

(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
2017年6月8日 (08.06.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/092572 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/106247
- (22) 国际申请日: 2016年11月17日 (17.11.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510852200.4 2015年11月30日 (30.11.2015) CN
- (71) 申请人: 江苏华东锂电技术研究院有限公司 (JIANGSU HUADONG INSTITUTE OF LI-ION BATTERY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市张家港市杨舍镇华昌路沙洲湖科创园 C1 栋, Jiangsu 215699 (CN)。 清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。
- (72) 发明人: 刘榛 (LIU, Zhen); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 尚玉明 (SHANG, Yuming); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 何向明 (HE, Xiangming); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 王莉 (WANG, Li); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 李建军 (LIU, Jianjun); 中国北京市

海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 王要武 (WANG, Yaowu); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 高剑 (GAO, Jian); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 赵鹏 (ZHAO, Peng); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 钱冠男 (QIAN, Guannan); 中国江苏省苏州市张家港市杨舍镇华昌路沙洲湖科创园 C1 栋, Jiangsu 100084 (CN)。

(74) 代理人: 北京华进京联知识产权代理有限公司 (ACIP LAW OFFICE); 中国北京市海淀区知春路 7 号致真大厦 A1403, Beijing 100191 (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, JP, KE, KG, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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,

[见续页]

(54) Title: LITHIUM ION BATTERY SEPARATOR MEMBRANE

(54) 发明名称: 锂离子电池隔膜及其制备方法

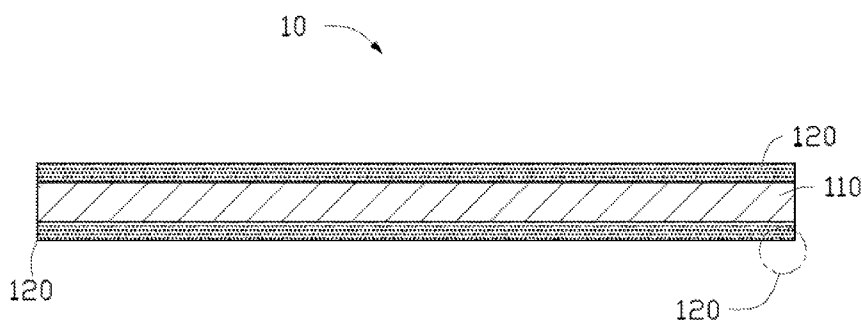


图 1

(57) Abstract: A lithium ion battery separator membrane (10), comprising a separator membrane substrate (110) having two oppositely provided surfaces, and two halloysite nanotube coating layers (120), the two halloysite nanotube coating layers (120) being respectively provided at the two oppositely provided surface of the separator membrane substrate (110). Further provided is a method of preparing the lithium ion battery separator membrane (10).

(57) 摘要: 一种锂离子电池隔膜 (10), 包括一隔膜基底 (110) 具有相对设置的两个表面、以及两个埃洛石纳米管涂层 (120), 所述两个埃洛石纳米管涂层 (120) 分别设置在所述隔膜基底 (110) 相对设置的两个表面。进一步提供所述锂离子电池隔膜 (10) 的制备方法。

WO 2017/092572 A1



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))。

锂离子电池隔膜及其制备方法

相关申请

本发明申请要求 2015 年 11 月 30 日申请的，申请号为 201510852200.4，名称为“一种锂离子电池隔膜及其制备方法”的中国专利申请的优先权，在此将其全文引入作为参考。

技术领域

本发明涉及电池技术领域，更具体地说，涉及一种电池隔膜及其制备方法。

背景技术

随着能源问题 and 环境污染的日益严重，新能源以及清洁能源逐渐得到重视。电化学的应用发展及新型储能电源的不断需求，使电池技术取得了很大的进步。锂离子电池具有高电压、高能量密度、循环寿命长以及无记忆效应等优势，使其广泛应用于笔记本电脑、手机、等便携式电子设备；同时，在航天技术、国防工业等方面具有广阔的应用前景，成为目前研究热点。

锂离子电池的关键部件主要有正极、负极、隔膜、电解液组成。其中隔膜作为锂离子电池的核心组成部件，其性能对电池的安全性能及电化学性能有重要影响。目前使用较多的是聚烯烃微孔膜，如聚丙烯（PP）膜、聚乙烯（PE）膜或两者的多层复合膜。虽然这些微孔聚烯烃隔膜具有良好的机械强度及化学稳定性，但因高温下易收缩、孔隙率低、保液率低等因素，影响锂离子电池的安全性能和使用寿命。为了改善隔膜的性能，可将耐高温的无机纳米颗粒涂覆在隔膜表面来增强电池隔膜的热尺寸稳定性及润湿性能。常用的无机纳米颗粒有 Al_2O_3 、 SiO_2 和 TiO_2 等，但因纳米颗粒的生产成本高、分散不均匀、易吸水等问题限制了其广泛应用。

发明内容

有鉴于此，确有必要提供一种成本低，粒子分散性好的锂离子电池复合隔膜及其制备方法。

一种锂离子电池隔膜，包括一隔膜基底以及两个埃洛石纳米管涂层，该隔膜基底具有相对设置的两个表面，所述两个埃洛石纳米管涂层分别设置在所述隔膜基底相对设置的两个表面。

所述隔膜基底为多孔结构，具有多个微孔。

所述两个埃洛石纳米管涂层涂覆于所述隔膜基底表面。

所述隔膜基底为聚烯烃微孔膜。

2

所述埃洛石纳米管涂层包括埃洛石纳米管以及聚合物粘合剂，所述埃洛石纳米管与所述聚合物粘合剂均匀混合，在一起形成所述埃洛石纳米管无纺布涂层。

所述聚合物粘合剂为聚氨酯，聚偏氟乙烯或聚酰亚胺中的一种或两种。

一种锂离子电池隔膜的制备方法，包括以下步骤：

S1，提供一埃洛石纳米管原料；

S2，提供一聚合物粘合剂及一溶剂，并将所述埃洛石纳米管原料及所述聚合物粘合剂分散在所述溶剂中，从而获得一埃洛石纳米管及聚合物粘合剂的涂层浆料；

S3，提供一具有两个相对表面的隔膜基底，将所述浆料分别涂覆在所述隔膜基底的两个相对表面形成两个埃洛石无纺布涂层。

步骤 S1 中，所述埃洛石纳米管原料为硅烷偶联剂改性的埃洛石纳米管。

步骤 S2 中，所述溶剂为四氢呋喃、三氯甲烷、N，N-二甲基甲酰胺、N，N-二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮的一种或两种。

步骤 S2 中，所述聚合物粘合剂为聚氨酯，聚偏氟乙烯或聚酰亚胺中的一种。

本发明使用硅烷偶联剂对埃洛石纳米管进行表面改性，并利用溶液共混法使其与粘合剂聚合物混合制备隔膜涂层浆料，用于对锂电隔膜的陶瓷化改性，从而提高锂离子电池的热稳定性及相应的电化学性能。埃洛石纳米管（HNTs）是一种价格低廉的天然纳米管，是双层 1:1 型铝硅酸盐，其分子式为 $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0$ 或 2)，具有典型结晶结构，常为多壁管状结构，由内层铝氧八面体和外层的硅氧四面体晶格错位卷曲而成，其层间存在结晶水，且内外表面有硅羟基和铝羟基团存在。埃洛石纳米管具有独特的管状结构，管长为 1~15 微米，管径在 10~50 纳米之间，可以与聚合物复合，制备优良的聚合物/无机纳米复合材料。

附图说明

图 1 为本发明实施例提供的锂离子电池隔膜的结构示意图。

图 2 为图 1 中的锂离子电池隔膜中的埃洛石纳米管涂层的放大结构示意图。

图 3 为本发明实施例提供的锂离子电池隔膜中的表面修饰后的埃洛石纳米管材料的扫描电镜照片。

图 4 为图 1 中的埃洛石纳米管材料构成的埃洛石纳米管涂层的扫描电镜照片。

图 5 为本发明实施例提供的锂离子电池用隔膜的制备方法的流程图。

主要元件符号说明

锂离子电池用隔膜 10

埃洛石纳米管涂层 120

埃洛石纳米管 122

聚合物粘合剂 124

如下具体实施方式将结合上述附图进一步说明本发明。

具体实施方式

下面结合附图和实施例对本发明作进一步的阐述，参照附图。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解，在阅读了本发明讲授的内容后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

请参阅图 1，本发明实施例提供一种锂离子电池用隔膜 10，其包括一隔膜基底 110，以及两个埃洛石纳米管涂层 120。所述隔膜基底 110 为一平面结构，是具有一定厚度的薄膜。所述隔膜基底 110 具有两个相对表面，所述两个埃洛石纳米管涂层 120 分别设置在所述隔膜基底 110 的两个相对表面。

所述隔膜基底 110 为聚烯烃微孔膜，如聚丙烯（PP）膜、聚乙烯（PE）膜或两者的多层复合膜。所述隔膜基底 110 具有多个微孔，所述两个埃洛石纳米管涂层 120 覆盖在多孔膜的表面。本实施例中，所述隔膜基底 110 为聚乙烯（PE）膜，厚度为 25 微米。

请参见图 2，所述埃洛石纳米管涂层 120 包括多个埃洛石纳米管 122、以及聚合物粘合剂 124，所述多个埃洛石纳米管 122 与所述聚合物粘合剂 124 复合在一起形成所述埃洛石纳米管涂层 120。所述聚合物粘合剂 124 为聚氨酯，聚偏氟乙烯或聚酰亚胺的一种或两种。本实施例中，所述聚合物粘合剂 124 为聚酰亚胺。

请参见图 3，所述埃洛石纳米管 122 可以为功能化的埃洛石纳米管，可以用硅烷偶联剂对埃洛石纳米管进行表面修饰，所述硅烷偶联剂通过共价键接枝到所述埃洛石纳米管 122 的表面。所述埃洛石纳米管 122 经过表面修饰以后，所述聚合物粘合剂 124 均匀分散在所述埃洛石纳米管涂层 120 中。进一步地，请参见图 4，所述埃洛石纳米管 122 可以均匀地分散在所述隔膜基底 110 的两个相对表面。可以理解，所述埃洛石纳米管 122 功能化处理的不限于表面修饰，现有技术中有利于埃洛石纳米管 122 分散的功能化处理方法均适用于本发明。

请参见图 5，本发明实例进一步提供所述锂离子电池隔膜 10 的制备方法，其包括以下步骤：

S1，提供一埃洛石纳米管 122 的原料；

S2，提供一聚合物粘合剂 124 及一溶剂，并将所述埃洛石纳米管 122 的原料及所述聚合

物粘合剂分散在所述溶剂中，从而获得一埃洛石纳米管 122 及聚合物粘合剂 124 构成涂层浆料；

S3，提供一具有两个相对表面的隔膜基底 110，将所述胶体涂料涂覆在所述隔膜基底 110 的两个相对表面形成两个埃洛石纳米管涂层 120。

步骤 S1 中所述埃洛石纳米管 122 的原料可以经过表面功能化处理，所述表面功能化处理包括以下步骤：

S11，对埃洛石纳米管 122 的原料进行提纯；以及

S12，将所述埃洛石纳米管 122 进行表面改性。

步骤 S11 中，可以将一定量的埃洛石纳米管 122 与去离子水按照 10% 的质量比混合，然后再加入埃洛石质量分数 0.05% 的六偏磷酸钠，于室温下搅拌约 30 分钟，然后静置 30 分钟，埃洛石聚集体和杂质沉积在瓶子的底部，通过过滤去除。上层溶液通过离心收集，将得到的埃洛石纳米管 122 于 80 摄氏度温度下，真空干燥 24 小时。纯化后的埃洛石纳米管 122 再进行研磨、过筛。

步骤 S12 中，可以取一定量的步骤 S11 中纯化后的埃洛石纳米管 122 置入带有冷凝装置的三口瓶中，加入适量的溶剂，经超声分散 30 分钟后，向体系里通入 30 分钟惰性气体，然后加入适量的硅烷偶联剂，回流 8~12 小时。反应后的悬浮液经离心分离后得到固相，该固相经洗涤和干燥，从而获得硅烷偶联剂表面修饰过的埃洛石纳米管 122。

步骤 S12 中，所述的溶剂为乙醇、丙酮、甲苯、二甲苯、正己烷、环己烷、四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿及 N，N-二甲基甲酰胺等中的一种或多种。

步骤 S12 中，所述的超声分散埃洛石纳米管 122，所用的超声波清洗器优选功率在 80~100 Hz。

步骤 S12 中，所述的惰性气体为高纯氮气、氩气中的一种。

步骤 S12 中，所述的硅烷偶联剂为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$ 中的一种，其中 n 为 1~17，末端可水解基团 X 为乙氧基、甲氧基、氯基、甲氧基乙氧基、乙酰氧基等中的一种。埃洛石纳米管 122 分散到有机溶剂中，用硅烷偶联剂对其进行表面修饰，偶联剂通过共价键接枝到埃洛石纳米管 122 的表面，改变了埃洛石表面的性质，有效的解决了埃洛石纳米管 122 间的团聚和分散问题。且硅烷偶联剂改性工艺简单、可靠。

步骤 S12 中，所述采用离心机分离埃洛石悬浊液的方法中，离心分离优选转速为 4000~12000 r/min。

步骤 S2 中，将适量改性后的埃洛石纳米管 122（管径 15~100 纳米，管长几百纳米到几微米），加入适量的溶剂，经超声，搅拌使其均匀分散。然后加入适量的聚合物粘合剂 124，搅拌至该聚合物粘合剂 124 溶解，得到埃洛石纳米管涂层胶液。

步骤 S2 中, 所述的埃洛石纳米管涂层胶液中, 聚合物粘合剂 124 与埃洛石纳米管 122 的质量比为 0.1 ~ 0.4 之间。

步骤 S2 中, 所述的溶剂为四氢呋喃、三氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮的一种或两种。本实施例中, 所述溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺。

步骤 S2 中, 所述的聚合物粘合剂 124 为聚氨酯, 聚偏氟乙烯或聚酰亚胺的一种或两种。本实施例中, 所述聚合物粘合剂 124 为聚酰亚胺。

步骤 S2 中, 所述的超声分散埃洛石纳米管 122, 所用的超声波清洗器优选功率在 80 ~ 100 Hz。

步骤 S3 中, 所述的隔膜基底 110 为聚烯烃隔膜 Celgard 系列中的一种或两种。本实例中, 所述隔膜基底 110 为 Celgard 2325。

步骤 S3 中, 所述的埃洛石纳米管涂层 120, 涂层两面的厚度应控制在 3 微米至 5 微米。

实例 1:

称取 5g 纯化的埃洛石纳米管置入带有冷凝装置的三口瓶中, 加入 250 毫升乙醇溶剂, 经超声分散 30 分钟后, 向体系里通入 30 分钟惰性气体, 去除纳米管表面吸附的氧气, 然后加入 2.5 毫升的十八烷基三乙氧基硅烷偶联剂, 回流 8 ~ 12 小时, 停止反应。反应后的悬浮液经离心分离后得到固相, 使用乙醇或丙酮洗涤, 最后进行干燥, 得到改性后的埃洛石纳米管。

取 1 克改性后的埃洛石纳米管, 加入 10 毫升的 N, N-二甲基甲酰胺, 经超声, 搅拌使其均匀分散。然后加入 0.185 克的聚酰亚胺粘合剂, 搅拌至聚合物溶解, 得到涂层胶液; 将涂层胶液涂覆于 25 微米厚的微孔 Celgard 2325 隔膜 (孔隙率 > 35%) 两侧, 总涂覆厚度控制在 3 ~ 5 微米, 然后将涂覆好的隔膜于 60°C 下干燥 24 小时, 得到埃洛石纳米管复合涂层隔膜, 即埃洛石无纺布陶瓷化隔膜。

实施例 2:

称取 5g 纯化的埃洛石纳米管置入带有冷凝装置的三口瓶中, 加入 250 毫升乙醇溶剂, 经超声分散 30 分钟后, 向体系里通入 30 分钟惰性气体, 驱逐纳米管表面吸附的氧气, 然后加入 2.5 毫升的十二烷基三乙氧基硅烷偶联剂, 回流 8 ~ 12 小时, 停止反应。反应后的悬浮液经离心分离后得到固相, 使用乙醇或丙酮洗涤, 最后进行干燥, 得到改性后的埃洛石纳米管。

取 1 克改性后的埃洛石纳米管, 加入 10 毫升的 N, N-二甲基甲酰胺, 经超声, 搅拌使其均匀分散。然后加入 0.185 克的聚酰亚胺粘合剂, 搅拌至聚合物溶解, 得到涂层胶液; 将涂层胶液涂覆于 25 微米厚的微孔 Celgard 2325 隔膜 (孔隙率 > 35%) 两侧, 总涂覆厚度控制在 3 ~ 5 微米, 然后将涂覆好的隔膜于 60°C 下干燥 24 小时, 得到埃洛石纳米管复合涂层隔膜, 即埃洛石无纺布陶瓷化隔膜。

本发明将改性后的埃洛石纳米管与聚合物粘合剂复合, 制备了埃洛石纳米管涂层胶液,

并将埃洛石纳米管涂层胶液用于隔膜基底的埃洛石纳米管涂层，制备了埃洛石纳米管复合隔膜。图 4 中的扫面电子显微镜结果表明，改性后的埃洛石纳米管均匀分散在隔膜的表面，在聚合物的束缚下形成了一层无纺布结构的纳米涂层，有效解决了隔膜热尺寸不稳定性，在 150 摄氏度条件下保温 1.5 小时，隔膜的热收缩小于 5%，提高了电池的安全性。以上的结果说明天然埃洛石纳米管经纯化、表面改性后，有效的解决了团聚及分散性问题，可用于对锂电池隔膜的陶瓷化改性，有效的提高了隔膜的热稳定性。天然埃洛石来源广、价格低，制备所得的埃洛石纳米复合隔膜具有较好的韧性和热稳定性，本发明制备的复合隔膜在锂粒子电池领域具有广阔的应用前景。

另外，本领域技术人员还可在本发明精神内作其它变化，当然这些依据本发明精神所作的变化，都应包含在本发明所要求保护的范围内。

权利要求

1、一种锂离子电池隔膜，其特征在于，包括一隔膜基底以及两个埃洛石纳米管涂层，该隔膜基底具有相对设置的两个表面，所述两个埃洛石纳米管涂层分别设置在所述隔膜基底相对设置的两个表面。

2、如权利要求1所述的锂离子电池隔膜，其特征在于，所述隔膜基底为多孔结构，具有多个微孔。

3、如权利要求2所述的锂离子电池隔膜，其特征在于，所述两个埃洛石纳米管涂层涂覆在所述隔膜基底的表面。

4、如权利要求2所述的锂离子电池隔膜，其特征在于，所述隔膜基底为聚烯烃微孔膜。

5、如权利要求1所述的锂离子电池隔膜，其特征在于，所述埃洛石纳米管涂层包括多个埃洛石纳米管、以及聚合物粘合剂，所述多个埃洛石纳米管与所述聚合物粘合剂混合在一起形成所述埃洛石纳米管无纺布涂层。

6、如权利要求5所述的锂离子电池隔膜，其特征在于，所述聚合物粘合剂为聚氨酯，聚偏氟乙烯或聚酰亚胺的一种或两种。

7、一种锂离子电池隔膜的制备方法，包括以下步骤：

S1，提供一埃洛石纳米管原料；

S2，提供一聚合物粘合剂及一溶剂，并将所述埃洛石纳米管原料及所述聚合物粘合剂分散在所述溶剂中，从而获得一埃洛石纳米管及聚合物粘合剂涂层浆料；以及

S3，提供一具有两个相对表面的隔膜基底，将所述浆料涂覆在所述隔膜基底的两个相对表面形成两个埃洛石纳米管涂层。

8、如权利要求7所述的锂离子电池隔膜的制备方法，其特征在于，步骤S1中，所述埃洛石纳米管原料为硅烷偶联剂改性后的埃洛石纳米管。

9、如权利要求7所述的锂离子电池隔膜的制备方法，其特征在于，步骤S2中，所述溶剂为四氢呋喃、三氯甲烷、N，N-二甲基甲酰胺、N，N-二甲基乙酰胺或N-甲基吡咯烷酮的一种或两种。

10、如权利要求7所述的锂离子电池隔膜的制备方法，其特征在于，步骤S2中，所述聚合物粘合剂为聚氨酯，聚偏氟乙烯或聚酰亚胺的一种或两种。

1/5

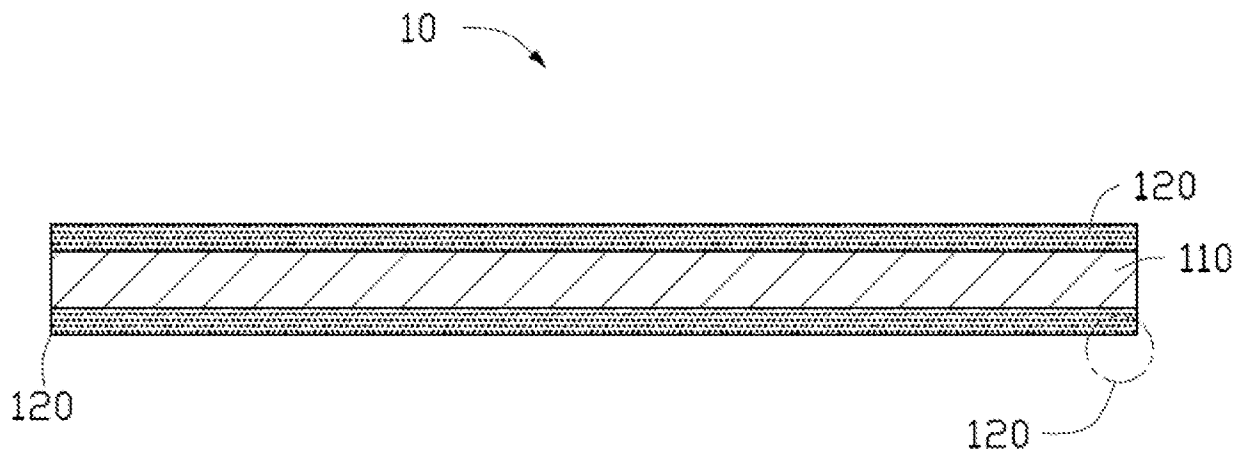


图 1

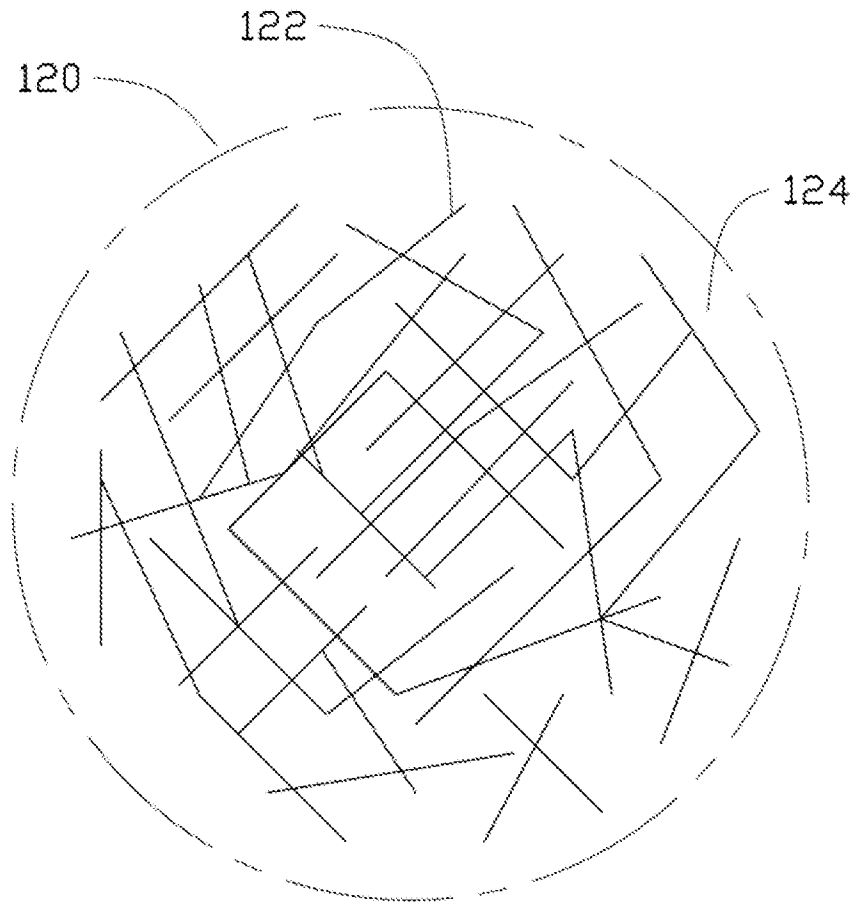


图 2

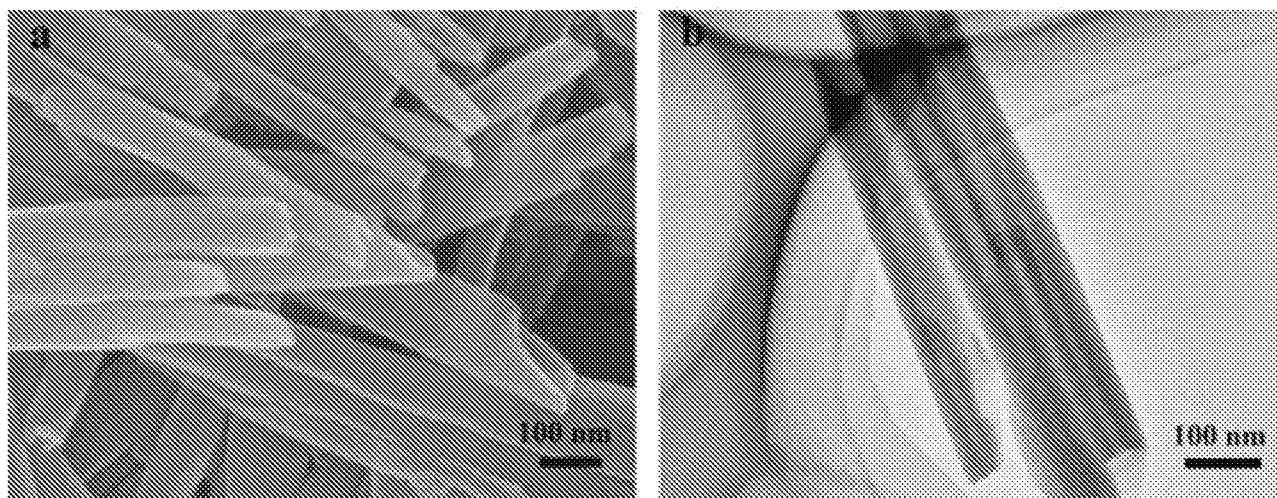


图 3

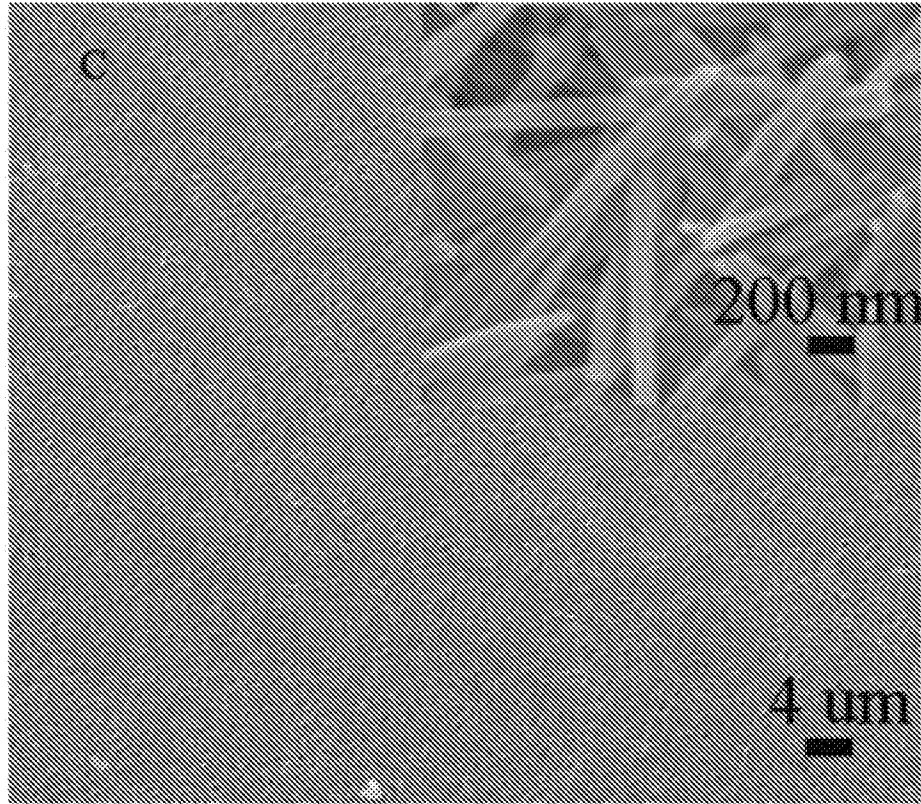


图 4

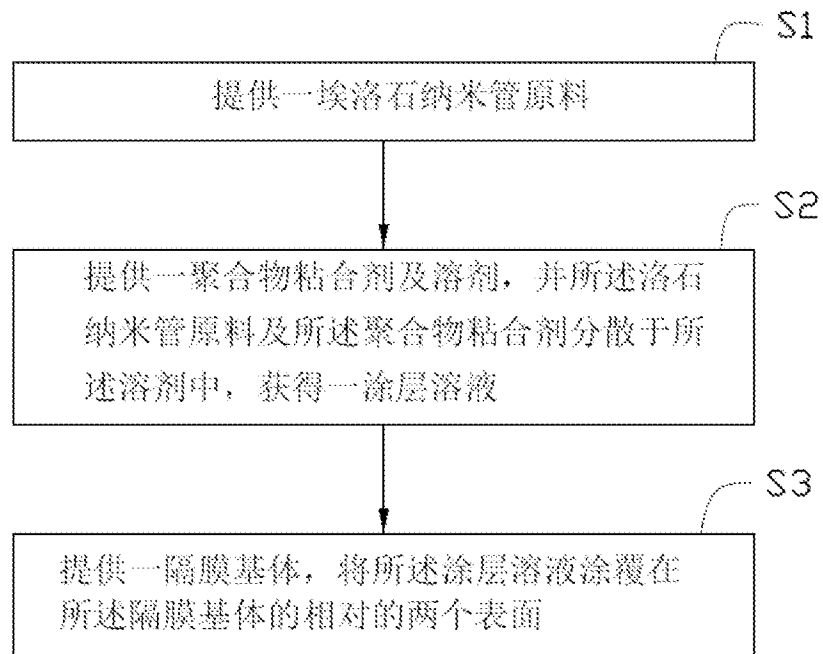


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/106247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 2/16 (2006.01) i; H01M 10/0525 (2010.01) n

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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: HNTs, halloysite, separator, membrane, battery, nano

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103579564 A (PANYU NANSHA YAN TIN CHEMICALS CO., LTD.), 12 February 2014 (12.02.2014), description, paragraphs [0008]-[0017]	1-10
PX	CN 105374971 A (JIANGSU HUADONG INSTITUTE OF LI-ION BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD. et al.), 02 March 2016 (02.03.2016), claims 1-10	1-10
X	CN 105006539 A (CHANGXING DONGFANGHONG PACKING CO., LTD.), 28 October 2015 (28.10.2015), description, paragraphs [0005] and [0025]-[0029]	1-10
X	CN 105098118 A (CHANGXING DONGFANGHONG PACKING CO., LTD.), 25 November 2015 (25.11.2015), description, paragraphs [0005] and [0025]	1-10
X	CN 105098120 A (CHANGXING DONGFANGHONG PACKING CO., LTD.), 25 November 2015 (25.11.2015), description, paragraphs [0005] and [0025]	1-10
X	CN 105061791 A (CHANGXING DONGFANGHONG PACKING CO., LTD.), 18 November 2015 (18.11.2015), description, paragraphs [0005] and [0025]	1-10
X	CN 105098119 A (CHANGXING DONGFANGHONG PACKING CO., LTD.), 25 November 2015 (25.11.2015), description, paragraphs [0005] and [0025]	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 06 January 2017 (06.01.2017)	Date of mailing of the international search report 24 January 2017 (24.01.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer XU, Guoxiang Telephone No.: (86-10) 61648072

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/106247**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105070866 A (CHANGXING DONGFANGHONG PACKING CO., LTD.), 18 November 2015 (18.11.2015), description, paragraphs [0005] and [0025]	1-10
X	CN 105047846 A (CHANGXING DONGFANGHONG PACKING CO., LTD.), 11 November 2015 (11.11.2015), description, paragraphs [0005]-[0008] and [0028]-[0034]	1-10
X	CN 105098129 A (CHANGXING DONGFANGHONG PACKING CO., LTD.), 25 November 2015 (25.11.2015), description, paragraphs [0005]-[0007] and [0027]-[0033]	1-10
A	CN 105070865 A (CHANGXING DONGFANGHONG PACKING CO., LTD.), 18 November 2015 (18.11.2015), the whole document	1-10
A	WO 2015165061 A1 (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY), 05 November 2015 (05.11.2015), the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/106247

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103579564 A	12 February 2014	CN 103579564 B	10 February 2016
CN 105374971 A	02 March 2016	None	
CN 105006539 A	28 October 2015	None	
CN 105098118 A	25 November 2015	None	
CN 105098120 A	25 November 2015	None	
CN 105061791 A	18 November 2015	None	
CN 105098119 A	25 November 2015	None	
CN 105070866 A	18 November 2015	None	
CN 105047846 A	11 November 2015	None	
CN 105098129 A	25 November 2015	None	
CN 105070865 A	18 November 2015	None	
WO 2015165061 A1	05 November 2015	None	

A. 主题的分类 H01M 2/16(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)n 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)) WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI:埃洛石, 多水高岭石, HNTs, 隔膜, 隔板, 电池, 纳米, halloysite, separator, membrane, battery, nano		
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
X	CN 103579564 A (番禺南沙殷田化工有限公司) 2014年 2月 12日 (2014 - 02 - 12) 说明书第[0008]-[0017]段	1-10
PX	CN 105374971 A (江苏华东锂电技术研究院有限公司 等) 2016年 3月 2日 (2016 - 03 - 02) 权利要求1-10	1-10
X	CN 105006539 A (长兴东方红包装有限公司) 2015年 10月 28日 (2015 - 10 - 28) 说明书第[0005]、[0025]-[0029]段	1-10
X	CN 105098118 A (长兴东方红包装有限公司) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 说明书第[0005]、[0025]段	1-10
X	CN 105098120 A (长兴东方红包装有限公司) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 说明书第[0005]、[0025]段	1-10
X	CN 105061791 A (长兴东方红包装有限公司) 2015年 11月 18日 (2015 - 11 - 18) 说明书第[0005]、[0025]段	1-10
X	CN 105098119 A (长兴东方红包装有限公司) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 说明书第[0005]、[0025]段	1-10
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 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 2017年 1月 6日		国际检索报告邮寄日期 2017年 1月 24日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(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		受权官员 徐国祥 电话号码 (86-10)61648072

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
X	CN 105070866 A (长兴东方红包装有限公司) 2015年 11月 18日 (2015 - 11 - 18) 说明书第[0005]、[0025]段	1-10
X	CN 105047846 A (长兴东方红包装有限公司) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 说明书第[0005]-[0008]、[0028]-[0034]段	1-10
X	CN 105098129 A (长兴东方红包装有限公司) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 说明书第[0005]-[0007]、[0027]-[0033]段	1-10
A	CN 105070865 A (长兴东方红包装有限公司) 2015年 11月 18日 (2015 - 11 - 18) 全文	1-10
A	WO 2015165061 A1 (XI' AN JIAOTONG UNIVERSITY) 2015年 11月 5日 (2015 - 11 - 05) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/106247

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	103579564	A	2014年 2月 12日	CN 103579564 B	2016年 2月 10日
CN	105374971	A	2016年 3月 2日	无	
CN	105006539	A	2015年 10月 28日	无	
CN	105098118	A	2015年 11月 25日	无	
CN	105098120	A	2015年 11月 25日	无	
CN	105061791	A	2015年 11月 18日	无	
CN	105098119	A	2015年 11月 25日	无	
CN	105070866	A	2015年 11月 18日	无	
CN	105047846	A	2015年 11月 11日	无	
CN	105098129	A	2015年 11月 25日	无	
CN	105070865	A	2015年 11月 18日	无	
WO	2015165061	A1	2015年 11月 5日	无	