

涂覆隔膜、涂覆隔膜的制备方法以及电池

技术领域

5 本发明涉及电池隔膜技术领域，尤其涉及一种涂覆隔膜、涂覆隔膜的制备方法以及电池。

背景技术

10 隔膜是锂电池核心部件之一，其性能的好坏对锂电池的整体性能有着非常重要的影响，是制约锂电池发展的关键技术之一。随着锂电池应用领域的不断扩大和锂电产品在人们生活中的影响不断深化，人们对锂电池性能的要求也越来越高。为了满足锂电池的发展要求，隔膜作为锂电池的重要部件不仅应具有良好的化学稳定性、较低的制造成本，提高锂电池的安全性能也是目前锂电发展的重要趋势。

15 现有相关技术中，涂覆隔膜可以包括基膜与涂覆于基膜至少一表面的涂层，涂层中可包含一维纳米材料，然而，一维纳米材料的堆积方式杂乱无序，进而，易于造成空隙过多、接触点少等问题，从而影响隔膜的热稳定性能。

20 发明内容

本发明提供一种涂覆隔膜、涂覆隔膜的制备方法以及电池，以提高隔膜的性能。

25 根据本发明的第一方面，提供了一种涂覆隔膜，包括：基膜与设于所述基膜至少一表面的涂层结构，所述涂层结构中含有多层材料层，所述涂层结构含有一维纳米材料与陶瓷颗粒，且沿远离所述基膜的方向，各层材料层中一维纳米材料的平均长度逐层减短。

可选的，所述涂层结构中分布有所述陶瓷颗粒的涂层厚度占所述涂层结构总厚度的比例达到 80%以上，优选 90%以上，更优选 100%。

可选的，所述涂层结构中的一维纳米材料与陶瓷颗粒的质量比为 1:1-1:14。

30 可选的，所述陶瓷颗粒均包括第一陶瓷颗粒与第二陶瓷颗粒；其中，所述第二陶瓷颗粒的粒径大于所述第一陶瓷颗粒的粒径，且所述第二陶瓷颗粒

的粒径大于所述一维纳米材料的直径；

进一步地，所述第二陶瓷颗粒的粒径为所述一维纳米材料的直径的 2 倍以上；

进一步地，所述第二陶瓷颗粒的粒径与所述一维纳米材料的直径相差至少一个数量级，

和/或，所述第二陶瓷颗粒的粒径与所述第一陶瓷颗粒的直径相差至少一个数量级；

进一步地，所述一维纳米材料的直径为 5-50nm，所述第一陶瓷颗粒的平均粒径为 10-60nm，所述第二陶瓷颗粒的平均粒径为 100-600nm。

可选的，所述涂层结构中，所述第一陶瓷颗粒与所述第二陶瓷颗粒的质量比为 5:1-1:5。

可选的，所述第一陶瓷颗粒和/或所述第二陶瓷颗粒为具有 200℃ 以上的熔点、具有电绝缘性并且在锂电池的使用范围内电化学稳定的无机物。

可选的，所述第一陶瓷颗粒的表面接枝有锂离子快导体官能团；

进一步地，所述锂离子快导体官能团包括羟基（-OH）、羰基（-C=O）、氟（-F）、羧基（-COOH）中的任一种。

可选的，所述涂覆隔膜至少满足以下任一条件：

- a) 涂层抗穿刺 $\geq 7\text{N}$ ；
- b) 离子电导率 ≥ 0.8 ；
- c) 容量保持率 $\geq 90\%$ ；
- d) 180°C/h 热收缩 $\leq 4\%$ 。

根据本发明的第二方面，提供了一种涂覆隔膜的制备方法，用于制备第一方面及其可选方案涉及的涂覆隔膜，所述制备方法包括：

陶瓷的分散：将陶瓷颗粒分散于第一溶剂中，得到陶瓷分散液；

一维纳米材料的分散：将不同长度的一维纳米材料分散于同一或不同的分散剂中，得到至少一种一维纳米材料分散液；

混合制浆：将所述陶瓷分散液与所述一维纳米材料的分散进行混合，形成对应的至少一种浆料；

涂覆制膜：将所述至少一种浆料涂覆于所述基膜至少一表面，并进行烘干，得到所述涂覆隔膜。

可选的，在陶瓷的分散之前，还包括：

陶瓷筛选：选取不同粒径的第一陶瓷颗粒和第二陶瓷颗粒，其中所述第一陶瓷颗粒的平均粒径为 10-60nm，所述第二陶瓷颗粒的平均粒径为 100-600nm；

- 5 进一步地，还包括陶瓷预处理：将所述第一陶瓷颗粒加入到第二溶剂中后置于反应釜中，加入待接枝物进行接枝反应，在所述第一陶瓷颗粒的表面接枝有锂离子快导体官能团。

可选的，所述待接枝物包括聚碳酸酯、聚乳酸、聚氨酯、全氟丙基乙烯基醚、甲基乙丙基酮中的任一种。

- 10 可选的，所述待接枝物包括聚碳酸酯、聚乳酸、聚氨酯、全氟丙基乙烯基醚、甲基乙丙基酮中的任一种。

根据本发明的第三方面，提供了一种电池，包括第一方面及其可选方案涉及的涂覆隔膜或包括第二方面及其可选方案的涂覆隔膜的制备方法制备得到的涂覆隔膜；

- 15 进一步地，所述电池为锂电池。

- 本发明提供的涂覆隔膜、涂覆隔膜的制备方法以及电池中，由于各层材料层中一维纳米材料的平均长度逐层减短，有序分布，一方面可避免因一维纳米材料的杂乱、无序分布而形成可能的大空隙。另一方面，为了防止一维纳米材料的堆叠密度太大而影响锂离子的传输，本发明在涂层结构中添加了陶瓷颗粒，使得涂层结构为一维纳米材料与陶瓷颗粒的混合，通过添加陶瓷颗粒，可以避免一维纳米材料的堆叠密度过大，从而可形成更有效的锂离子传输通道，从而提高锂离子的传输率，可有效改善隔膜以及电池的性能。
- 20

附图说明

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

图 1 是本发明一实施例中涂覆隔膜的局部构造示意图；

- 30 图 2 是本发明一实施例中涂覆隔膜制备方法的流程示意图；

图 3 是本发明具体举例中材料层的 150 的长度值随涂层位置变化的示意图。

附图标记说明：

- 1-涂覆隔膜
- 5 11-基膜；
- 12-涂层结构；
- 13-陶瓷颗粒。

具体实施方式

10 下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

15 在本发明说明书的描述中，需要理解的是，术语“上部”、“下部”、“上端”、“下端”、“下表面”、“上表面”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系，仅是为了便于描述本发明和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本发明的限制。

20 在本发明说明书的描述中，术语“第一”、“第二”仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性或隐含指明所指示的技术特征的数量。由此，限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。

在本发明的描述中，“多个”的含义是多个，例如两个，三个，四个等，除非另有明确具体的限定。

25 在本发明说明书的描述中，除非另有明确的规定和限定，术语“连接”等术语应做广义理解，例如，可以是固定连接，也可以是可拆卸连接，或成一体；可以是机械连接，也可以是电连接或可以互相通讯；可以是直接相连，也可以通过中间媒介间接相连，可以是两个元件内部的连通或两个元件的相互作用关系。对于本领域的普通技术人员而言，可以根据具体情况
30 理解上述术语在本发明中的具体含义。

下面以具体地实施例对本发明的技术方案进行详细说明。下面这几个具体的实施例可以相互结合，对于相同或相似的概念或过程可能在某些实施例不再赘述。

申请人在提出本申请之前，对现有的隔膜进行了一系列的研究及实验：

5 其中，为了解决涂层中一维纳米材料的堆积方式杂乱无序，易于造成空隙过多、接触点少等问题，申请人提出了相应的解决方案，通过使一维纳米材料长度随着涂层逐层递减（体现为各材料层一维纳米材料的长度描述值的递减），由于长纳米材料堆积的空隙大，则越在底层，其空隙越大，上一层较短的纳米材料可以一定程度上填充这些空隙，在层层沉积后，涂层内部
10 无过多空隙，且具有较多的接触点，则在受热时，涂层紧密的结构可以抑制隔膜发生热变形，从而提高涂覆隔膜的耐热性。对于该方案，申请人也提出了专利申请（申请号为：PCT/CN2022/ 077087、申请日为：2022.02.21），本申请在此引入 PCT/CN2022/ 077087 的全部内容，即 PCT/CN2022/ 077087 的全部内容均可作为本申请的支撑。

15 然而，申请人在进一步研究中发现，上述方案相对于一维纳米材料无序排列的方式而言，虽能提高隔膜的耐热性，然而隔膜的整体性能仍然不够理想。申请人通过研究和试验发现，其原因在于：一维纳米纤维逐层递减这种堆积方式使得涂层具有最大的堆积密实性，纳米纤维彼此之间的接触最多。然而一维纳米纤维的堆积密度太大，阻碍了锂离子的传输通道，影响了锂离子
20 子的传输率，使得隔膜的性能受到限制。

正是基于这一发现，申请人通过一系列的研究和试验以及验证，得到了本申请的技术方案。由于一维纳米纤维的有序排列是申请人的一重大创举，基于有序排列进一步研究的问题以及得到的解决方案也是重大创举，其整个研究过程均应作为本方案不可分割的一部分，在评述本申请的创造性时应作
25 为一个整体进行考虑。

请参考图 1，本发明实施例提供了一种涂覆隔膜 1，包括：基膜 11 与设于所述基膜 11 的涂层结构 12，所述涂层结构 12 中含有多层材料层，涂层结构 12 中分布有一维纳米材料与陶瓷颗粒 13，沿远离所述基膜的方向，各层材料层中一维纳米材料的平均长度逐层减短，对应的，各材料层中一维纳米
30 材料的空隙的平均尺寸也会逐渐减小。

本发明实施例考虑到由于一维纳米材料涂层太密实容易造成空隙过小而导致离子传导速率低的问题，通过导入陶瓷颗粒可有效提高离子传导速率，但若一维纳米材料无序分布，在外部陶瓷颗粒引入的情况下容易造成无序混合，因此造成某些局部区域锂离子传输通道小，而某些局部区域锂离子传输通道大，使得锂离子在不同区域的传输速度差异大，进而易导致锂枝晶的生长发育存在问题（容易导致自放电），进一步造成电池容量衰减和安全性问题。本申请通过在各层材料层中一维纳米材料的平均长度逐层减短的基础上，在一维纳米材料中混入陶瓷颗粒，利用陶瓷颗粒可以避免一维纳米材料的堆叠密度过大，从而可形成更有效的锂离子传输通道，从而提高锂离子的传输率，可有效改善隔膜以及电池的性能。

作为一种优选实施方式，所述涂层结构 12 中的一维纳米材料与陶瓷颗粒的质量比为 1:1-1:14。作为具体实施例，涂层结构 12 中的一维纳米材料与陶瓷颗粒的质量比例如可以为 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9、1:10、1:11、1:12、1:13、1:14 中的任一者或者任意两者之间的范围。当然，涂层结构 12 中的一维纳米材料与陶瓷颗粒的质量比还可以取其他值，具体的数值并不作为本发明的限制，只要比值在 1:1-1:14 之间，则均在本发明的保护范围之内。

作为一种优选实施方式，所述涂层结构 12 中的陶瓷颗粒包括第一陶瓷颗粒与第二陶瓷颗粒；其中，所述第一陶瓷颗粒的粒径与所述一维纳米材料的直径相当，所述第二陶瓷颗粒的粒径远大于所述一维纳米材料的直径。

具体的，所述一维纳米材料的直径为 5-50nm，所述第一陶瓷颗粒的平均粒径为 10-60nm，所述第二陶瓷颗粒的平均粒径为 100-600nm。

本发明实施例通过分层分布的一维纳米材料与多尺度的陶瓷颗粒混合，底部一维纳米材料长，上部一维纳米材料短，分布均匀，不同区域差异小，引入的多尺度陶瓷可以充分加速锂离子的传输。其中，分层是指在厚度方向上纳米纤维的尺寸有明显的变化从而形成的分层，可以是实质可分离的多个层，也可以依据明显的尺寸变化而进行的人为分层（如占总涂层厚度的 10% 定义为一层，或占总涂层厚度的 20%、30%、40% 等定义为一层，也可依据结构中尺寸变化明显之处的界面进行分层定义，此处不作具体限定）。

作为一种优选实施方式，涂层结构 12 中分布有陶瓷颗粒 13 的涂层的厚

度占整个涂层结构的总厚度的比例达到 80%以上，优选 90%以上，更优选 100%，从而使得陶瓷颗粒相对均匀地分散在涂层结构中，以更有效地避免一维纳米材料的堆叠密度过大，从而可形成更有效的锂离子传输通道，从而提高锂离子的传输率，可有效改善隔膜以及电池的性能。且作为进一步优选的
5 实施方式，当涂层结构存在明显分层的情况下，各层中均含有陶瓷颗粒，从而可进一步提高锂离子的传输率，改善隔膜以及电池的性能。

并且通过将第一陶瓷颗粒的平均粒径（D50）设置为与一维纳米材料的直径相当，使得其可扩充一维纳米材料之间的空隙，提高锂离子导电率；通过将第二陶瓷颗粒的平均粒径（D50）设置为远大于第一陶瓷颗粒的平均粒
10 径和一维纳米材料的直径，从而可提高涂层对外界的穿刺能力。其中，此处的远大于的含义为 2 倍以上。申请人通过研究证实：若第一陶瓷颗粒的平均粒径过小，会导致团聚严重，进而导致涂层的锂离子电导率偏低，而若第一陶瓷颗粒的平均粒径过大，则不能充分填充到一维纳米材料的空隙之中。若
15 第二陶瓷颗粒的平均粒径过小，则抗穿刺能力下降，而若第二陶瓷颗粒的平均粒径过大，会导致牺牲涂层的耐热性。因而，本申请提出的第一陶瓷颗粒的平均粒径为 10-60nm、第二陶瓷颗粒的平均粒径为 100-600nm 为验证后的优选值。

作为具体实施方式，第一陶瓷颗粒的平均粒径例如可以为 10nm、15nm、20nm、25nm、30nm、35nm、40nm、45nm、50nm、55nm、60nm 中的任一者或者任意两者之间的范围。第二陶瓷颗粒的平均粒径例如可以为 100nm、
20 150nm、200nm、250nm、300nm、350nm、375nm、400nm、450nm、500nm、550nm、600nm 中的任一者或者任意两者之间的范围。当然，第一陶瓷颗粒的平均粒径与第二陶瓷颗粒的平均粒径还可以取其他值，具体的数值并不作为本发明的限制，只要第一陶瓷颗粒的平均粒径为 10-60nm、第二陶瓷颗粒的平均粒径为 100-600nm，则均在本发明的保护范围之内。并且本领域技术人员应当知道，当一维纳米材料的直径变化时，第一陶瓷颗粒的平均粒径与第二陶瓷颗粒的平均粒径也会随之变化，只要满足第一陶瓷颗粒的粒径与一维纳米材料的直径相当，第二陶瓷颗粒的粒径远大于一维纳米材料的直径，则均不脱离本发明的保护范围。

30 作为进一步优选实施方案，所述涂层结构中的第一陶瓷颗粒与第二陶瓷

颗粒的质量比为 5:1-1:5；从而可进一步地提高涂层的离子电导率，同时能更有效地保证涂层的抗穿刺（涂层抗穿刺 $\geq 7\text{N}$ ）和热收缩性能（ $180^\circ\text{C}/1\text{h}\leq 4\%$ ）。申请人研究发现，当第一陶瓷颗粒过多，会导致抗穿刺能力差，而第一陶瓷颗粒过少，带来的扩充有限，进而降低锂离子电导率；当第二陶瓷颗粒过多，
5 会导致耐热性下降，而第二陶瓷颗粒过少，会导致抗穿刺能力下降。因而，本申请提出的涂层结构中的第一陶瓷颗粒与第二陶瓷颗粒的质量比为 5:1-1:5 为验证后的优选值。

具体的，涂层结构中的第一陶瓷颗粒与第二陶瓷颗粒的质量比例如可以为 5:1、4:1、3:1、2:1、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5 中的任一者或者任意两者之
10 间的范围。当然，涂层结构中的第一陶瓷颗粒与第二陶瓷颗粒的质量比还可以取其他值，具体的数值并不作为本发明的限制，只要比值在 5:1-1:5 之间，则均在本发明的保护范围之内。

作为进一步优选方式，第一陶瓷颗粒的表面接枝有锂离子快导体官能团。具体地，第一陶瓷颗粒的表面通过接枝反应，引入锂离子快导体官能团。第
15 一陶瓷颗粒表面富含的锂离子快导体官能团可以大幅度提高锂离子传输能力。接枝官能团只在陶瓷的表面起作用，而第二陶瓷粒径第一陶瓷粒径大，因此形成的缝隙较大，快离子导体官能团难以起作用，而第一陶瓷粒径小，所形成的缝隙小，能更好地发挥锂离子快导体的作用，提高锂离子传导性能。

关于本发明实施例中的一维纳米材料长度随着涂层逐层递减的方式，进
20 一步具体说明如下：

其中的涂层具有如图 1 所示的三层材料层（此处是依据涂层结构中尺寸变化明显之处的界面进行分层定义），其中，最下面一层的一维纳米材料的平均长度长于中间一层一维纳米材料，中间一层一维纳米材料的平均长度长于最上面一层一维纳米材料，各层一维纳米材料之间平均长度的差距可以任
25 意配置，同一层中一维纳米材料的长度可以是相同的，也可以是不同的。其中一种实施方式中，所述一维纳米材料可以为以下至少之一：纳米纤维素、芳纶纳米纤维、聚酰亚胺纳米纤维。本发明实施例的一维纳米材料的材料选择并不限于以上举例。

其中一种实施方式中，不同材料层的一维纳米材料针对同一第二目标占
30 比，形成了不同的长度描述值；

所述材料层中一维纳米材料的长度描述值表明：

以长度自短至长的顺序对所述材料层结构中一维纳米材料的数量进行逐步累加时，累加得到的数量与所述材料层中一维纳米材料总数量的比值到达所述第二目标占比时对应一维纳米材料的长度；对应的，在对应材料层的一维纳米材料中，小于对应长度描述值的一维纳米材料的占比可达目标占比；以上描述表明了一维纳米材料的长度描述值的统计学意义，在实际要确定该长度描述值时，实际的计算方式可根据本领域的常识而进行处理。

一种举例中，所述第二目标占比处于 5%-40% 的区间范围，或处于 60%-99% 的区间范围。例如可以为 5%、10%、20%、40%、60%、70%、80%、90%、99% 中的任一者或者任意两者之间的范围。

其中一种实施方式中，沿远离所述基膜的方向，针对同一第二目标占比，各层材料层的一维纳米材料的长度描述值逐渐减小。进而，可形成一维纳米材料的逐层减小的趋势。

此外，对于对应材料层的长度描述值，以上虽然通过累加并基于累加结果确定长度描述值的方式来定义长度描述值的含义，但是，并不表明在实际制备、验收的过程中必然包含该统计过程，在实际方案中，针对任意产品，只要用相同统计学意义的数值对材料层中的一维纳米材料进行统计后，所得到的长度描述值的规律满足以上描述，即不脱离该实施方式的保护范围。部分方案中，可预先通过对一维纳米材料长度的选择或一维纳米材料长度的针对性制备，保障以上长度规律的满足。

其中：

针对于材料层的一维纳米材料的长度描述值，可例如：

所述材料层中一维纳米材料的 110，指：以长度自短至长的顺序对对应材料层中各长度一维纳米材料的数量进行逐步累加时，累加得到的数量与对应材料层中一维纳米材料总数量的比值到达 10% 时对应一维纳米材料的长度；

所述材料层中一维纳米材料的 150 指：以长度自短至长的顺序对对应材料层中各长度一维纳米材料的数量进行逐步累加时，累加得到的数量与对应材料层中一维纳米材料总数量的比值到达 50% 时对应一维纳米材料的长度，该 150，也可理解为能在一定程度上表征出对应材料层的平均长度。

所述材料层中一维纳米材料的 190 指：以长度自短至长的顺序对对应材

料层中各长度一维纳米材料的数量进行逐步累加时，累加得到的数量与对应材料层中一维纳米材料总数的比值到达 90% 时对应一维纳米材料的长度。

在实现 150（即平均长度）递减的情况下，也可实现其他一种或多种长度描述值（例如 190 和/或 110）的递减。

5 其中一种实施方式中，

所述涂层结构中一维纳米材料的 L10 的长度值在 100 到 300 nm 之间；

所述涂层结构中一维纳米材料的 L50 的长度值在 250 到 400 nm 之间；

所述涂层结构中一维纳米材料的 L90 的长度值在 350 到 900nm 之间；

其中：

10 所述涂层结构中一维纳米材料的 L10 表征了：以 10% 作为第一目标占比时涂层结构中一维纳米材料的长度描述值；

所述涂层结构中一维纳米材料的 L50 表征了：以 50% 作为第一目标占比时涂层结构中一维纳米材料的长度描述值，也可理解为涂层结构中一维纳米材料的平均长度；

15 所述涂层结构中一维纳米材料的 L90 表征了：以 90% 作为第一目标占比时涂层结构中一维纳米材料的长度描述值；

所述涂层结构中一维纳米材料的长度描述值表明：

以长度自短至长的顺序对所述涂层结构中一维纳米材料的数量进行逐步累加时，累加得到的数量与所述涂层结构中一维纳米材料总数的比值到达

20 所述第一目标占比时对应一维纳米材料的长度；

且：针对所述涂层结构中一维纳米材料，满足： $L50/L10 > 1.3$ ， $L90/L50 > 1.3$ ；

所述涂层结构中一维纳米材料的 L10 指：以 10% 作为第一目标占比时涂层结构中一维纳米材料的长度描述值；

25 所述涂层结构中一维纳米材料的 L50 指：以 50% 作为第一目标占比时涂层结构中一维纳米材料的长度描述值；

所述涂层结构中一维纳米材料的 L90 指：以 90% 作为第一目标占比时涂层结构中一维纳米材料的长度描述值；

以上描述表明了涂层结构的长度描述值的统计学意义，在实际要确定该长度描述值时，实际的计算方式可根据本领域的常识而进行处理。

30 此外，针对涂层结构的长度描述值，以上虽然通过累加并基于累加结果

确定长度描述值的方式来定义长度描述值的含义，但是，并不表明在实际制备、验收的过程中必然包含该统计过程，在实际方案中，针对任意产品，只要用相同统计学意义的数值对材料层中的一维纳米材料进行统计后，所得到的长度描述值的规律满足以上描述，即不脱离该实施方式的保护范围。部分方案中，可预先通过对一维纳米材料长度的选择或一维纳米材料长度的针对性制备，保障以上长度规律的满足。

一种举例中，针对所述涂层结构中一维纳米材料， $L_{10}=110\text{ nm}$ ， $L_{50}=310\text{ nm}$ ， $L_{90}=850\text{ nm}$ 。

在远离基膜的方向，各材料层中一维纳米材料的 150 的长度值与材料层所处涂层位置（涂层厚度方向的位置）的关系拟合后的结果可参照图 3 中的曲线 1、曲线 2a、曲线 2b 理解，进而，在曲线中可体现为：随着厚度的增加（即随材料层所处涂层位置与基膜间距离的增加），其 150 的长度值逐渐减小。

在图 3 中，横坐标的涂层位置是为了表征出：沿厚度方向，材料层所处涂层位置在涂层结构中所处的位置；若以百分数来进行表征，可表征出：材料层所处涂层位置与基膜之间的距离占涂层结构整体厚度的百分比；例如：其中的 10%即表明：该涂层位置与基膜之间的距离占涂层结构整体厚度的 10%。

针对于其中的曲线 1，随材料层所处涂层位置与基膜间距离的增加，材料层中一维纳米材料的 150 的长度值可拟合理解为呈线性变化，此时，其中 150 的长度值 x 与涂层位置 Y 的关系可例如呈现为： $Y=kx+b$ ($k<0$ ， $b>0$)；

针对于其中的曲线 2a，随材料层所处涂层位置与基膜间距离的增加，材料层中一维纳米材料的 150 的长度值可以呈先快后慢的变化趋势；

针对于其中的曲线 2b，随材料层所处涂层位置与基膜间距离的增加，材料层中一维纳米材料的 150 的长度值可以呈先慢后快的变化趋势。

为了实现以上线性变化、先快后慢、先慢后快的变化趋势，可通过涂层结构中一维纳米材料的长度配置实现。进而，可根据所需的变化趋势，选择涂层结构中一维纳米材料的长度配置；

例如：

若需实现线性变化（例如曲线 1 所示），则：涂层结构中一维纳米材料

的长度配置需满足： $2 \geq L_{90}/L_{50} > 1.5$ ；

若需实现先慢后快的变化（例如曲线 2b 所示），则：涂层结构中一维纳米材料的长度配置需满足： $L_{50}/L_{10} > 2$ ； $1.5 \geq L_{90}/L_{50} \geq 1.3$

若需实现先快后慢的变化（例如曲线 2a 所示），则：涂层中一维纳米材料
5 的长度配置需满足： $L_{90}/L_{50} > 2$ 。

由于现有技术中并未致力于形成层状结构，故而，现有技术不可能公开或启示出以上方案中针对不同变化趋势而做的长度配置。

同时，本发明实施例还提供了一种电池，包括以上可选方案涉及的涂覆
10 隔膜。

此外，请参考图 2，本发明实施例还提供了一种涂覆隔膜制备方法，用于制备第一方面及其可选方案涉及的涂覆隔膜，所述制备方法，包括：

S1：陶瓷的分散：将陶瓷颗粒分散于第一溶剂中，得到陶瓷分散液。

具体地，将陶瓷颗粒分散于第一溶剂中，得到分散液。第一溶剂选择用
15 为水、N-甲基吡咯烷酮、乙醇、丙酮等。分散方式通过高速搅拌、高压均质、砂磨分散等方式而均匀地分散在溶剂中，陶瓷颗粒在分散液中的质量浓度为 2%-40%。

S2：一维纳米材料的分散：将不同长度的一维纳米材料分散于同一或不同的分散剂中，得到至少一种一维纳米材料分散液。

具体地，将不同长度的一维纳米材料分散于分散剂中，得到分散液。分散剂选择用为水、N-甲基吡咯烷酮、乙醇、丙酮等。分散方式通过高速搅拌、
20 高压均质、砂磨分散等方式而均匀地分散在分散剂中，一维纳米材料在分散剂中的质量浓度为 2%-30%。

其中，至少部分不同长度的一维纳米材料，是基于对一维纳米材料的原料
25 的选择来实现，例如：选择采用不同材料的一维纳米材料时，可能可以形成不同长度的一维纳米材料。

另部分举例中，也可通过相应的技术手段来形成不同长度的一维纳米材料。

将一维纳米材料的原料或断开后的一维纳米材料断开，并通过一次或多
30 次的断开，形成至少部分不同长度的一维纳米材料。

其中，通过对一维纳米材料的断开，可基于一种长度的一维纳米材料的原料，形成较短的一维纳米材料，例如，可将一维纳米材料断开为原料的一半，其他举例中，也可不采用对半断开的方式实现。

任意可实现一维纳米材料断开的已有手段或改进手段，均可作为本发明
5 实施例的一种具体举例。具体举例中，可通过对一维纳米材料的刻蚀实现，例如，可通过对一维纳米材料的刻蚀将其刻蚀为原料的一半长度。

基于所需的分层，可实现对原料的一次断开，或多次断开，例如：可先将一维纳米材料刻蚀为原料的一半长度，然后保留一半长度的一维纳米材料，再将另部分一半长度的一维纳米材料断开，得到四分之一长度的一维纳米材料，此时，可形成三层的结构，其他举例中，也可再进一步对部分四分之一
10 长度的一维纳米材料进行断开，断开次数可根据需求任意配置。

当然，也可以实施以下至少之一接合过程，并通过一次或多次的接合，形成至少部分不同长度的一维纳米材料：

将一维纳米材料的原料接合于另一原料的一端；
15 将接合后的一维纳米材料接合于所述原料的一端；
将接合后的一维纳米材料接合于另一接合后的一维纳米材料的一端。

可见，所接合的对象可以是原料的一端与另一原料的一端，也可以是原料的一端与接合后的一维纳米材料的一端，还可以是接合后的一维纳米材料的一端与另一接合后的一维纳米材料的一端。

20 其中，通过对一维纳米材料的接合，可基于一种长度的一维纳米材料的原料，形成较长的一维纳米材料，例如，可将两个原料接合，从而形成两倍长度的一维纳米材料，其他举例中，也可采用不同长度的原料（或接合后的一维纳米材料）实现。

任意可实现一维纳米材料接合的已有手段或改进手段，均可作为本发明
25 实施例的一种具体举例。

例如：可基于富含羟基官能团的材料（例如聚乙二醇 PEG），实现一维纳米材料的接合，进而，以上所提及的接合，可包括：

将待接合的一维纳米材料与富含羟基官能团的材料（例如 PEG）混合在溶液中；

30 在所述溶液中加入分子筛颗粒作为催化剂；

对所述溶液进行加热，然后冷却，过滤除去分子筛，可得到接合后的一维纳米材料。

具体举例中，以纳米纤维素为例。纳米纤维素端口的羟基含量明显高于中间区域。为了增加纳米纤维素长度，可充分利用羟基的活性，做法如下：

- 5 (1) 将纳米纤维素与聚乙二醇（PEG）混合，PEG 的分子量为 50000-1000000g/mol，PEG 占纳米纤维素的 1%，将两者充分搅拌均匀，形成对应的溶液。
- (2) 在上述溶液中加入 13A 分子筛颗粒，颗粒的尺寸为 1mm-10mm，该分子筛为催化剂；
- 10 (3) 水热加热到 80 度，1-2 小时；
- (4) 冷却至常温，过滤除去 13A 分子筛颗粒，即可得到接合的纳米纤维素。

在以上方案中，通过加入富含羟基官能团的材料（例如 PEG），可在纳米纤维素之间连接架桥，而以分子筛（例如 13A 分子筛）作为催化剂，可加速 PEG 与纳米纤维素之间的聚合反应，最后形成纳米纤维素-PEG-纳米纤维

15 素的结构。基于所需的分层，可实现对原料的一次接合，或多次接合，例如：可先将一维纳米材料的原料接合为原料的两倍，然后保留部分两倍长度的一维纳米材料，再将另部分两倍长度的一维纳米材料接合于原料或两倍长度的一维纳米材料，得到三倍长度或四倍长度的一维纳米材料，此时，可形成三

20 层的结构，其他举例中，也可再进一步进行接合，接合次数可根据需求任意配置。

在步骤 S2 的一种方案中，可将各种长度的一维纳米材料分散于同一分散剂中，进而基于同一分散剂对应的浆料，在涂覆后实现分层，在步骤 S2 的另一种方案中，也可基于不同长度的一维纳米材料，形成不同的分散剂（不同

25 分散剂中一维纳米材料的长度是不同的），进而，形成不同的分散液与浆料，在涂覆时，也可基于一维纳米材料的长度分层涂覆各种浆料。

一种举例中，在步骤 S2 中，可将各种长度的一维纳米材料充分地分散在分散剂中，分散剂例如选择用为水、乙醇、甲醇等。分散方式可例如：通过超声波处理、高速搅拌、高压均质、砂磨分散等方式而匀地分散在分散剂中。

30 一维纳米材料在分散液中的浓度的取值范围可以为 0.01~50wt%。

S3: 混合制浆: 将所述陶瓷分散液与所述一维纳米材料的分散进行混合, 形成对应的至少一种浆料。

具体地, 将 S1 得到的陶瓷分散液与 S2 得到的一维纳米材料的分散进行混合, 混合方式采用高速搅拌、高压均质、砂磨分散等方式。随后在混合溶
5 液中加入胶黏剂。胶黏剂为聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚丙烯酸、丁苯橡胶、羧甲基纤维素、聚偏氟乙烯、聚乙烯吡咯烷酮和聚酰亚胺中的至少一种。胶黏剂占分散液中固体质量的 1%-10%。

S4: 涂覆制膜: 将所述至少一种浆料涂覆于所述基膜, 并对所述基膜与
所述浆料进行烘干, 得到所述涂覆隔膜。

10 具体地, 通过涂覆方式, 将上述制得的浆料涂覆于基膜上, 烘干即可得到涂覆隔膜。涂覆方式为喷涂、浸涂、微凹辊涂、印刷涂、挤压涂覆、线棒涂。基膜例如为聚烯烃基膜, 厚度为 3-30 微米, 烘干温度为 40-130 度, 涂覆速度为 10-200 m/min。

其中, 作为优选方式, 在陶瓷的分散之前, 还包括:

15 S11: 陶瓷筛选: 选取不同粒径的第一陶瓷颗粒和第二陶瓷颗粒, 其中所述第一陶瓷颗粒的平均粒径为 10-60nm, 所述第二陶瓷颗粒的平均粒径为 100-600nm;

S12: 陶瓷预处理: 将所述第一陶瓷颗粒加入到第二溶剂中后置于反应釜中, 加入待接枝物进行接枝反应, 在所述第一陶瓷颗粒的表面接枝有锂离子
20 快导体官能团。具体地, 将第一陶瓷颗粒加入到第二溶剂中, 然后一起放入反应釜中, 再加入待接枝物, 通过一定的反应温度、反应压力、反应时间, 即可在第一陶瓷颗粒上接枝上锂离子快导体官能团。

对于第一陶瓷, 没有特别的限定, 优选为具有 200℃ 以上的熔点、电绝缘性高并且在锂电池的使用范围内电化学稳定的物质。可举出例如: 氧化铝、二氧化硅、氧化钛、二氧化锆、氧化镁、氧化铈、氧化钇、氧化锌等氧化物系陶瓷,
25 氮化硅、氮化钛、氮化硼等氮化物系陶瓷, 碳化硅、碳酸钙、硫酸镁、硫酸铝、碱式氧化铝(Aluminum hydroxide oxide)、钛酸钾、滑石、高岭石、陶土、珍珠陶土、多水高岭石、叶蜡石、蒙脱石、绢云母、云母、镁绿泥石、膨润土、石棉、沸石、硅酸钙、硅酸镁、硅藻土、硅砂等陶瓷, 它们可以单独使用也可以
30 组合使用多种。

第二陶瓷也没有特别限定, 优选为具有 200℃ 以上的熔点、电绝缘性高并且在锂电池的使用范围内电化学稳定的物质, 且可选择与第一陶瓷相同或不同

的无机材料。第二溶剂为水、乙醇、丙酮、NMP等，待接枝物为聚碳酸酯、聚乳酸、聚氨酯、全氟丙基乙烯基醚、甲基乙丙基酮等。反应温度为100-200℃，反应压力为0.1-0.5 Mpa，反应时间为10-50 min。待反应结束后，将液体溶剂去除，留下固体，即可得到锂离子快导体接枝的第一陶瓷颗粒。

5 在此基础上，S1中的所述陶瓷的分散具体为：

 将经S12预处理后的第一陶瓷颗粒与所述第二陶瓷颗粒混合后分散于第一溶剂中，得到陶瓷分散液。

 下面将通过实验分析本发明一些实施例的产品性能。

10 实施例 1

 本实施例通过以下步骤制备得到涂覆隔膜：

 S1：陶瓷筛选：选取不同粒径的第一陶瓷颗粒和第二陶瓷颗粒，其中所述第一陶瓷颗粒的平均粒径为40nm，所述第二陶瓷颗粒的平均粒径为300nm；所述第一陶瓷和第二陶瓷均为氧化铝。

15 S2：陶瓷的分散：将第二陶瓷颗粒和第一陶瓷颗粒按照1:1的比例混合，通过高速搅拌方式均匀分散于N-甲基吡咯烷酮中，得到陶瓷分散液。陶瓷在分散液中的质量浓度为20%。

 S3：一维纳米材料的分散：将不同长度的一维纳米材料分散于分散剂中，得到分散液。分散剂为N-甲基吡咯烷酮，分散方式为高速搅拌，一维纳米材料在分散剂中的质量浓度为15%。

 S4：混合制浆：将S2得到的陶瓷分散液与S3得到的一维纳米材料的分散进行混合，混合方式采用高速搅拌；随后在混合溶液中加入胶黏剂，胶黏剂为聚乙烯醇；胶黏剂占分散液中固体质量的8%。

25 S5：涂覆制膜：通过涂覆方式，将所述至少一种浆料涂覆于基膜，并对所述基膜与所述浆料进行烘干，得到所述涂覆隔膜。其中，基膜为聚乙烯基膜，厚度为9微米，烘干温度为100度，涂覆速度为100 m/min。得到的涂层厚度为2微米。

 其中，一维纳米材料具体为一维纳米纤维，其在基膜表面沉积，形成层状结构（即分层的不同长度的一维纳米材料），在基膜上沉积过程中，由于表面能的缘故，最长的一维纳米材料（其表面能最大，最不稳定，一旦与表

30

面能小的界面接触时，最易发生附着）最先沉积，而较长的随后沉积，最短的纳米线最后沉积，这样形成的一种由长到短，逐渐堆积的层状结构。

5 并利用同样的方式得到实施例 2-29 以及对比例 1-5，其中，关于实施
例 1-29 以及对比例 1-5 得到的对应隔膜的性能请参考表 1，除表 1 中列出的制备参数的差异外，所有实施例及对比例在其他方面均与实施例 1 一致，因而不赘述。

10 其中，表 1 所示的实施例 30，与实施例 1 的区别仅在于在 S2 陶瓷粉分散前进行了陶瓷预处理步骤：将第一陶瓷颗粒加入到第二溶剂中，然后一起放入反应釜中，再加入待接枝物，保持一定的反应温度、反应压力、反应时间，在第一陶瓷颗粒上接枝上锂离子快导体官能团。第二溶剂为丙酮，待接枝物为聚碳酸酯。反应温度为 150 °C，反应压力为 0.3 Mpa，反应时间为 20 min。待反应结束后，将液体溶剂去除，留下固体，即可得到锂离子快导体接枝的第一陶瓷颗粒。

15

序号		一维 纳米 纤维 分布 情况	一维 纳米 材料 直径	一维纳 米材料 长度 L50	第一 陶瓷 颗粒 一次 粒径	第二 陶瓷 颗粒 一次 粒径	一维 纳米 材料： 陶瓷 颗粒	第一 陶瓷 颗粒： 第二 陶瓷 颗粒	锂离子电 导率 (mS/ cm)	60 度搁 置 30 天 电池容 量保持 率 (%)	涂层 抗穿 刺力 (N)	热收 缩 (180 °C/h)
纤维 和陶 瓷占 对比	实施 例 1	层状 分布	20	300	40	300	1:1	1:1	1	93	7	1.5
	实施 例 2	层状 分布	20	300	40	300	1:5	1:1	1.2	91	10	2
	实施 例 3	层状 分布	20	300	40	300	1:8	1:1	1.25	91	11	2.2
	实施 例 4	层状 分布	20	300	40	300	1:10	1:1	1.33	91	13	2.5
	实施 例 5	层状 分布	20	300	40	300	1:12	1:1	1.4	90	15	2.8
	实施 例 6	层状 分布	20	300	40	300	1:14	1:1	1.43	90	15	3.1
	实施 例 7	层状 分布	20	300	40	300	1:15	1:1	1.4	86	17	17
	实施 例 8	层状 分布	20	300	40	300	2:1	1:1	0.6	94	6	1.6
无陶 瓷	对比 例 1	层状 分布	20	300	/	/	/	/	0.4	94	4	1.5
无纳 米纤 维	对比 例 2	层状 分布	/	/	40	300	0	1:1	1.1	84	18	15
纳米 陶瓷	实施 例 9	层状 分布	20	300	40	300	1:1	7:1	0.8	92	5	1.5

和亚微米陶瓷对比	实施 例 10	层状 分布	20	300	40	300	1:1	3:1	0.85	92.5	6	1.6
	实施 例 11	层状 分布	20	300	40	300	1:1	5:1	0.9	93	7	1.6
	实施 例 12	层状 分布	20	300	40	300	1:1	1:5	1	92	8	1.6
	实施 例 13	层状 分布	20	300	40	300	1:1	1:3	1.1	91	8	1.6
	实施 例 14	层状 分布	20	300	40	300	1:1	1:7	0.8	90	10	5.4
	实施 例 15	层状 分布	20	300	10	300	1:1	1:1	0.9	93	7	1.5
	实施 例 16	层状 分布	20	300	25	400	1:1	1:1	1	92	7	1.5
	实施 例 17	层状 分布	20	300	10	600	1:1	1:1	0.8	90	8	1.5
	实施 例 18	层状 分布	20	300	50	100	1:1	1:1	0.8	91	7	1.5
	实施 例 19	层状 分布	20	300	60	300	1:1	1:1	1	91	7	1.5
	实施 例 20	层状 分布	20	300	30	600	1:1	1:1	1	92	7	1.5
	实施 例 21	层状 分布	20	300	40	600	1:1	1:1	1.2	90	10	1.6
	实施 例 22	层状 分布	20	300	15	375	1:1	1:1	0.9	91	8	1.5
	实施 例 23	层状 分布	20	300	10	400	1:1	1:1	0.85	91	8	1.5
	实施 例 24	层状 分布	20	300	5	300	1:1	1:1	0.7	93	7	1.5
	实施 例 25	层状 分布	20	300	100	300	1:1	1:1	1.1	88	7	2.1
	实施 例 26	层状 分布	20	300	40	50	1:1	1:1	0.7	94	5	1.5
	实施 例 27	层状 分布	20	300	40	800	1:1	1:1	1.3	86	13	5.6
	实施 例 28	层状 分布	20	300	40	/	1:1	/	0.7	93	4	1.5
	实施 例 29	层状 分布	20	300	/	300	1:1	0	1.0	86	9	4.5
接枝 处理	实施 例 30	层状 分布	20	300	40	300	1:1	1:1	1.7	95	7	1.5
分层 对比	对比 例 3	不分 层	20	300	40	300	1:1	1:1	0.9	86	7	1.5
	对比 例 4	不分 层	20	300	40	300	1:5	1:1	0.95	86	10	2
	对比 例 5	不分 层	20	300	40	300	1:12	1:1	1	85	15	2.8

表 1

由表 1，根据实施例 1-8 对比可知，当一维纳米材料过多时(实施例 8)，涂覆隔膜的锂离子电导率远低于其它比例，当陶瓷颗粒过多时(实施例 7)，涂覆隔膜的电池容量保持率下降，且热收缩下降；当一维纳米材料与陶瓷比例

在(1:1-1:14)时,随着陶瓷占比的增加,高温电池容量保持率逐渐下降,锂离子电导率逐渐增加,抗穿刺能力逐渐提高,耐热性逐渐下降。导致这一现象的主要原因在于陶瓷颗粒占比提高,则能进一步扩充纤维层间空隙,进而提高锂离子电导率,但空隙大的话,自放电增强,导致高温搁置容量衰减;空隙的扩大还导致涂层材料之间的接触下降,导致在热环境下的耐热变差;且陶瓷颗粒的耐穿刺能力优于一维纳米材料,故而抗穿刺能力提升。

由实施例 9-14 对比可知,在陶瓷中,随着第二陶瓷颗粒(亚微米陶瓷)占比的增加(实施例 9-13),涂覆隔膜的锂离子电导率逐渐增加,电池容量保持率逐渐下降,抗穿刺能力逐渐增加,耐热性不变。但当第一陶瓷颗粒(纳米陶瓷)含量过高时(实施例 9),涂覆隔膜的锂离子电导率较低,抗穿刺能力较差,当纳米陶瓷含量过低时(实施例 14),涂覆隔膜的耐热较大。导致这一现象的主要原因在于,亚微米陶瓷对于提高涂层的大空隙有利,进而可以提高锂电池导电率,且陶瓷颗粒尺度大的抗穿刺能力优异,但空隙大的话,自放电增强,导致高温搁置容量衰减;空隙的扩大还导致涂层材料之间的接触下降,导致在热环境下的耐热变差。

由实施例 15-27 对比可知,当纳米陶瓷粒径过小时(实施例 24),涂覆隔膜的离子电导率偏低;当纳米陶瓷粒径过大时(实施例 25)涂覆隔膜的电池容量保持率偏低;当亚微米陶瓷粒径过小时(实施例 26),涂覆隔膜的离子电导率偏低,且抗穿刺能力下降;当亚微米陶瓷粒径过大时(实施例 27),涂覆隔膜的电池容量保持率偏低,且耐热性下降。导致这一现象的主要原因在于,当纳米陶瓷粒径小时,团聚问题更严重,进而导致锂离子传输通道变窄,离子导电率偏低;纳米陶瓷粒径过大时,导致涂层空隙增大,进而增加了自放电,电池容量保持率下降;亚微米陶瓷粒径小时,涂层空隙变窄,离子电导率下降,且尺寸的减小带来抵御外界穿刺的能力变弱;亚微米陶瓷粒径过大时,涂层空隙急剧增大,导致电池容量保持率下降,另外,过大的空隙导致涂覆隔膜在隔膜时容易发生空隙缩小,宏观表现为耐热性下降。

由对比例 1、2 可以看出,涂层中只有一维纳米材料时,涂覆隔膜的耐热性优异,但锂离子电导率和抗穿刺能力差;当涂层中只有纳米陶瓷时,涂覆隔膜的耐热性下降,抗穿刺能力下降,但具有非常优异的锂离子电导率;当涂层中只有亚微米陶瓷时,涂覆隔膜耐热性下降明显,锂离子传输能力小,

但有高的抗穿刺能力。由实施例 1-8 对比可知，当一维纳米材料与陶瓷比例超过 1:1 时（实施例 8），涂覆隔膜的锂离子传输能力和抗穿刺能力未得到提高。当一维纳米材料与陶瓷比例低于 1:14 时（实施例 7），涂覆隔膜的锂离子传输能力和抗穿刺能力得到明显提高，但耐热性下降明显。当第一陶瓷与第二陶瓷比例超过 6:1 时（实施例 9），涂覆隔膜的耐热和锂离子传输能力均较高，但抗穿刺能力下降，当第一陶瓷与第二陶瓷比例低于与 1:6 时（实施例 13），涂覆隔膜的耐热和抗穿刺能力提升，但锂离子传输能力下降。只有三者的比例在一定范围时，涂覆隔膜的各项指标才具有综合最好的性能（实施例 5）。

10 由实施例 1、2、5 及对比例 3-5 对比可知，当一维纳米材料不分层时，其涂覆隔膜锂电电导率低，且电池容量保持率下降，导致这一现象的主要原因在于一维纳米材料不分层，则材料间的团聚现象非常严重，团聚体会堵塞基膜孔道，从而导致锂离子电导率偏低；另外空隙大小不一，自放电问题严重，进而导致容量保持率下降。

15 在本说明书的描述中，参考术语“一种实施方式”、“一种实施例”、“具体实施过程”、“一种举例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

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

权利要求书

1. 一种涂覆隔膜，其特征在于，包括：基膜与设于所述基膜至少一表面的涂层结构，所述涂层结构中含有多层材料层，所述涂层结构含有一维纳米材料与陶瓷颗粒，且沿远离所述基膜的方向，各层材料层中一维纳米材料的平均长度逐层减短。
2. 根据权利要求 1 所述的涂覆隔膜，其特征在于，所述涂层结构中分布有所述陶瓷颗粒的涂层厚度占所述涂层结构总厚度的比例达到 80% 以上，优选 90% 以上，更优选 100%。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的涂覆隔膜，其特征在于，所述涂层结构中一维纳米材料与陶瓷颗粒的质量比为 1:1-1:14。
4. 根据权利要求 3 所述的涂覆隔膜，其特征在于，所述陶瓷颗粒包括第一陶瓷颗粒与第二陶瓷颗粒；其中，所述第二陶瓷颗粒的粒径大于所述第一陶瓷颗粒的粒径，且所述第二陶瓷颗粒的粒径为所述一维纳米材料的直径的 2 倍以上；
- 进一步地，所述第二陶瓷颗粒的粒径与所述一维纳米材料的直径相差至少一个数量级，
- 和/或，所述第二陶瓷颗粒的粒径与所述第一陶瓷颗粒的直径相差至少一个数量级；
- 进一步地，所述一维纳米材料的直径为 5-50nm，所述第一陶瓷颗粒的平均粒径为 10-60nm，所述第二陶瓷颗粒的平均粒径为 100-600nm。
5. 根据权利要求 4 所述的涂覆隔膜，其特征在于，所述涂层结构中，所述第一陶瓷颗粒与所述第二陶瓷颗粒的质量比为 5:1-1:5。
6. 根据权利要求 4 所述的涂覆隔膜，其特征在于，所述第一陶瓷颗粒和/或所述第二陶瓷颗粒为具有 200℃ 以上的熔点、具有电绝缘性并且在锂电池的使用范围内电化学稳定的无机物。
7. 根据权利要求 1-5 任一项所述的涂覆隔膜，其特征在于，所述第一陶瓷颗粒的表面接枝有锂离子快导体官能团；
- 进一步地，所述锂离子快导体官能团包括羟基（-OH）、羰基（-C=O）、氟（-F）、羧基（-COOH）中的任一种。
8. 根据权利要求 1 所述的涂覆隔膜，其特征在于，所述涂覆隔膜至少满

足以下任一条件：

- a) 涂层抗穿刺 $\geq 7\text{N}$;
- b) 离子电导率 ≥ 0.8 ;
- c) 容量保持率 $\geq 90\%$;
- 5 d) 180°C/h 热收缩 $\leq 4\%$ 。

9. 一种涂覆隔膜的制备方法，其特征在于，用于制备权利要求 1 至 8 任一项所述的涂覆隔膜，所述制备方法包括：

陶瓷的分散：将陶瓷颗粒分散于第一溶剂中，得到陶瓷分散液；

- 一维纳米材料的分散：将不同长度的一维纳米材料分散于同一或不同的分散剂中，得到至少一种一维纳米材料分散液；
- 10

混合制浆：将所述陶瓷分散液与所述一维纳米材料的分散进行混合，形成对应的至少一种浆料；

涂覆制膜：将所述至少一种浆料涂覆于所述基膜至少一表面，并进行烘干，得到所述涂覆隔膜。

- 15 10. 根据权利要求 9 所述涂覆隔膜的制备方法，其特征在于，在陶瓷的分散之前，还包括：

陶瓷筛选：选取不同粒径的第一陶瓷颗粒和第二陶瓷颗粒，其中所述第一陶瓷颗粒的平均粒径为 $10\text{-}60\text{nm}$ ，所述第二陶瓷颗粒的平均粒径为 $100\text{-}600\text{nm}$ ；

- 20 进一步地，还包括陶瓷预处理：将所述第一陶瓷颗粒加入到第二溶剂中后置于反应釜中，加入待接枝物进行接枝反应，在所述第一陶瓷颗粒的表面接枝有锂离子快导体官能团。

- 25 11. 根据权利要求 10 所述涂覆隔膜的制备方法，其特征在于，所述待接枝物包括聚碳酸酯、聚乳酸、聚氨酯、全氟丙基乙烯基醚、甲基乙丙基酮中的任一种。

12. 根据权利要求 10 所述涂覆隔膜的制备方法，其特征在于，所述陶瓷的分散具体为：

将预处理后的第一陶瓷颗粒与所述第二陶瓷颗粒混合后分散于第一溶剂中，得到陶瓷分散液。

- 30 13. 一种电池，其特征在于，包括权利要求 1 至 8 任一项所述的涂覆隔

膜或包括利用权利要求 9 至 12 任一项所述的涂覆隔膜的制备方法制备得到的涂覆隔膜；

进一步地，所述电池为锂电池。