

电池隔膜用涂层及其制备方法、电池隔膜和电池

技术领域

5 本发明涉及电池领域，尤其涉及一种电池隔膜用涂层及其制备方法、电池隔膜和电池。

背景技术

10 锂电池隔膜是锂离子电池核心部件之一，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，提高锂离子电池的安全性能也是目前锂电发展的重要趋势。

15 当前锂离子电池中用到的隔膜为聚烯烃，其对电解液浸润性差，因此，当组装成电池后，往半成品中注入电解液，由于电解液不能迅速在聚烯烃隔膜表面铺展，在电解液表面张力的作用下，隔膜会发生变形，出现褶皱，在锂电池内部形成死区域，进而影响电池的性能发挥。

20 发明内容

 本发明提供一种电池隔膜用涂层及其制备方法、电池隔膜和电池，以改善电解液诱导电池隔膜变形的问题。

 根据本发明的第一方面，本发明提供了一种电池隔膜用涂层，涂层的浆料包括：分散介质、纳米材料、含极性官能团的聚合物；所述涂层的表面孔径为 10-30nm，表面粗糙度为 200-500 nm，所述涂层中羟基含量为 100-4000 mg KOH/g。

 一些实施例中，所述分散介质、纳米材料形成分散液，以分散介质质量为基准，所述纳米材料在所述分散液中的含量为 0.1~30wt%。

 一些实施例中，所述纳米材料包括纳米颗粒、一维纳米材料，所述纳米

颗粒陶瓷的粒径小于 150 nm，优选 ≤ 100 nm；所述一维纳米材料长径比 ≤ 50 ，长度 ≤ 1000 nm。

一些实施例中，所述纳米材料包括氧化铝、勃姆石、氢氧化镁、氧化镁、硫酸钡、碳酸钙、氮化铝、碳化硅、羟基磷灰石、纳米纤维素、凹凸棒、芳纶树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏氟乙烯和聚环氧乙烷中的一种或多种。

一些实施例中，所述含极性官能团的聚合物包括聚丙烯酸、聚乙烯醇、羧甲基纤维素或其组合物。

一些实施例中，所述含极性官能团的聚合物加入量为纳米材料的 1-30wt%。

一些实施例中，所述分散介质中水的含量为 90wt% 以上。

根据本发明的第二方面，本发明提供了一种电池隔膜用涂层的制备方法，用于制备前述的电池隔膜用涂层，所述制备方法包括：

将纳米材料充分地分散在分散介质中形成分散液；

向所述分散液中加入含极性官能团的聚合物形成浆料；

向浆料中加入刻蚀剂或者水溶出剂形成待涂覆液；

通过涂覆方式，将所述待涂覆液涂覆于基膜上，烘干得到涂覆隔膜；

将所述涂覆隔膜进行辐射处理，所述涂覆隔膜中的刻蚀剂发生反应，生成气体，进而使得所述涂覆隔膜被刻蚀，形成具有粗糙表面的所述涂层；或者，将所述涂覆隔膜浸入水中，所述涂覆隔膜中的水溶出剂析出到水中，所述涂覆隔膜表面留下溶出后的坑洞，形成具有粗糙表面的所述涂层。

一些实施例中，所述刻蚀剂包括低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯或其组合物。

一些实施例中，所述低分子量聚乙烯分子量低于 10000g/mol，所述低分子量聚丙烯分子量低于 10000g/mol。

一些实施例中，所述辐射处理包括紫外辐射或等离子体辐射。

一些实施例中，所述紫外辐射的紫外光的波长范围为 100-300 nm，功率为 30-100 W/cm，照射时间为 0.01-5 s。

一些实施例中，所述基膜为聚烯烃基膜，所述基膜的厚度为 3-30 微米，烘干温度为 40-130℃，涂覆速度为 10-200 m/min。

一些实施例中，所述水溶出剂为聚合物纳米颗粒，包括聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏氟乙烯或其组合物；所述聚合物纳米颗粒的直径为 100-500 nm，用量为所述纳米材料的 5-20wt%。

一些实施例中，将所述涂覆隔膜浸入水中的时间为 1-5min。

- 5 一些实施例中，所述涂覆方式包括喷涂、浸涂、微凹辊涂、印刷涂、挤压涂覆、线棒涂中至少一种。

根据本发明的第三方面，本发明提供了一种电池隔膜，所述电池隔膜表面具有前面任一所述的电池隔膜用涂层，或者具有利用前面任一所述的制备方法制作而成的电池隔膜用涂层。

- 10 根据本发明的第五方面，本发明提供了一种电池，包括前面所述的电池隔膜。

本发明提供的电池隔膜用涂层及其制备方法、电池隔膜和电池中，通过涂层羟基官能团数量、表面孔径、表面粗糙度三者协同处理的，共同改善了电池隔膜浸润性，提高离子传输效率。

15

附图说明

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。

- 20

图 1 是一实施例中电池隔膜用涂层的制备方法的流程示意图；

图 2 是另一实施例中电池隔膜用涂层的制备方法的流程示意图。

具体实施方式

- 25 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。

发明人发现，在聚烯烃隔膜表面涂覆陶瓷材料，如氧化铝，勃姆石等，

陶瓷材料对电解液具有优异的浸润性，进而可以改善涂覆隔膜的电解液浸润性。但陶瓷材料一般为微米或亚微米尺度，微米陶瓷颗粒间形成的孔径为微米级，与隔膜接触的面存在较大的空隙，而电解液沿着陶瓷表面进行传递，从而导致对微米级孔道的覆盖不足，进而导致微米级孔道中有未被电解液覆盖的区域，同样形成死区域，从而降低隔膜有效传输离子通道，降低离子传输速率。为了降低电解液注入导致的电池隔膜变形影响，本发明提出了一种具有亲电解液特性的电池隔膜用涂层。

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。

本发明具体实施例提供了一电池隔膜用涂层，涂层的浆料包括：分散介质、纳米材料、含极性官能团的聚合物；所述涂层的表面孔径为 10-30nm，表面粗糙度为 200-500 nm，所述涂层中羟基含量为 100-4000 mg KOH/g。该涂层表面孔径可以为 10nm、11nm、12nm、13nm、14nm、15nm、16nm、17nm、18nm、19nm、20nm、21nm、22nm、23nm、24nm、25nm、26nm、27nm、28nm、29nm、30nm 中的任一者或者任意两者之间的范围；表面粗糙度可以为 200nm、300nm、400nm、500 nm；涂层中羟基含量可以为 100mg KOH/g、500mg KOH/g、1000mg KOH/g、1500mg KOH/g、2000mg KOH/g、2500mg KOH/g、3000mg KOH/g、3500mg KOH/g、4000 mg KOH/g 中的任一者或者任意两者之间的范围；随着所选浆料材料的变化，并结合试验，可从中选择、变化相应的取值。

其中的分散介质，可以为任意可用于材料分散的液体，所述分散介质中，水的含量为 90wt% 以上，此外还可以包括乙醇、丙酮、N-甲基吡咯烷酮等分散介质。

其中，所述分散介质、纳米材料形成分散液，以分散介质质量为基准，所述纳米材料在分散液中的含量为 0.1~30wt%，例如含量可以为 0.1wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、13wt%、14wt%、15wt%、16wt%、17wt%、18wt%、19wt%、20wt%、21wt%、22wt%、23wt%、24wt%、25wt%、26wt%、27wt%、

28wt%、29wt%、30wt%中的任一者或者任意两者之间的范围。一些实施例中，所述纳米材料包括纳米颗粒、一维纳米材料，所述纳米颗粒陶瓷的粒径小于150 nm，优选 ≤ 100 nm；所述一维纳米材料长径比 ≤ 50 ，长度 ≤ 1000 nm。

其中，所述纳米材料包括氧化铝、勃姆石、氢氧化镁、氧化镁、硫酸钡、
5 碳酸钙、氮化铝、碳化硅、羟基磷灰石、纳米纤维素、凹凸棒、芳纶树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏氟乙烯和聚环氧乙烷中的一种或多种。

所述含极性官能团的聚合物包括聚丙烯酸、聚乙烯醇、羧甲基纤维素或其组合物。一些实施例中，所述含极性官能团的聚合物加入量为纳米材料质量的1-30wt%，如1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、
10 9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、13wt%、14wt%、15wt%、16wtwt%、17wt%、18wt%、19wt%、20wt%、21wt%、22wt%、23wt%、24wt%、25wt%、26wt%、27wt%、28wt%、29wt%、30wt%中的任一者或者任意两者之间的范围。

基于对涂层的研究，发明人发现，涂层孔径减小后，能有效降低纳米材料涂层与隔膜接触界面的空隙大小，从而解决了存在死区域的问题，由于涂层表面孔径减小后电解液进入阻力增大，需要增加极性基团来确保其浸润性，
15 但当羟基含量过高时会导致电解液形成致密的液体膜而无法进入涂层中，因此涂层的孔径大小与极性基团数量间存在相互协同关系。本申请提供的涂层具有一定数量的羟基，确保对电解液具有亲和性，纳米级的孔道具有毛细作用，可以确保电解液能够被吸附，配合一定程度的粗糙度，则能确保电解液
20 具有良好的扩散性并被最大程度地吸附，从而减缓电解液对隔膜的冲击；本申请首次通过结合涂层孔径、表面粗糙度和羟基含量共同改善了隔膜浸润性，提高离子传输效率。

为了得到上述电池隔膜用涂层，本发明实施例还提供了一种电池隔膜用涂层的制备方法，用于制备任一所述的电池隔膜用涂层。

25 参见图 1，在一实施例中，一种电池隔膜用涂层的制备方法，包括以下步骤：

S1：纳米材料的分散：将纳米材料充分地分散在分散介质中形成分散液。分散介质可以为任意可用于材料分散的液体，所述分散介质中，水的含量为90wt%以上，此外还可以包括乙醇、丙酮、N-甲基吡咯烷酮等分散介质。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分散剂中。纳米材料在分散液中的含量可以为 0.1~30wt%，所述纳米材料包括纳米颗粒、一维纳米材料，所述纳米颗粒的粒径小于 150 nm；所述一维纳米材料长径比 ≤ 50 ，长度 ≤ 1000 nm。

5 S2: 聚合物的引入：在上述分散液中加入含极性官能团的聚合物，如聚丙烯酸，聚乙烯醇、羧甲基纤维素等，其加入量为纳米材料质量的 1-30wt%。

 S3: 刻蚀剂的加入：在上述溶液中加入刻蚀剂。刻蚀剂包括低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯或其组合物，低分子量聚乙烯或低分子量聚丙烯分子
10 量低于 10000g/mol。

 S4: 涂覆制膜：通过涂覆方式，将制得的分散液涂覆于基膜上，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、线棒涂等，当然也可选择其他现有的涂覆方式。基膜为聚烯烃基膜，厚度为 3-30 微米，烘干温度为 40-130℃，涂覆速度为 10-200 m/min。

15 S5: 刻蚀：将上述涂覆隔膜通过辐射处理，刻蚀剂发生反应，生成气体，进而被刻蚀，形成具有粗糙表面的所述涂层。辐处理可以是射紫外辐射、等离子体辐射等手段处理。其中紫外的波长范围为 100-300 nm，功率为 30-100 W/cm，照射时间为 0.01-5 s。

 参见图 2，在另一具体实施方式中，本发明还提供了另一种电池隔膜用
20 涂层的制备方法，包括以下步骤：

 S1: 纳米材料的分散：将纳米材料充分地分散在分散介质中形成分散液。分散介质可以为任意可用于材料分散的液体，所述分散介质中，水的含量为 90wt% 以上，此外还可以包括乙醇、丙酮、N-甲基吡咯烷酮等分散介质。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分散剂
25 中。纳米材料在分散液中的含量可以为 0.1~30wt%，所述纳米材料包括纳米颗粒、一维纳米材料，所述纳米颗粒的粒径小于 150 nm；所述一维纳米材料长径比 ≤ 50 ，长度 ≤ 1000 nm。S2: 聚合物的引入：在上述分散液中加入含极性官能团的聚合物，如聚丙烯酸，聚乙烯醇、羧甲基纤维素等，其加入量为纳米材料质量的 1-30wt%。

S3:水溶出剂的加入:在上述溶液中加入水溶出剂,水溶出剂和陶瓷颗粒的亲合力弱,在水中时,水溶出剂优先被洗脱出来,所述涂覆隔膜表面留下溶出后的坑洞,形成具有粗糙表面的所述涂层。在一些实施例中,水溶出剂可以选择聚合物纳米颗粒,如聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏氟乙烯或其组合物,纳米颗粒的直径为 100-500 nm,用量为陶瓷重量的 5-20wt%。

S4:涂覆制膜:通过涂覆方式,将制得的分散液涂覆于基膜上,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、线棒涂等,当然也可选择其他现有的涂覆方式。基膜为聚烯烃基膜,厚度为 3-30 微米,烘干温度为 40-130℃,涂覆速度为 10-200 m/min。

S5:水溶出:将上述涂覆隔膜浸到水中,所述涂覆隔膜中的水溶出剂析出到水中,所述涂覆隔膜表面留下溶出后的坑洞,形成具有粗糙表面的所述涂层。涂覆隔膜浸入水中时间为 1-5min。

下面将通过实验分析本发明一些实施例及对比例的产品性能。

请结合参考表 1,表 1 中的实施例 1-8 以及对比例 1-对比例 10 的隔膜采用以下方式进行制备和性能测试。

一、膜制备

基膜:实施例 1-8 以及对比例 1-10 采用的基膜为厚度为 5 微米、孔隙率 40%、孔径 40nm 的聚乙烯膜。隔膜:隔膜采用上述图 1 中的刻蚀方法制备,具体的包括:

S1:纳米材料的分散:将纳米材料充分地分散在分散介质中形成分散液。分散介质为水。

S2:聚合物的引入:在上述分散液中加入含极性官能团的聚合物形成浆料;S3:刻蚀剂的加入:在上述溶液中加入刻蚀剂形成待涂覆液。

S4:涂覆制膜:通过涂覆方式,将制得的分散液涂覆于上述基膜上,烘干即可得到涂覆隔膜。

S5:刻蚀:将上述涂覆隔膜通过紫外辐射处理,刻蚀剂发生反应,生成气体,进而被刻蚀,形成具有粗糙表面的所述涂层。

其中,各个实施例及对比例的制备参数请具体参见表 1。

二、电解液吸液率测试:

1、基膜吸液率测试方法：（1）裁取 150mm*150mm ($S=0.0225\text{m}^2$) 大小的隔膜样品，将样品称重，记录质量 m_1 ；（2）将样品完全浸泡在电解液（EC:EMC=7:3 vol%，LiFP6 1mol）中，浸泡时间 1h；（3）在平整桌面平铺一层干净纸巾（面积大于 150mm*150mm），取出样品置于纸巾上，另用一干净纸巾轻轻擦拭隔膜表面的游离电解液一遍，再取一干净纸巾擦拭直到肉眼看不到颗粒状电解液为止；（4）称量擦干后的样品质量 m_2 ，计算吸液率（单位： g/m^2 ）面吸液率= $(m_2-m_1)/S$

2、涂层电解液吸液率测试方法：按 1 的方法分别测试基膜和复合隔膜（带有涂层的基膜）的吸液率，两者相减，即可得到涂层的电解液吸液率。

三、电解液膜面扩散速度：

（1）将 1 片载玻片置于光学显微镜下，裁取 50mm*50mm 的隔膜样品，标记 MD/TD 方向，将样品用胶带固定在载玻片上。

（2）取 2 μL 的电解液（EC:EMC=7:3 vol%，LiFP6 1mol），滴在固定好的样品上，并同时按下计时器，在液滴停止扩散时，记录扩散时间 t （s）及利用光学显微镜记录扩散后的液滴形态；

（3）利用电脑分析软件计算扩散后液滴的当量半径 R （mm）；根据公式： $V=R/t$ ，计算扩散速度 V （mm/s）；

（4）重复三次上述实验，计算扩散速度的均值。

四、参数测定、评定：

羟基的含量检测方法参考 GB/T 12008.3-2009。

表层孔径通过高分辨扫描电镜测试。

表面粗糙度通过 3D 表面形貌仪测试。

变形程度怎么衡量，什么样叫做不变形、出现变形、变形较大、变形严重。注液起皱测试:将隔膜与正负极组装成电池,然后注入电解液,静置放置一段时间后,拆开电池,查看隔膜变形情况。若不出现褶皱，则为不变形；若出现褶皱，褶皱数量小于 3 条，则称为出现变形；若褶皱数量大于 3，小于 10，则为变形较大；若褶皱数量大于 10，则为变形严重。

五、测试结果及分析：测试得到的数据见下面表 1。

	纳米材	聚合物	粗糙度控制方	-OH 含	表层	表面	涂层电	电解	注液
--	-----	-----	--------	-------	----	----	-----	----	----

	料种类、 尺度及 相对于 溶剂含 量	种类及 相对于 纳米材 料含量	式及条件	量 (mg KOH/g)	孔径 (nm)	粗糙 度 (nm)	解液吸 液率 (g/m ²)	液膜 面扩 散速 度 (mm/ s)	后电 解液 变形 程度
实施 例 1	氧化铝; 100 nm; 20%	聚丙烯 酸; 5%	水溶出; 200 nm 聚偏氟乙 烯; 占纳米材 料重量的 10%	100	20	300	1	6	不变 形
实施 例 2	氧化铝; 100 nm; 20%	聚丙烯 酸; 5%	水溶出; 200 nm 聚偏氟乙 烯; 占纳米材 料重量的 10%	1000	20	300	2	10	不变 形
实施 例 3	氧化铝; 100 nm; 20%	聚丙烯 酸; 5%	水溶出; 200 nm 聚偏氟乙 烯; 占纳米材 料重量的 10%	3000	20	300	1.4	10	不变 形
实施 例 4	氧化铝; 100 nm; 20%	聚丙烯 酸; 5%	水溶出; 200 nm 聚偏氟乙 烯; 占纳米材 料重量的 10%	4000	20	300	0.6	10	不变 形
实施 例 5	勃姆石; 30 nm; 20%	聚乙烯 醇; 5%	刻蚀; 聚丙烯 6000g/mol; 紫 外功率 150 W, 2s	1000	10	300	1	10	不变 形
实施 例 6	氧化铝; 70 nm; 20%	聚乙烯 醇; 5%	刻蚀; 聚丙烯 6000g/mol; 紫 外功率 150	1000	30	300	1.2	10	不变 形

			W, 2s						
实施 例 7	羟基磷 灰石; 长 径比 20, 长度 500 nm;10%	聚丙烯 酸; 5%	水溶出; 200 nm 聚偏氟乙 烯; 占纳米材 料重量的 10%	1000	20	300	2	10	不变 形
实施 例 8	纳米纤 维素纤 维; 长径 比 20, 长度 500 nm;10%	聚丙烯 酸; 5%	水溶出; 600 nm 聚偏氟乙 烯; 占纳米材 料重量的 10%	1000	20	500	1	8	不变 形
对比 例 1	氧化铝; 100 nm; 20%	聚丙烯 酸; 5%	水溶出; 200 nm 聚偏氟乙 烯; 占纳米材 料重量的 10%	50	20	300	0.5	4	出现 变形
对比 例 2	氧化铝; 100 nm; 20%	聚丙烯 酸; 5%	水溶出; 200 nm 聚偏氟乙 烯; 占纳米材 料重量的 10%	4500	20	300	0.3	10	出现 变形
对比 例 3	氧化铝; 100 nm; 20%	聚丙烯 酸; 5%	水溶出; 200 nm 聚偏氟乙 烯; 占纳米材 料重量的 20%	4500	20	1000	1.6	10	变形 严重
对比 例 4	氧化镁; 10 nm; 20%	聚乙烯 醇; 5%	刻蚀; 聚丙烯 6000g/mol; 紫 外功率 150 W, 2s	1000	5	300	0.5	10	出现 变形
对比	氧化镁;	聚乙烯	刻蚀; 聚丙烯	1000	50	300	0.5	10	出现

例 5	200 nm; 20%	醇; 5%	6000g/mol; 紫 外功率 150 W, 2s						变形
对比 例 6	凹凸棒; 长径比 20, 长度 500 nm;10%	聚丙烯 酸; 5%	水溶出; 100 nm 聚偏氟乙 烯; 占纳米材 料重量的 5%	1000	20	100	0.3	10	变形 较大
对比 例 7	凹凸棒; 长径比 20, 长度 500 nm;10%	聚丙烯 酸; 5%	水溶出; 1000 nm 聚偏氟乙 烯; 占纳米材 料重量的 10%	1000	20	800	0.5	2	出现 变形
对比 例 8	氧化铝; 100 nm; 20%	聚丙烯 酸; 5%	水溶出; 200 nm 聚偏氟乙 烯; 占纳米材 料重量的 20%	1000	20	1000	0.3	1	变形 较大
对比 例 9 基膜					1000	200	0.1	0.1	变形 严重
对比 例 10 陶瓷 涂覆 膜	氧化铝; 1000nm; 40%	聚丙烯 酸; 5%	/	15	1000	2000	0.3	1	变形 较大

表 1

由实施例 1-4、对比例 1-2 对比可知, 当-OH 含量增加时, 电解液的扩散速度逐步提升并保持不变, 导致这一现象的原因在于-OH 的增多有助于电解液在表面的扩散, 但过多时, 电解液的速度达到了极限。当-OH 含量

为 50 mg KOH/g 时,隔膜出现变形,当-OH 含量提高到 100 mg KOH/g 时,隔膜不再变形,并且在 100-4000 mg KOH/g 内都不变形,当-OH 含量进一步提高到 4500 mg KOH/g 时,涂覆隔膜开始变形。导致这一现象的原因在于羟基含量低于 100 mg KOH/g 时,涂层对电解液的浸润性不足,因此,涂覆隔膜对电解液的吸收率比较低,且隔膜变形。当羟基含量大于 4000 mg KOH/g 时,涂层对电解液有超强的吸附性,进而在涂层表面形成一层致密的电解液液体膜,导致电解液不能顺利进入涂层孔中,所以电解液在隔膜表面堆积,涂覆隔膜对电解液的吸收率比较低(实施例 4、对比例 2 中涂覆隔膜对电解液的吸附率下降),导致隔膜变形。表面粗糙度的进一步增大,液体膜累积增多,则增多的电解液对基膜造成冲击增强,因而隔膜变形严重,如对比例 3。

由实施例 5-6、对比例 4-5 可知,当表层孔径低于 10nm 或高于 30nm 时,电解液注入会导致隔膜变形,而在 10-30nm 范围内,隔膜形状保持不变,这主要是因为孔径过小时,电解液进入涂层内阻力大,在 10-30nm 则具有较强的毛细作用。当孔径继续增大时,毛细作用减小。因而不能充吸收电解液。

由实施例 2、8、对比例 6-8 可知,当粗糙度为 300nm 和 500nm 时,涂覆隔膜具有优异的抗电解液变形能力,而粗糙度为 100nm、800nm 和 1000nm 时,该特性均变差。导致这一现象的主要原因在于粗糙度过小,区域有限,则不能充分吸收电解液。而粗糙度过大,则较高的缺陷差值阻碍了电解液的传输分散,电解液不能充分扩散到周围,故以液态的形式存在于膜表面。

本申请通过设计,使得涂层具有一定数量的羟基,确保对电解液具有亲和性,纳米级的孔道具有毛细作用,可以确保电解液能够被吸附,而一定程度的粗糙度,则能确保电解液被最大程度地吸附及传输,从而减缓电解液对隔膜的冲击。通过涂层孔径、表面粗糙度和羟基含量协同配合改善了隔膜浸润性,提高离子传输效率。

本发明实施例还提供了一种电池隔膜,所述电池隔膜是利用以上所提及的制备方法制作而成的。

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电池隔膜。

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. 一种电池隔膜用涂层，其特征在于，涂层的浆料包括：分散介质、纳米材料、含极性官能团的聚合物；所述涂层的表面孔径为 10-30nm，表面粗糙度为 200-500 nm，所述涂层中羟基含量为 100-4000 mg KOH/g。
- 5 2. 根据权利要求 1 所述的电池隔膜用涂层，其特征在于，所述分散介质、纳米材料形成分散液，以分散液质量为基准，所述纳米材料在所述分散液中的含量为 0.1~30wt%。
3. 根据权利要求 1 所述的电池隔膜用涂层，其特征在于，所述纳米材料包括纳米颗粒、一维纳米材料，所述纳米颗粒的粒径小于 150 nm；所述一维
10 纳米材料长径比 ≤ 50 ，长度 ≤ 1000 nm。
4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的电池隔膜用涂层，其特征在于，所述纳米材料包括氧化铝、勃姆石、氢氧化镁、氧化镁、硫酸钡、碳酸钙、氮化铝、碳化硅、羟基磷灰石、纳米纤维素、凹凸棒、芳纶树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏氟乙烯和聚环氧乙烷中的一种或多种。
- 15 5. 根据权利要求 1 所述的电池隔膜用涂层，其特征在于，所述含极性官能团的聚合物包括聚丙烯酸、聚乙烯醇、羧甲基纤维素或其组合物。
6. 根据权利要求 1 所述的电池隔膜用涂层，其特征在于，所述含极性官能团的聚合物加入量为纳米材料的 1-30wt%。
7. 根据权利要求 1 所述的电池隔膜用涂层，其特征在于，所述分散介质
20 中水的含量为 90wt% 以上。
8. 一种电池隔膜用涂层的制备方法，其特征在于，用于制备权利要求 1 至 7 任一所述的电池隔膜用涂层，所述制备方法包括：
 将纳米材料分散在分散介质中形成分散液；
 向所述分散液中加入含极性官能团的聚合物形成浆料；
25 向浆料中加入刻蚀剂或者水溶出剂形成待涂覆液；
 通过涂覆方式，将所述待涂覆液涂覆于基膜上，烘干得到涂覆隔膜；
 将所述涂覆隔膜进行辐射处理，所述涂覆隔膜中的刻蚀剂发生反应，生成气体，进而使得所述涂覆隔膜被刻蚀，形成具有粗糙表面的所述涂层；或者，将所述涂覆隔膜浸入水中，所述涂覆隔膜中的水溶出剂析出到水中，所

述涂覆隔膜表面留下溶出后的坑洞，形成具有粗糙表面的所述涂层。

9. 根据权利要求 8 所述的电池隔膜用涂层的制备方法，其特征在于，所述刻蚀剂包括低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯或其组合物。

10. 根据权利要求 9 所述的电池隔膜用涂层的制备方法，其特征在于，
5 所述低分子量聚乙烯分子量低于 10000g/mol，所述低分子量聚丙烯分子量低于 10000g/mol。

11. 根据权利要求 8 所述的电池隔膜用涂层的制备方法，其特征在于，所述辐射处理包括紫外辐射或等离子体辐射；其中，所述紫外辐射的紫外光的波长范围为 100-300 nm，功率为 30-100 W/cm，照射时间为 0.01-5 s。

10 12. 根据权利要求 8 所述的电池隔膜用涂层的制备方法，其特征在于，所述基膜为聚烯烃基膜，所述基膜的厚度为 3-30 微米，烘干温度为 40-130℃，涂覆速度为 10-200 m/min。

15 13. 根据权利要求 8 所述的电池隔膜用涂层的制备方法，其特征在于，所述水溶出剂为聚合物纳米颗粒，包括聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏氟乙烯或其组合物；所述聚合物纳米颗粒的直径为 100-500 nm，用量为所述纳米材料的 5-20wt%。

14. 根据权利要求 8 所述的电池隔膜用涂层的制备方法，其特征在于，将所述涂覆隔膜浸入水中的时间为 1-5min；所述涂覆方式包括喷涂、浸涂、微凹辊涂、印刷涂、挤压涂覆、线棒涂中至少一种。

20 15. 一种电池隔膜，其特征在于，所述电池隔膜表面具有权利要求 1 至 7 任一项所述的电池隔膜用涂层，或具有利用权利要求 8-14 任一项所述的制备方法制作而成的电池隔膜用涂层。

16. 一种电池，其特征在于，包括权利要求 15 所述的电池隔膜。