

(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 12 月 28 日 (28.12.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/245840 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 50/449 (2021.01)

Manxiang; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/112589

(22) 国际申请日: 2022 年 8 月 15 日 (15.08.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
PCT/CN2022/101261
2022年6月24日 (24.06.2022) CN

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED**) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 马艳云 (**MA, Yanyun**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。杨建瑞 (**YANG, Jianrui**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。徐明 (**XU, Ming**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。魏满想 (**WEI,**

(74) 代理人: 北京东方亿思知识产权代理有限公司 (**BEIJING EAST IP LTD.**); 中国北京市东城区东长安街1号东方广场东方经贸城东2座1601室, Beijing 100738 (CN)。

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, 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, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,

(54) **Title:** SEPARATOR, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND SECONDARY BATTERY AND ELECTRIC APPLIANCE RELATED THERETO

(54) 发明名称: 隔离膜、其制备方法及其相关的二次电池和用电装置

5

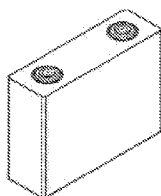


图 1

(57) **Abstract:** Provided in the present application are a separator, a preparation method therefor, and a secondary battery and electric apparatus related thereto. The separator comprises a porous substrate and a coating arranged on at least one surface of the porous substrate, the coating comprising nanocellulose and a filler, the moisture content of the separator being A ppm, the thickness of the coating being H μ m, and the separator meeting $250 \leq A/H \leq 1500$. The separator provided by the present application has the characteristics of excellent heat resistance, low moisture content, good electrolyte infiltration characteristics and the like, so that a secondary battery using the separator can have high energy density, high thermal safety performance and long service life at the same time.

(57) 摘要: 本申请提供一种隔离膜、其制备方法及其相关的二次电池和用电装置, 所述隔离膜包括多孔基材和设置在所述多孔基材的至少一个表面上的涂层, 其中, 所述涂层包括纳米纤维素和填料, 所述隔离膜的水分含量为 A ppm, 所述涂层的厚度为 H μ m, 并且所述隔离膜满足 $250 \leq A/H \leq 1500$ 。本申请提供的隔离膜具有耐热性优良、水分含量低以及对电解液浸润特性良好等特点, 从而使得使用该隔离膜的二次电池可兼顾高能量密度、高热安全性能和长使用寿命。

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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

隔离膜、其制备方法及其相关的二次电池和用电装置

5 相关申请的交叉引用

本申请要求享有于 2022 年 06 月 24 日提交的名称为“一种隔离膜、其制备方法及其相关的二次电池和用电装置”的专利申请 PCT/CN2022/101261 的优先权，该申请的全部内容通过引用并入本文中。

10 技术领域

本申请属于电池技术领域，具体涉及一种隔离膜、其制备方法及其相关的二次电池和用电装置。

背景技术

15 近年来，二次电池被广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。随着二次电池的应用及推广，其使用寿命和安全问题，特别是热安全问题受到越来越多的关注。然而，目前用于提高二次电池热安全性能的方式往往不利于平衡二次电池的能量密度。因此，如何使二次电池兼顾高能量密度、高热安全性能和长使用寿命是二次电
20 池设计的关键挑战所在。

发明内容

本申请的目的在于提供一种隔离膜、其制备方法及其相关的二次电池和用电装置，该隔离膜具有耐热性优良、水分含量低以及对电解液浸润特性良好等特点，从而使得使
25 用该隔离膜的二次电池可兼顾高能量密度、高热安全性能和长使用寿命。

本申请第一方面提供一种隔离膜，包括多孔基材和设置在所述多孔基材的至少一个表面上的涂层，其中，所述涂层包括纳米纤维素和填料，所述隔离膜的水分含量为 $A \text{ ppm}$ ，所述涂层的厚度为 $H \text{ }\mu\text{m}$ ，并且所述隔离膜满足 $250 \leq A/H \leq 1500$ 。

本申请的发明人经大量研究意外发现，通过在隔离膜的多孔基材的至少一个表面设置包含纳米纤维素和填料的涂层并使隔离膜水分含量与涂层厚度的比值控制在上述特定
30 范围内，能够使隔离膜兼顾高耐热性、低水分含量和良好的电解液浸润特性。

在本申请的任意实施方式中， $500 \leq A/H \leq 1500$ ，可选地， $600 \leq A/H \leq 1000$ 。由此有助于涂层具有更稳定的空间网络结构和更合适含量的羟基官能团，从而能够使隔离膜兼顾高耐热性、低水分含量和良好的电解液浸润特性，使二次电池兼顾高热安全性能、长
35 循环寿命和长存储寿命。

在本申请的任意实施方式中， $400 \leq A \leq 1000$ ，可选地， $500 \leq A \leq 800$ 。由此有助于涂层具有更稳定的空间网络结构和更合适含量的羟基官能团，从而能够使隔离膜更好地兼

顾高耐热性、低水分含量和良好的电解液浸润特性，并能够进一步提升二次电池的循环寿命和存储寿命。

在本申请的任意实施方式中， $0 < H \leq 1.5$ ，可选地， $0.2 \leq H \leq 0.8$ 。由此有助于提升二次电池的能量密度。

5 在本申请的任意实施方式中，所述纳米纤维素包括纤维素纳米纤维、纤维素纳米晶须和细菌纳米纤维素中的至少一种，可选为纤维素纳米晶须。纤维素纳米晶须可具有较高的结晶度，由此可降低其亲水性，进而有利于干燥过程中水分排出，从而能使本申请的隔离膜具有较低的水分含量。

10 在本申请的任意实施方式中，所述纳米纤维素包括未改性纳米纤维素和改性纳米纤维素中的至少一种，可选为改性纳米纤维素。

15 在本申请的任意实施方式中，所述改性纳米纤维素包括改性基团，且所述改性基团包括胺基、羧酸基、醛基、磺酸基、硼酸基和磷酸基中的至少一种，可选地包括磺酸基、硼酸基和磷酸基中的至少一种。当纳米纤维素具有上述特定的改性基团时，一方面能够有效提高隔离膜的耐热性，提升二次电池的热安全性能，另一方面还有利于隔离膜在具有良好电解液浸润特性的前提下还具有较低的水分含量，从而能够进一步提升二次电池的电化学性能。

20 在本申请的任意实施方式中，所述改性纳米纤维素包括羟基和改性基团，且所述改性基团与所述羟基的摩尔比为 1:4 至 4:1，可选为 2:3 至 7:3。当改性基团与羟基的摩尔比在合适的范围内时，能够进一步提升隔离膜的耐热性和离子传输特性，并有助于使隔离膜具有较低的水分含量。

 在本申请的任意实施方式中，所述纳米纤维素的长径比为 5 至 80，可选为 10 至 40。当纳米纤维素的长径比在合适的范围内时，能够进一步提高隔离膜的耐热性和离子传输特性。

25 在本申请的任意实施方式中，所述纳米纤维素的平均直径为 10 nm 至 40 nm，可选为 10 nm 至 35 nm。当纳米纤维素的平均直径在合适的范围内时，能够进一步提高隔离膜的耐热性、离子传输特性和耐电压击穿特性。

 在本申请的任意实施方式中，所述纳米纤维素的平均长度为 100 nm 至 600 nm，可选为 200 nm 至 500 nm。当纳米纤维素的平均长度在合适的范围内时，能够进一步提高隔离膜的耐热性和离子传输特性。

30 在本申请的任意实施方式中，所述纳米纤维素的平均分子量为 10000 至 60000，可选为 30000 至 50000。

 在本申请的任意实施方式中，所述纳米纤维素的平衡聚合度为 150 DP 至 300 DP，可选为 200 DP 至 250 DP。

35 当纳米纤维素的平均分子量和/或聚合度在合适的范围内时，不仅可以避免纳米纤维素堵塞隔离膜的孔道结构，而且可以使得涂层浆料的粘度在合适范围，由此涂布时浆料流动性和浸润性更优，进而更加有利于提升涂层的质量。

 在本申请的任意实施方式中，所述涂层中的所述纳米纤维素的含量为 6 wt% 至 35 wt%，可选为 10 wt% 至 30 wt%，基于所述涂层的总重量计。

在本申请的任意实施方式中，所述涂层中的所述填料的含量为 ≥ 60 wt%，可选为 65 wt%至 90 wt%，基于所述涂层的总重量计。

纳米纤维素和/或填料的含量在合适的范围内时，能够保证涂层浆料具有合适的粘度，更有利于涂布，还有利于隔离膜具有较低的水分含量和良好的电解液浸润特性；此外，

在本申请的任意实施方式中，所述填料包括选自无机颗粒和有机颗粒中的至少一种。

在本申请的任意实施方式中，所述填料的分解温度在 200 °C 以上。

在本申请的任意实施方式中，所述填料包括第一填料，所述第一填料为由一次颗粒团聚形成的二次颗粒形貌。此时，纳米纤维素还可以搭接在构成所述二次颗粒形貌的填料的一次颗粒之间的空隙中，使于纳米纤维素和第一填料搭接形成一体化效果，由此涂层可以具有更稳定的空间网络结构，进而隔离膜可具有合适的空隙率和稳定的孔道结构，并且隔离膜还可兼顾低水分含量和良好的电解液浸润特性。

在本申请的任意实施方式中，所述第一填料的含量为 50 wt%至 100 wt%，可选为 90 wt%至 99 wt%，基于所述填料的总重量计。

在本申请的任意实施方式中，所述第一填料的平均粒径 Dv_{50} 为 ≤ 200 nm，可选为 50 nm 至 200 nm。

在本申请的任意实施方式中，所述第一填料的 BET 比表面积为 ≥ 20 m²/g，可选为 25 m²/g 至 50 m²/g。

当第一填料的含量、平均粒径 Dv_{50} 和 BET 比表面积中的至少一者在上述范围内时，能与纳米纤维素搭接形成一体化效果，由此涂层可以具有更稳定的空间网络结构，同时隔离膜可以具有更好的耐热性和对电解液的浸润特性。

在本申请的任意实施方式中，所述第一填料包括二次颗粒形貌的无机颗粒，且所述二次颗粒形貌的无机颗粒的晶型包括 α 晶型、 θ 晶型、 γ 晶型和 η 晶型中的至少两种，可选地包括 α 晶型、 θ 晶型和 γ 晶型中的至少两种。

在本申请的任意实施方式中，所述第一填料包括二次颗粒形貌的无机颗粒，所述二次颗粒形貌的无机颗粒的晶型包括 θ 晶型，且 θ 晶型的含量为 ≥ 50 wt %，可选为 60 wt% 至 85 wt%，基于所述二次颗粒形貌的无机颗粒的总重量计。

通过选择不同晶型的第一填料有助于提升隔离膜的耐热性和电解液浸润特性中的至少一者。

在本申请的任意实施方式中，所述填料还包括第二填料，所述第二填料为一次颗粒形貌。由此能够更好地发挥第二填料的支撑作用，提升隔离膜的耐热性，并且还有助于在用量较少时使涂层具有更多的孔道结构和更少的水分含量。

在本申请的任意实施方式中，所述第二填料的含量为 ≤ 50 wt%，可选为 1 wt%至 10 wt%，基于所述填料的总重量计。

在本申请的任意实施方式中，所述第二填料的平均粒径 Dv_{50} 为 100 nm 至 800 nm，可选为 200 nm 至 400 nm。

在本申请的任意实施方式中，所述第二填料的 BET 比表面积为 ≤ 10 m²/g，可选为 4 m²/g 至 9 m²/g。

当第二填料的含量、平均粒径 $Dv50$ 和 BET 比表面积中的至少一者在上述范围内时，能够更好地发挥第二填料的支撑作用，有利于干燥过程中水分排出，并使涂层在长期充放电过程中保持合适的空隙率和稳定的孔道结构，进而能够进一步提升隔离膜的离子传输特性以及对电解液的浸润特性。

5 在本申请的任意实施方式中，所述第二填料包括一次颗粒形貌的无机颗粒，所述一次颗粒形貌的无机颗粒的晶型包括 α 晶型和 γ 晶型中的至少一种，可选地包括 α 晶型。由此能够进一步改善隔离膜的耐热性。

在本申请的任意实施方式中，所述第二填料包括一次颗粒形貌的无机颗粒，所述一次颗粒形貌的无机颗粒的晶型包括 α 晶型，且 α 晶型的含量为 ≥ 90 wt%，可选为 95 wt%
10 至 100 wt%，基于所述一次颗粒形貌的无机颗粒的总重量计。

在本申请的任意实施方式中，所述涂层还包括非颗粒状的粘结剂，可选地，所述非颗粒状的粘结剂包括水溶液型粘结剂。由此有利于涂层浆料的制备和涂布。

在本申请的任意实施方式中，所述涂层中的所述非颗粒状的粘结剂的含量为 < 1 wt%，基于所述涂层的总重量计。本申请能够在减少粘结剂用量的前提下使隔离膜还能保持高
15 粘结性和良好的离子传输特性。

在本申请的任意实施方式中，所述多孔基材的厚度为 $\leq 6 \mu\text{m}$ ，可选为 $3 \mu\text{m}$ 至 $5 \mu\text{m}$ 。由此有助于进一步提升二次电池的能量密度。

在本申请的任意实施方式中，所述多孔基材的空隙率为 32% 至 48%，可选为 34% 至 39%。多孔基材的空隙率在合适的范围内时，有利于在确保隔离膜高耐热性的前提下，进
20 一步提高隔离膜的离子传输特性；同时还可以保证二次电池具有高放电倍率，并降低电池自放电。

在本申请的任意实施方式中，所述涂层的面密度为 0.6 g/m^2 至 1.5 g/m^2 ，可选为 0.8 g/m^2 至 1.1 g/m^2 。由此有助于形成耐热性更好的涂层。

在本申请的任意实施方式中，所述隔离膜还包括粘接层，所述粘接层设置在所述涂
25 层的至少一部分表面上，所述粘接层包括颗粒状的粘结剂，可选地，所述颗粒状的粘结剂包括丙烯酸酯类单体均聚物或共聚物、丙烯酸类单体均聚物或共聚物、含氟烯烃单体均聚物或共聚物中的至少一种。粘接层不仅能够防止涂层脱落，提高二次电池的安全性，而且能够改善隔离膜与电极的界面，提升二次电池的循环性能。

在本申请的任意实施方式中，所述隔离膜在 150°C 、1 h 下的纵向热收缩率为 $\leq 5\%$ ，
30 可选为 0.5% 至 4%。

在本申请的任意实施方式中，所述隔离膜在 150°C 、1 h 下的横向热收缩率为 $\leq 5\%$ ，可选为 0.5% 至 4%。

在本申请的任意实施方式中，所述隔离膜的穿孔强度为 $\geq 350 \text{ gf}$ ，可选为 370 gf 至 450 gf 。

35 在本申请的任意实施方式中，所述隔离膜的纵向拉伸强度为 $\geq 2000 \text{ kg/cm}^2$ ，可选为 2500 kg/cm^2 至 4500 kg/cm^2 。

在本申请的任意实施方式中，所述隔离膜的横向拉伸强度为 $\geq 2000 \text{ kg/cm}^2$ ，可选为 2500 kg/cm^2 至 4500 kg/cm^2 。

在本申请的任意实施方式中，所述隔离膜的透气度为 $\leq 300\text{s}/100\text{mL}$ ，可选为 $100\text{s}/100\text{mL}$ 至 $200\text{s}/100\text{mL}$ 。

在本申请的任意实施方式中，所述隔离膜的孔隙率为30%至45%，可选为32%至36%。

在本申请的任意实施方式中，所述隔离膜的润湿长度为 $\geq 30\text{mm}$ ，可选为 30mm 至 80mm 。

在本申请的任意实施方式中，所述隔离膜的润湿速度为 $\geq 3\text{mm/s}$ ，可选为 3mm/s 至 10mm/s 。

当隔离膜的性能满足上述条件中的一个或几个时，有利于提升二次电池的能量密度、热安全性能、容量发挥特性和使用寿命中的至少一者。

10 本申请第二方面提供一种制备本申请第一方面的隔离膜的方法，包括以下步骤：S1，提供多孔基材；S2，配制涂层浆料：将纳米纤维素和填料按照预定比例在溶剂中混合，配制成所述涂层浆料；S3，涂布：将所述涂层浆料涂布于所述多孔基材的至少一个表面上，形成涂层并干燥，获得隔离膜，其中，所述隔离膜包括多孔基材和设置在所述多孔基材的至少一个表面上的涂层，所述涂层包括纳米纤维素和填料，所述隔离膜的水分含
15 量为 $A\text{ppm}$ ，所述涂层的厚度为 $H\mu\text{m}$ ，并且所述隔离膜满足 $250 \leq A/H \leq 1500$ 。本申请的隔离膜的制备方法通过一次涂布制得涂层，大大简化了隔离膜的生产工艺流程。

在本申请的任意实施方式中，所述涂布采用涂布机，所述涂布机包括凹版辊，所述凹版辊的线数为 100LPI 至 300LPI ，可选为 125LPI 至 190LPI 。

在本申请的任意实施方式中，所述涂布速度为 30m/min 至 120m/min ，可选为 60m/min 至 90m/min 。

在本申请的任意实施方式中，所述涂布的线速比为 0.8 至 2.5 ，可选为 0.8 至 1.5 。

在本申请的任意实施方式中，所述干燥温度为 40°C 至 70°C ，可选为 50°C 至 60°C 。

在本申请的任意实施方式中，所述干燥时间为 10秒 至 120秒 ，可选为 20秒 至 80秒 。

将上述各工艺参数控制在所给范围内，可以进一步改善本申请的隔离膜的性能。

25 在本申请的任意实施方式中，所述方法还包括以下步骤：S4，二次涂布：将包含颗粒状的粘结剂的浆料涂布在所述涂层的至少一部分表面上，干燥后形成粘接层。

本申请第三方面提供一种二次电池，包括本申请第一方面的隔离膜或通过本申请第二方面的方法制备的隔离膜。

本申请第四方面提供一种用电装置，包括本申请第三方面的二次电池。

30 本申请提供的隔离膜具有耐热性优良、水分含量低以及对电解液浸润特性良好等特点，从而使得使用该隔离膜的二次电池可兼顾高能量密度、高热安全性能和长使用寿命。本申请的用电装置包括本申请提供的二次电池，因而至少具有与二次电池相同的优势。

附图说明

35 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对本申请实施例中所需要使用的附图作简单地介绍。显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据附图获得其他的附图。

图1是本申请的二次电池的一实施方式的示意图。

图 2 是图 1 的二次电池的実施方式的分解示意图。

图 3 是本申请的电池模块的一实施方式的示意图。

图 4 是本申请的电池包的一实施方式的示意图。

图 5 是图 4 所示的电池包的實施方式的分解示意图。

5 图 6 是包含本申请的二次电池作为电源的用电装置的一实施方式的示意图。

在附图中，附图未必按照实际的比例绘制。附图标记说明如下：1 电池包，2 上箱体，3 下箱体，4 电池模块，5 二次电池，51 壳体，52 电极组件，53 盖板。

具体实施方式

10 以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的隔离膜、其制备方法及其相关的二次电池和用电装置的實施方式。但是会有省略不必要的详细说明的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

15 本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和
20 如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

25 如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案，并且这样的技术方案应被认为包含在本申请的公开内容中。

如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案，并且这样的技术方案应被认为包含在本申请的公开内容中。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是
30 顺序进行的。例如，所述方法包括步骤（a）和（b），表示所述方法可包括顺序进行的步骤（a）和（b），也可以包括顺序进行的步骤（b）和（a）。例如，所述提到所述方法还可包括步骤（c），表示步骤（c）可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤（a）、（b）和（c），也可包括步骤（a）、（c）和（b），也可以包括步骤（c）、（a）和（b）等。

35 如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或 B”表示“A，B，或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A

为真（或存在）并且 B 为假（或不存在）；A 为假（或不存在）而 B 为真（或存在）；或 A 和 B 都为真（或存在）。

在本申请中，术语“多个”、“多种”是指两个或两种以上。

除非另有说明，本申请中使用的术语具有本领域技术人员通常所理解的公知含义。

5 除非另有说明，本申请中提到的各参数的数值可以用本领域常用的各种测试方法进行测定，例如，可以按照本申请的实施例中给出的测试方法进行测定。

通常情况下，二次电池包括电极组件和电解液，电极组件包括正极极片、负极极片和隔离膜，隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，主要起到防止正极和负极短路的作用，同时可以使活性离子自由通过形成回路。随着二次电池的应用及推广，人们对二次
10 电池能量密度的要求也越来越高。隔离膜减薄是提升二次电池能量密度的一个有效措施。目前商业化二次电池采用的隔离膜通常为聚烯烃多孔膜，例如聚乙烯多孔膜、聚丙烯多孔膜或聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层复合膜，其熔点在 130 °C 至 160 °C 之间，由此，当其厚度减薄后，隔离膜的耐热性变差，受热时会严重收缩，从而增加了正极和负极短路风险。

为了解决上述问题，目前采用的措施主要是在聚烯烃多孔膜上涂布一层耐热性的无机
15 陶瓷层，其能增加隔离膜的机械强度、减少隔离膜在受热时的收缩程度，降低正极和负极短路风险。但是，市售无机陶瓷颗粒的粒径较大，由此会增加隔离膜整体厚度，导致无法平衡二次电池的能量密度，特别是在动力电池领域，不利于续航里程提升；此外，由于市售无机陶瓷颗粒的粒径较大，由此其在聚烯烃多孔膜上的堆积层数较少（通常为 ≤5 层），进而导致其对隔离膜耐热性的改善效果有限。无机陶瓷颗粒纳米化可以降低涂
20 层厚度，缓解对二次电池能量密度的不利影响，但是纳米化无机陶瓷颗粒形成的涂层孔隙率低且容易堵塞聚烯烃多孔膜的微孔，由此导致隔离膜整体的孔隙率降低、离子阻抗增加且不利于活性离子传输。同时，由于纳米化无机陶瓷颗粒的比表面积较高，且颗粒之间的接触形式为点接触，由此需要使用大量粘结剂以保证颗粒之间的粘结性，但是粘结剂用量较大时易出现堵孔问题，从而对二次电池的倍率性能不利，例如负极表面容易
25 形成枝晶，进而还对二次电池的容量发挥和能量密度不利。

此外，无机陶瓷颗粒具有易吸附水的特性，特别地，无机陶瓷颗粒纳米化后，其比表面积大幅增加，由此导致隔离膜的水分含量明显增加。二次电池在长期充放电过程中，隔离膜中的水分会逐渐释放出来并进入电解液中。目前商业化应用最广的电解液体系为六氟磷酸锂的混合碳酸酯溶液，六氟磷酸锂在高温环境下的热稳定性较差，其在较高温
30 度下会分解生成 PF_5 ， PF_5 对于电解液中微量的水分具有较高的敏感性，遇水会产生 HF ，由此会增加电解液的酸度，进而容易腐蚀正极活性材料和正极集流体、造成正极活性材料中过渡金属离子溶出，从而影响二次电池的电化学性能。因此，隔离膜还需要具有低水分含量。

随着二次电池的应用及推广，人们对二次电池使用寿命的要求也越来越高。二次电
35 池在长期充放电过程中，隔离膜逐渐干涸失效是导致二次电池容量衰退的一个重要原因。这是由于隔离膜干涸后，电池内阻增加，导致充放电不能完全进行，进而导致二次电池容量衰减较快，大大降低了二次电池的使用寿命。因此，隔离膜还需要具有良好的电解液浸润特性。

但是，现有技术的隔离膜往往很难兼顾高耐热性、低水分含量和良好的电解液浸润

特性。

本申请的发明人在研究过程中惊奇发现，通过在隔离膜多孔基材表面设置包含纳米纤维素和填料的涂层，并合理控制隔离膜水分含量与涂层厚度的比值，能够使隔离膜兼顾高耐热性、低水分含量和良好的电解液浸润特性，进而能够使二次电池兼顾高能量密度、高热安全性能和长使用寿命。

隔离膜

具体地，本申请实施方式第一方面提供了一种隔离膜，包括多孔基材和设置在所述多孔基材的至少一个表面上的涂层，其中，所述涂层包括纳米纤维素和填料，所述隔离膜的水分含量为 A ppm，所述涂层的厚度为 H μm ，并且所述隔离膜满足 $250 \leq A/H \leq 1500$ 。

本申请的发明人经大量研究意外发现，通过在隔离膜的多孔基材的至少一个表面设置包含纳米纤维素和填料的涂层并使隔离膜水分含量与涂层厚度的比值控制在上述特定范围内，能够使隔离膜兼顾高耐热性、低水分含量和良好的电解液浸润特性。

纳米纤维素结构富含羟基，使其具有较强的亲水性，因此其单独使用时容易导致隔离膜的水分含量较高，进而影响了二次电池的电化学性能。本申请的涂层同时包括纳米纤维素和填料，纳米纤维素能够与填料搭建形成稳定的空间网络结构，有利于干燥过程中水分排出，从而能使本申请的隔离膜具有较低的水分含量。

本申请的发明人经过大量研究发现，当控制包含纳米纤维素和填料的隔离膜的水分含量 A ppm 与涂层的厚度 H μm 满足 A/H 在 250 至 1500 之间时，涂层能具有良好的空间网络结构和合适含量的羟基官能团，由此隔离膜既能具有低水分含量，又能具有良好的电解液浸润特性，进而采用其的二次电池能具有良好的电化学性能，特别地，具有长循环寿命和长存储寿命。此外，本申请的涂层同时包括纳米纤维素和填料，并且纳米纤维素和填料能够搭接在一起使涂层具有稳定的空间网络结构，由此涂层还具有高耐热性，能够降低隔离膜受热时的收缩程度，降低正极和负极短路风险，使二次电池具有高热安全性能；同时，由于本申请的涂层具有高耐热性，由此可以选用更薄的多孔基材，进而二次电池还能够兼顾高能量密度。

所述隔离膜的水分含量 A ppm 与所述涂层的厚度 H μm 满足 $250 \leq A/H \leq 1500$ 。例如，A/H 可以为 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1250, 1500 或以上任何数值所组成的范围。可选地， $300 \leq A/H \leq 1500$ ， $500 \leq A/H \leq 1500$ ， $500 \leq A/H \leq 1250$ ， $500 \leq A/H \leq 1100$ ， $500 \leq A/H \leq 1000$ ， $600 \leq A/H \leq 1250$ ， $600 \leq A/H \leq 1100$ 或 $600 \leq A/H \leq 1000$ 。由此有助于涂层具有更稳定的空间网络结构和更合适含量的羟基官能团，从而能够使隔离膜兼顾高耐热性、低水分含量和良好的电解液浸润特性，使二次电池兼顾高热安全性能、长循环寿命和长存储寿命。

隔离膜的水分含量可以通过水分测定仪进行测定，测试方法可以采用卡尔费休水分测定法，测试仪器可以采用瑞士万通 831 型卡尔费休水分测定仪。

在一些实施例中，所述隔离膜的水分含量 A ppm 满足 $A \leq 1000$ ，由此在二次电池充放电过程中从隔离膜溶出并释放到电解液中的水分较少，进而有助于二次电池具有良好的电化学性能，特别地，二次电池可具有高容量发挥特性和低体积膨胀率。

另外，本申请的发明人在研究过程中还意外发现，隔离膜的水分含量并不是越低越好，当隔离膜的水分含量过低，例如低于 400 ppm 时，隔离膜与电解液之间的界面特性变

差，例如隔离膜的吸液量降低、对电解液的浸润特性变差，由此二次电池在长期充放电过程中，隔离膜会快速干涸失效，进而导致二次电池内阻迅速增加、容量迅速衰减、使用寿命大幅缩短。

在一些实施例中，所述隔离膜的水分含量 A ppm 满足 $400 \leq A \leq 1000$ 。例如， A 可以为 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000 或以上任何数值所组成的范围。可选地， $400 \leq A \leq 900$, $400 \leq A \leq 800$, $400 \leq A \leq 700$, $400 \leq A \leq 600$, $500 \leq A \leq 900$, $500 \leq A \leq 800$ 或 $500 \leq A \leq 700$ 。由此有助于涂层具有更稳定的空间网络结构和更合适含量的羟基官能团，从而能够使隔离膜更好地兼顾高耐热性、低水分含量和良好的电解液浸润特性，并能够进一步提升二次电池的循环寿命和存储寿命。

在一些实施例中，所述涂层的厚度 H μm 满足 $0 < H \leq 1.5$ 。例如， H 可以为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5 或以上任何数值所组成的范围。可选地， $0 < H \leq 1.4$, $0 < H \leq 1.3$, $0 < H \leq 1.2$, $0 < H \leq 1.1$, $0 < H \leq 1.0$, $0 < H \leq 0.9$, $0 < H \leq 0.8$, $0.1 \leq H \leq 0.8$, $0.2 \leq H \leq 0.8$, $0.3 \leq H \leq 0.8$, $0.4 \leq H \leq 0.8$ 或 $0.5 \leq H \leq 0.8$ 。由此有助于提升二次电池的能量密度。

在一些实施例中，所述涂层的面密度为 0.6 g/m^2 至 1.5 g/m^2 ，可选为 0.8 g/m^2 至 1.1 g/m^2 。由此有助于形成耐热性更好的涂层。

在一些实施例中，所述多孔基材的厚度可为 $\leq 6 \mu\text{m}$ ，可选为 $3 \mu\text{m}$ 至 $5 \mu\text{m}$ 。本申请的涂层能使隔离膜的耐热性得到显著提升，由此可以选用更薄的多孔基材，从而有助于进一步提升二次电池的能量密度。

在一些实施例中，所述多孔基材的孔隙率可为 32% 至 48%，可选为 34% 至 39%。多孔基材的孔隙率在合适的范围内时，有利于在确保隔离膜高耐热性的前提下，进一步提高隔离膜的离子传输特性；同时还可以保证二次电池具有高放电倍率，并降低电池自放电。

本申请对多孔基材的材质没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的基材，例如，所述多孔基材可包括多孔聚烯烃基树脂膜（例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯中的至少一种）、多孔玻璃纤维和多孔无纺布中的至少一种。所述多孔基材可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜。所述多孔基材为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同，也可以不同。

二次电池能量密度提升的另一个方向是提高电压，例如采用高电压正极活性材料，但是，提高电压会对隔离膜的稳定性产生显著的影响，由此需要隔离膜满足具有良好的耐电压击穿特性。本申请的隔离膜涂层包括纳米纤维素，纳米纤维素是指任一维尺寸在纳米级（例如 100 nm 以内）的纤维素的总称，其既具有纤维素的特性，又具有纳米颗粒的特性。纳米纤维素可以通过化学、物理、生物等中的一种或多种手段从自然界中的木材、棉花等提取出的高分子纳米材料，具有来源广泛、成本低、生物可降解、模量高、比表面积高等优势，因此其是传统石化资源的优良替代品，可以有效地缓解环境污染和石化资源紧张等问题。纳米纤维素还具有良好的耐高温特性，且受热后体积变化较小，由此能够提高隔离膜的耐热性；同时，与传统无机陶瓷颗粒相比，纳米纤维素的密度较小，由此还能够降低二次电池的重量，提高二次电池的重量能量密度。此外，纳米纤维素还有助于使涂层具有微小且均匀的纳米孔，防止电流泄露，由此能够使隔离膜兼顾高

离子传输特性和良好的耐电压击穿特性。

在一些实施例中，所述纳米纤维素可包括纤维素纳米纤维（Cellulose nanofibrils，CNF，又称为纳米纤丝纤维素或微纤化纤维素）、纤维素纳米晶须（Cellulose nanocrystals，CNC，又称为纤维素纳米晶、纳米晶体纤维素）和细菌纳米纤维素（Bacterial nanocellulose，BNC，又称为细菌纤维素或微生物纤维素）中的至少一种，可选为纤维素纳米晶须。纤维素纳米晶须可具有较高的结晶度，由此可降低其亲水性，进而有利于干燥过程中水分排出，从而能使本申请的隔离膜具有较低的水分含量。此外，纤维素纳米晶须还容易与填料搭接在一起，使涂层具有更稳定的空间网络结构，从而还能够进一步提升隔离膜的性能。

在一些实施例中，所述纳米纤维素可包括未改性纳米纤维素（又称羟基纳米纤维素）和改性纳米纤维素中的至少一种，可选为改性纳米纤维素。

所述改性纳米纤维素包括改性基团。在一些实施例中，所述改性基团可包括胺基、羧酸基、醛基、磺酸基、硼酸基和磷酸基中的至少一种，可选地包括磺酸基、硼酸基和磷酸基中的至少一种。

发明人在进一步研究中发现，当纳米纤维素具有上述特定的改性基团时，一方面能够有效提高隔离膜的耐热性，提升二次电池的热安全性能，另一方面还有利于隔离膜在具有良好电解液浸润特性的前提下还具有较低的水分含量，从而能够进一步提升二次电池的电化学性能。

当纳米纤维素具有上述特定的改性基团时，纳米纤维素还能与填料搭建形成更稳定的空间网络结构，从而能够进一步提升隔离膜的离子传输特性和耐电压击穿特性，由此还有利于匹配高电压正极活性材料，并进一步提升二次电池的能量密度。

此外，改性基团的存在还能降低羟基的比例，由此能够保证涂层浆料具有合适的粘度，更有利于涂布，从而还能提高隔离膜的生产效率和涂层的均一性。

在一些实施例中，所述改性纳米纤维素包括羟基和改性基团，且所述改性基团与所述羟基的摩尔比可为 1:4 至 4:1，可选为 2:3 至 7:3。当改性基团与羟基的摩尔比在合适的范围内时，能够进一步提升隔离膜的耐热性和离子传输特性，并有助于使隔离膜具有较低的水分含量。并且能够有效避免以下情况：当改性基团与羟基的摩尔比过小时，改性基团所起到的对隔离膜耐热性和离子传输特性的进一步改善效果可能不明显；当改性基团与羟基的摩尔比过大时，隔离膜的电解液浸润特性可能受到影响，例如隔离膜的离子传输特性可能变差，进而可能影响二次电池的循环寿命和存储寿命，同时还可能导致隔离膜的耐热性下降，进而还可能影响二次电池的热安全性能。

纳米纤维素中改性基团的种类可以采用红外光谱法进行测定。例如，可以测试材料的红外光谱，确定其包含的特征峰，从而确定改性基团的种类。具体地，可以用本领域公知的仪器及方法对材料进行红外光谱分析，例如采用红外光谱仪（如美国尼高力（nicolet）公司的 IS10 型傅里叶变换红外光谱仪），依据 GB/T 6040-2019 红外光谱分析方法通则进行测试。

在一些实施例中，所述纳米纤维素的长径比可为 5 至 80，可选为 10 至 40。当纳米纤维素的长径比在合适的范围内时，能够进一步提高隔离膜的耐热性和离子传输特性。并且能够有效避免以下情况：当纳米纤维素的长径比过小时，其与填料的搭接效果较差，

涂层的耐热性可能变差，并且在涂层烘干过程中，部分纳米纤维素由于缺少填料的支撑作用还容易坍塌，进而还容易产生堵孔问题，由此还会阻碍活性离子传输和水分排出，影响二次电池的循环性能和容量发挥；当纳米纤维素的长径比过大时，其与填料搭接形成的涂层的纳米孔较小，由此也可能导致隔离膜的离子传输特性变差。

5 在一些实施例中，所述纳米纤维素的平均直径可为 10 nm 至 40 nm，可选为 10 nm 至 35 nm。当纳米纤维素的平均直径在合适的范围内时，能够进一步提高隔离膜的耐热性、离子传输特性和耐电压击穿特性。并且能够有效避免以下情况：当纳米纤维素的平均直径过大时，其与填料搭接形成的涂层的纳米孔较大，由此可能导致隔离膜的耐电压击穿特性变差，同时其与填料的搭接效果较差，涂层的耐热性可能变差，并且在涂层烘干过程中，部分纳米纤维素由于缺少填料的支撑作用还容易坍塌，进而还容易产生堵孔问题，由此还会阻碍活性离子传输和水分排出，影响二次电池的循环性能和容量发挥。

10 在一些实施例中，所述纳米纤维素的平均长度可为 100 nm 至 600 nm，可选为 200 nm 至 500 nm。当纳米纤维素的平均长度在合适的范围内时，能够进一步提高隔离膜的耐热性和离子传输特性。并且能够有效避免以下情况：当纳米纤维素的平均长度过短时，其与填料的搭接效果较差，涂层的耐热性可能变差，并且在涂层烘干过程中，部分纳米纤维素由于缺少填料的支撑作用还容易坍塌，进而还容易产生堵孔问题，由此还会阻碍活性离子传输和水分排出，影响二次电池的循环性能和容量发挥；当纳米纤维素的平均长度过长时，涂层浆料粘度大、流动差，由此可能会影响涂层浆料的涂布进而影响所获得的涂层质量，例如影响隔离膜的耐热性和离子传输特性。

20 纳米纤维素的平均长度和平均直径可以通过以下方法进行测定：从隔离膜中任选一区域裁切出 3.6 mm×3.6 mm 的样品，利用扫描电子显微镜（例如 ZEISS Sigma 300）测绘样品中涂层的微观形貌结构，选择高真空模式，工作电压为 3kV，放大倍数为 3 万倍，获得 SEM 图；根据获得的 SEM 图，选取多个（例如 5 个以上）测试区域进行长度的统计，每个测试区域的尺寸为 0.5 μm×0.5μm，之后取各个测试区域得到的长度的平均值作为纳米纤维素的平均长度；根据获得的 SEM 图，利用 Nano Measurer 粒径分布统计软件，选取多个（例如 5 个以上）测试区域进行直径的统计，每个测试区域的尺寸为 0.5 μm×0.5μm，之后取各个测试区域得到的直径的平均值作为纳米纤维素的平均直径。

25 在一些实施例中，所述纳米纤维素的平均分子量可为 10000 至 60000，可选为 30000 至 50000。

30 在一些实施例中，所述纳米纤维素的平衡聚合度可为 150 DP 至 300 DP，可选为 200 DP 至 250 DP。

35 当纳米纤维素的平均分子量和/或聚合度在合适的范围内时，不仅可以避免纳米纤维素堵塞隔离膜的孔道结构，而且可以使得涂层浆料的粘度在合适范围，由此涂布时浆料流动性和浸润性更优，进而更加有利于提升涂层的质量，例如，能够进一步提高隔离膜的耐热性和离子传输特性。

在一些实施例中，所述纳米纤维素的形状可包括以下中的至少一种：管状（例如中空管状）、纤维状和杆状。合适形状的纳米纤维素更有利于其与填料搭建形成稳定的空间网络结构，由此能够进一步提升隔离膜的离子传输特性和耐外力挤压能力。

在一些实施例中，所述涂层中的所述纳米纤维素的含量可为 6 wt% 至 35 wt%，可选为 10 wt% 至 30 wt%，基于所述涂层的总重量计。纳米纤维素的含量在合适的范围内时，能够保证涂层浆料具有合适的粘度，更有利于涂布，还有利于隔离膜具有较低的水分含量和良好的电解液浸润特性；此外，还有利于纳米纤维素与填料搭建形成稳定的空间网络结构，由此能够进一步提升隔离膜的性能，例如降低隔离膜的水分含量，提升隔离膜的耐热性、离子导通能力、耐外力挤压能力和耐电压击穿能力等。

在一些实施例中，所述涂层中的所述填料的含量可为 ≥ 60 wt%，可选为 65 wt% 至 90 wt%，基于所述涂层的总重量计。填料的含量在合适的范围内时，能够保证涂层浆料具有合适的粘度，更有利于涂布，还有利于隔离膜具有较低的水分含量和良好的电解液浸润特性；此外，还有利于与纳米纤维素搭建形成稳定的空间网络结构，从而进一步提升隔离膜的性能，例如降低隔离膜的水分含量，提升隔离膜的耐热性、拉伸强度、耐穿刺能力和耐外力挤压能力等。

二次电池在长期充放电过程中，由于正极活性材料和负极活性材料微观结构变化的不可逆，导致整个电池的体积会有所增大，特别地，当二次电池快速充电时，负极活性材料嵌入活性离子后的体积增大程度更高。电池膨胀后会对隔离膜产生挤压和/或拉伸作用，容易导致隔离膜破损，由此会增加正极和负极短路风险。因此，隔离膜还需要具有良好的耐外力挤压能力。填料的存在有助于涂层具有稳定的空间网络结构，由此能够提升隔离膜离子传输特性和耐热性；此外，还能够提升隔离膜的拉伸强度、耐穿刺能力和耐外力挤压能力。

在一些实施例中，所述填料可包括无机颗粒和有机颗粒中的至少一种。

在一些实施例中，可选地，所述填料的分解温度在 200 °C 以上，由此填料可具有热稳定性好且不易分解的特性，进而可以进一步提升隔离膜的耐热性。

无机颗粒具有热稳定性高且不易分解的特性，且其表面通常具有羟基，由此容易与纳米纤维素搭建形成稳定的空间网络结构。在一些实施例中，可选地，所述无机颗粒包括具有 5 以上介电常数的无机颗粒、具有离子传导性但不储存离子的无机颗粒和能够发生电化学反应的无机颗粒中的至少一种。

可选地，所述具有 5 以上介电常数的无机颗粒包括勃姆石、氧化铝、氧化锌、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化钡、氧化钙、氧化镁、氧化镍、氧化锡、氧化铈、氧化钪、氧化钪、氢氧化铝、氢氧化镁、碳化硅、碳化硼、氮化铝、氮化硅、氮化硼、氟化镁、氟化钙、氟化钡、硫酸钡、硅酸镁铝、硅酸镁锂、硅酸镁钠、膨润土、水辉石、钛酸锆、钛酸钡、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ （简称为 PZT）、 $\text{Pb}_{1-m}\text{La}_m\text{Zr}_{1-n}\text{Ti}_n\text{O}_3$ （简称为 PLZT， $0 < m < 1$ ， $0 < n < 1$ ）、 $\text{Pb}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 （简称为 PMN-PT）、及其各自的改性无机颗粒中的至少一种。可选地，各无机颗粒的改性方式可为化学改性和/或物理改性。所述化学改性方式包括偶联剂改性（例如采用硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂等）、表面活性剂改性、聚合物接枝改性等。所述物理改性方式可为机械力分散、超声分散、高能处理等。通过改性处理能够减少无机颗粒的团聚，由此使其与纳米纤维素搭建形成更稳定和更均一的空间网络结构；此外，通过选择具有特定官能团的偶联剂、表面活性材料或聚合物改性无机颗粒，还有助于提升涂层对电解液的浸润特性和提升涂层的粘结性。

可选地，所述具有离子传导性但不储存离子的无机颗粒包括 Li_3PO_4 、磷酸钛锂 $\text{Li}_{x1}\text{Ti}_{y1}(\text{PO}_4)_3$ 、磷酸钛铝锂 $\text{Li}_{x2}\text{Al}_{y2}\text{Ti}_{z1}(\text{PO}_4)_3$ 、 $(\text{LiAlTiP})_{x3}\text{O}_{y3}$ 型玻璃、钛酸镧锂 $\text{Li}_{x4}\text{La}_{y4}\text{TiO}_3$ 、硫代磷酸锆锂 $\text{Li}_{x5}\text{Ge}_{y5}\text{P}_{z2}\text{S}_w$ 、氮化锂 $\text{Li}_{x6}\text{N}_{y6}$ 、 SiS_2 型玻璃 $\text{Li}_{x7}\text{Si}_{y7}\text{S}_{z3}$ 和 P_2S_5 型玻璃 $\text{Li}_{x8}\text{P}_{y8}\text{S}_{z4}$ 中的至少一种， $0 < x1 < 2$ ， $0 < y1 < 3$ ， $0 < x2 < 2$ ， $0 < y2 < 1$ ， $0 < z1 < 3$ ，
 5 $0 < x3 < 4$ ， $0 < y3 < 13$ ， $0 < x4 < 2$ ， $0 < y4 < 3$ ， $0 < x5 < 4$ ， $0 < y5 < 1$ ， $0 < z2 < 1$ ， $0 < w < 5$ ， $0 < x6 < 4$ ， $0 < y6 < 2$ ， $0 < x7 < 3$ ， $0 < y7 < 2$ ， $0 < z3 < 4$ ， $0 < x8 < 3$ ， $0 < y8 < 3$ ， $0 < z4 < 7$ 。由此能够进一步提升隔离膜的离子传输特性。

可选地，所述能够发生电化学反应的无机颗粒包括含锂过渡金属氧化物、含锂磷酸盐、碳基材料、硅基材料、锡基材料和锂钛化合物中的至少一种。

10 有机颗粒具有热稳定性好且不易分解的特性，由此可以提升隔离膜的耐热性；同时，当二次电池因为过充滥用、热滥用等使其内部温度达到有机颗粒的熔点时，有机颗粒还可以融化，并因毛细作用而被吸入多孔基材的微孔中起到闭孔和断路的作用，从而有利于保证二次电池具有高安全性能。

15 在一些实施例中，所述有机颗粒包括但不限于聚乙烯颗粒、聚丙烯颗粒、聚苯乙烯颗粒、纤维素、纤维素改性剂（例如羧基甲基纤维素）、三聚氰胺树脂颗粒、酚醛树脂颗粒、聚酯颗粒（例如聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯）、有机硅树脂颗粒、聚酰亚胺颗粒、聚酰胺酰亚胺颗粒、聚芳酰胺颗粒、聚苯硫醚颗粒、聚砒颗粒、聚醚砒颗粒、聚醚醚酮颗粒、聚芳醚酮颗粒、丙烯酸丁酯与甲基丙烯酸乙酯的共聚物（例如丙烯酸丁酯与甲基丙烯酸乙酯的交联聚合物）中的至少一种。

20 在一些实施例中，可选地，所述有机颗粒的玻璃化转变温度可以在 130°C 以上。由此当二次电池内部温度达到 130°C 时，有机颗粒不会由玻璃态转变为粘流态，由此能够确保隔离膜不剧烈收缩。更可选地，所述有机颗粒包括但不限于三聚氰胺甲醛树脂颗粒、酚醛树脂颗粒、聚酯颗粒、有机硅树脂颗粒、聚酰亚胺颗粒、聚酰胺酰亚胺颗粒、聚芳酰胺颗粒、聚苯硫醚颗粒、聚砒颗粒、聚醚砒颗粒、聚醚醚酮颗粒、聚芳醚酮颗粒中的至少一种。

25 在一些实施例中，所述填料包括第一填料，所述第一填料为由一次颗粒团聚形成的二次颗粒形貌。二次颗粒形貌的填料的比表面积较大，与纳米纤维素的亲和性更好，同时纳米纤维素还可以搭接在构成所述二次颗粒形貌的填料的一次颗粒之间的空隙中，使于纳米纤维素和第一填料搭接形成一体化效果，由此涂层可以具有更稳定的空间网络结构，进而隔离膜可具有合适的空隙率和稳定的孔道结构，并且隔离膜还可兼顾低水分含量和良好的电解液浸润特性。

30 在一些实施例中，所述第一填料的含量为 50 wt% 至 100 wt%，可选为 90 wt% 至 99 wt%，基于所述填料的总重量计。第一填料的含量在合适的范围内时，有利于与纳米纤维素搭接形成一体化效果，由此涂层可以具有更稳定的空间网络结构，从而能够进一步提升隔离膜的耐热性、拉伸强度、耐穿刺能力和耐外力挤压能力。

35 在一些实施例中，所述第一填料的平均粒径 D_{v50} 为 $\leq 200\text{ nm}$ ，可选为 50 nm 至 200 nm 。由此能使第一填料具有较高的比表面积，从而能够增加第一填料与纳米纤维素的亲和性，并有利于第一填料与纳米纤维素搭接形成一体化效果，由此涂层可以具有更稳定的空间网络结构，隔离膜可以具有更好的耐热性和对电解液的浸润特性。

在一些实施例中，所述第一填料的 BET 比表面积为 $\geq 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选为 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由此第一填料与纳米纤维素的亲和性更好，有利于与纳米纤维素搭接形成一体化效果，由此涂层可以具有更稳定的空间网络结构，同时隔离膜可以具有更好的耐热性和对电解液的浸润特性。

5 在一些实施例中，所述第一填料包括二次颗粒形貌的无机颗粒，且所述二次颗粒形貌的无机颗粒的晶型包括 α 晶型、 θ 晶型、 γ 晶型和 η 晶型中的至少两种，可选地包括 α 晶型、 θ 晶型和 γ 晶型中的至少两种。

α 晶型的二次颗粒形貌的无机颗粒在通过使用 X 射线衍射仪测定的 X 射线衍射谱图中，在 2θ 为 $57.48^\circ \pm 0.2^\circ$ 和 $43.34^\circ \pm 0.2^\circ$ 处具有衍射峰。在一些实施例中， α 晶型的含量为 $\geq 1.2 \text{ wt}\%$ ，可选为 $1.2 \text{ wt}\%$ 至 $10 \text{ wt}\%$ ，更可选为 $1.2 \text{ wt}\%$ 至 $5 \text{ wt}\%$ ，基于所述二次颗粒形貌的无机颗粒的总重量计。

θ 晶型的二次颗粒形貌的无机颗粒在通过使用 X 射线衍射仪测定的 X 射线衍射谱图中，在 2θ 为 $36.68^\circ \pm 0.2^\circ$ 和 $31.21^\circ \pm 0.2^\circ$ 处具有衍射峰。在一些实施例中， θ 晶型的含量为 $\geq 50 \text{ wt}\%$ ，可选为 $60 \text{ wt}\%$ 至 $85 \text{ wt}\%$ ，更可选为 $60 \text{ wt}\%$ 至 $82.5 \text{ wt}\%$ ，基于所述二次颗粒形貌的无机颗粒的总重量计。

γ 晶型的二次颗粒形貌的无机颗粒在通过使用 X 射线衍射仪测定的 X 射线衍射谱图中，在 2θ 为 $66.95^\circ \pm 0.2^\circ$ 和 $45.91^\circ \pm 0.2^\circ$ 处具有衍射峰。在一些实施例中， γ 晶型的含量为 $\geq 10 \text{ wt}\%$ ，可选为 $15 \text{ wt}\%$ 至 $60 \text{ wt}\%$ ，更可选为 $15 \text{ wt}\%$ 至 $35 \text{ wt}\%$ ，基于所述二次颗粒形貌的无机颗粒的总重量计。

20 η 晶型的二次颗粒形貌的无机颗粒在通过使用 X 射线衍射仪测定的 X 射线衍射谱图中，在 2θ 为 $31.89^\circ \pm 0.2^\circ$ 和 $19.37^\circ \pm 0.2^\circ$ 处具有衍射峰。在一些实施例中， η 晶型的含量为 $\leq 5 \text{ wt}\%$ ，可选为 $\leq 2 \text{ wt}\%$ ，更可选为 $\leq 1 \text{ wt}\%$ ，基于所述二次颗粒形貌的无机颗粒的总重量计。

α 晶型的二次颗粒形貌的无机颗粒具有硬度高、耐热性好、介电常数低、安全性高和真密度大的优势； θ 晶型的二次颗粒形貌的无机颗粒具有适中的比表面积和硬度，由此能够更好地同时改善隔离膜的耐热性和离子传输特性； γ 晶型和 η 晶型的二次颗粒形貌的无机颗粒具有比表面积大的优势。因此，通过选择不同晶型的第一填料有助于提升隔离膜的耐热性和电解液浸润特性中的至少一者。

30 在一些实施例中，所述第一填料包括二次颗粒形貌的无机颗粒，所述二次颗粒形貌的无机颗粒的晶型包括 θ 晶型，且 θ 晶型的含量为 $\geq 50 \text{ wt}\%$ ，可选为 $60 \text{ wt}\%$ 至 $85 \text{ wt}\%$ ，更可选为 $60 \text{ wt}\%$ 至 $82.5 \text{ wt}\%$ ，基于所述二次颗粒形貌的无机颗粒的总重量计

35 在一些实施例中，所述第一填料包括二次颗粒形貌的无机颗粒，所述二次颗粒形貌的无机颗粒的晶型包括 α 晶型、 θ 晶型、 γ 晶型和 η 晶型，并且 α 晶型的含量为 $1.2 \text{ wt}\%$ 至 $5 \text{ wt}\%$ ， θ 晶型的含量为 $60 \text{ wt}\%$ 至 $82.5 \text{ wt}\%$ ， γ 晶型的含量为 $15 \text{ wt}\%$ 至 $35 \text{ wt}\%$ ， η 晶型的含量为 $\leq 1 \text{ wt}\%$ ，均基于所述二次颗粒形貌的无机颗粒的总重量计。

二次颗粒形貌的无机颗粒的 X 射线衍射谱图可以按照如下方法测试得到：将二次颗粒形貌的无机颗粒烘干后，在研钵（如玛瑙研钵）中研磨 30min，之后使用 X 射线衍射仪（如 Miniflex600-C）进行测试，得到 X 射线衍射谱图。测试时可采用 Cu 靶材，Ni 滤波片，管压 40KV，管流 15mA，连续扫描范围 5° - 80° 。

在一些实施例中，所述第一填料包括二次颗粒形貌的无机颗粒，二次颗粒形貌的无机颗粒可以按照如下方法制备：将无机颗粒的前驱体溶液通过高压溅射的方式进行氧化反应，之后在 600°C 至 900°C 下进行加热（例如 1 小时至 3 小时）形成小颗粒，然后再在 150°C 至 250°C 下进行干燥定型（例如 30 分钟至 60 分钟）获得二次颗粒形貌的无机颗粒。

5 在一些实施例中，所述填料还包括第二填料，所述第二填料为一次颗粒形貌。一次颗粒形貌的填料的粒径较大、强度较高，由此能够更好地发挥其在涂层中的支撑作用，降低粘结剂用量，提升隔离膜的耐热性；并且还有助于在用量较少时使隔离膜具有更多的孔道结构和更少的水分含量，进而能够进一步提升隔离膜的离子传输特性以及对电解液的浸润特性。

10 在一些实施例中，所述第二填料的含量为 ≤ 50 wt%，可选为 1 wt% 至 10 wt%，基于所述填料的总重量计。由此能够更好地发挥第二填料的支撑作用，有利于干燥过程中水分排出，并使涂层在长期充放电过程中保持合适的空隙率和稳定的孔道结构，进而能够进一步提升隔离膜的离子传输特性以及对电解液的浸润特性。

15 在一些实施例中，所述第二填料的平均粒径 D_{v50} 为 100 nm 至 800 nm，可选为 200 nm 至 400 nm。由此能够更好地发挥第二填料的支撑作用，有利于干燥过程中水分排出，并使涂层在长期充放电过程中保持合适的空隙率和稳定的孔道结构，进而能够进一步提升隔离膜的离子传输特性以及对电解液的浸润特性。

20 在一些实施例中，所述第二填料的 BET 比表面积为 ≤ 10 m²/g，可选为 4 m²/g 至 9 m²/g。由此能够更好地发挥第二填料的支撑作用，有利于干燥过程中水分排出，并使涂层在长期充放电过程中保持合适的空隙率和稳定的孔道结构，进而能够进一步提升隔离膜的离子传输特性以及对电解液的浸润特性。

25 在一些实施例中，所述第二填料包括一次颗粒形貌的无机颗粒，所述一次颗粒形貌的无机颗粒的晶型包括 α 晶型和 γ 晶型中的至少一种，可选地包括 α 晶型。 α 晶型的一次颗粒形貌的无机颗粒具有硬度高、耐热性好、介电常数低、安全性高和真密度大的优势，由此能够进一步改善隔离膜的耐热性。

30 在一些实施例中，所述第二填料包括一次颗粒形貌的无机颗粒，所述一次颗粒形貌的无机颗粒的晶型包括 α 晶型，且 α 晶型的含量为 ≥ 90 wt%，可选为 95 wt% 至 100 wt%，基于所述一次颗粒形貌的无机颗粒的总重量计。

35 在一些实施例中，所述涂层还可包括非颗粒状的粘结剂。本申请对非颗粒状的粘结剂的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好粘结性的材料。可选地，所述非颗粒状的粘结剂包括水溶液型粘结剂，其具有热力学稳定性好且环保的优势，由此有利于涂层浆料的制备和涂布。作为示例，所述水溶液型粘结剂包括水溶液型丙烯酸类树脂（例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸钠单体均聚物或与其他共聚单体共聚物）、聚乙烯醇（PVA）、异丁烯-马来酸酐共聚物、聚丙烯酰胺中的至少一种。

可选地，所述涂层中的所述非颗粒状的粘结剂的含量为 < 1 wt%，基于所述涂层的总重量计。本申请的涂层中的纳米纤维素与填料能够搭建形成稳定的空间网络结构，由此能够在减少粘结剂用量的前提下使隔离膜还能保持高粘结性和良好的离子传输特性。

在一些实施例中，所述隔离膜还可包括粘接层，所述粘接层设置在所述涂层的至少一部分表面上，所述粘接层包括颗粒状的粘结剂。粘接层不仅能够防止涂层脱落，提高二次电池的安全性能，而且能够改善隔离膜与电极的界面，提升二次电池的循环性能。

可选地，所述颗粒状的粘结剂包括丙烯酸酯类单体均聚物或共聚物、丙烯酸类单体均聚物或共聚物、含氟烯烃单体均聚物或共聚物中的至少一种。所述共聚单体包括但不限于丙烯酸酯类单体、丙烯酸类单体、烯烃单体、含卤素烯烃单体、氟醚类单体等中的至少一种。

可选地，所述颗粒状的粘结剂包括偏二氟乙烯基聚合物，例如偏二氟乙烯单体（VDF）的均聚物和/或偏二氟乙烯单体与共聚单体的共聚物。所述共聚单体可为烯烃单体、含氟烯烃单体、含氯烯烃单体、丙烯酸酯类单体、丙烯酸类单体、氟醚类单体中的至少一种。可选地，所述共聚单体可包括三氟乙烯（VF3）、三氟氯乙烯（CTFE）、1,2-二氟乙烯、四氟乙烯（TFE）、六氟丙烯（HFP）、全氟(烷基乙烯基)醚（例如全氟(甲基乙烯基)醚 PMVE、全氟(乙基乙烯基)醚 PEVE、全氟(丙基乙烯基)醚 PPVE）、全氟(1,3-间二氧杂环戊烯)和全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)（PDD）中的至少一种。

在一些实施例中，隔离膜在 150°C、1 h 下的纵向（MD）热收缩率为 $\leq 5\%$ ，可选为 0.5%至 4%。

在一些实施例中，隔离膜在 150°C、1 h 下的横向（TD）热收缩率为 $\leq 5\%$ ，可选为 0.5%至 4%。

本申请的隔离膜横向和纵向两个方向均具有低热收缩率，由此能够进一步提升二次电池的安全性能。

在一些实施例中，隔离膜的穿孔强度为 ≥ 350 gf，可选为 370 gf 至 450 gf。本申请的隔离膜具有高穿孔强度，由此能够进一步提升二次电池的安全性能。

在一些实施例中，隔离膜的纵向拉伸强度 ≥ 2000 kg/cm²，可选为 2500 kg/cm²至 4500 kg/cm²。

在一些实施例中，隔离膜的横向拉伸强度 ≥ 2000 kg/cm²，可选为 2500 kg/cm²至 4500 kg/cm²。

本申请的隔离膜在横向和纵向两个方向均具有高拉伸强度，由此在二次电池膨胀时，隔离膜出现破损的概率较小，从而能够进一步提升二次电池的安全性能。

在一些实施例中，所述隔离膜的透气度为 ≤ 300 s/100mL，可选为 100s/100mL 至 200s/100mL。本申请的隔离膜具有良好的透气度，由此能够提升离子传输特性。

在一些实施例中，所述隔离膜的孔隙率为 30%至 45%，可选为 32%至 36%。由此能够提升隔离膜的离子传输特性并降低电池自放电。

在一些实施例中，隔离膜的润湿长度为 ≥ 30 mm，可选为 30 mm 至 80 mm。

在一些实施例中，隔离膜的润湿速度为 ≥ 3 mm/s，可选为 3 mm/s 至 10 mm/s。

本申请的隔离膜具有良好的电解液浸润特性，由此能够提升离子传输特性和二次电池容量发挥。

在本申请中，材料的平均粒径 D_{v50} 为本领域公知的含义，可采用本领域已知的仪器及方法进行测定。例如可以参照 GB/T 19077-2016 粒度分布激光衍射法，采用激光粒度分析仪（例如 Master Size 3000）进行测试。

在本申请中，材料的比表面积为本领域公知的含义，可采用本领域已知的仪器及方法进行测定。例如可以参照 GB/T 19587-2017，采用氮气吸附比表面积分析测试方法测试，并用 BET (BrunauerEmmett Teller) 法计算得出。可选地，氮气吸附比表面积分析测试可以通过美国 Micromeritics 公司的 Tri-Star 3020 型比表面积孔径分析测试仪进行。

在本申请中，隔离膜的热收缩率、穿孔强度、拉伸强度和透气度均具有本领域公知的含义，可以采用本领域已知的方法进行测量。例如，均可参照标准 GB/T 36363-2018 进行测试。

在本申请中，隔离膜的润湿长度、润湿速度均具有本领域公知的含义，可以采用本领域已知的方法进行测量。示例性测试方法如下：将隔离膜裁切成宽度为 5 mm、长度为 100 mm 的样品，将样品两端固定后水平放置；取 0.5 mg 电解液滴在样品中央，达到规定时间（本申请为 1 min）后，拍照并测量电解液扩散的长度，由此得到隔离膜的润湿长度和润湿速度。为了保证测试结果的准确性，可取多个（例如 5 至 10 个）样品进行测试，并且测试结果通过计算平均值得到。电解液可以按照如下方法配制：将碳酸乙烯酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）和碳酸二乙酯（DEC）按照质量比 30: 50: 20 进行混合得到有机溶剂，将充分干燥的 LiPF_6 溶解于上述有机溶剂中配制成浓度为 1 mol/L 的电解液。

需要说明的是，上述隔离膜的涂层参数（例如面密度、厚度等）均为多孔基材单侧的涂层参数。

当涂层设置在多孔基材的两侧时，其中任意一侧的涂层参数满足本申请，即认为落入本申请的保护范围内。

制备方法

本申请实施方式第二方面提供一种制备本申请实施方式第一方面的隔离膜的方法，包括以下步骤：S1，提供多孔基材；S2，配制涂层浆料：将纳米纤维素和填料按照预定比例在溶剂中混合，配制成所述涂层浆料；S3，涂布：将所述涂层浆料涂布于所述多孔基材的至少一个表面上，形成涂层并干燥，获得隔离膜，其中，所述隔离膜包括多孔基材和设置在所述多孔基材的至少一个表面上的涂层，所述涂层包括纳米纤维素和填料，所述隔离膜的水分含量为 A ppm，所述涂层的厚度为 H μm ，并且所述隔离膜满足 $250 \leq A/H \leq 1500$ 。

在一些实施例中，在 S2 中，所述溶剂可以为水，例如去离子水。

在一些实施例中，在 S2 中，所述涂层浆料还可以包括其他组分，例如，还可以包括分散剂、润湿剂、粘结剂等。

在一些实施例中，在 S2 中，所述涂层浆料的固含量可以控制在 28%至 45%之间，例如，可以在 30%至 38%之间。当涂层浆料的固含量在上述范围内时，可以有效减少涂层的膜面问题以及降低涂布不均匀出现的概率，从而进一步改善二次电池的能量密度和安全性能。

在一些实施例中，上述纳米纤维素可以按照如下方法获得：S21，提供白度 $\geq 80\%$ 的纤维素粉末；S22，将所获得的纤维素粉末与改性溶液混合并反应后，经过洗涤除杂，获得纤维素纳米晶须；S23，将获得的纤维素纳米晶须的 pH 调节至中性（例如 pH 为 6.5 至 7.5），并经研磨、切割获得纳米纤维素。

可选地，在 S21 中，上述白度 $\geq 80\%$ 的纤维素粉末可以通过市购获得，或者采用化学法（例如酸解法、碱处理法、Tempo 催化氧化法）、生物法（例如酶处理法）、机械法（例如超细研磨、超声破碎、高压均质）等获得。用于制备上述白度 $\geq 80\%$ 的纤维素粉末的纤维原料可以包括植物纤维，例如棉纤维（例如棉花纤维、木棉纤维）、麻纤维（例如剑麻纤维、苧麻纤维、黄麻纤维、亚麻纤维、大麻纤维、蕉麻纤维等）、棕纤维、木纤维、竹纤维、草纤维中的至少一种。

在一些实施例中，上述白度 $\geq 80\%$ 的纤维素粉末也可通过以下方式制备获得：将纤维原料经过开松除渣后，用碱液（例如 NaOH 水溶液，其浓度可为 4 wt% 至 20 wt%，可选为 5 wt% 至 15 wt%）蒸煮，然后再顺序经过水洗除杂（例如水洗次数为 3 次至 6 次）、漂白（例如可用次氯酸钠和/或双氧水）、酸洗除杂、水洗除杂、驱水、气流干燥，获得纤维素粉末。

在一些实施例中，在 S22 中，所述改性溶液可为酸溶液（例如硫酸水溶液、硼酸水溶液、磷酸水溶液、醋酸水溶液）或碱溶液（例如尿素有机溶剂溶液）。可选地，所述改性溶液为酸溶液。

可选地，所述酸溶液的浓度可为 5 wt% 至 80 wt%。当改性溶液选用硫酸水溶液时，所述酸溶液的浓度可为 40 wt% 至 80 wt%，由此可以获得具有磺酸基的纳米纤维素。当改性溶液选用硼酸水溶液时，所述酸溶液的浓度可为 5 wt% 至 10 wt%，由此可以获得具有硼酸基的纳米纤维素。当改性溶液选用磷酸水溶液时，所述酸溶液的浓度可为 45 wt% 至 75 wt%，由此可以获得具有磷酸基的纳米纤维素。当改性溶液选用醋酸水溶液时，所述酸溶液的浓度可为 40 wt% 至 80 wt%，由此可以获得具有羧酸基的纳米纤维素。

可选地，所述尿素有机溶剂溶液为尿素二甲苯溶液，由此可以获得具有胺基的纳米纤维素。

在一些实施例中，在 S22 中，可选地，所述纤维素粉末与所述改性溶液的质量比可为 1:2.5 至 1:50，可选为 1:5 至 1:30。

当改性溶液选用硫酸水溶液时，所述纤维素粉末与所述酸溶液的质量比可为 1:5 至 1:30。当改性溶液选用硼酸水溶液时，所述纤维素粉末与所述酸溶液的质量比可为 1:20 至 1:50。当改性溶液选用磷酸水溶液时，所述纤维素粉末与所述酸溶液的质量比可为 1:5 至 1:30。当改性溶液选用醋酸水溶液时，所述纤维素粉末与所述酸溶液的质量比可为 1:5 至 1:30。当改性溶液选用尿素有机溶剂溶液时，所述纤维素粉末与所述尿素有机溶剂溶液的质量比可为 1:4 至 1:40。

在一些实施例中，在 S22 中，当所述改性溶液为酸溶液时，所述反应可在不高于 80°C 的条件下进行，可选为在 30°C 至 60°C 的条件下进行，所述纤维素粉末与所述改性溶液的反应时间可为 0.5 h 至 4 h，可选为 1 h 至 3 h。

在一些实施例中，在 S22 中，当所述改性溶液为碱溶液时，所述反应可在 100°C 至 145°C 的条件下进行，所述纤维素粉末与所述改性溶液的反应时间可为 1 h 至 5 h。

在一些实施例中，在 S23 中，研磨可以采用研磨机，切割可以采用高压均质机。通过调节研磨机的研磨参数（例如研磨次数、研磨时间等）以及高压均质机的切割参数能够获得具有不同平均直径和/或不同平均长度的纳米纤维素。

在一些实施例中，在 S3 中，所述涂布采用涂布机。本申请对涂布机的型号没有特殊限制，例如可以采用市购涂布机。可选地，所述涂布机包括凹版辊，所述凹版辊用于将涂层浆料转移到多孔基材上。可选地，所述凹版辊的线数为 100 LPI 至 300 LPI，更可选为 125 LPI 至 190 LPI。

5 在一些实施例中，在 S3 中，所述涂布方式可以采用转移涂布、旋转喷涂、浸涂等。

在一些实施例中，在 S3 中，所述涂布速度可以控制在 30 m/min 至 120 m/min 之间，例如在 60 m/min 至 90 m/min 之间。当涂布速度在上述范围内时，可以有效减少涂层的膜面问题以及降低涂布不均匀出现的概率，从而进一步改善二次电池的能量密度和安全性能。

10 在一些实施例中，在 S3 中，所述涂布的线速比可以为 0.8 至 2.5，例如可以为 0.8 至 1.5，1.0 至 1.5。

在一些实施例中，在 S3 中，所述干燥温度可以为 40 °C 至 70 °C，例如可以为 50 °C 至 60 °C。

15 在一些实施例中，在 S3 中，所述干燥时间可以为 10 秒至 120 秒，例如可以为 20 秒至 80 秒，20 秒至 40 秒。

将上述各工艺参数控制在所给范围内，可以进一步改善本申请的隔离膜的性能。本领域的技术人员可以根据实际生产情况，选择性地调控上述一个或多个工艺参数。

在一些实施例中，所述方法还包括以下步骤：S4，二次涂布：将包含颗粒状的粘结剂的浆料涂布在所述涂层的至少一部分表面上，干燥后形成粘接层。

20 本申请的隔离膜的制备方法通过一次涂布制得涂层，大大简化了隔离膜的生产工艺流程。

本申请的隔离膜的制备方法中使用的一些原料及其含量等参数可以参考本申请实施方式第一方面的隔离膜，此处不再赘述。如果没有特别的说明，在本申请的隔离膜的制备方法中所使用的各原料均可以通过市购获得。

25 二次电池

本申请实施方式第三方面提供一种二次电池。

二次电池又称为充电电池或蓄电池，是指在电池放电后可通过充电的方式使活性材料激活而继续使用的电池。通常情况下，二次电池包括电极组件和电解液，所述电极组件包括正极极片、负极极片和隔离膜，所述隔离膜设置在所述正极极片和所述负极极片之间，主要起到防止正极和负极短路的作用，同时可以使活性离子通过。

30 本申请对二次电池种类没有特别的限制，例如，所述二次电池可以为锂离子电池、钠离子电池等，特别地，所述二次电池可以为锂离子二次电池。

本申请实施方式第三方面的二次电池包括本申请实施方式第一方面的隔离膜或采用本申请实施方式第二方面的方法制备的隔离膜，所述隔离膜间隔于所述正极极片和所述负极极片之间。可选地，至少所述隔离膜靠近所述负极极片的一侧具有本申请实施方式第一方面的涂层。由此，本申请的二次电池能兼顾高能量密度、高热安全性能和长使用寿命。

[正极极片]

在一些实施例中，所述正极极片包括正极集流体以及设置在所述正极集流体至少一

个表面且包括正极活性材料的正极膜层。例如，所述正极集流体具有在自身厚度方向相对的两个表面，所述正极膜层设置在所述正极集流体的两个相对表面中的任意一者或两者上。

当本申请的二次电池为锂离子电池时，所述正极活性材料可包括但不限于含锂过渡金属氧化物、含锂磷酸盐及其各自的改性化合物中的至少一种。所述锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其各自的改性化合物中的至少一种。所述含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料及其各自的改性化合物中的至少一种。

在一些实施例中，为了进一步提高二次电池的能量密度，用于锂离子电池的正极活性材料可以包括通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_e\text{A}_f$ 的锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的至少一种。 $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.5 \leq b < 1$, $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $1 \leq e \leq 2$, $0 \leq f \leq 1$, M 选自 Mn、Al、Zr、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti 和 B 中的至少一种，A 选自 N、F、S 和 Cl 中的至少一种。

作为示例，用于锂离子电池的正极活性材料可包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM333)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 中的至少一种。

当本申请的二次电池为钠离子电池时，所述正极活性材料可包括但不限于含钠过渡金属氧化物、聚阴离子材料（如磷酸盐、氟磷酸盐、焦磷酸盐、硫酸盐等）、普鲁士蓝类材料中的至少一种。

作为示例，用于钠离子电池的正极活性材料可包括 NaFeO_2 、 NaCoO_2 、 NaCrO_2 、 NaMnO_2 、 NaNiO_2 、 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 NaFePO_4 、 NaMnPO_4 、 NaCoPO_4 、普鲁士蓝类材料、通式为 $\text{X}_p\text{M}'_q(\text{PO}_4)_r\text{O}_x\text{Y}_{3-x}$ 的材料中的至少一种。在通式 $\text{X}_p\text{M}'_q(\text{PO}_4)_r\text{O}_x\text{Y}_{3-x}$ 中， $0 < p \leq 4$, $0 < q \leq 2$, $1 \leq r \leq 3$, $0 \leq x \leq 2$, X 选自 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 中的至少一种，M' 为过渡金属阳离子，可选为 V、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 中的至少一种，Y 为卤素阴离子，可选为 F、Cl 和 Br 中的至少一种。

在本申请中，上述各正极活性材料的改性化合物可以是对所述正极活性材料进行掺杂改性和/或表面包覆改性。

在一些实施例中，所述正极膜层还可选地包括正极导电剂。本申请对所述正极导电剂的种类没有特别的限制，作为示例，所述正极导电剂包括超导碳、导电石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯和碳纳米纤维中的至少一种。在一些实施例中，基于所述正极膜层的总质量，所述正极导电剂的质量百分含量为 $\leq 5\%$ 。

在一些实施例中，所述正极膜层还可选地包括正极粘结剂。本申请对所述正极粘结剂的种类没有特别的限制，作为示例，所述正极粘结剂可包括聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚四氟乙烯 (PTFE)、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物和含氟丙烯酸酯类树脂中的至少一种。在一些

实施例中，基于所述正极膜层的总质量，所述正极粘结剂的质量百分含量为 $\leq 5\%$ 。

在一些实施例中，所述正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。作为金属箔片的示例，可采用铝箔。所述复合集流体可包括高分子材料基层以及形成于所述高分子材料基层至少一个表面上的金属材料层。作为示例，所述金属材料可包括铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银和银合金中的至少一种。作为示例，所述高分子材料基层可包括聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）和聚乙烯（PE）中的至少一种。

所述正极膜层通常是将正极浆料涂布在正极集流体上，经干燥、冷压而成的。所述正极浆料通常是将正极活性材料、可选的导电剂、可选的粘结剂以及任意的其他组分分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮（NMP），但不限于此。

[负极极片]

在一些实施例中，所述负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面且包括负极活性材料的负极膜层。例如，所述负极集流体具有在自身厚度方向相对的两个表面，所述负极膜层设置在所述负极集流体的两个相对表面中的任意一者或两者上。

所述负极活性材料可采用本领域公知的用于二次电池的负极活性材料。作为示例，所述负极活性材料可包括但不限于天然石墨、人造石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料和钛酸锂中的至少一种。所述硅基材料可包括单质硅、硅氧化物、硅碳复合物、硅氮复合物和硅合金材料中的至少一种。所述锡基材料可包括单质锡、锡氧化物和锡合金材料中的至少一种。

在一些实施例中，所述负极膜层还可选地包括负极导电剂。本申请对所述负极导电剂的种类没有特别的限制，作为示例，所述负极导电剂可包括超导碳、导电石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯和碳纳米纤维中的至少一种。在一些实施例中，基于所述负极膜层的总质量，所述负极导电剂的质量百分含量为 $\leq 5\%$ 。

在一些实施例中，所述负极膜层还可选地包括负极粘结剂。本申请对所述负极粘结剂的种类没有特别的限制，作为示例，所述负极粘结剂可包括丁苯橡胶（SBR）、水溶性不饱和树脂 SR-1B、水性丙烯酸类树脂（例如，聚丙烯酸 PAA、聚甲基丙烯酸 PMAA、聚丙烯酸钠 PAAS）、聚丙烯酰胺（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）和羧甲基壳聚糖（CMCS）中的至少一种。在一些实施例中，基于所述负极膜层的总质量，所述负极粘结剂的质量百分含量为 $\leq 5\%$ 。

在一些实施例中，所述负极膜层还可选地包括其他助剂。作为示例，其他助剂可包括增稠剂，例如，羧甲基纤维素钠（CMC）、PTC 热敏电阻材料等。在一些实施例中，基于所述负极膜层的总质量，所述其他助剂的质量百分含量为 $\leq 2\%$ 。

在一些实施例中，所述负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。作为金属箔片的示例，可采用铜箔。所述复合集流体可包括高分子材料基层以及形成于所述高分子材料基层至少一个表面上的金属材料层。作为示例，所述金属材料可包括铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银和银合金中的至少一种。作为示例，所述高分子材料基层可包括聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）和聚乙烯（PE）中的至少一种。

所述负极膜层通常是将负极浆料涂布在负极集流体上，经干燥、冷压而成的。所述负极浆料通常是将负极活性材料、可选的导电剂、可选地粘结剂、其他可选的助剂分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮（NMP）或去离子水，但不限于此。

所述负极极片并不排除除了所述负极膜层之外的其他附加功能层。例如在某些实施例中，本申请所述的负极极片还包括夹在所述负极集流体和所述负极膜层之间、设置在所述负极集流体表面的导电底涂层（例如由导电剂和粘结剂组成）。在另外一些实施例中，本申请所述的负极极片还包括覆盖在所述负极膜层表面的保护层。

[电解液]

在二次电池充放电过程中，活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出，电解液在正极极片和负极极片之间起到传导活性离子的作用。本申请对电解液的种类没有特别的限制，可根据实际需求进行选择。

所述电解液包括电解质盐和溶剂。所述电解质盐和所述溶剂的种类不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。

当本申请的二次电池为锂离子电池时，作为示例，所述电解质盐可包括但不限于六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）、四氟硼酸锂（ LiBF_4 ）、高氯酸锂（ LiClO_4 ）、六氟砷酸锂（ LiAsF_6 ）、双氟磺酰亚胺锂（ LiFSI ）、双三氟甲磺酰亚胺锂（ LiTFSI ）、三氟甲磺酸锂（ LiTFS ）、二氟草酸硼酸锂（ LiDFOB ）、二草酸硼酸锂（ LiBOB ）、二氟磷酸锂（ LiPO_2F_2 ）、二氟二草酸磷酸锂（ LiDFOP ）和四氟草酸磷酸锂（ LiTFOP ）中的至少一种。

当本申请的二次电池为钠离子电池时，作为示例，所述电解质盐可包括但不限于六氟磷酸钠（ NaPF_6 ）、四氟硼酸钠（ NaBF_4 ）、高氯酸钠（ NaClO_4 ）、六氟砷酸钠（ NaAsF_6 ）、双氟磺酰亚胺钠（ NaFSI ）、双三氟甲磺酰亚胺钠（ NaTFSI ）、三氟甲磺酸钠（ NaTFS ）、二氟草酸硼酸钠（ NaDFOB ）、二草酸硼酸钠（ NaBOB ）、二氟磷酸钠（ NaPO_2F_2 ）、二氟二草酸磷酸钠（ NaDFOP ）和四氟草酸磷酸钠（ NaTFOP ）中的至少一种。

作为示例，所述溶剂可包括但不限于碳酸乙烯酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二丙酯（DPC）、碳酸甲丙酯（MPC）、碳酸乙丙酯（EPC）、碳酸亚丁酯（BC）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）、甲酸甲酯（MF）、乙酸甲酯（MA）、乙酸乙酯（EA）、乙酸丙酯（PA）、丙酸甲酯（MP）、丙酸乙酯（EP）、丙酸丙酯（PP）、丁酸甲酯（MB）、丁酸乙酯（EB）、1,4-丁内酯（GBL）、环丁砜（SF）、二甲砜（MSM）、甲乙砜（EMS）和二乙砜（ESE）中的至少一种。

在一些实施例中，所述电解液中还可选地包括添加剂。例如，所述添加剂可以包括负极成膜添加剂，也可以包括正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温性能的添加剂、改善电池低温功率性能的添加剂等。

在一些实施例中，所述正极极片、所述隔离膜和所述负极极片可通过卷绕工艺和/或叠片工艺制成电极组件。

在一些实施例中，所述二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解液。

在一些实施例中，所述二次电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。所述二次电池的外包装也可以是软包，例如袋式软包。所述软包的材质可以是塑料，如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）和聚丁二酸丁二醇酯（PBS）中的至少一种。

本申请对二次电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。如图 1 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

在一些实施例中，如图 2 所示，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 用于盖设所述开口，以封闭所述容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺和/或叠片工艺形成电极组件 52。电极组件 52 封装于所述容纳腔。电解液浸润于电极组件 52 中。二次电池 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或多个，可根据需求来调节。

本申请的二次电池的制备方法是公知的。在一些实施例中，可将正极极片、隔离膜、负极极片和电解液组装形成二次电池。作为示例，可将正极极片、隔离膜、负极极片经卷绕工艺和/或叠片工艺形成电极组件，将电极组件置于外包装中，烘干后注入电解液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，得到二次电池。

在本申请的一些实施例中，根据本申请的二次电池可以组装成电池模块，电池模块所含二次电池的数量可以为多个，具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。

图 3 是作为一个示例的电池模块 4 的示意图。如图 3 所示，在电池模块 4 中，多个二次电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个二次电池 5 进行固定。

可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个二次电池 5 容纳于该容纳空间。

在一些实施例中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以根据电池包的应用和容量进行调节。

图 4 和图 5 是作为一个示例的电池包 1 的示意图。如图 4 和图 5 所示，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 用于盖设下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

用电装置

本申请实施方式第四方面提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请的二次电池、电池模块或电池包中的至少一种。所述二次电池、电池模块或电池包可以用作所述用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以但不限于移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、机动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等。

所述用电装置可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

图 6 是作为一个示例的用电装置的示意图。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、

或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

作为另一个示例的用电装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该用电装置通常要求轻薄化，可以采用二次电池作为电源。

5 实施例

下述实施例更具体地描述了本申请公开的内容，这些实施例仅仅用于阐述性说明，因为在本申请公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明，以下实施例中所报道的所有份、百分比和比值都是基于质量计，而且实施例中使用的所有试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得，并且可直接使用而无需进一步处理，以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

10 纳米纤维素 C1 的制备

纤维素粉末制备

将棉花短绒通过开棉机开松除渣后，使用 5 wt% 的 NaOH 水溶液在 150℃ 蒸煮 2 h，然后再顺序经过水洗除杂（水洗次数为 3 次）、次氯酸钠漂白、稀盐酸洗涤除杂、水洗除杂（水洗次数为 1 次）、驱水、气流干燥后，获得白度为 $\geq 85\%$ 的棉花纤维素粉末。

纤维素的酯化

将所获得的棉花纤维素粉末 1 kg 与 60 wt% 的硫酸水溶液 30 kg 混合，在 60 °C 下反应 1.5 h，反应结束后，再顺序经过水洗除杂（水洗次数为 3 次）、过滤、除酸除杂，获得具有磺酸基改性基团的纤维素纳米晶须。

20 纤维素的中和

用 10 wt% 的 NaOH 水溶液先将具有磺酸基改性基团的纤维素纳米晶须的 pH 调至中性，然后用研磨机高速处理 2.5 h 将其分散，研磨次数为 2 次，再使用高压均质机设备进行纳米级切割，得到平均长度为 425 nm、平均直径为 25 nm 的具有磺酸基改性基团的纳米纤维素 C1，并且磺酸基与羟基的摩尔比为 5:3。

25 纳米纤维素 C2 至 C10 的制备

纳米纤维素 C2 至 C10 按照与纳米纤维素 C1 类似的方法制备，不同之处详见表 1。

纳米纤维素 C11 的制备

纤维素粉末制备

将棉花短绒通过开棉机开松除渣后，使用 5 wt% 的 NaOH 水溶液在 150℃ 蒸煮 2 h，然后再顺序经过水洗除杂（水洗次数为 3 次）、次氯酸钠漂白、稀盐酸洗涤除杂、水洗除杂（水洗次数为 1 次）、驱水、气流干燥后，获得白度为 $\geq 85\%$ 的棉花纤维素粉末。在 10℃ 条件下，将获得的棉花纤维素粉末与 20 wt% 的 NaOH 水溶液混合，搅拌 2 h、过滤、水洗 2 次后，获得碱纤维素粉末。

纤维素的酯化

35 将所获得的碱纤维素粉末 50 g 与尿素 200 g 置于带油水分离器的三口反应器中，待尿素溶解后，再加入 5g 二甲苯，搅拌下升温至 137℃，反应 4 h 后终止，然后经过水洗（水洗次数为 3 次）、过滤、干燥，获得纤维素氨基甲酸酯。

纤维素的中和

将所获得的纤维素氨基甲酸酯溶解在 5 wt% 的 NaOH 水溶液中，得到均匀的纤维素氨

基甲酸酯溶液，然后用研磨机高速处理 2.5 h 将其分散，研磨次数为 2 次，再使用高压均质机设备进行纳米级切割，得到平均长度为 425 nm、平均直径为 25 nm 的具有胺基改性基团的纳米纤维素，并且胺基与羟基的摩尔比为 4:3。

5 改性基团与羟基的摩尔比可以通过以下方法测得：依据 GB/T 12008.3-2009 中的邻苯二甲酸酐法分别测试得到原料纤维素和改性纳米纤维素的羟值（与每克试样中羟基含量相当的氢氧化钾毫克数），得到的数值单位为 mg KOH/g，将其转化为 mmol/g，作为羟基含量。以原料纤维素的羟基含量减去改性纳米纤维素的羟基含量，即可得改性基团的含量（即被改性的羟基的含量），由此计算得到改性基团与羟基的摩尔比。

10 纳米纤维素 C12 至 C14 的制备

采用未改性纳米纤维素，产品型号为 CNWS-50，购自中科雷鸣（北京）科技有限公司，可以使用研磨机和/或高压均质机进一步处理，以获得具有不同平均直径和/或不同平均长度的纳米纤维素。具体详见表 1。

表 1

序号	酸或碱种类	改性溶液浓度	反应时间(h)	研磨次数	改性基团	改性基团与羟基摩尔比	平均直径(nm)	平均长度(nm)	长径比
C1	H ₂ SO ₄	60wt%	1.5	2	磺酸基	5:3	25	425	17.0
C2	H ₂ SO ₄	40wt%	0.5	2	磺酸基	1:5	50	425	8.5
C3	H ₂ SO ₄	40wt%	1.0	2	磺酸基	1:4	40	425	10.6
C4	H ₂ SO ₄	40wt%	1.2	2	磺酸基	2:3	35	425	12.1
C5	H ₂ SO ₄	80wt%	2.0	2	磺酸基	7:3	23	425	18.5
C6	H ₂ SO ₄	80wt%	3.0	2	磺酸基	4:1	20	425	21.3
C7	H ₂ SO ₄	80wt%	4.0	4	磺酸基	5:1	15	425	28.3
C8	醋酸	60wt%	1.5	2	羧酸基	6:3	25	425	17.0
C9	H ₃ PO ₄	70wt%	3.0	2	硼酸基	4:3	25	425	17.0
C10	H ₃ BO ₃	7wt%	3.0	2	磷酸基	4:3	25	425	17.0
C11	尿素	/	4.0	2	胺基	4:3	25	425	17.0
C12	/	/	/	/	/	/	25	425	17.0
C13	/	/	/	/	/	/	8	425	53.1
C14	/	/	/	/	/	/	25	2500	100.0

15 实施例 1

(1) 隔离膜的制备

S1，提供 PE 多孔基材：厚度为 4.8 μm，孔隙率为 39%。

20 S2，配制涂层浆料：将上述制备的纳米纤维素 C1、填料氧化铝（二次颗粒形貌，平均粒径 Dv50 为 140 nm，BET 比表面积为 30 m²/g）、粘结剂水溶液型聚丙烯酸按照质量比 20:79.1:0.9 在适量的溶剂去离子水中混合均匀，得到固含量为 35 wt% 的涂层浆料。

S3，涂布：将所配制的涂层浆料用涂布机涂布在 PE 多孔基材的两个表面上，通过干燥、分切工序，得到隔离膜。位于 PE 多孔基材单侧的涂层的面密度为 1.1 g/m²、厚度为 0.8 μm。涂布机包括凹版辊，凹版辊的线数为 175 LPI，涂布速度为 90 m/min，涂布线速比为 1.2，干燥温度为 55±5℃，干燥时间为 50 秒。

(2) 正极极片的制备

将正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)、导电剂炭黑 (Super P)、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按照质量比 96.2: 2.7: 1.1 在适量的溶剂 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中混合均匀, 得到正极浆料; 将正极浆料涂布于正极集流体铝箔上, 通过烘干、冷压、分条、裁切等工序, 得到正极极片。正极极片的面密度为 0.207 mg/mm^2 , 压实密度为 3.5 g/cm^3 。

(3) 负极极片的制备

将负极活性材料人造石墨、导电剂炭黑 (Super P)、粘结剂丁苯橡胶 (SBR) 和羧甲基纤维素钠 (CMC) 按照质量比 96.4: 0.7: 1.8: 1.1 在适量的溶剂去离子水中混合均匀, 得到负极浆料; 将负极浆料涂布于负极集流体铜箔上, 通过烘干、冷压、分条、裁切工序, 得到负极极片。负极极片的面密度为 0.126 mg/mm^2 , 压实密度为 1.7 g/cm^3 。

(4) 电解液的制备

将碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 按照质量比 30:70 进行混合得到有机溶剂, 将充分干燥的 LiPF_6 溶解于上述有机溶剂中配制成浓度为 1 mol/L 的电解液。

(5) 二次电池的制备

将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序堆叠并卷绕, 得到电极组件; 将电极组件置于外包装中, 干燥后注入电解液, 经过真空封装、静置、化成、整形等工序, 得到二次电池。

实施例 2-6

二次电池采用与实施例 1 类似的方法制备, 不同之处在于隔离膜的制备中纳米纤维素 C1 和填料的加入量不同, 具体参数详见表 2。

实施例 7-17

二次电池采用与实施例 1 类似的方法制备, 不同之处在于隔离膜的制备中采用的纳米纤维素种类不同, 具体参数详见表 1 和表 2。

实施例 18-21

二次电池采用与实施例 1 类似的方法制备, 不同之处在于隔离膜的制备中采用的填料氧化铝的比表面积不同, 具体参数详见表 2。

实施例 18 采用的填料氧化铝二次颗粒形貌, 平均粒径 D_{v50} 为 350 nm , BET 比表面积为 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 。实施例 19 采用的填料氧化铝二次颗粒形貌, 平均粒径 D_{v50} 为 175 nm , BET 比表面积为 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 。实施例 20 采用的填料氧化铝二次颗粒形貌, 平均粒径 D_{v50} 为 113 nm , BET 比表面积为 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 。实施例 21 采用的填料氧化铝二次颗粒形貌, 平均粒径 D_{v50} 为 85 nm , BET 比表面积为 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

实施例 22-26

二次电池采用与实施例 1 类似的方法制备, 不同之处在于隔离膜的制备中涂层的面密度不同, 具体参数详见表 2。

实施例 27-28

二次电池采用与实施例 1 类似的方法制备, 不同之处在于填料采用二次颗粒形貌的氧化铝 (平均粒径 D_{v50} 为 140 nm , BET 比表面积为 $30 \text{ m}^2/\text{g}$) 和一次颗粒形貌的氧化铝 (平均粒径 D_{v50} 为 600 nm , BET 比表面积为 $7 \text{ m}^2/\text{g}$) 的混合物, 具体加入量详见表 2。

对比例 1-4

二次电池采用与实施例 1 类似的方法制备，不同之处在于隔离膜的制备中采用的纳米纤维素种类不同以及采用的填料均为一次颗粒形貌的氧化铝（平均粒径 $Dv50$ 为 1000 nm，BET 比表面积为 $5\text{ m}^2/\text{g}$ ），具体参数详见表 1 和表 2。

5

表 2

序号	纳米纤维素						填料			面密度 (g/m^2)	涂层 厚度 H (μm)
	种类	改性基 团	改性基团 与羟基摩 尔比	平均直 径(nm)	平均长 度(nm)	wt%	种类	BET (m^2/g)	wt%		
实施例 1	C1	磺酸基	5:3	25	425	20	氧化铝	30	79.1	1.1	0.8
实施例 2	C1	磺酸基	5:3	25	425	6	氧化铝	30	93.1	1.1	0.8
实施例 3	C1	磺酸基	5:3	25	425	10	氧化铝	30	89.1	1.1	0.8
实施例 4	C1	磺酸基	5:3	25	425	30	氧化铝	30	69.1	1.1	0.8
实施例 5	C1	磺酸基	5:3	25	425	35	氧化铝	30	64.1	1.1	0.8
实施例 6	C1	磺酸基	5:3	25	425	40	氧化铝	30	59.1	1.1	0.8
实施例 7	C2	磺酸基	1:5	50	425	20	氧化铝	30	79.1	1.1	0.8
实施例 8	C3	磺酸基	1:4	40	425	20	氧化铝	30	79.1	1.1	0.8
实施例 9	C4	磺酸基	2:3	35	425	20	氧化铝	30	79.1	1.1	0.8
实施例 10	C5	磺酸基	7:3	23	425	20	氧化铝	30	79.1	1.1	0.8
实施例 11	C6	磺酸基	4:1	20	425	20	氧化铝	30	79.1	1.1	0.8
实施例 12	C7	磺酸基	5:1	15	425	20	氧化铝	30	79.1	1.1	0.8
实施例 13	C8	羧酸基	6:3	25	425	20	氧化铝	30	79.1	1.1	0.8
实施例 14	C9	硼酸基	4:3	25	425	20	氧化铝	30	79.1	1.1	0.8
实施例 15	C10	磷酸基	4:3	25	425	20	氧化铝	30	79.1	1.1	0.8
实施例 16	C11	胺基	4:3	25	425	20	氧化铝	30	79.1	1.1	0.8
实施例 17	C12	/	/	25	425	20	氧化铝	30	79.1	1.1	0.8
实施例 18	C1	磺酸基	5:3	25	425	20	氧化铝	15	79.1	1.1	0.8
实施例 19	C1	磺酸基	5:3	25	425	20	氧化铝	20	79.1	1.1	0.8
实施例 20	C1	磺酸基	5:3	25	425	20	氧化铝	35	79.1	1.1	0.8
实施例 21	C1	磺酸基	5:3	25	425	20	氧化铝	40	79.1	1.1	0.8
实施例 22	C1	磺酸基	5:3	25	425	20	氧化铝	30	79.1	0.4	0.8
实施例 23	C1	磺酸基	5:3	25	425	20	氧化铝	30	79.1	0.6	0.8
实施例 24	C1	磺酸基	5:3	25	425	20	氧化铝	30	79.1	0.8	0.8
实施例 25	C1	磺酸基	5:3	25	425	20	氧化铝	30	79.1	1.5	0.8
实施例 26	C1	磺酸基	5:3	25	425	20	氧化铝	30	79.1	1.8	0.8
实施例 27	C1	磺酸基	5:3	25	425	20	氧化铝	30+7	76.1 +3	1.1	0.8
实施例 28	C1	磺酸基	5:3	25	425	20	氧化铝	30+7	72.1 +7	1.1	0.8
对比例 1	C12	/	/	25	425	20	氧化铝	5	79.1	5	4
对比例 2	C12	/	/	25	425	20	氧化铝	5	79.1	2.3	2
对比例 3	C13	/	/	8	425	1	氧化铝	5	98.1	6.8	4
对比例 4	C14	/	/	25	2500	1	氧化铝	5	98.1	6.8	4

测试部分

(1) 隔离膜的水分含量测试

将空皿置于干燥箱中在 45 °C 加热 8 h 后,再置于干燥器内冷却 1 h。称取 0.08 g 至 0.1 g 隔离膜样品置于冷却后的空皿中,之后将空皿置于水分测定仪中在 170 °C 加热 10 min,测试隔离膜的水分含量。测试方法。采用卡尔费休水分测定法,测试仪器可以采用瑞士万通 831 型卡尔费休水分测定仪。

5 (2) 隔离膜的热收缩率测试

样品制备:将上述制备的隔离膜用冲压机冲切成宽度为 50 mm、长度为 100 mm 的样品,取 5 个平行样品放置在 A4 纸上并固定,再将装有样品的 A4 纸放置在厚度为 1 mm 至 5 mm 的瓦楞纸上。

10 样品测试:将鼓风式烘箱温度设置为 150 °C,待温度达到设定温度并稳定 30 min 后,将放置在瓦楞纸上面的 A4 纸放入鼓风式烘箱,开始计时,到达设定时间(本申请为 1 h)后,测量隔离膜的长度和宽度,数值分别标记为 a 和 b。

热收缩率计算:纵向(MD)热收缩率 $=[(100-a)/100] \times 100\%$,横向(TD)热收缩率 $=[(50-b)/50] \times 100\%$,取 5 个平行样品的平均值作为测试结果。

(3) 隔离膜的透气度测试

15 在 25 °C 下,测定 100 mL 空气通过隔离膜所需要的时间,取 5 个平行样品的平均值作为测试结果。测试仪器可以采用熊谷 KRK 王研式透气度测试仪。

(4) 二次电池的循环性能测试

20 在 25 °C 下,将二次电池以 1 C 恒流充电至 4.2 V,继续恒压充电至电流为 ≤ 0.05 C,此时二次电池为满充状态,记录此时的充电容量,即为第 1 圈充电容量;将二次电池静置 5 min 后,以 1 C 恒流放电至 2.8 V,此为一个循环充放电过程,记录此时的放电容量,即为第 1 圈放电容量。将二次电池按照上述方法进行循环充放电测试,记录每圈循环后的放电容量。二次电池 25 °C 循环 500 圈后的容量保持率(%) $=500$ 圈循环后的放电容量/第 1 圈放电容量 $\times 100\%$ 。

(5) 二次电池的高温存储性能测试

25 在 25 °C 下,将二次电池以 1 C 恒流充电至 4.2 V,继续恒压充电至电流为 ≤ 0.05 C,将二次电池静置 5 min 后,以 1 C 恒流放电至 2.8 V,记录此时的放电容量,即为存储前的容量。在 25 °C 下,将二次电池以 1 C 恒流充电到 4.2 V,继续恒压充电至电流为 ≤ 0.05 C,此时二次电池为满充状态,然后将二次电池放入 60 °C 的恒温箱,存储 30 天后取出,之后将二次电池以 1 C 恒流放电至 2.8 V,记录此时的放电容量,即为存储后的容量。二次电
30 池 60 °C 存储 30 天后的容量保持率(%) $=$ 存储后的容量/存储前的容量 $\times 100\%$ 。

(6) 二次电池的热箱测试

35 在 25 °C 下,将二次电池以 1 C 恒流充电至 4.2 V,继续恒压充电至电流为 ≤ 0.05 C,静置 5 min;然后在 DHG-9070A DHG 系列高温烘箱中带夹具测试各二次电池,以 5 °C/min 的速率从室温升至 80 ± 2 °C,保持 30 min;之后再以 5 °C/min 升温速度升温,每升温 5 °C,保温 30 min,直至二次电池失效。升温过程中监控二次电池表面温度变化,当温度开始急剧上升时对应的烘箱温度即为二次电池的热箱失效温度。二次电池的热箱失效温度越高,表明二次电池的热安全性能越好。

表 3

序号	水分含量 A (ppm)	A/H	150°C/1h 热收缩率(%)		透气度 (s/100mL)	二次电池的性能		
			MD	TD		25°C 循环 500 圈后的容量保持率 (%)	60°C 存储 30 天后的容量保持率 (%)	热箱失效温度
实施例 1	681	851	2.4	2.5	184	92.4	88.7	155.0°C
实施例 2	542	678	4.5	4.8	249	91.2	87.6	151.4°C
实施例 3	579	724	3.8	3.9	217	91.7	88.2	153.1°C
实施例 4	742	928	3.3	3.4	156	91.9	88.1	153.9°C
实施例 5	781	976	3.9	4.0	147	91.5	87.9	152.8°C
实施例 6	953	1191	4.6	4.8	133	90.3	86.8	151.2°C
实施例 7	984	1230	3.7	3.8	177	89.8	86.2	153.3°C
实施例 8	893	1116	3.3	3.5	180	90.2	86.5	153.8°C
实施例 9	782	978	2.8	2.9	182	91.3	87.6	154.5°C
实施例 10	539	674	2.9	3.0	191	91.7	87.9	154.1°C
实施例 11	452	565	3.5	3.7	271	90.8	87.2	153.5°C
实施例 12	433	541	4.1	4.2	296	89.9	86.1	152.4°C
实施例 13	729	911	2.6	2.7	180	91.9	88.3	154.7°C
实施例 14	701	876	3.0	3.1	185	92.1	88.5	154.6°C
实施例 15	724	905	2.8	2.9	179	91.5	87.8	154.5°C
实施例 16	719	899	3.2	3.4	182	91.7	88.1	153.9°C
实施例 17	997	1246	3.6	3.8	164	89.9	86.2	153.6°C
实施例 18	501	626	3.8	4.1	162	93.1	89.6	152.9°C
实施例 19	595	744	3.6	3.7	171	92.7	89.0	153.5°C
实施例 20	892	1115	2.0	2.2	236	90.0	86.3	155.4°C
实施例 21	947	1184	1.7	1.8	285	88.9	84.8	156.1°C
实施例 22	515	644	4.8	4.9	151	92.7	89.3	151.7°C
实施例 23	599	749	4.3	4.5	167	92.6	89.0	152.1°C
实施例 24	642	803	3.2	3.6	172	92.5	88.9	153.8°C
实施例 25	857	1071	2.1	2.4	201	90.6	86.8	155.6°C
实施例 26	954	1193	1.7	2.0	243	89.8	86.3	156.2°C
实施例 27	601	751	2.2	2.4	172	93.5	89.6	155.4°C
实施例 28	589	736	2.5	2.7	169	94.3	90.4	155.2°C
对比例 1	6315	1579	8.7	8.3	253	84.9	80.7	147.6°C
对比例 2	3249	1625	10.6	10.7	225	84.5	80.2	145.5°C
对比例 3	794	199	12.1	12.2	273	86.6	82.9	144.8°C
对比例 4	785	196	11.7	11.8	267	87.1	83.4	144.4°C

由表 3 可见，实施例 1-28 通过在隔离膜的多孔基材的两个表面设置包含纳米纤维素和填料的涂层，并控制隔离膜水分含量与涂层厚度的比值满足 $250 \leq A/H \leq 1500$ ，可以使减薄的隔离膜在具有低水分含量的同时还具有高耐热性和高透气度，进而能够使二次电

5 池兼顾高热安全性能和长使用寿命，二次电池的热箱失效温度在 150°C 以上，二次电池 25 °C 循环 500 圈后的容量保持率在 88% 以上，二次电池 60 °C 存储 30 天后的容量保持率在 84% 以上。

需要说明的是，本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包

10 含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领

域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

权 利 要 求 书

1. 一种隔离膜，包括多孔基材和设置在所述多孔基材的至少一个表面上的涂层，其中，所述涂层包括纳米纤维素和填料，所述隔离膜的水分含量为 A ppm，所述涂层的厚度为 H μm ，并且所述隔离膜满足 $250 \leq A/H \leq 1500$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的隔离膜，其中，
 $500 \leq A/H \leq 1500$ ，可选地， $600 \leq A/H \leq 1000$ ；和/或，
 $400 \leq A \leq 1000$ ，可选地， $500 \leq A \leq 800$ ；和/或，
 $0 < H \leq 1.5$ ，可选地， $0.2 \leq H \leq 0.8$ 。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的隔离膜，其中，所述纳米纤维素包括纤维素纳米纤维、纤维素纳米晶须和细菌纳米纤维素中的至少一种，可选为纤维素纳米晶须。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的隔离膜，其中，所述纳米纤维素包括未改性纳米纤维素和改性纳米纤维素中的至少一种，可选为改性纳米纤维素，
可选地，所述改性纳米纤维素包括改性基团，且所述改性基团包括胺基、羧酸基、醛基、磺酸基、硼酸基和磷酸基中的至少一种，进一步可选地包括磺酸基、硼酸基和磷酸基中的至少一种；和/或，
可选地，所述改性纳米纤维素包括羟基和改性基团，且所述改性基团与所述羟基的摩尔比为 1:4 至 4:1，进一步可选为 2:3 至 7:3。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的隔离膜，其中，所述纳米纤维素满足如下条件 (1) 至 (5) 中的至少一者：
(1) 所述纳米纤维素的长径比为 5 至 80，可选为 10 至 40；
(2) 所述纳米纤维素的平均直径为 10 nm 至 40 nm，可选为 10 nm 至 35 nm；
(3) 所述纳米纤维素的平均长度为 100 nm 至 600 nm，可选为 200 nm 至 500 nm；
(4) 所述纳米纤维素的平均分子量为 10000 至 60000，可选为 30000 至 50000；
(5) 所述纳米纤维素的平衡聚合度为 150 DP 至 300 DP，可选为 200 DP 至 250 DP。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的隔离膜，其中，
所述涂层中的所述纳米纤维素的含量为 6 wt% 至 35 wt%，可选为 10 wt% 至 30 wt%，基于所述涂层的总重量计；和/或，
所述涂层中的所述填料的含量为 ≥ 60 wt%，可选为 65 wt% 至 90 wt%，基于所述涂层的总重量计。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的隔离膜，其中，
所述填料包括选自无机颗粒和有机颗粒中的至少一种；和/或，
所述填料的分解温度在 200 °C 以上。
8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的隔离膜，其中，所述填料包括第一填料，所述第一填料为由一次颗粒团聚形成的二次颗粒形貌；
可选地，所述第一填料满足如下条件 (1) 至 (5) 中的至少一者：
(1) 所述第一填料的含量为 50 wt% 至 100 wt%，可选为 90 wt% 至 99 wt%，基于所述填料的总重量计；
(2) 所述第一填料的平均粒径 D_{v50} 为 ≤ 200 nm，可选为 50 nm 至 200 nm；

(3) 所述第一填料的 BET 比表面积为 $\geq 20 \text{ m}^2/\text{g}$, 可选为 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $50 \text{ m}^2/\text{g}$;

(4) 所述第一填料包括二次颗粒形貌的无机颗粒, 且所述二次颗粒形貌的无机颗粒的晶型包括 α 晶型、 θ 晶型、 γ 晶型和 η 晶型中的至少两种, 可选地包括 α 晶型、 θ 晶型和 γ 晶型中的至少两种;

5 (5) 所述第一填料包括二次颗粒形貌的无机颗粒, 所述二次颗粒形貌的无机颗粒的晶型包括 θ 晶型, 且 θ 晶型的含量为 $\geq 50 \text{ wt} \%$, 可选为 $60 \text{ wt} \%$ 至 $85 \text{ wt} \%$, 基于所述二次颗粒形貌的无机颗粒的总重量计。

9. 根据权利要求 8 所述的隔离膜, 其中, 所述填料还包括第二填料, 所述第二填料为一次颗粒形貌;

10 可选地, 所述第二填料满足如下条件 (1) 至 (5) 中的至少一者:

(1) 所述第二填料的含量为 $\leq 50 \text{ wt} \%$, 可选为 $1 \text{ wt} \%$ 至 $10 \text{ wt} \%$, 基于所述填料的总重量计;

(2) 所述第二填料的平均粒径 D_{v50} 为 100 nm 至 800 nm , 可选为 200 nm 至 400 nm ;

(3) 所述第二填料的 BET 比表面积为 $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$, 可选为 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $9 \text{ m}^2/\text{g}$;

15 (4) 所述第二填料包括一次颗粒形貌的无机颗粒, 所述一次颗粒形貌的无机颗粒的晶型包括 α 晶型和 γ 晶型中的至少一种, 可选地包括 α 晶型;

(5) 所述第二填料包括一次颗粒形貌的无机颗粒, 所述一次颗粒形貌的无机颗粒的晶型包括 α 晶型, 且 α 晶型的含量为 $\geq 90 \text{ wt} \%$, 可选为 $95 \text{ wt} \%$ 至 $100 \text{ wt} \%$, 基于所述一次颗粒形貌的无机颗粒的总重量计。

20 10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的隔离膜, 其中, 所述涂层还包括非颗粒状的粘结剂,

可选地, 所述非颗粒状的粘结剂包括水溶液型粘结剂;

可选地, 所述涂层中的所述非颗粒状的粘结剂的含量为 $< 1 \text{ wt} \%$, 基于所述涂层的总重量计。

25 11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的隔离膜, 其中,

所述多孔基材的厚度为 $\leq 6 \mu\text{m}$, 可选为 $3 \mu\text{m}$ 至 $5 \mu\text{m}$; 和/或,

所述多孔基材的孔隙率为 32% 至 48% , 可选为 34% 至 39% ; 和/或,

所述涂层的面密度为 $0.6 \text{ g}/\text{m}^2$ 至 $1.5 \text{ g}/\text{m}^2$, 可选为 $0.8 \text{ g}/\text{m}^2$ 至 $1.1 \text{ g}/\text{m}^2$ 。

30 12. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的隔离膜, 其中, 所述隔离膜还包括粘接层, 所述粘接层设置在所述涂层的至少一部分表面上, 所述粘接层包括颗粒状的粘结剂, 可选地, 所述颗粒状的粘结剂包括丙烯酸酯类单体均聚物或共聚物、丙烯酸类单体均聚物或共聚物、含氟烯烃单体均聚物或共聚物中的至少一种。

13. 根据权利要求 1-12 中任一项所述的隔离膜, 其中, 所述隔离膜满足如下条件 (1) 至 (9) 中的至少一者:

35 (1) 所述隔离膜在 150°C 、 1 h 下的纵向热收缩率为 $\leq 5\%$, 可选为 0.5% 至 4% ;

(2) 所述隔离膜在 150°C 、 1 h 的横向热收缩率为 $\leq 5\%$, 可选为 0.5% 至 4% ;

(3) 所述隔离膜的穿孔强度为 $\geq 350 \text{ gf}$, 可选为 370 gf 至 450 gf ;

(4) 所述隔离膜的纵向拉伸强度为 $\geq 2000 \text{ kg}/\text{cm}^2$, 可选为 $2500 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 至 $4500 \text{ kg}/\text{cm}^2$;

(5) 所述隔离膜的横向拉伸强度为 $\geq 2000 \text{ kg}/\text{cm}^2$, 可选为 $2500 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 至 $4500 \text{ kg}/\text{cm}^2$;

(6) 所述隔离膜的透气度为 $\leq 300\text{s}/100\text{mL}$ ，可选为 $100\text{s}/100\text{mL}$ 至 $200\text{s}/100\text{mL}$ ；

(7) 所述隔离膜的孔隙率为 30% 至 45% ，可选为 32% 至 36% ；

(8) 所述隔离膜的润湿长度为 $\geq 30\text{ mm}$ ，可选为 30 mm 至 80 mm ；

(9) 所述隔离膜的润湿速度为 $\geq 3\text{ mm/s}$ ，可选为 3 mm/s 至 10 mm/s 。

5 14. 一种制备权利要求 1-13 中任一项所述的隔离膜的方法，包括以下步骤：S1，提供多孔基材；S2，配制涂层浆料：将纳米纤维素和填料按照预定比例在溶剂中混合，配制

10 成所述涂层浆料；S3，涂布：将所述涂层浆料涂布于所述多孔基材的至少一个表面上，形成涂层并干燥，获得隔离膜，

其中，所述隔离膜包括多孔基材和设置在所述多孔基材的至少一个表面上的涂层，

10 所述涂层包括纳米纤维素和填料，所述隔离膜的水分含量为 $A\text{ ppm}$ ，所述涂层的厚度为 $H\text{ }\mu\text{m}$ ，并且所述隔离膜满足 $250 \leq A/H \leq 1500$ 。

15 15. 根据权利要求 14 所述的方法，其中，所述涂布步骤满足如下条件 (1) 至 (5) 中的至少一者：

(1) 所述涂布采用涂布机，所述涂布机包括凹版辊，所述凹版辊的线数为 100 LPI 至

15 300 LPI ，可选为 125 LPI 至 190 LPI ；

(2) 所述涂布速度为 30 m/min 至 120 m/min ，可选为 60 m/min 至 90 m/min ；

(3) 所述涂布的线速比为 0.8 至 2.5 ，可选为 0.8 至 1.5 ；

(4) 所述干燥温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $70\text{ }^\circ\text{C}$ ，可选为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ ；

(5) 所述干燥时间为 10 秒 至 120 秒 ，可选为 20 秒 至 80 秒 。

20 16. 根据权利要求 14 或 15 所述的方法，还包括以下步骤：S4，二次涂布：将包含颗粒状的粘结剂的浆料涂布在所述涂层的至少一部分表面上，干燥后形成粘接层。

17. 一种二次电池，包括权利要求 1-13 中任一项所述的隔离膜或通过权利要求 14-16 中任一项所述的方法制备的隔离膜。

18. 一种用电装置，包括权利要求 17 所述的二次电池。

1/2

5

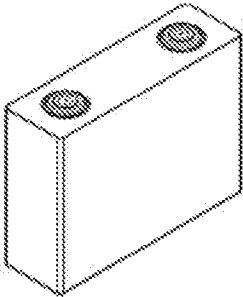


图 1

5

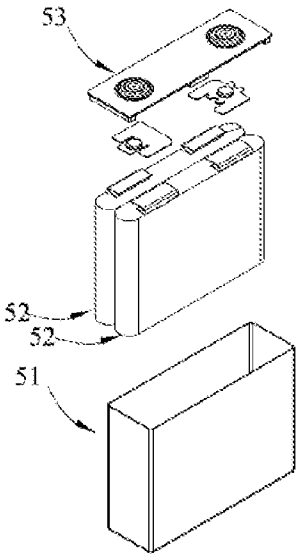


图 2

4

5

5

5

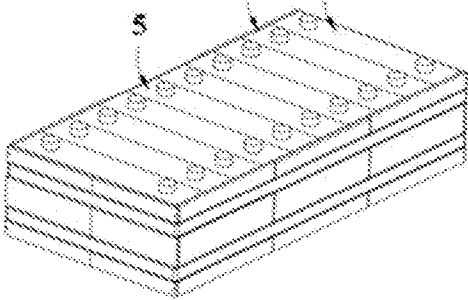


图 3

2/2

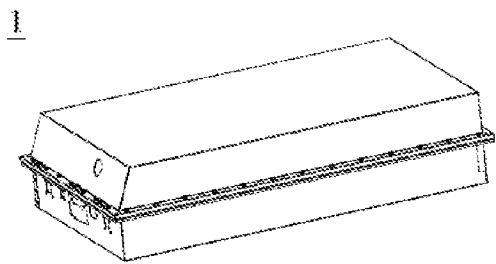


图 4

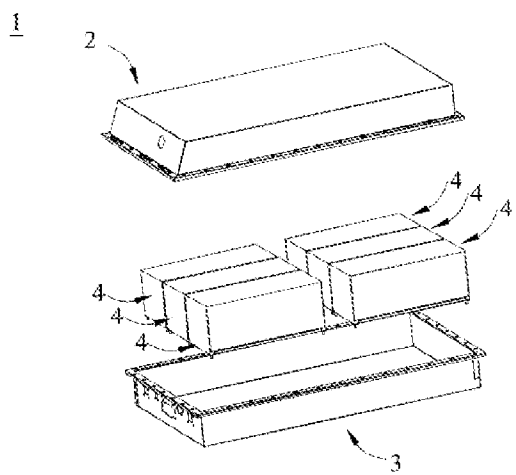


图 5

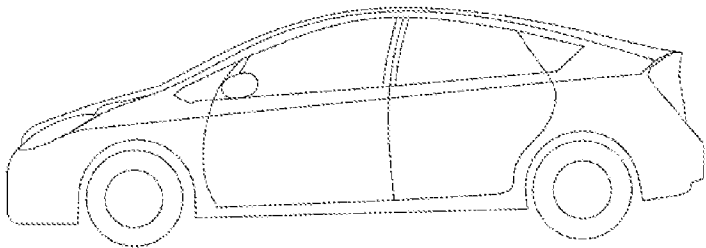


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/112589

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 50/449(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)

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: 电池, 隔膜, 隔离膜, 隔件, 隔板, 分隔, 涂层, 纤维素, 水分, 含水量, 含水率, 水含量, 厚度, 无机, 陶瓷, 润湿, battery, separator, diaphragm, membrane, coat+, layer, film, cellulose, moisture, water, content, thickness, inorganic, ceramic, wett+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110233223 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 13 September 2019 (2019-09-13) description, paragraphs 27-124	1-18
Y	CN 110233223 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 13 September 2019 (2019-09-13) description, paragraphs 27-124	3-5
Y	JP 2018063924 A (OJI HOLDINGS CORP.) 19 April 2018 (2018-04-19) description, paragraphs 14-118	3-5
Y	CN 103329311 A (TOKUSHU TOKAI PAPER CO., LTD.) 25 September 2013 (2013-09-25) description, paragraphs 51-56	3-4
A	CN 103947010 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 23 July 2014 (2014-07-23) entire document	1-18
A	WO 2013146811 A1 (TORAY INDUSTRIES INC.) 03 October 2013 (2013-10-03) entire document	1-18
A	CN 101512792 A (MAXELL, LTD.) 19 August 2009 (2009-08-19) entire document	1-18



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

04 December 2022

Date of mailing of the international search report

16 December 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/CN2022/112589

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109671894 A (BENQ MATERIALS (WUHU) CORP. et al.) 23 April 2019 (2019-04-23) entire document	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/112589

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110233223	A	13 September 2019	HU	E059000	T2	28 September 2022
				KR	20190105881	A	18 September 2019
				JP	2022095981	A	28 June 2022
				US	2019280274	A1	12 September 2019
				JP	2019160792	A	19 September 2019
				PL	3537503	T3	16 August 2022
				EP	3537503	A1	11 September 2019
JP	2018063924	A	19 April 2018	None			
CN	103329311	A	25 September 2013	KR	20130091781	A	19 August 2013
				TW	201332192	A	01 August 2013
				JP	5445885	B2	19 March 2014
				RU	2535205	C1	10 December 2014
				EP	2648245	A1	09 October 2013
				BR	112013018609	A2	18 October 2016
				MX	332490	B	18 August 2015
				CA	2824635	A1	18 April 2013
				WO	2013054888	A1	18 April 2013
				MX	2013008028	A	02 December 2013
				US	2014072878	A1	13 March 2014
				EP	2648245	A4	25 December 2013
				HK	1188649	A0	09 May 2014
				IN	201305890	P1	05 December 2014
				JP	WO2013054888	A1	30 March 2015
CN	103947010	A	23 July 2014	US	2014308566	A1	16 October 2014
				WO	2013077162	A1	30 May 2013
				TW	201322526	A	01 June 2013
				EP	2784842	A1	01 October 2014
				JP	WO2013077162	A1	27 April 2015
				EP	2784842	A4	06 May 2015
WO	2013146811	A1	03 October 2013	KR	20140144192	A	18 December 2014
				CN	104205417	A	10 December 2014
				JP	WO2013146811	A1	14 December 2015
CN	101512792	A	19 August 2009	JP	2013030497	A	07 February 2013
				CN	103165842	A	19 June 2013
				JP	2009224341	A	01 October 2009
				US	2011003209	A1	06 January 2011
				JP	WO2008029922	A1	21 January 2010
				KR	20110002889	A	10 January 2011
				KR	20090051085	A	20 May 2009
				WO	2008029922	A1	13 March 2008
				JP	2010157521	A	15 July 2010
CN	109671894	A	23 April 2019	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/112589

A. 主题的分类 H01M 50/449(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)) CNPAT, WPI, EPDOC, CNKI: 电池, 隔膜, 隔离膜, 隔件, 隔板, 分隔, 涂层, 纤维素, 水分, 含水量, 含水率, 水含量, 厚度, 无机, 陶瓷, 润湿, battery, separator, diaphragm, membrane, coat+, layer, film, cellulose, moisture, water, content, thickness, inorganic, ceramic, wett+																										
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>X</td> <td>CN 110233223 A (三星SDI株式会社) 2019年9月13日 (2019 - 09 - 13) 说明书第27-124段</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110233223 A (三星SDI株式会社) 2019年9月13日 (2019 - 09 - 13) 说明书第27-124段</td> <td>3-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2018063924 A (OJI HOLDINGS CORP.) 2018年4月19日 (2018 - 04 - 19) 说明书第14-118段</td> <td>3-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103329311 A (特种东海制纸株式会社) 2013年9月25日 (2013 - 09 - 25) 说明书第51-56段</td> <td>3-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103947010 A (日产自动车株式会社) 2014年7月23日 (2014 - 07 - 23) 全文</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013146811 A1 (TORAY INDUSTRIES INC.) 2013年10月3日 (2013 - 10 - 03) 全文</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101512792 A (日立麦克赛尔株式会社) 2009年8月19日 (2009 - 08 - 19) 全文</td> <td>1-18</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	X	CN 110233223 A (三星SDI株式会社) 2019年9月13日 (2019 - 09 - 13) 说明书第27-124段	1-18	Y	CN 110233223 A (三星SDI株式会社) 2019年9月13日 (2019 - 09 - 13) 说明书第27-124段	3-5	Y	JP 2018063924 A (OJI HOLDINGS CORP.) 2018年4月19日 (2018 - 04 - 19) 说明书第14-118段	3-5	Y	CN 103329311 A (特种东海制纸株式会社) 2013年9月25日 (2013 - 09 - 25) 说明书第51-56段	3-4	A	CN 103947010 A (日产自动车株式会社) 2014年7月23日 (2014 - 07 - 23) 全文	1-18	A	WO 2013146811 A1 (TORAY INDUSTRIES INC.) 2013年10月3日 (2013 - 10 - 03) 全文	1-18	A	CN 101512792 A (日立麦克赛尔株式会社) 2009年8月19日 (2009 - 08 - 19) 全文	1-18
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 110233223 A (三星SDI株式会社) 2019年9月13日 (2019 - 09 - 13) 说明书第27-124段	1-18																								
Y	CN 110233223 A (三星SDI株式会社) 2019年9月13日 (2019 - 09 - 13) 说明书第27-124段	3-5																								
Y	JP 2018063924 A (OJI HOLDINGS CORP.) 2018年4月19日 (2018 - 04 - 19) 说明书第14-118段	3-5																								
Y	CN 103329311 A (特种东海制纸株式会社) 2013年9月25日 (2013 - 09 - 25) 说明书第51-56段	3-4																								
A	CN 103947010 A (日产自动车株式会社) 2014年7月23日 (2014 - 07 - 23) 全文	1-18																								
A	WO 2013146811 A1 (TORAY INDUSTRIES INC.) 2013年10月3日 (2013 - 10 - 03) 全文	1-18																								
A	CN 101512792 A (日立麦克赛尔株式会社) 2009年8月19日 (2009 - 08 - 19) 全文	1-18																								
☒ 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12月4日		2022年12月16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		张瑞雪 电话号码 86-(10)-53961476																								

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 109671894 A (明基材料芜湖有限公司 等) 2019年4月23日 (2019 - 04 - 23) 全文	1-18

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/112589

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	110233223	A	2019年9月13日	HU	E059000	T2	2022年9月28日
				KR	20190105881	A	2019年9月18日
				JP	2022095981	A	2022年6月28日
				US	2019280274	A1	2019年9月12日
				JP	2019160792	A	2019年9月19日
				PL	3537503	T3	2022年8月16日
				EP	3537503	A1	2019年9月11日
JP	2018063924	A	2018年4月19日	无			
CN	103329311	A	2013年9月25日	KR	20130091781	A	2013年8月19日
				TW	201332192	A	2013年8月1日
				JP	5445885	B2	2014年3月19日
				RU	2535205	C1	2014年12月10日
				EP	2648245	A1	2013年10月9日
				BR	112013018609	A2	2016年10月18日
				MX	332490	B	2015年8月18日
				CA	2824635	A1	2013年4月18日
				WO	2013054888	A1	2013年4月18日
				MX	2013008028	A	2013年12月2日
				US	2014072878	A1	2014年3月13日
				EP	2648245	A4	2013年12月25日
				HK	1188649	A0	2014年5月9日
				IN	201305890	P1	2014年12月5日
				JP	W02013054888	A1	2015年3月30日
CN	103947010	A	2014年7月23日	US	2014308566	A1	2014年10月16日
				WO	2013077162	A1	2013年5月30日
				TW	201322526	A	2013年6月1日
				EP	2784842	A1	2014年10月1日
				JP	W02013077162	A1	2015年4月27日
				EP	2784842	A4	2015年5月6日
WO	2013146811	A1	2013年10月3日	KR	20140144192	A	2014年12月18日
				CN	104205417	A	2014年12月10日
				JP	W02013146811	A1	2015年12月14日
CN	101512792	A	2009年8月19日	JP	2013030497	A	2013年2月7日
				CN	103165842	A	2013年6月19日
				JP	2009224341	A	2009年10月1日
				US	2011003209	A1	2011年1月6日
				JP	W02008029922	A1	2010年1月21日
				KR	20110002889	A	2011年1月10日
				KR	20090051085	A	2009年5月20日
				WO	2008029922	A1	2008年3月13日
				JP	2010157521	A	2010年7月15日
CN	109671894	A	2019年4月23日	无			