

涂覆浆料、隔膜、隔膜的制备方法及其电池

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。应用于 HEV（Hybrid Electric Vehicle，混合动力汽车）、EV（Electric Vehicle，电动汽车）、储能领域的锂离子电池隔膜需要具有高耐热、低阻抗、高粘接等性能要求。

15

发明内容

 本发明提供一种涂覆浆料、隔膜、制备方法及其电池，以提高油性涂覆电池隔膜的耐热性和破膜温度。

20 根据本发明的第一方面，提供了一种涂覆浆料，主要成分包含溶剂、超高耐热性聚合物树脂粘结剂、辅助粘接剂、交联剂以及无机填料。

 一些实施例中，所述超高耐热性聚合物树脂粘结剂的熔点为 200℃ 以上，所述超高耐热性聚合物树脂粘结剂的添加量为 1-60wt%，所述超高耐热性聚合物树脂粘结剂选自聚酰亚胺、醚酞型聚酰亚胺、氟酞型聚酰亚胺、酮酞型聚酰亚胺、双马来酞亚胺低聚物、烯基封端型聚酰亚胺低聚物中的一种或两

25 种。

 一些实施例中，所述辅助粘接剂的添加量为 1-20wt%，所述辅助粘接剂选自丙烯酸酯类聚合物、聚丙烯酸类、聚氨酯丙烯酸酯、聚硅氧烷甲基丙烯酸酯、PVDF 均聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物中的一种或几种。

一些实施例中，所述交联剂的添加量为 0.001-6wt%，所述交联剂选自二乙烯三胺、乙二胺、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷、间苯二胺、二氨基二苯基甲烷、ITX、二苯甲酮、对-二甲基氨基苯甲酸乙酯中的一种或几种。

一些实施例中，所述无机填料的添加量为 1-70wt%；所述无机填料的粒
5 径为 0.1~0.8 μ m。

一些实施例中，所述无机填料选自 Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、MgO、CaO、AlOOH、SiC 中的一种或几种。

一些实施例中，所述油性涂覆浆料的固含量为 7-20wt %。

一些实施例中，所述溶剂为 NMP 溶剂。

10 根据本发明的第二方面，提供了一种隔膜，包括前述的涂覆浆料及基材，所述涂覆浆料涂覆于所述基材的至少一表面，并加以设定能量及波长的紫外光辐射处理，得到紫外交联的所述隔膜。

一些实施例中，所述基材的厚度为 5-20 μ m。

一些实施例中，所述基材为 PE 湿法隔膜。

15 根据本发明的第三方面，提供了一种隔膜，包括前述的涂覆浆料及基材，所述涂覆浆料涂覆于所述基材的至少一表面，所述隔膜的破膜温度大于 180°C，其击穿电压大于 2.1KV，且每单位厚度击穿电压大于 5.1KV/mil。

一些实施例中，所述隔膜的 MD 方向的破膜温度大于 210°C，其 TD 方向的破膜温度大于 190°C。

20 根据本发明的第四方面，提供了一种前述隔膜的制备方法，包括以下步骤：

（1）制备浆料：把不多于 60wt%的超高耐热性聚合物树脂粘结剂、1-20wt%的辅助粘接剂加入溶剂中，充分溶解后，加入 1-70wt%的无机填料，并分散均匀，得到预混浆料；将交联剂加入到溶剂中完全溶解，得到交联剂
25 溶液；将所述交联剂溶液按照 0.001-6wt%的交联量加入到所述预混浆料中，得到浆料；

（2）涂覆：将上述制得的浆料涂覆于基材的至少一表面；

（3）相转化：涂覆后得到的隔膜浸入装有第一溶剂和非溶剂混合液的凝固槽中进行相转化；

(4) 干燥：将上述步骤(3)所得产品冲洗、干燥，干燥后得到复合隔膜；

(5) 紫外交联：将所述复合隔膜通过紫外光辐射引发交联反应，获得紫外交联复合隔膜。

5 一些实施例中，所用紫外光波长在 210nm-420nm 范围内，紫外交联时间为 0.001s-10s，辐射光强度为 50mj/cm² 以上。

一些实施例中，所述第一溶剂占所述第一溶剂与所述非溶剂的质量总和的比例为 20-30wt%。

根据本发明的第四方面，提供了一种电池，包括隔膜、正极、负极和电
10 解质，所述隔膜为前述的隔膜。

与现有技术相比，本发明至少具有以下技术效果：

用简单的配方和工艺、更低的成本成功提高了隔膜的耐热性和破膜温度，极大地提高了电池的安全性。

15 附图说明

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隔膜的制备方法的流程示意图。

具体实施方式

20 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：

25 其中，为了保证耐热性，一种方式是采用 CCS+NIPS 分层涂覆制备工艺，即，首先在 PP 或 PE 或 PP/PE/PP 基膜上双面或单面涂覆陶瓷层，以保证其耐热性，之后在陶瓷层上进行粘结性树脂涂覆，以满足其粘接性能，但是分层涂覆工艺的生产工序较为复杂，不利于成本控制以及生产管理。

另一种方式是油性混合涂覆，也就是选择高耐热性粘接剂树脂（例如聚
30 醚酰亚胺）和光引发剂涂覆在基膜上，然后进行 UV 交联。但是常规的油性

混合涂覆工艺，其耐热性没有分层涂覆的好。申请人经实验验证和分析，发现油性混合涂覆工艺耐热性较差的原因在于：高耐热性粘接剂树脂本身的主链很稳定，因而交联效果较差。

为了解决油性混合涂覆耐热性差的问题，申请人进行了一系列的理论研究和实验验证，比如申请人尝试了将常规的高耐热性粘接剂树脂替换为超高耐热性粘接剂树脂（例如聚醚酰亚胺），但是耐热性的提高并不明显。

作为进一步研究方式，申请人在将常规的高耐热性粘接剂树脂替换为超高耐热性粘接剂树脂（例如聚醚酰亚胺）的同时，添加了陶瓷填料，以期进一步提高耐热性。但是实际工艺中发现，在此基础上很难用现有的油性涂覆工艺完成，经过一系列分析和实验后发现，原因是聚醚酰亚胺溶解后涂覆到基膜上时的粘附性不好，而油性涂覆工艺是需要经过凝固槽浸泡的，在浸泡的过程中，聚醚酰亚胺会脱落，从而对最终的产品性能造成影响。

因而，本申请的技术方案是在研究油性混合涂覆工艺的上述问题并经过系列研究和实验后得出的，旨在解决如何提高油性混合涂覆工艺制得的隔膜的耐热性、如何避免涂覆的浆料在经凝固槽浸泡的过程中脱落的问题。

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，主要成分包含溶剂、超高耐热性聚合物树脂粘结剂、辅助粘接剂、交联剂以及无机填料。

所述超高耐热性聚合物树脂粘结剂的熔点可以为 200℃ 以上，所述超高耐热性聚合物树脂粘结剂的添加量可以为 1-60wt%，所述超高耐热性聚合物树脂粘结剂可以选自聚醚酰亚胺、醚酞型聚醚酰亚胺、氟酞型聚醚酰亚胺、酮酞型聚醚酰亚胺、双马来酰亚胺低聚物、烯基封端型聚醚酰亚胺低聚物中的一种或两种。进一步优选地，所述超高耐热性聚合物树脂粘结剂的添加量可以为 15-60wt%。

例如，所述超高耐热性聚合物树脂粘结剂的添加量可以为 1wt%、5wt%、8wt%、15wt%、20wt%、25wt%、28wt%、30wt%、33wt%、38wt%、43wt%、47wt%、50wt%、56wt%、58wt%、60wt%中的任意点值及任意两个点值之间

的范围。

粘结剂是形成涂胶层必须使用的重要材料之一，其选择和使用显著影响锂离子电池隔膜的粘接性、耐热性以及电化学性能。长期以来，聚偏氟乙烯 (PVDF) 一直是电池工业中使用的重要粘结剂，也是锂离子电池最常用的粘
5 结剂，然而，随着清洁生产的日益迫切和高性能动力应用对电池性能要求的迅速提升，使用聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂存在的问题和不足日益显著，高性能粘结剂正在成为锂离子电池关键材料的一个重要研究方向。

本申请的所述超高耐热性聚合物树脂粘结剂区别于常规的聚合物树脂粘结剂（熔点一般为 130-160°C），本申请的超高耐热性聚合物树脂粘结剂不仅
10 具有超强的粘接性，而且还具有超高的耐热性、良好的电化学性能。综合满足这些性能要求，本申请选择聚酰亚胺、醚酞型聚酰亚胺、氟酞型聚酰亚胺、酮酞型聚酰亚胺、双马来酰亚胺低聚物、烯基封端型聚酰亚胺低聚物中的一种或两种。

为了防止聚酰亚胺等超高耐热性聚合物树脂粘结剂涂覆到基膜上时的
15 粘附性不好，而导致在经过凝固槽浸泡的过程中的脱落的问题，本申请的涂覆浆料中添加了辅助粘接剂。其中，所述辅助粘接剂的添加量可以为 1-20wt%，所述辅助粘接剂选自丙烯酸脂类聚合物、聚丙烯酸类、聚氨酯丙烯酸酯、聚硅氧烷甲基丙烯酸酯、PVDF 均聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物中的一种或几种。本申请选
20 择的这些辅助粘接剂使得涂层兼具耐热性、粘附性、适宜的溶胀性以及易发生紫外交联接枝作用的活性基团在浆料体系配伍中更稳定。且本申请的这些辅助粘接剂由于含有不饱和双键，可以提供不饱和双键，从而可以与本申请的上述超高耐热性聚合物树脂粘结剂有效配合，在紫外光的激发下，能够产生 UV 光固化交联活性基团，以有效地发生接枝和交联作用。

25 进一步优选地，所述辅助粘接剂的添加量可以为 7-19wt%。

例如所述辅助粘接剂的添加量可以为 1wt%、5wt%、7wt%、8wt%、10wt%、15wt%、17wt%、18wt%、20wt%中的任意点值及任意两个点值之间的范围。

所述交联剂的添加量可以为 0.001-6wt%，所述交联剂选自二乙烯三胺、乙二胺、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷、间苯二胺、二氨基二苯甲

烷、ITX、二苯甲酮、对-二甲基氨基苯甲酸乙酯中的一种或几种。交联剂的添加量与隔膜性能密切相关,如交联剂添加量过少,则交联固化程度不够,对破膜温度的改善可能达不到预期;如交联剂添加量过多则在隔膜中残留过多,并且导致成本增加。进一步优选地,所述交联剂的添加量为 0.01-5 wt%。

5 例如,所述交联剂的添加量为 0.01wt%、0.05wt%、0.07wt%、0.1wt%、0.5wt%、0.9wt%、1wt%、1.3wt%、1.7wt%、1.9wt%、2.1wt%、2.5wt%、2.9wt%、3.1wt%、3.5wt%、3.9wt%、4.1wt%、4.5wt%、4.9wt%、5.1wt%、5.5wt%、5.9wt%、6wt%中的任意点值及任意两个点值之间的范围。

其中,所述无机填料的添加量可以为 1-70wt%;所述无机填料的粒径为
10 0.3~0.8 μ m。在一些具体的实施例中,无机填料可以是陶瓷颗粒。可以理解,本申请所说的填料粒径是指无机填料的二次颗粒粒径。

一些实施例中,所述无机填料选自 Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、MgO、CaO、AlOOH、SiC 中的一种或几种。

进一步优选地,所述无机填料的添加量为 10-70wt%。例如,所述无机填
15 料的添加量为 10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%、32wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%、55wt%、57wt%、60wt%、50wt%、65wt%、70wt%中的任意点值及任意两个点值之间的范围。

本申请通过添加无机填料,使其均匀地分散排布在涂层中,能够更好地保证热量的均一传递。

20 一些实施例中,所述油性涂覆浆料的固含量为 7-20wt %。例如,所述油性涂覆浆料的固含量可以为 7wt%、8wt%、9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、13wt%、14wt%、15wt%、16wt%、17wt%、18wt%、19wt%、20wt%中的任意点值及任意两个点值之间的范围。

一些实施例中,所述溶剂为 NMP 溶剂。

25 本发明还提供一种隔膜,包括前述的涂覆浆料及基材,所述涂覆浆料涂覆于所述基材的至少一表面(可以是一面或两面),并加以设定能量及波长的紫外光辐射处理,得到紫外交联的所述隔膜。

所述基材为 PE 湿法隔膜,包括但不限于聚烯烃微孔膜(聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等)、聚酰亚胺微孔膜、无纺布隔膜、多层复合隔膜、陶瓷

涂覆隔膜、聚合物涂覆隔膜等。所述基材的厚度为 5-20 μm 。

本发明的隔膜在紫外光辐射处理过程中，浆料中的交联剂在设定波长及能量的紫外光辐射下可从基态跃迁至激发态，从体系有机物中的 C-H 结构夺取 H 离子，同时产生有机物大分子自由基，当它们之间互相终止时，

5 有机物大分子发生交联，使无机填料表面活性基团和超高耐热聚合物树脂粘结剂之间以及超高耐热聚合物树脂粘结剂本身分子间发生分子链接枝、聚合作用形成均匀的大分子网络结构，由于无机填料的均匀分布极大地保证了热量均一、迅速地传递，加上超高耐热聚合物树脂粘接剂交联网络结构，极大地提升了隔膜的整体耐热性，150 $^{\circ}\text{C}$ *30min 热收缩率小于 10%。

10 此外，本申请获得的隔膜还具有优异的破膜温度，常规产品破膜温度约 150 $^{\circ}\text{C}$ ，本发明产品破膜温度 180 $^{\circ}\text{C}$ 以上。进一步提升了产品的安全性能。

请参考图 1，如图 1 所示，本发明还提供了一种前述隔膜的制备方法，包括以下步骤：

S1：制备浆料：把不多于 60wt% 的超高耐热性聚合物树脂粘结剂、1-20wt% 的辅助粘接剂加入溶剂中，充分溶解后，加入 1-60wt% 的无机填料，并分散均匀，得到预混浆料；将交联剂加入到溶剂中完全溶解，得到交联剂溶液；将所述交联剂溶液按照 0.001-6wt% 的交联量加入到所述预混浆料中，得到浆料；

15

S2：涂覆：将上述制得的浆料涂覆于基材的至少一表面；

20 S3：相转化：涂覆后得到的隔膜浸入装有第一溶剂和非溶剂混合液的凝固槽中进行相转化；

S4：干燥：将上述步骤 S3 所得产品冲洗、干燥，干燥后得到复合隔膜；

S5：紫外交联：将所述复合隔膜通过紫外光辐射引发交联反应，获得紫外交联复合隔膜。

25 在一些优选的实施例中，所用紫外光波长在 210nm-420nm 范围内，紫外交联时间为 0.001s-10s，辐射光强度为 50mj/cm² 以上。

在一些优选的实施例中，所述第一溶剂占所述第一溶剂与所述非溶剂的质量总和的比例为 20-30wt%。

本发明还提供了一种隔膜，包括前述的涂覆浆料及基材，所述涂覆浆料

涂覆于所述基材的至少一表面，所述隔膜的破膜温度大于 190°C，其击穿电压大于 2.1KV，且每单位厚度击穿电压大于 5.1KV/mil。

一些实施例中，所述隔膜的 MD 方向的破膜温度大于 210°C，其 TD 方向的破膜温度大于 190°C。

5 关于本发明提供的隔膜的性能具体可参见表 1。

本发明还提供了一种电池，包括隔膜、正极、负极和电解质，所述隔膜为前述的隔膜。

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

S1：制备浆料：把超高耐热性聚合物树脂粘结剂、辅助粘接剂加入 NMP 溶剂中，50-70°C 温度下持续搅拌 12h~24h 得到预混浆料 A；待预混浆料 A 中的聚合物完全溶解后，将无机填料（粒径 D50=0.3~0.8 μm）加入到预混浆料 A，在 30~50°C 温度、1800rpm/min 搅拌速度下充分搅拌 120min，混合分散均匀得到预混浆料 B；另将交联剂加入到 NMP 溶剂中完全溶解，得到浓度为 20% 的交联剂溶液；将所述交联剂溶液按照 3wt% 的添加量加入到所述预混浆料 B 中，控制浆料总固含量为 12%，得到浆料；

S2：涂覆：将上述制得的浆料涂覆于基材的至少一表面；具体的，准备 PE 湿法隔膜作为基材；采用微凹辊将上述制得的浆料涂覆于基材相对的两个表面，涂覆速度 60m/min；

S3：相转化：涂覆后得到的隔膜浸入温度为 25°C、装有第一溶剂和非溶剂混合液的凝固槽中进行相转化；其中第一溶剂占所述第一溶剂与所述非溶剂的质量总和的比例为 25wt%；

S4：干燥：将上述步骤 S3 所得产品冲洗、干燥，干燥后得到复合隔膜；

25 S5：紫外交联：将所述复合隔膜通过紫外光辐射引发交联反应，获得紫外交联复合隔膜。所用紫外光波长在 250nm-390nm 范围内，紫外交联时间 0.6s，辐射光强度至少达到 50mj/cm²。其中，整线生产速度为 30m/min。

其中，紫外光的波长是在一定范围内波动的，因此在其他实施例中，紫外光可以是 210~310nm、250~390nm、280~420nm 等范围值，在波长范围值

一定的情况下，紫外交联时间与辐射光强度对交联效果的影响较大，由于配方中含有无机粒子对紫外光有一定的遮蔽作用，当紫外光强度低于 $50\text{mj}/\text{cm}^2$ 时，交联效果较差。

- 在实施例其中，所使用的超高耐热性聚合物树脂粘结剂为聚醚酰亚胺，
5 辅助粘接剂为聚氨酯丙烯酸酯，无机填料为氧化铝陶瓷粉体，交联剂为 ITX；
其中，所使用的超高耐热性聚合物树脂粘结剂：辅助粘接剂：无机填料的质量比例为 60:8:32。基材的厚度为 $10.4\mu\text{m}$ 。

实施例 2

- 10 实施例 2 与实施例 1 的不同之处在于：所使用的超高耐热性聚合物树脂
粘结剂：辅助粘接剂：无机填料的质量比例为 25:8:57。基材的厚度为
 $11.9\mu\text{m}$ 。实施例 2 的其他方面与实施例 1 相同，在此不再赘述。

实施例 3

- 15 实施例 3 与实施例 1 的不同之处在于：所使用的辅助粘接剂为
P(VDF-HFP)，交联剂为二乙烯三胺；其中，所使用的超高耐热性聚合物
树脂粘结剂：辅助粘接剂：无机填料的质量比例为 25:10:65。基材的厚度
为 $11.7\mu\text{m}$ 。实施例 3 的其他方面与实施例 1 相同，在此不再赘述。

20 实施例 4

实施例 4 与实施例 1 的不同之处在于：所使用的辅助粘接剂为
P(VDF-HFP)，交联剂为二乙烯三胺；其中，所使用的超高耐热性聚合物
树脂粘结剂：辅助粘接剂：无机填料的质量比例为 25:18:57。基材的厚度
为 $11.8\mu\text{m}$ 。实施例 4 的其他方面与实施例 1 相同，在此不再赘述。

25

实施例 5

实施例 5 与实施例 1 的不同之处在于：所使用的辅助粘接剂为
P(VDF-HFP)，交联剂为二乙烯三胺；其中，所使用的超高耐热性聚合物
树脂粘结剂：辅助粘接剂：无机填料的质量比例为 60:8:32。基材的厚度为

11.6 μm 。实施例 5 的其他方面与实施例 1 相同，在此不再赘述。

实施例 6

5 实施例 6 与实施例 1 的不同之处在于：交联剂为 ITX+二乙烯三胺；其中，所使用的超高耐热性聚合物树脂粘结剂：辅助粘接剂：无机填料的质量比例为 25:8:57。基材的厚度为 11.7 μm 。实施例 6 的其他方面与实施例 1 相同，在此不再赘述。

实施例 7

10 实施例 7 与实施例 1 的不同之处在于：所使用的第一聚合物为聚醚酰亚胺+双马来酰亚胺；辅助粘接剂为 P(VDF-HFP)，交联剂为 ITX+二乙烯三胺；其中，所使用的超高耐热性聚合物树脂粘结剂：辅助粘接剂：无机填料的质量比例为 10:20:70。基材的厚度为 12 μm 。实施例 7 的其他方面与实施例 1 相同，在此不再赘述。

15

实施例 8

实施例 8 与实施例 1 的不同之处在于：所使用的第一聚合物为聚醚酰亚胺+双马来酰亚胺；辅助粘接剂为 P(VDF-HFP)，交联剂为 ITX+二乙烯三胺；其中，所使用的超高耐热性聚合物树脂粘结剂：辅助粘接剂：无机填
20 料的质量比例为 55:15:30。基材的厚度为 12 μm 。实施例 8 的其他方面与实施例 1 相同，在此不再赘述。

对比例 1

对比例 1 与实施例 1 的不同之处在于：使用 P(VDF-HFP)代替实施例 1
25 的超高耐热性聚合物树脂粘结剂，其中，所使用的 P(VDF-HFP)：辅助粘接剂：无机填料的质量比例为 60:8:32。基材的厚度为 10.6 μm 。对比例 1 的其他方面与实施例 1 相同，在此不再赘述。

对比例 2

对比例 2 与实施例 1 的不同之处在于：不添加辅助粘接剂，其中，所使用的超高耐热性聚合物树脂粘结剂：辅助粘接剂：无机填料的质量比例为 60:/:40。基材的厚度为 12 μ m。对比例 2 的其他方面与实施例 1 相同，在此不再赘述。

5

请参考表 1，表 1 给出了上述实施例 1-6 和对比例 1-2 得到的对应的隔膜的性能。

其中，150°C *30min 热收缩测试方法为：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，
10 上下层铺 A4 纸张为：上 5 张，下 5 张；接着，将烘箱温度设定为 150°C，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，
15 按照测试要求设定测试时间 30min，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 $\times$ 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。

20 极片粘接性能是指隔膜相对的两面对极片的粘接力测试情况，电极片粘接性能的测试方法为：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° C 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。
25

耐击穿电压的测试方法为：用 TH9320 耐压测试仪进行耐击穿电压测试：设置参数：输出电压 6KV，输出电流 1mA，上升时间 30s；将铜导体轻轻地放置于隔膜样品上，点击 START 启动按钮，仪器开始测试，并自动记录下数据。

每单位厚度击穿电压的计算方法为：每单位厚度击穿电压=耐击穿电压(KV)*25.4/隔膜厚度(μm)（其中 1mil=25.4μm）。

表 1

项目	150°C *30min 热收缩率		TMA 破膜温度 °C		电极片粘接性能 gf/2mm		耐击穿电压 KV	每单位厚度击穿电压 (KV/mil)
	MD	TD	MD	TD	A 面	B 面		
实施例 1	8	6	228.29	180.07	49	43	3.3	8.1
实施例 2	8	6.2	220	198.4	40	32	2.6	5.5
实施例 3	9	8.1	243	200.05	48	43	2.5	5.4
实施例 4	7.5	6.5	210.3	210	50	48	2.6	5.6
实施例 5	8.8	7.2	230	213.4	48	42	3.5	7.7
实施例 6	7.6	6	253	234	42	35	2.8	6.1
实施例 7	9.5	8	236	213	70	65	2.1	4.4
实施例 8	8.2	7	225	220	75	66	3.8	8.0
对比例 1	36	17.9	176	165.8	40	35	1.5	3.6
对比例 2	37	32	157.61	155.62	33	28	1.9	4.2

5 由表 1 可以看出，本申请极大地提升了隔膜的整体耐热性，实施例 1-实施例 8 的 150°C *30min 热收缩率小于 10%；而对比例 1 和对比例 2 的 150°C *30min 热收缩率均远大于 10%。此外，本申请获得的油性混合涂覆高耐热高粘接锂离子电池隔膜还具有优异的破膜温度，实施例 1-实施例 8 的破膜温度均在 180°C 以上，进一步提升了产品的安全性能。而对比例 1 和对比例 2 的破膜温度均低于 180°C。

10 其中，ITX 主要是对聚氨酯丙烯酸酯类物质起激发活性基团的作用，以进一步发生接枝交联，二胺类主要是对聚醚酰亚胺其激发活性基团的作用，以进一步发生断键、接枝、交联。当二者同时存在时，其交联作用会得到加强（如实施例 6）。由于隔膜的厚度有一定的差异，在此用每密耳单位厚度的击穿电压来表征耐击穿电压性能的提升（1mil=25.4μm）。

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的一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

- 5 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，主要成分包含溶剂、超高耐热性聚合物树脂粘结剂、辅助粘接剂、交联剂以及无机填料。

2. 根据权利要求 1 所述的涂覆浆料，其特征在于，所述超高耐热性聚合物树脂粘结剂的熔点为 200°C 以上，所述超高耐热性聚合物树脂粘结剂的添加量为 1-60wt%，所述超高耐热性聚合物树脂粘结剂选自聚酰亚胺、醚酞型聚酰亚胺、氟酞型聚酰亚胺、酮酞型聚酰亚胺、双马来酰亚胺低聚物、烯基封端型聚酰亚胺低聚物中的一种或两种。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的涂覆浆料，其特征在于，所述辅助粘接剂的添加量为 1-20wt%，所述辅助粘接剂选自丙烯酸酯类聚合物、聚丙烯酸类、聚氨酯丙烯酸酯、聚硅氧烷甲基丙烯酸酯、PVDF 均聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物中的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的涂覆浆料，其特征在于，所述交联剂的添加量为 0.001-6wt%，所述交联剂选自二乙烯三胺、乙二胺、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷、间苯二胺、二氨基二苯甲烷、ITX、二苯甲酮、对-二甲基氨基苯甲酸乙酯中的一种或几种。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的涂覆浆料，其特征在于，所述无机填料的添加量为 1-70wt%；所述无机填料的粒径为 0.3~0.8 μm。

6. 根据权利要求 5 所述的涂覆浆料，其特征在于，所述无机填料选自 Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、MgO、CaO、AlOOH、SiC 中的一种或几种。

7. 根据权利要求 1 所述的涂覆浆料，其特征在于，所述涂覆浆料的固含量为 7-20wt%。

8. 根据权利要求 1 所述的涂覆浆料，其特征在于，所述溶剂为 NMP 溶剂。

9. 一种隔膜，其特征在于，包括权利要求 1-8 中任一所述的涂覆浆料及基材，所述涂覆浆料涂覆于所述基材的至少一表面，并加以设定能量及波长的紫外光辐射处理，得到紫外交联的所述隔膜。

10. 根据权利要求 9 所述的隔膜，其特征在于，所述基材的厚度为 5-20μm。

11. 根据权利要求 10 所述的隔膜，其特征在于，所述基材为 PE 隔

膜。

12. 一种隔膜，其特征在于，包括基材及位于基材至少一表面的涂层，所述涂层由 1~8 任一所述涂覆浆料涂覆而成，所述隔膜的破膜温度大于 180°C，其击穿电压大于 2.1KV，且每单位厚度击穿电压大于 5.1KV/mil。

5 13. 根据权利要求 12 所述的隔膜，其特征在于，所述隔膜的 MD 方向的破膜温度大于 210°C，其 TD 方向的破膜温度大于 190°C。

14. 一种权利要求 9-13 任一项所述的隔膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 制备浆料：把不多于 60wt% 的超高耐热性聚合物树脂粘结剂、
10 1-20wt% 的辅助粘接剂加入溶剂中，充分溶解后，加入 1-70wt% 的无机填料，并分散均匀，得到预混浆料；将交联剂加入到溶剂中完全溶解，得到交联剂溶液；将所述交联剂溶液按照 0.001-6wt% 的交联量加入到所述预混浆料中，得到浆料；

(2) 涂覆：将上述制得的浆料涂覆于基材的至少一表面；

15 (3) 相转化：涂覆后得到的隔膜浸入装有第一溶剂和非溶剂混合液的凝固槽中进行相转化；

(4) 干燥：将上述步骤 (3) 所得产品冲洗、干燥，干燥后得到复合隔膜；

20 (5) 紫外交联：将所述复合隔膜通过紫外光辐射引发交联反应，获得紫外交联复合隔膜。

15. 根据权利要求 14 所述的隔膜的制备方法，其特征在于，所用紫外光波长在 210nm-420nm 范围内，紫外交联时间为 0.001s-10s，辐射光强度为 50mj/cm² 以上。

25 16. 根据权利要求 14 所述的隔膜的制备方法，其特征在于，所述第一溶剂占所述第一溶剂与所述非溶剂的质量总和的比例为 20-30wt%。

17. 一种电池，其特征在于，包括隔膜、正极、负极和电解质，所述隔膜为权利要求 9-13 任一项所述的隔膜。