

## Recent Advances in Polyolefin-Based Separators for Li-ion Battery Applications: A Review

Ali Akbar Heidari, Hossein Mahdavi\*, Milad Karami

School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Postal Code: 1417614411, Tehran, Iran

Received: 12 September 2021, accepted: 25 December 2021

### ABSTRACT

In recent years, extensive studies have been conducted on secondary lithium-ion (Li-ion) batteries for innumerable applications, including power source for the portable electronics, electric vehicle, and electric storage reservoir. It is well-known that Li-ion batteries are made up of four different components, i.e., anode, cathode, electrolyte and separator. Even though separators play no roles in the electrochemical reactions, they physically separate the anode and cathode to avoid electrical short circuits when the free flow of Li ions transfers through the liquid electrolyte. According to the above-given statements, a separator takes a key part in the safety and the power capability of Li-ion batteries. Until today, various separators have been introduced, among which polyolefin membrane separators have proved to be the most promising separators for commercial Li-ion batteries, arising from their outstanding properties, e.g., electrochemical stability, good mechanical strength, cost-efficiency, and thermal shutdown properties. Nevertheless, these membrane separators have faced several key drawbacks for vehicular storage, including non-polarity, low surface energy and poor thermal stability. Accordingly, the aim of this study is to review the types of polyolefin microporous separators which are widely employed in Li-ion batteries and all the intricate approaches taken for their surface modification. Several approaches including grafting by different methods, mussel-inspired technique and functionalization by inorganic nanostructures have been widely utilized to overcome the above- problems. It has been proven in the literature that outstanding properties can be provided through mono- and multilayer polyolefin separators if they are modified by proper strategies and materials, by which state-of-the-art Li-ion batteries can be introduced.

#### Keywords:

Li-ion battery,  
polyolefin separator,  
mono-and multilayer  
separators,  
surface modification  
techniques,  
functionalization of  
separators.

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [hmahdavi@khayam.ut.ac.ir](mailto:hmahdavi@khayam.ut.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Heidari A.A., Mahdavi H., Karami M., Recent Advances in Polyolefin-Based Separators for Li-ion Battery Applications: A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 423-442, 2022.

# مروری بر پیشرفت‌های اخیر در جداکننده‌های بر پایه پلی‌اولفین در کاربردهای باتری لیتیم-یون

علی‌اکبر حیدری، حسین مهدوی\*، میلاد کرمی

تهران، دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی، کد پستی ۱۴۱۷۶۱۴۴۱۱

دریافت: ۱۴۰۰/۶/۲۱، پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۴

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و چهارم، شماره ۵،

صفحه ۴۴۲-۴۲۳، ۱۴۰۰

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2021.

## چکیده

در سال‌های اخیر، مطالعات متعددی درباره باتری‌های لیتیم-یون ثانویه برای کاربردهای گسترده شامل منبع تغذیه در وسایل الکترونیکی قابل حمل، وسایل نقلیه الکتریکی و مخزن ذخیره الکتریکی انجام شده است. به‌طور کلی، باتری‌های لیتیم-یون از چهار جزء شامل آند، کاتد، الکترولیت و جداکننده تشکیل شده‌اند. با وجود اینکه جداکننده‌ها در باتری‌های لیتیم-یون هیچ نقشی در واکنش‌های الکتروشیمیایی ندارند، اما به‌طور فیزیکی آند و کاتد را جدا می‌کنند، به‌طوری که وقتی جریان آزاد یون‌های لیتیم از راه الکترولیت مایع منتقل می‌شود، اتصال کوتاه الکتریکی رخ ندهد. از این‌رو، جداکننده نقش اساسی را در ایمنی و توان باتری‌های لیتیم یون دارد. در میان تعداد زیاد جداکننده‌هایی که تاکنون تولید شده‌اند، جداکننده‌های غشایی متخلخل پلی‌اولفینی شامل پلی‌اتیلن (PE) و پلی‌پروپیلن (PP)، به‌دلیل داشتن ویژگی‌های برجسته‌ای از جمله پایداری الکتروشیمیایی، استحکام مکانیکی خوب، کارایی و مقرون به‌صرفه بودن و از کارافتادگی گرمایی، به‌عنوان امیدوارکننده‌ترین جداکننده‌ها برای باتری‌های لیتیم-یون تجاری به‌شمار می‌آیند. با وجود این، جداکننده‌های غشایی مشکلات اساسی از جمله غیرقطبی بودن، انرژی سطحی کم و پایداری گرمایی ضعیف را برای ذخیره‌سازی وسایل نقلیه دارند. از این‌رو، در این بررسی انواع جداکننده‌های پلی‌اولفینی میکرومتخلخل استفاده‌شده در باتری‌های لیتیم-یون و روش‌های اصلاح سطح آن‌ها مرور شده‌اند. راهکارهایی همچون پیوندزنی با روش‌های مختلف، روش الهام‌گرفته از صدف و عامل‌دار کردن با نانوذرات معدنی نیز برای غلبه بر مشکلات نام‌برده به‌کار گرفته شده‌اند. نتایج پژوهش‌های بسیاری اثبات می‌کند، اگر با استفاده از روش‌ها و مواد مناسب اصلاح سطح انجام شود، خواص چشمگیری به‌وسیله جداکننده‌های پلی‌اولفینی تک‌لایه و چندلایه به‌دست خواهد آمد که می‌تواند پنجره‌ای جدیدی را به روی باتری‌های با عملکرد کارآمد بگشاید.

## واژه‌های کلیدی

باتری لیتیم-یون،  
جداکننده پلی‌اولفینی،  
جداکننده‌های تک‌لایه و چندلایه،  
روش‌های اصلاح سطح،  
عامل‌دار کردن جداکننده‌ها

\*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

فهرست مطالب

۱- مقدمه ..... ۴۲۵

۲- انواع جداکننده‌های میکرومتخلخل پلی‌اولفینی ..... ۴۲۷

۲-۱ جداکننده‌های پلی‌اولفینی تک‌لایه ..... ۴۲۷

۲-۲ جداکننده‌های پلی‌اولفینی چندلایه ..... ۴۲۷

۳- روش‌های اصلاح سطح جداکننده‌های پلی‌اولفینی ..... ۴۲۸

۳-۱ پیوندزدن با استفاده از پلاسما ..... ۴۲۸

۳-۲ پلیمرشدن پیوندی القاشده با تابش پرنرژی ..... ۴۳۱

۳-۳ پلیمرشدن پیوندی با استفاده از پرتو فرابنفش ..... ۴۳۱

۳-۴ روش الهام‌گرفته از صدف ..... ۴۳۲

۳-۴-۱ بررسی شیمی و فیزیک سطح در روش الهام‌گرفته از صدف ..... ۴۳۲

۴- عامل دارکردن جداکننده‌های پلی‌اولفینی با نانوساختارهای معدنی ..... ۴۳۳

۴-۱ پیوندزدن درجا ..... ۴۳۴

۴-۲ پوشش دهی به کمک اتصال‌دهنده ..... ۴۳۴

۵- کاربردهای جداکننده‌های غشایی ..... ۴۳۵

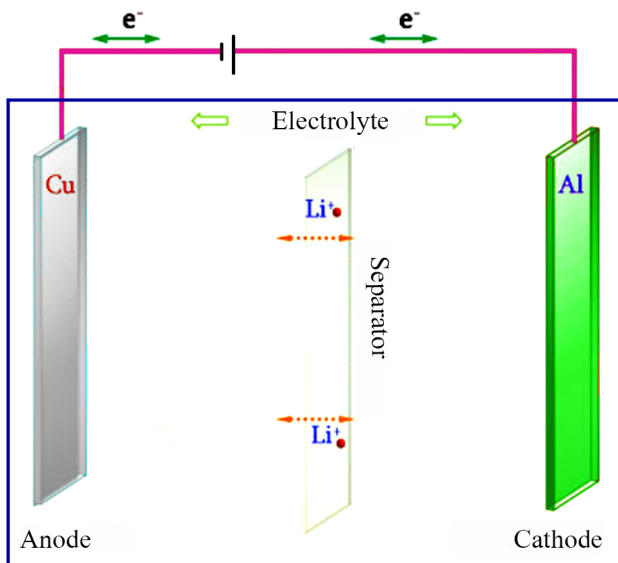
۶- نتیجه‌گیری ..... ۴۳۵

۷- مراجع ..... ۴۳۶

۱- مقدمه

توسعه مداوم و پیشرفت روزافزون فناوری، ضرورت ایجاد روش‌های نوین تولید و ذخیره انرژی را در پی دارد. به‌ویژه اینکه، ذخیره انرژی مهم‌ترین چالش در زمینه حمل‌ونقل و کاربردهای تلفن را به‌همراه دارد که این موضوع نیازمند توسعه باتری‌ها و ابرخازن‌هاست [۱-۳]. برخلاف باتری‌های اولیه که بیش از ۳۰ سال در بازار وجود دارند، باتری‌های ثانویه قابلیت پُر و خالی شدن مکرر را دارند. انواع باتری‌های ثانویه که در حال حاضر استفاده می‌شوند، عبارت از باتری‌های نیکل-کادمیم [۴]، هیبریدی فلز-نیکل [۵]، لیتیم-یون (LIBs) [۶،۷] باتری‌های جریان اکسایش-کاهش [۸]، باتری لیتیم-گوگرد (LiS) [۹،۱۰] و انواع دیگر هستند [۱۱]. امروزه، درباره باتری‌های لیتیم-یون (LIB) به دلیل کارایی موفقیت‌آمیز آن‌ها به‌عنوان اصلی‌ترین وسیله ذخیره انرژی در دستگاه‌های قابل حمل نظیر رایانه‌های کیفی (laptop)، تلفن‌های همراه و دوربین‌های دیجیتال و نیز در کاربردهای بزرگ‌تر و در حال گسترش سریع مانند وسایل نقلیه الکتریکی هیبریدی (HEV) و شبکه‌های تأسیساتی هوشمند، مطالعات متعددی انجام شده است. این موضوع به دلیل انرژی و چگالی توان شایان توجه، سازگاری با محیط‌زیست و عمر چرخه بلندمدت این نوع از باتری‌هاست [۱۲]. با وجود این، نه تنها استفاده از الکترولیت‌های کربناتی اشتعال‌پذیر، بلکه وجود قابلیت فراوان واکنش‌های از کارافتادگی در اثر گرمای شدید طی استفاده از

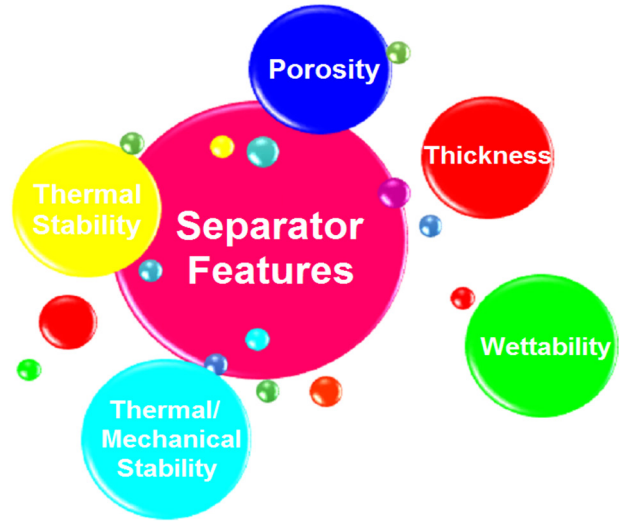
باتری‌های لیتیم-یون به‌عنوان ایراد اصلی ایمنی در عملکرد این نوع باتری‌ها در کاربردهای گسترده‌تر در نظر گرفته شده است [۱۳،۱۴]. از این‌رو، بهبود هرچه بیشتر همه اجزای سلول پیش از توسعه گسترده‌تر اهمیت زیادی دارد. باتری‌های لیتیم-یون به‌طور عمده شامل چهار جزء آند، کاتد، الکترولیت و جداکننده هستند. ایمنی، جزء اساسی تعیین‌کننده در عملکرد و اطمینان از باتری است [۱۵]. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، در ساختار باتری لیتیم-یون، یک جداکننده میان الکترودهای آند و کاتد قرار داده می‌شود که می‌تواند مانع از تماس فیزیکی الکترودها شده، باعث از کارافتادگی باتری‌ها در دماهای زیاد شود. همچنین، امکان انتقال یون‌های  $Li^+$  را از راه منفذهای با اندازه میکرو در تمام مراحل پُرکردن (charge) و خالی‌شدن (discharge) فراهم می‌آورد که در نتیجه مدار جریان عبوری از باتری را کامل می‌کند [۱۶،۱۷]. گفتنی است، به‌طور کلی یک جداکننده ایده‌آل می‌تواند چند ویژگی از جمله رسانندگی یونی شایان توجه، پایداری مکانیکی و ابعادی عالی، ترشوندگی زیاد به الکترولیت، ضخامت یکنواخت برای ایجاد تعادل بین خواص مکانیکی و رسانندگی یونی لیتیم، قدرت فیزیکی مناسب برای کنترل آسان هنگام سرهم‌بندی (مونتاژ) باتری و خواص گرمایی عالی را فراهم کند (شکل ۲) [۱۸،۱۹]. افزون بر این، جداکننده باید تخلخل مناسبی داشته باشد تا بتواند از اتصال کوتاه داخلی در باتری جلوگیری



شکل ۱- طرح کلی اجزای اصلی و ساختار باتری‌های لیتیم-یون.

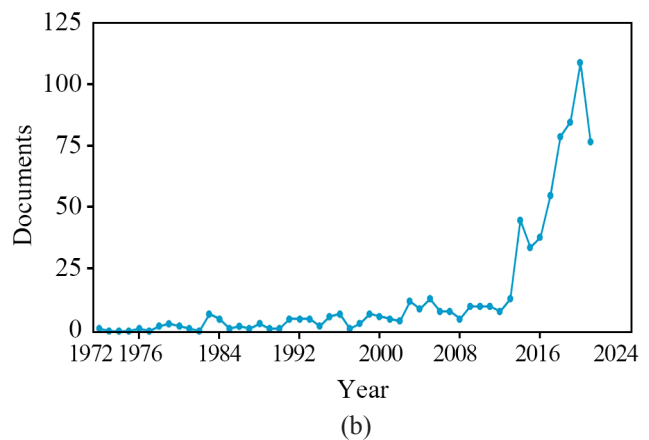
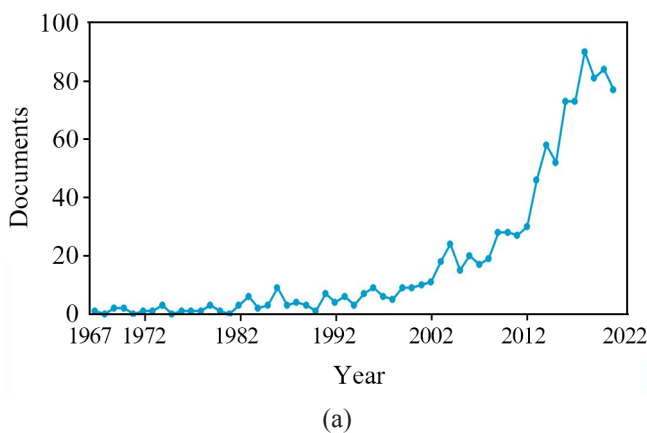
Fig. 1. Schematic representation of the main components and structure of Li-ion batteries.

حتی اگر جداکننده‌های پلی‌اولفینی در کاربردهای قابل حمل نیز با اطمینان ظاهر شوند. افزون بر این، به‌منظور ایجاد تخلخل در ساختار جداکننده‌های پلی‌اولفینی مرسوم، از یک فرایند کشش اغلب در دمای زیاد برای سازمان‌دهی دوباره زنجیرهای پلیمری کشیده‌شده استفاده می‌شود که کاهش جمع‌شدگی جداکننده را در پی دارد [۲۰،۲۸]. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، به‌ویژه در دهه اخیر، رشد بسیار چشمگیری در استفاده از پلی‌اولفین‌ها در مقاله‌های مربوط به باتری فراهم شده است. پژوهشگران بسیاری به ارائه مقاله در زمینه جداکننده‌های پلی‌اولفینی در باتری تمایل نشان داده‌اند و به‌همان مقدار این رشد در صنعت نیز دیده شده است. از آنجا که مطالعات اخیر در درجه اول درباره بررسی غشاهای متخلخل پلی‌اولفینی بوده است، از این‌رو، در مقاله حاضر تصمیم بر این شد، نه فقط انواع غشاهای میکرومتخلخل پلی‌اولفینی معرفی شوند که بر اساس تعداد لایه‌ها طبقه‌بندی شده‌اند، بلکه راهکارهای استفاده‌شده برای اصلاح سطح جداکننده‌های پلی‌اولفینی و عواملی مطالعه شوند که باعث افزایش ترشوندگی آن‌ها می‌شوند. همچنین، روش‌هایی همچون اصلاح سطح با پیوندزنی به روش‌های مختلف، روش الهام‌گرفته از صدف و نیز روش‌های عامل‌دارکردن نانوساختارهای معدنی بررسی شدند که در دهه‌های اخیر به‌طور گسترده برای اصلاح سطح جداکننده‌های پلی‌اولفینی به‌کار گرفته شده‌اند. بنابراین سعی شد، بررسی جامعی درباره زمینه‌های مطرح‌شده بیان شود تا نه تنها پیشرفت‌های حاصل‌شده در سال‌های اخیر مطرح شود، بلکه چراغ راهی برای پژوهش‌های آینده در این زمینه فراهم شود.



شکل ۲- خواص اثرگذار جداکننده‌های پلیمری.  
Fig. 2. The effective properties of a typical polymeric separator.

کند و از نظر نفوذ الکترولیت کافی، قابل اطمینان باشد [۲۰،۲۱]. در بیشتر باتری‌های لیتیم-یون تجاری، از غشای متخلخل پلی‌اولفینی، به‌ویژه پلی‌اتیلن (PE) و پلی‌پروپیلن (PP)، به‌دلیل استحکام مکانیکی خوب، پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی زیاد، مقرون به‌صرفه‌بودن، تخلخل زیاد و خاصیت از کارافتادن در دماهای زیاد به‌عنوان جداکننده به‌طور گسترده استفاده شده است [۲۲-۲۵]. با وجود این، اشکال اساسی، شامل ترشوندگی کم [۲۶،۲۷] و پایداری گرمایی ضعیف [۱۷]، در ذخیره‌سازی مربوط به وسایل نقلیه وجود دارد،



شکل ۳- تعداد مقالات منتشرشده درباره جداکننده‌های پلی‌اولفین از سال ۱۹۷۰ تاکنون: (a) جداکننده‌های پلی‌اتیلنی (b) جداکننده‌های پلی‌پروپیلنی (جست‌وجوشده در ۲۳ آگوست ۲۰۲۱ در Scopus)

Fig. 3. The number of the articles published on polyolefin separators since 1970 to present: (a) polyethylene (PE) separators, and (b) polypropylene (PP) separators (searched on 23 August 2021 in Scopus).

## ۲- انواع جداکننده‌های میکرومتخلخل پلی‌اولفینی

جداکننده‌های غشایی میکرومتخلخل پلی‌اولفینی بر اساس تعداد لایه‌ها معمولاً به غشاهای میکرومتخلخل تک‌لایه و چندلایه دسته‌بندی شده که در ادامه معرفی می‌شوند [۲۹،۳۰].

### ۲-۱ جداکننده‌های پلی‌اولفینی تک‌لایه

غشاهای تک‌لایه به‌عنوان ساده‌ترین جداکننده‌های غشایی میکرومتخلخل استفاده‌شده در باتری‌های لیتیم-یون در نظر گرفته می‌شوند. پلی‌اولفین‌ها به دلیل استحکام مکانیکی زیاد همراه با پایداری شیمیایی عالی، به‌طور گسترده در ساخت جداکننده‌های غشایی میکرومتخلخل تک‌لایه به‌کار گرفته شده‌اند [۲۹].

Love و همکاران [۳۱] انتقال‌های مکانیکی و گرمایی غشاهای از جنس پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن تجاری را بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، غشاهای پلی‌پروپیلن ساخته‌شده با فرایند خشک، به دلیل استفاده از این روش برای تولید غشاهای میکرومتخلخل، نه تنها ساختار ناهمگن را نشان می‌دهند، بلکه استحکام کششی ضعیفی نیز در جهت عرضی دارند. از سوی دیگر، ساختاری دو محوری به‌همراه مقاومت یکسان در هر دو جهت به‌کمک غشاهای پلی‌اتیلن تهیه‌شده با فرایند مرطوب ارائه شد. افزون بر این، پس از غوطه‌ور شدن غشاها در محلول الکترولیت و قرار گرفتن در معرض دماهای مختلف، تغییرات کمی در استحکام مکانیکی غشاها دیده شد.

Alloin و همکاران [۳۲] عملکرد جداکننده‌های تجاری با سرعت پر شدن شایان توجهی را مطالعه کردند که در آن رسانندگی پس از جذب الکترولیت مایع به‌وسیله آن‌هایی افزایش یافت که حجم و قطر منفذ بیشتری داشتند. پس از استفاده از جداکننده‌های غشایی با تخلخل و اندازه منافذ بیشتر، افزایش ظرفیت پر شدن با سرعت پر شدن زیاد دیده شد. از سوی دیگر، رفتار باتری به‌طور شایان توجهی تحت تأثیر شکل‌شناسی غشا در سرعت پر شدن زیاد قرار نگرفت.

در مطالعه دیگری Kim و همکاران [۳۳] جداکننده‌ای متشکل از پلی‌اتیلن پرچگالی (HDPE) و پلی‌اتیلن با وزن مولکولی بسیار زیاد (UHMWPE) را با فرایند مرطوب تهیه کردند و اثر ترکیب پلیمر و شرایط کشش را بر خواص مکانیکی جداکننده غشایی پلی‌اتیلن میکرومتخلخل بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، با افزایش وزن مولکولی و مقدار پلی‌اتیلن با وزن مولکولی بسیار زیاد، استحکام مکانیکی افزایش شایان توجهی را نشان داد. افزون بر این، در مقایسه با جداکننده‌های غشایی که با کشش پیش از استخراج ساخته شده‌اند، نه تنها منفذهایی با اندازه بزرگ‌تر بلکه توزیع گسترده‌تری

از اندازه منفذها به‌وسیله آن‌هایی نشان داده شد که پس از مرحله استخراج با کشش ساخته شدند. Gu و همکاران [۳۴] نیز غشاهای پلی‌اتیلن تجاری را با رزین فنولی به‌کمک فرایند غوطه‌وری درجا اصلاح کردند. جداکننده تهیه‌شده دارای جمع‌شدگی گرمایی کمتر و ترشوندگی بیشتر در مقایسه با غشای پلی‌اتیلن اصلاح‌نشده بود. همچنین، رسانندگی یونی جداکننده اصلاح‌شده بسیار بیشتر از جداکننده اصلاح‌نشده گزارش شد.

### ۲-۲ جداکننده‌های پلی‌اولفینی چندلایه

حتی اگر جداکننده‌های غشای پلی‌اولفینی تک‌لایه خواص مختلفی، از جمله استحکام مکانیکی و پایداری شیمیایی بسیار خوب داشته باشند، آن‌ها معمولاً جمع‌شدگی ابعادی ناشی از گرما را در دمای زیاد نشان می‌دهند که موجب ایجاد اتصال کوتاه بین کاتد و آند، هنگام وقوع رفتارهای خطرناک اجتناب‌ناپذیری مانند پر شدن بیش از حد الکتریکی و اثر گرمای زیاد، می‌شود. این اتصال کوتاه اغلب موجب از کارافتادگی گرمایی باتری‌های لیتیم-یون و نیز سبب انفجار سلول‌ها می‌شود [۳۵].

غشاهای میکرومتخلخل متشکل از چندلایه پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن، شامل جداکننده‌های دولایه از پلی‌پروپیلن-پلی‌اتیلن [۳۶] و سه‌لایه از پلی‌پروپیلن-پلی‌اتیلن-پلی‌پروپیلن (به‌عنوان مثال Celgard 2340) [۳۷-۳۹] به‌عنوان جداکننده‌های غشایی با قابلیت از کارافتادن در گرمای زیاد، دستگاهی ایمن در برابر خرابی در سلول‌های تجاری در نظر گرفته می‌شوند و شایستگی برای بررسی ایمنی و رسیدگی به موارد گفته‌شده را دارند. در ساختار چندلایه، با افزایش دمای باتری، تخلخل در لایه پلی‌اتیلن از بین رفته، این لایه ذوب شده و پس از آن دما به دمای ذوب پلی‌اتیلن نزدیک می‌شود ( $130^{\circ}\text{C}$ ) و در نتیجه مسیر رسانندگی یونی مسدود شده و در نهایت واکنش الکتروشیمیایی پایان می‌یابد. از سوی دیگر، لایه پلی‌پروپیلن قابلیت حفظ ساختار ابعادی و استحکام مکانیکی خود را در دمای زیاد دارد و مانع از اتصال الکتریکی کوتاه بین کاتد و آند می‌شود. با وجود این، اگر دما به بیش از دمای ذوب پلی‌پروپیلن ( $160^{\circ}\text{C}$ ) افزایش یابد، لایه‌های پلی‌پروپیلن نیز شروع به جمع‌شدن می‌کنند و عملکرد جداکننده در جداسازی الکترودها از کار می‌افتد. این مسئله به اتصال کوتاه داخلی سلول منجر می‌شود. افزون بر این، همچنین، در بسیاری از مقاله‌ها نیز گزارش شده است، جداکننده‌های غشایی چندلایه پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن در مقایسه با غشاهای تک‌لایه پلی‌اتیلن یا پلی‌پروپیلن از استحکام بهتری در برابر پاره‌شدن برخوردار هستند [۲۹،۳۵].

همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، به‌طور کلی از کارافتادگی

در سال‌های اخیر آمده است. یکی از کارآمدترین روش‌ها پیوندزدن مونومرهای آب‌دوست، به‌عنوان مثال متیل متاکریلات [۵۲-۵۰]، آکریلیک اسید [۵۳،۵۴]، گلیسیدیل متاکریلات [۵۵]، آکریلونیتریل [۳۳]، آکریل‌آمید [۵۶]، دی‌اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات [۵۷] و سایر موارد [۵۸] (شکل ۵) بر سطح جداکننده‌های غشایی پلی‌اولفینی با روش‌های مختلفی همچون پیوندزدن با تابش پرتو الکترونی [۵۹،۶۰]، پیوندزدن با استفاده از پلاسما [۵۴،۶۱،۶۲] و پلیمرشدن پیوندی با پرتوهای فرابنفش و گاما است [۵۱،۶۳]. افزون بر این، سایر روش‌های اصلاح سطح شامل عمل‌آوری شیمیایی و رویکرد پوشش پلیمری سطحی نیز گزارش شده است [۲۹]. از این رو سعی شد، تمام این روش‌ها در بخش‌های بعدی با جزئیات شرح داده شوند.

### ۳-۱ پیوندزدن با استفاده از پلاسما

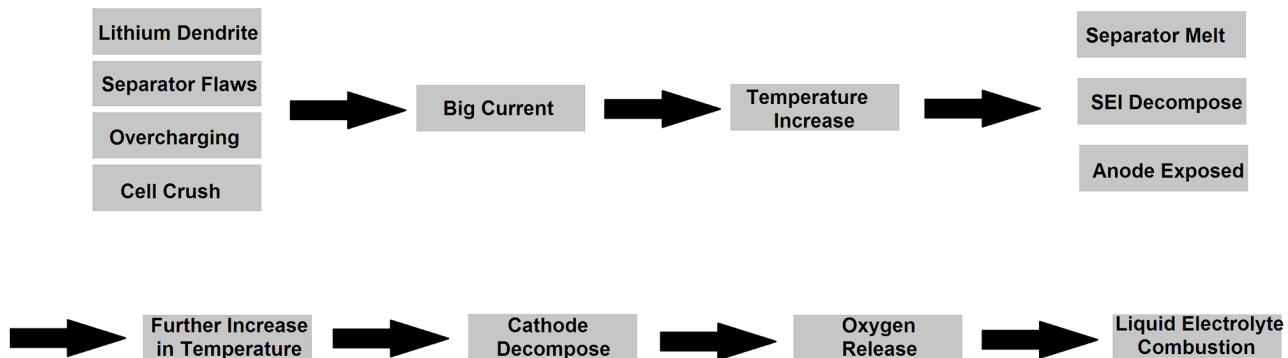
در دهه‌های اخیر نشان داده شده است، عمل‌آوری با استفاده از پلاسما به‌عنوان فرایند خشک و بدون آلودگی و مقرون به‌صرفه در انرژی برای اصلاح سطح مواد، به‌ویژه پلیمرها عمل می‌کند [۱۱]. هنگامی که عمل‌آوری با پلاسما با سایر روش‌ها مقایسه می‌شود، این روش دارای برتری‌های بسیاری از جمله ایمنی محیط، یکنواختی، تکرارپذیری و اصلاح گزینشی لایه بالایی بدون تخریب جدی در خواص توده است [۱۱،۶۴]. به‌طور کلی، مخلوطی از حالت‌های مختلف با انرژی زیاد از یون‌های گازی، قطعه‌های مولکولی برانگیخته از گاز و نیز رادیکال‌ها ترکیب پلاسما را تشکیل می‌دهند [۶۲،۶۴]. ترکیب گاز در مرحله خالی‌شدن، ترکیب ماده عمل‌آوری‌شده و تمام عوامل دیگر موجود در فرایند به‌طور مستقیم تعیین می‌کنند که چگونه سطح ماده تحت تأثیر قرار گیرد [۶۵]. به‌طور کلی، روش‌های پلاسما را می‌توان به سه روش عمده شامل عمل‌آوری با پلاسما، پلیمرشدن

باتری در دمای زیاد در سه مرحله انجام می‌شود [۴۰]:

- مرحله ۱: آغاز گرم‌شدن بیش از حد. باتری از حالت طبیعی به حالت غیرطبیعی تغییر می‌کند و دمای داخلی شروع به افزایش می‌کند.
- مرحله ۲: فرایند انباشت گرما و آزادسازی گاز. دمای داخلی به‌سرعت افزایش یافته و باتری متحمل واکنش‌های گرمازا می‌شود.
- مرحله ۳: سوختن و انفجار. الکترولیت اشتعال‌پذیر می‌سوزد که این مسئله به ایجاد آتش و در نهایت انفجار منجر می‌شود.

### ۳-۲ روش‌های اصلاح سطح جداکننده‌های پلی‌اولفینی

همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، یکی از ایرادهای اصلی جداکننده‌های پلی‌اولفینی داشتن خاصیت آب‌گریزی و انرژی سطحی ضعیفی است که باعث ترشوندگی کم در برابر الکترولیت مایع می‌شوند [۱۷،۲۰،۴۱]. از این رو، مقاومت یونی شایان توجهی بین جداکننده و الکترودها ایجاد می‌شود، زیرا منفذها یا تونل‌های موجود در این جداکننده‌ها نمی‌توانند به‌طور کامل با الکترولیت پُر شوند. این می‌تواند به‌طور مستقیم بر ویژگی‌های باتری، از جمله چرخه پایداری و عملکرد توان، اثر بگذارد و نقص‌های دیگری را در سرعت و هزینه تولید ایجاد کند، زیرا غوطه‌وری الکترولیت‌ها در جداکننده‌ها یکی از کندترین مراحل در تولید باتری است [۴۲-۴۴]. تاکنون، از روش‌های اصلاح بی‌شماری برای حل موضوع قابلیت ترشوندگی کم جداکننده‌های غشایی پلی‌اولفینی استفاده شده است. در **جدول ۱** خواص برخی از جداکننده‌های پلی‌اولفینی عامل‌دار شده و بررسی شده



شکل ۴- مراحل فرایند از کارافتادگی باتری در دمای زیاد [۴۰].

Fig. 4. Thermal run-away stages of Li-ion batteries at high temperature [40].

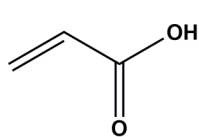
جدول ۱- ضخامت، جمع‌شدگی گرمایی و استحکام کششی برخی از جداکننده‌های پلی‌اولفینی پوشش‌یافته و پیوندخورده.

Table 1. Thickness, thermal shrinkage and tensile strength of some coated- and grafted-polyolefin separators.

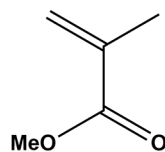
Separator	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Thermal shrinkage (%)	Tensile strength	Ref.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -coated PE	23	29.3 (200°C/2 h)	-	45
SiO <sub>2</sub> -grafted PE	8	20 (150°C/30 min)	14.46	12
SiO <sub>2</sub> -coated PE	30	23 (145°C/30 min)	-	46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Polyimide-coated PP	25	29.3 (165°C/30 min)	19	47
TiO <sub>2</sub> -grafted PE	8	36 (150°C/30 min)	129.8	48
Polyvinylidene fluoride	-	3 (120°C/1 h)	-	49
hexafluoropropylene-coated PE				

کاربردهای باتری‌های لیتیم-یون است در مطالعه دیگری، Juang و همکاران [۶۶] از فرایند عمل‌آوری با پلاسما به‌کمک مخلوط گاز اتان-نیتروژن برای اصلاح جداکننده سه‌لایه پلی‌پروپیلن-پلی‌اتیلن-پلی‌پروپیلن (Celgard 2325) استفاده کردند تا قابلیت ترشوندگی و نیز عملکرد الکتروشیمیایی آن را افزایش دهند. عملکرد افزایش‌یافته در اندازه‌گیری طیف‌سنجی امیدانس الکتروشیمیایی با استفاده از مشخصه الکتروشیمیایی جداکننده پلیمری اصلاح‌شده با پلاسما نشان داده شده است. با وجود برتری‌های بی‌شمار عمل‌آوری با پلاسما، معایب مختلفی نیز برای آن وجود دارد. این مسئله کاملاً شناخته شده است که وابستگی به زمان مهم‌ترین ایراد مربوط به عمل‌آوری با پلاسما به‌شمار می‌آید که به‌واسطه آن می‌تواند پیرش اتفاق بیفتد و گروه‌های

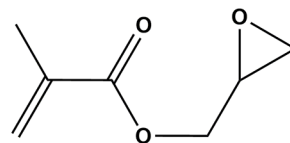
با پلاسما و پلیمرشدن پیوندی القاشده با پلاسما طبقه‌بندی کرد. در روش عمل‌آوری با پلاسما، با استفاده از تنوع گسترده‌ای از گازها مانند O<sub>2</sub>، Ne، N<sub>2</sub>، Ar یا CO<sub>2</sub>، می‌توان آب‌دوستی سطح پلیمر را با واردکردن گروه‌های عاملی متعدد بر سطح بهبود بخشید [۶۴،۶۵]. Jin و همکاران [۱۱] با استفاده از عمل‌آوری پلاسما اکسیژن، سطح جداکننده غشایی پلی‌اتیلنی را با بسیاری از گروه‌های عاملی اصلاح کردند (شکل ۶) که به افزایش شایان توجه در ترشوندگی الکترولیت و پایداری جداکننده‌های پلی‌اتیلنی منجر شد. باتری‌های لیتیم-یون دارای جداکننده‌های غشایی پلی‌اتیلنی عمل‌آوری‌شده با پلاسما نه تنها قابلیت پرشدن-خالی‌شدن بهبود یافته و نیز مقاومت بین‌سطحی کمی را نشان دادند، بلکه در ساختار خود چرخه عملکرد پایداری را نیز ارائه دادند که نشان‌دهنده قابلیت زیاد این جداکننده‌ها در



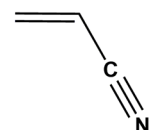
Acrylic Acid



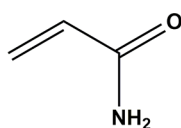
Methyl Methacrylate



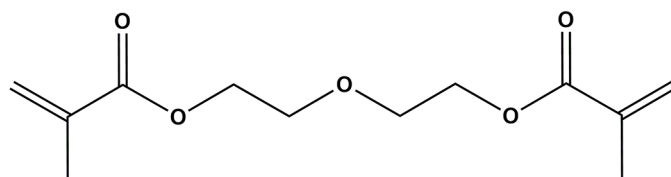
Glycidyl methacrylate



Acrylonitrile



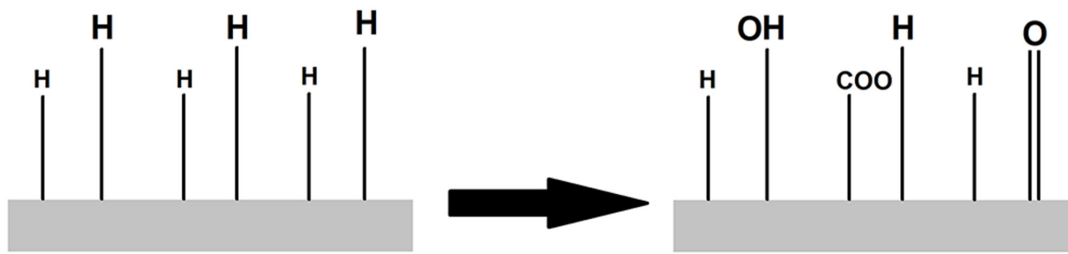
Acryl amide



Diethylene glycol dimethacrylate

شکل ۵- ساختار شیمیایی برخی از مونومرهای آب‌دوست برای پیوندزدن بر سطح جداکننده‌های پلی‌اولفینی.

Fig. 5. The chemical structure of some of the hydrophilic monomers used for grafting to polyolefine separators.



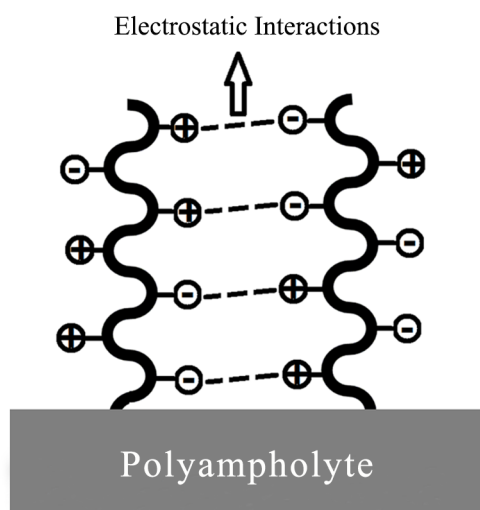
شکل ۶- طرح کلی سازوکار اصلاح سطح جداکننده پلی اتیلنی با استفاده از پلاسمای اکسیژن.

Fig. 6. The schematic representation of the modification mechanism of the PE separators surface via  $O_2$  plasma.

استفاده کردند تا عملکرد آن را به‌عنوان جداکننده در کاربردهای باتری لیتیم-یون بهبود بخشند. در این شرایط نه تنها بارهای پلیمرهای پیوندشده (پلی‌آمفولیت) با افزایش قابلیت ترشوندگی جداکننده‌های تهیه‌شده بر عملکرد باتری‌ها اثر گذاشت، بلکه جاذبه الکتروستاتیکی موجود بین بارهای مختلف (شکل ۷) به افزایش استحکام مکانیکی و پایداری گرمایی جداکننده‌ها منجر شد. افزون بر این دیده شد، بارهای مثبت پلی‌آمفولیت پوشش‌یافته مقاومت در برابر رسانندگی یون‌های لیتیم را با برهم‌کنش‌های دافعه افزایش می‌دهد، در حالی که بارهای منفی نه تنها تحرک یون‌های لیتیم را افزایش می‌دهند، بلکه موجب یکنواختی لایه الکترولیت جامد (SEI) روی آند کربن نیز می‌شوند.

### ۲-۳ پلیمر شدن پیوندی القاشده با تابش پرنرژی

پلیمر شدن پیوندی القاشده با تابش پرنرژی (پرتو گاما یا پرتوهای الکترونی) به‌طور کلی به‌عنوان راهکاری ثابت در نظر گرفته می‌شود که



شکل ۷- برهم‌کنش‌های بین زنجیرهای پلیمری پیوندشده.

Fig. 7. The interactions between the grafted polymer chains.

عاملی تازه تشکیل شده در سطح پلیمر شروع به حذف تدریجی هنگام ذخیره‌سازی کنند. با وجود این، گروه‌های عاملی در صورت واکنش با سایر مولکول‌ها، به‌عنوان مثال پلیمر شدن یا واکنش با سایر مولکول‌ها، می‌توانند به‌طور دائم در سطح پلیمر تثبیت شوند [۶۷-۷۰]. Kwon و همکاران [۶۱] با استفاده از جداکننده غشایی پلی‌اتیلنی فعال‌شده با پلاسمای پشته‌پایان، غشای کامپوزیت لایه‌نازک نفوذپذیر و بادوام زیاد را تهیه کردند. عمل‌آوری مناسب با پلاسمای پشته‌پایان غشایی پلی‌اتیلن انجام شد که باعث ایجاد موفقیت‌آمیز لایه‌ای از پلی‌آمید در بالای پشته‌پایان تجاری به‌کمک فرایند پلیمر شدن سطحی شد. پلیمر شدن با پلاسمای اشتراک کمی با پلیمر شدن کلاسیک دارد. این روش بیشتر به‌عنوان فرایند رسوب‌دهی با پلاسمای مواد به‌حالت روغن، لایه‌نازک یا پودر روی سطح ماتریس در نظر گرفته می‌شود که معمولاً باعث یادآوری واکنش‌گری نمی‌شود که از آنجا منشأ شده است. شکل نهایی رسوبات به‌طور عمده به پارامترهای پلیمر شدن پلاسمای بستگی دارد و گاهی مانند شرایط ملایم پلاسمای، حفظ ساختار بالا از مونومر دیده می‌شود [۶۵،۷۱].

پلیمر شدن پیوندی القاشده با پلاسمای که اخیراً به‌طور گسترده توسعه یافته است، به‌عنوان روشی کارآمد در نظر گرفته می‌شود که باعث ایجاد رادیکال‌ها در سطح پلیمر با استفاده از بمباران یونی می‌شود [۷۲]. رادیکال‌های تولیدشده می‌توانند بلافاصله هنگامی که در معرض گاز واکنش‌پذیر قرار می‌گیرند، واکنش دهند، اگرچه در محیط خلأ به‌طور شایان توجهی پایدار هستند. از این‌رو، بدیهی است، اگر آن‌ها در حالت بخار با مونومر برخورد کنند، بلافاصله پلیمر شدن انجام می‌شود. بنابراین، استفاده از این روش می‌تواند سطح را در یک مرحله اصلاح کند که در آن پلاسمای، مونومر و ماتریس به‌طور هم‌زمان با یکدیگر واکنش می‌دهند [۶۲،۶۵،۷۳].

Han و همکاران [۶۲] از فناوری ساده و سریع پلاسمایی برای پیوند زدن مخلوط مونومرهای وینیل سولفونیک اسید (VS) و کلرید دی‌آیل دی‌متیل آمونیوم (DADMAC) روی سطح غشای پلی‌اتیلنی



با متیل متاکریلات (PE-g-MMA) با درجه‌های مختلف پیوندزنی استفاده کردند. غشاهای پیوندخورده با درجه‌های مختلف رفتار جذب الکترولیت مایع متفاوتی را نشان دادند. همچنین، گلیسیدیل متاکریلات‌ها عملکرد چشمگیری را نشان دادند که به ویژگی بین‌سطحی افزایش یافته و تمایل زیاد بین الکترولیت پلیمر و الکتروود نسبت داده شد. افزون بر این دیده شد، سلول‌های دارای گلیسیدیل متاکریلات در مقایسه با جداکننده پلی‌اتیلنی اصلاح‌نشده عمر چرخه‌ای بیشتری را نشان می‌دهند که از مقدار بسیار زیاد محلول الکترولیت جذب‌شده در ماتریس پلیمر ناشی می‌شود.

در مطالعه دیگری، Gwon و همکاران [۸۱] تهیه جداکننده‌های غشایی پلی‌اتیلنی پیوندخورده با پلی (متیل متاکریلات) (PE-g-PMMA) با درجه‌های مختلف پیوند به‌کمک پیوندزنی با پرتو گاما پیش از تابش را گزارش کردند که به‌وسیله آن مونومرهای متیل متاکریلات روی سطح جداکننده پیوندزده شدند. در این مقاله نیز مشخص شد، در مقایسه با جداکننده پلی‌اتیلنی اصلاح‌نشده، جداکننده‌های غشایی پلی‌اتیلنی پیوندخورده با پلی (متیل متاکریلات) نه تنها پایداری اکسایشی بیشتری را در آند تا ۵ ولت فراهم می‌آورند، بلکه عملکرد عمر چرخه بهتری را به‌همراه کاهش کم در ظرفیت نشان می‌دهند.

### ۳-۳ پلیمرشدن پیوندی با استفاده از پرتو فرابنفش

یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای اصلاح سطح مواد پلیمری، پلیمرشدن پیوندی با پرتو فرابنفش است که برتری‌های مختلفی از جمله سادگی، مقرون به‌صرفه بودن و کاربردهای فراوان در صنعت دارد [۸۲،۸۳]. این روش در لایه نازک و چگال غشا انجام می‌شود که واکنش سطحی را کنترل کرده و از آسیب به بخش‌های توده جداکننده‌های غشایی جلوگیری می‌کند. ساختار پلیمر پیوندی از پیوندهای اشتراکی (کووالانسی) ساخته شده است. بنابراین، می‌توان با این روش به خواص پایدار شیمیایی دست یافت. افزون بر این، درجه پیوندزنی و ویژگی نفوذ را نیز می‌توان به‌راحتی در روش پلیمرشدن پیوندی با پرتو فرابنفش واپایش کرد [۸۴،۸۵]. Lv و همکاران [۸۶] با استفاده از پرتو دهی فرابنفش لایه کامپوزیتی پیوندی متیل آکریلات (MA) و نانوسیلیکا، اصلاح سطح جداکننده پلی‌اتیلنی را با موفقیت انجام دادند. آن‌ها گزارش کردند، نمونه اصلاح‌شده در مقایسه با جداکننده خام، قابلیت ترشوندگی و مقاومت گرمایی بیشتری را نشان می‌دهند.

### ۳-۴ روش الهام‌گرفته از صدف

همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، از روش‌های بی‌شماری برای بهبود آبدوستی سطوح غشا استفاده شده است، اما بسیاری از آن‌ها دارای

به‌آغازگر نیازی ندارد [۷۴،۷۵]. این مسئله می‌تواند برتری بی‌شماری را به‌همراه داشته باشد، از جمله اینکه (۱) هیچ آلودگی در شیمی سامانه واکنش دخالت ندارد، (۲) پلیمرشدن را می‌توان به‌طور ملایم و کامل انجام داد و (۳) مقدار کمی انرژی مصرف می‌کند [۵۰]. افزون بر این، قابلیت کنترل مقدار پیوندزنی را با انتخاب مناسب شرایط تابش دارد [۶۰،۷۶-۷۸]. معمولاً پلیمرشدن پیوندی القاشده با تابش در سه مسیر مختلف انجام می‌شود که شامل روش‌های هم‌زمان، پیش‌تابش (رادیکال به‌دام‌افتاده) یا پراکسید می‌توانند باشند. در روش اول، تابش‌دهی به پلیمر در مجاورت محلول مونومر انجام می‌شود. در روش دوم، ابتدا پلیمر در معرض تابش قرار می‌گیرد و سپس در محلول مونومر غوطه‌ور می‌شود تا واکنش پیوندزنی آغاز شود. در روش سوم، ابتدا پلیمر در مجاورت هوا در معرض تابش قرار می‌گیرد تا پراکسیدها تولید شوند، سپس، دما افزایش می‌یابد تا پراکسیدها برای ایجاد رادیکال فعال شوند. روش پراکسید می‌تواند چند برتری داشته باشد:

(۱) پیش از انجام پلیمرشدن پیوندی، موقعیت‌های واکنش‌پذیر می‌توانند برای زمان طولانی باقی بمانند.

(۲) این روش در مقایسه با سایر روش‌ها مناسب‌تر برای پیوندزنی متیل متاکریلات است، زیرا پلی‌متاکریلات‌ها، به‌عنوان مثال، پلی (متیل متاکریلات)، معمولاً در اثر تابش یونی تخریب می‌شوند [۷۷،۷۸]. Ko و همکاران [۵۵] از روش پرتو الکترونی پیش از تابش برای اصلاح سطح آب‌گریز جداکننده پلی‌اتیلنی متخلخل در نتیجه پیوندزنی گلیسیدیل متاکریلات (GMA) استفاده کردند. مشخص شد، آبدوستی سطح جداکننده پلی‌اتیلنی از راه پیوند قطبی به‌طور شایان توجهی افزایش یافت. همچنین دیده شد، گلیسیدیل متاکریلات‌ها موجب بهبود عمر چرخه جداکننده پلی‌اتیلنی پیوندخورده با گلیسیدیل متاکریلات (PE-g-GMA) در مقایسه با جداکننده پلی‌اتیلنی اصلاح‌نشده می‌شوند. در نهایت مشخص شد، سلول ساخته‌شده با جداکننده پلی‌اتیلنی پیوندخورده با گلیسیدیل متاکریلات دارای ظرفیت خالی شدن بهتری در  $C/2$  در مقایسه با سلول با جداکننده پلی‌اتیلنی اصلاح‌نشده است.

Sheng و همکاران [۷۵] سطح غشای پلی‌اتیلنی تجاری را با تابش پرتو گاما با دزهای مختلف فعال کردند. آن‌ها ادعا کردند، پرتو گاما سبب شکسته شدن زنجیرهای بلند و نیز اکسایش بیشتر می‌شود و بدین دلیل غشای عمل‌آوری شده با پرتو گاما انرژی سطح بیشتر و البته استحکام مکانیکی ضعیف‌تر در مقایسه با نمونه عمل‌آوری نشده دارد. Gao و همکاران [۶۰] از کوپلیمرشدن پیوندی القاشده با پرتو الکترونی برای ساخت جداکننده‌های پلی‌اتیلنی پیوندخورده

بدین دلیل، پژوهش‌های بی‌شماری بر اساس این موضوع انجام شده که در شکل ۸ نشان داده شده است [۹۱،۹۳].

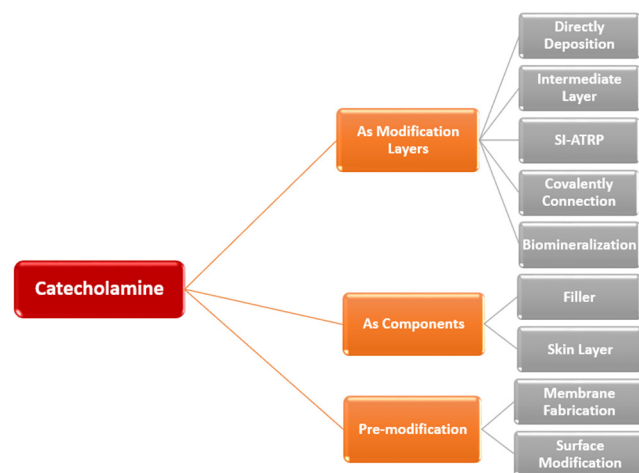
### ۳-۴-۱ بررسی شیمی و فیزیک سطح در روش الهام‌گرفته از صدف

#### ۳-۴-۱-۱ ساختارها و سازوکارهای چسبندگی

پلی‌دوپامین را می‌توان به سطوح متعددی متصل کرد که این مسئله را می‌توان به ساختار دارای چسبندگی قوی کاتکول و نیز شبکه پیوند عرضی نسبت داد که با خوداکسایش ایجاد می‌شود ساختار شیمیایی دوپامین و پلی‌دوپامین در شکل ۹ نشان داده شده است [۸۸،۹۴،۹۵]. Messersmith و همکاران [۹۶] سازوکاری را برای اکسایش و پلیمرشدن پیشنهاد کردند که با استفاده از آن برهم‌کنش‌های اشتراکی (کووالانسی) و غیراشتراکی (غیرکووالانسی)، (شامل پیوند هیدروژنی، اثر متقابل انتقال بار و انباشت  $\pi-\pi$ ) نقش اساسی را در شکل‌گیری پلی‌دوپامین ایفا کرده‌اند. از سوی دیگر، گروه Freeman پیشنهاد داد، تجمع دوپامین می‌تواند با پیوند هیدروژنی و انباشت  $\pi-\pi$  به‌جای اتصال کووالانسی انجام شود.

در مطالعه دیگری، Liebscher و همکاران [۹۷] ساختاری دارای پیوند اشتراکی متشکل از واحدهای دی‌هیدروکسی ایندول و ایندول دیون دارای درجه‌های مختلف اشباع‌نشده را نشان دادند که در آن زنجیرهای پلی‌دوپامین با پیوند هیدروژنی در کنار هم قرار گرفته‌اند. گروه Liebscher دریافتند [۹۸]، اتصال‌های C-C بین مونومرها غالب هستند. با وجود این، گفتنی است، برای سطوح مختلف، سازوکارهای دقیق مربوط به چسبندگی کاتکول باید جداگانه بررسی شود.

به‌طور کلی، در سطوح پلیمری قطبی، پیوند هیدروژنی بین گروه



شکل ۸- کاربردهای کاتکول آمین الهام‌گرفته از صدف در فناوری غشا.  
Fig. 8. The applications of mussel-inspired catechol amine in membrane technology.

چند نقص هستند. به‌عنوان مثال، آب‌دوستی فراهم‌شده با روش پلازما معمولاً به مرور زمان کاهش می‌یابد، زیرا گروه‌های عاملی به‌تازگی ایجادشده روی سطح پلیمر به تدریج و با گذشت زمان حذف می‌شوند [۸۷]. از میان روش‌های گفته‌شده، اگرچه پیوندزنی به‌کمک تابش با انرژی زیاد به‌طور گسترده برای عامل‌دارکردن سطح بررسی شده است، اما هنوز محدودیت‌های بسیاری به شرح زیر دارد:

(۱) خواص مکانیکی غشای تابش آسیب می‌بیند و ضعیف می‌شود.  
(۲) نه تنها فرایند پیوندزنی تا حدودی پیچیده است، بلکه درجه پیوندزنی را نیز نمی‌توان به‌راحتی کنترل کرد.

افزون بر این، گفتنی است، اصلاح یکنواخت برای عملکرد غشا، به‌ویژه برای غشاهای با ساختاری متخلخل دارای اهمیت زیادی است. در مقالات، سطح غشا معمولاً به دو صورت تعریف می‌شود. در برخی از آن‌ها، سطح به‌معنای سطح بالایی غشاست که ویژگی‌های خارجی مانند ترشدن، مقدار بار و زبری را تعیین می‌کند. اما عکس آن، در برخی مقالات دیگر، سطح به‌معنی تمام دیواره‌های منفذهایی است که با مایع در تماس هستند. به‌عنوان مثال، الکترولیت در باتری‌ها، بر ویژگی‌های داخلی مانند خواص نفوذ اثر می‌گذارد. با توجه به پیوندهای ایجادشده بر سطح با استفاده از پرتودهی، مشخص است، اصلاح منفذهای موجود در سطح غشا را نمی‌توان به‌راحتی انجام داد و فقط آن‌هایی اصلاح می‌شوند که در سطح موجود هستند. بنابراین، با توجه به ایرادهای گفته‌شده، همچنان به روش کارآمدی برای اصلاح سطوح غشایی نیاز است.

در سال ۲۰۰۷، Messersmith و همکاران [۸۸] روش قوی و کارآمدی را برای غلبه بر تمام معایب نام‌برده پیشنهاد کردند. آن‌ها متوجه شدند، دوپامین و سایر ترکیبات کاتکول می‌توانند با الهام‌گرفتن از چسبندگی محکم پای صدف کبود (*mytilus edulis*) نقش اساسی در علم سطح داشته باشند. در محیط قلیایی و جو هوا، آن‌ها قابلیت فراهم‌کردن پوششی را از راه خودپلیمرشدن روی گستره‌ای از ماتریس‌ها دارند. تاکنون، در مقاله‌های زیادی گزارش‌هایی از اصلاح سطح جداکننده‌های غشایی پلی‌اولفینی به‌وسیله دوپامین و سایر ترکیبات کاتکول برای کاربردهای باتری لیتیم-یون ارائه شده است [۸۹،۹۰]. قرارگرفتن ترکیبات کاتکول روی سطح غشا را می‌توان با استفاده از یک محلول و بدون اعمال هیچ محرک بیرونی، به‌عنوان مثال محرک‌هایی مانند نور یا گرما، انجام داد. یکنواختی پوشش تهیه‌شده، که می‌تواند در محلول‌های دارای محدوده گسترده از pH ثابت بماند، به‌طور مستقیم به نفوذ و واکنش‌پذیری در طول غشا بستگی دارد [۹۱،۹۲]. از این‌رو، مهندسی سطح غشاها با استفاده از ترکیبات کاتکول آمین توجه بسیاری را به خود جلب کرده است و

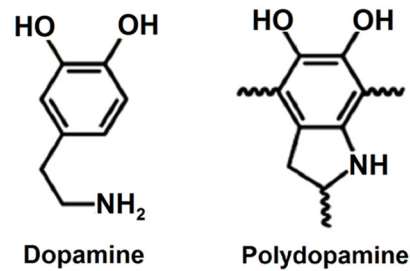
واکنش با ترکیبات دارای گروه‌های آمینی و تیول را از راه واکنش شیف باز و افزایش Michael دارند [۱۰۵]. افزون بر این، آن‌ها نه تنها قابلیت کاهندگی زیادی نشان می‌دهند، بلکه می‌توانند در شرایط ملایم به راحتی به کینون اکسید شوند [۱۰۶] که به طور کلی از آن در واکنش‌های اکسایش استفاده می‌شود [۱۰۷]. اگر روش الهام‌گرفته از صدف با روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) یا پلیمرشدن انتقال برگشت‌پذیر افزایشی-جدایشی (RAFT) دنبال شود، می‌توان با استفاده از پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم آغازشده با سطح (SIATRP) یا پلیمرشدن انتقال برگشت‌پذیر افزایشی-جدایشی زنجیرهای پلیمری بسیاری را روی سطوح اصلاح‌شده دوپامین یا پلی‌دوپامین پیوند زد. افزون بر این، ساختار کاتکول قابلیت کیت شدن با یون فلزی قوی را دارد که این امکان را می‌دهد، بتوان ذرات و پوشش‌های معدنی را روی لایه‌های اصلاح‌شده با دوپامین قرار داد [۹۳، ۱۰۸، ۱۰۹].

#### ۴- عامل دار کردن جداکننده‌های پلی‌اولفینی با نانوساختارهای معدنی

عامل دار کردن جداکننده‌های پلی‌اولفینی با نانوساختارهای معدنی رامی‌توان با دو روش مختلف شامل پوشش‌دهی به کمک اتصال‌دهنده [۴۵] و پیوندزدن درجا [۱۱۰] انجام داد [۱۱۱]. در ادامه، به طور مختصر این روش‌ها با چند مثال توضیح داده می‌شود.

##### ۴-۱ پیوندزدن درجا

روش پیوندزدن درجا برای به حداقل رساندن مقاومت سطحی و تنظیم



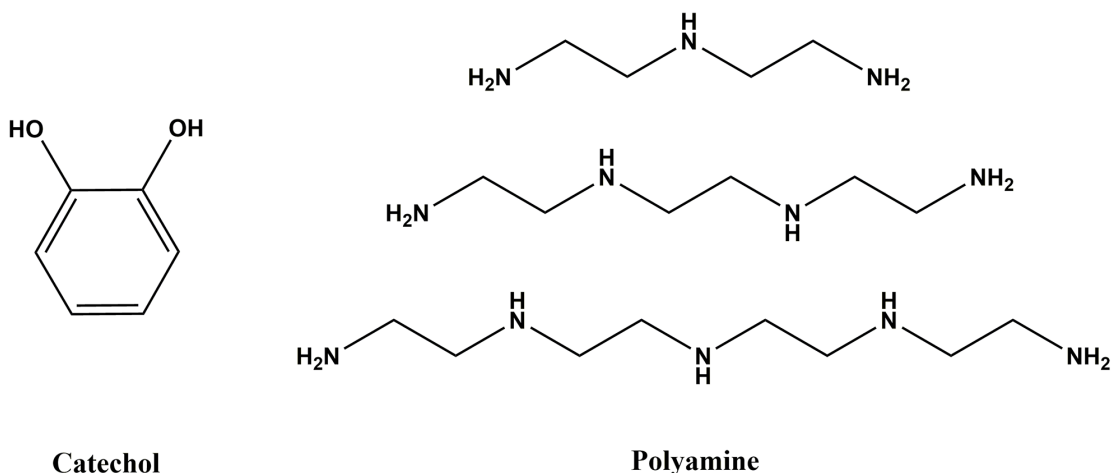
شکل ۹- ساختار شیمیایی دوپامین و پلی‌دوپامین.

Fig. 9. The chemical structure of dopamine and polydopamine.

هیدروکسیل فنولی و پذیرنده‌های پیوند هیدروژنی یا حتی تشکیل پیوند کووالانسی، به چسبندگی اصلی منجر می‌شود، در حالی که برهم‌کنش آب‌گریز یا  $\pi$ - $\pi$  نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کند، هنگامی که کاتکول با پلیمرهای غیرقطبی (به عنوان مثال پلی‌اولفین و پلی‌استیرن) اتصال می‌یابد [۹۹، ۱۰۰]. با وجود این، اگرچه امکان‌پذیری فرایند رسوب‌دهی گزارش شد [۱۰۱]، اما سازوکار در برخی از ماتریس‌های آب‌گریز دارای سطح انرژی کم، مانند پلی‌اتیلن ترفتالات) و پلی‌پروپیلن، ناشناخته باقی ماند، که ممکن است با برهم‌کنش‌های آب‌گریز منطقی به نظر آید [۱۰۲].

##### ۳-۱-۲-۳ خواص فیزیکی و شیمیایی

دوپامین به دلیل داشتن قابلیت تطبیق‌پذیری و نیز چسبندگی برای خودپوشش‌دهی الهام‌گرفته از صدف روی ماتریس‌های مختلف، در حال حاضر به عنوان ماده‌ای امیدبخش و کارآمد برای اصلاح سطح در نظر گرفته می‌شود [۱۰۳، ۱۰۴]. مولکول‌های دوپامین قابلیت



شکل ۱۰- ساختار شیمیایی کاتکول و پلی‌آمین.

Fig. 10. The chemical structure of catechol and polyamine.

لیتیم-یون تبدیل کند.

Na و همکاران [۱۱۴] نیز نانوذرات سیلیکا را به‌طور شیمیایی روی سطح جداکننده پلی‌اتیلنی به‌منظور بهبود استحکام چسبندگی، پایداری گرمایی و نیز عملکرد الکتروشیمیایی غشا، به‌صورت درجا پیوند زدند. بدین منظور، ابتدا فعال‌سازی سطح با عمل‌آوری با پلاسما UVO انجام شد. سپس، هیبریدار کردن با سیلیکا، لایه نازکی از نانوذرات سیلیکا را بدون اتصال‌دهنده روی سطح جداکننده ایجاد کرد. پیوند زدن شیمیایی استحکام چسبندگی بسیار بیشتر، جمع‌شدگی گرمایی کمتر و نیز رسانندگی یونی بیشتر را در مقایسه با نمونه لایه دارای اتصال فیزیکی سبب می‌شود.

#### ۴-۲ پوشش‌دهی به کمک اتصال دهنده

در مقایسه با روش پیوند زدن درجا، روش پوشش‌دهی به کمک اتصال‌دهنده در حال حاضر به‌عنوان روشی کلی‌تر برای اصلاح جداکننده‌های پلی‌اولفینی با گستره متنوعی از نانوساختارهای معدنی در نظر گرفته می‌شود. در این روش، اتصال‌دهنده بین سطح جداکننده پلی‌اولفینی و نانوساختار معدنی به‌کار گرفته می‌شود. از این‌رو، نه تنها هیچ مرحله میانی را شامل نمی‌شود، بلکه به استفاده از دستگاه‌های پیچیده نیز وابسته نیست. بنابراین، شایان توجه است، روش پوشش‌دهی با اتصال‌دهنده برای اصلاح کارآمدتر جداکننده‌های غشایی پلی‌اولفینی در مقیاس بزرگ مطلوب‌تر است [۱۱۰].

Shi و همکاران [۴۵] جداکننده با پوشش‌دهی سرامیکی جدید را برای استفاده در باتری لیتیم-یون ساختند. آن‌ها جداکننده غشایی پلی‌اتیلنی را با سنتز یک لایه سرامیکی متشکل از پودر آلومینیم اکسید، کربوکسی متیل سلولوز و مخلوط اتصال‌دهنده استیرن-بوتادیان روی یک طرف از جداکننده خام ساختند. برای بررسی اثر ضخامت لایه پوشش سرامیکی‌شده بر پایداری گرمایی، خواص فیزیکی و رفتار الکتروشیمیایی، جداکننده‌های پلی‌اتیلنی دارای پوشش سرامیکی با لایه‌های پوشش‌یافته ۳، ۶ و ۹ mm ساخته شده و به‌صورت CCS-3، CCS-6 و CCS-9 نام‌گذاری شدند. در این مطالعه، مقدار کمی از مخلوط اتصال‌دهنده استیرن-بوتادیان-کربوکسی متیل سلولوز که به‌عنوان اتصال‌دهنده عمل می‌کند، به‌منظور دستیابی به پایداری گرمایی بیشتر استفاده شد. مشخص شد، جداکننده غشایی دارای پوشش سرامیکی با اتصال‌دهنده استیرن-بوتادیان-کربوکسی متیل سلولوز پایداری گرمایی زیاد، جذب شایان توجه الکترولیت‌ها و ترشدگی عالی را نشان می‌دهد. همچنین مشخص شد، در مقایسه با جداکننده غشایی پلی‌اتیلنی اصلاح‌نشده، جداکننده‌های غشایی دارای پوشش سرامیکی پس از قرارگرفتن در معرض دمای زیاد ثبات

ضخامت و شکل‌شناسی پوشش مفید است، زیرا قابلیت رشد مستقیم نانوذرات را روی ساختار پلی‌اولفین دارد. در این روش، معمولاً به یک پیش‌اصلاح بی‌اثر شیمیایی برای جداکننده غشایی پلی‌اولفینی نیاز است تا بتوان موقعیت‌های فعال را برای رشد نانوساختارها فراهم کرد. با وجود این، اکثر روش‌های پیش‌اصلاح، به‌عنوان مثال عمل‌آوری با پلاسما و تابش پرتو الکترون، به کاهش پایداری جداکننده غشایی منجر می‌شوند [۱۱۲]. افزون بر این، فقط تعداد کمی از پیش‌سازها را می‌توان برای عامل‌دار کردن درجا به‌منظور ساخت جداکننده‌های غشایی پلی‌اولفینی با روکش اکسید فلزی ویژه استفاده کرد [۱۱۰].

Zhu و همکاران [۱۲] جداکننده پایدار گرمایی غشایی پلی‌اتیلنی پیوندخورده با سیلیکا را با تابش پرتو الکترونی به‌عنوان مرحله پیش‌اصلاح تهیه کردند. جداکننده غشایی اصلاح‌شده نه تنها از نظر گرمایی پایداری ابعادی خوبی داشت، بلکه نسبت جمع‌شدگی تا ۲۰٪ را حتی در دمای بیش از ۱۸۰°C نشان داد، اگرچه دارای ضخامت و ساختار منفذهای مشابهی با جداکننده پلی‌اتیلنی اصلاح‌نشده بود. افزون بر این، نشان داده شد، جداکننده غشایی تهیه‌شده از نظر الکتروشیمیایی خنثی است و در نتیجه هیچ اثر نامطلوبی بر انرژی و توان خروجی باتری لیتیم-یون ندارد.

در مطالعه‌های دیگر، Zhu و همکاران [۴۸] از تابش پرتو الکترونی به‌عنوان راهکار پیش‌اصلاح برای ساخت جداکننده غشایی پلی‌اتیلنی پیوندخورده با تیتانیم دی‌اکسید برای باتری‌های ایمن‌تر لیتیم-یون استفاده کردند. نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس با آب نشان داد، جداکننده غشایی پلی‌اتیلنی پیوندخورده با تیتانیم دی‌اکسید در مقایسه با نمونه اصلاح‌نشده، آب‌دوستی بیشتری را دارد. افزون بر این، جداکننده غشایی پلی‌اتیلنی پیوندخورده با تیتانیم دی‌اکسید پایداری گرمایی ابعادی بهتری را با نسبت جمع‌شدگی ۳۶٪ در دمای ۱۵۰°C نشان داده و عملکرد الکتروشیمیایی آن نیز در مقایسه با جداکننده غشایی پلی‌اتیلنی اصلاح‌نشده بسیار بهتر بود.

Xu و همکاران [۱۱۳] جداکننده غشایی پلی‌اتیلنی اصلاح‌شده را با فرایند خودگردایش (self-assemble) لایه‌به‌لایه و ساختن لایه‌ای ابرنازک از پلی (آکرلیک اسید) و زیرکونیم اکسید روی سطح جداکننده پلی‌اتیلن تهیه کردند. جداکننده غشایی تهیه‌شده خواص بسیار خوبی همچون قابلیت ترشدن بهتر، جذب الکترولیت عالی، پایداری گرمایی خوب، رسانندگی یونی شایان توجه، عدد انتقال یون لیتیم بیشتر و پایداری الکتروشیمیایی خوب را در مقایسه با جداکننده پلی‌اتیلنی اصلاح‌نشده نشان داد. تمام این خواص منحصر به‌فرد می‌تواند روش خودگردایش لایه‌به‌لایه را به روشی بسیار امیدبخش برای بهبود خواص سطحی جداکننده‌های پلی‌اتیلنی برای باتری‌های

به  $29/6 \text{ mA.h/g}$  در چرخه پرشدن-خالی‌شدن، به‌ویژه پس از ۱۰۰ چرخه، نشان داده شد، بازده کولنی باتری با جداکننده غشایی پلی‌پروپیلنی اصلاح‌شده در مقایسه با باتری اصلاح‌نشده بیشتر است و نوسان کمتری دارد، که به تمایل زیاد بین جداکننده و الکترولیت مایع نسبت داده شد. افزون بر این، کاهش شایان توجه مقاومت توده نیز دیده شد که به بهبود رسانندگی یونی از راه جداکننده غشایی منجر شد. این بهبود ناشی از افزایش قابلیت ترشدن و بازدارندگی است.

در مطالعه دیگری، Fang و همکاران جداکننده‌های غشایی پلی‌پروپیلنی پیوندخورده با پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) با درجه‌های مختلف پیوند را تهیه کردند که در آن زنجیرهای پلی‌اتیلن گلیکول با دوپامین و روش پوشش‌دهی الهام‌گرفته از صدف پیوند زده شدند. در این مطالعه نشان داده شد، روش نام‌برده برای اصلاح سایر جداکننده‌های غشایی، به‌عنوان مثال پلی‌اتیلن و پلی‌وینیلیدن فلئوراید نیز کارآمد است. پیوند زنجیرهای پلی‌اتیلن گلیکول روی جداکننده‌های پلی‌پروپیلنی می‌تواند به‌طور شایان توجه قابلیت ترشدن بین جداکننده و الکترولیت را بهبود بخشد. جداکننده‌های پلی‌پروپیلنی اصلاح‌شده رسانندگی یونی بهتری در مقایسه با نمونه اصلاح‌نشده نشان می‌دهند. افزون بر این، واردکردن زنجیرهای پلی‌اتر به کاهش زیاد در مقاومت بین‌سطحی و نیز افزایش ثبات سطحی منجر می‌شود که برای عملکرد زیاد جداکننده‌های غشایی برای باتری‌های لیتیم-یون سودمند است [۱۶].

در مطالعه‌ای اخیر، Dai و همکاران [۱۷] از روش پوشش‌دهی غرقه‌ای الهام‌گرفته از صدف برای تهیه پلی‌دوپامینی استفاده کردند که تمام آن با فیلمی خودپشتیبان پوشش یافت و در آن دوپامین با لایه سرامیکی و جداکننده پلی‌اولفینی خام پوشانده شده بود. این موضوع موجب بهبود شایان توجهی در عملکرد تشکیل فیلم جداکننده غشایی شد. در مقایسه با جداکننده‌های غشایی پلی‌اتیلنی اصلاح‌نشده و پلی‌اتیلن-سیلیکا  $(\text{PE-SiO}_2)$ ، جداکننده غشایی اصلاح‌شده با دوپامین  $(\text{PE-SiO}_2@PDA)$  پایداری گرمایی و مکانیکی بسیار بهتری را بدون جمع‌شدگی گرمایی شایان توجه و نیز قابلیت حفظ استحکام مکانیکی تا  $230^\circ\text{C}$  نشان داد.

## ۶- نتیجه‌گیری

در این مقاله، پیشرفت‌های اخیر در جداکننده‌های پلی‌اولفینی استفاده‌شده در باتری‌های لیتیم-یون به‌طور خلاصه بررسی شده است. به‌طور کلی، جداکننده‌های غشایی پلی‌اولفینی میکرومتخلخل، به‌ویژه پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن به‌عنوان غشاهای میکرومتخلخل

ابعادی بسیار بهتری نشان دادند. در پژوهش دیگری، Fu و همکاران [۱۵] از روش پوشش‌دهی به‌کمک اتصال‌دهنده برای ساخت پوشش سرامیکی سیلیکا با افزودن پوشش‌های مختلف روی جداکننده‌های پلی‌پروپیلنی برای استفاده در باتری لیتیم-یون استفاده کردند. در اینجا، تشکیل نانوذرات سیلیکا با اندازه ذرات یکنواخت با استفاده از آب‌کافت مستقیم تتراتیل ارتوسیلیکات (TEOS) انجام شد، در حالی که رسوب نانوذرات سیلیکا تشکیل‌شده روی سطح جداکننده‌های پلی‌پروپیلنی در محلول مشابه دارای استون به‌عنوان حلال و پلی‌وینیلیدن فلئوراید-هگزافلئوروپروپیلن (PVDF-HFP) به‌عنوان اتصال‌دهنده انجام شد. جداکننده‌های غشایی پروپیلنی پوشش‌یافته با سرامیک کاهش شایان توجه جمع‌شدگی گرمایی و افزایش چشمگیر در استحکام کششی، زاویه‌های تماس، جذب الکترولیت و عملکرد باتری را در مقایسه با جداکننده غشایی پروپیلنی خام نشان دادند. در مطالعه دیگری، Xiang و همکاران [۱۰] با روش پوشش‌دهی به‌کمک اتصال‌دهنده، جداکننده پلی‌اتیلنی عامل‌دارشده با نانوذرات قلع اکسید جدید را برای کاربرد در باتری لیتیم-یون تهیه کردند. عامل قلع اکسید می‌تواند به‌طور مؤثری پایداری گرمایی جداکننده را بهبود بخشد، به‌طوری که تا دمای  $130^\circ\text{C}$  را تحمل کند. افزون بر این، ظرفیت خالی‌شدن نیم‌سلول  $\text{LiCoO}_2$  با جداکننده تهیه‌شده در  $5^\circ\text{C}$  می‌تواند در دمای محیط حدود ۱۳٪ افزایش یابد. جداکننده تهیه‌شده همچنین عملکرد خالی‌شدن خوبی را در دمای  $80^\circ\text{C}$  نشان داد.

## ۵- کاربردهای جداکننده‌های غشایی

Wang و همکاران [۱۶] روش ارزان و آسان الهام‌گرفته از صدف را برای اصلاح سطح جداکننده غشایی پلی‌پروپیلنی به‌کار گرفتند که در آن از کاتکول و پلی‌آمین (شکل ۱۰) مقرون به‌صرفه (فقط به‌اندازه ۸٪ هزینه دوپامین قیمت دارد) استفاده کردند که به‌وسیله آن جذب الکترولیت از ۸۰٪ تا ۲۷۰٪ افزایش یافت. مشخص شد، در مقایسه با جداکننده غشایی پلی‌پروپیلنی اصلاح‌نشده، جداکننده اصلاح‌شده دارای عملکرد کولنی بهتری (۸۰/۹٪ تا ۸۵/۳٪) در طول چرخه اول در چگالی جریان  $0/1 \text{ C}$  است. افزون بر این، با افزایش چگالی جریان خالی‌شدن به  $15 \text{ C}$ ، ظرفیت‌های خالی‌شدن باتری دارای جداکننده پلی‌پروپیلنی اصلاح‌نشده به‌سرعت از  $117/8 \text{ mA.h/g}$  به  $12/3 \text{ mA.h/g}$  کاهش یافت، در حالی که باتری دارای جداکننده پلی‌پروپیلنی اصلاح‌شده ظرفیت باقی‌مانده بهتری را نشان داد ( $120/9 \text{ mA.h/g}$ )

نیاز ندارد و رادیکال‌های زیادی از اشکال و کیفیت‌های دلخواه از یکنواختی پلیمر را در کل نمونه ناشی از چگالی تابش زیاد از پرتوهای الکترون ایجاد می‌کند. پلیمر شدن پیوندی با پرتو فرابنفش روشی مفید و کارآمد است که به وسیله آن می‌توان واکنش را کنترل کرد تا فقط بر سطح جداکننده غشایی اثر بگذارد و بر توده آن اثری نداشته باشد. رسوب دوپامین با روش الهام‌گرفته از صدف نیز کنترل‌پذیر است که به راحتی با تغییر pH، زمان رسوب‌دهی، غلظت و جو تنظیم می‌شود و می‌تواند پوششی خودپلیمرشونده روی سطوح متعدد ایجاد کند. افزون بر این، جداکننده‌های پلی‌اولفینی را می‌توان با استفاده از نانوساختارهای معدنی با دو روش مختلف شامل پوشش‌دهی به کمک اتصال‌دهنده و پوشش‌دهی درجا فعال کرد که به افزایش شایان توجه پایداری گرمایی منجر می‌شود. در این مقاله نه تنها جداکننده‌های غشایی پلی‌اولفینی تک و چندلایه، بلکه مزایا و معایب روش‌های استفاده شده برای اصلاح سطوح آن‌ها نیز توصیف شده است. توسعه جداکننده‌های جدید با قابلیت ترشوندگی و پایداری گرمایی بهتر از نمونه‌های قدیمی مرسوم به منظور اثبات کاربرد کارآمد جداکننده‌های غشایی پلی‌اولفینی پیشرفته که در اینجا شرح داده شده است، اهمیت زیادی دارند.

تک‌لایه و چندلایه به کار گرفته می‌شوند. اگرچه جداکننده‌های غشایی پلی‌اولفینی می‌توانند چند ویژگی عالی از جمله استحکام مکانیکی خوب، پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی زیاد، هزینه کم و تخلخل زیاد را ارائه دهند، اما معمولاً قابلیت ترشوندگی کم و پایداری گرمایی ضعیفی را نشان می‌دهند. بسته به نوع پلیمرها، آن‌ها در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  تا  $120^{\circ}\text{C}$  جمع شده و در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  تا  $200^{\circ}\text{C}$  ذوب می‌شوند. ذوب شدن جداکننده پلی‌اولفینی به تماس مستقیم الکترودها منجر می‌شود و واکنش‌های شیمیایی بسیار خطرناکی را بین مواد کاتدی به شدت اکسیدشونده و مواد آندی به شدت کاهش‌یابنده ایجاد می‌کند. از این رو، چند روش از جمله پیوندزدن با استفاده از پلاسما، پلیمر شدن پیوندی القاشده با تابش پرنرژی، پلیمر شدن پیوندی با استفاده از تابش فرابنفش و روش الهام‌گرفته از صدف تاکنون برای اصلاح سطح جداکننده‌های پلی‌اولفینی به کار گرفته شده است. در میان این روش‌ها، فرایندهای تابشی به دلیل تشکیل سریع موقعیت‌های فعال برای شروع واکنش از راه ماتریس پلیمری، از امیدوارکننده‌ترین روش‌ها هستند. روش پلاسما یکی از این فرایندهای تابشی است که هنگام تولید گسترده یا تجاری‌سازی جداکننده‌های غشایی برای کاربردهای باتری، به عنوان روشی ترجیحی و مناسب در نظر گرفته می‌شود. پلیمر شدن پیوندی القاشده با تابش پرنرژی (پرتوهای گاما یا الکترونی) نیز روش تابشی کاملاً تثبیت‌شده است که به آغازگر

## ۷- مراجع

- Ehsani A., Heidari A.A., and Shiri H.M., Electrochemical Pseudocapacitors based on Ternary Nanocomposite of Conductive Polymer/Graphene/Metal Oxide: An Introduction and Review to It in Recent Studies, *Chem. Rec.*, **19**, 908-926, 2019.
- Kahriz P.K., Mahdavi H., Ehsani A., Heidari A.A., and Bigdeloo M., Influence of synthesized Functionalized Reduced Graphene Oxide Aerogel with 4,4'-Methylenedianiline as Reducing Agent on Electrochemical and Pseudocapacitance Performance of Polyorthoaminophenol Electroactive Film, *Electrochim. Acta*, **354**, 136736, 2020.
- Kowsari E., Ehsani A., Najafi M.D., Seifvand N., and Heidari A.A., Geminal Dicationic Ionic Liquid Functionalized Graphene Nanoribbon/POAP Composite Film: Synthesis, Characterization and Electrochemical Pseudocapacitance Performance, *Ionics*, **24**, 2083-2092, 2018.
- Sirisinudomkit P., Iamprasertkun P., Krittayavathananon A., Pettong T., Dittanet P., and Sawangphruk M., Hybrid Energy Storage of Ni(OH)<sub>2</sub>-Coated N-Doped Graphene Aerogel//N-Doped Graphene Aerogel for the Replacement of NiCd and NiMH Batteries, *Sci. Rep.*, **7**, 1-9, 2017.
- Liu K., Zhou W., Zhu D., He J., Li J., Tang Z., Huang L., He B., and Chen Y., Excellent High-Rate Capability of Micron-sized Co-Free  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> for High-Power Ni-MH Battery, *J. Alloys. Compd.*, **768**, 269-276, 2018.
- Choi J.W. and Aurbach D., Promise and Reality of Post-Lithium-Ion Batteries with High Energy Densities, *Nat. Rev. Mater.*, **1**, 1-16, 2016.

7. Lin J., Zeng C., Lin X., Xu C., Xu X., and Luo Y., Metal–Organic Framework-Derived Hierarchical MnO/Co with Oxygen Vacancies toward Elevated-Temperature Li-ion Battery, *ACS Nano*, **15**, 4594-4607, 2021.
8. Janoschka T., Martin N., Martin U., Friebe C., Morgenstern S., Hiller H., Hager M.D., and Schubert U.S., An Aqueous, Polymer-Based Redox-Flow Battery Using Non-corrosive, Safe, and Low-cost Materials, *Nature*, **527**, 78-81, 2015.
9. Mahdavi H., Shahalizade T., Self-breathing Ternary Nanocomposite Based on Nitrogen-doped Graphene Aerogel/ Polyaniline/Sulfur as a Cathode Material for Lithium-Sulfur (Li-S) Batteries, *Ionics*, **24**, 43-50, 2018.
10. Li Z., Zhang Q., Hencz L., Liu J., Kaghazchi P., Han J., Wang L., and Zhang S., Multifunctional Cation-Vacancy-Rich ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Polysulfide-Blocking Layer for Ultrahigh-loading Li-S Battery, *Nano Energy*, **89**, 106331, 2021.
11. Jin S.Y., Manuel J., Zhao X., Park W.H., and Ahn J.-H., Surface-modified Polyethylene Separator via Oxygen Plasma Treatment for Lithium Ion Battery, *J. Ind. Eng. Chem.*, **45**, 15-21, 2017.
12. Zhu X., Jiang X., Ai X., Yang H., and Cao Y., A Highly Thermostable Ceramic-grafted Microporous Polyethylene Separator for Safer Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 24119-24126, 2015.
13. Chombo P.V. and Laoonual Y., A Review of Safety Strategies of a Li-ion Battery, *J. Power Sources*, **478**, 228649, 2020.
14. Manafi P., Nazockdast H., Gomari S., Manafi M.R., Sedighi S., Bertoli L., and Magagnin L., Morphology and Electrochemical Properties of a Gel Blend Polymer Electrolyte Based on PVDF-HFP/PEO Blend, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 55-69, 2021.
15. Liao H., Hong H., Zhang H., and Li Z., Preparation of Hydrophilic Polyethylene/Methylcellulose Blend Microporous Membranes for Separator of Lithium-Ion Batteries, *J. Membr. Sci.*, **498**, 147-157, 2016.
16. Fang L.-F., Shi J.-L., Zhu B.-K., and Zhu L.-P., Facile Introduction of Polyether Chains onto Polypropylene Separators and Its Application in Lithium Ion Batteries, *J. Membr. Sci.*, **448**, 143-150, 2013.
17. Pan L., Wang H., Wu C., Liao C., and Li L., Tannic-Acid-Coated Polypropylene Membrane as a Separator for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 16003-16010, 2015.
18. Prasanna K., Kim C.-S., and Lee C.W., Effect of SiO<sub>2</sub> Coating on Polyethylene Separator with Different Stretching Ratios for Application in Lithium Ion Batteries, *Mater. Chem. Phys.*, **146**, 545-550, 2014.
19. Wang Z., Hu M., Yu X., Li H., and Wang Q., and Li L., Uniform and Porous Nacre-Like Cellulose Nanofibrils/Nanoclay Composite Membrane as Separator for Highly Safe and Advanced Li-ion Battery, *J. Membr. Sci.*, **637**, 119622, 2021.
20. Xiang Y., Li J., Lei J., Liu D., Xie Z., Qu D., Li K., Deng T., and Tang H., Advanced Separators for Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Batteries: A Review of Recent Progress, *ChemSusChem*, **9**, 3023-3039, 2016.
21. Wang L., Liu Q., Xu S., Du Y., and Ren X., Research and Development on the Separators of Li-ion Batteries, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, 012011, 2021.
22. Mahdavi H. and Sahraei R., Synthesis and Application of Hyperbranched Polyester-Grafted Polyethylene (HBPE-g-PE) Containing Palladium Nanoparticles as Efficient Nanocatalyst, *Catal. Lett.*, **146**, 977-990, 2016.
23. Mahdavi H. and Nook M.E., Structure and Morphology of a Commercial High-Impact Polypropylene in-Reactor Alloy Synthesized Using a Spherical Ziegler–Natta Catalyst, *Polym. Int.*, **59**, 1701-1708, 2010.
24. Mahdavi H. and Enayati Nook M., Commercial, High-Impact Polypropylenes: Composition and Chain Structure as Revealed by Temperature-Gradient Extraction Fractionation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 1606-1615, 2012.
25. Mahdavi H. and Nook M.E., Characterization and Microstructure Study of Low-Density Polyethylene by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Temperature Rising Elution Fractionation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 3492-3501, 2008.
26. Heidari A.A. and Mahdavi H., Polyethylene Coated with MnO<sub>2</sub> Nanoparticles as Thin Film Composite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration, *ACS Appl. Nano Mater.*, **4**, 2768-2782, 2021.
27. Mun J., Yim T., Kwon Y.G., and Kim K.J., Self-assembled Nano-silica-embedded Polyethylene Separator with Outstanding Physicochemical and Thermal Properties for Advanced Sodium Ion Batteries, *Chem. Eng. J.*, **405**, 125844, 2021.
28. Takeda S., Saito Y., Mukai T., Senoh H., Kaneko I., and Yoshitake H., Effect of the Stretching Process of Polyethylene Separators on Rate Capability of Lithium-Ion Batteries, *J.*

- Phys. Chem. C*, **125**, 12496-12503, 2021.
29. Lee H., Yanilmaz M., Toprakci O., Fu K., and Zhang X., A Review of Recent Developments in Membrane Separators for Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3857-3886, 2014.
  30. Deimede V. and Elmasides C., Separators for Lithium-Ion Batteries: A Review on the Production Processes and Recent Developments, *Energy Technol.*, **3**, 453-468, 2015.
  31. Love C.T., Thermomechanical Analysis and Durability of Commercial Micro-porous Polymer Li-ion Battery Separators, *J. Power Sources*, **196**, 2905-2912, 2011.
  32. Djian D., Alloin F., Martinet S., Lignier H., and Sanchez J.-Y., Lithium-Ion Batteries with High Charge Rate Capacity: Influence of the Porous Separator, *J. Power Sources*, **172**, 416-421, 2007.
  33. Ihm D., Noh J., and Kim J., Effect of Polymer Blending and Drawing Conditions on Properties of Polyethylene Separator Prepared for Li-ion Secondary Battery, *J. Power Sources*, **109**, 388-393, 2002.
  34. Gu Q.-Q., Xue H.-J., Li Z.-W., Song J.-C., and Sun Z.-Y., High-Performance Polyethylene Separators for Lithium-Ion Batteries Modified by Phenolic Resin, *J. Power Sources*, **483**, 229155, 2021.
  35. Shi C., Zhang P., Huang S., He X., Yang P., Wu D., Sun D., and Zhao J., Functional Separator Consisted of Polyimide Nonwoven Fabrics and Polyethylene Coating Layer for Lithium-Ion Batteries, *J. Power Sources*, **298**, 158-165, 2015.
  36. Zhang S.S., A Review on the Separators of Liquid Electrolyte Li-ion Batteries, *J. Power Sources*, **164**, 351-364, 2007.
  37. Zaghbi K., Dubé J., Dallaire A., Galoustov K., Guerfi A., Ramanathan M., Benmayza A., Prakash J., Mauger A., and Julien C.M., Lithium-Ion Cell Components and Their Effect on High-Power Battery Safety, *Lithium-Ion Batteries, Advances and Applications*, 437-460, 2014.
  38. Callahan R.W., Call R.W., Harleson K.J., and Yu T.-H., Battery Separators with Reduced Splitting Propensity, *Google Patents*, 2003.
  39. Hsu W.-D., Yang P.-W., Chen H.-Y., Wu P.-H., Wu P.-C., Hu C.-W., Saravanan L., Liao Y.-F., Su Y.-T., and Bhalothia D., Preferential Lattice Expansion of Polypropylene in a Trilayer Polypropylene/Polyethylene/Polypropylene Microporous Separator in Li-ion Batteries, *Sci. Rep.*, **11**, 1-15, 2021.
  40. Liu K., Liu Y., Lin D., Pei A., and Cui Y., Materials for Lithium-Ion Battery Safety, *Sci. Adv.*, **4**, eaas9820, 2018.
  41. Huang Z., Chen Y., Han Q., Su M., Liu Y., Wang S., and Wang H., Vapor-Induced Phase Inversion of Poly(*m*-phenylene isophthalamide) Modified Polyethylene Separator for High-performance Lithium-Ion Batteries, *Chem. Eng. J.*, **429**, 132429, 2022.
  42. Xu K., Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.*, **104**, 4303-4418, 2004.
  43. Kim J.Y., Lee Y., and Lim D.Y., Plasma-Modified Polyethylene Membrane as a Separator for Lithium-Ion Polymer Battery, *Electrochim. Acta*, **54**, 3714-3719, 2009.
  44. Scrosati B., Hassoun J., and Sun Y.-K., Lithium-Ion Batteries. A Look into the Future, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3287-3295, 2011.
  45. Shi C., Zhang P., Chen L., Yang P., and Zhao J., Effect of a Thin Ceramic-Coating Layer on Thermal and Electrochemical Properties of Polyethylene Separator for Lithium-Ion Batteries, *J. Power Sources*, **270**, 547-553, 2014.
  46. Jeong H.-S. and Lee S.-Y., Closely Packed SiO<sub>2</sub> Nanoparticles/ Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) Layers-Coated Polyethylene Separators for Lithium-Ion Batteries, *J. Power Sources*, **196**, 6716-6722, 2011.
  47. Lee Y., Lee H., Lee T., Ryou M.-H., Lee Y.M., Synergistic Thermal Stabilization of Ceramic/Co-polyimide Coated Polypropylene Separators for Lithium-Ion Batteries, *J. Power Sources*, **294**, 537-544, 2015.
  48. Zhu X., Jiang X., Ai X., Yang H., and Cao Y., TiO<sub>2</sub> Ceramic-grafted Polyethylene Separators for Enhanced Thermostability and Electrochemical Performance of Lithium-Ion Batteries, *J. Membr. Sci.*, **504**, 97-103, 2016.
  49. Kim K.J., Kim J.-H., Park M.-S., Kwon H.K., Kim H., Kim Y.-J., Enhancement of Electrochemical and Thermal Properties of Polyethylene Separators Coated with Polyvinylidene Fluoride-Hexafluoropropylene Co-polymer for Li-Ion Batteries, *J. Power Sources*, **198**, 298-302, 2012.
  50. Gwon S.-J., Choi J.-H., Sohn J.-Y., An S.-J., Ihm Y.-E., and Nho Y.-C., Radiation Grafting of Methyl Methacrylate onto Polyethylene Separators for Lithium Secondary Batteries, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **266**, 3387-3391, 2008.
  51. Gwon S.-J., Choi J.-H., Sohn J.-Y., Ihm Y.-E., and Nho Y.-C., Preparation of a New Micro-porous Poly(methyl methacrylate)-grafted Polyethylene Separator for High Performance Li Secondary Battery, *Nuclear Instruments and Nucl. Instrum.*



- Methods Phys. Res. B*, **267**, 3309-3313, 2009.
52. Li S. and Gao K., The Study on Methyl Methacrylate Graft-Copolymerized Composite Separator Prepared by Pre-irradiation Method for Li-ion Batteries, *Surf. Coat. Technol.*, **204**, 2822-2828, 2010.
  53. Gancarz I., Bryjak M., Kunicki J., and Ciszewski A., Microwave Plasma-Initiated Grafting of Acrylic Acid on Celgard 2500 Membrane to Prepare Alkaline Battery Separators-Characteristics of Process and Product, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 868-875, 2010.
  54. Basarir F., Choi E., Moon S., Song K., and Yoon T., Electrochemical Properties of PP Membranes with Plasma Polymer Coatings of Acrylic Acid, *J. Membr. Sci.*, **260**, 66-74, 2005.
  55. Ko J., Min B., Kim D.-W., Ryu K., Kim K., Lee Y., and Chang S., Thin-Film Type Li-ion Battery, Using a Polyethylene Separator Grafted with Glycidyl Methacrylate, *Electrochim. Acta*, **50**, 367-370, 2004.
  56. Ghasemzadeh Mohammadi H., Jamshidbeigi S., and Dargahi M., Nanomagnetic Hydrogels Based on Carboxymethylcellulose/Diatomaceous Earth Grafted with Acrylamide for Adsorption of Cationic Crystal Violet Dye, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, (Persian) **31**, 171-185, 2018.
  57. Chung Y., Yoo S., and Kim C., Enhancement of Meltdown Temperature of the Polyethylene Lithium-Ion Battery Separator via Surface Coating with Polymers Having High Thermal Resistance, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 4346-4351, 2009.
  58. Jaymand M., GhasemiKarajabad S., Ghaemini H., and Abbasian M., Synthesis and Characterization of Copolymer Poly(propylene-co-styrene) Grafted-Multiple-walled Carbon Nanotubes by Nitroxide-mediated Living Radical Polymerization and Solution Intercalation Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 401-417, 2020.
  59. Lee J.Y., Lee Y.M., Bhattacharya B., Nho Y.-C., and Park J.-K., Separator Grafted with Siloxane by Electron Beam Irradiation for Lithium Secondary Batteries, *Electrochim. Acta*, **54**, 4312-4315, 2009.
  60. Gao K., Hu X., Yi T., and Dai C., PE-g-MMA Polymer Electrolyte Membrane for Lithium Polymer Battery, *Electrochim. Acta*, **52**, 443-449, 2006.
  61. Kwon S.J., Park S.-H., Park M.S., Lee J.S., and Lee J.-H., Highly Permeable and Mechanically Durable Forward Osmosis Membranes Prepared Using Polyethylene Lithium Ion Battery Separators, *J. Membr. Sci.*, **544**, 213-220, 2017.
  62. Han M., Kim D.-W., and Kim Y.-C., Charged Polymer-Coated Separators by Atmospheric Plasma-Induced Grafting for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 26073-26081, 2016.
  63. Lukitowati F. and Indrani D.J., Water Absorption of Chitosan, Collagen and Chitosan/Collagen Blend Membranes Exposed to Gamma-Ray Irradiation, *Iran. J. Pharm. Sci.*, **14**, 57-66, 2018.
  64. Mahdavi H. and Heidari A.A., Chelated Palladium Nanoparticles on the Surface of Plasma-treated Polyethersulfone Membrane for an Efficient Catalytic Reduction of *p*-Nitrophenol, *Polym. Adv. Technol.*, **29**, 989-1001, 2018.
  65. Ciszewski A., Gancarz I., Kunicki J., and Bryjak M., Plasma-modified Polypropylene Membranes as Separators in High-Power Alkaline Batteries, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 3676-3684, 2006.
  66. Juang R.-S., Liang C.-H., Ma W.-C., and Tsai C.-Y., Huang C., Low-pressure Ethane/Nitrogen Gas Mixture Plasma Surface Modification Effect on the Wetting and Electrochemical Performance of Polymeric Separator for Lithium-Ion Batteries, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **45**, 3046-3051, 2014.
  67. Gancarz I., Poźniak G., Bryjak M., and Tylus W., Modification of Polysulfone Membranes 5. Effect of *n*-Butylamine and Allylamine Plasma, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1937-1946, 2002.
  68. Gancarz I., Poźniak G., Bryjak M., Modification of Polysulfone Membranes: 3. Effect of Nitrogen Plasma, *Eur. Polym. J.*, **36**, 1563-1569, 2000.
  69. Wavhal D.S. and Fisher E.R., Hydrophilic Modification of Polyethersulfone Membranes by Low Temperature Plasma-Induced Graft Polymerization, *J. Membr. Sci.*, **209**, 255-269, 2002.
  70. Van der Bruggen B., Chemical Modification of Polyethersulfone Nanofiltration Membranes: A Review, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 630-642, 2009.
  71. Haddow D.B., France R.M., Short R.D., Bradley J.W., and Barton D., A Mass Spectrometric and Ion Energy Study of the Continuous Wave Plasma Polymerization of Acrylic Acid, *Langmuir*, **16**, 5654-5666, 2000.
  72. Soriano-Corral F., Calva-Nava L., Hernández-Gómez J., Hernández-Hernández E., González-Morones P., Ávila-Orta C., Soria-Arguello G., Fonseca-Florida H.A., Covarrubias-Gordillo C.A., and Díaz de León-Gómez R.E., Influence of Ethylene Plasma Treatment of Agave Fiber on the Cellular

- Morphology and Compressive Properties of Low-Density Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate Copolymer/Agave Fiber Composite Foams, *Int. J. Polym. Sci.*, 2021, 2021.
73. Widodo M., El-Shafei A., and Hauser P.J., Surface Nanostructuring of Kevlar Fibers by Atmospheric Pressure Plasma-Induced Graft Polymerization for Multifunctional Protective Coating, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **50**, 1165-1172, 2012.
  74. Tommalieh M., Gamma Radiation Assisted Modification on Electrical Properties of Polyvinyl Pyrrolidone/Polyethylene Oxide Blend doped by Copper Oxide Nanoparticles, *Rad. Phys. Chem.*, **179**, 109236, 2021.
  75. Sheng L., Zhang Y., Xie X., Wu H., Yang L., Gao X., Bai Y., Dong H., Liu G., and Wang T., Polyethylene Separator Activated by  $\gamma$ -Ray Irradiation for Improving Lithium-Based Battery Performance, *J. Mater. Sci.*, 1-11, 2021.
  76. Nasef M.M., Suppiah R.R., and Dahlan K.Z.M., Preparation of Polymer Electrolyte Membranes for Lithium Batteries by Radiation-Induced Graft Copolymerization, *Solid State Ionics*, **171**, 243-249, 2004.
  77. Nasef M.M., Saidi H., and Dahlan K.Z.M., Single-Step Radiation Induced Grafting for Preparation of Proton Exchange Membranes for Fuel Cell, *J. Membr. Sci.*, **339**, 115-119, 2009.
  78. Nasef M.M., Saidi H., and Dahlan K.Z.M., Kinetic Investigations of Graft Copolymerization of Sodium Styrene Sulfonate onto Electron Beam Irradiated Poly(vinylidene fluoride) Films, *Rad. Phys. Chem.*, **80**, 66-75, 2011.
  79. Choi J.-H., Gwon S.-J., Shon J.-Y., Jung C.-H., Ihm Y.-E., Lim Y.-M., and Nho Y.-C., Preparation of Polystyrene-grafted Poly(vinylidene fluoride) Membranes for Lithium Secondary Batteries, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 116-119, 2008.
  80. Brack H.-P., Padeste C., Slaski M., Alkan S., Solak H.H., Preparation of Micro- and Nanopatterns of Polymer Chains Grafted onto Flexible Polymer Substrates, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1004-1005, 2004.
  81. Gwon S.-J., Choi J.-H., Sohn J.-Y., Lim Y.-M., Nho Y.-C., and Ihm Y.-E., Battery Performance of PMMA-Grafted PE Separators Prepared by Pre-irradiation Grafting Technique, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 748-751, 2009.
  82. Hou J., Park I.K., Cha W.J., and Lee C.H., A Gel Polymer Electrolyte Reinforced Membrane for Lithium-Ion Batteries via the Simultaneous-Irradiation of the Electron Beam, *Membranes*, **11**, 219, 2021.
  83. Cai B.-R., Cao J.-H., Liang W.-H., Yang L.-Y., Liang T., and Wu D.-Y., Ultraviolet-Cured  $Al_2O_3$ -Polyethylene Terephthalate/Polyvinylidene Fluoride Composite Separator with Asymmetric Design and Its Performance in Lithium Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 5293-5303, 2021.
  84. Hu M.-X., Yang Q., and Xu Z.-K., Enhancing the Hydrophilicity of Polypropylene Microporous Membranes by the Grafting of 2-Hydroxyethyl Methacrylate via a Synergistic Effect of Photoinitiators, *J. Membr. Sci.*, **285**, 196-205, 2006.
  85. Yu H., Cao Y., Kang G., Liu J., Li M., and Yuan Q., Enhancing Antifouling Property of Polysulfone Ultrafiltration Membrane by Grafting Zwitterionic Copolymer via UV-Initiated Polymerization, *J. Membr. Sci.*, **342**, 6-13, 2009.
  86. Lv X., Li H., Zhang Z., Chang H., Jiang L., and Liu H., UV Grafting Modification of Polyethylene Separator for Li-Ion Battery, *Phys. Proc.*, **25**, 227-232, 2012.
  87. Fritz J.L. and Owen M.J., Hydrophobic Recovery of Plasma-treated Polydimethylsiloxane, *J. Adhesion*, **54**, 33-45, 1995.
  88. Lee H., Dellatore S.M., Miller W.M., and Messersmith P.B., Mussel-inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings, *Science*, **318**, 426-430, 2007.
  89. Kang S.M., Ryou M.-H., Choi J.W., Lee H., Mussel-and Diatom-inspired Silica Coating on Separators Yields Improved Power and Safety in Li-Ion Batteries, *Chem. Mater.*, **24**, 3481-3485, 2012.
  90. Xu Q., Kong Q., Liu Z., Zhang J., Wang X., Liu R., Yue L., Cui G., *RSC Adv.*, **4**, 7845-7850, 2014.
  91. Wei H., Ren J., Han B., Xu L., Han L., Jia L., Stability of Polydopamine and Poly(DOPA) Melanin-like Films on the Surface of Polymer Membranes under Strongly Acidic and Alkaline Conditions, *Colloid Surf. B: Biointerfaces*, **110**, 22-28, 2013.
  92. Wang R., Feng D., Chen T., Chen S., and Liu Y., Mussel-inspired Polydopamine Treated Si/C Electrode as High-Performance Anode for Lithium-Ion Batteries, *J. Alloy Compd.*, **825**, 154081, 2020.
  93. Yang H.-C., Luo J., Lv Y., Shen P., and Xu Z.-K., Surface Engineering of Polymer Membranes via Mussel-inspired Chemistry, *J. Membr. Sci.*, **483**, 42-59, 2015.
  94. Heidari A.A., and Mahdavi H., Thin Film Composite Solvent Resistant Nanofiltration Membrane via Interfacial Polymerization on an Engineered Polyethylene Membrane Support Coated with Polydopamine, *J. Membr. Sci.*, **634**,

- 119406, 2021.
95. Zhang K., Xiao W., Li X., Liu J., and Yan C., Highly Thermostable Expanded Polytetrafluoroethylene Separator with Mussel-inspired Silica Coating for Advanced Li-Ion Batteries, *J. Power Sources*, **468**, 228403, 2020.
  96. Dreyer D.R., Miller D.J., Freeman B.D., Paul D.R., and Bielawski C.W., Elucidating the Structure of Poly(dopamine), *Langmuir*, **28**, 6428-6435, 2012.
  97. Liebscher J., Mrówczyński R., Scheidt H.A., Filip C., Hädade N.D., Turcu R., Bende A., and Beck S., Structure of Polydopamine: A Never-ending Story?, *Langmuir*, **29**, 10539-10548, 2013.
  98. Ye Q., Zhou F., and Liu W., Bioinspired Catecholic Chemistry for Surface Modification, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 4244-4258, 2011.
  99. Leng C., Liu Y., Jenkins C., Meredith H., Wilker J.J., and Chen Z., Interfacial Structure of a DOPA-Inspired Adhesive Polymer Studied by Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy, *Langmuir*, **29**, 6659-6664, 2013.
  100. Yu J., Kan Y., Rapp M., Danner E., Wei W., Das S., Miller D.R., Chen Y., Waite J.H., and Israelachvili J.N., Adaptive Hydrophobic and Hydrophilic Interactions of Mussel Foot Proteins with Organic Thin Films, *Proceed. Nat. Ac. Sci.*, **110**, 15680-15685, 2013.
  101. Jiang J., Zhu L., Zhu L., Zhu B., and Xu Y., Surface Characteristics of a Self-polymerized Dopamine Coating Deposited on Hydrophobic Polymer Films, *Langmuir*, **27**, 14180-14187, 2011.
  102. Lu Q., Danner E., Waite J.H., Israelachvili J.N., Zeng H., and Hwang D.S., Adhesion of Mussel Foot Proteins to Different Substrate Surfaces, *J. Royal Soc. Interface*, **10**, 20120759, 2013.
  103. Kang S.M., Hwang N.S., Yeom J., Park S.Y., Messersmith P.B., Choi I.S., Langer R., Anderson D.G., and Lee H., One-step Multipurpose Surface Functionalization by Adhesive Catecholamine, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 2949-2955, 2012.
  104. Muchtar S., Wahab M.Y., Mulyati S., Arahman N., and Riza M., Superior Fouling Resistant PVDF Membrane with Enhanced Filtration Performance Fabricated by Combined Blending and the Self-polymerization Approach of Dopamine, *J. Water Process Eng.*, **28**, 293-299, 2019.
  105. Lee H., Rho J., and Messersmith P.B., Facile Conjugation of Biomolecules onto Surfaces via Mussel Adhesive Protein Inspired Coatings, *Adv. Mater.*, **21**, 431-434, 2009.
  106. Della Vecchia N.F., Avolio R., Alfè M., Errico M.E., Napolitano A., and d'Ischia M., Building-Block Diversity in Polydopamine Underpins a Multifunctional Eumelanin-type Platform Tunable through a Quinone Control Point, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 1331-1340, 2013.
  107. Kang S.M., Park S., D. Kim, Park S.Y., Ruoff R.S., and Lee H., Simultaneous Reduction and Surface Functionalization of Graphene Oxide by Mussel-Inspired Chemistry, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 108-112, 2011.
  108. Guo L., Liu Q., Li G., Shi J., Liu J., Wang T., and Jiang G., A Mussel-Inspired Polydopamine Coating as a Versatile Platform for the In Situ Synthesis of Graphene-based Nanocomposites, *Nanoscale*, **4**, 5864-5867, 2012.
  109. Ryu J., Ku S.H., Lee H., and Park C.B., Mussel-Inspired Polydopamine Coating as a Universal Route to Hydroxyapatite Crystallization, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 2132-2139, 2010.
  110. Xiang Y., Zhu W., Qiu W., Guo W., Lei J., Liu D., Qu D., Xie Z., Tang H., and Li J., SnO<sub>2</sub> Functionalized Polyethylene Separator with Enhanced Thermal Stability for High Performance Lithium Ion Battery, *ChemistrySelect*, **3**, 911-916, 2018.
  111. Zareei F., Bandehali S., Ebrahimi M., and Hosseini S.M., Fabrication and Investigation of Separation Performance and Antifouling Properties of Mixed Matrix PES-Based Nanofiltration Membrane Containing Cobalt Ferrite Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 385-400, 2020.
  112. Wang Z., Guo F., Chen C., Shi L., Yuan S., Sun L., and Zhu J., Self-assembly of PEI/SiO<sub>2</sub> on Polyethylene Separators for Li-ion Batteries with Enhanced Rate Capability, *ACS Appl. Mater. Interface*, **7**, 3314-3322, 2015.
  113. Xu W., Wang Z., Shi L., Ma Y., Yuan S., Sun L., Zhao Y., Zhang M., and Zhu J., Layer-by-layer Deposition of Organic-Inorganic Hybrid Multilayer on Microporous Polyethylene Separator to Enhance the Electrochemical Performance of Lithium-Ion Battery, *ACS Appl. Mater. Interface*, **7**, 20678-20686, 2015.
  114. Na W., Koh K.H., Lee A.S., Cho S., Ok B., Hwang S.-W., Lee J.H., and Koo C.M., Binder-less Chemical Grafting of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles onto Polyethylene Separators for Lithium-Ion Batteries, *J. Membr. Sci.*, **573**, 621-627, 2019.
  115. Fu D., Luan B., Argue S., Bureau M.N., and Davidson I.J., Nano SiO<sub>2</sub> Particle Formation and Deposition on Polypropylene Separators for Lithium-Ion Batteries, *J. Power Sources*, **206**,

- 325-333, 2012.
116. Wang H., Wu J., Cai C., Guo J., Fan H., Zhu C., Dong H., Zhao N., and Xu J., Mussel Inspired Modification of Polypropylene Separators by Catechol/Polyamine for Li-ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interface*, **6**, 5602-5608, 2014.
117. Dai J., Shi C., Li C., Shen X., Peng L., Wu D., Sun D., Zhang P., and Zhao J., A Rational Design of Separator with Substantially Enhanced Thermal Features for Lithium-ion Batteries by the Polydopamine-Ceramic Composite Modification of Polyolefin Membranes, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 3252-3261, 2016.