



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112242589 A

(43) 申请公布日 2021.01.19

(21) 申请号 202011120959.0

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2020.10.19

(71) 申请人 深圳市鼎泰祥新能源科技有限公司

地址 518000 广东省深圳市坪山区龙田街  
道龙田社区莹展电子科技(深圳)有限  
公司园区4号厂房C401-2

(72) 发明人 刘向春 唐丽

(74) 专利代理机构 深圳鼎合诚知识产权代理有  
限公司 44281

代理人 彭愿洁

(51) Int. Cl.

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 50/414 (2021.01)

H01M 50/434 (2021.01)

H01M 50/451 (2021.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

一种聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜及其制备  
方法和锂电子电池

(57) 摘要

本申请公开了一种聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜及其制备方法和锂电子电池。本申请的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的制备方法,包括在基膜上制备陶瓷涂层,在对陶瓷涂层进行油性涂覆之前,预先采用填充溶剂对基膜微孔和陶瓷涂层孔洞进行填充,然后再进行油性涂覆;油性涂覆完成后,将经过油性涂覆的陶瓷涂覆隔膜浸入萃取溶剂中,对涂层进行萃取硬化的同时,将填充溶剂从基膜微孔和陶瓷涂层孔洞基膜微孔和陶瓷涂层孔洞中萃取出来;最后,经过干燥处理,即获得聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜。本申请在进行油性涂覆时,聚合物粉末不易进入基膜微孔和陶瓷涂层孔洞中,从而解决了油性涂覆容易堵塞基膜微孔和陶瓷涂层孔洞的问题,并且保留了油性涂覆粘结性好的优点。

1. 一种聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的制备方法,包括在基膜上制备陶瓷涂层,得到陶瓷涂覆隔膜后,采用油性涂覆在陶瓷涂层上制备聚合物涂层,其特征在于,包括:在进行油性涂覆之前,预先采用填充溶剂对基膜微孔和陶瓷涂层孔洞进行填充,然后再进行油性涂覆;油性涂覆完成后,将经过油性涂覆的陶瓷涂覆隔膜浸入萃取溶剂中,对涂层进行萃取硬化的同时,将所述填充溶剂从基膜微孔和陶瓷涂层孔洞中萃取出来;最后,经过干燥处理,即获得所述聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述填充溶剂为乙醇、丙酮、甘油、丙二醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、乙二醇和二乙二醇中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述萃取溶剂为水或者水与有机溶剂的混合溶剂;优选的,所述混合溶剂中有机溶剂的重量比不大于60wt%。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:所述混合溶剂中的有机溶剂与所述油性涂覆采用的有机溶剂相同;

优选的,所述有机溶剂为二甲基乙酰胺、丙酮、N-甲基吡咯烷酮和二甲基亚砷中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述基膜为干法拉伸微孔膜、湿法微孔膜和无纺布微孔膜中的至少一种;

优选的,所述基膜为聚烯烃微孔膜;

优选的,所述聚烯烃微孔膜为聚乙烯微孔膜、聚丙烯微孔膜或者聚乙烯微孔膜和聚丙烯微孔膜的复合膜。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的制备方法,其特征在于:所述油性涂覆采用的聚合物浆料的固含量为5%-40%;

优选的,聚合物浆料的固含量为10%-35%;

优选的,以干物质的重量份计,所述聚合物浆料中各组分的用量比为,聚合物粉末65~95份,第一粘结剂1-20份;

优选的,所述第一粘结剂选自聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸酯、丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚醋酸乙烯酯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚丙烯腈、聚氨酯、(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物中的至少一种;

优选的,聚合物粉末70-90份。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于:所述聚合物粉末为偏氟乙烯均聚物、偏氟乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯均聚物、甲基丙烯酸甲酯共聚物、芳纶、聚丙烯腈和聚氧化乙烯中的至少一种;

优选的,所述聚合物粉末的粒径为0.2~10 $\mu$ m。

8. 根据权利要求1-5任一项所述的制备方法,其特征在于:所述陶瓷涂层采用的陶瓷浆料中各组分用量比为:陶瓷微粒70~95份;第二粘结剂2~20份;增稠剂1~15份;分散剂0.1~3份;

优选的,所述第二粘结剂选自聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸酯、丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚醋酸乙烯酯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚丙烯腈、聚氨酯、(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物中的至少一种;

优选的,所述增稠剂为羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、聚乙烯醇、海藻酸钠、聚氧化乙

烯、聚氨酯、聚丙烯酰胺和瓜尔胶中的至少一种；

优选的，所述分散剂为聚丙烯酸盐、聚乙二醇醚和磷酸盐类化合物中的至少一种；

优选的，陶瓷微粒75~90份。

9. 一种采用权利要求1-8任一项所述的制备方法制备的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜。

10. 一种采用权利要求9所述的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的锂离子电池。

## 一种聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜及其制备方法和锂电子电池

### 技术领域

[0001] 本申请涉及锂离子电池隔膜材料领域,具体涉及一种聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜及其制备方法和锂电子电池。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池因其高能量密度、无记忆效应、长循环寿命等众多优点而被广泛应用。通常,锂离子电池基本组成部分包括正极片、负极片、电解液、隔膜以及电池外壳。其中,隔膜因为其在锂离子电池中的关键性作用而被称作电池的“第三极”。

[0003] 隔膜是电池的正负极之间的隔离板,需具备良好的电绝缘性和透气性。在目前的锂离子电池中,通常使用聚烯烃作为隔膜(或称基膜)。为了改善隔膜的热稳定性,抗氧化性,耐热收缩性,对液体电解质的吸收性、浸润性和吸液保液的能力等,通常需要在聚烯烃隔膜表面进行陶瓷涂覆及聚合物涂覆,以在基膜上形成陶瓷涂层和聚合物涂层。其中,聚合物涂覆隔膜的生产工艺主要分为水性涂覆和油性涂覆两大类。水性涂覆是采用水作为溶剂制备聚合物涂覆浆料进行涂覆,具有生产成本低、对环境污染小等的优点;但是,水性涂覆形成的聚合物涂层与正负极片的粘结性较弱,与极片易发生热压不良等现象。油性涂覆是采用有机溶剂制备聚合物涂覆浆料进行涂覆,油性涂覆由于采用的是有机溶剂,聚合物涂层与正负极片的粘结性更好,克服了水性涂覆聚合物涂层粘结性弱的缺陷和不足;但是,油性涂覆容易堵塞基膜和陶瓷涂层的孔隙,造成透气不良的现象。

[0004] 除了水性涂覆和油性涂覆以外,也有研究采用油水混合体系,即采用有机溶剂和水的混合溶剂制备聚合物涂覆浆料;虽然这种方式在一定程度上缓解了水性涂覆粘结性弱、油性涂覆容易堵塞微孔的问题;但是,这只是一种粘结性和成本的平衡;总的来说,混合溶剂涂覆粘结性不如油性涂覆,成本却比水性涂覆高,且对环境具有污染。

[0005] 因此,如何在保障油性涂覆粘结性的基础上,解决油性涂覆容易堵塞基膜微孔和陶瓷涂层孔洞的问题,是聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜研究的重点和难点。

### 发明内容

[0006] 本申请的目的是提供一种聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的制备方法,及其制备的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜,以及采用本申请聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的锂离子电池。

[0007] 为了实现上述目的,本申请采用了以下技术方案:

[0008] 本申请的第一方面公开了一种聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的制备方法,包括在基膜上制备陶瓷涂层,得到陶瓷涂覆隔膜后,采用油性涂覆在陶瓷涂覆隔膜上制备聚合物涂层,并且,在进行油性涂覆之前,预先采用填充溶剂对基膜微孔和陶瓷涂层孔洞进行填充,然后再进行油性涂覆;油性涂覆完成后,将经过油性涂覆的陶瓷涂覆隔膜浸入萃取溶剂中,对涂层进行萃取硬化的同时,将所述填充溶剂从基膜微孔和陶瓷涂层孔洞基中萃取出来;最后,经过干燥处理,即获得所述聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜。

[0009] 需要说明的是,本申请的制备方法,在基膜上制备陶瓷涂层后,预先对基膜微孔和

陶瓷涂层孔洞进行填充,使得在进行油性涂覆时,聚合物粉末不易进入基膜微孔和陶瓷涂层孔洞中,从而解决了油性涂覆容易堵塞基膜微孔和陶瓷涂层孔洞的问题;并且,本申请的制备方法,更好的保留了油性涂覆粘结性好的优点。

[0010] 本申请的一种实现方式中,填充溶剂为乙醇、丙酮、甘油、丙二醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、乙二醇和二乙二醇中至少一种。

[0011] 需要说明的是,本申请采用的填充溶剂,需要注意两个方面,第一,能够填充到基膜的微孔中以及陶瓷涂层的孔洞中,避免聚合物粉末进入;第二,能够方便后续采用萃取溶剂将其从基膜微孔和陶瓷涂层孔洞中萃取出来,或者,能够在后续的处理中方便从微孔中释放出来,例如能够后续烘干时蒸发出来。可以理解,只要满足以上两点的溶剂或者混合溶液都能够用于本申请。

[0012] 本申请的一种实现方式中,萃取溶剂为水或者水与有机溶剂的混合溶剂。其中,混合溶剂中有机溶剂的重量比不大于60wt%。其中,采用含有有机溶剂的混合溶剂,其作用是利用有机溶剂的含量调控聚合物浆料的萃取速度和涂层成孔效果;一般来说,有机溶剂含量越低,萃取速度越快,聚合物浆料形成涂层的孔洞越大。

[0013] 本申请的一种实现方式中,混合溶剂中的有机溶剂与油性涂覆采用的有机溶剂相同。

[0014] 本申请的一种实现方式中,有机溶剂为二甲基乙酰胺、丙酮、N-甲基吡咯烷酮和二甲基亚砷中的至少一种。

[0015] 需要说明的是,本申请的萃取溶剂,一方面是使涂层硬化,另一方面,是将填充溶剂从基膜的微孔中萃取出来。因此,在填充溶剂为水溶性较好的溶剂时,例如乙醇、丙酮、甘油、丙二醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、乙二醇和二乙二醇,可以直接采用水作为萃取溶剂。

[0016] 本申请的一种实现方式中,基膜为干法拉伸微孔膜、湿法微孔膜和无纺布微孔膜中的至少一种。

[0017] 需要说明的是,本申请的基膜即常规的单层或多层复合的隔膜,可以是干法拉伸微孔膜、湿法微孔膜或无纺布微孔膜;至于基膜的材料,可以是聚烯烃,例如聚乙烯、聚丙烯等。

[0018] 本申请的一种实现方式中,基膜为聚烯烃微孔膜。

[0019] 本申请的一种实现方式中,聚烯烃微孔膜为聚乙烯微孔膜、聚丙烯微孔膜或者聚乙烯微孔膜和聚丙烯微孔膜的复合膜。

[0020] 本申请的一种实现方式中,油性涂覆采用的聚合物浆料的固含量为5%-40%。优选的,聚合物浆料的固含量为10%-35%。

[0021] 本申请的一种实现方式中,以干物质的重量份计,聚合物浆料中各组分的用量比为,聚合物粉末65~95份,第一粘结剂1-20份;优选的,聚合物粉末70-90份。

[0022] 本申请的一种实现方式中,第一粘结剂选自聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸酯、丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚醋酸乙烯酯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚丙烯腈、聚氨酯、(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物中的至少一种。

[0023] 本申请的一种实现方式中,聚合物粉末为偏氟乙烯均聚物、偏氟乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯均聚物、甲基丙烯酸甲酯共聚物、芳纶、聚丙烯腈和聚氧化乙烯中的至少一种。

[0024] 本申请的一种实现方式中,聚合物粉末的粒径为0.2~10 $\mu\text{m}$ 。

[0025] 本申请的一种实现方式中,所述陶瓷涂层采用的陶瓷浆料中各组分用量比为:陶瓷微粒70~95份;第二粘结剂2~20份;增稠剂1~15份;分散剂0.1~3份;

[0026] 本申请的一种实现方式中,陶瓷微粒为75~90份。

[0027] 本申请的一种实现方式中,第二粘结剂选自聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸酯、丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚醋酸乙烯酯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚丙烯腈、聚氨酯、(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物中的至少一种。

[0028] 本申请的一种实现方式中,增稠剂为羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、聚乙烯醇、海藻酸钠、聚氧化乙烯、聚氨酯、聚丙烯酰胺、瓜尔胶中的至少一种。

[0029] 本申请的一种实现方式中,分散剂为聚丙烯酸盐、聚乙二醇醚、磷酸盐类化合物中的至少一种。

[0030] 本申请的第二方面公开了一种采用本申请的制备方法制备的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜。

[0031] 需要说明的是,相比于现有常规的油性涂覆制备的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜,本申请制备的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜,涂覆后相对于陶瓷涂覆隔膜的透气增加值仅仅为9-26s/cc,具有更好的透气性,能够更好的满足电池隔膜的使用需求;并且,本申请的制备方法,其本质还是油性涂覆,因此,聚合物涂层与陶瓷涂层的粘结性好,避免了掉粉现象。

[0032] 本申请的第三方面公开了一种采用本申请的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的锂离子电池。

[0033] 需要说明的是,本申请的锂离子电池,由于采用本申请的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜,首先,隔膜本身透气性更好,聚合物涂层粘结性好不易掉落,避免了掉粉现象;其次,本申请的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的聚合物涂层与极片热压稳定性好,提高了锂离子电池的稳定性、安全性等综合性能。

[0034] 由于采用以上技术方案,本申请的有益效果在于:

[0035] 本申请聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的制备方法,在基膜上制备陶瓷涂层之后,在油性涂覆之前,创造性的预先对基膜微孔以及陶瓷涂层孔洞进行填充溶剂保护,使得油性涂覆时不易堵塞基膜微孔和陶瓷涂层的孔洞,最后再将填充溶剂从微孔和孔洞中萃取出来,在保障油性涂覆粘结性的基础上,解决了油性涂覆容易堵塞基膜微孔的问题。

### 具体实施方式

[0036] 下面通过具体实施方式对本申请作进一步详细说明。在以下的实施方式中,很多细节描述是为了使得本申请能被更好的理解。然而,本领域技术人员可以毫不费力的认识到,其中部分特征在不同情况下是可以省略的,或者可以由其他元件、材料、方法所替代。在某些情况下,本申请相关的一些操作并没有在说明书中显示或者描述,这是为了避免本申请的核心部分被过多的描述所淹没,而对于本领域技术人员而言,详细描述这些相关操作并不是必要的,他们根据说明书中的描述以及本领域的一般技术知识即可完整了解相关操作。

[0037] 另外,说明书中所描述的特点、操作或者特征可以以任意适当的方式结合形成各种实施方式。同时,方法描述中的各步骤或者动作也可以按照本领域技术人员所能显而易见的方式进行顺序调换或调整。因此,说明书中的各种顺序只是为了清楚描述某一个实施

例,并不意味着是必须的顺序,除非另有说明其中某个顺序是必须遵循的。

[0038] 试剂和仪器

[0039] 除非另有说明,本申请实施例所用材料和试剂均为市售常规用于锂电池相关材料生产的产品。

[0040] 本申请实施例中,搅拌采用广州红尚机械制造有限公司制造的149L双行星动力混合机进行。

[0041] 在本申请实施例中,在基膜上制备陶瓷涂层后,创造性的在油性涂覆之前预先对基膜微孔和陶瓷涂层的孔洞进行填充溶剂保护,使得油性涂覆时不易堵塞基膜微孔和陶瓷涂层孔洞,在保障油性涂覆粘结性的基础上,解决了油性涂覆容易堵塞基膜微孔和陶瓷涂层孔洞的问题;进一步,本实施例制备的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜透气性更好,聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的聚合物涂层与极片热压稳定性好,提高了锂离子电池的稳定性、安全性等综合性能。

[0042] 本申请实施例中以氧化铝为例制备陶瓷涂覆浆料,涂覆于聚乙烯基膜上以制备陶瓷涂覆隔膜,用于各实施例和对比例中以进一步制备聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜。其中,聚乙烯基膜为市售旭化成电子材料株式会社生产的5 $\mu$ m隔膜。

[0043] 本申请实施例中陶瓷涂覆隔膜具体制备方法如下:

[0044] 1、80份氧化铝、15份固含量50%的聚(甲基)丙烯酸和120份去离子水混合,30 $^{\circ}$ C和1200rpm下搅拌1h,继而加入100份增稠剂(2%CMC预混水溶液)和0.5份聚乙二醇醚,30 $^{\circ}$ C和1000rpm下搅拌1.5h,得到陶瓷浆料;

[0045] 2、通过微凹版涂覆将陶瓷浆料涂覆于5 $\mu$ m聚乙烯膜一侧,烘干后得到陶瓷涂覆隔膜,陶瓷层厚度2 $\mu$ m。

[0046] 实施例1

[0047] 本例采用丙酮作为填充溶剂,在对陶瓷涂覆隔膜进行油性涂覆之前,预先采用丙酮对基膜微孔和陶瓷涂层孔洞进行填充,油性涂覆完成后,采用水作为萃取溶剂对涂覆后的陶瓷涂覆隔膜进行浸泡萃取,最后干燥获得本例的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜。

[0048] 本例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的具体制备方法如下:

[0049] 制备聚合物涂覆浆料:将70份聚偏氟乙烯-六氟乙烯(PVDF-HFP)、8份自聚甲基丙烯酸、702份二甲基乙酰胺混合,30 $^{\circ}$ C和1500rpm下搅拌1h,得到聚合物浆料,聚合物浆料固含量为约10wt%。

[0050] 制备聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜:在对陶瓷涂覆隔膜进行油性涂覆之前,预先采用丙酮对陶瓷涂覆隔膜的基膜微孔和陶瓷涂层孔洞进行填充,然后再进行油性涂覆,通过微凹版将本实施例制备的聚合物涂覆浆料涂覆与填充后的陶瓷涂覆隔膜单侧;油性涂覆完成后,将经过涂覆的陶瓷涂覆隔膜浸入水溶剂中,对涂层进行萃取硬化的同时,将丙酮溶剂从基膜微孔和陶瓷涂层孔洞中萃取出来;最后,经过45 $^{\circ}$ C、55 $^{\circ}$ C、45 $^{\circ}$ C三节烘箱烘烤干燥处理,即获得本例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜,其中,PVDF-HFP涂层厚度为约2 $\mu$ m。

[0051] 实施例2

[0052] 本例采用甘油作为填充溶剂,在对陶瓷涂覆隔膜进行油性涂覆之前,对基膜微孔和陶瓷涂层孔洞进行填充,在进行油性涂覆后,采用含10wt%N-甲基吡咯烷酮的含10wt%N-甲基吡咯烷酮作为萃取溶剂进行浸泡萃取,最后干燥获得本例的聚合物和陶瓷复合涂覆

隔膜。

[0053] 本例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的具体制备方法如下：

[0054] 制备聚合物涂覆浆料：将90份PVDF-HFP、20份自聚甲基丙烯酸、165份N-甲基吡咯烷酮混合，30℃和1500rpm下搅拌1h，得到聚合物涂覆浆料，聚合物涂覆浆料固含量为约40wt%。

[0055] 制备聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜：在对陶瓷涂覆隔膜进行油性涂覆之前，预先采用甘油对陶瓷涂覆隔膜的基膜微孔和陶瓷涂层孔洞进行填充，然后再进行油性涂覆，通过微凹版将本实施例制备的聚合物涂覆浆料涂覆于填充后的陶瓷涂覆隔膜单侧上；油性涂覆完成后，将经过涂覆的陶瓷涂覆隔膜浸入含10wt%N-甲基吡咯烷酮的水中，对涂层进行萃取硬化的同时，将甘油从基膜的微孔和陶瓷涂层的孔洞中萃取出来；最后，经过45℃、55℃、45℃三节烘箱烘烤干燥处理，即获得本例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜，其中，PVDF-HFP涂层厚度为约4μm。

[0056] 实施例3

[0057] 本例采用乙醇作为填充溶剂，在对陶瓷涂覆隔膜进行油性涂覆之前，对基膜微孔和陶瓷涂层孔洞进行填充，在进行油性涂覆后，采用含30wt%丙酮的水作为萃取溶剂进行浸泡萃取，最后干燥获得本例的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜。

[0058] 本例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的具体制备方法如下：

[0059] 制备聚合物涂覆浆料：将70份PVDF-HFP、8份自聚甲基丙烯酸、702份丙酮混合，30℃和1500rpm下搅拌1h，得到聚合物涂覆浆料，聚合物涂覆浆料固含量为约10wt%。

[0060] 制备聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜：在对陶瓷涂覆隔膜进行油性涂覆之前，预先采用乙醇对陶瓷涂覆隔膜的基膜微孔和陶瓷涂层孔洞进行填充，然后再进行油性涂覆，通过微凹版将本实施例制备的聚合物涂覆浆料涂覆于填充后的陶瓷涂覆隔膜双侧上；油性涂覆完成后，将经过涂覆的陶瓷涂覆隔膜浸入含30wt%丙酮的水中，对涂层进行萃取硬化的同时，将乙醇从基膜的微孔和陶瓷涂层的孔洞中萃取出来；最后，经过45℃、55℃、45℃三节烘箱烘烤干燥处理，即获得本例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜，其中，每侧PVDF-HFP涂层厚度为约2μm。

[0061] 实施例4

[0062] 本例采用丙酮作为填充溶剂，对基膜微孔和陶瓷涂层孔洞进行填充，在进行油性涂覆后，采用含60wt%二甲基乙酰胺作为萃取溶剂进行浸泡萃取，最后干燥获得本例的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜。

[0063] 本例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的具体制备方法如下：

[0064] 制备聚合物涂覆浆料：将70份甲基丙烯酸甲酯均聚物、8份自聚甲基丙烯酸、702份二甲基乙酰胺混合，30℃和1500rpm下搅拌1h，得到聚合物涂覆浆料，聚合物涂覆浆料固含量为约10wt%。

[0065] 制备聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜：在对陶瓷涂覆隔膜进行油性涂覆之前，预先采用丙酮对陶瓷涂覆隔膜的基膜微孔和陶瓷涂层孔洞进行填充，然后再进行油性涂覆，通过微凹版将本实施例制备的聚合物涂覆浆料涂覆于填充后的陶瓷涂覆隔膜单侧上；油性涂覆完成后，将经过涂覆的陶瓷涂覆隔膜浸入含60wt%二甲基乙酰胺中，对涂层进行萃取硬化的同时，将丙酮从基膜的微孔和陶瓷涂层的孔洞中萃取出来；最后，经过45℃、55℃、45℃三



节烘箱烘烤干燥处理,即获得本例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜,其中,甲基丙烯酸甲酯均聚物涂层厚度为约2 $\mu\text{m}$ 。

[0066] 实施例5

[0067] 本例采用丁醇作为填充溶剂,对基膜微孔和陶瓷涂层孔洞进行填充,在进行油性涂覆后,采用水作为萃取溶剂进行浸泡萃取,最后干燥获得本例的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜。

[0068] 本例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的具体制备方法如下:

[0069] 制备聚合物涂覆浆料:将90份甲基丙烯酸甲酯均聚物、20份自聚甲基丙烯酸、165份二甲基亚砷混合,30 $^{\circ}\text{C}$ 和1500rpm下搅拌1h,得到聚合物涂覆浆料,聚合物涂覆浆料固含量为约40wt%。

[0070] 制备聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜:在对陶瓷涂覆隔膜进行油性涂覆之前,预先采用丁醇对陶瓷涂覆隔膜的基膜微孔和陶瓷涂层孔洞进行填充,然后再进行油性涂覆,通过微凹版将本实施例制备的聚合物涂覆浆料涂覆于填充后的陶瓷涂覆隔膜单侧上;油性涂覆完成后,将经过涂覆的陶瓷涂覆隔膜浸入水中,对涂层进行萃取硬化的同时,将丁醇从基膜的微孔和陶瓷涂层的孔洞中萃取出来;最后,经过45 $^{\circ}\text{C}$ 、55 $^{\circ}\text{C}$ 、45 $^{\circ}\text{C}$ 三节烘箱烘烤干燥处理,即获得本例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜,其中,甲基丙烯酸甲酯均聚物涂层厚度为约4 $\mu\text{m}$ 。

[0071] 实施例6

[0072] 本例采用乙二醇作为填充溶剂,对基膜微孔和陶瓷涂层孔洞进行填充,在进行油性涂覆后,采用水作为萃取溶剂进行浸泡萃取,最后干燥获得本例的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜。

[0073] 本例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的具体制备方法如下:

[0074] 制备聚合物涂覆浆料:将70份甲基丙烯酸甲酯均聚物、8份自聚甲基丙烯酸、702份二甲基乙酰胺混合,30 $^{\circ}\text{C}$ 和1500rpm下搅拌1h,得到聚合物涂覆浆料,聚合物涂覆浆料固含量为约10wt%。

[0075] 制备聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜:在对陶瓷涂覆隔膜进行油性涂覆之前,预先采用乙二醇对陶瓷涂覆隔膜的基膜微孔和陶瓷涂层孔洞进行填充,然后再进行油性涂覆,通过微凹版将本实施例制备的聚合物涂覆浆料涂覆于填充后的陶瓷涂覆隔膜双侧上;油性涂覆完成后,将经过涂覆的陶瓷涂覆隔膜浸入水中,对涂层进行萃取硬化的同时,将乙二醇从基膜的微孔和陶瓷涂层的孔洞中萃取出来;最后,经过45 $^{\circ}\text{C}$ 、55 $^{\circ}\text{C}$ 、45 $^{\circ}\text{C}$ 三节烘箱烘烤干燥处理,即获得本例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜,其中,每侧甲基丙烯酸甲酯均聚物涂层厚度为约2 $\mu\text{m}$ 。

[0076] 对比例1

[0077] 本例作为对比例,不采用填充溶剂对基膜微孔和陶瓷涂层孔洞进行填充,在陶瓷涂覆隔膜上进行油性涂覆后,采用水作为萃取溶剂进行浸泡萃取,最后干燥获得本例的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜。

[0078] 本例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的具体制备方法如下:

[0079] 制备聚合物涂覆浆料:将70份PVDF-HFP、8份自聚甲基丙烯酸、702份二甲基乙酰胺混合,30 $^{\circ}\text{C}$ 和1500rpm下搅拌1h,得到聚合物涂覆浆料,聚合物涂覆浆料固含量为约10wt%。

[0080] 制备聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜:在陶瓷涂覆隔膜上进行油性涂覆,通过微凹版

将本对比例制备的聚合物涂覆浆料涂覆于陶瓷涂覆隔膜单侧上；油性涂覆完成后，将经过涂覆的陶瓷涂覆隔膜浸入水中，对涂层进行萃取硬化；最后，经过45℃、55℃、45℃三节烘箱烘烤干燥处理，即获得本例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜，其中，甲基丙烯酸甲酯均聚物涂层厚度为约2μm。

[0081] 对比例2

[0082] 本例作为对比例，不采用填充溶剂对基膜微孔和陶瓷涂层孔洞进行填充，在陶瓷涂覆隔膜上进行油性涂覆后，采用含10wt% N-甲基吡咯烷酮的水作为萃取溶剂进行浸泡萃取，最后干燥获得本例的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜。

[0083] 本例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的具体制备方法如下：

[0084] 制备聚合物涂覆浆料：将90份PVDF-HFP、20份自聚甲基丙烯酸、165份N-甲基吡咯烷酮混合，30℃和1500rpm下搅拌1h，得到聚合物涂覆浆料，聚合物涂覆浆料固含量为约40wt%。

[0085] 制备聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜：在陶瓷涂覆隔膜上进行油性涂覆，通过微凹版将本对比例制备的聚合物涂覆浆料涂覆于陶瓷涂覆隔膜单侧上；油性涂覆完成后，将经过涂覆的陶瓷涂覆隔膜浸入含10wt% N-甲基吡咯烷酮的水中，对涂层进行萃取硬化；最后，经过45℃、55℃、45℃三节烘箱烘烤干燥处理，即获得本例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜，其中，甲基丙烯酸甲酯均聚物涂层厚度为约4μm。

[0086] 对比例3

[0087] 本例作为对比例，不采用填充溶剂对基膜微孔和陶瓷涂层孔洞进行填充，在陶瓷涂覆隔膜上进行油性涂覆后，采用含60wt% 丙酮的水作为萃取溶剂进行浸泡萃取，最后干燥获得本例的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜。

[0088] 本例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的具体制备方法如下：

[0089] 制备聚合物涂覆浆料：将70份PVDF-HFP、8份自聚甲基丙烯酸、702份丙酮混合，30℃和1500rpm下搅拌1h，得到聚合物涂覆浆料，聚合物涂覆浆料固含量为约10wt%。

[0090] 制备聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜：在陶瓷涂覆隔膜上进行油性涂覆，通过微凹版将本对比例制备的聚合物涂覆浆料涂覆于陶瓷涂覆隔膜双侧上；油性涂覆完成后，将经过涂覆的陶瓷涂覆隔膜浸含30wt% 丙酮的水中，对涂层进行萃取硬化；最后，经过45℃、55℃、45℃三节烘箱烘烤干燥处理，即获得本例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜，其中，每侧甲基丙烯酸甲酯均聚物涂层厚度为约2μm。

[0091] 实验1透气值测量

[0092] 测量方法：取实施例1-6的陶瓷涂覆隔膜和聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜与对比例1-3的陶瓷涂覆隔膜和聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜，使用数字型王研式实验机透气仪测试透气值(单位：sec/100cc)并计算透气增加值，结果见表1。

[0093] 表1透气值(sec/100cc)

[0094]

	陶瓷涂覆隔膜膜透气值	聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜透气值	透气值增加量
实施例1	108	117	9
实施例2	110	128	18
实施例3	109	135	26
实施例4	108	127	19

实施例5	109	127	18
实施例6	110	127	17
对比例1	107	133	26
对比例2	109	167	58
对比例3	109	171	62

[0095] 其中,透气值反映隔膜的透过能力,透气值是指在透气仪中,在一定的压力下,测试100mL的空气透过一定面积的隔膜所用的时间(秒),透气值越小。由表1数据可以看出,对比例1-3的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜透气增加值明显较大,而实施例1-6的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜透气增加值均明显较小,说明实施例1-6的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜透气性大为改善。

[0096] 实验2隔膜热收缩性测试

[0097] 使用仪器:高精度工业烘箱,菲林尺。取实施例1-6的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜与对比例1-3的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜各裁成100mm\*100mm样品3片,于105℃烘箱中烘烤2小时后测试样品的尺寸,长记为L1,宽记为L2。则纵向热收缩(MD)为 $(100\text{mm}-L1)/100\text{mm} \times 100\%$ ,横向热收缩(TD)为 $(100\text{mm}-L2)/100\text{mm} \times 100\%$ ,取三个样品的算术平均值作为最终结果。测试结果见表2。

[0098] 表2热收缩(%)

[0099]

热收缩	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	对比例1	对比例2	对比例3
MD	1.5	1.7	1.7	1.5	1.6	1.7	1.5	1.7	1.8
TD	1.2	1.2	1.2	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.4

[0100] 由表2数据可以看出,实施例1-3的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜与对应对比例1-3的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜具有同等水平的高耐热性,也就是说,本实施例聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜的制备方法,能够提高复合隔膜的透气值,且制备得到的聚合物和陶瓷复合涂覆隔膜具有高耐热性。

[0101] 以上应用了具体个例对本申请进行阐述,只是用于帮助理解本申请,并不用以限制本申请。对于本申请所属技术领域的技术人员,依据本申请的思想,还可以做出若干简单推演、变形或替换。