

涂覆浆料、涂覆隔膜、隔膜制备方法及其电池

技术领域

5 本发明涉及电池隔膜技术领域，特别涉及一种电池隔膜涂覆使用的涂覆浆料、涂覆有上述浆料的隔膜、隔膜的制备方法及其电池。

背景技术

10 锂电池隔膜是锂离子电池中四大核心组件之一，它在锂离子电池中起到分隔正负极、允许锂离子通过、对电子绝缘的作用。隔膜性能的优劣直接影响了锂离子电池的性能表现，是制约锂离子电池发展的关键技术之一。

 现有的锂离子电池用涂覆隔膜，无论基材是 PP、PE 或 PP/PE/PP 复合膜，还是双面或单面涂覆陶瓷膜，其耐击穿电压在 1.0~2.0 kV 范围内，很难进一步提升其耐击穿电压性能，从而，所装配的锂离子电池耐针刺能力较差，一般很难通过耐针刺测试。

15 因而如何有效地提高隔膜的耐高压和耐针刺能力，已经成为业界亟需解决的技术问题。

发明内容

20 本发明提供一种涂覆浆料、涂覆隔膜、隔膜制备方法及其电池，以提高电池隔膜的耐高压和耐针刺能力。

 根据本发明的第一方面，提供了一种涂覆浆料，主要成分包含有溶剂、粘接性聚合物树脂，所述粘接性聚合物树脂在浆料中的重量比为 5-20wt%；其中，所述粘接性聚合物树脂包括 PVDF 基粘接性树脂聚合物、聚酰亚胺类粘接性树脂的组合，且所述聚酰亚胺类粘接性树脂与所述 PVDF 基粘接性树脂聚合物的质量比为 50~85：15~50；

25 或者所述粘接性聚合物树脂包括至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂的组合；其中所述至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂包括第一聚酰亚胺类粘接性树脂以及第二聚酰亚胺类粘接性树脂，所述第一聚酰亚胺类粘接性树脂

与所述第二聚酰亚胺类粘接性树脂的质量比为 50~85: 15~50。

一些实施例中, 所述第一聚酰亚胺类粘接性树脂的玻璃转化温度大于 200℃, 所述第二聚酰亚胺类粘接性树脂的玻璃转化温度大于 140℃。

5 一些实施例中, 所述溶剂为有机溶剂, 所述聚酰亚胺粘接性树脂为改性聚酰亚胺, 所述改性聚酰亚胺能溶于所述有机溶剂中。

一些实施例中, 在所述粘接性聚合物树脂包括 PVDF 基粘接性树脂聚合物、聚酰亚胺类粘接性树脂的组合的情况下, 所述聚酰亚胺类粘接性树脂选自以下聚合物树脂中的至少一种: 醚酐型聚酰亚胺、氟酐型聚酰亚胺、酮酐型聚酰亚胺、双马来酐亚胺、烯基封端型聚酰亚胺、聚酯酐亚胺、聚酰胺-酐亚胺、聚醚酐亚胺;

10

在所述粘接性聚合物树脂包括至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂的组合的情况下, 所述至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂选自以下聚合物树脂中的至少两种: 醚酐型聚酰亚胺、氟酐型聚酰亚胺、酮酐型聚酰亚胺、双马来酐亚胺、烯基封端型聚酰亚胺、聚酯酐亚胺、聚酰胺-酐亚胺、聚醚酐亚胺。

15

一些实施例中, 还包括涂层扩孔剂, 所述涂层扩孔剂在浆料中的重量比为 0.05-5wt%。

一些实施例中, 所述涂层扩孔剂为水、乙醇、聚乙二醇、甲醇等中的一种或其组合。

20 一些实施例中, 还包括陶瓷颗粒, 所述陶瓷颗粒在浆料中的重量比大于 0wt%, 且小于等于 5wt%。

一些实施例中, 所述陶瓷颗粒为氧化铝、勃姆石、氧化硅、氧化镁、氧化钛、氧化锆中的任一种或其组合。

一些实施例中, 所述溶剂在浆料中的重量比为 70-95wt%。

25 一些实施例中, 所述溶剂为丙酮、N-甲基吡咯烷酮、DMAc 中的一种或其组合。

一些实施例中, 所述基材为 PP 膜、PE 膜、PP/PE/PP 复合膜、双面或单面陶瓷涂覆膜、双面或单面纳米纤维涂覆膜中的任一种。

根据本发明的第二方面, 提供了一种涂覆隔膜, 包括基材以及聚合物

层, 所述聚合物层涂覆在所述基材的单面或双面; 其中, 所述聚合物层包含选自酰亚胺基、芳杂环、芳环中的至少两种官能团, 以及选自酯基、醚键、硫醚键、酮基、酰胺基、酚羟基醚、甲基、亚甲基、三氟甲基、C-F键中的至少一种官能团。

- 5 根据本发明的第二方面, 还提供了一种涂覆隔膜, 包括基材以及聚合物层, 所述聚合物层涂覆在所述基材的单面或双面, 且所述聚合物层由本发明第一方面提供的所述的涂覆浆料涂覆形成。

 根据本发明的第二方面, 还提供了一种涂覆隔膜, 包括基材以及聚合物层, 所述聚合物层涂覆在所述基材的单面或双面; 所述涂覆隔膜的耐击穿电压为 2.1kV~5.0kV, 击穿强度大于 4.5kV/mil。

10 一些实施例中, 所述聚合物层的表层具有孔结构。

 一些实施例中, 还包括陶瓷颗粒, 所述陶瓷颗粒镶嵌于所述聚合物层中, 呈岛状结构。

 一些实施例中, 所述岛状结构的尺寸为 0.5 μ m~2 μ m。

- 15 一些实施例中, 所述孔结构为蜂窝状、密实的孔结构。

 根据本发明的第三方面, 提供了一种涂覆隔膜的制备方法, 包括以下步骤:

 提供基材;

- 制备浆料: 把 5-20wt%的粘接性聚合物树脂加入溶剂中, 充分溶解后, 得到涂覆浆料; 其中, 所述粘接性聚合物树脂包括 PVDF 基粘接性树脂聚合物、聚酰亚胺类粘接性树脂的组合, 且所述聚酰亚胺类粘接性树脂与所述 PVDF 基粘接性树脂聚合物的质量比为 50~85: 15~50; 或者所述粘接性聚合物树脂包括至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂的组合, 所述至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂包括第一聚酰亚胺类粘接性树脂以及第二聚酰亚胺类粘接性树脂, 且所述第一聚酰亚胺类粘接性树脂与所述第二聚酰亚胺类粘接性树脂的质量比为 50~85: 15~50;

25 涂覆: 将上述制得的涂覆浆料涂覆于所述基材的至少一表面上, 在所述基材上形成聚合物层。

 根据本发明的第四方面, 提供了一种电池, 包括涂覆隔膜、正极、负

极和电解质，所述涂覆隔膜为本发明第二方面提供的所述的涂覆隔膜。

与现有技术相比，本发明至少具有以下技术效果：

5 本发明提供的涂覆浆料和涂覆隔膜，通过设置粘接性聚合物树脂在浆料中的重量比为 5-20wt%；且将所述粘接性聚合物树脂设置为包括 PVDF 基粘接性树脂聚合物、聚酰亚胺类粘接性树脂的组合，所述聚酰亚胺类粘接性树脂与所述 PVDF 基粘接性树脂聚合物的质量比为 50~85：15~50；或者所述粘接性聚合物树脂包括至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂的组合；其中所述至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂包括第一聚酰亚胺类粘接性树脂以及第二聚酰亚胺类粘接性树脂，所述第一聚酰亚胺类粘接性树脂与所
10 述第二聚酰亚胺类粘接性树脂的质量比为 50~85：15~50；从而使得得到的隔膜具有优异的耐热性、高耐击穿性能以及电极片界面粘接性能，极大地提升了后续得到的锂离子电池的高安全性能、循环稳定性能。

附图说明

15 以下结合附图和具体实施方式来进一步说明本发明；

图 1 为本发明一实施例提供的 PI 涂覆隔膜与 CCS 隔膜-40 度放电容量的对比；

图 2A-图 2B 为本发明一实施例提供的涂覆隔膜的表面的 SEM 形貌图；

图 3 为本发明一实施例提供的涂覆隔膜的制备方法的流程示意图。

20

具体实施方式

下面将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
25 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。

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：

现有的锂离子电池用涂覆隔膜，无论基材是 PP 或 PE 或 PP/PE/PP 复合膜，还是双面或单面涂覆陶瓷膜、高耐热性纳米纤维涂敷膜，其耐击穿

电压普遍较低，基本在 1.0~2.0kv/mm 范围内，很难进一步提升其耐击穿电压性能，从而阻碍所装配锂离子电池安全性能的进一步提升，一般很难通过针刺测试。

有鉴于此，本申请提供了一种涂覆浆料、涂覆隔膜、隔膜制备方法

5 电池，旨在提高电池隔膜的耐高压和耐针刺能力。

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。

本发明实施例首先提供一种涂覆浆料，主要成分包含有溶剂、粘接性

10 聚合物树脂，所述粘接性聚合物树脂在浆料中的重量比为 5-20wt%；其中，所述粘接性聚合物树脂包括 PVDF 基粘接性树脂聚合物、聚酰亚胺类粘接性树脂的组合，且所述聚酰亚胺类粘接性树脂与所述 PVDF 基粘接性树脂聚合物质量比为 50~85：15~50；

或者所述粘接性聚合物树脂包括至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂的

15 组合；其中所述至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂包括第一聚酰亚胺类粘接性树脂以及第二聚酰亚胺类粘接性树脂，所述第一聚酰亚胺类粘接性树脂与所述第二聚酰亚胺类粘接性树脂的质量比为 50~85：15~50。

具体的，所述粘接性聚合物树脂在浆料中的重量比例如可以为 5wt%、10wt%、15wt%、20wt%。作为进一步优选实施方式，粘接性聚合物树脂

20 在浆料中的重量比为 5-15wt%，这是因为粘接性聚合物树脂在浆料中的重量在该范围内，涂覆相对比较容易；而若其占比超出 15%，则浆料的粘度较大，对涂覆工艺有一定的要求。

其中，所述聚酰亚胺类粘接性树脂与所述 PVDF 基粘接性树脂聚合物质量比例如可以为 50:15、50:20、50:25、50:30、60:15、60:20、60:25、

25 60:30、60:35、60:40、60:45、60:50、70:15、70:20、70:25、70:30、70:35、70:40、70:45、70:50、80:15、80:20、80:25、80:30、80:35、80:40、80:45、80:50、85:15、85:20、85:25、85:30、85:35、85:40、85:45、85:50。

其中，所述第一聚酰亚胺类粘接性树脂与所述第二聚酰亚胺类粘接性树脂的质量比例如可以为 50:15、50:20、50:25、50:30、60:15、60:20、60:25、

60:30、60:35、60:40、60:45、60:50、70:15、70:20、70:25、70:30、70:35、70:40、70:45、70:50、80:15、80:20、80:25、80:30、80:35、80:40、80:45、80:50、85:15、85:20、85:25、85:30、85:35、85:40、85:45、85:50。

当然，应该意识到，本发明并不以此为限，所述聚酰亚胺类粘接性树脂与 PVDF 基粘接性树脂聚合物的质量比和/或所述第一聚酰亚胺类粘接性树脂与所述第二聚酰亚胺类粘接性树脂的质量比还可以为其它取值，只需满足所述聚酰亚胺类粘接性树脂与 PVDF 基粘接性树脂聚合物的质量比为 50~85: 15~50 或所述第一聚酰亚胺类粘接性树脂与所述第二聚酰亚胺类粘接性树脂的质量比为 50~85: 15~50 即可。

其中，所述第一聚酰亚胺类粘接性树脂的玻璃转化温度大于 200° C，所述第二聚酰亚胺类粘接性树脂的玻璃转化温度大于 140℃。其中，第一聚酰亚胺类粘接性树脂的玻璃转化温度大于 200℃，可以给涂层提供足够的耐热及安全性能；第二聚酰亚胺类粘接性树脂的玻璃转化温度不需要太高，满足大于 140℃就可以，这样的好处是：一方面能够保证隔膜一定的耐热性，一方面能够提供更强的粘接性能和对基材的黏附性。

作为一种举例，所述溶剂为有机溶剂，所述聚酰亚胺粘接性树脂为改性聚酰亚胺，所述改性聚酰亚胺能溶于所述有机溶剂中。可以理解，所述改性聚酰亚胺可以通过功能基团接枝到聚酰亚胺上制备得到，当然也可以通过其他改性方式实现改性后能溶于有机溶剂。

一些实施例中，在所述粘接性聚合物树脂包括 PVDF 基粘接性树脂聚合物、聚酰亚胺类粘接性树脂的组合的情况下，所述聚酰亚胺类粘接性树脂选自以下聚合物树脂中的至少一种：醚酞型聚酰亚胺、氟酞型聚酰亚胺、酮酞型聚酰亚胺、双马来酞亚胺、烯基封端型聚酰亚胺、聚酯酞亚胺、聚酰胺-酞亚胺、聚醚酞亚胺；

在所述粘接性聚合物树脂包括至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂的组合的情况下，所述至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂选自以下聚合物树脂中的至少两种：醚酞型聚酰亚胺、氟酞型聚酰亚胺、酮酞型聚酰亚胺、双马来酞亚胺、烯基封端型聚酰亚胺、聚酯酞亚胺、聚酰胺-酞亚胺、聚醚酞亚胺。当然，应该意识到，这些聚合物树脂仅是举例，本发明并不以此为

限，本领域技术人员还可以选择其它聚合物树脂来实现本发明的目的

一些实施例中，还包括涂层扩孔剂，所述涂层扩孔剂在浆料中的重量比为 0.05-5wt%。作为举例，所述涂层扩孔剂在浆料中的重量比例如可以为 0.05wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%、0.6wt%、0.7wt%、
5 0.8wt%、0.9wt%、1wt%、1.5wt%、2wt%、2.5wt%、3wt%、3.5wt%、4wt%、4.5wt%、5wt%等或任意两数值间的范围值。当然，应该意识到，本发明并不以此为限，涂层扩孔剂在浆料中的重量比还可以为其它取值，只要在 0.05-5wt%内即可。

一些实施例中，所述涂层扩孔剂为水、乙醇、聚乙二醇、甲醇等中的一种或其组合。当然，应该意识到，本发明并不以此为限，涂层扩孔剂还可以为其他材料。通过在浆料中添加涂层扩孔剂，使得利用该浆料制得的隔膜，其涂层表面形成有蜂窝状、密实孔结构，从而使涂层保证一定的透气性，吸附足够的电解液，提供足够的离子通道，降低界面阻抗；同时，
10 提供更高的电子绝缘性，增加耐击穿性能。

一些实施例中，还包括陶瓷颗粒，所述陶瓷颗粒在浆料中的重量比大于 0wt%，且小于等于 5wt%。作为举例，陶瓷颗粒在浆料中的重量比例如可以为 0.5wt%、1wt%、1.5wt%、2wt%、2.5wt%、3wt%、3.5wt%、4wt%、
15 4.5wt%、5wt%等或任意两数值间的范围值，当然，应该意识到，这些数值仅为举例，本发明并不以此为限，陶瓷颗粒在浆料中的重量比还可以为其它取值，只要大于 0wt%，且小于等于 5wt%即可。

作为举例，所述陶瓷颗粒为氧化铝、勃姆石、氧化硅、氧化镁、氧化钛、氧化锆中的任一种或其组合。当然，应该意识到，本发明并不以此为限，陶瓷颗粒还可以为其他材料。通过在浆料中添加陶瓷颗粒，使得利用该浆料制得的隔膜，其涂层表面分布有颗粒状陶瓷，颗粒状陶瓷镶嵌于聚合物层，呈孤立的岛状结构，岛状结构的直径为 0.5 μ m~2 μ m。其中，岛状结构并不完全为规则的锥体，此处的直径指的是岛状结构在基材表面的投影中心到边缘的连线的均值。这些孤立的岛状结构可以增加涂层的孔隙率，提升透气性，同时还能增加电解液吸液率、增加电解液润湿性，减小锂离子
25 电池内部界面阻抗；由于是岛状的特殊结构，还能够增加涂层界面嵌入

电极片表面空隙，增加界面粘接力，提升电池循环稳定性。

一些实施例中，所述溶剂在浆料中的重量比为 70-95wt%。作为举例，溶剂在浆料中的重量比例如可以为 70wt%、75wt%、80wt%、85wt%、90wt%、95wt%等或任意两数值间的范围值，当然，应该意识到，这些数值仅为举例，
5 本发明并不以此为限，溶剂在浆料中的重量比还可以为其它取值，只要在 70-95wt%即可。

作为举例，所述溶剂为丙酮、N-甲基吡咯烷酮、DMAc 中的一种或其组合。当然，应该意识到，本发明并不以此为限，溶剂还可以为其他材料，只要可以溶解粘接性聚合物树脂即可。

10 一些实施例中，所述基材为 PP、PE、PP/PE/PP 复合膜、双面或单面涂覆陶瓷膜、双面或单面涂覆纳米纤维膜中的任一种。当然，应该意识到，本发明并不以此为限，其它基材也在本发明的保护范围之内。

此外，本发明实施例还提供了一种涂覆隔膜，包括基材以及聚合物层，所述聚合物层涂覆在所述基材的单面或双面；其中，所述聚合物层包含选自酰亚胺基、芳杂环、芳环中的至少两种官能团，以及选自酯基、醚键、
15 硫醚键、酮基、酰胺基、酚羟基醚、甲基、亚甲基、三氟甲基、C-F 键中的至少一种官能团。具体的，若涂覆浆料中的粘接性聚合物树脂包括至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂的组合，则所述聚合物层包含选自酰亚胺基、芳杂环、芳环中的至少两种官能团，以及选自酯基、醚键、硫醚键、酮基、
20 酰胺基、酚羟基醚、甲基、亚甲基、三氟甲基、C-F 键中的至少一种官能团。若涂覆浆料中的粘接性聚合物树脂包括 PVDF 基粘接性树脂聚合物、聚酰亚胺类粘接性树脂的组合，则所述聚合物层主要以聚酰亚胺为主，官能团主要体现聚酰亚胺分子中的官能团（例如酰亚胺基、芳杂环、芳环中的任一种），同时，会有 PVDF 中的三氟甲基、C-F 键官能团存在。

25 此外，本发明实施例还提供了一种涂覆隔膜，包括基材以及聚合物层，所述聚合物层涂覆在所述基材的单面或双面，且所述聚合物层由本发明前述提供的所述的涂覆浆料涂覆形成。

特别地，请参考图 1，本发明所提供的高耐压、耐针刺锂离子电池用隔膜其锂离子电池的低温 1C 放电容量大于 90%，高于常规陶瓷涂覆复合

隔膜。将本发明所提供的涂覆浆料涂覆于以双面或单面涂覆陶瓷膜、双面或单面涂覆纳米纤维膜、PP 或 PE 或 PP/PE/PP 复合膜为基材的隔膜上，将赋予锂离子电池隔膜以优异的耐热性、高耐击穿性能以及电极片粘接性能，极大地提升了锂离子电池高安全性能、循环稳定性能。使得本发明的
5 锂离子电池特别适用于 EV、储能等应用领域。

一些实施例中，所述聚合物层的表层具有孔结构。作为一种举例，所述孔结构为蜂窝状、密实的孔结构。其中，密实的含义指的是从 SEM 电镜图片上反应出来孔径为纳米级尺寸、致密的涂层结构，如图 2A 所示。由于聚合物层的表层具有孔结构，从而使得本发明的涂覆隔膜能够保证一
10 定的透气性，吸附足够的电解液，提供足够的离子通道，降低界面阻抗；同时，提供更高的电子绝缘性，增加耐击穿性能。

一些实施例中，还包括陶瓷颗粒，所述陶瓷颗粒镶嵌于所述聚合物层中，呈岛状结构，如图 2B 所示。作为一种举例，所述岛状结构的尺寸为
15 0.5 μm ~2 μm 。这些孤立的岛状结构可以增加聚合物层的孔隙率，提升透气性；同时，增加电解液吸液率、增加电解液润湿性，减小锂离子电池内部界面阻抗；由于是岛状的特殊结构，还能够增加涂层界面嵌入电极片表面空隙，增加界面粘接力，提升电池循环稳定性。

请参考图 3，如图 3 所示，本发明实施例还提供了一种涂覆隔膜的制备方法，包括以下步骤：

20 S1:提供基材；

其中，该基材例如可以为 PP 膜或 PE 膜或 PP/PE/PP 复合膜、双面或单面陶瓷涂覆膜、双面或单面纳米纤维涂覆膜等基材。

S2:制备浆料：把 5-20wt%的粘接性聚合物树脂加入溶剂中，充分溶解后，得到涂覆浆料；其中，所述粘接性聚合物树脂包括 PVDF 基粘接性
25 树脂聚合物、聚酰亚胺类粘接性树脂的组合，且所述聚酰亚胺类粘接性树脂与所述 PVDF 基粘接性树脂聚合物的质量比为 50~85：15~50；或者所述粘接性聚合物树脂包括至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂的组合，所述至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂包括第一聚酰亚胺类粘接性树脂以及第二聚酰亚胺类粘接性树脂，且所述第一聚酰亚胺类粘接性树脂与所述第二聚

酰亚胺类粘接性树脂的质量比为 50~85: 15~50;

S3:涂覆: 将上述制得的涂覆浆料涂覆于所述基材的至少一表面上, 在所述基材上形成聚合物层。

其中, 可以在基材的一面或双面涂覆浆料。涂覆的工艺具体可以为 NIPS 工艺。一种举例中, 例如可以为: 利用浸入沉淀相转化法, 以 NMP 或丙酮或 DMAc 等有机溶剂为溶剂, 聚合物作为溶质, 通过双面同时微凹版涂布, 利用凝固凝胶分相成孔, 配合水洗和干燥工艺, 制备多孔性凝胶陶瓷混合涂层。

由于采用该方式制备得到的隔膜, 其聚合物层因含有粘接性聚合物树脂, 从而具有高耐压、绝缘性、阻燃、粘接性等特性, 从而可以提供锂离子电池用隔膜优异的耐击穿电压性能, 其耐击穿电压在 2.1kV~5.0kV 范围, 击穿强度大于 4.5kV/mil; 同时兼具与电极片优异的界面粘接性能; 用此隔膜装配的锂离子电池具备优异的耐针刺性能、高耐击穿电压性能。

此外, 本发明实施例还提供了一种电池, 包括涂覆隔膜、正极、负极和电解质, 所述涂覆隔膜为本发明前述列举的实施方式中提供的涂覆隔膜。

下面将通过实验分析本发明一些实施例的产品性能。

实施例 1

S1: 提供基材, 所述基材双面涂覆有陶瓷层; 为了方便, 将该基材简称为陶瓷膜;

S2: 制备浆料: 把 9wt%的粘接性聚合物树脂、2.5wt %的涂层扩孔剂、2wt %的陶瓷颗粒加入溶剂中, 充分溶解后, 得到涂覆浆料; 其中, 粘接性聚合物树脂包括第一聚合物树脂以及第二聚合物树脂, 具体的第一聚合物树脂为聚醚酰亚胺, 第二聚合物树脂为聚酰胺-酰亚胺, 第一聚合物树脂与第二聚合物树脂的比例为 60:40; 溶剂为丙酮; 涂层扩孔剂为水; 陶瓷颗粒为氧化铝。

S3: 涂覆: 将上述制得的涂覆浆料通过双面同时微凹版涂覆于所述陶瓷膜上, 利用凝固凝胶分相成孔, 配合水洗和干燥工艺, 制备得到多孔性凝胶陶瓷混合涂层; 获得相应的涂覆隔膜。

在实施例 1 的基础上, 通过改变第一聚合物树脂与第二聚合物树脂、

第一聚合物树脂与第二聚合物树脂的比例、聚合物占浆料的比例、基材、涂层厚度以及隔膜厚度、陶瓷颗粒占浆料的占比，分别形成实施例 2-实施例 17 以及对比例 1-对比例 3；各实施例及对比例的差异具体见表 1。其中，表 1 中的涂层厚度指的是双面的涂层厚度，即将上述制得的涂覆浆料通过双面同时或分步微凹版涂覆于所述陶瓷膜上得到的双面的涂层的厚度。

请参考表 1，表 1 给出了上述实施例 1-17 和对比例 1-3 得到的对应的隔膜的性能。

其中，粘接力的测试方法为：将待测涂覆膜样品制成一标准试样条（涂覆膜(25mm*180mm)、极片（20mm*150mm）），用热压整形机让隔膜涂覆面与极片在一定压力、60℃温度下粘接，然后用夹具夹住极片及试样另一端，施加拉力，直到拉力机行程结束。拉力机参数设定：定位移：150mm，试验速度：300mm/min。

130℃ *60min 热收缩率的测试方法具体为：首先，沿着隔膜的横向和纵向将隔膜裁成 50mm*50mm 大小测试样；其次，将裁好的样品夹在 A4 纸之间，上下层铺 A4 纸张为：上 5 张，下 5 张；接着，将烘箱温度设定为 130℃，待温度上升至设定温度，并充分预热，保证其内部温度稳定达到设定温度；再将准备好并夹在 A4 纸中间的样品连同 A4 纸一起迅速放进烘箱，样品要放到烘箱的上层正中间的位置，下层不可放置，立即关上烘箱门；关上烘箱门后，按照测试要求设定测试时间 60min，时间到后，从烘箱中取出样品膜，待其冷却到室温后，轻轻将膜展平，量取横向/纵向隔膜边缘之间的距离，记录数据并计算热收缩率：热收缩率计算公式：热收缩率%=（初始标记间长度-加热后标记间长度）/初始标记间长度×100%。

破膜温度通过 TMA 测试得到，TMA 测试破膜温度是指用一定的力对隔膜进行张紧（模拟在电池内部的状态），然后逐渐升温至破膜。

耐击穿电压的测试：

使用仪器：耐压测试仪，由高压升压回路（能调整输出所需的试验电压）、漏电流检测回路（能设置报警电流）和示值指示仪表（直接读出输

出电压和漏电流值<或击穿报警电流值>)组成。

工作原理:在测试中,被测物在规定的试验电压作用下达达到规定的时间时,仪器自动切断输出电压;一旦出现击穿,即漏电流超过设定报警电流,仪器便会发出报警声,报警值即为击穿值。

- 5 测试方法:取待测膜样品 A4 样大小,平铺于干净、平整的锡纸或者铝箔纸面上;在仪器上设定好上限输出电压 6KV,输出电流 1mA,上升时间 30S;将铜导体柱子轻轻地放置于膜样品上,点击仪器 START 启动按钮,仪器开始测试;电流、电压上升过程中,一旦出现击穿,即漏电流超过设定报警电流,仪器便会发出报警声,报警值即为击穿值;均匀取膜
- 10 样品面上不同的 10 个点进行重复测试 10 次,取平均值即为本专利所述耐击穿电压值。

介电强度为:耐击穿电压值*25.4/膜样品的厚度;表示为单位厚度的耐电压性能。

- 15 透气增量为:涂覆后的隔膜透气度减去基材透气度的差值,表示涂层给膜带来的透气增加值。可参照 GB/T36363-2018 锂离子电池用聚烯烃隔膜进行透气度测试。

项 目	第一聚合物树脂	第二聚合物树脂	第一聚合物树脂:第二聚合物树脂	聚合物占比	陶瓷占比	扩孔剂占比	基材	涂层厚度 μm	隔膜厚度 μm	粘接力 gf/25mm		热收缩 (130° C×60 min)		耐 击 穿 电 压 KV	介电强度 KV/mm	透 气 增 量 s/100 ml		
										A 面	B 面	MD	ID					
实施例 1	聚醚砜亚胺	聚砜胺-砜亚胺	60:40	9%	1%	2%	陶瓷涂覆膜	2.0	16.0	72.0	65.0	2.5	1.0	155.3	153.5	2.9	4.6	30
对比例 1	PVDF-HFP 共聚物	PVDF-CTEF 共聚物	60:40	9%	1%	2%	陶瓷涂覆膜	2.0	16.0	77.0	69.0	2.5	1.1	150.0	149.5	1.8	2.9	40
实施例 2	聚醚砜亚胺	聚砜胺-砜亚胺	70:30	9%	1%	2%	陶瓷涂覆膜	2.0	16.0	60.0	55.0	2.1	0.5	154.3	154.2	3.8	6.0	33
实施例 3	聚醚砜亚胺	聚砜胺-砜亚胺	80:20	9%	1%	2%	陶瓷涂覆膜	2.0	16.0	59.0	55.0	2.3	0.5	156.3	153.9	4.6	7.3	32
实施例 4	聚砜亚胺	聚醚砜亚胺	80:20	9%	1%	2%	陶瓷涂覆膜	2.0	16.0	49.0	43.0	3	1.5	156.0	154.0	3.6	5.7	33
实施例 5	聚砜亚胺	聚砜胺-砜亚胺	80:20	9%	1%	2%	陶瓷涂覆膜	2.0	16.0	48.0	45.0	2.5	0	155.0	153.0	3.4	5.4	29
实施例 6	双马来酰亚胺	聚醚砜亚胺	80:20	9%	1%	2%	陶瓷涂覆膜	2.0	16.0	53.0	40.0	2.5	1.5	157.0	156.0	3.5	5.6	25
实施例 7	聚砜亚胺	PVDF-HFP 共聚物	80:20	9%	1%	2%	陶瓷涂覆膜	2.0	16.0	20.0	15.0	2	1.5	149.8	148.0	1.9	3.0	41
实施例 8	聚醚砜亚胺	聚砜胺-砜亚胺	80:20	9%	1%	2%	UV 交联涂覆膜	1.5	16.0	58.0	55.0	1.8	0	232.0	219.0	4.5	7.1	36
实施例 9	聚醚砜亚胺	聚砜胺-砜亚胺	80:20	9%	1%	2%	纳米纤维涂覆膜	2.0	16.0	48.0	44.0	1	0	189.0	165.0	3.8	6.0	38
实施例 10	聚醚砜亚胺	聚砜胺-砜亚胺	80:20	9%	1%	2%	PE 膜	3.0	12.0	38.0	33.0	9	7	165.3	156.9	3.8	8.0	35
实施例 11	聚醚砜亚胺	PVDF-HFP 共聚物	80:20	9%	1%	2%	PE 膜	3.0	12.0	49.0	43.0	9.0	6.5	149.7	149.0	2.6	5.5	45
实施例 12	聚醚砜亚胺-聚砜胺-砜亚胺	PVDF-HFP 共聚物	80:20	9%	1%	2%	PE 膜	3.0	12.0	57.0	45.0	8.5	7.0	149.7	148.0	2.5	5.3	50
实施例 13	聚醚砜亚胺	聚砜胺-砜亚胺	80:20	9%	1%	2%	PP 膜	3.0	12.0	36.2	33.0	1	0	167.3	166.9	3.6	7.6	30
实施例 14	聚醚砜亚胺	聚砜胺-砜亚胺	80:20	7%	3%	2%	PP 膜	3.0	12.0	33.2	30.0	1	0	168.3	165.4	3.1	6.6	20
实施例 15	聚醚砜亚胺	聚砜胺-砜亚胺	80:20	7%	3%	0%	PP 膜	3.0	12.0	30.0	29.0	1	0	167.3	164.4	3.2	6.8	75
对比例 2	聚醚砜亚胺	聚砜胺-砜亚胺	80:20	4%	1%	2%	PP 膜	2.0	11.0	5.0	8.0	1.1	0	162.0	160.0	1.5	3.5	10
对比例 3	聚醚砜亚胺	聚砜胺-砜亚胺	80:20	21%	1%	2%	PP 膜	5.0	14.0	76.0	65.0	1.1	0	163.0	162.0	3.5	6.4	120
实施例 16	聚醚砜亚胺	聚砜胺-砜亚胺	80:20	7%	6%	2%	PP 膜	5.0	14.0	15.2	10.0	1	0	166.3	163.4	2.9	5.3	20
实施例 17	聚醚砜亚胺	聚砜胺-砜亚胺	80:20	9%	0%	2%	PP 膜	2.0	11.0	52.0	49.0	1.2	0	166.3	163.4	3.7	7.9	100

表 1

由表 1 可以看出, 本申请极大地提升了隔膜的整体耐击穿电压性能和
粘结性, 实施例 1~7、实施例 8、实施例 9、实施例 10~12、实施例 13~15
分别是将浆料涂覆在陶瓷涂覆膜、UV 交联涂覆膜、纳米纤维涂覆膜、PE
基膜、PP 基膜这几种不同的基材上, 可以看出无论采用何种基材, 本申
5 请涂覆的隔膜相较于对比比例的隔膜, 都能在兼顾高粘接性以及较低透气增
量的同时, 耐击穿性能有了较大的提升。其中, 实施例 1~7 为采用不同配
比的聚合物混合后涂覆在陶瓷涂覆隔膜基材的表面, 可以看出, 当第一聚
合物树脂选择为聚醚酰亚胺, 且其与第二聚合物树脂的比例为 80:20 时(实
施例 3), 涂覆隔膜具备优异的耐击穿性能和介电强度以及粘接性, 同时
10 透气增量也较低, 综合性能较好, 这是由于第一聚合物聚醚酰亚胺介电强
度和耐击穿性能本身较好, 占比较高时能够提供隔膜较好绝缘性及耐击穿
电压性能; 第一聚合物和第二聚合物配比与聚合物在浆料中的占比调控相
配合提供涂层较好的大孔结构, 增加透气性。

实施例 8 为采用 UV 交联涂覆隔膜作为基材进行涂覆, 与实施例 3 相
15 比, 实施例 8 具有更薄的涂层厚度, 但是其与实施例 3 的介电强度和耐击
穿电压相当, 同时也具备较好的粘接特性和耐高温性能, 这是由 UV 涂覆
隔膜基材涂层胶粘剂形成的交联网络结构, 使聚醚酰亚胺类涂层不易往底层
渗透, 而是在 UV 涂覆隔膜基材和聚醚酰亚胺涂层界面形成化学键作用, 并
且形成了较为致密的涂层结构, 增加其涂层粘接效果的同时, 耐电压性能
20 更优。

实施例 9 为采用纳米纤维涂覆隔膜作为基材进行涂覆, 实施例 9 与
实施例 3 相比介电强度和耐击穿电压相当, 同时也具备较好的粘接特性和耐
高温性能, 这是由于本身纳米纤维涂覆隔膜较优的耐热性能, 叠加聚醚酰
亚胺类涂层的优异耐电压性能; 实施例 10 为采用 PE 基膜作为基材进行涂覆
25 的实施例, 与常规 PE 基膜相比, 破膜温度和耐击穿性能均有了较大的提
升(常规 PE 基膜破膜温度一般为 145℃, 耐击穿电压为 1.4KV), 与第
二聚合物树脂采用 PVDF-HFP 共聚物的实施例 11 相比, 实施例 10 具有
更高的破膜温度和耐击穿性能, 这是由于聚醚酰亚胺类树脂本身较高的耐热
性及绝缘性能。

实施例 13 采用 PP 基膜作为基材进行涂覆的实施例，与采用 PE 基膜进行涂覆的实施例 10 相比，耐热性能有了较大的提升。实施例 13 与对比例 2、对比例 3 相比可以看出，第一聚合物树脂和第二聚合物树脂在浆料中占比非常关键，低于 5% 涂层厚度难以控制且不能保障隔膜对电极片的界面粘接力，以及对基材的黏附性，存在涂层脱落的风险；而当其占比过高，比如超过 20% 的情况下，涂层涂覆厚度很难控制，并且涂覆工艺无法顺利实现，涂层孔隙率非常低，导致透气增量值过大。可以理解涂层厚度难以控制是指涂覆过程中涂层整体的厚度均一性较差，例如对比例 3 部分区域的涂层厚度可能低于 3 μ m，部分区域高于 5 μ m。实施例 13 与实施例 16、实施例 17 相比可以看出，聚合物浆料中不加陶瓷颗粒涂覆而成的隔膜，虽相对于常规隔膜击穿性能、耐热性能及粘接性均有所提升，然其透气增量较大，可能影响隔膜的离子透过性，当陶瓷颗粒的占比超过 5% 时，会导致涂层厚度难控制以及透气增量难控制，从而使隔膜的粘接性能有了较大的下降。

实施例 15 为扩孔剂添加量为 0% 的实施方案，与其它实施例及对比例比较可知，添加了扩孔剂后可以增加涂层孔隙率，提供充足离子通道，减小锂离子电池整体阻抗。而不加扩孔剂，则阻抗增加，击穿电压虽会增加一些，但由于孔比较致密，透气增量变大，电芯循环寿命降低，离子导电率降低，能量密度降低，不满足产品使用。

在本专利中，第一聚合物树脂选取了介电性、绝缘性非常优秀的聚酰亚胺类树脂作为主体材料，材料本身具有良好的介电、绝缘性、耐热性，提供隔膜高压电击穿性能，第二聚合物树脂材料，在保障一定耐热性的前提下，提供隔膜高粘接性能、对基材良好的黏附性能，以及优秀的成膜性能保障了工艺上的可能性。灵活选用不同特性基材，能够满足客户对耐热、破膜温度、击穿电压的不同需求，最终实现差异化产品设计，进一步提升隔膜整体安全性能。

此外，本发明实施例还提供了一种涂覆隔膜，包括基材以及聚合物层，所述聚合物层涂覆在所述基材的单面或双面；所述涂覆隔膜的耐击穿电压为 2.1kV~5.0kV，击穿强度大于 4.5kV/mil。

将本发明实施例 2 的 PI 涂覆隔膜以及与实施例 2 的基材相同的 CCS 涂覆隔膜装配到钴酸锂正极圆柱电池的针刺试验对比测试结果如下表 2:

方案	电压 V	温度℃	电阻 mΩ	判定
CCS 涂覆隔膜	4.046	26.7	627.1	Failed
PI 涂覆隔膜	4.100	26.5	109.3	Passed

表 2

需要说明的是，上表中的电压是指测试针刺所施加电压，温度是指电芯温度；电阻是指装配后的电芯内阻。经过测试，可以看出 CCS 涂覆隔膜在施加一定电压下，针刺电芯测试强烈起火燃烧，判定为 Failed；而实施例 2 的 PI 涂覆隔膜在施加一定电压下，针刺电芯测试没有明显起火、燃烧等现象，判定结果为 Passed。

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的一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

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. 一种涂覆浆料，其特征在于，主要成分包含有溶剂、粘接性聚合物树脂，所述粘接性聚合物树脂在浆料中的重量比为 5-20wt%；其中，所述粘接性聚合物树脂包括 PVDF 基粘接性树脂聚合物、聚酰亚胺类粘接性树脂的组合，且所述聚酰亚胺类粘接性树脂与所述 PVDF 基粘接性树脂聚合物的质量比为 50~85：15~50；
- 5 或者所述粘接性聚合物树脂包括至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂的组合；其中所述至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂包括第一聚酰亚胺类粘接性树脂以及第二聚酰亚胺类粘接性树脂，所述第一聚酰亚胺类粘接性树脂与
- 10 所述第二聚酰亚胺类粘接性树脂的质量比为 50~85：15~50。
2. 根据权利要求 1 所述的涂覆浆料，其特征在于，所述第一聚酰亚胺类粘接性树脂的玻璃转化温度大于 200℃，所述第二聚酰亚胺类粘接性树脂的玻璃转化温度大于 140℃。
3. 根据权利要求 1 所述的涂覆浆料，其特征在于，所述溶剂为有机溶
- 15 剂，所述聚酰亚胺类粘接性树脂为改性聚酰亚胺，所述改性聚酰亚胺能溶于所述有机溶剂中。
4. 根据权利要求 3 所述涂覆浆料，其特征在于，在所述粘接性聚合物树脂包括 PVDF 基粘接性树脂聚合物、聚酰亚胺类粘接性树脂的组合的情况下，所述聚酰亚胺类粘接性树脂选自以下聚合物树脂中的至少一种：醚
- 20 酞型聚酰亚胺、氟酞型聚酰亚胺、酮酞型聚酰亚胺、双马来酞亚胺、烯基封端型聚酰亚胺、聚酯酞亚胺、聚酰胺-酞亚胺、聚醚酞亚胺；
- 在所述粘接性聚合物树脂包括至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂的组合的情况下，所述至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂选自以下聚合物树脂中的至少两种：醚酞型聚酰亚胺、氟酞型聚酰亚胺、酮酞型聚酰亚胺、双马
- 25 来酞亚胺、烯基封端型聚酰亚胺、聚酯酞亚胺、聚酰胺-酞亚胺、聚醚酞亚胺。
5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的涂覆浆料，其特征在于，还包括涂层扩孔剂，所述涂层扩孔剂在浆料中的重量比为 0.05-5wt%。
6. 根据权利要求 5 所述的涂覆浆料，其特征在于，所述涂层扩孔剂为

水、乙醇、聚乙二醇、甲醇等中的一种或其组合。

5 7. 根据权利要求 6 所述的涂覆浆料，其特征在于，还包括陶瓷颗粒，所述陶瓷颗粒在浆料中的重量比大于 0wt%，且小于等于 5wt%，优选的，所述陶瓷颗粒为氧化铝、勃姆石、氧化硅、氧化镁、氧化钛、氧化锆中的任一种或其组合。

8. 根据权利要求 7 所述的涂覆浆料，其特征在于，所述溶剂在浆料中的重量比为 70-95wt%，优选的所述溶剂为丙酮、N-甲基吡咯烷酮、DMAc 中的一种或其组合。

10 9. 一种涂覆隔膜，其特征在于，包括基材以及聚合物层，所述聚合物层涂覆在所述基材的单面或双面；其中，所述聚合物层包含选自酰亚胺基、芳杂环、芳环中的至少两种官能团，以及选自酯基、醚键、硫醚键、酮基、酰胺基、酚羟基醚、甲基、亚甲基、三氟甲基、C-F 键中的至少一种官能团。

15 10. 一种涂覆隔膜，其特征在于，包括基材以及聚合物层，所述聚合物层涂覆在所述基材的单面或双面，且所述聚合物层由权利要求 1-8 任一项所述的涂覆浆料涂覆形成。

11. 一种涂覆隔膜，其特征在于，包括基材以及聚合物层，所述聚合物层涂覆在所述基材的单面或双面；所述涂覆隔膜的耐击穿电压为 2.1kV~5.0kV，击穿强度大于 4.5kV/mil。

20 12. 根据权利要求 9-11 任一项所述的涂覆隔膜，其特征在于，所述聚合物层的表层具有孔结构，优选的，所述孔结构为蜂窝状、密实的孔结构。

25 13. 根据权利要求 12 所述的涂覆隔膜，其特征在于，还包括陶瓷颗粒，所述陶瓷颗粒镶嵌于所述聚合物层中，呈岛状结构，优选的，所述岛状结构的直径为 0.5 μ m~2 μ m。

14. 一种权利要求 11-13 任一项所述的涂覆隔膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

提供基材；

制备浆料：把 5-20wt%的粘接性聚合物树脂加入溶剂中，充分溶解后，

- 得到涂覆浆料；其中，所述粘接性聚合物树脂包括 PVDF 基粘接性树脂聚合物、聚酰亚胺类粘接性树脂的组合，且所述聚酰亚胺类粘接性树脂与所述 PVDF 基粘接性树脂聚合物质量比为 50~85：15~50；或者所述粘接性聚合物树脂包括至少两种聚酰亚胺类粘接性树脂的组合，所述至少两种聚
- 5 酰亚胺类粘接性树脂包括第一聚酰亚胺类粘接性树脂以及第二聚酰亚胺类粘接性树脂，且所述第一聚酰亚胺类粘接性树脂与所述第二聚酰亚胺类粘接性树脂的质量比为 50~85：15~50；

涂覆：将上述制得的涂覆浆料涂覆于所述基材的至少一表面上，在所述基材上形成聚合物层。

- 10 15. 一种电池，其特征在于，包括涂覆隔膜、正极、负极和电解质，所述涂覆隔膜为权利要求 9-14 任一项所述的涂覆隔膜。