

(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 7 月 27 日 (27.07.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/124714 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/090620
- (22) 国际申请日: 2016 年 7 月 20 日 (20.07.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610031892.0 2016 年 1 月 19 日 (19.01.2016) CN
- (71) 申请人: 中国电力科学研究 (CHINA ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清河小营东路 15 号, Beijing 100192 (CN)。 亚利桑那州立大学 (ARIZONA STATE UNIVERSITY) [US/US]; 美国亚利桑那州坦佩菲尼克斯大道, Arizona 1151S (US)。 国家电网公司 (STATE GRID CORPORATION OF CHINA) [CN/CN]; 中国北京市西城区西长安街 86 号, Beijing 100031 (CN)。 华北电网有限公司 (NORTH CHINA BRANCH OF STATE GRID CORPORATION

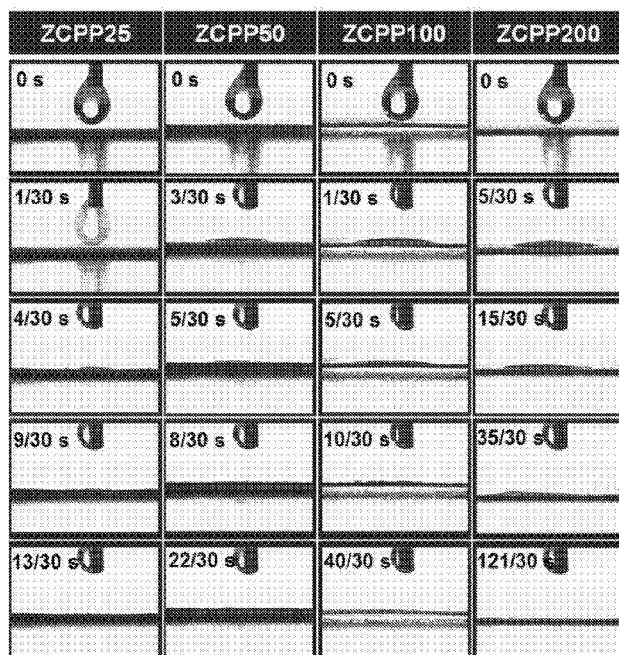
OF CHINA) [CN/CN]; 中国北京市西城区广安门内大街 482 号, Beijing 100053 (CN)。

- (72) 发明人: 林跃生 (LIN, Yuesheng); 中国北京市海淀区清河小营东路 15 号, Beijing 100192 (CN)。 董学良 (DONG, Xueliang); 中国北京市海淀区清河小营东路 15 号, Beijing 100192 (CN)。 金翼 (JIN, Yi); 中国北京市海淀区清河小营东路 15 号, Beijing 100192 (CN)。 张遥骋 (ZHANG, Yaocheng); 中国北京市海淀区清河小营东路 15 号, Beijing 100192 (CN)。 傅凯 (FU, Kai); 中国北京市海淀区清河小营东路 15 号, Beijing 100192 (CN)。 刘曙光 (LIU, Shuguang); 中国北京市海淀区清河小营东路 15 号, Beijing 100192 (CN)。 闫雪生 (YAN, Xuesheng); 中国北京市海淀区清河小营东路 15 号, Beijing 100192 (CN)。 褚永金 (CHU, Yongjin); 中国北京市海淀区清河小营东路 15 号, Beijing 100192 (CN)。
- (74) 代理人: 北京安博达知识产权代理有限公司 (AM-BOYNA INTELLECTUAL PROPERTY AGENT CO.,LTD.); 中国北京市海淀区大钟寺 13 号院 1 号楼华杰大厦 B215, Beijing 100098 (CN)。

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING MFI ZEOLITE COATED LITHIUM ION BATTERY SEPARATOR

(54) 发明名称: 一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制备方法



(a)

图 2

(57) Abstract: A method for preparing an MFI zeolite coated lithium ion battery separator, the preparation method comprising preparing a prepared MFI zeolite, a binder and butanone in a mass ratio of 1-10 : 1-100 : 1-1000 as a mixed solution, and subjecting the mixed solution to an ultrasonic treatment to obtain a coating suspension; impregnating a macro-molecular separator with the MFI zeolite coating suspension to obtain an MFI zeolite coated separator a uniform coating mass; and drying the resulting MFI zeolite coated separator at 30-90°C. The technical solution is simple in preparation process and convenient in operation, has a capability of continuous production in a production line, a strong practicality and a low production cost, and improves the safety performance, the charge-discharge cycle life and the heat resistance of a battery; there is a very strong wettability between the MFI zeolite coated lithium ion battery separator and an electrolyte; and the MFI zeolite coated lithium ion battery separator has a high anti-puncture strength as much as twice or more the anti-puncture strength of a polyolefin separator.

(57) 摘要:

[见续页]

WO 2017/124714 A1



(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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制作方法, 该制备方法包括将已制备的 MFI 型沸石、粘合剂和丁酮按质量比为 1~10: 1~100: 1~1000 的比例配制混合液, 经超声波处理后得涂覆悬浊液; 用 MFI 沸石涂覆悬浊液浸渗高分子隔膜, 得涂层质量均匀的 MFI 沸石涂覆的隔膜; 并在 30~90°C 下, 将所得的 MFI 沸石涂覆的隔膜烘干。该技术方案制备工艺简单, 便于操作, 生产线上能连续生产, 实用性强, 生产成本低, 提高电池的安全性能、充放电循环寿命及耐热性; MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜与电解液之间有很强的湿润性; 且 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜抗穿刺强度高, 是聚烯烃隔膜抗穿刺强度的 2 倍以上。

一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制作方法

技术领域

本发明涉及一种锂离子电池隔膜的制备方法，具体讲，涉及一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制备方法。

背景技术

因具有工作电压高、能量密度大、无记忆效应、循环寿命长和自放电低等优点，锂离子电池已成为各类便携电子产品的主力电源。国家制定的《节能与新能源汽车产业发展规划》，为锂离子电池及相关材料快速发展起到了强大的推动作用。

锂离子电池主要由正极、负极、电解液及隔膜四部分组成。隔膜是锂离子电池的关键材料，当前商品化的锂电隔膜以聚乙烯和聚丙烯微孔膜为主，但由于膜材料本身性质的限制而无法应用于动力锂离子电池领域。

隔膜必须吸收和保持一定量的液体电解质以实现低内阻、高离子电导率。隔膜能快速吸收电解液在电池组装的过程中极大影响着隔膜电解液的填充。因低表面能和非极性，使得商品化的聚烯烃隔膜与常用的电解液如碳酸亚乙酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸二乙酯（DEC）和碳酸二甲酯（DMC）间润湿性较差。较差的润湿性导致隔膜内部阻抗较高、电化学性能较差，极大地抑制了锂离子的传输。这成为能源储备设备、高能量电动汽车和智能电网应用的极大障碍。

另外，隔膜在电池组装卷绕过程中必须能承受足够的张力并对电极具备高的抗穿刺强度。聚烯烃隔膜通常抗拉伸强度高但是抗穿刺强度较低。在大电流充电或者多次循环的情况下，锂金属不可避免的在阳极形成枝晶。锂枝晶可以穿透聚烯烃隔膜造成短路。这会将所有储存的化学能转化成热能，导致烟雾并进一步造成起火爆炸。

因此，需要提供一种针对上述现有技术不足的改进技术方案。

发明内容

本发明的目的是克服上述现有技术中锂离子电池隔膜和电解液湿润性差、抗穿刺强度低、安全性差等方面的问题，提供一种具有较强湿润性、抗穿刺强度高、安全性能好、充放电循环寿命长及耐热性好的 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制备方法。

为实现上述目的，本发明采用以下技术方案：

一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制备方法，所述制备方法包括如下步骤：

1) MFI 型沸石的制备：制备硅铝复合前驱体或纯氧化硅前驱体，经离心机用去离子水清洗已制备的前驱体，室温晾干后再高温煅烧；

2) 粘合剂的制备：聚偏氟乙烯粉末、氮氮二甲基甲酰胺和丁酮按质量比为 1：1~50：1~50 的比例配制混合液，搅拌 5~10min 后得粘合剂；

3) MFI 沸石涂覆悬浊液的制备：将步骤 1) 的 MFI 型沸石、步骤 2) 的粘合剂和丁酮按质量比为 1~10：1~100：1~1000 的比例配制混合液，经超声波分散 1~1000min 后，搅拌 1~100h，得均匀稳定的 MFI 型沸石涂覆悬浊液；

4) MFI 沸石涂覆的隔膜的制备：用步骤 3) MFI 沸石涂覆悬浊液浸渗高分子隔膜 5~100s 后，冷却 1~1000min；重复上述操作 1~1000 次，得涂层质量均匀的 MFI 沸石涂覆的隔膜；

5) MFI 沸石涂覆的隔膜的处理: 30~90℃下, 将步骤 4) 的 MFI 沸石涂覆的隔膜烘干 10~100h, 且烘干过程中使隔膜平整, 无褶皱和弯折。

进一步的, 所述步骤 1) 中制备硅铝复合前驱体包括: 将去离子水、氢氧化钠、四丁基溴化铵、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和硅酸四乙酯按质量比为 60: 0.27: 1.77: 0~0.4: 6.2 的比例配制混合液, 搅拌 5~20min, 160~180℃保温 10~12h, 得硅铝复合前驱体。

进一步的, 所述步骤 1) 中制备纯氧化硅前驱体包括: 将二氧化硅粉末、氢氧化钠和氢氧化四丙基胺按质量比为 90~110: 5~10: 20~30 的比例配制混合液, 搅拌 5~20min, 100~150℃保温 10~15h, 得纯氧化硅前驱体。

进一步的, 所述的制备纯氧化硅前驱体为: 将二氧化硅粉末、氢氧化钠和四丙基氢氧化铵按质量比为 100: 7: 30 的比例配制混合液, 搅拌 10min, 120℃保温 12h, 得纯氧化硅前驱体。

进一步的, 所述步骤 1) 中所述高温煅烧的最优条件为: 550℃下煅烧 8h。

进一步的, 所述的二氧化硅粒径大小为 5nm-1μm; 所述 MFI 型沸石中硅铝元素含量比例为不小于 1:1; 所述 MFI 型沸石涂覆层厚度为 0.1μm-300μm; 所制备的 MFI 型沸石涂覆的锂离子电池隔膜厚度为 10μm-500μm。

进一步的, 所述的高分子隔膜为聚乙烯、聚丙烯或聚酰亚胺。

与最接近的现有技术相比, 本发明提供的技术方案具有如下优异效果:

- 1、本发明提供的技术方案制备工艺简单, 便于操作, 生产线上能连续生产, 实用性强, 生产成本低。
- 2、本发明提供的技术方案制备的 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜应用于锂电池中, 使电池能显著提高其安全性能、充放电循环寿命及耐热性。
- 3、本发明提供的技术方案中 MFI 型沸石涂层能更好的填充隔膜的孔隙, 使 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜与电解液之间有很强的湿润性。
- 4、本发明提供的技术方案制备的 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜抗穿刺强度高, 是商品聚烯烃隔膜抗穿刺强度的 2 倍以上。

附图说明

为了更清楚地说明本发明中的技术方案, 下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍, 显而易见地, 下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例, 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, 还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 (a1)ZCPP25 表面(硅铝元素含量比 25:1)、(a2) ZCPP25 截面(硅铝元素含量比 25:1)、(b1) ZCPP50 表面(硅铝元素含量比 50:1)、(b2)ZCPP50 截面(硅铝元素含量比 50:1)、(c1)ZCPP100 表面(硅铝元素含量比 100:1)、(c2)ZCPP100 截面(硅铝元素含量比 100:1)、(d1)ZCPP200 表面(硅铝元素含量比 200:1)、(d2)ZCPP200 截面(硅铝元素含量比 200:1)、(e1)SCPP 表面(不含铝元素)和(e2)SCPP 截面(不含铝元素) MFI 型沸石涂覆隔膜的扫描电子显微镜图;

图 2 (a) ZCPP25(硅铝元素含量比 25:1)、ZCPP50(硅铝元素含量比 50:1)、ZCPP100(硅铝元素含量比 100:1)、ZCPP200(硅铝元素含量比 200:1)的 MFI 型沸石涂覆隔膜与电解液接触角随时间变化图;

(b) SCPP(不含铝元素)的 MFI 型沸石涂覆隔膜与 PP(聚丙烯)商品化高分子隔膜接触角对比;

图 3 ZCPP25(硅铝元素含量比 25:1)的 MFI 型沸石涂覆隔膜和 PP(聚

丙烯) 商品化高分子隔膜浸润情况对比图。

具体实施方式

下面将结合本发明实施例中的附图, 对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述, 显然, 所描述的实施例仅仅是本发明的一部分实施例, 而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例, 本领域普通技术人员所获得的所有其他实施例, 都属于本发明保护的范围。

实施例 1

一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制备方法, 制备方法包括如下步骤:

1) MFI 型沸石的制备: 制备硅铝复合前驱体为, 将去离子水、氢氧化钠、四丁基溴化铵、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和硅酸四乙酯按质量比为 60: 0.27: 1.77: 0.4: 6.2 的比例配制混合液, 搅拌 10min, 175°C 保温 12h, 得硅铝复合前驱体。

将上述制备的前驱体经离心机用去离子水清洗已制备的前驱体, 室温晾干后再 550°C 下煅烧 8h。

2) 粘合剂的制备: 聚偏氟乙烯粉末、氮氮二甲基甲酰胺和丁酮按质量比为 1: 16: 16 的比例配制混合液, 搅拌 10min 后得粘合剂;

3) MFI 沸石涂覆悬浊液的制备: 将步骤 1) 的 MFI 型沸石、步骤 2) 的粘合剂和丁酮按质量比为 1: 4: 30 的比例配制混合液, 经超声波分散 30min 后, 搅拌 5h, 得均匀稳定的 MFI 型沸石涂覆悬浊液;

4) MFI 沸石涂覆的隔膜的制备: 用步骤 3) MFI 沸石涂覆悬浊液浸渗高分子隔膜 5s 后, 冷却 180min; 重复上述操作 5 次, 得涂层质量均匀的 MFI 沸石涂覆的隔膜;

5) MFI 沸石涂覆的隔膜的处理: 60°C 下, 将步骤 4) 的 MFI 沸石涂覆的隔膜烘干 12h, 且烘干过程中使隔膜平整, 无褶皱和弯折。

采用商品化的聚丙烯隔膜 (Celgard2500) 作为对比例进行性能测定。

实施例 2

一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制备方法, 制备方法包括如下步骤:

1) MFI 型沸石的制备: 制备硅铝复合前驱体为, 将去离子水、氢氧化钠、四丁基溴化铵、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和硅酸四乙酯按质量比为 60: 0.27: 1.77: 0.2: 6.2 的比例配制混合液, 搅拌 5min, 180°C 保温 12h, 得硅铝复合前驱体。

将上述制备的前驱体经离心机用去离子水清洗已制备的前驱体, 室温晾干后再 550°C 下煅烧 8h。

2) 粘合剂的制备: 聚偏氟乙烯粉末、氮氮二甲基甲酰胺和丁酮按质量比为 1: 30: 25 的比例配制混合液, 搅拌 8min 后得粘合剂;

3) MFI 沸石涂覆悬浊液的制备: 将步骤 1) 的 MFI 型沸石、步骤 2) 的粘合剂和丁酮按质量比为 3: 15: 20 的比例配制混合液, 经超声波分散 25min 后, 搅拌 4h, 得均匀稳定的 MFI 型沸石涂覆悬浊液;

4) MFI 沸石涂覆的隔膜的制备: 用步骤 3) MFI 沸石涂覆悬浊液浸渗高分子隔膜 20s 后, 冷却 380min; 重复上述操作 100 次, 得涂层质量均匀的 MFI 沸石涂覆的隔膜;

5) MFI 沸石涂覆的隔膜的处理: 90°C 下, 将步骤 4) 的 MFI 沸石涂覆的隔膜烘干 15h, 且烘干过程中使隔膜平整, 无褶皱和弯折。

实施例 3

一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制备方法, 制备方法包括如下步骤:

1) MFI 型沸石的制备: 制备硅铝复合前驱体为, 将去离子水、氢氧化钠、

四丁基溴化铵、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和硅酸四乙酯按质量比为 60: 0.27: 1.77: 0.1: 6.2 的比例配制混合液, 搅拌 10min, 160°C 保温 10h, 得硅铝复合前驱体。

将上述制备的前驱体经离心机用去离子水清洗已制备的前驱体, 室温晾干后再 550°C 下煅烧 8h。

2) 粘合剂的制备: 聚偏氟乙烯粉末、氮氮二甲基甲酰胺和丁酮按质量比为 1: 25: 20 的比例配制混合液, 搅拌 8min 后得粘合剂;

3) MFI 沸石涂覆悬浊液的制备: 将步骤 1) 的 MFI 型沸石、步骤 2) 的粘合剂和丁酮按质量比为 10: 30: 20 的比例配制混合液, 经超声波分散 300min 后, 搅拌 60h, 得均匀稳定的 MFI 型沸石涂覆悬浊液;

4) MFI 沸石涂覆的隔膜的制备: 用步骤 3) MFI 沸石涂覆悬浊液浸渗高分子隔膜 30s 后, 冷却 260min; 重复上述操作 40 次, 得涂层质量均匀的 MFI 沸石涂覆的隔膜;

5) MFI 沸石涂覆的隔膜的处理: 50°C 下, 将步骤 4) 的 MFI 沸石涂覆的隔膜烘干 20h, 且烘干过程中使隔膜平整, 无褶皱和弯折。

实施例 4

一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制备方法, 制备方法包括如下步骤:

1) MFI 型沸石的制备: 制备硅铝复合前驱体为, 将去离子水、氢氧化钠、四丁基溴化铵、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和硅酸四乙酯按质量比为 60: 0.27: 1.77: 0.05: 6.2 的比例配制混合液, 搅拌 14min, 170°C 保温 12h, 得硅铝复合前驱体。

将上述制备的前驱体经离心机用去离子水清洗已制备的前驱体, 室温晾干后再 550°C 下煅烧 8h。

2) 粘合剂的制备: 聚偏氟乙烯粉末、氮氮二甲基甲酰胺和丁酮按质量比为 1: 50: 50 的比例配制混合液, 搅拌 10min 后得粘合剂;

3) MFI 沸石涂覆悬浊液的制备: 将步骤 1) 的 MFI 型沸石、步骤 2) 的粘合剂和丁酮按质量比为 8: 20: 40 的比例配制混合液, 经超声波分散 500min 后, 搅拌 3h, 得均匀稳定的 MFI 型沸石涂覆悬浊液;

4) MFI 沸石涂覆的隔膜的制备: 用步骤 3) MFI 沸石涂覆悬浊液浸渗高分子隔膜 15s 后, 冷却 200min; 重复上述操作 12 次, 得涂层质量均匀的 MFI 沸石涂覆的隔膜;

5) MFI 沸石涂覆的隔膜的处理: 40°C 下, 将步骤 4) 的 MFI 沸石涂覆的隔膜烘干 25h, 且烘干过程中使隔膜平整, 无褶皱和弯折。

实施例 5

一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制备方法, 制备方法包括如下步骤:

1) MFI 型沸石的制备: 制备纯氧化硅前驱体为, 将二氧化硅粉末、氢氧化钠和氢氧化四丙基胺按质量比为 100: 7: 30 的比例配制混合液, 搅拌 15min, 120°C 保温 12h, 得纯氧化硅前驱体。

将上述制备的前驱体经离心机用去离子水清洗已制备的前驱体, 室温晾干后再 550°C 下煅烧 8h。

2) 粘合剂的制备: 聚偏氟乙烯粉末、氮氮二甲基甲酰胺和丁酮按质量比为 1: 20: 15 的比例配制混合液, 搅拌 7min 后得粘合剂;

3) MFI 沸石涂覆悬浊液的制备: 将步骤 1) 的 MFI 型沸石、步骤 2) 的粘合剂和丁酮按质量比为 4: 8: 20 的比例配制混合液, 经超声波分散 400min 后, 搅拌 10h, 得均匀稳定的 MFI 型沸石涂覆悬浊液;

4) MFI 沸石涂覆的隔膜的制备: 用步骤 3) MFI 沸石涂覆悬浊液浸渗高分

子隔膜 20s 后, 冷却 350min; 重复上述操作 15 次, 得涂层质量均匀的 MFI 沸石涂覆的隔膜;

5) MFI 沸石涂覆的隔膜的处理: 70°C 下, 将步骤 4) 的 MFI 沸石涂覆的隔膜烘干 18h, 且烘干过程中使隔膜平整, 无褶皱和弯折。

上述各实施例所用原料种类比例及其性能测试得到数据如表 1 所示。

表 1

编号	MFI 型沸石中 硅铝元素含量 比例及代码编 号	MFI 型 沸石涂 覆层厚 度 (μm)	MFI 型沸石 涂覆的锂离 子电池隔膜 厚度 (μm)	高分子 隔膜	500min 保液率 (%)	放电容量 (mAg h^{-1})	1C 放电容量 (mAg h^{-1})
实施例 1	25:1, ZCPP25	2	9	聚丙烯	78	169	110
对比例					45	160	50
实施例 2	50:1, ZCPP50	8	15	聚乙烯	75	164	100
实施例 3	100:1, ZCPP100	10	18	聚酰 亚胺	70	165	105
实施例 4	200:1, ZCPP200	6	12	聚乙烯	74	166	106
实施例 5	全部为硅元素, SCPP	12	20	聚丙烯	73	168	101

以上所述仅为本发明的较佳实施例而已, 并不用以限制本发明, 凡在本发明的精神和原则之内, 所作的任何修改、等同替换、改进等, 均在本发明待批权利要求保护范围之内。

权 利 要 求

1、一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制作方法，其特征在于，所述制备方法包括如下步骤：

1) 制备 MFI 型沸石：制备硅铝复合前驱体或纯氧化硅前驱体，经离心机用去离子水清洗已制备的前驱体，室温晾干后再高温煅烧；

2) 制备粘合剂：将聚偏氟乙烯粉末、氮氮二甲基甲酰胺和丁酮按质量比为 1: 1~50: 1~50 的比例配制的混合液搅拌 5~10min；

3) 制备 MFI 沸石涂覆悬浊液：将步骤 1) 的 MFI 型沸石、步骤 2) 的粘合剂和丁酮按质量比为 1~10: 1~100: 1~1000 的比例配制的混合液经超声波 1~1000min 处理后，搅拌 1~100h；

4) 制备 MFI 沸石涂覆的隔膜：将高分子隔膜用步骤 3) MFI 沸石涂覆悬浊液浸渗 5~100s 后，冷却 1~1000min；重复该操作 1~1000 次，得涂层质量均匀的 MFI 沸石涂覆的隔膜；

5) 处理 MFI 沸石涂覆的隔膜：30~90°C 下，将步骤 4) 的 MFI 沸石涂覆的隔膜烘干 10~100h。

2、如权利要求 1 所述的一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制备方法，其特征在于，所述步骤 1) 中制备硅铝复合前驱体包括：将去离子水、氢氧化钠、四丁基溴化铵、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和硅酸四乙酯按质量比为 60: 0.27: 1.77: 0~0.4: 6.2 的比例配制的混合液搅拌 5~20min，160~180°C 保温 10~12h。

3、如权利要求 1 所述的一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制备方法，其特征在于，所述步骤 1) 中制备纯氧化硅前驱体包括：将二氧化硅粉末、氢氧化钠和氢氧化四丙基胺按质量比为 90~110: 5~10: 20~30 的比例配制的混合液搅拌 5~20min，100~150°C 下保温 10~15h。

4、如权利要求 3 所述的一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制备方法，其特征在于，将二氧化硅粉末、氢氧化钠和四丙基氢氧化铵按质量比为 100: 7: 30 的比例配制的混合液搅拌 10min，120°C 下保温 12h。

5、如权利要求 1 所述的一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制备方法，其特征在于，所述步骤 1) 中所述高温煅烧包括：550°C 下煅烧 8h。

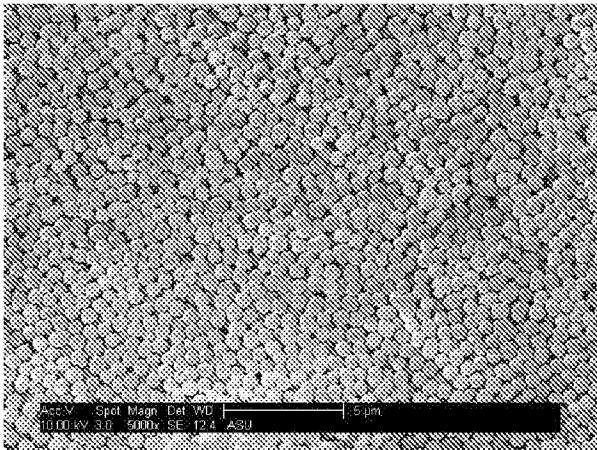
6、如权利要求 1 所述的一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制备方法，其特征在于，所述二氧化硅粒径为 5nm-1 μm 。

7、如权利要求 1 所述的一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制备方法，其特征在于，所述 MFI 型沸石中硅铝元素含量比例为不小于 1:1。

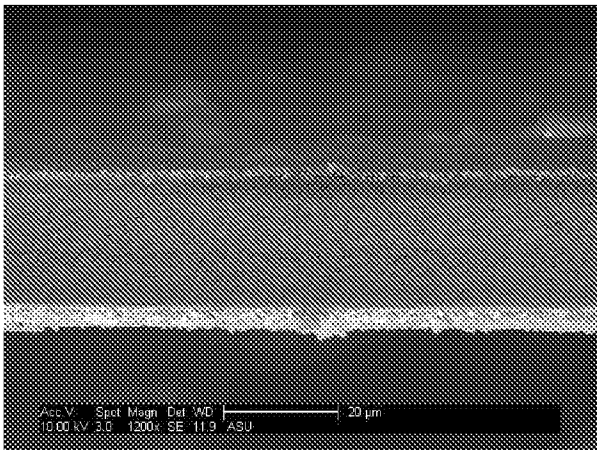
8、如权利要求 1 所述的一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制备方法，其特征在于，所述 MFI 型沸石涂覆层厚度为 0.1 μm -300 μm 。

9、如权利要求 1 所述的一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制备方法，其特征在于，所制备的 MFI 型沸石涂覆的锂离子电池隔膜厚度为 10 μm -500 μm 。

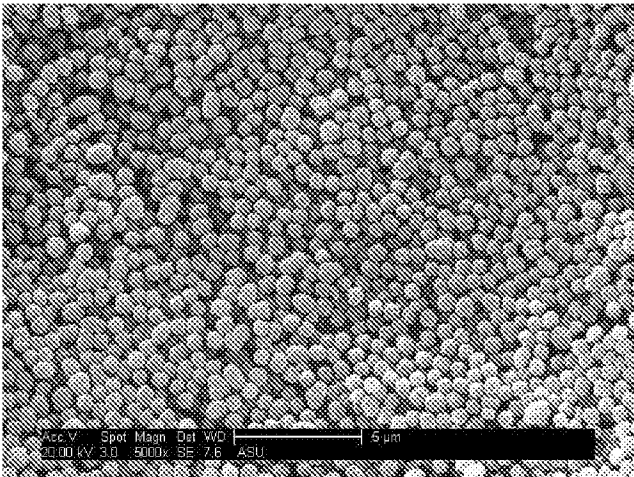
10、如权利要求 1 所述的一种 MFI 型沸石涂覆锂离子电池隔膜的制备方法，其特征在于，所述的高分子隔膜为聚乙烯、聚丙烯或聚酰亚胺。



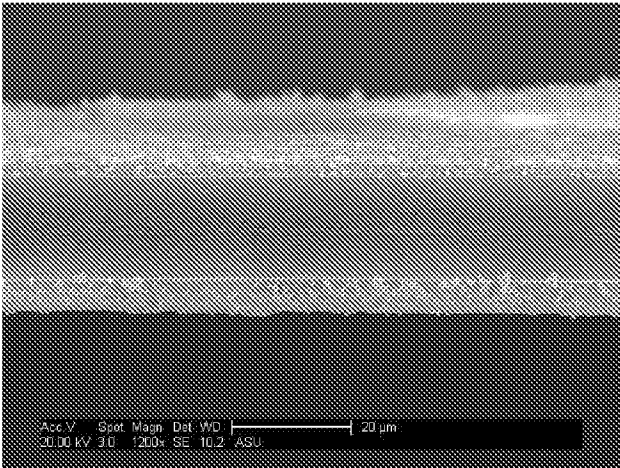
(a1)



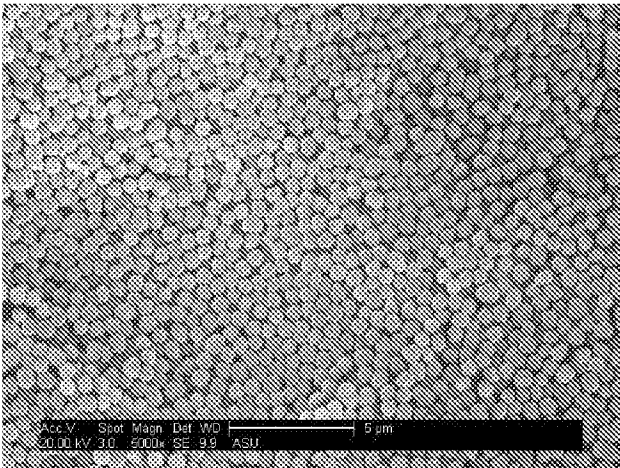
(a2)



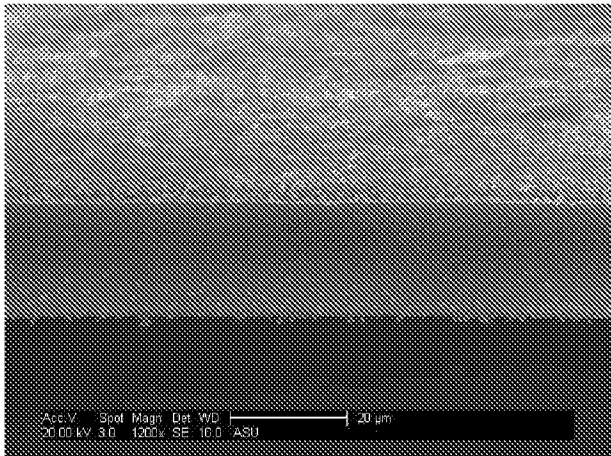
(b1)



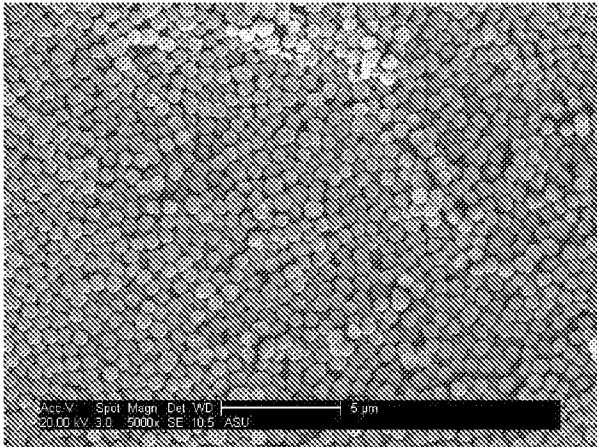
(b2)



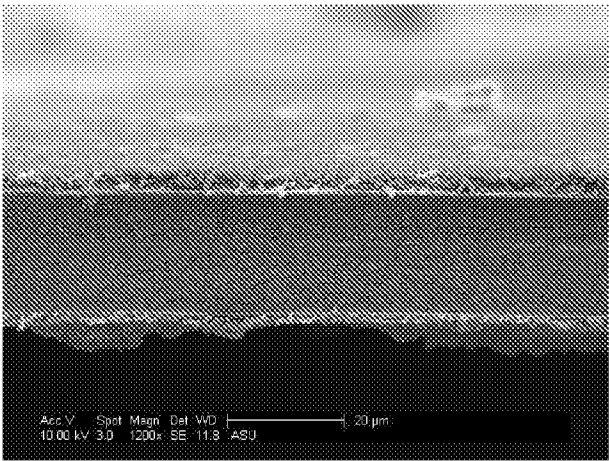
(c1)



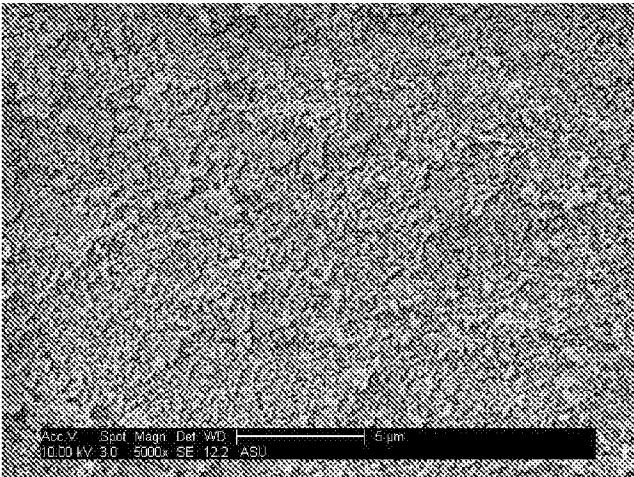
(c2)



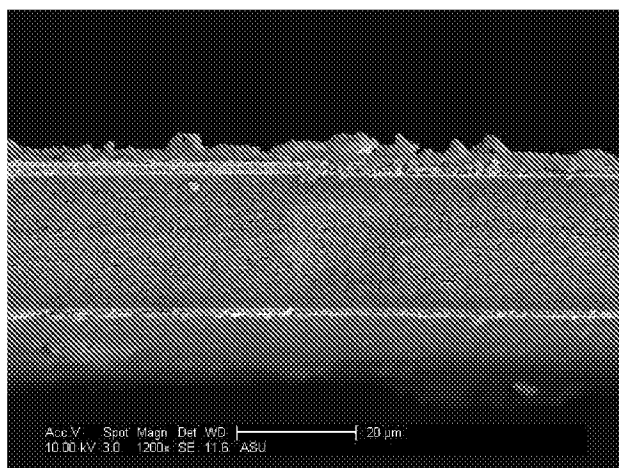
(d1)



(d2)

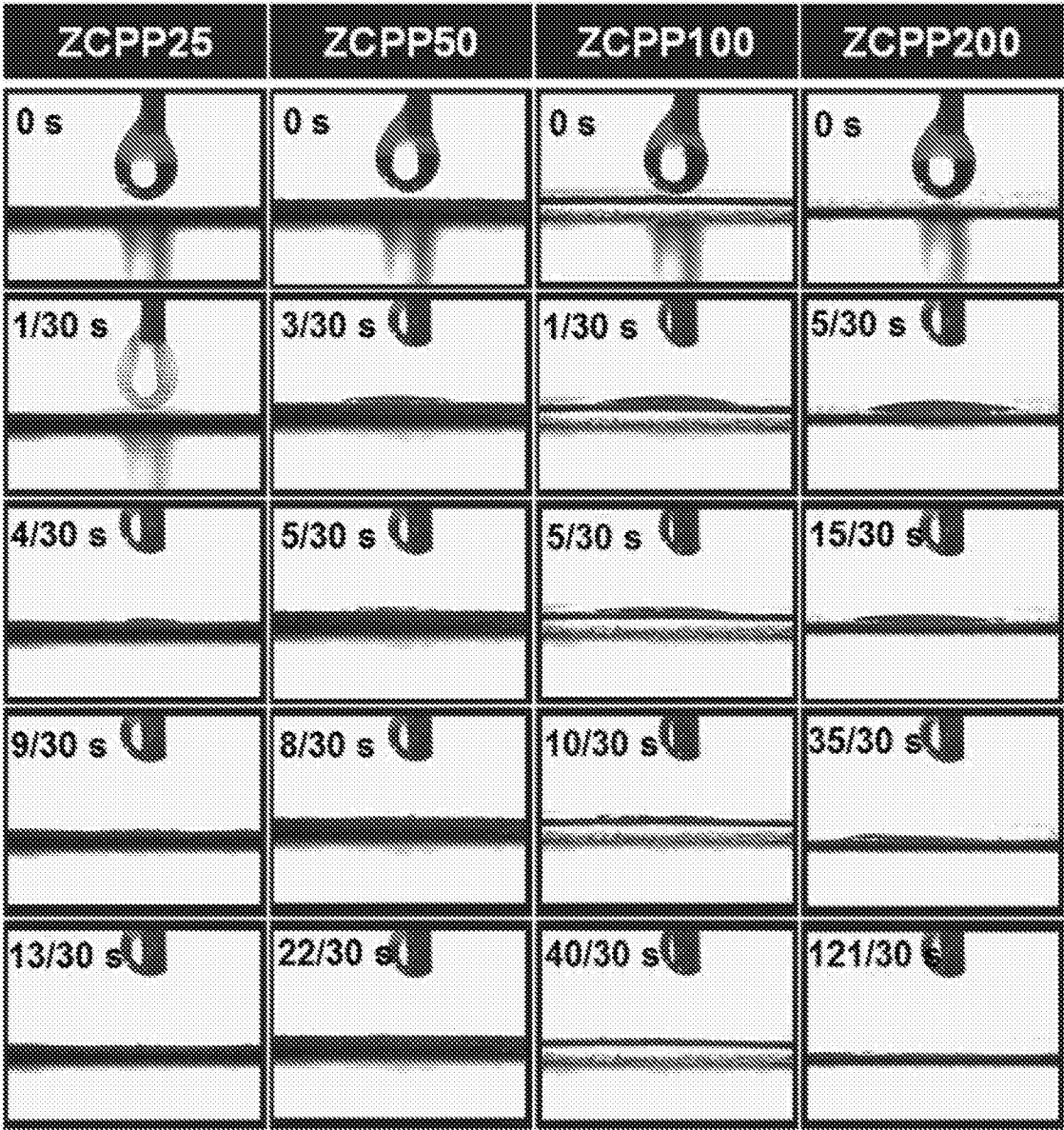


(e1)

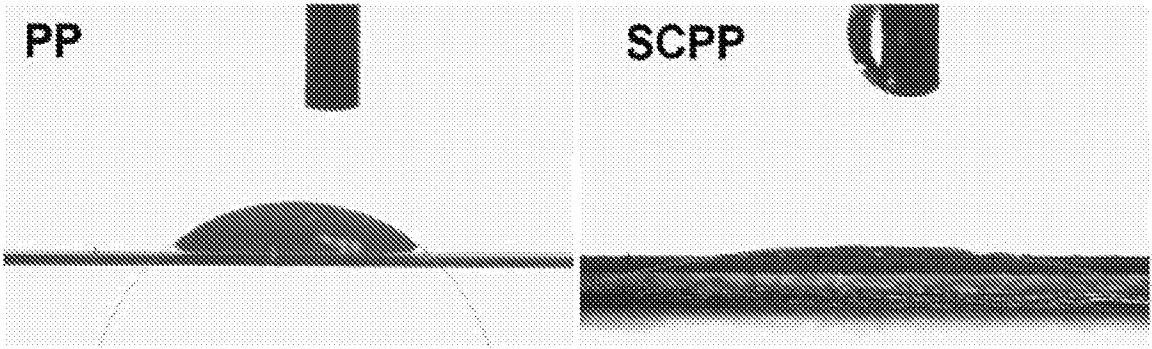


(e2)

图 1



(a)



(b)

图 2

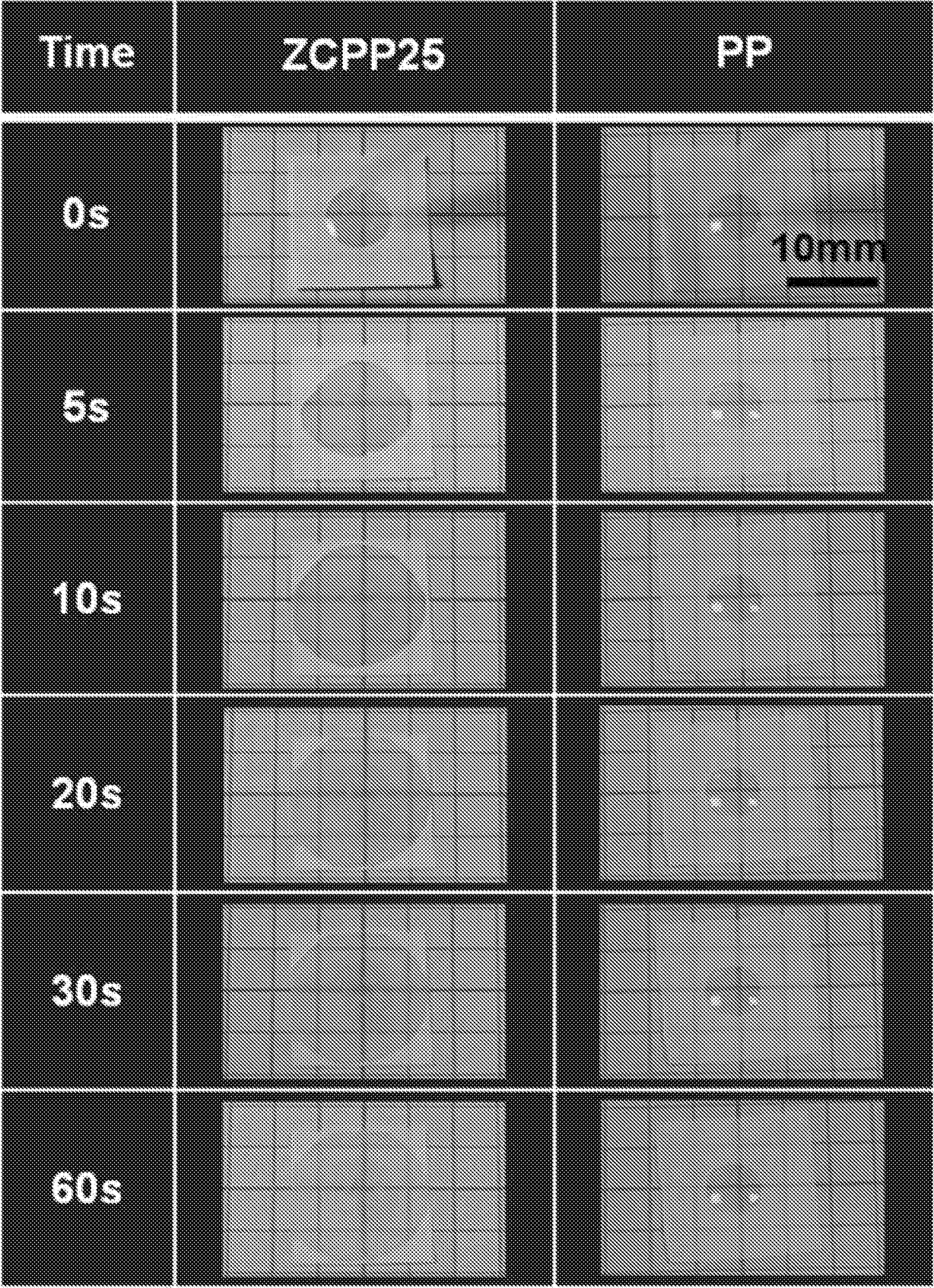


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/090620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 2/16 (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, C01B

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

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

CNPAT; WPI; EPODOC; GOOGLE; CNKI: spacer, separate sheet, separate layer, isolating membrane, isolating layer, coating, separator, plate, membrane, zeolite, molecular sieve, coat, cover, layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 105140447 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 09 December 2015 (09.12.2015), description, paragraphs 13-14 and 27-36	1-10
Y	CN 104556135 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM, BEIJING CAMPUS), 29 April 2015 (29.04.2015), description, paragraphs 10-35	1-10
Y	CN 103107301 A (THE INSTITUTE OF METAL RESEARCH, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 15 May 2013 (15.05.2013), claims 1-10	1-10
A	CN 103400953 A (THE INSTITUTE OF METAL RESEARCH, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 20 November 2013 (20.11.2013), the whole document	1-10
A	WO 2012165624 A1 (FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD. et al.), 06 December 2012 (06.12.2012), the whole 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 08 September 2016 (08.09.2016)	Date of mailing of the international search report 28 September 2016 (28.09.2016)
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) 62019451	Authorized officer XIONG, Yue Telephone No.: (86-10) 82245487

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/090620

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105140447 A	09 December 2015	None	
CN 104556135 A	29 April 2015	None	
CN 103107301 A	15 May 2013	CN 103107301 B	08 April 2015
CN 103400953 A	20 November 2013	CN 103400953 B	13 January 2016
WO 2012165624 A1	06 December 2012	JP 2013168373 A	29 August 2013
		JP WO2012165624 A1	23 February 2015
		JP 2016054302 A	14 April 2016

A. 主题的分类 H01M 2/16 (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, C01B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNPAT; WPI; EPDOC; GOOGLE; CNKI: 隔膜, 隔板, 隔离件, 分离片, 分隔层, 隔离膜, 隔离层, 沸石, 分子筛, 涂, 涂层, separator, plate, membrane, zeolite, molecular sieve, coat, cover, layer																				
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 105140447 A (中国科学院上海硅酸盐研究所) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第13-14, 27-36段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104556135 A (中国石油大学北京) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 说明书第10-35段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103107301 A (中国科学院金属研究所) 2013年 5月 15日 (2013 - 05 - 15) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103400953 A (中国科学院金属研究所) 2013年 11月 20日 (2013 - 11 - 20) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2012165624 A1 (FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD. 等) 2012年 12月 6日 (2012 - 12 - 06) 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	Y	CN 105140447 A (中国科学院上海硅酸盐研究所) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第13-14, 27-36段	1-10	Y	CN 104556135 A (中国石油大学北京) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 说明书第10-35段	1-10	Y	CN 103107301 A (中国科学院金属研究所) 2013年 5月 15日 (2013 - 05 - 15) 权利要求1-10	1-10	A	CN 103400953 A (中国科学院金属研究所) 2013年 11月 20日 (2013 - 11 - 20) 全文	1-10	A	WO 2012165624 A1 (FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD. 等) 2012年 12月 6日 (2012 - 12 - 06) 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																		
Y	CN 105140447 A (中国科学院上海硅酸盐研究所) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第13-14, 27-36段	1-10																		
Y	CN 104556135 A (中国石油大学北京) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 说明书第10-35段	1-10																		
Y	CN 103107301 A (中国科学院金属研究所) 2013年 5月 15日 (2013 - 05 - 15) 权利要求1-10	1-10																		
A	CN 103400953 A (中国科学院金属研究所) 2013年 11月 20日 (2013 - 11 - 20) 全文	1-10																		
A	WO 2012165624 A1 (FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD. 等) 2012年 12月 6日 (2012 - 12 - 06) 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 style="vertical-align: top;"> * 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 style="vertical-align: top;"> “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 2016年 9月 8日		国际检索报告邮寄日期 2016年 9月 28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 熊跃 电话号码 (86-10) 82245487																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/090620

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	105140447	A	2015年 12月 9日	无			
CN	104556135	A	2015年 4月 29日	无			
CN	103107301	A	2013年 5月 15日	CN	103107301	B	2015年 4月 8日
CN	103400953	A	2013年 11月 20日	CN	103400953	B	2016年 1月 13日
WO	2012165624	A1	2012年 12月 6日	JP	2013168373	A	2013年 8月 29日
				JP	W02012165624	A1	2015年 2月 23日
				JP	2016054302	A	2016年 4月 14日