此外, 纤维表面富含羟基、羧基等亲水性基团, 因而其对电解质溶液有着良好的润湿性。例如, Zhang H. F. 等 [20] 制备的 CNF/PET 复合隔膜吸液率高达 250%, 孔隙率达到了 70%。Sun X. X. 等 [52] 首次在 CNF 表面合成了 ZIF8 晶体, 并制备出 ZIF8-CNF 复合隔膜。相比于纯 CNF 隔膜, ZIF8-CNF 复合隔膜有着更为均匀的孔隙, 并表现出更好的电解液润湿性、热稳定性和机械性能。

CNC 是通过高压均质化、微流态化等方法从植物纤维中提取出来的刚性棒状颗粒。由 CNC 制备的锂离子电池隔膜具有比表面积大、机械强度高优点。为解决 PVDF/HFP 复合隔膜的机械性能达不到组装锂离子电池基本要求的问题, J. Kelley 等 [26] 在 PVDF/HPF 复合隔膜中引入了 CNC。结果表明复合隔膜的拉伸强度显著提高。类似地, C. Arbizzani 等 [24] 制备了 PVDF/CNC 复合隔膜。结果表明, 当添加 CNC 的质量分数为 8% 时, 复合隔膜具有最高的孔隙率和机械强度; 较高温度下, 复合隔膜表现出良好的热闭孔性能, 锂离子电池的安全性得到极大提高。

BC 是天然的纳米纤维材料, 可由微生物发酵生产 [9, 53]。BC 纤维长径比高, 纤维表面富含羟基。由 BC 制备的锂离子电池隔膜中, 纤维之间交叉连接, 易形成超细的三维网络结构 [54], 隔膜表现出优良的热尺寸稳定性和亲液性。然而, 纯 BC 隔膜的机械性能较差, 达不到组装锂离子电池的基本要求。此外, 纯 BC 隔膜因纤维之间的紧密堆积, 孔隙率有待进一步提高。为了提高 BC 隔膜的机械强度和孔隙率, Yang Y. 等 [34] 发明了一种芳纶纳米纤维 (aramid nanofibers, ANFs) 增强 BC 锂离子电池隔膜, 通过改变 ANFs 的添加量来调节隔膜的孔隙结构, 进一步提高隔膜的机械性能和电化学性能。结果表明, 2%ANFs/BC 隔膜有着相对较高的拉伸强度 (78 MPa)、优越的离子导电性和界面相容性以及较佳的电化学性能。在此基础上, Zhang S. F. 等 [55] 通过简单的原位聚合开发了一种由沸石-咪唑盐骨架组成的细菌纤维素基 (ZIF8-BC/ANFs) 锂离子电池隔膜。结果表明, ZIF8 的加入赋予了隔膜优良的多孔结构和更高的界面相容性; ZIF8-BC/30%ANFs 复合隔膜

有高达 267.8% 的电解质吸液率和 1.6 mS/cm 的离子电导率, 最终赋予电池优异的倍率性能和循环性能。

纳米纤维素的纤维之间存在着较强的氢键结合力和范德华力, 这导致纤维紧密堆积 [56-59], 进而降低隔膜孔隙率和离子电导率。因此, 通过提高纳米纤维素隔膜的孔隙率来提高电化学性能至关重要。

1.2 化学改性纤维素

1.2.1 醋酸纤维素

CA 分子中的羰基和羟基具有优良的电解质亲和性以及与电极良好的兼容性, 因而 CA 在高性能锂离子电池领域引起了广泛关注 [60-61]。Weng B. C. 等 [62] 用静电纺丝法制备了 CA, 并对其进行碱处理。结果表明, CA 纤维呈现随机取向、完全互连, 形成高度多孔的三维纤维网络结构, 孔隙率高达 76%。与市售 PP 膜相比, CA 隔膜表现出优异的热稳定性和电解质润湿性、更高的离子电导率以及更好的电化学稳定性。T. Yvonne 等 [63] 在 DMAC/丙酮溶剂体系下, 用静电纺丝法制备了 PVDF/PMMA/CA 复合隔膜, CA 的引入有效提高了隔膜的综合性性能, 孔隙率高达 99.1%, 热分解温度为 163 °C。此外, 基于 CA 分子上的羟基易于修饰等特点, Hu J. N. 等 [64] 通过自由基聚合制备了一种乙烯基官能化纳米 SiO₂ 颗粒 (M-SiO₂)、甲基丙烯酸酯改性的乙酸纤维素 (M-CA) 和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 (poly(ethylene glycol) dimethacrylate, PEGDMA) 的聚合物凝胶电解质隔膜。此后, 他们进一步研究了 M-SiO₂ 含量对隔膜综合性性能的影响。结果表明, 添加 M-SiO₂ 的质量分数为 15% 时, 隔膜离子电导率高达 1.54 mS/cm, 由其组装的锂离子电池在 100 次循环后容量保持率为 98%。

然而, CA 的抗氧化性能较差, 在酸碱条件下易发生水解。此外, CA 易受微生物侵蚀, 难以长时间储存。这些特性阻碍了 CA 的进一步应用。

1.2.2 甲基纤维素

MC 价格低廉, 具有良好的水溶性和成膜性能, 广泛应用于聚合物凝胶电解质中。由 MC 制备的锂离子电池隔膜具有良好的机械性能和热稳定性。S. T. C. L. Ndruru 等 [65] 以 MC 为基体、LiClO₄ 为改性材料, 采用最简单的铸膜法制备出了具有优良导电性、机械性能和热稳定性的隔膜。Li M. X. 等 [66] 通过简单的铸膜法制备了一种新型的无纺布 (nonwoven fabric, NWF) 和 MC 复合凝胶聚合物电解质隔膜。

由于 MC 基质和 NWF 框架之间的相互作用, 复合凝胶聚合物电解质隔膜表现出较高的离子电导率 (0.29 mS/cm) 和离子转移数 (0.34), 均大于传统的 Celgard2730 隔膜 (0.21 mS/cm 和 0.27)。Xiao S. Y. 等^[67]以类似的方法制备了层状结构的 PVDF-MC-PVDF 复合凝胶聚合物电解质隔膜。由于 PVDF 拥有很强的吸收电子官能团 (—C—F), 凝胶聚合物电解质隔膜的活化能远低于纯 MC 隔膜, 因此, 25 °C 下 PVDF-MC-PVDF 离子电导率 (1.5 mS/cm) 也远高于纯 MC 隔膜 (0.2 mS/cm)。

纯 MC 隔膜的离子电导率较低^[68], 限制了其在隔膜领域的进一步发展。因此, 需要与其他含有更多极性基团的聚合物共混, 以提高其电化学性能^[69]。

1.2.3 羧甲基纤维素

CMC 作为一种水溶性优良、易成膜的材料, 在建筑、食品、医药行业均有广泛应用。由 CMC 制备的隔膜电化学性能稳定、吸液率和孔隙率优良, 在锂离子电池隔膜领域具有很大潜力。Zhu Y. S. 等^[70]首次以 CMC 为原料、N, N-二甲基甲酰胺为致孔剂, 利用去离子水和非溶剂沸点的差异, 制备了 CMC 多孔聚合物膜, 再将聚合物膜吸收有机电解液 LB315, 得到聚合物电解质隔膜。控制非溶剂与水的质量比, 能有效地控制隔膜的多孔结构。复合隔膜在离子电导率和离子迁移数方面相比于商用隔膜均有大幅提高。相比于纯 CMC 锂离子电池隔膜, CMC 与其他材料共混可以增加非晶区, 从而提高离子电导率。S. T. C. L. Ndruru 等^[71]以 LiClO₄ 为锂离子源, 将 MC 和 CMC 共混制备生物聚合物电解质 (biopolymer electrolyte, BBE) 隔膜。当 MC、CMC、LiClO₄ 的质量比为 45:45:10 时, 生物聚合物电解质隔膜表现出优异的综合性能, 离子电导率为 1.2 mS/cm, 抗拉强度为 11.02 MPa, 热分解温度为 202.84 °C。此外, CMC 水溶液具有较大的黏度, 还可作为锂离子电池隔膜涂层的黏合剂。Shi C. 等^[72]以水为溶剂、丁苯橡胶 (styrene-butadiene rubber, SBR) 和 CMC 为黏结剂, 在 PE 膜表面涂布一层 Al₂O₃。无机涂层的引入赋予了隔膜优良的热稳定性, CMC 的加入则有效提高了隔膜的电解液润湿性。

作为水溶性的纤维素衍生物, CMC 在空气中极易水解或氧化, 且溶解时会产生膨胀现象, 粒子之间相互黏附成团状, 导致分散不均匀、溶解迟缓。此外, CMC 隔膜的力学强度和电解液吸液率相对较低。因

此, 目前 CMC 在隔膜方面的研究仅限于聚合物电解质隔膜、隔膜涂层和黏结剂等。

1.2.4 乙基纤维素

EC 的热稳定性和机械性能优良, 且表面带有较多的极性基团。因而, 将 EC 作为传统聚烯烃隔膜涂层能有效改善隔膜的电解液润湿性。Xiong M. 等^[73]在 PP 隔膜上涂布高孔隙率的 EC 涂层。EC 涂层提高了 PP 隔膜的热稳定性和电解液润湿性, 电池的循环性能显著提高。Zuo X. X. 等^[19]将 PVDF-EC 和氨基官能化的 SiO₂ 作为增强材料涂布在 PE 隔膜表面。3 种改性材料之间以化学键连接, 形成了相互连接的多孔结构, 为锂离子的透过提供了有利通道。相比于未改性的 PE 隔膜, 复合隔膜的离子电导率提高到了 0.79 mS/cm, 由复合隔膜组装而成的锂离子电池显示出 131.6 mAh/g 的高放电容量和优异的循环稳定性。

然而, 将 EC 作为传统聚烯烃隔膜的涂层材料, 会增加隔膜厚度, 进而使界面阻抗增大, 离子电导率在一定程度上有略微降低。

1.2.5 羟基纤维素

目前, 用于锂离子电池隔膜的羟基纤维素包括羟乙基纤维素 (hydroxyethyl cellulose, HEC)、羟丙基纤维素 (hydroxypropyl cellulose, HPC) 和羟丙基甲基纤维素 (hydroxypropyl methyl cellulose, HPMC)。HEC 属非离子水溶性纤维素醚类, 分子链上的羟基和其他极性基团赋予了其优异的电解液润湿性, 因而其可作为涂层材料来改善聚烯烃隔膜的亲水性。Liao H. Y. 等^[74]首次以液体石蜡为致孔剂, 采用冷冻干燥-乙醇萃取法制备了 HEC 气凝胶涂层改性的 PP 隔膜。液体石蜡萃取后, HEC 气凝胶涂层出现了相互贯通的致密多孔结构, 涂层的比表面积增大, 进而有效提高了 PP 隔膜的吸液率。HPC 隔膜具有三维多孔结构和超高的比表面积, 有助于离子和电子的快速输送^[75]。M. Chelmecki 等^[76]通过醚键接枝法制备了 PEO-HPC 复合隔膜。该隔膜的机械性能稳定, 且具有稳定的充电电压和开路电压。HPMC 具有高极性, 常被用作黏合剂、成膜材料和分散剂^[77-78]。Gan J. 等^[79]用相分离法制备了 PMMA/HPMC 复合隔膜。当 PMMA 和 HPMC 的质量比为 4:6 时, 隔膜表现出较高的吸液率和高达 6.89 mS/cm 的离子电导率。

类似于其他纤维素醚类, 羟基纤维素作为涂层材料能有效改善聚烯烃隔膜的电解液润湿性。然而, 羟

基纤维素表面的羟基基团会因吸收大量的电解液而发生溶胀作用,降低隔膜的力学强度,进而影响电池的安全性能。因此,羟基纤维素更适用于制备隔膜涂层或聚合物凝胶电解质。

2 纤维素基锂离子电池隔膜的制备技术

2.1 造纸法

造纸法制备隔膜的基本原理与纸张形成原理一致,包括打浆、除杂、抄造、干燥等工艺。造纸法制备隔膜的基本流程如图1所示。

目前,造纸工艺及生产设备都已非常成熟,生产效率、安全、绿色^[80],因而适合于锂离子电池隔膜的大规模生产。Zhang J. J. 等^[81]先将天然绿色生物质材料进行打浆除杂,然后在纸浆中加入硅和阻燃剂,通过造纸法制备出无纺布膜。此方法能够有效提高天然纤维素隔膜的耐热性和阻燃性,同时隔膜还表现出更好的吸液性、界面稳定性和离子电导率。Xu Q. 等^[82]以聚砵酰胺(polysulfonamide, PSA)作为改性材料,通过简单的造纸工艺成功制备了纤维素/PSA隔膜。结果表明,使用纤维素/PSA隔膜组装的锂钴氧化物/石墨电池在100次循环后,显示出85%的容量保持率和更高的倍率性能;使用纤维素/PSA隔膜组装的磷酸铁锂/锂半电池即使在120℃下也显示出稳定的充放电能力。以上表明纤维素/PSA隔膜具有增强的热尺寸稳定性。类似地,毛慧敏等^[83]



图1 造纸法制备隔膜示意图

Fig. 1 Figure of separator preparation by papermaking method

2.2 涂布法

涂布法能有效解决传统聚烯烃隔膜的耐热性差、吸液率低等问题,一定程度上还能提高电池的安全性和循环性能。纤维素基材的使用不仅能保留传统聚烯烃隔膜优良的热闭孔性,还能进一步优化隔膜的孔隙结构,提高隔膜的热稳定性。因此,在纤维素隔膜表面涂布涂层,是改善隔膜性能最常见和最便捷的方法。涂布法制备隔膜的基本过程如图2所示。

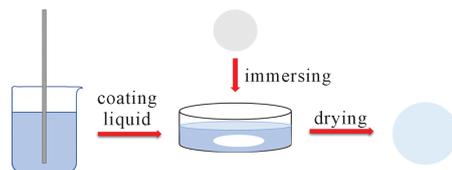


图2 涂布法制备隔膜示意图

Fig. 2 Figure of separator preparation by coating method

将针叶木浆和纳米纤维素(nanofibrillated cellulose, NFC)共混,采用造纸法制备锂离子电池隔膜。相比于国产的PP隔膜和美国产的Celgard 2400 PP隔膜,NFC隔膜内部纤维纵横交错,呈现出三维网状结构,此结构赋予了隔膜优良的力学性能,有效提高了隔膜对电解液的润湿性。此外,NFC隔膜比传统的PP隔膜表现出更好的热稳定性。

尽管用造纸法生产锂离子电池隔膜的工艺成熟,然而,造纸法只适用于非水溶性的纤维素悬浮液,且每一个工艺流程都会对隔膜性能造成影响。首先,纤维素悬浮液的打浆度会对隔膜的厚度和机械性能造成影响。打浆度越高,纤维帚化程度越高,比表面积增加,悬浮液中纤维分布越均匀,制备出的隔膜纤维之间结合力越大,机械性能越优良,对电解液的润湿性越好。然而,过高的打浆度会使纤维之间堆积紧密,进而降低隔膜的孔径和孔隙率。因此,适度控制打浆度可在获得最大孔隙率的同时保证隔膜的使用强度。Sheng J. 等^[84]研究了分别采用普通机械法和高压均质法制备的纤维素纳米纤维(CNF)表面形貌,发现均质化的CNF表面光滑,分散程度更为均匀,也在一定程度上提高了隔膜的润湿性和机械强度。此外,干燥方式会影响隔膜的孔隙率。热压干燥下,纤维之间会因为毛细管作用而紧密堆积,所获得的隔膜孔隙率较低。而冷冻干燥时,溶剂直接升华成气体,不存在毛细管作用,纤维之间堆积疏松,孔隙结构被很好地保留了下来。

有机涂布是将含有亲水性基团的有机物涂布在

隔膜表面, 以提高隔膜的吸液率。有机涂布法一般包括刮涂法和浸渍涂布法。刮涂法的优点是涂层厚度易于控制、产品精度较好, 缺点是涂层和纤维素膜的黏结性能不强。浸渍涂布法的优点是涂层溶液会渗透到纤维素膜的内部, 使纤维之间结合力更强, 但涂层厚度难以控制, 且涂层溶液在一定程度上会堵塞膜的孔隙进而改变多孔结构。常用的有机涂料有 PVDF、聚多巴胺 (polydopamine, PDA)、PI、聚硼酸锂盐 (polyborate lithium, PBL) 和丁苯橡胶 (styrene-butadiene rubber, SBR) 等。Ding G. L. 等^[85]通过简单的造纸工艺制备纤维素基膜, 然后将聚硼酸盐、PVDF-HFP 和 N-甲基吡咯烷酮 (N-methylpyrrolidone, NMP) 按质量比 1:1:8 制备涂层, 开发了一种用于高性能锂离子电池的单离子聚合物电解质增强纤维素非织造隔膜。该隔膜孔隙率达到 70%, 吸液率达到 260%, 离子电导率最高达到 1.78 mS/cm, 均高于原始纤维素隔膜。这是由于有机物涂层具有优良的耐热性能和离子电导率, 同时复合膜又保留了纤维素优良的吸液性。此外, 由复合隔膜组装而成的锂离子电池倍率性能和循环性能相比于 PP 隔膜均有了显著提高。类似地, Zhang J. J. 等^[27]将 CA 无纺布膜浸泡在 PVDF-HFP 和丙酮组成的涂布溶液中, 再通过真空干燥、热压延等后续处理制备纤维素/PVDF-HFP 复合隔膜。与商业化聚丙烯隔膜相比, 纤维素/PVDF-HFP 复合隔膜不仅具有更高的离子电导率, 而且具有优异的耐热性和电化学界面稳定性。此外, 使用复合非织造隔膜的电池表现出更好的倍率性能、更高的放电容量和更好的容量保持性。

有机涂层不但能保留隔膜原有的电化学稳定性和热闭孔性, 还能弥补隔膜热稳定性和机械性能的不足, 从而提高锂离子电池隔膜的综合性能。有机涂布法更适用于制备高能量密度的锂离子电池。

常用的无机涂料包括 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 TiO_2 等。这些材料耐热性较强, 与纤维素基体结合后, 所得的纤维素复合膜兼备了有机物的柔性和无机物的刚性, 能有效抑制高温下隔膜的变形^[86]。此外, 无机涂料还能有效增强隔膜对电解液的亲和性^[87], 并且优化隔膜的孔径结构, 从而提高隔膜的离子电导率^[88]。作为锂离子电池隔膜常用的基材, BC 中丰富的羟基可能会增加电极/电解质界面电阻, 从而降低电池性能。为了解决这一问题, Xu Q. 等^[42]通过

原位热分解法制备 Al_2O_3 溶液, 再通过简单的浸涂法制备 BC/ Al_2O_3 复合隔膜。改性后的隔膜保留了纯 BC 隔膜的三维网络结构, 隔膜内阻显著降低, 电解质吸液率、热稳定性和离子电导率相比于纯 BC 隔膜的大幅提高。这归因于亲水性无机 Al_2O_3 良好的化学惰性、电解液润湿性和优异的热稳定性^[89-90]。Kim J. H. 等^[91]以纳米 SiO_2 粒子作为疏溶剂探讨了不同添加量的纳米 SiO_2 对 CNF 隔膜孔隙结构的影响。研究表明, 随着 SiO_2 添加量的增加, 隔膜的离子电导率显著提升, 这是由于纳米 SiO_2 的加入赋予了隔膜更高的孔隙率。而当添加纳米 SiO_2 的质量分数达到 10% 时, 隔膜的离子电导率却大幅下降, 这是过量的纳米 SiO_2 发生堆积造成隔膜孔隙堵塞的结果。

无机材料耐高温, 且其不规则的形状会使隔膜与正负极之间产生更多的缝隙, 有效提高隔膜的孔隙率和吸液率, 进而提高了离子电导率, 同时更有利于电池的散热, 提高电池的安全性能。然而, 无机粒子会在隔膜表面聚集, 一定程度上会降低隔膜的孔隙贯通率, 增大电池内阻。因此, 控制涂层厚度以保持离子电导率和内阻之间的平衡是无机涂布改性锂离子电池隔膜的关键。

无机粒子可用来改善纤维素隔膜的阻燃性能和电极界面相容性能。有机涂料可用来改善纤维素隔膜的电解液润湿性。因此, 通过涂布无机/有机涂层能极大地提高隔膜的综合性能。Jiang F. J. 等^[92]制备了无机涂层与原硅酸四乙酯共价结合的二氧化硅包覆“壳”结构的 BC 锂离子电池隔膜。无机/有机涂层独特的、交联的三维网状结构, 使复合隔膜具有良好的热稳定性、较高的离子电导率、优异的机械性能, 显著提高了电池充放电性能。类似地, 先将有机物与纤维素共混后成膜, 再将复合膜用无机涂料涂布, 此法可有效提高因多层复合而导致的不同材料之间结合性能差的问题, 也可使材料之间混合更加均匀。

2.3 静电纺丝法

静电纺丝法是一种生产可控纳米结构 (如核壳结构、空心结构和多通道结构) 的技术^[93-95], 能制备出直径很细、比表面积较大的纤维。由此纤维堆积而成的层状结构隔膜显示出优异的离子电导率和较高的孔隙率。因此, 静电纺丝法在制备锂离子电池隔膜领域具有广泛应用。静电纺丝法制备隔膜的基本流程如图 3 所示。

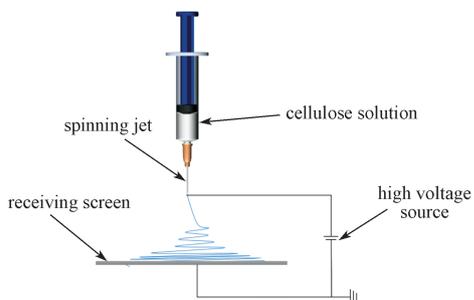


图3 静电纺丝法制备隔膜示意图

Fig. 3 Figure of separator preparation by electrospinning method

静电纺丝法的原理是，在电场力的作用下，带电浆液突破表面张力，形成纳米丝射流，同时，溶剂蒸发，随机分布的固体纤维沉积在收集器上，形成具有高比表面积和高度互通的多孔结构。静电纺丝过程中工艺参数的控制尤为重要，直接影响纤维直径，进而影响隔膜的表面形态和内部结构，最终影响隔膜的综合性能。Zhang M. Y. 等^[96]用静电纺丝法制备了一种新型的三明治状结构的 PVDF-HEC-PVDF 凝胶聚合物电解质隔膜。中间的 HEC 层结构紧凑，能有效避免电池短路。三明治状结构综合了 PVDF 优异的机械性能和 HEC 优良的吸液率，并保持了优异的循环性能和放电容量，在提高隔膜的安全性方面有着广阔的应用前景。类似地，D. Boriboon 等^[97]通过静电纺丝法制备了 CA/TiO₂ 复合膜。TiO₂ 颗粒均匀分散在纤维素隔膜的纤维中，有效避免了无机涂料涂布改性纤维素锂离子电池隔膜过程中无机粒子分布不均或易脱落等问题的出现，使隔膜的孔隙率达到了 78%。此外，TiO₂ 的加入使得 CA 膜的热分解温度得到了一定程度的提高，且有效提高了隔膜的电解液润湿性，锂迁移数从 0.22 增加到 0.62。用该复合隔膜的锂离子电池在 30 次循环后仍能保持 79 mAh/g 的放电容量。

采用静电纺丝法制备的隔膜内纤维之间呈现出低结晶度和低取向，虽然能有效降低隔膜的内阻，但纤维之间的结合点较少，进而导致了其机械性能不能满足锂离子电池的组装要求。值得关注的是，Deng J. H. 等^[31]通过静电纺丝法将从废弃香烟滤嘴中提取的 CA 和 PI-COOH 进行氢键交联，制备了具有高度互联结构的 CA/PI-COOH 隔膜。碱性水解过程中 CA 表面暴露了大量的羟基（—OH）基团，此基团与 PI-COOH 上暴露的羧基（—COOH）和亚氨基（—NH—）基团形成氢键交联的三维网络结构，

显著提高了纯 PI 膜的机械强度和热稳定性，同时保持了优良的电解液润湿性。

2.4 铸膜法

铸膜法也称流延法，是制备隔膜最基本的方法^[7]。其成膜原理是将实验原料均匀混合后倒入表面皿等玻璃容器中，加热使溶剂挥发或自然风干即可，基本流程如图 4 所示。采用铸膜法制备的隔膜具有厚度均匀、成本低、杂质较少、结晶度较高等优点。

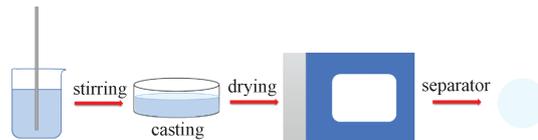


图4 铸膜法制备隔膜示意图

Fig. 4 Figure of separator preparation by casting method

相比于固态隔膜，凝胶聚合物电解质隔膜有优良的机械稳定性和柔韧性、更高的离子电导率，以及与电极的良好界面接触等优点^[98]，成为传统锂离子电池隔膜的理想替代品。A. M. Rehman 等^[99]采用简单的铸膜法制备了 PVDF/CA 凝胶聚合物电解质隔膜，利用硝酸锂（LiNO₃）的高电负性和电荷离域性增强隔膜的离子电导率。当添加硝酸锂的质量分数为 20% 时，隔膜的离子电导率从 0.21 mS/cm 提高到 3.00 mS/cm。类似地，环氧氯丙烷（epichlorohydrin, ECH）具有良好的电绝缘性、表面活性和机械性能，也可作为增强剂来改善纤维素隔膜的机械强度。Du Z. 等^[100]制备了纤维素/ECH 凝胶聚合物电解质隔膜。随着 ECH 含量的增加，隔膜抗拉强度显著增加，电解质吸液率显著降低，离子电导率从 6.34 mS/cm 降低到 3.56 mS/cm，但仍高于其他一般的凝胶聚合物电解质隔膜。

木质纤维素（lignocellulose, LC）作为最丰富的生物质材料，分子中富含羟基、羰基、羧基等极性官能团，这些基团能与电池中的锂盐形成氢键，赋予隔膜优良的离子电导率。Song A. M. 等^[101]通过溶液浇铸法制备了具有不同纤维长度的 LC 凝胶聚合物电解质隔膜。长纤维之间相互交错形成了具有大量孔隙的网络结构，提高机械强度的同时，也提高了吸液率。隔膜的离子电导率随纤维长度的减小由 6.22 mS/cm 降低到 1.74 mS/cm，这是因为较短的纤维长度不利于形成空腔结构，阻碍了锂离子的迁移。

铸膜法的优点是成膜工艺简单，但成膜一般要在加热环境下进行，这就导致了有机溶剂的挥发。另一

方面,纤维素是极性较强的高分子,加热过程中纤维素会因毛细管作用而紧密堆积,往往难以形成疏松的多孔结构,难以控制隔膜的孔隙率。因此,采用在纤维素溶液或悬浮液中加入其他改性材料或铸膜法与相分离法相结合的方法来控制隔膜的孔隙率。

2.5 抽滤法

采用抽滤法制备纤维素锂离子电池隔膜的原理是,在一定压差下将某浓度的纤维素悬浮液通过微孔滤膜抽滤成型^[102],示意图如图5所示。



图5 抽滤法制备隔膜示意图

Fig. 5 Figure of separator preparation by filtration method

相比于其他方法,采用抽滤法制备锂离子电池隔膜的效率明显提高。然而,普通纤维素隔膜往往由于其过大的孔径或过低的机械强度难以满足锂离子电池隔膜的基本要求。相比于一些复杂的改性方式,Lü D.等^[103]通过抽滤法制备了一种CNF增强的纯纤维素纸(CNF reinforced pure cellulose paper, CCP)锂离子电池隔膜。CNF作为孔径调节剂以及增强剂,有效提高了隔膜的机械性能。由于复合隔膜与电解质之间的多重协同作用,用CCP-20隔膜组装的锂离子电池表现出更好的循环性能(100次循环后容量保持率为91%)。类似地,为了改正纯纤维素(cellulose fibers, CFs)隔膜孔隙大、机械强度低和易燃性高等缺陷,Zhang S. F.等^[35]以芳纶纳米纤维(ANFs)为填料,通过简单的抽滤法制备了CF/ANF复合隔膜。研究表明,CF/ANF-20复合隔膜具有优良的孔隙结构、优异的抗拉强度(33 MPa)和极强的阻燃性,显著提高了电池的安全性能。更重要的是,CF/ANF-20由于其优异的介孔结构,有效避免了电池循环过程中电解质的分解,100次循环后容量保持率高达89.6%。

除了普通纤维素,BC和CNF也是采用抽滤法制备锂离子电池隔膜的常用基材。例如,Huang C. H.等^[104]采用抽滤法制备了含有BC和埃洛石纳米管(halloysite nanotubes, HNTs)的复合纳米纤维膜。掺杂了HNTs的BC隔膜表现出优异的热稳定性和机械强度,以及高达369%的吸液率。此外,加入HNTs后BC锂离子电池隔膜的离子电导率高达5.13

mS/cm,远高于纯BC隔膜。CNF纤维之间的氢键作用,使以水为分散介质制备的隔膜纤维堆积紧密,难以形成多孔结构。研究者提出添加疏水性分散介质或者降低纤维素悬浮液浓度使纤维疏散堆积,提高隔膜的孔隙率。Chun S. J.等^[105]通过改变CNF悬浮液中分散介质(水、异丙醇)的配比制备出了一系列不同孔隙结构的电池隔膜,探究了由不同分散介质配比制备的隔膜对电池电化学性能的影响。当 $V(\text{异丙醇}):V(\text{水})=95:5$ 时,CNF隔膜具有高度互连的纳米多孔网络通道,并表现出优异的力学性能,此时隔膜的离子电导率为0.75 mS/cm。类似地,Sheng J.等^[106]通过抽滤法和乙醇浸泡工艺制备了超薄的CNF锂离子电池隔膜。经乙醇浸泡后的隔膜削弱了CNF纤维之间的氢键作用,隔膜表现出高孔隙率、均匀的纳米孔结构和优异的拉伸强度。

抽滤法跟造纸法的成膜机理类似,但成膜效率更高,隔膜厚度更易控制,且只适用于非水溶性的纤维素悬浮液。更重要的是,隔膜的孔隙结构可以通过改变纤维素悬浮液浓度或分散介质的极性来控制。分散介质的极性越小,纤维素悬浮液浓度越低,隔膜的孔隙率越高,孔径越大。这是因为非极性分散介质削弱了纤维素之间的氢键作用,纤维之间堆积更为疏松,孔隙率更高。

2.6 相分离法

相分离法是制备锂离子电池多孔膜的常用方法,包括热致相分离法(thermally induced phase separation, TIPS)和非溶剂致相分离法(nonsolvent-induced phase separation, NIPS)。相分离过程是一个简单的、多步骤的组合,包括纤维素溶解、隔膜浸渍、溶剂蒸发、相转化和凝固等^[107-108],如图6所示。

聚甲醛(polyoxymethylene, POM)主链中富含极性氧原子,与锂离子电池中的碳酸盐电解质有很强的相互作用,是制备高能量密度锂离子电池隔膜的优良材料。然而,POM溶解性较差,决定了其只能用TIPS法来制备锂离子电池隔膜。Liu J. C.等^[109]首次以TIPS法制备了POM/CNF锂离子电池隔膜。由于POM和CNF的高结晶度和高性能,POM/CNF复合隔膜显示出较大的拉伸强度(116 MPa),隔膜表面富含的极性基团和高度多孔结构赋予了隔膜极高的电解质吸液率(412%)。Liao H. Y.等^[110]首次用TIPS法制备了HDPE/MC共混多孔隔膜。此复合隔膜断面呈现出“蜂窝”状的孔结构。MC的引入有

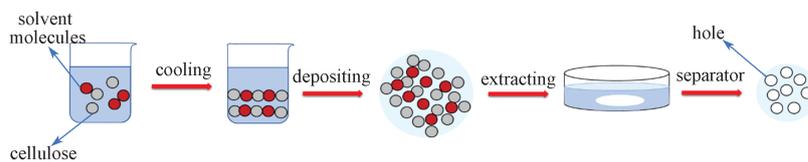


图6 相分离法制备隔膜示意图

Fig. 6 Figure of separator preparation by separation method

效提高了隔膜的吸液率和离子电导率，增强了电池的电化学性能。

NIPS法在制备高孔隙率纤维素隔膜领域备受关注^[108, 111]。其原理如下：将聚合物溶于溶剂中，形成均相溶液，再缓慢加入与溶剂互溶性更强的试剂（称为萃取剂）把溶剂萃取出来，形成以聚合物为连续相、溶剂为分散相的两相结构，最后除去溶剂，得到多孔材料。Cui J. Q.等^[112]以去离子水为凝固浴、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为添加剂，采用NIPS法制备了孔隙率高达68.8%的海绵状多孔结构PVDF/CA/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 锂离子电池复合隔膜。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 使隔膜表面有更多、更大的孔隙，并且在混合聚合物中孔隙相互连通，显著提高了离子电导率。Liu C. T.等^[113]采用NIPS法制备了聚乙烯醇（polyvinyl alcohol, PVA）/CNF锂离子电池复合隔膜。该隔膜有着1.1 mS/cm的离子电导率和230%的吸液率。可见，增加锂在隔膜中的含量是一种有效提高离子扩散效率和比容量的方法。M. Bolloli等^[23]以DMF为溶剂、乙醇为非溶剂，采用NIPS法制备了海绵状的PVDF/NCC复合多孔膜。NCC作为增强材料使隔膜表现出极强的热稳定性和优异的机械性能。复合隔膜在25℃下离子电导率为1.45 mS/cm。

采用相分离法制备锂离子电池隔膜的优点是可以控制致孔剂或有机溶剂的添加量来控制隔膜的孔隙率和孔径大小，得到高度贯通的多孔膜材料。然而，溶解纤维素需要用到大量的有机溶剂，在特定的溶胶-凝胶过程中，高温加热使有机溶剂蒸发^[47]，对环境产生危害。此外，考虑到溶剂的回收利用，工艺复杂性会增加，成本也增加。为解决上述问题，Wang Y.等^[114]以乙醇为非溶剂，以溶解在NaOH/尿素/水溶液体系中的普通棉浆为原料，通过非溶剂诱导相分离法，制备了一种新型纳米多孔再生纤维素隔膜（regenerated cellulose separator, RCS）。相比于其他类别的纤维素隔膜，RCS隔膜表现出优异的物理性能、较高的离子电导率（1.13 mS/cm）。

表1对不同纤维素隔膜的基本性能进行了简单的汇总。

3 结论与展望

纤维素作为可降解、可再生的绿色环保材料，具有成本低、热稳定性和化学稳定性优良等特点。因此，纤维素材料在锂离子电池隔膜领域有着巨大的应用价值。研究表明，纤维素材料经过合理的改性、共混或复合处理，其各项性能指标均可达到锂离子电池的使用要求。目前，纤维素基隔膜的制备技术主要包括造纸法、涂布法、静电纺丝法、铸膜法、抽滤法和相分离法，其中，造纸法是目前大规模生产纤维素基锂离子电池隔膜的最佳方法。

随着锂离子电池对环境要求日益严格以及应用的多样化，纤维素材料在锂离子电池隔膜领域的应用将更加广泛，生产工艺也趋于完善。结合当下锂离子电池隔膜行业的发展趋势，未来纤维素基锂离子电池隔膜的研究可从以下几个方面深入开展。

1) 提高纤维素隔膜的均匀程度。由于纤维素隔膜均是通过湿法制备而成，很难形成聚烯烃隔膜一样均匀的孔隙结构。这种结构的不均匀性会导致锂离子在隔膜表面均匀沉积困难，将对锂离子电池的循环稳定性和安全性造成严重影响。

2) 提高纤维素隔膜的机械强度。在实际生产过程中，电池隔膜应有足够大的机械强度，以承受电池组装过程中的碰撞或挤压应力。此外，电解液润湿后的纤维素隔膜力学强度急剧下降，这将会导致电池在长期循环过程中锂枝晶的生长，锂枝晶极易刺穿隔膜，造成电池的微短路。

3) 功能化改性。先进的锂离子电池隔膜可以具有额外的实用功能，甚至可以直接参与电池反应。因此，开发具有可控纳米结构的纤维素隔膜，如核壳、中空、多通道等，可为制备先进的功能化隔膜提供新的策略。

4) 减少锂枝晶的产生，提高电池循环稳定性。电池在长期循环过程中会产生锂枝晶，造成电池容量的降低。因此，可开发新型纤维素基无纺布膜、纤维素类凝胶聚合物电解质膜以及纤维素/金属有机骨

表 1 纤维素材料在锂离子电池隔膜中的应用

Table 1 Application of cellulose material in lithium battery separator

材 料	制备方法	孔隙率 / %	吸液率 / %	离子电导率 / (mS·cm ⁻¹)
SiO ₂ -PVDF-EC-PE ^[19]	涂布法			0.79
纤维素 - 多巴胺 ^[40]	造纸法	62	200	0.95
PVDF-MFC-Al ₂ O ₃ ^[41]	造纸法	56		1.28
MCC-PLA-PBS ^[47]	相分离法	69	138	2.06
CNF-PET ^[85]	造纸法	70	250	
ZIF8-CNF ^[52]	抽滤法	55		0.5
PVDF-HPF-CNC ^[26]	铸膜法			0.1
PVDF-CNC ^[24]	相分离法	63		
ANFs-BC ^[34]	抽滤法	83.9		12.54
ZIF-8@BC-30%ANFs ^[55]	抽滤法	62.4	267.8	1.60
BC-Al ₂ O ₃ ^[42]	涂布法	74.7	625	4.91
CA ^[62]	静电纺丝法	76	370	2.12
PVDF/PMMA/CA ^[63]	静电纺丝法	99.1	323	
M-SiO ₂ /CA ^[64]	静电纺丝法		248	1.54
CA/PI-COOH ^[31]	静电纺丝法	78	638	0.51
MC-LiClO ₄ ^[65]	铸膜法			1.36~7.57
MC-NWF ^[66]	铸膜法		80.7	0.29
PVDF-MC-PVDF ^[67]	铸膜法		136	1.5
CMC ^[70]	相分离法	62.5	75.9	0.48
MC/CMC/ LiClO ₄ ^[71]	铸膜法			1.2
PP-EC ^[73]	涂布法			0.74
PVDF-EC-SiO ₂ -PE ^[19]	涂布法			0.79
HEC-PP ^[74]	涂布法	39~73	180~800	0.95~2.03
PEO-HPC ^[76]	铸膜法			0.25
PMMA-HPMC ^[79]	相分离法			6.89
FCCN ^[81]	造纸法	70	270	2.0
纤维素 - 芳腈纶 ^[82]	造纸法	66	260	1.2
CNF- 针木叶浆 ^[83]	造纸法	60	177	
纤维素 -PVDF-HFP ^[85]	涂布法	70	260	1.78
CA-PVDF-HFP ^[27]	涂布法	65	280	1.04
CNF-SiO ₂ ^[91]	抽滤法	48		2.97
TEOS-SiO ₂ -BC ^[92]	涂布法			18.5
PVDF-HEC-PVDF ^[96]	静电纺丝法		135.4	0.88
CA-SiO ₂ ^[97]	静电纺丝法	78		0.62
PVDF-CA-LiNO ₃ ^[99]	铸膜法		150	3.0
纤维素 -ECH ^[100]	铸膜法		542~297	6.34~3.56
LC ^[101]	铸膜法	54.83~77.48	452~158	6.22~1.74
CNF-CCP ^[103]	抽滤法		95.7~195.0	0.31~3.16
CF-20%ANF ^[35]	抽滤法	49.5	157.4	0.75
BC-HNTs ^[104]	抽滤法	83	369	5.13
CNF ^[105]	抽滤法			0.75
POM-CNF ^[109]	相分离法	78	412	1.39
HDPE-MC ^[110]	相分离法	68	130	1.01
PVDF/CA/ Al(OH) ₃ ^[112]	相分离法	68.6	403.9	2.85
PVA-CNF ^[113]	相分离法	66.9	230	1.1
PVDF-NCC ^[23]	相分离法	61		1.45

架化合物 (metal-organic framework, MOF) 复合膜, 以提高电池的循环稳定性。纤维素类凝胶聚合物电解质膜可在电解液中浸润而溶胀, 形成聚合物凝胶体

系, 能有效降低电极与隔膜间的内阻, 适用于聚合物锂离子电池体系。纤维素无纺布膜具有丰富的三维网络结构, 能有效防止锂枝晶的生长。MOF 材料能显

著提高离子的筛分能力,其三维贯穿的固有孔道能为离子传输提供额外的高速通道,降低与电极材料的界面阻抗,提高电池的循环稳定性。

5)降低制造成本,简化生产工艺。相比于聚烯烃隔膜,湿法制备的纤维素隔膜往往过程繁琐、产率较低,制造成本较高,难以大规模生产。因此,纤维素隔膜的商业化应用还迫切需要探索先进而简化的制备工艺,以降低生产成本。

参考文献:

- [1] TABERNA P L, MITRA S, POIZOT P, et al. High Rate Capabilities Fe_3O_4 -Based Cu Nano-Architected Electrodes for Lithium-Ion Battery Applications[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(7): 567-573.
- [2] LIAO C, MU X W, HAN L F, et al. A Flame-Retardant, High Ionic-Conductivity and Eco-Friendly Separator Prepared by Papermaking Method for High-Performance and Superior Safety Lithium-Ion Batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 48: 123-132.
- [3] ARMAND M, TARASCON J M. Building Better Batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652-657.
- [4] CHENG D, YANG X, HE Z B, et al. Potential of Cellulose-Based Materials for Lithium-Ion Batteries (LiB) Separator Membranes[J]. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2016, 1(1), 18-21.
- [5] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928-935.
- [6] LEE H, YANILMAZ M, TOPRAKCI O, et al. A Review of Recent Developments in Membrane Separators for Rechargeable Lithium-Ion Batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(12): 3857-3886.
- [7] SHENG J, TONG S H, HE Z B, et al. Recent Developments of Cellulose Materials for Lithium-Ion Battery Separators[J]. *Cellulose*, 2017, 24(10): 4103-4122.
- [8] WANG Y X, LIU B, LI Q Y, et al. Lithium and Lithium Ion Batteries for Applications in Microelectronic Devices: A Review[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 286: 330-345.
- [9] GWON H, PARK K, CHUNG S C, et al. A Safe and Sustainable Bacterial Cellulose Nanofiber Separator for Lithium Rechargeable Batteries[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(39): 19288-19293.
- [10] HUANG X S. Separator Technologies for Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, 15(4): 649-662.
- [11] ZHANG S S. A Review on the Separators of Liquid Electrolyte Li-Ion Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164(1): 351-364.
- [12] 迟婷玉, 贺磊, 陈宗明, 等. 纤维素在锂离子电池隔膜中的应用[J]. *电池工业*, 2014, 19(4): 206-210. CHI Tingyu, HE Lei, CHEN Zongming, et al. Application of Cellulose in Li-Ion Battery Separators[J]. *Chinese Battery Industry*, 2014, 19(4): 206-210.
- [13] KIM M, SHON J Y, NHO Y, et al. Positive Effects of E-Beam Irradiation in Inorganic Particle Based Separators for Lithium-Ion Battery[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157(1): 790-794.
- [14] YONEDA H, NISHIMURA Y, DOI Y, et al. Development of Microporous PE Films to Improve Lithium Ion Batteries[J]. *Polymer Journal*, 2010, 42(6): 425-437.
- [15] CHO T H, TANAKA M, ONISHI H, et al. Battery Performances and Thermal Stability of Polyacrylonitrile Nano-Fiber-Based Nonwoven Separators for Li-Ion Battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 181(1): 155-160.
- [16] CHO T H, TANAKA M, OHNISHI H, et al. Composite Nonwoven Separator for Lithium-Ion Battery: Development and Characterization[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(13): 4272-4277.
- [17] LIANG X X, YANG Y, JIN X, et al. Polyethylene Oxide-Coated Electrospun Polyimide Fibrous Separator for High-Performance Lithium-Ion Battery[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2016, 32(3): 200-206.
- [18] 张志强, 李华, 吕晓渊, 等. 紫外光辐照接枝 MMA 改性锂离子电池 PE 隔膜[J]. *功能高分子学报*, 2011, 24(4): 398-403. ZHANG Zhiqiang, LI Hua, LÜ Xiaoyuan, et al. UV Irradiation Grafting of MMA on PE Separators for Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2011, 24(4): 398-403.
- [19] ZUO X X, WU J H, MA X D, et al. A Poly(Vinylidene Fluoride)/Ethyl Cellulose and Amino-Functionalized Nano- SiO_2 Composite Coated Separator for 5 V High-Voltage Lithium-Ion Batteries with Enhanced Performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 407: 44-52.
- [20] ZHANG H F, WANG X W, LIANG Y. Preparation and Characterization of a Lithium-Ion Battery Separator from Cellulose Nanofibers[J]. *Heliyon*, 2015, 1(2): e00032.
- [21] PENG K, WANG B, JI C C. A Poly(Ethylene Terephthalate) Nonwoven Sandwiched Electrospun Polysulfonamide Fibrous Separator for Rechargeable

- Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134: 135944810.
- [22] HAO J L, LEI G T, LI Z H, et al. A Novel Polyethylene Terephthalate Nonwoven Separator Based on Electrospinning Technique for Lithium Ion Battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 428: 11–16.
- [23] BOLLOLI M, ANTONELLI C, MOLMÉRET Y, et al. Nanocomposite Poly(Vinylidene Fluoride)/Nanocrystalline Cellulose Porous Membranes as Separators for Lithium-Ion Batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 214: 38–48.
- [24] ARBIZZANI C, COLÒ F, DE GIORGIO F, et al. A Non-Conventional Fluorinated Separator in High-Voltage Graphite/LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O₄ Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 246: 299–304.
- [25] LEE H, ALCOUTLABI M, WATSON J V, et al. Electrospun Nanofiber-Coated Separator Membranes for Lithium-Ion Rechargeable Batteries[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129: 1939–1951.
- [26] KELLEY J, SIMONSEN J, DING J. Poly(Vinylidene Fluoride-co-Hexafluoropropylene) Nanocomposites Incorporating Cellulose Nanocrystals with Potential Applications in Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(1): 487–493.
- [27] ZHANG J J, LIU Z H, KONG Q S, et al. Renewable and Superior Thermal-Resistant Cellulose-Based Composite Nonwoven as Lithium-Ion Battery Separator[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(1): 128–134.
- [28] SHI C, DAI J H, HUANG S H, et al. A Simple Method to Prepare a Polydopamine Modified Core-Shell Structure Composite Separator for Application in High-Safety Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 518: 168–177.
- [29] SHEN X, LI C, SHI C, et al. Core-Shell Structured Ceramic Nonwoven Separators by Atomic Layer Deposition for Safe Lithium-Ion Batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 165–173.
- [30] CHEN J H, LIU Q Z, WANG B, et al. Hierarchical Polyamide 6 (PA6) Nanofibrous Membrane with Desired Thickness as Separator for High-Performance Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(7): A1526.
- [31] DENG J H, CAO D Q, YANG X Q, et al. Cross-Linked Cellulose/Carboxylated Polyimide Nanofiber Separator for Lithium-Ion Battery Application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133934.
- [32] LEE J, LEE C L, PARK K, et al. Synthesis of an Al₂O₃-Coated Polyimide Nanofiber Mat and Its Electrochemical Characteristics as a Separator for Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248: 1211–1217.
- [33] LIANG X X, YANG Y, JIN X, et al. The High Performances of SiO₂/Al₂O₃-Coated Electrospun Polyimide Fibrous Separator for Lithium-Ion Battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 493: 1–7.
- [34] YANG Y, HUANG C H, GAO G H, et al. Aramid Nanofiber/Bacterial Cellulose Composite Separators for Lithium-Ion Batteries[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 247: 116702.
- [35] ZHANG S F, LUO J, DU M, et al. Safety and Cycling Stability Enhancement of Cellulose Paper-Based Lithium-Ion Battery Separator by Aramid Nanofibers[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 171: 111222.
- [36] 康卫民, 马晓敏, 赵义侠, 等. 锂硫电池隔膜材料的研究进展 [J]. *高分子学报*, 2015(11): 1258–1265.
KANG Weimin, MA Xiaomin, ZHAO Yixia, et al. Research Progress of Separator Materials for Lithium-Sulfur Batteries[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015(11): 1258–1265.
- [37] JABBOUR L, BONGIOVANNI R, CHAUSSY D, et al. Cellulose-Based Li-Ion Batteries: A Review[J]. *Cellulose*, 2013, 20(4): 1523–1545.
- [38] ZHANG T W, TIAN T, SHEN B, et al. Recent Advances on Biopolymer Fiber Based Membranes for Lithium-Ion Battery Separators[J]. *Composites Communications*, 2019, 14: 7–14.
- [39] LIZUNDIA E, COSTA C M, ALVES R, et al. Cellulose and Its Derivatives for Lithium Ion Battery Separators: A Review on the Processing Methods and Properties[J]. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2020, 1: 100001.
- [40] XU Q, KONG Q S, LIU Z H, et al. Polydopamine-Coated Cellulose Microfibrillated Membrane as High Performance Lithium-Ion Battery Separator[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(16): 7845–7850.
- [41] HUANG X S. Performance Evaluation of a Non-Woven Lithium Ion Battery Separator Prepared Through a Paper-Making Process[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 256: 96–101.
- [42] XU Q, WEI C Z, FAN L L, et al. A Bacterial Cellulose/Al₂O₃ Nanofibrous Composite Membrane for a Lithium-Ion Battery Separator[J]. *Cellulose*, 2017, 24(4): 1889–1899.
- [43] WANG Z H, XIANG H F, WANG L J, et al. A Paper-Supported Inorganic Composite Separator for High-Safety Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 553: 10–16.
- [44] RASHEED M, JAWAID M, KARIM Z, et al. Morphological, Physicochemical and Thermal Properties

- of Microcrystalline Cellulose (MCC) Extracted from Bamboo Fiber[J]. *Molecules*, 2020, 25(12): 2824.
- [45] DAS K, RAY D, BANDYOPADHYAY N R, et al. Study of the Properties of Microcrystalline Cellulose Particles from Different Renewable Resources by XRD, FTIR, Nanoindentation, TGA and SEM[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2010, 18(3): 355–363.
- [46] SUN C. True Density of Microcrystalline Cellulose[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2005, 94(10): 2132–2134.
- [47] THIANGTHAM S, RUNT J, SAITO N, et al. Fabrication of Biocomposite Membrane with Microcrystalline Cellulose (MCC) Extracted from Sugarcane Bagasse by Phase Inversion Method[J]. *Cellulose*, 2020, 27(3): 1367–1384.
- [48] 黄品歌, 张艳, 孟毅, 等. 生物质基天然纤维包装材料的研究现状及发展趋势[J]. *包装学报*, 2022, 14(5): 66–74.
HUANG Pin'ge, ZHANG Yan, MENG Yi, et al. Biomass-Derived Nature Fibers for Packaging Materials: The State-of-the-Art and Future[J]. *Packaging Journal*, 2022, 14(5): 66–74.
- [49] LEIJONMARCK S, CORNELL A, LINDBERGH G, et al. Single-Paper Flexible Li-Ion Battery Cells Through a Paper-Making Process Based on Nano-Fibrillated Cellulose[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(15): 4671–4677.
- [50] KLEMM D, KRAMER F, MORITZ S, et al. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials[J]. *Angewandte Chemie (International ed.)*, 2011, 50(24): 5438–5466.
- [51] KIM J H, LEE D, LEE Y H, et al. Nanocellulose for Energy Storage Systems: Beyond the Limits of Synthetic Materials[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(20): e1804826.
- [52] SUN X X, LI M C, REN S X, et al. Zeolitic Imidazolate Framework-Cellulose Nanofiber Hybrid Membrane as Li-Ion Battery Separator: Basic Membrane Property and Battery Performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 454: 227878.
- [53] YUE L N, XIE Y J, ZHENG Y D, et al. Sulfonated Bacterial Cellulose/Polyaniline Composite Membrane for Use as Gel Polymer Electrolyte[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 145: 122–131.
- [54] JIANG F J, YIN L, YU Q C, et al. Bacterial Cellulose Nanofibrous Membrane as Thermal Stable Separator for Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 279: 21–27.
- [55] ZHANG S F, LUO J, ZHANG F J, et al. A Porous, Mechanically Strong and Thermally Stable Zeolitic Imidazolate Framework-8@Bacterial Cellulose/Aramid Nanofibers Composite Separator for Advanced Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 652: 120461.
- [56] CHUN S J, LEE S Y, DOH G H, et al. Preparation of Ultrastrength Nanopapers Using Cellulose Nanofibrils[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, 17(3): 521–526.
- [57] GOU J R, LIU W Y, TANG A M, et al. Interfacially Stable and High-Safety Lithium Batteries Enabled by Porosity Engineering Toward Cellulose Separators[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 659: 120807.
- [58] NOGI M, IWAMOTO S, NAKAGAITO A, et al. Optically Transparent Nanofiber Paper[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(16): 1595–1598.
- [59] SIRÓ I, PLACKETT D. Microfibrillated Cellulose and New Nanocomposite Materials: A Review[J]. *Cellulose*, 2010, 17(3): 459–494.
- [60] LIU J S, LI W S, ZUO X X, et al. Polyethylene-Supported Polyvinylidene Fluoride-Cellulose Acetate Butyrate Blended Polymer Electrolyte for Lithium Ion Battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 226: 101–106.
- [61] ZHAO M K, ZUO X X, WANG C Y, et al. Preparation and Performance of the Polyethylene-Supported Polyvinylidene Fluoride/Cellulose Acetate Butyrate/Nano-SiO₂ Particles Blended Gel Polymer Electrolyte[J]. *Ionics*, 2016, 22(11): 2123–2132.
- [62] WENG B C, XU F H, ALCOUTLABI M, et al. Fibrous Cellulose Membrane Mass Produced via Forcespinning® for Lithium-Ion Battery Separators[J]. *Cellulose*, 2015, 22(2): 1311–1320.
- [63] YVONNE T, ZHANG C Y, ZHANG C H, et al. Properties of Electrospun PVDF/PMMA/CA Membrane as Lithium Based Battery Separator[J]. *Cellulose*, 2014, 21(4): 2811–2818.
- [64] HU J N, LIU Y Z, ZHANG M Z, et al. A Separator Based on Cross-Linked Nano-SiO₂ and Cellulose Acetate for Lithium-Ion Batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 334: 135585.
- [65] NDRURU S T C L, WAHYUNINGRUM D, BUNDJALI B, et al. Preparation and Characterization of Biopolymer Electrolyte Membranes Based on LiClO₄-Complexed Methyl Cellulose as Lithium-Ion Battery Separator[J]. *Journal of Engineering and Technological Sciences*, 2020, 52: 28–50.
- [66] LI M X, WANG X W, WANG Y F, et al. A Gel Polymer Electrolyte Based on Composite of Nonwoven Fabric and Methyl Cellulose with Good Performance for Lithium Ion Batteries[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(65):

- 52382–52387.
- [67] XIAO S Y, YANG Y Q, LI M X, et al. A Composite Membrane Based on a Biocompatible Cellulose as a Host of Gel Polymer Electrolyte for Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 270: 53–58.
- [68] KANIMOZHI K, KHALEEL BASHA S, SUGANTHA KUMARI V. Processing and Characterization of Chitosan/PVA and Methylcellulose Porous Scaffolds for Tissue Engineering[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, 61: 484–491.
- [69] EL-SAYED S, MAHMOUD K H, FATAH A A, et al. DSC, TGA and Dielectric Properties of Carboxymethyl Cellulose/Polyvinyl Alcohol Blends[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2011, 406(21): 4068–4076.
- [70] ZHU Y S, XIAO S Y, LI M X, et al. Natural Macromolecule Based Carboxymethyl Cellulose as a Gel Polymer Electrolyte with Adjustable Porosity for Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 288: 368–375.
- [71] NDRURU S T C L, PRAMONO E, WAHYUNINGRUM D, et al. Preparation and Characterization of Biopolymer Blend Electrolyte Membranes Based on Derived Celluloses for Lithium-Ion Batteries Separator[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2021, 44(2): 104.
- [72] SHI C, ZHANG P, CHEN L X, et al. Effect of a Thin Ceramic-Coating Layer on Thermal and Electrochemical Properties of Polyethylene Separator for Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 270: 547–553.
- [73] XIONG M, TANG H L, WANG Y D, et al. Ethylcellulose-Coated Polyolefin Separators for Lithium-Ion Batteries with Improved Safety Performance[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 101: 1140–1146.
- [74] LIAO H Y, ZHANG H Y, HONG H Q, et al. Novel Cellulose Aerogel Coated on Polypropylene Separators as Gel Polymer Electrolyte with High Ionic Conductivity for Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 514: 332–339.
- [75] ZHANG Q, CHEN C J, CHEN W S, et al. Nanocellulose-Enabled, All-Nanofiber, High-Performance Supercapacitor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(6): 5919–5927.
- [76] CHELMECKI M, MEYER W H, WEGNER G. Effect of Crosslinking on Polymer Electrolytes Based on Cellulose[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105(1): 25–29.
- [77] DYARTANTI E, SUNARYATI N, ALHAKIM R, et al. Recent Development of Polyvinylidene Fluoride/Cellulose Membranes Electrolyte Separator for Lithium Ion Batterie[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(16): 1595–1598.
- [78] UGURLU T, TURKOGLU M, GURER U S, et al. Colonic Delivery of Compression Coated Nisin Tablets Using Pectin/HPMC Polymer Mixture[J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2007, 67(1): 202–210.
- [79] GAN J, HUANG Y, GUO Z L, et al. Gel Polymer Electrolyte with High Performances Based on Poly(Methyl Methacrylate) Compositing with Hydroxypropyl Methyl Cellulose by Phase Inversion Method for Lithium-Ion Batteries[J]. *Functional Materials Letters*, 2021, 14: 2151017.
- [80] ZOLIN L, DESTRO M, CHAUSSY D, et al. Aqueous Processing of Paper Separators by Filtration Dewatering: Towards Li-Ion Paper Batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(28): 14894–14901.
- [81] ZHANG J J, YUE L P, KONG Q S, et al. Sustainable, Heat-Resistant and Flame-Retardant Cellulose-Based Composite Separator for High-Performance Lithium Ion Battery[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 1–8.
- [82] XU Q, KONG Q S, LIU Z H, et al. Cellulose/Polysulfonamide Composite Membrane as a High-Performance Lithium-Ion Battery Separator[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(2): 194–199.
- [83] 毛慧敏, 陆赵情, 何志斌, 等. 纳米纤维素与木浆混抄制备锂离子电池隔膜的性能研究 [J]. *中国造纸*, 2016, 35(10): 6–10.
MAO Huimin, LU Zhaoqing, HE Zhibin, et al. Properties of Lithium-Ion Battery Separator Prepared from Nanofibrillated Cellulose and Wood Pulp[J]. *China Pulp & Paper*, 2016, 35(10): 6–10.
- [84] SHENG J, WANG R B, YANG R D. Physicochemical Properties of Cellulose Separators for Lithium Ion Battery: Comparison with Celgard2325[J]. *Materials*, 2018, 12(1): 2.
- [85] DING G L, QIN B S, LIU Z H, et al. A Polyborate Coated Cellulose Composite Separator for High Performance Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(6): A834.
- [86] XIANG Y Y, LI J S, LEI J H, et al. Advanced Separators for Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Batteries: A Review of Recent Progress[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(21): 3023–3039.
- [87] 赵丽利, 朱永平, 王学营. 无机涂层改善锂离子电池聚烯烃隔膜性能研究 [J]. *无机材料学报*, 2013, 28(12): 1296–1300.
ZHAO Lili, ZHU Yongping, WANG Xueying. Inorganic Layer Coated Polyolefin Separator with High

- Performances for Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(12): 1296–1300.
- [88] 张 崧, 王玉海, 石 光, 等. 细菌纤维素/TiO₂ 锂离子电池复合隔膜的研究 [J]. *华南师范大学学报 (自然科学版)*, 2017, 49(2): 21–27.
- ZHANG Song, WANG Yuhai, SHI Guang, et al. Study on Bacterial Cellulose/TiO₂ Composite Separators for Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2017, 49(2): 21–27.
- [89] DENG Y M, SONG X N, MA Z, et al. Al₂O₃/PVDF-HFP-CMC/PE Separator Prepared Using Aqueous Slurry and Post-Hot-Pressing Method for Polymer Lithium-Ion Batteries with Enhanced Safety[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 212: 416–425.
- [90] JEON H, YEON D, LEE T, et al. A Water-Based Al₂O₃ Ceramic Coating for Polyethylene-Based Microporous Separators for Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 315: 161–168.
- [91] KIM J H, KIM J H, CHOI E S, et al. Colloidal Silica Nanoparticle-Assisted Structural Control of Cellulose Nanofiber Paper Separators for Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 242: 533–540.
- [92] JIANG F J, NIE Y, YIN L, et al. Core-Shell-Structured Nanofibrous Membrane as Advanced Separator for Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 510: 1–9.
- [93] LI Y F, LI Q H, TAN Z C. A Review of Electrospun Nanofiber-Based Separators for Rechargeable Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 443: 227262.
- [94] HUANG F L, LIU W T, LI P Y, et al. Electrochemical Properties of LLTO/Fluoropolymer-Shell Cellulose-Core Fibrous Membrane for Separator of High Performance Lithium-Ion Battery[J]. *Materials*, 2016, 9(2): 75.
- [95] XU Y F, PENG B, SU Y F, et al. Title Coaxial Electrospun Cellulose-Core Fluoropolymer-Shell Fibrous Membrane from Recycled Cigarette Filter as Separator for High Performance Lithium-Ion Battery[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3: 932–940.
- [96] ZHANG M Y, LI M X, CHANG Z, et al. A Sandwich PVDF/HEC/PVDF Gel Polymer Electrolyte for Lithium Ion Battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 245: 752–759.
- [97] BORIBOON D, VONGSETSKUL T, LIMTHONGKUL P, et al. Cellulose Ultrafine Fibers Embedded with Titania Particles as a High Performance and Eco-Friendly Separator for Lithium-Ion Batteries[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 189: 145–151.
- [98] SINGH S K, BALO L, GUPTA H, et al. Improved Electrochemical Performance of EMIMFSI Ionic Liquid Based Gel Polymer Electrolyte with Temperature for Rechargeable Lithium Battery[J]. *Energy*, 2018, 150: 890–900.
- [99] REHMAN A M, TUOQEER A M, TAHIR R, et al. Lithium Salt Doped Poly(Vinylidene Fluoride)/Cellulose Acetate Composite Gel Electrolyte Membrane for Lithium Ion Battery[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, 654: 12017.
- [100] DU Z, SU Y Z, QU Y Y, et al. A Mechanically Robust, Biodegradable and High Performance Cellulose Gel Membrane as Gel Polymer Electrolyte of Lithium-Ion Battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 299: 19–26.
- [101] SONG A M, HUANG Y, ZHONG X P, et al. Novel Lignocellulose Based Gel Polymer Electrolyte with Higher Comprehensive Performances for Rechargeable Lithium-Sulfur Battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 556: 203–213.
- [102] WANG Z H, PAN R J, RUAN C Q, et al. Redox-Active Separators for Lithium-Ion Batteries[J]. *Advanced Science*, 2017, 5(3): 1700663.
- [103] LÜ D, CHAI J C, WANG P, et al. Pure Cellulose Lithium-Ion Battery Separator with Tunable Pore Size and Improved Working Stability by Cellulose Nanofibrils[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 251: 116975.
- [104] HUANG C H, JI H, GUO B, et al. Composite Nanofiber Membranes of Bacterial Cellulose/Halloysite Nanotubes as Lithium Ion Battery Separators[J]. *Cellulose*, 2019, 26(11): 6669–6681.
- [105] CHUN S J, CHOI E S, LEE E H, et al. Eco-Friendly Cellulose Nanofiber Paper-Derived Separator Membranes Featuring Tunable Nanoporous Network Channels for Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(32): 16618–16626.
- [106] SHENG J, CHEN T, WANG R B, et al. Ultra-Light Cellulose Nanofibril Membrane for Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 595: 117550.
- [107] YANG Q, WU X Q, PENG H L, et al. Simultaneous Phase-Inversion and Imprinting Based Sensor for Highly Sensitive and Selective Detection of Bisphenol A[J]. *Talanta*, 2018, 176: 595–603.
- [108] XU D M, TENG G H, HENG Y Q, et al. Eco-Friendly and Thermally Stable Cellulose Film Prepared by Phase Inversion as Supercapacitor Separator[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 249: 122979.
- [109] LIU J C, YANG K, MO Y D, et al. Highly Safe Lithium-Ion Batteries: High Strength Separator from Polyformaldehyde/Cellulose Nanofibers Blend[J]. *Journal*

- of Power Sources, 2018, 400: 502–510.
- [110] LIAO H Y, HONG H Q, ZHANG H Y, et al. Preparation of Hydrophilic Polyethylene/Methylcellulose Blend Microporous Membranes for Separator of Lithium-Ion Batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 498: 147–157.
- [111] XIAO Q Z, WANG X Z, LI W, et al. Macroporous Polymer Electrolytes Based on PVDF/PEO-b-PMMA Block Copolymer Blends for Rechargeable Lithium Ion Battery[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 334(1/2): 117–122.
- [112] CUI J Q, LIU J Q, HE C F, et al. Composite of Polyvinylidene Fluoride-Cellulose Acetate with $\text{Al}(\text{OH})_3$ as a Separator for High-Performance Lithium Ion Battery[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 541: 661–667.
- [113] LIU C T, SHAO Z Q, WANG J Q, et al. Eco-Friendly Polyvinyl Alcohol/Cellulose Nanofiber- Li^+ Composite Separator for High-Performance Lithium-Ion Batteries[J]. RSC Advances, 2016, 6(100): 97912–97920.
- [114] WANG Y, LIU X, SHENG J, et al. Nanoporous Regenerated Cellulose Separator for High-Performance Lithium Ion Batteries Prepared by Nonsolvent-Induced Phase Separation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(44): 14756–14765.

(责任编辑: 邓 彬)

Research Advances on Cellulose Materials and Its Preparation Technologies of Separators for Lithium-Ion Battery

LIU Wenyong, WANG Nan

(Hunan Key Laboratory of Biomass Fiber Functional Materials, College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: With the rapid development in new energy industry, the research of high-performance lithium-ion battery has become a hot spot nowadays. As one of the most important components of lithium-ion batteries, separator not only determines the internal structure and internal resistance of lithium-ion batteries, but also plays a crucial role in the capacity, cycling and safety performance of the batteries. Cellulosic materials are abundantly sourced and environmentally friendly, and separators prepared from cellulose-based materials have high porosities, large surface-to-volume ratio, and high ionic conductivity, promising to be an excellent candidate for replacing conventional polyolefin separators. Different types of cellulose used in lithium-ion battery separators are outlined, with a comprehensive discussion and summary provided on the preparation techniques of cellulose separators and their performance. Finally, the problems to be solved in the field of cellulose lithium-ion battery separators and the development prospects of cellulose in the separator field are presented.

Keywords: cellulose; lithium-ion battery; separator; preparation method; composite material