

一种隔膜及其制备方法和电池

技术领域

5 本申请涉及锂离子电池领域，具体涉及一种隔膜及其制备方法和电池。

背景技术

10 锂离子电池是常见的电化学装置，应用广泛，例如广泛应用于新能源汽车、高端数码产品等领域。由于锂离子电池首次充放电过程中会在负极表面形成固态电解质界面膜（SEI 膜）等因素，会消耗锂离子电池中的活性锂离子，造成不可逆锂损耗，导致锂离子电池产生不可逆的容量损失，使得锂离子电池的容量下降。

15 举例来说，目前石墨负极的不可逆锂容量损失可达 10%左右，而掺硅负极（负极中掺杂有硅负极材料或者采用硅负极材料）的不可逆容量损失通常可高达 30%以上。其中，随着新能源汽车、高端数码产品等技术的发展，对锂离子电池的能量密度、循环寿命和安全性等性能提出了更高的要求，相对于石墨负极，掺硅负极具有更高的容量，因此掺硅负极逐渐得到广泛关注，但掺硅负极在电池循环过程中产生的较高的不可逆锂损失限制了其应用。

20 随着科技发展，对锂离子电池的循环寿命等性能提出了越来越高的要求，这就需要在电池充放电过程中对电池进行有效补锂，以缓解不可逆锂损耗导致的电池容量下降、循环寿命短等问题。虽然通过对电极片进行补锂（如正极补锂或负极补锂）能够在一定程度上补偿电池充放电循环过程中产生的不可逆锂损耗，但这类补锂方式普遍存在着在电极片中留存残留
25 物、电极片补锂加工难度大、影响电极片的结构或强度等问题，应用受限。

 因此，如何对电池进行有效补锂，降低电池内阻，提高电池的首周库伦效率和循环寿命等性能，仍然是本领域技术人员亟待解决的技术问题。

发明内容

本申请提供一种隔膜及其制备方法和电池，能够对电池进行有效补锂，降低电池内阻，提高电池的首周库伦效率和循环寿命等性能，有效克服现有技术存在的缺陷。

- 5 本申请的一方面，提供一种隔膜，包括基膜、以及位于所述基膜的至少一侧表面的补锂层，所述补锂层中的锂元素含量为 100ppm~20000ppm。

根据本申请的一实施方式，所述补锂层的锂元素含量为 500ppm~10000ppm。

- 根据本申请的一实施方式，所述补锂层包括纳米纤维含锂化合物；优选地，所述纳米纤维含锂化合物包括磺酸锂改性纤维素纳米晶须、羧酸锂改性纤维素纳米晶须、磺酸锂改性纤维素纳米纤维、羧酸锂改性纤维素纳米纤维、磺酸锂改性细菌纤维素、羧酸锂改性细菌纤维素、磺酸锂改性微米化纤维纤维素、羧酸锂改性微米化纤维纤维素中的一种或多种；优选地，所述纳米纤维含锂化合物中的锂元素含量为 50ppm~30000ppm，优选为 10 500ppm~20000ppm；优选地，所述纳米纤维含锂化合物的平均直径为 2nm-1 μ m，优选为 5nm~200nm；优选地，所述纳米纤维含锂化合物的平均长度 50nm~10 μ m，优选为 100nm~5 μ m；优选地，基于所述补锂层的总质量，所述纳米纤维含锂化合物的质量分数为 3%~80%。

- 根据本申请的一实施方式，所述补锂层包括聚丙烯酸类含锂胶黏剂；优选地，所述聚丙烯酸类含锂胶黏剂中的锂元素含量为 100ppm~30000ppm，优选为 500ppm~20000ppm；优选地，所述聚丙烯酸类含锂胶黏剂包括丙烯酸类结构单元和丙烯酰胺类结构单元；优选地，所述丙烯酸类结构单元包括丙烯酸结构单元、甲基丙烯酸结构单元、衣康酸结构单元、乌头酸结构单元中的一种或多种；优选地，所述丙烯酰胺类结构单元包括丙烯酰胺结构单元、甲基丙烯酰胺结构单元、N,N-二甲基丙烯酰胺结构单元、N-羟甲基丙烯酰胺结构单元中的一种或多种；优选地，所述聚丙烯酸类含锂胶黏剂由 20 丙烯酸类单体和丙烯酰胺类单体的共聚物与锂源反应制得；优选地，所述丙烯酸类单体与所述丙烯酰胺类单体的质量比为 1:9~9:1，优选 5:5~9:1；优选地，所述锂源包括氢氧化锂；优选地，基于所述补锂层的总质量，所述聚丙烯酸类含锂胶黏剂的质量分数为 2%~10%。
- 30

根据本申请的一实施方式，所述补锂层包括陶瓷材料；优选地，所述陶瓷材料包括氧化铝、勃姆石、钛酸钡、氮化铝、氧化硅、氧化镁、氢氧化镁中的一种或多种；优选地，所述陶瓷材料的粒径 $D_{95} \leq 400\text{nm}$ ；优选地，基于所述补锂层的总质量，所述陶瓷材料的质量分数为 10%~95%。

- 5 根据本申请的一实施方式，所述补锂层包括表面活性剂；优选地，所述表面活性剂包括聚醚硅氧烷共聚物、炔二醇类共聚物、脂肪醇聚醚硅氧烷共聚物中的一种或多种；优选地，基于所述补锂层的总质量，所述表面活性剂的质量分数为 0.1%~0.8%。

根据本申请的一实施方式，所述补锂层的厚度为 $0.3\mu\text{m}$ ~ $4\mu\text{m}$ ，优先为
10 $0.5\mu\text{m}$ ~ $2\mu\text{m}$ 。

根据本申请的一实施方式，所述基膜的厚度为 $3\mu\text{m}$ ~ $25\mu\text{m}$ ，优先为 $5\mu\text{m}$ ~ $12\mu\text{m}$ 。

根据本申请的一实施方式，所述基膜的孔隙率为 20%~90%，优先为 30%~60%。

- 15 根据本申请的一实施方式，所述基膜包括聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚酰亚胺膜、芳纶、无纺布中的一种或多种。

根据本申请的一实施方式，所述隔膜在 $180^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 受热 $1\text{h} \pm 0.1\text{h}$ 后的热收缩率小于 5%。

- 需要说明的是，本申请所用术语“ $\pm$ ”是指一个特定值可在一定范围内变化，属于正常的实际过程的浮动，例如，上述 $180^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 是指在测试隔膜热收缩率时，测试温度并非必须是绝对的 180°C ，而是可以在 175°C ~ 185°C 的范围内变动，即，可在介于 175°C ~ 185°C 之间的任一个温度值下测试隔膜热收缩率，测隔膜热收缩率时的测试温度可在 175°C ~ 185°C 的范围内变动。
20

- 本申请的另一方面，提供一种上述隔膜的制备方法，包括以下步骤：将用于形成所述补锂层的补锂浆料涂布于所述基膜的至少一侧表面，经烘干后，在所述基膜的至少一侧表面形成所述补锂层，制得所述隔膜。
25

- 根据本申请的一实施方式，所述补锂浆料含有纳米纤维含锂化合物、聚丙烯酸类含锂胶黏剂、陶瓷材料和表面活性剂；优选地，基于纳米纤维含锂化合物、聚丙烯酸类含锂胶黏剂、陶瓷材料和表面活性剂的总质量，所述纳米纤维含锂化合物的质量分数为 3%~80%，所述聚丙烯酸类含锂胶黏
30

剂的质量分数为 2%~10%，所述陶瓷材料的质量分数为 10%~95%，所述表面活性剂的质量分数为 0.1%~0.8%。

本申请的另一方面，提供一种电池，包括上述隔膜。

5 本申请提供的隔膜及其制备方法和电池，在隔膜的基膜表面设置补锂层，并控制补锂层中的锂元素含量为 100ppm~20000ppm，能够对电池进行有效补锂，降低电池内阻，提高电池的首周库伦效率和循环寿命等性能。

此外，本申请在隔膜的基膜表面设置上述补锂层，在实现对电池进行有效补锂的同时，补锂层还作为隔膜的一部分，维持隔膜的力学强度等性能，实现隔膜补锂和力学性能的兼顾。

10 此外，相对于对电极片进行补锂（如正极补锂或负极补锂），本申请对隔膜进行补锂（即在隔膜的基膜表面设置补锂层），通过隔膜补偿电池充放电过程中造成的不可逆锂损耗，在实现对电池进行有效补锂的同时，还具有补锂工艺简单、不会在电极片中引入残留物、以及不会影响电极片的结构或强度等优势，从而可进一步保证电池的电化学性能。

15

附图说明

图 1 为本申请一实施例的正极片、隔膜、负极片的层叠结构示意图。

附图标记说明：1：正极片；11：正极集流体；12：正极涂层；2：负极片；21：负极集流体；22：负极涂层；3：隔膜；31：基膜；32：补锂层。

20

具体实施方式

为使本领域技术人员更好地理解本申请的方案，下面对本申请作进一步地详细说明。

25 本申请实施例提供一种隔膜 3，如图 1 所示，该隔膜包括基膜 31、以及位于基膜 31 的至少一侧表面的补锂层 32，补锂层 32 中的锂元素含量为 100ppm~10000ppm。

在电池中，隔膜 3 主要起到防止正极片 1 和负极片 2 接触、并允许活性锂离子迁移通过的作用，具体来说，隔膜 3 间隔在正极片 1 和负极片 2 之间，以防止正负极接触短路、以及由此导致的电池爆炸等风险，在电池充放电循环过程中，活性锂离子穿过隔膜 3，在正负极之间往返迁移，以在正负极中进行

30

脱嵌，实现电池的充放电过程。

根据发明人的研究分析，通过在隔膜 3 的基膜 31 表面设置补锂层 32，并控制补锂层 32 中的锂元素含量为 100ppm~20000ppm，能够使隔膜 3 在电池充放电过程中有效释放活性锂离子，从而对电池进行有效补锂，降低电池内阻，提高电池的首次库伦效率（或称首周库伦效率）和循环寿命等性能，克服电池充放电循环过程中产生的不可逆锂损失、以及由此导致的电池容量下降、循环寿命低等问题。

此外，发明人经长期研究发现，补锂层 32 中的锂元素含量不仅会影响隔膜 3 补锂效果，而且会影响补锂层 32 的水分含量，具体来说，补锂层 32 中的锂元素主要以锂盐的形式存在，而锂盐容易吸水，因此，若补锂层 32 中的锂元素含量过高，则容易导致补锂层 32 的含水量高，影响电池的循环性能。而本申请实施例中，通过控制补锂层 32 中的锂元素含量在 100ppm~20000ppm 的范围内，能够在保证补锂效果的同时控制补锂层 32 的水分含量，避免水分过高而影响电池的性能和使用。

示例性地，补锂层 32 中的锂元素含量可以为 100ppm、400 ppm、480 ppm、500 ppm、520 ppm、800 ppm、880 ppm、1000 ppm、1500 ppm、2000 ppm、2500 ppm、2800 ppm、3000 ppm、3500 ppm、4000 ppm、4200 ppm、4500 ppm、5000 ppm、6000 ppm、7000 ppm、8000 ppm、9000 ppm、10000 ppm、20000 ppm 或其中的任意两者组成的范围。

在一些优选实施例中，上述补锂层 32 中的锂元素含量可以为 500ppm~10000ppm，相对而言，补锂层 32 中的锂元素含量不低于 500ppm，利于进一步提高补锂效果，而若补锂层中的锂元素含量超过 10000ppm，则影响电池生产效率，在采用隔膜制备电池的过程中，注液后要经过相对较长时间的高温烘烤，以去除水分，因而提高了电池生产成本。

本申请实施例中，如无特别说明，所述的锂元素含量是指锂元素的质量含量。本申请实施例可通过本领域常规方法测得隔膜 3 的补锂层 32 中的锂元素含量，例如，通过 ICP（电感耦合等离子体）法测试测得。

本申请实施例中，补锂层 32 包括补锂材料，补锂材料含有锂元素，其可作为锂离子来源提供锂离子，使隔膜 3 在电池的充放电过程中有效释放活性锂离子，实现对电池的有效补锂。

根据发明人的研究，补锂层 32 中的补锂材料可以包括纳米纤维含锂化合物，纳米纤维含锂化合物在电池的充放电循环过程中可以有效释放活性锂离子，实现对电池的有效补锂，同时，纳米纤维含锂化合物具有一维纳米结构，作为隔膜 3 的组成材料，不仅形成更紧密的堆叠结构增强隔膜 3 的强度等性质，例如改善隔膜 3 的耐热收缩性等性能，而且一维纳米结构利于形成足够的接触点，为锂离子的传输提供更充足的传输路径，从而进一步保证电池的电化学性能和安全性能。

经进一步研究，纳米纤维含锂化合物可包括磺酸锂和/或羧酸锂改性的纳米纤维化合物，亦即，纳米纤维含锂化合物可包括磺酸锂改性纳米纤维化合物、羧酸锂改性纳米纤维化合物、磺酸锂和羧酸锂改性纳米纤维化合物，通过在补锂层 32 中引入磺酸锂和/或羧酸锂改性的纳米纤维化合物，利于释放活性锂离子，实现对电池的补锂效果，同时改善隔膜 3 的强度等性质。

本申请实施例中，可通过常规方法对纤维原料进行磺酸锂和/或羧酸锂改性，以制得磺酸锂和/或羧酸锂改性的纳米纤维化合物。

举例来说，磺酸锂改性纳米纤维化合物的制备过程可包括：采用硫酸对纤维原料进行氧化后，再采用氢氧化锂（LiOH）中和，即得到磺酸锂改性纳米纤维化合物。其中，纤维原料例如包括棉花。

举例来说，羧酸锂改性纳米纤维化合物的制备过程可包括：（1）将纤维原料与氯乙酸盐在碱性条件下进行醚化反应，得到接枝有乙酸盐的纤维材料；（2）将接枝有乙酸盐的纤维材料和酸发生置换反应，以使接枝有乙酸盐的纤维材料中的乙酸盐形成乙酸，即得到纤维乙酸类材料；（3）将纤维乙酸类材料和氢氧化锂（LiOH）发生中和反应，得到羧酸锂改性纳米纤维化合物。

其中，步骤（1）中，所用氯乙酸盐具体可包括氯乙酸钠，在进行醚化反应时可通过氢氧化钠（NaOH）提供碱性条件，所得到的接枝有乙酸盐的纤维材料为接枝有乙酸钠的纤维材料，亦即，步骤（1）中，可以将纤维原料与氯乙酸钠在 NaOH 存在下进行醚化反应，得到接枝有乙酸钠的纤维材料。其中，所用纤维原料例如包括棉花。

步骤（2）中，在进行置换反应时，所用的酸的强度强于乙酸，所用的酸具体可包括硫酸，即可通过将接枝有乙酸盐的纤维材料和硫酸反应（置换反应），以使接枝有乙酸盐的纤维材料中的乙酸盐形成乙酸，得到纤维乙酸类材

料。

具体地，纳米纤维化合物为有机纳米纤维化合物，有机纳米纤维化合物可包括纤维素纳米纤维化合物，例如包括纤维素纳米晶须、纤维素纳米纤维、细菌纤维素纤维、微米化纤维纤维素（MFC）中的一种或多种，纤维素纳米纤维化合物表面具有足够多的反应活化点，有利于与锂化合物进行改性反应并有利于锂化接枝的稳定性，且协同纤维素纳米纤维化合物的一维纳米结构，从而提高了化合物的锂化接枝密度，通过采用磺酸锂和/或羧酸锂对这类纤维素纳米纤维化合物进行改性，得到相应的磺酸锂和/或羧酸锂的改性纳米纤维化合物，再将磺酸锂和/或羧酸锂的改性的纳米纤维化合物引入到隔膜 3 的补锂层 32 中，从而提升了隔膜 3 的含锂密度，利于隔膜 3 在电池充放电过程中有效释放活性锂离子，提高补锂效果，同时兼顾改善隔膜 3 的强度等性质。

在一些优选实施例中，纳米纤维含锂化合物可包括磺酸锂改性纤维素纳米晶须、羧酸锂改性纤维素纳米晶须、磺酸锂改性纤维素纳米纤维、羧酸锂改性纤维素纳米纤维、磺酸锂改性细菌纤维素、羧酸锂改性细菌纤维素、磺酸锂改性微米化纤维纤维素、羧酸锂改性微米化纤维纤维素中的一种或多种。通过在隔膜 3 的补锂层 32 中引入这类纳米纤维含锂化合物，更利于隔膜 3 在电池充放电过程中有效释放活性锂离子，提高补锂效果，同时兼顾改善隔膜 3 的强度等性质。

一般情况下，纳米纤维含锂化合物的直径为纳米级，即补锂层 32 中的纳米纤维含锂化合物的平均直径小于或等于 $1\mu\text{m}$ ，如此，在隔膜 3 的补锂层 32 中引入纳米纤维含锂化合物，利于隔膜 3 在电池充放电过程中有效释放活性锂离子，提高补锂效果，同时纳米纤维含锂化合物的平均直径小于或等于 $1\mu\text{m}$ ，利于降低补锂层 3 的厚度，减少其对隔膜 3 的透气性的影响，同时可降低隔膜 3 的厚度，缩短锂离子在隔膜 3 中的传输路径，且纳米级的平均直径进一步利于提高隔膜的含锂密度，进而降低电池阻抗，改善提高电池的首周库伦效率和循环寿命等性能。

进一步综合考虑隔膜 3 的补锂效果、阻抗和隔膜 3 的力学性能等因素，纳米纤维含锂化合物的平均直径可以为 $2\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ ，例如 2nm 、 5nm 、 10nm 、 50nm 、 70nm 、 100nm 、 150nm 、 200nm 、 300nm 、 400nm 、 500nm 、 600nm 、

700nm、800nm、900nm、1 μ m 或其中的任意两者组成的范围，进一步优选为 5nm-200nm。

一般情况下，可通过涂布法制得隔膜 3，即，将用于形成补锂层 32 的补锂浆料涂布于基膜 31 的表面，形成补锂层 32，以制得隔膜 3。其中，补锂浆料含有纳米纤维含锂化合物，纳米纤维含锂化合物的直径和长度等尺寸不仅会影响隔膜 3 在电池放电过程中有效释放活性锂离子，而且会影响隔膜 3 的制备效率和良率。

经进一步研究，综合考虑隔膜 3 的补锂效果、力学强度、以及制备效率和良率等因素，纳米纤维含锂化合物的平均长度优选为 50nm~10 μ m，例如 50nm、80 nm、100 nm、150 nm、200 nm、500 nm、1 μ m、1.5 μ m、2 μ m、2.5 μ m、3 μ m、3.5 μ m、4 μ m、4.5 μ m、5 μ m、6 μ m、7 μ m、8 μ m、9 μ m、10 μ m 或其中的任意两者组成的范围。纳米纤维含锂化合物选择合适的平均长度，有利于实现隔膜强度等力学性能的提升以及提供了合适的锂化接枝空间实现良好补锂效果两者的平衡，还进一步优化了补锂浆料的制浆质量和涂覆效率和良率。纳米纤维含锂化合物的平均长度进一步优选为 100nm~5 μ m。

本申请实施例可通过本领域常规方法测得纳米纤维含锂化合物的平均直径和平均长度等参数，例如，通过扫描电子显微镜（SEM）测得补锂层 32 中的纳米纤维含锂化合物的平均直径和平均长度等参数。

根据发明人的研究，纳米纤维含锂化合物中的锂元素含量优选为 50ppm~30000ppm，例如 50ppm、100 ppm、500 ppm、1000 ppm、2000ppm、3000 ppm、4000ppm、5000 ppm、8000 ppm、10000 ppm、13000 ppm、15000 ppm、17000ppm、18000 ppm、20000 ppm、25000 ppm、30000ppm 或其中的任意两者组成的范围。纳米纤维含锂化合物中的锂元素含量在合适的范围，既确保了隔膜的补锂效果及进一步利于避免纳米纤维锂含量过高影响水分含量的同时，还有利于确保纳米纤维含锂化合物具有合适的晶区含量，从而进一步提升隔膜 3 的耐热性，进而提高了电化学安全性和循环性能等。进一步纳米纤维含锂化合物中的锂元素含量优选为 500ppm~20000ppm。

具体实施时，在采用磺酸锂和/或羧酸锂对纳米纤维化合物进行改性的过程中，可以通过调控有磺酸锂和/或羧酸锂的用量等条件，以控制所得到

的磺酸锂和/或羧酸锂改性的纳米纤维化合物（纳米纤维含锂化合物）中的锂元素含量。

本申请实施例中，补锂层 32 中的补锂材料还可以包括聚丙烯酸类含锂胶黏剂，一方面，聚丙烯酸类胶黏剂可起到粘结作用，提高补锂层 32 中各组份（如纳米纤维含锂化合物等）之间的粘结性、以及补锂层 32 与基膜 31 的粘结性，从而提高隔膜 3 的结构稳定性，进一步保障隔膜 3 的耐热收缩性等性能，另一方面，聚丙烯酸类含锂胶黏剂可作为锂离子来源，使隔膜 3 在电池充放电过程中有效释放活性锂离子，进一步提高补锂效果。

经进一步研究，聚丙烯酸类含锂胶黏剂可以包括丙烯酸类结构单元和丙烯酰胺类结构单元。其中，丙烯酸类结构单元是指通过丙烯酸类单体聚合后而形成的结构单元，丙烯酰胺类结构单元（是指通过丙烯酰胺类单体聚合后而形成的结构单元）。

具体来说，聚丙烯酸类含锂胶黏剂可以是由丙烯酸类单体和丙烯酰胺类单体的共聚物与锂源反应制得，亦即，聚丙烯酸类含锂胶黏剂可以按照包括如下步骤的过程制得：使丙烯酸类单体和丙烯酰胺类单体进行聚合反应（或称共聚反应），制得共聚物；再将共聚物与锂源反应，制得聚丙烯酸类含锂胶黏剂。其中，经聚合反应后，丙烯酰胺类单体形成聚丙烯酸类含锂胶黏剂中的丙烯酰胺类结构单元，丙烯酸类单体形成丙烯酸类结构单元，经共聚物与锂源反应后，丙烯酸类结构单元形成聚丙烯酸类含锂胶黏剂中的丙烯酸锂结构单元，由此，使得聚丙烯酸类含锂胶黏剂包括丙烯酸类结构单元和丙烯酰胺类结构单元，其中，丙烯酸类聚合单元主要包括丙烯酸锂结构单元。

具体地，锂源可以包括氢氧化锂（LiOH），在聚丙烯酸类含锂胶黏剂的制备过程中，丙烯酸类单体和丙烯酰胺类单体共聚后，再通过 LiOH 中和（即共聚物和 LiOH 反应），主要使其中的丙烯酸类结构单元形成丙烯酸锂结构单元，制得聚丙烯酸类含锂胶黏剂。

具体地，丙烯酸类结构单元可以包括丙烯酸结构单元（丙烯酸单体聚合后形成的结构单元）、甲基丙烯酸结构单元（甲基丙烯酸单体聚合后形成的结构单元）、衣康酸结构单元（衣康酸单体聚合后形成的结构单元）、乌头酸结构单元（乌头酸单体聚合后形成的结构单元）中的一种或多种。

相应地，在聚丙烯酸类含锂胶黏剂的制备过程中，所用丙烯酸类单体可以包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、乌头酸中的一种或多种。

此外，丙烯酰胺类聚合单元可以包括丙烯酰胺结构单元（丙烯酰胺单体聚合后形成的结构单元）、甲基丙烯酰胺结构单元（甲基丙烯酰胺单体聚合后形成的结构单元）、N,N-二甲基丙烯酰胺结构单元（N,N-二甲基丙烯酰胺单体聚合后形成的结构单元）、N-羟甲基丙烯酰胺结构单元（N-羟甲基丙烯酰胺单体聚合后形成的结构单元）中的一种或多种。

相应地，在聚丙烯酸类含锂胶黏剂的制备过程中，所用丙烯酰胺类单体可以包括丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺中的一种或多种。

本申请实施例中，可通过红外光谱测试、质谱测试等方法检测补锂层 32 中的聚丙烯酸类含锂胶黏剂中的丙烯酸类结构单元和丙烯酰胺类结构单元等特征。

在一些实施例中，聚丙烯酸类含锂胶黏剂中，丙烯酸类结构单元和丙烯酰胺类结构单元的质量比可以为 1:9~9:1，例如 9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9 或其中的任意两者组成的范围，进一步优选为 5:5~9:1。通过控制丙烯酸类结构单元和丙烯酰胺类结构单元的质量比在上述范围内，利于进一步提高补锂效果，并改善补锂层 32 中的各组份之间的粘接性、以及补锂层 32 与基膜 31 之间的粘接性，从而改善隔膜 3 的结构稳定性等性能，同时进一步兼顾降低隔膜 3 的含水量，改善电池的电化学性能。

具体实施时，在聚丙烯酸类含锂胶黏剂的制备过程中，可以调控丙烯酸类单体与丙烯酰胺类单体的用量，使丙烯酸类单体与丙烯酰胺类单体的质量比为 1:9~9:1，例如 9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9 或其中的任意两者组成的范围，优选 5:5~9:1，以使制得的聚丙烯酸类含锂胶黏剂中的丙烯酸类结构单元和丙烯酰胺类结构单元亦基本满足该质量比。

在一些实施例中，聚丙烯酸类含锂胶黏剂中的锂元素含量可以为 100ppm~30000ppm，例如 100 ppm、400ppm、480ppm、500 ppm、520ppm、880ppm、1000 ppm、2800ppm、3000 ppm、4120ppm、4200ppm、5000 ppm、8000 ppm、9940ppm、10000 ppm、12000ppm、14000 ppm、16000 ppm、18000 ppm、20000 ppm、30000ppm 或其中的任意两者组成的范围，进一步

优选为 500ppm~20000ppm，这样，利于进一步改善补锂效果，同时进一步兼顾降低补锂层 32 的水分含量，改善电池使用性能。

具体实施时，在聚丙烯酸类含锂胶黏剂的制备过程中，可以通过调控丙烯酸类单体和锂源的用量等条件，以调控所制得的聚丙烯酸类含锂胶黏剂中的
5 的锂元素含量。

本申请实施例中，补锂层 32 还可以包括陶瓷材料，利于进一步兼顾改善隔膜 3 的透过性、以及隔膜 3 的热稳定性等性能，从而提高离子传导率和电化学安全性。

根据发明人的研究，补锂层 32 中，在纳米纤维含锂化合物、聚丙烯酸类含锂胶黏剂和陶瓷材料等组份的共存体系下，各组份可协同发挥如下作用：
10 （1）纳米纤维含锂化合物和聚丙烯酸类含锂胶黏剂作为锂源，提供活性锂离子，以补充电池充放电过程中的不可逆锂损耗，提高电池首次库伦效率，降低电池内阻，提高电池的循环性能；（2）纳米纤维含锂化合物和陶瓷材料等组份之间交织形成网络结构，同时聚丙烯酸类含锂胶黏剂粘接
15 各组份、并将各组份交织形成的网络结构与基膜 31 粘结于一体，可以显著改善隔膜 3 的稳定性和透过性，尤其还可进一步提高隔膜 3 在高温条件下的尺寸稳定性等性质，抑制隔膜 3 受热收缩（隔膜 3 在 $180^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 受热 $1\text{h}\pm 0.1\text{h}$ 后的热收缩率可小于 5%），避免隔膜 3 受热收缩而导致电池热失控等问题，从而改善电池的安全性和循环性能；（3）陶瓷材料作为耐热填
20 料，进一步改善隔膜 3 的透过性、耐热性等性能。

具体地，陶瓷材料为颗粒状，即陶瓷材料为无机陶瓷颗粒粉体。

一般情况下，陶瓷材料的粒径没有特别限定，但是为了形成具有均匀厚度和合适的孔隙率的膜，优选陶瓷材料的粒径 $D_{95} < 800\text{nm}$ 。根据发明人的进一步研究发现，陶瓷颗粒的粒径 $D_{95} \leq 400\text{nm}$ ，利于进一步改善电池的循环寿命和安全性等性能，分析原因在于，陶瓷材料的粒径较小，可在
25 改善隔膜 3 耐热性的同时，减少补锂层 32 的厚度，进而减少隔膜 3 厚度，利于提高电池的能量密度；此外，纳米纤维含锂化合物为一维纳米材料，采用 $D_{95} \leq 400\text{nm}$ 的陶瓷材料，更利于与纳米纤维含锂化合物搭配，在形成较薄补锂层 32 的同时，利于补锂层 32 中的纳米纤维含锂化合物和陶瓷材料等组份之间交织形成网络结构，进一步改善隔膜 3 的透过性和热稳定性
30

等性质，从而提高电池的循环性能和安全性等性能。

在一些实施例中，陶瓷颗粒的粒径 D95 可以为 40nm~400nm，例如 40nm、50 nm、70 nm、100 nm、150 nm、200 nm、250 nm、300 nm、350 nm、400nm 或其中的任意两者组成的范围。

5 其中，陶瓷材料的粒径 D95 表示在体积基准的粒度分布中，陶瓷材料颗粒从小粒径侧起、达到体积累积 95%的粒径。本申请实施例可通过本领域常规方法测得陶瓷材料的粒径 D95，例如，可采用本领域常规粒度仪进行测试，或者，也可以采用扫描电子显微镜（SEM）等电镜检测补锂层 32 中的陶瓷颗粒的粒径等特征。

10 具体地，陶瓷材料可以包括氧化铝、勃姆石、钛酸钡、氮化铝、氧化硅、氧化镁、氢氧化镁中的一种或多种。

在一些实施例中，补锂层 32 还可以包括表面活性剂，表面活性剂可以起到润湿、流平作用，利于补锂层 32 的形成、以及补锂层 32 的表面平整性。

具体来说，补锂层 32 可通过涂布法形成，即，将用于形成补锂层 32 的补
15 锂浆料涂布于基膜 31 的至少一侧的表面，经烘干等处理后，在基膜 31 的至少一侧的表面形成补锂层 32，制得隔膜 3。其中，所用补锂浆料可以含有上述纳米纤维含锂化合物、聚丙烯酸类含锂胶黏剂等补锂材料，还可以含有陶瓷材料、表面活性剂等其他组份。

当补锂浆料含有表面活性剂时，利于涂布于基膜 31 表面的补锂浆料的流
20 平性，改善所形成的补锂层 32 的表面平整性，同时利于补锂浆料润湿基膜 31，改善所形成的补锂层 32 与基膜 31 的结合力和提升隔膜的补锂效果。

具体地，表面活性剂可以包括聚醚硅氧烷共聚物、炔二醇类共聚物、脂肪醇聚醚硅氧烷共聚物中的一种或多种，利于与补锂层 32 中的纳米纤维含
25 锂化合物、聚丙烯酸类含锂胶黏剂等组份相适配，在改善隔膜 3 补锂效果的同时，兼顾提高补锂层 32 和隔膜 3 的结合力、以及补锂层 32 的表面平整性等性质。

在一些实施例中，基于补锂层 32 的总质量，纳米纤维含锂化合物的质量
30 分数（即纳米纤维含锂化合物的质量占补锂层 32 的总质量的比）可以为 3%~80%，例如 3%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%或其中的任意两者组成的

范围，例如可以为 5%~40%。

在一些实施例中，基于补锂层 32 的总质量，聚丙烯酸类含锂胶黏剂的质量分数可以为 2%~10%，例如 2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%或其中的任意两者组成的范围，例如可以为 3%~5%。

5 在一些实施例中，基于补锂层 32 的总质量，陶瓷材料的质量分数可以为 10%~95%，例如 10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、75%、90%、92%、95%或其中的任意两者组成的范围，例如可以为 55%~92%。

10 在一些实施例中，基于补锂层 32 的总质量，表面活性剂的质量分数可以为 0.1%~0.8%，例如 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%或其中的任意两者组成的范围，例如可以为 0.1%~0.3%。

15 在一些具体实施例中，基于补锂层 32 的总质量，纳米纤维含锂化合物的质量分数可以为 3%~80%，例如 3%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%或其中的任意两者组成的范围；聚丙烯酸类含锂胶黏剂的质量分数可以为 2%~10%，例如 2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%或其中的任意两者组成的范围；陶瓷材料的质量分数可以为 10%~95%，例如 10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、75%、90%、92%、95%或其中的任意两者组成的范围；表面活性剂的质量
20 分数可以为 0.1%~0.8%，例如 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%或其中的任意两者组成的范围。

通过控制补锂层 32 中的各组分含量在上述范围内，在实现有效补锂的同时，利于补锂层 32 中的纳米纤维含锂化合物和陶瓷材料等组份之间交织形成网络结构，同时通过聚丙烯酸类含锂胶黏剂粘接各组份、并将各
25 组份交织形成的网络结构与基膜 31 粘结于一体，提高隔膜 3 的稳定性，尤其可提高隔膜 3 在高温条件下的尺寸稳定性等性质，抑制隔膜 3 受热收缩，避免由于隔膜 3 受热收缩而导致的电池热失控等问题，从而提高电池的安全性和循环寿命等性能。

30 本申请实施例中，可以在基膜 31 的厚度方向上的一侧表面形成有补锂层 32，或者基膜 31 的厚度方向上的相对两侧的表面均分别形成有补锂层 32。其

中，补锂层 32 和基膜 31 层叠设置，补锂层 32 的厚度方向、基膜 31 的厚度方向、隔膜 3 的厚度方向、沿补锂层 32 至基膜 31 的方向（或沿基膜 31 至补锂层 32 的方向）相互平行。

5 在一些实施例中，补锂层 32 的厚度可以为 $0.3\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ ，例如 $0.3\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $1.3\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、 $1.8\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $3.5\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 或其中的任意两者组成的范围，进一步优先为 $0.5\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 。通过控制补锂层 32 的厚度在上述范围内，利于进一步兼顾改善隔膜 3 的补锂效果和隔膜 3 的透气性，提高电池的能量密度和电化学性能。

10 本申请实施例中，补锂层 32 的厚度（ $0.3\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ ）是指单侧补锂层 32 的厚度（或称单面补锂层 32 的厚度），具体来说，当基膜 31 的相对两侧的表面均设有补锂层 32 时，补锂层 32 的厚度是指其中任一侧的补锂层 32 的厚度、而非两侧的补锂层 32 的厚度之和。

15 此外，综合膜强度和能量密度考虑，基膜 31 的厚度优选为 $3\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ ，例如 $3\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $18\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $23\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 或其中的任意两者组成的范围，进一步优先为 $5\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$ 。

此外，综合强度、耐电压和循环性能考虑，基膜 31 的孔隙率优选为 $20\%\sim 90\%$ ，例如 20% 、 30% 、 40% 、 50% 、 60% 、 70% 、 80% 、 90% 或其中的任意两者组成的范围，进一步优先为 $30\%\sim 60\%$ 。

20 具体地，基膜 31 可以包括聚丙烯（PP）膜、聚乙烯（PE）膜、聚酰亚胺膜、芳纶、无纺布中的一种或多种，即基膜 31 可以是单层膜，或者由至少两层膜复合而成的复合膜，例如，基膜 31 可以包括 PP/PE/PP 复合膜（PP/PE/PP 复合膜中，PP 膜、PE 膜、PP 膜依次层叠设置）。其中，无纺布具体可包括聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）无纺布，但不局限于此。

25 本申请实施例的隔膜 3，不仅能够对电池进行有效补锂，而且兼具良好的热稳定性等性质，研究显示，隔膜 3 在 $180^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 受热 $1\text{h}\pm 0.1\text{h}$ 后的热收缩率小于 5% ，具体可小于或等于 3% ，进一步可小于或等于 2.5% ，更进一步可小于或等于 2.3% 。

30 具体来说，隔膜 3 在 $180^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 受热 $1\text{h}\pm 0.1\text{h}$ 后，其长度方向（MD 方向）的热收缩率小于 5% ，具体可小于或等于 3% ，进一步可小于或等于 2.3% ；其宽度方向（TD 方向）的热收缩率小于 5% ，具体可小于或等于 3% ，进一步可

小于或等于 2.3%。

本申请实施例还提供一种上述隔膜 3 的制备方法，包括以下步骤：将用于形成补锂层 32 的补锂浆料涂布于基膜 31 的至少一侧表面，经烘干后，在基膜 31 的至少一侧表面形成补锂层 32，制得隔膜 3。

5 具体地，上述补锂浆料含有补锂材料和陶瓷材料，补锂材料包括纳米纤维含锂化合物和聚丙烯酸类含锂胶黏剂。

在一些实施例中，基于补锂浆料的固体成分的总质量，纳米纤维含锂化合物的质量分数（即纳米纤维含锂化合物的质量占纳米纤维含锂化合物、聚丙烯酸类含锂胶黏剂、陶瓷材料和表面活性剂的质量之和的比例）可以
10 为 3%~80%，例如 3%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%或其中的任意两者组成的范围。

在一些实施例中，基于补锂浆料的固体成分的总质量，聚丙烯酸类含锂胶黏剂的质量分数可以为 2%~10%，例如 2%、3%、4%、5%、6%、7%、
15 8%、9%、10%或其中的任意两者组成的范围。

在一些实施例中，基于补锂浆料的固体成分的总质量，陶瓷材料的质量分数可以为 10%~95%，例如 10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、75%、90%、92%、95%或其中的任意两者组成的范围。

20 在一些实施例中，所述补锂浆料还含有表面活性剂，基于补锂浆料的固体成分的总质量，表面活性剂的质量分数可以为 0.1%~0.8%，例如 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%或其中的任意两者组成的范围。

在一些具体实施例中，基于纳米纤维含锂化合物、聚丙烯酸类含锂胶黏剂、陶瓷材料和表面活性剂的总质量，纳米纤维含锂化合物的质量分数为 3%~80%，例如 3%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%或其中的任意两者组成的范围；聚丙烯酸类含锂胶黏剂的质量分数为 2%~10%，例如 3%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、
25 75%、80%或其中的任意两者组成的范围；陶瓷材料的质量分数为
30

10%~95%，例如 10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、92%、95%或其中的任意两者组成的范围；表面活性剂的质量分数为 0.1%~0.8%，例如 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%或其中的任意两者组成的范围。

此外，上述补锂浆料还包括分散介质，纳米纤维含锂化合物、聚丙烯酸类含锂胶黏剂、陶瓷材料和表面活性剂等组份分散于分散介质中，形成上述补锂浆料；其中，分散介质可包括水，补锂浆料的固体成分是指除分散介质之外的其余成分。

具体实施时，可以将纳米纤维含锂化合物、聚丙烯酸类含锂胶黏剂、陶瓷材料、表面活性剂等组份和分散介质混合并分散均匀后，制得补锂浆料；然后，采用微凹版涂布等本领域常规涂布方式将补锂浆料涂布于基膜 31 的表面，烘干后收卷，制得隔膜 3。

本申请实施例还提供一种电池，包括上述隔膜 3，其具有与上述隔膜 3 相对应的优势，不再赘述。

具体地，上述电池可以为锂离子电池。

具体地，电池包括正极片 1、负极片 2 和上述隔膜 3，隔膜 3 间隔在正极片 1 和负极片 2 之间，以防止正极片 1 和负极片 2 接触短路，同时，在电池的充放电过程中，隔膜 3 允许活性锂离子通过，活性锂离子穿过隔膜 3，在正负极之间往返迁移，以在正负极中进行脱嵌，实现电池的充放电过程。

如前述，上述隔膜 3 的基膜 31 表面设有补锂层 32，其在电池的充放电过程中，可以有效释放活性锂离子，所释放的活性锂离子参与到电池的充放电过程中，实现对电池补锂，弥补电池充放电过程中产生的不可逆锂损失，从而提高电池首周库伦效率，降低电池内阻，并提高电池的循环性能。

一般情况下，正极片 1 包括正极集流体 11、以及位于正极集流体 11 的至少一侧表面的正极涂层 12，可以在正极集流体 11 的一侧表面设置正极涂层 12，或者在正极集流体 11 的正反两侧表面均分别设置正极涂层 12。

具体地，正极集流体 11 可以为本领域常规正极集流体 11，例如，正极集流体 11 可以包括铝箔，但不局限于此。

具体地，正极涂层 12 可以包括正极活性材料层，正极活性材料层包括正

极活性材料、第一导电剂和第一粘结剂。

其中，正极活性材料可以为本领域常规正极活性材料，例如，正极活性材料包括含锂活性材料，含锂活性材料可包括镍钴锰三元材料（NCM）、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、钴酸锂、镍锰酸锂、富锂锰基固溶体、锰酸锂等中的一种或多种。

其中，第一导电剂可以为本领域常规导电材料，例如，第一导电剂可以包括导电炭黑（Super P）、乙炔黑、石墨烯、科琴黑、碳纤维中的一种或多种，但不局限于此。

其中，第一粘结剂可以为本领域常规粘结材料，例如第一粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物（PVDF-HFP）、聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯等中的一种或多种，但不局限于此。

具体地，基于正极活性材料层的总质量，正极活性材料的质量分数可以为 70%~99%，第一导电剂的质量分数可以为 0.5%~15%，第一粘结剂的质量分数可以为 0.5%~15%。

此外，负极片 2 包括负极集流体 21、以及存在于负极集流体 21 的至少一侧表面的负极涂层 22，可以在负极集流体 21 的一侧表面设置负极涂层 22，或者在负极集流体 21 的正反两侧表面均分别设置负极涂层 22。

具体地，负极集流体 21 可以为本领域常规负极集流体 21，例如，负极集流体 21 可以包括铜箔，但不局限于此。

具体地，负极涂层 22 可以包括负极活性材料层，负极活性材料层包括负极活性材料、第二导电剂和第二粘结剂。

其中，负极活性材料可以包括石墨和/或硅基材料，硅基材料可以包括硅碳和/或硅氧材料，但不局限于此。

其中，第二导电剂可以为本领域常规导电材料，例如，第二导电剂可以包括导电炭黑（Super P）、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、石墨烯等中的一种或多种，但不局限于此。

其中，第二粘结剂可以为本领域常规粘结材料，例如，第二粘结剂可以包括 PVDF、羧甲基纤维素类、丁苯橡胶（SBR）、聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、

聚氟乙烯、含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺酰亚胺、聚乙烯醇、聚丙烯酸钠、聚丙烯腈类共聚物、聚丙烯酸共聚物等中的一种或多种，但不局限于此。

具体地，基于负极活性材料层的总质量，负极活性材料的质量分数可以为
5 70%~99%，第二导电剂的质量分数可以为 0.5%~15%，第二粘结剂的质量分数可以为 0.5%~15%。

本申请实施例中，正极片 1 可通过本领域常规方法制得，例如通过涂覆法制得，举例来说，正极片 1 的制备过程包括：将正极活性材料、第一导电剂、第一粘结剂等用于形成正极涂层 12 的组份分散于第一溶剂中，第一溶剂
10 例如包括 N-甲基吡咯烷酮（NMP），配制成正极浆料；将正极材料涂敷于正极集流体 11 的表面，经烘干、辊压等工序后，在正极集流体 11 的表面形成正极涂层 12，制得正极片 1。

本申请实施例中，负极片 2 可通过本领域常规方法制得，例如通过涂覆法制得，举例来说，负极片 2 的制备过程包括：将负极活性材料、第二导电剂、第二粘结剂等用于形成负极涂层 22 的组份分散于第二溶剂中，第二溶剂
15 例如包括水（具体可采用去离子水），配制成负极浆料；将负极材料涂敷于负极集流体 21 的表面，经烘干、辊压等工序后，在负极集流体 21 的表面形成负极涂层 22，制得负极片 2。

一般情况下，电池包括电芯、以及封装电芯的封装体，电芯包括上述正极片 1、隔膜 3 和负极片 2。其中，电芯可以为卷绕式电芯，即将正极片 1、隔膜 3 和负极片 2 依次层叠放置后卷绕形成卷绕式结构的电芯（卷芯）；或者，电芯也可以为叠片式电芯（如图 1 所示），即电芯包括层叠设置的多个正极片 1 和多个负极片 2，这些正极片 1 和负极片 2 交错放置，且正极片 1 和负极片 2 被隔膜 3 间隔开。
20

本申请实施例中，封装体可为本领域常规包装材料，例如，封装体可以包括软包装材料（即电池可以为软包装电池），软包装材料例如包括铝塑膜等，但不局限于此。
25

此外，电池还包括电解液，该电解液可以为本领域常规电解液，具体可以为非水系电解液。

30 举例来说，电解液可以包括有机溶剂、电解质盐和添加剂。

其中，有机溶剂可包括碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)中的一种或多种。

其中，电解质盐可包括锂盐，锂盐可包括六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、高氯酸锂(LiClO₄)、六氟砷酸锂(LiAsF₆)、双草酸硼酸锂(LiBOB)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、双二氟磺酰亚胺锂(LiFSI)及双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)中的一种或多种。

其中，添加剂可包括碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸乙烯亚乙酯(VEC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、丁二腈(SN)、己二腈(ADN)中的一种或多种。

10 本申请实施例中，电池可以按照本领域常规方法制得，例如，在将正极片1、隔膜3和负极片2组装成电芯后，再采用封装体封装电芯，然后经注液、化成等工序后，制得电池，这些工序均为本领域电池制备过程中的常规操作，对此不作特别限制。

以下通过具体实施例对本申请进行进一步介绍。

15 1、正极片的制备

将镍钴锰811型三元材料、Super P和PVDF按照96:2:2的质量比混合，并加入NMP中，制成正极浆料；

将正极浆料涂布在铝箔的正反两侧表面，经烘干和辊压后，在铝箔的正反两侧的表面分别形成正极活性材料层，制得正极片。

20 2、负极片的制备

将石墨、SiO₂、Super P、CMC和聚丙烯酸类共聚物按照85:10:1:1:3的质量比混合，并加入去离子水中，制成负极浆料；

将负极浆料涂布在铜箔的正反两侧表面，经烘干和辊压后，在铜箔的正反两侧的表面分别形成负极活性材料层，制得负极片。

25 3、隔膜的制备

(1) 将纳米纤维含锂化合物、聚丙烯酸类含锂胶黏剂、氧化铝、聚醚硅氧烷共聚物和水混合，分散均匀后，得到补锂浆料；

30 基于纳米纤维含锂化合物、聚丙烯酸类含锂胶黏剂、陶瓷材料(氧化铝)和表面活性剂(聚醚硅氧烷共聚物)的总质量，各组份的质量分数(亦为所形成的补锂层中各组份的质量分数)如下：纳米纤维含锂化合物的质

量分数为 10%，聚丙烯酸类含锂胶黏剂的质量分数为 4%，氧化铝的质量分数为 86%，聚醚硅氧烷共聚物的质量分数为 0.2%。

其中，纳米纤维含锂化合物为羧酸锂改性纤维素纳米晶须，平均直径 20nm，平均长度 200nm，锂含量为 11000ppm。

5 其中，聚丙烯酸类含锂胶黏剂是由甲基丙烯酸与丙烯酰胺的共聚物经 LiOH 中和后得到，甲基丙烯酸与丙烯酰胺的质量比为 8:2，聚丙烯酸类含锂胶黏剂中的锂元素含量为 16000ppm。

其中，氧化铝的粒径 D95 为 100nm。

10 (2) 将补锂浆料涂布在基膜 (PE 膜) 的相对两侧的表面，经烘干后，在基膜的相对两侧的表面均分别形成补锂层，制得隔膜；其中，基膜的厚度为 9μm，基膜的孔隙率为 48%，单侧补锂层的厚度为 1μm。

4、电池的制备

将正极片、隔膜和负极片按顺序叠片，组装成叠片式电芯，将叠片式电芯置于铝塑膜中，然后经注液、化成等工序，制得锂离子电池。

15 其中，所用电解液组成如下：有机溶剂为 DMC、EMC、EC、DEC 和 PC，DMC、EMC、EC、DEC、PC 的体积比为 15:35:35:10:5 (即 DMC:EMC:EC:DEC:PC=15:35:35:10:5 (vol))，电解液中 LiPF₆ 的质量含量为 11%。

20 对比例 1：与实施例 1 的区别在于：(1) 采用羧酸钠改性纤维素纳米晶须 (锂元素含量为 0) 替换羧酸锂改性纤维素纳米晶须；(2) 采用聚丙烯酸类胶黏剂 (锂元素含量为 0) 替换聚丙烯酸类含锂胶黏剂，其中，聚丙烯酸类胶黏剂不含有锂元素 (即聚丙烯酸类胶黏剂未经 LiOH 中和)；具体见表 1 和表 2，除表 1 和表 2 示出的区别外，其余条件与实施例 1 相同。

25 实施例 2~实施例 18、对比例 2：与实施例 1 的区别在于，补锂层中的各组份的种类、含量、以及锂元素含量等条件不同，具体见表 1 和表 2，除表 1 和表 2 示出的区别外，其余条件与实施例 1 相同。

分别按照如下过程测试各实施例和对比例的隔膜和电池的性能，隔膜及电池的性能测试结果见表 3：

30 (1) 隔膜热收缩率测试：将隔膜裁成 160mm×130mm 大小，其长度方向为 MD 方向，宽度方向为 TD 方向；采用画笔在隔膜的中间画出

100mm×100mm 大小的正方形框（正方形框的长度 L_0 和宽度 w_0 均分别为 100mm），隔膜厚度方向上的相对两侧的表面各覆盖 5 张 A4 纸，然后放入温度为 180℃的烘箱中，使其在 180℃受热 1h 后取出，测量正方形框的大小，其宽度记为 w_1 ，长度记为 L_1 ，则隔膜 MD 方向上的热收缩率= $(L_0-L_1)/L_0$ ，隔膜 TD 方向上的热收缩率= $(w_0-w_1)/w_0$ ；

（2）电池内阻测试：25℃环境下，将电池以 0.2C 充电至 50%SOC，用电池内阻测试仪测量电池内阻，所得数据即为电池内阻。

（3）电池首周库伦效率测试：25℃环境下，将电池首次充满电（以 0.2C 充电）的容量记为 Q_1 ，首次放完电（以 0.2C 放电）的容量记为 Q_2 ，首周库伦效率= $Q_2/Q_1 \times 100\%$ 。

（4）电池 25℃循环 500 周的容量保持率测试：25℃环境下，将电池以 0.8C 恒流恒压充电（0.05C 截止），1.0C 恒流放电（2.7V-4.3V）第一周的放电容量记为 Q_3 ，循环 500 周后的放电容量记为 Q_4 ，容量保持率= $Q_4/Q_3 \times 100\%$ 。

15 表 1 补锂层的厚度、锂元素含量及组成

实施例	单侧补锂层的厚度 /μm	补锂层的锂元素含量 /ppm	补锂层中各组份的质量分数				陶瓷材料		表面活性剂
			纳米纤维含锂化合物	聚丙烯酸类含钾胶黏剂	陶瓷材料	表面活性剂	种类	粒径 D95/nm	
实施例 1	1	880	10.0%	4.0%	85.8%	0.2%	氧化铝	100	聚醚硅氧烷共聚物
实施例 2	1	480	10.0%	4.0%	85.8%	0.2%	氧化铝	100	聚醚硅氧烷共聚物
实施例 3	1	400	10.0%	4.0%	85.8%	0.2%	氧化铝	100	聚醚硅氧烷共聚物
实施例 4	1	520	10.0%	4.0%	85.8%	0.2%	氧化铝	100	聚醚硅氧烷共聚物
实施例 5	1	2800	10.0%	4.0%	85.8%	0.2%	氧化铝	100	聚醚硅氧烷共聚物
实施例 6	1	4200	10.0%	4.0%	85.8%	0.2%	氧化铝	100	聚醚硅氧烷共聚物
实施例 7	1	4120	20.0%	4.0%	75.8%	0.2%	氧化铝	100	炔二醇类共聚物
实施例 8	1	9940	50.0%	8.0%	41.8%	0.2%	氧化铝	100	脂肪醇聚醚硅氧烷共聚物
实施例 9	1	12000	60.0%	10%	29.8%	0.2%	氧化铝	100	聚醚硅氧烷共聚物
实施例 10	1	880	10.0%	4.0%	85.8%	0.2%	氧化铝	100	聚醚硅氧烷共聚物
实施例 11	1	880	10.0%	4.0%	85.8%	0.2%	氧化铝	100	聚醚硅氧烷共聚物
实施例 12	1	880	10.0%	4.0%	85.8%	0.2%	氧化铝	100	聚醚硅氧烷共聚物
实施例 13	1	880	10.0%	4.0%	85.8%	0.2%	氧化铝	400	脂肪醇聚醚硅氧烷共聚物
实施例 14	1	880	10.0%	4.0%	85.8%	0.2%	氧化铝	500	聚醚硅氧烷共聚物
实施例 15	1	880	10.0%	4.0%	85.8%	0.2%	勃姆石	100	聚醚硅氧烷共聚物
实施例 16	1	880	10.0%	4.0%	85.8%	0.2%	钛酸钡	100	聚醚硅氧烷共聚物
实施例 17	1	880	10.0%	4.0%	85.8%	0.2%	氧化铝	100	聚醚硅氧烷共聚物
实施例 18	1.5	880	10.0%	4.0%	85.8%	0.2%	氧化铝	100	聚醚硅氧烷共聚物
对比例 1	1	0	10.0%	4.0%	85.8%	0.2%	氧化铝	100	聚醚硅氧烷共聚物
对比例 2	1	70	10.0%	4.0%	85.8%	0.2%	氧化铝	100	聚醚硅氧烷共聚物

表 2 纳米纤维含锂化合物及丙烯酸类含锂胶黏剂的相关参数

实施例	纳米纤维含锂化合物				聚丙烯酸类含锂胶黏剂	
	锂元素含量 /ppm	种类	平均直径 /nm	平均长度 /nm	锂元素含锂 /ppm	单体种类及其质量比
实施例 1	4000	羧酸锂改性纤维素纳米晶须	40	1000	12000	甲基丙烯酸：丙烯酸=7:3
实施例 2	0	羧酸钠改性纤维素纳米晶须	40	1000	12000	甲基丙烯酸：丙烯酸=7:3
实施例 3	4000	羧酸锂改性纤维素纳米晶须	40	1000	0	甲基丙烯酸：丙烯酸=7:3
实施例 4	2000	羧酸锂改性纤维素纳米晶须	40	1000	8000	甲基丙烯酸：丙烯酸=7:3
实施例 5	20000	磺酸锂改性纤维素纳米纤维	40	1000	20000	甲基丙烯酸：丙烯酸=7:3
实施例 6	30000	磺酸锂改性纤维素纳米晶须	40	1000	30000	甲基丙烯酸：丙烯酸=7:3
实施例 7	17000	羧酸锂改性纤维素纳米晶须	40	1000	18000	甲基丙烯酸：丙烯酸=7:3
实施例 8	17000	羧酸锂改性纤维素纳米晶须	40	1000	18000	甲基丙烯酸：丙烯酸=7:3
实施例 9	17000	羧酸锂改性纤维素纳米晶须	40	1000	18000	甲基丙烯酸：丙烯酸=7:3
实施例 10	4000	羧酸锂改性纤维素纳米晶须	40	1000	12000	甲基丙烯酸：丙烯酸=9:1
实施例 11	4000	羧酸锂改性纤维素纳米晶须	40	1000	12000	丙烯酸：N-羟甲基丙烯酰胺=5:5
实施例 12	4000	羧酸锂改性纤维素纳米晶须	40	1000	12000	丙烯酸：甲基丙烯酰胺=1:9
实施例 13	4000	羧酸锂改性纤维素纳米晶须	40	1000	12000	甲基丙烯酸：丙烯酸=7:3
实施例 14	4000	羧酸锂改性纤维素纳米晶须	40	1000	12000	甲基丙烯酸：丙烯酸=7:3
实施例 15	4000	羧酸锂改性纤维素纳米晶须	40	1000	12000	甲基丙烯酸：丙烯酸=7:3
实施例 16	4000	羧酸锂改性纤维素纳米晶须	40	1000	12000	甲基丙烯酸：丙烯酸=7:3
实施例 17	4000	羧酸锂改性纤维素纳米晶须	200	5000	12000	甲基丙烯酸：丙烯酸=7:3
实施例 18	4000	羧酸锂改性纤维素纳米晶须	800	10000	12000	甲基丙烯酸：丙烯酸=7:3
对比例 1	0	羧酸钠改性纤维素纳米晶须	40	1000	0	甲基丙烯酸：丙烯酸=7:3
对比例 2	500	羧酸锂改性纤维素纳米晶须	40	1000	500	甲基丙烯酸：丙烯酸=7:3

表 3 隔膜及电池性能测试结果

实施例	180℃ 1h 热收缩率(%)		首周库伦效率(%)	电池内阻 (mΩ)	25℃容量保持率(%)
	MD 方向	TD 方向			
实施例 1	1.2	1	84.1	17.1	85.2
实施例 2	1.4	1.3	82.2	18.3	82.8
实施例 3	1.5	1.2	81.8	18.5	82.6
实施例 4	1.3	1.2	83.4	17.7	84.3
实施例 5	1.1	1	86.4	16.3	87.3
实施例 6	1.1	0.9	82.6	18.1	83.5
实施例 7	1	0.8	87.1	15.1	88.7
实施例 8	0.9	0.7	88.5	14.2	90.3
实施例 9	1	0.8	81.6	18.2	82.2
实施例 10	1.2	1	84.9	16.8	86.9
实施例 11	1.2	1.1	83.5	17.3	85.8
实施例 12	1.2	1.1	83.7	17.1	86.1
实施例 13	2	1.8	84.1	17.1	85.2
实施例 14	3.2	3.6	83.1	17.6	85.3
实施例 15	2.5	2.2	84	16.9	85.3
实施例 16	2	1.7	84.6	16.4	86
实施例 17	3.8	4	84	16.9	85.2
实施例 18	5.2	5.3	83.7	17.1	85.1
对比例 1	1.5	1.3	78.5	21.3	78.6
对比例 2	1.8	1.5	79.1	20.6	79

可以看到，相对于对比例 1 和对比例 2，实施例 1~实施例 18 中，隔膜的补锂层中的锂元素含量在 100ppm~20000ppm 的范围内，能够对电池进行有效补锂，降低电池内阻，提高电池的首次库伦效率和容量保持率。

进一步地，相对于实施例 2、实施例 3 和实施例 9，实施例 1 和实施例 4~
5 实施例 6 通过进一步控制隔膜的补锂层中的锂元素含量在 500ppm~10000ppm 的范围内，更利于对电池进行有效补锂，进一步降低电池内阻，提高电池的首周库伦效率和容量保持率。

进一步地，相对于实施例 14，实施例 1 中，通过进一步控制隔膜的补锂层中的陶瓷材料的粒径 $D_{95} \leq 400\text{nm}$ ，利于在保持电池降低的内阻、以及较高的首周库伦效率和容量保持率的同时，进一步降低隔膜的热收缩率，改善隔膜的耐热性。
10

进一步地，相对于实施例 18，实施例 1 和实施例 7 中，通过进一步控制隔膜的补锂层中的纳米纤维含锂化合物的平均直径在 5nm~200nm、平均长度在 100nm~5 μm 的范围内，利于在降低电池内阻、提高电池的首周库伦效率和容量保持率的同时，进一步降低隔膜的热收缩率，改善隔膜的耐热性。
15

以上，对本申请的实施方式进行了说明。但是，本申请不限于上述实施方式。凡在本申请的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种隔膜，其特征在于，包括基膜、以及位于所述基膜的至少一侧表面的补锂层，所述补锂层中的锂元素含量为 100ppm~20000ppm。

2、根据权利要求 1 所述的隔膜，其特征在于，所述补锂层的锂元素含量
5 为 500ppm~10000ppm。

3、根据权利要求 1 所述的隔膜，其特征在于，所述补锂层包括纳米纤维含锂化合物；

优选地，所述纳米纤维含锂化合物包括磺酸锂改性纤维素纳米晶须、羧酸锂改性纤维素纳米晶须、磺酸锂改性纤维素纳米纤维、羧酸锂改性纤维素纳米纤维、磺酸锂改性细菌纤维素、羧酸锂改性细菌纤维素、磺酸锂改性微米化纤维纤维素、羧酸锂改性微米化纤维纤维素中的一种或多种；
10

优选地，所述纳米纤维含锂化合物中的锂元素含量为 50ppm~30000ppm，优选为 500ppm~20000ppm；

优选地，所述纳米纤维含锂化合物的平均直径为 2nm~1μm，优选为
15 5nm~200nm；

优选地，所述纳米纤维含锂化合物的平均长度 50nm~10μm，优选为 100nm~5μm；

优选地，基于所述补锂层的总质量，所述纳米纤维含锂化合物的质量分数为 3%~80%。

4、根据权利要求 1 所述的隔膜，其特征在于，所述补锂层包括聚丙烯酸类含锂胶黏剂；
20

优选地，所述聚丙烯酸类含锂胶黏剂中的锂元素含量为 100ppm~30000ppm，优选为 500ppm~20000ppm；

优选地，所述聚丙烯酸类含锂胶黏剂包括丙烯酸类结构单元和丙烯酰胺类结构单元；
25

优选地，所述丙烯酸类结构单元包括丙烯酸结构单元、甲基丙烯酸结构单元、衣康酸结构单元、乌头酸结构单元中的一种或多种；

优选地，所述丙烯酰胺类结构单元包括丙烯酰胺结构单元、甲基丙烯酰胺结构单元、N,N-二甲基丙烯酰胺结构单元、N-羟甲基丙烯酰胺结构单元中的一种或多种；
30

优选地，所述聚丙烯酸类含锂胶黏剂由丙烯酸类单体和丙烯酰胺类单体的共聚物与锂源反应制得；

优选地，所述丙烯酸类单体与所述丙烯酰胺类单体的质量比为 1:9~9:1，
优选 5:5~9:1；

5 优选地，所述锂源包括氢氧化锂；

优选地，基于所述补锂层的总质量，所述聚丙烯酸类含锂胶黏剂的质量分数为 2%~10%。

5、根据权利要求 1 所述的隔膜，其特征在于，所述补锂层包括陶瓷材料；

10 优选地，所述陶瓷材料包括氧化铝、勃姆石、钛酸钡、氮化铝、氧化硅、氧化镁、氢氧化镁中的一种或多种；

优选地，所述陶瓷材料的粒径 $D_{95} \leq 400\text{nm}$ ；

优选地，基于所述补锂层的总质量，所述陶瓷材料的质量分数为 10%~95%。

15 6、根据权利要求 1 所述的隔膜，其特征在于，所述补锂层包括表面活性剂；

优选地，所述表面活性剂包括聚醚硅氧烷共聚物、炔二醇类共聚物、脂肪醇聚醚硅氧烷共聚物中的一种或多种；

20 优选地，基于所述补锂层的总质量，所述表面活性剂的质量分数为 0.1%~0.8%。

7、根据权利要求 1-6 任一项所述的隔膜，其特征在于，所述补锂层的厚度为 $0.3\mu\text{m}$ ~ $4\mu\text{m}$ ，优先为 $0.5\mu\text{m}$ ~ $2\mu\text{m}$ 。

8、根据权利要求 1-6 任一项所述的隔膜，其特征在于，所述基膜的厚度为 $3\mu\text{m}$ ~ $25\mu\text{m}$ ，优先为 $5\mu\text{m}$ ~ $12\mu\text{m}$ 。

25 9、根据权利要求 1-6 任一项所述的隔膜，其特征在于，所述基膜的孔隙率为 20%~90%，优先为 30%~60%。

10、根据权利要求 1-6 任一项所述的隔膜，其特征在于，所述基膜包括聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚酰亚胺膜、芳纶、无纺布中的一种或多种。

30 11、根据权利要求 1-6 任一项所述的隔膜，其特征在于，所述隔膜在 $180^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 受热 $1\text{h} \pm 0.1\text{h}$ 后的热收缩率小于 5%。

12、一种权利要求 1-11 任一项所述的隔膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：将用于形成所述补锂层的补锂浆料涂布于所述基膜的至少一侧表面，经烘干后，在所述基膜的至少一侧表面形成所述补锂层，制得所述隔膜。

13、根据权利要求 12 所述的隔膜的制备方法，其特征在于，所述补锂浆料含有纳米纤维含锂化合物、聚丙烯酸类含锂胶黏剂、陶瓷材料和表面活性剂；

优选地，基于纳米纤维含锂化合物、聚丙烯酸类含锂胶黏剂、陶瓷材料和表面活性剂的总质量，所述纳米纤维含锂化合物的质量分数为 3%~80%，所述聚丙烯酸类含锂胶黏剂的质量分数为 2%~10%，所述陶瓷材料的质量分数为 10%~95%，所述表面活性剂的质量分数为 0.1%~0.8%。

14、一种电池，其特征在于，包括权利要求 1-11 任一项所述的隔膜。