

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.09.029

可充电钠离子电池隔膜研究进展

王学军^{1,2}, 杨峰^{1,2}, 杨孝虎¹, 朱森¹

(1. 中国平煤神马集团蓝天化工股份有限公司, 河南驻马店 463100; 2. 河南平煤神马采日储能科技有限公司, 河南驻马店 463000)

摘要:介绍了可充电钠离子电池的工作机理及其在成本、寿命、安全和大规模储能等方面的优势。简述了隔膜性能对电池的电化学性能、耐用性及安全性的影响。回顾了近几年钠离子电池隔膜的研究进展,包括聚烯烃微孔膜、玻璃纤维膜、聚合物电解质膜、静电纺丝膜、纤维素基隔膜和阳离子交换膜等,并分析了各自的优缺点。讨论了隔膜产业化过程面临的问题尤其是在安全方面面临的挑战,指出电解质润湿性更佳、离子电导率更高、耐枝晶性更强、热稳定性更好是隔膜研究的方向。

关键词: 钠离子电池; 隔膜; 安全; 可充电电池; 储能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)09-0181-08

Research Progress on Separator of Rechargeable Sodium-Ion Battery

Wang Xuejun^{1,2}, Yang Feng^{1,2}, Yang Xiaohu¹, Zhu Sen¹

(1. China Pingmei Shenma Bluesky Chemical Co., Ltd., Zhumadian 463100, China;

2. Henan Pingmei Shenma Sermatec Energy Storage Technology Co., Ltd., Zhumadian 463000, China)

Abstract : The working mechanism of rechargeable sodium-ion batteries was introduced along with their advantages in cost, lifespan, safety, and large-scale energy storage. The impacts of separator performance on the electrochemical performance, durability, and safety of batteries were briefly described. The research progress of sodium ion battery separators in recent years were reviewed, including polyolefin microporous membranes, glass fiber membranes, polymer electrolyte membranes, electrospun membranes, cellulose based membranes, and cation exchange membranes. The respective advantages and disadvantage of respective membranes were analyzed. The problems, especially the safety challenges of separators faced in the industrialization process were discussed. It was pointed out that the research directions of separators were superior electrolyte wettability, higher ion conductivity, stronger dendrite resistance, and better thermal stability.

Keywords : sodium-ion battery ; separator ; safety ; rechargeable battery ; energy storage

“双碳”背景下,“源网荷储一体化”作为可实现能源资源最大化利用的运行模式,成为构建新型电力系统的重要发展路径。其中储能技术可以起到提高新能源消纳存储、增强电网稳定性、削峰填谷和应急供电等多重作用,从而更经济、高效和安全地提高电力系统功率动态平衡能力。为实现智能电网,开发和部署低成本的大规模储能技术对于实现更清洁、更可持续的能源至关重要。虽然以抽水储能为代表的机械储能占据市场主导地位,但现场地理限制仍然阻碍了其广泛应用。电化学储能(EES)在源、网和用户侧等不同场景都具有独特的优势,同时响应更快。锂离子电池(LIB)是EES的代表,具有寿命长、能量密度高、环境适应性强等特点,但

锂的低丰度高成本是其可持续发展的最大障碍。与LIB原理类似的钠离子电池(SIB)具有安全性更突出、高低温性能优异、快充倍率高和环境友好性等优势,商业应用方兴未艾,在大规模储能方面备受关注^[1]。钠元素地壳丰度为2.64%(是锂的440倍),广泛易得且无毒,更具可持续性。而且SIB的正极、负极都可以使用比LIB更便宜的材料,具备显著的成本优势。

SIB电池与其他基于电化学反应原理的储能装置一样,有三个主要部件即电极、电解质和隔膜。隔膜,是可充电电池中最重要的部件之一,可能也是讨论相对最少的部件之一。最近Yu等^[2]对SIB的设计、制造和成本等产业化问题进

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0604706)

通信作者: 朱森, 经济师, 主要从事经济管理、低碳经济及储能技术研究

收稿日期: 2023-06-21

引用格式: 王学军, 杨峰, 杨孝虎, 等. 可充电钠离子电池隔膜研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(9): 181-188.

Wang Xuejun, Yang Feng, Yang Xiaohu, et al. Research progress on separator of rechargeable sodium-ion battery[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(9): 181-188.

行了总结探讨;Yadav等^[3]系统分析了SIB各组件优化策略及SIB大规模商业化所面临的挑战;Zhao等^[4]则总结了当前SIB技术所取得的商业成就及面临的技术问题,重点介绍了全球五家主要的SIB公司;Guo等^[5]讨论了影响SIB安全的因素及其智能监测方法。这些文献都认为虽然产业链尚未完善但SIB产业化已经起步,目前基本具备了大规模工业化的技术和市场条件。但这几篇综述都没有对SIB隔膜进行重点阐述甚至提及。实际上,除了阴阳极材料和电解液外,隔膜也是SIB中不可或缺的部件,直接影响电池的 electrochemical 性能^[6],尤其是安全性^[7]。尽管SIB的大多数隔膜系统都是从LIB移植或继承来的,但它们也有自己的特点^[8]。因此,有必要对SIB隔膜研究进展进行总结和展望,为开发适应SIB的隔膜提供参考。

1 SIB与隔膜

SIB在工作原理、制造工艺、设备兼容性、应用场景等方面与锂电池更为相似。SIB的工作原理与“摇椅”型LIB类似,在充放电过程中,钠离子在正、负极之间往返嵌入/脱嵌。SIB主要包括钠硫电池、钠盐电池、钠空气电池、有机系钠离子电池、水系钠离子电池等。正极材料有层状氧化物、普鲁士蓝类,以及聚阴离子型包括磷酸铁钠、磷酸钒钠 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3(\text{NVP})$ 、氟磷酸钒钠 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3(\text{NVPF})$ 等NASICON型钠超离子导体,负极材料以硬碳为主。电池的充放电能力通常用倍率表示,即电池在规定的时间内放出其额定容量时所需要的电流值,在数据值上等于电池额定容量的倍数,通常以字母C表示。

隔膜是隔开阴极和阳极的物理屏障,理想的隔膜应同时具有尽量高的离子渗透性和电子绝缘性,以实现离子快速传递并保持能量高效转换^[9]。隔膜失效的原因主要有:高温导致软化、收缩,甚至燃烧;金属枝晶穿透导致电极短路;挤压碰撞造成的损伤等。因此实用的隔膜应同时满足低厚度、多微孔、电解质润湿性、足够的力学性能、良好的化学和热稳定性等要求^[10]。虽不参与电池反应,但隔膜的这些性能指标不仅关系着电池的充放电性能,还影响着电池应用的耐久性和安全性。陈曦^[11]分析了全球SIB隔膜的专利申请情况,认为SIB隔膜制备方法仍然在借鉴锂离子电池的制备方法,创新并不多,而钠离子电池隔膜性能提高的关键是在材料上。这意味着隔膜的结构及不同特性之间需要进行一定的权衡,从材料开发到制造工艺都面临诸多挑战。目前主流的微孔聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等聚烯烃商业隔膜不能完全满足实用要求,也尚未形成可供SIB使用的产品标准或规范^[12],开发性能优异、安全可靠的隔膜对电池行业的进一步发展具有重要意义。

2 隔膜进展

2.1 微孔隔膜

在工业生产中,聚烯烃类微孔隔膜主要是湿法(热致相分离法)或干法(熔融拉伸法)成膜,干法又可分为单向和双向拉伸工艺。湿法膜具有互连孔隙和曲折的微观结构,更适合

长循环寿命电池,而干法膜因其开放和笔直的多孔结构更适合高功率密度电池。PE、PP及其复合隔膜因具有良好的力学性能、化学稳定性、足够的孔隙率和经济性等优势,被广泛应用于LIB。但商用聚烯烃基膜很少用于SIB,因为SIB中使用的通常是碳酸酯基电解质,这使得隔膜很难完全润湿和吸收足够的电解质。同时,聚烯烃微孔膜热稳定性和抗枝晶性较差等,都会影响电池性能而且在高温下可能会导致安全问题^[13]。

利用二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)和二氧化钛(TiO_2)等无机材料的亲水性和耐热性的优势,制备陶瓷涂层聚烯烃隔膜是一种有效解决方案^[14]。Mun等^[15]通过简单的化学改性将二氧化硅基质掺入PE隔膜中,在保持初始隔膜厚度的同时表现出高润湿性和离子导电性。即使在140℃的高温下,纳米二氧化硅浸渍PE也能显著提高热稳定性和高尺寸稳定性。Zhao等^[16]利用旋涂方法制备了 AlOx 改性聚乙烯(AlOx-MPE)隔膜。然后将阴极和阳极浆料浇铸到 AlOx-MPE 隔膜的两侧,来构建薄膜电池。电池在不同变形状态下具有强大的可循环性,最大输出功率约1 049 W/kg,有望用于可穿戴柔性钠离子电池。

Suharto等^[17]将聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)与 ZrO_2 纳米颗粒的聚合物涂层引入PE隔膜中来制备。精细分散的 ZrO_2 纳米颗粒在聚合物涂层中诱导形成许多微孔,使复合隔膜的结构更加开放。用于SIB的碳酸亚乙酯(EC)/碳酸亚丙酯(PC)液体电解质即使在测试1 h后也不会被PE隔膜吸收,而上述涂层隔膜被电解质完全润湿。相应SIB具有稳定的循环性能,在50次循环后仍有优异的比容量保持率(95.8%)。

Yang等^[18]制备了一种三明治型聚丙烯- TiO_2 -聚丙烯(PP- TiO_2 -PP)夹层隔膜。使用少量聚偏二氟乙烯(PVDF)作为黏合剂,将一层 TiO_2 纳米颗粒涂覆在30 mm厚的PP上。夹层隔膜中的 TiO_2 纳米颗粒中间层可以与钠枝晶反应,从而防止钠枝晶渗透。夹层隔膜用于 Na-O_2 电池,在200 mA/g的电流密度下,其循环寿命从82次增加到137次,截止容量为1 000 mAh/g。

MXene材料是一类具有二维层状结构的金属碳/氮化合物,在枝晶调控等方面有独特的优势^[19]。Wang等^[20]通过PP膜涂覆氮掺杂多孔碳涂层MXene得到改性隔膜,具有改善的电解质润湿性,在抑制多硫化物迁移的同时还可以加速多硫化物的转化动力学。所制备的室温钠硫电池表现出显著增强的容量(在0.2 C的充放电倍率下为1 159 mAh/g)和优异的循环性能(在0.5 C下650次循环后容量保持率为95.8%)。Janus膜是膜领域一个新兴的概念,一般是指具有不对称结构或者性质的分离膜。Zhou等^[21]利用接枝-过滤策略,将单价离子导电聚合物接枝到商用PP隔膜表面,然后在接枝侧沉积功能性MXene涂层。与使用传统玻璃纤维(GF)隔膜的电池相比,基于Janus隔膜的室温钠硫电池具有更高的可逆容量、更长的循环寿命和更低的电解质负载。

具有黏附性和亲水性的生物质来源材料是隔膜改性的优良材料。Ho等^[22]通过简单的浸涂方法开发了一种聚多巴胺(PDA)改性的PE隔膜,其中PDA层的加入使膜在NIB的液体电解质中更具亲水性。基于PDA-PE隔膜的钠电池表现出高的离子导电性和长的循环寿命,且在不同的电流速率下具稳定性。Wang等^[23]将多孔藻酸钠/勃姆石涂覆在PP非织造布上,通过PDA诱导的水性涂层方法制备电池隔膜,其中加入非溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)来实现多孔结构。这种隔膜不仅可以赋予电池优异的电池性能,而且还具有良好的热尺寸稳定性和自熄性。Zhu等^[24]提出了一种新型的PE-羟乙基纤维素(HEC)-TiO₂复合隔膜。隔膜具有高达186.5%的高电解质吸收率和0.342 mS/cm的离子电导率。带有PE-HEC-TiO₂隔膜的Na|NVP电池显示出99.0 mAh/g的可逆容量,在5 C下1 000次循环后容量保持率为94.8%,库仑效率接近100%。

Li等^[25]通过在PP隔膜(<25 μm)上涂覆固态Na超离子导体型快离子导体层,合理设计了多功能隔膜(NZSP@PP),并在袋式电池中使用NVP阴极制造出高性能钠金属电池(SMB)。Na|NVP全电池在10 C下可以稳定循环1 200次以上,容量保持率为80%,即使在30 C的高速率下也能提供80 mAh/g的比容量。在10.7 mg/cm²的高NVP负载下,SMB全电池也可以稳定循环200次,保留率为96.4%。

2.2 玻璃纤维膜

玻璃纤维(GF)隔膜由大量无机纤维(SiO₂或Al₂O₃等)通过非纺丝法制成,具有丰富的多孔网络、高孔隙率(75%)和热稳定性。GF隔膜在实验室规模的实验中被广泛用作SIB的隔膜,因为它对EC和PC等环状碳酸酯具有优异的润湿性。但GF隔膜的力学性能非常差,拉伸强度低于1 MPa。另外GF隔膜存在几十微米的大孔,而且厚度偏大,会降低电池体积和质量能量密度。这些问题可能会限制GF隔膜在SIB的实际使用。

Ansari等^[26]将高模量无机颗粒如氧化铝(~520 GPa)或β-氧化铝钠(200 GPa)简单地注入GF框架的薄层中来制造隔膜,既能阻挡枝晶又不透氧。该电池在0.28 mA/m²的电流密度和1.0 mAh/cm²的容量下显示出超过400次循环的显著再充电能力。钠氧电池在充电时也表现出较小的过电位(<40 mV)和显著的氧气效率(>96%),证明隔膜有效地限制了氧向阳极的交叉。Dong等^[27]将2H-MoSe₂/氮掺杂的空心碳球/氧化石墨烯直接涂覆在GF隔膜上,以抑制穿梭效应。具有功能隔膜和71.4%高硫含量的室温Na/S电池在100次循环后在0.1 C下提供787 mAh/g的高放电容量,并表现出优异的长期循环稳定性(500次循环后0.5 C下484 mAh/g),每个周期具有0.077%的低容量衰降率。

对GF隔膜进行微结构修饰及功能化将有助于加快钠离子的输运,促使钠金属在负极集流体上进行均匀、无枝晶的沉积。Ma等^[28]以GF废料为基体,高分散纤维素为增强剂,通过简单的浆料筛分工艺制备了复合隔膜。当质量复合比

为1:1时,复合隔膜的厚度为73.9 μm,拉伸强度为29.5 MPa,离子电导率为0.45 mS/cm。由上述复合隔膜组装的钠离子半电池(Na_xNi[Fe(CN)₆]作为阴极)表现出优异的循环稳定性(在1 C下500次循环后容量保持率为93.3%)、倍率能力(在10 C下容量保持率的85.1%),并保持良好的界面稳定性。Liu等^[29]通过简单的挥发沉降处理,将聚四氟乙烯(PTFE)纳米球嵌入GF隔膜中。模拟显示,将带有负电的PTFE纳米球嵌入隔膜后,负极表面附近的局域电场得到增强并且变得有序,进而锂/钠离子的传输也得到了增强,实验上对离子迁移数的测量也证实了这一点。进一步的电化学测试表明,在有PTFE纳米球存在的情况下,Na||Na对称电池可以在0.5 mA/cm²的电流密度下稳定循环2 750 h,没有显著的短路或极化电压增加。全电池的测试结果也表明,PTFE-GF复合隔膜可以大大提升电池的循环寿命。在1 C的倍率下,Na||NVPF电池在循环340圈以后仍可以保持91%的容量。

可以直接在GF膜表面涂覆阻挡层,以防止多硫化钠(PS)在阴极和隔膜之间穿梭。Dong等^[30]通过将源自废弃香烟过滤嘴的氮和硫共掺杂碳纳米纤维/炭黑复合物涂覆到商业GF膜上来捕获SPS。改性隔膜有效地抑制了带负电的多硫化物阴离子的溶解和穿梭,而不影响钠离子的迁移。得益于SPS有效的俘获效应,装备复合隔膜的室温Na/S电池显示出良好的循环稳定性和倍率性能,并且在0.1 C的低电流速率下100次循环后具有703 mAh/g的放电容量,并且即使在0.5 C的高电流速率下900次循环后也有527 mAh/g的放电能力。

2.3 聚合物电解质膜

聚合物电解质一般可分为固体聚合物电解质(SPE)和凝胶聚合物电解质(GPE)。基于PVDF、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)、聚丙烯腈(PAN)^[31]和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[32]制备的聚合物电解质具有相对良好的安全性和电化学性能。然而,大多数由聚合物基质制备的SPE/GPE还存在力学强度差和液体电解质吸收低的缺点,限制了其发展和应用。

Khani等^[33]以大孔PVDF-HFP膜作为柔性聚合物主体,在其大孔内原位合成了超交联微孔聚吡咯(HCPy),然后用液体电解质填充形成用于钠电池的GPE。在室温下分别表现出4.3 mS/cm的高离子电导率,同时保持了优异的力学强度、柔韧性和热稳定性。其中的微孔在循环过程中保留了固定化的液体电解质,Na/Na-HCPy/NVP全电池在1 C倍率下的长期循环性能在1 000多次循环中表现出显著的容量保持和库仑效率,没有短路的迹象。Verma等^[34]通过相反转技术制备了TiO₂纳米颗粒分散的P(VDF-HFP)膜。利用X射线衍射、傅里叶变换红外光谱和扫描电子显微镜研究了聚合物电解质膜的结构和形态特性。该膜具有高度多孔性,并具有约72%最大孔隙率和270%的液体电解质吸收。用直流极化、复阻抗和循环伏安法测定了TiO₂电解质膜的性能,室温下的最大离子电导率约为1.3 mS/cm,Na⁺迁移数约0.31,膜

的电化学稳定性窗口为3.5 V。Li等^[35]以聚醚砜(PES)和PVDF-HFP为原料,制备了一种由蜂窝结构纤维组成的超薄(8 μm)外部无孔隔膜(SPF),对抑制枝晶非常有效,并具有巨大电解质吸收(376.7%)和Na⁺传输能力。密度泛函理论(DFT)计算证实,优异的离子传输得益于PES和PVDF-HFP之间的氢键、SPF纤维内的蜂窝状结构和聚合物链的无定形区,从而增强了与Na⁺的结合能。因此,使用功能化SPF隔膜的电池提供了增强的能量密度和安全性。

Lai等^[36]展示了一种由硅烷改性的β-Al₂O₃粉末和具有交联结构的PVDF-HFP基体组成的GPE,以消除无机-有机界面的不相容性。所制备的GPE在20℃下具有1.37 mS/cm的高离子电导率和高达0.424的钠离子迁移数。此外,基于所获得的GPE组装的钠对称电池在0.5 mA/cm²下表现出良好的800 h循环性能,没有明显的电压极化,证明了对钠阳极的有效保护。当用作基于NVP阴极的全电池中的隔膜时,即使在1 000次循环后,它也可以提供优异的电化学性能,高容量保持率为92.2%,在3 C下的平均库仑效率高达99.9%。

离子液体(IL)具有良好的电化学性能^[37],将离子液体包埋在聚合物基质中可以形成凝胶离子聚合物^[38]。聚合物与IL的协同作用可以改善界面性质、电化学稳定性和循环稳定性,有助于提高电池性能。Deblock等^[39]研究了二甲基硅氧烷共聚物(PDMS)和1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双(三氟磺酰基)酰亚胺的组合。与纯IL相比,该离子凝胶显示出0.7 mS/cm的离子电导率和0.3 eV的活化能,纯IL显示出0.2 eV的较低活化能和2 mS/cm的较高离子电导率。Chen等^[40]研究了聚合物聚环氧乙烷(PEO)与高度稳定和导电的离子液体1-甲基-丙基吡咯烷鎓双(氟磺酰基)酰亚胺(Pyr13FSI)的组合。PEO的半结晶性质降低材料的离子导电性,但改善了其力学性能和热稳定性。使用PEO-NaClO₄-40%Pyr13FSI作为聚合物电解质的固态钠离子电池表现出良好的循环和倍率性能。Zhang等^[41]在疏水性IL中随机共聚疏水性和亲水性单体形成双连续网络,同时提高离子凝胶的力学性能和导电性。所得共聚物离子凝胶具有高拉伸性(500%应变),最佳断裂应力和电导率分别为0.29 MPa和3.4 mS/cm,与相同IL含量下制备的均质(纯PMEA)离子凝胶相比,分别提高了7.8倍和2.3倍。Xiong等^[42]将IL引入GF隔膜中制备负载型离子液体凝胶膜(SILGM)。组装的钠金属电池在0.1 C下的比放电容量可以达到112 mAh/g,相当接近阴极材料的理论容量。具有改性GF隔膜的电池在1.0 C下100次循环后的比容量保持率高达99%。

Yang等^[43]将不可燃的磷酸盐原位封装在多孔g-C₃N₄涂层的不对称GF基体中,构建了具有界面稳定性的不对称阻燃凝胶聚合物电解质(FRGPE)。FRGPE同时具有高的室温离子电导率(2.0 mS/cm)、可观的Na⁺转移数(0.68)、加宽的电化学窗口(相对于Na⁺/Na为5.63 V)以及增强的力学性能。该膜与NVP阴极耦合的固态钠电池,即使在1 C的高电流密度下,在1 100次循环后仍保持了96.1%的电池容量,并具有

极高的库仑效率(99.99%)。

准固态SIB被认为是平衡实用性和安全性的明智选择。Liu等^[44]基于细菌纤维素网络,开发了一种用于准固态SIB的高强度GPE。该GPE的交织结构和丰富的3D离子传输通道使其显示出高强度(拉伸强度为36 MPa,最大应变为31.23%)和对钠枝晶的抑制作用(在Na|GPE|SS电池中,在0.5 mA/cm²和1 mAh/cm²下循环190次,平均库仑效率为98.3%)。此外,由于GPE优异的电化学性能以及与NASICON型阴极的兼容性,准固态SIB表现出高倍率性能和1 250次循环的长循环寿命,容量衰减率仅为0.005%。

Wang等^[45]基于全氟聚醚封端PEO的无溶剂SPE,用于安全稳定的全固态钠金属电池。全氟聚醚链段的加入使Na⁺转移数在80℃时提高到0.46,并实现稳定的固体电解质界面。组装的全固态钠金属电池表现出优异的容量保持性、长期充电/放电稳定性(库仑效率99.91%,>900次循环)。

水性SIB具有本征的安全性、无毒性 and 低成本等优势。Rong等^[46]将聚(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯和双酚A乙基化二甲基丙烯酸酯共聚,形成交联水性GPE。在此体系中引入了一种典型的电解质添加剂氟碳酸亚乙酯,形成的氢键降低了水相冰点。该GPE具有高操作电池电压、高水含量和低盐浓度,可在低温下运行。装备这种水性GPE的SIB在室温和-25℃下的能量密度分别是109 Wh/kg和23.4 Wh/kg。

2.4 静电纺丝隔膜

静电纺丝可以低成本和高效率地制造聚合物、陶瓷和复合材料的各种纳米纤维及柔性隔膜^[47]。电纺纳米结构兼具高孔隙率、互连开孔网状结构和良好的机械稳定性,对改善SIB电解质吸收和离子导电性至关重要。

PVDF是一种半结晶聚合物,对极性有机电解质具有良好的亲和力,因此PVDF及其共聚物被广泛用作锂离子电池的聚合物隔膜。Janakiraman等^[48]利用静电纺丝方法在PP微孔隔膜上涂覆PVDF纳米纤维。与未涂覆的PP隔膜相比,涂覆隔膜表现出高离子导电性、优异的电解质保持性,在半电池中显示出高的放电容量和优异的循环性能。进一步采用静电纺丝制备聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯PVDF-HFP纤维膜^[49]。在1 mol/L高氯酸钠(NaClO₄)的EC和碳酸二乙酯(DEC)(体积比1:1)溶液中,该电纺凝胶电解质膜的离子电导率为1.13 mS/cm。

Ma等^[50]通过在Na₂Ni[Fe(CN)₆]电极上直接静电纺丝PVDF/Si₃N₄共混溶液获得隔膜@电极组合。隔膜具有更高的孔隙率(84.2%)和离子电导率(4.1 mS/cm),初始库仑效率高达96.8%,503次循环后的容量保持率为92.2%,在5 C下的倍率容量为78 mAh/g。Coustan等^[51]制备了一种耐热的电纺PVDF-HFP/SiO₂纤维基复合隔膜(EHS)。EHS纤维直径约145 nm,含有40wt%的SiO₂,多孔网络孔径为几微米,厚度约18 μm。EHS隔膜有显著的电解质吸收能力且几乎不溶胀。使用EHS的全电池显示出低离子电阻、优异的倍率能力、循

环保持性和更长的短路时间。

聚丙烯腈(PAN)具有高熔点(>290 °C)、低成本、高电子绝缘及优异可纺性等优势。Zhang等^[52]通过静电纺丝制备PAN非织造布,水解改性后在其上原位生长二氧化硅气凝胶,得到改性聚丙烯腈/二氧化硅气凝胶(M-PSA)隔膜。M-PSA显示出高孔隙率和对传统电解质如EC/PC、EC/碳酸二甲酯(DMC)的优异亲和力;同时具有优异的热稳定性:在250 °C保持结构完整性,350 °C时无严重收缩。Liu等^[53]采用静电纺丝方法制备了PVDF/PAN膜,纤维直径大多在100~300 nm范围内, β 相占主导地位(83.4%),其拉伸强度和断裂伸长率分别约为7 MPa和26%。用作钠离子电池的隔膜,电池在50次循环后的库仑效率为98.9%。Guo等^[54]通过调节界面基团,制备了具有PAN原位化学接枝氧化石墨烯的电纺隔膜。膜中有大量—COOH和—OH极性基团,不仅增加了键合和转移Na⁺的活性位点的数量,而且产生了更多阻碍PF₆⁻迁移的氢键。电纺隔膜显示出Na⁺的加速传输。随着电纺隔膜的去溶剂化能力,在1M NaPF₆/EC/DMC电解质中离子电导率达到4.53 mS/cm。在SIB中,与电纺隔膜组装的钠电池在4 C时具有0.76 V的极化电压。Park等^[55]使用静电纺丝将高极性勃姆石(AlOOH)颗粒均匀集成在PAN隔膜中,得到一种可定制的具有高极性能和开孔结构的薄隔膜。AlOOH颗粒可以确保隔膜在270 °C以上的尺寸和热稳定性。同时,隔膜中的AlOOH颗粒提高了其对SIB极性电解质的亲和力,并改变了Na⁺离子周围的溶剂化结构,从而实现了优异的润湿性和离子导电性。

Tu等^[56]使用六氟-2-丙醇和三氟乙酸的溶剂混合物(75:25mol%),静电纺丝制备亚稳 γ 相PA11纤维,完全消除了最稳定的 α 相的形成。静电纺 γ 相PA11纤维膜在受到周期性外力时表现出典型的压电响应。与传统PP隔膜相比, γ 相PA11纤维膜表现出更高的热稳定性、电解质润湿性和离子导电性,用于钠金属半电池中时获得了良好的性能。

Jing等^[57]通过聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶液静电纺丝得到了一种无纺ZrO₂陶瓷膜,然后进行高温燃烧牺牲掉PVP,得到具有坚固的纳米纤维微观结构的ZrO₂膜。该膜表现出显著的机械柔韧性、充足的孔隙率、优异的电解质润湿性和渗透性、优异的耐热性和阻燃性以及高的电化学惰性。在钠电池中测试时,ZrO₂隔膜可以承受更高的电流密度,并且具有更长的循环寿命。

2.5 纤维素隔膜

纤维素是地球上含量最丰富的生物质高分子材料,环境友好、可再生且易于获得。由于其天然绝缘性、优异的电解质兼容性、结构和热稳定性,纤维素基隔膜在SIB中已显示出优异的电化学性能和足够的安全性。纤维素基隔膜是新兴的隔膜原材料,环保可降解且工业化程度较为可观,专利分析表明中国在相关专利申请方面具有突出的申请量优势^[58]。Zhou等^[59]使用自下而上的方法组装纤维素纳米纤维(CNF)隔膜。通过溶剂交换和冷冻干燥制备的酸处理隔膜

显示出最佳的孔结构,具有高的电解质吸收率(978.8%) and Na⁺转移数(0.88)。与商用GF隔膜(290 mAh/g)相比,所获得的隔膜显示出320 mAh/g的可逆比容量和增强的高速循环性能。他们还制备了涂有碱式氯化锌颗粒的全纤维素复合(ACC)隔膜^[60],具有高的离子电导率(2.75 mS/cm)和Na⁺转移数(0.82),组装的Na|硬碳半电池表现出优异的可逆比容量(25 mA/g下315 mAh/g)和循环稳定性(50 mA/g下50次循环后的保持率为97.77%),在钠离子半电池和全电池方面都优于GF隔膜。

Jo等^[61]开发了一种纤维素-PAN-Al₂O₃复合材料作为SIB隔膜。Al₂O₃的加入显著改善了隔膜的电化学、热性能和力学性能。这种复合隔膜在300 °C下具有优异的热稳定性、较大的Na⁺转移数(0.78)、较高的离子电导率(0.751 mS/cm)以及在电化学循环中清除HF的能力。使用隔膜的半电池以1 C的速率提供了107 mAh/g的高容量,在25 °C和80 °C下都具有可接受的容量保持率,全电池在300次循环中也表现出88%的循环稳定性。

Casas等^[62]将羧甲基纤维素(CMC)和羟乙基纤维素(HEC)交联,通过非溶剂诱导相分离开发了一种大比表面积的隔膜,并用于NVP|Na半电池。在0.1 C下循环10次后,纤维素隔膜电池的容量为74 mAh/g,库仑效率为100%,而对照市售隔膜电池为61 mAh/g和96%。王润玉等^[63]则用溶胶凝胶法结合冷冻干燥法制备CMC和聚丙烯酸的气凝胶型钠离子电池隔膜,辅以高温交联稳固其孔结构。这2种水溶性材料在130 °C下交联制备的电池隔膜,具有1.877 mS/cm的离子电导率和5.52 Ω 的电阻,高于传统商用聚烯烃类隔膜。

Yang等^[64]用聚碳酸亚丙酯(PC)浸渍固化纤维素基隔膜来制备复合隔膜。PC具有宽的电化学稳定性窗口、良好的热稳定性和优异的离子导电性。在PC的协助下,特殊的“孔跳”离子传输机制允许复合隔膜能够在高电压下稳定工作。隔膜不仅具有较高的离子迁移数(0.613)和电化学稳定窗口(高达4.95 V),而且在特定场景下可以承受折叠、弯曲和高温。使用复合隔膜的全电池在500次循环后,在2 C下的容量保留率高达96.97%,明显高于使用纤维素隔膜的电池(79.24%)。

Chen等^[65]以无纺布为骨架,采用相转移法制备了羟丙基甲基纤维素(HPMC)膜。当HPMC膜加入到含有NaClO₄和PC的液体电解质中时,导致PC开环聚合并接枝到HPMC侧链中。这破坏了HPMC膜的致密结构,增强了HPMC对液体电解质的亲和力,高达1796%的液体电解质可以储存在HPMC的分子链中。实验表明,HPMC基电解质膜的离子电导率为3.3 mS/cm,电化学稳定性窗口为4.72 V,由其组装的SIB具有良好的倍率性能和循环稳定性。

Wang等^[66]利用棕色海藻衍生的纤维素纳米晶体(CNC)开发了CNC/聚醚酰亚胺(PEI)电纺纳米纤维隔膜,具有机械柔性和低成本的优点。该隔膜能在分子水平上对Na⁺通量进行自定向/均匀化,并在微观结构水平上物理抑制Na枝晶穿

孔。在无添加剂的碳酸盐电解质中,对称钠金属电池在高电流密度下实现了稳定的长期循环性能(在 3 mA/cm^2 时 $\geq 1\ 000\text{ h}$, 5 mA/cm^2 时 $\geq 700\text{ h}$)。此外,相应的钠-有机电池在 $1\ 000$ 次循环中表现出高能量密度和延长的可循环性。

2.6 阳离子交换膜

以Nafion为代表的全氟离子交换膜具有快速的阳离子传输、阴离子排斥、良好的热稳定性和电化学稳定性等,在质子交换膜燃料电池中得到了广泛应用。Cao等^[67]用非水溶剂溶胀的 Na^+ 形式的Nafion115商业膜,用作钠离子电池的隔膜。在用EC/PC混合溶剂溶胀后,Nafion-Na膜在室温和在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下的离子电导率分别为 0.352 mS/cm 和 1.52 mS/cm 。与使用液体电解质的传统钠离子电池相比,使用Nafion-Na膜作为电解质的电池显示出良好的循环稳定性。

Yu等^[68]研究了钠化Nafion膜在钠硫电池中的运行情况,采用碳纳米纤维中分散活性炭的织物(CNF/AC)作为复合阴极。无孔钠化Nafion膜结合了足够的钠离子导电性和多硫化钠渗透抑制性。钠化Nafion|CNF/AC多硫化钠电池表现出显著的高能密度,在 $0.1, 0.2, 0.33\text{ C}$ 倍率下的放电容量分别约为 $800, 680, 640\text{ mAh/g}$,并在 100 次循环中表现出高稳定性。他们^[69]还探讨了Nafion膜在有效抑制多硫化物扩散方面的原因,即带负电荷的磺酸基团对多硫化物阴离子“电荷排斥”和膜中离子通道的小孔隙($<5\text{ nm}$)。

上述Nafion全氟膜在被非质子溶剂溶剂化时具有导电性不足的缺点。Bauer等^[70]将Nafion分散体(3wt%醇/水溶液)均匀铺展在多孔PP基材上,室温干燥后进行碱化处理得到复合隔膜。将此隔膜应用于室温钠硫电池,经过 20 次循环后,放电容量比用PP隔膜的电池高 75% 。然而,具有Nafion涂覆的多孔PP薄膜的电池容量和循环稳定性并不理想。Cengiz等^[71]应用简单的丝网印刷技术制备了 Al_2O_3 -Nafion涂层的玻璃纤维隔膜。当应用于室温钠硫电池时, Al_2O_3 纳米颗粒有效地捕获了溶解的多硫化物,Nafion通过其离子选择性阻止了多硫化物的迁移。因此,该隔离涂层很好地限制了多硫化物的穿梭效应,并使电池具有良好的循环稳定性。使用这种改进的隔膜,室温钠硫电池在 0.1 C 下循环 100 次后的容量约为 250 mAh/g ,远高于使用GF隔膜的电池。

最近Simari等^[72]将钠化Nafion膜应用于钠离子电池,通过电化学方法详细评估离子电导率和 Na^+ 转移数,讨论了膜中 Na^+ 的输运性质,同时通过NMR阐明了传递机制,证明了Nafion膜在Na/Na对称电池中支持恒电流钠剥离/沉积的能力。

2.7 其他隔膜

Niu等^[73]使用PEI和PVP共混物通过相分离制备互连多孔结构的隔膜。与商业PP隔膜相比,PEI/PVP隔膜表现出更好的润湿性、更高的离子电导率(1.14 mS/cm)和更高的热稳定性($180\text{ }^\circ\text{C}$),与GF隔膜相比,具有更高的柔韧性和力学强度(6.7 MPa)。装配PEI/PVP隔膜的无序介孔碳/Na电池在

0.5 C 下显示出 119.4 mAh/g 的高放电容量,同时大大提高了SIB的循环稳定性和倍率性能。

Kim等^[74]将多孔PE-醋酸乙酯(EVA)涂覆在电纺聚酰亚胺(PI)的两侧,制造了一种EVA/PI/EVA三层隔膜。通过热致相分离实现EVA层开放的多孔形态。三层隔膜具有优异的热稳定性,即高达 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的可忽略的热收缩和约 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的快速热停堆。与商业烯烴隔膜相比,三层隔膜显示出更高的离子电导率和更大的钠液体电解质吸收,从而在组装到SIB币形电池中时具有更好的循环性能。

Ojanguren等^[75]通过非溶剂诱导的相分离合成了包含琼脂糖、藻类衍生的多糖和聚乙烯醇的介孔膜。介孔膜在热稳定性、电解质润湿性和 Na^+ 导电性方面优于传统的不可降解NIB隔膜。由于琼脂糖的羟基和醚官能团促进了与金属Na的良好界面黏附,隔膜能够在有限的枝晶生长下实现稳定均匀的Na沉积。因此,膜可以在 0.2 mA/cm^2 下工作,而商品PP膜和玻璃纤维分别在 0.05 和 0.1 mA/cm^2 下短路。当在NVP|Na半电池中进行评估时,基于琼脂糖的隔膜在 0.1 C 下 50 次循环后仍有 108 mAh/g ,同时具有显著的速率能力。

将无机纳米颗粒嵌入隔膜形成陶瓷相可提高离子导电性,并提供良好的热稳定性和机械稳定性。Fang等^[76]设计了一种厚度约为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的超薄单颗粒层(UTSPL)复合聚合物电解质膜,膜两侧是钠 β -氧化铝陶瓷电解质。含 35% 钠 β -氧化铝陶瓷电解质的UTSPL复合聚合物电解质膜(UTSPL-35)在室温下表现出 0.19 mS/cm 的 Na^+ 离子电导率和 0.91 的迁移数,有助于对称钠电池的长期循环稳定性。该膜用于准固态电池也表现出优异的循环性能,在 100 次循环后以 0.5 C 倍率放电容量为 105 mAh/g 。Arunkumar等^[77]将钛酸钡掺入PVDF-HFP/甲基丙烯酸丁酯混合物中,并通过溶液浇铸制备多孔陶瓷膜作为SIB的隔膜,具有更好的钠相容性和更低的界面电阻。

金属有机框架(MOF)和共价有机框架(COF)材料是有序多孔的晶态材料,具备较大的比表面积、高的孔隙率和结构可调性等优点,是电池隔膜改性的潜在材料^[78]。Chen等^[79]基于COF开发了一种双层结构自组装仿生隔膜,具有规则的 Na^+ 选择性传输通道和多硫化物开关层。采用这种仿生隔膜的钠硫电池,容量为 733.4 mAh/g ,在 4 C 下 400 次循环后容量衰减有限。

3 结语

目前应用于SIB的隔膜主要包括微孔膜如聚烯烴类、非织造布类如GF和静电纺丝隔膜、纤维素基隔膜、聚合物电解质膜以及基于上述材料的各种改性复合膜。聚烯烴类多孔隔膜是目前最成熟的隔膜,但目前在耐热、电解质润湿性、抗枝晶破坏等方面仍有不足;GF隔膜孔隙率高但膜体较厚、润湿性差,而电纺隔膜可选用的材料多样、结构理想,但制造过程慢、机械性能仍相对较弱,此两者的孔径和均匀性控制难度大;纤维素等生物源材料可再生、润湿性和热稳定性好,但在均匀性和溶解性方面有问题;电解质膜具有力学稳定性,

但低温电导性能较差。通过接枝、涂覆、浸渍填充、共混、复合等方法对现有商品膜进行改性是目前研究的重点。其中基于聚烯烃隔膜进行优化是最具成本竞争力的途径,而基于聚合物电解质膜进行改性是实现固态或准固态SIB的最有潜力的方案。

隔膜不仅关系到电池的循环性能、能量密度和高功率,而且是确保电池安全的最终保护屏障。SIB隔膜虽然可以从LIB的成熟商业产品中选用,但锂钠固有差异导致SIB产业化过程面临全新的挑战。当前的主要挑战和未来的研究方向如下:(1)利用无机材料、离子液体、生物质材料等对商业隔膜进行改性,是协同提高隔膜润湿性、耐热性、力学强度和抗枝晶等能力的有效策略;(2)为进一步提高电池安全性,开发具有阻燃性、自愈性、高温闭孔、可拉伸、在线监测和保护等功能的智能隔膜;(3)开发适用于固态或准固态SIB的聚合物电解质膜,可以避免使用液态电解质、防止钠枝晶的形成,使电池更安全;(4)运用新型2D材料及高性能聚合物结合界面调控,开发具有双重甚至多重功能的Janus膜;(5)研究基于水性聚合物电解质的水性钠离子电池,实现本质安全性;(6)通过先进的计算模拟和原位表征技术,加深对隔膜工作原理和失效机制的理解,为开发先进可靠的隔膜提供理论和分析手段支持;(7)在保证隔膜多种性能相平衡的前提下,采用低成本的原材料、简单的制造工艺实现长寿命隔膜的生产,以适应将来大规模商业应用的要求。

参考文献

- [1] Usiskin R, et al. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6(11): 1 020–1 035.
- [2] Yu T W, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 958. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170486.
- [3] Yadav P, et al. *Materials Today Sustainability*, 2023, 22. DOI: 10.1016/j.mtsust.2023.100385.
- [4] Zhao L N, et al. *Engineering*, DOI:10.1016/j.eng.2021.08.032.
- [5] Guo X N, et al. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(10). DOI: 10.1002/aenm.202203903.
- [6] 王磊,等. *塑料科技*, 2022, 50(12):122–125.
Wang Lei, et al. *Plastics Science and Technology*, 2022, 50(12): 122–125.
- [7] Choi J, et al. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022, 31. DOI: 10.1016/j.coelec.2021.100858.
- [8] Zhang LP, et al. *Energy Storage Materials*, 2021, 41:522–545.
- [9] 马平川,等. *工程塑料应用*, 2023, 51(1):28–33.
Ma Pingchuan, et al. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(1): 28–33.
- [10] 余彦,等. *中国科学基金*, 2023, 37(2):246–254.
Yu Yan, et al. *Bulletin of National Natural Science Foundation of China*, 2023, 37(2):246–254.
- [11] 陈曦. *材料导报*, 2022, 36(Z2):555–560.
Chen Xi. *Materials Report*, 2022, 36(Z2):555–560.
- [12] 周权,等. *储能科学与技术*, 2020, 9(5):1 225–1 233.
Zhou Q, et al. *Energy Storage Science and Technology*, 2020, 9(5):1 225–1 233.
- [13] Babiker D M D, et al. *Journal of Power Sources*, 2023, 564. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.232853.
- [14] Yang Y F, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(27): 14 137–14 170.
- [15] Mun J, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125844.
- [16] Zhao W Y, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(2): 1 252–1 259.
- [17] Suharto Y, et al. *Journal of Power Sources*, 2018, 376:184–190.
- [18] Yang H, et al. *Chemical Communications*, 2018, 54(32): 4 057–4 060.
- [19] An Y L, et al. *Materials Today*, 2022, 57:146–179.
- [20] Wang C, et al. *ChemElectroChem*, 2022, 9(20). DOI: 10.1002/celec.202200818.
- [21] Zhou D, et al. *Angewandte Chemie*, 2020, 132(38):16 868–16 877.
- [22] Ho V C, et al. *International Journal of Energy Research*, 2021, 46(4):5 177–5 188.
- [23] Wang C Z, et al. *Small*, 2022, 18(43). DOI: 10.1002/sml.202106983.
- [24] Zhu T M, et al. *Energy Technology*, 2022, 10(10). DOI: 10.1002/ente.202200409.
- [25] Li M H, et al. *Advanced Functional Materials*, 2023. DOI:10.1002/adfm.202214759.
- [26] Ansari Y, et al. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(36). DOI: 10.1002/aenm.201802603.
- [27] Dong C W, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(6): 3 451–3 463.
- [28] Ma X H, et al. *Scripta Materialia*, 2023, 232. DOI:10.1016/j.scriptamat.2023.115481.
- [29] Liu Y J, et al. *Advanced Functional Materials*, 2023. DOI:10.1002/aenm.202204420.
- [30] Dong C W, et al. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 113:207–216.
- [31] Kumar D, et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31:13 249–13 260.
- [32] Li X, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131901.
- [33] Khani H, et al. *Sustainable Energy Fuels*, 2020, 4(1):177–189.
- [34] Verma H, et al. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2020, 24: 521–532.
- [35] Li X L, et al. *Advanced Materials*, 2023, 35(15). DOI: 10.1002/adma.202203547.
- [36] Lai H J, et al. *Energy Storage Materials*, 2023, 54:478–487.
- [37] 孟嘉祺,等. *电池*, 2023, 53(2):213–217.
Meng Jiaqi, et al. *Battery Bimonthly*, 2023, 53(2):213–217.
- [38] Sirengo K, et al. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 81:321–338.
- [39] DeBlock R H, et al. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(1):

- 154–163.
- [40] Chen G H, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 (46):43 252–43 260.
- [41] Zhang J X, et al. *Macromolecules*, 2022, 55(24):10 950–10 959.
- [42] Xiong W J, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(36):12 100–12 108.
- [43] Yang M, et al. *Energy Storage Materials*, 2023, 56:611–620.
- [44] Liu D Y, et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33:15 313–15 322.
- [45] Wang X E, et al. *Nature Materials*, 2022, 21:1 057–1 065.
- [46] Rong J Z, et al. *Cell Reports Physical Science*, 2022, 3(3). DOI: 10.1016/j.xcrp.2022.100805.
- [47] Wang J, et al. *Energy Storage Materials*, 2022, 45:704–719.
- [48] Janakiraman S, et al. *Journal of Power Sources*, 2020, 460. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228060.
- [49] Janakiraman S, et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 826:142–149.
- [50] Ma X H, et al. *Scripta Materialia*, 2021, 190:153–157.
- [51] Coustan L, et al. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2 (12): 8 369–8 375.
- [52] Zhang L P, et al. *Journal of Membrane Science*, 2019, 577: 137–144.
- [53] Liu Z Z, et al. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4(4):1 215–1 225.
- [54] Guo X N, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126 (19):8 238–8 247.
- [55] Park B K, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 940. DOI:10.1016/j.jallcom.2023.168864.
- [56] Tu N D K, et al. *Nano Energy*, 2020, 70. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.104501.
- [57] Jing PP, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124259.
- [58] 王萌,等. *中国科技信息*, 2023(13):46–48, 52.
Wang Meng, et al. *China Science and Technology Information*, 2023(13):46–48, 52.
- [59] Zhou H Y, et al. *Molecules*, 2021, 26(18). DOI: 10.3390/molecules26185539.
- [60] Zhou H Y, et al. *Journal of Power Sources*, 2023, 558. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.232649.
- [61] Jo J H, et al. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8. DOI: 10.3389/fchem.2020.00153.
- [62] Casas X, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(26): 29 264–29 274.
- [63] 王润玉,等. *华南农业大学学报*, 2022, 43(1): 44–52.
Wang Runyu, et al. *Journal of South China Agricultural University*, 2022, 43(1):44–52.
- [64] Yang J L, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(15). DOI:10.1002/anie.202300258.
- [65] Chen J P, et al. *Journal of Materials Science*, 2022, 57: 4 311–4 322.
- [66] Wang J, et al. *Advanced Materials*, 2022, 34(49). DOI: 10.1002/adma.202206367.
- [67] Cao C Y, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(28):16 110–16 115.
- [68] Yu X W, et al. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(12). DOI: 10.1002/aenm.201500350.
- [69] Yu X W, et al. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(3):896–905.
- [70] Bauer I, et al. *Chemical Communications*, 2014, 50(24):3 208–3 210.
- [71] Cengiz E C, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121 (28):15 120–15 126.
- [72] Simari C, et al. *Electrochimica Acta*, 2022, 410. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.139936.
- [73] Niu X H, et al. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(10): 11 080–11 089.
- [74] Kim S, et al. *Journal of Power Sources*, 2021, 482. DOI:10.1016/j.jpowsour.2020.228907.
- [75] Ojanguren A, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13 (18):21 250–21 260.
- [76] Fang R Y, et al. *Advanced Functional Materials*, 2022, 33(6). DOI: 10.1002/adfm.202211229.
- [77] Arunkumar R, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 (4):3 889–3 896.
- [78] He Y B, et al. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(8): 2 327–2 344.
- [79] Chen S F, et al. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(11). DOI: 10.1002/aenm.202204334.