

一种复合隔膜和电池

本申请要求于 2023 年 03 月 16 日提交中国专利局、申请号为 2023102562159、申请名称为“一种复合隔膜和电池”的中国专利申请的
5 优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及一种复合隔膜和电池，涉及电池技术领域。

10 背景技术

隔膜是一种具有微孔结构的薄膜，其作为电池的四大核心材料之一，对电池的性能和使用安全具有至关重要地位。目前，隔膜的制备工艺主要包括湿法工艺和干法工艺，其中，干法工艺是将高分子聚合物、添加剂等原料混合形成均匀熔体，在一定温度下进行拉伸和热定型，由于其制备工艺无污染、
15 工艺技术成熟、生产成本低廉，故在隔膜市场占有较高的比例。

但是，由于干法工艺的特点为纵向单向拉伸，纵向内应力释放不彻底，导致在注入电解液后，隔膜容易出现膜面褶皱，并且随着电池的充放电过程，褶皱处会出现固体析出，影响电池的性能和安全性。

通过在干法工艺拉伸后得到的隔膜表面涂覆处理后，能够一定程度上解
20 决了隔膜表面褶皱的问题。如公开号为 CN 114374058A 的中国发明专利公开了一种涂层隔膜，其包括基膜以及由聚乙烯蜡粉末的水系浆料涂布而成的粘结性涂层；但该专利提供的涂层隔膜在涂布粘结性涂层前后的透气率增量较大，且该方法制备的涂层隔膜在热压前后的透气率增量也较大，严重影响下游电池的电性能。

25

发明内容

本申请提供一种包括粘结性涂层的复合隔膜，在保证复合隔膜粘结力的

基础上，降低设置粘结性涂层前后以及复合隔膜热压前后的透气率增量，提高电池的电性能。

本申请第一方面提供一种复合隔膜，所述复合隔膜包括基膜和粘结性涂层，所述粘结性涂层位于所述复合隔膜的最外层，所述粘结性涂层包括聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒；

在单位面积的粘结性涂层中，所述聚乙烯蜡颗粒的重量为 $0.2-4\text{g}/\text{m}^2$ ；

所述无机颗粒的 D90 与所述聚乙烯蜡颗粒的 D90 的比值为 $(0.3-0.85):1$ ；

所述无机颗粒的重量为所述聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒总重量的 $5-75\text{wt}\%$ 。

本申请提供一种复合隔膜，包括基膜和粘结性涂层，其中，基膜采用本领域常规干法单向拉伸制备工艺得到，粘结性涂层位于复合隔膜的最外层，其能够与正极极片和/或负极极片粘结。在一种具体实施方式中，粘结性涂层可以直接设置在基膜的上表面和/或下表面，或者，基膜和粘结性涂层之间还可以设置其他涂层，具体根据实际需要进行设置。

粘结性涂层中包括聚乙烯蜡颗粒，能够起到良好的粘结作用，防止内应力释放导致的尺寸变化，改善注入电解液后隔膜起皱的问题，而无机颗粒则起到支撑作用，通过调节聚乙烯蜡颗粒与无机颗粒的重量比例、尺寸比例以及单位面积内聚乙烯蜡颗粒的重量，能够在保证复合隔膜粘结力的基础上，降低设置粘结性涂层前后以及复合隔膜热压前后的透气率增量，提高电池的电性能。

在一种实施例中，图 1 为本申请一实施例提供的复合隔膜的结构示意图，如图 1 所示，该复合隔膜包括基膜 1 和设置在基膜上表面和下表面的粘结性涂层 2，粘结性涂层 2 位于复合隔膜的最外层，能够与正极极片和负极极片接触；其中，基膜 1 由本领域常规干法工艺制备得到，例如 PP 微孔基膜、PE 微孔基膜、PP 双层基膜、PP/PP/PP 三层共挤微孔基膜、PP/PE/PP 三层共挤微孔基膜中的一种。

进一步地，基膜 1 的厚度为 $4-25\mu\text{m}$ ，最大孔径为 $20-60\text{nm}$ ，孔隙率为 $20-60\%$ ；其中，厚度的定义与本领域常规定义相同，即基膜中用于设置粘结性涂层的上表面和下表面之间的距离；最大孔径是指基膜所具有的孔隙的最

大直径，可通过 PMI 仪器测量获得；孔隙率是指基膜中所有孔隙的总体积与基膜总体积的百分比，测试过程中，按照 GB/T 6673-2001 和 GB/T 6672-2001 的规定，测量隔膜的长、宽、厚度，用分辨率为 0.0001g 的分析天平称取试样的质量，按式 1 计算得到：

5
$$P=(1-m/(L*b*d*\rho))*100\%$$
 式 1

式 1 中：P 为隔膜的孔隙率，单位为%；m 为隔膜的质量，单位为 g；L 为隔膜的长度，单位为 cm；b 为隔膜的宽度，单位为 cm；d 为隔膜的厚度，单位为 μm ； ρ 为原料的密度，单位为 g/cm^2 。

图 2 为本申请一实施例提供的粘结性涂层的电镜图，如图 2 所示，粘结性涂层 2 包括聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒，聚乙烯蜡颗粒能够起到良好的粘结作用，防止内应力释放导致的尺寸变化，改善注入电解液后隔膜起皱的问题，而无机颗粒则起到支撑作用，防止热压过程中聚乙烯蜡颗粒挤压变形对基膜孔隙的堵塞，降低透气率增量。

可以理解，聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒作为颗粒状，当粘结性涂层直接设置在基膜表面时，靠近基膜表面的颗粒会部分进入基膜的孔隙中，同时，聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒也不局限于球形形态，也可以以椭球体、不规则球体等多种形态存在。

本申请中，通过调节聚乙烯蜡颗粒与无机颗粒的重量比例、尺寸比例以及单位面积内聚乙烯蜡颗粒的重量，可有效降低设置粘结性涂层前后以及复合隔膜热压前后的透气率增量，提高电池的电性能。

具体地，在单位面积的粘结性涂层中，聚乙烯蜡颗粒的重量为 $0.2\text{-}4\text{g}/\text{m}^2$ ，具体选自 $0.2\text{ g}/\text{m}^2$ 、 $0.5\text{ g}/\text{m}^2$ 、 $1.0\text{ g}/\text{m}^2$ 、 $1.5\text{ g}/\text{m}^2$ 、 $1.8\text{ g}/\text{m}^2$ 、 $2.0\text{ g}/\text{m}^2$ 、 $2.5\text{ g}/\text{m}^2$ 、 $3.0\text{ g}/\text{m}^2$ 、 $3.5\text{ g}/\text{m}^2$ 、 $4.0\text{ g}/\text{m}^2$ 或其中的任意两者组成的范围；进一步地，在单位面积的粘结性涂层中，聚乙烯蜡颗粒的重量为 $0.3\text{-}1.5\text{ g}/\text{m}^2$ ；通过限定每平方米的粘结性涂层中聚乙烯蜡颗粒的总重量，能够兼顾粘结性涂层的粘结力以及粘结性涂层前后以及复合隔膜热压前后的透气率增量。

具体地，为了保证粘结性涂层与极片之间的粘结力，无机颗粒的 D90 应小于聚乙烯蜡颗粒的 D90；进一步地，无机颗粒的 D90 与所述聚乙烯蜡颗粒

的 D90 的比值为 (0.3-0.85): 1, 具体选自 0.3:1、0.5:1、0.55:1、0.7:1、0.8:1、0.85:1 或其中的任意两者组成的范围; 更进一步地, 所述无机颗粒的 D90 与所述聚乙烯蜡颗粒的 D90 的比值为 (0.5-0.85): 1; D90 是指聚乙烯颗粒/无机颗粒的累计粒度分布数达到 90% 时所对应的粒径, 可依据 GB/T 19077.1-2008 测试得到。

在本申请的一种具体实施方式中, 所述聚乙烯蜡的 D90 为 1-10 μ m, 具体选自 1 μ m、2 μ m、3 μ m、4 μ m、5 μ m、6 μ m、7 μ m、8 μ m、9 μ m、10 μ m 或其中的任意两者组成的范围; 更进一步地, 所述聚乙烯蜡的 D90 为 2-5 μ m; 通过控制聚乙烯蜡颗粒的 D90, 一方面能够避免 D90 过大导致粘结性涂层的厚度过大, 另一方面可以避免 D90 过小发生堵塞基膜孔隙的问题, 避免设置粘结性涂层前后以及复合隔膜热压前后的透气率增量增大。

在本申请的一种具体实施方式中, 聚乙烯蜡颗粒的 D10 应当大于基膜的最大孔径, 进一步地, 所述聚乙烯蜡颗粒的 D10 与所述基膜的最大孔径的比值为 3-50, 更进一步地, 所述聚乙烯蜡颗粒的 D10 与所述基膜的最大孔径的比值为 25-40; D10 是指聚乙烯蜡颗粒的累计粒度分布数达到 10% 时所对应的粒径; 通过控制聚乙烯蜡颗粒的 D10, 可有效防止聚乙烯蜡堵塞基膜孔隙, 造成设置粘结性涂层前后以及复合隔膜热压前后的透气率增量增大。

进一步地, 聚乙烯蜡颗粒的 D10 的具体数值可根据基膜最大孔径确定。

此外, 需要说明的是, 当聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒为不规则形状时, 所涉及的粒径均为当量粒径。

在本申请的一种具体实施方式中, 所述聚乙烯蜡颗粒的熔点为 90-130 $^{\circ}$ C, 熔点是指聚乙烯蜡颗粒从固态变成液态时的温度, 具体选自 90 $^{\circ}$ C、100 $^{\circ}$ C、103 $^{\circ}$ C、105 $^{\circ}$ C、108 $^{\circ}$ C、110 $^{\circ}$ C、112 $^{\circ}$ C、115 $^{\circ}$ C、118 $^{\circ}$ C、120 $^{\circ}$ C、130 $^{\circ}$ C 或其中的任意两者组成的范围; 进一步地, 聚乙烯蜡颗粒的熔点为 100-120 $^{\circ}$ C; 通过控制聚乙烯蜡微球的熔点, 能够保证聚乙烯蜡颗粒在制备、热压过程中不熔化, 避免发生堵塞基膜孔隙的问题, 避免粘结性涂层和隔膜的透气率增量过大, 同时避免熔点过高导致聚乙烯蜡颗粒的形变较小, 导致粘结效果不及预期。

在本申请的一种具体实施方式中，数均分子量直接关系到聚乙烯蜡颗粒的熔点，因此，本申请对聚乙烯蜡的数均分子量进行进一步限定，具体地：聚乙烯蜡颗粒的数均分子量为 500-20000，进一步地，聚乙烯蜡颗粒的数均分子量为 1000-5000；数均分子量可依据 GB/T36214.4-2018 测试得到。

- 5 具体地，所述无机颗粒的重量为所述聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒总重量的 5-75wt%，即无机颗粒的重量/（无机颗粒的重量+聚乙烯蜡颗粒的重量）*100%=5-75wt%，具体选自 5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%、55wt%、60wt%、65wt%、70wt%、75wt% 或其中的任意两者组成的范围；进一步地，所述无机颗粒的重量为所述聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒总重量的 25-60wt%；无机颗粒主要起到支撑作用，若无机颗粒的重量过低，可能导致聚乙烯蜡颗粒在热压过程中形变过大，进而堵塞基膜表面的孔隙，影响设置粘结性涂层前后以及复合隔膜热压前后的透气率增量，影响电池的电性能。
- 10

- 在本申请的一种具体实施方式中，无机颗粒可以为氧化铝、勃姆石、二氧化硅、氧化镁、二氧化钛中的一种或多种。
- 15

本申请提供的粘结性涂层还包括胶粘剂、表面活性剂、分散剂中的一种或多种，胶粘剂用于将聚乙烯蜡和无机颗粒粘结在基膜表面，分散剂用于保证各组分在粘结性涂层中的分散性，表面活性剂用于提高浆料在涂布过程中的流平性。

- 20 胶粘剂、表面活性剂、分散剂均可为本领域常规材料，具体地，所述胶粘剂为聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚丙烯酸乙酯、苯丙乳胶、聚乙酸乙烯酯、丁苯乳胶、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚乙烯吡咯烷酮中的一种或多种；所述表面活性剂为聚醚改性聚硅氧烷、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯醚、脂肪胺聚氧乙烯醚、氟代烷基乙氧基醇醚中的一种或多种；所述分散剂为聚丙烯酸钠、聚丙烯酸铵、羧酸盐、磷酸盐中的一种或多种，进一步地，分散剂为聚丙烯酸铵和聚丙烯酸钠中的一种或两种。
- 25

进一步地，所述胶粘剂的重量为聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒总重量的

2-10wt%；更进一步地，所述胶粘剂的重量为聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒总重量的 3-5wt%。

进一步地，所述分散剂的重量为无机颗粒总重量的 0.2-5wt%，更进一步地，所述分散剂的重量为无机颗粒总重量的 0.5-2wt%。

- 5 在上述复合隔膜的制备过程中，将乳液形态的聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒分散在水性溶剂中，制备得到粘结性涂层浆料，并将其涂覆在由干法单向拉伸得到的基膜表面，烘干后得到该复合隔膜。

具体地，聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒的总重量为粘结性涂层浆料重量的 2-50wt%，进一步地，聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒的总重量为粘结性涂层浆料重量的 5-20wt%。聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒的重量按照前述重量比例进行。

当粘结性涂层中包括胶粘剂、表面活性剂和分散剂时，胶粘剂和分散剂的重量如前所述，表面活性剂的重量为粘结性涂层浆料总重量的 0.1-1wt%，进一步地，表面活性剂的重量为粘结性涂层浆料总重量的 0.2-0.5wt%。

在本申请的一种具体实施方式中，粘结性涂层浆料的制备过程如下：

- 15 步骤 1、将分散剂、无机颗粒按顺序先后加入到去离子水中，分散得到第一预制物；

步骤 2、将聚乙烯蜡颗粒和去离子水混合，分散得到第二预制物；

步骤 3、将第一预制物和第二预制物按比例混合，继续分散，得到第一混合物；

- 20 步骤 4、将胶粘剂、表面活性剂加入到第一混合物中，分散均匀得到粘结性涂层浆料；

进一步地，上述各步骤的分散转速为 500-3000rpm，分散时间为 5-60min，分散温度为 10-30℃；

- 25 步骤 5、按照本领域常规方法，制备得到干法单向拉伸基膜，并将粘结性涂层浆料涂布于基膜表面，经过烘箱 40-70℃烘干后，收卷得到含有粘结性涂层的复合隔膜；进一步地，控制烘烤温度为 50-60℃。

在一种具体实施方式中，聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒的 D10、D90 可以通过调整粒径分布实现；聚乙烯蜡颗粒的数均分子量、熔点可根据本领域常规

技术手段制备得到；单位面积的粘结性涂层中聚乙烯蜡颗粒的重量可以通过涂布厚度或面密度来调节。

综上，本申请提供一种复合隔膜，其包括干法单向拉伸得到的微孔基膜和粘结性涂层，粘结性涂层中包括聚乙烯蜡颗粒，能够起到良好的粘结作用，

- 5 防止内应力释放导致的尺寸变化，改善注入电解液后隔膜起皱的问题，而无机颗粒则起到支撑作用，通过调节聚乙烯蜡颗粒与无机颗粒的重量比例、尺寸比例以及单位面积内聚乙烯蜡颗粒的重量，能够在保证复合隔膜粘结力的基础上，降低设置粘结性涂层前后以及复合隔膜热压前后的透气率增量，提高电池的电性能。

- 10 本申请第二方面提供一种电池，所述电池包括上述任一所述的复合隔膜。

基于本申请第一方面复合隔膜的特性，本申请提供的复合隔膜有助于提高电池的电性能。

- 15 在一种具体实施方式中，本申请提供的电池还包括正极极片、负极极片和电解液，所述正极极片包括正极集流体和设置在正极集流体表面的正极活性层，该正极活性层包括正极活性材料、导电剂和粘结剂；所述负极极片包括负极集流体和设置在负极集流体表面的负极活性层，负极活性层包括负极活性材料、导电剂和粘结剂。

- 20 正极活性材料、负极活性材料、导电剂和粘结剂的选择并无特殊，可以为本领域常规选择。以锂离子电池为例，正极活性材料选自磷酸钴锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂、镍钴铝酸锂、磷酸铁锰锂的一种或多种；负极活性材料选自人造石墨、天然石墨、硬炭、中间相碳微球、钛酸锂、硅碳、氧化亚硅中的一种或多种；导电剂选自导电炭黑、乙炔黑、科琴黑、导电石墨、导电碳纤维、碳纳米管、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、碳纤维中的一种或多种，
- 25 粘结剂选自聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯酸锂(PAALi)中的一种或多种。

电解液为本领域已知的包括锂盐和溶剂的常规电解液，溶剂含有碳酸乙烯酯(简写为EC)、碳酸二乙酯(简写为DEC)、碳酸丙烯酯(简写为PC)、氟代碳酸乙烯酯(简写为FEC)。

本申请提供一种复合隔膜，其包括干法单向拉伸得到的微孔基膜以及位于基膜表面的粘结性涂层，粘结性涂层中包括聚乙烯蜡颗粒，能够起到良好的粘结作用，防止内应力释放导致的尺寸变化，改善注入电解液后隔膜起皱的问题，而无机颗粒则起到支撑作用，通过调节聚乙烯蜡颗粒与无机颗粒的重量比例、尺寸比例以及单位面积内聚乙烯蜡颗粒的重量，能够在保证复合隔膜粘结力的基础上，降低设置粘结性涂层前后以及复合隔膜热压前后的透气率增量，提高电池的电性能。

附图说明

10 为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作一简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动性的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 为本申请一实施例提供的复合隔膜的结构示意图；

15 图 2 为本申请一实施例提供的粘结性涂层的电镜图。

附图标记说明：

1-基膜；

2-粘结性涂层。

20 具体实施方式

为使本申请的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本申请的实施例，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。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他
25 实施例，都属于本申请保护的范围。

实施例 1

本实施例提供的隔膜包括 PP 微孔膜以及 PP 微孔膜表面的粘结性涂层，其中，PP 微孔膜的厚度为 14 μ m，最大孔径为 30nm，孔隙率为 40%；粘结性涂层包括聚乙烯蜡颗粒、勃姆石、聚丙烯酸铵、聚丙烯酸乙酯和聚醚改性聚硅氧烷，聚乙烯蜡颗粒和勃姆石的参数见表 1。

5 本实施例提供的隔膜的制备方法包括如下步骤：

步骤 1、制备粘结性涂层浆料：

将聚丙烯酸铵加入到去离子水中，以 1500rpm 的转速分散 10min；然后加入 D90 为 2.4 μ m 的勃姆石粉体，以 3000rpm 的转速分散 40min，得到第一预制品；将聚乙烯蜡颗粒乳液加入到去离子水中，分散转速为 2000rpm，分散时间为 20min，得到第二预制品；将第二预制品加入到第一预制品中，分散转速为 3000rpm，分散时间为 30min，得到第一混合物；往第一混合物中加入聚丙烯酸乙酯，分散转速为 1500rpm，分散时间为 30min，得到第二混合物；往第二混合物中加入聚醚改性聚硅氧烷，分散转速为 1000rpm，分散时间为 20min，得到粘结性涂层浆料；以上制备过程中，分散温度均设置为 15℃。

15 粘结性涂层浆料中，聚乙烯蜡颗粒和勃姆石的总重量为浆料体系的 8wt%，勃姆石的重量为聚乙烯蜡颗粒和勃姆石总重量的 40wt%，聚丙烯酸铵的重量为勃姆石重量的 2wt%，聚丙烯酸乙酯的重量为聚乙烯蜡颗粒和勃姆石总重量的 3wt%，聚醚改性聚硅氧烷的重量为浆料体系的 0.3wt%。

20 步骤 2、将粘结性涂层浆料涂布于厚度为 14 μ m，最大孔径为 30nm，孔隙率为 40%的单向拉伸 PP 微孔膜表面，涂层中单位面积聚乙烯蜡颗粒的重量为 0.6g/m²，经过烘箱 50℃烘干后，收卷得到隔膜。

实施例 2

25 本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 1，区别在于，聚乙烯蜡颗粒的 D10 为 0.75 μ m。

实施例 3

本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 1，区别在于，聚乙烯

蜡颗粒的 D10 为 1.2 μm 。

实施例 4

本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 1，区别在于，聚乙烯
5 蜡颗粒的 D10 为 1.5 μm 。

实施例 5

本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 1，区别在于，聚乙烯
蜡颗粒的 D10 为 0.12 μm 。

10

实施例 6

本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 1，区别在于，聚乙烯
蜡颗粒的 D10 为 1.56 μm 。

15

实施例 7

本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 1，区别在于，基膜的最大孔径为 25nm，聚乙烯蜡颗粒的 D10 为 0.6 μm ，D90 为 1 μm ，勃姆石的 D90 为 0.8 μm 。

20

实施例 8

本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 7，区别在于，聚乙烯蜡颗粒的 D90 为 2 μm ，勃姆石的 D90 为 1.6 μm 。

实施例 9

25 本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 7，区别在于，聚乙烯蜡颗粒的 D90 为 5 μm ，勃姆石的 D90 为 4 μm 。

实施例 10

本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 7，区别在于，聚乙烯蜡颗粒的 D90 为 10 μ m，勃姆石的 D90 为 8 μ m。

实施例 11

- 5 本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 1，区别在于，基膜的最大孔径为 35nm，聚乙烯蜡颗粒的 D10 为 0.8 μ m，D90 为 3 μ m，勃姆石的 D90 为 2.4 μ m，涂层中单位面积聚乙烯蜡颗粒的重量为 0.2g/m²。

实施例 12

- 10 本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 11，区别在于，单位面积的粘结性涂层中，聚乙烯蜡颗粒的重量为 0.6g/m²。

实施例 13

- 15 本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 11，区别在于，单位面积的粘结性涂层中，聚乙烯蜡颗粒的重量为 1.5g/m²。

实施例 14

- 20 本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 11，区别在于，单位面积的粘结性涂层中，聚乙烯蜡颗粒的重量为 4g/m²。

实施例 15

 本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，勃姆石的 D90 为 0.9 μ m。

- 25 实施例 16

 本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，勃姆石的 D90 为 1.8 μ m。

实施例 17

本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，勃姆石的 D90 为 2.55 μ m。

5 实施例 18

本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，聚乙烯蜡颗粒的熔点为 85 $^{\circ}$ C。

实施例 19

10 本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，聚乙烯蜡颗粒的熔点为 135 $^{\circ}$ C。

实施例 20

15 本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，聚乙烯蜡颗粒的熔点为 90 $^{\circ}$ C。

实施例 21

20 本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，聚乙烯蜡颗粒的熔点为 100 $^{\circ}$ C。

实施例 22

本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，聚乙烯蜡颗粒的熔点为 120 $^{\circ}$ C。

25 实施例 23

本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，聚乙烯蜡颗粒的熔点为 130 $^{\circ}$ C。

实施例 24

本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，勃姆石的重量为聚乙烯蜡颗粒和勃姆石总重量的 5wt%。

5 实施例 25

本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，勃姆石的重量为聚乙烯蜡颗粒和勃姆石总重量的 25wt%。

实施例 26

10 本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，勃姆石的重量为聚乙烯蜡颗粒和勃姆石总重量的 60wt%。

实施例 27

15 本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，勃姆石的重量为聚乙烯蜡颗粒和勃姆石总重量的 75wt%。

对比例 1

本对比例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 7，区别在于，聚乙烯蜡颗粒的 D90 为 0.8 μ m，勃姆石的 D90 为 0.64 μ m。

20

对比例 2

本对比例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 7，区别在于，聚乙烯蜡颗粒的 D90 为 11 μ m，勃姆石的 D90 为 8.8 μ m。

25 对比例 3

本对比例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，聚乙烯蜡颗粒和勃姆石的粒径不同，具体见表 1。

对比例 4

本对比例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，单位面积的粘结性涂层中，聚乙烯蜡颗粒的重量为 0.15g/m^2 。

5 对比例 5

本对比例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，单位面积的粘结性涂层中，聚乙烯蜡颗粒的重量为 4.5g/m^2 。

对比例 6

10 本对比例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，勃姆石的 D90 为 $0.6\mu\text{m}$ 。

对比例 7

15 本对比例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，勃姆石的 D90 为 $2.7\mu\text{m}$ 。

对比例 8

本对比例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 18，区别在于，勃姆石的重量为 0，即勃姆石的重量为聚乙烯蜡颗粒和勃姆石总重量的 0wt%，单位
20 面积的粘结性涂层中，聚乙烯蜡颗粒的重量为 4.5g/m^2 。

对比例 9

本对比例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 19，区别在于，勃姆石的重量为聚乙烯蜡颗粒和勃姆石总重量的 85wt%，单位面积的粘结性涂层中，
25 聚乙烯蜡颗粒的重量为 0.15g/m^2 。

对比例 10

本实施例提供的隔膜及其制备方法可参考实施例 12，区别在于，勃姆石

的重量为聚乙烯蜡颗粒和勃姆石总重量的 80wt%。

对比例 11

取用厚度为 14μm，最大孔径为 35nm，孔隙率为 40%的单向拉伸 PP 微孔膜作为对比样。

表 1 对实施例 1-27 及对比例 1-11 提供的隔膜进行了列表说明以使得实施例 1-27 与对比例 1-11 提供的隔膜的差异更直观：

10 表 1 实施例 1-27 及对比例 1-11 提供的复合隔膜的说明

	基膜	聚乙烯蜡颗粒			无机颗粒	无机颗粒的 D90：聚乙烯蜡颗粒的 D90	无机颗粒的重量/(无机颗粒的重量+聚乙烯蜡微球的重量)	在单位面积的粘结性涂层中，聚乙烯蜡颗粒的重量 g/m ²	聚乙烯蜡颗粒的熔点/°C
	最大孔径/nm	D10/μm	D10/最大孔径	D90/μm	D90/μm				
实施例 1	30	0.15	5	3	2.4	0.8:1	40wt%	0.6	110
实施例 2	30	0.75	25	3	2.4	0.8:1	40wt%	0.6	110
实施例 3	30	1.2	40	3	2.4	0.8:1	40wt%	0.6	110
实施例 4	30	1.5	50	3	2.4	0.8:1	40wt%	0.6	110
实施例 5	30	0.12	4	3	2.4	0.8:1	40wt%	0.6	110
实施例 6	30	1.56	52	3	2.4	0.8:1	40wt%	0.6	110
实施例 7	25	0.6	24	1	0.8	0.8:1	40wt%	0.6	110
实施例 8	25	0.6	24	2	1.6	0.8:1	40wt%	0.6	110
实施例 9	25	0.6	24	5	4	0.8:1	40wt%	0.6	110
实施例 10	25	0.6	24	10	8	0.8:1	40wt%	0.6	110
实施例 11	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	40wt%	0.2	110
实施例 12	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	40wt%	0.6	110
实施例 13	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	40wt%	1.5	110
实施例 14	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	40wt%	4	110
实施例 15	35	0.8	22.9	3	0.9	0.3:1	40wt%	0.6	110
实施例 16	35	0.8	22.9	3	1.8	0.6:1	40wt%	0.6	110
实施例 17	35	0.8	22.9	3	2.55	0.85:1	40wt%	0.6	110
实施例 18	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	40wt%	0.6	85
实施例 19	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	40wt%	0.6	135
实施例 20	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	40wt%	0.6	90

实施例 21	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	40wt%	0.6	100
实施例 22	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	40wt%	0.6	120
实施例 23	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	40wt%	0.6	130
实施例 24	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	5wt%	0.6	110
实施例 25	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	25wt%	0.6	110
实施例 26	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	60wt%	0.6	110
实施例 27	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	75wt%	0.6	110
对比例 1	25	0.6	24	0.8	0.64	0.8:1	40wt%	0.6	110
对比例 2	25	0.6	24	11	8.8	0.8:1	40wt%	0.6	110
对比例 3	35	0.4	11.4	2.4	3	1:0.8	40wt%	0.6	110
对比例 4	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	40wt%	0.15	110
对比例 5	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	40wt%	4.5	110
对比例 6	35	0.8	22.9	3	0.6	0.2:1	40wt%	0.6	110
对比例 7	35	0.8	22.9	3	2.7	0.9:1	40wt%	0.6	110
对比例 8	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	0wt%	4.5	85
对比例 9	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	85wt%	0.15	135
对比例 10	35	0.8	22.9	3	2.4	0.8:1	80wt%	0.6	110
对比例 11	35	/	/	/	/	/	/	/	/

对实施例 1-27 及对比例 1-11 提供复合隔膜,在设置粘结性涂层前后以及热压前后的透气率进行测试,计算透气率增量,并测试复合隔膜的粘结力和注液褶皱情况,测试方法如下,测试结果见表 2:

5 测试方法:

1、粘结性涂层的透气率增量:测试基膜的透气率,在涂布粘结性涂层浆料后测试复合隔膜的透气率,两者透气率之差的绝对值为粘结性涂层的透气率增量。透气率测试方法参照 GB/T 36363-2018。

2、热压后复合隔膜的透气率增量:在热压前测试复合隔膜的透气率,然后10 后在同一复合隔膜上下各叠一张大于隔膜面积的平整无纺布,放入热压机中,在 80℃,1Mpa 压力下增压 60s,测试热压后的透气率,计算热压前后二者的透气率差值得到热压后复合隔膜的透气率增量。透气率测试方法参照 GB/T 36363-2018。

3、粘结力:依次把 A4 纸、无纺布、20mm 宽的正极材料、15mm 宽复15 合隔膜和 10mm 宽的硅胶条从下到上居中叠放,然后放入热压机的下压板进行热压,热压条件为:温度 80℃,压力 1MPa,增压 60s。把正极片和复合微

孔膜分别固定在拉伸机上，以 200mm/min 的速度 180°剥离，反复测量 5 组取平均值。

- 4、注液后褶皱情况确认：对复合隔膜进行电芯组装模拟，注入电解液并放置 5 天，拆解电芯，观察记录复合隔膜每平米褶皱数量；如隔膜不出现褶皱情况，则判定为优；如隔膜出现 1-2 条褶皱，判定为良；如隔膜出现褶皱数量>3 条，判定为差。
- 5

表 2 实施例 1-27 及对比例 1-11 提供的隔膜的测试结果

	粘结性涂层的透气率增量 sec/100ml	热压前后复合隔膜的透气率增量 sec/100ml	粘结力 N/m	注液后褶皱情况
实施例 1	12.2	5.9	2	优
实施例 2	10.4	7.6	2.2	优
实施例 3	9.6	8.1	2.8	优
实施例 4	8.3	9.3	3.4	优
实施例 5	12.6	5.1	1.8	优
实施例 6	7.8	12.6	3.6	优
实施例 7	14.3	9.8	2.6	优
实施例 8	13.3	8.3	2.7	优
实施例 9	10.1	6.9	2.2	优
实施例 10	9.8	5.9	1.6	优
实施例 11	6.2	3.3	1.3	优
实施例 12	11.5	7.2	2.3	优
实施例 13	16.3	11.8	2.7	优
实施例 14	19.8	12.6	3.2	优
实施例 15	12.1	13.1	3	优
实施例 16	11.9	8.1	2.6	优
实施例 17	10.3	5.2	1.4	优
实施例 18	11.8	12.3	4.6	优
实施例 19	12.2	4.6	1.6	优
实施例 20	12.3	9.6	2.8	优
实施例 21	12	6.8	2.5	优
实施例 22	12.4	6.1	2.1	优
实施例 23	12.1	5.9	1.9	优
实施例 24	8.6	8.5	3.3	优
实施例 25	9.2	5.3	2.7	优
实施例 26	10.1	4.5	2.1	优
实施例 27	11	3.8	2	优
对比例 1	29.6	28.9	2.9	优
对比例 2	9.1	5.5	1	良
对比例 3	29.7	2	0.2	差
对比例 4	3.1	1.4	0.6	差

对比例 5	30.7	22.8	4.1	优
对比例 6	15.2	26.2	3.3	优
对比例 7	10	4.2	0.7	差
对比例 8	47.4	79.5	6.9	优
对比例 9	3.6	1.3	0.3	差
对比例 10	20.2	3.7	1.2	优
对比例 11	/	/	/	差

根据表 1-2 提供的数据可知，相比对比例 1-11，实施例 1-27 提供的复合隔膜未发生注液后褶皱的问题，并且与正极极片之间的粘结性良好，在此基础上，有效降低了设置粘结性涂层前后以及热压前后的透气率增量，解决了
5 本申请所需解决的技术问题。

根据实施例 1-6 提供的数据可知，随着聚乙烯蜡颗粒的 D10 与基膜最大孔径的比值增大，复合隔膜与极片的粘结力不断提高，粘结性涂层的透气性增量降低，但当二者的比值大于 50 时，复合隔膜热压前后的透气率增量变大，因此，聚乙烯蜡颗粒的 D10 与基膜最大孔径的比值应当在 3-50 之间，进一步
10 为 25-40。

根据实施例 7-10 及对比例 1-2 提供的数据可知，随着聚乙烯蜡颗粒 D90 的提高，设置粘结性涂层前后的透气率增量不断降低，复合隔膜热压前后的透气率增量不断降低，但考虑到粘结性涂层的厚度，聚乙烯蜡颗粒的 D90 为 1-10 μ m，进一步优选为 2-5 μ m。相较对比例 1-2，聚乙烯蜡颗粒的 D90 过小
15 或过高，容易出现透气率增量高，以及复合隔膜的粘结力下降和膜面褶皱的问题。

根据实施例 11-14 及对比例 4-5 提供的数据可知，随着单位面积的粘结性涂层中，聚乙烯蜡颗粒重量的提高，粘结性涂层的粘结力不断提高，但同时粘结性涂层和热压前后复合隔膜的透气率增量也不断提高，因此，单位面积
20 的粘结性涂层中，聚乙烯蜡颗粒的重量应控制在 0.2-4g/m²，进一步优选为 0.3-1.5g/m²。相较对比例 4-5，单位面积的粘结性涂层中，聚乙烯蜡颗粒重量过低，会影响复合隔膜与极片的粘结力，导致出现膜面褶皱的问题；而聚乙烯蜡颗粒重量过高，则会导致透气率增量变大，影响复合隔膜的透气率。

根据实施例 15-17 提供的数据可知，当聚乙烯蜡颗粒的粒径不变时，随

着无机颗粒的 D90 的不断提高，设置粘结性涂层前后以及热压前后复合隔膜的透气率增量不断降低，但粘结性涂层的粘结力下降；参考对比例 3、7，当无机颗粒与聚乙烯蜡颗粒的 D90 的比值大于 0.85:1 后，可能导致聚乙烯蜡颗粒与极片粘结面积不足，进而导致复合隔膜与极片的粘结力过小，出现膜面褶皱的问题，相反，参考对比例 6，当两者 D90 的比值过低，可能导致聚乙烯蜡颗粒在热压过程中形变过大，堵塞基膜表面的孔隙，影响复合隔膜的透气率；因此，无机颗粒与聚乙烯蜡颗粒的 D90 的比值应当在 (0.3-0.85):1 之间，进一步优选为 (0.5-0.85):1。

根据实施例 18-23 提供的数据可知，随着聚乙烯蜡颗粒熔点的提高，复合隔膜热压前后的透气率增量不断降低，但粘结性涂层的粘结力也不断下降，因此，聚乙烯蜡颗粒的熔点应当在 90-130℃，进一步优选为 100-120℃。

根据实施例 24-27 提供的数据可知，随着无机颗粒重量分数的提高，复合隔膜热压前后的透气率增量降低，但设置粘结性涂层前后的透气率增量却不断提高；相比对比例 10，当无机颗粒的重量比例超过 75wt%时，粘结性涂层透气率增量突然增大，且导致单位面积的粘结性涂层中聚乙烯蜡颗粒的重量过低，影响复合隔膜与极片的粘结性。因此，无机颗粒的重量控制为聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒总重量的 5-75wt%，进一步优选为 25-60wt%。

综上可知，本申请提供的含有聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒的复合隔膜在保证复合隔膜与极片之间粘结力，解决隔膜表面褶皱问题的基础上，降低了设置粘结性涂层导致的透气率增量，以及复合隔膜热压前后透气率增量大的问题，有助于提高电池的电性能。

需要说明的是，以上实施例中的基膜更换为 PE 微孔膜、PP 双层膜、PP/PP/PP 三层共挤微孔膜和 PP/PE/PP 三层共挤微孔膜后均可实现相同效果；同理，以上实施例中的无机颗粒更换为氧化铝、二氧化硅、氧化镁、二氧化钛等也均可实现相同效果。

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的本质脱离本申请各实施例技术方案的范围。

权 利 要 求 书

1、一种复合隔膜，其中，所述复合隔膜包括基膜和粘结性涂层，所述粘结性涂层位于所述复合隔膜的最外层，所述粘结性涂层包括聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒；

- 5 在单位面积的粘结性涂层中，所述聚乙烯蜡颗粒的重量为 $0.2-4\text{g/m}^2$ ；
所述无机颗粒的 D90 与所述聚乙烯蜡颗粒的 D90 的比值为 $(0.3-0.85):1$ ；
所述无机颗粒的重量为所述聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒总重量的 $5-75\text{wt}\%$ 。

2、根据权利要求 1 所述的复合隔膜，其中，所述聚乙烯蜡颗粒的熔点为 $90-130^\circ\text{C}$ 。

- 10 3、根据权利要求 1 所述的复合隔膜，其中，所述聚乙烯蜡颗粒的数均分子量为 $500-20000$ 。

4、根据权利要求 1 所述的复合隔膜，其中，所述聚乙烯蜡颗粒至少满足以下一种或多种的组合：

- a、所述聚乙烯蜡颗粒的 D10 大于所述基膜的最大孔径；
15 b、所述聚乙烯蜡颗粒的 D90 为 $1-10\mu\text{m}$ 。

5、根据权利要求 1 所述的复合隔膜，其中，所述聚乙烯蜡颗粒的 D10 与所述基膜的最大孔径的比值为 $3-50$ 。

6、根据权利要求 1-5 任一项所述的复合隔膜，其中，所述无机颗粒为氧化铝、勃姆石、二氧化硅、氧化镁、二氧化钛中的一种或多种。

- 20 7、根据权利要求 1-6 任一项所述的复合隔膜，其中，所述粘结性涂层还包括胶粘剂、表面活性剂、分散剂中的一种或多种；

其中，所述胶粘剂为聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚丙烯酸乙酯、苯丙乳胶、聚乙酸乙烯酯、丁苯乳胶、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚乙烯吡咯烷酮中的一种或多种；

- 25 所述表面活性剂为聚醚改性聚硅氧烷、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯醚、脂肪胺聚氧乙烯醚、氟代烷基乙氧基醇醚中的一种或多种；

所述分散剂为聚丙烯酸钠、聚丙烯酸铵、羧酸盐、磺酸盐中的一种或多

种。

8、根据权利要求 7 所述的复合隔膜，其中，至少满足以下一种或多种的组合：

- a、所述分散剂的重量为无机颗粒总重量的 0.2-5wt%；
 - 5 b、所述胶粘剂的重量为聚乙烯蜡颗粒和无机颗粒总重量的 2-10wt%。
- 9、根据权利要求 1-8 任一项所述的复合隔膜，其中，所述基膜的厚度为 4-25 μm ，最大孔径为 20-60nm，孔隙率为 20-60%。
- 10、一种电池，其中，包括权利要求 1-9 任一项所述的复合隔膜。