http://pmse.scu.edu.cn

氢键增强的聚酰胺酸隔膜的制备及应用

吕 硕，张明祖，何金林，倪沛红
（苏州大学 材料与化学化工学部，江苏 苏州 215123）

摘要：锂离子电池因高能量密度等优点受到广泛关注，作为防止正负极短接、保证电池安全的重要组件，高性能锂离子电池隔膜的开发一直是研究热点之一。文中通过两步法缩聚反应合成了含有均苯四甲酸酐（PMDA）、4, 4′-二氨基二苯醚（ODA）和聚醚胺（D400）3种结构单元的新型聚酰胺酸（PAA）材料。利用静电纺丝制备纳米纤维膜后，引入聚乙烯亚胺（PEI）进行表面改性，制备了一种氢键增强的新型隔膜。结果表明，与商用PE隔膜相比，PAA隔膜具有优异的热稳定性能、电解液浸润性和电化学性能。其中，氢键增强后的POD-PEI隔膜表现出最高的离子电导率、倍率和循环充放电性能，离子电导率达到4.08 mS/cm，其组装的电池在3.0 C放电倍率下展示出77.2%的放电比容量保持率，在0.5 C/0.5 C的充放电倍率下循环100圈后放电比容量保持率高达98.5%，是一种性能优异的锂离子电池隔膜。

关键词：锂离子电池隔膜；聚酰胺酸；静电纺丝；氢键
中图分类号：TM912 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）06-0007-09

随着我国“碳中和”“碳达峰”战略的提出，能源和交通领域发生重大变化，亟需解决光伏发电、风力发电等再生绿色能源的不稳定供给问题，锂离子电池（LIB）由于其能量密度高、寿命长等优势而备受关注[1~3]。聚烯烃隔膜，如PE，PP等[4,5]，在常规使用条件下的可靠性已被证明，但是存在电解液润湿性不良、离子电导率较低和热稳定性不良等缺陷[6~9]，无法满足人们对快充、安全等方面日益增高的需求。因此，开发更加安全、高性能的新型锂离子电池隔膜成为研究重点。

聚酰亚胺（PI）因其优异的热稳定性能和力学性能受到广泛关注[10~12]。但由于PI难溶于常规有机溶剂，PI隔膜的成型加工十分困难，阻碍了其应用发展。Li等[13]通过选择含有氟化侧基二酐改善了PI的溶解度，与PVDF共混静电纺丝制备了复合纳米纤维膜（CNMs），其中PI提供良好的力学性能和热稳定性能，PVDF赋予隔膜良好的电化学性能，但这项工作没有从本质改善PI的电化学性能。

聚酰胺酸（PAA）作为聚酰亚胺的前驱体，具有良好的力学性能和热稳定性，易溶于普通溶剂。Miao等[14]以均苯四甲酸酐(PMDA)和4, 4′-二氨基二苯醚(ODA)为原料合成了PAA，并制备了纳米纤维膜，PAA隔膜具有远超Celgard隔膜的离子电导率、循环性能和倍率充放电性能，还可抑制多硫化合物的穿梭，证明PAA是一种具有潜力的隔膜材料。笔者对醋酸纤维素（CA）应用于锂离子电池凝胶电解质隔膜开展了系统研究，证明了其优异的性能[15,16]。Yang等[17]利用羧基化的PI和CA中羟基形成氢键作用，制备了氢键交联的复合隔膜，提升了隔膜的力学性能、吸液率和保液率，分子链上的羧基提升了隔膜的离子电导率。相较于羧基化的PI，PAA分子链本身含有大量羧基，但迄今鲜有对PAA隔膜性能的系统研究。

本文利用两步法缩聚反应合成了主链含有PMDA、ODA和聚醚胺（D400）3种结构单元的新型PAA材料，聚醚链段的引入旨在提升聚合物膜的弹

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0092
收稿日期：2024-05-27
基金项目：国家自然基金资助项目 (21975169)
通讯联系人：张明祖，主要从事高分子材料改性及锂离子电池隔膜研究，E-mail: zhangmingzu@suda.edu.cn

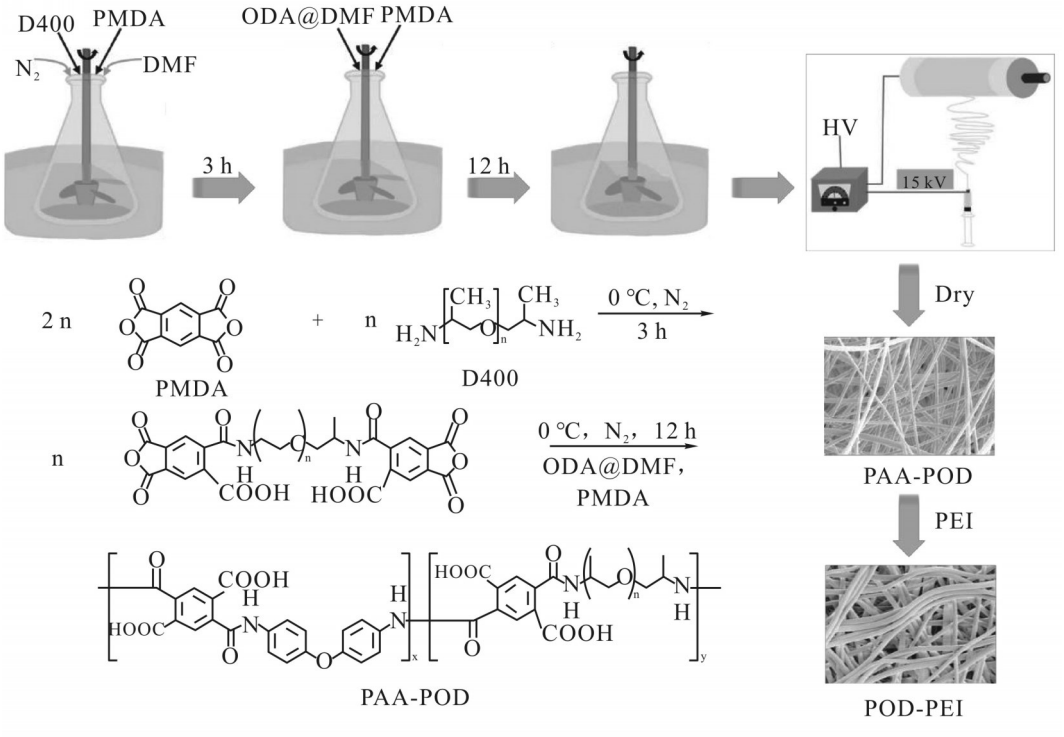


Fig. 1 Synthesis route and preparation flow chart of PAA nanofiber membrane

性模量和电解液浸润性。利用静电纺丝法制备了PAA纳米纤维膜，借助聚乙烯亚胺（PEI）分子链中氨基与PAA分子链中羧基之间的氢键相互作用，制备了纤维之间粘连的纳米纤维膜。本文验证了PAA隔膜用于锂离子电池的可行性，为高性能隔膜材料研究提供了新思路。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

均苯四甲酸酐：99%，Aladdin，120 ℃处理24 h；4, 4'−二氨基二苯醚（ODA）：分析纯，Aladdin，直接使用；聚醚胺（D400）：分析纯，MACKLIN，分子筛除水后使用；分支聚乙烯亚胺（PEI）：分析纯，MACKLIN，平均分子量600，直接使用；聚酰胺酸（PMDA-co-ODA）：分析纯，Aladdin，直接使用。

磷酸铁锂（LFP）：98%，源叶，120 ℃干燥2 h；聚偏氟乙烯（PVDF）：工业级，Solvay，120 ℃干燥2 h；乙炔黑：工业级，深圳鹏翔运达，120 ℃干燥2 h；电池级金属锂片：SK-3286，SKJYLEAN，直接使用。

电解液：LB-092，DoDoChem，直接使用。

N,N-二甲基甲酰胺（DMF）：≥99.5%，Enox，分子筛除水后使用；N-甲基吡咯烷酮（NMP）：分析纯，J&K，直接使用；正丁醇：≥99.5%，Enox，直接使用。

1.2 氢键增强聚酰胺酸膜的制备

向三口烧瓶中加入10 mL DMF，称取D400（0.2943 g，7.358×10^{-4} mol）加入瓶中，机械搅拌0.5 h；取PMDA（0.3738 g, 1.4716×10^{-3} mol）加入三口烧瓶中，反应3 h。向支管烧瓶加入10 mL DMF，称取ODA（1.4716 g，7.3579×10^{-3} mol）加入瓶中，−5 ℃磁力搅拌0.5 h得到ODA@DMF溶液，将溶液转移到上一步骤的三口烧瓶中。每次称取0.5812 g PMDA（2.2883×10^{-3} mol）加入三口烧瓶中，共3次，每次间隔0.5 h，反应12 h。反应结束后，得到17%聚合物溶液，抽真空除泡1 h。反应式如Fig.1所示。

将聚合物溶液静电纺丝后得到一定厚度的聚酰胺酸纤维膜，放入50 ℃真空干燥箱中干燥24 h，所得聚合物膜记作PAA-POD。

将PAA-POD膜在PEI@H_2O溶液中浸泡，然后在去离子水中浸泡除去膜表面游离的PEI。聚合物膜在50 ℃真空干燥箱中干燥48 h，将处理后的膜记作POD-PEI。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外分析:使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,VERTEX 70+HYPERION 2000,Bruker)以衰减全反射模式(ATR)对原料和产物进行表征。扫描波数范围600~4000 cm^{-1}。

1.3.2 X射线光电子能谱分析:使用X射线光电子能谱(XPS,EXCALAB 250 XI,Thermo Scientifc)对聚合物进行表面元素分析。

1.3.3 热重分析:利用热重分析仪(TGA,SDT2960,美国TA)得到薄膜的热失重曲线。测试条件:高纯N_2为载气,温度范围30~750 ℃,升温速率20 ℃·min^{-1}。

1.3.4 表面形貌分析:利用扫描电子显微镜(SEM,SU-8010,日本Hitachi)对薄膜的表面形貌进行表征。测试加速电压1.0 kV,喷金处理(10 mA,70 s)。

1.3.5 力学性能测试:聚合物薄膜制成哑铃状拉伸样条,利用万能试验机(Instron 5965, 5 kN)对薄膜的力学性能进行测试。测试时,拉伸速率20 mm/min,测试温度25 ℃。

1.3.6 热稳定性分析:将φ=12 mm聚合物薄膜(PAA-POD,POD-PEI)和PE隔膜,置于50 ℃,100 ℃,150 ℃,200 ℃环境中20 min,记录膜形态变化。

1.3.7 电解液接触角测试:将隔膜固定在玻璃板上,使用接触角仪测试隔膜的电解液接触角。

1.3.8 孔隙率测试:测量记录φ=16 mm隔膜的厚度和质量,再将样品在正丁醇中浸泡2 h,利用式(1)计算样品的孔隙率(P),

$$P=\frac{m_t-m_0}{\rho V} \tag{1}$$

式中:m_0——样品浸泡之前的质量,g;m_t——样品浸泡之后的质量,g;ρ——正丁醇密度,g/cm^3;V—样品体积,mL。

1.3.9 吸液率测试:测量记录φ=16 mm隔膜的质量,在手套箱中将样品浸入电解液2 h,利用式(2)计算样品的吸液率(Electrolyte uptake,EU),

$$EU=\frac{m_b-m_a}{m_a} \tag{2}$$

式中:m_a——样品浸泡之前的质量,g;m_b——样品浸泡之后的质量,g。

1.3.10 保液率测试:测量记录φ=16 mm隔膜的质量,在手套箱中将样品浸入电解液2 h,将样品夹在两层干燥的滤纸之间,在滤纸上负载200 g砝码,记录负载0 min,10 min,20 min,30 min,40 min和50 min后的样品质量。利用式(3)计算样品的保液率(Electrolyte retention,ER),

$$ER=1-\frac{m_2-m_i}{m_2-m_1} \tag{3}$$

式中:m_1——样品浸泡之前的质量,g;m_2——样品浸泡之后的质量,g;m_i——不同负载时间后的样品质量,g。

1.3.11 离子电导率测试:制备φ=16 mm隔膜,使用2片φ=15.5 mm的不锈钢片将隔膜夹在中间,组成SS/PAA/SS和SS/PE/SS阻塞电池。用电化学工作站(CS350,CorrTest Instrument)的电化学阻抗谱(EIS,交流阻抗)测定隔膜阻塞电池本体阻抗值R_b,根据式(4)计算离子电导率,

$$\sigma=\frac{d}{R_b\times S} \tag{4}$$

式中:σ——隔膜离子电导率,mS/cm^3;d——隔膜厚度,cm;S——隔膜面积,cm^2;R_b——本体阻抗值,Ω。测试频率范围是0.01 Hz~100 kHz。

1.3.12 电化学稳定窗口测试:制备φ=16 mm隔膜,以金属锂片(φ=15 mm)为参比电极,以不锈钢片(φ=15.5 mm)为工作电极,组装成SS/PAA/Li和SS/PE/Li纽扣电池。利用电化学工作站的线性扫描伏安法(LSV),测试不同纽扣电池的伏安曲线。测试电压为0~7 V,扫描速率为5 mV/s。

1.3.13 倍率放电性能测试:制备φ=16 mm隔膜,以LFP为正极(φ=14 mm),金属锂片(φ=15 mm)为负极,分别组装LFP/PAA/Li和LFP/PE/Li纽扣电池。利用蓝电电池测试系统(CT2001A,LAND electronics)测试扣式电池的倍率放电性能。测试条件为:电压2.5~4.2 V,测试温度25 ℃,充电电流密度0.2 C,放电电流密度依次调整为0.2 C,0.5 C,1.0 C,2.0 C,3.0 C,0.2 C,每6个循环调整1次放电电流密度。

1.3.14 循环充放电性能测试:按照上述倍率放电测试中的方法组装扣式电池,测试电池循环充放电性能。测试条件:电压2.5~4.2 V,测试温度25 ℃,充放电电流密度0.5 C。

2 结果与讨论

2.1 原料及聚合物结构表征

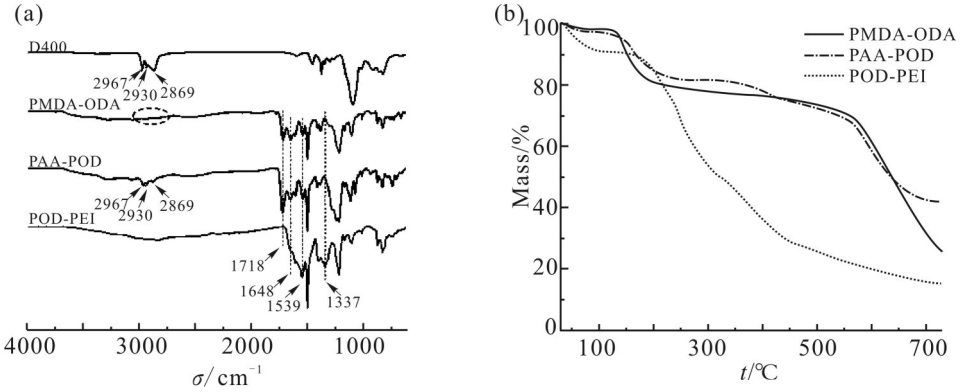


Fig. 2 (a) FT-IR spectra and (b) TGA curves of raw materials and polymer films

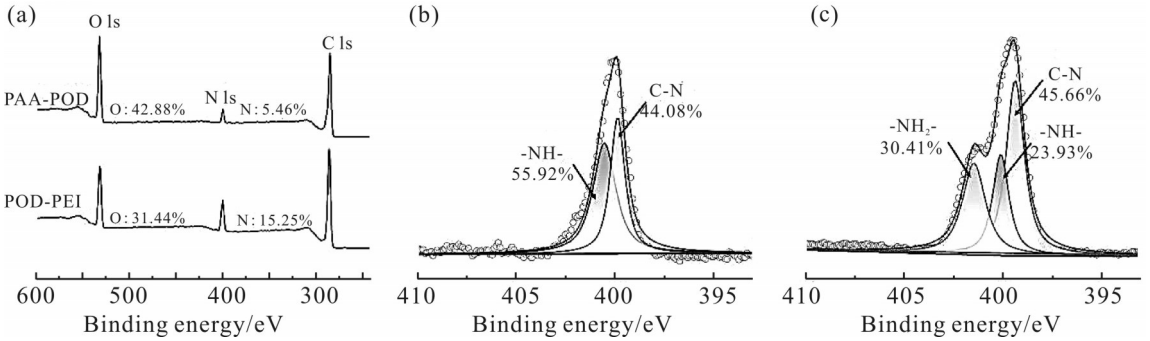


Fig. 3 (a) XPS narrow-scan spectra; high-resolution XPS spectra of N 1s from (b) PAA-POD and (c) POD-PEI

2.1.1 傅里叶变换红外光谱分析：如Fig.2(a)所示，PAA-POD的红外光谱谱图在1648 cm^{-1}出现了酰胺键C=O伸缩振动峰（酰胺I带），在1539 cm^{-1}出现了归属于酰胺键N—H的弯曲振动峰（酰胺II带），证明酰胺键的成功合成。D400和PAA-POD红外吸收光谱在2900 cm^{-1}左右出现了归属于D400分子链中甲基C—H的对称和反对称伸缩振动峰，证明D400的成功引入。经PEI处理后，1718 cm^{-1}羧基C=O伸缩振动峰和1648 cm^{-1}酰胺键C=O伸缩振动峰信号减弱，这是由于PEI分子链中的伯胺与仲胺基团与PAA-POD分子链中的C=O形成了氢键，削弱了这两处C=O的特征吸收峰；1337 cm^{-1}处出现了归属于PEI伯胺基团（—NH_2）N—H的特征吸收峰，可证明PEI通过氢键作用加载至PAA-POD纳米纤维上。

2.1.2 热重分析：TGA结果如Fig.2(b)所示，PAA-POD和PMDA-ODA的热分解行为表现出巨大的差异，主要是由于分子链中引入了聚醚链段。PAA-POD热分解主要分为4个阶段：H_2O和残留溶剂等小分子物质的挥发；醚键热分解和亚胺化；亚胺化反应完全；含苯环的聚合物主链热分解。引入PEI后，聚合物膜热分解变为2个阶段，分别是：小分子物质的挥发；PEI分解和PAA分解。由于大量PEI的存在，PAA-PEI的TGA曲线在170 ℃以后没有明显的平台区。

2.1.3 X射线光电子能谱分析：Fig.3(a)中3个尖峰分别对应O 1s（531.62 eV），N 1s（399.72 eV）和C 1s（285.39 eV），PEI处理后，聚合物膜表面N元素相对含量提升，O元素相对含量降低；如Fig.3(b, c)所示，N 1s高分辨率XPS谱图表明，PAA-POD的N 1s由2个峰组成，其中399.86 eV处峰归属于C—N，400.53 eV处峰归属于—NH—，POD-PEI的N 1s均由3个峰组成，在401.51 eV处出现了归属于伯胺基团—N—H的峰，证明了PEI的成功引入。

2.2 聚合物膜的表面形貌

静电纺丝法制备的纳米纤维膜形态和孔径均匀，如Fig.4所示，PAA-POD膜纤维之间相互独立，经PEI处理后纤维发生明显的粘连现象。这是由于PEI与PAA-POD之间产生了氢键作用，同时，纤维表面大量极性基团相互接近时会产生静电作用力，进一步增强纤维之间的抱合力。

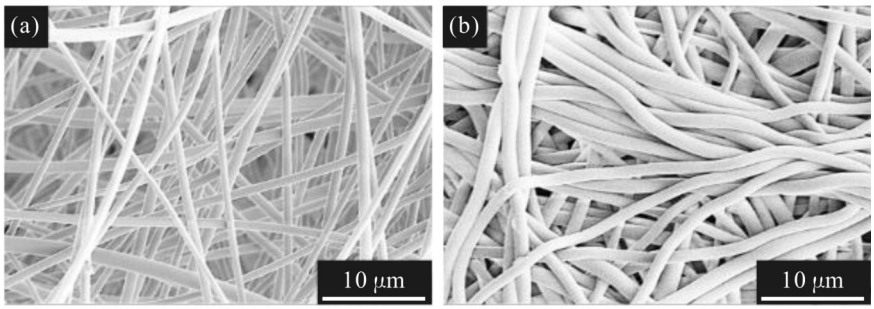


Fig. 4 Surface morphology of different polymer films: (a) PAA-POD; (b) POD-PEI

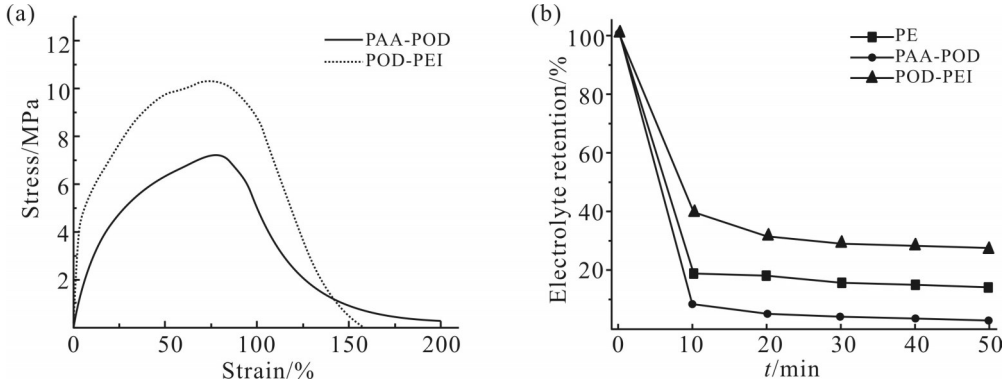


Fig. 5 (a) Stress-strain curves and (b) electrolyte retention rate of different polymer membranes

Tab. 1 Physical and electrochemical properties of different polymer membranes

Properties	PE	PAA-POD	POD-PEI
Thickness/μm	20	170	70
Contact angle/(°)	42.5	24	15.5
Porosity/%	255	772	148
Electrolyte uptake/%	231	7743	424
MacMullin number	6.36	3.76	3.20
Ionic conductivity/(mS·cm^{-1})	0.44	2.14	4.08

2.3　聚合物膜的物理性能

2.3.1　力学性能:经PEI处理后,如Fig.5(a)所示,纳米纤维膜的弹性模量从37.2 MPa提升至311.5 MPa,力学性能显著改善。这是由于膜的纳米结构特点是纤维之间的叠合,作用力有限,而引入氢键作用后纤维之间相互粘连,与交联类似,使纤维更难发生相对滑移,从而增强膜的力学性能

2.3.2　聚合物膜的孔隙率、吸液率和保液率:不同聚合物隔膜的孔隙率、吸液率如Tab.1所示。PAA-POD膜相较于PE膜具有较高的孔隙率,但PEI处理后纤维之间粘连导致隔膜孔隙率降低。提升电解液保持率可以有效提升锂离子电池安全性,各组隔膜在50 min时的电解液保持率如Fig.5(b)所示,分别为14.2%,3.1%和27.3%。PAA-POD纤维无法形成一定强度的网络,其电解液保持率较差,PEI处理后隔膜力学性能提升,孔隙率下降,纤维之间形成了坚固的立体网络,同时处理后隔膜具有更佳的电解液浸润性[18,19],因此其电解液保持率大幅提升。

2.3.3　聚合物膜的电解液浸润性和热稳定性:隔膜接触角数据如Tab.1所示,相比于PE隔膜,因PAA分子链与电解液极性相似而具有更好的浸润性,PEI的引入有助于进一步提升隔膜的电解液浸润性。如

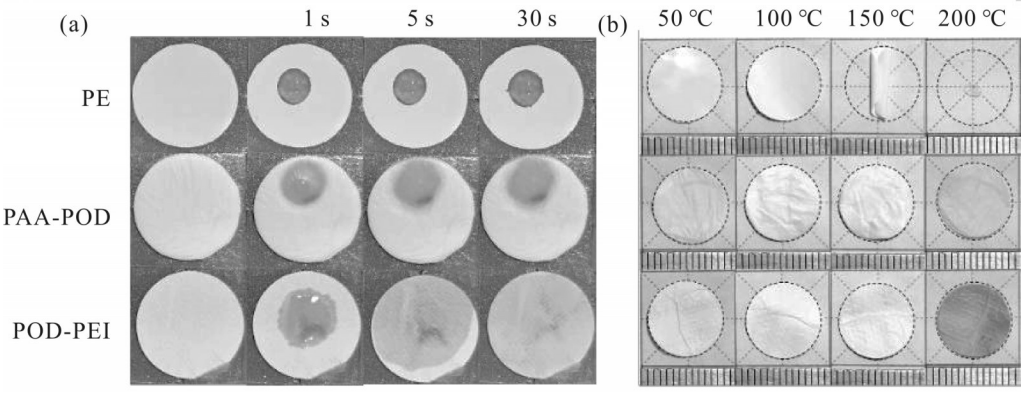


Fig. 6 Digital pictures of different polymer films: (a) electrolyte drop test; (b) thermal stability

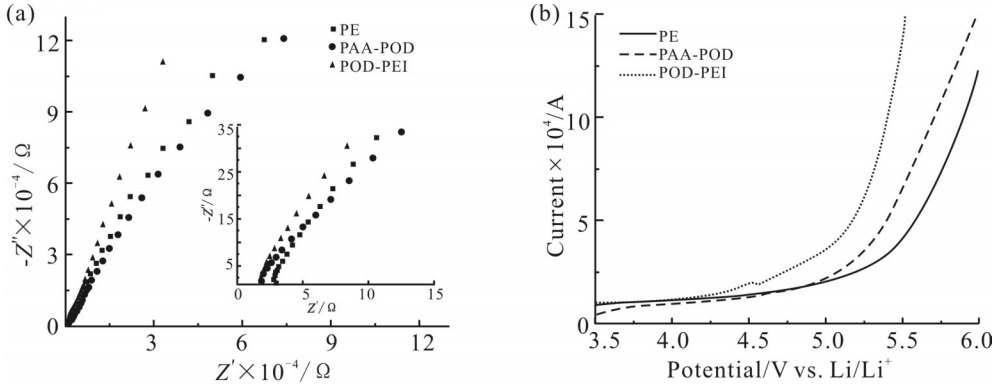


Fig. 7 (a) Electrochemical impedance spectra and (b) linear voltametric scanning curves of different polymer films

Fig.6(a)所示，电解液坠落测试也证明了这一结论。隔膜热稳定性也是决定电池安全性的重要性能指标，如Fig.6(b)所示，PE隔膜在200 ℃时完全熔化，但PAA隔膜在200 ℃未发生明显形变，表明所制备隔膜具有优秀的热稳定性能。

2.4 聚合物膜的电化学性能

2.4.1 本体阻抗与离子电导率：EIS结果如Fig.7(a)所示，PAA隔膜本体阻抗值低于PE隔膜，但由于PAA隔膜厚度较大，PAA隔膜离子电导率远大于PE隔膜，如Tab.1所示。PAA分子链上含有大量的羧基，PEI分子链上含有大量的伯胺基团，这些极性基团能够促进锂离子传输。

2.4.2 线性伏安扫描曲线：各组聚合物膜的LSV曲线如Fig.7(b)所示。由于PEI的氨基具有一定的还原性，电化学稳定窗口呈收窄趋势，但所有隔膜电化学稳定窗口远大于锂离子电池的正常工作电压范围，可以满足锂离子电池的正常使用要求。

2.4.3 倍率放电测试：PE，PAA-POD和POD-PEI隔膜电池在3.0 C放电倍率下放电比容量保持率分别是17.6%，55.0%和77.2%，如Fig.8(a)所示，POD-PEI隔膜电池在高倍率放电的工况下拥有更好的容量保持率。同时，如Fig.8(b~d)所示，POD-PEI隔膜电池在3.0 C放电倍率下平台电压远高于PE和PAA-POD隔膜电池的平台电压，具有更稳定的放电平台电压，表现出最好的倍率放电性能。

2.4.4 循环充放电测试：PE，PAA-POD，POD-PEI隔膜电池在0.5 C下100次充放电循环后，放电比容量分别为130.4 mAh/g，159.3 mAh/g和157.9 mAh/g，比容量保持率分别为83.7%，96.8%和98.5%，如Fig.9(a)所示。由于PAA隔膜拥有更高的离子电导率和更好的电解液浸润性，可以有效地促进锂离子在正极和负极之间的迁移，因此表现出优异的比容量保持率。随着循环进行，如Fig.9(b~d)所示，PAA-POD和PE隔膜电池的充放电平台电压均与第1圈循环时产生较大偏移，而使用POD-PEI隔膜电池的充放电平台电压未见明显变化，第100圈循环时的放电平台

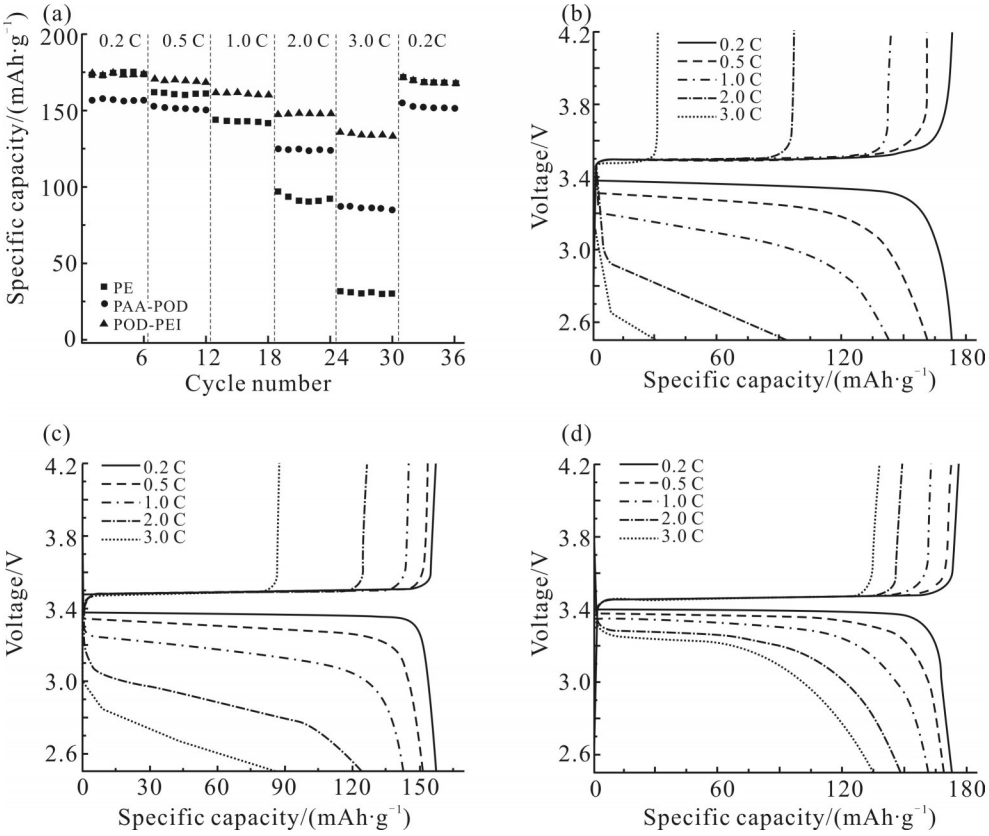


Fig. 8 (a) Discharge specific capacity (ratio, defining the first discharge specific capacity as 100%) of LFP/separator/Li half-cells assembled with different diaphragms at different discharge current densities; charge-discharge curves of half-cells assembled using (b) PE, (c) PAA-POD and (d) POD-PEI separator at different discharge current densities

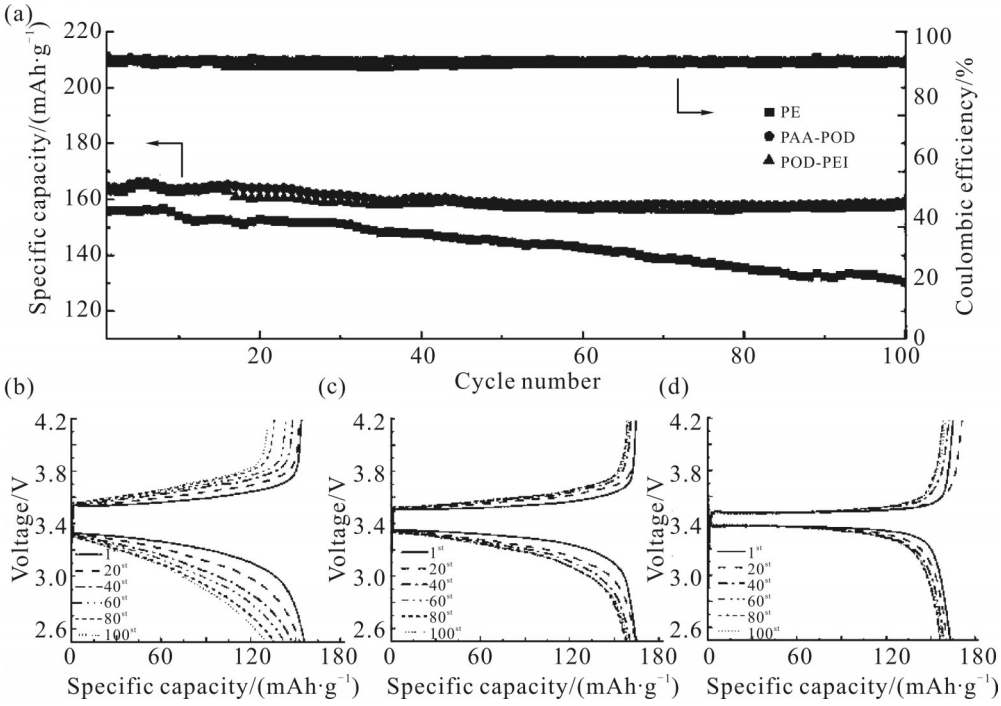


Fig. 9 (a) Discharge specific capacity and efficiency of LFP/separator/Li half batteries assembled with different diaphragms at 0.5 C cyclic charge/discharge; cyclic charge/discharge curves of half-cells assembled with (b) PE, (c) PAA-POD and (d) POD-PEI separator

电压依然高达3.37 V，与其第1圈循环时的放电平台电压基本相同，表现出优异的电化学极化稳定性。

3 结论

通过两步法缩聚反应制备了含有不同结构单元的PAA，引入聚醚胺增强了PAA分子链的柔性，提升了隔膜的柔韧性和电解液浸润性。与PE隔膜相比，PAA隔膜拥有更好的热稳定性、电解液浸润性和更大的孔隙。PEI与PAA分子链间氢键作用提升了隔膜力学性能和电化学性能。POD-PEI隔膜表现出最佳的离子电导率（4.08 mS/cm）和倍率充放电性能，在3.0 C放电电流密度下，其放电比容量保持率可达77.2%；0.5 C的充放电电流密度下100圈循环依然有98.5%放电比容量保持率。实验证明PAA是一种应用潜力巨大的新型锂离子隔膜材料，在今后研究工作中，可以考虑寻找合适的二酐、二胺和功能化第三单体来设计合成具有不同性能特点的PAA材料，并通过改性进一步优化其使用性能，得到更理想的聚合物隔膜。

参考文献：

[1] Goodenough J, Park K, The Li-ion Rechargeable battery: a perspective[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135: 1167-1176.

[2] Murdock B, Toghill K, Tapia-Ruiz N. A perspective on the sustainability of cathode materials used in lithium-ion batteries [J]. Advanced Energy Material, 2021, 11: 2102028.

[3] Xiang J, Wei Y, Zhong Y, *et al*. Building practical high-voltage cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2022, 34: 2200912.

[4] Heidari A, Mahdav H. Recent development of polyolefin-based microporous separators for Li[J]. The Chemical Record, 2020, 20: 570-595.

[5] Jiang X, Zhu X, Ai X, *et al*. Novel ceramic-grafted separator with highly thermal stability for safe lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 25970-25975.

[6] Dai J, Shi C, Li C, *et al*. A rational design of separator with substantially enhanced thermal features for lithium-ion batteries by the polydopamine-ceramic composite modification of polyolefin membranes[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9: 3252-3261.

[7] Liu Y, Zhang Z, Du X, *et al*. Poly(ether ether ketone) conferred polyolefin separators with high dimensional thermal stability for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 37354-37360.

[8] Yu J, Dong N, Liu B, *et al*. A newly-developed heat-resistance polyimide microsphere coating to enhance the thermal stability of commercial polyolefin separators for advanced lithium-ion battery [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 442: 136314.

[9] Nitou M, Pang Y, Wan Z, *et al*. $LiFePO_4$ as a dual-functional coating for separators in lithium-ion batteries: a new strategy for improving capacity and safety[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 86: 490-498.

[10] Wang J, Liu H, Du C, *et al*. Conjugated diketone-linked polyimide cathode material for organic lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 444: 136598.

[11] Zhang M, Wang L, Xu H, *et al*. Polyimides as promising materials for lithium-ion batteries: a review[J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15: 135.

[12] Wu D, Dong N, Wang R, *et al*. In situ construction of high-safety and non-flammable polyimide “ceramic” lithium-ion battery separator via SiO_2 nano-encapsulation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 129992.

[13] Li J, Zhang X, Lu Y, *et al*. Electrospun fluorinated polyimide/polyvinylidene fluoride composite membranes with high thermal stability for lithium ion battery separator[J]. Advanced Fiber Materials, 2022, 4: 108-118.

[14] Luo X, Lu X, Zhou G, *et al*. Ion-selective polyamide acid nanofiber separators for high-rate and stable lithium-sulfur batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 42198-42206.

[15] 刘远哲, 姜波, 张明祖, 等. 醋酸纤维素/甲基丙烯酸甲酯交联隔膜的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(12): 121-127.
Liu Y Z, Jiang B, Zhang M Z, *et al* Preparation and properties of cellulose acetate/methyl methacrylate cross-linked diaphragms [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(12): 121-127.

[16] 姜波, 张明祖, 何金林, 等. 一种醋酸纤维素交联膜的制备及应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(8): 139-146.

Jiang B, Zhang M Z, He J L, *et al*. Preparation and application of a cellulose acetate cross-linked membrane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(8): 139-146.

[17] Deng J, Cao D, Yang X, *et al*. Cross- linked cellulose/ carboxylated polyimide nanofiber separator for lithium- ion battery application[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 133934.

[18] Sun G, Feng X, Zhang X, *et al*. In- situ reinforced polyimide nanofiber membranes for highly efficient and safe lithium- ion batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2024, 697: 122549.

[19] Wang Y, Guo M, 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: 121004.

Utilizing Hydrogen Bond to Fabricate a 3D-Interconnected Polyamide Acid Separator for Advanced Lithium-Ion Batteries

Shuo Lü, Mingzu Zhang, Jinlin He, Peihong Ni

(*College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China*)

ABSTRACT: Lithium- ion batteries have received widespread attention due to their advantages such as high energy density. The separator, as an important component to prevent short-circuiting and ensure battery safety, has always been one of the hotspots for developing high- performance lithium- ion battery. In this work, a novel polyamide acid (PAA) material containing three structural units of pyromellitic dianhydride (PMDA), 4,4'- oxydianiline (ODA), and polyetheramine (D400) was synthesized through two- step polycondensation reaction. After preparing nanofiber membranes by electrospinning, polyethyleneimine (PEI) was introduced for surface modification, thus a novel separator with enhanced hydrogen bonding was prepared. The results show that, compared with PE separators, PAA separators exhibit excellent thermal stability, electrolyte wettability, and electrochemical performance. The POD-PEI separator with enhanced hydrogen bonding shows the highest ionic conductivity (4.08 mS/cm), rate performance, and charge-discharge cycling performance. The battery assembled with POD-PEI separator shows specific capacity retention rates of 77.2% at a discharge current density of 3.0 C, and specific capacity retention rates of 98.5% after 100 cycles of a charge-discharge current density of 0.5 C/0.5 C. Therefore, an excellent separator for high- performance lithium- ion batteries was successfully prepared.

Keywords: lithium-ion battery separator; polyamide acid; electrospinning; hydrogen bond