

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.03.002

含氟聚酰亚胺静电纺丝纤维隔膜对锂电池性能的影响

赵庆庆,王帅,胡馨,瞿伦君

(重庆理工大学材料科学与工程学院,重庆 400054)

摘要: 针对锂电池在新能源汽车及储能领域应用中日益凸显的安全问题,开发耐高温、长循环寿命的锂电池隔膜至关重要。以 2,2'-二(三氟甲基)联苯二胺(TFMB)和 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)为原料,采用化学法合成含氟聚酰亚胺(FPI),通过调控静电纺丝工艺制备了纤维直径分别 100、200、300 nm 和 400 nm 左右的隔膜 FPI-100、FPI-200、FPI-300、FPI-400,系统探讨了隔膜纤维直径、形貌、热学性能和电化学性能对锂电池性能的影响。结果表明,与商用聚丙烯(PP)隔膜相比,FPI 隔膜展现出优异的耐高温性和抗收缩性;FPI 系列隔膜的孔隙率 $81\% \pm 2\%$ 左右,与电解液的接触角均小于 20° ,对电解液的吸收率超过 400%;纺丝纤维的直径对 FPI 隔膜的电化学性质有着重要的影响,FPI-200 隔膜的综合性能最优,离子电导率和 Li^+ 离子迁移数分别为 $3.80 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 和 0.39。电池充放电测试结果显示,以 FPI-200 隔膜组装的半电池在 2 C 下能实现稳定循环 600 次以上,放电容量达 110 mAh/g,库仑效率保持 94% 以上;以 FPI-200 隔膜组装的对称电池在 0.02 mA/cm^2 电流密度下可稳定循环 550 h 以上。制备的 FPI 隔膜的综合性能均优于 PP 隔膜,为设计兼具耐高温与长循环寿命的锂电池隔膜提供了参考。

关键词: 含氟聚酰亚胺;静电纺丝;纤维直径;隔膜;锂电池

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)03-0010-08

Effects of electrospun nanofiber separators containing fluorine polyimide on performance of lithium-ion batteries

ZHAO Qingqing, WANG Shuai, HU Xin, QU Lunjun

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: In response to growing safety concerns of lithium-ion batteries in new energy vehicles and energy storage applications, battery separators with high thermal stability and long cycle life have become imperative. Fluorinated polyimide (FPI) was synthesized via a chemical route using 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl (TFMB) and 4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA) as monomers. Electrospun separator membranes (FPI-100, FPI-200, FPI-300, and FPI-400) were prepared by tailoring the electrospinning process with average fiber diameters (100 nm, 200 nm, 300 nm, and 400 nm), respectively. The effects of fiber diameter, morphology, thermal properties, and electrochemical performance of these separators the performance of lithium batteries were systematically investigated. Results indicate that, compared with commercial polypropylene (PP) separators, the FPI membranes exhibit superior thermal resistance and shrinkage resistance. The porosity of the FPI series is around $81\% \pm 2\%$, with contact angles to electrolyte below 20° and electrolyte uptake exceeding 400%. The diameter of the spun fibers has a significant influence on the electrochemical characteristics of the FPI separators; among them, FPI-200 demonstrates the best balance with an ionic conductivity of $3.80 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ and a Li^+ transference number of 0.39. Galvanostatic charge-discharge tests reveal that half-cells assembled with the FPI-200 separator can stably cycle for more than 600 times at a 2 C rate, delivering a discharge capacity of 110 mAh/g while maintaining a Coulombic efficiency above 94%. Symmetric cells employing the FPI-200 separator achieve stable cycling for over 550 h under a current density of 0.02 mA/cm^2 . Collectively, the comprehensive performance of the fabricated FPI separators surpasses that of PP separators, providing a reference for designing separators with high-temperature tolerance and extended cycle life.

Keywords: fluorinated polyimide; electrospinning; fiber diameter; separator; lithium-ion battery

基金项目: 国家自然科学基金项目(52003032),重庆市教育委员会科学技术研究计划青年项目(KJQN202401113)

通信作者: 瞿伦君,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为聚酰亚胺功能材料

收稿日期: 2026-01-02

引用格式: 赵庆庆,王帅,胡馨,等.含氟聚酰亚胺静电纺丝纤维隔膜对锂电池性能的影响[J].工程塑料应用,2026,54(3):10-17.

ZHAO Qingqing, WANG Shuai, HU Xin, et al. Effects of electrospun nanofiber separators containing fluorine polyimide on performance of lithium-ion batteries[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(3): 10-17.

锂离子电池具有充放电效率高、能量密度高、循环寿命长等优点,在新能源汽车、电力储能、电子设备等关键领域已广泛应用^[1-2]。隔膜作为锂电池的关键部件,不仅要为Li⁺在电极之间传输提供通道,还要防止正极和负极之间发生短路^[3-5]。近年来,聚乙烯/聚丙烯(PE/PP)类电池隔膜由于其良好的力学性能和化学稳定性得到大范围应用。但PE/PP隔膜存在热稳定性差、电解质浸润性低,以及易被锂枝晶穿透等问题,已难以满足高性能、高安全的锂电池发展需求^[6-9]。因此,开发热稳定性好、电化学性能优异的隔膜,对促进锂离子电池的进一步发展和应用具有重要意义。

采用静电纺丝技术可制备比表面积大、孔隙率高和分布均匀的纤维,包括聚偏氟乙烯(PVDF)^[10]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[11]、聚芳醚砜(PES)^[12]、聚芳醚腈(PEN)^[13]和聚酰亚胺(PI)^[14]等材料,已成为锂电池隔膜近年的研究热点。其中,PI凭借着优异的力学性能、热稳定性和电绝缘性,有望使成为下一代的电池隔膜材料。Wang等^[15]通过静电纺丝技术制备高孔隙率(90%)PI-SiO₂复合隔膜,呈现高离子电导率,其锰酸锂电池表现出突出倍率性能与循环稳定性。Ye等^[16]通过静电纺丝技术和原位聚合制备了含有聚苯胺导电网络的PI纤维复合隔膜,与聚烯烃隔膜相比,表现出低界面电阻、高电解质吸收率以及离子电导率。Park等^[17]采用静电纺丝技术制备了核壳结构多孔PI/PVDF纤维复合隔膜,展现出优于商业PE隔膜的热稳定性、机械性能和长期电池性能。采用有机改性、物理混合和化学交联等改性方法虽然可以有效提升隔膜的性能,但是以此使得静电纺丝工艺各不相同,影响隔膜性能提升的关键因素还需进一步探究^[18]。Lasprilla-Botero等^[19]研究不同固含量聚酰亚胺溶液的静电纺丝纤维的形貌,研究发现固含量低于18%的纤维有明显的串珠,高于20%时呈现完整的纤维形态。Li等^[20]探究了溶剂极性对聚酰亚胺纤维膜直径的调控机制。结果表明,随着溶剂极性升高,纺丝液中聚酰胺酸的带电电荷密度显著增加,导致射流在拉伸过程中分裂程度加剧,最终获得的纤维直径分布更为均匀且平均直径更小。Shi等^[21]考察了纺丝电压、接收距离及纺丝推进量等关键工艺参数对纤维形貌的调控作用。研究结果表明,这些工艺参数的变化会显著影响所得纤维的直径大小与表面/截面形态,且影

响程度较大,说明工艺条件在纤维结构形成过程中起关键作用。尽管科研人员在研究PI纤维隔膜在锂电池中的应用方面取得了长足进展,但其距离真正规模化应用仍面临诸多挑战。

基于此,本文采用静电纺丝技术制备了含氟聚酰亚胺(FPI)纳米纤维隔膜,系统研究了纺丝工艺参数对纳米纤维直径及微观结构的调控规律;在此基础上,分析了不同直径纳米纤维的结构特征对其电化学性能的影响机制,并比较了不同直径纤维隔膜在锂电池循环稳定性方面的表现。该研究为通过精准调控静电纺丝工艺制备高性能聚酰亚胺纳米纤维隔膜,并在锂离子电池领域的实际应用提供了可靠的理论依据与参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯(TFMB)、4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)、异喹啉、间甲酚、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、氘代二甲基亚砜(DMSO-*d*₆):分析纯,上海阿拉丁科技有限公司;

电解液:分析纯,1 mol/L LiPF₆溶于碳酸二甲酯/碳酸乙烯酯/碳酸甲乙酯(体积比1:1:1),苏州多多试剂有限公司;

磷酸铁锂(T01)、导电炭黑(Super P):电池级,深圳市科晶智达科技有限公司;

PP隔膜(Celgard 2400)、金属锂片:电池级,东莞市科路得新能源科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

静电纺丝机:ET-2535,北京永康乐业有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IRAffinity-1S,日本岛津公司;

核磁共振波谱仪:Bruker AVANCE 400M型,德国布鲁克公司;

万能拉伸试验机:UTM4000,深圳三思纵横科技有限公司;

接触角测量仪:S210424,百欧林科技公司;

热重(TG)分析仪:TA Q50型,美国TA仪器公司;

电化学工作站:CHI 660型,上海辰华仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):Zeiss Sigma 300型,德国蔡司公司;

手套箱: Super 1220, 上海米开罗那有限公司;
 电池测试系统: CT-4008T, 深圳市新威尔有限公司。

1.3 试样制备

FPI的制备: 室温下将0.01 mol的TFMB加入到50 ml的间甲酚中, 机械搅拌直至溶解; 加入0.01 mol的ODPA和3~5滴异喹啉。通入N₂, 升温至180 °C回流反应8 h得到黏稠的胶液。冷却至室温, 缓慢倒入搅拌的乙醇中, 得到纤维状FPI, 将FPI浸泡在

无水乙醇中3天, 以除去里面残留的溶剂和间甲酚, 再经80 °C真空烘箱干燥20 h得到白色纤维状FPI。

FPI静电纺丝隔膜制备: 将FPI聚合物溶于DMF溶剂中, 形成均匀的胶液, 随后通过静电纺丝制备得到多孔隔膜, 具体加工参数见表1。随后通过高温热压的方法, 将得到的纺丝隔膜放在两块玻璃板中间以330 °C高温热压1 h, 使隔膜中的纤维熔融黏合并紧密堆叠。

表1 不同纤维直径隔膜的静电纺丝工艺参数

Tab. 1 Electrospinning process parameters of separators with different fiber diameters

Samples	Solid content/wt %	Fiber diameter/nm	Spinning speed/(mL·min ⁻¹)	Voltage/V
FPI-100	15	100	0.052	17.0
FPI-200	15	200	0.045	17.5
FPI-300	17	300	0.052	17.0
FPI-400	20	400	0.052	18.0

1.4 测试与表征

结构表征: FPI的FTIR采用全反射模式进行测试, 扫描范围为500~4 000 cm⁻¹; FPI的核磁共振氢谱(¹H-NMR)以DMSO-d₆作为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)作为内标, 浓度在5 mg/mL进行扫描测试。

隔膜形貌表征: 将裁剪后的隔膜样品放在导电胶表面, 通过溅射喷金处理, 在样品表面覆盖一层纳米级的均匀金膜。随后使用SEM, 采用从低到高的放大策略, 对样品表面进行观察。

力学性能测试: 根据GB/T 1040.1-2006, 将隔膜裁剪为60 mm×10 mm试样, 并测定试样的厚度, 以10 mm/min的速率进行拉伸, 每组5个试样, 取平均值为测试结果。

TG测试: 称取约5 mg样品放入坩锅中, N₂下于30~800 °C开展测试, 升温速率设定为10 °C/min。

热稳定性测试: 将隔膜置于加热台上依次升温到30、80、120、160 °C和180 °C保温0.5 h, 然后拍照记录隔膜情况。

吸液率测试: 称量干燥的隔膜样品质量(W_d); 将样品浸泡于电解液内2 h, 取出样品, 擦干样品表面残留电解液, 称湿态质量(W_w), 最后根据式(1)计算隔膜的吸液率(R_a)。

$$R_a = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (1)$$

孔隙率测试: 将隔膜(体积为V_s)浸泡在乙醇(密度为ρ)中2 h, 记录干膜和湿膜的质量分别为W₁和W₂, 随后根据式(2)计算隔膜的孔隙率R_p。

$$R_p = \frac{W_2 - W_1}{\rho V_s} \times 100\% \quad (2)$$

接触角测试: 根据GB/T 30693-2014标准, 将隔膜粘在玻璃板上, 通过接触角测量仪进行测试。

电化学稳定窗口测试: 使用隔膜样品组装Li||不锈钢(SS)扣式电池, 以扫描速率为1 mV/s, 电压范围3.0~6.0 V测试。

离子电导率测试: 测量隔膜的厚度L, 面积S, 在0.1 Hz~100 kHz频率范围内, 以10 mV的振幅组装SS//SS扣式电池。所得的Nyquist图高频区曲线与实轴交点的数值就是隔膜的本体阻抗(R_b), 根据式(3)计算离子电导率(σ)。

$$\sigma = \frac{L}{R_b \cdot S} \quad (3)$$

Li⁺迁移数测试: 组装Li/Li扣式电池, 施加恒定10 mV梯度电势(ΔV), 依据电流-时间曲线获取初始电流I₀和稳态电流I_s。通过极化前后的交流阻抗测试, 分别测定电池极化前界面电阻(R₀)与极化后界面电阻(R_s), 并采用下述方程式(4)计算Li⁺迁移数(t_{Li⁺}):

$$t_{Li^+} = \frac{I_s}{I_0} \times \frac{\Delta V - I_0 R_0}{\Delta V - I_s R_s} \quad (4)$$

锂电池充放电性能测试: 正极为涂覆磷酸铁锂(磷酸铁锂、导电剂和PVDF质量比为8:1:1)铝片, 负极为金属锂片, 电解液为1 mol/L的LiPF₆混合溶液, 在手套箱组装CR2032型扣式电池, 随后进行充放电循环和倍率测试。充放电的截止电压范围均设置为2.5~4.2 V, 循环测试在0.5 C、2 C的倍率下进行, 倍

率性能分别在 0.1、0.2、0.5、1、3 C 和 5 C 下进行测试。

2 结果与讨论

2.1 FPI的化学结构与热学性能

图1为FPI的¹H-NMR谱结构表征结果。如图1所示,FPI中苯环上的氢质子化学位移在7.6~8.3之间,通过积分归属可知FPI制备成功。图2为ODPA、TFMB以及FPI的FTIR谱图。如图2所示,进一步对FPI进行FTIR测试,发现TFMB在3443 cm⁻¹处的氨基特征吸收峰、ODPA在1845 cm⁻¹和1772 cm⁻¹处的羰基特征吸收峰在FPI中全部消失,取而代之的是1785 cm⁻¹和1727 cm⁻¹处新的羰基吸收峰。以上结果表明,FPI聚合物的成功制备。



图1 FPI的¹H-NMR谱

Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of FPI

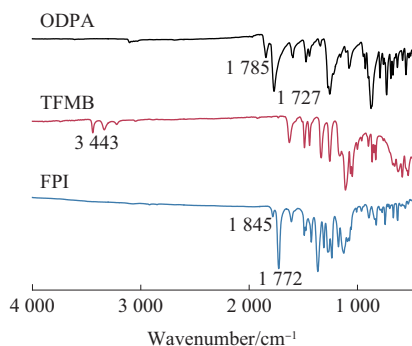


图2 ODPA、TFMB以及FPI的FTIR谱

Fig. 2 FTIR spectra of ODPA, TFMB and FPI

隔膜的热稳定性是衡量电池安全性的关键指标,因为由隔膜热收缩引发的热失控,会导致电池异常,甚至造成火灾。图3为PP和FPI-100隔膜在30、80、120、160 °C和180 °C下热处理0.5 h后的光学照片。PP隔膜在80 °C时就开始出现轻微卷曲,120 °C时发生严重卷曲,180 °C时已经熔融团聚。而FPI-100隔膜即使在180 °C的高温下依然能够保持尺寸稳定,并未出现收缩现象。图4为两种隔膜的TG曲线,由图4可知,FPI-100隔膜的质量损失5%温度为545 °C,显著高于PP隔膜。这是因为PP

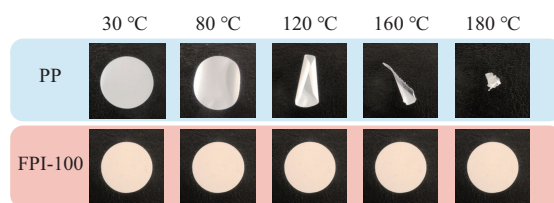


图3 PP和FPI隔膜的热稳定对比

Fig. 3 Thermal stability diagrams of PP and FPI separators

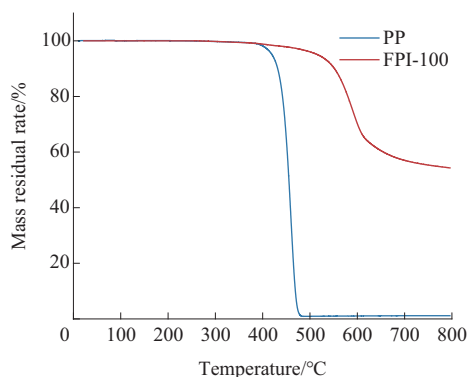


图4 PP和FPI隔膜的TG曲线

Fig. 4 TG curves of PP and FPI separators

的C—C单键断裂所需要的能量低于FPI刚性苯环结构断裂所需要的能量。以上结果表明FPI隔膜具有更高的安全使用温度,降低了电池热失控风险。

2.2 FPI隔膜的微观形貌和力学性能

图5为SEM下FPI-100、FPI-200、FPI-300和FPI-400隔膜的微观形貌图。图6统计了FPI-100、FPI-200、FPI-300和FPI-400纤维的直径分布,主要分布在100、200、300 nm和400 nm左右。FPI-100纤维处伴有纺锤状的串珠,随后随着纤维直径的增大,串珠逐渐减少,直到FPI-400串珠完全消失。这

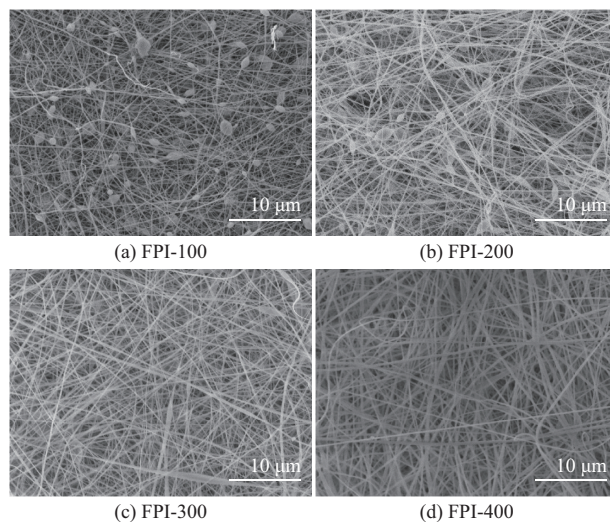


图5 FPI隔膜的微观形貌

Fig. 5 SEM images of FPI separators

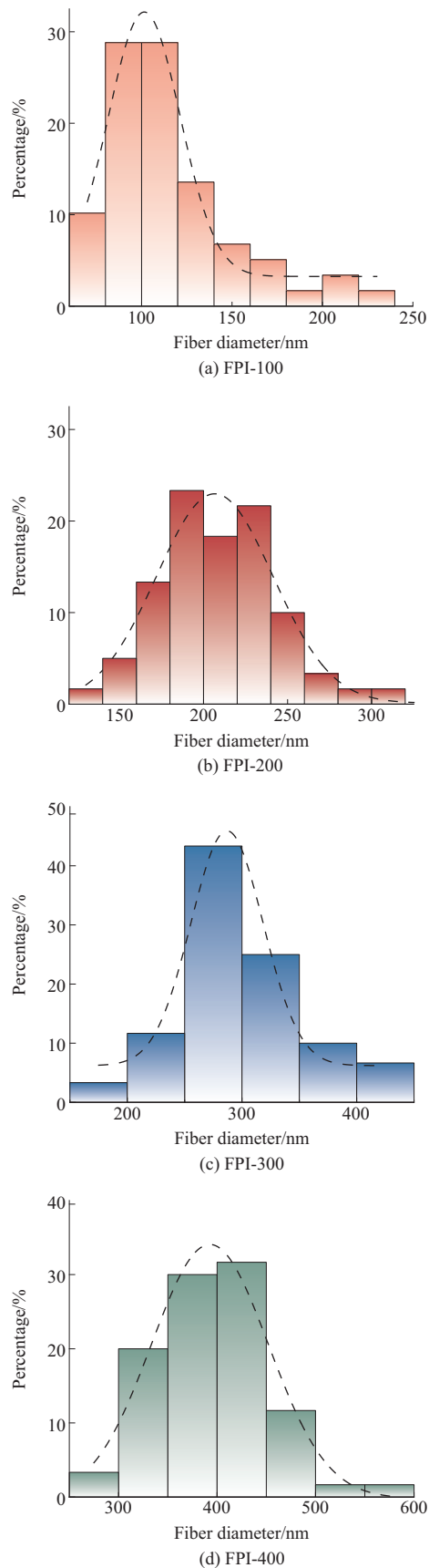


图6 FPI隔膜的纤维直径分布统计

Fig. 6 Fiber diameter distributions of FPI separators

是FPI胶液在静电纺丝过程中浓度偏小,内部分子链之间的缠结不够紧密,在纺丝过程中容易受到外力的影响而导致不均匀生长,从而形成串珠。随着FPI胶液浓度的增加,FPI出现更多的链缠结,射流趋于稳定,在电场作用下被均匀拉伸变细形成纤维,串珠也就随之减少。

图7为四种FPI隔膜的应力-应变曲线,从图中可以看出,FPI纤维膜具有一定的拉伸强度和韧性。FPI-100、FPI-200、FPI-300和FPI-400纤维膜的最大拉伸强度分别为5.9、7.2、7.6 MPa以及8.2 MPa,其断裂伸长率分别为14.8%、17.5%、11.8%和9.0%。力学拉伸测试结果表明,FPI隔膜具有一定的力学性能。其中,FPI-400的力学性能最好,拉伸强度为8.2 MPa,断裂伸长率为9.0%。较高的拉伸强度可以延缓锂枝晶的刺穿,提升锂离子电池的安全性。

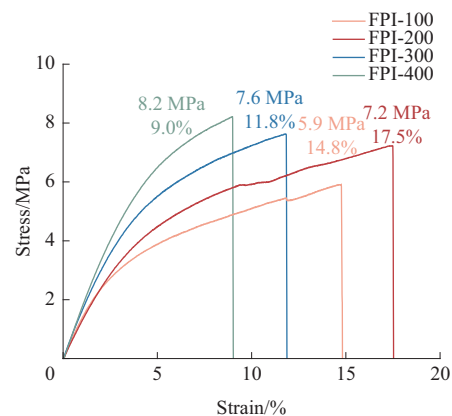


图7 FPI隔膜的应力-应变曲线

Fig. 7 Tensile stress-strain curves of FPI separators

2.3 FPI隔膜的孔隙率和吸液率分析

隔膜的孔隙率、电解液吸收率与 Li^+ 传输密切相关,可以显著影响电池性能。图8为4种不同直径的FPI隔膜和PP隔膜的孔隙率和电解液吸收率对比。由图8可知,四种隔膜孔隙率基本一致,都保持在 $81\% \pm 2\%$ 左右,远高于PP隔膜。这是因为静电纺丝制备的纤维堆叠可以有效形成三维网络结构,增加了FPI隔膜的孔隙率。同时,FPI对电解液的吸收率从PP隔膜的200%提升到了FPI隔膜500%左右,这是因为FPI中的极性官能团($-\text{C}=\text{O}$, $-\text{CF}_3$)与电解液相互作用强。图9为FPI和PP隔膜的电解液接触角对比。如图9所示,PP、FPI-100、FPI-200、FPI-300和FPI-400隔膜与电解液接触角分别为 43.3° 、 19.8° 、 16.3° 、 14.7° 和 14.4° ,这是因为静电纺丝制备FPI隔膜的三维网状结构产生的毛细吸附效应进一

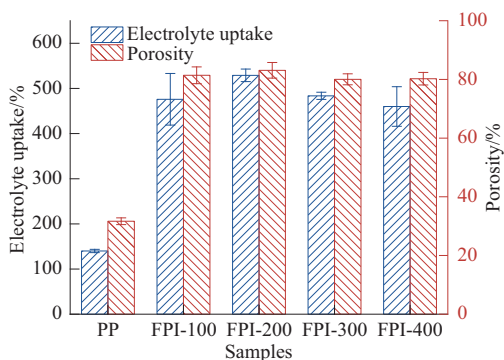


图8 FPI和PP隔膜的孔隙率和电解液吸收率对比

Fig. 8 Porosity and electrolyte uptake rate of FPI and PP separators

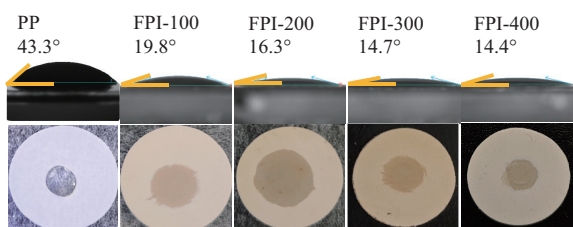


图9 FPI和PP隔膜的电解液接触角

Fig. 9 Electrolyte contact angles of FPI and PP separators

步促进了对电解液的吸收。

2.4 FPI隔膜的电化学性能

除了热稳定性以外,隔膜电化学稳定性也是保证电池安全运行的基本要求。不同隔膜的电化学稳定窗口、离子电导和 Li^+ 迁移数测试结果见表2。与PP隔膜相比,4种FPI隔膜具有更宽的电化学稳定窗口(4.92 V)。这是由于FPI共轭结构稳定,具有较强的 π - π 堆积作用,可以抑制高压下的副反应。

表2 不同隔膜的电化学性能

Samples	Electrochemical window/V	Ionic conductivity/($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Li^+ transference number
PP	4.12	5.01×10^{-4}	0.28
FPI-100	4.92	3.06×10^{-4}	0.32
FPI-200	4.92	3.60×10^{-4}	0.39
FPI-300	4.92	3.80×10^{-4}	0.42
FPI-400	4.92	3.89×10^{-4}	0.40

图10为不同隔膜的Nyquist曲线,计算得到PP、FPI-100、FPI-200、FPI-300以及FPI-400的离子电导率分别为 5.01×10^{-4} 、 3.06×10^{-4} 、 3.60×10^{-4} 、 3.80×10^{-4} 、 3.89×10^{-4} S/cm。与PP隔膜相比,4种FPI隔膜的离子电导率更高。同时,随着纤维直径增大,锂离子迁移率也呈现增大趋势,分别为0.28、0.32、0.39、0.42、0.40。这是由于纤维直径越大,锂离子迁移路径被缩短,锂离子迁移也越顺利。

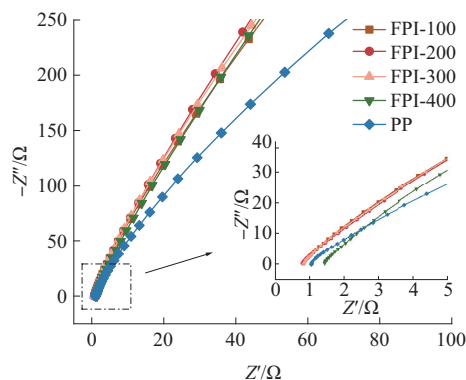


图10 FPI和PP隔膜电池的Nyquist曲线

Fig. 10 Nyquist plots of batteries with FPI and PP separators

2.5 锂电池充放电性能分析

图11为四种FPI隔膜组装的Li//FPI//LFP半电池在0.1 C下的前三圈充放电的时间-电压曲线。从图中可以看到,FPI-100、FPI-200和FPI-300隔膜的循环都极为稳定,而FPI-400在首圈充电的过程中就发生电压骤降,无法完成循环,这可能是由于FPI-400隔膜的孔径较大,导致电池短路。

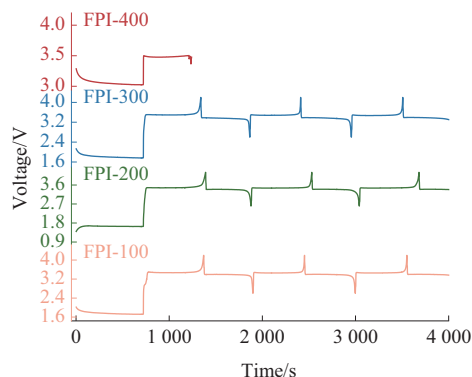


图11 FPI隔膜电池在0.1 C下前三圈充放电的时间-电压曲线

Fig. 11 Time-voltage curves of charge-discharge tests of batteries with FPI separators for the first three cycles at 0.1 C rate

为进一步对比FPI隔膜在电池中的应用潜力,采用PP、FPI-100、FPI-200、FPI-300隔膜组装了Li//FPI//LFP半电池进行倍率和长循环测试。如图12所示,四种隔膜电池在0.1、0.2、0.5、1、3 C下的平均放电容量相近。当升至5 C时,FPI-200、FPI-300和PP平均放电容量保持在45 mAh/g,而FPI-100的下降到2.8 mAh/g,展现出较差的高倍率性能。图13为四种隔膜在0.5 C下的200圈循环性能对比图。相比较FPI-200、FPI-300和PP极为平稳的库伦效率曲线,FPI-100在150圈左右曲线就开始大幅波动,在175圈库伦效率下降到38%,展现出较差的稳定性。

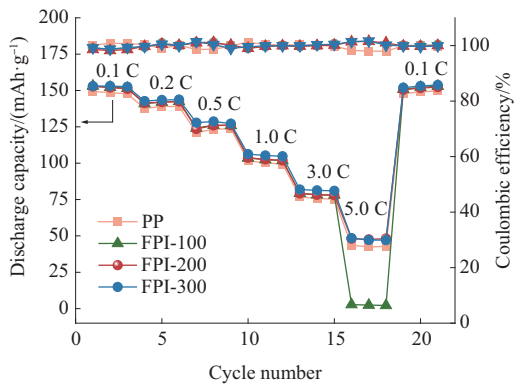


图12 FPI和PP隔膜电池的倍率性能

Fig. 12 Rate performance of batteries with FPI and PP separators

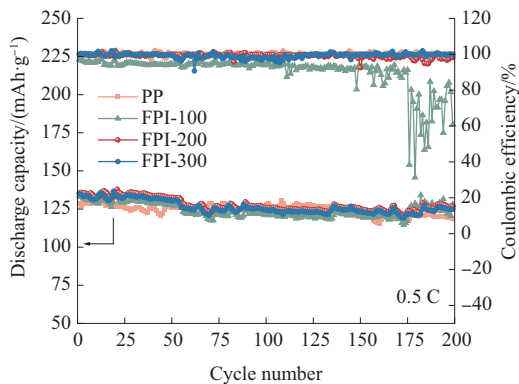


图13 FPI和PP隔膜电池0.5 C下的长循环性能和库伦效率

Fig. 13 Cyclic performance of batteries with FPI and PP separators at 0.5 C rate.

进一步将FPI-200、FPI-300与PP隔膜在高电流密度、长循环时间的条件下进行测试。如图14所示,PP隔膜在2 C下的170圈左右容量大幅衰减,FPI-300隔膜在320圈开始容量衰减,相对比的是FPI-200隔膜的电池在600圈循环后的容量仍高达110 mAh/g,库伦效率保持在94%以上,稳定循环超过550 h,表现出优异的稳定性能。

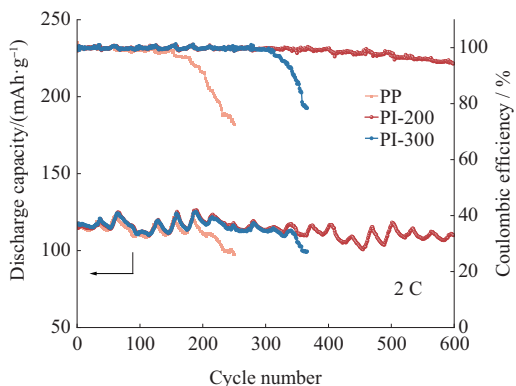


图14 FPI和PP隔膜电池2 C下的长循环性能

Fig. 14 Long-term cycling properties of batteries with FPI and PP separators at 2 C

为了探究FPI隔膜对半电池性能影响的原因,使用SEM对0.5 C下长循环后的隔膜的微观形貌进行表征。图15为FPI隔膜循环后的SEM照片,FPI-100循环200圈后的纤维膜中镶嵌许多颗粒状物质。这是由于在充放电循环过程中,电解液逐渐沉积在隔膜上形成副产物。随着时间的推移,这些副产物会逐渐使孔径变小直至堵塞,进一步限制电解液中锂离子的通过,增加了电池的内阻,从而引起电池内部的能量损耗,导致FPI-100高倍率性能和长循环稳定性较差。FPI-400循环后的纤维膜表面含有大的沉积颗粒,这是因为FPI-400的粗纤维直径所搭建三维孔径更为稀疏和宽大,副产物在沉积的过程中会优先沿着大且稀疏的孔径堆积,最终造成锂枝晶的不均匀生长,最终刺破隔膜。而FPI-200、FPI-300循环后的纤维膜中的副产物沿着纤维均匀生长,虽然使得纤维直径变粗,孔径变小,但并没有被完全堵塞,长循环性能优异。因此,在电池循环的过程中,过小的隔膜纤维直径会导致孔径的堵塞,影响电池的高倍率和长循环性能。

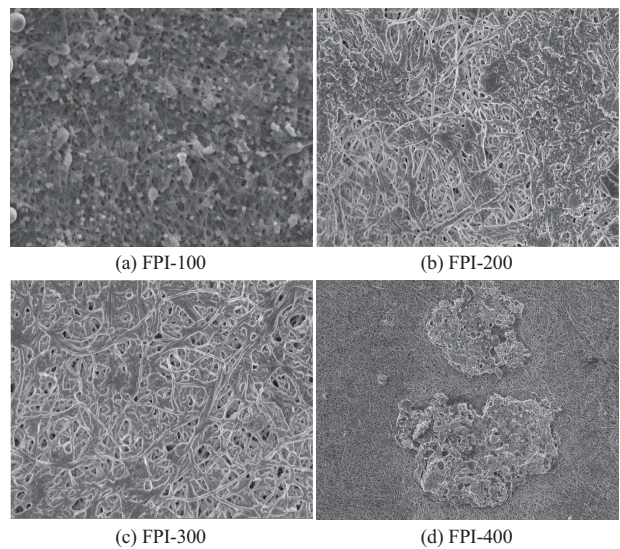


图15 FPI隔膜循环后的SEM照片

Fig. 15 SEM photos of FPI separators after cycling

3 结论

(1)FPI隔膜相比较PP隔膜,具有更好的热稳定性,可以在180 °C下仍保隔膜不发生形变,大大提高电池的安全性。

(2)PI-100隔膜在循环过程中,副产物不断沉积,逐渐使原本就狭小的孔径变窄甚至堵塞;而PI-400由于过大纤维直径,导致副产物不均匀沉积,形成枝晶,从而刺破隔膜。

(3)PI-200隔膜具有较高的Li⁺迁移数,电池在2 C下能稳定循环600圈,循环后的容量仍高达110 mAh/g,库伦效率保持在94%以上。

参考文献

- [1] TONG B, LI X. Towards separator safety of lithium-ion batteries: a review[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2024, 8(2):309–340.
- [2] GAN H H, ZHANG H Y, YING S Q, et al. A review of composite polymer electrolytes with fast lithium-ion conductors for rechargeable lithium batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 522. DOI:10.1016/j.cej.2025.167671.
- [3] REN H P, WANG B, ZHOU R, et al. Fiber-based composite separator with stable interface and high ionic transport capacity for lithium batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(8):12 610–12 620.
- [4] CHEN H Z, WANG Z C, FENG Y T, et al. Cellulose-based separators for lithium batteries: Source, preparation and performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471. DOI: 10.1016/j.cej.2023.144593.
- [5] YAN L X, WANG H Y, SUN Z, et al. Enhanced performance of lithium-ion batteries based on a polyethylenimine-grafted SiO₂-modified polypropylene separator[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(20):12 661–12 674.
- [6] FANG K, CHEN Y Y, CHENG Z B, et al. A 400 °C-resistant polyimide nanofiber/lithium aluminate composite separator for high safety and powerful lithium battery[J]. *Materials Today Energy*, 2025, 54. DOI:10.1016/j.mtener.2025.102145.
- [7] WANG Y, GUO M H, FU H, et al. Thermotolerant separator of cross-linked polyimide fibers with narrowed pore size for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 662. DOI: 10.1016/j.memsci.2022.121004.
- [8] GUO D, MU L Q, LIN F, et al. Mesoporous polyimide thin films as dendrite-suppressing separators for lithium – metal batteries[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(1):155–163.
- [9] SUN G H, JIANG S J, FENG X X, et al. Ultra-robust polyimide nanofiber separators with shutdown function for advanced lithium-ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 645. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.120208.
- [10] JEONG H, HWANG J, KIM J, et al. Syringeless electrospinning of PVDF/SiO₂ as separator membrane for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 288. DOI:10.1016/j.matchemphys.2022.126354.
- [11] ZHENG Q, MEI S Q, CHEN J, et al. Preparation and performance of bicomponent polyacrylonitrile/polymethyl methacrylate lithium-ion battery separator by centrifugal spinning[J]. *Polymer*, 2024, 307. DOI:10.1016/j.polymer.2024.127226.
- [12] LIANG T, WANG Z P, NIE H R, et al. PES-C nanofiber separator grafting with polyethyleneimine for enhancing the ionic transport property in lithium-ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2025, 394. DOI:10.1016/j.matlet.2025.138663.
- [13] WANG Z H, LI X L, TAO B F, et al. Preparation of sulfonated polyarylene ether nitrile hollow fiber membrane adsorbent and its potential in separation lithium ion from brine[J]. *ChemistrySelect*, 2021, 6(26):6 652–6 660.
- [14] LIU J N, CAO J H, WU Y Y, et al. Micro porous forming of polyimide composite membrane with temperature and humidity control and its application Evaluation in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 644. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2025.237082.
- [15] WANG Y, WANG S Q, FANG J Q, et al. A nano-silica modified polyimide nanofiber separator with enhanced thermal and wetting properties for high safety lithium-ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 537:248–254.
- [16] YE W, ZHU J, LIAO X J, et al. Hierarchical three-dimensional micro/nano-architecture of polyaniline nanowires wrapped-on polyimide nanofibers for high performance lithium-ion battery separators[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 299:417–424.
- [17] PARK S, SON C W, LEE S, et al. Multicore-shell nanofiber architecture of polyimide/polyvinylidene fluoride blend for thermal and long-term stability of lithium ion battery separator[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6. DOI:10.1038/srep36977.
- [18] 张振兴,魏娟,张森,等. 聚合物静电纺丝材料设计及其功能应用进展[J]. *工程塑料应用*, 2025, 53(11):199–207. ZHANG Zhenxing, WEI Juan, ZHANG Sen, et al. Progress in material design and functional application of polymer electrospinning[J]. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(11):199–207.
- [19] LASPRILLA-BOTERO J, ÁLVAREZ-LÁINEZ M, LAGARON J M. The influence of electrospinning parameters and solvent selection on the morphology and diameter of polyimide nanofibers[J]. *Materials Today Communications*, 2018, 14:1–9.
- [20] LI J, SONG G C, YU J R, et al. Preparation of solution blown polyamic acid nanofibers and their imidization into polyimide nanofiber mats[J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(11). DOI: 10.3390/nano7110395.
- [21] SHI F L, WEI X, WANG H C, et al. Electrospun polyimide nanofiber-based triboelectric nanogenerator for harvesting energy at elevated temperatures[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, 4(9):4 569–4 575.