二维材料功能化隔膜在锂电池中的应用

唐家东¹, 郑静², 郝振东¹, 赵晴¹, 张倩倩^{1*}, 刘晶冰¹, 汪浩^{1*}

1. 北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124;

2. 中国电子科技集团公司信息科学研究院, 北京 100086

* 联系人, E-mail: zhangqianqian@bjut.edu.cn; haowang@bjut.edu.cn

2020-08-10 收稿, 2020-09-20 修回, 2020-10-14 接受, 2020-10-22 网络版发表

北京市自然科学基金(L182008)和国家自然科学基金(21701003)资助

摘要 功能化隔膜对于锂二次电池的安全性能和电化学性能有着重要影响. 相比于其他改性传统聚烯烃隔膜的材料, 二维材料具有超薄的片层结构、高机械强度、高比面积以及可调的表面化学性质等优势. 本文综述了不同类型二维材料功能化隔膜在解决锂硫电池中多硫化物的穿梭效应、锂金属电池中负极枝晶生长问题, 以及锂离子电池中传统聚烯烃隔膜润湿性和热稳定差等问题的研究进展. 最后, 讨论了二维材料在锂电池隔膜中面临的机遇和挑战.

关键词 二维材料, 隔膜, 穿梭效应, 枝晶生长, 安全性, 循环稳定性

近年来, 随着人们对能源危机和环境问题的不断关注, 推动了电能存储技术的发展. 锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、自放电率低、速率性能好、环境友好等优点, 在便携式电子设备和电动汽车上得到广泛的应用^[1]. 然而, 商业化锂离子电池的能量和功率密度不能满足下一代电动汽车的发展要求, 因而需要探索更高能量和功率密度的锂电池体系, 锂硫电池的出现为下一代能源动力汽车的大规模应用开辟了方向. 此外, 锂二次电池体系还需要具有良好的安全性能和循环寿命. 因此, 包括电池正负极材料、隔膜以及电解液在内的所有基本组件都需要优化^[2]. 然而, 大多数研究工作都集中在开发高容量的正负极材料上, 隔膜材料的研究长期以来一直被人们所忽视. 事实上, 功能化隔膜对于锂电池的安全性和电化学性能也起着重要作用.

隔膜是锂电池的重要组成部分之一, 它不直接参与电化学反应, 其主要作用是隔离电池正负极, 防止电子直接传递, 避免电池短路, 同时可以储存电解液并为

离子输送提供通道. 理想的隔膜应具有较高的机械、化学、电化学和热稳定性, 以支持电池的长期安全运行, 同时隔膜的厚度要合适, 以达到力学性能和 Li^+ 输运性能之间的平衡. 此外, 预计一些电极材料或电解质不能解决的问题, 有望通过隔膜改性来解决. 例如, 在锂金属电池中, 锂负极枝晶生长问题给用户带来了严重的安全隐患, 阻碍了商业化的进程^[3]. 当硫作为正极活性材料时, 会带来多硫化物(polysulfides, PS)的穿梭效应, 降低电池的库仑效率和循环稳定性. 此外, 在锂离子电池中, 电解液的高润湿性和隔膜良好的渗透性是高效离子传输所必需的^[4].

开发功能性隔膜材料有望解决上述问题. 二维材料以其超高的比表面积、高选择性和优异的机械性能等独特优势在储能领域得到广泛的应用^[5]. 典型的例子是应用于锂硫电池隔膜材料中, 相比于商业化聚合物隔膜, 均匀完整的二维功能化隔膜可作为物理屏障阻挡PS的透过, 其二维表面的限域孔道可以进一步抑制穿梭效应, 同时保证 Li^+ 的快速传输, 而且表面官能团

引用格式: 唐家东, 郑静, 郝振东, 等. 二维材料功能化隔膜在锂电池中的应用. 科学通报, 2021, 66: 2555–2572

Tang J D, Zheng J, Hao Z D, et al. Applications of two-dimensional material-functional separator in lithium battery (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2555–2572, doi: 10.1360/TB-2020-1007

的存在可以均匀 Li^+ 通量,进而调控 Li^+ 的沉积行为,提高了锂负极的循环稳定性^[2,6]。此外,二维功能化隔膜具有有序的层间通道和丰富的纳米孔,可用于离子的快速传输^[7]。因此,二维功能化隔膜有望提高电池的安全性和电化学性能,促进高性能锂电池的发展。本文首先简要介绍了二维材料功能化隔膜在储能领域的独特优势及其构筑、表征方法。然后,重点介绍了利用二维材料功能化隔膜解决锂电池中多硫化物的穿梭效应、锂金属电池中负极的枝晶生长问题,以及锂离子电池中商业化隔膜润湿性和热稳定差等问题的研究进展。最后,讨论了二维材料功能化隔膜的应用前景和面临的挑战。

1 二维材料功能化隔膜的优势

二维材料是一种横向尺寸大于100 nm,而纵向尺寸仅保持几个原子层厚且具有片状结构的纳米材料^[5]。自2004年Novoselov等人^[8]采用机械剥离法从石墨中剥离出单层石墨烯以来,各种二维材料也逐步被探索出来。目前已报道的应用于锂电池隔膜的二维材料可分为以下几类:二维碳基材料(石墨烯、氧化石墨烯(GO)、还原氧化石墨烯(rGO)、石墨氮化碳等)、过渡金属氧/硫化物、过渡金属碳/氮化物或碳氮化物(MXenes)、层状双氢氧化物(LDHs)、黑磷(BP)、氮化硼(BN)以及二维金属有机骨架(MOF)等。与零维、一维或三维材料相比,二维材料在锂电池隔膜材料应用方面展现出许多优势。(1) 利用二维材料平行自组装特性,可以通过简单快捷的方法制备高质量的膜,且其具有形成均匀、覆盖紧密、易于加工的优点^[2]。(2) 二维材料在平面上具有强共价键和弱层间范德华力使其具有优异的机械强度和柔韧性^[9]。例如,石墨烯的杨氏模量和断裂强度分别高达1.0 TPa和42 N/m,且其可以承受超过20%的弹性变形而不断裂^[10]。因此,可以制备出具有良好力学性能的柔性膜,在锂金属电池中,具有高机械强度的二维隔膜可有效防止枝晶穿透隔膜,提高电池循环容量和安全性能。(3) 二维材料不仅具有极大的横向尺寸,而且保持原子层厚度,使其具有超高的比表面积^[11]。当用作锂硫电池隔膜时,具有高比表面积的隔膜材料可以增强对PS的吸附能力。(4) 二维材料表面特征易于调变,可以通过对表面的调控设计获得限域孔道^[12],用于修饰隔膜时可以通过限域作用阻挡PS的通过,同时促进 Li^+ 的快速传输,提高电池的循环稳定性。(5) 由于二维材料是超薄的片层结构,在用作隔膜

修饰层时,不会显著增加电池的质量和体积,也不会降低其能量密度^[13]。因此,基于二维材料功能化隔膜的诸多优势,其为未来高性能锂电池的发展开辟了新的机遇。

2 二维材料功能化隔膜的构筑方法

目前二维材料在锂电池隔膜中的应用,无论是作为隔膜修饰层还是自支撑膜,通常都不是精确的单层材料,而是由具有纳米片状形貌的多层材料组成。二维功能化隔膜的构筑一般分为两步。首先是制备二维材料,一般分为“自上而下”和“自下而上”的制备方法。其中,“自上而下”的方法是利用剥离、剪切、腐蚀等策略处理前驱体^[14],以获得所需二维材料。它包括超声辅助剥离法、插层协助剥离法、选择性抽出法等。一般使用超声辅助剥离法剥离石墨烯材料^[15],利用插层协助剥离法制备GO、二硫化钼(MoS_2)和蛭石纳米片,对于二维MXenes的制备通常是利用化学法选择性腐蚀掉MAX相中的A层原子所得^[16]。此类方法只适用于具有层状晶体结构的材料,且制备出的二维材料通常产量大、价格低廉,但是二维材料的层数往往不能精确控制,同时存在一些杂质,使得二维材料质量较低。若想获得高质量或者不具备层状结构的二维材料,则可采取“自下而上”的制备方法。它利用分子或原子作为构筑单位,通过晶体生长或自组装来获得所需二维材料^[14],包括化学气相沉积(CVD)、水/溶剂热合成法、模板法以及自组装法等。以石墨烯为例,利用CVD方法可以在铜衬底上生长出高质量单层石墨烯^[17],也可利用溶剂热合成法得到高质量的石墨烯材料,而且对于一些不具备层状结构的二维材料(MoO_3 、 MnO_2 等)可通过溶剂热合成法进行合成。在得到所需的二维材料后将其构筑成膜。目前,二维材料基薄膜结构包括旋涂、喷涂和浸涂层、气相沉积层以及层层自组装的膜层。通常来说,将获得的二维材料超声处理后使其均匀分散在无水乙醇或蒸馏水溶液中,一方面,可通过真空过滤或者层层自组装的方法在聚合物基底形成自支撑的二维薄膜;另一方面,可通过真空过滤或浆液涂覆修饰到普通隔膜表面,最后真空干燥即可。

3 二维材料功能化隔膜的表征方法

目前,锂电池中二维材料功能化隔膜的表征主要集中在对隔膜孔隙度、孔尺寸、润湿性、力学强度、热稳定性、离子选择性以及电导率等方面的测试。对

隔膜孔隙度测试通常使用的公式为^[18]

$$\text{Porosity}(\%) = \frac{W - W_0}{\rho_L V_0} \times 100, \quad (1)$$

其中, W_0 和 W 分别代表隔膜吸收液体电解质前后的质量, ρ_L 为液体电解质的密度, V_0 为隔膜的几何体积. 隔膜的孔隙率过高会导致孔隙无法有效关闭而降低电池性能, 孔隙率过低则隔膜吸收的电解质少, 导致电阻增加^[19]. 因此, 一个最佳的孔隙率可以保证隔膜吸收足够数量的电解质来提高离子电导率, 进而提高锂电池的功率密度.

对于隔膜孔径尺寸的测试通常采用比表面积测试法, 通常来说孔径要小于电极材料的颗粒尺寸, 以防止颗粒或枝晶穿透隔膜造成电池内部短路. 在锂硫电池中, 通常利用PS阴离子和 Li^+ 在动态直径方面的差异, 通过合理设计隔膜表面孔尺寸来实现 Li^+ 的传输而阻挡PS阴离子的透过, 提高电池循环稳定性. 对于隔膜润湿性的表征主要是通过测试电解质与隔膜之间接触角的大小来说明. 通常含有亲水性官能团的二维材料(如GO)修饰隔膜会大大提高隔膜的浸润性, 结合隔膜良好的孔隙率可以实现高离子电导率. 对隔膜力学强度的表征一般通过应力应变曲线来观察隔膜的机械强度, 而二维材料(如石墨烯、MXene)往往具有优异的机械性能, 在锂电池隔膜中可以防止锂枝晶的穿透, 提高电池的安全性能, 同样, 提高隔膜的热稳定性可提高电池在高温运行时的安全性. 对于离子选择性的测试通常在锂硫电池表征中频繁出现, 利用两个玻璃瓶对隔膜进行长时间的渗透实验, 以此来观察对PS穿梭效应的抑制情况. 而对于离子选择性的获得往往是通过修饰带负电基团或者合理调整孔径尺寸, 以实现 Li^+ 的选择性传输. 此外, 二维碳基材料通常具有良好的导电性, 作为隔膜修饰层时可以改善PS缓慢的动力学反应, 加快PS的转变, 提高活性物质利用率, 实现高性能的锂硫电池体系.

4 二维材料功能化隔膜在锂电池中的应用

4.1 锂硫电池

锂硫电池是以硫为正极、锂为负极构成的储能系统, 因具有高能量密度(2600 Wh/kg)、低成本及环境友好性等特点, 使其成为下一代最具前景的电化学储能装置. 尽管其具有这些优越的特性, 但在循环过程中低

库仑效率和快速的容量衰减阻碍了其商业化进程. 导致电池性能下降的主要原因是硫电极在充放电过程中产生可溶性的锂多硫化物(LiPSs), 它们会通过隔膜在两个电极之间来回穿梭, 并与电极材料发生反应, 降低活性物质硫的利用率. 为了应对这些挑战, 一种策略是发展复合电极材料, 如将硫嵌入多孔纳米结构的导电碳材料中^[20,21], 由于多孔碳材料具有较高的比表面积和导电性, 可以通过吸附PS及提高硫的利用率来提高电池的循环稳定性. 但是相当数量的电化学惰性主体材料的加入会在一定程度上降低电池的能量密度. 此外, 有研究表明, 对于电解质的改性也可以防止PS的溶解, 减轻穿梭效应^[22]. 然而, 这些电解质低离子电导率和高成本限制了其应用. 另一种策略是通过调整隔膜表面的物理/化学性质, 可有效阻挡PS的扩散, 提高电池的电化学性能. 相比于零维、一维和三维材料, 二维材料由于其高比表面积和可调的多孔结构, 在发展功能化隔膜方面彰显出独特优势. 它可以通过与PS的物理/化学作用来抑制其穿梭.

4.1.1 二维碳基材料

石墨烯是一种典型的二维碳材料, 其具有超高的比表面积($2630 \text{ m}^2/\text{g}$)^[23]、高杨氏模量(1 TPa)^[10]和超高的载流子迁移率($10000 \text{ cm}^2/(\text{V s})$)^[8]等特点, 且其二维结构易于组装成膜, 因此在抑制PS穿梭效应方面有重要作用. 通常使用二维材料修饰隔膜来抑制PS扩散, 进而提高电池的循环性能. Zhou等人^[24]利用插层法剥离石墨烯来修饰隔膜. 由于石墨烯的二维层状结构, 一方面可以实现与隔膜的紧密接触, 另一方面可作为物理屏障阻挡PS的透过^[25], 同时导电的石墨烯可以提高活性硫物质的利用率^[26]. 在 1.5 A/g 的电流密度下循环300次, 锂硫电池仍能保持 680 mAh/g 的放电容量. 随后, 该课题组^[27]又提出将硫和石墨烯涂覆在隔膜表面的集成结构, 在不使用金属集流体及硫基质材料的情况下, 极大提高了电池的重量能量密度. Zhang课题组^[28]采用商业化的MgO模板通过流化床CVD方法制备多孔石墨烯(PG)修饰隔膜, PG与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)结合使功能层具有良好的导电性、高比表面积、大孔隙体积以及对PS适当的化学吸附强度^[29,30]. 在硫负载量为 $1.8 \sim 2.0 \text{ mg/cm}^2$ 时, PG隔膜表现出超高的硫利用率86.5%(优于常规隔膜的55.6%)及超低的自放电现象(容量保持率达90%, 优于常规隔膜65%). 为了进一步抑制PS的迁移, 利用杂原子掺杂(如氮、硼)来创建化学吸附位点已发展成为一种有效的策略^[31]. Meng课题组^[32]采

用新型模板法合成了氮硫共掺杂的二维碳基材料修饰隔膜。其中,亲锂性的氮原子可以促进对LiPSs的化学吸附,掺杂硫的多孔碳可以通过改变相邻碳原子的电荷状态来增强碳与PS之间的吸附能力(图1(a)).因此,二维隔膜可以提供更有效的电化学吸附位点,表现出抑制PS穿梭的协同效应,比单独掺杂碳材料更有效^[34].在1 C的电流密度下,锂硫电池表现出高的初始容量1049 mAh/g,在500个循环后保持690 mAh/g以上的比容量,远高于采用普通隔膜的电池(图1(b)).此外,将二维氮掺杂的石墨烯构建成为具有丰富通道的三维结构,利用其高的表面积、多变的孔结构和丰富的氮掺杂,通过物理约束和化学吸附双功能协同作用,可以进一步提高对于PS的捕获能力^[35,36].

相比于一维材料(如碳纳米管)修饰隔膜,石墨烯具有更高的比表面积,可以实现对PS更大的吸附面,而且通过杂原子掺杂可进一步增加其活性吸附位点.由于二维纳米片成膜易产生聚集现象,因此通过石墨烯材料和一维材料复合修饰隔膜,可增强二维平面对PS的吸附能力.此外,在石墨烯表面引入功能性官能团可以更好地抑制PS的扩散.GO是石墨烯基材料最具吸引力的宏观形式之一,其表面具有丰富的官能团.Zhang课

题组^[33]报道了一种高机械强度、低电导率、具有选择性的GO膜,与报道的聚合物涂层相比,一方面,GO表面带负电荷的羟基和羧基官能团可以通过静电斥力阻挡PS,同时作为Li⁺跃迁的位点促进Li⁺的运输(图1(c)).另一方面,GO薄片的二维结构可以减少负载量,形成有效的PS阻挡层(图1(d)).在此基础上,为了进一步提高隔膜的离子选择性,该课题组^[37]提出PP/GO/Nafion三层膜策略,通过Nafion层的静电排斥作用进一步抑制PS的穿梭效应.类似地,像氧化碳纳米管(o-CNTs)^[38]、MOF^[39]以及金属氧/硫化物^[29,40]与GO复合成膜,可进一步实现对PS的化学吸附.不同于GO材料,rGO具有较高的导电性,因此,在隔膜上修饰的rGO涂层^[41]可作为上层集流体增加正极材料与隔膜之间的导电^[42],降低电荷转移电阻同时提高硫的利用率.此外,rGO/炭黑^[43]、rGO/Fe₃O₄^[44]、rGO/木质磺酸钠^[45]等均可使锂硫电池表现出优异的电化学性能.石墨氮化碳(g-C₃N₄)是一种类似于石墨具有二维层状结构的物质,采用g-C₃N₄修饰隔膜^[46],可以在不增加电池整体质量的情况下,利用其表面丰富的吡啶氮吸附位点来限制PS的迁移.此外,可进一步采用过渡金属配位g-C₃N₄和碳共轭修饰隔膜^[47],将极性多孔g-C₃N₄和催化金属的

图 1 (网络版彩色)二维碳材料修饰隔膜构型图、性能图以及表征图。(a) 利用氮硫共掺杂的二维碳材料修饰隔膜实现对多硫化物的阻挡;(b) 在1 C电流密度下的循环性能^[32], Copyright © 2018 American Chemical Society; (c) 带负电的GO膜抑制穿梭效应; (d) GO片层扫描电子显微镜(SEM)图像^[33], Copyright © 2015 America Chemistry of Society

Figure 1 (Color online) The configuration, performance and characterization of the separator were modified by 2D carbon materials. (a) A nitrogen-sulfur co-doped 2D carbon material coating separator to impede polysulfide; (b) cycling performance at 1 C^[32], Copyright © 2018 American Chemical Society; (c) GO membrane with negatively charged groups that retards shuttle effect; (d) SEM images of GO sheet layer^[33], Copyright © 2015 America Chemistry of Society

优点结合, 增强PS氧化还原反应的电子转移和电催化能力。

通过引入多功能中间层也可以实现对PS的阻挡, 改善反应动力学, 提高电池的安全性和稳定性. Ji课题组^[48]利用CVD方法在隔膜上沉积两层石墨烯, 修饰层厚度为0.6 nm, 负载量仅为0.15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 应用此隔膜的锂硫电池在0.5 C电流密度下循环1500次, 容量衰减率可降至每个循环0.026%. 类似地, 利用CVD方法在铜箔上生长连续单层石墨烯来修饰聚丙烯隔膜也实现了对PS的抑制作用^[49]. 与掺杂修饰隔膜改性方法类似, 利用氮、磷、硫等元素掺杂改性中间层可进一步提高对PS的吸附. Lai课题组^[50]通过原位氧化还原过程得到氮、硫共掺杂海绵状的石墨烯作为锂硫电池中间层, 如图2(b)所示, 透射电子显微镜(TEM)图像中观察到其类似海绵的形态. 如图2(a)所示, 碳表面具有丰富的氮、硫、氧原子, 因而可以显著增强与LiPS的结合^[51], 获得更好的倍率性能. 即使在6 C高倍率放电情况下, 锂硫电池仍能获得829 mAh/g的高容量. 类似地, 采用氮磷掺杂多孔碳复合石墨烯中间层^[52]以及采用g-C₃N₄、BN和石墨烯3种二维纳米片组成的多功能中间层^[53]也使得锂硫电池表现出优异的电化学性能. 此外, 采用多孔、导电的GO/CNT复合薄膜作为中间层^[54], 在防止LiPSs穿梭的同时提高了硫的利用率^[55]. Wang等人^[56]首次将rGO薄膜作为中间层引入锂硫电池, 一方面rGO的二维片状结构促进了自组装膜的形成, 另一方面可通过基底面和边缘的氧官能团和结构缺陷实现

对PS的锚定^[57]. 为了进一步抑制PS的扩散, rGO/C^[58]、rGO/MoS₂^[59]、硼原子掺杂^[60]或者磺化^[61]rGO中间层都是一种有效的策略.

4.1.2 二维过渡金属化合物

过渡金属氧/硫化物与PS之间存在强的化学相互作用, 可以有效吸附PS, 抑制其穿梭效应. Zhang课题组^[62]利用水热法合成了低成本、大比表面积的中空碳纳米纤维复合介孔 $\delta\text{-MnO}_2$ (HCNF@p $\delta\text{-MnO}_2$)修饰隔膜. 其中HCNF作为PS扩散的物理屏障同时提供良好的导电性, 而附着在HCNF壁上的多孔 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片可提供更多的吸附位点来捕获并加速LiPSs的转化. 由于两者的协同作用, 锂硫电池在0.5 C下经过200个循环后容量保留856.1 mAh/g. 类似地, 将层状 $\alpha\text{-MoO}_3$ 修饰到隔膜表面^[63], 在实现化学吸附的同时也可以显著催化PS的氧化还原反应^[64]. Tang课题组^[65]采用锂离子插层法制备了高导电率的MoS₂纳米片修饰Celgard膜, 修饰层厚度仅为350 nm(图3(c)). 由于MoS₂表面具有高密度的锂离子, 使得复合隔膜具有高的锂离子电导率^[66], 提高了电池的库伦效率(图3(a)). 此外, 各种氧化还原物质可以容纳于层状MoS₂纳米片中, 有效抑制了在低电压下高阶PS转化为固态硫化锂而形成绝缘层的现象, 进一步促进了Li⁺的传输. 如图3(b)所示, 在0.5 C下600次循环过程中容量衰减率每圈仅为0.083%, 库伦效率保持在99.5%以上.

过渡金属氧/硫化物不仅可以作为隔膜修饰层, 作为中间层时也可以使电池表现出优异的电化学性能.

图2 (网络版彩色)氮硫共掺杂石墨烯中间层构型以及倍率、结构表征图。(a) 利用氮硫共掺杂的石墨烯中间层阻挡多硫化物透过; (b) 氮硫共掺杂的石墨烯TEM图^[50]. Copyright © 2015 Elsevier

Figure 2 (Color online) The configuration, rate and structure characterization of the nitrogen-sulfur co-doped graphene interlayer. (a) The nitrogen-sulfur co-doped graphene interlayer is used to block polysulfide; (b) TEM image of graphene with nitrogen-sulfur co-doping samples^[50]. Copyright © 2015 Elsevier

图3 (网络版彩色) MoS₂/Celgard隔膜构型以及性能、结构表征图. (a) MoS₂/Celgard隔膜阻挡多硫化物; (b) 长循环性能图; (c) MoS₂修饰层横截面的SEM示意图^[65]. Copyright © 2017 Wiley-VCH

Figure 3 (Color online) MoS₂/Celgard separator configuration, performance and structure characterization diagram. (a) Using MoS₂/Celgard separator to block polysulfide; (b) long cycle performance; (c) SEM images of cross section of MoS₂ modification layer^[65]. Copyright © 2017 Wiley-VCH

Sun等人^[67]在石墨烯表面生长MnO₂作为中间层,通过MnO₂片层与可溶性PS之间的化学结合,增强了电池的比容量和循环稳定性.随后,Xie课题组^[68]采用多孔氮掺杂碳(NC)封装径向取向的MoS₂纳米片作为阻挡PS透过的中间层^[69].其中,高度定向的MoS₂纳米片避免了活性吸附位点的聚集,同时能催化MoS₂与高导电性碳壳层的整合,为捕获PS提供持续电子流^[59],改善了PS转换动力学.因此,锂硫电池在1500次充放电循环中容量衰减率仅为0.034%.类似地,MoS₂^[70]、MoS₂/CNTs^[71]以及MoS₂/TiN中间层^[72]也使电池表现出优异的电化学性能.

MXenes是一种二维层状过渡金属碳/氮化物或碳氮化物.自2011年Naguib等人^[73]首次报道MXenes以来,其高导电性、高活性的二维结构引起了全世界广泛的关注.此外,二维MXenes材料还具有较高的机械强度、亲水性和大比表面积等优势^[74].Wang课题组^[75]利用Ti₃C₂T_x MXene纳米片修饰隔膜,得益于其超薄的二维结构,在隔膜表面形成负载量仅为0.1 mg/cm²的均匀涂层(图4(a)).高导电性的纳米片层大大降低了电池的内部阻抗,高活性的二维表面通过金属Ti与S之间的相互作用来有效固定PS^[77].如图4(b)所示,锂硫电池在0.5 C下500次循环后仍保持550 mAh/g的高放电容量,容量衰减率每圈仅为0.062%.近期,Han课题组^[76]报道

了从0.16~0.016 mg/cm²不同Ti₃C₂T_x纳米片负载量的二维膜对穿梭效应的抑制效果.研究表明,即使在0.016 mg/cm²的最低负载量下,复合隔膜也能有效抑制PS的穿梭,且Li⁺的扩散系数随着隔膜上Ti₃C₂T_x层负载量的减少而增大.如图4(c)所示,得益于Ti₃C₂T_x材料的亲水性特征,Ti₃C₂T_x-PP隔膜与电解液之间表现出良好的润湿性,接触角为43.2°,远低于普通隔膜(56.5°),提高了离子电导率.为了避免Ti₃C₂T_x纳米片的堆叠,同时提高Li⁺的传输能力^[78],该课题组^[79]采用CNT和Ti₃C₂T_x纳米片组成三维交织骨架来涂覆隔膜,进一步提高了电池的电化学性能.目前,过渡金属氧化物、硫化物以及碳化物等二维材料修饰隔膜,主要通过化学吸附锚定PS.此外,通常将它们与CNT复合,来进一步提高活性硫的利用率.未来可以尝试与其他类型的一维材料复合修饰隔膜,或者探索不同类型的二维自支撑膜用于锂硫电池中.

4.1.3 二维黏土类材料

二维层状黏土类材料在抑制PS穿梭方面同样有着重要应用.例如,蒙脱土涂层^[80]在通过静电排斥阻挡PS的同时可以提高隔膜在电解液中的润湿性.Zhang课题组^[81]提出构建NiFe-LDH纳米板/氮掺杂石墨烯(NG)组成的协同层修饰隔膜,以抑制穿梭效应,增强反应动力学.如图5(a)所示,通过合理组装“亲硫”型LDHs和“亲

图4 (网络版彩色)二维MXene隔膜构型图以及循环、吸附、润湿性能表征图。(a) 常规隔膜和二维MXene功能化隔膜与多硫化物作用示意图。(b) MXene功能隔膜的锂硫电池在0.5和1 C下长循环性能^[75]。Copyright © 2016 American Chemical Society。(c) PP隔膜和Ti₃C₂T_x-PP隔膜对电解液的润湿性示意图^[76]。Copyright © 2019 Elsevier

Figure 4 (Color online) The 2D MXene separator configuration and the cycle, adsorption and wettability characterization diagram. (a) Scheme of the interaction between conventional separator and 2D MXene functional separator with polysulfide. (b) The long cycle performance of the Li-S battery with MXene functional separator at 0.5 and 1 C^[75]。Copyright © 2016 American Chemical Society. (c) The wettability of PP separator and Ti₃C₂T_x-PP separator to electrolyte^[76]。Copyright © 2019 Elsevier

锂”型NG, 使其与Sn²⁺和Li⁺形成协同化学作用, 催化LiPSs的氧化还原反应, 且二维LDH纳米板可以增加LiPSs结合位点的密度。因此, 在2 C下电池的初始放电容量高达812 mAh/g, 且1000次循环中容量衰减率每圈仅为0.06%(图5(b))。随后, 该课题组^[82]又提出一种通过剥离带负电荷的二维蛭石纳米片后自组装得到的层状隔膜, 通过静电排斥和层间通道分别实现了阻挡PS和选择性传输Li⁺的功能。此外, Geng课题组^[13]利用Mg₂Al-LDH纳米片修饰隔膜(图5(c), (d)), 大比表面积的LDH纳米片可通过静电排斥和化学吸附来抑制PS的扩散, 并且通过计算得知S-S键的长度约2 Å, 硫原子的半径为1.04 Å。因此, PS阴离子尺寸预估在1.36~2.50 nm之间, 远远大于Li⁺的尺寸(1.2 Å), 而由X射线衍射(XRD)测得LDH纳米片片层间距为1.13 nm, 因此利用PS阴离子与Li⁺动态直径的差异, 通过二维限域孔道实现Li⁺的选择性传输, 进而物理阻挡PS的透过, 实现高性能的锂硫电池体系。此外, 由于高比例表面原子的存在, 使得材料充分利用, 修饰层负载量仅为0.018 mg/cm², 厚度在20~30 nm之间, 因此几乎不会影响电池的能量密度。在锂硫电池中成功引入带正电荷的无机片层来修饰隔膜, 这为未来锂硫电池的高性能设计开辟了新的发展空间。类似地, 利用MgAl-LDH纳

米片和GO组装修饰隔膜, 可通过双层膜原子通道(~1.1 nm)完全阻挡较大PS(>1.5 nm)的透过^[83]。此外, 该隔膜也表现出良好的高温性能, 展现了二维纳米材料在锂硫电池隔膜中的应用前景。目前, 在锂硫电池中利用层状无机黏土类材料修饰隔膜主要集中在单一材料或与石墨烯类材料复合为主, 层状黏土材料与其他类型的二维材料或者一维材料进行复合有待进一步探索。此外, 由于无机二维纳米片良好的热稳定性, 因此可以扩展到锂离子电池隔膜材料中, 以提高电池的安全性能。

4.1.4 其他类型的二维材料

其他类型的二维材料功能化隔膜在抑制PS穿梭方面也有着重要作用, 如氮、磷化物^[84]和MOF材料。Chen课题组^[85]设计并制造了一种轻薄的选择性中间层结构, 将带正电荷氨基基团的功能化氮化硼(FBN)纳米片和石墨烯薄膜复合修饰在CNT/S正极表面。如图6(a)所示, 充电过程中PS阴离子会被带正电的-NH₂所捕获并限制在正极区域, 避免其溶解到电解质中, 然后在放电过程中被释放, 保证了电极氧化还原过程的完整性和稳定性。选择Cu²⁺和MnO₄²⁻作为例子来验证FBN对于阴阳离子的吸附性能。如图6(b), (c), CuCl₂溶液中加入FBN后, 在400~500 nm处出现Cu²⁺的新峰, 这是由于具

图5 (网络版彩色)二维无机纳米片修饰隔膜与多硫化物作用示意图以及长循环性能图。(a) LDH@NG层修饰隔膜与多硫化物作用示意图。(b) 在2 C下实现1000个充放电循环内的超高稳定性^[81]。Copyright © 2017 Elsevier. LDH@NG层隔膜实现对多硫化物的物理吸附(c)和化学吸附(d)^[13]。Copyright © 2016 Wiley-VCH

Figure 5 (Color online) The interaction mechanism diagram of 2D inorganic nanosheets modified separator and polysulfide, and the long cycle performance. (a) The interaction between LDH@NG layer coating separator and polysulfide. (b) The Li-S battery exhibits ultra-high stability with 1000 cycles at 2 C^[81]. Copyright © 2017 Elsevier. The separator was modified with LDH@NG layer achieving physical adsorption (c) and chemical adsorption (d) for polysulfides^[13]. Copyright © 2016 Wiley-VCH

有更多正电荷基团FBN加入到溶液中增加了 Cu^{2+} 的局部浓度,而在 K_2MnO_4 溶液中加入FBN后, MnO_4^{2-} 的峰减弱,揭示了带正电荷的FBN可以通过强静电相互作用对PS进行有效吸附。此外,复合涂层中的石墨烯有助于其形成导电的柔性膜,进一步降低电极界面转移电阻,提高了活性材料的利用率。因此在3 C下锂硫电池初始放电容量达1100 mAh/g,且在1000次循环中容量衰减率低至0.0037%。随后,该课题组^[86]将 CO_3^{2-} 基团引入到BN表面,通过静电排斥阻挡了PS的透过。黑磷(BP)是一种具有较高离子电导率和热稳定性的二维材料,用作隔膜修饰层时,可实现对PS的化学吸附,同时BP具有较高的导电性,可以提高硫的利用率^[87]。MOF材料由于高的比表面积、可调的化学性质及均匀形貌等特点引起了人们的广泛关注,当用作隔膜材料时可以有效抑

制PS的扩散。值得注意的是,目前用于修饰隔膜所用MOF均为三维结构,具有较低的电导率,但二维MOF纳米片具有高的原子利用率,低的离子传输阻力以及均匀的孔道。Zheng课题组^[88]利用二维 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 型MOF纳米片修饰隔膜,得益于其固有的微孔结构、亲水极性和导电特性使其易于与PS的接触和结合,促进了电化学反应动力学,减轻了梭形效应。类似地,利用湿化学法在不使用表面活性剂的情况下直接合成少量 $\text{Cu}_2(\text{CuTCPP})$ 分子层的MOF纳米薄片,通过自组装超薄纳米片可得到具有高定向、厚度可控、横向尺寸大、力学性能好的柔性膜,成功抑制了PS的穿梭效应^[89]。

4.2 锂金属电池

锂金属负极具有最高的比容量(3860 mAh/g)和最

图6 (网络版彩色)FBN/G中间层的电池构型以及FBN纳米片的离子选择性吸附表征。(a) FBN/G中间层与多硫化物阴离子作用示意图。CuCl₂溶液(b)和K₂MnO₄溶液(c)在FBN纳米片吸附前后的紫外光谱图^[85]。Copyright © 2017 Wiley-VCH

Figure 6 (Color online) The cell configuration of FBN/G interlayer and ion selective adsorption of FBN nanosheet were characterized. (a) Schematic of the interaction between FBN/G interlayer and polysulfide anions with FBN/G interlayer. UV spectra of CuCl₂ solution (b) and K₂MnO₄ solution (c) before and after FBN adsorption^[85]. Copyright © 2017 Wiley-VCH

低的氧化还原电位(-3.04 V vs. 标准氢电极), 这是锂金属电池具有极高理论能量密度的重要原因。然而, 在锂的电镀/剥离过程中, 锂负极会出现不可控的枝晶生长问题, 大大降低了电池的循环寿命, 同时带来安全隐患。采用二维材料功能化隔膜的锂金属电池表现出优异的电化学性能, 一方面, 具有高机械强度的二维材料修饰层可作为物理屏障来防止枝晶穿透隔膜; 另一方面, 二维材料的层间结构和表面缺陷特征^[6], 可以通过均匀Li⁺通量来调控Li⁺在负极表面的沉积行为, 抑制枝晶的生长。

Kim课题组^[90]采用真空过滤法在聚乙烯隔膜上沉积氮硫共掺杂的石墨烯(NSG)层, 提高了电池的循环稳定性。在NSG纳米片优异力学性能发挥作用的同时, 氮硫原子掺杂剂的引入可使锂金属表面保持均匀的离子通量, 同时掺杂剂中的孤对电子使得NSG纳米片表面呈现负电荷, 因此增强了二维隔膜与锂电极之间的界面相互作用, 释放了锂金属的表面张力, 抑制了负极表

面的枝晶生长。在240个周期循环后, 锂金属电池的库仑效率仍然接近100%。石墨炔(graphdiyne, GDY)是一种平面内具有大量原子级空腔(有效孔径5.3 Å)的二维碳材料, 因其在电池、催化等领域的诸多优势而受到广泛关注^[91]。Li课题组^[92]通过界面聚合合法在铜表面制备了超薄的二维GDY修饰层。一方面, 通过其表面的原子空腔实现了在电极界面附近Li⁺的均匀扩散, 显著改善了锂的成核和生长过程的超电位; 另一方面, 二维GDY隔膜具有优异的机械强度(14 GPa), 可有助于稳定SEI界面。因此, 得益于高面内孔密度和机械性能的二维隔膜可以有效抑制枝晶的生长。

与石墨烯和石墨炔类似, GO在抑制枝晶生长方面也起到关键作用^[93]。Foroozan等人^[94]通过在玻璃纤维膜表面喷涂GO纳米片并集成于结构中。如图7(a)所示, 在电池超过100个循环后电极表面形成了形状不规则的锂枝晶, 而应用GO修饰的复合隔膜, 负极界面呈现更加均匀光滑的锂沉积。GO表面存在缺陷位点及带负

图 7 (网络版彩色)GO 隔膜的离子沉积过程、电极界面表征以及过电位示意图。(a) 普通隔膜和 GO 隔膜的电极表面在循环后锂沉积的 SEM 图像。(b) GO 修饰隔膜后锂离子的沉积机理^[94]。Copyright © 2018 Wiley-VCH。(c) 普通隔膜和 GO-g-PAM 复合隔膜在电极表面锂沉积原理图。(d) GO-g-PAM 复合隔膜的电压时间分布图^[95]。Copyright © 2019 Nature

Figure 7 (Color online) The ion deposition process, electrode interface characterization and overpotential diagram of GO membrane. (a) SEM image of Li deposition on electrode surface of common separator and GO-modified separator after cycling. (b) Scheme of the deposition mechanism of Li⁺ with GO modified separator^[94]。Copyright © 2018 Wiley-VCH。(c) Scheme of Li deposition on the electrode surface of common separator and GO-g-PAM composite membrane. (d) Voltage-time profile of GO-g-PAM composite separator^[95]。Copyright © 2019 Nature

电的官能团,从分子动力学模拟结果可以看出(图7(b)),电解液中的Li⁺最初被吸附到GO表面,然后扩散到缺陷区域,通过缺陷部位传递到负极表面,延缓了Li⁺的转移,消除了尖端效应,使得锂沉积更加均匀。GO层的亲锂性、缺陷性、机械稳定性三者协同作用,提高了锂负极的循环稳定性。近期, Li等人^[95]将聚丙烯酰胺(PAM)接枝的GO刮涂在隔膜上,得到功能多孔双分子层复合膜。如图7(c)所示, PAM链上极性基团的亲锂特性可作为电解质快速扩散途径, GO优异的机械强度可降低锂负极体积变化引起的压力,实现在电极表面分子水平上均匀快速的Li⁺通量。在2 mA/cm²的高电流密度下,能够实现具有高库伦效率(98%)的无枝晶均匀锂沉积和超长时间(>2600 h)可逆锂的电镀/剥离(图7(d))。利用二维碳基材料修饰隔膜抑制枝晶生长,主要依靠的是其机械性能而非化学性能,应积极将材料的物理与化学性质相结合,协同抑制锂枝晶的生长。此外,二维涂层膜主要集中在石墨烯和GO,对于rGO以及其他二维复合材料涂层的研究仍需进一步探索。

利用高导热性和优异机械强度的BN纳米片修饰隔膜是抑制枝晶生长的有效方法(图8(a))。Hu课题组^[96]

报道了一种涂覆BN纳米片的热传导隔膜。该二维隔膜可提供快速的热扩散,均匀电极界面热分布并促进锂的均匀成核,进而抑制了枝晶的生长。如图8(b)所示,锂金属电池在0.5 mA/cm²电流密度下循环100个周期后库仑效率稳定在92%以上。随后,该课题组^[97]又利用3D打印将BN纳米片集成到聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)中,进一步提高了电池的电化学性能。Xie课题组^[98]利用层层自组制备了MoS₂/PAA二维复合隔膜,得益于MoS₂片层高的机械强度和离子导电性等特点^[99],在增强隔膜力学性能的同时调控Li⁺的沉积,有效抑制了枝晶的形成。因此,锂金属电池在1 C下循环2000次容量衰减率为每圈0.029%。He课题组^[100]通过电泳沉积技术实现了原子层间锂通道硅酸盐黏土嵌入PVDF-HFP(Li-MMT/PVDF-HFP)隔膜中。该二维复合隔膜1.31 nm的层间距为Li⁺提供大量的活性位点,促进了Li⁺的快速传输,且平行片层间可以统一Li⁺的流动方向,促进Li⁺在负极界面的均匀沉积,有效抑制了枝晶的生长。Li课题组^[101]报道了一种新型多孔碳修饰氮掺杂MXene纳米片(N-Ti₃C₂/C)修饰隔膜,金属锂在负极上无枝晶电镀行为是由于氮掺杂和多孔碳修饰在MXene

图8 (网络版彩色)采用BN隔膜抑制枝晶生长和循环性能示意图。(a) 二维BN纳米片修饰隔膜抑制枝晶生长;(b) 在 0.5 mA/cm^2 电流密度下锂离子电池循环稳定性示意图^[96]。Copyright © 2015 American Chemical Society

Figure 8 (Color online) Schematic of inhibiting dendrite growth and cycling performance of BN functional separator. (a) Scheme of 2D BN nanosheet modified separator to inhibit dendrite growth; (b) scheme of cycle stability of Li-metal battery at 0.5 mA/cm^2 ^[96]. Copyright © 2015 American Chemical Society

纳米薄片上的协同作用。均匀分布的氮原子可以作为 Li^+ 优先转运的场所,有效调节 Li^+ 通量^[102];多孔碳的高比面积可以大大降低镀锂过程中局部电流密度,从而显著增加枝晶成核时间,延长锂硫电池的循环寿命。此外,该二维纳米片同时可以实现对PS的有效吸附。因此,在 0.5 C 下硫负载量为 3.4 mg/cm^2 时循环500次后电池容量衰减率仅为每圈 0.07% 。

4.3 锂离子电池

安全性和低的离子电导率是锂离子电池应用中应首先考虑的问题,而功能化隔膜是解决这两个问题的关键组件。在锂离子电池中,传统的聚烯烃隔膜由于其表面极性较低,对电解液的润湿性较差,因此降低了离子电导率,使得电池容量和速率能力下降,且在高温条件下工作时隔膜的热稳定性较差,易引起电池短路现象,引发安全事故。因此目前发展锂离子电池功能化隔膜的重点就是提高隔膜的安全性能和离子电导率^[4],促进 Li^+ 的传输,提高电池的电化学性能。本节介绍了近年来利用二维材料修饰隔膜在锂离子电池中的研究进展。

Stephan课题组^[103]率先以PVDF-HFP为黏结剂制备了新型二维蒙脱土基陶瓷膜,该二维膜表现出良好的热稳定性、机械稳定性以及对于液体电解质有良好的润湿性。对于聚烯烃材料而言,其结构中的碳和氢具有较低的化学极性,因此对水的润湿性较差。如图9(a)所示,由于传统聚烯烃膜表面的水接触角较大,固-液-气界面的净牵引力增大,使得水无法渗透分离器。如图9(b)所示,表面能较低的溶剂对聚烯烃隔膜的接触角较低,气液界面的净牵引力向下。为了降低GO水溶液的表面能, Kim等人^[104]将GO均匀分散在水/异丙醇(IPA)混合物中,然后通过蒸发诱导沉积在聚烯烃膜上。由于

GO表面有许多亲水官能团以及GO覆盖的隔膜形态变化,通过改变隔膜的表面极性和多孔结构,可以获得良好的电解质润湿性。此外,GO层可以通过表面缺陷诱导的离子输运和较薄的沉积厚度来保持离子导电,提高了电池的电化学性能。类似地, Semnani课题组^[106]制备了PVDF/ TiO_2 /GO复合纳米纤维膜,与纯PVDF膜相比,GO的加入减小了纳米纤维的直径,增加了膜的孔隙率,孔隙的尺寸减小,增加小孔数量可以增加 Li^+ 转移的通道,使得电解质吸收率更高,这些特性开辟了锂离子电池隔膜材料应用前景。此外,利用带负电基团的功能化隔膜也可以增强 Li^+ 的传输。Lin等人^[105]通过碱性水解反应在PI隔膜表面修饰羧基($-\text{COOH}$)基团(图9(c)),利用含未共享电子对的 $-\text{COOH}$ 与溶剂化 Li^+ 的静电相互作用,提高了 Li^+ 的传输速率。此外, $-\text{COOH}$ 与 PF_6^- 之间的氢键显著减缓了 PF_6^- 在液体电解质中的传输速率。因此,相比于普通隔膜的 Li^+ 迁移数($0.2\sim 0.4$),带负电基团的功能化隔膜的 Li^+ 迁移数提高至 0.87 ,同时离子电导率也有略微提升。该课题组对 $-\text{COOH}$ 基团加快离子输运速率作了进一步的定量证明,通过纽曼模型计算功能化隔膜表面的离子传输速率(图9(d)),带负电的功能隔膜离子传输速率是普通PI隔膜的6倍多,大大提高了电池的速率性能。目前,大部分带负电的二维材料功能化隔膜多应用于锂硫电池中,利用其静电相互作用来阻挡PS阴离子的透过,进而提高电池的循环稳定性。因此,这项作为部分带负电的二维材料(如GO、MXene)修饰隔膜应用于锂离子电池中提供了广阔前景。另外,利用二维无机材料修饰隔膜可以提高隔膜的热稳定性。Park课题组^[107]将剥离的二维黏土纳米片分散在多孔PVDF-HFP骨架中来修饰隔膜,可以产生额外的孔隙,与初始隔膜的多尺度孔隙相结合可以

图9 (网络版彩色)采用功能化隔膜的润湿性以及离子相互作用示意图。(a) 常规隔膜的固液气界面示意图以及润湿性照片。(b) GO隔膜表面润湿性照片^[104]。Copyright © 2019 Nature。(c) 隔膜中锂离子和羧基基团的相互作用示意图。(d) 负电功能化隔膜中离子转移机制示意图^[105]。Copyright © 2018 Royal Society of Chemistry

Figure 9 (Color online) Schematic of the wettability and ion interaction of the functional separator. (a) Scheme of solid-liquid-gas interface and wettability picture of common separator. (b) Photograph of wetting characteristics of GO membranes^[104]。Copyright © 2019 Nature。(c) Schematic of the interaction between the ions and carboxyl groups on the separator. (d) Schematic of the ion transfer mechanism in the negatively charged functionalized separator^[105]。Copyright © 2018 Royal Society of Chemistry

获得额外的离子传输通道。此外, 少量二维黏土片的加入, 可以增加聚合物隔膜的热稳定性, 降低电池短路的可能性, 从而提高了电池的安全性能。

5 结论与展望

本文综述了近年来利用二维材料的独特优势在锂硫电池、锂金属电池以及锂离子电池隔膜中的研究进展。通过构筑不同类型的二维材料功能化隔膜, 有效提升了锂电池在库仑效率、循环稳定性及安全性等方面的性能。二维功能化隔膜在锂硫电池中可以抑制PS的穿梭效应, 其作用方式主要有以下三点: (1) 二维功能化隔膜可作为物理屏障, 阻挡PS的透过; (2) 隔膜表面存在的羧基等负电官能团静电排斥PS; (3) 通过功能化隔膜与PS之间的强化学作用来吸附PS, 提高锂硫电池的循环稳定性。在锂金属电池中可以抑制锂枝晶的生长, 其作用方式主要有三点: (1) 通过二维材料高的机械强度, 可作为物理屏障防止枝晶穿透; (2) 借助二维材料高的比表面积和缺陷特征, 可以作为Li⁺的载体, 在促进Li⁺传输的同时均匀离子通量, 进而调控枝晶的生

长; (3) 具有独特导热性质的二维材料(如BN), 其表面具有高的导热特征, 可以均匀电极表面的热分布, 进而调控Li⁺的沉积行为。基于这3种策略可以实现锂金属电池的安全性以及循环稳定性。在锂离子电池中, 二维材料可以改善普通聚烯烃隔膜润湿性和热稳定性差等问题, 提高Li⁺的电导率, 增强电池的安全性能。二维功能化隔膜主要通过其高比面积、亲水性官能团以及表面多孔结构来增加与电解液间的接触, 从而改善隔膜润湿性差的问题; 对于热稳定性的提高, 通常是选用二维无机材料修饰聚烯烃隔膜, 进而提高电池的安全性能。图10描述了二维材料功能化隔膜在锂电池中的作用。

二维材料在隔膜中的应用给锂二次电池带来机遇的同时也面临着一些挑战。在锂硫电池中, 二维材料对于PS的阻挡机理还不是很清楚, 若要实现大规模的商业化应用, 需要更多的原位表征技术和探索来阐明这一过程^[2]。在锂金属电池中, 二维材料对于枝晶的抑制主要在于其机械性能, 而非化学性能。因此, 可以进一步通过优化二维材料表面官能团来调整其化学性质, 增强对锂剥离/电镀的调控机制; 在锂离子电池中, 主要

图 10 (网络版彩色)二维材料功能化隔膜在锂电池中的作用示意图
Figure 10 (Color online) Schematic illustration of the role of 2D materials functional separators in lithium battery

依靠GO材料改性隔膜的润湿性以及无机材料提高隔膜的热稳定性,而对于其他类型二维材料在隔膜中的应用很少。目前,二维材料在隔膜中的应用大部分是集中在将其作为涂层修饰商业化的聚烯烃隔膜方面,而对于二维自支撑膜的研究需要引起关注。利用二维材料的结构优势,可以探索利用层层自组装方法构筑新型二维自支撑膜用于锂电池隔膜材料,以提高锂电池的安全性能以及电化学性能。此外,对于二维材料功能化隔膜的制备通常采用浆液涂覆或者真空过滤的方法,前者需要大量的黏结剂会增加修饰层的厚度,降低电池的能量密度,后者则会降低未来工业生产的效率,因此应该探索更方便、快捷以及可扩展的成膜方法。

参考文献

- Harks P P R M L, Mulder F M, Notten P H L. *In situ* methods for Li-ion battery research: A review of recent developments. *J Power Sources*, 2015, 288: 92–105
- Hu Y, Zhu X, Wang L. Two-dimensional material-functionalized separators for high-energy-density metal-sulfur and metal-based batteries. *ChemSusChem*, 2019, 13: 1366–1378
- Qian J, Henderson W A, Xu W, et al. High rate and stable cycling of lithium metal anode. *Nat Commun*, 2015, 6: 6362
- Xiang Y, Li J, Lei J, et al. Advanced separators for lithium-ion and lithium-sulfur batteries: A review of recent progress. *ChemSusChem*, 2016, 9: 3023–3039
- Zhang H. Ultrathin two-dimensional nanomaterials. *ACS Nano*, 2015, 9: 9451–9469
- Xie J, Liao L, Gong Y, et al. Stitching h-BN by atomic layer deposition of LiF as a stable interface for lithium metal anode. *Sci Adv*, 2017, 3: eaao3170
- Hao Z, Zhang Q, Xu X, et al. Nanochannels regulating ionic transport for boosting electrochemical energy storage and conversion: A review. *Nanoscale*, 2020, 12: 15923–15943
- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Novoselov K S, Geim A. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, 321: 385–388
- Tan C, Cao X, Wu X J, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chem Rev*, 2017, 117: 6225–6331
- Zhang L, Ding Y, Zhang C, et al. Enabling graphene-oxide-based membranes for large-scale energy storage by controlling hydrophilic microstructures. *Chem*, 2018, 4: 1035–1046
- Zhou Y, Hu G, Zhang W, et al. Cationic two-dimensional sheets for an ultralight electrostatic polysulfide trap toward high-performance lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Mater*, 2017, 9: 39–46
- Zhao C S. Preparation of two-dimensional materials and their application in lithium-ion battery (in Chinese). Master Dissertation. Beijing: Tsinghua University, 2017 [赵春松. 二维纳米材料的制备及其在锂离子电池中的应用. 硕士学位论文. 北京: 清华大学, 2017]
- Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 563–568
- Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, et al. MXenes: A new family of two-dimensional materials. *Adv Mater*, 2014, 26: 992–1005
- Li X, Cai W, An J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 2009, 324: 1312–1314
- Lee H, Yanilmaz M, Toprakci O, et al. A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 3857–3886
- Deimede V, Elmasides C. Separators for lithium-ion batteries: A review on the production processes and recent developments. *Energy Technol*, 2015, 3: 453–468
- Ren W, Ma W, Umair M M, et al. CoO/Co-activated porous carbon cloth cathode for high performance Li-S batteries. *ChemSusChem*, 2018, 11: 2695–2702
- Zhong Y, Chao D, Deng S, et al. Confining sulfur in integrated composite scaffold with highly porous carbon fibers/vanadium nitride arrays for

- high-performance lithium-sulfur batteries. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1706391
- 22 Zhang S, Ueno K, Dokko K, et al. Recent advances in electrolytes for lithium-sulfur batteries. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500117
- 23 Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors. *Nano Lett*, 2008, 8: 3498–3502
- 24 Zhou G, Pei S, Li L, et al. A graphene-pure-sulfur sandwich structure for ultrafast, long-life lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2014, 26: 625–631
- 25 Shi H, Dong Y, Zhou F, et al. 2D hybrid interlayer of electrochemically exfoliated graphene and Co(OH)_2 nanosheet as a bi-functionalized polysulfide barrier for high-performance lithium-sulfur batteries. *J Phys Energy*, 2018, 1: 015002
- 26 Hwang J Y, Kim H M, Shin S, et al. Designing a high-performance lithium-sulfur batteries based on layered double hydroxides-carbon nanotubes composite cathode and a dual-functional graphene-polypropylene- Al_2O_3 separator. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1704294
- 27 Zhou G, Li L, Wang D W, et al. A flexible sulfur-graphene-polypropylene separator integrated electrode for advanced Li-S batteries. *Adv Mater*, 2015, 27: 641–647
- 28 Zhai P Y, Peng H J, Cheng X B, et al. Scaled-up fabrication of porous-graphene-modified separators for high-capacity lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Mater*, 2017, 7: 56–63
- 29 Shi N, Xi B, Feng Z, et al. Insight into different-microstructured ZnO /graphene-functionalized separators affecting the performance of lithium-sulfur batteries. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 4009–4018
- 30 Zhou T, Zhao Y, Zhou G, et al. An in-plane heterostructure of graphene and titanium carbide for efficient polysulfide confinement. *Nano Energy*, 2017, 39: 291–296
- 31 Wei N, Cai J, Wang R, et al. Elevated polysulfide regulation by an ultralight all-CVD-built ReS_2 @N-Doped graphene heterostructure interlayer for lithium-sulfur batteries. *Nano Energy*, 2019, 66: 104190
- 32 Yang K, Zhong L, Qin J, et al. *In situ* laminated separator using nitrogen-sulfur codoped two-dimensional carbon material to anchor polysulfides for high-performance Li-S batteries. *ACS Appl Nano Mater*, 2018, 1: 3807–3816
- 33 Huang J Q, Zhuang T Z, Zhang Q, et al. Permselective graphene oxide membrane for highly stable and anti-self-discharge lithium-sulfur batteries. *ACS Nano*, 2015, 9: 3002–3011
- 34 Pei F, Lin L, Fu A, et al. A two-dimensional porous carbon-modified separator for high-energy-density Li-S batteries. *Joule*, 2018, 2: 323–336
- 35 Li Q, Song Y, Xu R, et al. Biotemplating growth of nepenthes-like N-doped graphene as a bifunctional polysulfide scavenger for Li-S batteries. *ACS Nano*, 2018, 12: 10240–10250
- 36 Song X, Wang S, Chen G, et al. Fe-N-doped carbon nanofiber and graphene modified separator for lithium-sulfur batteries. *Chem Eng J*, 2018, 333: 564–571
- 37 Zhuang T Z, Huang J Q, Peng H J, et al. Rational integration of polypropylene/graphene oxide/nafton as ternary-layered separator to retard the shuttle of polysulfides for lithium-sulfur batteries. *Small*, 2016, 12: 381–389
- 38 Zhang Y, Miao L, Ning J, et al. A graphene-oxide-based thin coating on the separator: An efficient barrier towards high-stable lithium-sulfur batteries. *2D Mater*, 2015, 2: 024013
- 39 Bai S, Liu X, Zhu K, et al. Metal-organic framework-based separator for lithium-sulfur batteries. *Nat Energy*, 2016, 1: 1–6
- 40 Li H, Sun L, Zhao Y, et al. A novel CuS /graphene-coated separator for suppressing the shuttle effect of lithium/sulfur batteries. *Appl Surf Sci*, 2019, 466: 309–319
- 41 Lin W, Chen Y, Li P, et al. Enhanced performance of lithium sulfur battery with a reduced graphene oxide coating separator. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A1624–A1629
- 42 Li C, Dong S, Guo D, et al. Ternary NiO/RGO-Sn hybrid flexible freestanding film as interlayer for lithium-sulfur batteries with improved performance. *Electrochim Acta*, 2017, 251: 43–50
- 43 Zhang K, Dai L, Xie L, et al. Graphene/carbon black Co-modified separator as polysulfides trapper for Li-S batteries. *ChemistrySelect*, 2019, 4: 6026–6034
- 44 Cheng P, Guo P, Liu D, et al. Fe_3O_4 /RGO modified separators to suppress the shuttle effect for advanced lithium-sulfur batteries. *J Alloys Compd*, 2019, 784: 149–156
- 45 Lei T, Chen W, Lv W, et al. Inhibiting polysulfide shuttling with a graphene composite separator for highly robust lithium-sulfur batteries. *Joule*, 2018, 2: 2091–2104
- 46 Huangfu Y, Zheng T, Zhang K, et al. Facile fabrication of permselective $\text{g-C}_3\text{N}_4$ separator for improved lithium-sulfur batteries. *Electrochim Acta*, 2018, 272: 60–67
- 47 Chen M, Zhao X, Li Y, et al. Kinetically elevated redox conversion of polysulfides of lithium-sulfur battery using a separator modified with transition metals coordinated $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with carbon-conjugated. *Chem Eng J*, 2020, 385: 123905
- 48 Du Z, Guo C, Wang L, et al. Atom-thick interlayer made of CVD-grown graphene film on separator for advanced lithium-sulfur batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 43696–43703

- 49 Ou X, Yu Y, Wu R, et al. Shuttle suppression by polymer-sealed graphene-coated polypropylene separator. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 5534–5542
- 50 Xing L B, Xi K, Li Q, et al. Nitrogen, sulfur-codoped graphene sponge as electroactive carbon interlayer for high-energy and -power lithium-sulfur batteries. *J Power Sources*, 2016, 303: 22–28
- 51 Wang L, Yang Z, Nie H, et al. A lightweight multifunctional interlayer of sulfur–nitrogen dual-doped graphene for ultrafast, long-life lithium-sulfur batteries. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 15343–15352
- 52 Zhou X, Liao Q, Bai T, et al. Rational design of graphene@nitrogen and phosphorous dual-doped porous carbon sandwich-type layer for advanced lithium-sulfur batteries. *J Mater Sci*, 2017, 52: 7719–7732
- 53 Deng D R, Bai C D, Xue F, et al. Multifunctional ion-sieve constructed by 2D materials as an interlayer for Li-S batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 11474–11480
- 54 Huang J Q, Xu Z L, Abouali S, et al. Porous graphene oxide/carbon nanotube hybrid films as interlayer for lithium-sulfur batteries. *Carbon*, 2016, 99: 624–632
- 55 Kong W, Yan L, Luo Y, et al. Ultrathin MnO_2 /graphene oxide/carbon nanotube interlayer as efficient polysulfide-trapping shield for high-performance Li-S batteries. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1606663
- 56 Wang X, Wang Z, Chen L. Reduced graphene oxide film as a shuttle-inhibiting interlayer in a lithium-sulfur battery. *J Power Sources*, 2013, 242: 65–69
- 57 Kim J, Cote L J, Huang J. Two dimensional soft material: New faces of graphene oxide. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 1356–1364
- 58 Li H, Sun L, Zhang Y, et al. Enhanced cycle performance of Li/S battery with the reduced graphene oxide/activated carbon functional interlayer. *J Energy Chem*, 2017, 26: 1276–1281
- 59 Tan L, Li X, Wang Z, et al. Lightweight reduced graphene oxide@ MoS_2 interlayer as polysulfide barrier for high-performance lithium-sulfur batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 3707–3713
- 60 Wu F, Qian J, Chen R, et al. Light-weight functional layer on a separator as a polysulfide immobilizer to enhance cycling stability for lithium-sulfur batteries. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 17033–17041
- 61 Lu Y, Gu S, Guo J, et al. Sulfonic groups originated dual-functional interlayer for high performance lithium-sulfur battery. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 14878–14888
- 62 Lai Y, Wang P, Qin F, et al. A carbon nanofiber@mesoporous $\delta\text{-MnO}_2$ nanosheet-coated separator for high-performance lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Mater*, 2017, 9: 179–187
- 63 Imtiaz S, Ali Zafar Z, Razaq R, et al. Electrocatalysis on separator modified by molybdenum trioxide nanobelts for lithium-sulfur batteries. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5: 1800243
- 64 Chen G, Song X, Wang S, et al. Two-dimensional molybdenum nitride nanosheets modified Celgard separator with multifunction for Li-S batteries. *J Power Sources*, 2018, 408: 58–64
- 65 Ghazi Z A, He X, Khattak A M, et al. MoS_2 /celgard separator as efficient polysulfide barrier for long-life lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606817
- 66 Sun Z, Wu X, Peng Z, et al. Compactly coupled nitrogen-doped carbon nanosheets/molybdenum phosphide nanocrystal hollow nanospheres as polysulfide reservoirs for high-performance lithium-sulfur chemistry. *Small*, 2019, 15: 1902491
- 67 Sun W, Ou X, Yue X, et al. A simply effective double-coating cathode with MnO_2 nanosheets/graphene as functionalized interlayer for high performance lithium-sulfur batteries. *Electrochim Acta*, 2016, 207: 198–206
- 68 Wu J, Li X, Zeng H, et al. Fast electrochemical kinetics and strong polysulfide adsorption by a highly oriented MoS_2 nanosheet@N-doped carbon interlayer for lithium-sulfur batteries. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 7897–7906
- 69 Jeong Y C, Kim J H, Kwon S H, et al. Rational design of exfoliated 1T MoS_2 @CNT-based bifunctional separators for lithium sulfur batteries. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 23909–23918
- 70 Wu J, Zeng H, Li X, et al. Dual-functional interlayer based on radially oriented ultrathin MoS_2 nanosheets for high-performance lithium-sulfur batteries. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2: 1702–1711
- 71 Yan L, Luo N, Kong W, et al. Enhanced performance of lithium-sulfur batteries with an ultrathin and lightweight MoS_2 /carbon nanotube interlayer. *J Power Sources*, 2018, 389: 169–177
- 72 Waqas M, Han Y, Chen D, et al. Molecular ‘capturing’ and ‘seizing’ MoS_2 /TiN interlayers suppress polysulfide shuttling and self-discharge of Li-S batteries. *Energy Storage Mater*, 2020, 27: 333–341
- 73 Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Adv Mater*, 2011, 23: 4248–4253
- 74 Tang X, Guo X, Wu W, et al. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) as high-performance electrode materials for lithium-based batteries. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801897
- 75 Song J, Su D, Xie X, et al. Immobilizing polysulfides with MXene-functionalized separators for stable lithium-sulfur batteries. *ACS Appl Mater*

- [Interfaces](#), 2016, 8: 29427–29433
- 76 Li N, Xie Y, Peng S, et al. Ultra-lightweight $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene modified separator for Li-S batteries: Thickness regulation enabled polysulfide inhibition and lithium ion transportation. [J Energy Chem](#), 2020, 42: 116–125
  - 77 Lin C, Zhang W, Wang L, et al. A few-layered Ti_3C_2 nanosheet/glass fiber composite separator as a lithium polysulphide reservoir for high-performance lithium-sulfur batteries. [J Mater Chem A](#), 2016, 4: 5993–5998
  - 78 Meng Q, Jin Q, Wang X, et al. 3D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ aerogel-modified separators for high-performance Li-S batteries. [J Alloys Compd](#), 2020, 816: 153155
  - 79 Li N, Cao W, Liu Y, et al. Impeding polysulfide shuttling with a three-dimensional conductive carbon nanotubes/MXene framework modified separator for highly efficient lithium-sulfur batteries. [Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp](#), 2019, 573: 128–136
  - 80 Ahn W, Lim S N, Lee D U, et al. Interaction mechanism between a functionalized protective layer and dissolved polysulfide for extended cycle life of lithium sulfur batteries. [J Mater Chem A](#), 2015, 3: 9461–9467
  - 81 Peng H J, Zhang Z W, Huang J Q, et al. A cooperative interface for highly efficient lithium-sulfur batteries. [Adv Mater](#), 2016, 28: 9551–9558
  - 82 Xu R, Sun Y, Wang Y, et al. Two-dimensional vermiculite separator for lithium sulfur batteries. [Chin Chem Lett](#), 2017, 28: 2235–2238
  - 83 Cui J, Li Z, Li J, et al. An atomic-confined-space separator for high performance lithium-sulfur batteries. [J Mater Chem A](#), 2020, 8: 1896–1903
  - 84 Babu G, Sawas A, Thangavel N K, et al. Two-dimensional material-reinforced separator for Li-sulfur battery. [J Phys Chem C](#), 2018, 122: 10765–10772
  - 85 Fan Y, Yang Z, Hua W, et al. Functionalized boron nitride nanosheets/graphene interlayer for fast and long-life lithium-sulfur batteries. [Adv Energy Mater](#), 2017, 7: 1602380
  - 86 Fan Y, Liu D, Rahman M M, et al. Repelling polysulfide ions by boron nitride nanosheet coated separators in lithium-sulfur batteries. [ACS Appl Energy Mater](#), 2019, 2: 2620–2628
  - 87 Sun J, Sun Y, Pasta M, et al. Entrapment of polysulfides by a black-phosphorus-modified separator for lithium-sulfur batteries. [Adv Mater](#), 2016, 28: 9797–9803
  - 88 Chen H, Xiao Y, Chen C, et al. Conductive MOF-modified separator for mitigating the shuttle effect of lithium-sulfur battery through a filtration method. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2019, 11: 11459–11465
  - 89 Tian M, Pei F, Yao M, et al. Ultrathin MOF nanosheet assembled highly oriented microporous membrane as an interlayer for lithium-sulfur batteries. [Energy Storage Mater](#), 2019, 21: 14–21
  - 90 Shin W K, Kannan A G, Kim D W. Effective suppression of dendritic lithium growth using an ultrathin coating of nitrogen and sulfur codoped graphene nanosheets on polymer separator for lithium metal batteries. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2015, 7: 23700–23707
  - 91 Li J, Gao X, Jiang X, et al. Graphdiyne: A promising catalyst-support to stabilize cobalt nanoparticles for oxygen evolution. [ACS Catal](#), 2017, 7: 5209–5213
  - 92 Shang H, Zuo Z, Dong X, et al. Efficiently suppressing lithium dendrites on atomic level by ultrafiltration membrane of graphdiyne. [Mater Today Energy](#), 2018, 10: 191–199
  - 93 Lee S H, Harding J R, Liu D S, et al. Li-anode protective layers for Li rechargeable batteries via layer-by-layer approaches. [Chem Mater](#), 2014, 26: 2579–2585
  - 94 Foroozan T, Soto F A, Yurkiv V, et al. Synergistic effect of graphene oxide for impeding the dendritic plating of Li. [Adv Funct Mater](#), 2018, 28: 1705917
  - 95 Li C, Liu S, Shi C, et al. Two-dimensional molecular brush-functionalized porous bilayer composite separators toward ultrastable high-current density lithium metal anodes. [Nat Commun](#), 2019, 10: 1–9
  - 96 Luo W, Zhou L, Fu K, et al. A thermally conductive separator for stable Li metal anodes. [Nano Lett](#), 2015, 15: 6149–6154
  - 97 Liu Y, Qiao Y, Zhang Y, et al. 3D printed separator for the thermal management of high-performance Li metal anodes. [Energy Storage Mater](#), 2018, 12: 197–203
  - 98 Wu J, Zeng H, Li X, et al. Ultralight layer-by-layer self-assembled MoS_2 -polymer modified separator for simultaneously trapping polysulfides and suppressing lithium dendrites. [Adv Energy Mater](#), 2018, 8: 1802430
  - 99 Pan Y, Li H, Chen Y, et al. A functional separator modified by synergistic MoS_2 and activated carbon for improved-performance lithium sulfur batteries. [Mater Res Express](#), 2019, 6: 045506
  - 100 Zhao J, Chen D, Boateng B, et al. Atomic interlamellar ion path in polymeric separator enables long-life and dendrite-free anode in lithium ion batteries. [J Power Sources](#), 2020, 451: 227773
  - 101 Jiang G, Zheng N, Chen X, et al. *In-situ* decoration of MOF-derived carbon on nitrogen-doped ultrathin MXene nanosheets to multifunctionalize separators for stable Li-S batteries. [Chem Eng J](#), 2019, 373: 1309–1318
  - 102 Guo D, Ming F, Su H, et al. MXene based self-assembled cathode and antifouling separator for high-rate and dendrite-inhibited Li-S battery. [Nano Energy](#), 2019, 61: 478–485
  - 103 Raja M, Kumar T P, Sanjeev G, et al. Montmorillonite-based ceramic membranes as novel lithium-ion battery separators. [Ionics](#), 2014, 20: 943–

948

- 104 Kim J Y, Shin D O, Kim K M, et al. Graphene oxide induced surface modification for functional separators in lithium secondary batteries. *Sci Rep*, 2019, 9: 1–7
- 105 Lin C E, Zhang H, Song Y Z, et al. Carboxylated polyimide separator with excellent lithium ion transport properties for a high-power density lithium-ion battery. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 991–998
- 106 Khassi K, Youssefi M, Semnani D. PVDF/TiO₂/graphene oxide composite nanofiber membranes serving as separators in lithium-ion batteries. *J Appl Polym Sci*, 2020, 137: 48775
- 107 Kim M, Kim J K, Park J H. Clay nanosheets in skeletons of controlled phase inversion separators for thermally stable Li-ion batteries. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 3399–3404

Summary for “二维材料功能化隔膜在锂电池中的应用”

Applications of two-dimensional material-functional separator in lithium battery

Jiadong Tang¹, Jing Zheng², Zhendong Hao¹, Qing Zhao¹, Qianqian Zhang^{1*}, Jingbing Liu¹ & Hao Wang^{1*}¹ Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;² Institute of Information Science Research, China Electronics Technology Group Corporation, Beijing 100086, China* Corresponding authors, E-mail: zhangqianqian@bjut.edu.cn; haowang@bjut.edu.cn

In recent years, people's continuous attention to energy crisis and environmental problems has promoted the development of electric energy storage technology. The emergence of lithium-ion battery (LIB) has profoundly impacted on society by providing energy storage for portable electronic devices, medical devices and electric vehicles. However, the electrode materials can only contribute a low capacity due to the intercalation reaction chemistry, specific capacity of Li-ion batteries cannot be further improved. Therefore, lithium secondary battery systems with higher energy and power density need to be developed for the next generation of electric vehicles. The lithium metal has an extremely high theoretical specific capacity (3860 mAh/g) and low redox potential (−3.04 V vs. standard hydrogen electrode), giving the lithium battery a high energy density when used as a anode material. And when sulfur used as a cathode material, its theoretical specific capacity reaches 1672 mAh/g, thus the theoretical energy density of the lithium sulfur (Li-S) battery system is as high as 2600 Wh/kg. However, the polysulfides in Li-S battery seriously affect the safety and electrochemical performance of the cell. When lithium metal used as anode materials, the uncontrolled dendrite growth also brings serious safety risks to users. Therefore, all the basic components of lithium batteries, including the anode, cathode, separator and electrolyte, need to be optimized. Most of the current research has focused on the development of high-capacity anode and cathode materials. In fact, functional separators have an important impact on the safety and electrochemical performance of lithium secondary batteries. Compared with other materials that modified commercial polyolefin membranes, two-dimensional materials offer the advantages of ultra-thin laminate structure, high mechanical strength, high specific area, and adjustable surface chemical properties. Therefore, in Li-S batteries, two-dimensional material-functionalized separators can inhibit the shuttle effect of polysulfides through chemical adsorption and confined pore channels. In Li-metal batteries, the inhibition of dendritic growth by two-dimensional functional membranes is mainly due to its high mechanical strength, thermal conductivity and the ability to regulate ion transport flux through defect sites. And in Li-ion batteries, the two-dimensional functional separator mainly improves the wettability and poor thermal stability of routine polyolefin membrane, thus it greatly enhances the electrochemical performance and safety performance of lithium cells. This review first introduces the unique advantages of two-dimensional materials in the membrane, including parallel self-assembly feature, excellent mechanical strength and flexibility, ultrahigh specific surface area, surfaces are easily modified and element doped and ultrathin laminar structure. Then the review briefly describes the method of constructing two-dimensional materials separators and its characterization. Subsequently, this paper focuses on the application of different types of two-dimensional materials functional membranes in solving polysulfide shuttle effect in Li-S batteries, dendrite growth of anode in Li-metal batteries, as well as poor wettability and thermal stability of commercial separator in Li-ion batteries. Finally, the remaining opportunities and challenges of two-dimensional materials in Li battery separator materials are briefly discussed.

two-dimensional material, separator, shuttle effect, dendrite growth, security, cyclic stabilitydoi: [10.1360/TB-2020-1007](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1007)