

(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7月6日 (06.07.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/123205 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 50/449 (2021.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2021/143069

(22) 国际申请日:

2021年12月30日 (30.12.2021)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(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: 洪海艺 (HONG, Haiyi); 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)。

(74) 代理人: 北京尚诚知识产权代理有限公司 (SHANGCHENG & PARTNERS); 中国北京市西城区平安里西大街28号光大国际中心18层1801, Beijing 100034 (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, 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, 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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: SEPARATOR AND PREPARATION METHOD THEREFOR, SECONDARY BATTERY COMPRISING SEPARATOR, AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 隔离膜及其制备方法以及包含该隔离膜的二次电池和用电装置

(57) Abstract: The present application provides a separator and a preparation method therefor, a secondary battery comprising the separator, and an electric device. The separator comprises: a porous separator substrate and a pressure-sensitive coating that is coated on at least one surface of the separator substrate, wherein the pressure-sensitive coating comprises 40-90 wt% of first organic particles, 10-20 wt% of a pressure-sensitive adhesive polymer, and an optional 0-50 wt % of second organic particles; and the pressure-sensitive adhesive polymer comprises an adhesive polymer and a plasticizer. The separator provided in the present invention has good ionic conductivity and adhesive properties at room temperature, does not generate a bonding effect under the effect of a pressure less than or equal to 1 MPa, can evidently generate a bonding effect under the effect of a pressure greater than or equal to 2 MPa, and can evidently improve the structural stability and ionic conductivity of an electrochemical device.

(57) 摘要: 本申请提供了一种隔离膜及其制备方法以及包含该隔离膜的二次电池和用电装置。其中所述隔离膜包括: 多孔的隔离膜基体和涂布在所述隔离膜基体的至少一个表面上的压力敏感涂层, 该压力敏感涂层包括40-90wt%的第一有机颗粒和10-20wt%的压力敏感型粘合剂聚合物, 和任选的0-50wt%的第二有机颗粒; 且其中所述压力敏感型粘合剂聚合物包括粘合剂聚合物和增塑剂。本发明提供的隔离膜在常温下具有良好的导离子能力和粘接性能, 其在 $\leq 1\text{MPa}$ 的压力作用下不会发生粘接作用, 而在 $\geq 2\text{MPa}$ 压力作用下会明显发生粘接作用, 能够明显改善电化学器件结构稳定性和离子传导。

WO 2023/123205 A1

隔离膜及其制备方法以及包含该隔离膜的二次电池和用电装置

技术领域

本申请涉及电池技术领域，尤其涉及一种隔离膜及其制备方法以及包含该隔离膜的二次电池和用电装置。

背景技术

在电化学器件的电芯制造过程中，极片与隔离膜在转移过程中不可避免的会发生错位，轻则会导致极片互相接触导致电芯报废，重则极片在满充后打皱严重影响动力学性能，并降低电芯安全性能。因此目前会在隔离膜上涂敷粘接涂层，并且在电化学器件的极片与隔离膜的第一道复合中，通常会在适当的压力作用下进行预压，保证电化学器件的极片与隔离膜在进入下一道工序前有一定粘接，但是由于生产效率的要求，此时的压力及作用时间都不能满足电化学器件的极片与隔离膜达到适当的粘接。

为了解决上述问题，隔离膜上的粘接涂层使用 DSC 熔点很低的粘接物质时，需要考虑如下难题：隔离膜是软物质，为了方便电化学器件的高效率使用及中途运输，隔离膜通常是以圆型卷筒为载体，在一定力的作用下，在其上卷绕成卷，此时隔离膜层与层紧密接触且有一定的压力作用，如果隔离膜上的 DSC 熔点过低常常会导致隔膜层与层之间粘接在一起，不利于后续极片与隔离膜的高速复合。

发明内容

本申请是鉴于上述课题而进行的，其目的在于，提供一种压力敏感型隔离膜及其制备方法，以及包含该压力敏感型隔离膜的二次电池。进一步地，本申请的目的还在于提供包含该二次电池的用电装置。

为了实现上述目的，本申请的第一方面提供一种隔离膜，其为压力敏感型隔离膜，该隔离膜可包括：多孔的隔离膜基体和涂布在所述隔离膜基体的至少一个表面上的压力敏感涂层，其包括 40-90 wt% 的第一有机颗粒和 10-20 wt% 的压力敏感型粘合剂聚合物，和任选的 0-50 wt% 的第二有机颗粒；其中所述压力敏感型粘合剂聚合物可包括粘合剂聚合物和增塑剂。该隔离膜具有良好的压敏特性，其在 ≤ 1 MPa 作用下粘接力在 0.23 N/m 以下，尤其是在 0.1N/m 以下，因此可以避免隔离膜在收卷及存储过程中的层与层之间的粘接，

其在 ≥ 2 MPa 压力作用下能够与极片发生明显的粘接作用,因此在使用该隔离膜制备电芯时,在常温条件,适当压力下即可将极片与隔离膜紧密贴合。

在一些实施方式中,所述压力敏感型粘合剂聚合物中包括的粘合剂聚合物和增塑剂的质量比可为(4-19):1,可选为(4-11):1。压力敏感型粘合剂聚合物中包括的增塑剂的相对含量在上述范围内,能够保证极片与隔离膜在一定压力作用下获得较大的粘接力,并且不会导致隔离膜的电阻增加,二次电池的循环性能下降。

在一些实施方式中,所述压力敏感型粘合剂聚合物可为核壳结构,在所述核壳结构的内核和外壳中均可包括粘合剂聚合物和增塑剂,其中在内核结构中所述粘合剂聚合物和增塑剂的质量比可为(2-5):1,可选为(3-4):1,在外壳结构中所述粘合剂聚合物和增塑剂的质量比可为(6-10):1,可选为(7-9):1。核壳结构的内核与外壳都主要是由粘合剂聚合物和增塑剂组成,可以进一步提高压力敏感型粘合剂聚合物的压敏性能,从而进一步提升隔离膜的动力学性能。

在一些实施方式中,一部分所述增塑剂接枝在所述粘合剂聚合物上。可选地,基于所述增塑剂的重量,至少 5 wt%的增塑剂接枝在所述粘合剂聚合物上。当一部分所述增塑剂接枝在所述粘合剂聚合物上时,能够防止增塑剂在循环过程中大量迁移到电解液中,消耗电解液的多种功能添加剂,增加隔离膜电阻值,影响电芯的动力学性能。

在一些实施方式中,所述压力敏感型粘合剂聚合物的平均粒径可为 0.5-3.0 μm ,可选为 0.8-2.0 μm 。合适粒径的压力敏感型粘合剂聚合物有助于其在第一有机颗粒或者第一有机颗粒和第二有机颗粒两者上均匀分布,有助于在一定压力下其内核和外壳与极片粘接的发挥,及对隔离膜阻值的有效改进。

在一些实施方式中,所述压力敏感型粘合剂聚合物的 DSC 熔点可为-50 $^{\circ}\text{C}$ -100 $^{\circ}\text{C}$,可选为-45 $^{\circ}\text{C}$ -60 $^{\circ}\text{C}$;当所述压力敏感型粘合剂聚合物的 DSC 熔点在上述范围内,能够保证在常温下的粘结力,避免在 1 MPa 下粘接力过大造成隔离膜收卷粘接;同时避免在常温 2 MPa 下粘接力过小造成隔离膜与极片粘接较弱,不利于电芯整形。

在一些实施方式中,所述粘合剂聚合物可包括由包含以下的第一单体中的至少一种、第二单体中的至少一种、第三单体中的至少一种和反应型分散剂中的至少一种的反应单体混合物共聚形成的共聚物:

第一单体：其熔点一般高于 80℃，可包括丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯、羟甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、苯乙烯、丙烯腈；

第二单体：其熔点一般不超过 80℃，可包括丙烯酸 C4-C22 烷基酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯（异辛酯）、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸-2-羟乙酯、丙烯酸-2-羟丙酯、甲基丙烯酸亚乙基脲乙酯、甲基丙烯酸双环戊烯乙氧基酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、甲基丙烯酸亚乙基脲乙酯、甲基丙烯酸丙烯酯、甲基丙烯酸双环戊烯乙氧基酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯、甲基丙烯酸三氟乙酯；

第三单体：其为交联单体，含有羟基、氨基、双键中的至少一个，可包括甲基丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸-2-羟丙酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-羟甲基丙烯酰胺、N-丁氧甲基（甲基）丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺（DAAM）、甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯（AAEM）、二乙烯基苯、环氧值在 0.35-0.50 的环氧树脂、二乙烯苯；

反应型分散剂：其可包括聚乙烯醇、聚丙烯醇、聚丙烯乙二醇、聚乙二醇、聚乙烯醇醇。可选地，这些反应型分散剂的醇解度 $\geq 85\%$ ，平均聚合度 400-2000；优选醇解度 $\geq 88\%$ ，平均聚合度 500-1600。

当所述粘合剂聚合物包括由包含上述的第一单体中的至少一种、第二单体中的至少一种、第三单体中的至少一种和反应型分散剂中的至少一种的反应单体混合物共聚形成的共聚物时，能够确保所述粘合剂聚合物合适的溶胀和粘接，保证压力敏感型粘结剂聚合物有适合的溶胀、压敏性和粘接性能，同时有合适的弹性模量，保证电芯的整形效果、动力学性能和安全性能。

在一些实施方式中，所述增塑剂可选自以下中的一种或几种：甘油 C4-C10 烷基二醚或者单醚、甘油 C4-C10 羧酸单酯或者二酯、丙二醇 C4-C10 烷基单醚、甘油。

在一些实施方式中，所述压力敏感涂层的平均厚度可为 2-20 μm ，可选为

2-15 μm 。

在一些实施方式中，所述第一有机颗粒的平均粒径可为 5-30 μm ，可选为 5-20 μm 。由此第一有机颗粒具有较大的平均粒径，一方面可以增加极片和隔离膜的有效接触面积，进而大幅提升极片和隔离膜的粘接作用；另一方面可以避免这些有机颗粒渗入在隔离膜基体上形成的孔中，同时大尺寸存在相对较大的空隙，因此还可以解决隔离膜的透气性差的问题，并降低了小颗粒堵住隔离膜孔洞的可能性，避免造成内阻增加的风险。另外，由于第一有机颗粒具有较大的平均粒径，有一定的压缩能力，当其存在于电芯拐角处时可以有效提供拐角的应力释放空间。

在一些实施方式中，所述第一有机颗粒的 DSC 熔点可为 -50 $^{\circ}\text{C}$ -200 $^{\circ}\text{C}$ ，可选为 -40 $^{\circ}\text{C}$ -160 $^{\circ}\text{C}$ ，所述第一有机颗粒的 DSC 熔点在上述范围内，能够耐受电解液溶胀，一方面，不会消耗过多电解液，残留单体不易被电解液泡出堵住隔膜，从而影响电芯的动力学性能。另一方面，不会导致隔离膜与极片的粘接大幅下降，并且极片不易被第一有机颗粒压损导致安全性能下降。

在一些实施方式中，所述第一有机颗粒的重均分子量可为 $300 \times 10^3 \text{ g/mol}$ - $800 \times 10^3 \text{ g/mol}$ ，可选为 $400 \times 10^3 \text{ g/mol}$ - $650 \times 10^3 \text{ g/mol}$ 。所述第一有机颗粒的重均分子量在上述范围内，可以保证第一有机颗粒有比较合适的溶胀以及与极片有比较合适的粘接力。在一些实施方式中，所述第一有机颗粒可为包含一种或几种选自以下的基团的一种或几种聚合物：卤素、苯基、环氧基、氰基、酯基和酰胺基。

在一些实施方式中，所述第一有机颗粒可为选自以下的至少一种：含氟烯基单体单元的均聚物或共聚物，烯烃基单体单元的均聚物或共聚物，不饱和腈类单体单元的均聚物或共聚物，环氧烷类单体单元的均聚物或共聚物，单糖类单体单元的二聚物、均聚物或共聚物，以及上述各均聚物或共聚物的改性化合物。

在一些实施方式中，所述含氟烯基单体单元可选自二氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施方式中，所述烯烃基单体单元可选自乙烯、丙烯、丁二烯、异戊二烯、苯乙烯或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施方式中，所述不饱和腈类单体单元可选自丙烯腈、甲基丙烯腈或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施方式中，所述环氧烷类单体单元可选自环氧乙烷、环氧丙烷或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施方式中，所述单糖类单体单元可选自葡萄糖或其衍生物。

在一些实施方式中，所述第一有机颗粒可为选自以下的至少一种：聚全氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯、聚偏二氟乙烯-共-三氯乙烯、聚苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯-共-丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯、聚酰亚胺、聚环氧乙烷、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、氰基乙基普鲁兰、氰基乙基聚乙烯醇、氰基乙基纤维素和氰基乙基蔗糖。

在一些实施方式中，所述第一有机颗粒可为选自以下中的至少一种：聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯、聚苯乙烯-共-丙烯酸丁酯、聚全氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-共-三氯乙烯。

第一有机颗粒选自上述物质时，其具有合适溶胀，并且与极片有合适的粘接。能够实现与压力敏感型粘结剂聚合物有适当的结合力，同时使其上的压力敏感型粘结剂聚合物分散均匀，保证了粘接和动力学性能。

在一些实施方式中，所述第一有机颗粒和第二有机颗粒的质量比可为(1-4):1，可选为(1.5-2.5):1。当第一有机颗粒和第二有机颗粒的质量比在上述范围内时，可以有效提高电解液的浸润性及分布均匀性，进一步改善电池的高温存储性能。其中第一有机颗粒的平均粒径相对较大，通常被设计成二次颗粒，而第二有机颗粒的平均粒径相对较小，通常被设计成一次颗粒，在第一有机颗粒和第二有机颗粒的共同作用下，可以在增强隔离膜与电极极片之间粘结力的同时，进一步有效保证隔离膜具有适度且不均匀的孔隙结构。

在一些实施方式中，所述第二有机颗粒的平均粒径可为0.5-10 μm ，可选为2-8 μm 。

在一些实施方式中，所述第二有机颗粒的DSC熔点可为-30-100 $^{\circ}\text{C}$ ，可选为-30-70 $^{\circ}\text{C}$ ，所述第二有机颗粒的DSC熔点在上述范围内，能够耐受电解液溶胀，一方面，不会消耗过多电解液，残留单体不易被电解液泡出堵住隔膜，从而影响电芯的动力学性能。另一方面，不会导致隔离膜与极片的粘接大幅下降，并且极片不易被第二有机颗粒压损导致安全性能下降。

在一些实施方式中，所述第二有机颗粒的重均分子量可为 10×10^3 g/mol- 100×10^3 g/mol，可选为 20×10^3 g/mol- 80×10^3 g/mol。所述第二有机颗

粒的重均分子量在上述范围内，可以保证第二有机颗粒有比较合适的溶胀以及与极片有比较合适的粘接力。

在一些实施方式中，所述第二有机颗粒为包含一种或几种选自以下的基团的一种或几种聚合物：苯基、环氧基、氰基、酯基、羟基、羧基、磺酰酯基和吡咯烷酮基。

在一些实施方式中，所述第二有机颗粒可为选自以下的至少一种：丙烯酸酯类单体单元的均聚物或共聚物，丙烯酸类单体单元的均聚物或共聚物，不饱和腈类单体单元的均聚物或共聚物，烯类单体单元的均聚物或共聚物，苯乙烯类单体单元的均聚物或共聚物，环氧类单体单元的均聚物或共聚物，聚氨酯类化合物，橡胶类化合物，单糖类单体单元的二聚物、均聚物或共聚物，以及上述各均聚物或共聚物的改性化合物。

在一些实施方式中，所述丙烯酸酯类单体单元可选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异辛酯或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施方式中，所述丙烯酸类单体单元可以选自丙烯酸、甲基丙烯酸或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施方式中，所述不饱和腈类单体单元可选自丙烯腈、甲基丙烯腈或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施方式中，所述烯类单体单元可以选自乙烯、乙酸乙烯酯、丁二烯或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施方式中，所述苯乙烯类单体单元可选自苯乙烯、甲基苯乙烯或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施方式中，所述环氧类单体单元可选自环氧乙烷、环氧丙烷或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施方式中，单糖类单体单元可选自葡萄糖或其衍生物。

在一些实施方式中，所述第二有机颗粒为选自以下的至少一种：聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯、聚苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯-共-丙烯酸丁酯、聚环氧乙烷、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、氰乙基普鲁兰多糖、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基纤维素、氰乙基蔗糖、普鲁兰多糖、羧甲基纤维素、丙

烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸异辛酯共聚物和聚酰亚胺。

第二有机颗粒选自上述物质时，其具有合适溶胀，并且与极片有合适的粘接。能够实现与压力敏感型粘结剂聚合物有适当的结合力，同时使在其上的压力敏感型粘结剂聚合物分散均匀，保证了粘接和动力学性能。

在一些实施方式中，所述隔离膜基体的孔隙率可为 10-95%，孔径可为 20-60 nm，厚度可为 3-12 μm ，可选为 5-9 μm 。当隔离膜基体的孔隙率在上述范围内时，可实现二次电池动力学和安全性能的平衡；当隔离膜基体的厚度在上述范围内时，可实现二次电池能量密度和安全性能的平衡。

在一些实施方式中，所述隔离膜基体包括选自以下的一种或几种的膜或非织造物：聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚芳基醚酮、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚苯并咪唑、聚醚砜、聚苯醚、环烯烃共聚物、聚苯硫醚和聚乙烯萘。

本申请的第二方面提供了本申请的第一方面的隔离膜的制备方法，其包括以下步骤：

S1) 将第一有机颗粒和分散剂加入溶剂中以形成第一聚合物溶液；

S2) 将压力敏感型粘合剂聚合物加入步骤 S1) 得到的第一聚合物溶液中，混合以形成第二聚合物溶液；

S3) 任选地，在步骤 S2) 得到的第二聚合物溶液中加入第二有机颗粒，混合以形成第三聚合物溶液；和

S4) 将步骤 S2) 得到的第二聚合物溶液或步骤 S3) 得到的第三聚合物溶液涂布到多孔的隔离膜基体的至少一个表面上，干燥后得到隔离膜；

其中所述隔离膜包括在所述隔离膜基体的至少一个表面上形成的压力敏感涂层，其包括 40-90 wt% 的第一有机颗粒和 10-20 wt% 的压力敏感型粘合剂聚合物，和任选的 0-50 wt% 的第二有机颗粒；其中所述压力敏感型粘合剂聚合物包括粘合剂聚合物和增塑剂。

本申请的第三方面提供一种二次电池，其包括正极片、负极片、间隔于正极片和负极片之间的隔离膜，以及电解液，其中所述隔离膜为本申请第一方面提供的隔离膜或本申请第二方面提供的方法制备的隔离膜。

本申请的第四方面提供一种用电装置，其包括选自本申请的第三方面提供的二次电池。

有益效果

本申请所提供的压力敏感型隔离膜包括多孔的隔离膜基体和涂布在所述隔离膜基体的至少一个表面上的压力敏感涂层，该涂层包括 40-90 wt% 的第一有机颗粒和 10-20 wt% 的压力敏感型粘合剂聚合物，和任选的 0-50 wt% 的第二有机颗粒，且其中所述压力敏感型粘合剂聚合物可包括粘合剂聚合物和增塑剂，能够使得该隔离膜在常温条件下具有良好的导离子能力和粘接性能，其常温条件下的电阻为 1.32Ω 以下，尤其在 1.1Ω 以下，并且在 $\leq 1 \text{ MPa}$ 的压力作用下不会发生粘接作用，在 $\geq 2 \text{ MPa}$ 压力作用下能够与极片发生明显的粘接作用。因此，一方面，在常温下即可将电化学器件的极片与隔离膜紧密贴合，可以避免电化学器件极片与隔离膜在生产转移过程中发生错位，进而保证电化学器件的结构稳定性，并且可以保证制备的电芯的群裕度及入壳优率，从而提升电芯整形性能、安全性能和动力学性能，而且还可以省略传统电芯生产工艺中的隧道炉及第二道复合工序，因此可以节约生产空间和生产时间，并降低能耗，从而提升产能。另一方面，本发明提供的隔离膜在收卷及存储过程中不会粘接在一起，方便后续在电芯制备中使用。

附图说明

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例，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 是本申请实施例提供的一种二次电池的示意图。

图 2 是本申请实施例提供的一种电池模块的示意图。

图 3 是本申请实施例提供的一种电池包的示意图。

图 4 是图 3 的分解图。

图 5 是本申请实施例提供的一种用电装置的示意图。

图 6 示出了本申请实施例 13 制备的隔离膜的压力敏感涂层的形貌照片。

其中，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。

具体实施方式

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及其制备方法、二次电池和用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细的情况。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。

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。

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。

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。

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。

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）。

在本文的描述中，需要说明的是，除非另有说明，“以上”、“以下”为包含本数，“一种或几种”中“几种”的含义是两种或两种以上。

【二次电池】

二次电池因其具有高能量密度、便于携带、无记忆效应、环境友好等优势，成为用电装置的电源优选项。二次电池中隔离膜是保证电池安全性能的重要部分，然而，一方面，在电化学器件的电芯制造过程中，极片与隔离膜在生产转移过程中不可避免的会发生错位，轻则会导致极片互相接触导致干电芯报废，重则极片在满充后打皱严重影响动力学性能，并降低电芯安全性能。因此目前会在隔离膜上涂敷粘接涂层，并且在电化学器件的极片与隔离膜的第一道复合中，通常会在适当的压力作用下进行预压，保证电化学器件的极片与隔离膜在进入下一道工序前有一定粘接，但是由于生产效率的要求，且考虑到大压力会使主材结构劣化，因此，此时的压力及作用时间都不能满足电化学器件的极片与隔离膜达到适当的粘接效果，并且为了保证电芯群裕度及入壳优率，电化学器件的极片与隔离膜常常还需要在 80-100℃的隧道炉中烘烤 ≥ 700 s 后施加压力，让电化学器件的极片与隔离膜紧密贴合。这样的工艺需要占用大量的生产空间及生产时间，造成产能提升困难。另一方面，为了解决上述问题，隔离膜上的粘接涂层使用软化点很低的粘接物质，需要考虑如下难题：隔离膜是软物质，为了方便电化学器件的高效率使用及中途运输，隔离膜通常是以圆型卷筒为载体，在一定力的作用下，在其上卷绕成卷，此时隔离膜层与层紧密接触且有一定的压力作用，如果隔离膜上的粘接物质软化点过低常常会导致隔离膜层与层之间粘接在一起，不利于后续极片与隔离膜的高速复合。

本申请提供一种二次电池，该二次电池具有良好的安全性能和动力学性

能。

通常情况下，二次电池包括正极极片、负极极片、电解质和隔离膜。在电池充电过程中，活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，主要起到防止正负极短路的作用，同时可以使离子通过。

[正极极片]

正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面上且包括正极活性材料的正极膜片。作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极膜片层设置在正极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

正极集流体可以采用具有良好导电性及机械强度的材质。在一些实施例中，正极集流体可以采用为铝箔。

本申请对正极活性材料的具体种类不做具体限制，可以采用本领域已知的能够用于二次电池正极的材料，本领域技术人员可以根据实际需求进行选择。

在一些实施例中，本发明提供的二次电池可以为锂离子二次电池。正极活性材料可包含本领域公知的用于电池的正极活性材料。例如，正极活性材料可以包含以下材料中的至少一种：橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。其中，锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物（如 LiCoO_2 ）、锂镍氧化物（如 LiNiO_2 ）、锂锰氧化物（如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 ）、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（如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{333} ）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{523} ）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{211} ）、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{622} ）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{811} ）、锂镍钴铝氧化物（如 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）及其改性化合物等中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂（如 LiFePO_4 （也可以简称为 LFP ））、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂（如 LiMnPO_4 ）、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中的至少一种。

在一些实施例中，正极膜片中还可选地包括粘接剂。对粘接剂的种类不

做具体限制，本领域技术人员可以根据实际需求进行选择。作为示例，用于正极膜片的粘接剂可包括聚偏氟乙烯（PVDF）和聚四氟乙烯（PTFE）中的一种或几种。

在一些实施例中，正极膜片中还可选地包括导电剂。对导电剂的种类不做具体限制，本领域技术人员可以根据实际需求进行选择。作为示例，用于正极膜片的导电剂可包括石墨、超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或几种。

在一些实施例中，采用正极活性材料制备正极极片的步骤可以包括：将正极活性材料、粘结剂、以及可选的导电剂分散于溶剂中，溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮，在真空搅拌机的作用下搅拌均匀获得正极浆料；将正极浆料均匀涂覆于正极集流体铝箔上，在室温晒干后转移至烘箱中干燥，然后进行冷压、分切得到正极极片。

[负极极片]

负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极膜片。作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，负极膜片层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

负极集流体可以采用具有良好导电性及机械强度的材质，起导电和集流的作用。在一些实施例中，负极集流体可以采用铜箔。

负极膜片包括负极活性材料，采用负极活性材料制备负极极片的步骤可以包括：将负极活性材料、粘结剂、以及可选的增稠剂和导电剂分散于溶剂中，溶剂可以是去离子水，形成均匀的负极浆料；将负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压等工序后，得到负极极片。

在一些实施例中，本申请对负极活性材料的具体种类不做具体限制，负极极片可选的包括可用于二次电池负极的负极活性材料。负极活性材料可以是石墨材料(如人造石墨、天然石墨)、中间相微碳球(简称为 MCMB)、硬碳、软碳、硅基材料、锡基材料中的一种或几种。

在一些实施例中，粘接剂可以选自聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酸钠(PAAS)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯醇(PVA)、丁苯橡胶(SBR)、海藻酸钠(SA)、聚甲基丙烯酸(PMAA)及羧甲基壳聚糖(CMCS)中的一种或几种。

在一些实施例中，增稠剂可以是羧甲基纤维素钠(CMC-Na)。

在一些实施例中，用于负极极片的导电剂可以选自石墨、超导碳、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一种或几种。

[电解质]

电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请对电解质的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。例如，电解质可以是液态的、凝胶态的或全固态的。

在一些实施例中，电解质采用电解液。电解液包括电解质盐和溶剂。

在一些实施例中，电解质盐可选自 LiPF_6 (六氟磷酸锂)、 LiBF_4 (四氟硼酸锂)、 LiClO_4 (高氯酸锂)、 LiAsF_6 (六氟砷酸锂)、 LiFSI (双氟磺酰亚胺锂)、 LiTFSI (双三氟甲磺酰亚胺锂)、 LiTFS (三氟甲磺酸锂)、 LiDFOB (二氟草酸硼酸锂)、 LiBOB (二草酸硼酸锂)、 LiPO_2F_2 (二氟磷酸锂)、 LiDFOP (二氟二草酸磷酸锂)及 LiTFOP (四氟草酸磷酸锂)中的一种或几种。

在一些实施例中，溶剂可选自碳酸亚乙酯(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)、氟代碳酸亚乙酯(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)及二乙砜(ESE)中的一种或几种。

在一些实施例中，电解液中还可选地包括添加剂。例如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、改善电池低温性能的添加剂等。

[隔离膜]

采用电解液的二次电池、以及一些采用半固态电解质的二次电池中，还包括隔离膜。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间起到隔离的作用。

在本申请提供的二次电池中，隔离膜可以使用本申请提供的压力敏感型隔离膜，该隔离膜在常温条件下具有良好的导离子能力和粘接性能，其在常温条件下的电阻为 1.32Ω 以下，尤其在 1.1Ω 以下，在 $\leq 1 \text{ MPa}$ 作用下的粘接力为 0.23 N/m 以下，尤其是在 0.1 N/m 以下，在 $\geq 2 \text{ MPa}$ 作用下与极片的粘接力为 0.34 N/m 以上，尤其是在 0.50 N/m 以上，更尤其在 0.60 N/m 以上。以下将详细描述该隔离膜及其制备方法。

隔离膜

本申请提供的隔离膜可包括：多孔的隔离膜基体和涂布在所述隔离膜基体的至少一个表面上的压力敏感涂层，其包括 40-90 wt%的第一有机颗粒和 10-20 wt%的压力敏感型粘合剂聚合物，和任选的 0-50 wt%的第二有机颗粒；其中所述压力敏感型粘合剂聚合物可包括粘合剂聚合物和增塑剂。

本发明人通过大量的研究注意到，当在多孔的隔离膜基体的至少一个表面上涂布包括 40-90 wt%的第一有机颗粒和 10-20 wt%的压力敏感型粘合剂聚合物，和任选的 0-50 wt%的第二有机颗粒的压力敏感涂层来制备隔离膜时，可以获得在常温条件下具有良好的导离子能力和粘接性能的压力敏感型隔离膜，其中压力敏感型粘合剂聚合物可包括粘合剂聚合物和增塑剂，两者共同作用可使得压力敏感型粘合剂聚合物具有良好的压敏特性，进一步使得隔离膜具有良好的压敏特性，使其在 ≤ 1 MPa 作用下粘接力在 0.23 N/m 以下，尤其是在 0.1 N/m 以下，因此可以避免隔离膜在收卷及存储过程中的层与层之间的粘接，以及使其在 ≥ 2 MPa 压力作用下能够与极片发生明显的粘接作用，因此在使用该隔离膜制备电芯时，在常温条件、适当压力下即可将极片与隔离膜紧密贴合，一方面可以避免极片和隔离膜之间发生错位而造成电芯报废、影响电芯性能和产生安全风险，另一方面可以省略传统的电芯生产工艺中的隧道炉及第二道复合工艺，进而可以节约生产空间和生产时间，并降低能耗，明显提升电芯生产的产能，同时可以提升电芯整形性能、安全性能和动力学性能，进而提升包含该电芯的二次电池，以及包含该二次电池的用电装置的安全性能和动力学性能。

在一些实施例中，所述压力敏感型粘合剂聚合物中包括的粘合剂聚合物和增塑剂的质量比可为 (4-19) :1，可选为 (4-11) :1。压力敏感型粘合剂聚合物中包括的增塑剂的相对含量在上述范围内，能够保证极片与隔离膜获得较大的粘接力，并且不会导致隔离膜的电阻增加，二次电池的循环性能下降。

其中，增塑剂含量可以采用日本岛津株式会社的仪器型号 STA449F3 热重分析仪。作为具体的示例，测试方法如下：取约 10 mg 压力敏感型粘合剂聚合物固体，原始质量记为 M_0 ，升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ ，质量记为 M_1 ，增塑剂的含量即为 $M_1 - M_0$ ，粘合剂聚合物的含量为 $M_0 - (M_1 - M_0)$ 。测试条件设置为：温度范围-100-400 $^{\circ}\text{C}$ ，氮气氛围，10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

在一些实施例中，所述压力敏感型粘合剂聚合物可为核壳结构，在该核壳结构的内核和外壳中均可包括粘合剂聚合物和增塑剂，其中在内核结构中

所述粘合剂聚合物和增塑剂的质量比可为(2-5):1, 可选为(3-4):1, 在外壳结构中所述粘合剂聚合物和增塑剂的质量比可为(6-10):1, 可选为(7-9):1。核壳结构的内核与外壳都是由粘合剂聚合物和增塑剂组成, 可以进一步提高压力敏感型粘合剂聚合物的压敏性能, 从而进一步提升隔离膜的动力学性能。另一方面, 在压力敏感型粘合剂聚合物中包含增塑剂, 在一定的压力作用下(例如 1-2 MPa 下), 增塑剂可以快速迁移到粘合剂聚合物和隔离膜主材料之间, 增塑粘合剂聚合物, 使其分子链舒展, 与负极极片中的例如 SBR 类粘接剂、CMC 的增稠剂、正极极片中的粘接剂例如 PVDF 发生分子间氢键作用并提升界面润湿, 增强两个界面间的铆合作用。在 ≥ 2 MPa 作用下核结构被压碎, 核中的增塑剂释放, 可以进一步提升以上作用。

在一些实施例中, 一部分所述增塑剂接枝在所述粘合剂聚合物上。可选地, 基于所述增塑剂的重量, 至少 5 wt% 的增塑剂接枝在所述粘合剂聚合物上。当一部分所述增塑剂接枝在所述粘合剂聚合物上时, 能够防止增塑剂在循环过程中大量迁移到电解液中, 消耗电解液的多种功能添加剂, 增加隔离膜电阻值, 影响电芯的动力学性能。其中当至少 5 wt% 的增塑剂接枝在粘合剂聚合物主链时, 隔离膜和极片可以形成“藕断丝连”的作用, 进而可以提升常温粘合的持久性, 降低反弹, 同时可进一步保证不会有过多增塑剂在循环过程迁移到电解液, 影响电芯性能。其中接枝率可以通过红外测试方法检测, 具体为: 对粘合剂聚合物、增塑剂、压力敏感型粘合剂聚合物各测试获得其傅里叶红外谱图, 在压力敏感型粘合剂聚合物 $1500-1700\text{cm}^{-1}$ 的位置出现一个有别于粘合剂聚合物和单独的增塑剂的峰, 该峰即表示接枝的增塑剂, 峰下面积表示接枝的增塑剂的量, 由此可计算获得增塑剂的接枝率。

在一些实施例中, 所述压力敏感型粘合剂聚合物的平均粒径可为 0.5-3.0 μm , 可选为 0.8-2.0 μm 。合适平均粒径的压力敏感型粘合剂聚合物有助于其在第一或者第二有机颗粒上均匀分布, 有助于在一定压力下其内核和外壳与极片粘接的发挥, 及对隔离膜阻值的有效改进。

其中, 压力敏感型粘合剂聚合物的平均粒径可以参照标准 GB/T 19077.1-2016, 使用激光粒度分析仪(如 Malvern Master Size 3000)测定。

在一些实施例中, 所述压力敏感型粘合剂聚合物的 DSC 熔点可为 -50°C - -100°C , 可选为 -45°C - -60°C ; 当所述压力敏感型粘合剂聚合物的 DSC 熔点在上述范围内, 能够保证在常温下的粘结力, 避免在 1 MPa 下粘接力过大造成

隔离膜收卷粘接；同时避免在常温 2 MPa 下粘接力过小造成隔离膜与极片粘接较弱，不利于电芯整形。

在一些实施例中，所述粘合剂聚合物包括由包含以下的第一单体中的至少一种、第二单体中的至少一种、第三单体中的至少一种和反应型分散剂中的至少一种的反应单体混合物共聚形成的共聚物：

第一单体：其熔点一般高于 80℃，可包括丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯、羟甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、苯乙烯、丙烯腈；

第二单体：其熔点一般不超过 80℃，可包括丙烯酸 C4-C22 烷基酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯（异辛酯）、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸-2-羟乙酯、丙烯酸-2-羟丙酯、甲基丙烯酸亚乙基脲乙酯、甲基丙烯酸双环戊烯乙氧基酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、甲基丙烯酸亚乙基脲乙酯、甲基丙烯酸丙烯酯、甲基丙烯酸双环戊烯乙氧基酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯、甲基丙烯酸三氟乙酯；

第三单体：其为交联单体，含有羟基、氨基、双键中的至少一个，可包括甲基丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸-2-羟丙酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-羟甲基丙烯酰胺、N-丁氧甲基（甲基）丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺（DAAM）、甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯（AAEM）、二乙烯基苯、环氧值在 0.35-0.50 的环氧树脂、二乙烯苯；

反应型分散剂：其在合成压力敏感型粘合剂聚合物时，与上述的第一单体、第二单体和第三单体边共聚边起到分散的作用，可包括聚乙烯醇、聚丙烯醇、聚丙烯乙二醇、聚乙二醇、聚乙烯醇醇。可选地，这些反应型分散剂的醇解度 $\geq 85\%$ ，平均聚合度 400-2000；优选醇解度 $\geq 88\%$ ，平均聚合度 500-1600。

当所述粘合剂聚合物包括由包含上述的第一单体中的至少一种、第二单体中的至少一种、第三单体中的至少一种和反应型分散剂中的至少一种的反

应单体混合物共聚形成的共聚物时，能够确保所述粘合剂聚合物合适的溶胀和粘接，保证压力敏感型粘结剂聚合物有适合的溶胀、压敏性和粘接性能，同时有合适的弹性模量，保证电芯的整形效果、动力学性能和安全性能。

在一些实施例中，所述增塑剂可选自以下中的一种或几种：甘油 C4-C10 烷基二醚或者单醚、甘油 C4-C10 羧酸单酯或者二酯、丙二醇 C4-C10 烷基单醚、甘油。

在一些实施例中，压力敏感型粘合剂聚合物可以按照以下合成方法合成，包括以下步骤：

第一步，在溶剂（例如去离子水）中，依次加入 0.1-1%质量分数（其相对于在合成压力敏感型粘合剂聚合物时加入的反应单体混合物（包含第一单体、第二单体、第三单体和反应型分散剂）、助剂（包括乳化剂、稳定剂、水性引发剂）和增塑剂的总重量，下同）的乳化剂（例如烯丙基磺酸盐），2-3%质量分数、数均分子量 ≤ 1000 ，熔点在 0-30℃的低聚物（例如甲基丙烯酸十八烷基酯），均质机转速控制在 8000-12000 r/min，如 10000 r/min 进行分散，分散时间可为 20-60 min，如 50 min，分散反应温度为 20-40℃，如 25℃，获得第一混合液。

第二步，向第一混合液中加入 1-4%质量分数的稳定剂，如选自以下中的至少一种：聚氧化乙烯、烯丙基聚醚硫酸盐、亚甲基丁二酸（衣康酸）、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸钠、纳米纤维素钠；均质机转速控制在 6000-8000 r/min，比如 6500 r/min 进行混合，时间为 20-60 min，如 30 min，混合反应温度为 20-60℃，如 45℃，获得第二混合液；

第三步，向第二混合液中加入 0.05-0.5%质量分数的水性引发剂，如选自以下中的至少一种：碳酸氢钠、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧化二叔丁基、过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化叔戊酸叔丁基酯、过氧化甲乙酮、过氧化环己酮过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二环己酯、过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈。均质机转速控制在 8000-12000 r/min，比如 8000r/min 进行混合，时间 20-60 min，如 30 min。反应温度 60-80℃，如 72℃，获得第三混合液。

第四步，在均质机转速为 100-1000 r/min，如 400 r/min 的条件下，逐步向第三混合液中均匀滴加（控制在 60 min 刚好滴完）35%-45%质量分数的反

应单体混合物，反应时间 80-100 min，如 80 min，获得第四混合物。

第五步，将第四混合物在反应温度为 80-90℃，如 84℃；均质机转速为 12000-18000 r/min，如 15000 r/min 的条件下继续反应，时间为 120-240 min，如 180 min，获得第五混合物。

第六步，向第五混合物中加入 10-20%质量分数的增塑剂，如甘油，反应温度控制为 80-90℃，如 84℃；均质机转速控制为 12000-18000 r/min，如 15000 r/min，反应时间为 120-240 min，如 180 min，获得第六混合物。

第七步，向第六混合物中加入 0.05-0.5%质量分数的水性引发剂，如过硫酸铵-碳酸氢钠。均质机转速控制为 8000-12000 r/min，如 8000 r/min，时间为 20-60 分钟，如 30 分钟。反应温度为 60-80℃，如 72℃，获得第七混合物。

第八步，在均质机转速为 100-1000 r/min，如 400 r/min 的条件下，向第七混合物中逐步均匀滴加（控制在 60 min 刚好滴完）30%-40%质量分数的反应单体混合物，反应时间为 100-160 min，如 120 min，获得第八混合物。

第九步，向第八混合物中加入 5-20%质量分数的增塑剂，如甘油，控制反应温度为 80-90℃，如 84℃；均质机转速为 12000-18000 r/min，如 15000 r/min，时间为 120-240 min，如 180 min，获得第九混合物。

第十步，将第九混合物的温度降至 50℃ 以下，过滤出料，即得核壳结构的压力敏感型粘合剂聚合物。本领域技术人员也可以参照上述方法（省略第七至第九步，并相应改变添加的增塑剂和反应单体混合物的质量分数）合成获得非核壳结构的压力敏感型粘合剂聚合物。

在一些实施例中，所述压力敏感涂层的平均厚度可为 2-20 μm ，可选为 2-15 μm 。

在一些实施例中，所述第一有机颗粒的平均粒径可为 5-30 μm ，可选为 5-20 μm 。其中，第一有机颗粒的平均粒径可以参照标准 GB/T 19077.1-2016，使用激光粒度分析仪（如 Malvern Master Size 3000）测定。第一有机颗粒的平均粒径控制为 5-30 μm 时，由此第一有机颗粒具有较大的平均粒径，一方面可以增加极片和隔离膜的有效接触面积，进而大幅提升极片和隔离膜的粘接作用；另一方面可以避免这些有机颗粒渗入在隔离膜基体上形成的孔中，同时大尺寸存在相对较大的空隙，因此还可以解决隔离膜的透气性差的问题，并降低了小颗粒堵住隔离膜孔洞的可能性，避免造成内阻增加的风险。另外，由于电芯制作过程中拐角处不会经过复合（尤其是对于方壳电池），因此此

处的隔离膜和极片并没有粘接，隔离膜无法有效转移向四周释放极片累积的应力；而且方壳电池的电芯模组自身结构的特点会造成拐角被顶住，极片膨胀形成的应力很难释放。因此如果电池拐角没有足够的空间，当循环到一定程度，即应力大于铜铝箔的延伸率时，极片会断裂，进而刺破隔离膜造成严重的安全风险。而在本发明中，由于第一有机颗粒具有较大的平均粒径，有一定的压缩能力，当其存在于电芯拐角处时可以有效提供拐角的应力释放空间。

在一些实施例中，所述第一有机颗粒的 DSC 熔点可为 -50°C - 200°C ，可选为 -40°C - 160°C ，所述第一有机颗粒的 DSC 熔点在上述范围内，能够耐受电解液溶胀，一方面，不会消耗过多电解液，残留单体不易被电解液泡出堵住隔膜，从而影响电芯的动力学性能。另一方面，不会导致隔离膜与极片的粘接大幅下降，并且极片不易被第一有机颗粒压损导致安全性能下降。

在一些实施例中，所述第一有机颗粒的重均分子量可为 $300 \times 10^3 \text{ g/mol}$ - $800 \times 10^3 \text{ g/mol}$ ，可选为 $400 \times 10^3 \text{ g/mol}$ - $650 \times 10^3 \text{ g/mol}$ 。

所述第一有机颗粒的重均分子量在上述范围内，可以保证第一有机颗粒有比较合适的溶胀以及与极片有比较合适的粘接力。对于同类型的第一有机颗粒，重均分子量过大会造成溶胀过小，不利于电芯循环后期电解液的补充，影响电芯性能，同时重均分子量过大会造成第一有机颗粒模量过大，直接压损极片，影响电芯安全性能。重均分子量过小，溶胀过大，在电解液作用下第一有机颗粒残留单体大量溶出增加隔离膜电阻，并恶化电解液影响电芯动力学性能。

其中，重均分子量采用日本东曹株式会社 HLC-8320GPC 凝胶渗透色谱（SuperMultiporeHZ 系列半微量 SEC 柱，标准品为聚苯乙烯）测量重均分子量（Mw）。测试方法如下：将 2 mg 待测聚合物粉末溶解于 2 mL 的 GPC 专用的 DMF 溶剂中，然后进样 2.5 μL ，进行测试。参数设置为：泵流量：5 mL/min；加注容积：100 μL ；温度控制范围： 60°C ；数据采集频率：100Hz。

在一些实施例中，所述第一有机颗粒可为包含一种或几种选自以下的基团的一种或几种聚合物：卤素、苯基、环氧基、氰基、酯基和酰胺基。

在一些实施例中，所述第一有机颗粒可为选自以下的至少一种：含氟烯基单体单元的均聚物或共聚物，烯烃基单体单元的均聚物或共聚物，不饱和腈类单体单元的均聚物或共聚物，环氧烷类单体单元的均聚物或共聚物，单

糖类单体单元的二聚物、均聚物或共聚物，以及上述各均聚物或共聚物的改性化合物。

在一些实施例中，所述含氟烯基单体单元可选自二氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施例中，所述烯烃基单体单元可选自乙烯、丙烯、丁二烯、异戊二烯、苯乙烯或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施例中，所述不饱和腈类单体单元可选自丙烯腈、甲基丙烯腈或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施例中，所述环氧烷类单体单元可选自环氧乙烷、环氧丙烷或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施例中，所述单糖类单体单元可选自葡萄糖或其衍生物。

在一些实施例中，所述第一有机颗粒可为选自以下的至少一种：聚全氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯、聚偏二氟乙烯-共-三氯乙烯、聚苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯-共-丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯、聚酰亚胺、聚环氧乙烷、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、氰基乙基普鲁兰、氰基乙基聚乙烯醇、氰基乙基纤维素和氰基乙基蔗糖。

在一些实施例中，所述第一有机颗粒可为选自以下中的至少一种：聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯、聚苯乙烯-共-丙烯酸丁酯、聚全氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-共-三氯乙烯。

第一有机颗粒选自上述物质时，其具有合适溶胀，并且与极片有合适的粘接。能够实现与压力敏感型粘合剂聚合物有适当的结合力，同时使其上的压力敏感型粘合剂聚合物分散均匀，保证了粘接和动力学性能。

在一些实施例中，所述第一有机颗粒和第二有机颗粒的质量比可为(1-4):1，可选为(1.5-2.5):1。当第一有机颗粒和第二有机颗粒的质量比在上述范围内时，可以有效提高电解液的浸润性及分布均匀性，进一步改善电池的高温存储性能；特别地，当电池在使用过程中如果遇到异物刺入的情况下，第二有机颗粒可以瞬间将异物和裸露的铜箔或铝箔包裹住，形成第一高分子绝缘层，有效降低正负极发生短路的概率，提高电池的安全性能，随着异物周围温度的升高，第一有机颗粒会在第一高分子绝缘层周围形成更为牢固的第二高分子绝缘层，从而进一步改善电池的安全性能。

在一些实施例中，所述第二有机颗粒的平均粒径可为 0.5-10 μm ，可选为 2-8 μm 。其中，第二有机颗粒的平均粒径可以参照标准 GB/T 19077.1-2016，使用激光粒度分析仪（如 Malvern Master Size 3000）测定。采用以上粒径范围内的第二有机颗粒时，可以使得二次电池在正常工作时，能够在第一有机颗粒、第二有机颗粒之间进一步形成充足且不均匀分布的空隙，保证离子传输通道的畅通，从而进一步使电池具有良好的循环性能。同时，二次电池处于高温工作（例如电芯发生故障，产生高温）时，第一及第二有机颗粒能够形成大面积的胶膜结构，可以减少或阻隔离子传输通道，防止正极和负极进一步接触，延缓电池的热失控，从而可以进一步使电池获得良好的安全性能。其中第一有机颗粒的平均粒径相对较大，通常被设计成二次颗粒，而第二有机颗粒的平均粒径相对较小，通常被设计成一次颗粒，在第一有机颗粒和第二有机颗粒的共同作用下，可以在增强隔离膜与电极极片之间粘结力的同时，进一步有效保证隔离膜具有适度且不均匀的孔隙结构。另外，一方面，在电池电芯制备过程中，第一有机颗粒为二次颗粒，可有助于形成均匀的涂层界面，可以有效改善电池电芯制备过程中的极耳错位问题，第二有机颗粒为一次颗粒，颗粒与颗粒之间则不容易形成大面积的胶膜结构，因此不会导致孔道被堵，从而可以进一步改善电池的倍率性能和安全性能。

在一些实施例中，所述第二有机颗粒的 DSC 熔点可为 -30-100 $^{\circ}\text{C}$ ，可选为 -30-70 $^{\circ}\text{C}$ ，当所述第二有机颗粒的 DSC 熔点在上述范围内，能够耐受电解液溶胀，一方面，不会消耗过多电解液，残留单体不易被电解液泡出堵住隔膜，从而影响电芯的动力学性能。另一方面，不会导致隔离膜与极片的粘接大幅下降，并且极片不易被第二有机颗粒压损导致安全性能下降。

其中，DSC 熔点为本领域公知的含义，可以用本领域公知的仪器及方法进行测定，例如，可以通过德国 NETZSC 公司的仪器型号为 DSC 200F3 的 DSC 熔点测试仪。作为具体的示例，测试方法如下：取约 10 mg 样品进行测试。测试条件设置为：温度范围：-100-200 $^{\circ}\text{C}$ ，氮气氛围，10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。选取第一次升温时，吸收峰所对应的温度即为相应的 DSC 熔点。

在一些实施例中，所述第二有机颗粒的重均分子量可为 $10 \times 10^3 \text{ g/mol}$ - $100 \times 10^3 \text{ g/mol}$ ，可选为 $20 \times 10^3 \text{ g/mol}$ - $80 \times 10^3 \text{ g/mol}$ 。

所述第二有机颗粒的重均分子量在上述范围内，可以保证第二有机颗粒有比较合适的溶胀以及与极片有比较合适的粘接力。对于同类型的第二有机颗粒，重均分子量过大会造成溶胀过小，不利于电芯循环后期电解液的补充，

影响电芯性能，同时重均分子量过大会造成第二有机颗粒模量过大，直接压损极片，影响电芯安全性能。重均分子量过小，溶胀过大，在电解液作用下第二有机颗粒残留单体大量溶出增加隔离膜电阻，并恶化电解液影响电芯动力学性能。其中，第二有机颗粒的重均分子量的测试方法与第一有机颗粒重均分子量的测试方法相同。

在一些实施例中，所述第二有机颗粒为包含一种或几种选自以下的基团的一种或几种聚合物：苯基、环氧基、氰基、酯基、羟基、羧基、磺酰酯基和吡咯烷酮基。

在一些实施例中，所述第二有机颗粒可为选自以下的至少一种：丙烯酸酯类单体单元的均聚物或共聚物，丙烯酸类单体单元的均聚物或共聚物，不饱和腈类单体单元的均聚物或共聚物，烯类单体单元的均聚物或共聚物，苯乙烯类单体单元的均聚物或共聚物，环氧类单体单元的均聚物或共聚物，聚氨酯类化合物，橡胶类化合物，单糖类单体单元的二聚物、均聚物或共聚物，以及上述各均聚物或共聚物的改性化合物。

在一些实施例中，所述丙烯酸酯类单体单元可选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异辛酯或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施例中，所述丙烯酸类单体单元可以选自丙烯酸、甲基丙烯酸或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施例中，所述不饱和腈类单体单元可选自丙烯腈、甲基丙烯腈或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施例中，所述烯类单体单元可以选自乙烯、乙酸乙烯酯、丁二烯或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施例中，所述苯乙烯类单体单元可选自苯乙烯、甲基苯乙烯或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施例中，所述环氧类单体单元可选自环氧乙烷、环氧丙烷或其衍生物中的一种或几种。

在一些实施例中，单糖类单体单元可选自葡萄糖或其衍生物。

在一些实施例中，所述第二有机颗粒为选自以下的至少一种：聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯、聚苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯-共-丙烯酸丁酯、聚环氧乙烷、

乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、氰乙基普鲁兰多糖、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基纤维素、氰乙基蔗糖、普鲁兰多糖、羧甲基纤维素、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸异辛酯共聚物和聚酰亚胺。

第二有机颗粒选自上述物质时，其具有合适溶胀，并且与极片有合适的粘接。能够实现与压力敏感型粘合剂聚合物有适当的结合力，同时使其上的压力敏感型粘合剂聚合物分散均匀，保证了粘接和动力学性能。

在一些实施例中，所述隔离膜基体的孔隙率可为 10-95%，孔径可为 20-60 nm，厚度可为 3-12 μm ，可选为 5-9 μm 。当隔离膜基体的孔隙率在上述范围内时，可实现二次电池动力学和安全性能的平衡；当隔离膜基体的厚度在上述范围内时，可实现二次电池能量密度和安全性能的平衡。

在一些实施例中，所述隔离膜基体可包括选自以下的一种或几种的膜或非织造物：聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚芳基醚酮、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚苯并咪唑、聚醚砜、聚苯醚、环烯烃共聚物、聚苯硫醚和聚乙烯萘。

隔离膜的制备方法

本申请还提供了隔离膜的制备方法，其包括以下步骤：

S1) 将第一有机颗粒和分散剂加入溶剂中以形成第一聚合物溶液；

S2) 将压力敏感型粘合剂聚合物加入步骤 S1) 得到的第一聚合物溶液中，混合以形成第二聚合物溶液；

S3) 任选地，在步骤 S2) 得到的第二聚合物溶液中加入第二有机颗粒，混合以形成第三聚合物溶液；和

S4) 将步骤 S2) 得到的第二聚合物溶液或步骤 S3) 得到的第三聚合物溶液涂布到多孔的隔离膜基体的至少一个表面上，干燥后得到隔离膜；

其中所述隔离膜包括在所述隔离膜基体的至少一个表面上形成的压力敏感涂层，其包括 40-90 wt% 的第一有机颗粒和 10-20 wt% 的压力敏感型粘合剂聚合物，和任选的 0-50 wt% 的第二有机颗粒；其中所述压力敏感型粘合剂聚合物包括粘合剂聚合物和增塑剂。

在一些实施例中，步骤 S1) 中使用的分散剂的非限制性实例可包括丙烯酸酯（如 BYK 牌号 22136）、枝化醇聚醚（如陶氏牌号 TMN-6）、聚乙二醇

三甲基壬基醚。步骤 S1) 中使用的溶剂的非限定性实例可包括丙酮、四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、环己烷、水或它们的混合物。

在一些实施例中，步骤 S4) 中使用的涂布方法的非限制性实例可包括浸涂法、模涂法、辊涂法、逗点涂覆法(comma coating)、旋涂或它们的组合。干燥后的单面涂布重量可为 0.42-0.52 g/m²。

[外包装]

在一些实施例中，二次电池可以包括外包装，用于封装正极极片、负极极片、隔离膜和电解质。作为一个示例，正极极片、负极极片和隔离膜可经叠片或卷绕形成叠片结构电芯或卷绕结构电芯，电芯封装在外包装内；电解质可采用电解液，电解液浸润于电芯中。二次电池中电芯的数量可以为一个或几个，可以根据需求来调节。

在一些实施例中，二次电池的外包装可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，如可包括聚丙烯 PP、聚对苯二甲酸丁二醇酯 PBT、聚丁二酸丁二醇酯 PBS 等中的一种或几种。二次电池的外包装也可以是硬壳，例如铝壳等。

在一些实施例中，正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

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。

可以将本发明提供的二次电池组装成电池模块，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 2 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 2，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壳体，多个二次电池 5 容纳于该容纳空间。

在本发明中，还可以将由二次电池组装的电池模块组装成电池包，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 3 和图 4 是作为一个示例的电池包 1。参照图 3 和图 4，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 能够盖设于下箱体 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】

本申请还提供一种用电装置，该用电装置包括本申请提供的二次电池，所述二次电池为所述用电装置提供电源。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)、电动车辆(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 5 是作为一个示例的用电装置。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二次电池的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。

实施例

以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

实施例 1

隔离膜的制备

1) 取厚度约为 9 μm 、孔径约为 50 nm 且孔隙率约为 38%的聚乙烯微孔膜作为隔离膜基体；

2) 将第一有机颗粒(聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(其中，基于偏二氟乙烯(VDF)单体和六氟丙烯(HFP)单体重量计，HFP 单体约占 9%))，重均分子量约为 600×10^3 g/mol，平均粒径约为 7 μm ，DSC 熔点约为 150 $^{\circ}\text{C}$)和分散剂(BYK-22136)加入水中，形成第一聚合物溶液；

3) 将压力敏感型粘合剂聚合物(其玻璃化转变温度约为 10 $^{\circ}\text{C}$ ，平均粒径约为 1.1 μm ，包括质量比为 5:1 的粘合剂聚合物和增塑剂(其中相对于增塑剂的重量，约 8 wt%的增塑剂接枝在粘合剂聚合物上)以及若干去离子水，其中

粘合剂聚合物为 30%丙烯酸异丁酯+25%丙烯酸异辛酯+5%甲基丙烯酸-2-羟丙酯+15%苯乙烯+22%丙烯腈+3%聚乙烯醇共聚物, 增塑剂为甘油) 加入步骤 2) 得到的第一聚合物溶液中, 混合以形成固含量为 12 wt% 的第二聚合物溶液, 其中所含的第一有机颗粒与压力敏感型粘合剂聚合物的质量比为 85:15;

4) 将步骤 3) 获得的固含量为 12 wt% 的第二聚合物溶液作为水性涂层浆料, 通过旋喷的方式涂覆在隔离膜基体的一个表面上, 烘干后, 即制得隔离膜。制备的隔离膜包括隔离膜基体, 和在隔离膜基体的一个表面上涂布的壓力敏感涂层, 该压力敏感涂层的厚度为约 3 μm , 包括质量比为 85:15 的第一有机颗粒和压力敏感型粘合剂聚合物, 且该压力敏感型粘合剂聚合物包括质量比为 5:1 的粘合剂聚合物和增塑剂 (其中相对于增塑剂的重量, 约 8 wt% 的增塑剂接枝在粘合剂聚合物上)。

二次电池的制备

将活性物质 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按重量比 94:3:3 在溶剂 N-甲基吡咯烷酮中充分搅拌混合均匀后, 得到正极浆料, 将该浆料涂覆于 Al 箔上烘干、冷压, 得到正极极片。正极极片上正极活性材料的负载量为 $0.32 \text{ g}/1540.25 \text{ mm}^2$, 密度为 $3.45 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

将活性物质人造石墨、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶 (SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠 (CMC) 按照重量比 95:2:2:1 在溶剂去离子水中充分搅拌混合均匀后, 得到负极浆料, 将该浆料涂覆于 Cu 箔上烘干、冷压, 得到负极极片。负极极片上石墨的负载量为 $0.18 \text{ g}/1540.25 \text{ mm}^2$, 密度为 $1.65 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

将碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二乙酯 (DEC) 按体积比 3:5:2 混合, 然后将 LiPF_6 均匀溶解在上述溶液中, 得到电解液。该电解液中, LiPF_6 的浓度为 $1 \text{ mol}/\text{L}$ 。

以各实施例或对比例制备的隔离膜作为电芯用隔离膜。

将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好, 使隔离膜处于正负极中间起到隔离的作用, 并卷绕得到裸电芯。将裸电芯置于外包装中, 注入电解液并封装即可得到二次电池。需要补充的是, 若隔离膜涂层为单面, 则涂层面朝向阴极 (即正极极片) 侧。

隔离膜的粘接性能评估

测试过程如下:

1. 选取长为 300 mm 宽为 100 mm 的制备的隔离膜, 上述制备的正极极片

和负极极片。

2. 将隔离膜上下用纸张包好使用刀模和冲压机冲切成 54.2 mm*72.5 mm 的样品。

3. 将冲切好的隔离膜样品与正极极片或负极极片整齐叠好，注意隔离膜朝上，上下各垫 130 mm*130 mm 大小铁氟龙，把叠好的样品放置在硬纸板的中间，盖上一张 150 mm*160 mm 硬纸板。

4. 将叠好的样品放入平压机调整压力，调整好气压，压力=350 KG±10 KG（相当于约 0.87 MPa）或压力=850 Kg±10 KG（相当于约 2.24 MPa），设定 T=25℃，时间设定为 15 s，进行热压。

5. 将热压好的样品使用刀模和冲压机冲切成 72.5 mm*15 mm 的小条。

6. 将极片的一面通过双面胶贴在钢板上固定，另一面粘接有隔离膜，使用双面胶将宽度为 15 mm 的 A4 纸条与隔离膜粘连在一起，完成测试样品制作。测试时，将固定极片的钢板固定，而拉力机向上拉动 A4 纸条，使隔离膜与极片剥离。

7. 开启高铁拉力机，依次设置为：粘接力测试、速度 50 mm/min，起始夹具间距 40 mm。

8. 将测试样品置于夹具之间，将钢板的末端固定在下夹头，将 A4 纸固定在上夹头。上下端夹头分别用夹具夹紧。

9. 点击电脑桌面拉伸的操作界面，将力、位移等清零，然后点击“开始”，进行预拉伸约 5 mm；预拉伸后，重新将力、位移等清零，开始测试，等测试完后，导出并保存完整数据。

10. 每一组至少测量 5 条测试样品，并且 5 条测试样品粘接力测试的曲线重复性较好，则进行下一组测试。否则需要再进行测试，直到 5 条测试样品重复性较好为止。

11. 测试完成后，作出粘接强度（N/m）-位移曲线，并计算粘接力大小。

隔离膜的电阻性能评估

测试过程如下：

（1）隔离膜准备：将各待测隔离膜裁成相同的大小的样品（45.3 mm *33.7 mm），并将样品放置在 60℃的环境下烘烤至少 4 h，然后迅速转入 25℃百级洁净手套箱中备用；

（2）对称电池限域性 Pocket 袋（对称电池限域性铝塑袋（铝塑袋是软包

电池用的聚丙烯和铝箔复合的通用商品)) 制备: 采用 Cu Foil 对 Cu Foil (铜箔对铜箔) 为集流体组装的空白对称电池。该 Pocket 袋的限域性是通过绿胶中间冲孔实现的。Pocket 袋在使用前需放在 60°C 的环境下烘烤至少 4 h, 然后迅速转入如上文 (1) 中所述的 25°C 百级洁净手套箱中备用;

(3) 对称电池的组装: 以阳极极片为电极, 在如上文 (1) 中所述的手套箱中原位组装 5 组分别具有不同隔离膜层数 (1、2、3、4、5 层) 的对称电池样品, 每组样品有 5 个平行样; 用简易封装机将 Pocket 袋侧封, 移液枪注液 (300 μ L), 底封;

(4) 对组装好的对称电池上夹具: 将组装好的对称电池放置在如上文 (1) 中所述的手套箱中过夜, 以便让电解液充分浸润隔离膜; 次日, 上金属夹具, 夹具的压力控制在 0.7 MPa;

(5) 测量电化学阻抗谱 (EIS):

测量之前, 将具有不同隔离膜层数的对称电池放在高低温箱中 25°C 恒温半小时, 测量设定温度 (25°C) 下的 EIS (如果是低温 (例如 -25°C-0°C), 恒温的时间可相应延长, 如两个小时左右);

(6) 采用法国 Bio-Logic VMP3 电化学工作站, 电压 < 5V, 电流 < 400 mA, 电流精度: 0.1% * 100 μ A。测量时, EIS 的测量条件设置为电压频率 1MHz-1kHz, 扰动电压设置为 5 mV, 夹具的压力控制在 0.7 MPa。

(7) 以 EIS 数据的实部对负虚部做出散点图, 同时要将不同层数和相同层数的平行样的数据画在一张图上, 如此得到的 EIS 图作为 EIS 原始数据的比较。

(8) 将上述 (7) 获得的 EIS 图中非第一象限的点剔除, 得到新的 EIS 图。在所述新的 EIS 图中对第一象限的散点进行线性拟合, 得到关联式, 令 $y=0$, 可得到 x 值, 即为所需的电解液在隔离膜中的电阻值。依次类推, 则可以将测得的 EIS 数据进行线性拟合处理即可得到不同层数的平行样之间的电阻值。

二次电池的性能评估

循环性能测试:

将制备的二次电池各组取 5 支, 通过以下步骤对二次电池重复进行充电和放电, 并计算二次电池在 25°C 或 45°C 条件下的循环容量保持率。

在 25°C 的环境中, 进行第一次充电和放电, 在 0.7C (即 2h 内完全放掉

理论容量的电流值)的充电电流下进行恒流和恒压充电,直到上限电压为 4.4V,然后在 0.5C 的放电电流下进行恒流放电,直到最终电压为 3V,记录首次循环的放电容量;而后进行 1000 次的充电和放电循环,记录第 1000 次循环的放电容量。循环容量保持率=(第 1000 次循环的放电容量/首次循环的放电容量)×100%。

在 45℃的环境中,进行第一次充电和放电,在 0.7C (即 2h 内完全放掉理论容量的电流值)的充电电流下进行恒流和恒压充电,直到上限电压为 4.4V,然后在 0.5C 的放电电流下进行恒流放电,直到最终电压为 3V,记录首次循环的放电容量;而后进行 1000 次的充电和放电循环,记录第 1000 次循环的放电容量。循环容量保持率=(第 1000 次循环的放电容量/首次循环的放电容量)×100%。

实施例 2-3

除了压力敏感涂层中第一有机颗粒和压力敏感型粘合剂聚合物的质量比不同,其余与实施例 1 相同。具体地:

实施例 2 中制备的隔离膜的压力敏感涂层中第一有机颗粒和压力敏感型粘合剂聚合物的质量比 90:10。

实施例 3 中制备的隔离膜的压力敏感涂层中第一有机颗粒和压力敏感型粘合剂聚合物的质量比 80:20。

实施例 4-9

除了使用的压力敏感型粘合剂聚合物中的粘合剂聚合物或增塑剂不同外,其余与实施例 1 相同。具体地:

实施例 4 使用的压力敏感型粘合剂聚合物中的粘合剂聚合物为 30%丙烯酸异丁酯+25%丙烯酸异辛酯+5%丙烯酸-2-羟丙酯+15%苯乙烯+22%丙烯酰胺+3%聚乙二醇共聚物,增塑剂为甘油。

实施例 5 使用的压力敏感型粘合剂聚合物中的粘合剂聚合物为 30%丙烯酸环己酯+25%甲基丙烯酸四氢呋喃酯+5%甲基丙烯酸-2-羟丙酯+15%苯乙烯+22%丙烯腈+3%聚乙二醇共聚物,增塑剂为甘油。

实施例 6 使用的压力敏感型粘合剂聚合物中的粘合剂聚合物为 30%丙烯酸环己酯+25%甲基丙烯酸四氢呋喃酯+5%二乙烯基苯+15%苯乙烯+22%丙烯腈+3%聚乙二醇共聚物,增塑剂为甘油。

实施例 7 使用的压力敏感型粘合剂聚合物中的粘合剂聚合物为 30%丙烯

酸异丁酯+25%丙烯酸异辛酯+5%二乙烯基苯+15%苯乙烯+22%丙烯腈+3%聚乙烯醇共聚物，增塑剂为甘油。

实施例 8 使用的压力敏感型粘合剂聚合物中的粘合剂聚合物为 30%丙烯酸异丁酯+25%丙烯酸异辛酯+5%甲基丙烯酸-2-羟丙酯+15%苯乙烯+22%丙烯腈+3%聚乙烯醇共聚物，增塑剂为甘油 C4-C10 烷基二醚。

实施例 9 使用的压力敏感型粘合剂聚合物中的粘合剂聚合物为 30%丙烯酸异丁酯+25%丙烯酸异辛酯+5%甲基丙烯酸-2-羟丙酯+15%苯乙烯+22%丙烯腈+3%聚乙烯醇共聚物，增塑剂为丙二醇 C4-C10 烷基单醚。

实施例 10-12

除了使用的压力敏感型粘合剂聚合物中增塑剂的接枝率不同外，其余与实施例 1 相同。具体地：

实施例 10 使用的压力敏感型粘合剂聚合物中增塑剂的接枝为 5 wt%。

实施例 11 使用的压力敏感型粘合剂聚合物中增塑剂的接枝为 3 wt%。

实施例 12 使用的压力敏感型粘合剂聚合物中增塑剂的接枝为 0 wt%，即增塑剂无接枝。

实施例 13

隔离膜的制备

1) 取厚度约为 9 μm 、孔径约为 50 nm 且孔隙率约为 38%的聚乙烯微孔膜作为隔离膜基体；

2) 将第一有机颗粒（聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯（其中，基于偏二氟乙烯（VDF）单体和六氟丙烯（HFP）单体重量计，HFP 单体约占 9%），重均分子量约为 600×10^3 g/mol，平均粒径约为 7 μm ，DSC 熔点约为 150 $^{\circ}\text{C}$ ）和分散剂（BYK-22136）加入水中，形成第一聚合物溶液；

3) 将压力敏感型粘合剂聚合物（其 DSC 熔点约为 10 $^{\circ}\text{C}$ ，平均粒径约为 1.1 μm ，包括质量比为 5:1 的粘合剂聚合物和增塑剂（其中相对于增塑剂的重，约 8 wt%的增塑剂接枝在粘合剂聚合物上）以及若干去离子水，其中粘合剂聚合物为 30%丙烯酸异丁酯+25%丙烯酸异辛酯+5%甲基丙烯酸-2-羟丙酯+15%苯乙烯+22%丙烯腈+3%聚乙烯醇共聚物，增塑剂为甘油）加入步骤 2) 得到的第一聚合物溶液中，混合以形成固含量为 12 wt%的第二聚合物溶液；

4) 向步骤 3) 获得的第二聚合物溶液中加入第二有机颗粒（30%苯乙烯-50%丙烯酸丁酯-20%丙烯酸异辛酯，平均粒径为 4 μm ，DSC 熔点约为 55 $^{\circ}\text{C}$ ），

使得第一有机颗粒和第二有机颗粒的质量比为 65:20，混合以形成固含量为 12%的第三聚合物溶液，其中有机颗粒（包括质量比为 65:20 的第一有机颗粒和第二有机颗粒）与压力敏感型粘合剂聚合物的质量比为 85:15；

5) 将步骤 4) 获得的固含量为 12 wt%的第三聚合物溶液作为水性涂层浆料，通过旋喷的方式涂覆在隔离膜基体的一个表面上，烘干后，即制得隔离膜。制备的隔离膜包括隔离膜基体，和在隔离膜基体的一个表面上涂布的壓力敏感涂层，该压力敏感涂层的厚度为约 3 μm ，包括质量比为 85:15 的有机颗粒（其中包括质量比为 65:20 的第一有机颗粒和第二有机颗粒）和压力敏感型粘合剂聚合物，且该压力敏感型粘合剂聚合物包括质量比为 5:1 的粘合剂聚合物和增塑剂（其中相对于增塑剂的重量，约 8 wt%的增塑剂接枝在粘合剂聚合物上）。如图 6 所示，示出了该实施例制备的隔膜的压力敏感涂层的形貌。

实施例 14-15

除了压力敏感涂层中有机颗粒和压力敏感型粘合剂聚合物的质量比不同，其余与实施例 13 相同。具体地：

实施例 14 中制备的隔离膜的压力敏感涂层中有机颗粒和压力敏感型粘合剂聚合物的质量比 85:15，其中有机颗粒中第一有机颗粒和第二有机颗粒的质量比为 75:10。

实施例 15 中制备的隔离膜的压力敏感涂层中有机颗粒和压力敏感型粘合剂聚合物的质量比 90:10，其中有机颗粒中第一有机颗粒和第二有机颗粒的质量比为 65:25。

对比例 1-2

除了压力敏感涂层中第一有机颗粒和压力敏感型粘合剂聚合物的质量比不同，其余与实施例 1 相同。具体地：

对比例 1 中制备的隔离膜的压力敏感涂层中第一有机颗粒和压力敏感型粘合剂聚合物的质量比 91:9。

对比例 2 中制备的隔离膜的压力敏感涂层中第一有机颗粒和压力敏感型粘合剂聚合物的质量比 74:26。

对比例 3-4

除了未使用实施例 1 中描述的压力敏感型粘合剂聚合物外，其余与实施例 1 相同。具体地：

对比例 3 中制备的隔离膜仅使用粘合剂聚合物而不含增塑剂，在制备的

隔离膜的压力敏感涂层中第一有机颗粒和粘合剂聚合物的质量比为 85:15。

对比例 4 中制备的隔离膜仅使用增塑剂而不含粘合剂聚合物，在制备的隔离膜的压力敏感涂层中第一有机颗粒和增塑剂的质量比为 85:15。

对上述实施例 1-15 和对比例 1-4 制备的隔离膜的粘接性能、电阻以及由该隔离膜制备的二次电池的循环性能进行评估，结果如下表 1 所示。

表 1：实施例 1-15 和对比例 1-4 制备的隔离膜的性能以及由该隔离膜制备的二次电池的循环性能测试结果

实施例	隔离膜性能				隔离膜电阻 Ω	二次电池	
	阴极粘接力 N/m		阳极粘接力 N/m			25°C 容量保持率%	45°C 容量保持率%
	$\leq 1\text{MPa}$	$\geq 2\text{MPa}$	$\leq 1\text{MPa}$	$\geq 2\text{MPa}$			
实施例 1	0	1.2	0	0.85	0.85	90	89
实施例 2	0	1	0	0.8	0.87	89	89
实施例 3	0	1.4	0	0.92	1.04	85	84
实施例 4	0	1.1	0	0.83	1	88	88
实施例 5	0	1	0	0.8	0.96	89	88
实施例 6	0	1.15	0	0.84	0.99	88	87
实施例 7	0	1.1	0	0.8	0.98	87	87
实施例 8	0	1.22	0	0.87	0.98	87	86
实施例 9	0	1.05	0	0.82	0.97	87	86
实施例 10	0	1	0	0.8	1	83	82
实施例 11	0	1.15	0	0.8	1.28	75	74
实施例 12	0	1.18	0	0.82	1.32	72	70
实施例 13	0	0.8	0	0.6	1.1	83	82
实施例 14	0	1.1	0	0.83	0.9	88	87
实施例 15	0	0.7	0	0.5	1.17	82	80
对比例 1	0	0.23	0	0.1	1.4	65	60

对比例 2	0.9	2.18	0.75	1.8	2.8	38	38
对比例 3	0	0.22	0	0.1	0.98	70	70
对比例 4	1.5	3.5	1.8	2.9	7	35	32

由上表 1 记载的结果可知，在制备隔离膜时使用由粘合剂聚合物和增塑剂制备的压力敏感型粘合剂聚合物，并搭配有机颗粒，能够有效赋予隔离膜常温高粘接性能和导离子能力，在常温条件下，制备的隔离膜的电阻均在 1.32 Ω 以下，在 ≥ 2 MPa 作用下与阴极电极的粘接力均在 0.70 N/m 以上，甚至在 1.00 N/m 以上，与阳极电极的粘接力均在 0.50 N/m 以上，而在 ≤ 1 MPa 作用下与电极的粘接力均在 0.1 N/m 以下。因此制备的隔离膜可以避免隔离膜在收卷及存储过程中的层与层之间的粘接，并且在使用该隔离膜制备电芯时，在常温条件下即可将极片与隔离膜紧密贴合，一方面可以避免极片和隔离膜之间发生错位而造成电芯报废、影响电芯性能和产生安全风险，另一方面可以省略传统的电芯生产工艺中的隧道炉及第二道复合工艺，进而可以节约生产空间和生产时间，并降低能耗，明显提升电芯生产的产能，同时可以提升电芯整形性能、安全性能和动力学性能。由实施例 10-12 的结果可知，压力敏感型粘合剂聚合物中增塑剂的接枝有利于降低隔离膜的电阻，并有利于提高由隔离膜制备的二次电池的循环性能，尤其是当压力敏感型粘合剂聚合物中增塑剂的接枝率为 5 wt% 以上时，更有利于获得电阻更低的隔离膜以及循环性能更加优良的二次电池。由对比例 1-2 的结果可知，当使用的压力敏感型粘合剂聚合物较多或较少时，均会导致隔离膜的电阻明显增加，同时显著劣化二次电池的循环性能。由对比例 3-4 的结果可知，当使用的压力敏感型粘合剂聚合物中仅包括粘合剂聚合物和增塑剂中的一种时，均会导致隔离膜的粘结性能劣化，并劣化二次电池的循环性能，并且当使用的压力敏感型粘合剂聚合物中全部都是增塑剂时，更会导致隔离膜的电阻明显增加，并显著劣化二次电池的循环性能。

实施例 16-20

除了第一有机颗粒的粒径不同，以及压力敏感涂层的厚度不同外，其余与实施例 1 相同。具体地：

实施例 16 中使用的第一有机颗粒的粒径约为 3 μm ，压力敏感涂层的厚度

约为 0.8 μm 。

实施例 17 中使用的的第一有机颗粒的粒径约为 5 μm ，压力敏感涂层的厚度约为 2 μm 。

实施例 18 中使用的的第一有机颗粒的粒径约为 20 μm ，压力敏感涂层的厚度约为 15 μm 。

实施例 19 中使用的的第一有机颗粒的粒径约为 30 μm ，压力敏感涂层的厚度约为 20 μm 。

实施例 20 中使用的的第一有机颗粒的粒径约为 36 μm ，压力敏感涂层的厚度约为 22 μm 。

实施例 21-27

除了压力敏感型粘合剂聚合物的粒径不同外，其余与实施例 1 相同。具体地：

实施例 21 使用的压力敏感型粘合剂聚合物的粒径约为 0.3 μm 。

实施例 22 使用的压力敏感型粘合剂聚合物的粒径约为 0.5 μm 。

实施例 23 使用的压力敏感型粘合剂聚合物的粒径约为 0.8 μm 。

实施例 24 使用的压力敏感型粘合剂聚合物的粒径约为 1.0 μm 。

实施例 25 使用的压力敏感型粘合剂聚合物的粒径约为 2.0 μm 。

实施例 26 使用的压力敏感型粘合剂聚合物的粒径约为 3.0 μm 。

实施例 27 使用的压力敏感型粘合剂聚合物的粒径约为 3.5 μm 。

实施例 28-32

除了使用的压力敏感型粘合剂聚合物中包括的粘合剂聚合物和增塑剂的质量比不同外，其余与实施例 1 相同。具体地：

实施例 28 中使用的压力敏感型粘合剂聚合物中包括的粘合剂聚合物和增塑剂的质量比约为 3:1。

实施例 29 中使用的压力敏感型粘合剂聚合物中包括的粘合剂聚合物和增塑剂的质量比约为 4:1。

实施例 30 中使用的压力敏感型粘合剂聚合物中包括的粘合剂聚合物和增塑剂的质量比约为 11:1。

实施例 31 中使用的压力敏感型粘合剂聚合物中包括的粘合剂聚合物和增塑剂的质量比约为 19:1。

实施例 32 中使用的压力敏感型粘合剂聚合物中包括的粘合剂聚合物和增

塑剂的质量比约为 21:1。

实施例 33-38

除了使用的第二有机颗粒的粒径不同，以及制备的压力敏感涂层的厚度不同外，其余与实施例 14 相同。具体地：

实施例 33 使用的第二有机颗粒的粒径约为 0.3 μm ，压力敏感涂层的厚度约为 3 μm 。

实施例 34 使用的第二有机颗粒的粒径约为 0.5 μm ，压力敏感涂层的厚度约为 3 μm 。

实施例 35 使用的第二有机颗粒的粒径约为 2 μm ，压力敏感涂层的厚度约为 3 μm 。

实施例 36 使用的第二有机颗粒的粒径约为 8 μm ，压力敏感涂层的厚度约为 4 μm 。

实施例 37 使用的第二有机颗粒的粒径约为 10 μm ，压力敏感涂层的厚度约为 6 μm 。

实施例 38 使用的第二有机颗粒的粒径约为 12 μm ，压力敏感涂层的厚度约为 10 μm 。

对上述实施例 16-38 制备的隔离膜的粘接性能、电阻以及由该隔离膜制备的二次电池的循环性能进行评估，结果如下表 2 所示。

表 2：实施例 16-38 制备的隔离膜的性能以及由该隔离膜制备的二次电池的循环性能测试结果

实施例	隔离膜性能					二次电池	
	阴极粘接力 N/m		阳极粘接力 N/m		隔离膜电阻 Ω	25°C 容量保持率%	45°C 容量保持率%
	$\leq 1\text{MPa}$	$\geq 2\text{MPa}$	$\leq 1\text{MPa}$	$\geq 2\text{MPa}$			
实施例 16	0	0.68	0	0.45	1.12	74	72
实施例 17	0	0.86	0	0.72	1.02	82	82
实施例 18	0	1	0	0.76	0.99	83	84
实施例 19	0	1.07	0	0.82	0.97	85	84
实施例 20	0	0.71	0	0.65	1.09	78	77
实施例 21	0	0.7	0	0.6	1.2	76	75
实施例 22	0	0.89	0	0.72	1	82	82
实施例 23	0	0.91	0	0.78	1.05	84	84

实施例 24	0	1.09	0	0.8	0.91	88	87
实施例 25	0	0.93	0	0.81	0.99	86	85
实施例 26	0	0.85	0	0.7	1.1	83	82
实施例 27	0	0.65	0	0.5	1.2	73	73
实施例 28	0.23	0.65	0.17	0.42	1.3	72	71
实施例 29	0	0.85	0	0.75	0.92	87	87
实施例 30	0	1	0	0.82	1.04	85	84
实施例 31	0	0.95	0	0.78	1.08	86	85
实施例 32	0	0.56	0	0.34	1.24	76	76
实施例 33	0	0.87	0	0.65	1.23	75	73
实施例 34	0	0.92	0	0.7	0.92	85	84
实施例 35	0	0.96	0	0.78	0.9	86	86
实施例 36	0	1.05	0	0.75	0.86	85	85
实施例 37	0	1	0	0.73	0.96	84	84
实施例 38	0	0.87	0	0.67	1.19	79	78

由表 2 记载的结果可知，实施例 16-20 通过改变第一有机颗粒的粒径，实施例 21-27 通过改变压力敏感型粘合剂聚合物的粒径，实施例 28-32 通过改变压力敏感型粘合剂聚合物中包括的粘合剂聚合物和增塑剂的质量比，以及实施例 33-38 通过改变第二有机颗粒的粒径，制备的隔离膜均具有良好的常温高粘接性能和导离子能力，在常温条件下，其电阻均在 1.3Ω 以下，在 $\geq 2 \text{ MPa}$ 作用下与阴极电极的粘接力均在 0.56 N/m 以上，而在 $\leq 1 \text{ MPa}$ 作用下与电极的粘接力均在 0.23 N/m 以下；利用各实施例制备的隔离膜制备的二次电池也均具有良好的循环性能，其在 25°C 和 45°C 条件下的容量保持率均在 70% 以上。尤其是当使用的第一有机颗粒的粒径在 $5\text{-}30 \mu\text{m}$ 范围内，和/或压力敏感型粘合剂聚合物的粒径在 $0.5\text{-}3 \mu\text{m}$ 范围内，和/或压力敏感型粘合剂聚合物中包括的粘合剂聚合物和增塑剂的质量比在 $(4\text{-}19) : 1$ 范围内，和/或第二有机颗粒的粒径在 $0.5\text{-}10 \mu\text{m}$ 范围内时，更能够有效赋予隔离膜良好的常温高粘接性能和导离子能力，在常温条件下，其电阻均在 1.1Ω 以下，在 $\geq 2 \text{ MPa}$ 作用下与阴极电极的粘接力均在 0.80 N/m 以上，而在 $\leq 1 \text{ MPa}$ 作用下与电极的粘接力均在 0.1 N/m 以下；利用这些隔离膜制备的二次电池也均具有更好的循环性能，

其在 25℃ 和 45℃ 条件下的容量保持率均在 80% 以上。

实施例 39-47

除了使用的压力敏感型粘合剂聚合物为核壳结构的压力敏感型粘合剂聚合物，其余与实施例 1 相同。在核壳结构的压力敏感型粘合剂聚合物的内核和外壳中均包括粘合剂聚合物和增塑剂，实施例 39-47 中使用的压力敏感型粘合剂聚合物的内核和外壳中粘合剂聚合物和增塑剂的质量比具体如下表 3 所示。

对上述实施例 39-47 制备的隔离膜的粘接性能、电阻以及由该隔离膜制备的二次电池的循环性能进行评估，结果如下表 4 所示。

表 3：实施例 39-47 中使用的压力敏感型粘合剂聚合物的内核和外壳中粘合剂聚合物和增塑剂的质量比

实施例	内核	外壳
	粘合剂聚合物和增塑剂的质量比	粘合剂聚合物和增塑剂的质量比
实施例 38	3:1	8:1
实施例 39	3.5:1	8:1
实施例 40	4:1	8:1
实施例 41	2:1	8:1
实施例 42	5:1	8:1
实施例 43	3.5:1	6:1
实施例 44	3.5:1	7:1
实施例 45	3.5:1	9:1
实施例 46	3.5:1	10:1

表 4：实施例 39-47 制备的隔离膜的性能以及由该隔离膜制备的二次电池的循环性能测试结果

实施例	隔离膜性能				二次电池		
	阴极粘接力 N/m		阳极粘接力 N/m		隔离膜电阻 Ω	25℃ 容量	45℃ 容量
	$\leq 1\text{MPa}$	$\geq 2\text{MPa}$	$\leq 1\text{MPa}$	$\geq 2\text{MPa}$		保持率%	保持率%
实施例 39	0	1.6	0	1.4	0.8	92	92
实施例 40	0	1.5	0	1.3	0.74	94	93
实施例 41	0	1.23	0	1.1	0.78	93	92
实施例 42	0	1.4	0	1.2	0.84	90	89
实施例 43	0	1.21	0	0.87	0.84	90	89
实施例 44	0	1.5	0	1.2	0.85	90	90

实施例 45	0	1.4	0	1.16	0.77	93	92
实施例 46	0	1.5	0	1.12	0.8	91	91
实施例 47	0	1.23	0	0.85	0.84	90	90

由上表 4 记载的结果可知，在制备隔离膜时使用由粘合剂聚合物和增塑剂制备的为核壳结构的压力敏感型粘合剂聚合物时，能够进一步有效赋予隔离膜常温高粘接性能和导离子能力，获得的隔离膜的电阻均较低，均在 0.9Ω 以下，在 $\geq 2 \text{ MPa}$ 作用下与阴极电极的粘接力均在 1.21 N/m 以上，与阳极电极的粘接力均在 0.85 N/m 以上，而在 $\leq 1 \text{ MPa}$ 作用下与电极的粘接力均在 0.1 N/m 以下，并且制备的二次电池均具有良好的循环性能，其在 25°C 和 45°C 条件下的容量保持率均在 89% 以上。尤其是当核壳结构的压力敏感型粘合剂聚合物的内核结构中粘合剂聚合物和增塑剂的质量比为 $(3-4):1$ ，外壳结构中粘合剂聚合物和增塑剂的质量比为 $(7-9):1$ 的条件下，更能够进一步有效赋予隔离膜常温高粘接性能和导离子能力，获得的隔离膜的电阻更低，均在 0.8Ω 以下，并且在 $\geq 2 \text{ MPa}$ 作用下与阴极电极的粘接力均在 1.23 N/m 以上，与阳极电极的粘接力均在 1.1 N/m 以上，而在 $\leq 1 \text{ MPa}$ 作用下与电极的粘接力均在 0.1 N/m 以下；由这些隔离膜制备的二次电池的循环性能也更好，其在 25°C 和 45°C 条件下的容量保持率均在 91% 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內。

权利要求书

1. 一种隔离膜，其包括：
多孔的隔离膜基体；和
涂布在所述隔离膜基体的至少一个表面上的压力敏感涂层，其包括 40-90 wt%的第一有机颗粒和 10-20 wt%的压力敏感型粘合剂聚合物，和任选的 0-50 wt%的第二有机颗粒；

其中所述压力敏感型粘合剂聚合物包括粘合剂聚合物和增塑剂。

2. 根据权利要求 1 所述的隔离膜，其中所述压力敏感型粘合剂聚合物中包括的粘合剂聚合物和增塑剂的质量比为 (4-19) :1，可选为 (4-11) :1。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的隔离膜，其中所述压力敏感型粘合剂聚合物为核壳结构，在所述核壳结构的内核和外壳均包括粘合剂聚合物和增塑剂，其中在内核结构中所述粘合剂聚合物和增塑剂的质量比为 (2-5) :1，可选为 (3-4) :1，在外壳结构中所述粘合剂聚合物和增塑剂的质量比为 (6-10) :1，可选为 (7-9) :1。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的隔离膜，其中一部分所述增塑剂接枝在所述粘合剂聚合物上；

可选地，基于所述增塑剂的重量，至少 5 wt%的增塑剂接枝在所述粘合剂聚合物上。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的隔离膜，其中所述压力敏感型粘合剂聚合物的平均粒径为 0.5-3.0 μm ，可选为 0.8-2.0 μm ；可选地，所述压力敏感型粘合剂聚合物的 DSC 熔点为 -50 $^{\circ}\text{C}$ -100 $^{\circ}\text{C}$ ，可选为 -45 $^{\circ}\text{C}$ -60 $^{\circ}\text{C}$ 。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的隔离膜，其中所述粘合剂聚合物包括由包含以下的第一单体中的至少一种、第二单体中的至少一种、第三单体中的至少一种和反应型分散剂中的至少一种的反应单体混合物共聚形成的共聚物：

第一单体：包括丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸叔

丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯、羟甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、苯乙烯、丙烯腈；

第二单体：包括丙烯酸 C4-C22 烷基酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯（异辛酯）、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸-2-羟乙酯、丙烯酸-2-羟丙酯、甲基丙烯酸亚乙基脲乙酯、甲基丙烯酸双环戊烯乙氧基酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、甲基丙烯酸亚乙基脲乙酯、甲基丙烯酸丙烯酯、甲基丙烯酸双环戊烯乙氧基酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯、甲基丙烯酸三氟乙酯；

第三单体：包括甲基丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸-2-羟丙酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-羟甲基丙烯酰胺、N-丁氧甲基（甲基）丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺（DAAM）、甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯（AAEM）、二乙烯基苯、环氧值在 0.35-0.50 的环氧树脂、二乙烯苯；

反应型分散剂：包括聚乙烯醇、聚丙烯醇、聚丙烯乙二醇、聚乙二醇、聚乙烯酸醇。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的隔离膜，其中所述增塑剂选自以下中的一种或几种：甘油 C4-C10 烷基二醚或者单醚、甘油 C4-C10 羧酸单酯或者二酯、丙二醇 C4-C10 烷基单醚、甘油。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的隔离膜，其中所述压力敏感涂层的平均厚度为 2-20 μm ，可选为 2-15 μm 。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的隔离膜，其中所述第一有机颗粒的平均粒径为 5-30 μm ，可选为 5-20 μm ；

可选地，所述第一有机颗粒的 DSC 熔点为 -50 $^{\circ}\text{C}$ -200 $^{\circ}\text{C}$ ，可选为 -40 $^{\circ}\text{C}$ -160 $^{\circ}\text{C}$ ；

可选地，所述第一有机颗粒的重均分子量为 $300 \times 10^3 \text{ g/mol}$ - $800 \times 10^3 \text{ g/mol}$ ，可选为 $400 \times 10^3 \text{ g/mol}$ - $650 \times 10^3 \text{ g/mol}$ ；

可选地，所述第一有机颗粒为包含一种或几种选自以下的基团的一种或几种聚合物：卤素、苯基、环氧基、氰基、酯基和酰胺基；

可选地，所述第一有机颗粒为选自以下的至少一种：含氟烯基单体单元的均聚物或共聚物，烯烃基单体单元的均聚物或共聚物，不饱和腈类单体单元的均聚物或共聚物，环氧烷类单体单元的均聚物或共聚物，单糖类单体单元的二聚物、均聚物或共聚物，以及上述各均聚物或共聚物的改性化合物；

进一步可选地，所述第一有机颗粒为选自以下的至少一种：聚全氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯、聚偏二氟乙烯-共-三氯乙烯、聚苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯-共-丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯、聚酰亚胺、聚环氧乙烷、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、氰基乙基普鲁兰、氰基乙基聚乙烯醇、氰基乙基纤维素和氰基乙基蔗糖；

更进一步可选地，所述第一有机颗粒为选自以下中的至少一种：聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯、聚苯乙烯-共-丙烯酸丁酯、聚全氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-共-三氯乙烯。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的隔离膜，其中所述第一有机颗粒和第二有机颗粒的质量比为 (1-4) :1，可选为 (1.5-2.5) :1。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的隔离膜，其中所述第二有机颗粒的平均粒径为 0.5-10 μm ，可选为 2-8 μm ；

可选地，所述第二有机颗粒的 DSC 熔点为 -30-100 $^{\circ}\text{C}$ ，可选为 -30-70 $^{\circ}\text{C}$ ；

可选地，所述第二有机颗粒的重均分子量为 $10 \times 10^3 \text{ g/mol}$ - $100 \times 10^3 \text{ g/mol}$ ，可选为 $20 \times 10^3 \text{ g/mol}$ - $80 \times 10^3 \text{ g/mol}$ ；

可选地，所述第二有机颗粒为包含一种或几种选自以下的基团的一种或几种聚合物：苯基、环氧基、氰基、酯基、羟基、羧基、磺酰酯基和吡咯烷酮基；

可选地，所述第二有机颗粒为选自以下的至少一种：丙烯酸酯类单体单元的均聚物或共聚物，丙烯酸类单体单元的均聚物或共聚物，不饱和腈类单体单元的均聚物或共聚物，烯类单体单元的均聚物或共聚物，苯乙烯类单体单元的均聚物或共聚物，环氧类单体单元的均聚物或共聚物，聚氨酯类化合

物，橡胶类化合物，单糖类单体单元的二聚物、均聚物或共聚物，以及上述各均聚物或共聚物的改性化合物；

进一步可选地，所述第二有机颗粒为选自以下的至少一种：聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯、聚苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯-共-丙烯酸丁酯、聚环氧乙烷、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、氰乙基普鲁兰多糖、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基纤维素、氰乙基蔗糖、普鲁兰多糖、羧甲基纤维素、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸异辛酯共聚物和聚酰亚胺。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的隔离膜，其中所述隔离膜基体的孔隙率为 10-95%，孔径为 20-60 nm，厚度为 3-12 μm ，可选为 5-9 μm ；

可选地，所述隔离膜基体包括选自以下的一种或几种的膜或非织造物：聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚芳基醚酮、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚苯并咪唑、聚醚砜、聚苯醚、环烯烃共聚物、聚苯硫醚和聚乙烯萘。

13. 权利要求 1-12 中任一项所述的隔离膜的制备方法，其包括以下步骤：

S1) 将第一有机颗粒和分散剂加入溶剂中以形成第一聚合物溶液；

S2) 将压力敏感型粘合剂聚合物加入步骤 S1) 得到的第一聚合物溶液中，混合以形成第二聚合物溶液；

S3) 任选地，在步骤 S2) 得到的第二聚合物溶液中加入第二有机颗粒，混合以形成第三聚合物溶液；和

S4) 将步骤 S2) 得到的第二聚合物溶液或步骤 S3) 得到的第三聚合物溶液涂布到多孔的隔离膜基体的至少一个表面上，干燥后得到隔离膜；

其中所述隔离膜包括在所述隔离膜基体的至少一个表面上形成的压力敏感涂层，其包括 40-90 wt% 的第一有机颗粒和 10-20 wt% 的压力敏感型粘合剂聚合物，和任选的 0-50 wt% 的第二有机颗粒；其中所述压力敏感型粘合剂聚合物包括粘合剂聚合物和增塑剂。

14. 一种二次电池，其包括正极片、负极片、间隔于正极片和负极片之间的隔离膜，以及电解液，其中所述隔离膜为权利要求 1-12 中任一项所述的隔离膜或权利要求 13 所述的制备方法获得的隔离膜。

15. 一种用电装置，其包括选自权利要求 14 所述的二次电池。

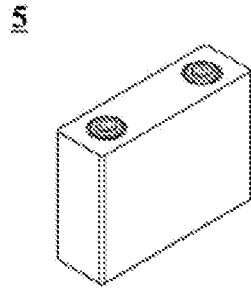


图 1

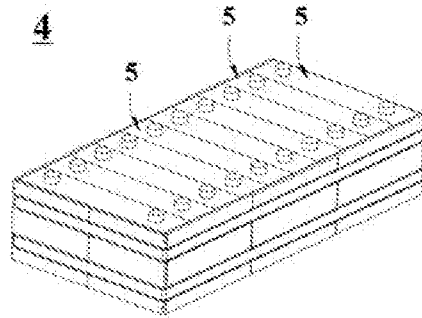


图 2

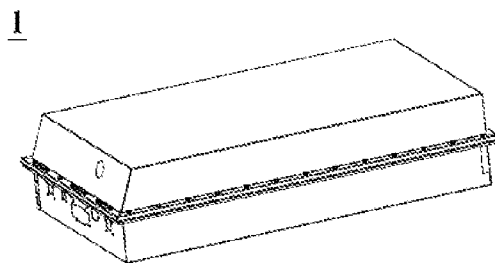


图 3

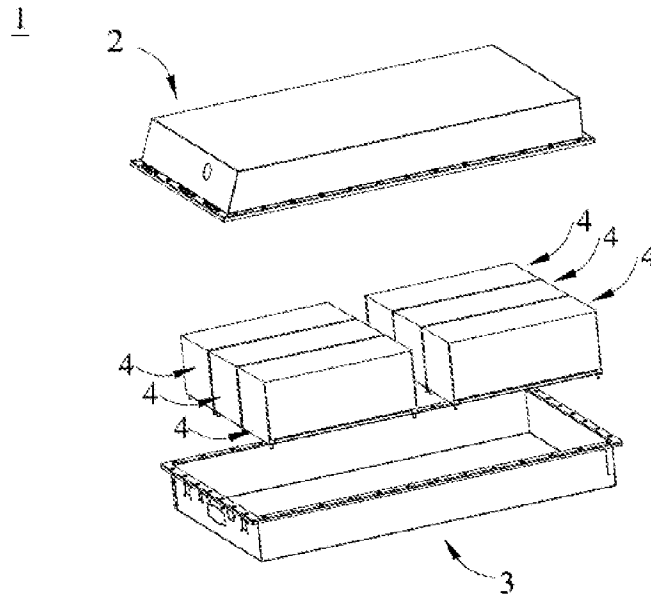


图 4

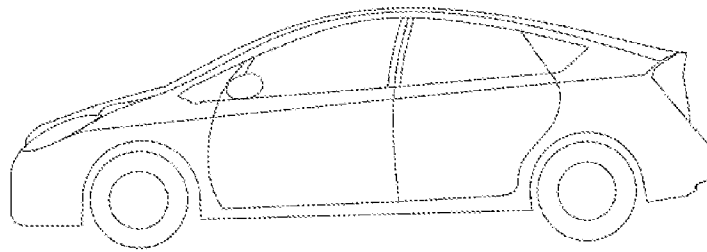


图 5

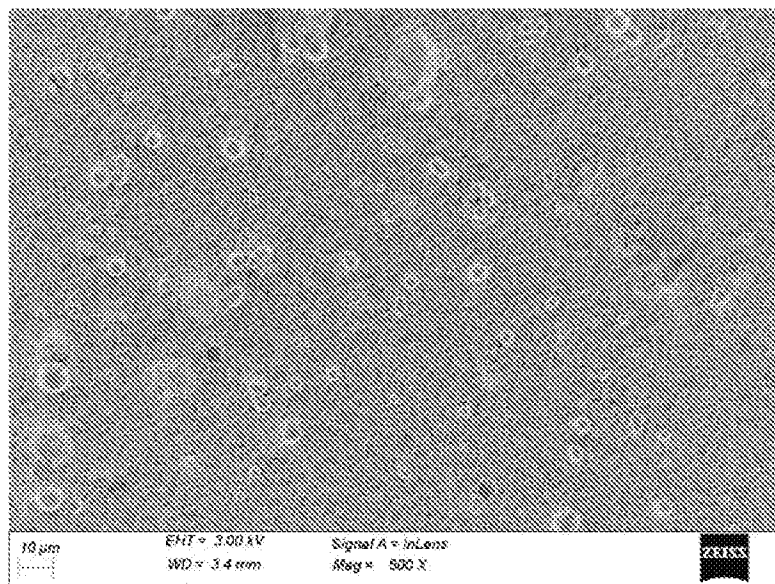


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/143069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 50/449(2021.01)j		
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, CNKI, WPI, EPODOC: 隔膜, 隔离膜, 压力敏感, 压敏, 有机, 聚, 丙烯酸, 烯醇, membrane, separator, pressure, sensitive, organic, poly, acrylic, enol		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103441230 A (DONGGUAN AMPEREX TECHNOLOGY LTD. et al.) 11 December 2013 (2013-12-11) description, paragraphs [0016]-[0048]	1-15
Y	WO 03098717 A2 (AEA TECHNOLOGY BATTERY SYSTEMS LTD.) 27 November 2003 (2003-11-27) description, page 4, line 24 to page 7, line 11	1-15
A	CN 113224466 A (XIAMEN UNIVERSITY) 06 August 2021 (2021-08-06) entire document	1-15
A	CN 109742290 A (CHINA AVIATION LITHIUM BATTERY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD. et al.) 10 May 2019 (2019-05-10) entire document	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
15 September 2022		27 September 2022
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2021/143069

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	103441230	A	11 December 2013	US 2015056491 A1	26 February 2015
				CN 103441230 B	09 March 2016
WO	03098717	A2	27 November 2003	AU 2003233879 A8	02 December 2003
				GB 0211164 D0	26 June 2002
				GB 0424774 D0	08 December 2004
				TW 200405604 A	01 April 2004
				WO 03098717 A3	06 May 2004
				GB 2404078 A	19 January 2005
				GB 2404078 B	07 December 2005
				TWI 287314 B	21 September 2007
				AU 2003233879 A1	02 December 2003
CN	113224466	A	06 August 2021	None	
CN	109742290	A	10 May 2019	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/143069

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 50/449(2021.01) i</p> <p>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</p>																	
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 隔膜, 隔离膜, 压力敏感, 压敏, 有机, 聚, 丙烯酸, 烯醇, membrane, separator, pressure, sensitive, organic, poly, acrylic, enol</p>																	
<p>C. 相关文件</p> <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 103441230 A (东莞新能源科技有限公司 等) 2013年12月11日 (2013 - 12 - 11) 说明书第16-48段</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 03098717 A2 (AEA TECHNOLOGY BATTERY SYSTEMS LIMITED) 2003年11月27日 (2003 - 11 - 27) 说明书第4页第24行到第7页第11行</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 113224466 A (厦门大学) 2021年8月6日 (2021 - 08 - 06) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109742290 A (中航锂电洛阳有限公司 等) 2019年5月10日 (2019 - 05 - 10) 全文</td> <td>1-15</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 103441230 A (东莞新能源科技有限公司 等) 2013年12月11日 (2013 - 12 - 11) 说明书第16-48段	1-15	Y	WO 03098717 A2 (AEA TECHNOLOGY BATTERY SYSTEMS LIMITED) 2003年11月27日 (2003 - 11 - 27) 说明书第4页第24行到第7页第11行	1-15	A	CN 113224466 A (厦门大学) 2021年8月6日 (2021 - 08 - 06) 全文	1-15	A	CN 109742290 A (中航锂电洛阳有限公司 等) 2019年5月10日 (2019 - 05 - 10) 全文	1-15
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	CN 103441230 A (东莞新能源科技有限公司 等) 2013年12月11日 (2013 - 12 - 11) 说明书第16-48段	1-15															
Y	WO 03098717 A2 (AEA TECHNOLOGY BATTERY SYSTEMS LIMITED) 2003年11月27日 (2003 - 11 - 27) 说明书第4页第24行到第7页第11行	1-15															
A	CN 113224466 A (厦门大学) 2021年8月6日 (2021 - 08 - 06) 全文	1-15															
A	CN 109742290 A (中航锂电洛阳有限公司 等) 2019年5月10日 (2019 - 05 - 10) 全文	1-15															
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																	
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																	
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年9月15日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年9月27日</p>															
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>严薇</p> <p>电话号码 86-(10)-53961283</p>															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/143069

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	103441230	A	2013年12月11日	US	2015056491	A1	2015年2月26日
				CN	103441230	B	2016年3月9日
WO	03098717	A2	2003年11月27日	AU	2003233879	A8	2003年12月2日
				GB	0211164	D0	2002年6月26日
				GB	0424774	D0	2004年12月8日
				TW	200405604	A	2004年4月1日
				WO	03098717	A3	2004年5月6日
				GB	2404078	A	2005年1月19日
				GB	2404078	B	2005年12月7日
				TWI	287314	B	2007年9月21日
				AU	2003233879	A1	2003年12月2日
CN	113224466	A	2021年8月6日	无			
CN	109742290	A	2019年5月10日	无			