

(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13日 (13.07.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/130683 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 50/431 (2021.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/101851
- (22) 国际申请日: 2022年6月28日 (28.06.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202210002819.6 2022年1月5日 (05.01.2022) CN
- (71) 申请人: 中材锂膜有限公司 (SINOMA LITHIUM BATTERY SEPARATOR CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省枣庄市滕州经济开发区顺河西路368号, Shandong 277500 (CN)。
- (72) 发明人: 马平川 (MA, Pingchuan); 中国山东省枣庄市滕州经济开发区顺河西路368号, Shandong

277500 (CN)。 杜敬然 (DU, Jingran); 中国山东省枣庄市滕州经济开发区顺河西路368号, Shandong 277500 (CN)。 高飞飞 (GAO, Feifei); 中国山东省枣庄市滕州经济开发区顺河西路368号, Shandong 277500 (CN)。 甘珊珊 (GAN, Shanshan); 中国山东省枣庄市滕州经济开发区顺河西路368号, Shandong 277500 (CN)。 张绪杰 (ZHANG, Xujie); 中国山东省枣庄市滕州经济开发区顺河西路368号, Shandong 277500 (CN)。 刘杲珺 (LIU, Gaojun); 中国山东省枣庄市滕州经济开发区顺河西路368号, Shandong 277500 (CN)。 白耀宗 (BAI, Yaozong); 中国山东省枣庄市滕州经济开发区顺河西路368号, Shandong 277500 (CN)。

(74) 代理人: 北京超凡宏宇专利代理事务所 (特殊普通合伙) (CHOFN INTELLECTUAL PROPERTY);

(54) Title: SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 发明名称: 非水电解液锂二次电池用隔膜及非水电解液锂二次电池

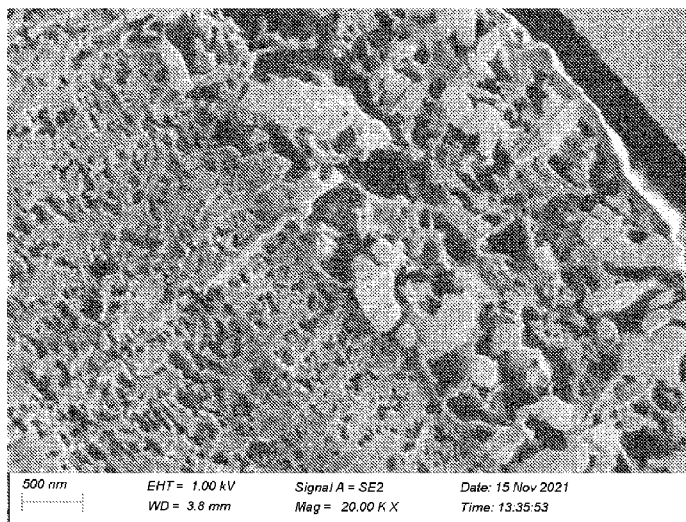


图3

(57) Abstract: A separator for a non-aqueous electrolyte lithium secondary battery and a non-aqueous electrolyte lithium secondary battery. The separator for a non-aqueous electrolyte lithium secondary battery comprises: a polyolefin porous base film; and a porous coating containing inorganic particles and formed on at least one surface of the polyolefin porous base film, wherein the Mohs hardness D of the inorganic particles is 2.5-9, a sphericity factor S is 0.2-1, a ratio range of Mohs hardness D/sphericity factor S is 5-20, and the unit thickness surface density of the inorganic particles in the porous coating is 0.7-1.5g/m²/μm. By using the specific inorganic particles, damage caused by the inorganic particles to the polyolefin porous base film during a coating process



WO 2023/130683 A1

中国北京市海淀区北四环西路68号左岸工社1215-1218室, Beijing 100080 (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, IQ, IR, IS, IT, JM, 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))。

can be reduced, and the separator is guaranteed to have excellent mechanical properties, air permeability, thermal shrinkage properties and adhesive properties.

(57) 摘要: 一种非水电解液锂二次电池用隔膜及非水电解液锂二次电池。非水电解液锂二次电池用隔膜包括: 聚烯烃多孔基膜; 以及形成在聚烯烃多孔基膜至少一个表面的含无机颗粒的多孔涂层; 其中无机颗粒的莫氏硬度D为2.5-9, 球形度系数S为0.2-1, 莫氏硬度D/球形度系数S的比值范围在5-20, 并且无机颗粒在多孔涂层中的单位厚度面密度为0.7-1.5g/m²/μm。使用特定的无机颗粒可以减小无机颗粒在涂覆过程中对聚烯烃多孔基膜造成的损伤, 并且保障隔膜的机械性能、透气性能、热收缩性能和粘结性能优异。

非水电解液锂二次电池用隔膜及非水电解液锂二次电池

相关申请的交叉引用

本公开要求于 2022 年 01 月 05 日提交中国专利局的申请号为 CN202210002819.6、名称为“非水电解液锂二次电池用隔膜及非水电解液锂二次电池”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本公开中。

技术领域

本公开涉及电化学元件用隔膜及电化学元件。特别涉及非水电解液锂二次电池用隔膜及非水电解液锂二次电池。

背景技术

锂电池的结构中，隔膜是关键的内层组件之一。隔膜的性能决定了电池的界面结构、内阻等，直接影响电池的容量、循环以及安全性能等特性，性能优异的隔膜对提高电池的综合性能具有重要的作用。隔膜的主要作用是使电池的正、负极分隔开来，防止两极接触而短路，此外还具有能使电解质离子通过的功能。隔膜材质是不导电的，其物理化学性质对电池的性能有很大的影响。对于锂二次电池而言，由于电解液为有机溶剂体系，因而需要有耐有机溶剂的隔膜材料，一般采用高强度薄膜化的聚烯烃多孔膜。

由于这种聚烯烃基隔膜具有 200℃或更低的熔点，因此它们存在缺陷，即当电池温度因内部和/或外部因素而升高时，它们会收缩或熔融，导致体积变化。因此，存在由隔膜的收缩或熔融引起的正极和负极之间短路的很大可能性，从而导致意外事故，如由放电引起的电池爆炸。为了防止聚烯烃多孔膜在高温下发生热收缩，现有技术中，开始通过使用(1)耐热多孔性基膜、(2)无机颗粒和(3)粘合剂聚合物形成的有机/无机复合多孔性薄膜，来改善常规聚烯烃基隔膜差的热收缩性能（例如 CN100502097C）。

对于复合多孔性薄膜目前主要通过将无机颗粒和粘合剂聚合物的混合物涂覆在基膜表面或基膜中的孔的一部分形成的活性层，但是在涂覆过程中无机颗粒对隔膜会有一些的压力，因此会对基膜表面产生划痕，进而影响隔膜的机械强度，尤其是穿刺强度，另外也会出现划痕处的关闭性能不足，从而出现高温安全性的问题。

发明内容

因此至今为止，现有技术中并没有关注在无机颗粒涂覆中可能对聚烯烃多孔层造成的损伤，进而在机械性能和安全性能上带来的不利影响。

本公开的目的在于提供一种非水电解液锂二次电池用隔膜及非水电解液锂二次电池，所述的非水电解液锂二次电池用隔膜由含无机颗粒的多孔涂层和聚烯烃多孔层复合形成，通过控制无机颗粒的不规则度以及硬度之比在合适的范围内，进而减小无机颗粒在涂覆过程中对聚烯烃多孔层造成的损伤，进而完成本公开。

本公开提供一种非水电解液锂二次电池用隔膜，包括：

聚烯烃多孔基膜；

以及形成在所述聚烯烃多孔基膜至少一个表面的含无机颗粒的多孔涂层；

其中所述无机颗粒的莫氏硬度 D 为 2.5-9，球形度系数 S 为 0.2-1，莫氏硬度 D /球形度系数 S 的比值范围在 5-20，可选地为 6.5-18；

其中球形度系数 S 的定义如下：

$$S = \frac{4\pi \left(\frac{3V_p}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}}}{S_p}$$

其中， V_p 为颗粒体积， S_p 为颗粒表面积；

并且无机颗粒在多孔涂层中的单位厚度面密度为 $0.7-1.5\text{g}/\text{m}^2/\mu\text{m}$ ，可选地为 $0.8-1.2\text{g}/\text{m}^2/\mu\text{m}$ 。

所述无机颗粒在多孔涂层中的含量为 20wt%-95wt%，可选地为 30wt%-80wt%，可选地为 40wt%-70wt%。

所述多孔涂层中还含有粘结剂，所述粘结剂包括选自聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸类树脂、醋酸乙烯酯-乙烯共聚物、羧甲基纤维素钠、芳纶、聚乙烯基丁醛、聚乙烯吡咯烷酮、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、环氧树脂、硅氧烷类、改性聚烯烃、聚氨酯、聚乙烯醇、聚乙烯醚和丁苯橡胶中的一种或多种；其中可选聚偏氟乙烯和/或偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物。

在其中一个方案中，含无机颗粒的多孔涂层的总厚度为 $0.5-20\mu\text{m}$ ，可选地为 $3-12\mu\text{m}$ 。

所述无机颗粒包括选自下述材料中的一种或多种：

基于氧化物陶瓷中的氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化镁、二氧化铈、二氧化钛、氧化锌、氧化铁；

基于氮化物材料的氮化硅、氮化钛、氮化硼；

以及勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、硫酸钡、碳酸钙、硅灰石、碳化硅，其中可选地为氧化铝或勃姆石。

无机颗粒的平均粒径为 0.01-5 μm ，可选地为 0.1-2 μm ，可选地为 0.3-1.5 μm 。

在其中一个方案中，所述聚烯烃多孔基膜包括选自聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚 4-甲基戊烯中的一种或多种共聚物或多种共混物。

本公开还提供了一种非水电解液锂二次电池用隔膜的制备方法，包括如下步骤：

a. 制备聚烯烃多孔基膜；

b. 配置形成在聚烯烃多孔基膜至少一个表面的含无机颗粒的多孔涂层涂布浆料，所述涂布浆料包括：

无机颗粒，所述无机颗粒的莫氏硬度 D 为 2.5-9，球形度系数 S 为 0.2-1，并且莫氏硬度 D/球形度系数 S 的比值范围在在 5-20，可选地为 6.5-18；其中球形度系数 S 的定义如下：

$$S = \frac{4\pi\left(\frac{3V_p}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}}}{S_p}$$

其中， V_p 为颗粒体积， S_p 为颗粒表面积；

粘结剂；

以及溶剂；

c. 将所述多孔涂层涂布浆料均匀涂布到聚烯烃多孔基膜的一面或两面上；d. 进行干燥，得到多孔涂层涂布的非水电解液锂二次电池用隔膜，其中干燥后的多孔涂层总厚度为 0.5~20 μm ，可选地为 3-12 μm 。

本公开还提供了一种锂二次电池，包含正极、负极、非水电解液和本公开所述的非水电解液锂二次电池用隔膜或根据本公开制备方法得到的非水电解液锂二次电池用隔膜。

本公开的有益效果：

根据本公开得到的非水电解液锂二次电池用隔膜，无机颗粒在多孔涂层中的分散均匀，因此赋予了隔膜耐热性和抑制热收缩性，同时当控制无机颗粒的不规则度以及硬度之比在合适的范围内，能够减小无机颗粒在涂覆过程中对聚烯烃多孔层造成的损伤，实现离子透过性、热收缩抑制性、机械性能和热失控关闭均一性的平衡。

附图说明

图 1 为示出实施例 1 中氧化铝颗粒的 SEM 图；

图 2 为示出实施例 1 中含有无机颗粒多孔涂层隔膜的平面 SEM 图；

图 3 为示出实施例 1 中含有无机颗粒多孔涂层隔膜的截面 SEM 图。

具体实施方式

为了更好地解释本公开，参照本公开的实施方式详细地说明，并结合实施例进一步阐明本公开的主要内容，但本公开的内容不仅仅局限于以下实施例。实施例中未注明技术或条件的，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。

[聚烯烃多孔基膜]

作为聚烯烃多孔基膜，可以从以往的适用于非水电解液锂二次电池用隔膜的聚烯烃多孔基膜中进行选择，包括选自聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚 4-甲基戊烯中的一种或多种共聚物或多种共混物。

从呈现关闭功能的观点考虑，聚烯烃微多孔膜可选地包含聚乙烯，作为聚乙烯的含量，可选地为 95 质量%以上。

在其中一种实施方案中，聚烯烃多孔基膜为单层聚烯烃微多孔膜，在另一种实施方案中，聚烯烃多孔基膜为具有 2 层或以上层叠结构的聚烯烃微多孔膜。

聚烯烃多孔基膜中包含的聚烯烃可选重均分子量(Mw)为 10 万~500 万。重均分子量为 10 万以上时，能够确保充分的力学物性。另一方面，重均分子量为 500 万以下时，关闭特性良好，并且容易成膜。

对聚烯烃多孔基膜的厚度没有特别限定，可选地为 5-30 μm 。聚烯烃多孔基膜是主要由拉伸形成的多孔聚合物膜。

对根据本公开的示例性实施方案的聚烯烃多孔基膜的制造方法没有限制，只要聚烯烃多孔基膜由本领域技术人员制造即可，在示例性的实施方案中，聚烯烃多孔基膜可以通过干法或湿法来制造。干法是通过形成聚烯烃膜、然后在低温下拉伸该膜而形成微孔的方法，所述拉伸导致作为聚烯烃的结晶部分的薄片之间的微裂纹。湿法是将聚烯烃树脂和稀释剂在聚烯烃树脂熔融形成单相的高温下进行混炼、聚烯烃和稀释剂在冷却过程中进行相分离、然后稀释剂被提取以在其中形成孔隙的方法。湿法是在相分离处理后通过拉伸/提取工艺赋予机械强度和透明性的方法。因为与干法相比，湿法的膜厚度薄，孔径均匀，物理性能优异，所以可选湿法。

从获得适当的膜电阻、关闭功能的观点考虑，多孔基材的孔隙率可选地为 20%~60%，平均孔径为 15~100nm。

从提高制造成品率的观点考虑，聚烯烃多孔基膜的穿刺强度可选地为 200g 以上。

[含无机颗粒的多孔涂层]

本公开的非水电解液锂二次电池用隔膜所具有的含无机颗粒的多孔涂层是设置在聚烯烃多孔基膜的一面或两面上包含无机颗粒、粘结剂树脂并具有多孔孔径的集合体层。

其中无机颗粒在多孔涂层中的占比为 20-95wt%，可选地为 30-80%，进一步可选地为 40-70%。如果无机颗粒的含量低于 20wt%，隔膜的耐热性、单元电池强度和安全性难以得到很好体现，而无机颗粒的含量高于 95%，容易导致多孔涂层粘结性的劣化。

含无机颗粒的多孔涂层的总厚度为 0.5~20 μ m，可选地为 3-12 μ m，如果小于 1 μ m，则起不到热缩性和粘结的效果，如果大于 20 μ m 则会导致离子传导性下降较为明显。

[无机颗粒]

无机颗粒的选择和使用是影响解决本公开所述技术问题的关键，无机颗粒形状、硬度以及涂覆密度的选择，影响最终隔膜的多种性能。

其中无机颗粒种类的选择，可以选择相对于电解液稳定、电化学稳定的任何无机填料，可选择包括选自下述材料中的一种或多种：

基于氧化物陶瓷中的氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、二氧化铈、二氧化钛、氧化锌、氧化铁；

基于氮化物材料的氮化硅、氮化钛、氮化硼；

基于金属氢氧化物的氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铬、氢氧化锆、氢氧化铈、氢氧化镍；

以及勃姆石、碳酸镁、硫酸镁、硫酸钡、碳酸钙、硅灰石、碳化硅等，其中可选地为氧化铝或勃姆石。

以上无机颗粒种类的莫氏硬度 D 通常有较宽的范围，为 2.5-9。所述莫氏硬度 D 指的是根据一般的莫氏硬度 D 的定义，以下列 10 种矿物的硬度为基准的测定值：

1：硫黄石、2：石膏、3：方解石、4：萤石、5：磷灰石、6：正长石、7：石英、8：黄玉、9：刚玉、10：金刚石。

需要指出的是，即便对于同样的无机颗粒种类，由于晶型和水合度的关系，其莫氏硬度 D 也会存在差异。

无机颗粒通过球形度系数 S 来表达其形状参数，定义如下：

$$S = \frac{4\pi\left(\frac{3V_p}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}}}{S_p}$$

其中， V_p 为颗粒体积， S_p 为颗粒表面积；

依据该定义，标准几何体颗粒的球形度系数 S 如下：

几何体名称	球形度系数 S
四面体	0.671
立方体	0.806
八面体	0.846
十二面体	0.910
二十面体	0.939
理想圆锥体	0.794
半球	0.840
理想圆柱体	0.874
理想环面	0.894
六角化二十面体	0.986
球体	1

无机颗粒可以具有球状、针状、板状、纺锤状等形态的颗粒，依据现有技术的经验，通常而言，会考虑选择板状无机颗粒从而增加正极和负极之间的路径，对起到抑制枝晶短路具有良好的效果。

而对于本公开而言，从基膜划伤性和机械性能的角度考虑，限定莫氏硬度 D /球形度系数 S 的比值范围在当该比值小于 5 时，薄膜的穿刺强度变差，机械性能劣化严重，热收缩性能改善不明显，而当该比值大于 20 时，则容易出现基膜划伤，即便在硬度不太高的情况下，如果存在较为尖锐的非球形部分，也会在涂覆中对基膜造成不规则的划伤，进而降低隔膜的使用寿命。

本公开中，无机颗粒的平均粒径为 $0.01-5\mu\text{m}$ ，可选地为 $0.1-2\mu\text{m}$ ，可选地为 $0.3-1.5\mu\text{m}$ 。

在本公开中，另外需要突出的发明点在于，无机颗粒在多孔涂层中的单位厚度面密度为 $0.7-1.5\text{g}/\text{m}^2/\mu\text{m}$ ，可选地为 $0.8-1.2\text{g}/\text{m}^2/\mu\text{m}$ ，无机颗粒单位厚度面密度高于 $1.5\text{g}/\text{m}^2/\mu\text{m}$ 时，其透气性变差，而低于 0.7 时则其热收缩性受到较大影响。

作为如上所述的调节无机颗粒的球形度以及粒径分布的方法，包括使用球磨机，珠磨机，喷射磨机等粉碎无机颗粒以获得对应的球形度、粒径和粒径分布。

[粘结剂]

本公开中多孔涂层的粘结剂树脂包括选自聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸类树脂、醋酸乙烯酯-乙烯共聚物、羧甲基纤维素钠、芳纶、聚乙烯基丁醛、聚乙烯吡咯烷酮、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、环氧树脂、硅氧烷类、改性聚烯烃、聚氨酯、聚乙烯醇、聚乙烯醚和丁苯橡胶中的一种或多种；其中可选地，聚偏氟乙烯和/或偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物。

粘结剂的选择主要是对无机颗粒具有更好的固定作用，保证在隔膜制备过程中，或者在具有本公开所述非水电解液锂二次电池用隔膜的电化学装置在存储和使用过程中，无机颗粒不会脱落。

基于粘结强度、成孔性能和离子透过性的考虑，当选择 PVDF 系粘结剂时，可选分子量为 80,000-800,000。

基于形成良好的多孔结构的观点考虑，粘结剂和无机颗粒在涂布液中的含量可选地为 6wt%-20wt%，可选地为 8wt%-15wt%。

[溶剂]

从形成具有良好的多孔结构的多孔层的观点考虑，用于制备涂布液的溶剂可选地包含诱发相分离的相分离剂。因此，用于制备涂布液的溶剂可选地为良溶剂与相分离剂的混合溶剂。可选地，将相分离剂以可确保适合于涂布的粘度的范围的量与良溶剂进行混

合。作为良溶剂，可举出丙酮、甲基乙基酮、N-甲基吡咯烷酮、诸如二甲基乙酰胺、二乙基甲酰胺、二乙基甲酰胺之类的极性酰胺溶剂等，作为相分离剂，可举出水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丁二醇、乙二醇、丙二醇、三丙二醇等。

作为用于制备涂布液的溶剂，从形成良好的多孔结构的观点考虑，可选地包含 60wt% 以上的良溶剂，且包含 40wt% 以下的相分离剂。

[涂布方式]

将上述无机颗粒、粘结剂和溶剂共混形成涂布浆料后，可选地，首先利用浸涂法、气刀涂布法、幕涂法、辊式涂布法、线棒涂布法、照相凹板式涂布法、或模具涂布法等方式，将涂料组合物涂布在上述多孔质基材上，形成涂膜的方法。在这些涂布方式中，可选地，照相凹板式涂布法或模具涂布法作为上述涂布液的涂布方法。

然后，干燥通过涂布工序在基材上形成的涂膜。对于干燥条件，只要基材不因软化而产生收缩，粘结剂成分与粒子进行充分粘结，而且当涂料组合物含有热塑性粒子时，处于热塑性粒子不发生熔融的温度范围内，特定的风速及干燥温度就没有特别地限制。

作为干燥方法，可以列举传热干燥（对高热物体的粘合）、对流传热（热风）、辐射传热（红外线）、及其他（微波、感应加热等）的方式。其中，在上述制造方法中，由于需要使宽度方向具有精密而均匀的干燥速度，因此可选地使用对流传热或辐射传热的方式。另外，在恒率干燥期间，为了在宽度方向实现均匀的干燥速度，在采用对流传热干燥方式的情况下，可选地使用在维持可控风速的同时，可以降低干燥时的总物质移动系数的方法。使用沿与支撑基材平行、与基材的输送方向平行、或垂直的方向输送热风的方式即可。

[锂二次电池]

本公开的锂二次电池具有正极、负极、电解液和配置于正极和负极之间的本公开所述的隔膜，将电池元件、电解液一同封入到外部封装材料内而成的结构，所述电池元件是使负极和正极隔着隔膜对置而得到。

正极例如是含有正极活性物质及粘结剂树脂的活性物质层被成型在集电体上而得到的结构。

作为正极活性物质，可举例为本领域常用的正极活性材料，如含锂的过渡金属氧化物等，可举出 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、

$\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ 等。作为粘结剂树脂，可举例如聚偏二氟乙烯系树脂、苯乙烯-丁二烯共聚物等。也可以含有导电助剂，可举例如乙炔黑、科琴黑、石墨粉末等碳材料。作为集电体，可列举例如厚度为 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 的铝箔、钛箔、不锈钢箔等。

作为负极的实施方式例，可列举包含负极活性物质和粘结剂树脂的活性物质层被成型于集电体上而成的结构。活性物质层可进一步包含导电助剂。作为负极活性物质，可列举能以电化学方式吸藏锂的材料，可列举例如：碳材料；硅、锡、铝等与锂的合金；伍德合金(Wood's alloy)；等等。粘结剂树脂、导电助剂和集电体与正极部分大体相同。另外，也可以代替上述负极而使用金属锂箔作为负极。

电解液是将锂盐溶解于非水系溶剂中而得到的溶液。作为电解液的实施方式例，可以是本领域常见的电解液体系。作为锂盐，可列举例如 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等。作为非水系溶剂，可列举例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、氟代碳酸亚乙酯、二氟代碳酸亚乙酯、碳酸亚乙烯酯等环状碳酸酯；碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯及它们的氟取代物等链状碳酸酯； γ -丁内酯、 γ -戊内酯等环状酯等，它们可单独使用，也可混合使用。

实施例

以下，通过实施例说明本公开所述的隔膜及包含隔膜的锂二次电池。但是本公开的实施方式不限于以下的实施例。

<评价方法>

(1) 膜厚

先采用万分尺测试隔离基膜的厚度，然后再测试涂布之后的厚度，除去隔离基膜的厚度即为多孔涂层厚度。

(2) 平均粒径

使用粒径测定装置(日机装株式会社制、MicrotracUPA150)来测定。作为测定条件，设为负荷指标=0.15~0.3、测定时间 300 秒，将所得到的数据中的 50%粒径的数值记作粒径。

(3) 基膜平均孔径

用美国 PMI 仪器公司的 AAQ-3K-A-1 型压水仪对多孔膜进行孔径分布测试，采用

水做为测试液，水在压力作用下，被挤入膜的孔道内，挤入不同孔径内的水对应的压力遵循 Washburn 方程，从而计算出膜的一系列的孔结构参数。

(4) 莫氏硬度 D

采用 CN111397993A 所示的方法进行细小颗粒状莫氏硬度 D 测量，划痕参考标准物质进行等级确定。

(5) 球形度系数 S

将无机颗粒的 SEM 图像放大 20,000 倍并输入到照片成像软件中，并且对每个颗粒的轮廓(二维)进行跟踪。在该分析中，彼此紧邻但彼此不附接的颗粒应被视为单独颗粒。然后，用颜色填充轮廓颗粒，并且将图像导入能够测定颗粒周长和面积的颗粒表征软件(例如 IMAGE-PRO PLUS，购自 Media Cybernetics, Inc.(Bethesda, Md.))中。然后，可根据以下公式计算颗粒的球形度系数 S：球形度 = (周长)² / (4π × 面积)，其中周长为从颗粒的轮廓迹线导出的软件测量的周长，并且其中面积为颗粒的迹线周长内的软件测量的面积。

该测量方法近似于球形度系数 S 的定义。

(6) Gurley 透气值

裁取 100mm×100mm 的设有多孔膜的隔离膜样品，利用美国 Gurley 4110N 透气度测试仪，使用 100cc 的测试气体模式进行测试，记录测试气体全部通过设有多孔膜的隔离膜样品的时间，即为 Gurley 值。多孔膜的 Gurley 值为设有多孔膜的隔离膜的 Gurley 值减去未设有多孔膜的隔离膜(即纯多孔基材)的 Gurley 值。

(7) 多孔基材与多孔层之间的剥离强度

在隔膜的一方的多孔层表面上贴合宽度为 12mm、长度为 15cm 的粘合胶带(Scotch 制，型号 550R-12)，切割隔膜，使其宽度和长度与粘合胶带的宽度和长度一致，制成测定样品。在将粘合胶带贴合于隔膜时，使长度方向与隔膜的 MD 方向一致。需要说明的是，粘合胶带是作为用于将一方的多孔层剥离的支持体而使用的。

将测定样品在温度为 23±1℃、相对湿度为 50±5% 的气氛中放置 24 小时以上，在相同气氛中进行以下的测定。

将粘合胶带与紧邻其下方的多孔层一同剥离 10cm 左右，使粘合胶带和多孔层的层叠体(1)、与多孔基材和另一方的多孔层的层叠体(2)分离 10cm 左右。将层叠体(1)的端部固定于 TENSILON(Orientec 公司制 RTC-1210A)的上部夹头，将层叠体(2)的端部固定于

TENSILON 的下部夹头。使测定样品沿重力方向悬吊，使拉伸角度(层叠体(1)相对于测定样品的角度)成为 180°。以 50mm/min 的拉伸速度对层叠体(1)进行拉伸，测定层叠体(1)从多孔基材剥离时的负荷。以 0.4mm 的间隔获取从测定开始后 10mm 至 40mm 的负荷，将其平均值作为剥离强度。

(8) 电极粘结强度

参考 GB/T 2792 的要求进行测试。

1) 将 A4 纸和隔膜按照 A4 纸/隔膜/隔膜/A4 纸的顺序叠放在一起，其中隔膜涂层与隔膜涂层相对；

2) 将叠放好的 A4 纸、隔膜进行热塑处理，温度为 100℃；

3) 将热塑后的隔膜裁切成长 200mm、宽 25mm 的长条形，夹具间距离为 (100±5) mm，试验速度为 (50±10) mm/min。

(9) 拉伸强度

将固定厚度为 T 的测试样品沿 MD(长度方向)/TD(宽度方向)用刀模分别冲切成 100mm×15mm 的片料，然后将片料垂直于高铁拉力机夹头且夹头上下初始高度 5cm 固定加紧，设置 50mm/min 的拉伸速率，测得最大拉力为 F。

拉伸强度 = $F/9.8/(15\text{mm} \times T)$ 。

(10) 收缩率

参考 GB/T12027-2004 的要求进行测试。

1) 裁剪尺寸大小为 15*15 cm 的隔膜，在隔膜表面标记的纵向和横向，用直尺分别量取试样纵向和横向的长度；

2) 将试样平展放在夹具中，随后放在烘箱中，在 130℃ 温度下保持 60min；

3) 加热结束后，取出样品，待恢复室温后，再次测量纵向和横向标记长度，按照下式分别计算收缩率，最后取几个样品的平均值作为收缩率。

$$\Delta L = \frac{L - L_0}{L_0} \quad \Delta T = \frac{T - T_0}{T_0}$$

ΔL ——试样纵向方向上的热收缩率，以%表示；

L_0 ——试样加热前纵向方向上的长度，单位为毫米 (mm)；

L ——试样加热后纵向方向上的长度，单位为毫米 (mm)；

ΔT ——试样横向方向上的热收缩率，以%表示；

T_0 ——试样加热前横向方向上的长度，单位为毫米（mm）；

T ——试样加热后横向方向上的长度，单位为毫米（mm）。

（11）隔膜穿刺强度

制备片状样品，固定于测试夹具下，使用高铁拉力机和针刺夹具，在穿刺测试仪上使用直径 1mm 的刺针，速度 50mm/min 进行穿刺，测得数据稳定后的顶刺力 F ，则计算穿刺强度(单位 gf)为 $F/9.8*1000$ 。

（12）电池性能

本公开正极极片将层状锂过渡金属氧化物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 与导电剂乙炔黑(SP)、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)混合，三者混合的重量比为 96: 2: 2，加入溶剂 N-甲基吡咯烷酮，混合搅拌均匀后得到正极浆料。将正极浆料均匀的涂覆在正极集流体铝箔上，随后在 85℃ 下烘干后进行冷压、切边、裁片、分条，之后在 85℃ 真空条件下干燥 4h，得到正极极片。

负极极片将负极活性物质人造石墨、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 96: 1: 2: 1 混合，加入溶剂去离子水，搅拌混合均匀后得到负极浆料。将负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔上，涂覆后在 80-90℃ 下烘干后，进行冷压、切边、裁片、分条，之后在 110℃ 真空条件下干燥 4h，得到负极极片。

配置基础电解液，其中包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸乙烯酯(EC)，三者的质量比为 5:1:4。然后加入电解质盐，使电解液中 LiPF_6 浓度为 1mol/L。

将负极极片、本公开各实施例与对比例所制备得到的隔膜、正极极片依次叠放，隔离膜处于正极极片和负极极片中间，且隔离膜一侧表面的涂层朝向正极极片，然后卷绕成厚度为 10mm、宽度为 50mm、长度为 120mm 的方形裸电芯。将裸电芯装入铝箔包装袋，在 75℃ 下真空烘烤 10h，注入非水电解液、经过真空封装、静置 24h，之后用 0.1C(160mA)的恒定电流充电至 4.2V，然后以 4.2V 恒压充电至电流下降到 0.05C(80mA)，然后以 0.1C(160mA)的恒定电流放电至 3.0V，重复 3 次充放电，最后以 0.1C(160mA)的恒定电流充电至 3.8V，即完成锂离子二次电池的制备。

循环性能测试：

将得到的锂离子二次电池通过 1C 恒流恒压充电至 4.2V，静置 10min；以 1C 恒流放电至 3.0V，静置 10min，放出的电量记为 Q1。以上述步骤作为一个循环充放电，进行 200 次循环。第 200 次循环放出的电量记为 Q2。循环性能测试结果为 $Q2/Q1 \times 100\%$ 。

实施例 1:

将 40 重量份 PVDF/HPF (95:5, 重均分子量 500,000) 添加到二甲基乙酰胺 (DMA) 分散体系中, 并于 35°C 溶解约 4 小时以制备粘合剂聚合物溶液。无机颗粒为氧化铝颗粒, 莫氏硬度 D8.8, 平均粒径 0.5 μm , 以 PVDF/HPF: 氧化铝颗粒的重量比 = 40:60, 将氧化铝颗粒加入到粘合剂聚合物溶液中形成多孔涂层涂布浆料, 其中所述氧化铝颗粒通过球磨法粉碎测得其球形度系数 S 为 0.71。在 23°C 和 20% 相对湿度的条件下, 通过凹版辊将用于形成多孔涂层的浆料涂覆在聚乙烯多孔基板的两个表面上(厚度 9 μm , 孔隙率 55%, 平均孔径 70nm, 穿刺强度 300gf), 经 40% 的二甲基乙酰胺/水凝固液凝固、纯水清洗, 70°C 烘干以制造具有多孔涂层的隔膜, 使得多孔基板的两个表面上每层涂覆干厚度为 2 μm , 无机颗粒单层的面密度为 2.2g/m²。图 1 为实施例 1 所使用的氧化铝无机颗粒的 SEM 图, 图 2 和图 3 为实施例 1 多孔涂层隔膜平面和截面的 SEM 图像, 可以看到多孔涂层与多孔基膜界面咬合, 无机颗粒嵌入基膜表面一定的深度。

实施例 2:

无机颗粒选择为氢氧化镁颗粒, 莫氏硬度 D5, 平均粒径 1 μm , 以 PVDF/HPF: 氢氧化镁颗粒的重量比 = 40:60 加入到粘合剂聚合物溶液中形成多孔涂层涂布浆料, 其中所述氢氧化镁颗粒通过球磨法粉碎测得其球形度系数 S 为 0.77。其他条件不变的情况下, 无机颗粒单层的面密度为 1.71g/m²。

实施例 3:

无机颗粒选择为勃姆石颗粒, 莫氏硬度 D3.5, 平均粒径 0.68 μm , 以 PVDF/HPF: 勃姆石颗粒的重量比 = 40:60 加入到粘合剂聚合物溶液中形成多孔涂层涂布浆料, 其中所述勃姆石颗粒通过球磨法粉碎测得其球形度系数 S 为 0.45。其他条件不变的情况下, 无机颗粒单层的面密度为 2.08g/m²。

实施例 4:

无机颗粒选择为二氧化硅颗粒, 莫氏硬度 D6.5, 平均粒径 0.03 μm , 以 PVDF/HPF:

二氧化硅颗粒的重量比=40:60 加入到粘合剂聚合物溶液中形成多孔涂层涂布浆料，其中所述二氧化硅颗粒通过球磨法粉碎测得其球形度系数 S 为 0.98。其他条件不变的情况下，无机颗粒单层的面密度为 1.66g/m^2 。

实施例 5:

无机颗粒选择为氧化铝颗粒，莫氏硬度 D8.6，平均粒径 $0.47\mu\text{m}$ ，以 PVDF/HPF：氧化铝颗粒的重量比=15:85 加入到粘合剂聚合物溶液中形成多孔涂层涂布浆料，其中所述氧化铝颗粒通过球磨法粉碎测得其球形度系数 S 为 0.79。其他条件不变的情况下，无机颗粒单层的面密度为 2.01g/m^2 。

实施例 6:

无机颗粒选择为氧化铝颗粒，莫氏硬度 D8，平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ ，以 PVDF/HPF：氧化铝颗粒的重量比=65:35 加入到粘合剂聚合物溶液中形成多孔涂层涂布浆料，其中所述氧化铝颗粒通过球磨法粉碎测得其球形度系数 S 为 0.65。其他条件不变的情况下，无机颗粒单层的面密度为 1.93g/m^2 。

实施例 7:

无机颗粒选择为氧化铝颗粒，莫氏硬度 D8.8，平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ ，以 PVDF/HPF：氧化铝颗粒的重量比=40:60 加入到粘合剂聚合物溶液中形成多孔涂层涂布浆料，其中所述氧化铝颗粒通过球磨法粉碎测得其球形度系数 S 为 0.53。其他条件不变的情况下，无机颗粒单层的面密度为 2.21g/m^2 。

实施例 8:

无机颗粒选择为氧化铝颗粒，莫氏硬度 D8.8，平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ ，以 PVDF/HPF：氧化铝颗粒的重量比=40:60 加入到粘合剂聚合物溶液中形成多孔涂层涂布浆料，其中所述二氧化硅颗粒通过球磨法粉碎测得其球形度系数 S 为 0.94。其他条件不变的情况下，无机颗粒单层的面密度为 2.14g/m^2 。

比较例 1:

无机颗粒选择为氧化铝颗粒，莫氏硬度 D8.8，平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ，以 PVDF/HPF：氧化铝颗粒的重量比=40:60 加入到粘合剂聚合物溶液中形成多孔涂层涂布浆料，其中所述氧化铝颗粒通过球磨法粉碎测得其球形度系数 S 为 0.24。其他条件不变的情况下，无机颗粒单层的面密度为 2.30g/m^2 。

比较例 2:

无机颗粒选择为水合氢氧化铝颗粒, 莫氏硬度 D3, 平均粒径 $0.5\mu\text{m}$, 以 PVDF/HPF: 水合氢氧化铝颗粒的重量比=40:60 加入到粘合剂聚合物溶液中形成多孔涂层涂布浆料, 其中所述水合氢氧化铝颗粒通过球磨法粉碎测得其球形度系数 S 为 0.98。其他条件不变的情况下, 无机颗粒单层的面密度为 $1.69\text{g}/\text{m}^2$ 。

比较例 3:

无机颗粒选择为氧化铝颗粒, 莫氏硬度 D7.5, 平均粒径 $0.03\mu\text{m}$, 以 PVDF/HPF: 氧化铝颗粒的重量比=40:60 加入到粘合剂聚合物溶液中形成多孔涂层涂布浆料, 其中所述氧化铝颗粒通过球磨法粉碎测得其球形度系数 S 为 0.18。其他条件不变的情况下, 无机颗粒单层的面密度为 $1.88\text{g}/\text{m}^2$ 。

比较例 4:

无机颗粒选择为氧化铝颗粒, 莫氏硬度 D8.8, 平均粒径 $0.5\mu\text{m}$, 以 PVDF/HPF: 氧化铝颗粒的重量比=10:90 加入到粘合剂聚合物溶液中形成多孔涂层涂布浆料, 其中所述氧化铝颗粒通过球磨法粉碎测得其球形度系数 S 为 0.71。其他条件不变的情况下, 无机颗粒单层的面密度为 $3.2\text{g}/\text{m}^2$ 。

比较例 5:

无机颗粒选择为氧化铝颗粒, 莫氏硬度 D8.8, 平均粒径 $0.5\mu\text{m}$, 以 PVDF/HPF: 氧化铝颗粒的重量比=80:20 加入到粘合剂聚合物溶液中形成多孔涂层涂布浆料, 其中所述氧化铝颗粒通过球磨法粉碎测得其球形度系数 S 为 0.71。其他条件不变的情况下, 无机颗粒单层的面密度为 $1.26\text{g}/\text{m}^2$ 。

表 1: 实施例 1-8 以及比较例 1-5 的隔膜以及相应电池的性能指标

序号	莫氏硬度 D/球形度系数 S	无机颗粒单位厚度面密度 (g/m ² /μm)	Gurley 值 (秒 /100cc)	剥离强度 (N/12mm)	电极粘结力 (N/15mm)	拉伸强度 MD(kgf/cm ²)	拉伸强度 TD(kgf/cm ²)	130℃ 热收缩率 TD(%)	130℃ 热收缩率 MD(%)	穿刺强度 涂布前后差 (gf)	循环特性 (%)
1	12.39	1.10	200	1.41	0.32	1400	1360	7.5	8.5	350	98.1
2	6.49	0.86	201	1.39	0.24	1408	1375	8.5	9.5	320	98.0
3	7.78	1.04	210	1.43	0.28	1300	1250	8	8.5	330	97.8
4	6.63	0.83	205	1.44	0.27	1450	1400	7.8	8.4	340	98.6
5	10.89	1.01	195	1.42	0.08	1320	1280	7.3	8.1	330	96.9
6	12.31	0.82	360	1.48	0.28	1350	1300	11	12	300	98.5
7	16.60	1.11	200	1.43	0.14	1240	1180	8.1	8.9	290	98.2
8	9.36	1.07	208	1.30	0.34	1440	1410	7.4	7.7	325	97.8
D1	36.67	1.15	210	1.32	0.07	1200	1180	7	6.3	260	95.2
D2	3.06	0.85	205	0.26	0.06	1460	1420	14	15	305	96.1
D3	41.67	0.94	203	1.39	0.15	1260	1200	12	13	250	94.7
D4	12.39	1.60	180	1.38	0.03	1405	1390	6.2	7	360	96.5
D5	12.39	0.63	460	1.66	0.51	1410	1385	14	14.8	310	97.0

表 1 为实施例 1-8 以及比较例 1-5 的隔膜以及相应电池的性能指标,根据表 1 可知,实施例 1-8 尽管无机颗粒种类发生变化,硬度和形状发生改变,当保证莫氏硬度 D/球形度系数 S 落在 5-20 范围内时,隔膜的透气性,剥离/粘结性,热收缩性和机械性能均表现优异,相应的电池也呈现出良好的循环性能,而当比较例 1 和 3 中比值过高时,穿刺强度发生劣化;比较例 2 中比值过低时,热收缩率和粘结强度劣化明显,同时,比较例 4 中单位厚度面密度高时,其粘结性能相对较差,透气性变差,而比较例 5 中单位厚度面密度低时,热收缩率受到较大的影响。相应电池的循环性能也不如实施例 1-8 的性能。

除非明确排除或以其他方式限制,本文中引用的每一篇文献,包括任何交叉引用或相关专利或专利申请以及本申请对其要求优先权或其有益效果的任何专利申请或专利,均据此全文以引用方式并入本文。对任何文献的引用不是对其作为与本公开的任何所公开或本文受权利要求书保护的现有技术的认可,或不是对其自身或与任何一个或多个参考文献的组合提出、建议或公开任何此类公开的认可。此外,当本公开中术语的任何含义或定义与以引用方式并入的文献中相同术语的任何含义或定义矛盾时,应当服从在本公开中赋予该术语的含义或定义。

权利要求书

1.一种非水电解液锂二次电池用隔膜，其特征在于，所述隔膜包括：
聚烯烃多孔基膜；
以及形成在所述聚烯烃多孔基膜至少一个表面的含有无机颗粒的多孔涂层；
其中所述无机颗粒的莫氏硬度 D 为 2.5-9，球形度系数 S 为 0.2-1，并且莫氏硬度 D /球形度系数 S 的比值范围在 5-20；

其中球形度系数 S 的定义如下：

$$S = \frac{4\pi\left(\frac{3V_p}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}}}{S_p}$$

其中， V_p 为颗粒体积， S_p 为颗粒表面积；

并且无机颗粒在多孔涂层中的单位厚度面密度为 $0.7-1.5\text{g/m}^2/\mu\text{m}$ 。

2.根据权利要求 1 中所述的非水电解液锂二次电池用隔膜，其中无机颗粒在多孔涂层中的含量为 20wt%-95wt%。

3.根据权利要求 1 中所述的非水电解液锂二次电池用隔膜，其中多孔涂层还含有粘结剂，所述粘结剂包括选自聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸类树脂、醋酸乙烯酯-乙烯共聚物、羧甲基纤维素钠、芳纶、聚乙烯基丁醛、聚乙烯吡咯烷酮、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、环氧树脂、硅氧烷类、改性聚烯烃、聚氨酯、聚乙烯醇、聚乙烯醚和丁苯橡胶中的一种或多种。

4.根据权利要求 1 中所述的非水电解液锂二次电池用隔膜，其中含有无机颗粒的多孔涂层的总厚度为 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 。

5.根据权利要求 1 中所述的非水电解液锂二次电池用隔膜，其中无机颗粒包括选自下述材料中的一种或多种：

基于氧化物陶瓷中的氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化镁、二氧化铈、二氧化钛、氧化锌、氧化铁；

基于氮化物材料的氮化硅、氮化钛、氮化硼；

以及勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、硫酸钡、碳酸钙、硅灰石、碳化硅。

6.根据权利要求 5 中所述的非水电解液锂二次电池用隔膜，其中无机颗粒为氧化铝或勃姆石。

7.根据权利要求 1 中所述的非水电解液锂二次电池用隔膜，其中无机颗粒的平均粒径为 0.01-5 μm 。

8.根据权利要求 1 中所述的非水电解液锂二次电池用隔膜，其中所述聚烯烃多孔基膜包括选自聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚 4-甲基戊烯中的一种或多种共聚物或多种共混物。

9.根据权利要求 1 中所述非水电解液锂二次电池用隔膜的制备方法，其特征在于包括如下步骤：

a.制备聚烯烃多孔基膜；

b.配置形成在聚烯烃多孔基膜至少一个表面的含无机颗粒的多孔涂层涂布浆料，所述涂布浆料包括：

无机颗粒，所述无机颗粒的莫氏硬度 D 为 2.5-9，球形度系数 S 为 0.2-1，并且莫氏硬度 D /球形度系数 S 的比值范围在在 5-20；

其中球形度系数 S 的定义如下：

$$S = \frac{4\pi\left(\frac{3V_p}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}}}{S_p}$$

其中， V_p 为颗粒体积， S_p 为颗粒表面积；

粘结剂；

以及溶剂；

c.将所述多孔涂层涂布浆料均匀涂布到聚烯烃多孔基膜的一面或两面上；

d.进行干燥，得到多孔涂层涂布的非水电解液锂二次电池用隔膜，其中干燥后的多孔涂层总厚度为 0.5~20 μm 。

10.一种锂二次电池，其特征在于，包含正极、负极、非水电解液和权利要求 1-8 之一所述的非水电解液锂二次电池用隔膜或根据权利要求 9 的方法得到的非水电解液锂二次电池用隔膜。

附图

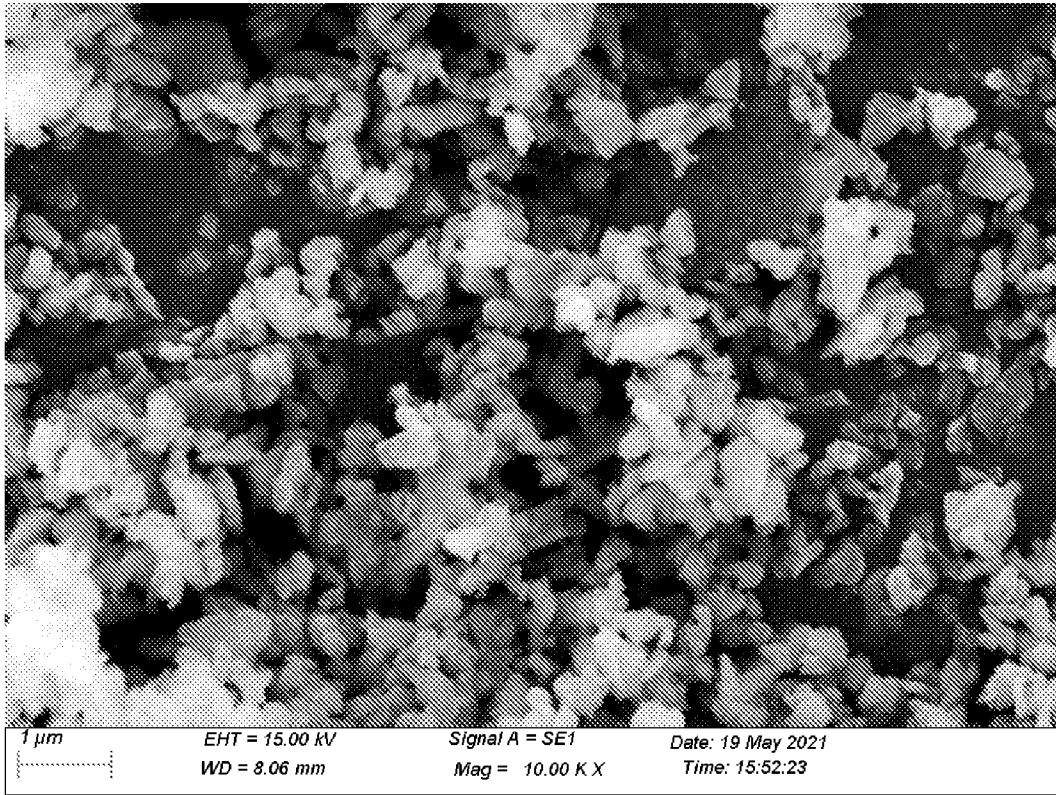


图 1

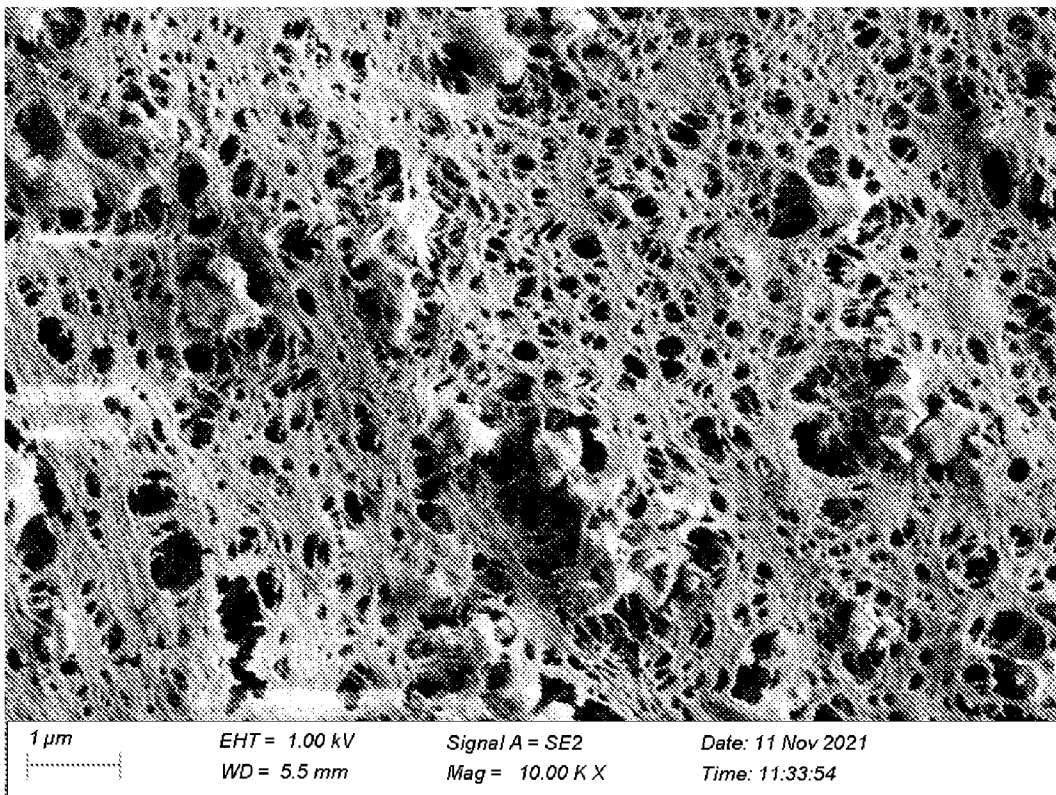


图 2

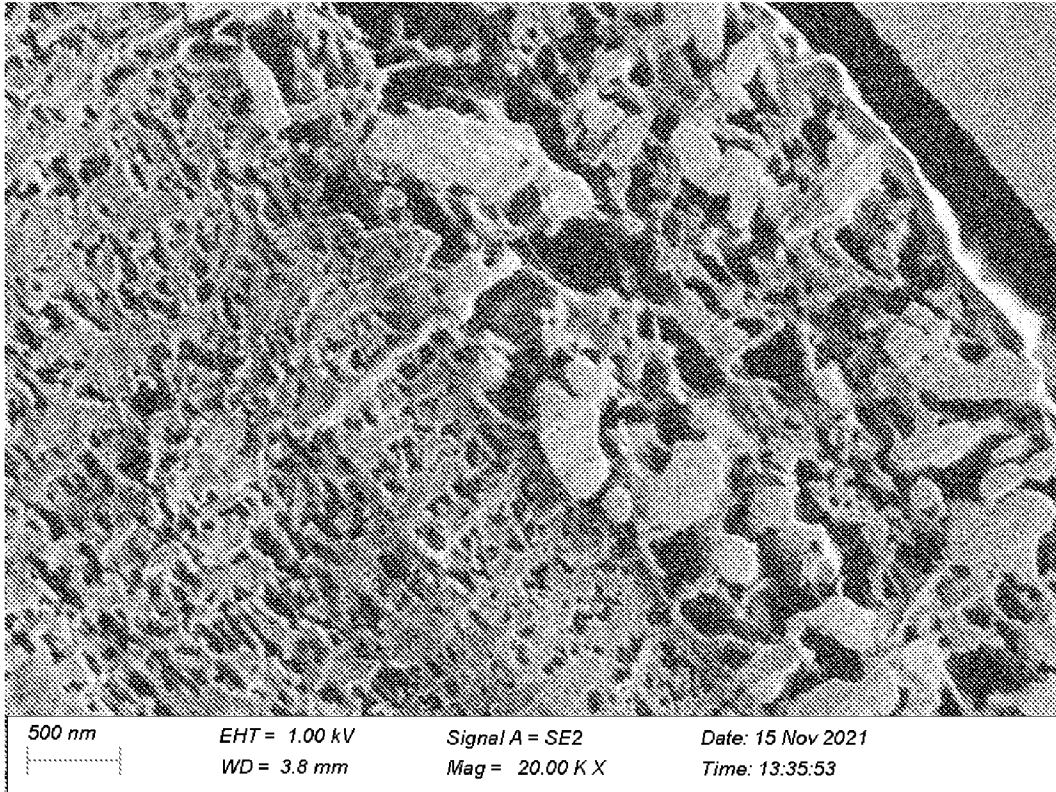


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/101851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 50/431(2021.01)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; CNTXT; DWPI; VEN; ENTXT; CNKI: 隔膜, 涂层, 硬度, 球形度, 圆形度, 划痕, 氧化铝, 勃姆石, 面积, 周长, 密度, separator, coating, hardness, sphericity, circularity, scratch, alumina, Al2O3, boehmite, area, perimeter, density		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 114024100 A (HUNAN ZHONGLI NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 February 2022 (2022-02-08) description, paragraphs 6-15	1-10
Y	CN 107925034 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 17 April 2018 (2018-04-17) description, paragraphs 37-114, and figure 1	1-10
Y	WO 2016152718 A1 (NEC CORP.) 29 September 2016 (2016-09-29) description, paragraphs 16-103	1-10
Y	CN 112020784 A (LG CHEMICAL LTD.) 01 December 2020 (2020-12-01) description, paragraphs 54-133 and 139-140	1-10
Y	CN 110357135 A (SUZHOU SHENGMANTE NEW MATERIAL CO., LTD.) 22 October 2019 (2019-10-22) description, paragraphs 9-35	1-10
A	US 2015111109 A1 (MITSUBISHI PLASTICS INC.) 23 April 2015 (2015-04-23) entire document	1-10
A	CN 110212140 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 06 September 2019 (2019-09-06) entire document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
02 September 2022		14 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/CN2022/101851

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	114024100	A	08 February 2022	CN	114024100	B	15 April 2022
CN	107925034	A	17 April 2018	KR	20180041137	A	23 April 2018
				WO	2017033993	A1	02 March 2017
				JP	WO2017033993	A1	14 June 2018
				JP	6669174	B2	18 March 2020
				KR	102187519	B1	07 December 2020
				CN	107925034	B	18 December 2020
WO	2016152718	A1	29 September 2016	JP	WO2016152718	A1	18 January 2018
				JP	6809449	B2	06 January 2021
CN	112020784	A	01 December 2020	WO	2020130723	A1	25 June 2020
				US	2021028428	A1	28 January 2021
				KR	20200078408	A	01 July 2020
				EP	3800700	A1	07 April 2021
				KR	102374143	B1	14 March 2022
CN	110357135	A	22 October 2019	CN	110357135	B	24 November 2020
US	2015111109	A1	23 April 2015	WO	2014002701	A1	03 January 2014
				JP	WO2014002701	A1	30 May 2016
				KR	20150035504	A	06 April 2015
				JP	5930032	B2	08 June 2016
				US	9818999	B2	14 November 2017
				KR	102107364	B1	07 May 2020
CN	110212140	A	06 September 2019	US	2019267595	A1	29 August 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/101851

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 50/431(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>CNABS; CNTXT; DWPI; VEN; ENTXT; CNKI: 隔膜, 涂层, 硬度, 球形度, 圆形度, 划痕, 氧化铝, 勃姆石, 面积, 周长, 密度, separator, coating, hardness, sphericity, circularity, scratch, alumina, Al2O3, boehmite, area, perimeter, density</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>PX</td> <td>CN 114024100 A (湖南中锂新材料科技有限公司) 2022年2月8日 (2022 - 02 - 08) 说明书第6-15段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107925034 A (东丽株式会社) 2018年4月17日 (2018 - 04 - 17) 说明书第37-114段, 图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2016152718 A1 (NEC CORP) 2016年9月29日 (2016 - 09 - 29) 说明书第16-103段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 112020784 A (株式会社LG化学) 2020年12月1日 (2020 - 12 - 01) 说明书第54-133、139-140段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110357135 A (苏州盛曼特新材料有限公司) 2019年10月22日 (2019 - 10 - 22) 说明书第9-35段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2015111109 A1 (MITSUBISHI PLASTICS INC) 2015年4月23日 (2015 - 04 - 23) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 110212140 A (宁德新能源科技有限公司) 2019年9月6日 (2019 - 09 - 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	PX	CN 114024100 A (湖南中锂新材料科技有限公司) 2022年2月8日 (2022 - 02 - 08) 说明书第6-15段	1-10	Y	CN 107925034 A (东丽株式会社) 2018年4月17日 (2018 - 04 - 17) 说明书第37-114段, 图1	1-10	Y	WO 2016152718 A1 (NEC CORP) 2016年9月29日 (2016 - 09 - 29) 说明书第16-103段	1-10	Y	CN 112020784 A (株式会社LG化学) 2020年12月1日 (2020 - 12 - 01) 说明书第54-133、139-140段	1-10	Y	CN 110357135 A (苏州盛曼特新材料有限公司) 2019年10月22日 (2019 - 10 - 22) 说明书第9-35段	1-10	A	US 2015111109 A1 (MITSUBISHI PLASTICS INC) 2015年4月23日 (2015 - 04 - 23) 全文	1-10	A	CN 110212140 A (宁德新能源科技有限公司) 2019年9月6日 (2019 - 09 - 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																								
PX	CN 114024100 A (湖南中锂新材料科技有限公司) 2022年2月8日 (2022 - 02 - 08) 说明书第6-15段	1-10																								
Y	CN 107925034 A (东丽株式会社) 2018年4月17日 (2018 - 04 - 17) 说明书第37-114段, 图1	1-10																								
Y	WO 2016152718 A1 (NEC CORP) 2016年9月29日 (2016 - 09 - 29) 说明书第16-103段	1-10																								
Y	CN 112020784 A (株式会社LG化学) 2020年12月1日 (2020 - 12 - 01) 说明书第54-133、139-140段	1-10																								
Y	CN 110357135 A (苏州盛曼特新材料有限公司) 2019年10月22日 (2019 - 10 - 22) 说明书第9-35段	1-10																								
A	US 2015111109 A1 (MITSUBISHI PLASTICS INC) 2015年4月23日 (2015 - 04 - 23) 全文	1-10																								
A	CN 110212140 A (宁德新能源科技有限公司) 2019年9月6日 (2019 - 09 - 06) 全文	1-10																								
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <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2日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年9月14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>胡菁菁</p> <p>电话号码 86-(20)-28957157</p>																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/101851

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	114024100	A	2022年2月8日	CN	114024100	B	2022年4月15日
CN	107925034	A	2018年4月17日	KR	20180041137	A	2018年4月23日
				WO	2017033993	A1	2017年3月2日
				JP	W02017033993	A1	2018年6月14日
				JP	6669174	B2	2020年3月18日
				KR	102187519	B1	2020年12月7日
				CN	107925034	B	2020年12月18日
WO	2016152718	A1	2016年9月29日	JP	W02016152718	A1	2018年1月18日
				JP	6809449	B2	2021年1月6日
CN	112020784	A	2020年12月1日	WO	2020130723	A1	2020年6月25日
				US	2021028428	A1	2021年1月28日
				KR	20200078408	A	2020年7月1日
				EP	3800700	A1	2021年4月7日
				KR	102374143	B1	2022年3月14日
CN	110357135	A	2019年10月22日	CN	110357135	B	2020年11月24日
US	2015111109	A1	2015年4月23日	WO	2014002701	A1	2014年1月3日
				JP	W02014002701	A1	2016年5月30日
				KR	20150035504	A	2015年4月6日
				JP	5930032	B2	2016年6月8日
				US	9818999	B2	2017年11月14日
				KR	102107364	B1	2020年5月7日
CN	110212140	A	2019年9月6日	US	2019267595	A1	2019年8月29日