

一种复合隔膜及其应用

技术领域

5           本申请实施例涉及一种复合隔膜及其应用，属于能源技术领域。

背景技术

隔膜设置于锂离子电池的正极和负极之间，用于防止正极和负极直接接  
触而引发短路的问题发生，隔膜的性能会直接影响锂离子电池的性能。然而，  
10   目前常用的聚烯烃隔膜，存在熔点低、电解液浸润性差的问题，在锂离子电  
池的使用过程中，隔膜容易收缩，使正极和负极接触而引发短路，不仅不利  
于电池的使用寿命，而且容易引发安全隐患。

为了解决这一问题，现有技术通过在聚烯烃隔膜的表面设置包括氧化铝、  
勃姆石等普通陶瓷涂层，或 PVDF、聚酰亚胺、芳纶等热塑性树脂涂层，以提  
15   高聚烯烃隔膜的耐热性能以及电解液浸润性。然而该方法容易降低锂离子的  
传输性能，提高锂离子电池的内阻。

发明内容

本申请提供一种复合隔膜，该复合隔膜在应用于电池时，不仅具有优异  
20   的耐热性能以及电解液浸润性，而且具有优异的锂离子传输性能，可以降低  
锂离子电池的内阻，提高锂离子电池的倍率性能和循环性能。

本申请提供一种电池，该电池包括上述的复合隔膜，因此该电池具有优  
异的安全性能、倍率性能以及循环性能。

本申请提供一种复合隔膜，其中，所述复合隔膜包括隔膜基材以及设置  
25   于所述隔膜基材至少一个表面的电解质层；

所述电解质层至少包括无机纳米管以及固态电解质颗粒；

所述电解质层中，所述无机纳米管的通孔率为 0.2-5%。

如上所述的复合隔膜，其中，基于所述电解质层的总质量，所述无机纳  
米管的质量百分含量为 5-60%。

如上所述的复合隔膜，其中，所述无机纳米管的内径为 3-150nm。

如上所述的复合隔膜，其中，所述无机纳米管的外径与所述无机纳米管的内径之比为 (1.5-20) : 1。

如上所述的复合隔膜，其中，所述无机纳米管的长度为 0.3-5 μ m。

5 如上所述的复合隔膜，其中，所述无机纳米管的长度与所述固态电解质颗粒的 D50 的比值大于 0 且不大于 30。

如上所述的复合隔膜，其中，所述固态电解质颗粒的粒径分布 ≤1.5。

如上所述的复合隔膜，其中，所述复合隔膜至少满足以下之一：

a、隔膜基材的厚度为 5-30 μ m；

10 b、所述电解质层的厚度为 0.5-4 μ m。

如上所述的复合隔膜，其中，所述电解质层还包括分散剂、润湿剂、粘结剂以及增稠剂中的至少一种。

如上所述的复合隔膜，其中，所述复合隔膜至少满足以下之一：

a、基于所述电解质层的总质量，粘结剂的质量百分含量为 3-10%；

15 b、基于所述电解质层的总质量，分散剂的质量百分含量为 0.1-1.5%；

c、基于所述电解质层的总质量，增稠剂的质量百分含量为 0.1-3%；

d、基于所述电解质层的总质量，润湿剂的质量百分含量为 0.1-1.5%。

本申请提供一种电池，其中，包括如上所述的复合隔膜。

20 本申请的复合隔膜，包括隔膜基材以及设置于隔膜基材至少一个表面的电解质层，电解质层至少包括无机纳米管以及固态电解质颗粒，并且电解质层中，无机纳米管的通孔率为 0.2~5%。该复合隔膜在应用于电池时，不仅具有优异的耐热性能以及电解液浸润性，而且具有优异的锂离子传输性能，可以降低锂离子电池的内阻，提高锂离子电池的倍率性能和循环性能。

25 本申请的电池，由于包括上述的隔膜，因此具有优异的电化学性能，可以进行广泛应用。

附图说明

图 1 为本申请实施例 2 中复合隔膜的表面 SEM 图（放大倍率为 10K）；

图 2 为本申请实施例 2 中复合隔膜的截面 SEM 图（放大倍率为 10K）。

具体实施方式

为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于  
5 本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

本申请的第一方面提供一种复合隔膜，复合隔膜包括隔膜基材以及设置于隔膜基材至少一个表面的电解质层；

10 电解质层至少包括无机纳米管以及固态电解质颗粒；  
电解质层中，无机纳米管的通孔率为 0.2~5%。

本申请中，隔膜基材的表面指的是隔膜基材中面积最大且相对设置的两个表面。本申请可以在隔膜基材的一个表面设置电解质层形成复合隔膜，还可以在隔膜基材的两个表面设置电解质层形成复合隔膜。

15 本申请对隔膜基材不做特别限定，隔膜基材可以为本领域常用的多孔膜，示例性地，隔膜基材可以为聚烯烃多孔膜，也可以为设置有涂覆层的聚烯烃多孔膜。

聚烯烃多孔膜可以为聚乙烯多孔膜、聚丙烯多孔膜或聚乙烯-聚丙烯多层复合隔膜。聚乙烯-聚丙烯多层复合隔膜指的是聚丙烯（PP）与聚乙烯（PE）

20 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。

设置有涂覆层的聚烯烃多孔膜指的是，至少一个表面设置有涂覆层的聚烯烃多孔膜，涂覆层不做特别限定，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、纳米纤维、聚酰亚胺、PMMA、PVDF

25 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、纳米纤维涂覆聚烯烃多孔膜、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纳米纤维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。  
30

本申请的电解质层至少包括无机纳米管以及固态电解质颗粒，本申请对无机纳米管的材料不做特别限定，无机纳米管可以为本领域常用的管状无机纳米材料，示例性地，无机纳米管可以为二氧化钛纳米管、硅纳米管、埃洛石纳米管、氧化铝纳米管、氧化锌纳米管、氮化硼纳米管以及碳化硅纳米管中的至少一种；本申请对固态电解质颗粒不做特别限定，固态电解质可以为本领域常用的固态电解质，示例性地，固态电解质可以为 LATP、LAGP、LLZO 和 LLZTO 中至少一种，进一步地，固态电解质可以为 LATP。

本申请中，无机纳米管的通孔率指的是：无机纳米管的通孔所提供的孔隙体积在电解质层的总体积中的占比。在一些实施方式中，可以通过式 1 获得无机纳米管的通孔率：

$$P = \left[ \left( \frac{x(m_2 - m_1)}{\rho} \times \left( \frac{d_2}{d_1} \right)^2 \right) / h \right] \times 100\% \quad \text{式 1;}$$

式 1 中，x 为基于电解质层的总质量，无机纳米管的质量百分含量；

ρ 为无机纳米管的振实密度，g/cm<sup>3</sup>；

d<sub>1</sub> 为无机纳米管的外径，nm；

d<sub>2</sub> 为无机纳米管的内径，nm；

m<sub>1</sub> 为单位面积隔膜基材的质量，g/cm<sup>2</sup>；

m<sub>2</sub> 为单位面积复合隔膜的质量，g/cm<sup>2</sup>；

h 为电解质层的厚度，cm。

其中，无机纳米管的内径和外径可通过本领域中已知的常规技术确定，例如，可以通过场发射透射电子显微镜(TEM)获取，具体包括：按照 GB/T 18907-2013《微束分析 分析电子显微术 透射电镜选区电子衍射分析方法》获取电解质层的 TEM 图，通过电解质层的 TEM 图可以清晰地观察到无机纳米管的中空结构，通过标尺测量得到无机纳米管的内径与外径尺寸。

无机纳米管的振实密度可通过本领域中已知的常规技术确定，例如可通过 GBT21354-2008《粉末产品 振实密度测定通用方法》测试得到。

隔膜基材的单位面积质量可通过本领域中已知的常规技术确定，例如称重法，具体地可以将隔膜基材裁切为 5cm×5cm，称量样品重量，通过计算获得隔膜基材的单位面积质量。

复合隔膜的单位面积质量可通过本领域中已知的常规技术确定，例如称重法，具体地可以将复合隔膜分别裁切为 5cm×5cm，称量样品重量，通过计

算获得复合隔膜的单位面积质量。

电解质层的厚度可通过本领域中已知的常规技术确定，例如根据国家标准 GB/T 36363-2018 规定的测试方法获取电解质层的厚度，或通过扫描电镜测量获取电解质层的厚度。需要说明的是，电解质层厚度为单层电解质层的厚度，即在隔膜基材的两表面都设有电解质层时，电解质层的厚度指的是设于隔膜基材其中一个表面的电解质层的厚度。

示例性地，无机纳米管的通孔率可以为 0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.7%、0.8%、1%、1.1%、1.2%、1.3%、1.5%、1.8%、2%、2.1%、2.3%、2.5%、2.7%、2.9%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%中的任一者以及任意两者组成的范围。进一步地，无机纳米管的通孔率为 0.2-3%。

本申请中，固态电解质颗粒以及无机纳米管皆具有优异的耐热性能，可以提高复合隔膜的耐热性，在电池的充放电过程中，可以使复合隔膜依然保持完整的形貌，避免在电池的充放电过程中，因复合隔膜受热收缩，而引发正极与负极接触短路，尤其是无机纳米管具有一维纳米结构，其与隔膜基材粘接后可以进一步提升复合隔膜的耐热性能；同时固态电解质颗粒以及无机纳米管还可以提高复合隔膜的电解液浸润性。

进一步地，复合隔膜中的固态电解质可以促进锂离子的传输性能，并且在电池的充放电过程中，固态电解质可以与电池的电极发生氧化还原反应，在复合隔膜的表面形成致密的界面膜，提高电池的循环性能，但形成致密的界面膜也会导致电池内阻发生明显的升高，影响电池性能(如，能量密度、倍率性能)的完全释放，而无机纳米管不仅可以为锂离子的传输提供更多的通道，且在固态电解质颗粒形成界面膜的过程中，无机纳米管还可以在界面膜的表面形成纳米通道，并传输锂离子，避免在形成界面膜的过程中发生电池性能的下降。因此包括无机纳米管以及固态电解质颗粒的复合隔膜具有优异的锂离子传输性能、耐热收缩性能，在应用于电池时，可以显著提高锂离子电池的安全性能、倍率性能、循环性能以及能量密度。

发明人在研究中还发现，当电解质层中无机纳米管的通孔率为 0.2~5%时，不仅有利于提升复合隔膜的离子传输效率，降低电池的内阻，从而提升电池的电化学性能，而且可以使电解质层与隔膜基材之间具有优异的粘接性，避免在电池的充放电过程中，隔膜基材与电解质层发生脱落，进而有效提高电

池的安全性能。因此本申请的复合隔膜在应用于电池时，可以显著提升电池的安全性能、倍率性能、循环性能以及能量密度。

本申请对电解质层中无机纳米管的通孔率的调控方式没有特别限制，只要能满足上述各种特征的范围，则可自由选择与目的相应的调控方式。

- 5       作为本申请的优选技术方案，进一步提高复合隔膜的综合性能，本申请可以通过对无机纳米管的用量、无机纳米管的内径、外径等参数进行调控。在本申请的一些实施方式中，基于电解质层的总质量，无机纳米管的质量百分含量为 5-60%。

10       示例性地，基于电解质层的总质量，无机纳米管的质量百分含量可以为 5%、10%、13%、15%、18%、20%、22%、25%、28%、30%、33%、35%、38%、40%、42%、45%、48%、50%、55%、60%中的任一者或任意两者组成的范围。进一步地，基于电解质层的总质量，无机纳米管的质量百分含量为 10%-50%，再进一步地，基于电解质层的总质量，无机纳米管的质量百分含量为 13%-50%。

- 15       当无机纳米管的质量百分含量满足上述范围时，无机纳米管与固态电解质颗粒可以形成更好的颗粒-纳米管均匀分布的“点-线状”纳米网络结构，使固态电解质复合涂覆层与隔膜基材之间获得良好的粘接性能，且可以提高复合隔膜的锂离子传输性能，得到综合性能优异的复合隔膜。

20       在本申请的一些实施方式中，无机纳米管的内径为 3-150nm。示例性地，无机纳米管的内径可以为 3nm、10nm、20nm、40nm、60nm、100nm、130nm、150nm 中的任一者以及任意两者组成的范围。

进一步地，无机纳米管的内径为 5-150nm。

- 25       当无机纳米管的内径满足上述的范围时，可以为锂离子提供更多的传输通道，使锂离子在复合隔膜中实现快速传输，从而使复合隔膜在应用于电池时，可以进一步降低电池的内阻，提升电池的倍率性能以及能量密度。

在本申请的一些实施方式中，无机纳米管的外径与无机纳米管的内径之比为 (1.5-20) : 1。

- 30       无机纳米管的外径与无机纳米管的内径之比可以为 1.5:1、2:1、2.5:1、3:1、3.5:1、4:1、4.5:1、5:1、5.5:1、6:1、6.5:1、7:1、7.5:1、8:1、8.5:1、9:1、9.5:1、10:1、10.5:1、11:1、12:1、13:1、14:1、15:1、16:1、17:1、18:1、19:1、20:1

中的任一者或任意两者组成的范围；进一步地，无机纳米管的外径与无机纳米管的内径之比为（2-15）：1。

当无机纳米管的外径与内径之比满足上述的范围时，在保证锂离子在复合隔膜中实现快速传输的同时，进一步确保无机纳米管的搭接更紧密，彼此  
5 粘接更好，所形成网络结构更结实。

发明人还发现，当无机纳米管的长度为 0.3-5 $\mu\text{m}$  时，无机纳米管可以互相搭接的更紧密，使的电解质层中无机纳米管的通孔分布更均匀密实，不仅更有利于锂离子的传输，而且无机纳米管的紧密堆积形成的网络结构更有利于提升复合隔膜的耐热性。示例性地，无机纳米管的长度可以为 0.3 $\mu\text{m}$ 、0.5 $\mu\text{m}$ 、  
10 0.8 $\mu\text{m}$ 、1 $\mu\text{m}$ 、1.2 $\mu\text{m}$ 、1.5 $\mu\text{m}$ 、1.7 $\mu\text{m}$ 、1.9 $\mu\text{m}$ 、2 $\mu\text{m}$ 、2.3 $\mu\text{m}$ 、2.5 $\mu\text{m}$ 、2.7 $\mu\text{m}$ 、2.9 $\mu\text{m}$ 、3  $\mu\text{m}$ 、3.5 $\mu\text{m}$ 、3.8 $\mu\text{m}$ 、4  $\mu\text{m}$ 、4.5 $\mu\text{m}$ 、4.8 $\mu\text{m}$ 、5  $\mu\text{m}$  中的任一者或任意两者组成的范围。进一步地，无机纳米管的长度为 0.3- 2  $\mu\text{m}$ 。

在一些实施方式中，可以按照行业标准 JY/T 0584-2020 《扫描电子显微镜分析方法通则》获取无机纳米管的长度。

15 在本申请的一些实施方式中，无机纳米管的长度与固态电解质颗粒的 D50 的比值大于 0 且不大于 30。

示例性地，无机纳米管的长度与固态电解质颗粒的 D50 的比值可以为 30、25、20、15、10、9、8、7、6、5、4、3、2、1 中的任一者或任意两者组成的范围。进一步地，无机纳米管的长度与固态电解质的 D50 的比值为 $\leq 20$ 。

20 当无机纳米管的长度与固态电解质颗粒的 D50 满足以上关系时，无机纳米管与固态电解质能够更好的匹配，得到更紧密的电解质层，从而提高复合隔膜的综合性能。

在本申请的一些实施方式中，固态电解质颗粒的粒径分布（SPAN） $\leq 1.5$ 。

示例性地，固态电解质颗粒的粒径分布可以为 1.5、1.4、1.3、1.2、1.0、  
25 0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.3、0.1 中的任一者以及任意两者组成的范围。进一步地，固态电解质颗粒的粒径分布为 0.8~1.5。

在一些实施方式中，可以通过激光粒度分析仪测试固态电解质颗粒的 D10、D50 以及 D90，然后根据式 2 计算固态电解质颗粒的粒径分布 SPAN；

SPAN=(D90-D10)/D50 式 2。

30 当固态电解质颗粒的粒径分布满足上述的范围时，无机纳米管与固态电

解质颗粒能够更好的匹配，得到更紧密的电解质层，从而提高复合隔膜的综合性能。

5 在一些实施方式中，固态电解质颗粒的粒径可通过本领域中已知的常规技术确定。例如，可以使用激光散射粒度仪（马尔文 ZEN3690 型粒度分析仪）表征固态电解质颗粒的 D50、D90、D10，具体包括，将固态电解质颗粒分散于纯水中，获取固态电解质颗粒的 D50、D90、D10；也可以通过扫描电子显微镜（SEM）扫描电解质层，通过对扫描结果进行统计分析计算（如 Image J 软件分析计算）得出固态电解质的 D50、D90、D10。累计粒度分布百分数达到 10%时所对应的粒径即为固态电解质颗粒的 D10，累计粒度分布百分数达到 10 到 50%时所对应的粒径即为固态电解质颗粒的 D50，累计粒度分布百分数达到 90%时所对应的粒径即为固态电解质颗粒的 D90。

在本申请的一些实施方式中，当复合隔膜至少满足以下之一：

- a、隔膜基材的厚度为 5-30 $\mu\text{m}$ ；
- b、电解质层的厚度为 0.5~4  $\mu\text{m}$  时，所得到的复合隔膜在应用于电池时，  
15 可以进一步提升电池的电化学性能。电解质层的厚度指的是单层电解质层的厚度。

本申请中，为了提高电解质层与隔膜基材的粘接性，使电解质层能够更紧密的附着在隔膜基材的表面，电解质层还包括分散剂、润湿剂、粘结剂以及增稠剂中的至少一种。

20 本申请对粘结剂不做特别限定，示例性地，粘结剂可以为聚丙烯酸酯类共聚物、聚丙烯酰胺类共聚物、聚氨酯类共聚物、聚酰亚胺类共聚物、聚醚酰亚胺类共聚物、聚脲类共聚物以及丁苯橡胶类共聚物中的至少一种。

本申请对分散剂不做特别限定，示例性地，分散剂可以为聚丙烯酸酯类共聚物钠盐、聚丙烯酸酯类共聚物铵盐以及含酸性基团的烷醇类铵盐中的至少一种。  
25

本申请对增稠剂不做特别限定，示例性地，增稠剂可以为羧甲基纤维素钠、气相二氧化硅、改性脲类聚合物、有机物改性硅酸盐类、有机改性蒙脱土类以及有机膨润土中的至少一种。

本申请对润湿剂不做特别限定，示例性地，润湿剂可以为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  
30

聚物以及聚氧乙烯基烷基胺类共聚物的至少一种。

本申请对粘结剂、分散剂、增稠剂、润湿剂的质量百分含量也不做特别限定，可自由选择与目的相应的添加含量。

作为本申请的优选技术方案，当复合隔膜至少满足以下之一：

- 5       a、基于电解质层的总质量，粘结剂的质量百分含量为 3-10%；  
b、基于电解质层的总质量，分散剂的质量百分含量为 0.1-1.5%；  
c、基于电解质层的总质量，增稠剂的质量百分含量为 0.1-3%；  
d、基于电解质层的总质量，润湿剂的质量百分含量为 0.1-1.5%时，复合隔膜具有更优异的综合性能，在应用于电池时，可以提高电池的电化学性能，  
10    拓宽电池的应用场景。

示例性地，基于电解质层的总质量，粘结剂的质量百分含量可以为 3%、4%、5%、7%、9%、10%中的任一者以及任意两者组成的范围；

基于电解质层的总质量，分散剂的质量百分含量为 0.1%、0.5%、0.8%、1%、1.3%、1.5%中的任一者以及任意两者组成的范围；

- 15       基于电解质层的总质量，增稠剂的质量百分含量为 0.1%、0.5%、0.8%、1%、1.5%、2.5%、3%中的任一者以及任意两者组成的范围；

基于电解质层的总质量，润湿剂的质量百分含量为 0.1%、0.5%、0.7%、0.9%、1.2%、1.5%中的任一者以及任意两者组成的范围。

- 20       本申请对复合隔膜的制备方法没有特别限制，只要制成能满足上述各种特征范围的复合隔膜，则可自由选择与目的相应的制造方法。

在一些实施方式中，本申请的复合隔膜可以通过包括以下步骤的方法制备得到：

- 25       1) 将包括无机纳米管以及固态电解质颗粒分散于溶剂中，得到涂覆浆料；  
2) 将涂覆浆料设置于隔膜基材的至少一个表面，经烘干后，得到复合隔膜。

其中，步骤 1) 中的溶剂可以为水、乙醇、丙酮以及 N-甲基吡咯烷酮中的至少一者；

在一些实施方式中，步骤 1) 中还可以加入分散剂、润湿剂、粘结剂以及增稠剂中的至少一种于溶剂中形成涂覆浆料；

- 30       在一些实施方式中，步骤 1) 可以进一步包括：将分散剂加入到溶剂中，

搅拌分散 10~60min; 然后分别加入无机纳米管和固态电解质颗粒, 继续搅拌分散 10~240min; 接着加入粘接剂, 搅拌分散 10~180min; 然后加入增稠剂, 搅拌分散 10~60min; 最后加入润湿剂, 搅拌分散 10~60min, 得到涂覆浆料; 搅拌分散的转速可以为 1000~5000r/min, 涂覆浆料的固含量可以 $\leq$ 45%。

5

本申请的第二方面提供一种电池, 包括第一方面的复合隔膜。

可以理解, 本申请的电池还包括正极片、负极片以及外包装。本申请中, 可以将正极片、复合隔膜以及负极片层叠设置, 得到电极组件, 将电极组件置于外包装中, 向外包装中注入电解液, 经密封得到电池。

10 本申请的电池由于包括上述的复合隔膜, 因此具有优异的电化学性能以及使用寿命, 用户体验感优异, 适用于推广应用。

以下, 通过具体实施例对本申请的技术方案进行详细的介绍。

#### 实施例 1

15 本实施例的电池通过包括以下步骤的方法制备得到:

##### 1) 复合隔膜的制备

将分散剂加入到去离子水中, 搅拌分散 30min; 分别加入无机纳米管和固态电解质颗粒, 继续搅拌分散 60min; 然后加入粘结剂, 搅拌分散 30min; 接着加入增稠剂, 搅拌分散 30min, 最后加入润湿剂, 搅拌分散 30min, 制备得  
20 到涂覆浆料;

将涂覆浆料通过微凹辊涂覆的方式涂布于隔膜基材的两个表面, 然后在 80°C 下进行烘干, 得到包括电解质层的复合隔膜;

其中, 搅拌分散的转速为 2000r/min, 涂覆浆料的固含量为 35%, 分散剂为改性聚酰胺聚合物(凯美特 KMT-3604, 佛山科宁新材料有限公司), 粘结剂  
25 为聚丙烯酸酯类粘结剂(LIS-S104, 上海三瑞高分子材料股份有限公司), 增稠剂为有机改性膨润土(BP-188L, 上海颜钛实业有限公司), 润湿剂为聚醚改性有机硅聚合物(凯美特 KMT-5514, 佛山科宁新材料有限公司);

无机纳米管为埃洛石纳米管, 无机纳米管的内径  $d_2$  为 20nm, 无机纳米管的外径与无机纳米管的内径之比( $d_1:d_2$ )为 3.5:1, 无机纳米管的长度(L)为 1 $\mu$ m;

30 固态电解质颗粒为 LATP, 固态电解质颗粒的粒径分布(SPAN)为 0.9, 无

机纳米管的长度与固态电解质颗粒的 D50 的比值(L:D50)为 1.67;

电解质层中,无机纳米管的通孔率(P)为 1.22%,基于电解质层的总质量,分散剂的质量百分含量为 0.3%,粘结剂的质量百分含量为 5%,增稠剂的质量百分含量为 0.3%,润湿剂的质量百分含量为 0.3%,无机纳米管的质量百分含量(W<sub>1</sub>)为 30%,固态电解质颗粒的质量百分含量(W<sub>2</sub>)为 64.1%;

隔膜基材为 PE 隔膜,隔膜基材的厚度(h<sub>1</sub>)为 9μm,电解质层的单面厚度(h<sub>2</sub>)为 2μm。

2) 电池的制备

将正极片、复合隔膜以及负极片层叠设置得到电解组件,将电解组件置于铝塑膜中,经密封得到电池;

其中,正极片包括铝箔以及设置在铝箔的表面的正极活性层,正极活性层包括钴酸锂、导电剂 Super P、粘结剂 PVDF,钴酸锂、导电剂以及粘结剂的质量比为 96: 2: 2;

负极片包括铜箔以及设置在铜箔的表面的负极活性层,负极活性层包括掺硅石墨、导电剂 Super P、粘结剂 PAA,掺硅石墨、导电剂以及粘结剂的质量比为 95: 2: 3;

电解液包括六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)、EC、DEC 和 DMC,电解液中,六氟磷酸锂的浓度为 1M,并且 EC、DEC 以及 DMC 的体积比为 1:1:1。

实施例 2-12、对比例 1-4

实施例 2-12、对比例 1-4 的电池的制备方法与实施例 1 基本相同,不同之处在于,复合隔膜的制备过程中,部分参数与实施例 1 不同,具体见表 1。

性能测试

对实施例和对比例中的复合隔膜以及电池进行以下性能测试,结果见表 2;

1、形貌表征

按照行业标准 JY/T 0584-2020 《扫描电子显微镜分析方法通则》所规定的方法获取复合隔膜的 SEM 图。

图 1 为本申请实施例 2 中复合隔膜的表面 SEM 图；图 2 为本申请实施例 2 中复合隔膜的截面 SEM 图。从图 1 可以看出，复合隔膜的表面具有颗粒状结构以及管状结构，说明复合隔膜的电解质层中包括无机纳米管以及固态电解质颗粒；从图 2 可以看出，复合隔膜的界面具有明显的两层，表明复合隔膜包括隔膜基材以及设置于隔膜基材至少一个表面的电解质层。

2、热收缩率

参照国家标准 GB/T 36363-2018《锂离子电池隔膜性能测试》中所规定的方法获取复合隔膜的热收缩率。其中，烘箱的热处理温度为 130℃，热处理时间为 1h。

3、倍率性能

按照国家标准 GB/T31486-2015《电动汽车用动力蓄电池电性能要求及试验方法》中所规定的方法获取电池的倍率性能，分别包括 1C、3C 时电池的容量保持率。

4、循环性能

按照国家标准 GB/T31486-2015《电动汽车用动力蓄电池电性能要求及试验方法》中所规定的方法获取电池的循环性能，即电池以 1C 的倍率循环 1000 圈后的容量保持率。

5、热箱性能测试

按照国家标准 GB/T 31485-2015《电动汽车用动力蓄电池安全要求及试验方法》和 GB/T 31241-2014《便携式电子产品用 锂离子电池 和电池组 安全要求》中所规定的方法测试电池的热箱安全性能，测试条件为电池在 150℃的热箱中保存 10min 的安全性能。

6、厚度

通过扫描电子显微镜（日本日立公司，型号：HITACHI SU8010）扫描复合膜的截面，随机选取 10 处进行测算电解质层单层的厚度，计算平均值即为

电解质层单层的厚度值。

7、剥离强度

按照国家标准 GBT 2792-2014《胶粘带剥离强度的试验方法》中所规定的  
5 方法进行测试复合隔膜中电解质层的剥离强度。

8、低温性能

通过高低温温控箱将电池测试的环境温度调整至-20℃，然后按照国家标准  
10 标准 GB/T31486-2015《电动汽车用动力蓄电池电性能要求及试验方法》中所规定的  
方法获取电池的低温放电性能，即电池以 1C 的倍率测试电池在-20℃下的  
放电性能。

表 1

|        | P<br>% | d2<br>nm | d1:d2  | L<br>μ m | SPAN | L:D50   | 无机纳米管     |     | 固态电解质颗粒   |      | 电解质层<br>厚度<br>μ m | 隔膜<br>基材<br>厚度<br>μ m |
|--------|--------|----------|--------|----------|------|---------|-----------|-----|-----------|------|-------------------|-----------------------|
|        |        |          |        |          |      |         | 质量<br>占比% | 种类  | 质量<br>占比% | 种类   |                   |                       |
| 实施例 1  | 1.22   | 20       | 3.5: 1 | 1        | 0.9  | 1.67: 1 | 30        | 埃洛石 | 64.1      | LATP | 2                 | 9                     |
| 实施例 2  | 0.45   | 20       | 3.5: 1 | 1        | 0.9  | 1.67: 1 | 10        | 埃洛石 | 84.1      | LATP | 2                 | 9                     |
| 实施例 3  | 4.55   | 20       | 1.9: 1 | 1        | 0.9  | 1.67: 1 | 30        | 埃洛石 | 64.1      | LATP | 2                 | 9                     |
| 实施例 4  | 0.97   | 15       | 3.3: 1 | 1        | 0.9  | 1.67: 1 | 30        | 埃洛石 | 64.1      | LAGP | 2                 | 9                     |
| 实施例 5  | 1.39   | 17       | 3.4: 1 | 2.5      | 0.9  | 4.17: 1 | 30        | 氮化硼 | 64.1      | LATP | 2                 | 9                     |
| 实施例 6  | 2.72   | 20       | 3.5: 1 | 1        | 0.9  | 1.67: 1 | 70        | 埃洛石 | 24.1      | LATP | 2                 | 9                     |
| 实施例 7  | 3.93   | 200      | 2.0: 1 | 2.5      | 0.9  | 4.17: 1 | 30        | 埃洛石 | 64.1      | LATP | 2                 | 9                     |
| 实施例 8  | 1.22   | 20       | 3.5: 1 | 6        | 0.9  | 10: 1   | 30        | 埃洛石 | 64.1      | LATP | 2                 | 9                     |
| 实施例 9  | 1.22   | 20       | 3.5: 1 | 5        | 0.9  | 31.7: 1 | 30        | 埃洛石 | 64.1      | LATP | 2                 | 9                     |
| 实施例 10 | 1.22   | 20       | 3.5: 1 | 1        | 1.6  | 1.67: 1 | 30        | 埃洛石 | 64.1      | LATP | 2                 | 9                     |
| 实施例 11 | 1.22   | 20       | 3.5: 1 | 1        | 0.9  | 1.67: 1 | 30        | 埃洛石 | 64.1      | LATP | 2                 | 20                    |
| 实施例 12 | 1.28   | 20       | 3.5: 1 | 1        | 0.9  | 1.67: 1 | 30        | 埃洛石 | 64.1      | LATP | 5                 | 9                     |
| 对比例 1  | /      | /        | /      | /        | 0.9  | /       | /         | /   | 94.1      | LATP | 2                 | 9                     |
| 对比例 2  | 3.66   | 20       | 3.5: 1 | 1        | /    | /       | 94.1      | 埃洛石 | /         | /    | 2                 | 9                     |
| 对比例 3  | 6.1    | 30       | 1.6: 1 | 1        | 0.9  | 1.67: 1 | 30        | 埃洛石 | 64.1      | LATP | 2                 | 9                     |

|       |      |    |         |     |     |         |    |     |      |      |   |   |
|-------|------|----|---------|-----|-----|---------|----|-----|------|------|---|---|
| 对比例 4 | 0.03 | 30 | 25.0: 1 | 2.5 | 0.9 | 4.17: 1 | 30 | 埃洛石 | 64.1 | LATP | 2 | 9 |
|-------|------|----|---------|-----|-----|---------|----|-----|------|------|---|---|

表 2

|        | 剥离强度<br>N/m | 热收缩率/% |     | 倍率性能/% |      | 循环性能<br>% | 低温性能<br>% | 热箱测试 |
|--------|-------------|--------|-----|--------|------|-----------|-----------|------|
|        |             | MD     | TD  | 1C     | 3C   |           |           |      |
| 实施例 1  | 39          | 1      | 1   | 95.7   | 80.9 | 96        | 79.7      | 不起火  |
| 实施例 2  | 43          | 1.4    | 1.3 | 94.1   | 79.6 | 94.1      | 77.4      | 不起火  |
| 实施例 3  | 35          | 1.2    | 1.2 | 95.2   | 80.5 | 95.4      | 79.3      | 不起火  |
| 实施例 4  | 38          | 1.1    | 1.2 | 95.4   | 80.4 | 95.3      | 79.2      | 不起火  |
| 实施例 5  | 39          | 1.1    | 1.1 | 95.2   | 80.1 | 95.6      | 79.9      | 不起火  |
| 实施例 6  | 30          | 1.5    | 1.5 | 93.1   | 77.6 | 92.8      | 72.6      | 不起火  |
| 实施例 7  | 29          | 1.6    | 1.7 | 93.4   | 78.8 | 93.6      | 76.2      | 不起火  |
| 实施例 8  | 30          | 1.7    | 1.8 | 93.4   | 77.8 | 92.6      | 75.1      | 不起火  |
| 实施例 9  | 32          | 1.4    | 1.5 | 93.8   | 77.2 | 93.1      | 74.2      | 不起火  |
| 实施例 10 | 33          | 1.3    | 1.4 | 93.6   | 78.1 | 93.3      | 77.2      | 不起火  |
| 实施例 11 | 37          | 1.1    | 1.1 | 94.5   | 79.5 | 94.2      | 77.2      | 不起火  |
| 实施例 12 | 36          | 1      | 1   | 94     | 78.9 | 94.1      | 76.1      | 不起火  |
| 对比例 1  | 35          | 2      | 2.1 | 87.6   | 73.3 | 87.5      | 69.1      | 起火   |
| 对比例 2  | 28          | 1.6    | 1.5 | 89.3   | 73.4 | 88.9      | 67.8      | 不起火  |
| 对比例 3  | 34          | 1.3    | 1.4 | 88.2   | 74.2 | 88.3      | 71.3      | 不起火  |
| 对比例 4  | 33          | 1.6    | 1.6 | 88.7   | 73.5 | 87.4      | 70.6      | 不起火  |

从表 1 可以看出，与对比例相比，本申请实施例中的复合隔膜在应用于  
5 电池时，可以明显提高电池的倍率性能、循环性能、低温性能以及安全性能；  
尤其是通过对复合隔膜的相关参数进行进一步选择，还可以提高复合隔膜的  
剥离强度以及热收缩性能，进一步提高电池的综合性能。说明本申请通过在  
电解质层中添加无机纳米管，并且控制电解质层中无机纳米管的通孔率制备  
复合隔膜，可以提高电池的电化学性能；  
10 进一步地，从实施例 1 和实施例 3 可以看出，通过对电解质层中无机纳  
米管的通孔率进行进一步选择，可以进一步提高复合隔膜的剥离强度以及热  
收缩性能，进而提高电池的倍率性能、循环性能以及低温性能；

从实施例 1-2 与实施例 6 可以看出,对无机纳米管的质量百分含量进行进一步选择,可以提高复合隔膜的剥离强度以及热收缩性能,进而提高电池的倍率性能、循环性能以及低温性能;

5 从实施例 1 与实施例 7 可以看出,通过对无机纳米管的内径进行进一步选择,可以提高复合隔膜的剥离强度以及热收缩性能,进而提高电池的倍率性能、循环性能以及低温性能;

从实施例 1 与实施例 8 可以看出,通过对无机纳米管的长度可以提高复合隔膜的综合性能,进而提高电池的电化学性能;

10 从实施例 1 与实施例 9 可以看出,无机纳米管的长度与固态电解质颗粒的 D50 的比值可以影响复合隔膜的综合性能,进而影响电池的综合性能;

从实施例 1 与实施例 10 可以看出,当固态电解质的粒径分布满足特定的范围时,复合隔膜具有更优异的剥离强度以及热收缩性能,该复合隔膜在应用于电池时,可以提高电池的电化学性能;

15 从实施例 1 与实施例 12 可以看出,通过对电解质层的厚度进行进一步选择,可以进一步提高复合隔膜的综合性能,进而提高电池的综合性能。

最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本申请的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本申请进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本申请各实施例技术方案的范围。

20

# 权 利 要 求 书

1.一种复合隔膜，其中，所述复合隔膜包括隔膜基材以及设置于所述隔膜基材至少一个表面的电解质层；

所述电解质层至少包括无机纳米管以及固态电解质颗粒；

5 所述电解质层中，所述无机纳米管的通孔率为 0.2-5%。

2.根据权利要求 1 所述的复合隔膜，其中，基于所述电解质层的总质量，所述无机纳米管的质量百分含量为 5-60%。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的复合隔膜，其中，所述无机纳米管的内径为 3-150nm。

10 4.根据权利要求 1-3 任一项所述的复合隔膜，其中，所述无机纳米管的外径与所述无机纳米管的内径之比为 (1.5-20) : 1。

5.根据权利要求 1-4 任一项所述的复合隔膜，其中，所述无机纳米管的长度为 0.3-5 $\mu$ m。

15 6.根据权利要求 1-5 任一项所述的复合隔膜，其中，所述无机纳米管的长度与所述固态电解质颗粒的 D50 的比值大于 0 且不大于 30。

7.根据权利要求 1-6 任一项所述的复合隔膜，其中，所述固态电解质颗粒的粒径分布 $\leq$ 1.5。

8.根据权利要求 1-7 任一项所述的复合隔膜，其中，所述复合隔膜至少满足以下之一：

20 a、隔膜基材的厚度为 5-30 $\mu$ m；

b、所述电解质层的厚度为 0.5-4 $\mu$ m。

9.根据权利要求 1-8 任一项所述的复合隔膜，其中，所述电解质层还包括分散剂、润湿剂、粘结剂以及增稠剂中的至少一种。

25 10.根据权利要求 9 所述的复合隔膜，其中，所述复合隔膜至少满足以下之一：

a、基于所述电解质层的总质量，粘结剂的质量百分含量为 3-10%；

b、基于所述电解质层的总质量，分散剂的质量百分含量为 0.1-1.5%；

c、基于所述电解质层的总质量，增稠剂的质量百分含量为 0.1-3%；

d、基于所述电解质层的总质量，润湿剂的质量百分含量为 0.1-1.5%。

30 11.一种电池，其中，包括权利要求 1-10 任一项所述的复合隔膜。