

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 8 月 24 日 (24.08.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/155191 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 50/403 (2021.01) *H01M 50/44* (2021.01)
H01M 50/409 (2021.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/077088

(22) 国际申请日: 2022 年 2 月 21 日 (21.02.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

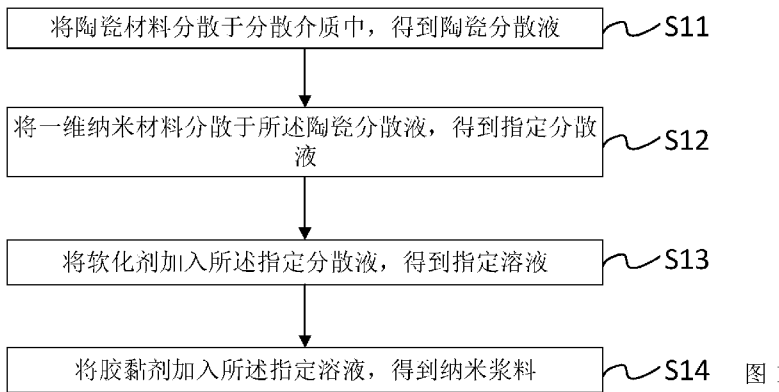
(71) 申请人: 深圳市星源材质科技股份有限公司 (SHENZHEN SENIOR TECHNOLOGY MATERIAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区公明办事处田园路北, Guangdong 518106 (CN)。星源材质(欧洲)有限责任公司 (SENIOR MATERIAL (EUROPE) AB) [SE/SE]; 瑞典埃斯基尔斯蒂纳市斯维斯塔拉格瓦格 8, Eskilstuna 63362 (SE)。

(72) 发明人: 王艳杰 (WANG, Yanjie); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处田园路北, Guangdong 518106 (CN)。陈泽林 (CHEN, Zelin); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处田园路北, Guangdong 518106 (CN)。沈剑强 (SHEN, Jianqiang); 中国江苏省常州市武进区兴东路 888 号, Jiangsu 213100 (CN)。林陆菁 (LIN, Lujing); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处田园路北, Guangdong 518106 (CN)。黄慧桢 (HUANG, Huizhen); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处田园路北, Guangdong 518106 (CN)。

(74) 代理人: 上海慧晗知识产权代理事务所 (普通合伙) (SHANGHAI HUIHAN INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国上海市普陀区铜川路 70 号 22 楼 2202-2212 室邵晓丽, Shanghai 200333 (CN)。

(54) Title: NANO SLURRY AND PREPARATION METHOD THEREFOR, BATTERY SEPARATOR AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND BATTERY

(54) 发明名称: 纳米浆料及其制备方法、电池隔膜及其制作方法和电池



- S11 Disperse a ceramic material in a dispersion medium to obtain a ceramic dispersion liquid
- S12 Disperse a one-dimensional nano material in the ceramic dispersion liquid to obtain a specified dispersion liquid
- S13 Adding a softener to the specified dispersion liquid to obtain a specified solution
- S14 Adding an adhesive to the specified solution to obtain nano slurry

(57) Abstract: The present invention provides nano slurry and a preparation method therefor, a battery separator and a manufacturing method therefor, and a battery. The nano slurry comprises: a dispersant, a ceramic material, a one-dimensional nano material, a linear hydrophilic polymer, and an adhesive, the mass ratio of the one-dimensional nano material to the ceramic material being within a range of 0.01% to 20%, and the particle size of the ceramic material being within a range of 5-500 nm.



(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明提供了一种纳米浆料及其制备方法、电池隔膜及其制作方法和电池, 其中的纳米浆料, 包括: 分散剂、陶瓷材料、一维纳米材料、线性亲水聚合物与胶黏剂, 其中, 所述一维纳米材料与所述陶瓷材料的质量比处于0.01%至20%的区间范围内, 所述陶瓷材料的粒径处于5-500nm的区间范围内。

纳米浆料及其制备方法、电池隔膜及其制作方法和电池

技术领域

- 5 本发明涉及电池领域，尤其涉及一种纳米浆料及其制备方法、电池隔膜及其制作方法和电池。

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，涂层的浆料可基于陶瓷颗粒制备而成，然而，陶瓷颗粒表面能容易引发陶瓷颗粒团聚问题，致使涂层表面均匀性差，进而影响在后续的电池组装中的极片贴合。

20 发明内容

本发明提供一种纳米浆料及其制备方法、电池隔膜及其制作方法和电池，以解决陶瓷颗粒表面能导致团聚问题的问题。

- 25 根据本发明的第一方面，提供了一种用于隔膜表面涂层的纳米浆料，包括：分散介质、陶瓷材料、一维纳米材料、线性亲水聚合物与胶黏剂，其中，所述一维纳米材料与所述陶瓷材料的质量比处于0.01%至20%的区间范围内，所述分散介质中，水的含量为90wt%以上，所述陶瓷材料的粒径处于5-500nm的区间范围内。

可选的，所述线性亲水聚合物附着于所述一维纳米材料并连接所述陶瓷材料。

- 30 可选的，所述线性亲水聚合物与所述分散介质中水的质量比处于0.01%

至 0.1% 的区间范围内。

可选的，所述线性亲水聚合物的分子量处于 1000 克/摩尔-10000 克/摩尔的区间范围内。

可选的，所述线性亲水聚合物包括胺基亲水聚合物。

5 可选的，所述线性亲水聚合物包括以下至少之一：

聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺。

可选的，所述一维纳米材料的直径处于 1-50 纳米的区间范围内，所述一维纳米材料的长度处于 100-1000 纳米的区间范围内。

可选的，所述胶黏剂与所述陶瓷材料的质量比处于 1% 至 10% 的区间范围。

10 可选的，所述胶黏剂包括以下至少之一：

聚乙烯醇、聚丙烯酸锂、羧甲基纤维素钠，丁苯橡胶。

根据本发明的第二方面，提供了一种纳米浆料的制备方法，用于制备第一方面及其可选方案涉及的纳米浆料，所述制备方法，包括：

15 将陶瓷材料分散于分散介质中，得到陶瓷分散液；所述分散介质中，水的含量为 90wt% 以上；

将一维纳米材料分散于所述陶瓷分散液，得到指定分散液；

将线性亲水聚合物加入所述指定分散液，得到指定溶液；

将胶黏剂加入所述指定溶液，得到纳米浆料。

可选的，将线性亲水聚合物加入所述指定分散液之后，还包括：

20 通过指定压力的均质和/或指定速度的搅拌，对已加入所述线性亲水聚合物的指定分散液进行分散，并使所述线性亲水聚合物附着于所述一维纳米材料。

根据本发明的第三方面，提供了一种电池隔膜，包括基膜和涂层：

所述涂层是指定纳米浆料涂覆于所述基膜至少一表面而形成的；

25 所述指定纳米浆料为第一方面及其可选方案涉及的纳米浆料或者第二方面的制备方法制备而成的纳米浆料。

。

30 根据本发明的第四方面，提供了一种电池隔膜，包括：基膜与涂层，所述涂层中包含陶瓷材料、一维纳米材料与线性亲水聚合物，其中，所述一维纳米材料与所述陶瓷材料的质量比处于 0.01% 至 20% 的区间范围内，所述陶

瓷材料的粒径处于 5-500nm 的区间范围内，所述线性亲水聚合物包裹所述一维纳米材料并连接所述陶瓷材料。

根据本发明的第五方面，提供了一种电池，包括第三方面或第四方面涉及的电池隔膜。

5 本发明提供的纳米浆料及其制备方法、电池隔膜及其制作方法和电池中，在陶瓷材料中引入了一维纳米材料，降低陶瓷材料的表面能，进而可降低所形成涂层的表面粗糙度，同时，

10 为了能够进一步降低表面粗糙度，还采用了线性亲水聚合物，从而通过线性亲水聚合物起到一维纳米材料与陶瓷材料之间的桥接作用，进而使两者完全结合，进一步充分降低陶瓷材料团聚的倾向，进一步降低所形成涂层的表面粗糙度。并且，通过线性亲水聚合物的引入，还可有助于避免浆料的沉降，提高浆料的稳定性。

15 此外，基于对浆料状态的研究，可发现：一维纳米材料的质量选择与最终浆料状态（例如粘度）具有一定关联性，进而，本发明创造性地发现并利用了这一发现，将一维纳米材料与陶瓷材料的质量比选择为 0.01%至 20%的区间，有效保障了浆料能够便于涂覆。

附图说明

20 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。

图 1 是本发明一实施例中纳米浆料的制备方法的流程示意图；

图 2 是本发明一实施例中电池隔膜的制作方法的流程示意图。

25

具体实施方式

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

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。

本发明实施例提供了一种用于隔膜表面涂层的纳米浆料，包括：分散介质、陶瓷材料、一维纳米材料、线性亲水聚合物与胶黏剂。

其中的分散介质，可以为任意可用于材料分散的液体，所述分散介质中，水的含量为 90wt% 以上，此外还可以包括乙醇、丙酮、N-甲基吡咯烷酮等分散介质。

即水的含量可以是 90wt%、92wt%、93wt%、95wt%、98wt%、99wt%、100wt%。

部分方案中，分散介质中水含量不为 100wt% 的情况下，即表明：在分散介质中，除了水，还引入其他溶剂，进而，由于水中引入了其他溶剂，可以大幅度降低混合溶剂的表面张力，表面张力的降低有利于进一步增强陶瓷材

料、一维纳米材料及线性亲水聚合物的分散均匀性，进而使线性亲水聚合物能更充分地陶瓷材料及一维纳米材料相连接接触，因此更好地解决陶瓷颗粒的团聚问题。

其中的陶瓷材料，例如包括以下至少之一：氧化铝、氧化硅、氧化钛、氢氧化镁、勃姆石等，其中，陶瓷材料（例如氧化铝）的粒径处于 5-500nm 的区间范围内，在该区间范围时，陶瓷材料的表面能很大，因此，非常易于团聚，导致浆料不稳定，本发明实施例恰是针对该条件下发生的团聚而引入了一维纳米材料与线性亲水聚合物，既降低这种团聚的倾向。相较而言，现有相关技术中，因其采用的陶瓷材料通常大于 600nm，所以，通常并不会产生团聚的技术问题，进而，发现与解决该团聚问题均是本发明实施例的改进之一。

其中的一维纳米材料，也可理解为是纳米线、纳米管或纳米棒，例如可以包括以下至少之一：纳米纤维素、碳纳米管、芳纶纳米纤维、聚酰亚胺纳米纤维。

可见，本发明在陶瓷材料中引入了一维纳米材料，降低材料的表面能，进而可降低所形成涂层的表面粗糙度

其中，所述一维纳米材料与所述陶瓷材料的质量比处于 0.01%至 20%的区间范围内。例如该质量比可以为 0.01%、0.05%、0.1%、0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%。随着所选材料的变化，并结合试验，可从中选择、变化相应的取值。一种举例中，所述一维纳米材料与所述陶瓷材料的质量比处于 12%-20%的区间范围内。

进一步的，一维纳米材料占陶瓷材料的 1%-20%。

基于对浆料状态的研究，可发现：一维纳米材料的质量选择与最终浆料状态（例如粘度）具有一定关联性（其关联性将在后文中结合表一进行说明），进而，本发明创造性地发现并利用了这一发现，将一维纳米材料与陶瓷材料的质量比选择为 0.01%至 20%的区间，有效保障了浆料能够便于涂覆。

其中，所述一维纳米材料的直径处于 1-50 纳米的区间范围内，所述一维纳米材料的长度处于 100-1000 纳米的区间范围内。

其中，通过线性亲水聚合物起到一维纳米材料与陶瓷材料之间的桥接作

用,进而使两者完全结合,进一步充分降低陶瓷材料团聚的倾向,进一步降低所形成涂层的表面粗糙度。并且,通过线性亲水聚合物的引入,还可有助于避免浆料的沉降,提高浆料的稳定性。具体的性能对比将在后文中结合表一进行阐述。

- 5 进一步的举例中,所述线性亲水聚合物与所述分散介质中水的质量比处于 0.01%至 0.1%的区间范围内,例如可以为 0.01%、0.02%、0.03%、0.04%、0.05%、0.06%、0.07%、0.08%、0.09%、0.1%。

所述线性亲水聚合物的分子量处于 1000 克/摩尔-10000 克/摩尔的区间范围内,例如可以为 1000 克/摩尔、2000 克/摩尔、3000 克/摩尔、4000 克/摩尔、
10 5000 克/摩尔、6000 克/摩尔、7000 克/摩尔、8000 克/摩尔、9000 克/摩尔、10000 克/摩尔。

所述线性亲水聚合物包括胺基亲水聚合物,其中的胺基亲水聚合物例如包括以下至少之一:聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺。但也不限于此处的举例。

针对于对胺基亲水聚合物的使用,其作用原理如下:

- 15 由于材料表面具有缺陷位,进而形成悬空键,而胺基(-NH-)具有孤对电子,易于与材料表面的悬空键结合,因此,对材料具有非常好的亲和性。从而使得胺基亲水聚合物能牢牢吸附在陶瓷表面。胺基亲水聚合物的另一端是非极性的碳基分子链,与极性的水相容性差,因此带有胺基亲水聚合物的陶瓷会直接沉降。在引入含碳基的一维纳米材料后,胺基亲水聚合物上的含
20 碳分子链非常易于与一维纳米材料上的含碳分子链亲和,进而形成陶瓷-胺基聚合物-一维纳米材料的结构,一维纳米材料上亲水的官能团,在水中形成稳定性极高的网络化结构,进而使得该结构在水中稳定性大大增强。进而,胺基亲水聚合物可起到类似分散剂的作用。其中一种实施方式中,线性亲水聚合物附着于所述一维纳米材料。

- 25 基于对浆料状态的研究,可发现:线性亲水聚合物与分散液的状态相关联(其关联性将在后文中结合表一进行说明),进而,本发明创造性地发现并利用了这一发现,将线性亲水聚合物占分散介质中水的质量比选择为处于 0.01%至 0.1%的区间范围,一方面可避免浆料沉降,保障浆料的稳定性,另一方面还可有效起到降低陶瓷材料团聚的效果。

- 30 其中的胶黏剂可以为任意可起到胶黏作用的材料,例如可以包括以下

至少之一：聚乙烯醇、聚丙烯酸锂、羧甲基纤维素钠，丁苯橡胶。

进一步的，所述胶黏剂与所述陶瓷材料的质量比可处于 1%至 10%的区间范围，例如可以为 1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%。

针对于此，若胶黏剂过多（例如胶黏剂与陶瓷材料的质量比大于 10%），则会堵塞孔道影响锂离子的传输率；反之，若胶黏剂过少（例如胶黏剂与陶瓷材料的质量比小于 1%），陶瓷材料和一维纳米材料则容易脱落。故而，选择 1%至 10%的区间范围时，可有效兼顾传输率与胶黏性能。为了得到以上所提及的纳米浆料，本发明实施例还提供了一种纳米浆料的制备方法，用于制备以上所提及的纳米浆料，请参考图 1，所述制备方法，包括：

S11：将陶瓷材料分散于分散介质中，得到陶瓷分散液；

S12：将一维纳米材料分散于所述陶瓷分散液，得到指定分散液；

S13：将线性亲水聚合物加入所述指定分散液，以软化所述指定分散液，得到指定溶液；

S14：将胶黏剂加入所述指定溶液，得到纳米浆料。

步骤 S11 的具体举例中，可将陶瓷材料充分地分散在分散介质中，分散介质中，水的含量为 90wt%以上。分散方式可例如：通过高速搅拌、高压均质、砂磨分散等至少之一方式，均匀地将陶瓷材料分散在分散介质中，形成陶瓷分散液。一种举例中，陶瓷材料在陶瓷分散液中的浓度可以为 0.01~50wt %。

步骤 S12 的具体举例中，可在陶瓷分散液中加入一维纳米材料，随后以高速搅拌、高压均质、砂磨分散等至少之一方式对一维纳米材料进行再次分散，使陶瓷材料与一维纳米材料能充分混合均匀。步骤 S11 中分散的方式与步骤 S12 中分散的方式可以是一样的，也可以是有区别的。

步骤 S13 的具体举例中，加入线性亲水聚合物之后，还可通过指定压力（例如 500-2000bar）的均质和/或指定速度（例如 3k-50kr/min）的搅拌，对已加入所述线性亲水聚合物的指定分散液进行分散，并使线性亲水聚合物附着于所述一维纳米材料。

其中的附着，可基于线性亲水聚合物本身的性能，在分散时完成附着。

部分举例中，由于巨大的表面能，陶瓷材料和一维纳米材料在分散液中的颗粒以团聚体存在，一般的聚合物很难进入到这些团聚体中间，本发明选

择的线性亲水聚合物，具有线性的特点，进入团聚体内部的阻力小，另一方面，在选择酰胺材料作为线性亲水聚合物时，酰胺具有强极性的特性，且在水中有非常优异的相容性，这样，线性亲水聚合物就很容易随着水进入到团聚体内部，并在极性的相互作用下，紧紧包覆于纳米材料表面，随着外部强力（如高压，高速搅拌等），进而将团聚体破坏，并稳定分散到水中。

步骤 S14 的具体举例中，可在步骤 S13 之后得到的指定溶液中加入胶黏剂，部分举例中，还可在随后加入助剂。为便于说明以上具体举例中各特征的作用，以下将结合试验得到的数据进行说明：

表一：

序号	陶瓷材料及占水的比例 (wt%)	一维纳米材料及占陶瓷材料的比例 (wt %)	线性亲水聚合物的材料及占水的比例用量 (wt %)	分散介质种类及配比	浆料状态	涂覆隔膜表面粗糙度 (nm)
实施例 1	氧化铝 30	纳米纤维素 15	聚乙烯亚胺 0.05	水 100%	稳定 7 天以上	250
实施例 2	氧化铝 30	纳米纤维素 15	聚乙烯亚胺 0.15	水：N-甲基吡咯烷酮=95:5	稳定 3 天以上	400
实施例 3	氧化铝 30	纳米纤维素 15	聚丙烯酰胺 0.05	水 100%	稳定 7 天以上	262
实施例 4	氢氧化镁 20	碳纳米管 10	聚丙烯酰胺 0.06	水：丙酮=98:2	稳定 7 天以上	220
实施例 5	勃姆石 35	芳纶纤维 14	聚乙烯亚胺 0.05	水 100%	稳定 7 天以上	260
实施例 6	氧化铝 30	纳米纤维素 15	聚乙烯亚胺 0.05	水：乙醇=95:5	稳定 7 天以上	180
实施例 7	勃姆石 35	芳纶纤维 14	聚乙烯亚胺 0.05	水：丙酮=98:2	稳定 7 天以上	203
实施例 8	氧化铝 30	纳米纤维素 15	聚丙烯酰胺 0.05	水:乙醇=93:7	稳定 7 天以上	187

对比例 1	氧化铝 30	0	0	水 100%	浆料 1 天内 沉降	2100
对比例 2	氧化铝 30	纳米纤维素 0.1	0	水：乙醇 =95:5	浆料 1 小时 候内沉降， 不能稳定存 在	1000
对比例 3	氧化铝 30	纳米纤维素 15	0	水：乙醇 =95:5	浆料 1 小时 候内沉降， 不能稳定存 在	1500
对比例 4	氧化铝 30	纳米纤维素 25	聚乙烯亚胺 0.05	水 100%	浆料粘度过 大，无法涂 覆	/
对比例 5	氧化铝 30	0	聚乙烯亚胺 0.05	水：丙酮 =98:2	浆料 1 小时 候内沉降， 不能稳定存 在	1200
对比例 6	氧化铝 30	0	聚乙烯亚胺 0.2	水：乙醇 =95:5	浆料 1 小时 候内沉降， 不能稳定存 在	2000
对比例 7	基膜	/	/	/	/	450

从对比例 2 和对比例 3 可以看出，当不加线性亲水聚合物时，浆料不能稳定存在，且涂覆后的隔膜表面粗糙度为 1000 nm 以上，其粗糙度远远大于基膜的粗糙度（450 nm），但仍然小于完全不加线性亲水聚合物和一维纳米材料的（对比例 1）。当线性亲水聚合物加入量大于 0.15% 时，其粗糙度达 5 400nm,对比实施例 1、实施例 3-5 可见，其中体现了线性亲水聚合物的加入与否与粗糙度的关联性，通过加入合适量的线性亲水聚合物，可有助于降低粗糙度。

从实施例 1 和对比例 5 对比，可以看出，当不加入纳米纤维素时，浆料

易于沉降，且涂覆隔膜的表面粗糙度高达 1200 nm。从实施例 1 和对比例 4 对比可以看出，当纳米纤维素的含量过高时（25%），浆料粘度过大，导致不能进行涂覆。基于此，本发明实施例将一维纳米材料与陶瓷材料的质量比配置为了 0.01%-20%。

- 5 当处于合适范围内，其它一维纳米材料和线性亲水聚合物也存在类似的功能，即降低表面粗糙度（实施例 3，实施例 4，实施例 5）。

导致以上粗糙度问题的主要原因在于，当陶瓷材料尺度较小时（粒径 5-500 nm），陶瓷材料的表面能很大，因此，非常易于团聚，导致浆料不稳定，涂覆隔膜表面的粗糙度急剧上升。为了降低表面能，可通过加入亲水性
10 聚合物实现，通过亲水性聚合物与陶瓷材料表面结合，增强与水的亲和性，进而能够降低表面能，如对比例 5、6 所示，线性亲水聚合物与水的质量比配置为 0.01-0.1%时，隔膜表面粗糙度相对对比例 1 较好，但因其未添加一维纳米材料故其稳定性依然差，且粗糙度依然很大。

通过实施例 1 对比实施例 6，实施例 5 对比实施例 7，实施例 3 对比实施
15 例 8，可以看出：分散介质中水含量不为 100wt %的情况下，由于水中引入了其他溶剂，可有效降低隔膜表面粗糙度，之所以如此，是因为引入其他溶剂，大幅度降低混合溶剂（即分散介质）的表面张力，当一维纳米材料、陶瓷材料与线性亲水聚合物加入后，可进一步增强陶瓷材料、一维纳米材料及线性亲水聚合物的分散均匀性，因此更好地解决陶瓷颗粒的团聚问题，进一步降
20 低涂层的表面粗糙度。

此外，以上实施例、对比例的实现过程中，所采用的基膜选用了 PE 基膜，厚度为 11 μ m，孔径为 40nm，孔隙率为 42%，进而，以上实施例和对比例所体现出的上述技术效果是使用相同（或相似）基膜进行涂覆而体现出来的。

- 25 对应于前文提及的纳米浆料及其制备方法，本发明实施例提供了一种电池隔膜，包括基膜和涂层，

所述涂层是指定纳米浆料涂覆于所述基膜至少一表面而形成的；

所述指定纳米浆料为以上所涉及的用于隔膜表面涂层的纳米浆料，或者：所述指定纳米浆料为以上所涉及的纳米浆料的制备方法制备而成的纳米浆料。

- 30 此外，本发明实施例还提供了一种电池隔膜，包括：基膜与涂层，所述

涂层中包含陶瓷材料、一维纳米材料与线性亲水聚合物，其中，所述一维纳米材料与所述陶瓷材料的质量比处于 0.01% 至 20% 的区间范围内，所述陶瓷材料的粒径处于 5-500nm 的区间范围内，所述线性亲水聚合物附着所述一维纳米材料并连接所述陶瓷材料。

- 5 其中所涉及的任意技术名词、技术手段、技术效果、可选实施方式，均可参照前文中的相关描述理解。

基于以上的电池隔膜，请参考图 2 本发明实施例还提供了一种电池隔膜的制作方法，包括：

S21：将以上所涉及的纳米浆料涂覆于基膜，以在所述基膜上形成涂层；

- 10 S22：烘干具有所述涂层的所述基膜，得到电池隔膜。

步骤 S21 的具体举例中，可通过微凹辊涂，喷涂，浸涂，挤涂等至少之一方式，将浆料涂覆于基膜上，烘干即可得到陶瓷材料复合的电池隔膜。此外，其中的涂覆可以是单面的，也可以是双面的，进而，在单面或双面形成涂层。

- 15 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。
- 20

- 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
- 25
- 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. 一种用于隔膜表面涂层的纳米浆料，其特征在于，包括：分散介质、陶瓷材料、一维纳米材料、线性亲水聚合物与胶黏剂，其中，所述一维纳米材料与所述陶瓷材料的质量比处于 0.01% 至 20% 的区间范围内，所述分散介
5 质中，水的含量为 90wt% 以上，所述陶瓷材料的粒径处于 5-500nm 的区间范围内。
2. 根据权利要求 1 所述的纳米浆料，其特征在于，所述线性亲水聚合物附着于所述一维纳米材料并连接所述陶瓷材料。
3. 根据权利要求 1 所述的纳米浆料，其特征在于，所述线性亲水聚合物
10 与所述分散介质中水的质量比处于 0.01% 至 0.1% 的区间范围内，所述线性亲水聚合物的分子量处于 1000 克/摩尔-10000 克/摩尔的区间范围内。
4. 根据权利要求 1 所述的纳米浆料，其特征在于，所述线性亲水聚合物包括胺基亲水聚合物。
5. 根据权利要求 4 所述的纳米浆料，其特征在于，所述胺基亲水聚合物
15 包括以下至少之一：
聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺。
6. 根据权利要求 1 所述的纳米浆料，其特征在于，所述一维纳米材料的直径处于 1-50 纳米的区间范围内，所述一维纳米材料的长度处于 100-1000 纳米的区间范围内。
- 20 7. 根据权利要求 1 至 6 任一项所述的纳米浆料，其特征在于，所述胶黏剂与所述陶瓷材料的质量比处于 1% 至 10% 的区间范围。
8. 根据权利要求 1 至 6 任一项所述的纳米浆料，其特征在于，所述胶黏剂包括以下至少之一：
聚乙烯醇、聚丙烯酸锂、羧甲基纤维素钠，丁苯橡胶。
- 25 9. 一种纳米浆料的制备方法，其特征在于，用于制备权利要求 1 至 8 任意之一所述的纳米浆料，所述制备方法，包括：
将陶瓷材料分散于分散介质中，得到陶瓷分散液，所述分散介质中，水的含量为 90wt% 以上；
将一维纳米材料分散于所述陶瓷分散液，得到指定分散液；
30 将线性亲水聚合物加入所述指定分散液，得到指定溶液；

将胶黏剂加入所述指定溶液，得到纳米浆料。

10. 根据权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，将线性亲水聚合物加入所述指定分散液之后，还包括：

5 通过指定压力的均质和/或指定速度的搅拌，对已加入所述线性亲水聚合物的指定分散液进行分散，并使所述线性亲水聚合物附着于所述一维纳米材料。

11. 一种电池隔膜，其特征在于，包括基膜和涂层，

所述涂层是指定纳米浆料涂覆于所述基膜至少一表面而形成的；

10 所述指定纳米浆料为权利要求 1 至 8 任一项所述的纳米浆料或者权利要求 9 所述的制备方法制备而成的纳米浆料。

12. 一种电池隔膜，其特征在于，包括：基膜与涂层，所述涂层中包含陶瓷材料、一维纳米材料与线性亲水聚合物，其中，所述一维纳米材料与所述陶瓷材料的质量比处于 0.01%至 20%的区间范围内，所述陶瓷材料的粒径处于 5-500nm 的区间范围内，所述线性亲水聚合物附着所述一维纳米材料并
15 连接所述陶瓷材料。

13. 一种电池，其特征在于，包括权利要求 11 或 12 所述的电池隔膜。

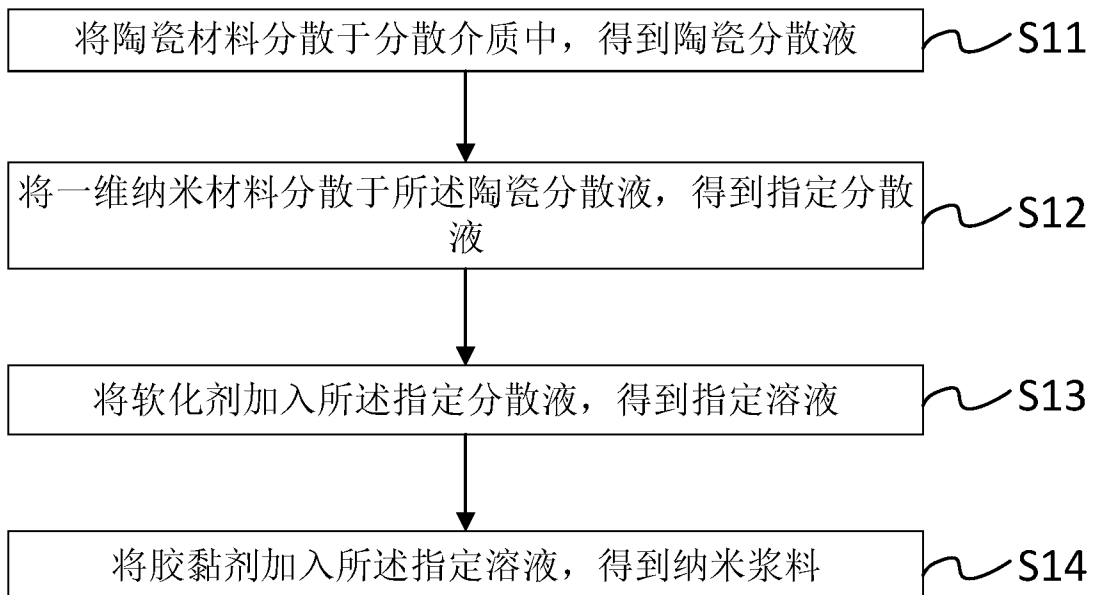


图 1

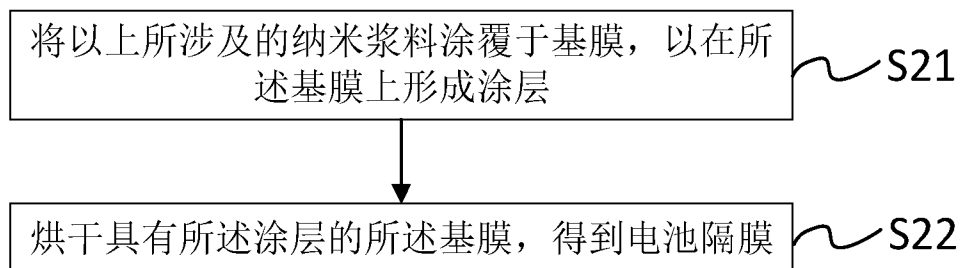


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/077088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 50/403(2021.01)i; H01M 50/409(2021.01)i; H01M 50/44(2021.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; WOTXT; EPTXT; USTXT: 芳纶纤维, 纳米纤维素, 碳纳米管, 炭纳米管, 纳米碳管, 纳米炭管, 陶瓷, 隔膜, 隔板, 薄膜, 膜片, 涂层, 浆料, 亲水, 聚丙烯酰胺, 聚乙烯亚胺, ceramic, membrane, diaphragm, carbon nano tube, CNT?, ANF?, cellulose

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 107799702 A (BYD CO., LTD.) 13 March 2018 (2018-03-13) description, paragraphs [0016]-[0239]	1-13
Y	CN 109167004 A (SHENZHEN SENIOR TECHNOLOGY MATERIAL CO., LTD.) 08 January 2019 (2019-01-08) description, paragraphs [0006]-[0089]	1-13
Y	CN 104446515 A (SHENZHEN SENIOR TECHNOLOGY MATERIAL CO., LTD.) 25 March 2015 (2015-03-25) description, paragraphs [0005]-[0021]	1-13
Y	CN 111900305 A (HUNAN XINHEMEI NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 November 2020 (2020-11-06) description, paragraphs [0006]-[0021]	1-13
A	CN 114024089 A (HUNAN AGRICULTURAL UNIVERSITY) 08 February 2022 (2022-02-08) entire document	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2022

Date of mailing of the international search report

30 August 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/077088

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111525077 A (JIANGSU HOUSHENG NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 11 August 2020 (2020-08-11) entire document	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/077088

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	107799702	A	13 March 2018	CN 107799702 B	26 March 2021
CN	109167004	A	08 January 2019	None	
CN	104446515	A	25 March 2015	CN 104446515 B	22 June 2016
CN	111900305	A	06 November 2020	None	
CN	114024089	A	08 February 2022	None	
CN	111525077	A	11 August 2020	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/077088

A. 主题的分类 H01M 50/403(2021.01)i; H01M 50/409(2021.01)i; H01M 50/44(2021.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS;CNTXT;CNKI;VEN;WOTXT;EPTXT;USTXT; 芳纶纤维, 纳米纤维素, 碳纳米管, 炭纳米管, 纳米碳管, 纳米炭管, 陶瓷, 隔膜, 隔板, 薄膜, 膜片, 涂层, 浆料, 亲水, 聚丙烯酰胺, 聚乙烯亚胺, ceramic, membrane, diaphragm, carbon nano tube, CNT?, ANF?, cellulose																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107799702 A (比亚迪股份有限公司) 2018年3月13日 (2018 - 03 - 13) 说明书第[0016]-[0239]段</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 109167004 A (深圳市星源材质科技股份有限公司) 2019年1月8日 (2019 - 01 - 08) 说明书第[0006]-[0089]段</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104446515 A (深圳市星源材质科技股份有限公司) 2015年3月25日 (2015 - 03 - 25) 说明书第[0005]-[0021]段</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111900305 A (湖南鑫和美新能源科技有限公司) 2020年11月6日 (2020 - 11 - 06) 说明书第[0006]-[0021]段</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 114024089 A (湖南农业大学) 2022年2月8日 (2022 - 02 - 08) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111525077 A (江苏厚生新能源科技有限公司) 2020年8月11日 (2020 - 08 - 11) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 107799702 A (比亚迪股份有限公司) 2018年3月13日 (2018 - 03 - 13) 说明书第[0016]-[0239]段	1-13	Y	CN 109167004 A (深圳市星源材质科技股份有限公司) 2019年1月8日 (2019 - 01 - 08) 说明书第[0006]-[0089]段	1-13	Y	CN 104446515 A (深圳市星源材质科技股份有限公司) 2015年3月25日 (2015 - 03 - 25) 说明书第[0005]-[0021]段	1-13	Y	CN 111900305 A (湖南鑫和美新能源科技有限公司) 2020年11月6日 (2020 - 11 - 06) 说明书第[0006]-[0021]段	1-13	A	CN 114024089 A (湖南农业大学) 2022年2月8日 (2022 - 02 - 08) 全文	1-13	A	CN 111525077 A (江苏厚生新能源科技有限公司) 2020年8月11日 (2020 - 08 - 11) 全文	1-13
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
Y	CN 107799702 A (比亚迪股份有限公司) 2018年3月13日 (2018 - 03 - 13) 说明书第[0016]-[0239]段	1-13																					
Y	CN 109167004 A (深圳市星源材质科技股份有限公司) 2019年1月8日 (2019 - 01 - 08) 说明书第[0006]-[0089]段	1-13																					
Y	CN 104446515 A (深圳市星源材质科技股份有限公司) 2015年3月25日 (2015 - 03 - 25) 说明书第[0005]-[0021]段	1-13																					
Y	CN 111900305 A (湖南鑫和美新能源科技有限公司) 2020年11月6日 (2020 - 11 - 06) 说明书第[0006]-[0021]段	1-13																					
A	CN 114024089 A (湖南农业大学) 2022年2月8日 (2022 - 02 - 08) 全文	1-13																					
A	CN 111525077 A (江苏厚生新能源科技有限公司) 2020年8月11日 (2020 - 08 - 11) 全文	1-13																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td> “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																			
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																						
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期																					
2022年8月18日		2022年8月30日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员																					
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		胡彦玲 电话号码 (86-512) 88995664																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/077088

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	107799702	A	2018年3月13日	CN 107799702 B	2021年3月26日
CN	109167004	A	2019年1月8日	无	
CN	104446515	A	2015年3月25日	CN 104446515 B	2016年6月22日
CN	111900305	A	2020年11月6日	无	
CN	114024089	A	2022年2月8日	无	
CN	111525077	A	2020年8月11日	无	