

(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29日 (29.06.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/107436 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 2/16 (2006.01) H01M 2/14 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/088411
- (22) 国际申请日: 2016年7月4日 (04.07.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510967229.7 2015年12月22日 (22.12.2015) CN
- (71) 申请人: 沧州明珠隔膜科技有限公司 (CANG-ZHOU MINGZHU SEPARATOR TECHNOLOGY CO., LTD) [CN/CN]; 中国河北省沧州市高新技术产业开发区明珠工业园, Hebei 061001 (CN)。
- (72) 发明人: 邵培苓 (SHAO, Peiling); 中国河北省沧州市高新技术产业开发区明珠工业园, Hebei 061001 (CN)。 武跃 (WU, Yue); 中国河北省沧州市高新技术产业开发区明珠工业园, Hebei 061001 (CN)。 于中彬 (YU, Zhongbin); 中国河北省沧州市高新技术产业开发区明珠工业园, Hebei 061001 (CN)。 孙卫佳 (SUN, Weijia); 中国河北省沧州市高新技术产业开发区明珠工业园, Hebei 061001 (CN)。 赵中雷 (ZHAO, Zhonglei); 中国河北省沧州市高新技术产业开发区明珠工业园, Hebei 061001 (CN)。 王庆通

(WANG, Qingtong); 中国河北省沧州市高新技术产业开发区明珠工业园, Hebei 061001 (CN)。 庄浩然 (ZHUANG, Haoran); 中国河北省沧州市高新技术产业开发区明珠工业园, Hebei 061001 (CN)。 韩宏哲 (HAN, Hongzhe); 中国河北省沧州市高新技术产业开发区明珠工业园, Hebei 061001 (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, 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, 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, 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)。

[见续页]

(54) Title: COMPOSITE LITHIUM-ION BATTERY SEPARATOR HAVING COATING AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 发明名称: 一种复合涂层锂离子电池隔膜及其制备方法

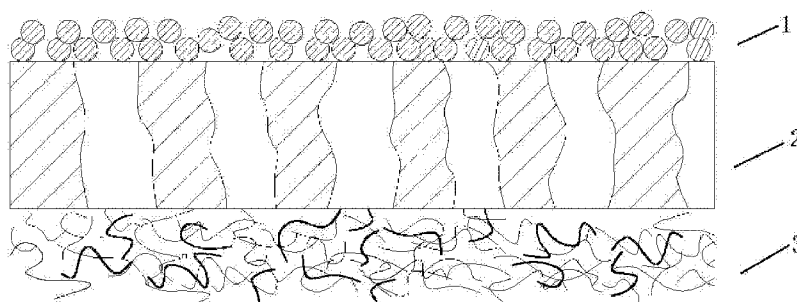


图 1

(57) Abstract: A composite lithium-ion battery separator consisting of a base membrane, an aramid coating coated on one side of the base membrane, and a PVDF coating coated on the other side of the base membrane. The aramid coating is obtained by coating, soaking, and drying of an aramid slurry, and the thickness of the coating is 0.5-4 μm ; the PVDF coating is obtained by coating and drying of a water-based PVDF slurry, and the thickness of the coating is 0.1-2 μm . The present invention further provides a method for preparing the separator. The separator of the present invention possesses the good thermal property and mechanical property of an aramid coating as well as the characteristics of good wettability and liquid retention property to an electrolyte, effectively bonding a battery and an electrode piece, and little environmental pollution of a PVDF coating, and is beneficial to preparation of a lithium-ion battery having a long cycle life and high safety. Experiments show that the separator possesses good air permeability, liquid absorption rate, thermal shrinkage, and tensile strength, so that the cycle life of a lithium-ion battery prepared by using the separator can be obviously prolonged.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2017/107436 A1



本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种复合锂离子电池隔膜，由基膜和涂布于基膜一侧的芳纶涂层和涂布于基膜另一侧的 PVDF 涂层构成，所述芳纶涂层由芳纶浆料经涂布、浸水、烘干后获得，涂层厚度为 $0.5-4\mu\text{m}$ ；所述 PVDF 涂层由水性 PVDF 浆料经涂布、烘干后获得，涂层厚度为 $0.1-2\mu\text{m}$ 。本发明还提供了所述隔膜的制备方法。本发明所述隔膜在具备芳纶涂层良好热性能和机械性能的同时，又具备了 PVDF 涂层对电解液有良好润湿性和保液性、可有效粘接电池和极片、对环境污染小的特点，有利于制备循环寿命更长、安全性更高的锂离子电池。试验表明，所述隔膜具有良好的透气性、吸液率、热收缩、拉伸强度，以本所述隔膜制备的锂离子电池可以明显提高电池循环寿命。

说明书

一种复合涂层锂离子电池隔膜及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种锂离子电池技术，特别是一种芳纶与 PVDF 复合锂离子电池隔膜及其制备方法，属电池技术领域。

背景技术

锂离子电池的构成包括正极、负极、隔膜和电解质，隔膜作为锂离子电池四大材料之一，尽管不参与电池中的电化学反应，但却是锂电池中关键的内层组件。电池的容量、循环性能和充放电电流密度等关键性能都与隔膜有着直接的关系，隔膜的安全性更是影响锂离子电池安全性的重要因素。目前大规模商用化的锂离子电池隔膜制作材质主要为聚烯烃，随着对锂离子电池性能要求越来越高，单纯聚烯烃材质的隔膜热安全性和保持电解液的能力难以满足要求，研究制备其他材料和聚烯烃的高性能复合隔膜成为目前隔膜改性的最重要的方向。

芳纶涂覆隔膜具有耐高温性能好、能量密度高、浸润性优异、使用寿命长等优势，获得了行业人士广泛关注。有文献报道了通过有机溶剂溶解芳纶纤维并进行隔膜涂布，采用纯水作为凝固浴制备芳纶涂覆隔膜的方法，该方法降低了湿膜的干燥时间，提高了涂层与基膜的粘接性能，且环境友好。现有隔膜涂布方式主要有凹版式涂布、窄缝式涂布、浸涂式涂布和喷涂式涂布，其中除浸涂式涂布可实现同时双侧涂布外，其他方式均为单次单侧涂布。当芳纶涂布工艺为凹版式涂布、窄缝式涂布或喷涂式涂布等方式，且制备过程采用纯水作为凝固浴制备芳纶涂覆隔膜时，二次涂布过程中进入到纯水凝固浴中的有机溶剂易导致首次涂布芳纶涂层的溶解和破坏，造成涂覆后的隔膜堵孔或无孔，故当采用单次单侧涂布方式，且使用凝固浴方法制备双侧涂覆芳纶隔膜时较难操作，成膜情况难以控制。

PVDF（聚偏氟乙烯）涂覆的锂离子电池隔膜是在传统隔膜的基础上，经过

特殊工艺处理表面涂覆 PVDF 材料。与普通隔膜相比, PVDF 涂覆隔膜对电解液有良好的润湿性和保液性, 可有效粘接隔膜和极片, 增加电池的循环性能, 显著提高电池的安全性。现有锂离子电池 PVDF 隔膜的涂层技术, 普遍采用油性涂覆工艺, 油性涂覆工艺多采用丙酮做溶剂, 丙酮易燃、易爆, 且对人体有很大伤害, 在生产过程中存有不安全因素; 同时丙酮是制造冰毒的原料, 其使用受到有关部门的控制严格。此外, 采用丙酮等油性溶剂制作的涂层, 隔膜进行表面涂覆后, 由于油性浆料与隔膜材质相容性较好, 浆料会渗透到基膜的微孔中, 导致透气损失很大, 容易造成隔膜堵孔, 影响电池性能, 缩小了电池中正负极材料的有效利用空间, 使电池容量及性能受到限制。

发明内容

本发明旨在克服现有技术的缺陷, 提供一种具有良好热性能和机械性能、循环使用寿命长、对电解液有良好润湿性和保液性、安全性高、环境污染小的复合锂离子电池隔膜。

此外, 本发明还提供了所述复合锂离子电池隔膜的制备方法。

为达到上述目的, 本发明采用的技术方案是这样的:

一种复合锂离子电池隔膜, 由基膜和涂布于基膜一侧的芳纶涂层和涂布于基膜另一侧的 PVDF 涂层构成, 所述芳纶涂层由芳纶浆料经涂布、浸水、烘干后获得, 涂层厚度为 $0.5-4\ \mu\text{m}$; 所述 PVDF 涂层由水性 PVDF 浆料经涂布、烘干后获得, 涂层厚度为 $0.1-2\ \mu\text{m}$ 。

上述复合锂离子电池隔膜, 所述水性 PVDF 浆料按照重量百分比计含有 1-10% 的基料, 余量为去离子水, 所述基料由以下质量份的物质组成, PVDF 树脂粉末 65-85 份、水性粘合剂 3-10 份、表面活性剂 1.5-5 份、磷酸三乙酯分散剂 8-20 份。

上述复合锂离子电池隔膜, 所述 PVDF 树脂粉末为偏氟乙烯均聚物或偏氟乙烯与六氟丙烯共聚物中的一种, 粒径为 100-150nm; 所述水性粘合剂为丁苯乳胶、苯丙乳胶、纯苯乳胶、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚丙烯酸乙酯、聚乙烯醇、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚醋酸乙烯酯或聚氨酯中的一种或几种的混合物; 所述表面活性剂为氟代烷基甲氧基醚醇、氟代烷基乙氧基醚醇、

聚氧乙烯烷基酰胺、脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或几种的混合物。

上述复合锂离子电池隔膜，所述芳纶浆料由以下质量份的物质组成：芳纶纤维 3-8 份，第一溶剂 60-80 份，第二溶剂 8-25 份，助溶剂 3-5 份，聚氧化乙烯分散剂 0.5-1 份，乳化剂 0.5-2.5 份，聚合物粘合剂 1-2 份。

上述复合锂离子电池隔膜，所述助溶剂为氯化钙、氢氧化钾、氯化锂、吡啶中的一种或几种组合；所述聚氧化乙烯分散剂为粒径 200 目的粉末，分子量为 10-100 万；所述第一溶剂为 NMP、DMSO、DMF 或 DMAC 中的一种；所述第二溶剂为乙酸乙酯、异丙醇、二氯甲烷或磷酸三乙酯中的一种或几种组合；所述乳化剂为聚乙烯醇、聚丙烯酸钠或聚丙烯酰胺中的一种或几种组合；所述聚合物粘合剂为乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯共聚物；所述芳纶纤维为间位芳纶纤维、对位芳纶纤维、间位芳纶浆粕、对位芳纶浆粕中的一种或多种组合，芳纶纤维分子量为 0.5-10 万。

上述复合锂离子电池隔膜，所述基膜为聚乙烯隔膜、聚丙烯隔膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯复合隔膜、聚酰亚胺隔膜、聚偏氟乙烯隔膜、聚乙烯无纺布隔膜、聚丙烯无纺布隔膜、聚酰亚胺无纺布隔膜中的一种，基膜厚度为 5-40 μm ，孔隙率为 30-60%。

一种制备复合锂离子电池隔膜的方法，包括下述步骤：

a、制备芳纶浆料：按照配比称取组成芳纶浆料的各物质，将配比量的第一溶剂和助溶剂搅拌溶解后，缓慢均匀地加入配比量聚氧化乙烯分散剂，边加入边搅拌，待聚氧化乙烯分散剂完全溶解后加入芳纶纤维，沸水浴加热、搅拌至完全溶解，制得芳纶纤维溶解液；将配比量的第二溶剂、乳化剂混合，分散均匀，同配比量的聚合物粘合剂一起加入芳纶纤维溶解液中，分散均匀制得芳纶浆料；

b、制备水性 PVDF 浆料：按照配比称取组成水性 PVDF 浆料的各物质，取配比量的分散剂、去离子水，两者混合，50℃-70℃加热，搅拌 10-30 分钟后，加入配比量的 PVDF 树脂粉末，研磨 1-2 小时得到 PVDF 分散液；向上述 PVDF 分散液中加入配比量的水性粘合剂、表面活性剂，搅拌均匀后，用 400 目不锈钢筛网过滤制得水性 PVDF 浆料；

c、芳纶浆料的涂布：将步骤 a 制得的芳纶浆料涂覆于基膜的一侧，浸水 3-15s，烘干得单侧芳纶涂覆隔膜；

d. 水性 PVDF 浆料的涂布：将步骤 b 制得的水性 PVDF 浆料涂布于上述单侧芳纶涂覆隔膜未涂覆的一侧，干燥后制得复合锂离子电池隔膜。

上述 PVDF 涂覆锂离子电池隔膜的制备方法，涂布方式为凹版式涂布、窄缝式涂布、浸涂式涂布或喷涂式涂布中的一种。

本发明与现有技术相比，具有以下主要优点：

1、本发明芳纶与 PVDF 复合锂离子电池隔膜，与传统双侧涂覆芳纶隔膜相比，以 PVDF 涂层代替了一侧的芳纶涂层，避免了采用凹版式涂布、窄缝式涂布或喷涂式涂布等单次单侧涂布方式，且使用凝固浴方法制备双侧涂覆芳纶隔膜时成膜情况难控制的缺点。该复合隔膜在具备芳纶涂层良好热性能和机械性能的同时，又具备了 PVDF 涂层对电解液有良好润湿性和保液性、可有效粘接电池和极片、对环境污染小的特点，有利于制备循环寿命更长、安全性更高的锂离子电池。

2、本发明所述 PVDF 涂层由水性 PVDF 浆料经涂布、烘干后获得，摒弃了现有 PVDF 涂覆锂离子电池隔膜以丙酮等油性物质作溶剂的传统工艺，采用水作为溶剂，生产过程环境友好、安全性高；另外用水作溶剂可极大降低生产成本，利于工业化生产。针对 PVDF 树脂具有极强疏水性、在水性体系中团聚严重的特点，选择磷酸三乙酯作为分散剂。磷酸三乙酯作为水和 PVDF 的中间介质加入，当磷酸三乙酯水解生成磷酸二乙酯和乙醇时，在 PVDF 分子周围生成大量的羟基，使 PVDF 较好的分散在水中，有效提高 PVDF 的粘结性，同时改善了涂层在烘干过程中因水分挥发太快造成的龟裂现象。此外，磷酸三乙酯价格低廉，操作简单，降低了生产成本，利于工业化生产。

试验表明，本发明所述隔膜具有良好的透气性、吸液率、热收缩、拉伸强度，以本发明所述隔膜制备锂离子电池可以明显提高电池循环寿命。

附图说明

图 1 是本发明复合锂离子电池隔膜的剖面示意图；

图 2 是以本发明复合锂离子电池隔膜制备的锂离子电池与双侧涂覆芳纶隔

膜制备的锂离子电池的恒流放电循环测试数据图。

附图中标号如下：1、PVDF 涂层，2、基膜，3、芳纶涂层。

具体实施方式

参看图 1，本发明所述复合锂离子电池隔膜，由基膜 2 和涂布于基膜一侧的芳纶涂层 3 和另一侧的 PVDF 涂层 1 构成。所述芳纶涂层由芳纶浆料经涂布、浸水、烘干后获得，涂层厚度为 $0.5\text{--}4\ \mu\text{m}$ ；所述 PVDF 涂层由水性 PVDF 涂覆浆料经涂布、烘干后获得，涂层厚度为 $0.1\text{--}2\ \mu\text{m}$ 。上述芳纶涂层的形成，是将基膜通过涂布芳纶浆料后浸水，经传质过程形成多孔芳纶涂层；上述 PVDF 涂层的形成，由 PVDF 树脂颗粒均匀分散于水中制成浆料，涂覆后加热使水分挥发，剩下的固体颗粒堆积在一起成层状排布，颗粒与颗粒之间的间隙成孔，形成最终的 PVDF 涂层。

所述水性 PVDF 涂覆浆料是以水作为分散介质替代常用的油性溶剂。在结构上由于 PVDF 分子链上氟原子的对称分布，导致了该材料表面能低、疏水性强、在水中难分散，同时 PVDF 又不具备亲水基团，要具备永久稳定性，必须在其表面引入羟基、羧基、氨基等具有亲水性的极性基团。本发明将磷酸三乙酯作为分散剂，当其发生水解时，可生成磷酸二乙酯和乙醇，磷酸二乙酯和乙醇分子结构中均含有亲水的羟基，又含有亲油的酯基和烃基。酯基和烃基吸附在 PVDF 颗粒表面，降低了 PVDF 与水之间的界面张力，使 PVDF 颗粒表面易于湿润。同时，当 PVDF 颗粒接近时，由于表面吸附的磷酸二乙酯和乙醇产生空间位阻效应，PVDF 颗粒之间会相互滑动错开，难以再发生团聚，使 PVDF 分散良好，作用面积增大，粘接性提升。此外，水的挥发温度较低，以水为溶剂时，隔膜涂覆烘干过程中会因水分挥发太快造成涂层龟裂，加入适量磷酸三乙酯后会减慢干燥过程，使涂层龟裂现象消失。以磷酸三乙酯替代传统分散剂，操作简单，分散效果好，降低了成本，利于工业化生产。

本发明所述水性 PVDF 浆料中含有 1–10% 的基料，余量为去离子水。所述基料由以下质量份的物质组成：PVDF 树脂粉末 65–85 份、水性粘合剂 3–10 份、表面活性剂 1.5–5 份、磷酸三乙酯分散剂 8–20 份。所述 PVDF 树脂粉末为偏氟乙烯均聚物或偏氟乙烯与六氟丙烯共聚物中的一种，粒径为 100–150nm；所述

水性粘合剂为丁苯乳胶、苯丙乳胶、纯苯乳胶、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚丙烯酸乙酯、聚乙烯醇、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚醋酸乙烯酯或聚氨酯中的一种或几种的混合物；所述表面活性剂为氟代烷基甲氧基醚醇、氟代烷基乙氧基醚醇、聚氧乙烯烷基酰胺、脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或几种的混合物。

本发明所述芳纶浆料由以下质量份的物质组成：芳纶纤维 3-8 份，第一溶剂 60-80 份，第二溶剂 8-25 份，助溶剂 3-5 份，聚氧化乙烯分散剂 0.5-1 份，乳化剂 0.5-2.5 份，聚合物粘合剂 1-2 份。所述助溶剂为氯化钙、氢氧化钾、氯化锂、吡啶中的一种或几种；所述分散剂为粒径 200 目的聚氧化乙烯粉末，分子量为 10-100 万；所述第一溶剂为 NMP、DMSO、DMF 或 DMAC 中的一种；所述第二溶剂为乙酸乙酯、异丙醇、二氯甲烷或磷酸三乙酯中的一种或几种；所述乳化剂为聚乙烯醇、聚丙烯酸钠或聚丙烯酰胺中的一种或几种；所述聚合物粘合剂为乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯共聚物；所述芳纶纤维为间位芳纶纤维、对位芳纶纤维、间位芳纶浆粕、对位芳纶浆粕中的一种或多种组合，芳纶纤维分子量为 0.5-10 万。

本发明所述基膜为聚乙烯隔膜、聚丙烯隔膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯复合隔膜、聚酰亚胺隔膜、聚偏氟乙烯隔膜、聚乙烯无纺布隔膜、聚丙烯无纺布隔膜、聚酰亚胺无纺布隔膜中的一种，基膜厚度为 5-40 μm ，孔隙率为 30-60%。

本发明所述复合锂离子电池隔膜的制备方法如下：

a、制备芳纶浆料：按照配比称取组成芳纶浆料的各物质，将配比量的第一溶剂和助溶剂搅拌溶解后，缓慢均匀地加入配比量聚氧化乙烯分散剂，边加入边搅拌，待聚氧化乙烯分散剂完全溶解后加入芳纶纤维，沸水浴加热、搅拌至完全溶解，制得芳纶纤维溶解液；将配比量的第二溶剂、乳化剂混合，分散均匀，同配比量的聚合物粘合剂一起加入芳纶纤维溶解液中，分散均匀制得芳纶浆料；

b、制备水性 PVDF 浆料：按照配比称取组成水性 PVDF 浆料的各物质，取配比量的磷酸三乙酯分散剂、去离子水，两者混合，50℃-70℃加热，搅拌 10-30 分钟后，加入配比量的 PVDF 树脂粉末，研磨 1-2 小时得到 PVDF 分散液；向上

述 PVDF 分散液中加入配比量的水性粘合剂、表面活性剂，搅拌均匀后，用 400 目不锈钢筛网过滤制得水性 PVDF 浆料；

c、芳纶浆料的涂布：将步骤 a 制得的芳纶浆料涂覆于基膜的一侧，浸水 3-15s，烘干得单侧芳纶涂覆隔膜；

d、水性 PVDF 浆料的涂布：将步骤 b 制得的水性 PVDF 浆料涂布于上述单侧芳纶涂覆隔膜未涂覆的一侧，干燥后制得复合锂离子电池隔膜。

涂布方式为凹版式涂布、窄缝式涂布、浸涂式涂布或喷涂式涂布中的一种。

以下提供几个本发明的具体实施例：

实施例 1：

a、制备芳纶浆料：称取分子量为 8-10 万的间位芳纶纤维 0.7kg、第一溶剂 DMAC 6kg、第二溶剂二氯甲烷 2.5kg、助溶剂氯化锂 0.4kg、分子量 40-50 万的聚氧化乙烯分散剂 0.05kg、乳化剂聚乙烯醇粉末 0.25kg、聚合物粘合剂乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯共聚物 0.1 kg。将助溶剂氯化锂加入到第一溶剂 DMAC 中搅拌至完全溶解，边搅拌边缓慢而均匀的加入聚氧化乙烯分散剂，低速搅拌至聚氧化乙烯完全溶解，加入间位芳纶纤维，沸水浴加热并搅拌至完全溶解，得到间位芳纶纤维溶解液。取第二溶剂二氯甲烷，加入乳化剂聚乙烯醇粉末，分散 40min 后，同聚合物粘合剂乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯加入到上述芳纶溶解液中，分散均匀制得芳纶浆料。

b、制备水性 PVDF 浆料：称取偏氟乙烯均聚物 6.5 kg、磷酸三乙酯 0.8kg、去离子水 792kg、聚乙烯醇 0.55kg、聚氧乙烯烷基酰胺 0.15kg。将磷酸三乙酯和去离子水两者混合均匀后，使用磁力加热搅拌器搅拌 10 分钟，加热至 50℃ 制成混合物一；取偏氟乙烯均聚物加入混合物一中，研磨 1 小时得到混合物二；向混合物二中加入聚乙烯醇和聚氧乙烯烷基酰胺，搅拌均匀后用 400 目不锈钢筛网过滤即制得水性 PVDF 浆料。

c、芳纶浆料的涂布：选取厚度为 12 μm 的聚丙烯隔膜，孔隙率为 40%，采用凹版式涂布方式将 a 步骤中制备的芳纶浆料涂布于隔膜的单侧，涂布速率为 8m/min，浸水 10s；使用三级烘箱进行烘干，各级烘箱温度分别为 50℃、60℃、65℃，干燥后制得单侧芳纶涂覆隔膜。

d、水性 PVDF 浆料的涂布：采用凹版式涂布方式将 b 步骤中制备的水性 PVDF 浆料涂布于上述单侧芳纶涂覆隔膜未涂覆芳纶涂层的一侧，涂布速率为 25m/min；使用三级烘箱进行烘干，各级烘箱温度分别为 40℃、50℃、45℃，干燥后制得 PVDF 复合锂离子电池隔膜。

上述复合锂离子电池隔膜的厚度为 15.1 μm，芳纶涂层厚度为 3 μm，PVDF 涂层厚度为 0.1 μm。

实施例 2：

a、制备芳纶浆料：称取分子量为 0.5-2 万的对位芳纶纤维 0.3kg、第一溶剂 NMP 8kg、第二溶剂异丙醇 1.5kg、助溶剂吡啶 0.5kg、分子量 10-30 万的聚氧化乙烯分散剂 0.1kg、乳化剂聚丙烯酸钠粉末 0.2kg、聚合物粘合剂乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯共聚物 0.1 kg。将助溶剂吡啶加入到第一溶剂 NMP 中搅拌至完全溶解，边搅拌边缓慢而均匀的加入聚氧化乙烯分散剂，低速搅拌至聚氧化乙烯完全溶解，加入对位芳纶纤维，沸水浴加热并搅拌至完全溶解，得到对位芳纶纤维溶解液。取第二溶剂异丙醇，加入乳化剂聚丙烯酸钠粉末，分散 30min 后，同聚合物粘合剂乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯加入到上述芳纶溶解液中，分散均匀制得芳纶浆料。

b、制备水性 PVDF 浆料：称取偏氟乙烯与六氟丙烯共聚物 8.5 kg、磷酸三乙酯 1.8kg、去离子水 105.3kg、丁苯乳胶 1kg、氟代烷基甲氧基醚醇 0.4kg。将磷酸三乙酯和去离子水两者混合均匀后，使用磁力加热搅拌器搅拌 30 分钟，加热至 60℃制成混合物一；取偏氟乙烯与六氟丙烯共聚物加入混合物一中，研磨 2 小时得到混合物二；向混合物二中加入丁苯乳胶和氟代烷基甲氧基醚醇，搅拌均匀后用 400 目不锈钢筛网过滤即制得水性 PVDF 浆料。

c、芳纶浆料的涂布：选取厚度为 20 μm 的聚乙烯隔膜，孔隙率为 38%，采用窄缝式涂布方式将 a 步骤中制备的芳纶浆料涂布于隔膜的单侧，涂布速率为 15m/min，浸水 3s；使用三级烘箱进行烘干，各级烘箱温度分别为 55℃、60℃、50℃，干燥后制得单侧芳纶涂覆隔膜。

d、水性 PVDF 浆料的涂布：采用凹版式涂布方式将 b 步骤中制备的水性 PVDF 浆料涂布于上述单侧芳纶涂覆隔膜未涂覆芳纶涂层的一侧，涂布速率为

20m/min; 使用三级烘箱进行烘干, 各级烘箱温度分别为 60℃、70℃、65℃, 干燥后制得 PVDF 复合锂离子电池隔膜。

上述复合锂离子电池隔膜的厚度为 22.5 μm, 芳纶涂层厚度为 0.5 μm, PVDF 涂层厚度为 2 μm。

实施例 3:

a、制备芳纶浆料: 称取分子量为 5-8 万的间位芳纶纤维 0.8kg、第一溶剂 DMF 6.8kg、第二溶剂二氯甲烷 1.5kg、助溶剂氢氧化钾 0.47 kg、分子量 60-70 万的聚氧化乙烯分散剂 0.08kg、乳化剂聚乙烯醇粉末 0.15kg、聚合物粘合剂乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯共聚物 0.2kg。将助溶剂氢氧化钾加入到第一溶剂 DMF 中搅拌至完全溶解, 边搅拌边缓慢而均匀的加入聚氧化乙烯分散剂, 低速搅拌至聚氧化乙烯完全溶解, 加入间位芳纶纤维, 沸水浴加热并搅拌至完全溶解, 得到间位芳纶纤维溶解液。取第二溶剂二氯甲烷, 加入乳化剂聚乙烯醇粉末, 分散 30min 后, 同聚合物粘合剂乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯加入到上述芳纶溶解液中, 分散均匀制得芳纶浆料。

b、制备水性 PVDF 浆料: 称取偏氟乙烯均聚物 7 kg、磷酸三乙酯 1.5kg、去离子水 216kg、聚醋酸乙烯酯 0.3kg、脂肪醇聚氧乙烯醚 0.2kg。将磷酸三乙酯和去离子水两者混合均匀后, 使用磁力加热搅拌器搅拌 20 分钟, 加热至 70℃ 制成混合物一; 取偏氟乙烯均聚物加入混合物一中, 研磨 1.5 小时得到混合物二; 向混合物二中加入聚醋酸乙烯酯和脂肪醇聚氧乙烯醚, 搅拌均匀后用 400 目不锈钢筛网过滤即制得水性 PVDF 浆料。

c、芳纶浆料的涂布: 选取厚度为 40 μm 的聚丙烯隔膜, 孔隙率为 60%, 采用喷涂式涂布方式将 a 步骤中制备的芳纶浆料涂布于隔膜的单侧, 涂布速率为 5m/min, 浸水 15s; 使用三级烘箱进行烘干, 各级烘箱温度分别为 55℃、65℃、60℃, 干燥后制得单侧芳纶涂覆隔膜。

d、水性 PVDF 浆料的涂布: 采用窄缝式涂布方式将 b 步骤中制备的水性 PVDF 浆料涂布于上述单侧芳纶涂覆隔膜未涂覆芳纶涂层的一侧, 涂布速率为 20m/min; 使用三级烘箱进行烘干, 各级烘箱温度分别为 45℃、55℃、50℃, 干燥后制得 PVDF 复合锂离子电池隔膜。

上述复合锂离子电池隔膜的厚度为 $44.5\ \mu\text{m}$ ，芳纶涂层厚度为 $4\ \mu\text{m}$ ，PVDF 涂层厚度为 $0.5\ \mu\text{m}$ 。

实施例 4:

a、制备芳纶浆料：称取分子量为 6-8 万的间位芳纶浆粕 0.55kg、第一溶剂 DMSO 6.75kg、第二溶剂乙酸乙酯 2.03kg、助溶剂氯化钙 0.35kg、分子量 50-60 万的聚氧化乙烯分散剂 0.07kg、乳化剂聚丙烯酰胺粉末 0.05kg、聚合物粘合剂乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯共聚物 0.15 kg。将助溶剂氯化钙加入到第一溶剂 DMSO 中搅拌至完全溶解，边搅拌边缓慢而均匀的加入聚氧化乙烯分散剂，低速搅拌至聚氧化乙烯完全溶解，加入间位芳纶浆粕，沸水浴加热并搅拌至完全溶解，得到间位芳纶浆粕溶解液。取第二溶剂乙酸乙酯，加入乳化剂聚丙烯酰胺粉末，分散 30min 后，同聚合物粘合剂乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯加入到上述芳纶溶解液中，分散均匀制得芳纶浆料。

b、制备水性 PVDF 浆料：称取偏氟乙烯与六氟丙烯共聚物 7.5 kg、磷酸三乙酯 1.3kg、去离子水 178.6kg、聚丙烯酸乙酯 0.4kg、聚氧乙烯烷基酰胺 0.2kg。将磷酸三乙酯和去离子水两者混合均匀后，使用磁力加热搅拌器搅拌 18 分钟，加热至 55°C 制成混合物一；取偏氟乙烯与六氟丙烯共聚物加入混合物一中，研磨 2 小时得到混合物二；向混合物二中加入聚丙烯酸乙酯和聚氧乙烯烷基酰胺，搅拌均匀后用 400 目不锈钢筛网过滤即制得水性 PVDF 浆料。

c、芳纶浆料的涂布：选取厚度为 $5\ \mu\text{m}$ 的聚乙烯隔膜，孔隙率为 30%，采用凹版式涂布方式将 a 步骤中制备的芳纶浆料涂布于隔膜的单侧，涂布速率为 $12\text{m}/\text{min}$ ，浸水 5s；使用三级烘箱进行烘干，各级烘箱温度分别为 50°C 、 65°C 、 60°C ，干燥后制得单侧芳纶涂覆隔膜。

d、水性 PVDF 浆料的涂布：采用喷涂式涂布方式将 b 步骤中制备的水性 PVDF 浆料涂布于上述单侧芳纶涂覆隔膜未涂覆芳纶涂层的一侧，涂布速率为 $25\text{m}/\text{min}$ ；使用三级烘箱进行烘干，各级烘箱温度分别为 55°C 、 65°C 、 60°C ，干燥后制得 PVDF 复合锂离子电池隔膜。

上述复合锂离子电池隔膜的厚度为 $7\ \mu\text{m}$ ，芳纶涂层厚度为 $1\ \mu\text{m}$ ，PVDF 涂层厚度为 $1\ \mu\text{m}$ 。

实施例 5:

a、制备芳纶浆料：称取分子量为 3-5 万的对位芳纶浆粕 0.5kg、第一溶剂 DMAC 6.9kg、第二溶剂磷酸三乙酯 2kg、助溶剂氯化锂 0.3kg、分子量 30-40 万的聚氧化乙烯分散剂 0.09kg、乳化剂聚乙烯醇粉末 0.1kg、聚合物粘合剂乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯共聚物 0.11 kg。将助溶剂氯化锂加入到第一溶剂 DMAC 中搅拌至完全溶解，边搅拌边缓慢而均匀的加入聚氧化乙烯分散剂，低速搅拌至聚氧化乙烯完全溶解，加入对位芳纶浆粕，沸水浴加热并搅拌至完全溶解，得到对位芳纶浆粕溶解液。取第二溶剂磷酸三乙酯，加入乳化剂聚乙烯醇粉末，分散 30min 后，同聚合物粘合剂乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯加入到上述芳纶溶解液中，分散均匀制得芳纶浆料。

b、制备水性 PVDF 浆料：称取偏氟乙烯与六氟丙烯共聚物 7.5 kg、磷酸三乙酯 2kg、去离子水 130kg、聚氨酯 0.8kg、氟代烷基甲氧基醚醇 0.5kg。将磷酸三乙酯和去离子水两者混合均匀后，使用磁力加热搅拌器搅拌 15 分钟，加热至 65℃制成混合物一；取偏氟乙烯与六氟丙烯共聚物加入混合物一中，研磨 1 小时得到混合物二；向混合物二中加入聚氨酯和氟代烷基甲氧基醚醇，搅拌均匀后用 400 目不锈钢筛网过滤即制得水性 PVDF 浆料。

c、芳纶浆料的涂布：选取厚度为 16 μm 的聚乙烯隔膜，孔隙率为 38%，采用凹版式涂布方式将 a 步骤中制备的芳纶浆料涂布于隔膜的单侧，涂布速率为 10m/min，浸水 8s；使用三级烘箱进行烘干，各级烘箱温度分别为 50℃、55℃、60℃，干燥后制得单侧芳纶涂覆隔膜。

d、水性 PVDF 浆料的涂布：采用凹版式涂布方式将 b 步骤中制备的水性 PVDF 浆料涂布于上述单侧芳纶涂覆隔膜未涂覆芳纶涂层的一侧，涂布速率为 25m/min；使用三级烘箱进行烘干，各级烘箱温度分别为 55℃、65℃、60℃，干燥后制得 PVDF 复合锂离子电池隔膜。

上述复合锂离子电池隔膜的厚度为 19.5 μm ，芳纶涂层厚度为 2 μm ，PVDF 涂层厚度为 1.5 μm 。

对比例：

按照实施例 5 中芳纶浆料的配比量配制芳纶浆料，选取厚度为 16 μm 、孔

隙率为 38%的聚丙烯膜，采用凹版式涂布方式将已配制的芳纶浆料涂布于隔膜的双侧，涂布速率为 15m/min，浸水 10s，使用三级烘箱进行烘干，各级烘箱温度分别为 50℃、55℃、60℃，干燥后得双侧涂覆芳纶锂离子电池隔膜。所述双侧芳纶涂覆锂离子电池隔膜厚度为 20 μm，各侧面涂层厚度为 2 μm。

实施例 5 制备的复合锂离子电池隔膜与对比例制备的双侧涂覆芳纶锂离子电池隔膜性能测试数据参见表 1：

表 1：

	透气性	吸液率	热收缩	纵向拉伸强度
	sec/100cc	%	(150℃/1h) %	kg/cm ²
实施例 5 制备的隔膜	280	316	1	1879
对比例制备的隔膜	528	197	3	1456

由表 1 可见，本发明实施例 5 制备的复合锂离子电池隔膜在透气性、吸液率、热收缩、纵向拉伸强度等方面均大大优于对比例。使用相同基膜时，透气性好说明涂层对隔膜微孔影响小；吸液率高说明隔膜的吸液保液性能更优异；高温下热收缩越小说明涂层粘接性好；拉伸强度高说明隔膜保持尺寸稳定性好，力学性能优异。

取实施例 5 制备的隔膜和对比例制备的隔膜，分别采用相同工艺制成软包装锂离子电池芯片，采用 0.5C 恒流恒压充电/1.0C 恒流放电进行循环测试。由图 2 可见，以本发明隔膜制备的锂离子电池循环性能明显优于对比例隔膜制备的锂离子电池。

权 利 要 求 书

1、一种复合锂离子电池隔膜，其特征在于：由基膜和涂布于基膜一侧的芳纶涂层和涂布于基膜另一侧的 PVDF 涂层构成，所述芳纶涂层由芳纶浆料经涂布、浸水、烘干后获得，涂层厚度为 $0.5-4\ \mu\text{m}$ ；所述 PVDF 涂层由水性 PVDF 浆料经涂布、烘干后获得，涂层厚度为 $0.1-2\ \mu\text{m}$ 。

2、根据权利要求 1 所述的复合锂离子电池隔膜，其特征在于：所述水性 PVDF 浆料按照重量百分比计含有 1-10% 的基料，余量为去离子水，所述基料由以下质量份的物质组成，PVDF 树脂粉末 65-85 份、水性粘合剂 3-10 份、表面活性剂 1.5-5 份、磷酸三乙酯分散剂 8-20 份。

3、根据权利要求 2 所述的复合锂离子电池隔膜，其特征在于：所述 PVDF 树脂粉末为偏氟乙烯均聚物或偏氟乙烯与六氟丙烯共聚物中的一种，粒径为 100-150nm；所述水性粘合剂为丁苯乳胶、苯丙乳胶、纯苯乳胶、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚丙烯酸乙酯、聚乙烯醇、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚醋酸乙烯酯或聚氨酯中的一种或几种的混合物；所述表面活性剂为氟代烷基甲氧基醚醇、氟代烷基乙氧基醚醇、聚氧乙烯烷基酰胺、脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或几种的混合物。

4、根据权利要求 3 所述的复合锂离子电池隔膜，其特征在于：所述芳纶浆料由以下质量份的物质组成：芳纶纤维 3-8 份，第一溶剂 60-80 份，第二溶剂 8-25 份，助溶剂 3-5 份，聚氧化乙烯分散剂 0.5-1 份，乳化剂 0.5-2.5 份，聚合物粘合剂 1-2 份。

5、根据权利要求 4 所述的复合锂离子电池隔膜，其特征在于：所述助溶剂为氯化钙、氢氧化钾、氯化锂、吡啶中的一种或几种组合；所述聚氧化乙烯分散剂为粒径 200 目的粉末，分子量为 10-100 万；所述第一溶剂为 NMP、DMSO、DMF 或 DMAC 中的一种；所述第二溶剂为乙酸乙酯、异丙醇、二氯甲烷或磷酸三乙酯中的一种或几种组合；所述乳化剂为聚乙烯醇、聚丙烯酸钠或聚丙烯酰胺

中的一种或几种组合；所述聚合物粘合剂为乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯共聚物；所述芳纶纤维为间位芳纶纤维、对位芳纶纤维、间位芳纶浆粕、对位芳纶浆粕中的一种或多种组合，芳纶纤维分子量为 0.5-10 万。

6、根据权利要求 5 所述的复合锂离子电池隔膜，其特征在于：所述基膜为聚乙烯隔膜、聚丙烯隔膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯复合隔膜、聚酰亚胺隔膜、聚偏氟乙烯隔膜、聚乙烯无纺布隔膜、聚丙烯无纺布隔膜、聚酰亚胺无纺布隔膜中的一种，基膜厚度为 5-40 μm ，孔隙率为 30-60%。

7、一种制备如权利要求 1、2、3、4、5 或 6 所述复合锂离子电池隔膜的方法，其特征在于，包括下述步骤：

a、制备芳纶浆料：按照配比称取组成芳纶浆料的各物质，将配比量的第一溶剂和助溶剂搅拌溶解后，缓慢均匀地加入配比量聚氧化乙烯分散剂，边加入边搅拌，待聚氧化乙烯分散剂完全溶解后加入芳纶纤维，沸水浴加热、搅拌至完全溶解，制得芳纶纤维溶解液；将配比量的第二溶剂、乳化剂混合，分散均匀，同配比量的聚合物粘合剂一起加入芳纶纤维溶解液中，分散均匀制得芳纶浆料；

b、制备水性 PVDF 浆料：按照配比称取组成水性 PVDF 浆料的各物质，取配比量的分散剂、去离子水，两者混合，50℃-70℃加热，搅拌 10-30 分钟后，加入配比量的 PVDF 树脂粉末，研磨 1-2 小时得到 PVDF 分散液；向上述 PVDF 分散液中加入配比量的水性粘合剂、表面活性剂，搅拌均匀后，用 400 目不锈钢筛网过滤制得水性 PVDF 浆料；

c、芳纶浆料的涂布：将步骤 a 制得的芳纶浆料涂覆于基膜的一侧，浸水 3-15s，烘干得单侧芳纶涂覆隔膜；

d、水性 PVDF 浆料的涂布：将步骤 b 制得的水性 PVDF 浆料涂布于上述单侧芳纶涂覆隔膜未涂覆的一侧，干燥后制得复合锂离子电池隔膜。

8、根据权利要求 7 所述的 PVDF 涂覆锂离子电池隔膜的制备方法，其特征在于：涂布方式为凹版式涂布、窄缝式涂布、浸涂式涂布或喷涂式涂布中的一种。

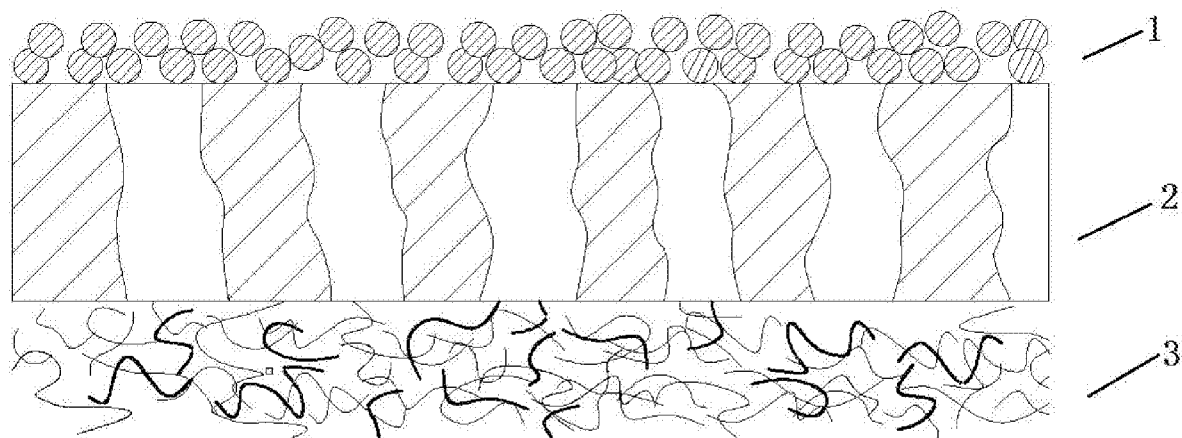


图 1

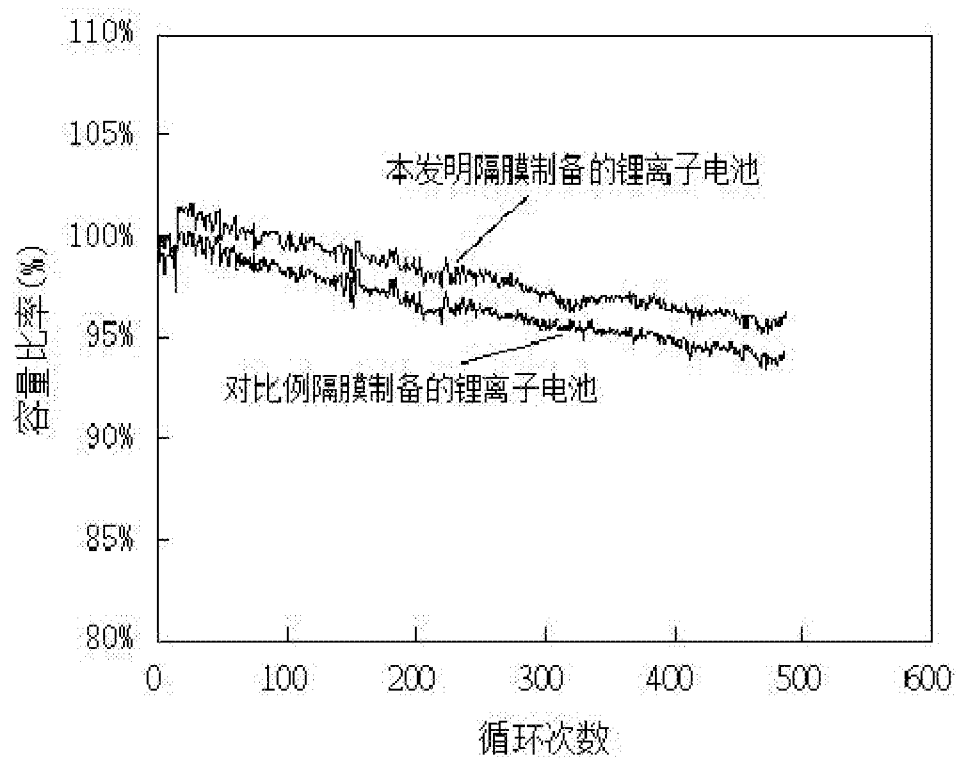


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/088411**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01M 2/16 (2006.01) i; H01M 2/14 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

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

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

CNABS, DWPI, SIPOABS: coating, PVDF, polyvinylidene fluoride, aramid fibre, battery, separator, diaphragm, coat, film, fluoride, aramid, triethyl phosphate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104993089 A (CANGZHOU MINGZHU SEPARATOR TECHNOLOGY CO., LTD.), 21 October 2015 (21.10.2015), description, paragraphs [0008]-[0028]	1-8
Y	CN 104126239 A (ARKEMA INC.), 29 October 2014 (29.10.2014), description, paragraphs [0009]-[0073]	1-8
A	CN 104852008 A (CUBE ENERGY TECHNOLOGY (DONGGUAN) CO., LTD. et al.), 19 August 2015 (19.08.2015), the whole document	1-8
PX	CN 105552284 A (CANGZHOU MINGZHU SEPARATOR TECHNOLOGY CO., LTD.), 04 May 2016 (04.05.2016), claims 1-8	1-8

☐ 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
17 August 2016 (17.08.2016)Date of mailing of the international search report
10 October 2016 (10.10.2016)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) 62019451Authorized officer
CHEN, Jie
Telephone No.: (86-10) **62089299**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/088411

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104993089 A	21 October 2015	None	
CN 104126239 A	29 October 2014	KR 20140135707 A	26 November 2014
		US 2015030906 A1	29 January 2015
		WO 2013126490 A1	29 August 2013
		AU 2013222505 A1	28 August 2014
		EP 2817838 A1	31 December 2014
		JP 2015512124 A	23 April 2015
		CA 2865003 A1	29 August 2013
		IN 201406543 P1	12 June 2015
CN 104852008 A	19 August 2015	None	
CN 105552284 A	04 May 2016	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/088411

A. 主题的分类 H01M 2/16(2006.01)i; H01M 2/14(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																	
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, DWPI, SIPOABS: 电池, 隔膜, 涂层, 涂覆, PVDF, 聚偏氟乙烯, 芳纶, 磷酸三乙酯, battery, separator, diaphragm, coat, film, fluoride, aramid, triethyl phosphate																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104993089 A (沧州明珠隔膜科技有限公司) 2015年 10月 21日 (2015 - 10 - 21) 说明书第[0008]-[0028]段</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104126239 A (阿科玛股份有限公司) 2014年 10月 29日 (2014 - 10 - 29) 说明书第[0009]-[0073]段</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104852008 A (东莞市魔方新能源科技有限公司等) 2015年 8月 19日 (2015 - 08 - 19) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105552284 A (沧州明珠隔膜科技有限公司) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 权利要求1-8</td> <td>1-8</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 104993089 A (沧州明珠隔膜科技有限公司) 2015年 10月 21日 (2015 - 10 - 21) 说明书第[0008]-[0028]段	1-8	Y	CN 104126239 A (阿科玛股份有限公司) 2014年 10月 29日 (2014 - 10 - 29) 说明书第[0009]-[0073]段	1-8	A	CN 104852008 A (东莞市魔方新能源科技有限公司等) 2015年 8月 19日 (2015 - 08 - 19) 全文	1-8	PX	CN 105552284 A (沧州明珠隔膜科技有限公司) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 权利要求1-8	1-8
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	CN 104993089 A (沧州明珠隔膜科技有限公司) 2015年 10月 21日 (2015 - 10 - 21) 说明书第[0008]-[0028]段	1-8															
Y	CN 104126239 A (阿科玛股份有限公司) 2014年 10月 29日 (2014 - 10 - 29) 说明书第[0009]-[0073]段	1-8															
A	CN 104852008 A (东莞市魔方新能源科技有限公司等) 2015年 8月 19日 (2015 - 08 - 19) 全文	1-8															
PX	CN 105552284 A (沧州明珠隔膜科技有限公司) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 权利要求1-8	1-8															
☐ 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 2016年 8月 17日		国际检索报告邮寄日期 2016年 10月 10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		授权官员 陈洁 电话号码 (86-10)62089299															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/088411

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	104993089	A	2015年 10月 21日	无			
CN	104126239	A	2014年 10月 29日	KR	20140135707	A	2014年 11月 26日
				US	2015030906	A1	2015年 1月 29日
				WO	2013126490	A1	2013年 8月 29日
				AU	2013222505	A1	2014年 8月 28日
				EP	2817838	A1	2014年 12月 31日
				JP	2015512124	A	2015年 4月 23日
				CA	2865003	A1	2013年 8月 29日
				IN	201406543	P1	2015年 6月 12日
CN	104852008	A	2015年 8月 19日	无			
CN	105552284	A	2016年 5月 4日	无			