

涂覆浆料、涂覆隔膜、隔膜制备方法及其电池

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 然而现有的隔膜耐热性仍然不理想，因而如何有效地提高隔膜的耐热性能，已经成为业界亟需解决的技术问题。

发明内容

- 20 本发明提供一种涂覆浆料、涂覆隔膜、制备方法及其电池，以提高电池隔膜的耐热性。

根据本发明的第一方面，提供了一种涂覆浆料，主要成分包含有溶剂、粘接性聚合物树脂以及光引发剂；其中，所述光引发剂在浆料中的重量比为 0.08-1.0wt%；所述粘接性聚合物树脂包括 PVDF 基粘接性树脂聚合物、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚甲基丙烯酸甲酯中的一种或其组合。

- 25 一些实施例中，所述 PVDF 基粘接性树脂聚合物包括 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、聚偏二氟

乙烯-三氟乙烯-氯三氟乙烯三元共聚物中的一种或其组合。

一些实施例中，所述光引发剂包括 ITX、二苯甲酮中的一种或其组合。

根据本发明的第二方面，提供了一种涂覆隔膜，包括基膜、陶瓷层以及涂胶层；其中，所述陶瓷层涂覆在所述基膜的单面或双面；所述涂胶层涂覆在所述陶瓷层上，且所述涂胶层由前述第一方面及可选方案中的涂覆浆料涂覆形成。

一些实施例中，所述光引发剂在所述涂胶层中的重量占比为 0.05-0.3wt%。

一些实施例中，所述陶瓷层的整面均涂覆有所述涂胶层。

一些实施例中，所述涂胶层间隔分布在所述陶瓷层上。

10 一些实施例中，条状涂胶层与间隙的面积比为 1:1-5:1；其中所述间隙为相邻两涂胶层之间的间隙。

一些实施例中，所述陶瓷层的材料包含无机材料、丙烯酸酯类粘接剂、聚丙烯酸类粘接剂、分散剂、润湿剂、增稠剂、消泡剂。

15 一些实施例中，无机材料可以为二氧化硅、氧化铝、勃姆石、氧化钛、氧化镁或纳米纤维中的一种或多种。

一些实施例中，所述基膜为 PP 基膜或 PE 基膜或 PP/PE/PP 复合基膜。根据本发明的第三方面，提供了一种涂覆隔膜，包括基膜、陶瓷层以及涂胶层，其中，所述陶瓷层涂覆在所述基膜的单面或双面；所述涂胶层涂覆在所述陶瓷层上；所述涂覆隔膜的粘接强度 $\geq 15\text{gf}/25\text{mm}$ 、破膜温度大于 180°C 、面电阻在 $1.4\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下。

根据本发明的第四方面，提供了一种前述第二方面及可选方案或第三方面中涉及的涂覆隔膜的制备方法，包括以下步骤：

(1) 提供基膜，所述基膜单面或双面涂覆有陶瓷层；

25 (2) 制备浆料：把不多于 5~50wt%的粘接性聚合物树脂、0.08-1.0wt%的光引发剂加入溶剂中，充分溶解后，得到涂覆浆料；

(3) 涂覆：将上述制得的涂覆浆料涂覆于所述陶瓷层上，在所述陶瓷层

上形成涂胶层；

(4) 紫外交联：将完成涂覆后的涂覆膜通过紫外光辐射引发交联反应，获得相应的紫外交联涂覆隔膜。

一些实施例中，所述步骤(3)中的涂覆为全涂覆，具体为将上述制得的涂覆浆料涂覆于所述陶瓷层的整面上，在所述陶瓷层的整面形成涂胶层。

一些实施例中，所述步骤(3)中的涂覆为间隙涂覆，具体为将上述制得的涂覆浆料间隙涂覆于所述陶瓷层上，在所述陶瓷层上间隔形成涂胶层。

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。

10 根据本发明的第五方面，提供了一种电池，包括涂覆隔膜、正极、负极和电解质，所述涂覆隔膜为前述第二方面及可选方案或第三方面中涉及的涂覆隔膜。

与现有技术相比，本发明至少具有以下技术效果：

本发明提供的涂覆浆料和涂覆隔膜，通过将光引发剂在浆料中的重量比
15 设置为 0.08-1.0wt%；该重量比范围可以使得浆料在涂覆到基膜后光引发剂能够很好地渗入到基底层（陶瓷层和基膜）内，一方面保证光引发剂在基膜、陶瓷层以及其组合界面层内产生足够的活性自由基，产生足够的光引发效率和交联度，保证隔膜整个隔面完整的交联效果，使得产品的破膜温度得到很大提升；另一方面剩余在涂胶层中的光引发剂的含量不会太多，从而不会影
20 响隔膜的面电阻，不会影响电池的界面阻抗。

在进一步优选方案中，本发明提供的涂覆隔膜，其光引发剂在所述涂胶层中的重量占比为 0.05-0.3wt%，从而使得产品在提高破膜温度的情况下，对隔膜的面电阻几乎没有影响。

在进一步优选方案中，本发明提供的涂覆隔膜及涂覆隔膜的制备方法，
25 涂胶层为间隙涂覆在陶瓷层上，即涂胶层以条状间隔分布在陶瓷层上；相对于全涂覆而言，间隙涂覆通过利用毛细作用实现更好的渗透效果，从而使得

浆料在涂覆到基膜后光引发剂能够更好地渗入到基底层(陶瓷层和基膜)内。

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；

- 5 图 1 为本发明一实施例提供的涂覆隔膜的结构示意图一；
图 2 为本发明一实施例提供的涂覆隔膜的结构示意图二；
图 3 为本发明一实施例提供的涂覆隔膜的结构示意图三；
图 4 为本发明一实施例提供的涂覆隔膜的结构示意图四；
图 5 为本发明一实施例提供的涂覆隔膜的制备方法的流程示意图；
10 图 6A 为本发明一实施例提供的涂覆隔膜的制备方法得到的涂覆隔膜的 SEM 形貌图一；
图 6B 为图 6A 中的涂胶层的局部 SEM 形貌图；
图 6C 为本发明一实施例提供的涂覆隔膜的制备方法得到的涂覆隔膜的 SEM 形貌图二；
15 图 7 为隔膜面电阻测试拟合曲线示意图。

具体实施方式

- 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。
- 20

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。但是得到的产品的破膜温度依然有限。
- 25

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，其产品的综合性能并不好。

为了解决隔膜耐热性差的问题，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，申请人尝试了改变粘接性聚合物树脂的含量，但是耐热性的提高并不明显。

因而，本申请的技术方案是在研究分层涂覆制备工艺和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，旨在解决如何提高隔膜的耐热性的问题。

申请人经实验验证和分析，结合了 CCS+NIPS 分层涂覆制备工艺和油性混合涂覆工艺的的优点，创造性地得到了一种新的涂覆隔膜的制备工艺，即先在 PP 或 PE 或 PP/PE/PP 基膜上双面或单面涂覆陶瓷层，然后将添加有光引发剂的粘接性聚合物树脂浆料涂覆在陶瓷层上，经过紫外光辐射引发交联反应后，获得相应的涂覆隔膜。该工艺结合了 CCS+NIPS 分层涂覆制备工艺和油性混合涂覆工艺的的优点，提高了隔膜的耐热性和破膜温度。然而即使在该工艺下，隔膜的耐热性的提高仍然不太明显。申请人进一步研发和试验发现，一方面光引发剂的添加量对产品的性能影响至关重要；若光引发剂添加的量太多，得到的隔膜在工作过程中会发生副反应，影响产品性能；若光引发剂添加的量太少，渗入到陶瓷层中的光引发剂的量不够，交联反应不充分，影响耐热性。另一方面，粘接性聚合物树脂浆料的涂覆方式（如全涂覆、间隙涂覆）对生产成本以及产品综合性能也存在一定的影响。

有鉴于此申请人在结合了 CCS+NIPS 分层涂覆制备工艺和油性混合涂覆工艺的的优点的基础上，对光引发剂的含量以及涂覆方式进行了优化。

需要注意的是，上述技术问题的发现和研究过程，也应作为本发明具有创造性的一个因素。

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

5 不再赘述。

本发明实施例首先提供一种涂覆浆料，主要成分包含有溶剂、粘接性聚合物树脂以及光引发剂；其中，所述光引发剂在浆料中的重量比为 0.08-1.0wt%；所述粘接性聚合物树脂包括 PVDF 基粘接性树脂聚合物、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚甲基丙烯酸甲酯中的一种或其组合。

10 其中，所述 PVDF 基粘接性树脂聚合物包括 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、聚偏二氟乙烯-三氟乙烯-氯三氟乙烯三元共聚物中的一种或其组合。

所述粘接性聚合物树脂的添加量为 5~50wt%。例如，所述粘接性聚合物树脂的添加量可以为 5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、28wt%、30wt%、
15 40wt%、50wt%中的任意点值及任意两个点值之间的范围。当然，应该意识到，本发明并不以此为限，其他粘接性聚合物树脂的添加量也在本发明的保护范围之内，只需满足光引发剂在浆料中的重量比为 0.08-1.0wt%即可。

需要说明的是，本申请的所述粘接性聚合物树脂在常规的 PVDF 基粘接性树脂聚合物的基础上，还选择了聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚甲基丙烯酸甲
20 酯等聚合物作为粘接性聚合物树脂，这些聚合物具有超强的粘接性，而且还具有超高的耐热性、良好的电化学性能；有助于改善产品的综合性能。

所述光引发剂包括 ITX、二苯甲酮中的一种或其组合。光引发剂的添加量与隔膜性能密切相关，如光引发剂添加量过少，则交联固化程度不够，对破膜温度的改善可能达不到预期；如光引发剂添加量过多则在隔膜中残留
25 过多，并且导致成本增加。现有的工艺中，光引发剂的实际添加量通常在 1.0wt%以上。本发明通过研究光引发剂的机理并结合产品端的性能，得出光

引发剂在浆料中的重量比为 0.08-1.0wt% 的范围内，采用此浆料涂覆后得到的涂胶层中光引发剂在涂胶层中的重量占比为 0.05-0.3wt%，此种情况下，产品的性能最佳。

例如，所述光引发剂在浆料中的添加量为 0.08wt%、0.1wt%、0.2wt%、
5 0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%、0.6wt%、0.7wt%、0.8wt%、0.9wt%、1.0wt% 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。

请参考图 1-图 4，本发明还提供一种涂覆隔膜，包括基膜 10、陶瓷层 20 以及涂胶层 30；其中，所述陶瓷层 20 涂覆在所述基膜的单面（如图 1、
10 图 3 所示）或双面（如图 2、图 4 所示）；所述涂胶层 30 涂覆在所述陶瓷层 20 上，且所述涂胶层 30 由前述第一方面及可选方案中的涂覆浆料涂覆形成。

其中，所述光引发剂在所述涂胶层 30 中的重量占比为 0.05-0.3wt%。光引发剂可以在将浆料涂覆至陶瓷层的瞬间随着溶剂一起快速均匀地渗透至基底层（陶瓷层 20 和基膜 10）中，从而保证光引发剂在基膜层、陶瓷层以及其组合界面层内产生足够的活性自由基，产生足够的光引发效率和交联度，保证隔膜整个隔面完整的交联效果，产品的破膜温度得到最大提升；并且，使整个涂层中的光引发剂量保持在 0.05-0.3wt% 范围内（例如涂层中光引发剂的含量可以是 0.05%、0.15%、0.18%、0.25%、0.29%、
20 0.3% 中的任意点值及任意两个点值之间的范围），申请人研究发现，此占比范围内的光引发剂不但可以产生足够的活性自由基，提高了光引发效率和交联度，产品的破膜温度得到最大提升；并且对隔膜的面电阻没有影响，超过此用量范围，隔膜的面电阻明显升高，影响电池的界面阻抗；如果低于此范围，产品的交联度不够，破膜温度得不到改善。

25 此外，申请人还注意到，当光引发剂在所述涂胶层 30 中的重量占比为 0.05-0.3wt%，浆料的涂覆方式带来的影响也非常重要，因为涂胶层的

覆盖率和产品的物性紧密关系，覆盖率越高产品表层粘接强度越高，引入的光引发剂量也越多；覆盖率越高孔隙率越低，透气增量越大，电解液浸润性速度越低。需要综合考虑产品的各个物性以及引发剂引入量的控制。

基于此，一种具体实施例中，所述陶瓷层 20 的整面均涂覆有所述涂胶层 5 30，如图 1 及图 2 所示。

一种具体实施例中，所述陶瓷层 20 上间隙涂覆有所述涂胶层 30，所述涂胶层 30 以条状间隔分布在所述陶瓷层 20 上，如图 3 及图 4 所示。

其中，作为具体实施方式，条状涂胶层与间隙的面积比为 1:1-5:1；其中所述间隙为相邻两条状涂胶层之间的间隙。具体地，条状涂胶层与间隙的面积比例如可以为 1:1、2:1、3:1、4:1、5:1。通过将涂胶层 30 以条状间隔分布在所述陶瓷层 20 上，可以充分地利用毛细作用，增加溶剂的浸润性，使得溶剂更好地渗透到基底层中。同时，减小了涂覆原料用量，降低了生产成本；粘接力满足设计要求，例如粘接强度 $\geq 15\text{gf}/25\text{mm}$ 。

其中，所述陶瓷层 20 的材料为无机材料、丙烯酸酯类粘接剂、聚丙烯酸 15 类粘接剂、分散剂、润湿剂、增稠剂、消泡剂中的任一种。具体地，无机材料包括二氧化硅、氧化铝、勃姆石、氧化钛、氧化镁、纳米纤维中的任一种或其组合。

其中，所述基膜为 PP 基膜或 PE 基膜或 PP/PE/PP 复合基膜。所述基材的厚度为 5-20 μm 作为一种可选的实施方式，所述陶瓷层 20 的厚度例如为 1-6 μm ；所述涂胶层 30 的厚度例如为 0.5-3 μm ，并且，当涂胶层 30 以条状间隔分布在所述陶瓷层 20 上时，所述涂胶层 30 的厚度优选为 0.5-2 μm ，从而进一步使得基底层中渗入的光引发剂达到对应的量。

当然，在间隙涂覆中，涂胶层以条状间隔分布在所述陶瓷层上仅是本发明的一种实施例，间隙涂覆并不仅限于条状间隙涂覆，在其它实施例中， 25 还可以是点状间隙涂覆，也即涂胶层 30 呈点状分布在陶瓷层 20 上，在点状间隙涂覆的基础上得到的隔膜表面的 SEM 形貌图如图 6C 所示。

本发明提供的涂覆浆料和涂覆隔膜，通过将光引发剂在浆料中的重量比设置为 0.08-1.0wt%；该重量比范围可以使得浆料在涂覆到基膜后光引发剂能够很好地渗入到基底层（陶瓷层和基膜）内，一方面保证光引发剂在基膜、陶瓷层以及其组合界面层内产生足够的活性自由基，产生足够的光引发效率
5 和交联度，保证隔膜整个隔面完整的交联效果，使得产品的破膜温度得到很大提升；另一方面剩余在涂胶层中的光引发剂的含量不会太多，从而不会影响隔膜的面电阻，不会影响电池的界面阻抗。

请参考图 5，如图 5 所示，本发明还提供了一种前述所涉及的涂覆隔膜的制备方法，包括以下步骤：

- 10 S1：提供基膜，所述基膜单面或双面涂覆有陶瓷层；
- S2：制备浆料：把不多于 5~50wt%的粘接性聚合物树脂、0.08-1.0wt%的光引发剂加入溶剂中，充分溶解后，得到涂覆浆料；
- S3：涂覆：将上述制得的涂覆浆料涂覆于所述陶瓷层上，在所述陶瓷层上形成涂胶层；
- 15 S4：紫外交联：将完成涂覆后的基膜通过紫外光辐射引发交联反应，获得相应的涂覆隔膜。

一些实施例中，所述步骤 S3 中的涂覆为全涂覆，具体为将上述制得的涂覆浆料涂覆于所述陶瓷层的整面上，在所述陶瓷层的整面形成涂胶层。

- 一些实施例中，所述步骤 S3 中的涂覆为间隙涂覆，具体为将上述制得的
20 涂覆浆料间隙涂覆于所述陶瓷层上，在所述陶瓷层上间隔形成条状涂胶层或点状涂胶层。通过将涂胶层间隙涂覆在陶瓷层上，即涂胶层以条状间隔或点状间隔分布在陶瓷层上；相对于全涂覆而言，间隙涂覆通过利用毛细作用实现更好的渗透效果，从而使得浆料在涂覆到基膜后光引发剂能够更好地渗入到基底层（陶瓷层和基膜）内。

- 25 本发明所提供间隙式涂覆紫外光交联锂离子电池用隔膜具有超高耐热性，150° C *30min 热收缩率小于 5%，以及超高破膜温度，破膜温度大

于 180° C, 进一步提升了产品的安全性能。

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。光引发剂或其组合光引发剂在紫外光激发下能够迅速产生活性自由基, 由活性自由基进一步引发基膜层、陶瓷层、粘接性聚合物树脂层以及其结合的界面层中的活性基团产生反应基、悬挂键、自由基, 引发接枝反应、交联反应, 产生大分子网络结构。交联反应产生的接枝和大分子网络赋予隔膜更强的支撑框架, 具有更高的破膜温度、耐热性。

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 50mj/cm² 时, 交联效果较差。

请参考图 6A-图 6B, 其为采用本发明实施例的涂覆隔膜的制备方法, 在间隙涂覆的基础上得到的隔膜表面的 SEM 形貌图, 由图 6A 可以清楚地看出, 涂胶层 30 以条状间隔分布在陶瓷层 20 上。由图 6B 可以看出, 涂胶层则是表面充满孔洞的表面涂层, 即可以增大电解液吸液率, 也可以降低透气度, 增加电解液的渗透性, 以及锂离子的通过率。

此外, 本发明还提供了一种电池, 包括涂覆隔膜、正极、负极和电解质, 所述涂覆隔膜为前述涉及的涂覆隔膜。

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

S1: 提供基膜, 所述基膜单面或双面涂覆有陶瓷层; 具体地, 将陶瓷材料加入溶剂中, 充分溶解后, 得到陶瓷浆料; 然后将陶瓷浆料涂覆至基膜的单面或双面;

S2: 制备浆料: 把不多于 5~30wt%的粘接性聚合物树脂、0.4wt%的光引发剂加入溶剂中, 充分溶解后, 得到涂覆浆料;

S3: 涂覆: 将上述制得的涂覆浆料间隙涂覆于所述陶瓷层上, 在所述陶瓷层上形成间隔分布的条状涂胶层; 所述涂胶层中的光引发剂的含量为 0.25wt%; 条状涂胶层与间隙的面积比为 5:1;

S4: 紫外交联: 将完成涂覆后的基膜通过紫外光辐射引发交联反应, 获得相应的涂覆隔膜。

在本实施例中, 所使用的基膜为 PP 基膜, 其厚度为 10.4 μ m; 所使用的陶瓷材料为氧化铝; 在基膜的双面涂覆有陶瓷层。所述光引发剂使用的为 ITX。

10

实施例 2

实施例 2 与实施例 1 的不同之处在于: 条状涂胶层与间隙的面积比为 4:1; 所述涂胶层中的光引发剂的含量为 0.18wt%。实施例 2 的其他方面与实施例 1 相同, 在此不再赘述。

15

实施例 3

实施例 3 与实施例 1 的不同之处在于: 条状涂胶层与间隙的面积比为 3:1; 所述涂胶层中的光引发剂的含量为 0.11wt%。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: 条状涂胶层与间隙的面积比为 2:1; 所述涂胶层中的光引发剂的含量为 0.1wt%。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：条状涂胶层与间隙的面积比为 1:1；所述涂胶层中的光引发剂的含量为 0.06wt%。实施例 5 的其他方面与实施例 1 相同，在此不再赘述。

5 实施例 6

实施例 5 与实施例 1 的不同之处在于：所述浆料中光引发剂的含量为 0.8wt%，所述涂胶层中的光引发剂的含量为 0.29 wt%。实施例 6 的其他方面与实施例 1 相同，在此不再赘述。

10 实施例 7

实施例 7 与实施例 1 的不同之处在于：条状涂胶层与间隙的面积比为 1:1；所述浆料中光引发剂的含量为 0.9wt%，所述涂胶层中的光引发剂的含量为 0.12 wt%。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：将间隙涂覆改成全涂覆，即涂胶层覆盖陶瓷层的整面，也即条状涂胶层与间隙的面积比为 1:0；所述浆料中光引发剂的含量为 0.10wt%，所述涂胶层中的光引发剂的含量为 0.08wt%。实施例 8 的其他方面与实施例 1 相同，在此不再赘述。

20

 实施例 9

实施例 8 与实施例 1 的不同之处在于：将间隙涂覆改成全涂覆，即涂胶层覆盖陶瓷层的整面，也即条状涂胶层与间隙的面积比为 1:0；所述涂胶层中的光引发剂的含量为 0.39wt%。实施例 9 的其他方面与实施例 1 相同，在此不再赘述。

25

 实施例 10

实施例 10 与实施例 6 的不同之处在于：将间隙涂覆改成全涂覆，即涂胶层覆盖陶瓷层的整面，也即条状涂胶层与间隙的面积比为 1:0；所述涂胶层中的光引发剂的含量为 0.78 wt%。实施例 10 的其他方面与实施例 6 相同，在此不再赘述。

5

实施例 11

实施例 10 与实施例 7 的不同之处在于：将间隙涂覆改成全涂覆，即涂胶层覆盖陶瓷层的整面，也即条状涂胶层与间隙的面积比为 1:0；所述涂胶层中的光引发剂的含量为 0.85 wt%。实施例 11 的其他方面与实施例 7 相同，在此不再赘述。

10

对比例 1

对比例 1 与实施例 1 的不同之处在于：将间隙涂覆改成全涂覆，即涂胶层覆盖陶瓷层的整面，也即条状涂胶层与间隙的面积比为 1:0；所述涂胶层中的光引发剂的含量为 0.38wt%。对比例 1 的其他方面与实施例 1 相同，在此不再赘述。

15

对比例 2

对比例 2 与实施例 1 的不同之处在于：条状涂胶层与间隙的面积比为 1:1；所述浆料中光引发剂的含量为 0.04wt%，所述涂胶层中的光引发剂的含量为 0.03 wt%。对比例 2 的其他方面与实施例 1 相同，在此不再赘述。

20

对比例 3

对比例 3 与实施例 1 的不同之处在于：条状涂胶层与间隙的面积比为 1:1；所述浆料中光引发剂的含量为 3.0wt%，所述涂胶层中的光引发剂的含量为 2.80wt%。对比例 3 的其他方面与实施例 1 相同，在此不再赘述。

25

请参考表 1，表 1 给出了上述实施例 1-11 和对比例 1-3 得到的对应的隔膜的性能。

其中，负载量的测试方法具体为：用电子天平称量法进行负载量测试；

5 具体的：

首先，测试涂覆过陶瓷层的隔膜的面密度：取涂覆陶瓷膜，裁成长 297mm * 宽 210mm 大小样片；将样片膜卷成团后放入称量台称重并记录重量 m1；按照如下公式计算面密度 M1（单位 g/m²）： $Ps=M/(长*宽*10^{-6})$ ；按照上述同样方法测出涂胶后隔膜的面密度 M2；

10 负载量计算：M2-M1。

150°C *30min 热收缩率的测试方法具体为：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，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；

15 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，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×100%。

吸液表征的是隔膜对电解液的吸附量性能；吸液的测试方法为：裁取 150mm*150mm(s=0.0225m²)大小待测样品隔膜，称重并记录重量 m1；将待测样品隔膜浸泡进电解液中 1 小时；取出浸泡过电解液的隔膜用纸巾擦拭掉多余电解液；称重擦干后的隔膜样品并记录重量 m2，计算吸液率（单位 g/m²）：

25 吸液率=（m2-m1）/s。

粘接力的测试方法为：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。

- 5 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。

隔膜面电阻测试方法为用电化学工作站进行隔膜面电阻测试，具体地，包括以下步骤：

- ①制样：将待测样品隔膜折叠整齐，裁剪 4 张直径为 47mm 的圆形片样；
- 10 ②将圆形片样置于电解液中，密封浸泡 1h；
- ③连接测试模块与电化学工作站，打开电化学工作站中阻抗谱测试软件进行阻抗测试 R1---第一层阻抗；
- ④再依次放入第 2、3、4 层，测量其阻抗谱，分别得到其阻值 R2、R3、R4；
- 15 ⑤以层数为横坐标，对应不同层数的阻值为纵坐标作图，求出曲线的斜率 A 和线性拟合度，当线性拟合度大于 0.999 时，测试结果有效，否则重新测试。示例性的拟合曲线如图 7 所示。

其中，隔膜面电阻值 R 计算公式为： $R=A.S$ ；

- 式中：R 为试样面电阻 ($\Omega.cm^2$)；A 为曲线斜率；S 为隔膜的测试面积
- 20 (cm^2)；隔膜测试面积为有效的电极面积=9.616 cm^2 ；

离子电导率 σ 的计算公式为： $\sigma=d/R$ ；

式中： σ 为离子电导率 (S/cm)；d 为隔膜厚度 (cm)。

项目	涂胶条状 覆盖面积 和间隙面 积比例	浆料中光 引发剂含 量	涂层中光 引发剂含 量	负载量 (g/m ²)	150°C*30min隔膜热 收缩 (%)		吸液g/m ²	粘接力gf/25mm		TMA 破膜温度测试 °C		隔膜面电 阻 Ω.cm ²
					MD	TD		A面	B面	MD	TD	
实施1	5:1	0.4%	0.25%	1.0	2.3	0.8	5.8	45.0	48.0	236	220	1.3
实施2	4:1	0.4%	0.18%	0.9	2.0	0.8	6.3	43.0	46.0	223	216	1.2
实施3	3:1	0.4%	0.11%	0.8	2.1	0.0	6.5	40.0	43.0	226	219	1.3
实施4	2:1	0.4%	0.10%	0.8	2.5	0.3	6.5	40.5	44.0	219	216	1.0
实施5	1:1	0.4%	0.06%	0.7	3.0	1.0	7.0	39.0	41.0	215	261	1.0
实施6	5:1	0.8%	0.29%	1.0	2.5	0.7	6.3	44.0	42.0	239	225	1.3
实施7	1:1	0.9%	0.12%	0.7	2.8	0.8	6.9	43.0	39.0	221	269	1.1
实施8	1:0	0.10%	0.08%	1.5	2.8	1.0	6.5	42.0	45.0	216	265	1.2
实施例9	1:0	0.4%	0.39%	1.5	2.6	1.5	6.4	38.0	35.0	223	215	1.9
实施例10	1:0	0.8%	0.78%	1.5	2.3	1.6	6.2	39.0	29.0	219	264	2.1
实施例11	1:0	0.9%	0.85%	1.5	2.5	1.0	6.3	38.0	25.0	221	215	2.3
对比例1	1:0	0.4%	0.38%	1.5	2.5	2.0	4.7	46.0	49.0	219	216	2.5
对比例2	1:1	0.04%	0.03%	6.7	3.1	1.2	6.7	39.5	45.0	151	156	1.0
对比例3	1:1	3.0%	2.80%	0.7	3.0	1.2	6.5	29.1	20.1	216	269	2.4

表 1

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 4%；且破膜温度均在 200°C 以上。

5 因而产品的整体性能优异。

此外，比较实施例 1-7 与实施例 8-11 可知，当所述浆料中的光引发剂含量在本申请的含量范围内时，全涂覆的所得到的隔膜的吸液（浸润性）大部分在 6.2g/m²-6.5g/m² 之间，且面电阻大部分在 1.2Ω.cm²-2.3 g/m² 之间，而间隙涂覆所得到的隔膜的吸液（浸润性）大部分在 6.3g/m²-7.0g/m² 之间，隔膜面电阻大部分在 1.0Ω.cm²-1.4g/m² 之间。尤其比对实施例 6 与实施例 10 以及实施例 7 与实施例 11 可知，间隙涂覆相对于全涂覆而言，用更低的生产成本，表现出较高的吸液（浸润性）且隔膜面电阻明显降低，同时表现出较优的粘接性能，其产品的综合性能更优。

另外，比较实施例 1-8 与对比例 2 可知，当所述浆料中光引发剂的含量低于本申请的最低含量范围，所述涂胶层中的光引发剂的含量低于本申请的最低含量范围，隔膜的破膜温度明显降低，如对比例 2 中的破膜温度降低到了 150°C 左右。而比较实施例 1-8 与对比例 3 可知，当所述浆料中光引发剂的含量高于本申请的最高含量范围，所述涂胶层中的光引发剂的含量高于本申请的最高含量范围，粘接力显著降低，隔膜面电阻明显增加，

如对比例 2 中的 A 面的粘接强度降低到了 30gf/25mm 以下, B 面的粘接强度更是降低到了 20.1gf/25mm; 隔膜面电阻达到了 $2.4\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。从而, 说明了本申请的浆料中光引发剂的含量与范围涂胶层中的光引发剂的含量范围可以使得隔膜产品的性能达到最优。

- 5 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
- 10 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
- 15 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，主要成分包含有溶剂、粘接性聚合物树脂以及光引发剂；其中，所述光引发剂在浆料中的重量比为 0.08-1.0wt%；所述粘接性聚合物树脂包括 PVDF 基粘接性树脂聚合物、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚甲基丙烯酸甲酯中的一种或其组合。
2. 根据权利要求 1 所述的涂覆浆料，其特征在于，所述 PVDF 基粘接性树脂聚合物包括 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、聚偏二氟乙烯-三氟乙烯-氯三氟乙烯三元共聚物中的一种或其组合。
3. 根据权利要求 1 所述的涂覆浆料，其特征在于，所述光引发剂包括 ITX、二苯甲酮中的一种或其组合。
4. 一种涂覆隔膜，其特征在于，包括基膜、陶瓷层以及涂胶层；其中，所述陶瓷层涂覆在所述基膜的单面或双面；所述涂胶层涂覆在所述陶瓷层上，且所述涂胶层由权利要求 1-3 任一项所述的涂覆浆料涂覆形成。
5. 根据权利要求 4 所述的涂覆隔膜，其特征在于，所述光引发剂在所述涂胶层中的重量占比为 0.05-0.3wt%。
6. 根据权利要求 5 所述的涂覆隔膜，其特征在于，所述涂胶层间隔分布在所述陶瓷层上。
7. 根据权利要求 7 所述的涂覆隔膜，其特征在于，涂胶层与间隙的面积比为 1:1-5:1；其中所述间隙为相邻两涂胶层之间的间隙。
8. 根据权利要求 4 所述的涂覆隔膜，其特征在于，所述陶瓷层包含无机材料，所述无机材料为二氧化硅、氧化铝、勃姆石、氧化钛、氧化镁或纳米纤维一种或其组合。
9. 一种涂覆隔膜，其特征在于，包括基膜、陶瓷层以及涂胶层，其中，所述陶瓷层涂覆在所述基膜的单面或双面；所述涂胶层涂覆在所述陶瓷层上；所述涂覆隔膜的粘接强度 $\geq 15\text{gf}/25\text{mm}$ 、破膜温度大于 180℃、面电

阻在 $1.4\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下。

10. 一种权利要求 4-8 任一项或权利要求 9 所述的涂覆隔膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 提供基膜，所述基膜单面或双面涂覆有陶瓷层；

5 (2) 制备浆料：把不多于 5~30wt% 的粘接性聚合物树脂、0.08~1.0wt% 的光引发剂加入溶剂中，充分溶解后，得到涂覆浆料；

(3) 涂覆：将上述制得的涂覆浆料涂覆于所述陶瓷层上，在所述陶瓷层上形成涂胶层；

(4) 紫外交联：将完成涂覆后的基膜通过紫外光辐射引发交联反应，
10 获得相应的涂覆隔膜。

11. 根据权利要求 10 所述的涂覆隔膜的制备方法，其特征在于，所述步骤 (3) 中的涂覆为全涂覆，具体为将上述制得的涂覆浆料涂覆于所述陶瓷层的整面上，在所述陶瓷层的整面形成涂胶层。

12. 根据权利要求 10 所述的涂覆隔膜的制备方法，其特征在于，所述
15 步骤 (3) 中的涂覆为间隙涂覆，具体为将上述制得的涂覆浆料间隙涂覆于所述陶瓷层上，在所述陶瓷层上间隔形成涂胶层。

13. 根据权利要求 10 所述的涂覆隔膜的制备方法，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 $50\text{mj}/\text{cm}^2$ 以上。

20 14. 一种电池，其特征在于，包括涂覆隔膜、正极、负极和电解质，所述涂覆隔膜为权利要求 4-8 任一项或权利要求 9 所述的涂覆隔膜。