

复合隔膜及其制备方法、电池

技术领域

本发明涉及电池隔膜技术领域，特别关于复合隔膜及此复合隔膜的制备方法、电池。

背景技术

锂离子电池作为新能源技术领域的发展重要核心之一，具有高容量、高操作电压、高能量密度、循环寿命长、安全性能好、无记忆效应等优点，广泛应用于电子设备、电动汽车、空间技术、国防工业等行业。随着电子产品精巧度不断提高，对电池的高能量密度与高容量需求也与日俱增。为了在小巧的体积内容纳更多的电极材料，隔膜便须要为电极材料创造出更多空间，而隔膜就需要往轻量化、轻薄化趋势发展，因而对其安全性能产生更高要求。

锂离子电池主要包括正负极、隔膜与电解液。隔膜作为其重要组成之一，对电池性能起到重要作用。隔膜的主要工作是：隔离正负极，使电池内的电子不能自由穿过，同时还允许电解液中的离子在正负极之间自由通过形成充放电回路，离子穿梭到正负极完成充放电循环。隔膜的安全性能直接关系到电池的整体性能。电池反复充放电循环工作中产生大量热量，隔膜承受高温而不破膜，并抵御锂枝晶刺穿，防止电池短路。目前常规锂电池隔膜是在聚烯烃基材上涂覆陶瓷材料来实现提高隔膜的綜合热性能与力学性能，但电解液的浸润性能和力学

性能还需要进一步提高。

综上所述，提供一种支撑强度及针刺强度高的隔膜，以提升锂离子电池的使用安全性及使用寿命，实为时势所需。

发明内容

本发明的目的在于提供一种电解液浸润性能、力学性能、热稳定性、电池循环稳定性中任一者或多者佳的电池复合隔膜。

因此，本发明提出一种复合隔膜，其包括：一基膜、一第一纳米纤维层、以及一陶瓷粉末；其中，所述第一纳米纤维层位于所述基膜的一第一侧；所述陶瓷粉末形成一第一陶瓷涂层位于所述第一纳米纤维层与所述基膜之间，或所述陶瓷粉末添加于所述第一纳米纤维层中。

在本发明中，纳米纤维交错穿插形成网状结构，使锂离子在网状结构上均匀地沉积，避免锂离子在某一区域沉积的浓度过高而形成锂枝晶，而且网状结构上单一点受到的力量可均匀地由点的层次扩散至面的层次，以提升隔膜的结构强度与针刺强度，进而有效地防止锂枝晶刺穿隔膜。另外，由于纳米纤维形成的网状结构含有近似于二维的平面形状，因此可控制纳米纤维层的厚度，使得隔膜应用在锂离子电池时，可扩大锂离子电池的电池容量，或者在不影响锂离子电池的容量为前提下缩减锂离子电池的体积，可将其装配在更小巧或更精密的设备或仪器中。

在本发明中，更提出一种上述复合隔膜的制备方法，其包括：(S1) 将一含纳米纤维的浆料涂布在所述基膜的一第一侧；以及 (S2) 干燥

所述含纳米纤维的浆料以形成所述第一纳米纤维层；其中，所述制备方法于步骤（S1）之前更包括：（S01）将一含所述陶瓷粉末的浆料涂布在所述基膜的第一侧；以及（S02）干燥所述含陶瓷粉末的浆料以形成所述第一陶瓷涂层；或于步骤（S1）之前更包括：（S0）添加所述陶瓷粉末至所述浆料。

在本发明中，还提出一种电池，其包括：一隔膜，所述隔膜包括：上述的复合隔膜。

附图说明

图 1 是示意图，呈现本发明实施方式的复合隔膜；

图 2 是示意图，呈现本发明实施方式的复合隔膜；

图 3 是示意图，呈现本发明实施方式的复合隔膜；

图 4 是示意图，呈现本发明实施方式的复合隔膜；

图 5 是扫描式电子显微镜照片图，呈现本发明实施例的纳米纤维层；

图 6 是扫描式电子显微镜照片图，呈现本发明实施例的纳米纤维层。

具体实施方式

以下对本发明的具体实施方式结合附图进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数

值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

请参照图 1、2，分别呈现第一、二实施方式提出的复合隔膜，其包括：一基膜（1）、及一第一纳米纤维层（2），第一纳米纤维层（2）位于基膜（1）的一第一侧（11）。为使隔膜具有较佳的热稳定性，使其承受电池充放电过程中所产生的热能、较佳的电化学强度，避免电解液中所含有的有机溶剂腐蚀隔膜而导致电池中的正负两极相互接触、较佳的绝缘性，保证隔膜对正极与负极之间的机械隔离、或使隔膜于薄片状态下提供一定的拉伸强度与针刺强度，基膜（1）可包含：聚乙烯与聚丙烯中的一种或多种。为提升电池性能，基膜（1）的厚度可为 $3\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ ，例如 $3\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 、或 $10\mu\text{m}$ 。在此些实施方式中，复合隔膜更包括：一陶瓷粉末（3）。如图 1 呈现的实施方式，陶瓷粉末（3）形成一第一陶瓷涂层（31）位于第一纳米纤维层（2）与基膜（1）之间；如图 2 呈现的实施方式，陶瓷粉末（3）添加于第一纳米纤维层（2）中。

以下针对图 1 呈现的实施方式进行进一步讨论：

第一纳米纤维层（2）可均匀沉积锂离子，避免锂枝晶生长，并可提升隔膜的针刺强度，避免锂枝晶穿透隔膜。具体地说，第一纳米纤维层（2）可保护基膜（1），提升隔膜的针刺强度，避免锂枝晶刺穿隔膜。为避免影响隔膜对电解液的吸液或保液率、及避免压缩电池的容置空间，影响电池容量，第一纳米纤维层（2）须在具有足够支撑强度的条件下保持轻薄与孔隙率均一。第一纳米纤维层（2）的厚度可为 $1\mu\text{m}$ 至 $2\mu\text{m}$ ，例如 $1\mu\text{m}$ 、 $1.1\mu\text{m}$ 、 $1.2\mu\text{m}$ 、 $1.3\mu\text{m}$ 、 $1.4\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、

1.6 μm 、1.7 μm 、1.8 μm 、1.9 μm 、或 2 μm 。

第一纳米纤维层(2)至少包含纳米纤维。由于纳米纤维具有可弯折性与柔韧性,因此当其相互交错排列时,可形成具有大量孔隙的网络结构。也就是说,纳米纤维间交互堆迭连接,以形成二维网络结构。具体地说,当锂离子于集流体上沉积时,会形成球状突起,并具有很高的电场,使得锂离子进一步沉积而形成锂枝晶,而由纳米纤维所构成的网络结构可使金属锂均匀地沉积,而抑制锂枝晶生长。此外,网络结构的表面积大、与多孔结构能明显地降低隔膜의局部电场,使其可容纳更多的锂,并降低隔膜于充放电循环过程中所产生的体积变化,可于多次充放电循环后依然保持较高的电池容量。纳米纤维可包含:二钛酸钡纳米线、羟基磷灰石纳米线、磷酸钙纳米线、硅酸钙纳米线、及羧甲基纤维素纳米线中的一种或多种。为提供透气性且避免内阻过高,须控制第一纳米纤维层(2)的面密度,使隔膜整体在具有充足的结构稳定性、耐热稳定性、及针刺强度下,维持轻薄化,以缩小电池体积或扩大电池容量,第一纳米纤维层(2)的面密度可为0.1g/m²至3g/m²,例如0.1g/m²、0.2g/m²、0.3g/m²、0.4g/m²、0.5g/m²、0.6g/m²、0.7g/m²、0.8g/m²、0.9g/m²、1g/m²、1.1g/m²、1.2g/m²、1.3g/m²、1.4g/m²、1.5g/m²、1.6g/m²、1.7g/m²、1.8g/m²、1.9g/m²、2g/m²、2.1g/m²、2.2g/m²、2.3g/m²、2.4g/m²、2.5g/m²、2.6g/m²、2.7g/m²、2.8g/m²、2.9g/m²、或3g/m²。通过调整纳米纤维的长径比,可控制纳米纤维间产生交错穿插的概率。当长径比过大时,纳米纤维易产生交缠,导致无法有效地控制纳米纤维的涂布均匀性,并导致所形成的网状结构的密度参差

不齐，当隔膜表面不平整时，其与电极之间会产生空隙，使锂枝晶于其中生长，导致电池隔膜有受锂枝晶穿刺的风险。当长径比过小时，纳米纤维间无法有效地交错穿插，导致所形成的网状结构松散，无法有效地抵御热能以及提供充足的针刺强度，且纳米纤维交迭时会往高度方向延伸，纤维竖立交叉呈现三维交互结构而非二维平面排布，导致隔膜的厚度增加且不均，使电池容量缩减。因此，为使纳米纤维于极薄的厚度间形成二维的网状结构，纳米纤维的长径比可为 20 至 100，例如 20、40、60、80、或 100。为降低表面能，以避免纳米纤维浆料产生团聚现象，可调控纳米纤维的粒径及比表面积，纳米纤维的粒径 D50 可为 $0.5\mu\text{m}$ 至 $6.5\mu\text{m}$ ，例如 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $3.5\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $4.5\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $5.5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、或 $6.5\mu\text{m}$ ，而比表面积可为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 至 $20\text{m}^2/\text{g}$ ，例如 $2\text{m}^2/\text{g}$ 、 $3\text{m}^2/\text{g}$ 、 $4\text{m}^2/\text{g}$ 、 $5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $6\text{m}^2/\text{g}$ 、 $7\text{m}^2/\text{g}$ 、 $8\text{m}^2/\text{g}$ 、 $9\text{m}^2/\text{g}$ 、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、 $11\text{m}^2/\text{g}$ 、 $12\text{m}^2/\text{g}$ 、 $13\text{m}^2/\text{g}$ 、 $14\text{m}^2/\text{g}$ 、 $15\text{m}^2/\text{g}$ 、 $16\text{m}^2/\text{g}$ 、 $17\text{m}^2/\text{g}$ 、 $18\text{m}^2/\text{g}$ 、 $19\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。第一纳米纤维层（2）除了含有纳米纤维外，更可含有粘结剂。粘结剂可包含：聚甲基丙烯酸酯类、聚丙烯酸酰胺类、苯丙烯酸酯类、苯丙烯酸酯类、聚偏氟乙烯、及聚乙烯醇中的一种或多种。

第一纳米纤维层（2）可由干燥一纳米纤维浆料形成。为控制纳米纤维浆料的流动性或黏稠度，纳米纤维浆料可包含：纳米纤维、粘结剂及一涂布原料，涂布原料可包含：一分散剂、一增稠剂、一溶剂、与一润湿剂中的一种或多种。于纳米纤维浆料中添加溶剂可使纳米纤维浆料具有好的涂布性，使溶剂挥发后，取得的第一纳米纤维层（2）

的厚度均匀且结构致密。溶剂可包含：乙醇、丙酮、NMP、异丙醇、及去离子水中的一种或多种，分散剂可包含：聚丙烯酸铵、聚丙烯酰胺、苯乙烯马来酸酐聚合物、及磷酸酯类中的一种或多种，增稠剂可包含：羧甲基纤维素钠、片状膨润土、及缩合型聚氨酯中的一种或多种，润湿剂可包含：琥珀酸、炔二醇、及有机硅氧烷中的一种或多种。为使第一纳米纤维层（2）具有良好的结构稳定性、以及耐热性能，以纳米纤维浆料的总重量计，纳米纤维的含量可为 5wt% 至 10wt%，例如 5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、或 10wt%，而以纳米纤维的总重量计，粘结剂的含量可为 1wt% 至 2wt%，例如 1wt%、1.1wt%、1.2wt%、1.3wt%、1.4wt%、1.5wt%、1.6wt%、1.7wt%、1.8wt%、1.9wt%、或 2wt%。具体地说，纳米纤维浆料可包含：以纳米纤维浆料为基准占 5wt% 至 10wt% 的纳米纤维、以纳米纤维为基准占 0.5wt% 至 1.5wt% 的分散剂、以纳米纤维为基准占 1.2wt% 至 1.8wt% 的增稠剂、以纳米纤维为基准占 1wt% 至 2wt% 的粘结剂、以纳米纤维为基准占 0.01wt% 至 0.5wt% 的润湿剂、其余为溶剂。

第一陶瓷涂层（31）可支撑基膜（1），并阻挡热能直接与基膜（1）接触，以避免基膜（1）于电池充放电的过程、或受作用力的影响下产生破孔。第一陶瓷涂层（31）中的陶瓷粉末（3）可包含：氧化铝、勃姆石、钛酸钡、二氧化硅、及氢氧化镁无机物中的一种或多种，粒径 D50 可为 0.3 μ m 至 1 μ m，比表面积可为 2m²/g 至 12m²/g。为提供基膜（1）足够的支撑性，第一陶瓷涂层（31）覆盖于基膜（1）上的面密度不可过低。第一陶瓷涂层（31）的面密度可为 0.5g/m² 至

3g/m²，例如 0.5g/m²、0.6g/m²、0.7g/m²、0.8g/m²、0.9g/m²、1g/m²、1.1g/m²、1.2g/m²、1.3g/m²、1.4g/m²、1.5g/m²、1.6g/m²、1.7g/m²、1.8g/m²、1.9g/m²、2g/m²、2.1g/m²、2.2g/m²、2.3g/m²、2.4g/m²、2.5g/m²、2.6g/m²、2.7g/m²、2.8g/m²、2.9g/m²、或 3g/m²。为使第一陶瓷涂层（31）可有效地支撑基膜（1），并对基膜（1）进行隔热，且为使隔膜具有一定的结构强度，避免锂枝晶穿刺隔膜，须控制第一陶瓷涂层（31）与第一纳米纤维层（2）的面密度，第一陶瓷涂层（31）与第一纳米纤维层（2）之间的面密度比可为≤6：1。第一陶瓷涂层（31）除了含有陶瓷粉末（3），还可含有粘结剂。粘结剂可包含：聚甲基丙烯酸酯类、聚丙烯酸酰胺类、苯乙烯酸酯类、苯丙烯酸酯类、聚偏氟乙烯、及聚乙烯醇中的一种或多种。

第一陶瓷涂层（31）可由干燥一陶瓷浆料干燥形成。为控制陶瓷浆料的流动性、或黏稠度，陶瓷浆料可包含：陶瓷粉末（3）、粘结剂以及一涂布原料，涂布原料可包含：一分散剂、一增稠剂、与一溶剂中的一种或多种。溶剂可包含：乙醇、丙酮、NMP、异丙醇、及去离子水中的一种或多种，分散剂可包含：聚丙烯酸铵、聚丙烯酸胺、苯乙烯马来酸酐聚合物、及磷酸酯类中的一种或多种，增稠剂可包含：羧甲基纤维素钠、片状膨润土、及缔合型聚氨酯中的一种或多种。

为让纳米纤维浆料可于第一陶瓷涂层（31）上进行顺延排布，使纳米纤维可于极薄的厚度内进行交叉堆迭并于平面上展延，以形成致密的二维网状结构，且为避免纳米纤维沿高度方向延伸而产生缠结，而导致隔膜整体厚度过厚、以及第一纳米纤维层（2）的结构松散，

而无法有效地抵御锂枝晶的穿刺，纳米纤维浆料中的固体含量比例、与粘结剂含量比例可较陶瓷浆料中的固体含量比例、与粘结剂含量比例低。具体而言，陶瓷浆料可包含：以陶瓷浆料为基准占 25wt%至 35wt%的陶瓷粉末（3）、以陶瓷粉末（3）为基准占 0.5wt%至 1.2wt%的分散剂、以陶瓷粉末（3）为基准占 1wt%至 1.5wt%的增稠剂、以陶瓷粉末（3）为基准占 3wt%至 6wt%的粘结剂、其余为溶剂。

此外，陶瓷浆料或纳米纤维浆料是通过凹板辊或线棒进行涂布，但涂布工艺可采用行业中常用的方式。

为控制隔膜的整体厚度，并提供相对应地耐热保护、针刺强度、或电池容量保持率，如图 3 所示，隔膜更可包含：一第二陶瓷涂层（4），是设置于基膜（1）的一相对于第一侧（11）的第二侧（12）。为控制隔膜的整体厚度，并提供相对应地耐热保护、针刺强度、或电池容量保持率，如图 4 所示，隔膜更可包含：一第二陶瓷涂层（4），是设置于基膜（1）的一相对于第一侧（11）的第二侧（12）；以及一第二纳米纤维层（5），是设置于基膜（1）的第二侧（12），并使第二陶瓷涂层（4）位于基膜（1）与第二纳米纤维层（5）之间。第二纳米纤维层（5）与第二陶瓷涂层（4）分别对应第一纳米纤维层（2）与第一陶瓷涂层（31）配置，因此第二纳米纤维层（5）与第二陶瓷涂层（4）的组成成分与物理、化学特性可参照第一纳米纤维层（2）与第一陶瓷涂层（31）的叙述，在此不再赘述。

在此说明图 1 呈现的隔膜的制备方法。首先，将一含陶瓷粉末（3）的浆料（又称「陶瓷浆料」）涂布在基膜（1）的第一侧（11）；接

着，干燥含陶瓷粉末（3）的浆料以形成第一陶瓷涂层（31）；之后，将一含纳米纤维的浆料（又称「纳米纤维浆料」）涂布在第一陶瓷涂层（31）未与基膜（1）接触的一侧；最后，干燥含纳米纤维的浆料以形成第一纳米纤维层（2）。

于图 3 所示的结构下，制备方法更可包含：将另一含陶瓷粉末（3）的浆料（又称「陶瓷浆料」）涂布在基膜（1）的第二侧（12）；以及干燥含陶瓷粉末（3）的浆料以形成第二陶瓷涂层（4）。可理解的是，此二步骤可于涂布含陶瓷粉末（3）的浆料在基膜（1）的第一侧（11）之前进行，或可于干燥含陶瓷粉末（3）的浆料以形成第一陶瓷涂层（31）与涂布纳米纤维的浆料在第一陶瓷涂层（31）未与基膜（1）接触的一侧之间进行，或可于干燥含纳米纤维的浆料以形成第一纳米纤维层（2）之后进行。

于图 4 所示的结构下，制备方法更可包含：将另一含陶瓷粉末（3）的浆料（又称「陶瓷浆料」）涂布在基膜（1）的第二侧（12）；干燥含陶瓷粉末（3）的浆料以形成第二陶瓷涂层（4）；将另一含纳米纤维的浆料（又称「纳米纤维浆料」）涂布在第二陶瓷涂层（4）未与基膜（1）接触的一侧；以及干燥含纳米纤维的浆料以形成第二纳米纤维层（5）。可理解的是，前二步骤可于涂布含陶瓷粉末（3）的浆料在基膜（1）的第一侧（11）之前进行，或可于干燥含陶瓷粉末（3）的浆料以形成第一陶瓷涂层（31）与涂布纳米纤维的浆料在第一陶瓷涂层（31）未与基膜（1）接触的一侧之间进行，或可于干燥含纳米纤维的浆料以形成第一纳米纤维层（2）之后进行；后二步骤

也可于涂布含陶瓷粉末（3）的浆料在基膜（1）的第一侧（11）之前进行，或可于干燥含陶瓷粉末（3）的浆料以形成第一陶瓷涂层（31）与涂布纳米纤维的浆料在第一陶瓷涂层（31）未与基膜（1）接触的一侧之间进行，或可于干燥含纳米纤维的浆料以形成第一纳米纤维层（2）之后进行。然而，无论如何进行，前二步骤必先于后二步骤进行。

于此说明纳米纤维浆料的制备过程。首先，将分散剂与纳米纤维搅拌混合至少 1 小时，使纳米纤维球磨，并均匀地分散于分散剂中，以取得一第一混合物；接着，将第一混合物与增稠剂混合搅拌至少 30 分钟，以取得一第二混合物；然后，将第二混合物与粘结剂及润湿剂搅拌混合，以取得纳米纤维浆料。

于本实施方式中，经由适当的涂层原料选择与控制涂层涂布的面密度，可使第一纳米纤维层（2）实现对第一陶瓷涂层（31）以及基膜（1）的保护；或使第二纳米纤维层（5）实现对第二陶瓷涂层（4）以及基膜（1）的保护，且二维网络状的多孔结构也可促进复合隔膜样品的吸液与保液性，使其应用于锂离子电池中时发挥更好的性能。

而且，本实施方式相较于先前技术的功效在于：本实施方式是先于基膜（1）上形成致密度高的第一陶瓷涂层（31），以强化对于基膜（1）的支撑性能，使隔膜于受力挤压时，可以维持结构强度，不会产生卷曲或变形，且第一陶瓷涂层（31）可在基膜（1）上起到耐热作用，以提升锂离子电池复合隔膜整体的热稳定性，以提高隔膜的破膜温度，并扩大隔膜于受热作用下的安全区间，因此可提升锂离子

电池于长时间充放电、或高温状态下的使用安全性。此外，本实施方式藉由将特定粒径、比表面积、以及长径比的纳米纤维制成纳米纤维浆料，并将其涂布于第一陶瓷涂层（31）上，使纳米纤维可于极薄的厚度内进行交错穿插，形成二维网状结构。锂离子可于网状结构上均匀地沉积，以避免锂离子于某一区域沉积的浓度过高而形成锂枝晶，且网状结构上单点所受的力可均匀地由点扩散至面，显著地提升隔膜的结构强度与针刺强度，以有效地防止锂枝晶刺穿隔膜。另外，由于纳米纤维构成的网状结构近似于二维的平面形状，因此可控制第一纳米纤维层（2）的厚度，使隔膜应用于锂离子电池时，可扩大锂离子电池的电池容量、或在不影响锂离子电池容量的前提下缩减锂离子电池的体积，使其可装配于更小巧或更精密的设备或仪器中。

以下针对图 2 呈现的实施方式进行进一步讨论：

第一纳米纤维层（2）至少包含纳米纤维及陶瓷粉末（3）。第一纳米纤维层（2）的厚度可为 $1\mu\text{m}$ 至 $1.5\mu\text{m}$ ，例如 $1\mu\text{m}$ 、 $1.1\mu\text{m}$ 、 $1.2\mu\text{m}$ 、 $1.3\mu\text{m}$ 、 $1.4\mu\text{m}$ 、或 $1.5\mu\text{m}$ 。纳米纤维可为两亲性纳米纤维，而两亲性纳米纤维可包括：两亲性纳米纤维素、两亲性纤维素纳米晶须、两亲性纤维素纳米纤丝、与两亲性微纤化纤维素中的一种或多种；陶瓷粉末（3）可包括：氧化铝、氧化钛、勃姆石、氮化硅、碳化硼、和硫酸钡中的一种或多种。于两亲性纳米纤维中，亲水性可促进隔膜的吸液能力，提升电解液的浸润速度，而亲油性可提高纳米纤维与基膜（1）的结合能力，纳米纤维交织成三维网状结构，与陶瓷粉末（3）及粘结剂配合，使第一纳米纤维层（2）与基膜（1）之间的结合力更好，

不易产生掉粉等问题，提升隔膜的力学性能。此外，纳米纤维的添加可在一定程度上提高第一纳米纤维层（2）与基膜（1）之间的结合力，可在减少粘结剂用量的前提下就能达较好的结合力，也就可增加陶瓷粉末（3）和纳米纤维的添加量，使第一纳米纤维层（2）的力学性能、热稳定性较佳。陶瓷粉末（3）与两亲性纳米纤维的总质量可占第一纳米纤维层（2）的质量的 95wt% 至 99wt%，例如 95wt%、95.5wt%、96wt%、96.5wt%、97wt%、97.5wt%、98wt%、98.5wt%、或 99wt%。具体地说，陶瓷粉末（3）与两亲性纳米纤维的总质量占第一纳米纤维层（2）的质量的 97wt% 至 99wt%。两亲性纳米纤维与陶瓷粉末（3）的质量比可为(1 至 20):100，例如 1:100、2:100、4:100、6:100、8:100、10:100、12:100、14:100、16:100、18:100 或 20:100，此可使第一纳米纤维层（2）与基膜（1）间的结合力较高，膜的致密性较好，以提高隔膜的拉伸强度和穿刺强度，又可在一定程度上使陶瓷粉末（3）的添加量得到满足，以与两亲性纳米纤维配合，进而让隔膜的透气性更好，浸润性、吸液率和保液率较高。具体地说，两亲性纳米纤维与陶瓷粉末（3）的质量比为(5 至 10):100。

第一纳米纤维层（2）还可包含粘结剂，粘结剂可包括：聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸羟乙酯和聚乙烯醇中的一种或多种。两亲性纳米纤维的亲水基团可包括：羟基、羧基、氨基、季胺基、醛基、磺酸基、和磷酸基中的一种或多种，而亲油基团可包括：烷基、苯基、环烷基中的一种或多种。羟基的存在有利于提高隔膜的浸润速度，而且天然纤维的表面本身就存在大量的活性羟基，只须将

部分活性羟基转化成亲油基团（如：烷基）就可使隔膜具有较高的浸润速度、吸液率和保液率，还可使第一纳米纤维层（2）与基膜（1）的结合强度更高。具体地说，两亲性纳米纤维的亲水基团可包括：羟基，而亲油基团可包括：烷基。

两亲性纳米纤维的热分解温度越高，越可提升隔膜的耐热性与热稳定性。在电池工作造成的高温环境中，隔膜可对应应力释放，不产生明显的热收缩，防止电池内部正负极材料接触而导致内短路，提高电池的安全性能。两亲性纳米纤维的热分解温度可 $\geq 275^{\circ}\text{C}$ ，例如 275°C 、 280°C 、 285°C 、 290°C 、 295°C 、 300°C 、 305°C 、 310°C 、 315°C 、 320°C 、 325°C 、 330°C 、 335°C 、 340°C 、 345°C 、或 350°C 。具体地说，两亲性纳米纤维 122 的热分解温度可为 275°C 至 340°C 。

两亲性纳米纤维的密度可 $\leq 1.6\text{g}/\text{cm}^3$ ，例如 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.15\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.45\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 、或 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。具体地说，两亲性纳米纤维的密度可 $\geq 1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 且 $\leq 1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。此外，两亲性纳米纤维的密度比陶瓷粉末（3）的密度小一倍以上，可使隔膜的浸润速度进一步提高，同时还可提高其力学性能，因此于两亲性纳米纤维的密度以A1表示，陶瓷粉末（3）的密度以A2表示，且A1与A2的单位相同的前提下，A1可 $< 1/2 \times A2$ 。

两亲性纳米纤维的直径可为4nm至20nm，例如4nm、6nm、8nm、10nm、12nm、14nm、16nm、18nm、或20nm、长度可为100nm至500nm，例如100nm、150nm、200nm、250nm、300nm、350nm、400nm、

450nm、或 500nm、长径比可为 5 至 125，例如 5、10、15、20、25、30、35、40、45、55、65、75、85、95、105、115、或 125。于相同厚度第一纳米纤维层（2）的条件下，上述尺寸规格可让纳米纤维于第一纳米纤维层（2）中实现多层叠加，从而提高第一纳米纤维层（2）在基膜（1）上的堆积性能，使隔膜的耐热性更好。此外，上述尺寸规格有助纳米纤维形成较合理的孔隙率，内阻较小，并形成网状结构，以与陶瓷粉末（3）的配合效果更好，使隔膜的拉伸强度和穿刺强度均较高，力学性能更好。

于此说明的是，不同热分解温度、不同密度的两亲性纳米纤维可直接在市面上购买取得，因此本文未对不同热分解温度、不同密度的两亲性纳米纤维的制备具体说明。另外，市面的纳米纤维素、纤维素纳米晶须、纤维素纳米纤丝或微纤化纤维素多为亲水性结构。本文提到的两亲性纳米纤维素（亲水性和亲油性）与市面的纳米纤维素（亲水性）不同；本文提到的两亲性纤维素纳米晶须（亲水性和亲油性）与市面的纤维素纳米晶须（亲水性）不同；本文提到的两亲性纤维素纳米纤丝（亲水性和亲油性）与市面的纤维素纳米纤丝（亲水性）不同；和本文提到的两亲性微纤化纤维素（亲水性和亲油性）与市面的微纤化纤维素（亲水性）不同。而且，本文提到的两亲性纳米纤维素、两亲性纤维素纳米晶须、两亲性纤维素纳米纤丝和两亲性微纤化纤维素也可在市面上购买取得，因此本文未对两亲性纳米纤维素、两亲性纤维素纳米晶须、两亲性纤维素纳米纤丝和两亲性微纤化纤维素的制备具体说明。

陶瓷粉末(3)的粒径D50可为100nm至1000nm,例如100nm、200nm、300nm、400nm、500nm、600nm、700nm、800nm、900nm或1000nm。于陶瓷粉末(3)的此规格尺寸与两亲性纳米纤维的规格尺寸(直径4nm至20nm、长度100nm至500nm、长径比5至125)配合下,可同时发挥耐热作用,使隔膜的耐热性更好。此外,陶瓷粉末(3)的粒径D50与两亲性纳米纤维的长度于相同单位下,陶瓷粉末(3)的粒径D50与两亲性纳米纤维的长度之间的比为1:(1至2)。

在此说明图2呈现的隔膜的制备方法。首先,将一含陶瓷粉末(3)与纳米纤维的涂布浆料涂布在基膜(1)的第一侧(11);接着,干燥涂布浆料以形成第一纳米纤维层(2)。具体地说,先将陶瓷粉末(3)分散液、纳米纤维分散液、和粘结剂混合形成涂布浆料;再将涂布浆料涂布在基膜(1)的第一侧(11);最后,干燥涂布浆料以形成第一纳米纤维层(2)。此过程可使陶瓷粉末(3)和纳米纤维能够较为均匀地分散在涂布浆料中,造成形成的隔膜中均匀分布有陶瓷粉末(3)和纳米纤维,既可通过纳米纤维中的亲水性促进隔膜的吸液能力,提高电池液的浸润速度,又可以通过纳米纤维中的亲油性提高其与基膜(1)的结合能力,且纳米纤维交织成三维网状结构,与粘结剂和陶瓷粉末(3)配合,使陶瓷粉末(3)与基膜(1)之间的结合力更好,提升隔膜的力学性能。

更具体地说,先将溶剂、分散剂和陶瓷粉末(3)混合形成陶瓷粉分散液。分散剂除了可使陶瓷粉末(3)均匀分散在陶瓷粉分散液中,减少陶瓷粉末(3)的团聚外,还可作为涂布浆料中的分散剂,

同时可使涂布浆料中的其他成分较好的分散，而分散剂可包括：聚丙烯酸钠、聚丙烯酸胺、聚磷酸盐中的一种或多种；溶剂可包括：水、NMP、异丙醇、丙酮中的一种或多种。陶瓷粉末（3）的添加量可占陶瓷粉分散液的 10wt%至 50wt%，例如 10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、或 50wt%，此有利于小粒径的陶瓷粉末（3）较好地分散。

接着，将溶剂和纳米纤维混合形成纳米纤维分散液。纳米纤维的两亲性，使得无论溶剂是水性溶剂或油性溶剂，均可较好的分散在溶剂中，因此可不添加分散剂就可实现较好的分散。溶剂可包括：水、NMP、异丙醇、丙酮中的一种或多种。纳米纤维的添加量可占纳米纤维分散液的 1wt%至 10wt%，例如 1wt%、2wt%、4wt%、6wt%、8wt%、或 10wt%，此有利于纳米纤维较好地进行分散。

然后，将陶瓷粉末（3）分散液和纳米纤维分散液混合，然后加入粘结剂，形成涂布浆料。涂布浆料还可添加其他助剂，如：湿润剂，湿润剂可包括：硅氧烷、烷基酚聚氧乙烯醚、琥珀酸中的一种或多种。可通过溶剂调节涂布浆料的成分，溶剂的总添加量可占涂布浆料的 88wt%至 99wt%，例如 88wt%、89wt%、90wt%、91wt%、92wt%、93wt%、94wt%、95wt%、96wt%、97wt%、98wt%、或 99wt%。涂布浆料中的溶剂总添加量越多，可使纳米纤维的取向性较好，有利于后续形成的第一纳米纤维层（2）的纤维交联规律性较好，从而使纳米纤维的性能发挥更好。具体地说，溶剂的总添加量占涂布浆料的 95wt%至 99wt%。陶瓷粉末（3）的总添加量可占涂布浆料的 1wt%

至 10wt%，例如 1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、或 10wt%；纳米纤维的总添加量可占涂布浆料的 0.1wt%至 1wt%，例如 0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%、0.6wt%、0.7wt%、0.8wt%、0.9wt%、或 1wt%；粘结剂的总添加量可占涂布浆料的 0.01wt%至 0.4wt%，例如 0.01wt%、0.02wt%、0.03wt%、0.04wt%、0.05wt%、0.06wt%、0.07wt%、0.08wt%、0.09wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、或 0.4wt%。分散剂的总添加量可占涂布浆料的 0.01wt%至 0.1wt%，例如 0.01wt%、0.02wt%、0.03wt%、0.04wt%、0.05wt%、0.06wt%、0.07wt%、0.08wt%、0.09wt%、或 0.1wt%。

最后，将涂布浆料涂覆在基膜（1）的第一侧（11），干燥后得到隔膜。涂布方法可采凹板辊、线棒、或喷涂方式；干燥可在烘箱中进行。

以往在基膜上形成陶瓷涂层作为隔膜，但电解液对陶瓷涂层的浸润性不佳，导致隔膜对电解液的吸水较为困难，不利于锂离子的传输和迁移。为增加隔膜对电解液的浸润性能，如果在陶瓷涂层中添加纳米纤维，纳米纤维表面具有大量的活性羟基，其具有亲水性，可使涂层对电解液的浸润性增强。但发现到纳米纤维的添加又会对隔膜带来新的问题，例如：隔膜不可避免的会在水系环境下制备或使用，纳米纤维的表面存在大量的活性羟基，其强亲水性在水分子的作用下，内部的氢键结合容易发生断裂，使其在潮湿环境下的力学性能下降；又例如：隔膜的基膜一般是疏水性，而纳米纤维具有亲水性，会导致涂

层与基膜之间的结合能力不够，容易出现涂层与基膜剥离的情况而导致隔膜卷曲，隔膜的力学性能很差。于本实施方式中，纳米纤维的亲水性可促进隔膜的吸液能力，提升电解液的浸润速度，而亲油性可提高纳米纤维与基膜（1）的结合能力，纳米纤维交织成三维网状结构，与粘结剂和陶瓷粉末（3）配合，可使第一纳米纤维层（2）与基膜（1）间的结合力更好，提升隔膜的力学性能。基于此，本实施方式的隔膜可用来制备电池。

以下说明例示说明本发明：

实施例 A1 至 A19 与对比例 A1 至 A3 说明层状结构的不同及层状结构中所使用的材料特性不同对于得到的复合隔膜样品性能参数的影响。

实施例 A1

本实施例的复合隔膜样品沿一延伸方向依序包括：一基膜、一第一陶瓷涂层，其是将陶瓷浆料涂布在基膜的一第一侧，并干燥后形成、一第一纳米纤维涂层，其是将纳米纤维浆料涂布在第一陶瓷涂层未与基膜接触的一侧，并干燥后形成。本实施例所用的基膜为聚乙烯薄膜，基膜厚度为 $7\mu\text{m}$ ，且具备高孔隙率、高机械强度、低闭孔温度与高破膜温度等特点。由于基膜的制备工艺完善、均一性良好、机械性能与耐热性能突出，因此基膜与第一陶瓷涂层的结合可为第一陶瓷涂层增加厚度与空间。本实施例所用的第一陶瓷涂层的面密度为 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 。本实施例所用的第一纳米纤维涂层的面密度为 $0.6\text{g}/\text{m}^2$ 。

所用的陶瓷浆料的制备方法包括：（S1a）将聚丙烯酸铵与氧化

铝粉末搅拌混合至少 1hr，使氧化铝粉末球磨，并均匀地分散于聚丙烯酸铵中，取得一第一混合物，其中聚丙烯酸铵与氧化铝粉末的重量比为 1: 200; (S2a) 将第一混合物与羧甲基纤维素钠混合搅拌 30min，取得一第二混合物，其中羧甲基纤维素钠是将水与 CMC 以 2000rpm 转速搅拌 1hr 以上得到的透明澄清溶液，浓度为 4%，且 CMC 占氧化铝粉末固体重量总重的 1%; (S3a) 将第二混合物与聚丙烯酰胺、琥珀酸搅拌混合，取得固体含量为 35wt% 的陶瓷浆料，其中聚丙烯酰胺占氧化铝粉末固体重量总重的 3%，琥珀酸占氧化铝粉末固体重量总重的 0.01%。

所用的纳米纤维浆料的制备方法包括：(S1b) 将聚丙烯酸铵与二钛酸钡纳米线搅拌混合至少 1hr，使二钛酸钡纳米线球磨，并均匀地分散于聚丙烯酸铵中，取得一第三混合物，其中聚丙烯酸铵与二钛酸钡纳米线的重量比为 1: 200, 且二钛酸钡纳米线的粒径 D50 为 2 μ m, 比表面积为 15m²/g, 长径比为 60; (S2b) 将第三混合物与羧甲基纤维素钠混合搅拌 30min，取得一第四混合物，其中羧甲基纤维素钠是将水与 CMC 以 2000rpm 转速搅拌 1hr 以上得到的透明澄清溶液，浓度为 4%，且 CMC 占二钛酸钡纳米线固体重量总重的 1.5wt%; (S3b) 将第四混合物与聚丙烯酰胺、琥珀酸搅拌混合，取得固体含量为 10wt% 的纳米纤维浆料，其中聚丙烯酰胺占纳米纤维粉末固体重量总重的 1.5%，琥珀酸占纳米纤维粉末固体重量总重的 0.01%。

实施例 A2 至 A5

实施例 A2 至 A5 说明纳米纤维的粒径与比表面积对复合隔膜样

品性能参数的影响，其中：

实施例 A2 与实施例 A1 的区别在于：所用的纳米纤维的粒径为 $0.5\mu\text{m}$ ，比表面积为 $20\text{m}^2/\text{g}$ ；

实施例 A3 与实施例 A1 的区别在于：所用的纳米纤维的粒径为 $6.5\mu\text{m}$ ，比表面积为 $2\text{m}^2/\text{g}$ ；

实施例 A4 与实施例 A1 的区别在于：所用的纳米纤维的粒径为 $0.3\mu\text{m}$ ，比表面积为 $27\text{m}^2/\text{g}$ ；

实施例 A5 与实施例 A1 的区别在于：所用的纳米纤维的粒径为 $7\mu\text{m}$ ，比表面积为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

实施例 A6 至 A9

实施例 A6 至 A9 说明纳米纤维的长径比对复合隔膜样品性能参数的影响，其中：

实施例 A6 与实施例 A1 的区别在于：所用的纳米纤维的长径比为 20；

实施例 A7 与实施例 A1 的区别在于：所用的纳米纤维的长径比为 120；

实施例 A8 与实施例 A1 的区别在于：所用的纳米纤维的长径比为 10；

实施例 A9 与实施例 A1 的区别在于：所用的纳米纤维的长径比为 100。

实施例 A10 至 A12

实施例 A10 至 A12 说明于纳米纤维浆料中，粘结剂占纳米纤维

总重的质量比对复合隔膜样品性能参数的影响，其中：

实施例 A10 与实施例 A1 的区别在于：制备纳米纤维浆料时所用的粘结剂占纳米纤维总重的质量比为 1wt%；

实施例 A11 与实施例 A1 的区别在于：制备纳米纤维浆料时所用的粘结剂占纳米纤维总重的质量比为 2wt%；

实施例 A12 与实施例 A1 的区别在于：制备纳米纤维浆料时所用的粘结剂占纳米纤维总重的质量比为 3wt%。

实施例 A13 至 A15

实施例 A13 至 A15 说明于纳米纤维浆料中，纳米纤维占纳米纤维浆料总重的质量比对复合隔膜样品性能参数的影响，其中：

实施例 A13 与实施例 A1 的区别在于：制备纳米纤维浆料时所用的纳米纤维占纳米纤维浆料总重的质量比为 5wt%；

实施例 A14 与实施例 A1 的区别在于：制备纳米纤维浆料时所用的纳米纤维占纳米纤维浆料总重的质量比为 2wt%；

实施例 A15 与实施例 A1 的区别在于：制备纳米纤维浆料时所用的纳米纤维占纳米纤维浆料总重的质量比为 15wt%。

实施例 A16 与 A17

实施例 A16、A17 说明第一纳米纤维涂层的面密度与第一陶瓷涂层的面密度对复合隔膜样品性能参数的影响，其中：

实施例 A16 与实施例 A1 的区别在于：于基膜上形成的第一陶瓷涂层的面密度为 1.8g/m^2 ，于第一陶瓷涂层上形成的第一纳米纤维涂层的面密度为 0.3g/m^2 ；

实施例 A17 与实施例 A1 的区别在于：于基膜上形成的第一陶瓷涂层的面密度为 1.9g/m^2 ，于第一陶瓷涂层上形成的第一纳米纤维涂层的面密度为 0.2g/m^2 。

实施例 A18 与 A19

实施例 A18 与实施例 A1 的区别在于：于基膜的第二侧上形成一第二陶瓷涂层；

实施例 A19 与实施例 A18 的区别在于：于第二陶瓷涂层未与基膜接触的一侧更形成一第二纳米纤维涂层。

对比例 A1：

对比例 A1 与实施例 A1 的区别在于：于基膜的第一侧与第二侧分别形成一第一陶瓷涂层与一第二陶瓷涂层，但未于第一陶瓷涂层与第二陶瓷涂层上形成纳米纤维涂层，其中第一陶瓷涂层与第二陶瓷涂层的面密度为 2.1g/m^2 。

对比例 A2：

对比例 A2 与实施例 A1 的区别在于：于基膜的第一侧形成一第一纳米纤维涂层，其中第一纳米纤维涂层的面密度为 2.1g/m^2 。

对比例 A3：

对比例 A3 与实施例 A1 的区别在于：将陶瓷浆料与纳米纤维浆料混合成混合浆料，并涂布于基膜的第一侧，使混合浆料冷却成混合涂层以取得复合隔膜样品，其中混合涂层的面密度为 2.1g/m^2 。

实施例 A1 至 A19 与对比例 A1 至 A3 的复合隔膜样品性能参数的测试，请参照以下方法：

厚度：

所使用的测量工具为 Mahr Millimar 测厚仪。首先，使复合隔膜样品的表面维持平整，再延着纵向（MD）方向随机对复合隔膜样品上的 5 至 10 个点进行厚度测量，再将所获得的测量结果取平均值，以测得复合隔膜样品的厚度。

面密度：

于复合隔膜样品上裁取三片面积相同的测试样品，并利用称重法取得各测试样品的厚度（H）、面积（S）、及质量（m），再按照 GB/T 6343-2009 所规定的标准计算出测试样品的面密度，其中面密度（ ρ ）的计算公式如下所示： $\rho=m/(H*S)$ ，再将所获得的计算结果取平均值，即测得复合隔膜样品的面密度。

扫描式电子显微镜（SEM）拍摄：

于复合隔膜样品上裁取长度与宽度为 0.5cm*0.5cm 的测试样品，并用导电胶将测试样品粘贴于样品台上，再将其放置于离子溅射仪中进行喷金，最后将喷金后的测试样品利用扫描式电子显微镜进行扫描测试，以拍出测试样品上的涂层形貌。如图 5 所示，为测试样品上的第一纳米纤维涂层以扫描式电子显微镜拍摄获取的影像结果。

透气率：

以 EG01 王研式透气度测试仪作为测量工具，选取复合隔膜样品上任意三个点位，并分别测量各点位透过 100ml 气体所需的平均时间，再将 3 组测试结果取平均值，即测得复合隔膜样品的透气率。

针刺强度：

于复合隔膜样品上裁取 3 片测试样品，其中每片测试样品的长度与宽度不小于 5cm*5cm，将测试样品固定于样品台上，使用直径（φ）为 1.65mm、以及针尖（SR）为 0.5mm 的穿刺针、以及电子穿刺强度试验机进行测量，再于测试完成后，将 3 组测试结果取平均值，即测得复合隔膜样品的针刺强度。

吸液率及保液率：

自复合隔膜样品上裁取 3 张长宽为 100mm*100mm 的测试样品，并称取各测试样品的初始重量（m0）。将测试样品放置于电解液中密封浸泡 1hr 后取出，并用无尘布将测试样品表面的电解液擦拭干净，再称取测试样品的吸液重量（m1）。将称重后的测试样品平铺展开，于室温环境下静置 1hr 后，称取测试样品的保液重量（m2），其中测试样品的吸液率= $((m1-m0))/m0*100\%$ ；保液率= $((m2-m0))/m0*100\%$ 。最后将上述 3 组实验数据取其测量平均值，以测得复合隔膜样品的吸液率与保液率。

循环性能：

将复合隔膜样品进行电化学测试，将其进行 500 次充放电，并测量其于测试结束后的容量保持率，以测得复合隔膜样品的循环性能。

将实施例 A1 至 A19 与对比例 A1 至 A3 中所使用的涂层原料选择、涂层涂布的面密度、以及所制成的复合隔膜样品的各项性能参数整理于以下表 1 与 2 中。

表 1、复合隔膜样品参数测量结果

	实施 例 A1	实施 例 A2	实施 例 A3	实施 例 A4	实施 例 A5	实施 例 A6	实施 例 A7	实施 例 A8	实施 例 A9	实施 例 A10	实施 例 A11
--	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	-------------	-------------

第一纳米纤维涂层或第二纳米纤维涂层的原料	纳米纤维	粒径(μm)	2	0.5	6.5	0.3	7	2	2	2	2	2	2
		比表面积(m²/g)	15	20	2	27	1.5	15	15	15	15	15	15
		长径比	60	60	60	60	60	20	120	10	100	60	60
	纳米纤维浆料	纳米纤维占纳米纤维浆料总重的质量比(wt%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		粘结剂占纳米纤维总重的质量比(wt%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1	2
第一纳米纤维涂层和/或第二纳米纤维涂层的面密度(g/m²)			0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
第一陶瓷涂层和/或第二陶瓷涂层的面密度(g/m²)			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
复合隔膜样品的性能参数	厚度(μm)		8.5	8.4	8.6	8.2	8.7	8.7	9.1	10.2	8.4	8.5	8.5
	面密度(g/m²)		6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	透气(s/100ml)		122	140	119	165	129	131	135	158	127	117	129
	MD 热收缩%(180℃*1hr)		1.3	1.7	1.9	35	41	2.0	25	32	1.9	1.9	1.7
	TD 热收缩%(180℃*1hr)		1.1	1.6	1.9	32	37	1.8	21	26	1.8	1.9	1.4
	内阻(Ω*cm²)		1.2	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4	1.5	1.4	1.1	1.4
	耐电压(V)		1735	1701	1699	1550	1575	1711	1519	1480	1697	1711	1709
	破膜温度(℃)		180	176	171	168	164	171	161	156	172	173	174
	针刺强度(gf)		551	534	547	521	526	539	516	500	541	545	541

	吸液率（%）	239	229	224	218	222	232	217	205	235	231	229
	保液率（%）	150	136	135	123	126	140	122	115	137	143	142
	循环 500 次后 容量保持率 （%）	92.2	90.1	89.6	85.7	86.1	90.2	85.5	84.2	90.1	91.1	90.5

表 2、复合隔膜样品参数测量结果

			实施 例 A12	实施 例 A13	实施 例 A14	实施 例 A15	实施 例 A16	实施 例 A17	实施 例 A18	实施 例 A19	对比 例 A1	对比 例 A2	对比 例 A3	
第一纳米纤维涂 层或第二纳米纤 维涂层的原料	纳 米 纤 维	粒 径 (μm)	2	2	2	2	2	2	2	2	/	2	2	
		比表面积 (m^2/g)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	/	15	15
		长径比	60	60	60	60	60	60	60	60	60	/	60	60
	纳 米 纤 维 浆 料	纳米纤维 占纳米纤 维浆料总 重的质量 比 (wt%)	10	5	2	15	10	10	10	10	/	10	10	
		粘结剂占 纳米纤维 总重的质 量比(wt%)	3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	/	1.5	1.5
第一纳米纤维涂层和/或第二纳 米纤维涂层的面密度 (g/m^2)			0.6	0.6	0.6	0.6	0.3	0.2	0.6	0.6	/	2.1	2.1	
第一陶瓷涂层和/或第二陶瓷涂 层的面密度 (g/m^2)			1.5	1.5	1.5	1.5	1.8	1.9	1.5	1.5	2.1	/	2.1	
复合隔膜样品的 性能参数	厚 度 (μm)		9.5	8.2	9.2	9.3	8.4	8.3	9.5	10.0	9.6	11.6	8.5	
	面密度 (g/m^2)		6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	8.3	8.8	8.8	6.5	6.5	
	透 气 (s/100ml)		160	115	135	140	126	130	135	145	130	155	177	
	MD 热收缩% (180℃*1hr)		39	1.8	28	22	1.9	19	1.3	0.6	65	45	42	

	TD 热收缩% (180℃*1hr)	33	1.6	23	19	1.9	16	1.1	0.4	58	37	35
	内阻 (Ω*cm²)	1.5	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	0.9	1.6	1.6
	耐电压 (V)	1507	1721	1530	1511	1671	1559	1766	1955	1437	1507	1519
	破膜温度 (℃)	155	172	151	152	169	165	185	220	138	146	147
	针刺强度 (gf)	509	533	502	511	542	522	553	599	432	506	499
	吸液率 (%)	211	235	201	204	221	216	242	321	145	201	167
	保液率 (%)	119	141	111	112	143	126	155	193	70	115	126
	循环 500 次后 容量保持率 (%)	84.8	91.2	83.2	83.5	90.5	86.1	92.3	96.3	82.4	83.9	84.8

以下具体说明实施例 A1 至 A19 与对比例 A1 至 A3 的复合隔膜样品的结构特征。实施例 A1 至 A17 中所提供的锂离子电池复合隔膜的结构可参考图 1，依序包含：基膜、第一陶瓷涂层、以及第一纳米纤维涂层；实施例 A18 的锂离子电池复合隔膜的结构可参考图 3，依序包含：第一纳米纤维涂层、第一陶瓷涂层、基膜、第二陶瓷涂层；实施例 A19 的锂离子电池复合隔膜的结构可参考图 4，依序包含：第一纳米纤维涂层、第一陶瓷涂层、基膜、第二陶瓷涂层以及第二纳米纤维涂层；对比例 A1 的复合隔膜样品的结构依序包含：第一陶瓷涂层、基膜以及第二陶瓷涂层；对比例 A2 的复合隔膜样品的结构依序包含：第一纳米纤维涂层以及基膜；对比例 A3 的复合隔膜样品的结构依序包含：纳米纤维浆料与陶瓷浆料混合所形成的混合浆料干燥后所形成的混合涂层以及基膜。

实施例 A1 是于基膜上形成第一陶瓷涂层的基础上，另外于第一

陶瓷涂层上形成轻薄的第一纳米纤维涂层，因此可提升复合隔膜样品的耐热性能、针刺强度、及循环寿命。具体而言，实施例 A1 藉由选定特定长径比的纳米纤维，使纳米纤维之间形成多孔交织的网络结构，而且由于纳米纤维之间相互缠绕，提升分子链之间的相互作用力，因此可提升复合隔膜样品整体的结构强度。当复合隔膜样品受力作用时，受力点会将力进行由点到面的扩散，以均匀分散复合隔膜样品所受到的外部穿刺或挤压力道。由于不容易破坏第一纳米纤维涂层，因此可连带提升复合隔膜样品的耐电压与抗穿刺能力。此外，由于轻薄的第一纳米纤维涂层可控制复合隔膜样品的整体厚度，因此可使锂离子电池更加轻薄，或使相同体积下的电池可拥有更高的电池容量。

以下将实施例 A1 与其他实施例及对比例进行比对说明：

请参照实施例 A1 至 A5 的测试结果。于实施例 A4 中，当纳米纤维的粒径过小，且比表面积过大时，会导致纳米纤维的表面能过高，使纳米纤维间容易产生团聚现象，并相互缠结与团聚成束，而不能形成平面状的网络结构，因此导致第一纳米纤维涂层的局部涂布厚度过厚、或致密度过高，且不能均匀地附着于第一陶瓷涂层或基膜上，导致有大面积漏涂的情况。另外，于实施例 A5 中，当纳米纤维的粒径过大，且比表面积过小时，则会导致第一纳米纤维涂层于相同面密度或厚度下，纳米纤维间相互交织的密度过低，而导致所形成的涂层结构松散，无法有效地形成网络状结构。综上，当纳米纤维的粒径以及比表面积的大小不适当时，会导致复合隔膜样品的热性能、循环性能、吸液率、以及保液率等性能参数受到影响。具体而言，请参照实施例

A1 至 A3，由于使用的纳米纤维的粒径以及比表面积大小适当，因此相较于实施例 A4 与 A5，能降低热收缩率及提升耐电压强度，并具有较高的破膜温度、针刺强度、吸液率、保液率、以及容量保持率。

请参照实施例 A1、与 A6 至 A9。于实施例 A8 中，当纳米纤维的长径比过小时，会导致纳米纤维之间难以交叉迭放，导致第一纳米纤维涂层结构松散。具体而言，由于纳米纤维是呈现竖立交叉，并沿高度方向堆迭，因此其涂层是呈现三维网状的排布，非平面。而且，由于纳米纤维之间的间隙大，且摩擦力弱，导致其力学性能差，无法有效地传导受力，并易于单点受力时产生掉粉、或穿刺产生穿孔。另外，于实施例 A9 中，当纳米纤维的长径比过大时，容易导致纳米纤维间相互缠结，而破坏其分布的均匀性、或导致网络结构疏密度不均匀，而影响涂布性。综上，实施例 A8 与 A9 的第一纳米纤维涂层在应用中达不到提高耐热、以及抵御穿刺的功能，且于涂布过程中不容易控制其厚度，而导致其表面凹凸不平。由于实施例 A1 与实施例 A6、A7 中使用适当长径比的纳米纤维，因此可使纳米纤维之间产生交互堆迭排列，并形成二维网状结构，以大大地提升复合隔膜样品的力学强度、与机械性能，可避免刺穿隔膜。此外，形成网状结构可提升复合隔膜样品的吸液率、以及保液率。

归纳实施例 A1 至 A9 的测试结果后，可得知：藉由调整纳米纤维的粒径、比表面积、或长径比，可提升纳米纤维间相互交叉排列的密度，并使第一纳米纤维涂层于极薄的厚度下，可堆积更高的密度。可理解地，当纳米纤维于平面内形成更为致密的多孔二维网络结构

时，可增强第一纳米纤维涂层的耐热性及力学性能，且不会导致涂层厚度、或内阻的增加。

请参照实施例 A1、与实施例 A10 至 A12。粘结剂是决定涂层之间结合强度的关键物质，当其含量过低时会导致第一纳米纤维涂层无法稳固地附着于第一陶瓷涂层上，且为了降低内阻，需控制第一纳米纤维涂层中所使用的粘结剂用量。具体而言，于实施例 A12 中所添加的粘结剂的含量为实施例 A1 的两倍，导致实施例 A12 的复合隔膜样品的透气率与内阻皆高于实施例 A1。此外，由于实施例 A1、A10、A11 降低高分子量以及高粘度的聚合物的含量，因此可促进纳米纤维浆料的延展性，以避免其内部的纳米纤维间产生团聚或缠绕，而导致涂层厚度增厚，并且影响整体性能。

请参照实施例 A1、与 A13 至 A15。于实施例 A14 中，由于纳米纤维的质量比过低，导致纳米纤维浆料涂布于第一陶瓷涂层上并固化后所形成的网络结构稀疏，导致其对第一陶瓷涂层的覆盖率低；于实施例 A15 中，由于纳米纤维的质量比过高，导致所取得的纳米纤维浆料于制备及涂布过程中，纳米纤维无法进行顺向排布并形成二维网状结构，而是容易形成竖立交叉的三维结构。

请参照实施例 A1、与实施例 A16 至 A17。由于第一陶瓷涂层的密度大，有一定的厚度与重量，而第一纳米纤维涂层轻薄，具有可弯折性与柔韧性，可形成交错的网络结构并且具备大量孔隙。若第一陶瓷涂层的面密度与第一纳米纤维涂层的面密度的比值过高时，造成堵孔的情形产生，使得锂离子电池复合隔膜整体的透气性高、内阻大以

及耐热性差。于实施例 A1 中，第一陶瓷涂层与第一纳米纤维涂层的面密度比为 2.5:1；于实施例 A16 中，第一陶瓷涂层与第一纳米纤维涂层的面密度比为 6:1；于实施例 A17 中，第一陶瓷涂层与第一纳米纤维涂层的面密度比为 9.5:1，由于实施例 A17 中的面密度比过高，因此所取得的复合隔膜样品的透气性高、内阻大以及耐热性差，而实施例 A1 与 A16 则不存在此问题。

请参照实施例 A1 与 A18。实施例 A18 是在基膜的双面分别形成第一陶瓷涂层与第二陶瓷涂层，且其第一陶瓷涂层与第二陶瓷涂层的厚度与面密度皆较实施例 A1 高。实施例 A18 的隔膜的耐热性、针刺强度、以及循环稳定性与实施例 A1 的区别并不大。

请参照实施例 A1 与 A19。实施例 A19 是本发明的最佳实施例，其是于基膜的一侧由内而外依序形成第一陶瓷涂层及第一纳米纤维涂层，并于基膜的另一侧由内而外依序形成第二陶瓷涂层及第二纳米纤维涂层。实施例 A19 的复合隔膜样品相较于其他实施例而言，具有较低的热收缩率、较高的耐电压值、较高的破膜温度、较高的针刺强度、较高的吸液率、及较高的保液率，且经过 500 次充放电测试后，实施例 A19 的复合隔膜样品的容量保持率依然超过 95%，表示双面分别形成第一纳米纤维涂层、以及第二纳米纤维涂层确实可促进复合隔膜样品充放电循环的稳定性。

以下将实施例 A1 与对比例 A1 进行比对说明：

由于对比例 A1 的第一陶瓷涂层的面密度较高，导致其结构致密，并造成复合隔膜样品的整体厚度、与面密度皆较实施例 A1 高。然而，

对比例 A1 的耐热性低，容易因电池充放电过程中所产生的热量而进行收缩，且其针刺强度低于实施例 A1 的复合隔膜样品，因此对比例 A1 的复合隔膜样品的结构强度低，容易因温度、或锂枝晶的穿刺而导致复合隔膜样品破损，并使电池中的正负两极相互接触，导致电池短路，而实施例 A1 的复合隔膜样品则可于电池充放电的过程中稳定进行锂离子的传输，并使正负两极进行机械隔离，因此可提升使用上的安全性及维持使用寿命。

以下就实施例 A1 与对比例 A2、A3 进行比对说明：

高表面能的纳米纤维容易在聚合物基体中产生团聚与缠绕的现象，因此纳米纤维浆料无论是直接涂布于基膜或与陶瓷浆料混涂于基膜上，都会导致浆料的密度分布不均，并产生漏涂的现象，使第一纳米纤维涂层中的纳米纤维无法均匀地分散，并进行顺向排布，导致第一纳米纤维涂层无法妥善发挥效用。由于基膜的耐热性能与受力性能较差，若第一陶瓷浆料或第一纳米纤维浆料不能完全覆盖基膜，则基膜表层裸露的部分将直接受热影响与受力作用，导致基膜容易受穿刺、破膜、或断裂，失去其分隔正负两极的功能。此外，由于基膜具有强疏水性，其表面对电解液的亲和性能差，不利于电解液在其表面充分润湿，因此若第一纳米纤维涂层无法完全覆盖基膜，则会导致复合隔膜样品整体的内阻增加，影响电池的循环性能和充放电效率。

综上所述，经由适当的涂层原料选择、以及控制涂层涂布的面密度，可使第一纳米纤维涂层实现对第一陶瓷涂层及基膜的保护，或使第二纳米纤维涂层实现对第二陶瓷涂层及基膜的保护，且二维网络状

的多孔结构也可促进复合隔膜样品的吸液与保液性，使其应用于锂离子电池中时可发挥更好的性能。

实施例 B1 至 B12 与对比例 B1 至 B4 说明层状结构中所使用的纳米纤维特性不同对于得到的复合隔膜样品性能参数的影响。

实施例 B1 至 B12、对比例 B1 至 B4

实施例 B1 至 B12 与对比例 B1 至 B4 的复合隔膜的制备方法均采用以下步骤进行，但差异请参照表 3、4：

(1) 把分散剂（毕克助剂（上海）有限公司）加入到去离子水中，高速搅拌 10min。将氧化铝陶瓷粉加入到分散体系中，氧化铝陶瓷粉的质量浓度为 30%，分两次加入，搅拌研磨均匀，其中分散剂与氧化铝陶瓷粉的质量比为 1:100。

(2) 把两亲性纳米纤维素加入到去离子水中，搅拌后得到两亲性纳米纤维分散液，两亲性纳米纤维素的质量浓度为 4%。

(3) 将得到的两亲性纳米纤维分散液加入到得到的陶瓷粉分散液中，搅拌混合均匀得到混合溶液。

(4) 在混合溶液中加入粘结剂聚丙烯酰胺（购自湖南高瑞电源材料有限公司），搅拌均匀。

(5) 在搅拌均匀得到的溶液中加入润湿剂（购自毕克助剂（上海）有限公司），搅拌均匀，补充去离子水得到成品涂布浆料，其中湿润剂与分散剂的质量比为 1:1。

(6) 将得到的成品涂布浆料通过用凹板辊进行涂布，涂布工艺采用行业常用方式，陶瓷纤维涂布在基膜单侧。基膜选用 PE 膜，厚

度为 7μm（购自上海恩捷新材料科技有限公司），陶瓷纤维涂层厚度为 1.5μm。

表 3、复合隔膜的原料与参数

	复合隔膜的原料						
	两亲性纳米纤维					氧化铝	
	密度 (g/cm ³)	热分解温度 (℃)	直径 (nm)	长度 (nm)	长径比	D50 (nm)	密度 (g/cm ³)
实施例 B1	1.56	280	4~20	100~500	5~50	200	3.5
实施例 B2	1.56	280	4~20	100~500	50~125	200	3.5
实施例 B3	1.56	280	4~20	100~500	50~125	200	3.5
实施例 B4	1.56	280	4~20	100~500	50~125	200	3.5
实施例 B5	1.56	280	4~20	100~500	50~125	200	3.5
实施例 B6	1.56	280	4~20	100~500	50~125	200	3.5
实施例 B7	1.56	280	4~20	100~500	50~125	200	3.5
实施例 B8	2.13	280	4~20	100~500	50~125	200	3.5
实施例 B9	1.56	280	4~20	100~500	50~125	200	3
实施例 B10	1.56	270	4~20	100~500	50~125	200	3.5
实施例 B11	1.56	280	4~20	100~500	50~125	200	3.5
实施例 B12	1.56	280	4~20	100~500	50~125	500	3.5
对比例 B1	亲水性纳米纤维，其余参数一致					200	
对比例 B2	无					200	3.5
对比例 B3	1.56	280	4~20	100~500	5~50	无	
对比例 B4	疏水性纳米纤维，其余参数一致					200	3.5

表 4、复合隔膜的原料与参数

	涂布浆料	复合隔膜的参数				
	溶剂的质量占比 (%)	陶瓷份数	纤维份数	粘结剂份数	纤维与陶瓷质量比	厚度 (μm)

实施例 B1	90	100	6	4	6: 100	8.5
实施例 B2	90	100	6	4	6: 100	8.5
实施例 B3	90	100	4	4	4: 100	8.5
实施例 B4	90	100	15	3	15: 100	8.5
实施例 B5	90	100	10	3	10: 100	8.5
实施例 B6	95	100	10	3	10: 100	8.5
实施例 B7	80	100	10	3	10: 100	8.5
实施例 B8	90	100	10	3	10: 100	8.5
实施例 B9	90	100	10	3	10: 100	8.5
实施例 B10	90	100	10	3	10: 100	8.5
实施例 B11	90	100	10	5	10: 100	8.5
实施例 B12	90	100	10	3	10: 100	8.5
对比例 B1	95	100	6	4	6: 100	8.5
对比例 B2	90	100	无	4	无	9
对比例 B3	90	无	100	3	无	8.5
对比例 B4	95	100	6	4	6: 100	8.5

实施例 B1 至 B12 与对比例 B1 至 B4 的复合隔膜参数的测试，
请参照以下方法。

厚度：

通过 Mahr Millimar 测厚仪测量复合隔膜的厚度，测试方法为：

保持测量表面平整；沿 MD 方向测量 5~10 个点，取平均值，得到复合隔膜厚度。

面密度：

将复合隔膜裁取三片面积相同的样品，采用称重法，测量样品的厚度（H）、面积（S）、质量（m），按 GB/T 6343-2009 规定计算出样品的面密度： $\rho=m/(H\times S)$ ，取平均值。

SEM:

裁取长宽 0.5cm×0.5cm 的隔膜样品，用导电胶将样品粘贴于样品台上，放置于离子溅射仪中进行喷金，将喷金后的隔膜样品利用扫描式电子显微镜进行扫描测试，拍出涂层形貌。

透气:

用 EG01 王研式透气仪，选取三个位点测量透过 100ml 气体所需的平均时间 t ，取平均值。

水分:

称取 3 份 0.1g 左右隔膜样品，密封于样品瓶中，将密封好的样品瓶置于加热炉中，加热温度 150℃，时间 300s，利用卡尔费休水分测定仪进行测试，完成测试后取 3 个试样测量值的平均值。

剥离强度:

沿试样 MD 方向裁取 3 条宽度为 15mm 的样品，将裁取好的试样利用双面胶粘贴于载玻片上，粘贴后将试样自由端折过 180°，用手剥开粘合面 20mm，利用拉伸试验机进行测试，完成测试后取 3 个试样测量值的平均值。

拉伸强度:

在产品上取五个试样，裁取宽度为 15mm，长度 150mm（样品测试标距为 100mm）。使用 CMT 系列微机控制电子万能（拉力）试验机进行测量，试验完成后取 5 个试样测值的平均值。

针强度:

穿刺针直径 $\phi 1.65\text{mm}$ ，针尖 $SR=0.5\text{mm}$ ，在产品上取三个试样，

裁取的试样规格不小于 5cm×5cm，将样品固定在样品台上，使用电子穿刺强度试验机进行测量，试验完成后取 3 个试样测值的平均值。

破膜温度：

升温内阻法，裁取直径 $\phi 50\text{mm}$ 的圆形隔膜样品，密封于装有导电液的模具中，将装有样品的模具放入烘箱中，以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温，记录升温过程中模具中内阻随温度的变化值。

闭孔温度 T_c ：内阻值开始发生明显上升时的起始温度；破膜温度 T_b ：内阻值开始发生明显下降时的温度。

吸液率和保液率：

裁取 3 张长宽为 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 隔膜样品，称取重量 m_0 。将试样置于电解液中，密封浸泡 1h 后取出，用无尘布将样品表面电解液擦拭干净，称取重量 m_1 。将称重后的样品平铺展开，室温环境静置 1h，称取重量 m_2 。吸液率 $=((m_1-m_0))/m_0\times 100\%$ ，保液率 $=((m_2-m_0))/m_0\times 100\%$ 。完成测试后取 3 个试样测量值的平均值。

润湿性：

用针管取 PC 溶液 $2\mu\text{L}$ ，滴在隔膜涂层面，取三个点，分别在光学显微镜下测量 0min、5min 时 MD 与 TD 的浸润尺寸进行计算。

接触角：

接触角测量仪 DSA，用针管取 $2\mu\text{L}$ 水滴在隔膜涂层面，取三个点，停留 5-15s，测量角度取平均值。

热收缩：

将待测样品裁剪成 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 大小，标记 MD 和 TD 方向，

外夹两层厚玻璃板，放入烘箱烘烤，以 150℃烘烤 1h，取出后采用光学投影仪测 MD/TD 方向收缩后长度，具体收缩率计算式如下：

横向收缩率 MD： $\Delta M = (M1 - M2) / M1 \times 100\%$ ；

纵向收缩率 TD： $\Delta T = (T1 - T2) / T1 \times 100\%$ ；

其中，上述计算式中，M1，T1：初始长度，单位 mm；M2，T2：最终长度，单位为 mm。

内阻：

截取与电阻测试模具相匹配的隔膜 5 块，将隔膜放入浓度 1mol/L 的六氟磷酸锂（LiPF₆），碳酸乙烯酯（EC）中，保持密封浸泡。将浸泡后的隔膜依次放入 1 层隔膜，测试交流阻抗电阻，再放入层测试其交流阻抗，直至放入 5 层，分别测试出 5 个交流电阻。以隔膜层数为横坐标，隔膜电阻为纵坐标，求出曲线的斜率和线性拟合度，当线性拟合度大于 0.99 时，得到的斜率为隔膜阻抗。设备采用 Solatron analytical 1400 CellTest System 自主设计测试装置。测量三次取平均值。

表 5、复合隔膜的参数及性能

	面密度 (g/m ²)	透气 (s/100mL)	水分 (ppm)	MD 热收缩 (%，150℃ *1h)	TD 热收缩 (%，150℃ *1h)	内阻 (Ω*cm ²)	剥离强度 (N/m)
实施例 B1	6.8	197	845	2.7	2.6	1.4	131
实施例 B2	6.8	199	856	2.5	1.9	1.3	132
实施例 B3	7	180	812	2.6	2.3	1.4	125
实施例 B4	6	191	977	2.7	2.3	1.4	140
实施例 B5	6.6	186	897	1	0.8	1.3	135

实施例 B6	6.2	180	882	1.9	1.5	122	151
实施例 B7	6.1	175	875	3.0	2.1	115	146
实施例 B8	7.3	212	956	1.1	1	132	171
实施例 B9	7.2	220	962	1.2	0.9	129	169
实施例 B10	6.6	185	899	1.5	1.4	136	159
实施例 B11	6.5	219	945	1.9	1.7	140	151
实施例 B12	6.3	179	878	2.5	1.9	130	160
对比例 B1	6.6	185	950	1.5	1.3	1.6	112
对比例 B2	7.8	175	794	80	80	1.5	115
对比例 B3	5.9	388	1400	4	4	2.1	138
对比例 B4	6.6	186	892	5	4.5	1.4	75

表 6、复合隔膜的参数及性能

	破膜温度 (℃)	针强度 (gf)	MD 拉伸强度 (kgf/cm ²)	TD 拉伸强度 (kgf/cm ²)	接触角 (度)	浸润值 (mm)	吸液率 (%)	保液率 (%)
实施例 B1	150	465	2311	2239	14.5	4.1	220	122
实施例 B2	161	479	2412	2303	12.5	4.3	232	137
实施例 B3	154	471	2356	2298	13.9	4	190	115
实施例 B4	152	467	2341	2279	10.4	4.5	285	166
实施例 B5	168	496	2464	2352	11.3	4.2	255	154
实施例 B6	459	2315	2263	12.5	4.0	236	132	122
实施例 B7	451	2311	2248	11.6	3.9	221	125	115
实施例 B8	495	2437	2329	11.5	4.2	228	122	132
实施例 B9	195	2429	2331	11.7	4.0	219	121	129
实施例 B10	495	2465	2350	11.2	4.2	254	155	136
实施例 B11	482	2401	2285	12.1	3.8	235	130	140
实施例 B12	471	2455	2337	11.8	4.0	233	134	130
对比例 B1	165	482	2368	2323	15.1	3	178	109

对比例 B2	135	437	2268	2123	17.1	2.6	155	66
对比例 B3	175.6	498	2252	2214	8.6	5.9	406	195
对比例 B4	166	495	2349	2311	35.1	1.5	152	78

图 6 为实施例 B1 提供的复合隔膜的扫描电镜图，可以看出，于复合隔膜的涂层中，含有颗粒和纤维，颗粒分布在纤维的网状结构内，说明得到陶瓷纤维层结构。

由表 3 至 6 可看出，实施例 B1 至 B5 与对比例 B1 相比，亲水性纳米纤维素在涂层中机械性能与热稳定性不佳、润湿不良、水分高，隔膜抗针刺能力弱、破膜温度低、润湿值减小等，其原因在于：亲水性纳米纤维表面存在大量的活性强羟基，导致材料在潮湿环境中，在水分子的作用下，内部的氢键结合易断裂，破坏整体网络结构，机械性能降低，力学性能急剧下降。此外，水系环境在原材料制备与使用过程中是不可避免的，因此影响使用性能，不利于涂层涂覆，也是造成隔膜卷曲、水分高的主因。以上表明两亲性纳米纤维的添加，不仅可提升电解液浸润速度及程度，吸液保液率有所提高，而且也保持材料在潮湿环境下良好的力学性能，可增强纤维骨架的抗穿刺能力，解决由原材料亲水造成的涂层卷曲、水分偏高等问题。同时在亲水氧化铝与疏水基膜之间提供衔接，提高涂层与基膜的粘接性，可减少胶黏剂使用量，有利于降低内阻。

由表 3 至 6 可看出，实施例 B1 至 B5 与对比例 B2 说明对比常规陶瓷隔膜，随两亲性纳米纤维的加入，降低涂层面密度，在涂层厚度一致的情况下实现耐热层的多层叠加，形成的纤维骨架提供支撑作用，提升隔膜的耐热性能、破膜温度、针刺强度、拉伸强度及电解液

浸润性能。涂层结合纳米纤维本身具有高耐热性、热分解温度高的性能优势，与高长径比纤维之间形成多孔交织网络结构，分子有极性，分子链之间相互作用力强，纤维相互缠绕的结构优势。纳米纤维的轻量化，降低涂层面密度，使隔膜高耐热轻薄化。

由表 3 至 6 可看出，实施例 B1 至 B5 与对比例 B3 对比，说明虽然纳米纤维性能优异，但并不是纤维含量高涂布膜性能越好。对比例 B3 的耐热性能可以达到要求，两亲性的特点也使隔膜有良好的润湿性，但涂布性能不佳。由于涂层表面仅为纳米纤维，小粒径小尺寸的纤维密度过高，会有缠结成团的现象，表面羟基的存在使其有自成膜性，造成堵孔、内阻异常现象，影响隔膜基础物性，因此纤维与陶瓷颗粒的掺混是一种很好的物理结合方式，降低涂布浆料中纤维比例，有利于纤维顺延，避免缠结，形成网络交织结构利于陶瓷颗粒的填充，增加孔隙，保证透气性。纤维可以发挥耐热、抗穿刺优势及拉伸强度的优势。

由表 3 至 6 可看出，实施例 B1 至 B5 与对比例 B4 相比，疏水性纳米纤维素在涂层中使涂层与基膜之间的剥离强度降低，且隔膜的吸液率、保液率低，电解液浸润性不好，其原因在于：疏水性纳米纤维表面含有大量的疏水性基团，纳米纤维与基膜之间的粘接力低，在热性能测试（MD 热收缩性与 TD 热收缩性）中，涂层抵御基膜收缩的作用不易达到，导致隔膜的热收缩性能差；此外，疏水性基团会导致电解液浸润效果不好。

实施例 B1 与 B2 对比说明，在一定范围内提高纤维的长径比，

纤维缠绕的相互作用越强，复合涂层的拉伸性能越好。纳米纤维之间，与陶瓷之间有物理缠绕，排列更紧密，纤维作为主骨架形成多孔网状交织结构越致密，提供的力学支撑越强，提高抵抗穿刺能力，并提高破膜温度。

实施例 B3、B4 与 B2 对比说明，两亲性纳米纤维是提高隔膜综合性能的关键，调整两亲性纳米纤维的比例对隔膜耐热性、破膜温度、针刺强度、拉伸强度及润湿性均有影响。两亲性纳米纤维与陶瓷粉的质量比为 (6~10) : 100，可以使膜面的致密性佳，且隔膜的拉伸强度与抗穿刺能力均好，透气性也高，内阻降低，隔膜的性能好。

由实施例 B5 至 B7 对比可知，涂布浆料中，水溶剂的质量含量约为 90%（推测是 85%~92%），可以使涂层的涂布性好，涂层密实度高，且纳米纤维容易在平面内铺展，利于陶瓷粉的填充，从而提高隔膜的耐热性、提高破膜温度和针强度。

由实施例 B5、B8 和 B9 对比可知，如果两亲性纳米纤维的密度 $A1 < 1/2 \times$ 陶瓷粉的密度 $A2$ ，可以体现出涂层的轻薄优势，在此比例下，纳米纤维可更好地呈现网络多孔结构，纤维交织造孔，降低透气时间及内阻，并且不易出现堵孔问题，还可以使隔膜的吸液效果提升。

由实施例 B5 与 B10 对比可知，两亲性纳米纤维的热分解温度越高时，耐热性能和破膜温度均升高。

由实施例 B5 与 B11 对比可知，粘结剂的添加量较少 1wt% 至 3wt%（实施例 B5 为 2.7%），两亲性纳米纤维的添加增加涂层与基膜间的粘接力，可在一定程度上减少粘结剂的添加量，也就增加陶瓷

和两亲性纳米纤维的添加量。由于高分子粘结剂呈刚性和脆性，纳米纤维呈柔性和韧性，纳米纤维含量的增加有利于提高隔膜的拉伸性能等力学性能，此外提高复合隔膜的吸液性能。减少胶黏剂高表面能物质造成纤维缠绕絮凝，有利于涂布性。高分子胶黏剂呈刚性及脆性，纤维呈柔性，纤维比例的添加可增强拉伸强度等力学性能，并降低内阻和透气时间，提高耐热性能和吸液性能。

由实施例 B5 与 B12 对比可知，陶瓷的 D50 较低（位于两亲性纳米纤维的长度范围内），相同厚度下，粒径更小的陶瓷颗粒可以实现更多层次的堆积，作用于基膜上就有更多的支撑与保护层，在纳米纤维多孔骨架上，小粒径的陶瓷颗粒填充范围更全面，数量及厚度更大，膜面致密，复合隔膜的综合性能更好。

综上所述，通过控制两亲性纳米纤维长径比与纳米纤维和陶瓷的比例，高耐热轻薄涂层隔膜可以具备两亲性纳米纤维的性能与结构优势，同时结合陶瓷的耐热性及透气性优势。上述实例两亲性纳米纤维素长径比为 50~125，两亲性纳米纤维与氧化铝的质量比为（4~6）：100，考虑材料的性能优势，并结合结构特性，高长径比的纳米纤维在适当浆料浓度下形成顺延取向，在涂层上形成交织网络结构，增加与陶瓷颗粒的结合位点，利于陶瓷颗粒的吸附与填充，强支撑力可以很好地抵御穿刺与拉伸，同时提高破膜温度，发挥纤维良好的耐热性。纤维的亲水亲油特性不仅可促进电解液润湿，提高吸液保液率，还增强涂层与聚烯烃基材之间的粘结力，减少胶黏剂的添加，有利于降低隔膜透气时间、内阻及水分。

以上涉及到公知常识的内容不作详细描述，本领域的技术人员能够理解。

以上所述仅为本发明的一些具体实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。本项发明的技术性范围并不局限于说明书上的内容，必须要根据权利要求范围来确定其技术性范围。

权 利 要 求 书

1、一种复合隔膜，其特征在于，包括：一基膜、一第一纳米纤维层、以及一陶瓷粉末；其中，所述第一纳米纤维层位于所述基膜的一第一侧；所述陶瓷粉末形成一第一陶瓷涂层位于所述第一纳米纤维层与所述基膜之间，或所述陶瓷粉末添加于所述第一纳米纤维层中。

2、根据权利要求 1 所述的复合隔膜，其特征在于，在所述陶瓷粉末形成所述第一陶瓷涂层位于所述第一纳米纤维层与所述基膜之间的情况下，所述第一纳米纤维层包括：纳米纤维与粘结剂。

3、根据权利要求 2 所述的复合隔膜，其特征在于，在所述陶瓷粉末形成所述第一陶瓷涂层位于所述第一纳米纤维层与所述基膜之间的情况下，所述纳米纤维间交互堆迭连接，以形成二维网络结构。

4、根据权利要求 2 所述的复合隔膜，其特征在于，在所述陶瓷粉末形成所述第一陶瓷涂层位于所述第一纳米纤维层与所述基膜之间的情况下，所述纳米纤维包括：二钛酸钡纳米线、羟基磷灰石纳米线、磷酸钙纳米线、硅酸钙纳米线、及羧甲基纤维素纳米线中的一种或多种；且/或，所述粘结剂包括：聚甲基丙烯酸酯类、聚丙烯酰胺类、苯乙酸酯类、苯丙烯酸酯类、聚偏氟乙烯、及聚乙烯醇中的一种或多种；且/或，所述陶瓷粉末包括：氧化铝、勃姆石、钛酸钡、二氧化硅、及氢氧化镁无机物中的一种或多种。

5、根据权利要求 1 所述的复合隔膜，其特征在于，在所述陶瓷粉末形成所述第一陶瓷涂层位于所述第一纳米纤维层与所述基膜之

间的情况下，所述第一纳米纤维层的面密度为 0.1g/m^2 至 3g/m^2 ；且/或，所述第一陶瓷涂层的面密度为 0.5g/m^2 至 3g/m^2 。

6、根据权利要求 5 所述的复合隔膜，其特征在于，在所述陶瓷粉末形成所述第一陶瓷涂层位于所述第一纳米纤维层与所述基膜之间的情况下，所述第一陶瓷涂层与所述第一纳米纤维层之间的面密度比为 $\leq 6:1$ 。

7、根据权利要求 2 所述的复合隔膜，其特征在于，在所述陶瓷粉末形成所述第一陶瓷涂层位于所述第一纳米纤维层与所述基膜之间的情况下，所述纳米纤维的长径比为 20 至 100；且/或，所述纳米纤维的粒径 D50 为 $0.5\mu\text{m}$ 至 $6.5\mu\text{m}$ ；且/或，所述纳米纤维的比表面积为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 至 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

8、根据权利要求 2 所述的复合隔膜，其特征在于，在所述陶瓷粉末形成所述第一陶瓷涂层位于所述第一纳米纤维层与所述基膜之间的情况下，所述陶瓷粉末的粒径 D50 为 $0.3\mu\text{m}$ 至 $1\mu\text{m}$ ；且/或，所述陶瓷粉末的比表面积为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 至 $12\text{m}^2/\text{g}$ 。

9、根据权利要求 1 所述的复合隔膜，其特征在于，在所述陶瓷粉末添加于所述第一纳米纤维层中的情况下，所述第一纳米纤维层包括：两亲性纳米纤维及所述陶瓷粉末。

10、根据权利要求 9 所述的复合隔膜，其特征在于，在所述陶瓷粉末添加于所述第一纳米纤维层中的情况下，所述两亲性纳米纤维包括：两亲性纳米纤维素、两亲性纤维素纳米晶须、两亲性纤维素纳米纤丝、与两亲性微纤化纤维素中的一种或多种；且/或，所述陶瓷粉

末包括：氧化铝、氧化钛、勃姆石、氮化硅、碳化硼、和硫酸钡中的一种或多种。

11、根据权利要求 9 所述的复合隔膜，其特征在于，在所述陶瓷粉末添加于所述第一纳米纤维层中的情况下，所述两亲性纳米纤维的热分解温度 $\geq 275^{\circ}\text{C}$ ；且/或，所述两亲性纳米纤维的密度 $\leq 1.6\text{g}/\text{cm}^3$ ；且/或，所述两亲性纳米纤维的直径为 4nm 至 20nm；且/或，所述两亲性纳米纤维的长度为 100nm 至 500nm；且/或，所述两亲性纳米纤维的长径比为 5 至 125。

12、根据权利要求 9 所述的复合隔膜，其特征在于，在所述陶瓷粉末添加于所述第一纳米纤维层中的情况下，所述陶瓷粉末的粒径 D50 为 100nm 至 1000nm。

13、根据权利要求 9 所述的复合隔膜，其特征在于，在所述陶瓷粉末添加于所述第一纳米纤维层中的情况下，所述两亲性纳米纤维与所述陶瓷粉末的质量比为(1 至 20):100；且/或，于所述两亲性纳米纤维的密度以 A1 表示，所述陶瓷粉末的密度以 A2 表示，且 A1 与 A2 的单位相同下， $A1 < 1/2 \times A2$ 。

14、根据权利要求 9 所述的复合隔膜，其特征在于，在所述陶瓷粉末添加于所述第一纳米纤维层中的情况下，所述第一纳米纤维层更包括：粘结剂。

15、根据权利要求 14 所述的复合隔膜，其特征在于，在所述陶瓷粉末添加于所述第一纳米纤维层中的情况下，所述粘结剂包括：聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸羟乙酯和聚乙烯醇中的

一种或多种。

16、根据权利要求 14 所述的复合隔膜，其特征在于，在所述陶瓷粉末添加于所述第一纳米纤维层中的情况下，所述陶瓷粉末与所述两亲性纳米纤维的总质量占所述第一纳米纤维层的质量的 95wt% 至 99wt%。

17、根据权利要求 9 所述的复合隔膜，其特征在于，在所述陶瓷粉末添加于所述第一纳米纤维层中的情况下，所述两亲性纳米纤维的亲水基团包括：羟基、羧基、氨基、季胺基、醛基、磺酸基、和磷酸基中的一种或多种，所述两亲性纳米纤维的亲油基团包括：烷基、苯基、环烷基中的一种或多种。

18、一种权利要求 1 所述的复合隔膜的制备方法，其特征在于，包括：（S1）将一含纳米纤维的浆料涂布在所述基膜的第一侧；以及（S2）干燥所述含纳米纤维的浆料以形成所述第一纳米纤维层；其中，所述制备方法于步骤（S1）之前更包括：（S01）将一含所述陶瓷粉末的浆料涂布在所述基膜的第一侧；以及（S02）干燥所述含陶瓷粉末的浆料以形成所述第一陶瓷涂层；或于步骤（S1）之前更包括：（S0）添加所述陶瓷粉末至所述浆料。

19、根据权利要求 18 所述的制备方法，其特征在于，于所述制备方法于步骤（S1）之前包括：（S01）的情况下，所述纳米纤维的长径比为 20 至 100，所述纳米纤维的粒径 D50 为 0.5 μ m 至 6.5 μ m，所述纳米纤维的比表面积为 2m²/g 至 20m²/g；于所述制备方法于步骤（S1）之前更包括：（S0）的情况下，所述纳米纤维为两亲性纳米纤维。

维。

20、一种电池，其特征在于，包括：一隔膜，所述隔膜包括：根据权利要求 1 所述的复合隔膜。