一种复合隔膜及其制备方法和应用

技术领域

本申请涉及锂离子电池技术领域，例如一种复合隔膜及其制备方法和应用。

背景技术

近年来，新能源电动车自燃及爆炸事件频发，引起了人们对动力锂离子电池安全性的高度关注和质疑。其中，最核心的原因之一是现有锂离子电池隔膜的性能无法满足高比能电池的应用要求。动力锂离子电池需要更高的安全性能、更大的容量、长时间稳定输出的均一性能以及大倍率充放电性能。

为了提高锂离子电池的安全性并满足市场需求，目前已出现新一代的纳米纤维复合隔膜，其具有超薄超耐热的特性并能满足电池安全性要求。然而，纳米纤维复合隔膜最大的劣势在于其水分含量偏高，无法满足众多客户低水分含量要求，这限制了其应用范围。众所周知，电芯中水分含量较高，会对电芯容量和电芯循环寿命等性能产生影响，隔膜作为电芯的主要组成部件之一，其水分含量的控制自然是重中之重。

因此，在本领域中，期望开发一种低水分的复合隔膜。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

本申请提供一种复合隔膜及其制备方法和应用。本申请提供的复合隔膜具有优异的粘接性能的同时，能够将纳米纤维膜的水分含量减少 20%以上，满足客户对隔膜水分的控制要求。

第一方面，本申请提供一种复合隔膜，所述复合隔膜包括纳米纤维膜以及

疏水性聚合物树脂层，所述纳米纤维膜包括纳米纤维层，所述疏水性聚合物树脂层修饰于所述纳米纤维层至少一表面；

所述疏水性聚合物树脂层的平均体积孔径与所述纳米纤维膜的平均体积孔径的比为1.3~1.75。

第二方面，本申请提供一种如第一方面所述的复合隔膜的制备方法，所述制备方法包括以下步骤：

（1）将疏水性聚合物树脂层的制备原料混合，得到浆料；

（2）将步骤（1）得到的浆料涂覆在所述纳米纤维层的表面，固化，洗脱溶剂，干燥，得到所述复合隔膜。

第三方面，本申请提供一种如第一方面所述的复合隔膜在电池中的应用。

与相关技术相比，本申请至少具有以下有益效果：

（1）在本申请中，通过控制疏水性聚合物树脂层的平均体积孔径大于纳米纤维膜的平均体积孔径，并控制二者的孔径比在特定范围内，使得疏水性聚合物树脂层既能够在制备过程的干燥阶段有利于纳米纤维膜中的水分排出，又能够有效阻碍纳米纤维膜吸收空气中的水分，从而使得复合隔膜的水分含量较低；此外，二者的孔径比在特定范围内，还有利于避免纳米纤维膜孔径堵塞而影响锂离子导通。

（2）本申请提供的复合隔膜，具有优异粘接性的同时具有较低的水分含量、优异的耐热性，极大地提升了锂离子电池安全性能、高温循环稳定性、耐针刺性能，其适用于3C、EV、储能等应用领域。

在阅读并理解了附图和详细描述后，可以明白其他方面。

附图说明

附图用来提供对本文技术方案的进一步理解，并且构成说明书的一部分，

与本申请的实施例一起用于解释本文的技术方案，并不构成对本文技术方案的限制。

图 1 为实施例 5 提供的复合隔膜的 SEM 图（放大倍率为 50K）。

具体实施方式

为使本领域技术人员更好地理解本申请的方案，下面对本申请作进一步地详细说明。

如前所述，为了提高锂离子电池的安全性并满足市场需求，目前已出现新一代的纳米纤维复合隔膜，其具有超薄超耐热的特性，且提高了电池端的电芯针刺测试通过率，满足电池安全性要求。然而，纳米纤维复合隔膜最大的劣势在于其水分含量高，众所周知，电芯中水分含量会对电芯容量和电芯循环寿命等性能产生影响，因此其无法满足众多客户低水分含量要求。即使进行干燥处理也很难显著降低其水分含量，这主要与纳米纤维的结构及材料特性有关，由此也限制了其应用范围。

因此，隔膜作为电芯的主要组成部件之一，亟待控制其水分含量。

本申请实施例提供一种复合隔膜，所述复合隔膜包括纳米纤维膜以及疏水性聚合物树脂层，所述纳米纤维膜包括纳米纤维层，所述疏水性聚合物树脂层修饰于所述纳米纤维膜至少一表面；

所述疏水性聚合物树脂层的平均体积孔径与所述纳米纤维膜的平均体积孔径的比为 1.3~1.75。

示例的，所述疏水性聚合物树脂层的平均体积孔径与所述纳米纤维膜的平均体积孔径的比可以为 1.3、1.32、1.34、1.36、1.38、1.4、1.42、1.44、1.46、1.48、1.5、1.52、1.54、1.56、1.58、1.6、1.62、1.64、1.66、1.68、1.7、1.72、1.74、1.75 或其中的任意两者组成的范围。

根据申请人的研究分析，通过控制疏水性聚合物树脂层的平均体积孔径大于纳米纤维膜的平均体积孔径，并控制二者的体积孔径比在特定范围内，使得疏水性聚合物树脂层既能够在制备过程的干燥阶段有利于纳米纤维膜中的水分排出，又能够有效阻碍纳米纤维膜吸收空气中的水分，从而使得复合隔膜的水分含量较低；此外，二者的孔径比在特定范围内，还有利于避免纳米纤维层孔径堵塞而影响锂离子导通。

需要说明的是，所述“表面”指的是膜或层中面积最大且相对设置的两个表面，则所述“至少一表面”指的是所述两个表面中的至少一个。所述“体积孔径”是指层或膜在体积上的孔径大小，后文所述“表面孔径”是指层或膜在其外表面（即厚度方向上远离纳米纤维膜一侧的表面）的孔径大小。

在一些实施例中，所述疏水性聚合物树脂层具有三维网状结构，三维的网状结构增加了疏水性聚合物树脂层孔道的曲折度，进一步增加了水分的吸入难度，阻碍纳米纤维膜吸收空气中的水分。

在一些实施例中，所述疏水性聚合物树脂层的表面最小孔径（D_{min}）为20~30 nm，表面平均孔径（D_{avg}）为40~50 nm，表面最大孔径（D_{max}）为60~70 nm。

表面最小孔径（D_{min}）可以为20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、24 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nm、30 nm或其中的任意两者组成的范围，表面平均孔径（D_{avg}）可以为40 nm、41 nm、42 nm、43 nm、44 nm、45 nm、46 nm、47 nm、48 nm、49 nm、50 nm或其中的任意两者组成的范围，表面最大孔径（D_{max}）可以为60 nm、61 nm、62 nm、63 nm、64 nm、65 nm、66 nm、67 nm、68 nm、69 nm、70 nm或其中的任意两者组成的范围。

所述疏水性聚合物树脂层的表面孔径大小在上述范围内，能够使疏水性聚合物树脂层的孔径呈现非均匀化的结构特征，由此可以平衡提高纳米纤维膜中

的水分排出效率和阻碍纳米纤维膜吸收空气中的水分，从而减小复合隔膜的整体水分，同时有效提升锂离子传输效率。

在一些实施例中，所述疏水性聚合物树脂层的厚度为 0.1~0.4 μm，例如可以为 0.1 μm、0.12 μm、0.14 μm、0.16 μm、0.18 μm、0.2 μm、0.22 μm、0.24 μm、0.26 μm、0.28 μm、0.3 μm、0.32 μm、0.34 μm、0.36 μm、0.38 μm、0.4 μm 或其中的任意两者组成的范围。

通过控制疏水性聚合物树脂层的厚度，且仅需超薄厚度的情况下，即可以在确保阻碍空气中的水分被吸收的同时有效提升电池循环性能。可以理解的是，修饰疏水性聚合物树脂层后的复合隔膜相对纳米纤维膜的透气增量为 30sec/100ml 以下。

本申请对疏水性聚合物树脂层中疏水性聚合物树脂的种类不作特别限定，可以根据需求选择相关技术中含有疏水基团（对水无亲和力、不溶于水或水溶解度极小的基团）的聚合物树脂。

在一些实施例中，所述疏水性聚合物树脂层中疏水性聚合物树脂的分子链中含有氟(-F)、硅氧烷基、苯基、长链烷基（主链碳原子数为 6 以上的烷基）、氰基中的任意一种基团或至少两种基团的组合；

在一些实施例中，所述疏水性聚合物树脂包括聚偏氟乙烯均聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、硅氧烷改性聚酰亚胺、长链烷基（主链碳原子数为 6 以上的烷基）改性聚酰亚胺、氟甲基改性聚酰亚胺、氰基改性聚酰亚胺中的任意一种或至少两种的组合。

疏水性聚合物树脂层能够对纳米纤维层形成结合包覆，起到有效阻碍纳米纤维层吸收空气中水分的作用，并提供纳米纤维层表面足够的疏水层，以保证其最终的水分含量较低，并且不会对纳米纤维层的耐热性、电解液浸润性等产

生任何影响。此外，疏水性聚合物树脂层与纳米纤维层之间能够形成水分单向扩散的界面层，起到了阻挡水分靠近，协同降低水分的作用。

本申请实施例中，如无特别说明，所述纳米纤维膜可直接通过商业渠道购买，或参照相关技术制备得到。

在一些实施例中，所述纳米纤维膜的平均体积孔径为 40~50 nm，例如 40 nm、41 nm、42 nm、43 nm、44 nm、45 nm、46 nm、47 nm、48 nm、49 nm、50 nm 或其中的任意两者组成的范围。由此可以提高纳米纤维膜中的水分排出效率，从而减小复合隔膜的整体水分，同时有效提升锂离子传输效率。

尽管对纳米纤维膜的厚度没有特别限定，但是该纳米纤维膜可选具有 1μm 和 50μm 之间，进一步可选 3μm 和 20μm 之间的厚度。如果该基材具有小于 1μm 的厚度，则难以维持机械性能。如果该基材具有大于 50μm 的厚度，其严重影响电化学性能。

在一些实施例中，所述纳米纤维膜包括基底膜以及设于所述基底膜至少一表面的纳米纤维层。

具体地，所述纳米纤维层包括有机纳米纤维、无机纳米纤维中的一种或多种，其中有机纳米纤维可以包括纤维素纳米纤维、芳纶纳米纤维、聚丙烯纳米纤维等中的至少一种，无机纳米纤维可以包括碳纳米管、纳米银线、氮化硼纳米线、氢氧化铜纳米线、羟基磷灰石纳米线、凹凸棒等中的至少一种。可以理解的是，纳米纤维是指直径为纳米尺度（直径低于 1000nm）而长度较大的具有一定长径比（长径比≥10）的线状材料。

具体地，基底膜可以为本领域常用的多孔膜，示例性地，基底膜可以为聚合物多孔膜，也可以为设置有涂覆层的聚合物多孔膜。聚合物多孔膜可以为聚乙烯多孔膜（PE）、聚丙烯多孔膜（PP）、聚甲基丙烯酸酯多孔膜（PMMA）、

聚丁烯（PB）或其多层复合隔膜。多层复合隔膜指的是上述聚合物多孔膜以任意顺序层叠设置形成的多层复合多孔膜，例如，PP-PE-PP 三层复合隔膜，PP-PE 双层复合隔膜，PP-PP-PE-PP 四层复合隔膜，PE-PP-PB 三层复合膜，PP-PMMA-PP 三层复合膜等。

设置有涂覆层的聚合物多孔膜指的是，至少一个表面设置有涂覆层的聚合物多孔膜，涂覆层不作特别限定，可以根据需求选择本领域常用的涂覆层，例如可以是包括氧化铝、勃姆石、氧化镁、氢氧化镁等的无机颗粒，或包括聚酰亚胺、PMMA、PVDF 等有机聚合物中的至少一种的涂覆层。例如，设置有涂覆层的聚烯烃多孔膜可以为氧化铝涂覆聚烯烃多孔膜、勃姆石涂覆聚烯烃多孔膜、聚酰亚胺涂覆聚烯烃多孔膜、PMMA 涂覆聚烯烃多孔膜、PVDF 涂覆聚烯烃多孔膜；设置有涂覆层的聚烯烃多孔膜也可以为聚酰亚胺与氧化铝混合涂覆的聚烯烃多孔膜、PVDF 与氧化铝混合后涂覆的聚烯烃多孔膜、PMMA 与氧化铝混合后涂覆的多孔膜等。

本申请实施例中，所述疏水性聚合物树脂层的修饰方式不做特别限定，可以通过相关技术中的复合方式实现修饰，例如浆料涂覆的方式、膜层热压复合的方式等。可以理解，复合隔膜可以通过在市购纳米纤维膜的纳米纤维层一侧通过涂覆含疏水性聚合物树脂的浆料而获得；也可以在制备纳米纤维膜的过程中进行疏水性聚合物树脂层的修饰，例如在基底膜两侧表面涂覆纳米纤维浆料，固化获得纳米纤维膜后再在纳米纤维层侧通过涂覆含疏水性聚合物树脂的浆料而获得复合隔膜，或例如在基底膜至少一侧表面先涂覆含疏水性聚合物树脂的浆料形成疏水性聚合物树脂修饰层后再在疏水性聚合物树脂修饰层和基底膜至少一表面涂覆纳米纤维浆料，获得纳米纤维涂覆层，最后在纳米纤维涂覆层表面热复合疏水性聚合物树脂层，从而获得疏水性聚合物树脂层修饰于纳米纤维

层两侧表面的复合隔膜。所述纳米纤维浆料可以是相关技术中的浆料或市购的浆料。

在一些实施例中，所述疏水性聚合物树脂层修饰在所述纳米纤维层远离所述基底膜的一侧表面。

在一些实施例中，所述疏水性聚合物树脂层可以通过以下制备原料制备形成。

所述疏水性聚合物树脂层的制备原料按照重量百分比计，包括如下组分：

疏水性聚合物树脂 2%~10%；

扩孔剂 0.05%~3%；

余下为溶剂。

作为本申请的一种实施方案，通过对疏水性聚合物树脂层的制备原料进行限定，在疏水性聚合物树脂层的制备原料中，疏水性聚合物树脂在较低的浓度下（2%~10%），既能够起到减少含水量的作用，还不会影响纳米纤维层的透气性、耐热性、以及电解液的浸润性，并且能提供一定的粘结性。

在一些实施例中，所述疏水性聚合物树脂层的制备原料按照重量百分比计，疏水性聚合物树脂的用量可以为 2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%或其中的任意两者组成的范围。

在一些实施例中，所述疏水性聚合物树脂层的制备原料按照重量百分比计，扩孔剂的用量可以为 0.05%、0.08%、0.1%、0.3%、0.5%、0.8%、1%、1.2%、1.4%、1.6%、1.8%、2%、2.2%、2.4%、2.6%、2.8%、3%或其中的任意两者组成的范围。

将扩孔剂用量控制在此范围，由此能够更好地控制疏水性聚合物树脂层的孔径大小，并使得孔结构分布更均匀，从而实现纳米纤维膜中的水分排出和阻

挡水分吸入，减小复合隔膜的整体水分，同时能够有效提升锂离子传输效率。

在一些实施例中，所述疏水性聚合物树脂层的制备原料按照重量百分比计，溶剂的用量可以为 86%、87%、88%、89%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%或其中的任意两者组成的范围。

在一些实施例中，所述疏水性聚合物树脂的分子链中含有氟基(-F)、硅氧烷基、苯基、长链烷基（主链碳原子数为 6 以上的烷基）、氰基等强疏水基团中的任意一种或至少两种的组合。

在一些实施例中，所述疏水性聚合物树脂包括聚偏氟乙烯（PVDF）均聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物［P(VDF-HFP)］、硅氧烷改性聚酰亚胺、长链烷基（主链碳原子数为 6 以上的烷基）改性聚酰亚胺、氟甲基改性聚酰亚胺、氰基改性聚酰亚胺中的任意一种或至少两种的组合。

在一些实施例中，所述疏水性聚合物树脂层的制备原料还包括润湿剂，按照重量百分比计所述润湿剂为 0.3%~1%，例如可以为 0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1%或其中的任意两者组成的范围。润湿剂可以提升疏水性聚合物树脂层在纳米纤维膜面的分布均匀性，能更好地覆盖于纳米纤维膜表面，阻隔纳米纤维膜中的水分吸入。

本申请实施例中，对所述扩孔剂、润湿剂的种类不作特别限定，可以根据需求选择相关技术中常用的扩孔剂、润湿剂。

可以理解的是，扩孔剂为与疏水性聚合物树脂具有较差相容性而与溶剂存在良好相容性的一类液体试剂。

在一些实施例中，所述扩孔剂包括水、聚乙二醇（PEG）、乙醇等中的任意一种或至少两种的组合。

在一些实施例中，所述润湿剂为油性润湿剂。可以理解的是，油性润湿剂

指的是可与有机溶剂相容的一类润湿剂。

在一些实施例中，所述润湿剂包括聚醚硅氧烷类共聚物、有机硅双生结构类共聚物、聚丙烯酸酯类共聚物、聚醚改性硅油共聚物或聚氧乙烯基烷基胺类共聚物中的任意一种或至少两种的组合。

本申请实施例中，如无特别说明，所述扩孔剂、润湿剂均可直接通过商业渠道购买。

本申请所述润湿剂在制备复合隔膜的工艺过程中能够提供优异的动态润湿效果，能够快速地进行纳米纤维膜基材润湿，加强疏水性性聚合物树脂层在纳米纤维膜表面形成有效包覆，并且在干燥过程中加强树脂层和纳米纤维膜的黏合效果，促使疏水性聚合物树脂层的疏水端朝向外侧，阻碍水分进入纳米纤维膜，从而减小复合隔膜的整体水分。

在一些实施例中，所述溶剂包括丙酮、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺（DMAC）中的任意一种或至少两种的组合。

在一些实施例中，本申请提供了所述复合隔膜的制备方法，所述制备方法包括以下步骤：

（1）将疏水性聚合物树脂层的制备原料混合，得到浆料；

（2）将步骤（1）得到的浆料涂覆在所述纳米纤维层的表面，固化，洗脱溶剂，干燥，得到所述复合隔膜。

本申请实施例中，涂覆方式可以采用现有涂覆方式进行，例如浸涂、喷涂、辊印、微凹版涂覆、狭缝式涂覆、斜板式涂覆等。

在一些实施例中，步骤（2）所述涂覆的方式包括喷涂。

在一些实施例中，步骤（2）所述涂覆的方式包括采用超声雾化法喷涂。

在一些实施例中，本申请提供了所述复合隔膜在电池中的应用。

在一些实施例中，所述电池包括锂离子电池。

下面通过具体实施方式来进一步说明本申请的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本申请，不应视为对本申请的具体限制。

如无特殊说明，本申请实施例及对比例用到的纳米纤维膜的信息如下：

纳米纤维膜：型号：SU810J99L，购自深圳市星源材质科技股份有限公司。

纳米纤维膜：型号：SU306J55C，购自深圳市星源材质科技股份有限公司。

实施例 1

在本实施例中提供一种复合隔膜，所述复合隔膜包括纳米纤维膜以及疏水性聚合物树脂层，所述纳米纤维膜包括基底膜以及设于基底膜两个表面的纳米纤维层，所述疏水性聚合物树脂层修饰于所述纳米纤维层远离所述基底膜的一侧表面。

所述疏水性聚合物树脂层的制备原料按照重量百分比计，包括如下组分：

疏水性聚合物树脂	5%；
扩孔剂	0.5%；
润湿剂	0.5%；
溶剂	余量；

其中，疏水性聚合物树脂为 PVDF-HFP（阿珂玛），扩孔剂为去离子水，润湿剂为改性有机硅氧烷（巴斯夫），溶剂为 N-甲基吡咯烷酮。

所述复合隔膜的制备方法包括以下步骤：

（1）将疏水性聚合物树脂层的制备原料混合，得到浆料；

（2）将步骤（1）得到的浆料涂覆在所述纳米纤维层表面，在 25℃下固化，洗脱溶剂，干燥，得到所述复合隔膜。

实施例 2

在本实施例中提供一种复合隔膜，所述复合隔膜包括纳米纤维膜以及疏水性聚合物树脂层，所述纳米纤维膜包括基底膜以及设于基底膜两个表面的纳米纤维层，所述疏水性聚合物树脂层修饰于所述纳米纤维层远离所述基底膜的一侧表面。

所述疏水性聚合物树脂层的制备原料按照重量百分比计，包括如下组分：

疏水性聚合物树脂	3%；
扩孔剂	0.05%；
润湿剂	0.3%；
溶剂	余量；

其中，疏水性聚合物树脂为聚偏氟乙烯均聚物（阿科玛），扩孔剂为乙醇，润湿剂为改性有机硅氧烷（巴斯夫），溶剂为N-甲基吡咯烷酮。

所述复合隔膜的制备方法包括以下步骤：

（1）将疏水性聚合物树脂层的制备原料混合，得到浆料；

（2）将步骤（1）得到的浆料涂覆在所述纳米纤维层表面，在25℃下固化，洗脱溶剂，干燥，得到所述复合隔膜。

实施例3

在本实施例中提供一种复合隔膜，所述复合隔膜包括纳米纤维膜以及疏水性聚合物树脂层，所述纳米纤维膜包括基底膜以及设于基底膜两个表面的纳米纤维层，所述疏水性聚合物树脂层修饰于所述纳米纤维层远离所述基底膜的一侧表面。

所述疏水性聚合物树脂层的制备原料按照重量百分比计，包括如下组分：

疏水性聚合物树脂	10%；
扩孔剂	3%；

润湿剂 1%；

溶剂 余量；

其中，疏水性聚合物树脂为长链烷基改性聚酰亚胺（深圳研一），扩孔剂为PEG(聚乙二醇，Mw=1000 g/mol)，润湿剂为聚醚改性聚硅氧烷润湿剂（湖南广信），溶剂为N-甲基吡咯烷酮。

所述复合隔膜的制备方法包括以下步骤：

（1）将疏水性聚合物树脂层的制备原料混合，得到浆料；

（2）将步骤（1）得到的浆料涂覆在所述纳米纤维层表面，在40℃下固化，洗脱溶剂，干燥，得到所述复合隔膜。

实施例4

在本实施例中提供一种复合隔膜，所述复合隔膜包括纳米纤维膜以及疏水性聚合物树脂层，所述纳米纤维膜包括基底膜以及设于基底膜两个表面的纳米纤维层，所述疏水性聚合物树脂层修饰于所述纳米纤维层远离所述基底膜的一侧表面。

所述疏水性聚合物树脂层的制备原料按照重量百分比计，包括如下组分：

疏水性聚合物树脂 6%；

扩孔剂 2%；

润湿剂 0.5%；

溶剂 余量；

其中，疏水性聚合物树脂为长链烷基改性聚酰亚胺（深圳研一），扩孔剂为乙醇，润湿剂为改性有机硅氧烷（巴斯夫），溶剂为丙酮。

所述复合隔膜的制备方法包括以下步骤：

（1）将疏水性聚合物树脂层的制备原料混合，得到浆料；

（2）将步骤（1）得到的浆料涂覆在所述纳米纤维层表面，在30℃下固化，洗脱溶剂，干燥，得到所述复合隔膜。

实施例5

在本实施例中提供一种复合隔膜，所述复合隔膜包括纳米纤维膜以及疏水性聚合物树脂层，所述纳米纤维膜包括基底膜以及设于基底膜两个表面的纳米纤维层，所述疏水性聚合物树脂层修饰于所述纳米纤维层远离所述基底膜的一侧表面。

所述疏水性聚合物树脂层的制备原料按照重量百分比计，包括如下组分：

疏水性聚合物树脂	10%；
扩孔剂	1%；
润湿剂	0.5%；
溶剂	余量；

其中，疏水性聚合物树脂为长链烷基改性聚酰亚胺（深圳研一），扩孔剂为PEG(聚乙二醇，Mw=1000 g/mol)，润湿剂为改性有机硅氧烷（巴斯夫），溶剂为N,N-二甲基乙酰胺（DMAC）。

所述复合隔膜的制备方法包括以下步骤：

（1）将疏水性聚合物树脂层的制备原料混合，得到浆料；

（2）将步骤（1）得到的浆料涂覆在所述纳米纤维层表面，在15℃下固化，洗脱溶剂，干燥，得到所述复合隔膜。

对本实施例提供的复合隔膜进行SEM表征，如图1所示，可以看出，疏水性聚合物树脂层具有三维网状结构，其表面分布有微孔结构。

对比例1

在本对比例中提供一种复合隔膜，所述复合隔膜包括纳米纤维膜以及疏水

性聚合物树脂层，所述纳米纤维膜包括基底膜以及设于基底膜两个表面的纳米纤维层，所述疏水性聚合物树脂层修饰于所述纳米纤维层远离所述基底膜的一侧表面。

所述疏水性聚合物树脂层的制备原料按照重量百分比计，包括如下组分：

疏水性聚合物树脂	15%；
扩孔剂	1%；
润湿剂	1%；
溶剂	余量；

其中，疏水性聚合物树脂为长链烷基改性聚酰亚胺（深圳研一）；扩孔剂为乙醇，润湿剂为改性有机硅氧烷（巴斯夫），溶剂为 N-甲基吡咯烷酮。

复合隔膜的制备方法参照实施例 1。

对比例 2

在本对比例中提供一种复合隔膜，所述复合隔膜包括纳米纤维膜以及疏水性聚合物树脂层，所述纳米纤维膜包括基底膜以及设于基底膜两个表面的纳米纤维层，所述疏水性聚合物树脂层修饰于所述纳米纤维层远离所述基底膜的一侧表面。

所述疏水性聚合物树脂层的制备原料按照重量百分比计，包括如下组分：

疏水性聚合物树脂	5%；
扩孔剂	5%；
润湿剂	0.5%；
溶剂	余量；

其中，疏水性聚合物树脂为 PVDF-HFP（阿珂玛），扩孔剂为去离子水，润湿剂为改性有机硅氧烷（巴斯夫），溶剂为 N-甲基吡咯烷酮。

复合隔膜的制备方法参照实施例 1。

对比例 3

在本对比例中提供一种复合隔膜，所述复合隔膜包括纳米纤维膜以及疏水性聚合物树脂层，所述纳米纤维膜包括基底膜以及设于基底膜两个表面的纳米纤维层，所述疏水性聚合物树脂层修饰于所述纳米纤维层远离所述基底膜的一侧表面。

所述疏水性聚合物树脂层的制备原料按照重量百分比计，包括如下组分：

疏水性聚合物树脂	5%；
扩孔剂	0.01 %；
润湿剂	0.5%；
溶剂	余量；

其中，疏水性聚合物树脂为 PVDF-HFP（阿珂玛），扩孔剂为去离子水，润湿剂为改性有机硅氧烷（巴斯夫），溶剂为 N-甲基吡咯烷酮。

复合隔膜的制备方法参照实施例 1。

对比例 4

在本对比例中提供一种复合隔膜，所述复合隔膜包括纳米纤维膜以及疏水性聚合物树脂层，所述纳米纤维膜包括基底膜以及设于基底膜两个表面的纳米纤维层，所述疏水性聚合物树脂层修饰于所述纳米纤维层远离所述基底膜的一侧表面。

所述疏水性聚合物树脂层的制备原料按照重量百分比计，包括如下组分：

疏水性聚合物树脂	5%；
扩孔剂	0.5 %；
润湿剂	0.5%；

溶剂 余量；

其中，疏水性聚合物树脂为 PVDF-HFP（阿珂玛），扩孔剂为 PVP，润湿剂为改性有机硅氧烷（巴斯夫），溶剂为 N-甲基吡咯烷酮。

复合隔膜的制备方法参照实施例 1。

对实施例以及对比例提供的复合隔膜进行性能测试，测试方法如下：

（1）纳米纤维膜以及复合隔膜的水分含量

将待测试样品在湿度≤1%、露点≤-30℃环境中下静置 2h；称取样品 0.15g，放入样品瓶内，密封；采用卡尔费休水分测试仪进行测试，烘烤条件设置为 120℃、10 分钟，测试结束后记录测试数据。

水分减少量通过以下公式计算获得：

水分减少量=（纳米纤维膜的水分含量-复合隔膜的水分含量）/纳米纤维膜的水分含量*100%。

（2）平均体积孔径

使用 PMI 仪器（佳允股份有限公司，CFP-1500AE 型号）、浸润液为 galwick（25℃表面张力为 15.9 达因/cm）在 25℃下测量测定样品膜的下述(a)和(b)所述的曲线。

(a)为浸渍在试验液中的状态的压力-流量曲线；

(b)为在干燥的状态下测定的流量的 1/2 时的压力-流量曲线；

基于(a)和(b)的曲线的交点处的压力 P 的值，使用以下式(1)算出多孔质基材的平均体积孔径 D；

$D=4\cos\theta\, r/P*1000$.....(1)，

其中，D：表示平均体积孔径(nm)、r：表示试验液的表面张力(N/m)、P：表示以上所示的交点的压力(Pa)、以及 θ：表示样品膜与试验液的接触角(°)。

（3）疏水性聚合物树脂层的表面孔径（D_{min}、D_{avg}、D_{max}）

使用扫描型电子显微镜(SEM)(S-5500、Hitachi High-Technologies Corporation制)以20000倍的倍率对复合隔膜表面进行观察，将图像导入到计算机中，使用图像处理软件ImageJ将SEM图像进行二值化处理，得到空孔部为黑、结构部分为白的图像，并将各孔拟合为圆形，测定直径。由于分析图像内的对比度差异而无法将空孔部与结构部分清晰地二值化时，先将空孔部涂黑后再进行图像处理，将孔拟合成圆形，计算出直径的最小值、平均值及最大值。使用将小数点后第1位四舍五入的值作为孔径。

（4）透气变化量

按照标准《GB-T 36363-2018 锂离子电池用聚烯烃隔膜》分别测试纳米纤维膜和复合隔膜的透气度，根据下式计算透气变化量：

透气变化量=复合隔膜的透气度-纳米纤维膜透气度。

（5）离子传导率

从复合隔膜上裁剪出直径为47mm的圆形隔片，然后，将它们放在两个电极之间（电极面积不大于隔片面积）。用电池电解液彻底地饱和隔片；通过探针AC阻抗技术测量隔片的电阻R(Ω)。然后，根据下式计算用电解液饱和后的隔膜的离子传导率σ(单位为$S \cdot cm^{-1}$)，结果见表1：

$\sigma = d/（R \times S）$，

式中：σ表示试样离子电导率，单位为$S \cdot cm^{-1}$；R表示隔片电阻(Ω)随隔片层数变化的斜率；d表示隔片厚度，单位μm；S表示电极的测试面积，单位为cm^2。

性能测试结果如表1所示。

表1

	纳米纤维膜			疏水性聚合物树脂层				透气变化量/sec/100ml	平均体积孔径比	复合隔膜		水分减少量/%
	型号	水分含量/ppm	平均体积孔径/nm	表面 D_{min}/nm	表面 D_{avg}/nm	表面 D_{max}/nm	厚度/μm			水分含量/ppm	离子传导率/mS·cm^{-1}	
实施例1	SU810J99L	1842	41	21	45	68	0.15	10	1.46	1139	0.7	38
实施例2	SU810J99L	1827	38	25	48	69	0.3	20	1.53	1305	0.8	29
实施例3	SU810J99L	1842	41	27	54	73	0.25	16	1.37	1187	0.7	36
实施例4	SU810J99L	1827	41	29	46	65	0.28	18	1.46	1139	0.7	38
实施例5	SU306J55C	1909	45	24	49	67	0.4	25	1.44	1105	0.7	42
对比例1	SU810J99L	1890	41	17	40	103	0.15	10	1.95	1605	0.6	15
对比例2	SU810J99L	1890	41	30	50	93	0.15	11	1.90	1705	0.5	10

对比例3	SU810J99L	1890	41	21	37	59	0.15	10	1.85	1762	0.6	7
对比例4	SU306J55C	1909	44	18	38	54	0.15	10	1.25	1820	0.4	5

由表 1 可以看出，本申请提供的复合隔膜，通过将疏水性聚合物树脂修饰于纳米纤维膜表面，并将疏水性聚合物树脂层的平均体积孔径和纳米纤维膜的平均体积孔径控制在 1.3-1.75 时，能够将纳米纤维膜的水分含量减少 20%以上（29%-42%），其水分含量为 1305 ppm 以下；而对比例提供的复合隔膜均具有明显较高的水分含量。

申请人声明，本申请通过上述实施例来说明本申请的复合隔膜及其制备方法和应用，但本申请并不局限于上述实施例，即不意味着本申请必须依赖上述实施例才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本申请的任何改进，对本申请所选用原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等，均落在本申请的保护范围和公开范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种复合隔膜，其包括纳米纤维膜以及疏水性聚合物树脂层，所述纳米纤维膜包括纳米纤维层，所述疏水性聚合物树脂层修饰于所述纳米纤维层至少一表面；

所述疏水性聚合物树脂层的平均体积孔径与所述纳米纤维膜的平均体积孔径的比为1.3~1.75。

2、根据权利要求1所述的复合隔膜，其中，所述疏水性聚合物树脂层具有三维网状结构；

可选地，所述疏水性聚合物树脂层的表面最小孔径为20~30 nm，表面平均孔径为40~50 nm，表面最大孔径为60~70 nm；

可选地，所述疏水性聚合物树脂层的厚度为0.1~0.4 μm；

可选地，所述复合隔膜相对所述纳米纤维膜的透气增量为30sec/100ml以下。

3、根据权利要求1或2所述的复合隔膜，其中，所述疏水性聚合物树脂层中疏水性聚合物树脂的分子链中含有氟、硅氧烷基、苯基、长链烷基、氰基中的任意一种基团或至少两种基团的组合；

可选地，所述疏水性聚合物树脂包括聚偏氟乙烯均聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、硅氧烷改性聚酰亚胺、长链烷基改性聚酰亚胺、氟甲基改性聚酰亚胺、氰基改性聚酰亚胺中的任意一种或至少两种的组合。

4、根据权利要求1-3中任一项所述的复合隔膜，其中，所述纳米纤维膜的平均体积孔径为40~50 nm；

可选地，所述纳米纤维膜包括基底膜，所述纳米纤维层设于所述基底膜至少一表面；

可选地，所述疏水性聚合物树脂层修饰在所述纳米纤维层远离所述基底膜的一侧表面。

5、根据权利要求 1-4 中任一项所述的复合隔膜，其中，所述疏水性聚合物树脂层的制备原料按照重量百分比计，包括如下组分：

疏水性聚合物树脂 2%~10%；

扩孔剂 0.05%~3%；

余下为溶剂。

6、根据权利要求 5 所述的复合隔膜，其中，所述疏水性聚合物树脂的分子链中含有氟、硅氧烷基、苯基、长链烷基、氰基中的任意一种基团或至少两种基团的组合；

可选地，所述疏水性聚合物树脂包括聚偏氟乙烯均聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、硅氧烷改性聚酰亚胺、长链烷基改性聚酰亚胺、氟甲基改性聚酰亚胺、氰基改性聚酰亚胺中的任意一种或至少两种的组合。

7、根据权利要求 5 或 6 所述的复合隔膜，其中，所述扩孔剂包括水、聚乙二醇、乙醇中的任意一种或至少两种的组合；

可选地，所述疏水性聚合物树脂层的制备原料还包括润湿剂，按照重量百分比计所述润湿剂为 0.3%~1%；

可选地，所述润湿剂为油性润湿剂；

可选地，所述润湿剂包括聚醚硅氧烷类共聚物、有机硅双生结构类共聚物、聚丙烯酸酯类共聚物、聚醚改性硅油共聚物或聚氧乙烯基烷基胺类共聚物中的任意一种或至少两种的组合；

可选地，所述溶剂包括丙酮、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺中的任意一种或至少两种的组合。

8、一种如权利要求 1-7 中任一项所述的复合隔膜的制备方法，其包括以下步骤：

（1）将疏水性聚合物树脂层的制备原料混合，得到浆料；

（2）将步骤（1）得到的浆料涂覆在所述纳米纤维层的表面，固化，洗脱溶剂，干燥，得到所述复合隔膜。

9、根据权利要求 8 所述的复合隔膜的制备方法，其中，步骤（2）所述涂覆的方式包括喷涂；

可选地，步骤（2）所述涂覆的方式包括采用超声雾化法喷涂。

10、一种如权利要求 1-7 中任一项所述的复合隔膜在电池中的应用；

可选地，所述电池包括锂离子电池。