

电池、电池的隔膜，以及隔膜制备方法

技术领域

5 本发明涉及电池领域，尤其涉及一种电池、电池的隔膜，以及隔膜制备方法。

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 现有相关技术中，锂电池的隔膜可以包括基膜与覆于基膜至少一表面的涂层，涂层中可包含一维纳米材料，然而，一维纳米材料的堆积方式杂乱无序，进而，易于造成空隙过多、接触点少等问题，从而影响隔膜的热稳定性能。

20 发明内容

 本发明提供一种电池、电池的隔膜，以及隔膜制备方法，以解决空隙过多、接触点少等问题。

25 根据本发明的第一方面，提供了一种电池的隔膜，包括：基膜与设于所述基膜的涂层结构，所述涂层结构中含有多层材料层，每层材料层中均含有一维纳米材料，且沿远离所述基膜的方向，各层材料层中一维纳米材料的平均长度逐层减短。

 可选的，针对所述涂层结构中一维纳米材料，满足： $5 \geq L_{50}/L_{10} \geq 1.3$ ， $4 \geq L_{90}/L_{50} \geq 1.3$ ；

30 所述 L10 表征了：以 10%作为第一目标占比时所述涂层结构中一维纳米材料的长度描述值；

所述 L50 表征了：以 50%作为第一目标占比时所述涂层结构中一维纳米材料的长度描述值；

所述 L90 表征了：以 90%作为第一目标占比时所述涂层结构中一维纳米材料的长度描述值；

- 5 所述涂层结构中一维纳米材料的长度描述值表明：以长度自短至长的顺序对所述涂层结构中一维纳米材料的数量进行逐步累加时，累加得到的数量与所述涂层结构中一维纳米材料总数量的比值到达所述第一目标占比时对应一维纳米材料的长度。

可选的，

- 10 所述涂层结构中一维纳米材料的 L10 的长度值在 100 到 300 nm 之间；
所述涂层结构中一维纳米材料的 L50 的长度值在 250 到 400 nm 之间；
所述涂层结构中一维纳米材料的 L90 的长度值在 350 到 900nm 之间；
可选的，不同材料层的一维纳米材料针对同一第二目标占比，形成了不同的长度描述值；

- 15 所述材料层中一维纳米材料的长度描述值表明：

以长度自短至长的顺序对对应材料层中一维纳米材料的数量进行逐步累加时，累加得到的数量与对应材料层中一维纳米材料总数量的比值到达所述第二目标占比时对应一维纳米材料的长度，所述第二目标占比不为 50%；

- 20 沿远离所述基膜的方向，针对同一第二目标占比，各层材料层的一维纳米材料的长度描述值逐渐减小。

可选的，所述第二目标占比处于 5%-40%的区间范围，或处于 60%-99%的区间范围。

可选的，所述一维纳米材料包括以下至少之一：纳米纤维素、芳纶纳米纤维、聚酰亚胺纳米纤维。

- 25 可选的，相邻的第一材料层与第二材料层中，所述第一材料层的一维纳米材料的空隙被所述第二材料层的一维纳米材料部分或全部填充；其中，所述第一材料层位于所述第二材料层的朝向基膜的一侧。

根据本发明的第二方面，提供了一种电池，包括第一方面及其可选方案涉及的隔膜。

- 30 根据本发明的第三方面，提供了一种隔膜制备方法，用于制备第一方面

及其可选方案涉及的隔膜，所述制备方法，包括：

将不同长度的一维纳米材料分散于同一或不同的分散剂中，得到至少一种分散液；

基于所述至少一种分散液，形成对应的至少一种浆料；

- 5 将所述至少一种浆料涂覆于所述基膜，并对所述基膜与所述浆料进行烘干，得到所述隔膜。

可选的，将所述不同长度的一维纳米材料分散于同一或不同的分散剂中，得到至少一种分散液之前，还包括：

- 10 将一维纳米材料的原料或断开后的一维纳米材料断开，并通过一次或多次的断开，形成至少部分不同长度的一维纳米材料。

可选的，将不同长度的一维纳米材料分散于同一或不同的分散剂中，得到至少一种分散液之前，还包括：

实施以下至少之一接合过程，并通过一次或多次的接合，形成至少部分不同长度的一维纳米材料：

- 15 将一维纳米材料的原料接合于另一原料的一端；

将接合后的一维纳米材料接合于所述原料的一端；

将接合后的一维纳米材料接合于另一接合后的一维纳米材料的一端。

可选的，其中的接合，包括：

将待接合的一维纳米材料与富含羟基官能团的材料混合在溶液中；

- 20 在所述溶液中加入分子筛颗粒作为催化剂；

对所述溶液进行加热，然后冷却，过滤除去所述分子筛，得到接合后的一维纳米材料。

可选的，基于所述至少一种分散液，形成对应的至少一种浆料，包括：

依次在所述分散液中加入胶黏剂与助剂。

- 25 可选的，所述胶黏剂包括以下至少之一：聚丙烯酸，聚丙烯酸锂，聚乙烯醇，聚乙烯吡咯烷酮，羧甲基纤维素；

所述助剂包括以下至少之一：甘油、氟代烷基乙氧基醇醚、丁苯萘磺酸钠、羟乙基硫酸钠和十二烷基硫酸钠。

可选的，所述的制备方法，还包括：

- 30 在所述分散液或所述浆料中加入聚 N-异丙基丙稀酰胺。

本发明提供的电池、电池的隔膜，以及隔膜制备方法中，由于一维纳米材料的长度与表面能相关，进而与基膜的附着能力相关，正因此，相较于杂乱分布的一维纳米材料，本发明基于附着能力而逐层分布，可实现有秩序5 的分布，因其是有秩序的，可避免因杂乱、无序分布而形成可能的大空隙，并保障充分多的接触点。进一步的，由于第一材料层的一维纳米材料的空隙被第二材料层的一维纳米材料部分或全部填充，且第一材料层位于所述第二材料层的朝向基膜的一侧，故而，在保障一维纳米材料有序性的情况下，进一步降低空隙，并提高接触点。

10 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。

15 图 1 是本发明一实施例中电池的隔膜的局部构造示意图；

图 2 是本发明一实施例中隔膜制备方法的流程示意图；

图 3 是本发明具体举例中材料层的 150 的长度值随涂层位置变化的示意图。

附图标记说明：

20 1-隔膜

11-基膜；

12-涂层结构。

具体实施方式

25 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。

30 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。

请参考图 1，本发明实施例提供了一种电池的隔膜 1，包括：基膜 11 与设于所述基膜 11 的涂层结构 12，所述涂层结构 12 中含有多层材料层，每层材料层中均含有一维纳米材料，且沿远离所述基膜的方向，各层材料层中一维纳米材料的平均长度逐层减短，对应的，各材料层中一维纳米材料的空隙的平均尺寸也会逐渐减小。

其中的涂层具有如图 1 所示的三层材料层，其中，最下面一层的一维纳米材料的平均长度长于中间一层一维纳米材料，中间一层一维纳米材料的平均长度长于最上面一层一维纳米材料，各层一维纳米材料之间平均长度的差距可以任意配置，同一层中一维纳米材料的长度可以是相同的，也可以是不同的。其中一种实施方式中，所述一维纳米材料包括以下至少之一：纳米纤维素、芳纶纳米纤维、聚酰亚胺纳米纤维。本发明实施例的一维纳米材料的材料选择并不限于以上举例。

其中一种实施方式中，不同材料层的一维纳米材料针对同一第二目标占比，形成了不同的长度描述值；

所述材料层中一维纳米材料的长度描述值表明：

以长度自短至长的顺序对所述材料层结构中一维纳米材料的数量进行逐步累加时，累加得到的数量与所述材料层中一维纳米材料总数的比值到达所述第二目标占比时对应一维纳米材料的长度；对应的，在对应材料层的一维纳米材料中，小于对应长度描述值的一维纳米材料的占比可达目标占比；以上描述表明了一维纳米材料的长度描述值的统计学意义，在实际要确定该长度描述值时，实际的计算方式可根据本领域的常识而进行处理。

10

一种举例中，所述第二目标占比处于 5%-40% 的区间范围，或处于 60%-99% 的区间范围。例如可以为 5%、10%、20%、40%、60%、70%、80%、90%、99% 等等。

其中一种实施方式中，沿远离所述基膜的方向，针对同一第二目标占比，各层材料层的一维纳米材料的长度描述值逐渐减小。进而，可形成一维纳米材料的逐层减小的趋势。

此外，对于对应材料层的长度描述值，以上虽然通过累加并基于累加结果确定长度描述值的方式来定义长度描述值的含义，但是，并不表明在实际制备、验收的过程中必然包含该统计过程，在实际方案中，针对任意产品，只要用相同统计学意义的数值对材料层中的一维纳米材料进行统计后，所得到的长度描述值的规律满足以上描述，即不脱离该实施方式的保护范围。部分方案中，可预先通过对一维纳米材料长度的选择或一维纳米材料长度的针对性制备，保障以上长度规律的满足。

其中：

25 针对于材料层的一维纳米材料的长度描述值，可例如：

所述材料层中一维纳米材料的 110，指：以长度自短至长的顺序对对应材料层中各长度一维纳米材料的数量进行逐步累加时，累加得到的数量与对应材料层中一维纳米材料总数的比值到达 10% 时对应一维纳米材料的长度；

所述材料层中一维纳米材料的 150 指：以长度自短至长的顺序对对应材料层中各长度一维纳米材料的数量进行逐步累加时，累加得到的数量与对应

材料层中一维纳米材料总数量的比值到达 50%时对应一维纳米材料的长度，该 150，也可理解为能在一定程度上表征出对应材料层的平均长度。

所述材料层中一维纳米材料的 190 指：以长度自短至长的顺序对对应材料层中各长度一维纳米材料的数量进行逐步累加时，累加得到的数量与对应材料层中一维纳米材料总数量的比值到达 90%时对应一维纳米材料的长度。

在实现 150（即平均长度）递减的情况下，也可实现其他一种或多种长度描述值（例如 190 和/或 110）的递减。

进而，以上方案中，通过所定义的长度描述值的变化趋势，可充分体现出：在 150，以及各第二目标占比下，一维纳米材料均呈现出逐层减小的趋势，保障了一维纳米材料的有序分布，进而，使一维纳米材料长度梯度分布更集中、统一，更有利于降低空隙数量、尺寸，提高接触点数量，进一步提高耐热性。

其中一种实施方式中，

所述涂层结构中一维纳米材料的 L10 的长度值在 100 到 300 nm 之间；
所述涂层结构中一维纳米材料的 L50 的长度值在 250 到 400 nm 之间；
所述涂层结构中一维纳米材料的 L90 的长度值在 350 到 900nm 之间；
其中：

所述涂层结构中一维纳米材料的 L10 表征了：以 10%作为第一目标占比时涂层结构中一维纳米材料的长度描述值；

所述涂层结构中一维纳米材料的 L50 表征了：以 50%作为第一目标占比时涂层结构中一维纳米材料的长度描述值，也可理解为涂层结构中一维纳米材料的平均长度；

所述涂层结构中一维纳米材料的 L90 表征了：以 90%作为第一目标占比时涂层结构中一维纳米材料的长度描述值；

所述涂层结构中一维纳米材料的长度描述值表明：

以长度自短至长的顺序对所述涂层结构中一维纳米材料的数量进行逐步累加时，累加得到的数量与所述涂层结构中一维纳米材料总数量的比值到达所述第一目标占比时对应一维纳米材料的长度；

且：针对所述涂层结构中一维纳米材料，满足： $L50/L10 > 1.3$ ， $L90/L50 > 1.3$ ；

所述涂层结构中一维纳米材料的 L10 指：以 10%作为第一目标占比时涂

层结构中一维纳米材料的长度描述值；

所述涂层结构中一维纳米材料的 L50 指：以 50% 作为第一目标占比时涂层结构中一维纳米材料的长度描述值；

所述涂层结构中一维纳米材料的 L90 指：以 90% 作为第一目标占比时涂层结构中一维纳米材料的长度描述值；

以上描述表明了涂层结构的长度描述值的统计学意义，在实际要确定该长度描述值时，实际的计算方式可根据本领域的常识而进行处理。

此外，针对涂层结构的长度描述值，以上虽然通过累加并基于累加结果确定长度描述值的方式来定义长度描述值的含义，但是，并不表明在实际制备、验收的过程中必然包含该统计过程，在实际方案中，针对任意产品，只要用相同统计学意义的数值对材料层中的一维纳米材料进行统计后，所得到的长度描述值的规律满足以上描述，即不脱离该实施方式的保护范围。部分方案中，可预先通过对一维纳米材料长度的选择或一维纳米材料长度的针对性制备，保障以上长度规律的满足。

一种举例中，针对所述涂层结构中一维纳米材料，L10=110 nm, L50=310 nm, L90=850 nm。

在远离基膜的方向，各材料层中一维纳米材料的 L50 的长度值与材料层所处涂层位置（涂层厚度方向的位置）的关系拟合后的结果可参照图 3 中的曲线 1、曲线 2a、曲线 2b 理解，进而，在曲线中可体现为：随着厚度的增加（即随材料层所处涂层位置与基膜间距离的增加），其 L50 的长度值逐渐减小。

在图 3 中，横坐标的涂层位置是为了表征出：沿厚度方向，材料层所处涂层位置在涂层结构中所处的位置；若以百分数来进行表征，可表征出：材料层所处涂层位置与基膜之间的距离占涂层结构整体厚度的百分比；例如：其中的 10% 即表明：该涂层位置与基膜之间的距离占涂层结构整体厚度的 10%。

针对于其中的曲线 1，随材料层所处涂层位置与基膜间距离的增加，材料层中一维纳米材料的 L50 的长度值可拟合理解为呈线性变化，此时，其中 L50 的长度值 x 与涂层位置 Y 的关系可例如呈现为： $Y=kx+b$ ($k<0$, $b>0$)；

针对于其中的曲线 2a，随材料层所处涂层位置与基膜间距离的增加，材

料层中一维纳米材料的 L50 的长度值可以呈先快后慢的变化趋势；

针对于其中的曲线 2b，随材料层所处涂层位置与基膜间距离的增加，材料层中一维纳米材料的 L50 的长度值可以呈先慢后快的变化趋势。

为了实现以上线性变化、先快后慢、先慢后快的变化趋势，可通过涂层结构5 中一维纳米材料的长度配置实现。进而，可根据所需的变化趋势，选择涂层结构中一维纳米材料的长度配置；

例如：

若需实现线性变化（例如曲线 1 所示），则：涂层结构中一维纳米材料的长度配置需满足： $2 \geq L90/L50 > 1.5$ ；

10 若需实现先慢后快的变化（例如曲线 2b 所示），则：涂层结构中一维纳米材料的长度配置需满足： $L50/L10 > 2$ ； $1.5 \geq L90/L50 \geq 1.3$

若需实现先快后慢的变化（例如曲线 2a 所示），则：涂层中一维纳米材料的长度配置需满足： $L90/L50 > 2$ 。

15 由于现有技术中并未致力于形成层状结构，故而，现有技术不可能公开或启示出以上方案中针对不同变化趋势而做的长度配置。

下表中，具体阐述了部分一维纳米材料（其长度在下表表征为纤维长度），及其应用后的效果：

序号	一维纳米材料	L10 (nm)	L50 (nm)	L90 (nm)	L90/ L50	L50/ L10	涂层 厚度 (微米)	涂层层状 特性 (150)	涂覆隔膜 耐热性 (180°C 1h, MD%)	涂覆隔膜耐 热性(180°C 1h, TD%)
实施例 1	纳米纤维素	110	250	460	1.8	2.3	0.9	逐层递减	0.5	0.5
实施例 2	纳米纤维素	130	260	650	2.5	2.0	0.9	逐层递减	1.5	1.5
实施例 3	纳米纤维素	210	300	730	2.4	1.4	0.9	逐层递减	1.8	1.8
实施例 4	纳米纤维素	220	350	810	2.3	1.6	0.9	逐层递减	2	2
实施例 5	纳米纤维素	220	350	800	2.3	1.6	0.9	逐层递减	2.5	2.4
实施例 6	纳米纤维素	280	400	850	2.1	1.4	0.9	逐层递减	3.5	3.5
实施例 7	纳米纤维素	210	300	730	2.4	1.4	0.7	逐层递减	4.5	4.4
实施例 8	纳米纤维素	210	300	730	2.4	1.4	0.5	逐层递减	10	9
实施例 9	纳米纤维素	210	300	730	2.4	1.4	0.3	逐层递减	12	11
实施例 10	纳米纤维素	45	67	85	1.3	1.5	0.9	逐层递减	25	24
实施例 11	纳米纤维素	45	72	130	1.8	1.6	0.9	逐层递减	20	16

实施例 12	纳米纤维素	95	140	180	1.3	1.5	0.9	逐层递减	23	22
实施例 13	纳米纤维素	130	140	170	1.2	1.1	0.9	逐层递减	25	26
实施例 14	纳米纤维素	550	660	2800	4.2	1.2	0.9	逐层递减	26	28
实施例 15	纳米纤维素	560	850	1400	1.6	1.5	0.9	逐层递减	23	22
实施例 16	羟基磷灰石 纳米线 纳米纤维素	1100	1800	2900	1.6	1.6	0.9	逐层递减	25	27
对比例 1	芳纶纳米纤维	560	850	1400	1.6	1.5	0.9	无序排布	35	34
对比例 2	羟基磷灰石 纳米线	1100	1800	2900	1.6	1.6	0.9	无序排布	44	46
对比例 3	纳米纤维素	220	350	810	2.3	1.6	0.9	无序排布	32	31
对比例 4	纳米纤维素	220	350	810	2.3	1.6	0.9	逐层递增	25	20
对比例 5	氧化铝涂覆						2		56	54
对比例 6	基膜						1		85	88

其中，L 表示一维纳米材料的长度。

由实施例 1 到实施例 6 可知，当 L 在合适范围内，涂覆隔膜具有最佳的耐热性，当 L 过小（实施例 10、11、12），或 L 过大（实施例 15、16）时，涂覆隔膜的耐热性变差。

5 经研究分析，导致这一结果的主要原因在于：

一维纳米材料长度过小时，一维纳米材料彼此之间的堆积程度不足，不足以形成相互交错的网络化结构，因此，耐热性不足，当增加厚度后，涂层的耐热性才得到有效提高。当一维纳米材料长度过长时，一维纳米材料（即纳米线）会形成扭曲结构，扭曲结构在隔膜表面沉积时，会自我折叠，进而导致与其它纳米线接触不足，则相互作用变弱（如实施例 10、11、12 所示）。

另外，一维纳米材料过长时，沉积的涂层空隙大，接触点之间距离过远，在受到外力时（如加热导致的基膜收缩），这些接触点因为不能及时进行力的相互传递而导致整个涂层结构的坍塌破坏，从而不能抑制涂覆隔膜的热收缩（如实施例 15、16 所示）。

15 故而，当 L 在 100nm 到 900nm 之间，涂层将兼顾较薄的涂层结构（涂层结构的厚度小于 1 微米）和优异的耐热性（180℃），即：层状结构特性可以使涂层在较薄的厚度下（小于 1 微米），实现优异的耐热性。当纳米线（即

一维纳米材料)长度在 100nm 到 900nm 之间时,纳米线(即一维纳米材料)在基膜表面沉积,形成层状结构(即分层的不同长度的一维纳米材料),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。

进一步的,相邻的材料层中,下层的一维纳米材料的空隙被其上层一维纳米材料部分或全部填充。

可见,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。

将实施例 4 与对比例 3、对比例 4 相对比,将实施例 15 与对比例 1 相对比,将实施例 16 与对比例 2 相对比,

可以看出,当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)时,涂覆隔膜具有最佳的耐热性。对于一维纳米材料长度随着涂层逐层递增或者无序排布的,涂覆隔膜耐热性均不佳。造成这一现象的主要原因在于只有一维纳米纤维逐层递减这种堆积方式才使得涂层具有最大的堆积密实性,纳米纤维彼此之间的接触才最多。而无论是逐层递增,还是无序排布,其涂层堆积密实性均较小,因此,对于耐热性的提升非常有限。

进一步方案中,还可引入部分方案,以保障一维纳米材料的分层,例如:一维纳米材料的分层主要是在涂覆干燥过程中完成的,为了实现在加热的过程中分层的目的,还可以加入温敏聚合物,如聚 N-异丙基丙稀酰胺(PNIPAM),PNIPAM 分子内具有一定比例的疏水性的异丙基和亲水性的酰胺基。在温度低于 40 度时,亲水性的酰胺基与一维纳米材上的羟基存在强烈的氢键作用力,使得高分子链与一维纳米材料及溶剂具有良好的亲和性,此时 PNIPAM 高分子链呈现出伸展状态,表现为吸水膨胀,溶液流动性较差。温度上升,大于 40 度时,水分子与酰胺基之间的亲水作用力减弱,PNIPAM 分子链中异丙基间的疏水作用力得以加强,PNIPAM 高分子链中的疏水作用逐渐加强并起主导作

用，使得高分子链通过疏水作用互相聚集，形成疏水层，导致水分子排出发生相转变，此时高分子链由疏松的线团结构转变为紧密的胶粒状，溶液流动性增强，由于一维纳米材料长度越长，其所负载的 PNIPAM 量越多，其疏水性也就越强，则越易最先沉降下来，可见，通过引入 PNIPAM，可有助于保障分层的实现。

可见，以上方案中，由于一维纳米材料的长度与表面能相关，进而与基膜的附着能力相关，正因此，相较于杂乱分布的一维纳米材料，本发明基于附着能力而逐层分布，可实现有秩序的分布，因其是有秩序的，可避免因杂乱、无序分布而形成可能的大空隙，并保障充分多的接触点。进一步的，部分层的一维纳米材料的空隙被其上层一维纳米材料部分或全部填充，从而在保障一维纳米材料有序性的情况下，进一步降低空隙，并提高接触点。

除以上隔膜与基膜之外，在具体举例中，也可引入其他材料层。

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隔膜。

该电池可例如为锂电池，进而，隔膜可设于电池表面，此外，除了隔膜，在隔膜内外也可设置有其他已有或改进的结构层。

请参考图 2，本发明实施例还提供了一种隔膜制备方法，用于制备第一方面及其可选方案涉及的隔膜，所述制备方法，包括：

S21：将所述不同长度的一维纳米材料分散于同一或不同的分散剂中，得到至少一种分散液；

S22：基于所述至少一种分散液，形成对应的至少一种浆料；

S23：将所述至少一种浆料涂覆于所述基膜，并对所述基膜与所述浆料进行烘干，得到所述隔膜。

步骤 S23 的一种举例中，可仅涂覆一次，烘干一次；此时，所涂覆的浆料中可包含多种不同长度的一维纳米材料；

步骤 S23 的另一举例中，也可涂覆多次，并在每次涂覆后烘干一次，此时，各次涂覆的浆料可以是不同种类的，且可依据一维纳米材料长度从短至长的顺序依次涂覆不同浆料，以三次涂覆，涂覆三层为例，可以首先在基膜涂覆含最长一维纳米材料的浆料，待烘干以后，在上面再涂覆含较长的一维纳米材料的浆料，待烘干以后，在上面再涂覆含最短一维纳米材料的浆料。

此外，每次涂覆时，可采用一个种类的浆料，也可将两种或更多个种类

的浆料混合后进行涂覆。

其中一种实施方式中，至少部分不同长度的一维纳米材料，可基于对一维纳米材料的原料的选择来实现，例如：选择采用不同材料的一维纳米材料时，可能可以形成不同长度的一维纳米材料。

- 5 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一维纳米材料。

一种举例中，步骤 S21 之前，还包括：

S24：将一维纳米材料的原料或断开后的一维纳米材料断开，并通过一次或多次的断开，形成至少部分不同长度的一维纳米材料。

- 10 其中，通过对一维纳米材料的断开，可基于一种长度的一维纳米材料的原料，形成较短的一维纳米材料，例如，可将一维纳米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。

任意可实现一维纳米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，可通过对一维纳米材料的刻蚀实现，

- 15 例如，可通过对一维纳米材料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：可先将一维纳米材料刻蚀为原料的一半长度，然后保留一半长度的一维纳米材料，再将另部分一半长度的一维纳米材料断开，得到四分之一长度的一维纳米材料，此时，可形成三层的结构，其他举例中，也可再进一步对部分四分之一

- 20 长度的一维纳米材料进行断开，断开次数可根据需求任意配置。

一种举例中，步骤 S21 之前，还包括：

S25：实施以下至少之一接合过程，并通过一次或多次的接合，形成至少部分不同长度的一维纳米材料：

将一维纳米材料的原料接合于另一原料的一端；

- 25 将接合后的一维纳米材料接合于所述原料的一端；

将接合后的一维纳米材料接合于另一接合后的一维纳米材料的一端。

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一维纳米材料的一端，还可以是接合后的一维纳米材料的一端与另一接合后的一维纳米材料的一端。

- 30 其中，通过对一维纳米材料的接合，可基于一种长度的一维纳米材料的

原料，形成较长的一维纳米材料，例如，可将两个原料接合，从而形成两倍长度的一维纳米材料，其他举例中，也可采用不同长度的原料（或接合后的一维纳米材料）实现。

任意可实现一维纳米材料接合的已有手段或改进手段，均可作为本发明
5 实施例的一种具体举例。

例如：可基于富含羟基官能团的材料（例如聚乙二醇 PEG），实现一维纳米材料的接合，进而，以上所提及的接合，可包括：：

将待接合的一维纳米材料与富含羟基官能团的材料（例如 PEG）混合在溶液中；

10 在所述溶液中加入分子筛颗粒作为催化剂；

对所述溶液进行加热，然后冷却，过滤除去分子筛，可得到接合后的一维纳米材料。

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：

15 （1）将纳米纤维素与聚乙二醇（PEG）混合，PEG 的分子量为 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；

20 （3）水热加热到 80 度，1-2 小时；

（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
25 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：
可先将一维纳米材料的原料接合为原料的两倍，然后保留部分两倍长度的一
维纳米材料，再将另部分两倍长度的一维纳米材料接合于原料或两倍长度的一
维纳米材料，得到三倍长度或四倍长度的一维纳米材料，此时，可形成三
30 层的结构，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。

在步骤 S21 的一种方案中，可将各种长度的一维纳米材料分散于同一分散剂中，进而基于同一分散剂对应的浆料，在涂覆后实现分层，在步骤 S21 的另一种方案中，也可基于不同长度的一维纳米材料，形成不同的分散剂（不同分散剂中一维纳米材料的长度是不同的），进而，形成不同的分散液与浆料，在涂覆时，也可基于一维纳米材料的长度分层涂覆各种浆料。

一种举例中，在步骤 S21 中，可将各种长度的一维纳米材料充分地分散在分散剂中，分散剂例如选择用为水、乙醇、甲醇等。分散方式可例如：通过超声波处理、高速搅拌、高压均质、砂磨分散等方式而匀地分散在分散剂中。一维纳米材料在分散液中的浓度的取值范围可以为 0.01~50wt%。

其中一种实施方式中，步骤 S22 具体可以包括：依次在所述分散液中加入胶黏剂与助剂。

其中的胶黏剂，可选用起到胶黏效果的任意材料，例如可以包括以下至少之一：聚丙烯酸，聚丙烯酸锂，聚乙烯醇，聚乙烯吡咯烷酮，羧甲基纤维素；但也不限于此处的举例，根据一维纳米材料的尺寸、材料，可以适应性地选择合适的胶黏剂，均不脱离本发明实施例的范围。

其中的助剂，可例如包括以下至少之一：甘油、氟代烷基乙氧基醇醚、丁苯磺酸钠、羟乙基硫酸钠和十二烷基硫酸钠。

在步骤 S23 中，可以通过微凹辊涂，喷涂，浸涂，挤涂等方式，将浆料涂覆于基膜上，经烘干即可得到一维纳米材料复合的隔膜。同时，浆料的涂覆可以是单面（即涂覆于基膜的一侧表面）或双面（即涂覆于基膜的两侧表面）。

其中一种实施方式中，如前文所提到的，还可加入聚 N-异丙基丙稀酰胺（PNIPAM），即：所述制备方法还包括：在所述分散液或所述浆料中加入聚 N-异丙基丙稀酰胺，进而，一维纳米材料长度越长，其所负载的 PNIPAM 量越多，其疏水性也就越强，则越易最先沉降下来，可见，通过引入 PNIPAM，可有助于保障分层的实现。

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。

- 5 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

1.一种电池的隔膜，其特征在于，包括：基膜与设于所述基膜的涂层结构，所述涂层结构中含有多层材料层，每层材料层中均含有一维纳米材料，且沿远离所述基膜的方向，各层材料层中一维纳米材料的平均长度逐层减短。

5 2. 根据权利要求1所述的隔膜，其特征在于，针对所述涂层结构中一维纳米材料，满足： $5 \geq L_{50}/L_{10} \geq 1.3$ ， $4 \geq L_{90}/L_{50} \geq 1.3$ ；

其中：

所述L10表征了：以10%作为第一目标占比时所述涂层结构中一维纳米材料的长度描述值；

10 所述L50表征了：以50%作为第一目标占比时所述涂层结构中一维纳米材料的长度描述值；

所述L90表征了：以90%作为第一目标占比时所述涂层结构中一维纳米材料的长度描述值；

15 所述涂层结构中一维纳米材料的长度描述值表明：以长度自短至长的顺序对所述涂层结构中一维纳米材料的数量进行逐步累加时，累加得到的数量与所述涂层结构中一维纳米材料总数量的比值到达所述第一目标占比时对应一维纳米材料的长度。

3. 根据权利要求2所述的所述涂层结构中一维纳米材料的L10的长度值在100到300nm之间；

20 所述涂层结构中一维纳米材料的L50的长度值在250到400nm之间；
所述涂层结构中一维纳米材料的L90的长度值在350到900nm之间。

4. 根据权利要求1所述的隔膜，其特征在于，不同材料层的一维纳米材料针对同一第二目标占比，形成了不同的长度描述值；

所述材料层中一维纳米材料的长度描述值表明：

25 以长度自短至长的顺序对对应材料层中一维纳米材料的数量进行逐步累加时，累加得到的数量与对应材料层中一维纳米材料总数量的比值到达所述第二目标占比时对应一维纳米材料的长度，所述第二目标占比不为50%；

沿远离所述基膜的方向，针对同一第二目标占比，各层材料层的一维纳米材料的长度描述值逐渐减小；

30 进一步地，所述第二目标占比处于5%-40%的区间范围，或处于60%-99%

的区间范围。

5. 根据权利要求 1 至 3 任一项所述的隔膜，其特征在于，所述一维纳米材料包括以下至少之一：纳米纤维素、芳纶纳米纤维、聚酰亚胺纳米纤维。

6. 根据权利要求 1 所述的隔膜，其特征在于，相邻的第一材料层与第二材料层中，所述第一材料层的一维纳米材料的空隙被所述第二材料层的一维纳米材料部分或全部填充；其中，所述第一材料层位于所述第二材料层的朝向基膜的一侧。

7. 一种电池，其特征在于，包括权利要求 1 至 6 任一项所述的隔膜。

8. 一种隔膜制备方法，其特征在于，用于制备权利要求 1 至 6 任一项所述的隔膜，所述制备方法，包括：

将不同长度的一维纳米材料分散于同一或不同的分散剂中，得到至少一种分散液；

基于所述至少一种分散液，形成对应的至少一种浆料；

将所述至少一种浆料涂覆于所述基膜，并对所述基膜与所述浆料进行烘干，得到所述隔膜。

9. 根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于，将所述不同长度的一维纳米材料分散于同一或不同的分散剂中，得到至少一种分散液之前，还包括：

将一维纳米材料的原料或断开后的一维纳米材料断开，并通过一次或多次的断开，形成至少部分不同长度的一维纳米材料。

10. 根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于，将不同长度的一维纳米材料分散于同一或不同的分散剂中，得到至少一种分散液之前，还包括：

实施以下至少之一接合过程，并通过一次或多次的接合，形成至少部分不同长度的一维纳米材料：

25 将一维纳米材料的原料接合于另一原料的一端；

将接合后的一维纳米材料接合于所述原料的一端；

将接合后的一维纳米材料接合于另一接合后的一维纳米材料的一端。

11. 根据权利要求 10 所述的制备方法，其特征在于，其中的接合，包括：将待接合的一维纳米材料与富含羟基官能团的材料混合在溶液中；
30 在所述溶液中加入分子筛颗粒作为催化剂；

对所述溶液进行加热，然后冷却，过滤除去所述分子筛，得到接合后的一维纳米材料。

12. 根据权利要求 8 至 11 任一项所述的制备方法，其特征在于，基于所述至少一种分散液，形成对应的至少一种浆料，包括：

5 依次在所述分散液中加入胶黏剂与助剂。

13. 根据权利要求 11 所述的制备方法，其特征在于，所述胶黏剂包括以下至少之一：聚丙烯酸，聚丙烯酸锂，聚乙烯醇，聚乙烯吡咯烷酮，羧甲基纤维素；

10 所述助剂包括以下至少之一：甘油、氟代烷基乙氧基醇醚、丁苯萘磺酸钠、羟乙基硫酸钠和十二烷基硫酸钠。

14. 根据权利要求 8 至 11 任一项所述的制备方法，其特征在于，还包括：在所述分散液或所述浆料中加入聚 N-异丙基丙稀酰胺。

15