

聚酰亚胺在锂离子电池高安全性隔膜的研究进展

张秦伟¹, 吴微微², 郑斌^{1*}

(1. 中国消防救援学院, 北京 102202; 2. 中材科技风电叶片股份有限公司, 北京 100191)

摘要:总结了聚酰亚胺(polyimide, PI)隔膜的常见制备方法,重点综述了提升PI隔膜安全性的改性技术,深入分析了PI在热稳定性、阻燃性、高温热关断、机械性能及电解液亲和力方面的独特优势和作用机理,并对PI在未来电池隔膜中的应用进行总结与展望。

关键词:聚酰亚胺; 锂离子电池; 隔膜; 安全性

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)06-0041-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.008

Research progress on polyimide-based high-safety separators for lithium-ion batteries

ZHANG Qin-wei¹, WU Wei-wei², ZHENG Bin^{1*}

(1. China Fire and Rescue Institute, Beijing 102202, China;

2. Sinoma Wind Power Blade Co., Ltd., Beijing 100191, China)

Abstract: This review summarizes the preparation methods of PI separators, and focuses on modification strategies to improve the safety of PI separators. We analyze the unique merits and function mechanism of PI concerning thermal stability, flame retardancy, high-temperature thermal shutdown, mechanical properties, and electrolyte affinity. Finally, we summarize and propose the outlook on the application of PI-based materials as LIBs separators.

Key words: polyimide; lithium-ion battery; separator; safety

随着我国“碳中和、碳达峰”政策的实施落地,工业能源结构加快向清洁型、低碳化、可再生化转型。锂离子电池(以下简称锂电池)作为一类高能量密度、长循环寿命、充电效率高、回收价值高的能源载体,被广泛应用于电动汽车、储能等领域^[1]。根据《广东省发展汽车战略性新兴产业集群行动计划(2023—2025)》,明确2025年广东省新能源汽车产量超300万辆。以电动汽车使用的大动力能量型电池为例,工业和信息化部发布的《锂离子电池行业规范条件(2024本)》规定,使用三元材料的单体电池能量密度 ≥ 230 Wh/kg,使用磷酸铁锂等其他材料的单体电池能量密度 ≥ 165 Wh/kg。然而,高能量密度电池遭受机械损伤、热滥用、电滥用、内部短路时,极易诱发电池热失控,触发电池内部发生固体电解质(SEI)膜分解、隔膜融化、电解液分解等一系列链式反应。此时,电池内部温度能在数秒内达到800℃以上,并释放大量可燃气体,引发火灾、爆炸等严重安全事故^[2]。

锂电池由正极、负极、隔膜、电解液等构成。隔膜被称为锂电池的“第三”电极,分隔在正负极之间,避免两极接触发生内部短路事故^[3]。在充电过程中,锂离子从正极材料脱离,经电解液迁移嵌入负极材料,电子经外电路从正极流向负极,共同完成能量储存。在放电过程中,锂离子从负极材料脱离,经电解液迁移嵌入正极材料,电子经外电路从负极流向正极,共同完成能量释放。因此,良好的隔膜材料应具有优异的电子绝缘性和离子导电性,即锂离子能透过隔膜迁移,但电子无法通过隔膜。隔膜材料作为电池内部的第一道防线,当电池承受外部撞击、穿刺、挤压等应力时,应具备较强的机械性能,以保持电池内部结构的完整。当电池内部温度超过130℃,隔膜易熔化收缩,产生明显形变,因此应具备高温热稳定性、高温抗收缩性、高温热关断、阻燃性等性能。从安全性角度考虑,隔膜材料还应具有优异的电解液亲和力,例如高孔隙率、良好的电解液浸润性、容纳较多的电解液、抑制锂枝晶生长等^[3-4]。

收稿日期:2025-08-26;修回日期:2026-04-04

基金项目:广东省重点领域研发计划(2024B1111080003);成都市重点研发支撑计划(2025-YF09-00062-SN)

作者简介:张秦伟(1994-),女,博士,讲师,研究方向为锂电池热失控与安全技术,zhangqw@cfri.edu.cn;郑斌(1981-),男,博士,副教授,研究方向为锂电池安全科学,通讯联系人,zhengbin5883@163.com。

商用聚烯烃隔膜,如聚乙烯(polyethylene, PE)、聚丙烯(polypropylene, PP)虽然在机械性能、电化学稳定性等方面具有显著优势,但材料固有的局限性,如热稳定性较差、锂离子浸润性较差等限制了其在锂电池的应用扩展^[5]。例如,PE 隔膜的熔点范围在 130~140℃,当电池内部温度超过阈值温度时,PE 隔膜会迅速软化、熔融、收缩,甚至出现空洞或缝隙,诱发电池内部短路事故;PE 和 PP 均为非极性高分子材料,对电解液亲和性较差,使用过程中电解液难以润湿隔膜,锂离子迁移受阻,电池内阻增大,局部区域锂离子浓度过高,甚至诱发锂枝晶的形成。因此,开发一种具有高安全性且电化学性能优异的锂电池隔膜是当前亟需解决的难题。

聚酰亚胺是一类主链上含有酰亚胺环基团(—CO—NR—CO—)的高分子聚合物,主链为芳环结构的 PI,称为芳香族 PI。芳香族 PI 分子的玻璃化转变温度在 200~450℃ 之间,长期使用温度可达 300℃ 以上,起始分解温度在 500℃ 以上^[6]。分子链中存在稳定的苯环和酰亚胺环结构,表现出较强的分子刚性。对比聚烯烃材料,PI 类隔膜具有优异的耐高温性、阻燃性、化学稳定性和机械强度等,被考虑作为一种高安全性的锂电池隔膜材料。本文中总结了 PI 隔膜的常见制备方法,重点讨论了近年来学者们在提高 PI 隔膜安全性,如热稳定性、阻燃性、热关断性、机械性能、电解液润湿性方面的改性技术及先进研究进展,深入分析了 PI 改性隔膜与高安全性能间的构效关系及作用原理,最后对 PI 材料在锂电池应用中的发展方向进行了展望。

1 PI 隔膜制备方法

PI 隔膜常见的制备方法有非溶剂诱导相分离法、模版法、静电纺丝法(图 1)。合成路线为通过二酐和二胺分子缩聚形成聚酰胺酸(PAA),经亚胺化反应后生成聚酰亚胺。

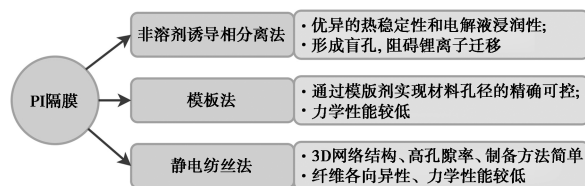


图 1 PI 隔膜制备方法及其特点

非溶剂诱导相分离法是通过溶剂与非溶剂的相互扩散作用,诱导聚合物溶液发生浓相和稀相的分离。例如, Kim 等^[7]将 PAA 溶液涂覆在玻璃板上制

备一定厚度的薄膜,浸润在非溶剂丙酮中,丙酮与薄膜中的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂相互扩散, PAA 溶液发生相转化,形成多孔结构。经热亚胺化反应后,合成了具有大孔径(0.1~10 mm)和高孔隙率(80%)的海绵状 PI 隔膜。

模版法是通过选用特定形状和尺寸的模版剂,在其表面或内部生长聚合物结构,去除模版后,形成具有特定孔道结构的聚合物材料。例如, Lin 等^[8]以溴化锂作为模版剂,加入前驱体 PAA-SiO₂ 溶液,采用刮刀涂布法成膜,利用去离子水和乙醇混合洗涤去除溴化锂,经热酰亚胺化反应后生成多孔 PI 隔膜。

静电纺丝法因设备简单、操作简便,已成为制备纳米纤维的有效方法之一。通过高压电场对聚合物溶液或熔融体施加力作用,使其沿电场方向拉伸形成细流,溶剂或熔融物在拉伸过程中挥发,制备出具有 3D 网络结构、高孔隙率的纤维材料。例如, Topuz 等^[9]通过控制聚合物浓度、高压静电场电压、液体喷出流速等静电纺丝工艺参数和盐的添加量,制备了具有不同形貌和直径的微孔 PI 纳米纤维。

2 PI 隔膜提高安全性能的改性方法

2.1 热稳定性和阻燃性

传统 PI 隔膜虽然具有优异的耐高温性能,但在锂电池内部发生热失控,或处于高达 1 000℃ 的火灾环境中,仍会因发生热收缩等导致孔隙结构破坏、隔膜无法稳定存在、失去阻隔作用。研究人员通过表面涂层改性、多层复合改性、共混改性、交联改性、增加阻燃剂等方法有效提高了 PI 隔膜的热安全性能, PI 改性隔膜的热安全性能参数汇总于表 1。

表 1 PI 改性隔膜的热安全性能参数

隔膜	热尺寸稳定性	燃烧行为
TiO ₂ @PI ^[10]	160℃ 0.5 h 无收缩	无法点燃
PI/GO ^[11]	200℃ 0.5 h 无收缩	—
PI/Al ₂ O ₃ /BM ^[12]	200℃ 1 h 无收缩	火源移除自动熄灭
PI/CNG/DBDPE ^[13]	200℃ 1 h 无收缩	无法点燃
PI/PVDF-HFP ^[14]	200℃ 0.5 h 无收缩	5 s 内自动熄灭
Celgard2325 ^[12]	150℃ 明显收缩	立刻燃烧
Celgard2400 ^[14]	100℃ 显著收缩	立刻燃烧

Gao 等^[10]添加高熔点和热稳定性的纳米 TiO₂ 颗粒来提高 PI 隔膜的热安全性能。TiO₂@PI 隔膜在加热温度超过 600℃ 时开始失重,即使被火焰包围也不会燃烧,具有优异的热稳定性和阻燃性。Tian 等^[11]引入氧化石墨烯(GO)纳米片,采用静电

纺丝法制备了一种多孔取向复合 PI/GO 隔膜。该隔膜在 180℃ 处理 30 min 后横向尺寸基本不变。PI/GO 隔膜组装的电池在高温充放电测试后,能保持初始放电比容量的 64.8%,优于商用 Celgard 薄膜(30%)。Dong 等^[12] 添加阻燃剂勃姆石(BM)和纳米 Al₂O₃ 制备了具有阻燃特性的 PI/Al₂O₃/BM 隔膜材料。PI/Al₂O₃/BM 复合隔膜在 150~200℃ 范围内无热收缩行为,接触明火火焰时无燃烧现象,具有优异的热尺寸稳定性和阻燃性能。有趣的是,当外界温度升高时,PI/Al₂O₃/BM 复合隔膜表现出高导热特性,升温速率最快。阻燃剂 BM 的涂覆降低了隔膜的孔隙率和空气含量,添加的 Al₂O₃ 具有优异的导热性能,在复合 PI 隔膜内部形成了多个传热通道,有效避免了在隔膜附近出现局部热量的积累。Liu 等^[13] 在前驱体 PAA 溶液中加入阻燃剂十溴二苯乙烷(DBDPE)及纤维素纳米纤维(CNFs),采用相转化法制备 PI/CNG/DBDPE 隔膜。该隔膜在 200℃ 处理 1 h 后依旧能保持尺寸的稳定性,且在明火下无法燃烧,一旦移除火源,火焰自动熄灭。隔膜中的阻燃剂 DBDPE 在高温下分解产生溴自由基,能有效捕获、消除燃烧反应中的高活性自由基,从而抑制链反应,阻碍火焰传播。组装电池在高温热冲击处理后的 100 次循环测试中,仍保持初始放电量的 95.95%,库伦效率维持在约 100%。同时,由于 PI 材料本征的高热稳定性,学者们将其作为一种改性涂层或与功能聚合物材料混合来提高隔膜的热稳定性,例如, Yang 等^[14] 通过共轴静电纺丝法制备了以 PI 为芯材的 PI/PVDF-HFP 复合隔膜,在 200℃ 表现出可忽略的热收缩性和优异的阻燃性。

2.2 热关断功能

当锂电池内部温度升高到某一阈值时,热关断隔膜会因受热产生相变,发生膨胀、熔融等物理形态变化,关闭自身孔隙,避免电池内部短路的发生。热关断隔膜是一种有效延缓或阻止锂电池热失控发生和蔓延的有效方法。学者们以多孔状 PI 纤维为基底,掺杂对温度敏感的相变材料,例如聚偏二氟乙烯(PVDF),来提升复合隔膜的热安全性。Wu 等^[15] 通过静电纺丝法制备夹层 PI/PVDF/PI 复合隔膜。当温度达到 170℃ 时,该隔膜表现出高温自关闭行为。PVDF 的熔点低于 PI,当锂电池内部温度升高时,PVDF 层会熔化形成致密孔隙,有效切断正负两极间锂离子传输。Parsaei 等^[16] 引入熔点温度在 148~155℃ 的聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)作为中间层,采用静电纺丝及冷压热处理工艺制备

了 PI/PVDF-HFP/PI 隔膜。未加热的 PVDF-HFP 层间孔隙开放、纤维无相互连接。在 160℃ 加热 2 h 后,部分纤维熔融连接。当加热温度升高至 170℃,纤维完全熔化,形成了一张无孔隙的连续中间层,此时,隔膜被彻底关断,两极间的离子传输通断被有效切断。PE 材料的热稳定性较差,熔点较低, Hsieh 等^[17] 将 PE 作为薄层,通过旋涂法制备了 PE@PI 复合隔膜。组装电池后测试隔膜的电化学阻抗,当隔膜温度达到 110℃ 时,电阻开始急剧增加,当温度增加 10℃ 及以上时,电阻增幅约 4 个数量级,这与高温下 PI 表面的 PE 薄层熔化堵塞孔隙有关。Hu 等^[18] 添加聚丁二酸丁二醇酯(PBS),通过热压工艺制备了 PBS@PI 复合隔膜。该薄膜的热关闭响应温度与 PBS 熔点相关,为 115℃,响应时间 5~10 min。隔膜对电解液的吸收率在持续加热的 0~5 min 内,从 806.67% 降至 203.23%。热关断后的隔膜形成致密层,未观察到多孔纤维结构,锂电池的热失控风险被显著抑制。Sun 等^[19] 将聚酰亚胺(PEI)作为热熔功能层,该 PIE 隔膜在 290℃ 时表现出热关断行为,拓宽了锂电池的安全运行温度范围。

2.3 机械性能

隔膜的高机械性能是评价锂电池安全性能的重要指标之一。锂电池在运行过程中,可能因以下情况使隔膜发生破裂,引发内部短路:①锂电池反复充电,电极发生体积膨胀导致隔膜压缩;②长期使用后电池负极表面形成锂枝晶,刺穿隔膜;③锂电池遭受挤压、碰撞等外部机械应力。良好的机械性能使隔膜能承受来自内、外部的压力,保持结构的完整性。原始 PI 纤维呈无序态,纤维间随机松散重叠,链间作用力较弱,拉伸强度较低。学者们通过掺杂刚性材料、添加黏合剂、采用静电纺丝工艺、冷压技术等有效提高了 PI 隔膜的机械性能。PI 改性隔膜的机械性能参数总结于表 2。

表 2 PI 改性隔膜的机械性能参数

隔膜	厚度/ μm	孔隙率/ %	拉伸强度/ MPa
PAALi-PI ^[20]	40.0	67.6	16.1
PI/PVDF-HFP/PI ^[16]	46.0	71.6	19.1
PI-SiO ₂ /PVDF-HFP/PI-SiO ₂ ^[21]	49.0	67.3	21.1
ZrO ₂ @PI ^[22]	30.0	81.8	36.9
PI/TS-POSS@TiO ₂ ^[23]	—	73.6	17.9
Cellulose/PI-COOH ^[24]	20.0	78.0	34.2
PIE ^[19]	12.3	75.0	95.7
纯 PI ^[22]	40.0	91.4	5.4

Li 等^[20]加入聚丙烯酸锂(PAALi)黏合剂,浸渍于 PI 隔膜表面,对比未掺杂的 PI 隔膜,拉伸强度从 5.0 MPa 提升至 16.1 MPa。PAALi 的加入抑制了纳米纤维间的滑移,促进纤维间的黏附,使其相互交联,宏观上提升了材料的机械强度。Parsaei 等^[16]通过静电纺丝技术和冷压热处理成型技术制备了一类具有三明治结构的复合隔膜,如 PI/PVDF-HFP/PI、PI-SiO₂/PVDF-HFP/PI-SiO₂^[21]。PI/PVDF-HFP/PI 隔膜的最大拉伸强度为 19.1 MPa, PI-SiO₂/PVDF-HFP/PI-SiO₂ 隔膜的最大拉伸强度和最大抗穿刺阻力分别为 21.1 MPa 和 1.573 kg。冷压工艺降低了隔膜的厚度,增强了纤维的致密性。热处理过程使得隔膜中间层局部熔化,纤维间黏附作用加强。同时,添加 SiO₂ 纳米颗粒能降低纤维的直径,增强聚合物链的强度,隔膜的机械性能进一步提升。Dong 等^[22]在 PI 纳米纤维上原位生长 ZrO₂ 纳米层,形成了核壳结构的 ZrO₂@PI 隔膜。ZrO₂ 涂层极大增强了隔膜的机械性能,最大拉伸强度可达 39.24 MPa。同时,隔膜展示出优异的柔韧性,在弯曲、折叠和扭曲处理后均未发生断裂变形。Song 等^[23]采用静电纺丝法制得了一种聚酰亚胺/笼型聚倍半硅氧烷(PI/TS-POSS)隔膜,通过自组装法在其表面生长 TiO₂ 层,制备了核壳状的 PI/TS-POSS@TiO₂ 隔膜,拉伸强度和断裂伸长率分别为 17.9 MPa 和 38.5%,远高于纯 PI 隔膜。Deng 等^[24]设计了一种具有氢键交联作用的复合隔膜,通过静电纺丝、亚胺化和水解法制得纤维素/羧基化聚酰亚胺(Cellulose/PI-COOH)纤维隔膜。由氢键驱动形成 Cellulose/PI-COOH 的三维交联结构极大提升了隔膜的机械性能,拉伸强度为 34.2 MPa。在电解液中浸泡 1 个月后,该隔膜的拉伸强度仍保持在 31.9 MPa,表现出优异的长期稳定性。经扭曲、折叠等严苛测试后,Cellulose/PI-COOH 仍保持原貌。本文中 2.2 节提到的 PIE 隔膜除了具有高温的热关断功能外,表面浸渍的高黏度 PAA 经热酰亚胺化后形成增强层,极大提升了 PIE 隔膜的拉伸性能,高达 95.7 MPa^[19]。

2.4 电解液亲和力

隔膜具有强电解液亲和力,表现为高电解液吸收率、高电解液润湿性、高离子电导率及高锂离子迁移数。在电池的长周期充电循环中,若隔膜电解液亲和力较差、隔膜表面离子电导率不均、锂离子局部浓度梯度较大等,易诱发电池负极表面析锂行为。锂枝晶的形成会增加电池内部电阻,电池容量发生不可逆衰减,甚至刺穿隔膜引起内部短路,诱发热失

控等系列安全问题。学者们通过设计高孔隙率结构、增加表面极性基团、涂覆聚合物涂层等方法提高 PI 隔膜的电解液亲和力。PI 改性隔膜的电解液亲和力参数总结于表 3。

表 3 PI 改性隔膜的电解液亲和力性能参数

隔膜	孔隙率/ %	接触角/ (°)	电解液 吸收率/ %	离子 电导率/ (mS·cm ⁻¹)	Li ⁺ 迁移数
PI-COF ^[25]	48.4	8.6	132.6	1.06	0.37
PI/MOF-5 ^[26]	82.4	0.0	849.0	1.35	0.79
PI/PVDF-HFP ^[27]	75.0	0.0	775.0	3.30	0.70
PI-OL@HNTs ^[28]	74.2	5.1	608.0	—	0.87
PI-MA ^[29]	81.0	14.8	332.0	1.20	0.52
q-PBI@PI ^[30]	85.3	17.2	438.2	1.25	0.64
纯 PI ^[30]	91.5	21.5	480.3	1.15	0.51
Celgard2325 ^[25]	41.1	38.5	66.1	1.08	0.36

Liu 等^[25]采用重离子(Ta⁺)辐射技术和化学蚀刻作用形成了多孔径蚀刻 PI 隔膜,通过刮刀涂布 COF300 涂层,制备了具有丰富孔结构的 PI-COF 隔膜。隔膜的电解液吸收率为 132.6%,电解液润湿角为 8.6°,远低于 Celgard 2325 隔膜。组装 LFP||G 全电池进行 30 次充放电循环后,PI-COF 隔膜表面未观察到锂金属颗粒。Song 等^[26]通过原位聚合、静电纺丝及热酰亚胺化反应制备了 PI@MOF-5 复合隔膜。高孔隙率结构有利于存储大量的液态电解液,形成锂离子传输的通道。PI@MOF-5 表面存在的羧酸根(-COO)能与电解液分子的酯基团形成氢键作用,增强电解液的润湿性。同时,PI@MOF-5 对电解液中的 PF₆ 表现出强吸附性,能降低其流动性,有利于锂离子迁移。Muche 等^[27]通过静电纺丝工艺制备一种具有三维交联孔结构的 PI/PVDF-HFP 复合隔膜。电解液能快速铺展且润湿隔膜,接触角为 0°。同时,该隔膜表现出优异的离子电导率(3.3 mS/cm),归因于隔膜表面分布了较多的酰胺(-NH)和氟化(-CF)极性基团,能与电解液中强极性溶剂分子产生氢键作用,促进锂盐(如 LiPF₆)有效解离,提高锂离子迁移数。Song 等^[28]负载含大量羧基和酚羟基的氧化木质素(OL)和含大量羟基的中空管状埃洛石纳米管(HNTs),制备了 PI-OL@HNTs 复合隔膜。隔膜表面丰富的极性基团极大提升了电解液吸收率及锂离子迁移数。Li 等^[29]引入富含酰胺基团(-CO-NH-)的间位芳香族聚酰胺

(meta-aramid, MA), 利用氢键吸附和自黏附作用, 制备了核壳型 PI-MA 隔膜。高孔隙率及大孔径的隔膜与表面分布的极性基团协同作用, 使电解液在水平和垂直方向上能快速扩散。Sun 等^[30] 基于密度泛函理论筛选出与 Li⁺、PF₆⁻ 结合力较强的季铵化聚苯并咪唑(q-PBI) 分子, 通过静电纺丝法, 制备出 q-PBI 包覆的 PI 纳米纤维隔膜。使用 q-PBI@PI 隔膜组装 Cu || Li 电池, 锂沉积的成核过电势仅为 59 mV, 远低于商用 Celgard 隔膜(97 mV)。

3 结论与展望

聚焦于高安全性 PI 隔膜, 系统综述了提高热稳定性、热关断功能、机械性能及电解液亲和力的 PI 隔膜改性方法及研究进展。PI 在未来有望成为最有前景的锂电池隔膜之一, 但仍应考虑以下问题。

(1) 深入探究 PI 隔膜的功能改性机理, 挖掘新型功能化组分添加剂, 如阻燃剂、无机材料涂层、极性基团材料等, 实现高电化学性能且高安全性隔膜材料的开发。

(2) 基于密度泛函理论、分子动力学等理论计算, 研究功能分子基团与 PI 基底结构间的相互作用力、模拟锂离子在隔膜孔道内的扩散行为等, 筛选和设计具有特定功能的 PI 隔膜。

(3) PI 隔膜生产工艺技术复杂, 成本高昂, 现有的改性研究多局限于实验室。应加大“产-学-研-用”一体化, 加大生产设备升级、配方改良、降低成本, 加速 PI 隔膜在未来锂电池应用中的产业化进程。

(4) 固态电池在能量密度、安全性等方面具有显著优势, 是新型高性能、高安全性电池的重要研发方向。PI 隔膜材料本征具有优异的物化特性, 应探索在固态电解质膜中的发展与应用。

参考文献

- [1] Li M, Lu J, Chen Z W, *et al.* 30 years of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(33): 1800561.
- [2] 王琛航, 丰晓宇, 张欣瑶, 等. 极端条件下锂离子电池失效机制研究进展[J]. *材料工程*, 2025, 53(7): 57-67.
- [3] 钟国彬, 姚鑫, 刘永超, 等. 锂离子电池高安全复合隔膜的挑战和未来展望[J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(6): 1794-1806.
- [4] Zhang L P, Li X L, Yang M R, *et al.* High-safety separators for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries: Advances and perspective[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 41: 522-545.
- [5] Zhang S S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164(1): 351-364.
- [6] 董南希. 聚酰亚胺纳米材料: 微结构调控、功能化及其锂电池应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [7] Kim M, Kim G, Kim J, *et al.* New continuous process developed for synthesizing sponge-type polyimide membrane and its pore size control method via non-solvent induced phase separation (NIPS)[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 242: 166-172.
- [8] Lin D C, Zhuo D, Liu Y Y, *et al.* All-integrated bifunctional separator for Li dendrite detection via novel solution synthesis of a thermally stable polyimide separator[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(34): 11044-11050.
- [9] Topuz F, Abdulhamid M A, Holtz T, *et al.* Nanofiber engineering of microporous polyimides through electrospinning: Influence of electrospinning parameters and salt addition[J]. *Materials & Design*, 2021, 198: 109280.
- [10] Gao X X, Sheng L, Li M L, *et al.* Flame-retardant nano-TiO₂/polyimide composite separator for the safety of a lithium-ion battery[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(7): 5125-5133.
- [11] Tian Q, Liu Q H, Song K D, *et al.* Fabrication of aligned PI/GO nanofibers for battery separators[J]. *Fibers and Polymers*, 2021, 22(1): 30-35.
- [12] Dong H L, Cui W W, Huang Y L, *et al.* Preparation of thermally conductive polyimide/aluminum oxide/boehmite composite separators for enhancing lithium-ion battery safety and performance[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(40): e56049.
- [13] Liu Y, Li C, Li C X, *et al.* Porous, robust, thermally stable, and flame retardant nanocellulose/polyimide separators for safe lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(43): 23360-23369.
- [14] Yang K C, Liu Z L, Chai J C, *et al.* High performance polyimide-based separator for 4.5 V high voltage LiCoO₂ battery with superior safety[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 282: 125975.
- [15] Wu D Z, Shi C, Huang S H, *et al.* Electrospun nanofibers for sandwiched polyimide/poly(vinylidene fluoride)/polyimide separators with the thermal shutdown function[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176: 727-734.
- [16] Parsaei S, Zebarjad S M, Moghim M H. Fabrication and post-processing of PI/PVDF-HFP/PI electrospun sandwich separators for lithium-ion batteries[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2022, 62(11): 3641-3651.
- [17] Hsieh C T, Lin S C, Lee C H, *et al.* Designing multifunctional polyethylene-polyimide composite separators for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166: A3132-A3138.
- [18] Hu W, Zhu G, Chi F, *et al.* Searching for thermal shutdown separators in lithium-ion batteries: Paradigm and practice[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2025, 236(1): 126248.
- [19] Sun G, Jiang S, Feng X, *et al.* Ultra-robust polyimide nanofiber separators with shutdown function for advanced lithium-ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 645: 120208.
- [20] Li M L, Sheng L, Xu R, *et al.* Enhanced the mechanical strength of polyimide (PI) nanofiber separator via PAALi binder for lithium ion battery[J]. *Composites Communications*, 2021, 24: 100607.
- [21] Parsaei S, Zebarjad S M, Moghim M H. PVDF-HFP/PI-SiO₂ composite sandwich separators for lithium-ion batteries: Fabrication and post-processing[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2025, 65(2): 478-491.
- [22] Dong N X, Wang J, Chen N J, *et al.* In situ reinforcing: ZrO₂-ar-

- mored hybrid polyimide separators for advanced and safe lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(18):6250–6257.
- [23] Song X Y, Huang W C, Ge R B, *et al.* Electrospun nanofibers constituted of a polyimide core decorated with polyhedral oligomeric silsesquioxanes and a TiO₂ shell as separators for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(18):21565–21577.
- [24] 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(3):133934.
- [25] Liu J D, Cao D L, Zhang Q Z, *et al.* Covalent organic framework-coated polyimide ion-track-etched separator with high thermal stability for developing lithium-ion batteries with long lifespans[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(30):39367–39378.
- [26] Song X Y, Huang W C, Wang H, *et al.* Polyimide/metal-organic framework-5 separator with excellent electrolyte wettability and thermal stability for high performance lithium-ion battery[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2025, 7(10):6312–6325.
- [27] Mucche Z B, Nikodimos Y, Tekaligne T M, *et al.* Thermally stable 3D cross-linked fluorinated polyimide/PVDF-HFP hybrid separator for lithium battery applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476:146400.
- [28] Song C, Luo J, Gao C, *et al.* Halloysite nanotubes enhanced polyimide/oxidized-lignin nanofiber separators for long-cycling lithium metal batteries[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 273(2):132640.
- [29] Li X G, Liu K F, Dong N X, *et al.* A dendrite-blocking polyimide-meta-aramid separator with ultrahigh strength and thermostability for high-security lithium-ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481:148525.
- [30] Sun G H, Cui J Q, Zhang Q S, *et al.* Polybenzimidazolium-reinforced polyimide separators to inhibit dendrites for high-security lithium-ion batteries[J]. *Science China Chemistry*, 2025, 68(7):3221–3229. ■

(上接第 35 页)

- [17] Tian H, Zhu R, Chen L, *et al.* Aromatic hydrocarbons rich bio-oil production from Miscanthus pyrolysis by coupling torrefaction and MoO₃/ZSM-5 dual catalysis process[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 204:117314.
- [18] Jiang M, Su Y, Qi P, *et al.* Rice husk pyrolysis polygeneration of levoglucosan-rich bio-oil and functional bio-char: Roles of hydrothermal pretreatment and acidic hydrothermal pretreatment on products[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024, 14(22):28947–28958.
- [19] 陈东雨, 张婷, 黄顺朝, 等. 盐酸洗涤与烘焙预处理对甜高粱秸秆热解生物油组分的影响[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(11):222–229.
- [20] Cen K, Li X, Jia D, *et al.* Effects of pretreatment sequence of torrefaction deoxygenation and acid washing on biomass pyrolysis polygeneration[J]. *Industrial Crops and Products*, 2025, 225:120615.
- [21] 夏美玲. 酸碱预处理油茶壳生物炭的制备及其催化废食用油制备富芳烃生物油的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2022.
- [22] Cen K, Zhuang X, Gan Z, *et al.* Effect of the combined pretreatment of leaching and torrefaction on the production of bio-aromatics from rice straw via the shape selective catalytic fast pyrolysis[J]. *Energy Reports*, 2021, 7:7732–7739.
- [23] Sun C, Zhou Z, Tian H, *et al.* Catalytic pyrolysis of wheat straw based on dual catalyst CaO/ZSM-5 with acid washing and torrefaction pretreatment to enhance aromatic yield in bio-oils[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2024, 117:101836.
- [24] Yang D, Huang J, Hu Z, *et al.* Catalytic pyrolysis of lignin to aromatic hydrocarbons over Nb/Al oxide catalyst[J]. *Energy*, 2024, 302:131764.
- [25] Li Y, Zhu L, Dominic Y, *et al.* Catalytic pyrolysis of poplar sawdust pretreated with combined leaching and torrefaction over Fe-Ni/ZSM-5 for aromatic-rich bio-oil production[J]. *Renewable Energy*, 2024, 227:120517.
- [26] Zheng A, Jiang L, Zhao Z, *et al.* Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass for aromatic production: chemistry, catalyst and process[J]. *WIREs Energy and Environment*, 2017, 6(3):1–18.
- [27] Chen X, Liu Z, Chen W, *et al.* Catalytic pyrolysis of cotton stalk to produce aromatic hydrocarbons over Fe modified CaO catalysts and ZSM-5[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 166:105635.
- [28] Delmiro T M, Calixto G Q, Viegas C V, *et al.* Renewable aromatic hydrocarbons from flash catalytic pyrolysis of *Monoraphidium* sp. lipid extract[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2021, 15:100799. ■

(上接第 40 页)

- [22] Lee K S, Tseng T S, Liu Y W, *et al.* Enhancing the performance of dark fermentative hydrogen production using a reduced pressure fermentation strategy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(20):15556–15562.
- [23] Al-mohammedawi H H, Znad H. Impact of metal ions and EDTA on photofermentative hydrogen production by *Rhodobacter sphaeroides* using a mixture of pre-treated brewery and restaurant effluents[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2020, 134:105482.
- [24] Zhou Y H, Deng H, Wang X H, *et al.* Effects of Zn²⁺ and Mn²⁺ on the photo-fermentative performance of HY01 in biohydrogen production from xylose fermentation[J]. *International Journal of Green Energy*, 2024, 21(8):1829–1834.
- [25] Karthikeyan B, Velvizhi G. A state-of-the-art on the application of nanotechnology for enhanced biohydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 52:536–554.
- [26] Gadhe A, Sonawane S S, Varma M N. Enhancement effect of hematite and nickel nanoparticles on biohydrogen production from dairy wastewater[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(13):4502–4511.
- [27] 辛红梅. Fe₃O₄ 纳米颗粒对废水厌氧发酵产氢的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [28] Ottaviano L M, Ramos L R, Botta L S, *et al.* Continuous thermophilic hydrogen production from cheese whey powder solution in an anaerobic fluidized bed reactor: Effect of hydraulic retention time and initial substrate concentration[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(8):4848–4860.
- [29] 屈皓, 李玉霞, 刘玉香. 生物质光发酵制氢技术研究进展[J]. *现代化工*, 2025, 45(1):56–61.
- [30] Wang Y, Jing Y Y, Lu C Y, *et al.* A syntrophic co-fermentation model for bio-hydrogen production[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 317:128288. ■