

一种隔膜及其制备方法和应用

技术领域

本申请涉及锂离子电池技术领域，例如一种隔膜及其制备方法和应用。

背景技术

隔膜是锂离子电池的重要组成部分，主要作用是使电池的正、负极分隔开来，防止两极接触而短路，此外还具有能使电解质离子通过的功能。采用性能优越的隔膜是得到高性能锂离子电池的有效途径之一。

锂离子电池中较为常见的隔膜是聚烯烃类隔膜，例如聚乙烯隔膜、聚丙烯隔膜或聚乙烯与聚丙烯形成的复合隔膜。但是，聚烯烃隔膜的热稳定性差，高温环境下容易发生大面积收缩或熔融，严重时导致电池内部出现热失控现象或短路，进而影响电池的安全性；并且，聚烯烃隔膜对电解液的浸润性差，影响电池的循环性能；此外，聚烯烃隔膜的粘结性能较差；因此，为了得到高性能隔膜通常需要对隔膜进行改性，例如在基膜表面设置聚合物涂层和/或陶瓷涂层等，从而提高隔膜的相关性能。

但是，相关技术中的改性隔膜仍无法兼顾到隔膜的粘结力、热稳定性、浸润性以及安全性能。

因此，开发一种兼具高的粘结力、优异的热稳定性以及良好的浸润性，同时还能提高电池安全性能的隔膜，是本领域亟待解决的问题。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

本申请提供一种隔膜及其制备方法和应用。所述隔膜兼具高的粘结力和优异的热稳定性，并且润湿性能好，包括所述隔膜的电池安全性能高。

第一方面，本申请提供一种隔膜，包括基材以及设置在基材至少一个表面上的涂覆层，所述涂覆层包括无机颗粒和聚合物微球；所述无机颗粒与聚合物微球的质量比为 1:(0.25~4)；所述涂覆层内层和外层各自独立地分布有无机颗粒和聚合物微球，所述涂覆层内层无机颗粒的数量大于聚合物微球的数量；所述涂覆层外层无机颗粒的数量小于聚合物微球的数量。

本申请中，涂覆层包括无机颗粒和聚合物微球，并且控制无机颗粒和聚合物微球的质量比在特定范围内以及控制涂覆层内层无机颗粒的数量大于聚合物微球的数量，外层无机颗粒的数量小于聚合物微球的数量，能够使得隔膜兼顾优异的粘结性能和热稳定性，且润湿性能好；另外，涂覆层内层无机颗粒的数量大于聚合物微球的数量，因此涂覆层外层聚合物微球数量大于无机颗粒数量，当电池出现短路释放大量热量时，聚合物微球发生融化，使隔膜闭孔，从而有利于提高电池的安全性能。

本申请中，所述无机颗粒与聚合物微球的质量比为 1:(0.25~4)，其中，(0.25~4) 中的具体取值例如可以为 0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、1.2、1.4、1.6、1.8、2、2.2、2.4、2.6、2.8、3、3.2、3.4、3.6、3.8、4 等。

本申请中，涂覆层外层无机颗粒含量太多，会进一步降低粘结性能；含量太少，热稳定性能差。

本申请中，所述涂覆层内层指靠近基材的一侧；涂覆层外层指远离基材的一侧；所述涂覆层外层或内层中无机颗粒的数量和聚合物微球的数量测试方法包括：将隔膜经液氮冷冻后，切割得到截面，然后采用扫描电镜对截面的形貌进行分析，利用 Origin 软件得出内层或外层中具有不同粒径的颗粒（即无机

颗粒和聚合物微球)的数量含量占比。

在一个实施方式中,以涂覆层内层中无机颗粒和聚合物微球的总数量为100%计,所述涂覆层内层中无机颗粒的数量百分含量为60~90%,例如可以为60%、62%、64%、66%、68%、70%、72%、74%、76%、78%、80%、82%、84%、86%、88%、90%等。

在一个实施方式中,以涂覆层外层中无机颗粒和聚合物微球的总数量为100%计,所述涂覆层外层中聚合物微球的数量百分含量为70~99%,例如可以为70%、72%、74%、76%、78%、80%、82%、84%、86%、88%、90%、92%、94%、96%、98%等。

本申请中,所述涂覆层外层中聚合物微球的数量在上述范围内,有利于提高隔膜的粘结力。

在一个实施方式中,所述无机颗粒的D50粒径与聚合物微球的D50粒径的比值为0.15~0.8,例如可以为0.15、0.16、0.18、0.2、0.22、0.24、0.26、0.28、0.3、0.32、0.33、0.34、0.36、0.38、0.4、0.42、0.44、0.46、0.48、0.5、0.52、0.54、0.56、0.58、0.6、0.62、0.64、0.66、0.68、0.7、0.72、0.74、0.76、0.78、0.8等。

本申请中,所述无机颗粒的D50粒径与聚合物微球的D50粒径的比值在上述范围内,能够进一步提升隔膜的粘结力;无机颗粒粒径太大,粘结力低;且无机颗粒粒径太大,会导致涂覆层外层中无机颗粒含量增多,会进一步降低粘结力。

在一个实施方式中,所述聚合物微球包括第一聚合物微球和第二聚合物微球,所述第一聚合物微球的D50粒径>第二聚合物微球的D50粒径。

本申请中,当聚合物微球选用两种时,无机颗粒的D50粒径与任意一种聚

合物微球的 D50 粒径比值均在 0.15~0.8 范围内。

在一个实施方式中，所述第一聚合物微球和第二聚合物微球的质量比值 $\leq$ 0.6，例如可以为 0.05、0.06、0.08、0.1、0.12、0.15、0.18、0.2、0.22、0.25、0.28、0.3、0.32、0.35、0.38、0.4、0.42、0.45、0.48、0.5、0.52、0.55、0.58、0.6 等；可选为 0.2~0.5。

本申请中，采用两种不同 D50 粒径的聚合物微球并且控制二者质量比在特定范围内，能够提高涂覆层外层中聚合物微球的占比，使得外层中的大颗粒聚合物微球间隙中均匀分布有小颗粒聚合物微球，从而使隔膜中的聚合物微球与极片的接触面积达到最大，进一步提高粘结力，且提高了隔膜的润湿性能，同时因外层铺满聚合物微球，当电池出现短路释放大量热量的时候，聚合物微球发生融化，使隔膜闭孔，提高电池的安全性能。

在一个实施方式中，所述无机颗粒的 D50 粒径为 0.05~1 μ m，例如可以为 0.05 μ m、0.06 μ m、0.08 μ m、0.1 μ m、0.2 μ m、0.3 μ m、0.4 μ m、0.5 μ m、0.6 μ m、0.8 μ m、1 μ m 等。

在一个实施方式中，所述无机颗粒的 D50 粒径为 0.1~0.8 μ m，所述无机颗粒包括勃姆石、氧化铝、氧化钙、硫酸钡、二氧化硅或碳化硅中的至少一种。

在一个实施方式中，所述聚合物微球的 D50 粒径为 0.5~3 μ m，例如可以为 0.5 μ m、0.6 μ m、0.8 μ m、1 μ m、1.2 μ m、1.4 μ m、1.5 μ m、1.6 μ m、1.8 μ m、2 μ m、2.2 μ m、2.4 μ m、2.6 μ m、2.8 μ m、3 μ m 等。

本申请中，D50 粒径可通过 TopSizer 粒度分析仪进行测试。

在一个实施方式中，所述聚合物微球的熔点（T）为 105~120℃，例如可以为 105℃、106℃、108℃、110℃、112℃、114℃、116℃、118℃、120℃等。

在一个实施方式中，所述聚合物微球包括聚乙烯蜡微球、改性聚乙烯蜡微

球、聚偏氟乙烯微球或聚甲基丙烯酸酯微球中的至少一种。

本申请中，所述改性聚乙烯蜡微球指在聚乙烯蜡微球表面接枝分子链侧链，增加分子链侧链的长度，如接枝丁基、辛基等长链基团。

在一个实施方式中，所述涂覆层还包括粘结剂。

在一个实施方式中，所述粘结剂与无机颗粒的质量比为(0.1~0.5):1，其中，(0.1~0.5)中的具体取值例如可以为0.1、0.11、0.12、0.13、0.14、0.15、0.16、0.17、0.18、0.19、0.20、0.25、0.30、0.4、0.45、0.5等。

在一个实施方式中，所述粘结剂的玻璃化转变温度(T_g)为-70~-4℃，例如可以为-70℃、-65℃、-60℃、-55℃、-50℃、-45℃、-40℃、-35℃、-30℃、-25℃、-20℃、-15℃、-10℃、-4℃等。

在一个实施方式中，所述粘结剂包括丙烯酸烷基酯粘结剂及其改性物，和/或，甲基丙烯酸烷基酯粘结剂及其改性物。在一个实施方式中，所述丙烯酸烷基酯包括丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸-2-羟乙酯、丙烯酸-2-羟丙酯或丙烯酸-2-乙基己酯中的至少一种；所述甲基丙烯酸烷基酯包括甲基丙烯酸己酯。

本申请中，所述丙烯酸烷基酯粘结剂、甲基丙烯酸烷基酯粘结剂指丙烯酸烷基酯聚合物、甲基丙烯酸烷基酯聚合物，可以是均聚物或共聚物；所述“及其改性物”指包括（甲基）丙烯酸烷基酯粘结剂和/或其改性物；所述改性物指对（甲基）丙烯酸烷基酯粘结剂进行接枝改性，在其分子结构中接枝侧链，增加分子链侧链的长度，如接枝丁基、辛基等长链基团。

本申请中，所述丙烯酸烷基酯包括丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸-2-羟乙酯、丙烯酸-2-羟丙酯或丙烯酸-2-乙基己酯中的至少一种；所述甲基丙烯酸烷基酯包括甲基丙烯酸己酯。

本申请中，采用具有特定熔点的聚合物微球以及具有特定玻璃化转变温度的粘结剂，能够进一步提高隔膜的粘结力。

本申请中，熔点和玻璃化转变温度可通过差示扫描量热法进行测试。

在一个实施方式中，所述涂覆层的厚度 $\geq 0.7\mu\text{m}$ ，例如可以为 $0.7\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ 、 $0.9\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $1.2\mu\text{m}$ 、 $1.4\mu\text{m}$ 、 $1.6\mu\text{m}$ 、 $1.8\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $2.2\mu\text{m}$ 、 $2.4\mu\text{m}$ 、 $2.6\mu\text{m}$ 、 $2.8\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 等；所述涂覆层内层的厚度 $\geq 0.2\mu\text{m}$ ，例如可以为 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.4\mu\text{m}$ 、 $0.6\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $1.2\mu\text{m}$ 、 $1.4\mu\text{m}$ 、 $1.6\mu\text{m}$ 、 $1.8\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $2.2\mu\text{m}$ 、 $2.4\mu\text{m}$ 等。

本申请中，所述涂覆层外层的厚度即为聚合物微球 D50 粒径范围（单位为 μm ），内层厚度为涂覆层厚度-涂覆层外层厚度。

本申请中，所述基材的厚度为 $3\sim 16\mu\text{m}$ ，例如可以为 $3\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m}$ 、 $16\mu\text{m}$ 等。

在一个实施方式中，所述基材包括聚丙烯基材、聚乙烯基材、聚丙烯与聚乙烯多层复合基材中的至少一种。

第二方面，本申请提供一种根据第一方面所述的隔膜的制备方法，所述制备方法包括：S1：提供基材；S2：制备涂覆层的浆料，并将得到的浆料涂覆至所述基材的至少一个表面上，干燥，得到所述隔膜；所述涂覆过程中还包括震荡的工艺。

本申请中，所述隔膜的制备方法中，通过在涂覆过程中加入震荡工艺，能够使得无机颗粒沉积在涂层的内侧，而聚合物微球分布在涂覆层外层。

在一个实施方式中，所述浆料的制备方法包括：将无机颗粒、聚合物微球与溶剂混合均匀，得到所述浆料。

在一个实施方式中，所述溶剂包括水、丙酮、乙醇、N-甲基吡咯烷酮（NMP）中的至少一种。

在一个实施方式中，所述浆料的固含量为 25~90%，例如可以为 25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%等。

在一个实施方式中，所述混合的物料还包括粘结剂和/或助剂。

在一个实施方式中，所述浆料中助剂的质量百分含量为 0.02~15%，例如可以为 0.02%、0.04%、0.06%、0.08%、0.1%、0.5%、1%、2%、4%、6%、8%、10%、12%、14%等。

在一个实施方式中，所述助剂包括润湿剂和/或分散剂。

在一个实施方式中，所述震荡通过涂覆机进行。

在一个实施方式中，所述涂覆机的震荡频率为 0.1~2Hz，例如可以为 0.1 Hz、0.2 Hz、0.3 Hz、0.4 Hz、0.5 Hz、0.6 Hz、0.7 Hz、0.8 Hz、0.9 Hz、1 Hz、1.1 Hz、1.2 Hz、1.3 Hz、1.4 Hz、1.5 Hz、1.6 Hz、1.7 Hz、1.8 Hz、1.9 Hz、2 Hz 等。

本申请中，通过控制涂覆机的震荡频率，从而调控涂覆层内层和外层中无机颗粒和聚合物微球的占比。

本申请中，所述涂覆机的震荡频率可通过调整涂覆机的速度和速比得到。

本申请中，所述涂覆机的速度为 80~120 m/min，例如可以为 80 m/min、82 m/min、84 m/min、86 m/min、88 m/min、90 m/min、92 m/min、94 m/min、96 m/min、98 m/min、100 m/min、102 m/min、104 m/min、106 m/min、108 m/min、110 m/min、112 m/min、114 m/min、116 m/min、118 m/min、120 m/min 等。

本申请中，所述涂覆机的速比为 0.8~1.2，例如可以为 0.8、0.82、0.84、0.86、0.88、0.9、0.92、0.94、0.96、0.98、1、1.02、1.04、1.06、1.08、1.1、1.12、1.14、1.16、1.18、1.2 等。

在一个实施方式中，所述干燥的温度为 50~80℃，例如可以为 50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃等。

第三方面，本申请提供一种电池，所述电池包括第一方面所述的隔膜或包括第二方面所述的制备方法制得的隔膜。

本申请所述的数值范围不仅包括上述列举的点值，还包括没有列举出的上述数值范围之间的任意的点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

与相关技术相比，本申请的有益效果为：

本申请提供的隔膜，涂覆层包括无机颗粒和聚合物微球，并且控制无机颗粒和聚合物微球的质量比在特定范围内以及控制涂覆层内层无机颗粒的数量大于聚合物微球的数量，能够使得隔膜兼顾优异的粘结性能和热稳定性，且润湿性能好、电池的安全性能高。

在阅读并理解了和详细描述后，可以明白其他方面。

具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本申请的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本申请，不应视为对本申请的具体限制。

本申请所用材料均可通过市售购买得到或采用常规方法制备得到，如无特别说明，本申请所用材料如下：

聚合物微球

聚乙烯蜡微球 1：熔点 105℃， $D_{50} \leq 0.53\mu\text{m}$ ，购于广州珠海碳语新材料有限公司。

聚乙烯蜡微球 2：熔点 118℃， $D_{50} \leq 2\mu\text{m}$ ，购于广州珠海碳语新材料有限公司。

聚乙烯蜡微球 3：熔点 100℃， D_{50} 粒径为 $1\mu\text{m}$ ，定制得到。

聚乙烯蜡微球 4: 熔点 124℃, D50 粒径为 1 μ m, 定制得到。

粘结剂

丙烯酸异丁酯粘结剂, 玻璃化转变温度为-4℃, 购于麦克林化学。

甲基丙烯酸正丁酯粘结剂, 玻璃化转变温度为 20℃, 购于默克生命科学。

丙烯酸-2-乙基己酯粘结剂, 玻璃化转变温度为-70℃, 购于默克生命科学。

不同粒径的勃姆石购于芯科新材料有限公司。

润湿剂: 广东方顶新材料有限公司的 SY-190。

分散剂: 深圳市研一新材料有限责任公司的 8823。

实施例 1

本实施例提供一种隔膜, 包括基材(厚度为 7 μ m 的聚乙烯基材, 深圳市星源材质科技股份有限公司)以及设置在基材一个表面的涂覆层(厚度为 1.8 μ m); 所述涂覆层包括聚乙烯蜡微球 2(T 为 118℃, D50 粒径为 1 μ m)、勃姆石颗粒(D50 粒径为 0.5 μ m)和丙烯酸-2-乙基己酯粘结剂 4(T_g 为-70℃); 所述勃姆石颗粒与聚乙烯蜡微球的质量比为 1:1, D50 粒径之比为 0.5; 所述丙烯酸-2-乙基己酯粘结剂与勃姆石颗粒的质量比为 0.1:1。

本实施例提供一种隔膜的制备方法, 具体包括以下步骤:

按配方量, 将聚乙烯蜡微球、勃姆石颗粒、丙烯酸-2-乙基己酯粘结剂、润湿剂和分散剂与溶剂混合均匀, 得到固含量为 14.5%的浆料, 所述浆料中润湿剂的质量百分含量为 0.15%, 分散剂的质量百分含量为 1.5%; 将所述浆料涂覆至基材的一个表面, 涂覆过程中通过控制涂覆机的速度和速比使得涂覆机的震荡频率为 1Hz; 然后在 60℃条件下烘干, 得到所述隔膜。

实施例 2~14、对比例 1~4

实施例 2~14、对比例 1~4 分别提供一种隔膜, 其与实施例 1 的区别仅在于,

所述隔膜的涂覆层不同，涂覆层的厚度、涂覆层中聚合物微球与无机颗粒的质量比、无机颗粒与粘结剂的质量比、无机颗粒与聚合物微球的 D50 粒径之比、聚合物微球的组成、涂覆层外层和内层中无机颗粒和聚合物微球的质量百分含量如表 1~4 所示；其中，“/”表示配方中没有该组分，当包括两种不同具有不同 D50 粒径的聚合物微球时，聚合物微球的总量不变；所述隔膜的制备方法中，区别仅在于涂覆机的震荡频率不同，具体参数如表 1~4 所示，制备方法中，“/”表示不进行该步骤；其它未说明参数均与实施例 1 相同。

表 1

					实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5
涂覆层	厚度（ μm ）				1.8	2.2	2.4	1.8	1.8
	无机 颗粒	勃姆石	D50 （ μm ）	0.5	1	/	/	1	1
				0.4	/	1	/	/	/
				0.2	/	/	/	/	/
				0.8	/	/	1	/	/
	聚合 物 微 球	聚乙烯蜡 微球	T（ $^{\circ}\text{C}$ ） /D50 （ μm ）	118/1	1	/	/	0.25	4
				105/0.5	/	0.8	/	/	/
				118/1.2	/	/	2	/	/
				100/1	/	/	/	/	/
				124/1	/	/	/	/	/
	无机颗粒的 D50 粒径与聚合物微球的 D50 粒径的比值				0.5	0.8	0.67	0.5	0.5
	粘 结 剂	（甲基）丙 烯酸烷基 酯粘结剂	Tg（ $^{\circ}\text{C}$ ）	-4		0.25	/	/	/
				20	/	/	/	/	/
				-70	0.1	/	0.5	0.1	0.1
涂覆层 内层	无机颗粒数量百分含量（%）				90	84	86	98	70
	聚合物微球数量百分含量（%）				10	16	14	2	30
涂覆层 外层	无机颗粒数量百分含量（%）				5	15	9	30	2
	聚合物微球数量百分含量（%）				95	85	91	70	98
震荡频率（Hz）					1	0.8	1.2	1	1

表 2

					实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9
涂覆层	厚度（ μm ）				1.8	1.8	1.8	1.8
	无机颗	勃姆石	D50（ μm ）	0.5	1	1	1	1

	粒			0.4	/	/	/	/
				0.2	/	/	/	/
				0.8	/	/	/	/
	聚合物微球	聚乙烯蜡微球	T（℃） /D50（μm）	118/1	0.1	0.2	0.35	0.45
				105/0.5	/	/	/	/
				105/0.7	0.9	0.8	0.65	0.55
				118/1.2	/	/	/	/
				100/1	/	/	/	/
				124/1	/	/	/	/
	无机颗粒的 D50 粒径与聚合物微球的 D50 粒径的比值				0.5 与 0.71	0.5 与 0.71	0.5 与 0.71	0.5 与 0.71
	粘结剂	（甲基）丙烯酸烷基酯粘结剂	Tg（℃）	-4	/	/	/	/
				20	/	/	/	/
				-70	0.1	0.1	0.1	0.1
涂覆层内层	无机颗粒数量百分含量（%）				90	90	90	90
	聚合物微球数量百分含量（%）				10	10	10	10
涂覆层外层	无机颗粒数量百分含量（%）				4.5	4	3.5	2
	聚合物微球数量百分含量（%）				95.5	96	96.5	98
震荡频率（Hz）					1	1	1	1

表 3

					实施例 10	实施例 11	实施例 12
涂覆层	厚度（μm）				1.8	1.8	1.8
	无机 颗粒	勃姆石	D50 （μm）	0.5	/	1	1
				0.4	/	/	/
				0.2	1	/	/
				0.8	/	/	/
	聚合 物 微 球	聚乙烯蜡 微球	T（℃） /D50 （μm）	118/1	/	/	/
				105/0.5	/	/	/
				118/2	1	/	/
				100/1	/	1	/
				124/1	/	/	1
	无机颗粒的D50粒径与聚合物微球的D50粒径 的比值				0.1	0.5	0.5
	粘 结 剂	（甲基）丙 烯酸烷基 酯粘结剂	Tg（℃）	-4	/	/	/
				20	/	0.1	/
				-70	0.1	/	/
			聚偏氟乙 烯	Tg（℃）	-70	/	/
涂覆层 内层	无机颗粒数量百分含量（%）				59	90	90
	聚合物微球数量百分含量（%）				41	10	10
涂覆层	无机颗粒数量百分含量（%）				30	5	5

外层	聚合物微球数量百分含量（%）	70	95	95
震荡频率（Hz）		1	1	1

表 4

					实施 例 13	实施 例 14	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4
涂覆层	厚度（ μm ）				1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	无机 颗粒	勃姆石	D50 （ μm ）	0.5	1	1	1	1	1	/
				0.4	/	/	/	/	/	/
				0.2	/	/	/	/	/	/
				0.8	/	/	/	/	/	1
	聚合 物微 球	聚乙烯 蜡微球	T（ $^{\circ}\text{C}$ ） /D50 （ μm ）	118/1	1	1	0.2	5	1	/
				105/0.5	/	/	/	/	/	1
				118/2	/	/	/	/	/	/
				100/1	/	/	/	/	/	/
				124/1	/	/	/	/	/	/
	无机颗粒的 D50 粒径与聚合物微球的 D50 粒径的比值				0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.6
	粘结 剂	（甲基） 丙烯酸 烷基酯 粘结剂	Tg（ $^{\circ}\text{C}$ ）	-4	/	/	/	/	/	/
20				/	/	/	/	/	/	
-70				0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
涂覆层 内层	无机颗粒数量百分含量（%）				55	83	97	65	58	45
	聚合物微球数量百分含量（%）				45	17	3	35	42	55
涂覆层 外层	无机颗粒数量百分含量（%）				52	16	29	1.5	59	55
	聚合物微球数量百分含量（%）				48	84	79	98.5	41	45
震荡频率（Hz）					0.08	2.5	1	1	/	1

性能测试

- （1）粘结力：将实施例 1~14、对比例 1~4 提供的隔膜与正负极片裁剪成相同大小，然后将正极片、隔膜和负极片贴合，以 60 $^{\circ}\text{C}$ 、6.5MPa 的条件冷压 60s，用拉伸机以 200mm/min 的速度进行拉伸，测试隔膜与负极片的粘结力；
- （2）热稳定性：将实施例 1~14、对比例 1~4 提供的隔膜裁成 160 $\times$ 130mm 的规格，每张隔膜中间分别画 100 $\times$ 100mm 的正方形，隔膜上下分别放置 5 张纸，然后在 130 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中放置 1 小时后，测试隔膜 MD 方向的收缩率；
- （3）透气增量：用透气仪器分别测试实施例 1~14、对比例 1~4 提供的隔膜和基材的透气，隔膜的透气度减去基材的透气度，即可得到透气增量。

(4) 润湿性：将隔膜裁剪成 10×10mm 的正方形，然后放置于玻璃片上并用胶带贴紧绷直，使膜面保持平整，采用进样针取 2 微升碳酸丙烯酯，滴在隔膜样品上，测量 0min 和 5min 时液滴 MD 液滴直径，并计算扩散层宽度，扩散层宽度=5min 时液滴 MD 液滴直径-0min 时液滴 MD 液滴直径。

具体测试结果如表 5 所示：

表 5

	粘结力 (N/m)	热收缩率 (%)	透气增量 (s)	扩散层宽度 (mm)
实施例 1	15	0.3	8	3
实施例 2	10.5	0.4	7.5	3.0
实施例 3	11	0.35	7.6	3
实施例 4	6.5	0.25	10	2.8
实施例 5	16.5	1.5	7	2.9
实施例 6	17	0.28	8	3.2
实施例 7	18	0.35	7.8	3.3
实施例 8	20	0.2	7.6	3.4
实施例 9	16.5	0.35	7.5	3.1
实施例 10	11.2	0.25	15	2.9
实施例 11	6	0.42	18	2.9
实施例 12	5.8	0.4	9	2.8
实施例 13	7.8	0.35	7	3
实施例 14	10.3	0.4	7.2	3.02
对比例 1	3	0.2	12.5	3
对比例 2	17	3.5	8	2.56
对比例 3	7	0.45	7.1	2.8
对比例 4	11	0.8	12	2.9

由表 5 可知，本申请提供的隔膜，涂覆层包括无机颗粒和聚合物微球，并且控制无机颗粒和聚合物微球的质量比在特定范围内以及控制涂覆层内层无机颗粒的数量大于聚合物微球的数量以及涂覆层外层无机颗粒数量小于聚合物微球数量，能够使得隔膜兼顾优异的粘结性能和热稳定性，且润湿性能好；所述隔膜与负极片的粘结力 $\geq 6\text{N/m}$ ，甚至能达到 15 N/m 及以上；热收缩率 $\leq 1.5\%$ ，甚至低至 0.4%及以下；扩散层宽度 $\geq 2.8\text{ mm}$ 。

由对比例 1~4 可知，所述无机颗粒和聚合物微球的质量比不在特定范围内，或，涂覆层内层和外层中无机颗粒与聚合物微球数量不满足特定的数量含量关系，隔膜的粘结性能、热稳定性、透气性或润湿性能变差。

以上所述的具体实施例，对本申请的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明，所应理解的是，以上所述仅为本申请的具体实施例而已，并不用于限制本申请，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。

1、一种隔膜，包括基材以及设置在基材至少一个表面上的涂覆层，其中，所述涂覆层包括无机颗粒和聚合物微球；

所述无机颗粒与聚合物微球的质量比为 1:(0.25~4)；

所述涂覆层内层和外层各自独立地分布有无机颗粒和聚合物微球，所述涂覆层内层无机颗粒的数量大于聚合物微球的数量；所述涂覆层外层无机颗粒的数量小于聚合物微球的数量。

2、根据权利要求 1 所述的隔膜，其中，以涂覆层内层中无机颗粒和聚合物微球的总数量为 100%计，所述涂覆层内层中无机颗粒的数量百分含量为 60~90%。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的隔膜，其中，以涂覆层外层中无机颗粒和聚合物微球的总数量为 100%计，所述涂覆层外层中聚合物微球的数量百分含量为 70~99%。

4、根据权利要求 1-3 任一项所述的隔膜，其中，所述无机颗粒的 D50 粒径与聚合物微球的 D50 粒径的比值为 0.15~0.8。

5、根据权利要求 1-4 任一项所述的隔膜，其中，所述聚合物微球包括第一聚合物微球和第二聚合物微球，所述第一聚合物微球的 D50 粒径>第二聚合物微球的 D50 粒径；

可选地，所述第一聚合物微球和第二聚合物微球的质量比值 ≤ 0.6 ，可选为 0.2~0.5。

6、根据权利要求 1-5 任一项所述的隔膜，其中，所述无机颗粒的 D50 粒径为 0.05~1 μm 。

7、根据权利要求 6 所述的隔膜，其中，所述无机颗粒的 D50 粒径为 0.1~0.8 μm ，所述无机颗粒包括勃姆石、氧化铝、氧化钙、硫酸钡、二氧化硅或

碳化硅中的至少一种。

8、根据权利要求 1-7 任一项所述的隔膜，其中，所述聚合物微球的 D50 粒径为 0.5~3 μm ；

可选地，所述聚合物微球的熔点为 105~120 $^{\circ}\text{C}$ ；

可选地，所述聚合物微球包括聚乙烯蜡微球、改性聚乙烯蜡微球、聚偏氟乙烯微球或聚甲基丙烯酸酯微球中的至少一种。

9、根据权利要求 1-8 任一项所述的隔膜，其中，所述涂覆层还包括粘结剂；

可选地，所述粘结剂与无机颗粒的质量比为(0.1~0.5):1；

可选地，所述粘结剂的玻璃化转变温度为-70~-4 $^{\circ}\text{C}$ ；

可选地，所述粘结剂包括丙烯酸烷基酯粘结剂及其改性物，和/或，甲基丙烯酸烷基酯粘结剂及其改性物；

可选地，所述丙烯酸烷基酯包括丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸-2-羟乙酯、丙烯酸-2-羟丙酯或丙烯酸-2-乙基己酯中的至少一种；所述甲基丙烯酸烷基酯包括甲基丙烯酸己酯。

10、根据权利要求 1-9 任一项所述的隔膜，其中，所述涂覆层的厚度 $\geq 0.7\mu\text{m}$ ，所述涂覆层内层的厚度 $\geq 0.2\mu\text{m}$ 。

11、一种根据权利要求 1-10 任一项所述的隔膜的制备方法，其包括：

S1：提供基材；

S2：制备涂覆层的浆料，并将得到的浆料涂覆至所述基材的至少一个表面上，干燥，得到所述隔膜；所述涂覆过程中还包括震荡的工艺。

12、根据权利要求 11 所述的制备方法，其中，所述浆料的制备方法包括：将无机颗粒、聚合物微球与溶剂混合均匀，得到所述浆料；

可选地，所述溶剂包括水、丙酮、乙醇、N-甲基吡咯烷酮中的至少一种；

可选地，所述浆料的固含量为 25~90%。

13、根据权利要求 12 所述的制备方法，其中，所述混合的物料还包括粘结剂和/或助剂；

可选地，所述浆料中助剂的质量百分含量为 0.02~15%；

可选地，所述助剂包括润湿剂和/或分散剂。

14、根据权利要求 11-13 任一项所述的制备方法，其中，所述震荡通过涂覆机进行；

可选地，所述涂覆机的震荡频率为 0.1~2Hz；

可选地，所述干燥的温度为 50~80℃。

15、一种电池，其中，所述电池包括权利要求 1-10 任一项所述的隔膜或包括根据权利要求 11-14 任一项所述的制备方法制得的隔膜。