



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107799703 A

(43)申请公布日 2018.03.13

(21)申请号 201610753936.0

(22)申请日 2016.08.29

(71)申请人 比亚迪股份有限公司

地址 518118 广东省深圳市坪山新区比亚  
迪路3009号

(72)发明人 胡家玲 单军 胡刚 何龙

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限  
公司 11283

代理人 韩冰 严政

(51) Int. Cl.

H01M 2/16(2006.01)

H01M 2/14(2006.01)

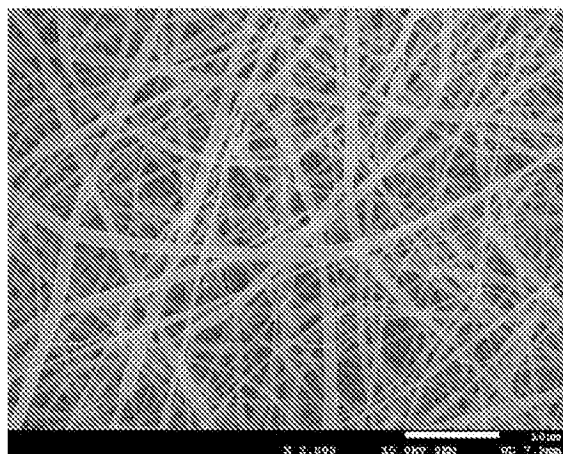
权利要求书8页 说明书34页 附图1页

### (54)发明名称

一种聚合物复合膜及其制备方法以及包括  
其的锂离子电池

### (57)摘要

本发明公开了一种聚合物复合膜及其制备方法及其包括其的锂离子电池。该聚合物复合膜包括聚合物基膜,该聚合物基膜包括相对设置的第一表面和第二表面,所述聚合物复合膜还包括在所述聚合物基膜的第一表面上由内至外依次设置的第一陶瓷层、第一耐热纤维层、以及第一粘结层;其中第一耐热纤维层的材料中同时含有第一高分子材料和第二高分子材料,第一高分子材料为熔点在180℃以上的耐热高分子材料;第二高分子材料的熔点低于第一高分子材料、且第二高分子材料在25℃的电解液中的吸液率在40%以上,误差为±5%。该聚合物复合膜通过同时采用第一高分子材料和第二高分子材料,有利于提高该聚合物复合膜的高温稳定性以及高温条件下的机械性能。



1. 一种聚合物复合膜,其特征在于,所述聚合物复合膜包括聚合物基膜,所述聚合物基膜包括相对设置的第一表面和第二表面,所述聚合物复合膜还包括在所述聚合物基膜的第一表面上由内至外依次形成的第一陶瓷层、第一耐热纤维层、以及第一粘结层;其中,所述第一耐热纤维层的材料中同时含有第一高分子材料和第二高分子材料;所述第一高分子材料为熔点在180℃以上的耐热高分子材料;所述第二高分子材料的熔点低于所述第一高分子材料、且所述第二高分子材料在25℃的电解液中的吸液率在40%以上,误差为±5%。

2. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述第一高分子材料在25℃的电解液中的吸液率低于5%,误差为±5%。

3. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述第一高分子材料的玻璃化转变温度在100℃以上。

4. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述第二高分子材料的熔点为100~150℃;优选所述第二高分子材料的玻璃化转变温度在25℃以下。

5. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述第二高分子材料的25℃吸液率为40~100%,误差为±5%。

6. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述耐热纤维层的材料为所述第一高分子材料和所述第二高分子材料的共混物。

7. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述耐热纤维层中第一高分子材料和第二高分子材料的重量比为0.5~10:1,优选为1~5:1,更优选为1~3:1。

8. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,

所述第一高分子材料选自聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚酰胺酰亚胺、聚酰胺酸和聚乙烯吡咯烷酮中的一种或者几种;

所述第二高分子材料选自改性聚偏氟乙烯、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯和聚氧化乙烯中的一种或者几种;优选所述改性聚偏氟乙烯为聚偏氟乙烯-六氟丙烯;优选所述聚丙烯酸酯为聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸甲酯中的一种或几种。

9. 根据权利要求8所述的聚合物复合膜,其中,所述第一高分子材料为聚醚酰亚胺,所述第二高分子材料为聚偏氟乙烯-六氟丙烯;

优选所述耐热纤维层的材料为聚醚酰亚胺和聚偏氟乙烯-六氟丙烯的共混物。

10. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述耐热纤维层中的纤维直径为100~2000nm,所述耐热纤维层的厚度为0.5~30μm。

11. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述耐热纤维层的孔隙率为75%~93%,面密度为0.2~15g/m<sup>2</sup>。

12. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述第一陶瓷层含有陶瓷颗粒和粘结剂,且所述第一陶瓷层在1μm厚度下的面密度ρ满足 $1.8\text{mg}/\text{cm}^2 < \rho \leq 2.7\text{mg}/\text{cm}^2$ ;优选满足 $1.85\text{mg}/\text{cm}^2 \leq \rho \leq 2.65\text{mg}/\text{cm}^2$ ,更优选满足 $1.9\text{mg}/\text{cm}^2 \leq \rho \leq 2.6\text{mg}/\text{cm}^2$ ;

优选地,所述陶瓷颗粒选自Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、BaSO<sub>4</sub>、BaO、TiO<sub>2</sub>、CuO、MgO、Mg(OH)<sub>2</sub>、LiAlO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CNT、BN、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、WC、BC、AlN、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、MoS<sub>2</sub>、α-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、PbTiO<sub>3</sub>、TiB<sub>2</sub>、CaSiO<sub>3</sub>、分子筛、粘土、勃姆石和高岭土中的一种或几种,更优选所述陶瓷颗粒的平均粒径为200~800nm;

优选地,所述粘结剂为玻璃化温度满足-40℃至0℃的聚丙烯酸酯;

优选地,所述第一陶瓷层的单面厚度为1-5 $\mu\text{m}$ 。

13. 根据权利要求12所述的聚合物复合膜,其中,在所述第一陶瓷层中,相对于100重量份的所述陶瓷颗粒,所述粘结剂的含量为2~8重量份;

优选地,在所述第一陶瓷层中,相对于100重量份的所述陶瓷颗粒,还包括0.3~1重量份的分散剂、0.5~1.8重量份的增稠剂、以及0~1.5重量份的表面处理剂,且所述分散剂的数均分子量在5万以下;

优选地,在所述第一陶瓷层中,相对于100重量份的所述陶瓷颗粒,所述粘结剂的含量为4-6重量份,所述分散剂的含量为0.4-0.8重量份,所述增稠剂的含量为0.7-1.5重量份,所述表面处理剂的含量为0.5-1.2重量份;

优选地,所述分散剂为聚丙烯酸盐、脂肪族聚乙二醇醚、硅酸盐类、磷酸盐类和古尔胶中的至少一种;

优选地,所述增稠剂为聚丙烯酸盐、聚丙烯酸盐共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素类衍生物和聚丙烯酰胺中的至少一种;

优选地,所述表面处理剂为3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷和/或3-缩水甘油基丙基三乙氧基硅烷。

14. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述第一粘结层含有丙烯酸酯类交联聚合物以及苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物,和/或,偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物,且所述粘结层的孔隙率为40~65%;

优选地,所述丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为-20 $^{\circ}\text{C}$ ~60 $^{\circ}\text{C}$ ,所述苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物的玻璃化转变温度为-30 $^{\circ}\text{C}$ ~50 $^{\circ}\text{C}$ ,所述偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的玻璃化转变温度为-65 $^{\circ}\text{C}$ ~-40 $^{\circ}\text{C}$ 。

15. 根据权利要求14所述的聚合物复合膜,其中,

所述第一粘结层含有丙烯酸酯类交联聚合物和苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物且不含有偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物,所述丙烯酸酯类交联聚合物与苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物的重量比为1:0.05~2;或者,

所述第一粘结层含有丙烯酸酯类交联聚合物和偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物且不含有苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物,所述丙烯酸酯类交联聚合物与偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的重量比为1:0.3~25;或者,

所述第一粘结层含有丙烯酸酯类交联聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物和偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物,所述丙烯酸酯类交联聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物与偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的重量比为1:0.01~2:0.3~5。

16. 根据权利要求14所述的聚合物复合膜,其中,所述丙烯酸酯类交联聚合物为第二丙烯酸酯类交联聚合物、第三丙烯酸酯类交联聚合物、或者第一丙烯酸酯类交联聚合物与第二丙烯酸酯类交联聚合物和/或第三丙烯酸酯类交联聚合物的混合物;

所述第一丙烯酸酯类交联聚合物含有70~80重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、10~20重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述第二丙烯酸酯类交联聚合物含有30~40重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、50~60重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述第三丙烯酸酯类交联聚合物含有50~80重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2

~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、15~40重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段;所述第一丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为50℃~60℃,所述第二丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为-20℃~-5℃,所述第三丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为30℃~50℃;

所述苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物含有40~50重量%的聚苯乙烯链段、5~15重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、30~40重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段;所述苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物的玻璃化转变温度为15~30℃;

所述偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物含有80~98重量%的聚偏氟乙烯链段和2~20重量%的聚六氟丙烯链段;所述偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的玻璃化转变温度为-60℃~-40℃。

17. 根据权利要求14所述的聚合物复合膜,其中,

所述第一粘结层含有第一丙烯酸酯类交联聚合物、第二丙烯酸酯类交联聚合物和苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物且不含有偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物,且所述第一丙烯酸酯类交联聚合物、第二丙烯酸酯类交联聚合物与苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物的重量比为5~10:1:10~13;或者,

所述第一粘结层含有第一丙烯酸酯类交联聚合物、第二丙烯酸酯类交联聚合物和偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物且不含有苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物,所述第一丙烯酸酯类交联聚合物、第二丙烯酸酯类交联聚合物与偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的重量比为5~15:1:5~12;或者,

所述第一粘结层含有第二丙烯酸酯类交联聚合物和偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物且不含有苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物,所述第二丙烯酸酯类交联聚合物与偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的重量比为1:5~20;或者,

所述第一粘结层含有第二丙烯酸酯类交联聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物和偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物,所述第二丙烯酸酯类交联聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物与偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的重量比为1:0.5~2:1~5;或者,

所述第一粘结层含有第三丙烯酸酯类交联聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物和偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物,所述第三丙烯酸酯类交联聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物与偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的重量比为1:0.5~2:1~5;或者,

所述第一粘结层含有第一丙烯酸酯类交联聚合物、第二丙烯酸酯类交联聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物和偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物,第一丙烯酸酯类交联聚合物、第二丙烯酸酯类交联聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物与偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的重量比为10~15:1:0.5~2:5~10;

其中,所述第一丙烯酸酯类交联聚合物含有70~80重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、10~20重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述第二丙烯酸酯类交联聚合物含有30~40重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、50~60重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述第三丙烯酸酯类交联聚合物含有50~80重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、15~40重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物含有40~50重量%的聚苯乙烯

链段、5~15重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、30~40重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物含有80~98重量%的聚偏氟乙烯链段和2~20重量%的聚六氟丙烯链段;所述第一丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为50℃~60℃,所述第二丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为-20℃~-5℃,所述第三丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为30℃~50℃,所述苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物的玻璃化转变温度为15~30℃,所述偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的玻璃化转变温度为-60℃~-40℃。

18. 根据权利要求14所述的聚合物复合膜,其中,所述第一粘结层中还含有丙烯腈-丙烯酸酯共聚物、氯丙共聚物和丁苯共聚物中的至少一种;

优选地,当所述第一粘结层中还含有丙烯腈-丙烯酸酯共聚物时,所述丙烯腈-丙烯酸酯共聚物与丙烯酸酯类交联聚合物的重量比为0.05~2:1;

优选地,当所述第一粘结层中还含有氯丙共聚物时,所述氯丙共聚物与丙烯酸酯类交联聚合物的重量比为0.15~7:1;

优选地,当所述第一粘结层中还含有丁苯共聚物时,所述丁苯共聚物与丙烯酸酯类交联聚合物的重量比为0.05~2:1。

19. 根据权利要求14所述的聚合物复合膜,其中,所述第一粘结层的单面面密度为0.05~0.9mg/cm<sup>2</sup>;所述第一粘结层的单面厚度为0.1~1μm。

20. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述聚合物复合膜由依次层叠设置的所述聚合物基膜、所述第一陶瓷层、所述第一耐热纤维层、以及所述第一粘结层组成。

21. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述聚合物复合膜还包括在所述聚合物基膜的第二表面上由内至外依次设置的第二陶瓷层和第二粘结层,所述第二陶瓷层与所述第一陶瓷层相同或不同,所述第二粘结层与所述第一粘结层相同或不同;

优选所述聚合物复合膜由依次层叠设置的所述第二粘结层、所述第二陶瓷层、所述聚合物基膜、所述第一陶瓷层、所述第一耐热纤维层和所述第一粘结层组成。

22. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述聚合物复合膜还包括在所述聚合物基膜的第二表面上由内至外依次设置的第二陶瓷层、第二耐热纤维层和第二粘结层,所述第二陶瓷层与所述第一陶瓷层相同或不同,所述第二耐热纤维层与所述第一耐热纤维层相同或不同,所述第二粘结层与所述第一粘结层相同或不同;

优选所述聚合物复合膜由依次层叠设置的所述第二粘结层、所述第二耐热纤维层、所述第二陶瓷层、所述聚合物基膜、所述第一陶瓷层、所述第一耐热纤维层和所述第一粘结层组成。

23. 一种聚合物复合膜的制备方法,其特征在于,该制备方法包括如下步骤:

S1、提供聚合物基膜,所述聚合物基膜包括相对设置的第一表面和第二表面;

S2、在所述聚合物基膜的第一表面上形成第一陶瓷层;

S3、配制含有第一高分子材料和第二高分子材料的纺丝溶液,将所述纺丝溶液通过静电纺丝在所述第一陶瓷层的表面上形成第一耐热纤维层;

S4、在所述第一耐热纤维层的表面上形成第一粘结层;

所述第一高分子材料为熔点在180℃以上的耐热高分子材料;所述第二高分子材料的熔点低于所述第一高分子材料、且所述第二高分子材料在25℃的电解液中的吸液率在40%

以上,误差为 $\pm 5\%$ ;

优选所述第一高分子材料在 $25^{\circ}\text{C}$ 的电解液中的吸液率为零低于 $5\%$ ,误差为 $\pm 5\%$ ;

优选所述第一高分子材料的玻璃化转变温度在 $100^{\circ}\text{C}$ 以上;

优选所述第二高分子材料的熔点为 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ ;优选所述第二高分子材料的玻璃化转变温度在 $25^{\circ}\text{C}$ 以下;

优选所述第二高分子材料的 $25^{\circ}\text{C}$ 吸液率为 $40\sim 100\%$ ,误差为 $\pm 5\%$ 。

24. 根据权利要求23所述的制备方法,其中,第一高分子材料和第二高分子材料的重量比为 $0.5\sim 10:1$ ,优选为 $1\sim 5:1$ ,更优选为 $1\sim 3:1$ 。

25. 根据权利要求23所述的制备方法,其中,所述步骤S3中,

所述第一高分子材料选自聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚酰胺酰亚胺、聚酰胺酸和聚乙烯吡咯烷酮中的一种或几种;

所述第二高分子材料选自改性聚偏氟乙烯、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯和聚乙烯中的一种或几种,优选所述改性聚偏氟乙烯为聚偏氟乙烯-六氟丙烯;优选所述聚丙烯酸酯为聚丙烯酸甲酯、聚丙烯乙酯、聚甲基丙烯酸甲酯中的一种或多种。

26. 根据权利要求23所述的制备方法,其中,所述步骤S3包括:

S31、分别独立地配制含有第一高分子材料的纺丝溶液A和含有第二高分子材料的纺丝溶液B;

S32、采用所述纺丝溶液A和纺丝溶液B同时进行静电纺丝形成所述第一耐热纤维层。

27. 根据权利要求23所述的制备方法,其中,所述步骤S3包括:

S31、将所述第一高分子材料和所述第二高分子材料共混,形成共混物;再配制含有所述共混物的纺丝溶液;

S32、采用所述纺丝溶液进行静电纺丝形成所述第一耐热纤维层。

28. 根据权利要求23所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S3中在完成静电纺丝后,还包括在 $50\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、 $0.5\sim 10\text{MPa}$ 的压力下进行压膜。

29. 根据权利要求23所述的制备方法,其中,所述步骤S2中第一陶瓷层的制备方法包括:将陶瓷颗粒、粘结剂、分散剂和增稠剂按照重量比 $100:(2\sim 8):(0.3\sim 1):(0.5\sim 1.8)$ 混合搅拌得到第一陶瓷层浆料,并将所述第一陶瓷层浆液涂覆于所述聚合物基膜的第一表面上,烘干得到第一陶瓷层;其中所述分散剂的数均分子量为5万以下;

优选地,所述步骤S2中,所述搅拌的转速为 $3000\sim 10000\text{rpm}$ ,更优选为 $3000\sim 9000\text{rpm}$ ;所述搅拌的时间为 $30\sim 120\text{min}$ ;

优选地,所述步骤S2中,将陶瓷颗粒、粘结剂、分散剂和增稠剂按照重量比 $100:(4\sim 6):(0.4\sim 0.8):(0.7\sim 15)$ 的比例搅拌混合。

30. 根据权利要求29所述的制备方法,其中,所述步骤S2中,

所述陶瓷颗粒选自 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CNT}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{BC}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{CaSiO}_3$ 、分子筛、粘土、勃姆石和高岭土中的至少一种,优选所述陶瓷颗粒的平均粒径为 $200\sim 800\text{nm}$ ,优选为 $300\sim 600\text{nm}$ ;

所述粘结剂为玻璃化温度满足 $-40^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ 的聚丙烯酸酯;

所述分散剂为聚丙烯酸盐、脂肪族聚乙二醇醚、硅酸盐类、磷酸盐类和古尔胶中的至少

一种；

所述增稠剂为聚丙烯酸盐、聚丙烯酸盐共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素类衍生物和聚丙烯酰胺中的至少一种。

31. 根据权利要求29所述的制备方法,其中,所述步骤S2中混合得到的第一陶瓷层浆液中还含有表面处理剂,所述表面处理剂为3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷和/或3-缩水甘油基丙基三乙氧基硅烷;

优选地,相对于100重量份的所述陶瓷颗粒,所述表面处理剂的用量为1.5重量份以下,更优选为0.5-1.2重量份。

32. 根据权利要求23所述的制备方法,其中,所述步骤S4包括:

将含有自交联型纯丙乳液以及自交联型苯丙乳液,和/或,偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液的浆料附着在所述第一耐热纤维层的表面上,接着进行干燥,以在所述第一耐热纤维层的表面上形成孔隙率为40~65%的第一粘结层;

优选地,所述自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为-20℃~60℃,所述自交联型苯丙乳液中的苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物的玻璃化转变温度为-30℃~50℃,所述偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液中的偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的玻璃化转变温度为-65℃~-40℃。

33. 根据权利要求32所述的方法,其中,所述步骤S4中,

所述浆料含有自交联型纯丙乳液与自交联型苯丙乳液且不含有偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液,所述自交联型纯丙乳液与自交联型苯丙乳液的固含量的重量比为1:0.05~2;或者,

所述浆料含有自交联型纯丙乳液与偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液且不含有自交联型苯丙乳液,所述自交联型纯丙乳液与偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液的固含量的重量比为1:0.3~25;或者,

所述浆料含有自交联型纯丙乳液、自交联型苯丙乳液、偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液,所述自交联型纯丙乳液、自交联型苯丙乳液、偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液的固含量的重量比为1:0.01~2:0.3~5。

34. 根据权利要求32所述的方法,其中,所述步骤S4中,

所述自交联型纯丙乳液为第二自交联型纯丙乳液、第三自交联型纯丙乳液、或者第一自交联型纯丙乳液与第二自交联型纯丙乳液和/或第三自交联型纯丙乳液的混合物;

所述第一自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物含有70~80重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、10~20重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述第二自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物含有30~40重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、50~60重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述第三自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物含有50~80重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、15~40重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段;所述第一自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为50℃~60℃,所述第二自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为-20℃~-5℃,所述第三自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为30℃~50℃;

所述自交联型苯丙乳液中的苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物含有40~50重量%的聚苯乙烯链段、5~15重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、30~40重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段；所述苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物的玻璃化转变温度为15~30℃；

所述偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液中的偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物含有80~98重量%的聚偏氟乙烯链段和2~20重量%的聚六氟丙烯链段；所述偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的玻璃化转变温度为-60℃~-40℃。

35. 根据权利要求32所述的方法，其中，所述步骤S4中，

所述浆料含有第一自交联型纯丙乳液、第二自交联型纯丙乳液和自交联型苯丙乳液且不含有偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液，第一自交联型纯丙乳液、第二自交联型纯丙乳液与自交联型苯丙乳液的固含量的重量比为5~10:1:10~13；或者，

所述浆料含有第一自交联型纯丙乳液、第二自交联型纯丙乳液以及偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液且不含有自交联型苯丙乳液，所述第一自交联型纯丙乳液、第二自交联型纯丙乳液与偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液的固含量的重量比为5~15:1:5~12；或者，

所述浆料含有第二自交联型纯丙乳液以及偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液且不含有自交联型苯丙乳液，所述第二自交联型纯丙乳液与偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液的固含量的重量比为1:5~20；或者，

所述浆料含有第二自交联型纯丙乳液、自交联型苯丙乳液以及偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液，所述第二自交联型纯丙乳液、自交联型苯丙乳液与偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液的固含量的重量比为1:0.5~2:1~5；或者；

所述浆料含有第三自交联型纯丙乳液、自交联型苯丙乳液以及偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液，所述第三自交联型纯丙乳液、自交联型苯丙乳液与偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液的固含量的重量比为1:0.5~2:1~5；或者；

所述浆料含有第一自交联型纯丙乳液、第二自交联型纯丙乳液、自交联型苯丙乳液以及偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液，第一自交联型纯丙乳液、第二自交联型纯丙乳液、自交联型苯丙乳液与偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液的固含量的重量比为10~15:1:0.5~2:5~10；

所述第一自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物含有70~80重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、10~20重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段，所述第二自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物含有30~40重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、50~60重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段，所述第三自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物含有50~80重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、15~40重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段，所述自交联型苯丙乳液中的苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物含有40~50重量%的聚苯乙烯链段、5~15重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、30~40重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段，所述偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液中的偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物含有80~98重量%的聚偏氟乙烯链段和2~20重量%的聚六氟丙烯链段；所述第一自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化



转变温度为 $50^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ ,所述第二自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为 $-20^{\circ}\text{C}\sim -5^{\circ}\text{C}$ ,所述第三自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为 $30^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ ,所述苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物的玻璃化转变温度为 $15\sim 30^{\circ}\text{C}$ ,所述偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的玻璃化转变温度为 $-60^{\circ}\text{C}\sim -40^{\circ}\text{C}$ 。

36. 根据权利要求32所述的方法,其中,所述步骤S4中,

所述浆料中还含有丙烯腈和丙烯酸酯的共聚乳液、氯丙乳液和丁苯胶乳中的至少一种;

优选地,当所述浆料中还含有丙烯腈和丙烯酸酯的共聚乳液时,所述丙烯腈和丙烯酸酯的共聚乳液与自交联型纯丙乳液的固含量的重量比为 $0.05\sim 2:1$ ;

优选地,当所述浆料中还含有氯丙乳液时,所述氯丙乳液与自交联型纯丙乳液的固含量的重量比为 $0.15\sim 7:1$ ;

优选地,当所述浆料中还含有丁苯胶乳时,所述丁苯胶乳与自交联型纯丙乳液的固含量的重量比为 $0.05\sim 2:1$ 。

37. 根据权利要求32所述的方法,其中,所述附着的方法为喷涂法和/或丝网印刷法;所述喷涂法和丝网印刷法的操作温度各自独立地为 $30\sim 80^{\circ}\text{C}$ ;所述干燥的温度为 $30\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

38. 根据权利要求23所述的方法,其中,所述方法还包括:

所述步骤S2中在所述聚合物基膜的第二表面上形成第二陶瓷层;

所述步骤S4中在所述第二陶瓷层的表面上形成第二粘结层。

39. 根据权利要求23所述的方法,其中,所述方法还包括:

所述步骤S2中在所述聚合物基膜的第二表面上形成第二陶瓷层;

所述步骤S3中在所述第二陶瓷层的表面上形成第二耐热纤维层;

所述步骤S4中在所述第二耐热纤维层的表面上形成第二粘结层。

40. 由权利要求23至39中任意一项所述的方法制备得到的聚合物复合膜。

41. 一种锂离子电池,其特征在于,该锂离子电池包括正极、负极和位于所述正极和负极之间的电池隔膜,所述电池隔膜为权利要求1至22以及40中任意一项所述的聚合物复合膜。

## 一种聚合物复合膜及其制备方法以及包括其的锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,具体地,涉及一种聚合物复合膜及其制备方法;本发明还包括一种采用前述聚合物复合膜的锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池主要由正/负极材料、电解质、隔膜及电池外壳包装材料组成。隔膜是锂离子电池的重要组成部分,用于起着分隔正、负极,防止电池内部短路;其允许电解质离子自由通过,完成电化学反应过程的作用。其性能决定了电池的界面结构、内阻等,直接影响电池的倍率性能、循环性能以及安全性能(耐高温性能)等特性,性能优异的隔膜对提高电池的综合性能具有重要的作用,被业界称为电池的“第三电极”。

[0003] 传统隔膜的制备方法主要有“熔融拉伸法”和“热致相分离法”两大类,其中,“熔融拉伸法”的制备原理是聚烯烃等聚合物熔体在高应力场下结晶,形成具有垂直于挤出方向而又平行排列的片晶结构,然后经过热处理得到所谓硬弹性材料。具有硬弹性的聚合物膜拉伸后片晶之间分离,并出现大量微纤,由此而形成大量的微孔结构,再经过热定型即制得微孔膜。其中“热致相分离法”是近年来发展起来的一种制备微孔膜的方法,它是利用聚烯烃等高聚物与某些高沸点的小分子化合物在较高温度(一般高于聚合物的熔化温度 $T_m$ )时,形成均相溶液,降低温度又发生固-液或液-液相分离,这样在富聚合物相中含有添加物相,而富添加物相中又含有聚合物相,拉伸后除去低分子物则可制成互相贯通的微孔膜材料。

[0004] 然而,采用“熔融拉伸法”制备的隔膜,虽然成本相对较低,机械强度(韧性和强度)相对较好,但是耐高温稳定性(热收缩)却欠佳;而采用“热致相分离法”制备的隔膜,虽然耐高温稳定性得到了改善,然而其成本相对较高,而且材料的机械强度变差(变硬),限制了其在电池领域的发展。

[0005] 研发人员一直在寻找一种能够在兼顾隔膜韧性与耐高温稳定性能的方式,以适应于电池行业的快速发展。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种聚合物复合膜及其制备方法以及包括其的锂离子电池,以改善聚合物复合膜的耐高温稳定性。

[0007] 为了实现上述目的,根据本发明的第一个方面,提供了一种聚合物复合膜,该聚合物复合膜包括聚合物基膜,该聚合物基膜包括相对设置的第一表面和第二表面,该聚合物复合膜还包括在所述聚合物基膜的第一表面上由内至外依次设置的第一陶瓷层、第一耐热纤维层、以及第一粘结层;其中,聚合物基膜聚合物基膜,所述第一耐热纤维层的材料中同时含有第一高分子材料和第二高分子材料;所述第一高分子材料为熔点在 $180^{\circ}\text{C}$ 以上的耐热高分子材料;所述第二高分子材料的熔点低于所述第一高分子材料、且所述第二高分子材料在 $25^{\circ}\text{C}$ 的电解液中的吸液率在40%以上,误差为 $\pm 5\%$ 。

[0008] 根据本发明的第二个方面,提供了一种聚合物复合膜的制备方法,该制备方法包

括如下步骤：S1、提供聚合物基膜，所述聚合物基膜包括相对设置的第一表面和第二表面；S2、在所述聚合物基膜的第一表面上形成第一陶瓷层；S3、配制含有第一高分子材料和第二高分子材料的纺丝溶液，将所述纺丝溶液通过静电纺丝在所述第一陶瓷层的表面上形成第一耐热纤维层；S4、在所述第一耐热纤维层的表面上形成第一粘结层；所述第一高分子材料为熔点在180℃以上的耐热高分子材料；所述第二高分子材料的熔点低于所述第一高分子材料、且所述第二高分子材料在25℃的电解液中的吸液率在40%以上，误差为±5%。

[0009] 根据本发明的第三个方面，提供了一种锂离子电池，该锂离子电池包括正极、负极和位于所述正极和负极之间的电池隔膜，所述电池隔膜为本发明所述的聚合物复合膜。

[0010] 应用本发明的聚合物复合膜及其制备方法以及包括其的锂离子电池，具有以下有益效果：

[0011] (1)通过采用耐热高分子材料作为第一高分子材料，有利于改善聚合物复合膜的耐高温性能(横向/纵向热收缩率)，使得聚合物复合膜在高温(180℃)下的热收缩较小，进而有利于避免因电池发热(例如微小短路引发的)造成聚合物复合膜收缩所导致的正负极接触，从而保证了电池的安全性能。

[0012] (2)通过采用25℃吸液率在40%以上的第二高分子材料，利用该第二高分子材料在电解液中能够吸液溶胀，部分发生凝胶化的特点，使得凝胶化的第二高分子材料具有一定的粘性，进而有利于增强该第一耐热纤维层与第一陶瓷层之间、和/或该第一耐热纤维层与外层结构(第一粘结层或正负极)之间的相容性，增强该第一耐热纤维层与第一陶瓷层之间、和/或第一耐热纤维层与外层结构(第一粘结层或正负极)之间的结合力，有利于改善所制备的聚合物复合膜在高温条件下的机械性能。

[0013] (3)通过同时采用第一高分子材料和第二高分子材料，利用第一高分子熔点较高(在180℃以上)，能够在高温下保持较好强度的特点，使其成为整个纺丝纤维网络结构的骨架；而利用第二高分子材料(25℃吸液率在40%以上)在电解液中能够吸液溶胀，部分发生凝胶化的特点，使得凝胶化的第二高分子材料具有一定的粘性，进而附着在由第一高分子材料所形成的纺丝纤维网络结构的骨架上，对该纺丝纤维网络结构的骨架起到一定的增强作用，进而提高第一耐热纤维层以及聚合物复合膜的机械强度(横向拉伸强度、纵向拉伸强度以及针刺强度)。

[0014] (4)通过采用第一高分子材料和第二高分子材料形成第一耐热纤维层，这种第一耐热纤维层具有纺丝纤维的网络结构，这使得使得第二高分子材料发生凝胶化而产生的物质层(较薄)依附于第一高分子材料的表面，因此并不会阻碍锂离子的迁移，有利于在保持聚合物复合膜的离子电导率，进而在一定程度上提升电池的循环寿命等性能。

[0015] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

## 附图说明

[0016] 附图是用来提供对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本发明，但并不构成对本发明的限制。在附图中：

[0017] 图1示出了根据本发明实施例1得到的聚合物复合膜F1的SEM图片，放大倍数为2000倍。

## 具体实施方式

[0018] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。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。

[0019] 在本发明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。

[0020] 在本发明中提供了一种聚合物复合膜,该聚合物复合膜包括聚合物基膜,该聚合物基膜包括相对设置的第一表面和第二表面,所述聚合物复合膜还包括在所述聚合物基膜的第一表面上由内至外依次设置的第一陶瓷层、第一耐热纤维层、以及第一粘结层;其中,所述第一耐热纤维层的材料中同时含有第一高分子材料和第二高分子材料;所述第一高分子材料为熔点在180℃以上的耐热高分子材料;所述第二高分子材料的熔点低于所述第一高分子材料、且所述第二高分子材料在25℃的电解液中的吸液率在40%以上,优选为40-100%,误差为±5%。本发明中,此处误差为±5%是指在测量第二高分子材料的吸液率时存在的误差。

[0021] 在本发明中术语“吸液率”测量方法包括:将待测材料溶解在相应溶剂中,浇注形成指定尺寸的样品(例如直径为17mm的圆片),干燥后在充满氩气的手套箱(25℃)中,称取样品质量 $m_1$ ,然后将样品浸入到电解液(该电解液含有锂盐 $\text{LiPF}_6$ (六氟磷酸锂)和有机溶剂体系,所述锂盐的含量为1mol/L,所述有机溶剂体系以其总量100重量%为基准,含有32.5重量%的EC(碳酸乙烯酯)、32.5重量%的EMC(乙基甲基碳酸酯)、32.5重量%的DMC(二甲基碳酸酯)、2.5重量%的VC(碳酸亚乙烯酯))中24h,然后取出样品,用滤纸吸干样品表面的液体(不进行按压处理),并称量样品的质量 $m_2$ ,然后根据计算公式“吸液率= $(m_2-m_1)/m_1 \times 100\%$ ”,计算相应的吸液率。在吸液率的测量过程中,不同操作人员对于“用滤纸吸干样品表面液体”这一步骤的操作方式可能有所不同,这就可能会对测量结果有所影响,在本发明中允许测量误差为±5%。

[0022] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,所述第一高分子材料在25℃的电解液中的吸液率低于5%,误差为±5%;通过控制该第一高分子材料的吸液率,有利于更好的保持高温状态下,该第一高分子材料所形成的纺丝纤维网络结构的骨架,优化所制备的聚合物复合膜的耐热稳定性(耐热安全性)。

[0023] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,所述第一高分子材料的玻璃化转变温度在100℃以上。通过选择玻璃化转变温度在100℃以上的第一高分子材料,有利于优化所制备的聚合物复合膜在温度升高过程(室温至100℃)中保持较高的强度,使得通过在电解液中能够吸液溶胀,部分发生凝胶化的第二高分子材料能够更好的结合在由该第一高分子材料所形成的纺丝纤维网络结构的骨架上,进而优化所制备的聚合物复合膜的耐热稳定性。

[0024] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,可选的所述第一高分子材料包括但不限于聚醚酰亚胺(PEI)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚砜(PES)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚酰胺酸(PAA)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)中的一种或者几种。其中聚醚醚酮(PEEK)包括共聚醚醚酮

(CoPEEK)和改性聚醚醚酮,只要该聚醚醚酮的熔点满足上述要求即可。

[0025] 具体地,可以采用的第一高分子材料包括但不限于商购自沙伯基础创新塑料(上海)有限公司的ultem1000(玻璃化温度为215℃,在25℃的电解液中的吸液率为0.1%)、商购自杭州神华公司的K90牌号的聚乙烯吡咯烷酮产品(玻璃化温度为110~130℃,在25℃的电解液中的吸液率为1%)、商购自苏威公司的ketaspire牌号的聚醚醚酮产品(玻璃化温度为143℃,在25℃的电解液中的吸液率为0.5%)中的一种或多种。

[0026] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,所述第二高分子材料的熔点为100~150℃;所述第二高分子材料的玻璃化转变温度在25℃以下;通过选择玻璃化温度较低的第二高分子材料,能够便于在电池的正常使用寿命(室温至40℃)时,该第二高分子材料已经发生软化,并结合到由该第一高分子材料所形成的纺丝纤维网络结构的骨架上,进而优化所制备的聚合物复合膜的耐热稳定性。优选情况下,可选的所述第二高分子材料包括但不限于改性聚偏氟乙烯(PVDF)、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯和聚氧化乙烯(PEO)中的一种或者几种。

[0027] 需要说明的是,在本发明中第二高分子材料可以采用上述类型的原料(改性聚偏氟乙烯、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯和聚氧化乙烯),但其前提条件是所采用的原料必须满足本发明对于第二高分子材料的吸液率要求。以聚偏氟乙烯为例,通常未经改性的聚偏氟乙烯的吸液率为20~25%,其并不符合本发明的使用要求,本发明所选用的是通过改性使得吸液率满足上述要求的改性聚偏氟乙烯,例如聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP);以聚丙烯酸酯为例,吸液率满足上述要求的聚丙烯酸酯包括但不限于聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯以及聚丙烯酸乙酯。

[0028] 具体地,可以采用的第二高分子材料包括但不限于商购自阿克玛公司的LBG牌号的PVDF-HFP产品(玻璃化温度为-55~-40℃,在25℃的电解液中的吸液率为45~60%)、商购自阿拉丁公司的聚氧化乙烯产品(玻璃化温度为-65℃,在25℃的电解液中的吸液率为1000%, $M_w=600000$ )、商购自阿拉丁公司的聚甲基丙烯酸甲酯产品(在25℃的电解液中的吸液率为55%)中的一种或多种。优选地,所述所述第二高分子材料的25℃吸液率为40~100%,误差为±5%。

[0029] 根据本发明的聚合物复合膜,对于第一耐热纤维层中材料的选择并没有局限性,在同时采用第一高分子材料和第二高分子材料的基础上,还可以参照本领域常规用料要求适当的增加其他原料,例如纳米陶瓷颗粒等。当然,在本发明中所述第一耐热纤维层的材料中也可以是由所述第一高分子材料和所述第二高分子材料的共混物组成。通过将所述第一高分子材料和所述第二高分子材料的共混物用于制备本发明聚合物复合膜的第一耐热纤维层已经能够较好的实现本发明所欲达到的效果。

[0030] 根据本发明的聚合物复合膜,在第一耐热纤维层中第一高分子材料和第二高分子材料的重量比可以是任意的,只要在特定的第一高分子材料为主要原料的基础上,增加部分第二高分子材料就能够在一定程度上实现本发明的目的。然而,综合考虑整个聚合物复合膜的耐温稳定性与强度和韧性,在本发明中优选所述第一耐热纤维层中第一高分子材料和第二高分子材料的重量比为0.5~10:1,优选为1~5:1,更优选为1~3:1。

[0031] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,所述耐热纤维层的材料中第一高分子材料为聚醚酰亚胺,第二高分子材料为聚偏氟乙烯-六氟丙烯,更为优选的所述耐热纤维层

的材料为聚醚酰亚胺和聚偏氟乙烯-六氟丙烯的共混物。聚醚酰亚胺能够在高温下保持较好强度的特点,使其成为整个纺丝纤维网络结构的骨架,而聚偏氟乙烯-六氟丙烯在电解液中能够吸液溶胀,具有凝胶化的特性因而具备一定的粘结性,进而能够很好的附着在聚醚酰亚胺所形成的纺丝纤维网络结构的骨架上,对该纺丝纤维网络结构的骨架起到一定的增强作用,进而提高第一耐热纤维层以及聚合物复合膜的机械强度。

[0032] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,上述聚合物复合膜中,所述第一耐热纤维层的孔隙率为70%以上,优选为所述耐热纤维层的孔隙率为70~95%,最优选为75~95%。该第一耐热纤维层的孔隙率高,可有效保证聚合物复合膜的离子电导率。在本发明中第一耐热纤维层的孔隙率的测量方式为制备特定尺寸的第一耐热纤维层样品,称重,然后将第一耐热纤维层样品浸泡在异丁醇中,待吸附平衡之后测样品重量,然后通过公式: $1 - (\text{吸附后质量} - \text{吸附前质量}) / \text{吸附前质量} \times 100\%$ 计算该第一耐热纤维层的孔隙率。

[0033] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,所述第一耐热纤维层的面密度为 $0.2 \sim 15 \text{g/m}^2$ ,更优选为 $3 \sim 6 \text{g/m}^2$ 。其中第一耐热纤维层面密度指的是单位面积基材隔膜上所敷物质的质量。本发明中,第一耐热纤维层的面密度在上述范围内时,可有效保证电导率,不影响锂离子迁移,同时具有更好的粘结性能,利于提高电池的安全性能。

[0034] 根据本发明的聚合物复合膜,其中对于第一耐热纤维层的厚度和其中纤维的直径没有特殊限制,优选情况下,所述第一耐热纤维层的单面厚度为 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ ,优选为 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ ,更优选为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ ;优选情况下,所述纤维直径为 $100 \sim 2000 \text{nm}$ 。本发明中,当第一耐热纤维层的厚度在上述范围内时可有效对正负极和隔膜进行粘结,提高电池循环性能。

[0035] 根据本发明的聚合物复合膜,其中所述聚合物基膜可采用锂离子电池通用的聚烯烃隔膜,例如包括但不限于聚丙烯(PP)隔膜、聚乙烯(PE)隔膜和PE/PP/PE三层隔膜等。

[0036] 根据本发明的聚合物复合膜,对于其中第一陶瓷层并没有特殊要求,可以选择本领域常规采用的陶瓷层。然而,本发明的发明人经过深入研究后发现,现有技术通常将陶瓷层有意或无意地制成低密度高孔隙率,尽管这样可以大大增加陶瓷隔膜(包括聚合物基膜和附着在该聚合物基膜至少一侧表面上的陶瓷层)的透气性,但是这样的陶瓷隔膜难以耐高温,在 $160^\circ\text{C}$ 以上通常会发生明显的热收缩而影响电池的安全性能。此外,CN105355825A中尽管提及了可以将陶瓷层的面密度控制在 $0.2 \sim 1.8 \text{mg/cm}^2$ 之间以提高其耐压性能和离子渗透性能,但是该面密度并没有剔除厚度因素,也就是说其面密度的增加可能来自于陶瓷层的加厚,而不是说陶瓷层堆积得更加密实,这样的面密度增加尽管可以通过提升陶瓷隔膜的热阻来改善安全性,但其耐高温耐收缩性并不理想,同时厚度的增加对电池容量也产生了不利的影响。

[0037] 本发明的发明人经过深入研究后还发现,当将第一陶瓷层在单位厚度( $1 \mu\text{m}$ )下的面密度 $\rho$ 控制在 $1.8 \text{mg/cm}^2 < \rho \leq 2.7 \text{mg/cm}^2$ ,对应的陶瓷隔膜具有非常优异的耐高温热收缩性能。基于此,在本发明中优选所述第一陶瓷层含有陶瓷颗粒和粘结剂,且所述第一陶瓷层在单位厚度( $1 \mu\text{m}$ )下的面密度 $\rho$ 满足 $1.8 \text{mg/cm}^2 < \rho \leq 2.7 \text{mg/cm}^2$ ,优选满足 $1.85 \text{mg/cm}^2 \leq \rho \leq 2.65 \text{mg/cm}^2$ ,更优选满足 $1.9 \text{mg/cm}^2 \leq \rho \leq 2.6 \text{mg/cm}^2$ 。

[0038] 本发明提供的第一陶瓷层的制备方法通过控制第一陶瓷层浆液中各组分的用量、分散剂的数均分子量以及形成第一陶瓷层浆液的转速而实现陶瓷颗粒的优化分散,从而控制陶瓷颗粒间的堆积密度以将第一陶瓷层在单位厚度( $1 \mu\text{m}$ )下的面密度控制在 $1.8 \text{mg/cm}^2$

$\rho \leq 2.7 \text{ mg/cm}^2$ ,这样能够在基本不降低透气性的基础上而提高陶瓷隔膜的耐高温热收缩性,使其耐热温度达到 $160^\circ\text{C}$ 以上,即在不增加第一陶瓷层厚度的情况下改善其热稳定性,从而不影响电池的能量密度。

[0039] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,在所述第一陶瓷层中,相对于100重量份的所述陶瓷颗粒,所述粘结剂的含量为2~8重量份,更优选为4~6重量份。当将所述第一陶瓷层中各物质的含量控制在上述优选的范围内时,能够使得到的陶瓷隔膜具有更好的耐高温热收缩性能和透气性。

[0040] 根据本发明的聚合物复合膜,所述陶瓷颗粒的种类可以为本领域的常规选择,例如,可以选自 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CNT}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{BC}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{CaSiO}_3$ 、分子筛、粘土、勃姆石和高岭土中的一种或几种。此外,所述陶瓷颗粒的平均粒径优选为 $200\text{nm}$ ~ $800\text{nm}$ ,更优选为 $300\text{nm}$ ~ $600\text{nm}$ ,这样既有利于避免形成第一陶瓷层所用浆液的凝聚,又更有利于陶瓷隔膜透气性的提高。

[0041] 根据本发明的聚合物复合膜,对所述粘结剂的种类没有特别地限定,可以为现有的各种能够用于提高陶瓷隔膜强度的物质,例如,可以为聚丙烯酸酯(优选重均分子量 $M_w$ 为 $1 \times 10^4$ ~ $1 \times 10^6 \text{ g/mol}$ )、聚偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物(优选重均分子量 $M_w$ 为 $1 \times 10^4$ ~ $1 \times 10^6 \text{ g/mol}$ )、聚偏氟乙烯与三氯乙烯的共聚物(优选重均分子量 $M_w$ 为 $1 \times 10^4$ ~ $1 \times 10^6 \text{ g/mol}$ )、聚丙烯腈(优选重均分子量 $M_w$ 为 $1 \times 10^4$ ~ $1 \times 10^6 \text{ g/mol}$ )、聚乙烯基吡咯烷酮(优选重均分子量 $M_w$ 为 $1 \times 10^5$ ~ $1 \times 10^6 \text{ g/mol}$ )、聚酰亚胺(优选重均分子量 $M_w$ 为 $1 \times 10^4$ ~ $1 \times 10^6 \text{ g/mol}$ )、聚乙烯醇(优选重均分子量 $M_w$ 为 $1 \times 10^3$ ~ $1 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 等中的至少一种,优选为聚丙烯酸酯,更优选为玻璃化转变温度满足 $-40^\circ\text{C}$ 至 $0^\circ\text{C}$ 的聚丙烯酸酯。玻璃化转变温度满足 $-40^\circ\text{C}$ 至 $0^\circ\text{C}$ 的聚丙烯酸酯具体可以为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯的均聚物及共聚物等中的至少一种。当采用玻璃化转变温度满足 $-40^\circ\text{C}$ 至 $0^\circ\text{C}$ 的聚丙烯酸酯作为粘结剂时,能够在不影响陶瓷隔膜的粘结强度的基础上,改善其加工性能,更具工业应用前景。此外,优选往上述聚丙烯酸酯粘结剂中引入交联性单体,例如,丙烯酸羟甲基和/或羟甲基丙烯酰胺,且将交联性单体的含量优选控制在8重量%以内,更优选控制在3~5重量%,这样可以使得该聚丙烯酸酯粘结剂发生轻度交联,从而改善陶瓷隔膜的耐水性并增加第一陶瓷层的粘结强度。

[0042] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,在所述第一陶瓷层中,相对于100重量份的所述陶瓷颗粒,包括2~8重量份的粘结剂、0.3~1重量份的分散剂、0.5~1.8重量份的增稠剂、以及0~1.5重量份的表面处理剂,且所述分散剂的数均分子量在5万以下;优选地,在所述第一陶瓷层中,相对于100重量份的所述陶瓷颗粒,所述粘结剂的用量为4~6重量份,所述分散剂的用量为0.4~0.8重量份,所述增稠剂的用量为0.7~1.5重量份,所述表面处理剂的用量为0~1.5重量份,且所述分散剂的数均分子量为 $5000$ ~ $20000 \text{ g/mol}$ 。

[0043] 根据本发明的聚合物复合膜,对于第一陶瓷层中分散剂的种类没有特别地限定,可以为现有的各种有助于第一陶瓷层浆液中各物质分散的且数均分子量为5万以下、优选为聚丙烯酸盐、聚乙二醇醚、硅酸盐类、磷酸盐类和古尔胶中的至少一种,更优选为聚丙烯酸盐、脂肪族聚乙二醇醚、磷酸盐类中的至少一种。其中,所述聚丙烯酸盐例如可以为聚丙烯酸钾、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸锂等中的至少一种。所述脂肪族聚乙二醇醚例如可以为聚乙

二醇叔辛基苯基醚和/或聚乙二醇单月桂醚。所述磷酸盐类例如可以为三聚偏磷酸钠和/或六聚偏磷酸钠。

[0044] 根据本发明的聚合物复合膜,对于第一陶瓷层中增稠剂的种类没有特别地限定,优选为聚丙烯酸盐、聚丙烯酸盐共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素类衍生物和聚丙烯酰胺中的至少一种,更优选为聚丙烯酸盐、聚丙烯酸盐共聚物和纤维素类衍生物中的至少一种。其中,所述聚丙烯酸盐例如可以为聚丙烯酸钾、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸锂等中的至少一种。所述聚丙烯酸盐共聚物例如可以为丙烯酸与苯乙烯的共聚物、丙烯酸与丙烯酸乙酯的共聚物、丙烯酸与乙烯的共聚物等中的至少一种。所述纤维素类衍生物例如可以为羧甲基纤维素钠、羧甲基纤维素钾、羟乙基纤维素等中的至少一种。此外,所述增稠剂的1重量%水溶液的粘度为1500~7000mPa·s,这样既能够很好地分散于第一陶瓷层浆液中,又有利于涂覆的进行,更有利于面密度的提高。此外,虽然所述分散剂和增稠剂均可以为聚丙烯酸盐,但是作为增稠剂的聚丙烯酸盐的数均分子量要远远高于作为分散剂的聚丙烯酸盐的分子量,作为增稠剂的聚丙烯酸盐的数均分子量通常为30万~150万,而作为分散剂的聚丙烯酸盐的数均分子量为5万以下。

[0045] 根据本发明的聚合物复合膜,对于第一陶瓷层中表面处理剂的种类没有特别地限定,优选为3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷和/或3-缩水甘油基丙基三乙氧基硅烷,这样能够进一步改善陶瓷颗粒和粘结剂之间的相互作用,增强陶瓷隔膜的强度。

[0046] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,陶瓷隔膜中聚合物基膜的厚度为5~30 $\mu\text{m}$ ,更优选为6~25 $\mu\text{m}$ 。此外,所述第一陶瓷层的单面厚度优选为1~5 $\mu\text{m}$ ,更优选为2~3.5 $\mu\text{m}$ ,这样更有利于陶瓷隔膜耐高温热收缩性的改善以及透气性的提高。

[0047] 根据本发明的聚合物复合膜,对于其中第一陶瓷层并没有特殊要求,可以选择本领域常规采用的陶瓷层。该第一粘结层的设置能够提高聚合物复合膜与正负极之间的粘性,增加聚合物复合膜的设置稳定性,提高电池的安全性能。优选情况下,所述第一粘结层中含有丙烯酸酯类交联聚合物以及苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物,和/或,偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物,且所述第一粘结层的孔隙率为40~65%。当所述陶瓷隔膜还包括上述特定的第一粘结层时,其不仅具有良好的耐高温热收缩性,而且还具有更高的粘结强度以及离子电导率。

[0048] 根据本发明的聚合物复合膜,所述丙烯酸酯类交联聚合物是指由反应型丙烯酸酯类单体发生交联聚合得到的聚合物。所述丙烯酸酯类交联聚合物的交联度可以为2~30%,优选为5~20%。在本发明中,所述交联度是指交联聚合物的重量占聚合物总重量的百分比。此外,所述丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度优选为-20 $^{\circ}\text{C}$ ~60 $^{\circ}\text{C}$ ,更优选为-12 $^{\circ}\text{C}$ ~54 $^{\circ}\text{C}$ 。根据本发明的一种优选实施方式,所述丙烯酸酯类交联聚合物为第二丙烯酸酯类交联聚合物、第三丙烯酸酯类交联聚合物、或者第一丙烯酸酯类交联聚合物与第二丙烯酸酯类交联聚合物和/或第三丙烯酸酯类交联聚合物的混合物;其中,所述第一丙烯酸酯类交联聚合物含有70~80重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、10~20重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述第二丙烯酸酯类交联聚合物含有30~40重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、50~60重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述第三丙烯酸酯类交联聚合物含有50~80重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙



酯链段、15~40重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段;所述第一丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为50℃~60℃,所述第二丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为-20℃~-5℃,所述第三丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为30℃~50℃。

[0049] 根据本发明的聚合物复合膜,所述苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物是指由苯乙烯单体与反应型丙烯酸酯类单体发生共聚得到的共聚物。所述苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物中苯乙烯结构单元与丙烯酸酯结构单元的重量比可以为0.5~2:1,优选为0.67~1.5:1。所述苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物的交联度可以为2~30%,优选为5~20%。此外,所述苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物的玻璃化转变温度优选为-30℃~50℃,更优选为-20℃~50℃。根据本发明的一种优选实施方式,所述苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物含有40~50重量%的聚苯乙烯链段、5~15重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、30~40重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段;所述苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物的玻璃化转变温度为15~30℃。

[0050] 根据本发明的聚合物复合膜,所述偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的玻璃化转变温度优选为-65℃~-40℃,更优选为-60℃~-40℃。根据本发明的一种优选实施方式,所述偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物含有80~98重量%的聚偏氟乙烯链段和2~20重量%的聚六氟丙烯链段,更优选含有90~96重量%的聚偏氟乙烯链段和4~10重量%的聚六氟丙烯链段;所述偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的玻璃化转变温度为-60℃~-40℃。

[0051] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,所述第一粘结层含有丙烯酸酯类交联聚合物和苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物且不含有偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物,所述丙烯酸酯类交联聚合物与苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物的重量比为1:0.05~2,更优选为1:1~2;或者,所述第一粘结层含有丙烯酸酯类交联聚合物和偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物且不含有苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物,所述丙烯酸酯类交联聚合物与偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的重量比为1:0.3~25,更优选为1:0.4~19;或者,所述第一粘结层含有丙烯酸酯类交联聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物和偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物,所述丙烯酸酯类交联聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物与偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的重量比为1:0.01~2:0.3~5,更优选为1:0.05~1.5:0.45~3。本发明的发明人经过深入研究后发现,当采用以上几种聚合物按照上述特定的比例配合使用时,非常有利于聚合物复合膜吸液率和电导率的提高以及加工性的改善。

[0052] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,所述第一粘结层含有第一丙烯酸酯类交联聚合物、第二丙烯酸酯类交联聚合物和苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物且不含有偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物,且所述第一丙烯酸酯类交联聚合物、第二丙烯酸酯类交联聚合物与苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物的重量比为5~10:1:10~13;或者,

[0053] 所述第一粘结层含有第一丙烯酸酯类交联聚合物、第二丙烯酸酯类交联聚合物和偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物且不含有苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物,所述第一丙烯酸酯类交联聚合物、第二丙烯酸酯类交联聚合物与偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的重量比为5~15:1:5~12;或者,

[0054] 所述第一粘结层含有第二丙烯酸酯类交联聚合物和偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物且不含有苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物,所述第二丙烯酸酯类交联聚合物与偏氟乙烯-六氟

丙烯共聚物的重量比为1:5~20;或者,

[0055] 所述第一粘结层含有第二丙烯酸酯类交联聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物和偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物,所述第二丙烯酸酯类交联聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物与偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的重量比为1:0.5~2:1~5;或者,

[0056] 所述第一粘结层含有第三丙烯酸酯类交联聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物和偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物,所述第三丙烯酸酯类交联聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物与偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的重量比为1:0.5~2:1~5;或者,

[0057] 所述第一粘结层含有第一丙烯酸酯类交联聚合物、第二丙烯酸酯类交联聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物和偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物,第一丙烯酸酯类交联聚合物、第二丙烯酸酯类交联聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物与偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的重量比为10~15:1:0.5~2:5~10;

[0058] 其中,所述第一丙烯酸酯类交联聚合物含有70~80重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、10~20重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述第二丙烯酸酯类交联聚合物含有30~40重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、50~60重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述第三丙烯酸酯类交联聚合物含有50~80重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、15~40重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物含有40~50重量%的聚苯乙烯链段、5~15重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、30~40重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物含有80~98重量%的聚偏氟乙烯链段和2~20重量%的聚六氟丙烯链段;所述第一丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为50℃~60℃,所述第二丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为-20℃~-5℃,所述第三丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为30℃~50℃,所述苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物的玻璃化转变温度为15~30℃,所述偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的玻璃化转变温度为-60℃~-40℃。

[0059] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,所述第一粘结层中还含有丙烯腈-丙烯酸酯共聚物、氯丙共聚物和丁苯共聚物中的至少一种。当所述第一粘结层中还含有丙烯腈-丙烯酸酯共聚物时,有利于提高聚合物复合膜在电池内部的离子电导率;当所述第一粘结层中还含有氯丙共聚物和/或丁苯共聚物时,有利于降低聚合物复合膜的吸液率,使吸液率不至于太高,因为吸液率过高会使得电池内部正极和负极缺乏电解液而裂化电池性能。

[0060] 当所述第一粘结层中还含有丙烯腈-丙烯酸酯共聚物时,所述丙烯腈-丙烯酸酯共聚物与丙烯酸酯类交联聚合物的重量比优选为0.05~2:1,更优选为0.08~1.85:1。当所述第一粘结层中还含有氯丙共聚物时,所述氯丙共聚物与丙烯酸酯类交联聚合物的重量比优选为0.15~7:1,更优选为0.2~6:1。当所述第一粘结层中还含有丁苯共聚物时,所述丁苯共聚物与丙烯酸酯类交联聚合物的重量比优选为0.05~2:1,更优选为0.08~1.85:1。

[0061] 此外,所述第一粘结层的单面面密度优选为0.05~0.9mg/cm<sup>2</sup>,更优选为0.1~0.6mg/cm<sup>2</sup>。所述第一粘结层的单面厚度为0.1~2μm,优选为0.1~1μm,更优选为0.2~0.6μm。

[0062] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,所述聚合物复合膜由依次层叠设置的

所述聚合物基膜、所述第一陶瓷层、所述第一耐热纤维层、以及所述第一粘结层组成。本发明这种具有四层结构的聚合物复合膜不但结构相对简单,降低了工艺难度,而且通过合理匹配各层结构,有利于在降低该聚合物复合膜的占用空间、提高电池整体空间利用率的同时、优化该聚合物复合膜的综合性能。

[0063] 根据上述聚合物复合膜,优选情况下,所述聚合物复合膜还包括在所述聚合物基膜的第二表面上由内至外依次设置的任意的第二陶瓷层、任意的第二耐热纤维层和任意的第二粘结层中的至少一种。其中,任意的第二陶瓷层的厚度为 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ (优选为 $1\sim 5\mu\text{m}$ ,更优选为 $2\sim 3.5\mu\text{m}$ ),任意的所述第二耐热纤维层的厚度为 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ (优选为 $1\sim 5\mu\text{m}$ ),任意的所述第二粘结层的厚度为 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ (优选为 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.2\sim 0.6\mu\text{m}$ )。其中第二陶瓷层可以与第一陶瓷层的组分和含量相同,第二耐热纤维层可以与第一耐热纤维层的组分和含量相同,第二粘结层可以与第一粘结层的组分和含量相同,在此不再赘述。

[0064] 根据上述聚合物复合膜,优选情况下,在所述多孔基膜的第二表面上设置依次设置有如下结构层:由内至外依次设置的第二陶瓷层和第二耐热纤维层;或者由内至外依次设置的第二陶瓷层和第二粘结层;或者由内至外依次设置的第二耐热纤维层和第二粘结层;或者由内至外依次设置的第二陶瓷层、第二耐热纤维层以及第二粘结层。

[0065] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,所述聚合物复合膜还包括在所述聚合物基膜的第二表面上由内至外依次设置的第二陶瓷层和第二粘结层,所述第二陶瓷层与所述第一陶瓷层相同或不同,所述第二粘结层与所述第一粘结层相同或不同;优选情况下,该聚合物复合膜由依次层叠设置的所述第二粘结层、所述第二陶瓷层、所述聚合物基膜、所述第一陶瓷层、所述第一耐热纤维层和所述第一粘结层组成。

[0066] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,所述聚合物复合膜还包括在所述聚合物基膜的第二表面上由内至外依次设置的第二陶瓷层、第二耐热纤维层和第二粘结层,所述第二陶瓷层与所述第一陶瓷层相同或不同,所述第二耐热纤维层与所述第一耐热纤维层相同或不同,所述第二粘结层与所述第一粘结层相同或不同;优选情况下,所述根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,所述聚合物复合膜由依次层叠设置的所述第二粘结层、所述第二耐热纤维层、所述第二陶瓷层、所述聚合物基膜、所述第一陶瓷层、所述第一耐热纤维层和所述第一粘结层组成。

[0067] 同时,在本发明中还提供了一种聚合物复合膜的制备方法,该制备方法包括如下步骤:S1、提供聚合物基膜,所述聚合物基膜包括相对设置的第一表面和第二表面;S2、在所述聚合物基膜的第一表面上形成第一陶瓷层;S3配制含有第一高分子材料和第二高分子材料的纺丝溶液,将所述纺丝溶液通过静电纺丝在所述第一陶瓷层的表面上形成第一耐热纤维层;S4、在所述第一耐热纤维层的表面上形成第一粘结层;其中所述第一高分子材料为熔点在 $180^{\circ}\text{C}$ 以上的耐热高分子材料;所述第二高分子材料的熔点低于所述第一高分子材料、且所述第二高分子材料在 $25^{\circ}\text{C}$ 的电解液中的吸液率在40%以上,误差为 $\pm 5\%$ 。

[0068] 优选所述第一高分子材料在 $25^{\circ}\text{C}$ 的电解液中的吸液率为零低于5%,误差为 $\pm 5\%$ ;

[0069] 优选所述第一高分子材料的玻璃化转变温度在 $100^{\circ}\text{C}$ 以上;

[0070] 优选所述第二高分子材料的熔点为 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ ;优选所述第二高分子材料的玻璃化转变温度在 $25^{\circ}\text{C}$ 以下;

[0071] 优选所述第二高分子材料的25℃吸液率为40-100%，误差为±5%；

[0072] 优选所述的纺丝聚合物中，第一高分子材料和第二高分子材料的重量比为0.5~10:1，优选为1~5:1，更优选为1~3:1。

[0073] 根据本发明的制备方法，上述步骤S3中还可以采用如下方法形成第一耐热纤维层：配制含有第一高分子材料和第二高分子材料的纺丝溶液，并采用所述纺丝溶液在基板上通过静电纺丝形成耐热纤维层，再将所形成的耐热纤维层复合到所述多孔基膜的至少一侧表面上形成所述第一耐热纤维层。

[0074] 根据本发明的制备方法，上述步骤S3可以采取以下步骤：S31、分别独立地配制含有第一高分子材料的纺丝溶液A和含有第二高分子材料的纺丝溶液B；S32、采用所述纺丝溶液A和纺丝溶液B同时进行静电纺丝以形成第一耐热纤维层。此时，形成的第一耐热纤维层（纺丝层）中，同时含有第一高分子材料和第二高分子材料。

[0075] 根据聚合物复合膜的制备方法，上述步骤S2也可以采取以下步骤：S31、将所述第一高分子材料和所述第二高分子材料共混（优选共混条件包括：在常温、转速为300-2000rpm条件下，共混2-6h），形成共混物；再配制含有所述共混物的纺丝溶液；S32、采用所述纺丝溶液进行静电纺丝形成第一耐热纤维层；此时，所形成的第一耐热纤维层（纺丝层）中的纤维材料为所述第一高分子材料和所述第二高分子材料的共混物。

[0076] 根据本发明的制备方法，优选情况下，将第一高分子材料和第二高分子材料的重量比为0.5~10:1，更优选为1~5:1，特别优选为1~3:1共混。其中将第一高分子材料和第二高分子材料共混形成混合物后，在制备纺丝溶液进行纺丝的方法具有形成纤维状网络结构的效果，有利于提高聚合物复合膜的热稳定性。

[0077] 根据本发明的制备方法，上述纺丝溶液中的第一高分子材料和第二高分子材料通过溶剂溶解，以便后续静电纺丝工序的顺利实现。本发明中，所述溶剂选自丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮和甲苯等中的一种或几种。

[0078] 根据本发明的制备方法，上述纺丝溶液（包括所述纺丝溶液A、纺丝溶液B、以及含有第一高分子材料和所述第二高分子材料共混物的纺丝溶液）用于在后续步骤中通过静电纺丝法制备第一耐热纤维层。因此，纺丝溶液中，纺丝聚合物（包括第一高分子材料和/或所述第二高分子材料）的浓度范围为可采用静电纺丝法进行纺丝的浓度范围。优选情况下，本发明中，所述步骤S3中，所述纺丝溶液中，纺丝聚合物的浓度为3~30wt%。更优选为8~20wt%。当纺丝聚合物的相对分子质量固定时，在其他条件一定的情况下，纺丝溶液的浓度是影响分子链在溶液中缠结的决定性因素。高分子溶液按照浓度大小及分子链形态的不同，可以分为高分子稀溶液、亚浓溶液、浓溶液三种。在稀溶液中，分子链相互分离，分布均一，随着溶液浓度的增加，分子链之间相互穿插交叠，发生缠结。稀溶液与亚浓溶液的分界浓度称为接触浓度，是指随着溶液浓度的增加，分子链发生接触，随后发生交叠的浓度。亚浓溶液与浓溶液的分界浓度称为缠结浓度，是指随着溶液浓度的进一步增加，分子链相互穿插，相互缠结的浓度。本发明中，当纺丝溶液浓度在上述范围内时，可有效的保证成丝性能。并且，随着纺丝溶液浓度的升高，高分子缠结度增加，成丝性更好。本发明中，当采用包含不同聚合物的纺丝溶液进行静电纺丝时，每个纺丝溶液的浓度各种独立的选自上述浓度范围。

[0079] 根据本发明的制备方法，步骤S3中制备第一耐热纤维层的方法为静电纺丝，所述

静电纺丝的基本原理为本领域技术人员公知,具体为在喷射装置和接受装置之间施加电压,从源自喷射装置的锥体端部的纺丝溶液形成射流,并在电场中被拉伸,最终在接受装置上形成纤维。其中,所述接受装置包括滚筒(可旋转)或者接收板。所述静电纺丝法通常包括有针头纺丝法和无针头纺丝法,具体过程均为本领域技术人员所公知,在此不作赘述。

[0080] 当所述静电纺丝法为有针头纺丝法时,纺丝溶液的流速优选为0.3~5mL/h,更优选为0.6~2mL/h;纺丝温度优选为25~70℃,更优选为30~50℃;纺丝湿度优选为2%~60%,更优选为2%~50%;纺丝电压优选为5~25kV,更优选为8~20kV。当流速在上述优选范围内时,可保证获得合适的纤维直径,同时可有效避免堵塞针头,保证纺丝的顺利进行。尤其是在采用本发明提供的混合溶剂的前提下,控制流速在上述范围内可获得具有优异孔隙率和粘结性能的第一耐热纤维层。当纺丝温度和湿度在上述范围内时,与前述的混合溶剂配合,保证纺丝获得的纤维顺利成丝后干燥,避免纤维出现粘连而导致孔隙率下降,并可避免第一耐热纤维层的粘结性能下降。当电压在上述范围内时,可有效激发纺丝溶液形成射流,从而在电场中产生有效的拉伸作用,获得直径合适的纤维,保证形成的纤维的形态,利于提高第一耐热纤维层的孔隙率和粘结性能。此外,所述接收装置优选为滚筒,且滚筒的转速优选为100~6000rpm,更优选为1000~2000rpm。当用于收集纤维的收集装置的表面的线速度过小时,由于快速运动的射流为混乱状态,此时形成的纤维会在收集装置表面呈无规则堆积的状态分布,得到的第一耐热纤维层的机械强度较差。而当收集装置表面线速度达到一定程度后,形成的纤维会以圆周的方式紧紧地附着在收集装置表面上,纤维沉积方向相同,并且基本处于笔直状态,即产生笔直同向延伸的纤维束。另一方面,当收集装置表面线速度过大时,由于过快的接收速度会破坏纤维射流,无法得到连续纤维。通过对常规的静电纺丝工艺的不断试验,发明人发现,当收集装置的转速为100~6000rpm时,方可获得具有笔直同向延伸的纤维束。优选情况下,当收集装置的转速为1000~2000rpm时,获得的第一耐热纤维层中,纤维的形态更好,更利于提高第一耐热纤维层的机械强度。

[0081] 当所述静电纺丝法为无针头纺丝法时,纺丝的条件优选包括:温度为25~70℃,湿度为2%~60%,液池移动速度为0~2000mm/sec,基材移动速度0~20000mm/min(此时收集装置为板状,未转动)或者滚筒转速为100~6000rpm(此时收集装置为滚筒),正极电压(产生纤维的源头端的电压)为0~150kV,负极电压(收集装置的电压)为-50~0kV,电压差(源头端与收集装置之间的电压差)为10~100kV;更优选包括:温度为30~50℃,湿度为2%~50%,液池移动速度为100~400mm/sec,基材移动速度为1000~15000mm/min或者滚筒转速为1000~2000rpm,正极电压为10~40kV,负极电压为-30~0kV,电压差为20~60kV。

[0082] 本发明的发明人通过大量实验发现,在纺丝溶液中纺丝聚合物的浓度在前述优选范围的前提下,通过上述条件的静电纺丝工艺,可实现溶剂挥发速度与纤维形成速度的良好匹配,可获得形貌好,粘附性更高,第一耐热纤维层中丝与丝之间粘附性更好的第一耐热纤维层,并且其孔隙率可达到80%以上,优选为80~90%,最优选为80~85%。

[0083] 本发明对所述第一耐热纤维层中纤维直径和厚度没有特别地限定,具体可以通过对具体工艺条件的控制进行更改,优选地,所述纤维平均直径为100~2000nm,所述第一耐热纤维层的单面厚度为0.5~30μm;所述第一耐热纤维层的面密度为0.2~15g/m<sup>2</sup>,更优选为3~6g/m<sup>2</sup>;所述第一耐热纤维层的孔隙率为75~95%。

[0084] 根据本发明的制备方法,步骤S3中,通过静电纺丝在所述第一陶瓷层的表面上形

成所述第一耐热纤维层后,还包括可选择性地在50-120℃、0.5-15Mpa下进行压膜处理,例如进行热辊压(热滚压条件为:温度为50-60℃,压力为1-15MPa),然后在50℃下鼓风干燥24h。

[0085] 根据本发明的制备方法,所述步骤S2中第一陶瓷层的制备方法可以参照本领域的常规方法,优选情况下,所述步骤S2中陶瓷层的制备方法包括:将陶瓷颗粒、粘结剂、分散剂和增稠剂按照重量比100:(2~8):(0.3~1):(0.5~1.8)的比例搅拌混合得到第一陶瓷层浆料,并将所述第一陶瓷层浆液涂覆于所述聚合物基膜的至少一侧表面上,烘干得到第一陶瓷层(优选在该聚合物基膜的两侧表面上均形成第一陶瓷层);其中所述分散剂的数均分子量为5万以下。

[0086] 根据本发明的制备方法,综合考虑第一陶瓷层浆液中各原料的分散性和第一陶瓷层浆液的稳定性,优选所述步骤S2中,将陶瓷颗粒、粘结剂、分散剂和增稠剂在3000~10000rpm,更优选3000~9000rpm,特别优选为3000~8000转/min。当将形成第一陶瓷层浆液的各物质置于上述优选转速下进行混合,更有利于第一陶瓷层面密度的提高。

[0087] 根据本发明的制备方法,优选将陶瓷颗粒、粘结剂、分散剂和增稠剂按照上述重量比例混合,当所述分散剂的用量低于0.3重量份和/或增稠剂的用量低于0.5重量份时,可能会导致陶瓷浆液分散性不足,难以形成较高密堆积从而获得本发明的 $1.8\text{mg}/\text{cm}^2 < \rho \leq 2.7\text{mg}/\text{cm}^2$ 的面密度;当所述分散剂的用量高于1重量份和/或增稠剂的用量高于1.8重量份时,可能会影响隔膜的透气性从而影响电池输出特性。当所述粘结剂的用量低于2重量份时,可能会导致粘结强度不足;当所述粘结剂的用量高于8重量份时,可能会影响陶瓷层的透气性。当所述分散剂的数均分子量高于5万可能会影响陶瓷浆液分散效果,降低面密度。当上述搅拌转速低于3000rpm时,浆料分散不足,可能会形成较高的密堆积以获得 $1.8\text{mg}/\text{cm}^2 < \rho \leq 2.7\text{mg}/\text{cm}^2$ 的面密度;而当上述搅拌转速高于10000rpm时,可能会破坏第一陶瓷层浆液的稳定性。

[0088] 根据本发明的制备方法,所述聚合物基膜的厚度通常可以为5-30 $\mu\text{m}$ ,优选为6-25 $\mu\text{m}$ 。所述聚合物基膜的材质已经在上文中有所描述,在此不作赘述。此外,所述第一陶瓷层浆料的用量优选使得到的第一陶瓷层的单面厚度为1-5 $\mu\text{m}$ ,更优选为2-3.5 $\mu\text{m}$ ,这样更有利于陶瓷隔膜(包括聚合物基膜和陶瓷层)的耐高温热收缩性的改善以及透气性的提高。所述第一陶瓷层浆料中的陶瓷颗粒、粘结剂、分散剂和增稠剂的种类和性质以及聚合物基膜的材质已经在上文中有所描述,在此不作赘述。

[0089] 更优选地,所述步骤S12中,将陶瓷颗粒、粘结剂、分散剂和增稠剂按照重量比100:(4~6):(0.4~0.8):(0.7~1.5)的比例搅拌混合。将所述第一陶瓷层浆液中各物质的用量控制在上述优选的范围内时,能够使得到的陶瓷隔膜(包括聚合物基膜和陶瓷层)具有更高的面密度以及更好的耐高温热收缩性能。

[0090] 此外,根据本发明聚合物复合膜的制备方法,优选情况下,所述步骤S2中混合得到的第一陶瓷层浆液中还可以含有表面处理剂,所述表面处理剂为3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷和/或3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷,这样能够进一步改善陶瓷颗粒和粘结剂之间的相互作用,增强陶瓷隔膜(包括聚合物基膜和陶瓷层)的强度。此外,相对于100重量份的所述陶瓷颗粒,所述表面处理剂的用量优选为1.5重量份以下,更优选为0.5~1.2重量份,这样更有利于陶瓷隔膜(包括聚合物基膜和陶瓷层)透气性的提高。

[0091] 此外,所述第一陶瓷层浆液中还可以含有十二烷基苯磺酸钠等表面活性剂等,这些表面活性剂的用量均可以为本领域的常规选择,对此本领域技术人员均能知悉,在此不作赘述。

[0092] 根据本发明的制备方法,优选情况下,所述步骤S2包括将陶瓷颗粒、分散剂和增稠剂在3000~10000rpm的转速下高速搅拌0.5~3小时,再加入表面处理剂并继续搅拌0.5~3小时,然后加入粘结剂并在3000~4000rpm的转速下搅拌0.5~2小时,接着将得到的浆料涂覆于聚合物基膜的至少一侧表面上,然后烘干以在所述聚合物基膜的至少一侧表面上形成第一陶瓷层;其中陶瓷颗粒、粘结剂、分散剂和增稠剂按照重量比100:(2~8):(0.3~1):(0.5~1.8)的比例投料,且所述分散剂的数均分子量为5万以下。其中,所述烘干的温度为50~80℃。

[0093] 根据本发明的制备方法,步骤S4形成第一粘结层的步骤可以参照本领域的常规方法,优选情况下,形成该第一粘结层的方法包括将含有自交联型纯丙乳液以及自交联型苯丙乳液,和/或,偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液的第一粘结层浆料附着所述第一耐热纤维层的表面上,接着进行干燥,以形成孔隙率为40~65%的第一粘结层。此时,所述陶瓷隔膜(包括聚合物基膜和陶瓷层)不仅具有良好的耐高温热收缩性,而且还具有更高的离子电导率以及粘结强度,更具工业应用前景。

[0094] 所述自交联型纯丙乳液是指由反应型丙烯酸酯类单体发生乳液聚合得到的乳液。所述自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物的交联度可以为2~30%,优选为5~20%。此外,所述自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度优选为-20℃~60℃,更优选为-12℃~54℃。根据本发明的一种优选实施方式,所述自交联型纯丙乳液为第二自交联型纯丙乳液、第三自交联型纯丙乳液、或者第一自交联型纯丙乳液与第二自交联型纯丙乳液和/或第三自交联型纯丙乳液的混合物;所述第一自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物含有70~80重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、10~20重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述第二自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物含有30~40重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、50~60重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述第三自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物含有50~80重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、15~40重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段;所述第一自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为50℃~60℃,所述第二自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为-20℃~-5℃,所述第三自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为30℃~50℃。

[0095] 所述自交联型苯丙乳液是指由苯乙烯单体与反应型丙烯酸酯类单体发生共聚得到的共聚物乳液。其中,所述苯乙烯-丙烯酸酯类共聚物中苯乙烯结构单元与丙烯酸酯结构单元的重量比可以为0.5~2:1,优选为0.67~1.5:1。所述自交联型苯丙乳液中的苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物的交联度可以为2~30%,优选为5~20%。此外,所述自交联型苯丙乳液中的苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物的玻璃化转变温度优选为-30℃~50℃,更优选为-20℃~50℃。优选情况下,所述自交联型苯丙乳液中的苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物含有40~50重量%的聚苯乙烯链段、5~15重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%

的聚丙烯酸乙酯链段、30~40重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段；所述苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物的玻璃化转变温度为15~30℃。

[0096] 所述偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液中的偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的玻璃化转变温度优选为-65℃~-40℃，更优选为-60℃~-40℃。根据本发明的一种优选实施方式，所述偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液中的偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物含有80~98重量%的聚偏氟乙烯链段和2~20重量%的聚六氟丙烯链段，更优选含有90~96重量%的聚偏氟乙烯链段和4~10重量%的聚六氟丙烯链段；所述偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的玻璃化转变温度优选为-60℃~-40℃。

[0097] 所述偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液可以通过商购得到，也可以通过现有的各种方法制备得到，还可以通过将偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物粉末配置成乳液而得到。根据本发明的一种具体实施方式，所述偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液通过以下方法制备得到：

[0098] (1)将分散剂溶解于水中，并选择性地调节其pH值，得到分散剂的水溶液A；

[0099] (2)将偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物粉末在搅拌下缓慢加入到分散剂的水溶液A中，待偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物粉末加完之后，先低速搅拌，后高速搅拌，最后再高压均质分散，形成偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液。

[0100] 所述分散剂为水溶性聚合物分散剂，包括离子型(聚电解质)和非离子型两类。其中，所述离子型分散剂为聚羧酸类分散剂，其由含羧基的乙烯基单体(如丙烯酸、马来酸酐等)均聚或与其他单体共聚，后用碱中和醇酯化得到。所述离子型分散剂的实例包括但不限于：聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯亚胺(PEI)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚酰胺、聚丙烯酰胺(PAM)、丙烯酸-丙烯酸酯类共聚物、丙烯酸-丙烯酰胺的共聚物[P(AA/AM)]、丙烯酸铵-丙烯酸酯类的共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)、苯乙烯-丙烯酸共聚物、丙烯酸-马来酸酐共聚物、马来酸酐-丙烯酰胺共聚物等。所述非离子型分散剂包括聚乙二醇(PEG)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、脂肪醇聚氧乙烯醚(JFC)等。所述分散剂的重均分子量为100~500 000g/mol，优选1000~100000g/mol。所述分散剂的水溶液A的浓度为0.01~10重量%，优选为0.05~5重量%，更优选为0.1~2重量%。所述分散剂的用量为所用偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物粉末用量的0.05~10重量%，优选0.1~6重量%，更优选0.1~2重量%。当所采用的离子型分散剂为阴离子型聚合物(如PAM)时，将溶液调节至pH=8~9，可使阴离子型聚合物完全解离，从而对偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物粉末进行有效地保护，并使其稳定地分散在水相里。当所采用的离子型分散剂为阳离子型聚合物(如PEI, CTAB)时，将溶液调节至pH=4~5，可使阳离子型聚合物很好地解离，从而对偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物粉末进行有效地保护，使其稳定地分散在水相里。当所采用的分散剂为非离子型聚合物分散剂时，不调节溶液的pH值。

[0101] 根据本发明的一种优选实施方式，所述第一粘结层浆料含有自交联型纯丙乳液与自交联型苯丙乳液且不含有偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液，所述自交联型纯丙乳液与自交联型苯丙乳液的固含量的重量比为1:0.05~2，更优选为1:1~2；或者，所述第一粘结层浆料含有自交联型纯丙乳液与偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液且不含有自交联型苯丙乳液，所述自交联型纯丙乳液与偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液的固含量的重量比为1:0.3~25，更优选为1:0.4~19；或者，所述第一粘结层浆料含有自交联型纯丙乳液、自交联型苯丙乳液、偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液，所述自交联型纯丙乳液、自交联型苯丙乳液、偏



氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液的固含量的重量比为1:0.01~2:0.3~5,更优选为1:0.05~1.5:0.45~3。本发明的发明人经过深入研究后发现,当采用以上几种聚合物乳液按照上述特定的比例配合使用时,非常有利于陶瓷隔膜(包括聚合物基膜和陶瓷层)吸液率和电导率的提高以及加工性的改善。

[0102] 根据本发明的一种特别优选的实施方式,所述第一粘结层浆料含有第一自交联型纯丙乳液、第二自交联型纯丙乳液和自交联型苯丙乳液且不含有偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液,第一自交联型纯丙乳液、第二自交联型纯丙乳液与自交联型苯丙乳液的固含量的重量比为5~10:1:10~13;或者,

[0103] 所述第一粘结层浆料含有第一自交联型纯丙乳液、第二自交联型纯丙乳液以及偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液且不含有自交联型苯丙乳液,所述第一自交联型纯丙乳液、第二自交联型纯丙乳液与偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液的固含量的重量比为5~15:1:5~12;或者,

[0104] 所述第一粘结层浆料含有第二自交联型纯丙乳液以及偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液且不含有自交联型苯丙乳液,所述第二自交联型纯丙乳液与偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液的固含量的重量比为1:5~20;或者,

[0105] 所述第一粘结层浆料含有第二自交联型纯丙乳液、自交联型苯丙乳液以及偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液,所述第二自交联型纯丙乳液、自交联型苯丙乳液与偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液的固含量的重量比为1:0.5~2:1~5;或者,

[0106] 所述第一粘结层浆料含有第三自交联型纯丙乳液、自交联型苯丙乳液以及偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液,所述第三自交联型纯丙乳液、自交联型苯丙乳液与偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液的固含量的重量比为1:0.5~2:1~5;或者,

[0107] 所述第一粘结层浆料含有第一自交联型纯丙乳液、第二自交联型纯丙乳液、自交联型苯丙乳液以及偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液,第一自交联型纯丙乳液、第二自交联型纯丙乳液、自交联型苯丙乳液与偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液的固含量的重量比为10~15:1:0.5~2:5~10;

[0108] 所述第一自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物含有70~80重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、10~20重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述第二自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物含有30~40重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、50~60重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述第三自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物含有50~80重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、15~40重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述自交联型苯丙乳液中的苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物含有40~50重量%的聚苯乙烯链段、5~15重量%的聚甲基丙烯酸甲酯链段、2~10重量%的聚丙烯酸乙酯链段、30~40重量%的聚丙烯酸丁酯链段和2~10重量%的聚丙烯酸链段,所述偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液中的偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物含有80~98重量%的聚偏氟乙烯链段和2~20重量%的聚六氟丙烯链段;所述第一自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为50℃~60℃,所述第二自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃化转变温度为-20℃~-5℃,所述第三自交联型纯丙乳液中的丙烯酸酯类交联聚合物的玻璃

化转变温度为30℃~50℃,所述苯乙烯-丙烯酸酯类交联共聚物的玻璃化转变温度为15~30℃,所述偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的玻璃化转变温度为-60℃~-40℃。

[0109] 根据本发明,优选地,所述第一粘结层浆料中还含有丙烯腈和丙烯酸酯的共聚乳液、氯丙乳液和丁苯胶乳中的至少一种。当所述第一粘结层浆料中还含有丙烯腈和丙烯酸酯的共聚乳液时,有利于提高陶瓷隔膜(包括聚合物基膜和陶瓷层)在电池内部的离子电导率;当所述第一粘结层浆料中还含有氯丙乳液和/或丁苯胶乳时,有利于降低陶瓷隔膜(包括聚合物基膜和陶瓷层)的吸液率,使吸液率不至于太高,因为吸液率过高会使得电池内部正极和负极缺乏电解液而裂化电池性能。

[0110] 当所述第一粘结层浆料中还含有丙烯腈和丙烯酸酯的共聚乳液时,所述丙烯腈和丙烯酸酯的共聚乳液的固含量与自交联型纯丙乳液的固含量的重量比优选为0.05~2:1,更优选为0.08~1.85:1。当所述第一粘结层浆料中还含有氯丙乳液时,所述氯丙乳液的固含量与自交联型纯丙乳液的固含量的重量比优选为0.15~7:1,更优选为0.2~6:1。当所述第一粘结层浆料中还含有丁苯胶乳时,所述丁苯胶乳的固含量与自交联型纯丙乳液的固含量的重量比优选为0.05~2:1,更优选为0.08~1.85:1。

[0111] 此外,为了更有利于所述第一粘结层浆料的附着,优选地,所述第一粘结层浆料的总固含量为0.5~25重量%,更优选为1~20重量%,最优选为1~10重量%。

[0112] 所述附着的方法优选采用喷涂法和/或丝网印刷法,通过喷涂法和/或丝网印刷法形成不连续覆盖从而直接形成具有上述孔隙率的多孔膜,这样能够制备出多孔(不连续)自交联聚合物涂层,而不需要相分离的过程。

[0113] 本发明对所述喷涂和丝网印刷的条件没有特别地限定。例如,所述喷涂温度优选为30~80℃,更优选为40~75℃。所述丝网印刷的温度优选为30~80℃,更优选为40~75℃。

[0114] 所述第一粘结层浆料的用量优选使得形成的第一粘结层的单面厚度为0.1~1μm,更优选为0.2~0.6μm。

[0115] 本发明对将所述第一粘结层浆料进行干燥的温度没有特别地限定,优选为30~80℃,更优选为40~75℃。

[0116] 根据本发明的制备方法还包括:所述步骤S2中进一步在所述聚合物基膜的第二表面上形成第二陶瓷层;所述步骤S4中进一步在所述第二陶瓷层的表面上形成第二粘结层,以形成由依次层叠设置的所述第二粘结层、所述第二陶瓷层、所述聚合物基膜、所述第一陶瓷层、所述第一耐热纤维层和所述第一粘结层组成的具有六层结构聚合物复合膜。

[0117] 根据本发明的制备方法还包括:所述步骤S2中进一步在所述聚合物基膜的第二表面上形成第二陶瓷层;所述步骤S3中进一步在所述第二陶瓷层的表面上形成第二耐热纤维层;所述步骤S4中进一步在所述第二耐热纤维层的表面上形成第二粘结层。以形成由依次层叠设置的所述第二粘结层、所述第二耐热纤维层、所述第二陶瓷层、所述聚合物基膜、所述第一陶瓷层、所述第一耐热纤维层和所述第一粘结层组成的具有七层结构聚合物复合膜。

[0118] 在上述提及的第二陶瓷层可以与第一陶瓷层采用相同的制备工艺,第二耐热纤维层可以与第一耐热纤维层采用相同的制备工艺,第二粘结层可以采用与第一粘结层采用相同的制备工艺,相应的制备工艺均已经在前述进行描述,在此将不再赘述。

[0119] 本发明还提供了由上述方法制备得到的聚合物复合膜。

[0120] 此外,本发明还提供了一种锂离子电池,所述锂离子电池包括正极片、负极片、电解液和聚合物复合膜,其中,所述聚合物复合膜为本发明上述聚合物复合膜。

[0121] 所述电解液为本领域技术人员公知,其通常由电解液锂盐和有机溶剂组成。其中,电解液锂盐采用可离解的锂盐,例如,可以选自六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)、高氯酸锂(LiClO<sub>4</sub>)、四氟硼酸锂(LiBF<sub>4</sub>)等中的至少一种,有机溶剂可以选自碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC)、碳酸亚乙烯酯(VC)等中的至少一种。优选地,所述电解液中电解液锂盐的浓度为0.8~1.5mol/L。

[0122] 所述正极片是由用于锂离子电池的正极材料、导电剂和粘结剂调成浆料涂布于铝箔上制成。所用的正极材料包括任意可用于锂离子电池的正极材料,例如,氧化钴锂(LiCoO<sub>2</sub>)、氧化镍锂(LiNiO<sub>2</sub>)、氧化锰锂(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、磷酸亚铁锂(LiFePO<sub>4</sub>)等中的至少一种。

[0123] 所述负极片是由用于锂离子电池的负极材料、导电剂和粘结剂调成浆料涂布于铜箔上制成。所用负极材料包括任意可用于锂离子电池的负极材料,例如,石墨、软碳、硬碳等中的至少一种。

[0124] 本发明提供的锂离子电池的主要改进之处在于采用了一种新的聚合物复合膜作为聚合物复合膜使用,而正极片、负极片、聚合物复合膜和电解液的排布方式(连接方式)可以与现有技术相同,对此本领域技术人员均能知悉,在此不作赘述。

[0125] 本发明提供的锂离子电池具有循环性能好、使用寿命长、倍率充放电性能好、高温性能好的优点。

[0126] 本发明提供的锂离子电池的制备方法包括正极片、电池隔膜和负极片依次层叠或卷绕成极芯,然后往所述极芯中注入电解液并封口,其中,所述电池隔膜为上述聚合物复合膜。其中,所述正极片、负极片和电解液的材质或组成已经在上文中有所描述,在此不作赘述。

[0127] 以下将通过具体实施例对本发明进行详细描述。

[0128] 以下实施例和对比例中,原料的物化参数如下:

[0129] (1)自交联型纯丙乳液的成分:

[0130] 1.1)1040:聚丙烯酸丁酯链段占15重量%,聚甲基丙烯酸甲酯链段占75重量%,聚丙烯酸乙酯链段占5重量%,聚丙烯酸链段占5重量%,玻璃化转变温度T<sub>g</sub>=54℃,固含量为50重量%,上海爱高化工有限公司;

[0131] 1.2)1005:聚丙烯酸丁酯链段占55重量%,聚甲基丙烯酸甲酯链段占35重量%,聚丙烯酸乙酯链段占5重量%,聚丙烯酸链段占5重量%,玻璃化转变温度T<sub>g</sub>=-12℃,固含量为50重量%,上海爱高化工有限公司;

[0132] 1.3)1020:聚丙烯酸丁酯链段占25重量%,聚甲基丙烯酸甲酯链段占65重量%,聚丙烯酸乙酯链段占5重量%,聚丙烯酸链段占5重量%,玻璃化转变温度T<sub>g</sub>=40℃,固含量为50重量%,上海爱高化工有限公司。

[0133] (2)自交联型苯丙乳液的成分:

[0134] S601:聚苯乙烯链段占45重量%,聚丙烯酸丁酯链段占35重量%,聚甲基丙烯酸甲酯链段占10重量%,聚丙烯酸乙酯链段占5重量%,聚丙烯酸链段占5重量%,玻璃化转变温度T<sub>g</sub>=22℃,固含量为50重量%,上海爱高化工有限公司。

[0135] (3)偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液:

[0136] 10278:聚偏氟乙烯链段占95重量%,聚六氟丙烯链段占5重量%,重均分子量 $M_w=450000$ ,玻璃化温度为 $-55^{\circ}\text{C}$ ,固含量为30重量%,阿科玛。

[0137] 在如下实施例和对比例中所涉及的性能参数的测试方法如下:

[0138] (1)陶瓷层的面密度测试:取 $10\text{cm}^2 \times 10\text{cm}^2$ 隔膜纸(未形成耐热纤维层之前的陶瓷隔膜)和PE基膜,称其重量分别为 $m_1(\text{mg})$ 和 $m_2(\text{mg})$ ,测其膜厚分别为 $d_1(\mu\text{m})$ 和 $d_2(\mu\text{m})$ ,陶瓷层在单位厚度下的面密度 $= (m_1 - m_2) \times \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} / [10 \times 10 \times (d_1 - d_2) \times 10^{-4} \times \rho]$ ,其中, $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为三氧化二铝的真密度, $\rho$ 为所用陶瓷颗粒的真密度;

[0139] (2)陶瓷层透气性(格利值)测试:将陶瓷隔膜剪切为面积 $6.45\text{cm}^2$ 的陶瓷隔膜样品,利用格利值测试仪GURLEY-4110,压力(水柱高) $12.39\text{cm}$ ,测定 $100\text{ml}$ 气体(空气)透过前述陶瓷隔膜样品所需要的时间( $\text{s}/100\text{ml}$ ),其数值越小,表明透气性越好。

[0140] (3)陶瓷层剥离强度的测试:分别按照如下实施例和对比例各自的工艺制备仅包括单面陶瓷层且不包括耐热纤维层和粘结层的陶瓷隔膜,并从中裁取 $40\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的样品,用胶带把陶瓷隔膜两面分别固定在固定夹具和活动夹具上, $180^{\circ}\text{C}$ 反向拉伸使陶瓷层和基材膜剥离,所需的拉力越大,则陶瓷隔膜的剥离强度就越高,说明粘结强度也就越高。

[0141] (4)陶瓷隔膜的热稳定性测试:从陶瓷隔膜中裁取 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 的陶瓷隔膜试样,分别放置于 $120^{\circ}\text{C}$ 和 $160^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘烤1小时,对比烘烤前后的面积变化,取面积的变化值与原面积的比值(收缩率)衡量陶瓷隔膜的热稳定性,不超过5%为A,大于5%为B。

[0142] (5)耐热纤维层材料的玻璃化温度的测量方法:采用梅特勒公司生产的差示扫描量热仪测量获得。

[0143] (6)耐热纤维层材料的吸液率的测量方法:将待测材料溶解在相应溶剂中,浇注形成指定尺寸的样品(例如直径为 $17\text{mm}$ 的圆片),干燥后在充满氩气的手套箱( $25^{\circ}\text{C}$ )中,称取样品质量 $m_1$ ,然后将样品浸入到电解液(该电解液含有锂盐 $\text{LiPF}_6$ (六氟磷酸锂)和有机溶剂体系,所述锂盐的含量为 $1\text{mol/L}$ ,所述有机溶剂体系以其总量100%为基准,含有32.5重量%的EC(碳酸乙烯酯)、32.5重量%的EMC(乙基甲基碳酸酯)、32.5重量%的DMC(二甲基碳酸酯)、2.5重量%的VC(碳酸亚乙烯酯))中24h,然后取出样品,用滤纸吸干样品表面的液体(不进行按压处理),并称量样品的质量 $m_2$ ,然后根据计算公式“吸液率 $= (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$ ”,计算相应的吸液率。

[0144] (7)耐热纤维层孔隙率测试:裁取 $6\text{cm} \times 6\text{cm}$ 的耐热纤维层样品,称重,然后将耐热纤维层样品浸泡在正丁醇中,待吸附平衡之后测样品重量,孔隙率 $= 1 - (\text{吸附后质量} - \text{吸附前质量}) / \text{吸附前质量} \times 100\%$ 。

[0145] (8)粘结层孔隙率测试:将实施例1至27得到的多孔自交联聚合物膜Sb1、Sb14~Sb25分别裁成直径为 $17\text{mm}$ 的圆片,称重,然后将粘结层样品浸泡在正丁醇中2h,然后取出且用滤纸吸干膜表面的液体并称量出此时的质量,孔隙率 $= 1 - (\text{吸附后质量} - \text{吸附前质量}) / \text{吸附前质量} \times 100\%$ 。

[0146] (9)粘结层的面密度:分别取 $0.2\text{m} \times 0.2\text{m}$ 的PE基膜和含有粘结层的PE基膜,称其重量分别为 $M_0(\text{g})$ 和 $M(\text{g})$ ,面密度 $= [(M - M_0) / 0.04] \text{g}/\text{m}^2$ 。

[0147] (10)粘结层吸液率测试:将实施例1至27得到的多孔自交联聚合物膜Sb1、Sb14~Sb25分别裁成直径为 $17\text{mm}$ 的圆片,然后参照前述耐热纤维层材料的吸液率的测量方法进行

测试。

[0148] (11) 粘结层离子电导率的测试: 采用交流阻抗测试, 将实施例1至27得到的多孔自交联聚合物膜Sb1、Sb14~Sb25分别裁成直径为17mm的圆片, 烘干后, 放在两个不锈钢(SS)电极之间, 吸收足够量的电解液(该电解液含有锂盐LiPF<sub>6</sub>(六氟磷酸锂)和有机溶剂体系, 所述锂盐的含量为1mol/L, 所述有机溶剂体系以其总量100%为基准, 含有32.5重量%的EC(碳酸乙烯酯)、32.5重量%的EMC(乙基甲基碳酸酯)、32.5重量%的DMC(二甲基碳酸酯)、2.5重量%的VC(碳酸亚乙烯酯)), 密封于2016型扣式电池后进行交流阻抗实验, 线性与实轴的交点即为该电解液的本体电阻, 由此可以得到粘结层的离子电导率:  $\sigma = L/A \cdot R$  (其中L表示粘结层的厚度(cm), A为不锈钢板与膜的接触面积(cm<sup>2</sup>), R为电解液的本体电阻(mS))。

[0149] (12) 机械强度测试: 采用深圳君瑞的万能试验机(均校准过), 测试上述各实施例中所制备的聚合物复合膜的拉伸和穿刺性能;

[0150] (13) 热收缩率测试: 将如上实施例所制备聚合物复合膜裁取6cm×6cm的方片, 置于烘箱中, 分别在120℃、140℃、160℃、180℃中烘烤1h, 测量方片的长宽。热收缩率的计算公式为: 热收缩率 = (1 - 热收缩之后样品的长度/6) × 100%。

[0151] (14) 离子电导率的测试: 采用交流阻抗测试, 将各实施例和对比例中所制备的聚合物复合膜分别裁成直径为17mm的圆片进行测试, 测试方法参见前述粘结层的离子电导率的测试。

[0152] 如下实施例和对比例用于对比说明根据本发明方法制备的聚合物复合膜的有益效果。

[0153] 实施例1

[0154] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜, 用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0155] (1) 制备陶瓷隔膜:

[0156] 将2kg三氧化二铝(平均粒径为400nm)、0.01kg聚丙烯酸钠(数均分子量为9000, 购自广州市缘昌贸易有限公司)、0.024kg羧甲基纤维素钠(1重量%水溶液粘度为2500-3000mPaS, 购自新乡市和略利达电源材料有限公司, 牌号为BTT-3000)与水混合均匀, 使得得到三氧化二铝的固含量为30重量%的混合物, 将该混合物在6000rpm下搅拌1.5小时, 之后加入0.02kg的3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷继续搅拌1.5小时, 然后加入0.1kg聚丙烯酸酯粘结剂(交联单体为N-羟甲基丙烯酰胺且其含量为4重量%, 玻璃化转变温度为-20℃), 并在3000rpm下搅拌1.5小时, 接着加入0.08kg十二烷基苯磺酸钠, 之后在3000rpm下搅拌0.5小时, 得到形成陶瓷层浆液。

[0157] 将上述陶瓷层浆液涂覆在12μm厚的PE基膜(购自日本SK公司, 牌号为BD1201, 下同)的一侧表面上, 烘干以在基膜的一侧表面上得到厚度为2.5μm的陶瓷层, 得到产品陶瓷隔膜C1, 经检测所述陶瓷隔膜C1的陶瓷层在1μm厚度下的面密度为2.11mg/cm<sup>2</sup>, 透气性为202s/100ml, 剥离强度为5.4N, 120℃下的热稳定性均为A, 160℃下的热稳定性均为A。

[0158] (2) 制备耐热纤维层:

[0159] 将聚醚酰亚胺(商购自沙伯基础创新塑料(上海)有限公司的ultem 1000, 熔点为370-410℃, 玻璃化温度为215℃, 下同)与聚偏氟乙烯-六氟丙烯(商购自阿克玛投资有限公司, 重均分子量为450000g/mol, 熔点为152℃, 玻璃化转变温度为-40℃, 在25℃的电解液中

的吸液率为45%，下同)按重量比1:1的比例共混，共混方式采用机械搅拌把两种聚合物搅拌均匀，搅拌速度为1200rpm，共混2h得到共混物，在NMP中加入前述共混物，在70℃的水浴下磁力搅拌使之充分溶解，形成浓度为30wt%的纺丝溶液。

[0160] 将前述制备的陶瓷隔膜C1(陶瓷层朝外)的包裹在滚筒上(收集装置)，在该陶瓷隔膜C1中陶瓷层的表面上以有针头静电纺丝法对上述纺丝溶液进行静电纺丝。调节静电纺丝参数如下：接收距离为12cm，温度为25℃，湿度为20%，针头内径为0.46mm，针头移动速度为6.6mm/sec，电压为10kV，流速为0.3mL/h，滚筒转速为2000rpm。

[0161] 静电纺丝结束后，将前述PE基膜取下，在10MPa压力下模压5min，然后在50℃下鼓风干燥24h，得到形成有耐热纤维层(厚度为3μm，孔隙率为85%)的聚合物复合膜F1。

[0162] 用TEM Macrography软件测量SEM图中纤维的直径，记录数据，最终计算得到的平均纤维直径为210nm，由重量法计算得到耐热纤维层的面密度为1.23g/m<sup>2</sup>。经测试，该聚合物复合膜F1的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为115MPa和120MPa，针刺强度为0.544kgf，离子电导率为7.8mS/cm。此外，将该聚合物复合膜分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h，横向热收缩率分别为：0%、0%、1.2%、3.5%，纵向热收缩率分别为：0%、0.05%、2.2%、5%。

[0163] (3)制备粘结层：

[0164] 将自交联型纯丙乳液(上海爱高化工有限公司，牌号为1040)、自交联型纯丙乳液(上海爱高化工有限公司，牌号为1005)和自交联型苯丙乳液(上海爱高化工有限公司，牌号为S601)以固含量9:1:10的质量比混合，并加入适量水，搅拌均匀配成总固含量为1重量%的浆料；

[0165] 将上述浆料以喷涂的方法(喷涂温度为40℃)喷涂到聚合物复合膜F1中耐热纤维层的表面上以及PTFE板的一侧表面上，再在50℃下烘干，分别得到包括粘结层(多孔自交联聚合物膜，下同)的聚合物复合膜Sa1和PTFE板上的多孔自交联聚合物膜Sb1，其中所述粘结层的单面面密度为0.1g/m<sup>2</sup>，厚度为0.2μm；且经检测前述制备的Sb1的孔隙率为62%，吸液率为263%，导电率为8.33mS/cm。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa1的离子电导率为8.3mS/cm。

[0166] 对比例1

[0167] 该对比例为PE基膜的单独对照例，用于对比说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0168] (1)以商购自日本SK公司，牌号为BD1201的PE膜作为对比样，记为DF1(厚度为12μm，孔隙率为45%)。

[0169] (2)经测试，该PE膜的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为150MPa和152MPa，针刺强度为0.501kgf，离子电导率为7.9mS/cm。此外，将该PE膜分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h，横向热收缩率分别为：70%、95%、95%、95%，纵向热收缩率分别为：75.2%、96%、96%、96%。

[0170] 对比例2

[0171] 该对比例为包括PE基膜和陶瓷层的陶瓷隔膜的单独对照例，用于对比说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0172] (1)制备陶瓷隔膜的方法：同实施例1中(1)制备陶瓷隔膜的方法，所得的陶瓷隔膜

记为DF2(即实施例1中所得到的陶瓷隔膜C1)。

[0173] (2)聚合物复合膜结构与性能表征:

[0174] 经测试,该聚合物复合膜DF2的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为132MPa和145MPa,针刺强度为0.512kgf,离子电导率为7.8mS/cm。此外,将该聚合物复合膜DF2分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0.3%、1%、6.5%、86%,纵向热收缩率分别为:0.5%、1.5%、5.5%、82.2%。

[0175] 对比例3

[0176] 该对比例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于对比说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0177] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例1,得到陶瓷隔膜C1,

[0178] (2)制备耐热纤维层:参照实施例1,区别在于,通过将聚醚酰亚胺加入至NMP溶液中,在70℃的水浴下磁力搅拌使之充分溶解形成浓度为30wt%的纺丝溶液,并进一步通过静电纺丝得到形成有耐热纤维层的聚合物复合膜DF3(耐热纤维层的厚度为3μm,孔隙率为82%)。用TEM Macrography软件测量SEM图中纤维的直径,记录数据,最终计算得到的平均纤维直径为189nm,由重量法计算得到耐热纤维层的面密度为1.22g/m<sup>2</sup>,得到的纤维层中纤维丝与纤维丝之间很容易分离或者脱落,难以应用。经测试,该聚合物复合膜DF2(的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为128MPa和132MPa,针刺强度为0.52kgf,离子电导率为7.8mS/cm。此外,将该聚合物复合膜DF2,分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0.03%、1%、3.2%,纵向热收缩率分别为:0%、0.04%、2%、4.5%。

[0179] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,采用实施例1中方法在前述制备的聚合物复合膜DF3上形成粘结层,得到聚合物复合膜Da1,经测试前述制备的聚合物复合膜Da1的离子电导率为8.28mS/cm。

[0180] 对比例4

[0181] 该对比例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于对比说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0182] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例1,得到陶瓷隔膜C1,

[0183] (2)制备耐热纤维层:参照实施例1,区别在于,其中纺丝溶液是通过将聚偏氟乙烯-六氟丙烯加入至NMP溶液中,在70℃的水浴下磁力搅拌使之充分溶解形成浓度为30wt%的纺丝溶液,并进一步通过静电纺丝得到形成有耐热纤维层的聚合物复合膜DF4(耐热纤维层的厚度为3μm,孔隙率为83.5%)。用TEM Macrography软件测量SEM图中纤维的直径,记录数据,最终计算得到的平均纤维直径为129nm,由重量法计算得到耐热纤维层的面密度为1.07g/m<sup>2</sup>。经测试,该聚合物复合膜DF4的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为105MPa和113MPa,针刺强度为0.515kgf,离子电导率为8.3mS/cm。此外,将该聚合物复合膜DF4分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0.2%、0.8%、6.2%、80%,纵向热收缩率分别为:0.4%、1.3%、5.2%、81.6%。

[0184] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,采用实施例1中方法在前述制备的聚合物复合膜DF4上形成粘结层,得到聚合物复合膜Da2,经测试前述制备的聚合物复合膜Da2的离子电导率为8.35mS/cm。

[0185] 对比例5

[0186] 该对比比例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于对比说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0187] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例1,得到陶瓷隔膜C1,

[0188] (2)制备耐热纤维层:参照实施例1,区别在于,采用聚偏氟乙烯(商购自阿克玛有限公司,重均分子量为1000000g/mol,熔点为172℃,在25℃的电解液中的吸液率为25%)代替聚偏氟乙烯-六氟丙烯与聚醚酰亚胺共混制备浓度为30wt%的纺丝溶液,并进一步通过静电纺丝得到形成有耐热纤维层(厚度为3μm,孔隙率为83%)的聚合物复合膜DF5。用TEM Macrography软件测量SEM图中纤维的直径,记录数据,最终计算得到的平均纤维直径为129nm,由重量法计算得到耐热纤维层的面密度为1.07g/m<sup>2</sup>。经测试,该聚合物复合膜DF5的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为114MPa和118MPa,针刺强度为0.53kgf,离子电导率为7.6mS/cm。此外,将该聚合物复合膜DF5分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:4.8%、6.6%、10.5%、28.6%,纵向热收缩率分别为:4.6%、7%、10.8%、28.7%。

[0189] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,采用实施例1中方法在前述制备的聚合物复合膜DF5上形成粘结层,得到聚合物复合膜Da3,经测试前述制备的聚合物复合膜Da3的离子电导率为8.18mS/cm。

[0190] 粘结层实施对照例

[0191] 该对比比例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于对比说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0192] 该实施例为对比实施例,用于说明粘结层为非优选的粘结层时的聚合物复合膜及其制备方法。

[0193] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例1,得到陶瓷隔膜C1。

[0194] (2)制备耐热纤维层:同实施例1,得到聚合物复合膜F1。

[0195] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,形成粘结层的方法为刮涂法,分别得到包括粘结层(致密自交联聚合物膜)的聚合物复合膜Da4和PTFE板上的粘结层Db4,其中单面粘结层的面密度为1g/m<sup>2</sup>,厚度为2μm。经检测前述制备的多孔自交联聚合物膜Db4的孔隙率为0%,吸液率为156%,导电率为5.25mS/cm。经测试前述制备的聚合物复合膜Da4的离子电导率为5.05mS/cm。

[0196] 实施例2

[0197] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0198] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例1,得到陶瓷隔膜C1;

[0199] (2)制备耐热纤维层:参照实施例1,区别在于,所制备的共混物中聚醚酰亚胺与聚偏氟乙烯-六氟丙烯按重量比3:1的比例共混。所得到形成有耐热纤维层的聚合物复合膜记为F2(耐热纤维层的厚度为3μm,孔隙率为84.2%)。

[0200] 用TEM Macrography软件测量SEM图中纤维的直径,记录数据,最终计算得到的平均纤维直径为186nm,由重量法计算得到耐热纤维层的面密度为1.22g/m<sup>2</sup>。经测试,该聚合物复合膜F2的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为124MPa和129MPa,针刺强度为0.543kgf,离子电导率为7.5mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F2分别在120℃、140℃、160℃、



180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0%、1.5%、3.5%,纵向热收缩率分别为:0%、0%、2.2%、4.5%。

[0201] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,采用上述聚合物复合膜F2代替聚合物复合膜F1,分别得到包括粘结层(致密自交联聚合物膜,同实施例1)的聚合物复合膜Sa2。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa2的离子电导率为8.05mS/cm。

[0202] 实施例3

[0203] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0204] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例1,得到陶瓷隔膜C1;

[0205] (2)制备耐热纤维层:参照实施例1,区别在于,所制备的共混物中聚醚酰亚胺与聚偏氟乙烯-六氟丙烯按重量比5:1的比例共混。所得到形成有耐热纤维层的聚合物复合膜记为F3(耐热纤维层的厚度为3 $\mu$ m,孔隙率为83%)。

[0206] 用TEM Macrography软件测量SEM图中纤维的直径,记录数据,最终计算得到的平均纤维直径为186nm,由重量法计算得到第一耐热纤维层的面密度为1.22g/m<sup>2</sup>。经测试,该聚合物复合膜F3的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为125MPa和129MPa,针刺强度为0.543kgf,离子电导率为6.9mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F3分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0.5%、2.5%、3.6%,纵向热收缩率分别为:0%、1.3%、3%、4.6%。

[0207] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,采用上述聚合物复合膜F3代替聚合物复合膜F1,分别得到包括粘结层(致密自交联聚合物膜,同实施例1)的聚合物复合膜Sa3。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa3的离子电导率为7.6mS/cm。

[0208] 实施例4(该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0209] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例1,得到陶瓷隔膜C1;

[0210] (2)制备耐热纤维层:参照实施例1,区别在于,所制备的共混物中聚醚酰亚胺与聚偏氟乙烯-六氟丙烯按重量比10:1的比例共混。所得到形成有耐热纤维层的聚合物复合膜记为F4(耐热纤维层的厚度为3 $\mu$ m,孔隙率为86.4%)。

[0211] 用TEM Macrography软件测量SEM图中纤维的直径,记录数据,最终计算得到的平均纤维直径为222nm,由重量法计算得到耐热纤维层的面密度为1.19g/m<sup>2</sup>。经测试,该聚合物复合膜F4的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为121MPa和125MPa,针刺强度为0.564kgf,离子电导率为7.3mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F4分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0.5%、3.5%、5.5%,纵向热收缩率分别为:0%、1.3%、3%、7.5%。在该聚合物复合膜F4中由于孔隙率增加,使得其离子导电率有所提升,然而由于聚偏氟乙烯-六氟丙烯的含量较低,使得所形成的耐热纤维层的粘性变差,因而使得该聚合物复合膜F4的拉伸性能变弱,同时热收缩性能也有所降低。

[0212] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,采用上述聚合物复合膜F4代替聚合物复合膜F1,分别得到包括粘结层(致密自交联聚合物膜,同实施例1)的聚合物复合膜Sa4。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa4的离子电导率为7.8mS/cm。

[0213] 实施例5

[0214] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0215] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例1,得到陶瓷隔膜C1;

[0216] (2)制备耐热纤维层:参照实施例1,区别在于,采用聚氧化乙烯(商购自阿拉丁公司,重均分子量为600000g/mol,熔点为130℃,玻璃化转变温度为-62℃,在25℃的电解液中的吸液率为1000%)代替前述聚偏氟乙烯-六氟丙烯。得到形成有耐热纤维层的聚合物复合膜F5(耐热纤维层的厚度为3μm,孔隙率为85%)。

[0217] 用TEM Macrography软件测量SEM图中纤维的直径,记录数据,最终计算得到的平均纤维直径为230nm,由重量法计算得到耐热纤维层的面密度为1.30g/m<sup>2</sup>。经测试,该聚合物复合膜F5的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为123MPa和137MPa,针刺强度为0.529kgf,离子电导率为7.9mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F5分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、1.5%、3%、8.6%,纵向热收缩率分别为:0%、1.15%、2.5%、8.3%。

[0218] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,采用上述聚合物复合膜F5代替聚合物复合膜F1,分别得到包括粘结层(致密自交联聚合物膜,同实施例1)的聚合物复合膜Sa5。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa5的离子电导率为8.32mS/cm。

[0219] 实施例6

[0220] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0221] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例1,得到陶瓷隔膜C1;

[0222] (2)制备耐热纤维层:将聚醚酰亚胺加入至NMP溶液中,在70℃的水浴下磁力搅拌使之充分溶解,形成浓度为30wt%纺丝溶液A;将聚偏氟乙烯-六氟丙烯加入至NMP溶液中,在70℃的水浴下磁力搅拌使之充分溶解,形成浓度为30wt%纺丝溶液B,

[0223] 将前述制备的聚合物复合膜C1的一侧表面上包裹在滚筒上(收集装置),在该聚合物复合膜C1形成有陶瓷层的表面上以有针头静电纺丝法对上述纺丝溶液A和纺丝溶液B进行静电纺丝,其中纺丝溶液A中聚醚酰亚胺和纺丝溶液B中聚偏氟乙烯-六氟丙烯的重量比为1:1。调节静电纺丝参数如下:接收距离为12cm,温度为25℃,湿度为50%,针头内径为0.46mm,针头移动速度为6.6mm/sec,电压为10kV,流速为0.3mL/h,滚筒转速为2000rpm。

[0224] 静电纺丝结束后,将前述陶瓷隔膜取下,在15MPa压力下模压1min,然后在50℃下鼓风干燥24h,得到形成有耐热纤维层(厚度为3μm,孔隙率为81.3%)的聚合物复合膜F6。

[0225] 用TEM Macrography软件测量SEM图中纤维的直径,记录数据,最终计算得到的平均纤维直径为246nm,由重量法计算得到耐热纤维层的面密度为1.31g/m<sup>2</sup>。经测试,该聚合物复合膜F6的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为118MPa和122MPa,针刺强度为0.544kgf,离子电导率为7.6mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F6分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0%、1.2%、3.5%,纵向热收缩率分别为:0%、0.05%、2.2%、5%。

[0226] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,采用上述聚合物复合膜F6代替聚合物复合膜F1,分别得到包括粘结层(致密自交联聚合物膜,同实施例1)的聚合物复合膜Sa6。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa6的离子电导率为8.1mS/cm。

[0227] 实施例7

[0228] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0229] (1)制备陶瓷隔膜的方法:

[0230] 将2kg勃姆石(平均粒径为300nm)、0.016kg聚丙烯酸钠(数均分子量为9000,购自广州市缘昌贸易有限公司)、0.014kg羧甲基纳米纤维素钠(1重量%水溶液粘度为2500-3000mPaS,购自新乡市和略利达电源材料有限公司,牌号为BTT-3000)和水混合均匀,使得到勃姆石的固含量为50重量%的混合物,将该混合物在8000rpm下搅拌1.5小时,之后加入0.01kg的3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷继续搅拌1.5小时,然后加入0.12kg聚丙烯酸酯粘结剂(交联单体为N-羟甲基丙烯酰胺且其含量为3重量%,玻璃化转变温度为-40℃),并在3000rpm下搅拌1.5小时,接着加入0.08kg十二烷基苯磺酸钠,并在3000rpm下搅拌1.5小时,得到形成陶瓷层浆液。

[0231] 将上述陶瓷层浆液涂覆在12μm厚的PE基膜的一侧表面上,烘干以在基膜的一侧表面上得到厚度为2μm的陶瓷层,得到产品陶瓷隔膜C2,经检测,所述陶瓷隔膜C2的陶瓷层在1μm厚度下的面密度为2.02mg/cm<sup>2</sup>,透气性为198s/100ml,剥离强度为5.6N,120℃下的热稳定性为A,160℃下的热稳定性为A。

[0232] (2)制备耐热纤维层:参照实施例1,区别在于,采用前述制备的陶瓷隔膜C2代替陶瓷隔膜C1,得到形成有耐热纤维层(厚度为3μm,孔隙率为79%)的聚合物复合膜记为F7。经测试,该聚合物复合膜F7的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为120MPa和125MPa,针刺强度为0.544kgf,离子电导率为7.8mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F7分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0%、1.3%、3.8%,纵向热收缩率分别为:0%、0.05%、2.3%、5.35%。

[0233] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,采用上述聚合物复合膜F7代替聚合物复合膜F1,分别得到包括粘结层(致密自交联聚合物膜,同实施例1)的聚合物复合膜Sa7。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa7的离子电导率为8.26mS/cm。

[0234] 实施例8

[0235] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0236] (1)制备聚合物复合膜:

[0237] 将2kg二氧化钛(平均粒径为500nm)、0.008kg聚丙烯酸钠(数均分子量为9000,购自广州市缘昌贸易有限公司)、0.03kg羧甲基纳米纤维素钠(1重量%水溶液粘度为2500-3000mPaS,购自新乡市和略利达电源材料有限公司,牌号为BTT-3000)和水混合均匀,使得到二氧化钛的固含量为25重量%的混合物,将该混合物在4000rpm下搅拌1.5小时,之后加入0.024kg的3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷继续搅拌1.5小时,然后加入0.08kg聚丙烯酸酯粘结剂(交联单体丙烯酸羟甲酯且其含量为5重量%,玻璃化转变温度为0℃),并在3000rpm下搅拌1.5小时,接着加入0.08kg十二烷基苯磺酸钠,并在3000rpm下搅拌1.5小时,得到形成陶瓷层浆液。

[0238] 将上述陶瓷层浆液涂覆在12μm厚的PE基膜的一侧表面上,烘干以在基膜的一侧表面上得到厚度均为3.5μm的陶瓷层,得到产品陶瓷隔膜C3,经检测所述陶瓷隔膜C3的陶瓷层

在1 $\mu\text{m}$ 厚度下的面密度为2.05mg/cm<sup>2</sup>,透气性为200s/100ml,剥离强度为5.7N,120℃下的热稳定性为A,160℃下的热稳定性为A。

[0239] (2)制备耐热纤维层:参照实施例1,区别在于,采用前述制备的聚合物复合膜C3代替聚合物复合膜C1,所得到形成有耐热纤维层(厚度为3 $\mu\text{m}$ ,孔隙率为81.5%)的聚合物复合膜记为F8。经测试,该聚合物复合膜F8的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为113MPa和118MPa,针刺强度为0.544kgf,离子电导率为7.7mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F8分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0%、1.3%、3.6%,纵向热收缩率分别为:0%、0.06%、2.3%、5.3%。

[0240] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,采用上述聚合物复合膜F8代替聚合物复合膜F1,分别得到包括粘结层(致密自交联聚合物膜,同实施例1)的聚合物复合膜Sa8。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa8的离子电导率为8.21mS/cm。

#### [0241] 实施例9

[0242] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0243] (1)制备陶瓷隔膜:参照实施例1,区别在于,制备陶瓷层浆液时聚丙烯酸酯粘结剂的用量为0.06kg,且聚丙烯酸酯粘结剂中交联单体的含量为7重量%,得到陶瓷隔膜C4,经检测所述陶瓷隔膜C4的陶瓷层的面密度为1.95mg/cm<sup>2</sup>,透气性为208s/100ml,剥离强度为4.3N,120℃下的热稳定性均为A,160℃下的热稳定性均为A。

[0244] (2)制备耐热纤维层:参照实施例1,区别在于,采用前述制备的陶瓷隔膜C4代替陶瓷隔膜C1,得到形成有耐热纤维层的聚合物复合膜F9。经测试,该聚合物复合膜F9的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为115MPa和121MPa,针刺强度为0.544kgf,离子电导率为7.6mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F9分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0%、1.7%、4.0%,纵向热收缩率分别为:0%、0.08%、2.5%、5.5%。

[0245] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,采用上述聚合物复合膜F9代替聚合物复合膜F1,分别得到包括粘结层(致密自交联聚合物膜,同实施例1)的聚合物复合膜Sa9。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa9的离子电导率为8.12mS/cm。

#### [0246] 实施例10

[0247] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0248] (1)制备陶瓷隔膜:参照实施例1,区别在于,制备陶瓷层浆液时聚丙烯酸酯粘结剂的用量为0.12kg,聚丙烯酸酯粘结剂中交联单体的含量为5重量%,且不加入3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷,得到陶瓷隔膜C5,经检测所述陶瓷隔膜C5的陶瓷层的面密度为1.91mg/cm<sup>2</sup>,透气性为212s/100ml,剥离强度为4.5N,120℃下的热稳定性均为A,160℃下的热稳定性均为A。

[0249] (2)制备耐热纤维层:参照实施例1,区别在于,采用前述制备的陶瓷隔膜C5代替陶瓷隔膜C1,得到形成有耐热纤维层的聚合物复合膜F10。经测试,该聚合物复合膜F10的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为116MPa和120MPa,针刺强度为0.544kgf,离子电导率为7.5mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F10分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0.08%、2.3%、4.2%,纵向热收缩率分别为:0%、0.1%、2.6%、5.8%。

[0250] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,采用上述聚合物复合膜F10代替聚合物复合膜F1,分别得到包括粘结层(致密自交联聚合物膜,同实施例1)的聚合物复合膜Sa10。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa10的离子电导率为8.04mS/cm。

[0251] 实施例11

[0252] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0253] (1)制备陶瓷隔膜:参照实施例1,区别在于,制备陶瓷层浆液时聚丙烯酸酯粘结剂的用量为0.08kg,且聚丙烯酸酯粘结剂中交联单体的含量为2重量%,得到陶瓷隔膜C6,经检测所述陶瓷隔膜C6的陶瓷层的面密度为2mg/cm<sup>2</sup>,透气性为207s/100ml,剥离强度为4.6N,120℃下的热稳定性均为A,160℃下的热稳定性均为A。

[0254] (2)制备耐热纤维层:参照实施例1,区别在于,采用前述制备的陶瓷隔膜C6代替陶瓷隔膜C1,得到形成有耐热纤维层的聚合物复合膜F11。经测试,该聚合物复合膜F11的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为115MPa和122MPa,针刺强度为0.544kgf,离子电导率为7.4mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F11分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0%、1.9%、4.5%,纵向热收缩率分别为:0%、0.05%、2.2%、5.5%。

[0255] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,采用上述聚合物复合膜F11代替聚合物复合膜F1,分别得到包括粘结层(致密自交联聚合物膜,同实施例1)的聚合物复合膜Sa11。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa11的离子电导率为7.89mS/cm。

[0256] 实施例12

[0257] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0258] (1)制备陶瓷隔膜:参照实施例1,区别在于,三氧化二铝的平均粒径为700nm,得到陶瓷隔膜C7,经检测所述陶瓷隔膜C7的陶瓷层的面密度为2.11mg/cm<sup>2</sup>,透气性为205s/100ml,剥离强度为4.7N,120℃下的热稳定性均为A,160℃下的热稳定性均为A。

[0259] (2)制备耐热纤维层:参照实施例1,区别在于,采用前述制备的陶瓷隔膜C7代替陶瓷隔膜C1,得到形成有耐热纤维层的聚合物复合膜F12。经测试,该聚合物复合膜F12的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为116MPa和120MPa,针刺强度为0.544kgf,离子电导率为7.2mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F12分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0%、1.2%、3.5%,纵向热收缩率分别为:0%、0.05%、2.2%、5%。

[0260] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,采用上述聚合物复合膜F12代替聚合物复合膜F1,分别得到包括粘结层(致密自交联聚合物膜,同实施例1)的聚合物复合膜Sa12。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa12的离子电导率为7.6mS/cm。

[0261] 实施例13

[0262] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0263] (1)制备陶瓷隔膜:参照实施例1,区别在于,三氧化二铝的平均粒径为250nm,得到陶瓷隔膜C8,经检测所述陶瓷隔膜C8的陶瓷层的面密度为1.91mg/cm<sup>2</sup>,透气性为208s/100ml,剥离强度为4.8N,120℃下的热稳定性均为A,160℃下的热稳定性均为A。

[0264] (2)制备耐热纤维层:参照实施例1,区别在于,采用前述制备的陶瓷隔膜C8代替陶

瓷隔膜C1,得到形成有耐热纤维层的聚合物复合膜F13。经测试,该聚合物复合膜F13的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为115MPa和124MPa,针刺强度为0.544kgf,离子电导率为7.0mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F13分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0%、1.5%、3.8%,纵向热收缩率分别为:0%、0.08%、2.4%、5.2%。

[0265] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,采用上述聚合物复合膜F13代替聚合物复合膜F1,分别得到包括粘结层(致密自交联聚合物膜,同实施例1)的聚合物复合膜Sa13。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa13的离子电导率为7.25mS/cm。

[0266] 实施例14

[0267] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0268] 该实施例用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0269] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例1,得到陶瓷隔膜C1。

[0270] (2)制备耐热纤维层:同实施例1,得到聚合物复合膜F1。

[0271] (3)制备粘结层:

[0272] 将偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液(阿科玛,牌号为10278)、自交联型纯丙乳液(上海爱高化工有限公司,牌号为1005)和自交联型苯丙乳液(上海爱高化工有限公司,牌号为S601)以固含量12:4:4的质量比混合,并加入适量水,搅拌均匀配成总固含量为5重量%的粘结层浆料。

[0273] 将上述粘结层浆料以丝网印刷的方法(温度为75℃)印到聚合物复合膜F1中耐热纤维层的表面上以及PTFE板的一侧表面上,再在50℃下烘干,分别得到包括粘结层的聚合物复合膜Sa14和PTFE板上的多孔自交联聚合物膜Sb14,其中粘结层的单面面密度为0.2g/m<sup>2</sup>,单面厚度为0.4μm。

[0274] 经检测前述制备的Sb14的孔隙率为48%,吸液率为192%,导电率为7.52mS/cm。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa14的离子电导率为7.42mS/cm。

[0275] 实施例15

[0276] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0277] 该实施例用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0278] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例1,得到陶瓷隔膜C1。

[0279] (2)制备耐热纤维层:同实施例1,得到聚合物复合膜F1。

[0280] (3)制备粘结层:

[0281] 将自交联型纯丙乳液(上海爱高化工有限公司,牌号为1040)、偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液(阿科玛,牌号为10278)、自交联型纯丙乳液(上海爱高化工有限公司,牌号为1005)和自交联型苯丙乳液(上海爱高化工有限公司,牌号为S601)以固含量12:6:1:1的质量比混合,并加入适量水,搅拌均匀配成总固含量为10重量%的粘结层浆料。

[0282] 将上述粘结层浆料以喷涂的方法(温度为58℃)喷涂到聚合物复合膜F1中耐热纤维层的表面上以及PTFE板的一侧表面上,再在50℃下烘干,分别得到包括粘结层的聚合物复合膜Sa15和PTFE板上的多孔自交联聚合物膜Sb15,其中粘结层的单面面密度为0.3g/m<sup>2</sup>,单面厚度为0.3μm。

[0283] 经检测前述制备的粘结层Sb15的孔隙率为51%，吸液率为300%，导电率为7.14mS/cm。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa15的离子电导率为7.04mS/cm。

[0284] 实施例16

[0285] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜，用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0286] (1)制备陶瓷隔膜：同实施例1，得到陶瓷隔膜C1。

[0287] (2)制备耐热纤维层：同实施例1，得到聚合物复合膜F1。

[0288] (3)制备粘结层：

[0289] 将自交联型纯丙乳液(上海爱高化工有限公司，牌号为1040)、偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液(阿科玛，牌号为10278)和自交联型纯丙乳液(上海爱高化工有限公司，牌号为1005)以固含量12.7:6.3:1的质量比混合，并加入适量水，搅拌均匀配成总固含量为1重量%的粘结层浆料。

[0290] 将上述粘结层浆料以丝网印刷的方法(温度为40℃)印到聚合物复合膜F1中耐热纤维层表面上以及PTFE板的一侧表面上，再在50℃下烘干，分别得到包括粘结层的聚合物复合膜Sa16和PTFE板上的多孔自交联聚合物膜Sb16，其中粘结层的单面密度为0.1g/m<sup>2</sup>，单面厚度为0.2μm。

[0291] 经检测前述制备的多孔自交联聚合物膜Sb16的孔隙率为53%，吸液率为311%，导电率为7.52mS/cm。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa16的离子电导率为7.5mS/cm。

[0292] 实施例17

[0293] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜，用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0294] 该实施例用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0295] (1)制备陶瓷隔膜：同实施例1，得到陶瓷隔膜C1。

[0296] (2)制备耐热纤维层：同实施例1，得到聚合物复合膜F1。

[0297] (3)制备粘结层：

[0298] 将自交联型纯丙乳液(上海爱高化工有限公司，牌号为1040)、自交联型纯丙乳液(上海爱高化工有限公司，牌号为1005)和自交联型苯丙乳液(上海爱高化工有限公司，牌号为S601)以固含量6:1:13的质量比混合，并加入适量水，搅拌均匀配成总固含量为5重量%的粘结层浆料。

[0299] 将上述浆料以喷涂的方法(温度为75℃)喷涂到聚合物复合膜F1中耐热纤维层的表面上以及PTFE板的一侧表面上，再在50℃下烘干，分别得到包括粘结层的聚合物复合膜Sa17和PTFE板上的多孔自交联聚合物膜Sb17，其中粘结层的单面面密度为0.2g/m<sup>2</sup>，单面厚度为0.3μm。

[0300] 经检测前述制备的多孔自交联聚合物膜Sb17的孔隙率为46%，吸液率为220%，导电率为7.39mS/cm。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa17的离子电导率为7.19mS/cm。

[0301] 实施例18

[0302] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜，用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0303] (1)制备陶瓷隔膜：同实施例1，得到陶瓷隔膜C1。

[0304] (2)制备耐热纤维层:同实施例1,得到聚合物复合膜F1。

[0305] (3)制备粘结层:

[0306] 将自交联型纯丙乳液(上海爱高化工有限公司,牌号为1040)、偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液(阿科玛,牌号为10278)和自交联型纯丙乳液(上海爱高化工有限公司,牌号为1005)以固含量11.4:7.6:1的质量比混合,并加入适量水,搅拌均匀配成总固含量为10重量%的粘结层浆料。

[0307] 将上述浆料以丝网印刷的方法(温度为75℃)印到聚合物复合膜F1中耐热纤维层的表面上以及PTFE板的一侧表面上,再在50℃下烘干,分别得到包括粘结层的聚合物复合膜Sa18和PTFE板上的多孔自交联聚合物膜Sb18,其中粘结层的单面面密度为0.3g/m<sup>2</sup>,单面厚度为0.6μm。

[0308] 经检测前述制备的多孔自交联聚合物膜Sb18的孔隙率为55%,吸液率为287%,导电率为7.91mS/cm。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa18的离子电导率为7.81mS/cm。

[0309] 实施例19

[0310] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0311] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例1,得到陶瓷隔膜C1。

[0312] (2)制备耐热纤维层:同实施例1,得到聚合物复合膜F1。

[0313] (3)制备粘结层:

[0314] 将自交联型纯丙乳液(上海爱高化工有限公司,牌号为1040)、偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液(阿科玛,牌号为10278)和自交联型纯丙乳液(上海爱高化工有限公司,牌号为1005)以固含量9.5:9.5:1的质量比混合,并加入适量水,搅拌均匀配成总固含量为1重量%的粘结层浆料。

[0315] (2)将上述浆料以喷涂的方法(温度为40℃)喷涂到聚合物复合膜F1中耐热纤维层的表面上以及PTFE板的一侧表面上,再在50℃下烘干,分别得到包括粘结层的聚合物复合膜Sa19和PTFE板上的多孔自交联聚合物膜Sb19,其中粘结层的单面面密度为0.1g/m<sup>2</sup>,单面厚度为0.2μm。

[0316] 经检测前述制备的多孔自交联聚合物膜Sb19的孔隙率为59%,吸液率为252%,导电率为8.12mS/cm。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa19的离子电导率为8.0mS/cm。

[0317] 实施例20

[0318] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0319] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例1,得到陶瓷隔膜C1。

[0320] (2)制备耐热纤维层:同实施例1,得到聚合物复合膜F1。

[0321] (3)制备粘结层:

[0322] 将偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液(阿科玛,牌号为10278)和自交联型纯丙乳液(上海爱高化工有限公司,牌号为1005)以固含量19:1的质量比混合,并加入适量水,搅拌均匀配成总固含量为5重量%的粘结层浆料。

[0323] (2)将上述浆料以丝网印刷的方法(温度为75℃)印到聚合物复合膜F1中耐热纤维层的表面上以及PTFE板的一侧表面上,再在50℃下烘干,分别得到包括粘结层的聚合物复



合膜Sa20和PTFE板上的多孔自交联聚合物膜Sb20,其中粘结层的单面面密度为 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ ,厚度为 $0.4\mu\text{m}$ 。

[0324] 经检测前述制备的多孔自交联聚合物膜Sb20的孔隙率为54%,吸液率为76%,导电率为 $7.86\text{mS}/\text{cm}$ 。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa20的离子电导率为 $7.6\text{mS}/\text{cm}$ 。

[0325] 实施例21

[0326] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0327] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例1,得到陶瓷隔膜C1。

[0328] (2)制备耐热纤维层:同实施例1,得到聚合物复合膜F1。

[0329] (3)制备粘结层:

[0330] 将偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚乳液(阿科玛,牌号为10278)和自交联型纯丙乳液(上海爱高化工有限公司,牌号为1005)以固含量18:2的质量比混合,并加入适量水,搅拌均匀配成总固含量为10重量%的粘结层浆料。

[0331] 将上述浆料以喷涂的方法(温度为 $58^\circ\text{C}$ )喷涂到聚合物复合膜F1中耐热纤维层的表面上以及PTFE板的一侧表面上,再在 $50^\circ\text{C}$ 下烘干,分别得到包括粘结层的聚合物复合膜Sa21和PTFE板上的多孔自交联聚合物膜Sb21,其中粘结层的单面面密度为 $0.3\text{g}/\text{m}^2$ ,单面厚度为 $0.6\mu\text{m}$ 。

[0332] 经检测前述制备的多孔自交联聚合物膜Sb21的孔隙率为47%,吸液率为112%,导电率为 $7.4\text{mS}/\text{cm}$ 。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa21的离子电导率为 $7.3\text{mS}/\text{cm}$ 。

[0333] 实施例22

[0334] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0335] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例1,得到陶瓷隔膜C1。

[0336] (2)制备耐热纤维层:同实施例1,得到聚合物复合膜F1。

[0337] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,该粘结层浆料中还含有丙烯腈和丙烯酸酯的共聚乳液(上海爱高化工有限公司,牌号为A1030,聚丙烯腈链段占15重量%,聚丙烯酸丁酯链段占30重量%,聚甲基丙烯酸甲酯链段占45重量%,聚丙烯酸乙酯链段占5重量%,聚丙烯酸链段占5重量%,玻璃化转变温度 $T_g=28^\circ\text{C}$ ,固含量为50重量%),且A1030的固含量与1040和1005的总固含量的重量比为1:1。

[0338] 将粘结层浆料以喷涂的方法(温度为 $40^\circ\text{C}$ )喷涂到聚合物复合膜F1中耐热纤维层的表面上以及PTFE板的一侧表面上,再在 $50^\circ\text{C}$ 下烘干,分别得到包括粘结层的聚合物复合膜Sa22和PTFE板上的多孔自交联聚合物膜Sb22,其中粘结层的单面面密度均为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ ,单面厚度均为 $0.2\mu\text{m}$ 。

[0339] 经检测前述制备的多孔自交联聚合物膜Sb22的孔隙率为48%,吸液率为293%,导电率为 $7.88\text{mS}/\text{cm}$ 。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa22的离子电导率为 $7.7\text{mS}/\text{cm}$ 。

[0340] 实施例23

[0341] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0342] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例1,得到陶瓷隔膜C1。

[0343] (2)制备耐热纤维层:同实施例1,得到聚合物复合膜F1。

[0344] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,该粘结层浆料中还含有氯丙乳液(上海爱高化工有限公司,牌号为C056,玻璃化转变温度 $T_g=10^{\circ}\text{C}$ ,固含量为45重量%),且C056的固含量与1040和1005的总固含量的重量比为3:1;

[0345] 将粘结层浆料以喷涂的方法(温度为 $40^{\circ}\text{C}$ )喷涂到聚合物复合膜F1中耐热纤维层的表面上以及PTFE板的一侧表面上,再在 $50^{\circ}\text{C}$ 下烘干,分别得到包括粘结层的聚合物复合膜Sa23和PTFE板上的多孔自交联聚合物膜Sb23,其中粘结层的单面面密度均为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ ,单面厚度均为 $0.2\mu\text{m}$ 。

[0346] 经检测前述制备的多孔自交联聚合物膜Sb23的孔隙率为50%,吸液率为214%,电导率为 $7.31\text{mS}/\text{cm}$ 。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa23的离子电导率为 $7.22\text{mS}/\text{cm}$ 。

[0347] 实施例24

[0348] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0349] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例1,得到陶瓷隔膜C1。

[0350] (2)制备耐热层:同实施例1,得到聚合物复合膜F1。

[0351] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,该粘结层浆料中还含有氯丙乳液(上海爱高化工有限公司,牌号为C056,玻璃化转变温度 $T_g=10^{\circ}\text{C}$ ,固含量为45重量%),且C056的固含量与1040和1005的总固含量的重量比为1:1;

[0352] 将粘结层浆料以喷涂的方法(温度为 $40^{\circ}\text{C}$ )喷涂到聚合物复合膜F1中耐热纤维层的表面上以及PTFE板的一侧表面上,再在 $50^{\circ}\text{C}$ 下烘干,分别得到包括粘结层的聚合物复合膜Sa24和PTFE板上的多孔自交联聚合物膜S24,其中粘结层的单面面密度均为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ ,单面厚度均为 $0.2\mu\text{m}$ 。

[0353] 经检测前述制备的多孔自交联聚合物膜Sb24的孔隙率为46%,吸液率为182%,电导率为 $7.26\text{mS}/\text{cm}$ 。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa24的离子电导率为 $7.3\text{mS}/\text{cm}$ 。

[0354] 实施例25

[0355] 该实施例制备PE基膜-陶瓷层-耐热纤维层-粘结层四层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0356] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例1,得到陶瓷隔膜C1。

[0357] (2)制备耐热纤维层:同实施例1,得到聚合物复合膜F1。

[0358] (3)制备粘结层:参照实施例1,区别在于,将自交联型纯丙乳液1005采用相同重量份的自交联型纯丙乳液1020代替;

[0359] 将粘结层浆料以丝网印刷的方法(温度为 $75^{\circ}\text{C}$ )印到聚合物复合膜F1中耐热纤维层的表面上以及PTFE板的一侧表面上,再在 $50^{\circ}\text{C}$ 下烘干,分别得到包括粘结层的聚合物复合膜Sa25和PTFE板上的多孔自交联聚合物膜Sb25,其中粘结层的单面面密度均为 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ ,单面厚度均为 $0.4\mu\text{m}$ 。

[0360] 经检测前述制备的多孔自交联聚合物膜Sb25的孔隙率为47%,吸液率为160%,电导率为 $7.16\text{mS}/\text{cm}$ 。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa25的离子电导率为 $7.02\text{mS}/\text{cm}$ 。

[0361] 实施例26

[0362] 该实施例制备第二粘结层-第二陶瓷层-PE基膜-第一陶瓷层-第一耐热纤维层-第

一粘结层六层结构的聚合物复合膜,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0363] (1)制备陶瓷隔膜:参照实施例1中形成陶瓷层的方法先在PE基膜的第一表面上形成第一陶瓷层(厚度为1.25 $\mu\text{m}$ );然后再采用相同方法在该PE基膜上形成第二陶瓷层(厚度为1.25 $\mu\text{m}$ ),形成陶瓷隔膜C9。

[0364] (2)制备耐热纤维层:参照实施例1中耐热纤维层的形成方法在前述制备的陶瓷隔膜C9中第一耐热纤维层的表面上形成第一耐热纤维层(厚度为3 $\mu\text{m}$ ),得到聚合物复合膜F14。经测试,该聚合物复合膜F14的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为117MPa和122MPa,针刺强度为0.53kgf,离子电导率为7.8mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F14分别在120 $^{\circ}\text{C}$ 、140 $^{\circ}\text{C}$ 、160 $^{\circ}\text{C}$ 、180 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0%、1.2%、3.5%,纵向热收缩率分别为:0%、0.05%、2.2%、5%。

[0365] (3)制备粘结层:参照实施例1中粘结层的形成方法现在前述制备聚合物复合膜F14中第一耐热纤维层的表面上形成第一粘结层(厚度为0.1 $\mu\text{m}$ );然后在该聚合物复合膜F14中第二陶瓷层的表面上形成第二粘结层(厚度为0.1 $\mu\text{m}$ ),得到聚合物复合膜Sa26。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa26的离子电导率为8.35mS/cm。

[0366] 实施例27

[0367] 该实施例制备第二粘结层-第二耐热纤维层-第二陶瓷层-PE基膜-第一陶瓷层-第一耐热纤维层-第一粘结层七层结构,用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0368] (1)制备陶瓷隔膜:同实施例14,形成陶瓷隔膜C9。

[0369] (2)制备耐热纤维层:参照实施例1中耐热纤维层的形成方法先在前述制备的陶瓷隔膜C9中第一陶瓷层的表面上形成第一耐热纤维层(厚度为1.5 $\mu\text{m}$ );然后该陶瓷隔膜C9中第二陶瓷层的表面上形成第二耐热纤维层(厚度为1.5 $\mu\text{m}$ ),得到聚合物复合膜F15。经测试,该聚合物复合膜F15的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为115MPa和121MPa,针刺强度为0.53kgf,离子电导率为7.8mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F15分别在120 $^{\circ}\text{C}$ 、140 $^{\circ}\text{C}$ 、160 $^{\circ}\text{C}$ 、180 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0%、1%、3.2%,纵向热收缩率分别为:0%、0.04%、2%、4.5%。

[0370] (3)制备粘结层:参照实施例1中粘结层的形成方法现在前述制备聚合物复合膜F15中第一耐热纤维层的表面上形成第一粘结层(厚度为0.1 $\mu\text{m}$ );然后在该聚合物复合膜F15中第二耐热纤维层的表面上形成第二粘结层(厚度为0.1 $\mu\text{m}$ ),得到聚合物复合膜Sa27。经测试前述制备的聚合物复合膜Sa27的离子电导率为8.37mS/cm。

[0371] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0372] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合。为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0373] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

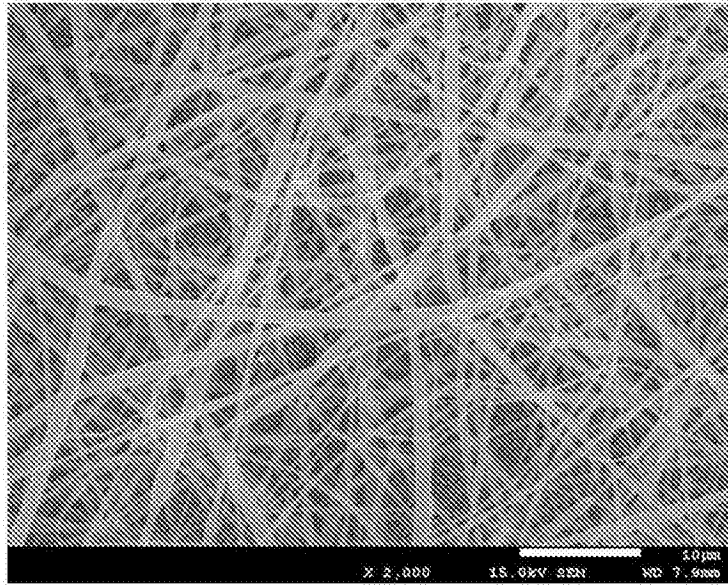


图1