

(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



(10) 国际公布号

WO 2020/124392 A1

(43) 国际公布日

2020 年 6 月 25 日 (25.06.2020)

(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/CN2018/121862

(22) 国际申请日: 2018 年 12 月 18 日 (18.12.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 深圳先进研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 唐永炳 (TANG, Yongbing); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。王陶 (WANG, Tao); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。陈波 (CHEN,

Bo); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。欧学武 (OU, Xuewu); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。徐阳 (XU, Yang); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。孟醒 (MENG, Xing); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。黄磊 (HUANG, Lei); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市科进知识产权代理事务所 (普通合伙) (SHENZHEN KEJIN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广东省深圳市南山区粤兴三道二号虚拟大学园产业化基地 A701室, Guangdong 518055 (CN)。

(54) Title: LITHIUM-SULFUR BATTERY SEPARATOR AND PREPARATION METHOD THEREFOR, LITHIUM-SULFUR BATTERY AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 发明名称: 锂硫电池隔膜及其制备方法、锂硫电池和电子装置

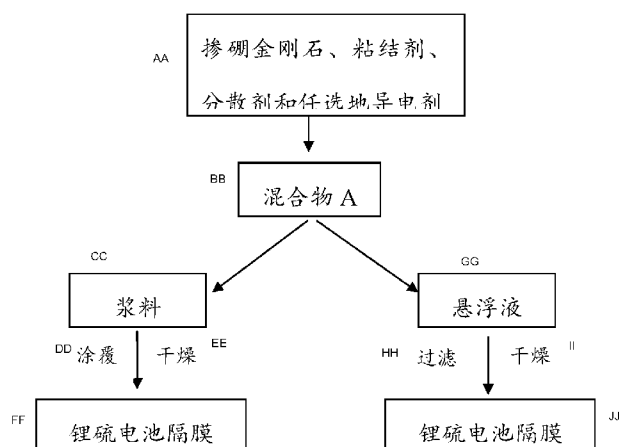


图 1

AA Boron-doped diamond, binder, dispersant, and optional conductive agent
BB Mixture A
CC Slurry
DD Coating
EE Drying
FF Lithium-sulfur battery separator
GG Suspension
HH Filtering
II Drying
JJ Lithium-sulfur battery separator

(57) Abstract: The application provides a lithium-sulfur battery separator, a preparation method therefor, a lithium-sulfur battery and an electronic device, relating to the technical field of lithium-sulfur batteries. The lithium-sulfur battery separator comprises a separator substrate and a boron-doped diamond composite material layer formed on the surface of the separator substrate, wherein the boron-doped diamond composite material layer has a large number of active sites on the surface thereof and is electrically conductive, so as to absorb the intermediate product of a lithium-sulfur battery electrode reaction, i.e., polysulfide, to prevent the same from dissolving in an electrolyte solution; and accordingly to cause the sulfur to release more energy. The boron-doped diamond composite material layer can also conduct electrons, such that the intermediate product adsorbed thereon is further converted into the final product. Thus, the

(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, 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, 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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

lithium-sulfur battery separator can effectively improve the mass specific capacity and cycle characteristics of lithium-sulfur batteries. The application also provides a method for preparing a lithium-sulfur battery separator. The method is a simple process, easy to operate, and is suitable for industrial production. The present application further provides a lithium-sulfur battery comprising the lithium-sulfur battery separator. The lithium-sulfur battery has a high mass specific capacity and excellent cycle characteristics.

(57) 摘要: 本申请提供了一种锂硫电池隔膜及其制备方法、锂硫电池和电子装置, 涉及锂硫电池技术领域。该锂硫电池隔膜包括隔膜基材和形成在隔膜基材表面的掺硼金刚石复合材料层, 其中, 掺硼金刚石复合材料层表面活性位点多且具有导电性, 一方面能够吸附锂硫电池电极反应的中间产物多硫化物, 阻止其溶于电解液, 从而使得硫释放更多的能量, 另一方面能够导通电子, 使得吸附其上的中间产物进一步转化为终产物, 故该锂硫电池隔膜可有效提高锂硫电池的质量比容量和循环特性。本申请还提供了锂硫电池隔膜的制备方法, 该方法工艺简单, 操作便利, 适合工业化生产。本申请还提供了包含上述锂硫电池隔膜的锂硫电池, 该锂硫电池具有较高的质量比容量和优良的循环特性。

锂硫电池隔膜及其制备方法、锂硫电池和电子装置

技术领域

本申请涉及锂硫电池技术领域，具体而言，涉及一种锂硫电池隔膜及其制备方法、锂硫电池和电子装置。

背景技术

锂硫电池是锂离子电池的一种，其是以硫元素作为电池正极，金属锂作为负极的一种电池。利用硫作为正极材料的锂硫电池，硫的理论比容量和电池理论比能量分别达到了1675mAh/g 和 2600Wh/kg，远高于目前商业化的其他锂离子电池。且单质硫在地球中储量丰富，并且石油冶炼的副产物就能提供丰富的硫磺，因此硫作为原料廉价且易得。故锂硫电池具有突出的高比能量优势和原料廉价、环境友好等优点，有望成为新一代高能电池体系。

尽管锂硫电池具有良好的应用前景，但目前还存在着一些缺陷：例如，锂硫电池在放电反应中硫生成的中间产物易溶于电解液中，使得部分硫无法转化为最终产物，一方面导致硫无法充分释放能量，导致锂硫电池的质量比容量远远低于理论容量；另一方面导致活性物质损失，使得锂硫电池的循环特性较差。锂硫电池上述循环特性差、容量损失大的缺陷已经成为制约其实用化、商用化的主要障碍。

有鉴于此，特提出本申请以解决上述技术问题中的至少一个。

发明内容

本申请的第一个目的在于提供一种锂硫电池隔膜，该锂硫电池隔膜具有较高的质量比容量和优良的循环特性，可有效改善上述技术问题中的至少一个。

本申请的第二个目的在于提供一种锂硫电池隔膜的制备方法，该方法工艺简单，操作便利，适合工业上大规模生产。

本申请的第三个目的在于提供一种锂硫电池，包括上述锂硫电池隔膜。

本申请的第四个目的在于提供一种包含上述锂硫电池的电子装置。

为了实现本申请的上述目的，特采用以下技术方案：

本申请提供了一种锂硫电池隔膜，包括：

隔膜基材；和，

掺硼金刚石复合材料层，形成在所述隔膜基材的表面。

进一步的，在本申请技术方案的基础之上，所述掺硼金刚石复合材料层的厚度为20-50 μm ，优选为22-45 μm ，进一步优选为25-40 μm 。

进一步的，在本申请技术方案的基础之上，形成所述掺硼金刚石复合材料层的所用浆

料包括以下组分：掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂；

所述掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂的质量比为(2-10):(0.5-2):(0-4):(1-3)，优选为(3-8):(0.8-1.5):(1-3):(1-2)。

进一步的，在本申请技术方案的基础之上，所述掺硼金刚石中硼的掺杂浓度为500-5000ppm，优选为800-4500ppm；

和/或，所述掺硼金刚石为掺硼金刚石粉，所述掺硼金刚石的粒度为100-200nm，优选为120-180nm。

进一步的，在本申请技术方案的基础之上，所述粘结剂包括聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、聚四氟乙烯或丁苯橡胶中的任意一种，优选为聚偏氟乙烯；

和/或，所述分散剂包括N-甲基吡咯烷酮、N-二甲基酰胺、N-二乙基酰胺或二甲亚砜中的任意一种，优选为N-甲基吡咯烷酮；

和/或，所述导电剂包括导电炭黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯或氮掺杂石墨烯中的任意一种或几种，优选为导电炭黑。

进一步的，在本申请技术方案的基础之上，所述隔膜基材的厚度为12-32 μm ，优选为12-30 μm ，进一步优选为12-20 μm ；

优选地，所述隔膜基材为聚烯烃微孔隔膜、陶瓷隔膜或玻璃纤维隔膜中的任意一种；

优选地，所述隔膜基材优选为聚烯烃微孔隔膜，所述聚烯烃微孔隔膜包括聚乙烯微孔隔膜和/或聚丙烯微孔隔膜。

本申请还提供了上述锂硫电池隔膜的制备方法，包括以下步骤：

将掺硼金刚石复合材料层形成于隔膜基材上，得到锂硫电池隔膜；

优选地，所述锂硫电池隔膜的制备方法，包括以下步骤：

将掺硼金刚石、粘结剂、分散剂和任选地导电剂混合，得到混合物A；

将混合物A制成的浆料涂覆在隔膜基材上，干燥，得到锂硫电池隔膜；

优选地，所述锂硫电池隔膜的制备方法，包括以下步骤：

将掺硼金刚石、粘结剂、分散剂和任选地导电剂混合，得到混合物A；

将混合物A制成的悬浮液的上清液通过隔膜基材进行分离，对分离后得到的隔膜基材进行干燥，得到锂硫电池隔膜。

进一步的，在本申请技术方案的基础之上，将混合物A制成的浆料涂覆在隔膜基材上时，浆料涂覆厚度为20-50 μm ；

和/或，将混合物A制成的悬浮液静置，静置后的上清液通过隔膜基材进行过滤分离，隔膜基材的厚度为12-20 μm ；

和/或，将混合物A制成的浆料涂覆在隔膜基材上进行干燥，干燥为真空干燥，干燥温

度为 60-90℃，干燥时间为 20-30h；

和/或，对分离后得到的隔膜基材进行干燥，干燥为真空干燥，干燥温度为 60-90℃，干燥时间为 20-30h。

本申请还提供了一种锂硫电池，包含上述锂硫电池隔膜或采用上述锂硫电池隔膜的制备方法制得的锂硫电池。

本申请还提供了包含上述锂硫电池的电子装置。

与现有技术相比，本申请提供的锂硫电池隔膜及其制备方法和锂硫电池具有以下有益效果：

(1) 本申请提供了一种锂硫电池隔膜，包括隔膜基材和形成在隔膜基材表面的掺硼金刚石复合材料层，其中，掺硼金刚石复合材料层表面活性位点多且具有导电性，一方面能够吸附锂硫电池电极反应的中间产物多硫化物，阻止其溶于电解液，从而使得硫释放更多的能量，另一方面能够导通电子，使得吸附其上的中间产物进一步转化为终产物。该锂硫电池隔膜可有效提高锂硫电池的质量比容量和循环特性，改善现有锂硫电池循环特性差、容量损失大的缺陷。

(2) 本申请提供的锂硫电池隔膜的制备方法，工艺简单、稳定，适合于工业化生产；一种典型制备方法，是通过将掺硼金刚石、粘结剂、分散剂和任选地导电剂混合制成的悬浮液通过隔膜基材进行分离，然后分离后得到的隔膜基材进行干燥，得到隔膜基材表面形成有掺硼金刚石复合材料层的锂硫电池隔膜。该方法可使得掺硼金刚石复合材料层与隔膜基材之间形成较好的粘附力。

(3) 本申请提供了一种锂硫电池，包含上述锂硫电池隔膜或者采用上述锂硫电池隔膜的制备方法制得的锂硫电池隔膜。鉴于上述锂硫电池隔膜所具有的优势，使得包含其的锂硫电池也具有同样的优势，从而使得该锂硫电池的质量比容量和循环特性得到有效提高，进而提升的锂硫电池的电化学性能。

(4) 本申请提供了包含上述锂硫电池的电子装置。鉴于上述锂硫电池所具有的优势，在包含上述锂硫电池的电子装置也可以获得相同的效果。

附图说明

为了更清楚地说明本申请具体实施方式或现有技术中的技术方案，下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本申请的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 为本申请提供的锂硫电池隔膜的制备方法的工艺流程图；

图 2 为本申请实施例 3 提供的锂硫电池隔膜；

图3为本申请实施例11提供的锂硫电池隔膜。

具体实施方式

下面将结合实施例对本申请的实施方案进行详细描述，但是本领域技术人员将会理解，下列实施例仅用于说明本申请，而不应视为限制本申请的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

根据本申请的第一个方面，提供了一种锂硫电池隔膜，包括：

隔膜基材；和，

掺硼金刚石复合材料层，形成在隔膜基材的表面。

在本申请中隔膜基材的种类不作具体限定，可选择本领域常用的隔膜基材材质即可，例如聚烯烃、聚酰亚胺或者玻璃纤维。

本申请中的掺硼金刚石复合材料层主要是指由掺硼金刚石与其他材料复合形成的层状结构。其中，掺硼金刚石是指在金刚石中掺杂一定量的硼，硼的掺杂会改变金刚石的热学、化学、电学及力学等性质。其他材料主要是指能够将掺硼金刚石粘合在隔膜基体表面从而形成涂层的物质，另外，其他材料还可包括促进涂层导电性质的物质，例如本领域常用的导电材料等。

由于掺硼金刚石表面存在悬键，且这类悬键对多硫化物有很好的吸附作用。鉴于掺硼金刚石本身所具有的上述特性，使得掺硼金刚石复合材料层表面活性位点多且具有导电性，一方面能够吸附锂硫电池电极反应的中间产物多硫化物，阻止其溶于电解液，从而使得硫释放更多的能量，另一方面能够导通电子，使得吸附其上的中间产物进一步转化为终产物。将该掺硼金刚石复合材料层设置于隔膜基材表面并应用于锂硫电池上，可有效解决中间产物溶于电解液的问题，提高了锂硫电池的质量比容量和循环特性。

对于掺硼金刚石中硼的掺杂量不作具体限定，可根据实际需要进行设定。对于掺硼金刚石的制备方法也不作具体限定，可采用本领域常用的制备方法，例如化学气相沉积法等。

作为本申请的一种可选实施方式，掺硼金刚石复合材料层的厚度为20-50 μm ，优选为22-45 μm ，进一步优选为25-40 μm ，掺硼金刚石复合材料层典型但非限制性的厚度为20 μm 、22 μm 、25 μm 、28 μm 、30 μm 、32 μm 、35 μm 、38 μm 、40 μm 、42 μm 、44 μm 、45 μm 、48 μm 或50 μm 。

掺硼金刚石复合材料层的厚度不宜过薄，若厚度太薄，对于中间产物多硫化物的吸附量就会减少，容量提升不大，但掺硼金刚石复合材料层的厚度不宜过厚，过厚会降低锂离子的传输效率。故掺硼金刚石复合材料层的厚度需要在适宜的范围内。

对于掺硼金刚石复合材料层的具体组成可根据实际需要进行设定。作为本申请的一种

可选实施方式，形成掺硼金刚石复合材料层的所用浆料包括以下组分：掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂；

粘结剂可以将掺硼金刚石和/或导电剂等组分粘附在一起，从而在隔膜基材表面形成涂层。

导电剂的加入可以增强掺硼金刚石复合材料层的导电性能。但需要说明的是，导电剂的加入不是必需的，可根据实际需要选择性添加。

分散剂主要是将掺硼金刚石、导电剂、粘结剂等组分溶解形成浆料，从而有利于在隔膜基材表面的涂覆。

掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂之间的配比会直接影响掺硼金刚石复合材料层的性能。作为本申请的一种可选实施方式，掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂的质量比为 $(2-10) : (0.5-2) : (0-4) : (1-3)$ ，优选为 $(3-8) : (0.8-1.5) : (1-3) : (1-2)$ ；典型但非限制性的掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂的质量比为 $2 : 0.5 : 4 : 1$ 、 $5 : 0.8 : 2 : 1$ 、 $6 : 1 : 2 : 1$ 、 $6 : 1 : 3 : 1.5$ 、 $7 : 1 : 2 : 2$ 、 $8 : 2 : 0 : 1.5$ 、 $8 : 1 : 1 : 1$ 、 $9 : 2 : 0 : 2$ 、 $9 : 2 : 1 : 2$ 、 $9 : 1 : 3 : 2$ 等。

通过对掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂之间的质量比的限定，使得所形成的掺硼金刚石复合材料层既具有良好的离子传输性和电子导电性，同时又能与隔膜基材表面形成较好的粘结性。

作为本申请的一种可选实施方式，掺硼金刚石中硼的掺杂浓度为 500-5000ppm，优选为 800-4500ppm；典型但非限制性的硼的掺杂浓度例如为 500ppm、800ppm、1000ppm、1500ppm、2000ppm、2500ppm、3000ppm、3500ppm、4000ppm、4500ppm 或 5000ppm。

掺硼金刚石中硼的掺杂浓度直接影响到掺硼金刚石复合材料层的导电性能。硼的掺杂浓度较高时，相应的掺硼金刚石复合材料层的导电性能也较高。

作为本申请的一种可选实施方式，掺硼金刚石为掺硼金刚石粉，掺硼金刚石粉的粒度为 100-200nm，优选为 120-180nm。典型但非限制性的掺硼金刚石粉的粒度为 100nm、120nm、140nm、150nm、160nm、180nm 或 200nm。

掺硼金刚石粉的粒度过大，容易造成比表面积低，吸附能力不强，而掺硼金刚石粉的粒度过小，则容易造成掺硼金刚石粉进入隔膜基材的微孔内部，无法发挥吸附作用，甚至会在使用一段时间后到达隔膜基材的负极侧，导致自放电加强甚至短路。故掺硼金刚石粉的粒度应该控制在一定范围内。

掺硼金刚石粉的制备方法较多，可采用热丝化学气相沉积法。作为本申请的一种可选实施方式，掺硼金刚石粉的制备方法，包括以下步骤：

(a) 将铜箔用酒精超声清洗 20-30min 干燥备用；

(b) 将清洗后的铜箔置于纳米金刚石粉悬浮液中超声 20-40min;

(c) 将超声后的铜箔放入热丝化学气相沉积设备中, 对热丝进行碳化, 向设备中通入氢气、甲烷、硼烷和任选的惰性气体, 甲烷气体流量占总气体流量的 2-8%, 调节真空室气压为 2-8Pa, 灯丝温度为 1800-2800℃, 基体温度为 600-900℃, 沉积时间为 1-7h, 在铜箔表面形成一层厚度为 2-12μm 的掺硼金刚石薄膜;

(d) 真空下随炉冷却, 取出铜箔, 掺硼金刚石薄膜从铜箔上自然脱落, 将脱落的掺硼金刚石薄膜碎片装入球磨设备中球磨, 球磨材料包括不锈钢球、玛瑙球或碳化钨球中的一种或几种, 球磨时间为 3-7h;

(e) 将球磨后的掺硼金刚石粉先在质量分数为 3-8% 的稀硫酸中清洗 5-15min, 然后在温度 50-70℃、体积比 8-10:1 的浓硫酸和浓硝酸的混合酸液中浸泡 20-40min, 再将所得掺硼金刚石粉分散在水中, 超声 6-12 小时, 蒸馏后得到掺硼金刚石粉。

该制备方法中, 采用铜箔与金刚石之间的热膨胀系数差异, 使得沉积完毕后的薄膜自然的从基体上脱落, 无需采用氢氟酸腐蚀基体, 生产过程安全。

作为本申请的一种可选实施方式, 粘结剂包括聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、聚四氟乙烯或丁苯橡胶, 优选为聚偏氟乙烯;

和/或, 分散剂包括 N-甲基吡咯烷酮、N-二甲基酰胺、N-二乙基酰胺或二甲亚砜中的任意一种;

和/或, 导电剂包括导电炭黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯或氮掺杂石墨烯中的任意一种或几种, 优选为导电炭黑。

通过对粘结剂、分散剂和导电剂等具体种类的限定, 使得各组分之间具有良好的相容性, 有利于提高所形成掺硼金刚石复合材料层的电化学性能。

除了对上述掺硼金刚石复合材料层所用浆料中的组分有具体限定, 对于隔膜基材的一些物性参数也有限定。

作为本申请的一种可选实施方式, 隔膜基材的厚度为 12-32μm, 优选为 12-30μm, 进一步优选为 12-20μm, 典型但非限制性的隔膜基材的厚度为 12μm、14μm、15μm、16μm、18μm、20μm、22μm、24μm、25μm、26μm、28μm、30μm 或 32μm。

隔膜基材的厚度不宜太厚, 否则会造成较大的电池内阻, 隔膜基材的厚度不宜太薄, 否则力学性能将受到影响, 从而容易被大颗粒、极片毛刺和枝晶刺穿, 导致电池安全系数降低。故隔膜基材的厚度需控制在适宜的范围内。

隔膜基材的材质对于锂硫电池隔膜的最终性能有直接影响。作为本申请的一种可选实施方式, 隔膜基材为聚烯烃微孔隔膜, 由于聚烯烃微孔隔膜具有优异的力学性能、化学稳定性和相对廉价的特点, 故选用其作为隔膜基材。

隔膜基材的材质应具有良好的绝缘性、成膜性能、力学性能和易于加工性。作为本申请的一种可选实施方式，隔膜基材为聚烯烃微孔隔膜、陶瓷隔膜或玻璃纤维隔膜中的任意一种。

优选地，隔膜基材为聚烯烃微孔隔膜，聚烯烃微孔隔膜优选为聚乙烯微孔隔膜和/或聚丙烯微孔隔膜。

聚乙烯微孔隔膜、聚丙烯微孔隔膜为聚烯烃微孔隔膜的主要类别。在本申请中，聚烯烃微孔隔膜可以为聚乙烯微孔隔膜或聚丙烯微孔隔膜的一种，也可以为聚乙烯微孔隔膜和聚丙烯微孔隔膜形成多层复合隔膜基材。

根据本申请中的第二个方面，还提供了上述锂硫电池隔膜的制备方法，包括以下步骤：将掺硼金刚石复合材料层形成于隔膜基材上，得到锂硫电池隔膜。

该制备方法工艺简单，操作便利，适合工业化生产和大规模工业化使用。

作为本申请的一种可选实施方式，锂硫电池隔膜的制备方法，包括以下步骤：

将掺硼金刚石、粘结剂、分散剂和任选地导电剂混合，得到混合物 A；

将混合物 A 制成的浆料涂覆在隔膜基材上，干燥，得到锂硫电池隔膜；

或，所述锂硫电池隔膜的制备方法，包括以下步骤：

将掺硼金刚石、粘结剂、分散剂和任选地导电剂混合，得到混合物 A；

将混合物 A 制成的悬浮液的上清液通过隔膜基材进行分离，对分离后得到的隔膜基材进行干燥，得到锂硫电池隔膜。

需要说明的是，在将混合物 A 设置于隔膜基材上时，可采用不同的方法进行处理，其中一种方法为直接将混合物 A 涂覆在隔膜基材上，另外一种方法为将混合物 A 制成的悬浮液通过隔膜基材进行分离，此时分离为本领域常见的过滤或者抽滤，隔膜基材在此分离过程中起到的作用相当于滤纸。

采用本申请的上述制备方法可使得掺硼金刚石复合材料层与隔膜基材之间形成较好的粘附力。

作为本申请的一种可选实施方式，将混合物 A 制成的浆料涂覆在隔膜基材上时，浆料涂覆厚度为 20-50 μm ；典型但非限制性的料浆涂覆厚度为 20 μm 、25 μm 、30 μm 、35 μm 、40 μm 、45 μm 或 50 μm 。

通过将浆料的涂覆厚度进行限定，使得最终形成在隔膜基材表面的掺硼金刚石复合材料层的厚度处于适宜厚度范围。

作为本申请的一种可选实施方式，将混合物 A 制成的悬浮液静置，静置后的上清液通过隔膜基材进行过滤分离，隔膜基材的厚度为 12-20 μm ；典型但非限制性的隔膜基材的厚度为 12 μm 、13 μm 、14 μm 、15 μm 、16 μm 、18 μm 或 20 μm 。

由于隔膜基材相当于滤纸的作用，故可通过控制隔膜基材的厚度来控制过滤过程中的阻力大小。隔膜基材越薄，过滤过程阻力越小，越有利于过滤的进行。若隔膜基材过厚，上清液透过隔膜基材的速率会很慢，甚至无法过滤彻底，从而使得处理时间延长，原料损耗严重。

作为本申请的一种可选实施方式，干燥为真空干燥，干燥温度为 60-90℃，干燥时间为 20-30h。典型但非限制性的干燥温度为 60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃或 90℃，典型但非限制性的干燥时间为 20h、22h、24h、25h、26h、28h 或 30h。

通过对干燥方式，干燥温度以及时间的限定，使得隔膜基材上的浆料在可较短时间内形成掺硼金刚石复合材料层，且所形成的掺硼金刚石复合材料层不易开裂。

作为本申请的一种可选实施方式，锂硫电池隔膜的制备方法，工艺流程简图如图 1 所示，包括以下步骤：

将掺硼金刚石、粘结剂和任选地导电剂混合后，再加入分散剂，得到混合物 A；

将混合物 A 进行研磨，将研磨后形成的浆料涂覆在隔膜基材的一面上，得到待处理隔膜，其中，隔膜基材的厚度为 12-32 μm ，浆料的涂覆厚度为 20-50 μm ；

将待处理隔膜进行真空干燥，真空干燥温度为 60-90℃，真空干燥时间为 20-30h，得到锂硫电池隔膜。

或，锂硫电池隔膜的制备方法，包括以下步骤：

将掺硼金刚石、粘结剂和任选地导电剂混合后，再加入分散剂，得到混合物 A；

将混合物 A 进行超声，将超声后得到的悬浮液静置，然后取上清液，以隔膜基材作为滤纸进行抽滤，得到待处理隔膜，其中，隔膜基材的厚度为 12-20 μm ；

将待处理隔膜进行真空干燥，真空干燥温度为 60-90℃，真空干燥时间为 20-30h，得到锂硫电池隔膜。

通过对锂硫电池隔膜制备方法中各步骤进行具体限定，使得所制备得到的锂硫电池隔膜在具有良好的电化学性能的同时，还具有优异的可加工性。

根据本申请的第三个方面，还提供了一种锂硫电池，包括上述锂硫电池隔膜或采用上述锂硫电池隔膜的制备方法制得的锂硫电池。

鉴于上述锂硫电池隔膜所具有的优势，使得包含其的锂硫电池也具有同样的优势，从而使得该锂硫电池的质量比容量和循环特性得到有效提高，进而提升的锂硫电池的电化学性能。

根据本申请的第四个方面，还提供了包含上述锂硫电池的电子装置、电动工具、电动车辆或电力存储系统。

鉴于上述锂离子电池所具有的优势，在使用本申请实施方式的锂离子电池的电子装置、

电动工具、电动车辆以及电力储存系统中也可以获得相同的效果。

电子装置是使用锂离子电池作为操作的电源执行各种功能（例如，演奏音乐）的电子装置。电动工具是使用锂离子电池作为驱动电源来移动部件（例如，钻头）的电动工具。电动车辆是依靠锂离子电池作为驱动电源运行的电动车辆，并且可以是除了锂离子电池之外还装备有其他驱动源的汽车（包括混合动力车）。电力储存系统是使用锂离子电池作为电力储存源的电力储存系统。例如，在家用电力储存系统中，使电力储存在用作电力储存源的锂离子电池中，并且根据需要消耗储存在锂离子电池中的电力以能够使用诸如家用电子产品的各种装置。

下面结合具体实施例和对比例，对本申请作进一步说明。

实施例 1

本实施例提供的一种锂硫电池隔膜，包括隔膜基材和形成在隔膜基材表面的掺硼金刚石复合材料层；

其中，隔膜基材为聚丙烯微孔隔膜，隔膜基材的厚度为 12 μm ；

掺硼金刚石复合材料层的厚度为 30 μm ，形成掺硼金刚石复合材料层的所用浆料包括以下组分：掺硼金刚石、粘结剂和分散剂，掺硼金刚石、粘结剂和分散剂的质量比为 5 : 0.8 : 1；

掺硼金刚石的粒度为 100nm，掺硼金刚石中硼的掺杂浓度为 500ppm；

粘结剂为聚偏氟乙烯，分散剂为 N-二甲基酰胺。

实施例 2

本实施例提供的一种锂硫电池隔膜，除了形成掺硼金刚石复合材料层的所用浆料还包括导电剂，导电剂为碳纳米管，且掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂的质量比为 5 : 0.8 : 1 : 1，其余组分与实施例 1 相同。

实施例 3

本实施例提供的一种锂硫电池隔膜，包括隔膜基材和形成在隔膜基材表面的掺硼金刚石复合材料层；

其中，隔膜基材为聚丙烯微孔隔膜，隔膜基材的厚度为 18 μm ；

掺硼金刚石复合材料层的厚度为 20 μm ，形成掺硼金刚石复合材料层的所用浆料包括以下组分：掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂，掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂的质量比为 8 : 1 : 1 : 1；

掺硼金刚石的粒度为 120nm，掺硼金刚石中硼的掺杂浓度为 1000ppm；

粘结剂为聚偏氟乙烯，导电剂为导电炭黑，分散剂为 N-甲基吡咯烷酮。

实施例 4

本实施例提供的一种锂硫电池隔膜，除了掺硼金刚石复合材料层的厚度为 45 μm ，其余与实施例 3 相同。

实施例 5

本实施例提供的一种锂硫电池隔膜，除了掺硼金刚石复合材料层的厚度为 15 μm ，其余与实施例 3 相同。

实施例 6

本实施例提供的一种锂硫电池隔膜，除了掺硼金刚石中硼的掺杂浓度为 5000ppm，其余与实施例 3 相同。

实施例 7

本实施例提供的一种锂硫电池隔膜，包括隔膜基材和形成在隔膜基材表面的掺硼金刚石复合材料层；

其中，隔膜基材为聚丙烯微孔隔膜，隔膜基材的厚度为 30 μm ；

掺硼金刚石复合材料层的厚度为 50 μm ，形成掺硼金刚石复合材料层的所用浆料包括以下组分：掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂，掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂的质量比为 6 : 3 : 1 : 2；

掺硼金刚石的粒度为 150nm，掺硼金刚石中硼的掺杂浓度为 2000ppm；

粘结剂为聚偏氟乙烯，导电剂为导电炭黑，分散剂为 N-甲基吡咯烷酮。

实施例 8

本实施例提供的一种锂硫电池隔膜，除了掺硼金刚石的粒度为 300nm，其余与实施例 7 相同。

实施例 9

本实施例提供的一种锂硫电池隔膜，包括隔膜基材和形成在隔膜基材表面的掺硼金刚石复合材料层；

其中，隔膜基材为聚丙烯微孔隔膜，隔膜基材的厚度为 24 μm ；

掺硼金刚石复合材料层的厚度为 40 μm ，形成掺硼金刚石复合材料层的所用浆料包括以下组分：掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂，掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂的质量比为 4 : 1 : 2 : 1.5；

掺硼金刚石的粒度为 200nm，掺硼金刚石中硼的掺杂浓度为 3000ppm；

粘结剂为聚乙烯醇，导电剂为石墨烯，分散剂为 N-甲基吡咯烷酮。

实施例 1-9 提供的锂硫电池隔膜的制备方法，包括以下步骤：

将上述配方量的掺硼金刚石、粘结剂和任选地导电剂混合后，再加入分散剂，得到混

合物 A;

将混合物 A 进行研磨, 将研磨后形成的浆料涂覆在隔膜基材的一面上, 得到待处理隔膜, 浆料的涂覆厚度为 30 μ m;

将待处理隔膜进行真空干燥, 真空干燥温度为 80 $^{\circ}$ C, 真空干燥时间为 24h, 得到锂硫电池隔膜。

实施例 10

本实施例提供的一种锂硫电池隔膜具体组成参数与实施例 3 相同。

本实施例提供的锂硫电池隔膜的制备方法, 包括以下步骤:

将配方量的掺硼金刚石、粘结剂和任选地导电剂混合后, 再加入分散剂, 得到混合物 A;

将混合物 A 进行超声, 将超声后得到的悬浮液静置 20h, 然后取上清液, 以隔膜基材作为滤纸进行抽滤, 得到待处理隔膜, 其中, 超声时间为 12h;

将待处理隔膜进行真空干燥, 真空干燥温度为 80 $^{\circ}$ C, 真空干燥时间为 24h, 得到锂硫电池隔膜。

实施例 11

本实施例提供的一种锂硫电池隔膜, 除了隔膜基材的厚度为 24 μ m, 其余具体组成参数与实施例 3 相同。

本实施例提供的锂硫电池隔膜的制备方法与实施例 10 相同。

实施例 12

本实施例提供的一种锂硫电池隔膜, 包括隔膜基材和形成在隔膜基材表面的掺硼金刚石复合材料层;

其中, 隔膜基材为聚丙烯微孔隔膜, 隔膜基材的厚度为 12 μ m;

掺硼金刚石复合材料层的厚度为 25 μ m, 形成掺硼金刚石复合材料层的所用浆料包括以下组分: 掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂, 掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂的质量比为 4:1:1:1.5;

掺硼金刚石的粒度为 200nm, 掺硼金刚石中硼的掺杂浓度为 3000ppm;

粘结剂为聚乙烯醇, 导电剂为石墨烯, 分散剂为 N-甲基吡咯烷酮。

本实施例提供的锂硫电池隔膜的制备方法, 包括以下步骤:

将配方量的掺硼金刚石、粘结剂和任选地导电剂混合后, 再加入分散剂, 得到混合物 A;

将混合物 A 进行超声, 将超声后得到的悬浮液静置 24h, 然后取上清液, 以隔膜基材作为滤纸进行抽滤, 得到待处理隔膜, 其中, 超声时间为 10h;

将待处理隔膜进行真空干燥，真空干燥温度为 70℃，真空干燥时间为 30h，得到锂硫电池隔膜。

实施例 13

本实施例提供的一种锂硫电池隔膜，除了掺硼金刚石复合材料层中的所用浆料中未添加有导电剂，其余具体组成参数与实施例 12 相同。

实施例 14

本实施例提供的一种锂硫电池隔膜，除了掺硼金刚石复合材料层中掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂的质量比为 10 : 0.4 : 1 : 1.5，其余与实施例 12 相同。

实施例 15

本实施例提供的一种锂硫电池隔膜，除了掺硼金刚石复合材料层中掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂的质量比为 1 : 1 : 1 : 1.5，其余与实施例 12 相同。

实施例 16

本实施例提供的一种锂硫电池隔膜，除了掺硼金刚石复合材料层中掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂的质量比为 4 : 1 : 5 : 1.5，其余与实施例 12 相同。

对比例 1

本对比例提供了一种锂硫电池隔膜，为实施例 3 的对比实验，该锂硫电池隔膜包括隔膜基材和形成在隔膜基材表面的金刚石复合材料层。

其中，隔膜基材为聚丙烯微孔隔膜，隔膜基材的厚度为 18μm；

金刚石复合材料层的厚度为 30μm，形成金刚石复合材料层所用浆料包括以下组分：纳米金刚石粉、粘结剂、导电剂和分散剂，金刚石粉、粘结剂、导电剂和分散剂的质量比为 8 : 1 : 1 : 1；

粘结剂为聚偏氟乙烯，导电剂为导电炭黑，分散剂为 N-甲基吡咯烷酮。

本对比例提供的锂硫电池隔膜的制备方法与实施例 3 相同。

对比例 2

本对比例提供了一种锂硫电池隔膜，为实施例 12 的对比实验，该锂硫电池隔膜包括隔膜基材和形成在隔膜基材表面的金刚石复合材料层。

其中，隔膜基材为聚丙烯微孔隔膜，隔膜基材的厚度为 12μm；

金刚石复合材料层的厚度为 25μm，形成金刚石复合材料层所用浆料包括以下组分：纳米金刚石粉、粘结剂、导电剂和分散剂，金刚石粉、粘结剂、导电剂和分散剂的质量比为 4 : 1 : 1 : 1.5；

粘结剂为聚乙烯醇，导电剂为石墨烯，分散剂为 N-甲基吡咯烷酮。

本对比例提供的锂硫电池隔膜的制备方法与实施例 12 相同。

为进一步验证上述实施例和对比例的效果，特设以下实验例。

实验例 1

将实施例 1-16 和对比例 1、2 提供的锂硫电池隔膜制作成锂硫电池，其中，正极为 S：导电炭：PVDF=7:2:1，负极为金属锂片，电解液为商用电解液。

测量各实施例和对比例对应的锂硫电池的质量比容量和循环特性（0.5C 倍率），并以为纯隔膜基材为对照组（表面上未形成任何复合层），对照组 1 为聚乙烯微孔隔膜，对照组 2 为聚丙烯微孔隔膜，具体如表 1 所示。

表 1 各实施例和对比例对应的锂硫电池的质量比容量和循环特性

序号	质量比容量 (mAh/g)	循环特性 (圈数)
实施例 1	151	55
实施例 2	162	70
实施例 3	305	100
实施例 4	310	158
实施例 5	240	85
实施例 6	500	105
实施例 7	350	110
实施例 8	320	100
实施例 9	370	125
实施例 10	300	105
实施例 11	225	95
实施例 12	308	112
实施例 13	302	85
实施例 14	265	150
实施例 15	230	140
实施例 16	408	110
对比例 1	105	40
对比例 2	100	45
对照组 1	85	35
对照组 2	90	40

从表 1 中可以看出，采用本申请实施例 1-16 提供的锂硫电池的质量比容量和循环特性整体要优于对比例和对照组。

其中，实施例 2 为实施例 1 的对照实验，与实施例 1 相比，实施例 2 的形成掺硼金刚石复合材料层的所用浆料中还包括导电剂。通过表 1 中数据可以看出，导电剂的加入有利于锂硫电池的质量比容量和循环特性提高，但是总体提高程度不大。

实施例 4-6 均为实施例 3 的对照实验，与实施例 3 相比，实施例 4 和 5 中的掺硼金刚石复合材料层的厚度不同，实施例 6 中的掺硼金刚石中硼的掺杂浓度不同。对比表 1 中数据可知，掺硼金刚石复合材料层的厚度越大，有利于锂硫电池循环特性的提升，但是掺硼金刚石复合材料层的厚度不宜过大，过大会降低锂离子的传输效率。当掺硼金刚石复合材

料层的厚度过薄时，其对于中间产物多硫化物的吸附量明显减少，不利于锂硫电池质量比容量的提升。另外，高的掺硼浓度有利于提高锂硫电池的质量比容量，这主要是由于硼的掺杂浓度越高，掺硼金刚石复合材料层的导电性越好，好的导电性有利于促进多硫化物的进一步转化。

实施例 8 为实施例 7 的对照实验，两者不同之处在于掺硼金刚石的粒度不同。由表中数据可以看出，在一定尺度，掺硼金刚石的晶粒大小对锂硫电池性能影响不大。

对比例 1 为实施例 3 的对比实验，对比例 2 为实施例 12 的对比实验。两组对比例均考察了隔膜基材表面的金刚石复合材料层是否掺硼对于锂硫电池质量比容量和循环性能的影响。由表中数据可以看出，当金刚石复合材料层未掺杂有硼时，锂硫电池质量比容量和循环性能明显下降，这说明金刚石复合材料层中是否掺硼对于锂硫电池质量比容量和循环性能有直接影响。

另外，本申请图 1 中提供了两种锂硫电池隔膜的制备方法，这两种制备方法主要是体现在混合物 A 处理方式的不同。图 2 和图 3 分别是采用两种不同制备方法制得的锂硫电池隔膜。结合表 1 中数据和图 2-3 可以看出，图 1 中所示的两种锂硫电池隔膜的制备方法对于锂硫电池隔膜的制备均是可行的。

最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本申请的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本申请进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本申请各实施例技术方案的范围。

权利要求书

1. 一种锂硫电池隔膜，其特征在于，包括：
隔膜基材；和，
掺硼金刚石复合材料层，形成在所述隔膜基材的表面。
2. 根据权利要求1所述的锂硫电池隔膜，其特征在于，所述掺硼金刚石复合材料层的厚度为20-50 μm ，优选为22-45 μm ，进一步优选为25-40 μm 。
3. 根据权利要求1所述的锂硫电池隔膜，其特征在于，形成所述掺硼金刚石复合材料层的所用浆料包括以下组分：掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂；
所述掺硼金刚石、粘结剂、导电剂和分散剂的质量比为(2-10):(0.5-2):(0-4):(1-3)，优选为(3-8):(0.8-1.5):(1-3):(1-2)。
4. 根据权利要求3所述的锂硫电池隔膜，其特征在于，所述掺硼金刚石中硼的掺杂浓度为500-5000ppm，优选为800-4500ppm；
和/或，所述掺硼金刚石为掺硼金刚石粉，所述掺硼金刚石的粒度为100-200nm，优选为120-180nm。
5. 根据权利要求1-4任意一项所述的锂硫电池隔膜，其特征在于，所述粘结剂包括聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、聚四氟乙烯或丁苯橡胶中的任意一种，优选为聚偏氟乙烯；
和/或，所述分散剂包括N-甲基吡咯烷酮、N-二甲基酰胺、N-二乙基酰胺或二甲亚砜中的任意一种，优选为N-甲基吡咯烷酮；
和/或，所述导电剂包括导电炭黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯或氮掺杂石墨烯中的任意一种或几种，优选为导电炭黑。
6. 根据权利要求1-4任意一项所述的锂硫电池隔膜，其特征在于，所述隔膜基材的厚度为12-32 μm ，优选为12-30 μm ，进一步优选为12-20 μm ；
优选地，所述隔膜基材为聚烯烃微孔隔膜、陶瓷隔膜或玻璃纤维隔膜中的任意一种；
优选地，所述隔膜基材为聚烯烃微孔隔膜，所述聚烯烃微孔隔膜包括聚乙烯微孔隔膜和/或聚丙烯微孔隔膜。
7. 权利要求1-6任意一项所述的锂硫电池隔膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
将掺硼金刚石复合材料层形成于隔膜基材上，得到锂硫电池隔膜；
优选地，所述锂硫电池隔膜的制备方法，包括以下步骤：
将掺硼金刚石、粘结剂、分散剂和任选地导电剂混合，得到混合物A；

将混合物 A 制成的浆料涂覆在隔膜基材上，干燥，得到锂硫电池隔膜；

优选地，所述锂硫电池隔膜的制备方法，包括以下步骤：

将掺硼金刚石、粘结剂、分散剂和任选地导电剂混合，得到混合物 A；

将混合物 A 制成的悬浮液的上清液通过隔膜基材进行分离，对分离后得到的隔膜基材进行干燥，得到锂硫电池隔膜。

8. 根据权利要求 7 所述的锂硫电池隔膜的制备方法，其特征在于，将混合物 A 制成的浆料涂覆在隔膜基材上时，浆料涂覆厚度为 20-50 μm ；

和/或，将混合物 A 制成的悬浮液静置，静置后的上清液通过隔膜基材进行分离，隔膜基材的厚度为 12-20 μm ；

和/或，将混合物 A 制成的浆料涂覆在隔膜基材上进行干燥，干燥为真空干燥，干燥温度为 60-90 $^{\circ}\text{C}$ ，干燥时间为 20-30h；

和/或，对分离后得到的隔膜基材进行干燥，干燥为真空干燥，干燥温度为 60-90 $^{\circ}\text{C}$ ，干燥时间为 20-30h。

9. 一种锂硫电池，其特征在于，包含权利要求 1-6 任意一项所述的锂硫电池隔膜或采用权利要求 7 或 8 所述的锂硫电池隔膜的制备方法制得的锂硫电池。

10. 一种电子装置，其特征在于，包含权利要求 9 所述的锂硫电池。

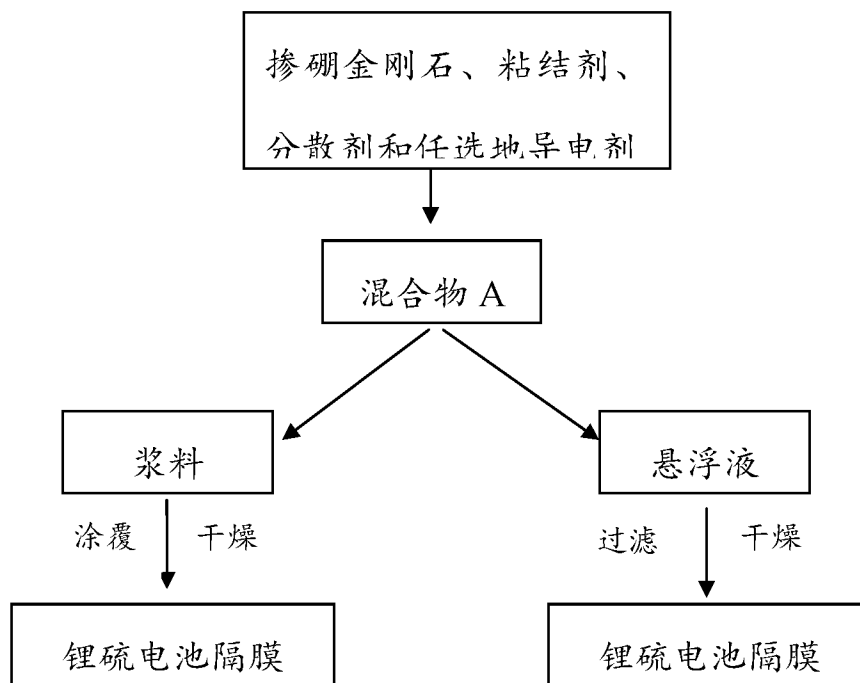


图 1

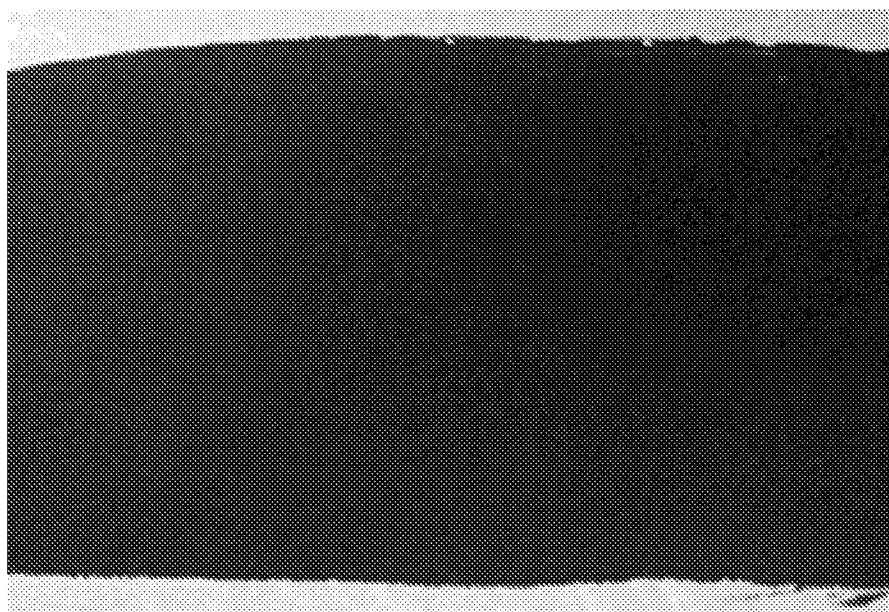


图 2

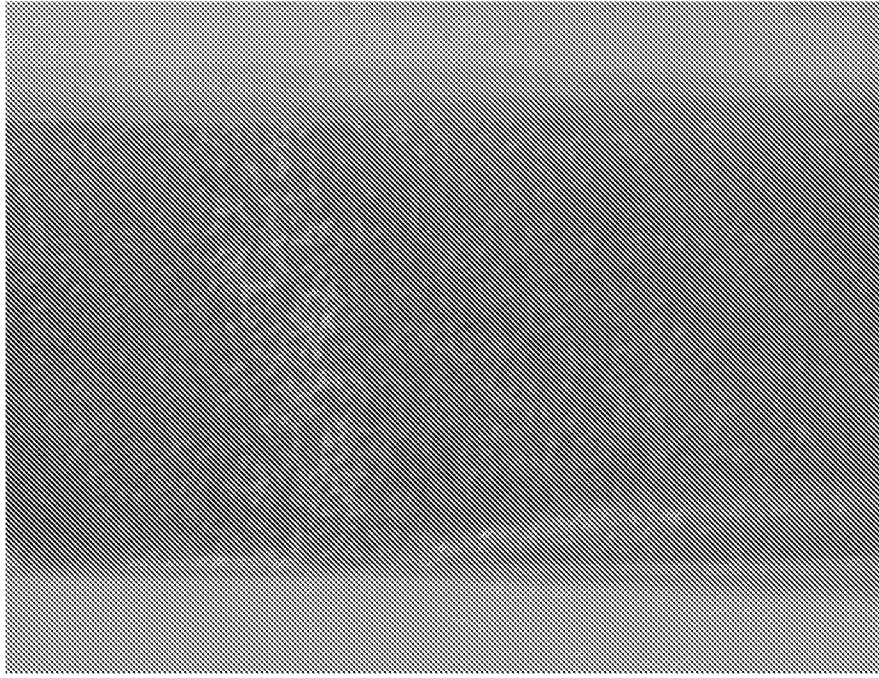


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/121862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 2/16 (2006.01) i; H01M 10/0525 (2010.01) 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, CNKI: 锂硫电池, Li w S, 隔膜, 分离膜, 隔板, 掺, 硼, B, 金刚石, lithium, sulfur, separator, doped, boron, diamond, battery, batteries

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108550764 A (HENAN LIXUAN TECHNOLOGY CO., LTD.), 18 September 2018 (18.09.2018), description, paragraphs 0004-0032	1-10
A	CN 107749475 A (CHENGDU NEW KELI CHEMICAL SCIENCE CO., LTD.), 02 March 2018 (02.03.2018), entire document	1-10
A	CN 107994233 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY), 04 May 2018 (04.05.2018), entire document	1-10
A	CN 106684387 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY), 17 May 2017 (17.05.2017), entire document	1-10
A	WO 2017037618 A1 (NYHOLM, L. et al.), 09 March 2017 (09.03.2017), entire document	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 05 September 2019	Date of mailing of the international search report 24 September 2019
Name and mailing address of the ISA 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 YIN, Chaoli Telephone No. 62411670

International application No.
PCT/CN2018/121862

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/121862

A. 主题的分类 H01M 2/16(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)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, CNKI: 锂硫电池, Li w S, 隔膜, 分离膜, 隔板, 掺, 硼, B, 金刚石, lithium, sulfur, separator, doped, boron, diamond, battery, batteries																				
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>A</td> <td>CN 108550764 A (河南力旋科技股份有限公司) 2018年 9月 18日 (2018 - 09 - 18) 说明书第0004-0032段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107749475 A (成都新柯力化工科技有限公司) 2018年 3月 2日 (2018 - 03 - 02) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107994233 A (深圳先进技术研究院) 2018年 5月 4日 (2018 - 05 - 04) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106684387 A (深圳先进技术研究院) 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017037618 A1 (NYHOLM, LEIF 等) 2017年 3月 9日 (2017 - 03 - 09) 全文</td> <td>1-10</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	A	CN 108550764 A (河南力旋科技股份有限公司) 2018年 9月 18日 (2018 - 09 - 18) 说明书第0004-0032段	1-10	A	CN 107749475 A (成都新柯力化工科技有限公司) 2018年 3月 2日 (2018 - 03 - 02) 全文	1-10	A	CN 107994233 A (深圳先进技术研究院) 2018年 5月 4日 (2018 - 05 - 04) 全文	1-10	A	CN 106684387 A (深圳先进技术研究院) 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17) 全文	1-10	A	WO 2017037618 A1 (NYHOLM, LEIF 等) 2017年 3月 9日 (2017 - 03 - 09) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
A	CN 108550764 A (河南力旋科技股份有限公司) 2018年 9月 18日 (2018 - 09 - 18) 说明书第0004-0032段	1-10																		
A	CN 107749475 A (成都新柯力化工科技有限公司) 2018年 3月 2日 (2018 - 03 - 02) 全文	1-10																		
A	CN 107994233 A (深圳先进技术研究院) 2018年 5月 4日 (2018 - 05 - 04) 全文	1-10																		
A	CN 106684387 A (深圳先进技术研究院) 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17) 全文	1-10																		
A	WO 2017037618 A1 (NYHOLM, LEIF 等) 2017年 3月 9日 (2017 - 03 - 09) 全文	1-10																		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td> “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																			
国际检索实际完成的日期 2019年 9月 5日		国际检索报告邮寄日期 2019年 9月 24日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 尹朝丽 电话号码 62411670																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/121862

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	108550764	A	2018年 9月 18日	无	
CN	107749475	A	2018年 3月 2日	CN 107749475	B 2018年 9月 18日
CN	107994233	A	2018年 5月 4日	无	
CN	106684387	A	2017年 5月 17日	无	
WO	2017037618	A1	2017年 3月 9日	无	