

电池隔膜及其制备方法和电池

技术领域

5 本发明涉及电池领域，尤其涉及一种电池隔膜及其制备方法和电池。

背景技术

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。当
10 电池处于持续充放电、高温等极端使用情况下时，隔膜热收缩、形变可能会导致正、负极短路，从而发生一系列热失控效应，严重影响着锂离子电池的安全性能。此外，现有的锂离子电池在持续充放电循环过程中很容易发生电极膨胀、收缩，从而在电极与隔膜之间形成缝隙，导致电池的循环寿命下降。
15 因此，需要提升电极与隔膜之间的粘接力，从而进一步提高隔膜的安全性。

发明内容

本发明提供一种电池隔膜及其制备方法和电池，以提高电池隔膜的耐热性和粘接力。

20 根据本发明的第一方面，提供了一种电池隔膜，包括基材，所述基材的单侧或双侧涂覆有高聚合物层，所述高聚合物层主要由第一聚合物、第二聚合物、第一陶瓷颗粒以及第二陶瓷颗粒混合而成，所述第一陶瓷颗粒与所述第二陶瓷颗粒的粒径为 0.01 μm -1 μm ，所述第一陶瓷颗粒具有较强的表面活性，其比表面积 $\geq 50\text{m}^2/\text{g}$ 。

25 一些实施例中，所述第一陶瓷颗粒的粒径为 0.01-0.3 μm 。

 一些实施例中，所述第二陶瓷颗粒的粒径为 0.3-1 μm 。所述第一陶瓷颗粒小于所述第二陶瓷颗粒的粒径。

 一些实施例中，所述第一陶瓷颗粒与所述第二陶瓷颗粒的粒径差绝对值在 0.2 μm -0.99 μm ，所述第一陶瓷颗粒小于所述第二陶瓷颗粒的粒径。

一些实施例中，所述第一陶瓷颗粒与所述第二陶瓷颗粒的质量比为：10%-50%：50%-90%。

一些实施例中，所述第一陶瓷颗粒与所述第二陶瓷颗粒的质量比为：10%-35%：65%-90%。

- 5 一些实施例中，所述第一聚合物为高粘性聚合物树脂，所述高粘性聚合物树脂为黏结剂树脂，其所述电池隔膜的干压粘接力 $\geq 20\text{N/m}$ ，湿压粘接力 $\geq 8\text{N/m}$ 。

一些实施例中，所述高粘性聚合物树脂包括聚偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物（下文简称 PVDF-HFP 共聚物）、羧甲基纤维素钠（CMC）、聚甲基丙烯酸酯类聚合物（例如 PMMA）。

一些实施例中，所述 PVDF-HFP 共聚物中，HFP 占共聚物质量百分比为 4%至 20%；PVDF-HFP 共聚物的分子量为 30 万至 50 万，熔点 125~150℃，熔融黏度 15~35cps。

- 15 一些实施例中，所述第二聚合物为耐热性聚合物树脂，熔点大于等于 180℃。

一些实施例中，所述耐热性聚合物树脂包括聚醚酰亚胺[PEI]、聚酰亚胺[PI]、聚偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯 [P(PVDF-TFE-P)] 三元共聚物、聚偏二氟乙烯-三氟乙烯-氯三氟乙烯 [P(VDF-TrFE-CTFE)] 三元共聚物等中的 1 种或 2 种。

- 20 一些实施例中，所述第一聚合物与所述第二聚合物的质量比为：10~40%:60~90%。

一些实施例中，以高聚合物层中第一聚合物、第二聚合物、第一陶瓷颗粒以及第二陶瓷颗粒的质量和为基准，所述高聚合物层中的第一陶瓷颗粒和第二陶瓷颗粒的总和的质量百分比为 30%至 70%。

- 25 根据本发明的第二方面，提供了一种电池隔膜，包括基材，所述基材的单侧或双侧涂覆有高聚合物层，所述高聚合物层主要包括陶瓷颗粒；所述陶瓷颗粒在所述高聚合物层的表面形成凸起的岛状结构。

一些实施例中，所述岛状结构的直径为 0.8-2 μm 。

根据本发明的第三方面，提供了一种电池隔膜的制备方法，用于制备前

述任一项所述的电池隔膜，该方法包括：

选取第一聚合物、第二聚合物混合物，将所述第一聚合物、第二聚合物混合溶解于溶剂中得到预混浆料 A；

5 筛选第一陶瓷颗粒以及第二陶瓷颗粒，所述第一陶瓷颗粒与所述第二陶瓷颗粒的粒径为 $0.01\ \mu\text{m}$ - $1\ \mu\text{m}$ ，且所述第一陶瓷颗粒的比表面积 $\geq 50\text{m}^2/\text{g}$ ；将两种不同粒径的陶瓷颗粒同时或者先后加入到所述预混浆料 A 中，混合得到高聚合物层涂覆浆料；

将所述高聚合物层涂覆浆料涂覆在基材的单侧或双侧上，得到所述电池隔膜。

10 根据本发明的第四方面，提供了一种电池，包括电池隔膜、正极、负极和电解质，所述电池隔膜为前述任一项所述的电池隔膜。

本发明提供的电池隔膜及其制备方法和电池中，通过在基材的单侧或双侧涂覆高聚合物层，此高聚合物层中既有第一聚合物、第二聚合物，还添加了不同粒径的两种陶瓷颗粒，且两种陶瓷颗粒的粒径在 $0.01\ \mu\text{m}$ - $1\ \mu\text{m}$ ，并且所述
15 所述第一陶瓷颗粒的比表面积 $\geq 50\text{m}^2/\text{g}$ 。从而使得本发明的方案与现有技术相比，至少具有以下技术效果：

1) 本发明的第一陶瓷颗粒具有较强的表面活性，在浆料体系中能够起到兼容第一聚合物和第二聚合物的作用，即第一聚合物和第二聚合物在溶剂中本身并不具有相容性，而第一陶瓷颗粒能够起到表面活性剂的作用，使第一
20 聚合物和第二聚合物在溶剂中能够相容；还可以增强高聚物浆料对基材的粘附性；所述第二陶瓷颗粒，在本申请中作为高聚物层表面粗糙度增加的填料，表面被聚合物包裹，增加了聚合物对电极片粘接力；

2) 本发明在高聚合物层中以陶瓷颗粒作为填充物，使得陶瓷颗粒在高聚合物层的外表面形成了一个个凸起的岛状结构，从而能够很好地和底部的第一陶瓷层形成咬合、锚固作用，增大涂层之间的粘附效果，并且增加了隔膜
25 外表面的粗糙度，可使得隔膜表面对电极片的咬合更加有力，进一步提升了隔膜与电极片的粘接力；

3) 在制备高聚合物层涂覆浆料的过程中，由于高聚合物层中的第一聚合物与第二聚合物的表面含有的极性基团对陶瓷颗粒的表面基团具有吸附作用，

使得陶瓷颗粒能够均匀地分散在浆料中，能够很好地提升吸液效果。且涂覆后陶瓷颗粒能够均匀地分布在涂层表面，由于陶瓷颗粒本身的特性能够增加隔膜耐热性，使隔膜表面的热量均匀分布；

4) 高聚合物层通过将不同粒径的陶瓷颗粒进行配比，提升了涂层的堆积密度，可抑制隔膜在 150℃ 以上高温下的收缩空间，从而进一步提升了隔膜的热稳定性能；

5) 本发明通过对两种粒径的陶瓷颗粒进行选取，使得小粒径的陶瓷颗粒的粒径在为 $0.01\mu\text{m} \leq D50 \leq 0.3\mu\text{m}$ ，大粒径的陶瓷颗粒的粒径为 $0.3\mu\text{m} \leq D50 \leq 1\mu\text{m}$ ；由于小粒径的陶瓷颗粒表面能较大，具体表现为比表面积 $\geq 50\text{m}^2/\text{g}$ ；能够稳定不同耐热性的第一聚合物和第二聚合物的混合浆料，解决相容性问题，形成完全均匀的混合浆料体系；而大粒径的陶瓷颗粒能够在高聚合物层的表面形成凸起的岛状结构，增加涂层粘接力。

当然，本发明的任一方案中并不需要同时达到上述技术效果。

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。

图 1 为本发明一实施例提供的电池隔膜的结构示意图；

图 2 为本发明另一实施例提供的电池隔膜的结构示意图；

图 3 为本发明一实施例提供的电池隔膜的制备方法的流程示意图；

图 4 为本发明另一实施例提供的电池隔膜的制备方法的流程示意图。

标号说明：

101-基膜；

102-第一陶瓷涂层；

103-高聚合物层；

104-岛状结构。

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。

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，一种油性涂胶隔膜的制作过程是：首先在 PE 或 PP 或 PE/PP 复合基材的一侧或两侧涂覆耐高温无机陶瓷涂层，耐高温无机陶瓷涂层大多为水溶性浆料涂覆干燥得到；然后在耐高温无机陶瓷涂层的两侧涂覆油性涂胶层。

5 对于这种方式，申请人发现，在油性涂胶涂覆工序中，陶瓷层中的无机陶瓷颗粒经凝固槽、水洗槽后会脱落一部分，导致隔膜耐高温稳定性大打折扣。并且，在油性涂胶工序中，隔膜外表面仅仅涂覆一层纯的 PVDF 基聚合物树脂层，此聚合物树脂层和电极片的界面粘接力一般为 20-50gf/25mm，很难利用现有技术来进一步提升粘接力水平。

10 同时，申请人通过该油性涂胶隔膜进行分析，发现由于这种油性涂胶隔膜基本为纯聚合物粘结树脂涂层，表面只有 PVDF 基树脂层，PVDF 基树脂层对底部陶瓷层粘接效果一般，没有任何锚固和咬合作用。申请人即使尝试在聚合物粘结树脂涂层添加无机陶瓷颗粒，发现其也只能稍稍增加一些粘接力，究其原因是因为添加了陶瓷颗粒，导致聚合物树脂含量相对降低，整体的粘接力水平提升有限。而且申请人发现 PVDF 基树脂在溶剂的作用下能够渗透到陶瓷层中，损耗掉部分粘接性。

有鉴于此，为了提高电池隔膜的耐热性、粘接性，本发明提出了一种电池隔膜及其制备方法和电池。

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。

本发明的电池隔膜，包括基材，所述基材的一侧或两侧涂覆有高聚合物层，所述高聚合物层主要由第一聚合物、第二聚合物、第一陶瓷颗粒以及第二陶瓷颗粒混合而成，所述第一陶瓷颗粒与所述第二陶瓷颗粒的粒径为 0.01 μm -1 μm ，所述第一陶瓷颗粒的比表面积 $\geq 50\text{m}^2/\text{g}$ 。

其中，第一陶瓷颗粒与第二陶瓷颗粒的粒径例如可以为 0.01 μm 、0.02 μm 、0.03 μm 、0.04 μm 、0.05 μm 、0.06 μm 、0.07 μm 、0.08 μm 、0.09 μm 、1 μm 中的任意点值及任意两个点值之间的范围。

其中第一陶瓷颗粒的比表面积例如可以为 50 m^2/g 、60 m^2/g 、70 m^2/g 、

80m²/g、90m²/g、100m²/g、110m²/g、120m²/g、130m²/g、140m²/g、150m²/g等中的任意点值及任意两个点值之间的范围。

作为一种实施方式，所述第一陶瓷颗粒的粒径为 0.01-0.3μm。进一步的，所述第二陶瓷颗粒的粒径为 0.3-1μm。所述第一陶瓷颗粒小于所述第二陶瓷颗粒的粒径。

作为一种实施方式，所述第一聚合物为高粘性聚合物树脂。这里所述高粘性聚合物树脂是指既能保证干压条件下较高的粘接性能，又能在电解液浸泡润湿后仍保持较好粘接性的黏结剂树脂。进一步的，高粘性聚合物树脂是指湿压粘接力≥8N/m，湿压粘接力是浸泡过电解液后再压，然后测试剥离时的粘接强度；干压粘接力≥20N/m，干压粘接力是隔膜和电极片叠合在一起后直接进行热压，然后测试剥离时的粘接强度。在一些实施例，高粘性聚合物树脂例如可以为 PVDF-HFP 共聚物。具体的，高粘性聚合物树脂可以是熔点 125~150℃，熔融黏度 15~35cps 的 PVDF-HFP 共聚物。当然，本发明并不以此为限，其他的高粘性聚合物树脂也在本发明的保护范围之内。

作为一种实施方式，所述第二聚合物为耐热性聚合物树脂。进一步的，所述耐热性聚合物树脂是指熔点在 180℃ 以上的高耐热性聚合物树脂材料。

相比其他油性涂胶隔膜，本发明的电池隔膜在基材的一侧或两侧涂覆了第一陶瓷层，此第一陶瓷层可能为现有的陶瓷涂层，如纳米纤维涂覆层或者纳米级氧化铝涂覆层等；同时，在第一陶瓷层的一侧或两侧的表面涂覆了高聚合物层，高聚合物层还添加了两种不同粒径的陶瓷颗粒填充物，形成一定的骨架支撑结构，比纯聚合物粘结树脂涂层的粘接性更强。

纯油涂胶，表面只有 PVDF 树脂层，PVDF 树脂层对底部陶瓷层粘接效果一般，没有任何锚固和咬合作用，而且 PVDF 在溶剂的作用下能够渗透到陶瓷层中，消耗 PVDF 的粘接性；而聚合物+陶瓷混合涂覆，首先，由于聚合物表面的极性基团对陶瓷颗粒表面基团的吸附作用，使陶瓷颗粒能够均匀地分散在浆料中，涂覆后陶瓷颗粒均匀地分布在涂层表面，陶瓷本身的特性能够增加隔膜耐热性、使热量均匀分布；其次，这种由陶瓷颗粒形成的一个个凸起的岛状结构能够很好地和底部第一陶瓷层形成咬合、锚固作用，增大涂层的粘附效果。

本发明中，由于陶瓷颗粒增加了高聚合物层的粗糙度，增大了其表面和底层第一陶瓷层表面的摩擦力使涂胶层难以剥离。高聚合物层表面的凸起结构，好比是一个个铆钉，能够深深地扎入底层陶瓷层缝隙，形成一个个粘接力加强点，使涂胶层难以剥离。

5 本专利的电池隔膜具有良好的高温热稳定性，特别是 150℃ 及以上高温条件下的热稳定性效果比现有技术的更好，能够进一步提升电池安全性。同时，特殊的高粘性、耐热聚合物树脂涂层与电极片的粘接性比常规 PVDF 涂层粘接性更好，能够提升电池硬度，减少电池在充放电循环过程中电极片与隔膜间产生间隙导致的循环寿命降低。

10 特别的，本专利涉及的隔膜，能够满足 150℃*0.5H 的热收缩率 $\leq 10\%$ ，并且粘接力能够达到 50-80gf/25mm，吸液 $\geq 6.5 \text{ g/m}^2$ 。

在另一实施例中，还包括第一陶瓷涂层。电池隔膜，包括基材，所述基材的一侧或两侧涂覆有所述第一陶瓷涂层，所述第一陶瓷涂层上涂覆有所述高聚合物层。其他结构与上述实施例一样，此处不再展开。

15 特别的，当高聚合物层涂覆在所述第一陶瓷涂层上时，隔膜能够满足 150℃*0.5H 的热收缩率 $\leq 5\%$ ，并且粘接力能够达到 50-80gf/25mm，吸液 $\geq 6.5 \text{ g/m}^2$ 。

高聚合物层的陶瓷颗粒太大的话涂层厚度不好控制，容易和小颗粒陶瓷结合形成粒径更大的二次颗粒，涂层厚度会超出需求范围；导致涂胶层较难
20 形成致密层，导致聚合物树脂胶很容易随溶剂一起渗入第一陶瓷层先前形成的微孔隙，导致透气过大，影响锂离子的渗透率。在一些实施例中，采用粒径在 $0.01\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 0.3\mu\text{m}$ 的第一陶瓷颗粒和粒径在 $0.3\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 1\mu\text{m}$ 的第二陶瓷颗粒进行复配。在小粒径（0.01-0.3 μm ）陶瓷颗粒，特征是比表面积 $\geq 50\text{m}^2/\text{g}$ ，在其表面能、-OH 的氢键作用下，高耐热树脂和 PVDF-HFP 形成均
25 一、稳定的胶状浆液；此时，大粒径陶瓷颗粒就像一颗颗悬浮粒子被胶状浆液拖起，由于大粒径陶瓷颗粒在溶剂分子的溶剂化作用下、以及大粒径陶瓷颗粒表面的极性基团和树脂之间的氢键作用，使其能够均匀的分散在整个浆料体系；并且能够稳定地悬浮于浆料中。经非溶剂致相分离过程，大粒径陶瓷颗粒被均一的胶状树脂层形成的大分子网络牢牢地抓住，使其均匀地嵌入

涂层网络中, 由于其粒径较大, 从而呈现出一个个凸起的岛状结构。并且, 大粒径的陶瓷作为增加涂层粗糙度的添加物不仅使隔膜粘接力、粘附力增大, 而且增加电极液吸液率(陶瓷颗粒表面的-OH 和电解液能形成一定的氢键作用, 陶瓷颗粒表面具有的极性基团容易和电解液分子中的极性基团相互吸引, 故, 能增加其电解液润湿性, 也能增加其电解液吸液率), 同时能扩大涂层孔隙率, 减小透气增量。小粒径陶瓷增加浆料的相容性, 纳米级陶瓷颗粒表面活性很强, 具有一定的表面能, 较容易吸引聚酰亚胺分子中的-C=O 基上氧原子以及分子中 N 原子上的孤对电子, 形成氢键; 对 PVDF-HFP 中-CF₃ 的极性基团也能产生一定的作用, 使两者在整个浆料体系中呈现乳化状态, 能够稳定共存, 没有分层, 增加了两者的相容性。

特别地, 为提升隔膜的热稳定性能, 高聚合物层通过不同粒径的陶瓷颗粒的配比, 提升涂层的堆积密度, 抑制隔膜在 150℃ 以上高温下的收缩空间。其中, 粒径 $0.01\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 0.3\mu\text{m}$ 和粒径 $0.3\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 1\mu\text{m}$ 的无机陶瓷颗粒配比为: 10%-50%: 50%-90%。在其他实施例中, 粒径 $0.01\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 0.3\mu\text{m}$ 和粒径 $0.3\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 1\mu\text{m}$ 的无机陶瓷颗粒配比为: 10%-35%: 65%-90%。

其中, 高聚合物层中的第一陶瓷颗粒和第二陶瓷颗粒可以是气相陶瓷颗粒或纳米陶瓷颗粒。例如, 陶瓷颗粒可以是氧化铝、勃姆石、SiO₂、CaCO₃、ZrO₂ 和 TiO₂ 中的至少一种。

其中, 本申请中的基材可以是基膜, 例如聚烯烃基膜, PET 膜、BOPP 膜以及上述基膜表面涂覆制成的涂覆膜, 聚烯烃膜可以是 PE、PP 以及 PP 和 PE 的复合隔膜等。

一些实施例中, 所述基膜的两侧涂覆所述高聚合物层; 在另一些实施例中, 所述基膜的单侧或双侧先涂覆第一陶瓷涂层, 再单侧或者双侧涂覆高聚合物层。其中单面涂指的是仅涂覆单面, 从而单侧具有粘接性; 双面涂是两面都具有粘接性, 可以实现隔膜两面和正负电极片之间的粘接, 抑制锂枝晶的生长, 进一步提高隔膜对电解液的润湿性能。基膜的厚度可以为 5-12 μm , 基膜单侧第一陶瓷涂层的厚度可以是 0.5-2.5 μm ; 单侧高聚合物层厚度可以是 0.3-2.5 μm 。聚合物层的厚度太厚影响能量密度, 厚度太薄, 粘接力不够。

一些实施例中, 所述第一陶瓷涂层为耐高温无机陶瓷涂层, 所述的耐高温

温无机陶瓷涂层可以为纳米纤维涂覆层、纳米级氧化铝涂覆层、二氧化硅陶瓷涂覆层、氧化钛陶瓷涂覆层等现有的耐高温无机陶瓷涂层。例如，所述耐高温无机陶瓷涂层包括：无机陶瓷填充颗粒（可以为二氧化硅、氧化铝、勃姆石、氧化钛、氧化镁等无机陶瓷颗粒、纳米纤维）、丙烯酸酯类胶黏剂、

5 聚丙烯酸类胶黏剂、分散剂、润湿剂、增稠剂、消泡剂等。

为提供高粘接性能，本申请选用一种具有高粘结性的聚合物树脂和一种耐热性的聚合物树脂的混合物作为高聚合物层的组分；同时，不同于一般 PVDF 类粘接涂层，该高粘性、耐热聚合物树脂混合物涂层以无机颗粒作为填充物，在隔膜外表面形成了一个个凸起的岛状结构，增加了隔膜外表面的
10 粗糙度，使得隔膜表面对电极片的咬合更加有力，因此，进一步提升了隔膜与电极片的粘接力。

特别的，以高聚合物层中第一聚合物、第二聚合物、第一陶瓷颗粒以及第二陶瓷颗粒的质量和为基准，高聚合物层中的第一陶瓷颗粒以及第二陶瓷颗粒的总和的质量百分比为 30%至 70%（指的是两种粒径陶瓷颗粒总和的占比）。具体地，所述高聚合物层中的两种粒径的陶瓷颗粒总和的质量百分比
15 例如可以为 30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%。当然，其也可以为 30%至 70%中任一其它值。

一些实施例中，所述高聚合物层中的第一聚合物选自 PVDF-HFP 共聚物，第二聚合物选自聚醚酰亚胺、聚酰亚胺中的至少 1 种。聚醚酰亚胺、聚醚酰亚胺的特点主要是高熔点，其熔点大于 200℃，具有高耐热性，这是一般树脂
20 材料所不能达到的；而且，介电系数较高，使得涂层耐击穿电压更高。

当然，第二聚合物并不以此为限，其还可以为聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚甲基丙烯酸甲酯、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任意 1 种或 2 种。

25 一些实施例中，PVDF-HFP 共聚物中，HFP 占共聚物质量百分比为 4%至 20%；PVDF-HFP 共聚物的分子量为 30 万至 50 万。PVDF-HFP 共聚物的分子量例如为 30 万、31 万、32 万、33 万、34 万、35 万、36 万、37 万、38 万、39 万、40 万、41 万、42 万、43 万、44 万、45 万、46 万、47 万、48 万、49 万、50 万中的任意点值及任意两个点值之间的范围。当分子量大于 50w

时，浆料转移到基底隔膜上时，由于黏附性差而容易脱落/溶出。HFP 占共聚物质量百分比可以为 4%，5%，6%，7%，8%，9%，10%，11%，12%，13%，14%，15%，16%，17%，18%，19%，20%中的任意点值及任意两个点值之间的范围，HFP 的含量超过 20%时，隔膜和电极片间湿压粘接力不足 3N/m。

- 5 一些实施例中，所述高聚合物层中的聚合物采用 PVDF-HFP 共聚物、聚酰亚胺混合而成，其中，PVDF-HFP 和聚酰亚胺质量比为 30~50:50~70。PVDF-HFP 和聚酰亚胺质量比可以是 30:50~70, 35:50~70, 40:50~70, 45:50~70, 50:50~70。此配比中，聚酰亚胺的比例不能过低，过低的话，其耐热性和高粘接都会打折扣；过高的话，浆料粘附性会下降，涂层在出凝固槽以后容易
- 10 脱落。

本申请提供的电池隔膜，其结构构成请参考图 2，如图 2 所示，该电池隔膜包括：基膜 101，基膜 101 的两侧涂覆有第一陶瓷涂层 102，第一陶瓷层 102 上涂覆有高聚合物层 103，高聚合物层 103 主要包括陶瓷颗粒；陶瓷颗粒在高聚合物层 103 的表面形成凸起的岛状结构 104。

- 15 其中，本实施例是以基膜 101 的两侧涂覆有第一陶瓷涂层 102，且两侧的第一陶瓷涂层 102 上均涂覆有高聚合物层 103。然而，本发明还可以仅在基膜的一侧涂覆有第一陶瓷涂层以及在对应的第一陶瓷涂层上涂覆高聚合物层。当然，在其他实施例中，如图 1，也可以省略第一陶瓷涂层 102，直接在基膜 101 的单侧或两侧涂覆高聚合物层 103。

- 20 其中，如前述描述所示，高聚合物层 103 主要由第一聚合物、第二聚合物、第一陶瓷颗粒以及第二陶瓷颗粒混合而成，第一陶瓷颗粒与第二陶瓷颗粒的粒径为 0.01 μm -1 μm ；所述第一陶瓷颗粒的比表面积为 50~150 m^2/g 。

- 凸起的岛状结构 104 的直径和大粒径的陶瓷颗粒粒径接近，具体的，岛状结构 104 的直径例如可以为 0.8-2 μm 。由于大粒径陶瓷颗粒是嵌入在涂层
- 25 网络中，故，岛状结构 104 凸起的高度约 0.3-1 μm 的 1/3~1/2。可以理解，此处的岛状结构的直径指的是岛状结构在隔膜平面上呈现形状的边缘连线长度的平均值，岛状结构凸起的高度指的是岛状结构超出涂层表面的高度。

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

请参考图 3，在一实施例中，该电池隔膜用涂层的制备方法，包括以下步骤：

S1：制备第一陶瓷涂层涂覆浆料；

S2：选取第一聚合物、第二聚合，将所述第一聚合物、第二聚合物混合
5 溶解于溶剂中得到预混浆料 A；

S3：筛选第一陶瓷颗粒以及第二陶瓷颗粒，所述第一陶瓷颗粒与所述第二陶瓷颗粒的粒径为 $0.01\ \mu\text{m}$ - $1\ \mu\text{m}$ ，且所述第一陶瓷颗粒与所述第二陶瓷颗粒的粒径差值在 $0.2\ \mu\text{m}$ - $0.99\ \mu\text{m}$ ；将两种不同粒径的陶瓷颗粒同时或者先后加入到所述预混浆料 A 中，混合得到高聚合物层涂覆浆料；

10 S4：将第一陶瓷层涂覆浆料涂覆在基膜的一侧或者两侧，固化后制得隔膜基材；

S5：将高聚合物层涂覆浆料涂覆在隔膜基材上，固化后，得到所述电池隔膜。

在其他实施例中，也可以根据本方法，在不影响实验结果的前提下，将
15 步骤拆分成多步，或者改变其顺序，比如上述步骤中 S4 也可以在 S2 之前，本发明对此并不限制。

在另一实施例中，请参考图 4，该电池隔膜用涂层的制备方法，包括以下步骤：

S10：选取第一聚合物、第二聚合，将所述第一聚合物、第二聚合物混合
20 溶解于溶剂中得到预混浆料 A；

S20：筛选第一陶瓷颗粒以及第二陶瓷颗粒，所述第一陶瓷颗粒与所述第二陶瓷颗粒的粒径为 $0.01\ \mu\text{m}$ - $1\ \mu\text{m}$ ，所述第一陶瓷颗粒的比表面积为 $50\sim 150\text{m}^2/\text{g}$ ；将两种不同粒径的陶瓷颗粒同时或者先后加入到所述预混浆料 A 中，混合得到高聚合物层涂覆浆料；

25 S30：将高聚合物层涂覆浆料涂覆在基膜的一侧或者两侧，固化后，得到所述电池隔膜。

本专利涉及的高聚合物层（高耐热、高粘接隔膜）通过 NIPS 工艺完成。NIPS 即非溶剂致相分离成膜，具体工艺路线包括：将涂覆浆料转移至基底的两面，之后浸入凝固槽进行相转化，洗涤，干燥，收卷。

本专利选用的 PVDF-HFP 分子量到 30~50 万，这个范围保证，NIPS 工艺能够顺利实现，NIPS 工艺决定在涂覆完成后隔膜会进入非溶剂和溶剂的混合相，这就需要湿涂浆料层对基底隔膜具有相当高的黏附性，否则，容易被非溶剂和溶剂混合溶液洗脱掉，或者在隔膜走带过程中被刮掉。

5 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

高聚合物层涂覆浆料主要通过以下步骤制得：

准备第一聚合物 PVDF-HFP 共聚物（重均分子量为 30 万，六氟丙烯（HFP）占比 4%）、第二聚合物聚醚酰亚胺和第一陶瓷粉体（粒径
10 D50=0.05 μ m）、第二陶瓷粉体（粒径 D50=0.6 μ m）。按照以下步骤进行浆料制备：以第一聚合物、第二聚合物、第一陶瓷颗粒、第二陶瓷颗粒的质量之和为基准，将重量百分比为 11% 的第一聚合物和重量百分比为 19% 的第二聚合物溶解于 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂中（60℃ 下充分搅拌 24h）得到预混浆料 A；待预混浆料 A 中的聚合物完全溶解后，将 20% 重
15 量百分比的第一陶瓷粉体加入以上预混浆料 A，在 30℃，1800rpm/min 下充分搅拌 60min，混合分散均匀得到混合浆料 B；将 50% 重量百分比的第二陶瓷粉体加入上述混合浆料 B，在 30℃，1800rpm/min 下充分搅拌 60min；控制浆料总固含量为 10%，即得到本专利所用的涂覆浆料。

本实施例及对比例中第一陶瓷粉体为一种气相法氧化铝陶瓷；第二陶
20 瓷粉体为氧化硅陶瓷；

涂覆隔膜可以通过以下步骤制得：

将 PE 隔膜相对的两个表面涂覆陶瓷层，制得陶瓷隔膜基材（制备见后面说明）；采用微凹辊将上述制备得到的涂覆浆料涂覆于陶瓷隔膜基材相对的两个表层的表面；将涂覆后的隔膜基材浸入温度为 20℃、浓度为
25 20%（第一溶剂：第一溶剂+第二溶剂的质量比浓度）的凝固槽进行相转化、经非溶剂洗涤、烘箱干燥得到涂覆隔膜（即电池隔膜）。所述第一溶剂包括丙酮、二氯甲烷、苯、甲苯、二甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、磷酸三甲酯、环己烷、环己酮、甲苯环己酮、氯苯、二氯苯、二氯甲烷、乙醚、环氧丙烷、甲基乙基酮、甲基丁酮、甲基异丁酮、乙二醇单甲醚、

乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、四氢呋喃、三氯甲烷以及 N-甲基-2-吡咯烷酮中的至少一种；所述第二溶剂包括乙醇、水、丙三醇、乙酸乙酯以及聚乙二醇中的至少一种。本专利实施例、对比例中第一溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮，第二溶剂为水。

5 陶瓷隔膜基材制备：

（1）本专利实施例、对比例所述第一陶瓷层涂覆用浆料制备：

将 50kg 无机陶瓷粉体加入到 57kg 去离子水中，在搅拌机里分散搅拌 30min；加入 2%浓度的 CMC 水溶液 10kg，继续分散搅拌 30min；加入聚丙烯酸胶黏剂（乳液固含量 35%）1.0kg，继续分散搅拌 30min；砂磨 60min
10 （流量：1000L/h，转速：750rpm，搅拌速度：20 rpm）；最后，加入 0.15kg 润湿剂、0.15kg 消泡剂、26kg 去离子水，继续分散搅拌 30min 即可制得陶瓷涂覆用浆料，总固含量为 35%。

（2）本专利实施例所述陶瓷隔膜基材制备：

陶瓷层涂布采用凹版辊涂布方式进行双面涂覆，基膜为聚乙烯或聚丙烯微孔膜，厚度为 7μm，单面涂层厚度 2.5μm，涂布速度 60m/min，涂布
15 前预热烘箱温度 60℃，烘箱干燥温度为 60℃。

通过改变实验参数形成不同的实施例和对比例，下面表 1-表 3 是各实施例、对比例实验参数及产品参数，需要说明的是实施例和对比例中采用的 PVDF-HFP 共聚物的分子量均为 30 万，仅为 HFP 在共聚物中的占比不同。

20 同时，双侧聚合物层的厚度和均设置为 4μm。其中，第一陶瓷颗粒为小粒径（0.01-0.3μm）陶瓷颗粒，其比表面积≥50m²/g。

表 1

项目	实施 1	实施 2	实施 3	实施 4	实施 5	实施 6
第一陶瓷粒径 μm	0.05	0.3	0.01	0.05	0.05	0.05
第二陶瓷粒径 μm	0.6	0.9	0.9	0.6	0.6	0.6
第一陶瓷颗粒 比表面积m ² /g	90	90	90	90	90	90
第一陶瓷占比 %	20%	10%	20%	5%	20%	20%
第二陶瓷占比 %	50%	60%	50%	45%	30%	30%

第一高粘接树脂	PVDF-HFP(4%)	PVDF-HFP(4%)	PVDF-HFP(4%)	PVDF-HFP(4%)	PVDF-HFP(4%)	PVDF-HFP(20%)
第二高耐热树脂	PEI (聚醚酰亚胺)	PI (聚酰亚胺)	PI (聚酰亚胺)	PEI (聚醚酰亚胺)	PEI (聚醚酰亚胺)	PEI (聚醚酰亚胺)
第一树脂占比%	13%	10%	10%	5%	20%	20%
第二树脂占比%	17%	20%	20%	45%	30%	30%
双面涂层厚度 μm	4	4	4	4	4	4
150℃*0.5H 隔膜热收缩 (%)	MD	2.5	2	2	2.8	3
	TD	2	1.8	1.8	0.5	2.5
吸液 g/m ²	6.5	7	6.2	6.1	6.5	6.5
电极片粘接性能 gf/25mm	A面	70	67	69	55	73
	B面	76	72	70	62	76

表 2

项目	实施 7	实施 8	实施 9	实施 10	实施 11
第一陶瓷粒径, μm	0.05	0.01	0.01	0.25	0.03
第二陶瓷粒径, μm	0.6	0.9	1	0.45	0.35
第一陶瓷占比%	25%	25%	25%	10%	10%
第二陶瓷占比%	25%	45%	45%	60%	60%
第一高粘接树脂	PVDF-HFP(4%)	PVDF-HFP(4%)	PVDF-HFP(4%)	PVDF-HFP(4%)	PVDF-HFP(4%)
第二高耐热树脂	PEI	PI)	PI	PI	PI
第一树脂占比%	20%	10%	10%	10%	10%
第二树脂占比%	30%	20%	20%	20%	20%
双面涂层厚度 μm	4	4	4	4	4
150℃*0.5H 隔膜热收缩 (%)	M D	2.8	2.5	3.2	2
	TD	2.1	1.9	2.5	1.5
吸液 g/m ²	7	6.8	6.8	7.5	7
电极片粘接性能 gf/25mm	A面	72	65	63	67
	B面	74	69	65	70

表 3

项目	对比 1	对比 2	对比 3	对比 4	对比 5
第一陶瓷粒径 μm	0.4	0.05	0.05	\	0.05
第二陶瓷粒径 μm	0.9	0.9	0.9	0.6	0.6
第一陶瓷占比%	10%	15%	20%	\	20%
第二陶瓷占比%	15%	10%	50%	75%	50%
第一 高粘接树脂	PVDF-HFP(4 %)	PVDF-HFP(4 %)	PVDF-HFP(3 %)	PVDF-HFP(4 %)	PVDF-HFP(4 %)
第二 高耐热树脂	PEI (聚醚 酰亚胺)	PEI (聚醚 酰亚胺)	聚甲基丙烯酸 甲酯	PEI (聚醚 酰亚胺)	\
第一树脂 占比%	15%	15%	13%	8%	30%
第二树脂 占比%	60%	60%	17%	17%	\
双面涂层厚度 μm	4	4	4	4	4
150℃*0.5H 隔 膜热收缩 (%)	M D	10.8	16.5	15.8	17.5
	T D	8.2	14	14.5	16.5
吸液 g/m2	5.4	5.4	5.4	6.5	6.5
电极片粘接性 能 gf/25mm	A 面	30	35	30	28
	B 面	45	44	40	35

其中，PEI 为聚醚酰亚胺，PI 为聚酰亚胺。

这里表格中的第一聚合物占比和第二聚合物占比是指第一聚合物和
5 第二聚合物分别占涂层干重的百分比。第一陶瓷占比和第二陶瓷占比是指
第一陶瓷、第二陶瓷分别占涂层干重的百分比。电极片粘接性能是指隔膜
相对的两面对极片的粘接力测试情况。

通过上面实施例与对比例可知，本申请的制得的隔膜，粘接力明显提升，
150℃ 热收缩小于等于 5.0%，并且吸液保持在 6.0g/m² 以上。

10 在另一些实施例中，在所述基膜的两侧涂覆所述高聚合物层，涂覆隔膜
可以通过以下步骤制得：

采用微凹辊将上述制备得到的高聚合物涂覆浆料涂覆于 PE 隔膜相对
的两个表层的表面；将涂覆后的隔膜基材浸入温度为 20℃、浓度为 20%
(第一溶剂：第一溶剂+第二溶剂的质量比浓度)的凝固槽进行相转化、

经非溶剂洗涤、烘箱干燥得到涂覆隔膜（即电池隔膜）。所述第一溶剂包
括丙酮、二氯甲烷、苯、甲苯、二甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、磷
酸三甲酯、环己烷、环己酮、甲苯环己酮、氯苯、二氯苯、二氯甲烷、乙
醚、环氧丙烷、甲基乙基酮、甲基丁酮、甲基异丁酮、乙二醇单甲醚、乙
5 二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、四氢呋喃、三氯甲烷以及 N-甲基-2-吡咯烷
酮中的至少一种；所述第二溶剂包括乙醇、水、丙三醇、乙酸乙酯以及聚
乙二醇中的至少一种。本专利实施例、对比例中第一溶剂为 N-甲基-2-吡
咯烷酮，第二溶剂为水。

表 4-表 5 中制备方法与上表 1-表 3 中制备方法相同，不同点在于，省略
10 陶瓷隔膜基材的步骤，即，直接在 PE 隔膜上涂覆高聚合物层。

表 4

项目		实施 12	实施 13	实施 14	实施 15	实施 16	实施 17
第一陶瓷粒径 μm		0.05	0.3	0.01	0.05	0.05	0.05
第二陶瓷粒径 μm		0.6	0.9	0.9	0.6	0.6	0.6
第一陶瓷占比%		20%	10%	20%	5%	20%	20%
第二陶瓷占比%		50%	60%	50%	45%	30%	30%
第一 高粘接树脂		PVDF-HFP (4%)	PVDF-HFP (4%)	PVDF-HFP (4%)	PVDF-HFP (4%)	PVDF-HFP (4%)	PVDF-HFP(20%)
第二 高耐热树脂		PEI（聚 醚酰亚胺）	PI（聚酰亚 胺）	PI（聚酰亚 胺）	PEI（聚 醚酰亚胺）	PEI（聚 醚酰亚胺）	PEI（聚醚 酰亚胺）
第一树脂 占比%		13%	10%	10%	5%	20%	20%
第二树脂 占比%		17%	20%	20%	45%	30%	30%
双面涂层厚度 μm		4	4	4	4	4	4
150℃*0.5 H 隔膜热收 缩（%）	M	7.5	7.8	7.5	7	6.9	7.5
	D						
	T	6.3	5	4	7	5	6.8
吸液 g/m2		6.8	6.9	6.5	6.8	6.5	6.2
电极片粘接 性能 gf/25mm	A 面	70	67	62	53	69	71
	B 面	71	68	65	60	71	75

表 5

项目		对比 6	对比 7	对比 8	对比 9	对比 10
第一陶瓷粒径 μm		0.4	0.05	0.05	\	0.05
第二陶瓷粒径 μm		0.9	0.9	0.9	0.6	0.6
第一陶瓷占比%		10%	15%	20%	\	20%
第二陶瓷占比%		15%	10%	50%	75%	50%
第一 高粘接树脂		PVDF-HFP(4%)	PVDF-HFP(4%)	PVDF-HFP(3%)	PVDF-HFP(4%)	PVDF-HFP(4%)
第二 高耐热树脂		PEI（聚醚 酰亚胺）	PEI（聚醚 酰亚胺）	聚甲基丙烯 酸甲酯	PEI（聚醚 酰亚胺）	\
第一树脂 占比%		15%	15%	13%	8%	30%
第二树脂 占比%		60%	60%	17%	17%	\
双面涂层厚度 μm		4	4	4	4	4
150℃*0.5H 隔 膜热收缩（%）	M D	11.2	15	46	35	54
	T D	15	13	44	32	58
吸液 g/m2		5	5.2	5.1	6.1	6.1
电极片粘接性 能 gf/25mm	A 面	35	32	50	25	55
	B 面	41	40	41	32	60

通过上面实施例与对比例可知，本申请的制得的隔膜，粘接力明显提升，150℃（在 0.5h 的测试条件下）热收缩小于等于 8.0%，并且吸液保持在 6.0g/m² 以上。

- 5 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。
- 10 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。
- 15

权利要求书

1. 一种电池隔膜，其特征在于，包括基材，所述基材的一侧或两侧涂覆有高聚合物层，所述高聚合物层主要由第一聚合物、第二聚合物、第一陶瓷颗粒以及第二陶瓷颗粒混合而成，所述第一陶瓷颗粒与第二陶瓷颗粒的
5 粒径为 $0.01\ \mu\text{m}$ - $1\ \mu\text{m}$ ，所述第一陶瓷颗粒的比表面积 $\geq 50\text{m}^2/\text{g}$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的电池隔膜，其特征在于，所述第一陶瓷颗粒的粒径为 0.01 - $0.3\ \mu\text{m}$ 。
3. 根据权利要求 1 所述的电池隔膜，其特征在于，所述第二陶瓷颗粒的粒径为 0.3 - $1\ \mu\text{m}$ ，所述第一陶瓷颗粒小于所述第二陶瓷颗粒的粒径。
- 10 4. 根据权利要求 1 所述的电池隔膜，其特征在于，所述第一陶瓷颗粒与第二陶瓷颗粒的质量比为： 10% - 50% ： 50% - 90% 。
5. 根据权利要求 4 所述的电池隔膜，其特征在于，所述第一陶瓷颗粒与第二陶瓷颗粒的质量比为： 10% - 35% ： 65% - 90% 。
6. 根据权利要求 1-5 任一项所述的电池隔膜，其特征在于，所述第一聚
15 合物为高粘性聚合物树脂，所述高粘性聚合物树脂为黏结剂树脂，所述电池隔膜的干压粘接强度 $\geq 20\text{N/m}$ ，湿压粘接强度 $\geq 8\text{N/m}$ 。
7. 根据权利要求 6 所述的电池隔膜，其特征在于，所述高粘性聚合物树脂包括聚偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物、羧甲基纤维素钠、聚甲基丙烯酸酯类聚合物。
- 20 8. 根据权利要求 7 所述的电池隔膜，其特征在于，所述聚偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物中，六氟丙烯占共聚物质量百分比为 4% 至 20% ；聚偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物的分子量为 30 万至 50 万，熔点 $125\sim 150^\circ\text{C}$ ，熔融黏度 $15\sim 35\text{cps}$ 。
9. 根据权利要求 1 所述的电池隔膜，其特征在于，所述第二聚合物为耐
25 热性聚合物树脂，熔点大于等于 180°C 。
10. 根据权利要求 9 所述的电池隔膜，其特征在于，所述耐热性聚合物树脂包括聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、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两种。
11. 根据权利要求 1 所述的电池隔膜，其特征在于，所述第一聚合物与

所述第二聚合物的质量比为：10~40%:60~90%。

12. 根据权利要求1所述的电池隔膜，其特征在于，以所述高聚合物层中第一聚合物、第二聚合物、第一陶瓷颗粒以及第二陶瓷颗粒的质量和为基准，所述高聚合物层中的第一陶瓷颗粒以及第二陶瓷颗粒的总和的质量百分比为30%至70%。

13. 一种电池隔膜，其特征在于，包括基材，所述基材的一侧或两侧涂覆有高聚合物层，所述高聚合物层包括陶瓷颗粒；所述高聚合物层的表面形成凸起的岛状结构。

14. 根据权利要求13所述的电池隔膜，其特征在于，所述岛状结构的直径为0.8-2 μm 。

15. 一种电池隔膜的制备方法，用于制备权利要求1-14任一项所述的电池隔膜，其特征在于，包括：

选取第一聚合物、第二聚合物，将所述第一聚合物、第二聚合物混合溶解于溶剂中得到预混浆料A；

- 15 筛选第一陶瓷颗粒以及第二陶瓷颗粒，所述第一陶瓷颗粒与所述第二陶瓷颗粒的粒径为0.01 μm -1 μm ，且所述第一陶瓷颗粒的比表面积 $\geq 50\text{m}^2/\text{g}$ ；将两种不同粒径的陶瓷颗粒同时或者先后加入到所述预混浆料A中，混合得到高聚合物层涂覆浆料；

- 20 将所述高聚合物层涂覆浆料涂覆在基材的一侧或者两侧，得到所述电池隔膜。

16. 一种电池，其特征在于，包括电池隔膜、正极、负极和电解质，所述电池隔膜为权利要求1-14任一项所述的电池隔膜。