

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，且可以在涂覆隔膜的表面涂陶瓷层，以提高隔膜的耐热性。然而，陶瓷层与隔膜的两相界面是个弱结合，在高温下容易发生分离，进而导致陶瓷层剥落，隔膜基体融化，耐热下降；另外，表面的陶瓷层使得锂离子传输距离增加，进而降低锂离子电导率，且大孔隙不能很好地保持液态电
20 解液。

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，基膜与设于所述基膜至少一表面的涂层结构，所述涂层结构至少包括第一涂层与第二涂层，其中，所述第一涂层设置于所述基膜的表面，所述第二涂层设置于所述第一涂层的远离所述基膜的一侧；所述第一涂层含有第一纳米纤维材料与第一陶瓷颗粒，所述第二涂层含有第二纳米纤维材料与第二陶瓷颗粒；

30 所述第一纳米纤维材料包括若干第一纳米纤维，所述第二纳米纤维材料包括若干第二纳米纤维；

所述若干第一纳米纤维之间的长度差不大于 500nm, 所述若干第二纳米纤维之间的长度差不大于 200nm, 且第一纳米纤维的长度大于第二纳米纤维的长度, 所述第一陶瓷颗粒的平均粒径大于所述第二陶瓷颗粒的平均粒径。

5 可选的, 所述第一纳米纤维的长度为 500-1000nm; 所述第一陶瓷颗粒的平均粒径为 100-600nm。

可选的, 所述第一纳米纤维材料与所述第一陶瓷颗粒的质量比为 5:1-1:5。

可选的, 所述第二纳米纤维的长度为 100-300nm; 所述第二陶瓷颗粒的平均粒径为 10-60nm。

可选的, 所述第二纳米纤维材料与所述第二陶瓷颗粒的质量比为 5:1-1:5。

10 可选的, 所述第一纳米纤维的直径为 5-50nm, 所述第二纳米纤维的直径为 5-50nm。

可选的, 所述第一涂层与所述第二涂层的厚度比大于 2。

可选的, 在所述第一涂层与所述第二涂层之间还包括至少一层额外涂层。

可选的, 所述第二陶瓷颗粒的表面接枝有锂离子快导体官能团;

15 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, 所述涂覆隔膜至少满足以下任一条件:

- 20 a) 离子电导率 $\geq 1.2\text{mS/cm}$;
b) 容量保持率 $\geq 98\%$;
c) 180°C/h 热收缩 $\leq 5\%$ 。

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:

25 制备浆料: 制备包含第一陶瓷颗粒和第一纳米纤维材料的第一浆料, 以及制备包含第二陶瓷颗粒和第二纳米纤维材料的第二浆料;

涂覆制膜: 将所述第一浆料涂覆于所述基膜至少一表面形成第一涂层, 将第二浆料涂覆于所述第一涂层远离所述基膜一侧形成第二涂层;

进一步地,

30 制备第一浆料包括将第一陶瓷颗粒分散于第一溶剂中得到第一陶瓷分散

液，第一纳米纤维材料分散于第二溶剂中得到第一纳米纤维分散液，将第一陶瓷分散液与第一纳米纤维分散液混合得到第一浆料；

制备第二浆料包括将第二陶瓷颗粒分散于第三溶剂中得到第二陶瓷分散液，第二纳米纤维材料分散于第四溶剂中得到第二纳米纤维分散液，将第二陶瓷分散液与第二纳米纤维分散液混合得到第二浆料。

可选的，在所述制备浆料之前，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 100-600nm，所述第二陶瓷颗粒的平均粒径为 10-60nm；

进一步地，还包括陶瓷预处理：将所述第二陶瓷颗粒与待接枝物进行接枝反应，使所述第二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。

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；

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，通过将尺度相近的各第一纳米纤维混合在第一涂层中，将尺度相近的各第二纳米纤维混合在第二涂层中，从而避免了不同的纳米纤维之间尺寸差异过大，而导致的因其表面能差异大造成表面能相近的纳米纤维容易团聚的问题，大幅提高了纳米纤维之间的混合均匀度。且通过将第一涂层设置为大尺度的第一纳米纤维与大粒径的第一陶瓷颗粒混合，以形成孔径大而均匀的第一混合材料层，该第一混合材料层设于基膜表面，由于其孔径大且具有很强的骨架结构，从而可以保持涂覆隔膜保持高耐热特性和高的通透性；通过将第二涂层设置为小尺度的第二纳米纤维与小粒径的第二陶瓷颗粒混合，以形成孔径小而均匀的第二混合材料层，由于毛细作用，小孔径对电解液有很强的吸附能力，从而可提高对锂离子的传输能力，进而降低了锂枝晶发生的可能性，降低了高温搁置或长时间循环的电化学稳定性风险。

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。

图 1 是本发明一实施例中涂覆隔膜的局部构造示意图；

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。

附图标记说明：

- 10-基膜；
- 20-第一涂层；
- 21-第一纳米纤维
- 22-第一陶瓷颗粒；
- 30-第二涂层；
- 31-第二纳米纤维；
- 32-第二陶瓷颗粒。

具体实施方式

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。

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。

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。

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
5 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
10 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：

其中，为了解决陶瓷层容易剥落的问题，本领域提出了可以在图层中添加一维纳米材料。

15 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，涂层内部无过
20 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。

25 为了解决一维纳米纤维逐层递减这种堆积方式造成一维纳米纤维的堆积密度太大，阻碍了锂离子的传输通道，影响了锂离子的传输率，使得隔膜的性能受到限制的问题，申请人提出了相应的解决方案，通过在一维纳米材料涂层中导入陶瓷颗粒可有效提高离子传导速率。对于该方案，申请人也提出了专利申请（申请号为：PCT/CN2022/108551、申请日为：2022.07.28），
30 本申请在此引入 PCT/CN2022/108551 的全部内容，即 PCT/CN2022/108551 的

全部内容均可作为本申请的支撑。

然而，申请人在进一步研究中发现，上述方案虽然可以利用陶瓷颗粒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，提高锂离子的传输率；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：不同的纳米纤维之间尺寸差异过大，则导致因其表面能差异大造成表面能相近的纳米纤维容易团聚，即小尺寸的纳米纤维表面能大，彼此容易相互团聚形成团聚体，然后再与大尺寸的纳米纤维进行接触混合。这样就导致小尺寸纳米纤维不能充分发挥其应有的性能；并且针对不同尺度的纳米纤维，陶瓷颗粒并未做相应区分，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，包括：基膜 10 与设于所述基膜 10 的涂层结构，所述涂层结构包括第一涂层 20 与第二涂层 30，其中，第一涂层 20 设置于基膜 10 的表面，第二涂层 30 设置于第一涂层 20 的远离基膜 10 的一侧；第一涂层 20 含有第一纳米纤维材料与第一陶瓷颗粒 22，第二涂层 30 含有第二纳米纤维材料与第二陶瓷颗粒 32；第一纳米纤维材料包括若干第一纳米纤维 21，第二纳米纤维材料包括若干第二纳米纤维 31；各第一纳米纤维 21 之间的长度差不大于 500nm，各第二纳米纤维 31 之间的长度差不大于 200nm，且第一纳米纤维 21 的长度大于第二纳米纤维 31 的长度，第一陶瓷颗粒 22 的平均粒径大于第二陶瓷颗粒 32 的平均粒径。

本发明实施例考虑到由于不同的纳米纤维之间尺寸差异过大，会导致因其表面能差异大造成表面能相近的纳米纤维容易团聚，即小尺寸的纳米纤维表面能大，彼此容易相互团聚形成团聚体，然后再与大尺寸的纳米纤维进行接触混合。这样就导致小尺寸纳米纤维不能充分发挥其应有的性能。通过将尺度相近的纳米纤维进行混合，则混合均匀度会大幅度提升，进而减少差异。且通过将第一涂层设置为大尺度的第一纳米纤维与大粒径的第一陶瓷颗粒混合，以形成孔径大而均匀的第一混合材料层，该第一混合材料层设于基膜表

面，由于其孔径大且具有很强的骨架结构，从而可以保持涂覆隔膜保持高耐热特性和高的通透性；通过将第二涂层设置为小尺度的第二纳米纤维与小粒径的第二陶瓷颗粒混合，以形成孔径小而均匀的第二混合材料层，由于毛细作用，小孔径对电解液有很强的吸附能力，从而可提高对锂离子的传输能力，
5 进而降低了锂枝晶发生的可能性，降低了高温搁置或长时间循环的电化学稳定性风险。从而有效改善了隔膜的性能。

作为一种优选实施方式，第一纳米纤维 21 的长度为 500-1000nm，例如可以为 500nm、600nm、700nm、800nm、900nm、1000nm 等；第一陶瓷颗粒 22 的平均粒径为 100-600nm，例如可以为 100nm、200nm、300nm、400nm、
10 500nm、600nm 等。含第一纳米纤维和第一陶瓷颗粒的第一涂层设于基膜表面，以形成大的孔径和强的骨架结构，可以保持涂覆隔膜保持高耐热特性和高的通透性。

作为一种优选实施方式，第一纳米纤维材料与第一陶瓷颗粒 22 的质量比为 5:1-1:5；通过将第一纳米纤维材料与第一陶瓷颗粒 22 的质量比设在该范围内，可以保持涂层具有较佳的耐热性和锂离子电导率。作为具体实施例，
15 第一纳米纤维材料与第一陶瓷颗粒 22 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间的范围。当然，第一纳米材料与第一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。

20 作为一种优选实施方式，第二纳米纤维 31 的长度为 100-300nm，例如可以为 100nm、150nm、200nm、250nm、300nm 等；第二陶瓷颗粒 32 的平均粒径为 10-60nm，例如可以为 10nm、20nm、30nm、40nm、50nm、60nm 等。第二涂层设于相对第一涂层远离基膜的一侧，为第二纳米纤维和第二陶瓷颗粒的混合体，由于毛细作用，小孔径对电解液有很强的吸附能力，提高对锂离子
25 离子的传输能力，进而降低了锂枝晶发生的可能性，降低了高温搁置或长时间循环的电化学稳定性风险。

作为一种优选实施方式，第二纳米纤维材料与第二陶瓷颗粒 32 的质量比为 5:1-1:5；通过将第二纳米纤维材料与第二陶瓷颗粒 32 的质量比设置在该范围内，使得涂层具有较佳的电池容量保持率和锂离子电导率。作为具体实施
30 例，第二纳米纤维材料与第二陶瓷颗粒 22 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间的范围。当然，第二纳米材料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。

作为一种优选实施方式，第一纳米纤维的直径为 5-50nm，第二纳米纤维的直径为 5-50nm。

作为一种优选实施方式，第一涂层 20 与第二涂层 30 的厚度比大于 2；从而能进一步有效提高涂覆隔膜的耐热性。

作为一种优选实施方式，在第一涂层 20 与第二涂层 30 之间还包括至少一层额外涂层。例如，在第一涂层 20 与第二涂层 30 之间还可以包括一层额外涂层，例如第三涂层；或者可以包括两层额外涂层，例如第三涂层以及第四涂层。当然，还可以包括其他数量的额外涂层。其中，额外涂层可以选择与第一涂层或第二涂层相同的材料、尺寸，也可以选择不同材料和尺寸。即，第一涂层和第二涂层间设有第三涂层，所述第三涂层包含平均粒径为 100-600 nm 的第三陶瓷颗粒和长径比 ≤ 200 的第三纳米纤维，且所述第三陶瓷颗粒和第三纳米纤维的材料和尺寸均不同于第二涂层；或第一涂层和第二涂层间设有第三涂层，所述第三涂层包含平均粒径为 10-60 nm 的第三陶瓷颗粒和长径比 ≤ 60 的第三纳米纤维，且所述第三陶瓷颗粒和第三纳米纤维的材料和尺寸均不同于第一涂层。需要说明的是，涂覆隔膜中涂层的层数、不同层间材料的选择及尺寸的设置可以依据实际需求进行调整，其并不能理解为对本发明的限制。

作为一种优选实施方式，第二陶瓷颗粒 32 的表面接枝有锂离子快导体官能团，第二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。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。

作为一种优选实施方式，所述第一陶瓷颗粒 22 和/或所述第二陶瓷颗粒 32 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、氧化钪、氧化铈、氧化铈等氧化物系陶瓷，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组合使用多种。

作为一种优选实施方式，所述涂覆隔膜至少满足以下任一条件：

a) 离子电导率 $\geq 1.2\text{mS/cm}$ ；

b) 容量保持率 $\geq 98\%$ ；

c) 180°C/h 热收缩 $\leq 5\%$ 。

5 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：制备第一浆料：制备包含第一陶瓷颗粒和第一纳米纤维材料的第一浆料；

10 S2：制备第二浆料：制备包含第二陶瓷颗粒和第二纳米纤维材料的第二浆料；

S3：涂覆制膜：将所述第一浆料涂覆于所述基膜至少一表面形成第一涂层，将第二浆料涂覆于所述第一涂层远离所述基膜一侧形成第二涂层。

具体的，制备第一浆料包括将第一陶瓷颗粒分散于第一溶剂中得到第一陶瓷分散液，第一纳米纤维材料分散于第二溶剂中得到第一纳米纤维分散液，
15 将第一陶瓷分散液与第一纳米纤维分散液混合得到第一浆料；

制备第二浆料包括将第二陶瓷颗粒分散于第三溶剂中得到第二陶瓷分散液，第二纳米纤维材料分散于第四溶剂中得到第二纳米纤维分散液，将第二陶瓷分散液与第二纳米纤维分散液混合得到第二浆料。

20 其中，第一溶剂、第二溶剂、第三溶剂、第四溶剂可以为相同类型的溶剂，当然也可以不同，本发明并不做限制。

其中，本发明对制备第一浆料和制备第二浆料的顺序不做限制，也可以先制备第二浆料，再制备第一浆料。

一种举例中，第一溶剂和第三溶剂选择用为水、N-甲基吡咯烷酮、乙醇、丙酮等。第一陶瓷颗粒与第二陶瓷颗粒的分散方式通过高速搅拌、高压均质、
25 砂磨分散等方式而均匀地分散在溶剂中，第一陶瓷颗粒、第二陶瓷颗粒在分散液中的质量浓度为 2%-40%。

一种举例中，第二溶剂和第四溶剂选择为水、N-甲基吡咯烷酮、乙醇、丙酮等。第一纳米纤维材料和第二纳米纤维材料的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，第一纳米纤维、第二
30 纳米纤维在分散剂中的质量浓度为 2%-30%。

其中，第一纳米纤维的长度可以各不相同，只要长度差不大于 500nm，即在一个差不多的尺度范围内即可。同样的，第二纳米纤维的长度可以各不相同，只要长度差不大于 200nm，即在一个差不多的尺度范围内即可。

其中，不同长度的纳米纤维，是基于对纳米纤维的原料的选择来实现，
5 例如：选择采用不同材料的纳米纤维材料时，可能可以形成不同长度的纳米纤维。

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纳米纤维。

将纳米纤维材料的原料或断开后的纳米纤维材料断开，并通过一次或多次的断开，形成不同长度的纳米纤维。

10 其中，通过对纳米纤维材料的断开，可基于一种长度的纳米纤维材料的原料，形成较短的纳米纤维材料，例如，可将纳米纤维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。

任意可实现纳米纤维材料断开的已有手段或改进手段，均可作为本发明实施例的一种具体举例。具体举例中，可通过对纳米纤维材料的刻蚀实现，
15 例如，可通过对纳米纤维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：可先将纳米纤维材料刻蚀为原料的一半长度，然后保留一半长度的纳米纤维材料，再将另部分一半长度的纳米纤维材料断开，得到四分之一长度的纳米纤维材料，其他举例中，也可再进一步对部分四分之一长度的纳米纤维材料进行断
20 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，形成不同长度的纳米纤维材料：

将纳米纤维材料的原料接合于另一原料的一端；

将接合后的纳米纤维材料接合于所述原料的一端；

25 将接合后的纳米纤维材料接合于另一接合后的纳米纤维材料的一端。

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纳米纤维材料的一端，还可以是接合后的纳米纤维材料的一端与另一接合后的纳米纤维材料的一端。

其中，通过对纳米纤维材料的接合，可基于一种长度的纳米纤维材料的原料，形成较长的纳米纤维材料，例如，可将两个原料接合，从而形成两倍
30

长度的纳米纤维材料，其他举例中，也可采用不同长度的原料（或接合后的纳米纤维材料）实现。

任意可实现纳米纤维材料接合的已有手段或改进手段，均可作为本发明实施例的一种具体举例。

- 5 例如：可基于富含羟基官能团的材料（例如聚乙二醇 PEG），实现纳米纤维材料的接合，进而，以上所提及的接合，可包括：

将待接合的纳米纤维材料与富含羟基官能团的材料（例如 PEG）混合在溶液中；

在所述溶液中加入分子筛颗粒作为催化剂；

- 10 对所述溶液进行加热，然后冷却，过滤除去分子筛，可得到接合后的纳米纤维材料。

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：

- （1）将纳米纤维素与聚乙二醇（PEG）混合，PEG 的分子量为
15 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；

（3）水热加热到 80 度，1-2 小时；

- 20 （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
25 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：可先将纳米纤维材料的原料接合为原料的两倍，然后保留部分两倍长度的纳米纤维材料，再将另部分两倍长度的纳米纤维材料接合于原料或两倍长度的纳米纤维材料，得到三倍长度或四倍长度的纳米纤维材料，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。

- 30 其中，将第一陶瓷分散液与第一纳米纤维分散液混合得到第一浆料与将

第二陶瓷分散液与第二纳米纤维分散液混合得到第二浆料均分别具体包括：
将第一陶瓷分散液第一纳米纤维分散液进行混合，得到第一混合溶液；将第
二陶瓷分散液与第二纳米纤维分散液进行混合，得到第二混合溶液；混合方
式采用高速搅拌、高压均质、砂磨分散等方式。随后在第一混合溶液与第二
5 混合溶液中均分别加入胶黏剂，得到第一浆料与第二浆料。其中，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。胶黏剂分别占第一混合溶液与第
二混合溶液中固体质量的 1%-10%。

一种举例中，涂覆制膜为：通过涂覆方式，将上述制得的第一浆料先涂
10 覆于基膜上，烘干得到第一涂层。随后在第一涂层上涂覆第二浆料，烘干得
到所述涂覆隔膜。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。

当然，应该意识到，烘干只是第一浆料/第二浆料形成第一/第二涂层的一
15 种方式，第一浆料/第二浆料还可通过相转化的方式形成第一/第二涂层。对于
第一浆料/第二浆料如何形成第一/第二涂层的方式，本发明并不做相应限制。

其中，作为优选方式，在陶瓷的分散之前，还包括陶瓷筛选以及陶瓷预
处理，具体地：

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

陶瓷预处理具体为：将所述第二陶瓷颗粒加入反应釜中，加入待接枝物
进行接枝反应，在所述第二陶瓷颗粒的表面接枝有锂离子快导体官能团。具
体地，将第二陶瓷颗粒加入到溶剂中，然后一起放入反应釜中，再加入待接
25 枝物，通过一定的反应温度、反应压力、反应时间，即可在第二陶瓷颗粒上
接枝上锂离子快导体官能团。

对于第二陶瓷颗粒，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
30 化物系陶瓷，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组合使用多种。

第一陶瓷颗粒也没有特别限定，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，且可选择与第二陶瓷颗粒相同或不同的无机材料。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二陶瓷颗粒。

在此基础上，陶瓷的分散具体为：

将所述第一陶瓷颗粒与经预处理后的第二陶瓷颗粒分别分散于第一溶剂与第三溶剂中，分别得到第一陶瓷分散液与第二陶瓷分散液。

进一步地，本发明实施例还提供一种电池，包括本发明第一方面及其可选方案涉及的涂覆隔膜或者利用本发明第二方面及其可选方案制备得到的涂覆隔膜。其中，该电池例如为锂电池。

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

本实施例通过以下步骤制备得到涂覆隔膜：

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 300nm，所述第二陶瓷颗粒的平均粒径为 40nm；所述第一陶瓷和第二陶瓷均为氧化铝。

陶瓷的分散：将第一陶瓷颗粒、第二陶瓷颗粒通过高速搅拌方式分别均匀分散于 N-甲基吡咯烷酮中，得到第一陶瓷分散液与第二陶瓷分散液，其中第一陶瓷颗粒在第一陶瓷分散液中的质量浓度、以及第二陶瓷颗粒在第二陶瓷分散液中的质量浓度均为 20%。

纳米材料的分散：将不同长度的第一纳米纤维、第二纳米纤维分别分散于 N-甲基吡咯烷酮中，得到第一纳米纤维分散液与第二纳米纤维分散液。其中，第一纳米纤维的长度 L50 为 600nm，第二纳米纤维长度 L50 为 300nm，分散方式为高速搅拌，第一纳米纤维、第二纳米纤维在分散剂中的质量浓度

均为 15%。

混合制浆：将第一陶瓷分散液与第一纳米纤维分散液进行混合，得到第一混合溶液；将第二陶瓷分散液与第二纳米纤维分散液进行混合，得到第二混合溶液；混合方式采用高速搅拌；随后在第一混合溶液与第二混合溶液中
5 分别加入胶黏剂，得到第一浆料与第二浆料。胶黏剂为聚乙烯醇；胶黏剂分别占第一混合溶液与第二混合溶液中固体质量的 8%；第一纳米纤维与第一陶瓷颗粒的质量比为 1:1，第二纳米纤维与第二陶瓷颗粒的质量比为 1:1。

涂覆制膜：通过涂覆方式，将第一浆料涂覆于所述基膜的一表面，并进行烘干，在基膜的表面形成第一涂层，得到半成品涂覆隔膜；在第一涂层上
10 涂覆所述第二浆料，并进行烘干，在第一涂层的表面得到第二涂层，从而得到涂覆隔膜。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。得到的第一涂层的厚度为 0.8 微米，第二涂层的厚度为 0.3 微米。

其中，第一纳米纤维和第二纳米纤维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。本发明通过将尺度相近的纳米纤维进行混合，则混合均匀度会大幅度提
20 升，进而减少差异。

并利用同样的方式得到实施例 2-12 以及对比例 1-5，其中，关于实施例 1-12 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，
25 因而不再赘述。

其中，表 1 所示的实施例 12，与实施例 1 的区别仅在于在 S2 陶瓷分散前对第二陶瓷颗粒进行了陶瓷预处理步骤：将第二陶瓷颗粒加入到溶剂中，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，在第二陶瓷颗粒上接枝上锂离子快导体官能团。溶剂为丙酮，待
30 接枝物为聚碳酸酯。反应温度为 150 °C，反应压力为 0.3Mpa，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二陶瓷颗粒。

序号	分层情况	纳米纤维长度 L50 (nm)	陶瓷平均粒径 (nm)	纳米纤维： 陶瓷	厚度 (μ m)	厚度比	锂离子电导率 (mS/cm)	60 度搁置 30 天 电池容量保持率 (%)	热收缩 (180 °C/h)
实施例 1	第一涂层	600	300	1:1	0.8	2.67	1.7	99	2.1
	第二涂层	300	40	1:1	0.3				
实施例 2	第一涂层	600	300	1:1	0.6	1.20	1.8	99.4	4
	第二涂层	300	40	1:1	0.5				
实施例 3	第一涂层	600	300	1:1	1	5.00	1.5	98	1.5
	第二涂层	600	40	1:1	0.2				
实施例 4	第一涂层	500	100	1:1	0.8	2.67	1.8	99.3	1.5
	第二涂层	300	40	1:1	0.3				
实施例 5	第一涂层	600	300	1:1	0.8	2.67	1.4	99	1.2
	第二涂层	300	10	1:1	0.3				
实施例 6	第一涂层	1000	600	1:1	0.8	2.67	1.85	99.4	2.5
	第二涂层	300	40	1:1	0.3				
实施例 7	第一涂层	600	300	1:1	0.8	2.67	1.2	99.3	1.5
	第二涂层	100	40	1:1	0.3				
实施例 8	第一涂层	600	300	1:5	0.8	2.67	1.8	98	2.5
	第二涂层	300	40	1:1	0.3				
实施例 9	第一涂层	600	300	5:1	0.8	2.67	1.3	99.5	1
	第二涂层	300	40	1:1	0.3				
实施例 10	第一涂层	600	300	1:1	0.8	2.67	1.4	99	1.5
	第二涂层	300	40	1:5	0.3				
实施例 11	第一涂层	600	300	1:1	0.8	2.67	1.2	99.2	1.5
	第二涂层	300	40	5:1	0.3				
实施例 12	第一涂层	600	300	1:1	0.8	2.67	2.1	99.6	1.5
	第二涂层	300	40（陶瓷锂 化接枝）	1:1	0.3				
对比例 1	纤维与陶瓷 无序混合， 不分层	600	300	1:1	1.1	/	1.4	95	1.8
		300	40						

对比例 2	第一涂层	600	650	1:1	0.8	2.67	1.4	97	15
	第二涂层	300	40	1:1	0.3				
对比例 3	第一涂层	600	600	1:1	0.8	2.67	1.5	96	2.5
	第二涂层	300	70	1:1	0.3				
对比例 4	第一涂层	1500	300	1:1	0.8	2.67	1.5	99	25
	第二涂层	80	40	1:1	0.3				
对比例 5	第一涂层	300	300	1:1	0.8	2.67	1.1	91	7
	第二涂层	600	40	1:1	0.3				

表 1

由表 1，根据实施例 1-12 对比可知，当第一纳米纤维与第一陶瓷颗粒混合，第二纳米纤维与第二陶瓷颗粒混合时，180° C 热收缩小于 5%，锂离子电导率大于 1.2 mS/cm，30 天电池容量保持率大于 98%。当第一涂层的厚度减薄，第二涂层的厚度增加时，耐热下降（实施例 1、2、3），这主要是因为第一纳米纤维和第一陶瓷颗粒为主骨架，与基膜直接接触，故而由第一纳米纤维和第一陶瓷颗粒组成的第一涂层对耐热提升是直接的，若第一涂层的厚度减薄，则耐热下降就直接体现出来。第二纳米纤维与第二陶瓷颗粒组成的第二涂层与极片是直接接触的，且其均匀性直接决定了电池容量保持率，均匀性越高，则电池容量保持率越高，第二涂层的厚度可以大幅度提高整个涂层结构的均匀性，故而随着第二涂层厚度的增加，电池容量保持率是提高的（实施例 1、2、3）。

由实施例 1、实施例 5、对比例 3 的对比可知，当第二涂层中第二陶瓷颗粒的粒径过大时，高温搁置电池容量保持率下降（对比例 3）；当第二涂层中第二陶瓷颗粒的粒径减小时，锂离子电导率下降（实施例 1、实施例 5）。由实施例 1、实施例 7 对比可知，当第二涂层中的第二纳米纤维的长度减少时，锂离子电导率减少；导致这一现象的原因在于第二纳米纤维的长度增大，导致第二涂层中孔径分布无序度增加，进而带来电池容量保持率下降，第二纳米纤维的长度减小，导致孔径变窄，进而导致锂离子传输通道变小。但是，通过在第二陶瓷上接枝快锂离子导体官能团，可以进一步提高锂离子电导率，如实施例 12 所示。

由实施例 1、对比例 2、对比例 4 对比可知，当第一涂层中第一陶瓷粒径增加时，隔膜的耐热性下降；当第一涂层中第一纳米纤维的长度增加时，隔膜耐热性也下降。导致这一现象的主要原因在于，当尺度增加过多时，涂层材料之间的缝隙增大，进而导致与基膜的接触点有限，表现出来的就是隔膜
5 受热时，不能有效抑制其收缩。

由实施例 1、对比例 1、对比例 5 对比可知，当纳米纤维与陶瓷颗粒无序分布时，其高温搁置电池容量保持率仅有 95%，远低于分层的结果。并且当第一纳米纤维与第二陶瓷颗粒，第二纳米纤维与第一陶瓷颗粒混合时，其锂离子电导率、高温搁置电池容量保持率、耐热性进一步下降。导致这一现象
10 的原因在于当纳米纤维与陶瓷无序分布时，造成涂层孔径均匀度较差，孔径大小不一，进而带来高温搁置电池容量保持率下降。当第一涂层为第二纳米纤维，第二涂层为第一纳米纤维时，由于纳米纤维与陶瓷的尺度差异增大，导致混合一致性下降，另外，第二涂层第二纳米纤维的引入大大增加了孔径及其不一致性，带来的是高温搁置电池容量保持率大幅度下降。第一涂层第
15 一纳米纤维的引入降低了骨架的刚性，带来的是高温耐热性下降。

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
20 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，
25 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，所述涂层结构至少包括第一涂层与第二涂层，其中，所述第一涂层设置于所述基膜的表面，所述第二涂层设置于所述第一涂层的远离所述基膜的一侧；所述第一涂层含有第一纳米纤维材料与第一陶瓷颗粒，所述第二涂层含有第二纳米纤维材料与第二陶瓷颗粒；
- 5 所述第一纳米纤维材料包括若干第一纳米纤维，所述第二纳米纤维材料包括若干第二纳米纤维；
- 所述若干第一纳米纤维之间的长度差不大于 500nm，所述若干第二纳米纤维之间的长度差不大于 200nm，且第一纳米纤维的长度大于第二纳米纤维的长度，所述第一陶瓷颗粒的平均粒径大于所述第二陶瓷颗粒的平均粒径。
2. 根据权利要求 1 所述的涂覆隔膜，其特征在于，所述第一纳米纤维的长度为 500-1000nm；所述第一陶瓷颗粒的平均粒径为 100-600nm。
3. 根据权利要求 2 所述的涂覆隔膜，其特征在于，所述第一纳米纤维材料与所述第一陶瓷颗粒的质量比为 5:1-1:5。
- 15 4. 根据权利要求 1 所述的涂覆隔膜，其特征在于，所述第二纳米纤维的长度为 100-300nm；所述第二陶瓷颗粒的平均粒径为 10-60nm。
5. 根据权利要求 4 所述的涂覆隔膜，其特征在于，所述第二纳米纤维材料与所述第二陶瓷颗粒的质量比为 5:1-1:5。
- 20 6. 根据权利要求 1 所述的涂覆隔膜，其特征在于，所述第一纳米纤维的直径为 5-50nm，所述第二纳米纤维的直径为 5-50nm。
7. 根据权利要求 1 所述的涂覆隔膜，其特征在于，所述第一涂层与所述第二涂层的厚度比大于 2。
8. 根据权利要求 1-7 任一项所述的涂覆隔膜，其特征在于，在所述第一涂层与所述第二涂层之间还包括至少一层额外涂层。
- 25 9. 根据权利要求 1-7 所述的涂覆隔膜，其特征在于，所述第二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。
- 30 10.根据权利要求 1-7 所述涂覆隔膜，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。

11. 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：

- 5 a) 离子电导率 $\geq 1.2 \text{ mS/cm}$;
 b) 容量保持率 $\geq 98\%$;
 c) 180°C/h 热收缩 $\leq 5\%$ 。

12. 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 11 任一项所述的涂覆隔膜，所述制备方法包括：

- 10 制备浆料：制备包含第一陶瓷颗粒和第一纳米纤维材料的第一浆料，以及制备包含第二陶瓷颗粒和第二纳米纤维材料的第二浆料；

涂覆制膜：将所述第一浆料涂覆于所述基膜至少一表面形成第一涂层，将第二浆料涂覆于所述第一涂层远离所述基膜一侧形成第二涂层；

进一步地，

- 15 制备第一浆料包括将第一陶瓷颗粒分散于第一溶剂中得到第一陶瓷分散液，第一纳米纤维材料分散于第二溶剂中得到第一纳米纤维分散液，将第一陶瓷分散液与第一纳米纤维分散液混合得到第一浆料；

- 制备第二浆料包括将第二陶瓷颗粒分散于第三溶剂中得到第二陶瓷分散液，第二纳米纤维材料分散于第四溶剂中得到第二纳米纤维分散液，将第二
20 陶瓷分散液与第二纳米纤维分散液混合得到第二浆料。

13. 根据权利要求 12 所述涂覆隔膜的制备方法，其特征在于，在所述制备浆料前，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 100-600nm，所述第二陶瓷颗粒的平均粒径为

- 25 10-60nm；

进一步地，还包括陶瓷预处理：将所述第二陶瓷颗粒与待接枝物进行接枝反应，使所述第二陶瓷颗粒的表面接枝有锂离子快导体官能团。

14. 根据权利要求 13 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。
30

15. 一种电池，其特征在于，包括权利要求 1 至 11 任一项所述的涂覆隔膜或包括利用权利要求 12 至 14 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。