

(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 11 月 9 日 (09.11.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/190364 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 10/05* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/081346

(22) 国际申请日: 2016 年 5 月 6 日 (06.05.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY, SHENZHEN (CN)) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518000 (CN)。

(72) 发明人: 唐永炳 (TANG, Yongbing); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518000 (CN)。 圣茂华 (SHENG, Maohua); 中国广东省深圳市南山区西丽深

圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518000 (CN)。 张帆 (ZHANG, Fan); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518000 (CN)。 季必发 (JI, Bifa); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518000 (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)。

(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,

(54) Title: SECONDARY BATTERY AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种二次电池及其制备方法

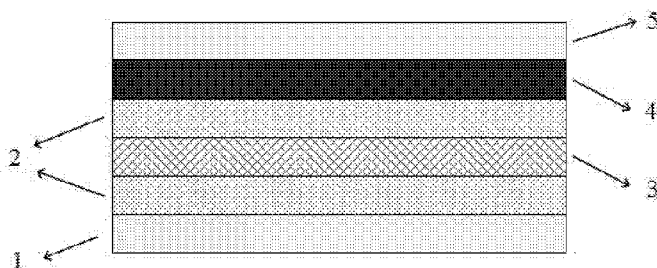


图 1

(57) Abstract: The present invention relates to the battery field, and in particular, to a secondary battery and a preparation method therefor. The secondary battery comprises a battery negative electrode, an electrolyte solution, a separator and a battery positive electrode, the battery negative electrode comprising a negative electrode current collector and not comprising a negative electrode active material, the electrolyte solution comprising an electrolyte and a solvent, the electrolyte being a lithium salt, the battery positive electrode comprising a positive electrode current collector and a positive electrode active material layer, the positive electrode active material layer comprising a positive electrode active material that can reversibly deintercalate lithium ions. By excluding a negative electrode active substance, the weight and volume of the battery are effectively reduced; by using negative electrode current collectors composed of a metal or a metal alloy or a metal composite as the reaction materials at the same time, the battery capacity of the battery is effectively increased; and by reducing the weight and volume of the battery and increasing the battery capacity, the energy density of the battery is remarkably increased and the battery has a good charge and discharge cycle performance.

WO 2017/190364 A1

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))。

(57) 摘要: 本发明涉及电池领域, 尤其涉及一种二次电池及其制备方法。该二次电池包括电池负极、电解液、隔膜以及电池正极, 其中, 电池负极包括负极集流体, 不包含负极活性材料; 电解液包括电解质和溶剂, 电解质为锂盐; 电池正极包括正极集流体和正极活性材料层, 正极活性材料层包括能可逆脱嵌锂离子的正极活性材料。由于取消负极活性物质, 有效地降低了电池的重量和体积; 将金属或金属合金或金属复合物构成的负极集流体同时作为反应材料, 有效地提高了电池的电池容量; 通过电池的重量和体积的降低以及电池容量的提高, 显著地提高了电池的能量密度, 并且电池具有良好的充放电循环性能。

一种二次电池及其制备方法

技术领域

本发明涉及电池领域，特别涉及一种二次电池及其制备方法。

背景技术

随着现代物质生活水平及科技的发展，人们对能源的消耗及需求越来越大，寻找一种新型能源成为当今迫切的需要。锂离子电池因其比容量高，循环寿命长，性价比高成为当今电子产品电源的首选对象。锂离子电池的核心组成部件通常包含正极、负极和电解液。商用的锂离子电池是以过渡金属氧化物或聚阴离子型金属化合物为正极活性材料，以石墨或碳为负极活性材料，酯类电解液为电解液。但以石墨为负极活性材料，石墨在电池中占用了很大一部分的体积和重量，制约了锂离子电池的电池容量及能量密度。

发明内容

为了克服上述的技术问题，本发明提供一种二次电池及其制备方法，旨在解决现有的锂电池以石墨为负极活性材料，制约了锂离子电池的电池容量及能量密度的问题。

第一方面的，本发明提供了一种二次电池，包括电池负极、电解液、隔膜以及电池正极，其中，

所述电池负极包括负极集流体，不包含负极活性材料；所述负极集流体包括金属或金属合金或金属复合物导电材料；

所述电解液包括电解质和溶剂，所述电解质为锂盐；

所述电池正极包括正极集流体和正极活性材料层，所述正极活性材料层包括能可逆脱嵌锂离子的正极活性材料，所述正极集流体包括金属、金属合金或金属

复合物导电材料。

具体地，所述正极活性材料包括钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、镍钴酸锂二元材料、尖晶石结构锂锰氧化物、镍钴锰酸锂三元材料、层状富锂高锰材料中的一种或几种或其中一种的复合材料。

具体地，所述负极集流体包括铝、镁、锂、钒、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或其中任意一种金属的复合物或其中任意一种的合金。

优选地，所述负极集流体为铝。

进一步地，所述负极集流体的结构为铝箔或多孔铝或碳材料包覆的多孔铝或铝的多层复合结构。

具体地，所述正极集流体包括铝、镁、锂、钒、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或其中任意一种金属的复合物或其中任意一种的合金；

优选的，所述正极集流体优选为铝。

具体地，所述电解质包括但不限于六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、醋酸锂、水杨酸锂、乙酰乙酸锂、碳酸锂、三氟甲磺酸锂、十二烷基硫酸锂、柠檬酸锂、双(三甲基硅烷基)氨基锂、六氟砷酸锂、三氟甲烷磺酰亚胺锂中的一种或几种，且浓度范围为 0.1–10mol/L。

具体地，所述溶剂包括酯类、醚类、腈类、腈类有机溶剂或离子液体中的一种或几种。

优选的，所述溶剂包括碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸二丁酯、碳酸甲丁酯、碳酸甲异丙酯、甲酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、N,N-二甲基乙酰胺、氟代碳酸乙烯酯，丙酸甲酯，丙酸乙酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、

1,3-二氧环戊烷、4-甲基-1,3-二氧环戊烷、二甲氧甲烷、1,2-二甲氧乙烷、1,2-二甲氧丙烷、三乙二醇二甲醚、二甲基砜、二甲醚、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯、冠醚一种或多种。

进一步地，所述电解液还包括添加剂，所述添加剂包括酯类、砜类、醚类、腈类或烯烃类有机添加剂中的一种或几种。

优选的，所述添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、硫酸亚乙酯、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、二甲基亚硫酸酯、二乙基亚硫酸酯、亚硫酸亚乙酯、氯代甲酸甲酯、二甲基亚砜、苯甲醚、乙酰胺、二氮杂苯、间二氮杂苯、冠醚 12-冠-4、冠醚 18-冠-6、4-氟苯甲醚、氟代链状醚、二氟代甲基碳酸乙烯酯、三氟代甲基碳酸乙烯酯、氯代碳酸乙烯酯、溴代碳酸乙烯酯、三氟乙基膦酸、溴代丁内酯、氟代乙酸基乙烷、磷酸酯、亚磷酸酯、磷腈、乙醇胺、碳化二甲胺、环丁基砜、1,3-二氧环戊烷、乙腈、长链烯烃、三氧化二铝、氧化镁、氧化钡、碳酸钠、碳酸钙、二氧化碳、二氧化硫、碳酸锂中的一种或几种的一种或几种。

优选的，添加剂为碳酸亚乙烯酯，含量为 5wt%。

优选的，所述正极活性材料层还包括导电剂以及粘结剂，所述正极活性材料的含量为 60-95 wt%，导电剂的含量为 0.1-30wt %，粘结剂的含量为 0.1-10wt %。

第二方面的，本发明还提供了一种上述二次电池的制备方法，包括：

制备电池负极，将金属或金属合金或金属复合物导电材料裁切成所需的尺寸，然后将裁切后的金属导电材料表面洗净，将洗净后的金属导电材料作为负极集流体，将所述负极集流体作为电池负极；

配制电解液，称取一定量锂盐电解质加入到相应溶剂及添加剂中，充分搅拌

溶解；

制备隔膜，将多孔聚合物薄膜、无机多孔薄膜或玻璃纤维类薄膜裁切成所需尺寸，清洗干净；

制备电池正极，按一定比例称取活正极活性材料、导电剂以及粘结剂，加入适当溶剂中充分研磨成均匀浆料制成正极活性材料层；将金属或金属合金或金属复合物导电材料表面洗净作为正极集流体；然后将所述正极活性材料层均匀涂覆于正极集流体表面，待所述正极活性材料层完全干燥后进行裁切，得所需尺寸的电池正极；

利用所述电池负极、电解液、隔膜以及电池正极进行组装。

与现有技术相比，本发明的有益效果在于：由于取消负极活性物质，有效地降低了电池的重量，体积和制造成本；将金属或金属合金或金属复合物构成的负极集流体同时作为反应材料，有效地提高了电池的电池容量；通过电池的重量和体积的降低以及电池容量的提高，显著地提高了电池的能量密度，并且电池具有良好的充放电循环性能。

附图说明

图 1 是本发明实施例提供的二次电池的结构示意图。

具体实施方式

下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细说明。以下所述是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明实施例原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

图一为本发明实施例提供的二次电池的结构示意图。参照图一，本发明实施例提供了的二次电池，包括电池负极 1、电解液 2、隔膜 3、电池正极（包括正极活性材料层 4 以及正极集流体 5）；其中，电池负极 1 包括负极集流体，不包含负极活性材料，所述负极集流体包括金属或金属合金或金属复合物导电材料；电解液 2 包括电解质和溶剂，电解质为锂盐；电池正极包括正极集流体 5 和正极活性材料层 4，所述正极集流体包括金属或金属合金或金属复合物导电材料，所述正极活性材料层包括能可逆脱嵌锂离子的正极活性材料。

本发明实施例提供的电池工作原理为：本发明实施例提供的二次电池不含负极活性材料，在充电过程中，正极活性材料脱出锂离子，与负极集流体这一金属或金属合金或其复合材料发生合金化反应形成锂-金属合金；放电过程中，锂-金属合金脱出锂离子后嵌入正极活性材料中，从而实现充放电过程。

本发明实施例提供的电池不需要负极活性材料，降低了体积和成本；同时金属与锂离子发生合金化反应有更大的电池容量，通过电池的重量和体积的降低以及电池容量的提高，显著地提高了电池的能量密度，并且能节约生产成本。

具体的，本发明实施例中，正极活性材料包括但不限于钴酸锂 (LiCoO_2)、镍酸锂 (LiNiO_2)、锰酸锂 (LiMn_2O_4)、磷酸铁锂 (LiFePO_4)、镍钴酸锂二元材料 ($\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$)、尖晶石结构 ($\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$, $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}$ 等)、镍钴锰酸锂三元材料 [$\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$]、层状富锂高锰材料 [$\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$]、NASICON 结构的 $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Fe}, \text{Ti}$ 等)等中的一种或几种或其复合材料。

具体地，本发明实施例中，负极集流体包括但不限于铝、镁、锂、钒、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或任意一种的合金或金属复合物。

具体地，本发明实施例中，正极集流体包括但不限于铝、镁、锂、钒、铜、

铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或任意一种的合金或金属复合物。

优选地，本发明实施例中，负极集流体为铝。

优选地，本发明实施例中，正极集流体为铝。

在本发明实施例中，电解液中的溶剂没有特别限制，只要溶剂可以使电解质离解成阳离子和阴离子，且阳离子和阴离子可以自由迁移即可。例如，本发明实施例溶剂为酯类、砜类、醚类、腈类有机溶剂或者离子液体。溶剂包括但不限于碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸二丁酯、碳酸甲丁酯、碳酸甲异丙酯、甲酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、N,N-二甲基乙酰胺、氟代碳酸乙烯酯，丙酸甲酯，丙酸乙酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧环戊烷、4-甲基-1,3-二氧环戊烷、二甲氧甲烷、1,2-二甲氧乙烷、1,2-二甲氧丙烷、三乙二醇二甲醚、二甲基砜、二甲醚、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯、冠醚中的一种或多种。

进一步的，为了防止负极集流体在充放电时因体积变化所造成的破坏，使负极集流体结构和功能稳定，提高负极集流体的使用寿命和性能，以提高二次电池的循环率，本发明实施例中电解液还包括添加剂，添加剂包括但不限于氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、硫酸亚乙酯、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、二甲基亚硫酸酯、二乙基亚硫酸酯、亚硫酸亚乙酯、氯代甲酸甲酯、二甲基亚砷、苯甲醚、乙酰胺、二氮杂苯、间二氮杂苯、冠醚 12-冠-4、冠醚 18-冠-6、4-氟苯甲醚、氟代链状醚、二氟代甲基碳酸乙烯酯、三氟代甲基碳酸乙烯酯、氯代碳酸乙烯酯、溴代碳酸乙烯酯、三氟乙基膦酸、溴代丁内酯、氟代乙酸基乙烷、磷酸酯、亚磷

酸酯、磷腈、乙醇胺、碳化二甲胺、环丁基砜、1,3-二氧环戊烷、乙腈、长链烯烃、三氧化二铝、氧化镁、氧化钡、碳酸钠、碳酸钙、二氧化碳、二氧化硫、碳酸锂中的一种或几种。且添加剂的含量为 0.1-20wt%。在电解液中增加的添加剂在负极集流体表面可以形成稳定的固体电解质膜，使得负极集流体作为活性材料反应时不被破坏，可以维持其功能和形状，提高电池的循环次数。

优选地，添加剂为碳酸亚乙烯酯，含量为 5wt%。

进一步的，所述正极活性材料层还包括导电剂以及粘结剂，所述正极活性材料的含量为 60-95 wt%，导电剂的含量为 0.1-30wt %，粘结剂的含量为 0.1-10wt %。同时，导电剂和粘结剂没有特别的限制，采用本领域常用的即可。导电剂为导电炭黑、Super P 导电碳球、导电石墨 KS6、碳纳米管、导电碳纤维、石墨烯、还原氧化石墨烯中的一种或多种。粘结剂为聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、SBR 橡胶、聚烯烃类中的一种或多种。

进一步地，更优选的，负极集流体为铝箔或多孔铝或碳材料包覆的多孔铝或铝的多层复合材料。采用多孔铝箔使得正极活性材料脱出的锂离子，与金属铝合金化反应更充分，提高电池容量；采用碳材料包覆的多孔铝结构在提高电池容量的情况下，因碳材料包覆层的保护作用有利于维持铝的结构稳定性，进一步提高电池的循环稳定性；采用铝的多层复合材料也有利于抑制和改善铝箔的体积膨胀效应，提高电池的循环性能。

具体地，本发明实施例提供的二次电池所使用的隔膜的成分为绝缘的多孔聚合物薄膜或无机多孔薄膜，包括多孔聚丙烯薄膜、多孔聚乙烯薄膜、多孔复合聚合物薄膜、玻璃纤维类薄膜或多孔陶瓷隔膜中的一种或多种。隔膜的作用为物理隔绝电池正负极防止短路的同时允许电解液中的离子自由通过。

第二方面的，本发明实施例还提供了制备上述二次电池的方法，包括：

步骤 101、制备电池负极，将金属或金属合金或金属复合物导电材料裁切成所需的尺寸，然后将裁切后的金属导电材料表面洗净，将洗净后的金属导电材料作为负极集流体，将所述负极集流体作为电池负极。

步骤 102、配制电解液，称取一定量电解质加入到相应溶剂中，充分搅拌溶解。

步骤 103、制备隔膜，将多孔聚合物薄膜、无机多孔薄膜或玻璃纤维类薄膜裁切成所需尺寸，清洗干净。

步骤 104、制备电池正极，按一定比例称取活正极活性材料、导电剂以及粘结剂，加入适当溶剂中充分研磨成均匀浆料制成正极活性材料层；将金属或金属合金或金属复合物导电材料表面洗净作为正极集流体；然后将所述正极活性材料层均匀涂覆于正极集流体表面，待所述正极活性材料层完全干燥后进行裁切，得所需尺寸的电池正极。

步骤 105、利用所述电池负极、电解液、隔膜以及电池正极进行组装。

具体地，本发明实施例中，步骤 101 中的金属导电材料为铝、镁、锂、钒、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或任意一种的合金或金属复合物。

本发明实施例中，步骤 102 中的电解质为锂盐，溶剂包括酯类、砜类、醚类或腈类有机溶剂。配制电解液，还包括：在所述溶剂加入添加剂进行搅拌。优选的，溶剂包括但不限于碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯一种或多种；添加剂为碳酸亚乙烯酯、亚硫酸亚乙酯、亚硫酸丙烯酯、硫酸亚乙酯环丁基砜、1,3-二氧环戊烷、乙腈或长链烯烃中的一种或几种。

优选的，本发明实施例中，步骤 104 中的正极活性材料选自钴酸锂、锰酸锂、

钛酸锂、镍钴锰酸锂或磷酸铁锂的一种或几种。金属导电材料包括但不限于铝、镁、锂、钒、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或任意一种的合金或金属复合物。

优选的，本发明实施例中，步骤 105 利用所述电池负极、电解液、隔膜以及电池正极进行组装，具体包括：在惰性气体或无水无氧环境下，将制备好的负极、隔膜、电池正极依次紧密堆叠，添加电解液使隔膜完全浸润，然后封装入电池壳体，完成电池组装。

需要说明的是尽管上述步骤 101-104 是以特定顺序描述了本发明制备方法的操作，但是，这并非要求或者暗示必须按照该特定顺序来执行这些操作。步骤 101-104 的制备可以同时或者任意先后执行。

该二次电池制备方法与前述二次电池是基于同一发明构思的，采用该二次电池制备方法得到的二次电池具有前述二次电池的所有效果，在此不再赘述。

下面通过具体的实施例进一步说明上述二次电池制备方法，但是，应当理解为，这些实施例仅仅是用于更详细地说明之用，而不应理解为用于以任何形式限制本发明。

实施例 1

制备电池负极：取厚度为 0.02mm 的铝箔，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗铝箔，晾干作为负极集流体备用。

制备隔膜：将玻璃纤维纸裁切成直径 16mm 的圆片，烘干后作为隔膜备用。

配制电解液：称取 0.75g 六氟磷酸锂(浓度 1mol/L)加入到 2.5ml 碳酸乙烯酯与 2.5ml 碳酸二甲酯中，充分搅拌至六氟磷酸锂完全溶解后作为电解液备用。

制备电池正极：将 0.4g 镍钴锰酸锂、0.05g 碳黑、0.05g 聚偏氟乙烯加入到 2ml 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝

箔表面并真空干燥。对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压实后作为电池正极备用。

电池组装：在惰性气体保护的手套箱中，将上述制备好的负极集流体、隔膜、电池正极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入扣式电池壳体，完成电池组装。

实施例 2-21

实施例 2-21 与实施例 1 二次电池制备过程步骤与实施例 1 相同，区别在于制备材料不同或者材料含量的不同，具体参见表 1 和表 2。

表 1 实施例 1-21 负极材料、电解液、隔膜材料比较

实施例	负极材料	电解液的溶剂 (体积比)	电解质 (浓度)	添加剂 (重量百分比)	隔膜
1	铝箔	碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯 (1:1)	六氟磷酸锂 (1mol/L)	无	玻璃纤维纸(16 mm)
2	铁片	碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯 (1:1)	高氯酸锂 (1mol/L)	无	玻璃纤维纸(16 mm)
3	铜箔	碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯 (1:1)	四氟硼酸锂 (1mol/L)	无	多孔陶瓷隔膜 (16 mm)
4	铝锌合金	碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯 (1:1)	三氟甲烷磺酰亚胺锂 (1mol/L)	无	多孔聚丙烯隔膜 (16 mm)
5	多孔铝	碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯 (1:1)	六氟磷酸锂 (1mol/L)	无	玻璃纤维纸(16 mm)

6	碳层包覆 多孔铝	碳酸乙烯 酯与碳酸 二甲酯 (1:1)	六氟磷酸锂 (1mol/L)	无	玻璃纤维纸(16 mm)
7	铝箔	碳酸乙烯 酯与碳酸 二甲酯 (1:1)	六氟磷酸锂 (1mol/L)	VC (5wt%)	玻璃纤维纸(16 mm)
8	铝箔	碳酸乙烯 酯与碳酸 甲乙酯 (1:1)	六氟磷酸锂 (1mol/L)	无	多孔陶瓷隔膜 (16 mm)
9	铝箔	碳酸乙烯 酯	六氟磷酸锂 (1mol/L)	无	多孔陶瓷隔膜 (16 mm)
10	铝箔	碳酸丙烯 酯	六氟磷酸锂 (1mol/L)	无	玻璃纤维纸(16 mm)
11	铝箔	碳酸甲乙 酯	六氟磷酸锂 (10mol/L)	无	玻璃纤维纸(16 mm)
12	铝箔	碳酸乙烯 酯:碳酸二 甲酯:碳酸 甲乙酯 (1:1:1)	六氟磷酸锂 (1mol/L)	无	玻璃纤维纸(16 mm)
13	铝镁合金	碳酸乙烯 酯:碳酸二 甲酯:碳酸 甲乙酯 (1:1:1)	六氟磷酸锂(0.1mol/L)	无	玻璃纤维纸(16 mm)
14	铝箔	碳酸乙烯 酯:碳酸二 甲酯:碳酸 甲乙酯 (1:1:1)	六氟磷酸锂 (5mol/L)	无	玻璃纤维纸(16 mm)
15	铝箔	碳酸乙烯 酯:碳酸二 甲酯:碳酸 甲乙酯 (1:1:1)	六氟磷酸锂 (1mol/L)	VC (0.1wt%)	玻璃纤维纸(16 mm)
16	铝箔	碳酸乙烯 酯:碳酸二 甲酯:碳酸 甲乙酯	六氟磷酸锂 (1mol/L)	VC (5wt%)	玻璃纤维纸(16 mm)

		(1:1:1)			
17	铝箔	碳酸乙烯酯:碳酸二甲酯:碳酸甲乙酯 (1:1:1)	六氟磷酸锂 (1mol/L)	VC (20wt%)	玻璃纤维纸(16mm)
18	铝箔	碳酸乙烯酯:碳酸二甲酯:碳酸甲乙酯 (1:1:1)	六氟磷酸锂 (1mol/L)	FEC (5wt%)	玻璃纤维纸(16mm)
19	铝箔	碳酸乙烯酯:碳酸二甲酯:碳酸甲乙酯 (1:1:1)	六氟磷酸锂 (1mol/L)	ES (5wt%)	玻璃纤维纸(16mm)
20	铝箔	碳酸乙烯酯与二甲基砜(1:1)	六氟磷酸锂 (1mol/L)	无	玻璃纤维纸(16mm)
21	铝箔	三乙二醇二甲醚	六氟磷酸锂 (1mol/L)	无	玻璃纤维纸(16mm)

说明：实施例 1-21 中电解液的溶剂总体积为 5ml,表 1 中，VC 是指碳酸亚乙烯酯，FEC 指氟代碳酸乙烯酯，ES 指亚硫酸乙烯酯。

表 2 实施例 1-21 正极材料比较

实施例	正极活性材料 (重量, 重量百分比)	正极的导电剂 (重量, 重量百分比)	正极的粘结剂 (重量, 重量百分比)	正极的溶剂 (体积)	正极集流体
1	镍钴锰酸锂 (0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯烷酮 (2ml)	铝箔
2	镍钴锰酸锂 (0.6g, 60wt%)	碳黑 (0.3g, 30wt%)	聚偏氟乙烯 (0.1g, 10wt%)	氮甲基吡咯烷酮 (2ml)	铝箔

3	镍钴锰酸锂 (0.475g, 95wt%)	碳黑(0.0005g, 0.1wt%)	聚偏氟乙烯 (0.0245g, 4.9wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	铝箔
4	镍钴锰酸锂 (0.65g, 65wt%)	碳黑 (0.15g, 15wt%)	聚偏氟乙烯 (0.2g, 20wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	铝箔
5	镍钴锰酸锂 (0.4g,80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	铝箔
6	镍钴锰酸锂 (0.749g, 74.9wt%)	碳黑 (0.25g, 25wt%)	聚偏氟乙烯 (0.001g, 0.1wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	铝箔
7	镍钴锰酸锂 (0.8g,80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	碳包覆多 孔铝箔
8	锰酸锂(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	铝箔
9	镍酸锂(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	铝箔
10	钒酸锂(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	铝箔
11	三元富锂材料 (0.4g,80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	铝箔
12	钴酸锂(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	铝箔

			10wt%)		
13	钴酸锂 (0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	多孔铝
14	钴酸锂 (0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	锡箔
15	钴酸锂 (0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	多孔铝
16	钴酸锂 (0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	铝镁合金
17	钴酸锂 (0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	铝箔
18	钴酸锂 (0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	铝箔
19	钴酸锂 (0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	铝锡合金
20	镍钴锰酸锂 (0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	铝箔
21	镍钴锰酸锂 (0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡 咯烷酮 (2ml)	铝箔

对比实施例 1

制备电池负极：取厚度为 0.02mm 的铝箔，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗铜片，晾干作为负极集流体备用。

制备隔膜：将玻璃纤维纸裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

配制电解液：称取 0.75g 六氟磷酸锂加入到)加入到 2.5ml 碳酸乙烯酯与 2.5ml 碳酸二甲酯中，搅拌至六氟磷酸锂完全溶解，然后加入质量分数为 5wt%的碳酸亚乙烯酯作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。

制备电池正极：将 0.7g 人造石墨、0.2g 碳黑、0.1g 聚偏氟乙烯加入到 2ml 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔表面并真空干燥。对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压死后作为电池正极备用。

电池组装：在惰性气体保护的手套箱中，将上述制备好的负极集流体、隔膜、电池正极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入扣式电池壳体，完成电池组装。

对比实施例 2

制备电池负极：取 0.4g 石墨，0.05g 碳黑、0.05g 聚偏氟乙烯加入到 2ml 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔表面并真空干燥。对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压实后作为电池负极备用。

制备隔膜：将高分子聚乙烯裁切成直径 16mm 的圆片，烘干后作为隔膜备用。

配制电解液：称取 0.75g 六氟磷酸锂加入到)加入到 2.5ml 碳酸乙烯酯与 2.5ml 碳酸二甲酯中，充分搅拌至六氟磷酸锂完全溶解后作为电解液备用。

制备电池正极：将 0.4g 钴酸锂正极材料、0.05g 碳黑、0.05g 聚偏氟乙烯加入到 2ml 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔表面并真空干燥。对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压实后作为电池正极备用。

电池组装：在惰性气体保护的手套箱中，将上述制备好的负极集流体、隔膜、电池正极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入扣式电池壳体，完成电池组装。

电池的性能测试

充电-放电试验：将上述二次电池制备方法实施例中制备的二次电池通过 100mA/g 正极活性材料的恒定电流充电，直至其电压达到 4.8V，然后以相同的电流放电，直至其电压达到 3V，测量其电池容量及能量密度，测试其循环稳定性，以循环圈数表示，循环圈数是指电池容量衰减至 85%时电池所充放电次数。如表 3 所示。

表 3 电池的性能测试结果

实施例	电 池 循 环 圈 数 (次)	初 始 放 电 容 量 (mAh/g)	能量密度(Wh/kg)
1	250	160	310
2	200	135	255
3	200	140	270

4	130	130	250
5	220	170	330
6	300	165	320
7	350	160	310
8	150	120	230
9	200	80	155
10	250	80	155
11	260	90	170
12	220	145	280
13	100	100	190
14	120	130	250
15	250	140	300
16	400	170	330
17	350	130	250
18	260	120	230
19	270	100	190
20	120	105	200
21	110	100	190
对比实施例 1	200	100	220
对比实施例 2	180	140	180

从以上测量结果可以看出：

本发明实施例 1-6 使用不同负极材料（负极集流体）及不同组分的正极活性

物质，相比之下，实施例 6 采用碳层包覆多孔铝作为负极集流体的电池的循环次数最优，其次是实施例 1 采用的铝箔和实施例 5 采用的多孔铝；相比之下，使用多孔铝作为负极材料的实施例 5 比使用铝箔作为负极材料的实施例 1 获得更大的电池容量。

电解液加入了添加剂的实施例 7 比没有加入添加剂的实施例 1 相比，实施例 7 的循环次数显著提高。

在用相同的负极集流体情况下，实施例 8-12 使用不同正活性材料，在配合使用相应的电解液配方下，都实现了良好的电池容量及电池的循环性能。

在电解液配方一定的情况下，实施例 11-14 使用不同浓度的电解质，电解质浓度为 1mol/L 的实施例比其他浓度的电池容量要高。

电解液中加入了碳酸亚乙烯酯为添加剂的实施例 15-17 的循环圈数、容量比电解液中未加入碳酸亚乙烯酯的实施例 12 多，其中添加剂含量为 5wt%碳酸亚乙烯酯的实施例比其他浓度碳酸亚乙烯酯的实施例的循环圈数多、容量更高。

添加剂含量相同的情况下，添加剂为碳酸亚乙烯酯的实施例 16 比添加剂为其他材料的实施例 18、19 循环圈数多、容量更高，优选添加剂为碳酸亚乙烯酯。

实施例 1、12、20、21 使用不同种类的溶剂，其中使用酯类为溶剂的实施例 1,12 要比使用其他种类的溶剂的实施例的循环圈数要多，容量更高。

同时从实验结果可知，本发明实施例中提供的二次电池大多比对比实施例 1 和 2 的循环性能更好；在加入适量添加剂后其循环性能、电池容量以及能量密度都比对比实施例 1 和 2 的好，如实施例 16。

上述实施方式仅为本发明的优选实施方式，不能以此来限定本发明保护的范围，本领域的技术人员在本发明的基础上所做的任何非实质性的变化及替换均属

于本发明所要求保护的范围。

权 利 要 求

1.一种二次电池，包括电池负极、电解液、隔膜以及电池正极，其特征在于，其中，

所述电池负极包括负极集流体，不包含负极活性材料；所述负极集流体包括金属或金属合金或金属复合物导电材料；

所述电解液包括电解质和溶剂，所述电解质为锂盐；

所述电池正极包括正极集流体和正极活性材料层，所述正极活性材料层包括能可逆脱嵌锂离子的正极活性材料，所述正极集流体包括金属、金属合金或金属复合物导电材料。

2.如权利要求 1 所述的二次电池，其特征在于，所述正极活性材料包括钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、镍钴酸锂二元材料、尖晶石结构氧化物、镍钴锰酸锂三元材料、层状富锂高锰材料中的一种或几种或其中一种的复合材料。

3.如权利要求 1 所述的二次电池，其特征在于，所述负极集流体包括铝、镁、锂、钒、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或其中任意一种金属的复合物或其中任意一种金属的合金。

4.如权利要求 3 所述的二次电池，其特征在于所述负极集流体优选为铝。

5.如权利要求 4 所述的二次电池，其特征在于所述负极集流体的结构为铝箔或多孔铝或碳材料包覆的多孔铝或铝的多层复合结构。

6.如权利要求 1 所述的二次电池，其特征在于，所述正极集流体包括铝、镁、锂、钒、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或其中任意一种金属的复合物或其中任意一种金属的合金。

7.如权利要求 6 所述的二次电池，其特征在于所述正极集流体优选为铝。

8.如权利要求 1 所述的二次电池，其特征在于，所述电解质包括六氟磷酸锂、

高氯酸锂、四氟硼酸锂、醋酸锂、水杨酸锂、乙酰乙酸锂、碳酸锂、三氟甲磺酸锂、十二烷基硫酸锂、柠檬酸锂、双(三甲基硅烷基)氨基锂、六氟砷酸锂、三氟甲烷磺酰亚胺锂中的一种或几种，且浓度范围为 0.1–10 mol/L。

9.如权利要求 1 所述的二次电池，其特征在于，所述溶剂包括酯类、砜类、醚类、腈类有机溶剂或离子液体中的一种或几种。

10.如权利要求 9 所述的二次电池，其特征在于，所述溶剂包括碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸二丁酯、碳酸甲丁酯、碳酸甲异丙酯、甲酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、N,N-二甲基乙酰胺、氟代碳酸乙烯酯，丙酸甲酯，丙酸乙酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧环戊烷、4-甲基-1,3-二氧环戊烷、二甲氧甲烷、1,2-二甲氧乙烷、1,2-二甲氧丙烷、三乙二醇二甲醚、二甲基砜、二甲醚、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯、冠醚中的一种或多种。

11.如权利要求 1 所述的二次电池，其特征在于，所述电解液还包括添加剂，所述添加剂包括酯类、砜类、醚类、腈类或烯烃类有机添加剂中的一种或几种。

12.如权利要求 11 所述的二次电池，其特征在于，所述添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、硫酸亚乙酯、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、二甲基亚硫酸酯、二乙基亚硫酸酯、亚硫酸亚乙酯、氯代甲酸甲酯、二甲基亚砜、苯甲醚、乙酰胺、二氮杂苯、间二氮杂苯、冠醚 12-冠-4、冠醚 18-冠-6、4-氟苯甲醚、氟代链状醚、二氟代甲基碳酸乙烯酯、三氟代甲基碳酸乙烯酯、氯代碳酸乙烯酯、溴代碳酸乙烯酯、三氟乙基膦酸、溴代丁内酯、氟代乙酸基乙烷、磷酸酯、亚磷

酸酯、磷腈、乙醇胺、碳化二甲胺、环丁基砜、1,3-二氧环戊烷、乙腈、长链烯烃、三氧化二铝、氧化镁、氧化钡、碳酸钠、碳酸钙、二氧化碳、二氧化硫、碳酸锂中的一种或几种。

13.如权利要求 12 所述的二次电池，其特征在于，添加剂优选为碳酸亚乙烯酯，含量优选为 5wt%。

14.如权利要求 1-13 之一所述的二次电池，其特征在于，所述正极活性材料层还包括导电剂以及粘结剂，所述正极活性材料的含量为 60-95 wt%，导电剂的含量为 0.1-30wt %，粘结剂的含量为 0.1-10wt %。

15.一种制备如权利要求 1-14 之一所述的二次电池的制备方法，其特征在于包括：

制备电池负极，将金属或金属合金或金属复合物导电材料裁切成所需的尺寸，然后将裁切后的金属导电材料表面洗净，将洗净后的金属导电材料作为负极集流体，将所述负极集流体作为电池负极；

配制电解液，称取一定量锂盐电解质加入到相应溶剂中，充分搅拌溶解；

制备隔膜，将多孔聚合物薄膜、无机多孔薄膜或玻璃纤维类薄膜裁切成所需尺寸，清洗干净；

制备电池正极，按一定比例称取活正极活性材料、导电剂以及粘结剂，加入适当溶剂中充分研磨成均匀浆料制成正极活性材料层；将金属或金属合金或金属复合物导电材料表面洗净作为正极集流体；然后将所述正极活性材料层均匀涂覆于正极集流体表面，待所述正极活性材料层完全干燥后进行裁切，得所需尺寸的电池正极；

利用所述电池负极、电解液、隔膜以及电池正极进行组装。

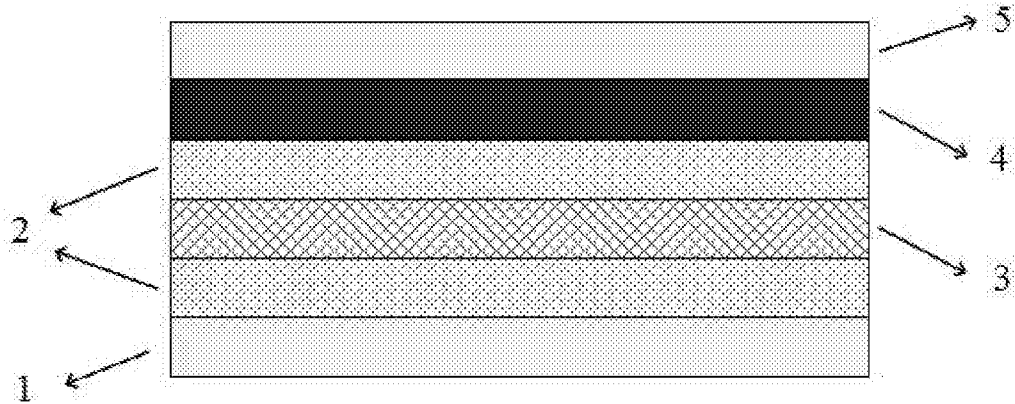


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/081346

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/48(2010.01) i; H01M 4/58 (2010.01) i; H01M 4/583(2010.01) i; H01M 10/05(2010.01) i; H01M 10/0567(2010.01) i; H01M 10/058 (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)

CNKI, CNABS, DWPI: current collector, activity, separator, cathode, current, collector, cell, battery, anode, film, electrolyte

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101471435 A (BYD CO., LTD.), 01 July 2009 (01.07.2009), claims 1, 9 and 10, and description, page 6, line 1 to page 7, line 13	1-15
Y	CN 105449186 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 30 March 2016 (30.03.2016), claims 1-11, and description, paragraph0018	1-15

☐ 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 26January 2017 (26.01.2017)	Date of mailing of the international search report 09February 2017 (09.02.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer CHANG, Shasha Telephone No.:(86-10) 010-62089298

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/081346

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101471435 A	01 July 2009	CN 101471435 B	22 December 2010
CN 105449186 A	30 March 2016	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/081346

A. 主题的分类

H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/583(2010.01)i; H01M 10/05(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/058(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))

CNKI, CNABS, DWPI: 负极, 集流体, 电池, 活性, 正极, 隔膜, 电解液, 电解质, cathode, current, collector, cell, battery, anode, film, electrolyte

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 101471435 A (比亚迪股份有限公司) 2009年 7月 1日 (2009 - 07 - 01) 权利要求1、9、10, 说明书第6页第1行至第7页第13行	1-15
Y	CN 105449186 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2016年 3月 30日 (2016 - 03 - 30) 权利要求1-11, 说明书第0018段	1-15

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 1月 26日

国际检索报告邮寄日期

2017年 2月 9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

常莎莎

电话号码 (86-10)010-62089298

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/081346

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	101471435	A	2009年 7月 1日	CN 101471435 B	2010年 12月 22日
CN	105449186	A	2016年 3月 30日	无	