

(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
2014 年 5 月 30 日 (30.05.2014)

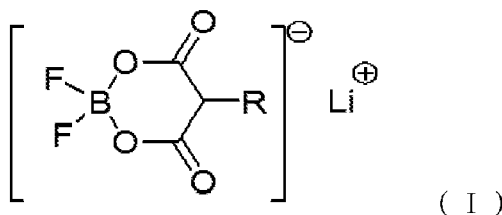


(10) 国际公布号
WO 2014/079183 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/073485
- (22) 国际申请日: 2013 年 3 月 29 日 (29.03.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210486911.0 2012 年 11 月 26 日 (26.11.2012) CN
- (71) 申请人: 华为技术有限公司 (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。
- (72) 发明人: 安伟峰 (AN, Weifeng); 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。
- (74) 代理人: 广州三环专利代理有限公司 (GUANGZHOU SCIHEAD PATENT AGENT CO., LTD); 中国广东省广州市越秀区先烈中路 80 号汇华商贸大厦 1508 室, Guangdong 510070 (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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) Title: NONAQUEOUS ORGANIC ELECTROLYTE ADDITIVE AND PREPARATION METHOD THEREOF, NON-AQUEOUS ORGANIC ELECTROLYTE, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 发明名称: 一种非水有机电解液添加剂及其制备方法、非水有机电解液和锂离子二次电池



(57) Abstract: An embodiment of the invention provides a nonaqueous organic electrolyte additive and the structure thereof is represented by formula (I), wherein R is H, halogen or R is C₁-C₁₀ alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxy, halogen contained alkyl, halogen contained alkenyl, halogen contained alkynyl or halogen contained alkoxy. The nonaqueous organic electrolyte additive is oxidized and decomposed before organic solvent inside the high voltage lithium ion secondary battery, forming a protection film in the surface of the positive electrode material being convenient for the conduction of Li⁺, and can enhance the cycle property of lithium ion secondary battery at high voltage, simultaneously with good stability. The present invention also provides a preparation method of non-aqueous organic electrolyte additive, nonaqueous organic electrolyte containing said nonaqueous organic electrolyte additive and a lithium ion secondary battery with high density of energy.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2014/079183 A1



本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明实施例提供了一种非水有机电解液添加剂，化学结构式如式（I）所示，其中 R 为 H、卤素或者 R 为 C₁~C₁₀ 的：烷基、烯烃基、炔烃基、烷氧基、含有卤素的烷基、含有卤素的烯烃基、含有卤素的炔烃基和含有卤素的烷氧基中的一种。该非水有机电解液添加剂在高电压锂离子二次电池中将先于有机溶剂被氧化分解，从而在正极活性材料表面形成便于 Li⁺ 传导的保护膜，可提高高电压下锂离子二次电池的循环性能，并且稳定性好。本发明实施例还提供了非水有机电解液添加剂的制备方法、包含上述非水有机电解液添加剂的非水有机电解液，以及一种具有高能量密度的锂离子二次电池。

一种非水有机电解液添加剂及其制备方法、非水有机电解液和锂离子二次电池

本申请要求了2012年11月26日提交中国专利局的，申请号201210486911.0，发明名称为“一种非水有机电解液添加剂及其制备方法、非水有机电解液和锂离子二次电池”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及锂离子二次电池领域，特别是涉及一种非水有机电解液添加剂及其制备方法、非水有机电解液和锂离子二次电池。

背景技术

随着锂离子二次电池应用领域的扩展，包括近年来大型储能电站、高温基站备电等新的应用场景的引入，人们对具有高能量锂离子二次电池的需求变得更加迫切。

为了实现锂离子二次电池的高能量，一般通过提高锂离子二次电池的工作电压或研发高能量正极材料来实现。已经报道的高电压正极材料有 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等，其充电电压平台接近或高于 5V，但与之匹配的非水有机电解液现有报道。目前常用的锂离子二次电池的电解液主要为 1M LiPF_6 溶解在碳酸酯类溶剂中，但其在满充电高电压（4.5V 以上电压）电池体系中，特别容易与正极活性材料发生副反应进而被氧化分解，导致锂离子二次电池循环性能下降、体积膨胀以及放电容量下降，因此无法应用于高电压锂离子二次电池体系。

2003 年 Shoichi Tsujioka 等合成了二氟草酸硼酸锂（ LiODFB ），用作成膜

添加剂加入锂离子二次电池的非水有机电解液中，当锂离子二次电池电压达到 4.5V 左右时 LiODFB 在正极活性材料表面形成一层钝化膜，从而抑制正极活性材料与非水有机电解液在高电压下发生的副反应，但该钝化膜致密，不利于 Li^+ 的移动，增加了 Li^+ 在充放电过程中的迁移阻力，宏观上表现为锂离子二次电池的内阻增加，造成电池充放电过程中容量的下降，进而导致电池循环过程中容量保持率的降低；同时，LiODFB 制备工艺复杂，对环境要求比较苛刻，严重限制了其在锂离子二次电池上的应用，并且其应用于锂离子二次电池时，将会增加锂离子二次电池的酸度，尤其是在 LiMn_2O_4 材料中会由于 Mn 元素的溶出造成锂离子二次电池高温及循环性能的急剧下降。

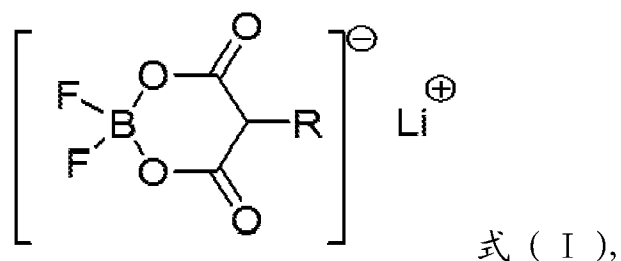
近年来，有部分研究学者提出在非水有机电解液中添加抗氧化电位可到达 5V 以上的砷类、腈类、离子液体等高电压溶剂，用以提高非水有机电解液的抗氧化性，进而使得锂离子二次电池可以在 4.5V 以上的电压下进行使用。但这些高电压溶剂普遍因为粘度较大将导致非水有机电解液的电导率降低，同时，这些高电压溶剂润湿性较差，因此导致锂离子二次电池放电容量下降。

发明内容

为解决上述问题，本发明实施例第一方面旨在提供一种非水有机电解液添加剂，该非水有机电解液添加剂在高电压锂离子二次电池中将先于有机溶剂被氧化分解，从而在正极活性材料表面形成便于 Li^+ 传导的保护膜，并且非水有机电解液添加剂在高电压锂离子二次电池环境下稳定性好。本发明实施例第二方面旨在提供上述非水有机电解液添加剂的制备方法。本发明实施例第三方面旨在提供一种包含上述非水有机电解液添加剂的非水有机电解液，该非水有机电解液能够满足 4.5V 及以上高电压锂离子二次电池用。本发明实施例第四方面旨

在提供一种包含上述非水有机电解液的锂离子二次电池，该锂离子二次电池具有高能量密度。

第一方面，本发明实施例提供了一种非水有机电解液添加剂，所述非水有机电解液添加剂的化学结构式如式（I）所示：



其中 R 为 H、卤素或者 R 为 $C_1\sim C_{10}$ 的：烷基、烯烃基、炔烃基、烷氧基、含有卤素的烷基、含有卤素的烯烃基、含有卤素的炔烃基和含有卤素的烷氧基中的一种。

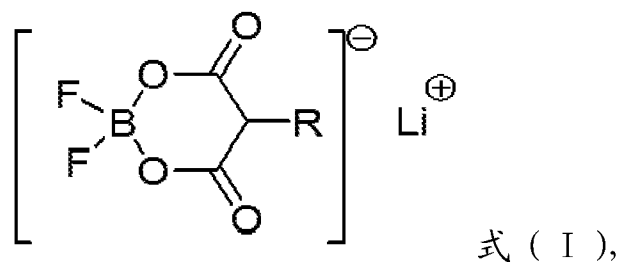
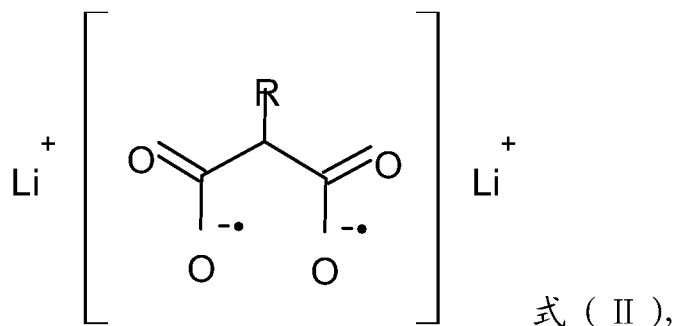
优选地，所述 R 为 H、F、 CH_3 、 CH_2F 、 CH_2CH_3 或 OCH_2CH_3 。

本发明实施例第一方面提供的一种非水有机电解液添加剂可用在锂离子二次电池的制备中，锂离子二次电池在充电过程中，正负极电位差不断升高，当该电位差达到 4.5V 及 4.5V 以上时，该非水有机电解液添加剂将先于有机溶剂被氧化分解，其六元环开裂，在正极活性材料表面形成保护膜，覆盖正极活性材料表面的活性位点，阻断正极活性材料表面上活性位点与非水有机电解液的直接接触，减少正极活性材料对非水有机电解液的氧化作用，从而提高高电压下锂离子二次电池的循环性能，以及避免锂离子二次电池体积膨胀以及放电容量下降的情况。此外本发明第一方面提供的非水有机电解液添加剂形成的保护膜厚度在 20~30nm 间，在不影响锂离子二次电池内阻的前提下，还便于 Li^+ 传导，以及该非水有机电解液添加剂在高电压锂离子二次电池环境下稳定性好。

第二方面，本发明实施例提供了一种非水有机电解液添加剂的制备方法，包

括以下步骤:

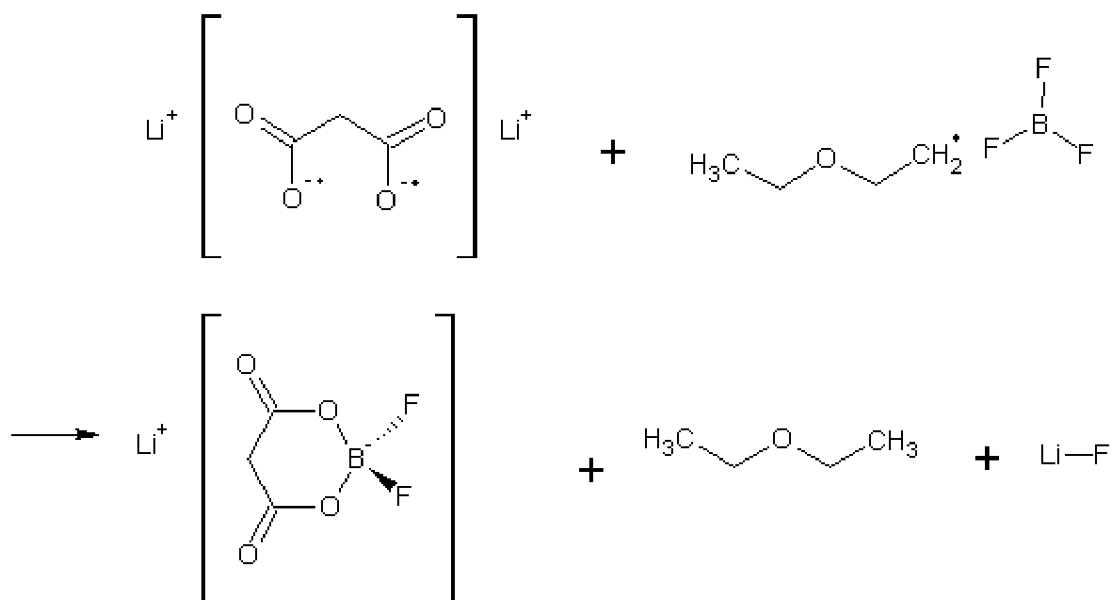
按摩尔比为1: 1将化学结构式如(II)所示的R基丙二酸锂与乙醚三氟化硼络合物 $\text{BF}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 混合, 在密封反应器内于50~150℃下恒温20~24h, 待反应结束后冷却至室温, 过滤除去未反应的R基丙二酸锂和反应后生成的氟化锂固体, 将滤液减压浓缩、冷却结晶, 再用碳酸二甲酯进行重结晶, 制得化学结构式如式(I)所示的一种非水有机电解液添加剂,



式(I)中和式(II)中R为H、卤素或者R为 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的: 烷基、烯烷基、炔烷基、烷氧基、含有卤素的烷基、含有卤素的烯烷基、含有卤素的炔烷基和含有卤素的烷氧基中的一种。

优选地, 所述R为H、F、 CH_3 、 CH_2F 、 CH_2CH_3 或 OCH_2CH_3 。

R基丙二酸锂与乙醚三氟化硼络合物 $\text{BF}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 恒温反应, 反应生成目标产物、乙醚和白色沉淀物氟化锂(LiF), 其反应过程以R基为H示例如下。

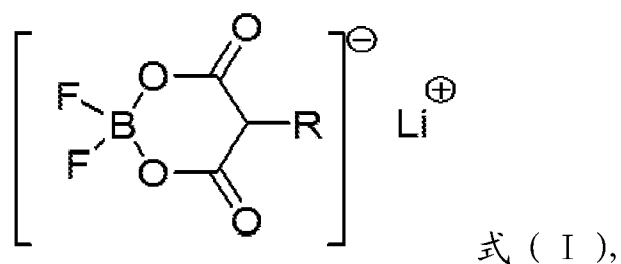


反应结束后过滤可除去未反应的 R 基丙二酸锂和反应后生成的氟化锂固体，反应生成的乙醚沸点较低（大约在 35℃），挥发成气体易于分离。

优选地，在密封反应器内于 75℃ 下恒温 24h。该温度下即利于反应的进行，又能有效的控制反应产物的挥发，因此有利于获得高纯度的反应产物。

本发明实施例第二方面提供的一种非水有机电解液添加剂的制备方法提供了一种新型的非水有机电解液添加剂。

第三方面，本发明实施例提供了一种非水有机电解液，包括：锂盐、非水有机溶剂和非水有机电解液添加剂，所述非水有机电解液添加剂的化学结构式如式（I）所示：



其中 R 为 H、卤素或者 R 为 C₁~C₁₀ 的：烷基、烯烷基、炔烷基、烷氧基、含有卤素的烷基、含有卤素的烯烷基、含有卤素的炔烷基和含有卤素的烷氧基中的一种。

优选地, 所述 R 为 H、F、CH₃、CH₂F、CH₂CH₃ 或 OCH₂CH₃。

其中, 锂盐作为载体, 用以保证锂离子二次电池中锂离子的基本运行。优选地, 锂盐选自 LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiPF₃(CF₂CF₃)₃、LiCF₃SO₃ 和 LiBOB (双草酸硼酸锂) 中的一种或几种。优选地, 锂盐在非水有机电解液中的终浓度为 0.5~1.5mol/L。

非水有机溶剂选自碳酸酯及其卤代衍生物、酯、醚和酮中的一种或几种。优选地, 非水有机溶剂选自碳酸乙烯酯 (Ethylene Carbonate, 简称 EC)、碳酸丙烯酯 (Propylene Carbonate, 简称 PC)、γ-丁内酯、二甲基碳酸酯 (DMC)、甲基乙基碳酸酯 (EMC)、甲酸甲酯、甲酸乙酯和乙酸甲酯中的一种或几种。

优选地, 按质量分数计, 非水有机溶剂占非水有机电解液的 80~99.9%, 非水有机电解液添加剂占非水有机电解液的 0.1~20%。

更优选地, 按质量分数计, 非水有机溶剂占非水有机电解液的 90~98%, 非水有机电解液添加剂占非水有机电解液的 2~10%。

为了满足非水有机电解液在特定情形下的应用需求, 优选地, 非水有机电解液还包括功能助剂, 所述功能助剂为高温添加剂、阻燃添加剂或过充添加剂。

更优选地, 所述高温添加剂选自 1, 3 丙磺酸内酯、碳酸乙烯酯(FEC)和四氟硼酸锂(LiBF₄)中的一种或几种, 所述阻燃添加剂选自磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三苯酯、磷酸三丁酯和磷腈类化合物中的一种或几种, 所述过充添加剂选自联苯和环己基苯中的一种或几种。

更优选地, 按质量分数计, 功能助剂占非水有机电解液的 0.1~15%。

本发明实施例第三方面提供的一种非水有机电解液含有上述非水有机电解液添加剂, 因此能够满足 4.5V 及以上高电压锂离子二次电池用, 具有优异的化学稳定性和电化学稳定性, 可避免高电压下锂离子二次电池产气膨胀的现象,

以及提高高电压下锂离子二次电池的循环性能和放电容量。

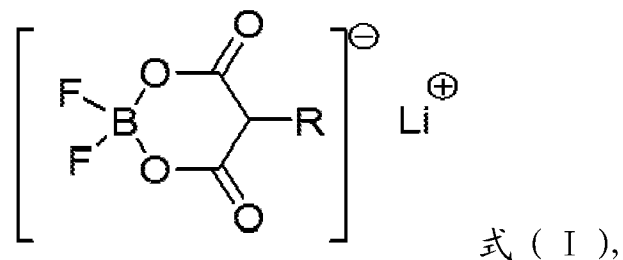
第四方面，本发明实施例提供了一种锂离子二次电池，包括：

正极，正极包括能嵌入或脱出锂离子的正极活性材料；

负极，负极包括能嵌入或脱出锂离子的负极活性材料；

隔膜；

非水有机电解液，包括：锂盐、非水有机溶剂和非水有机电解液添加剂，所述非水有机电解液添加剂的化学结构式如式（I）所示：



其中 R 为 H、卤素或者 R 为 C₁~C₁₀ 的：烷基、烯烃基、炔烃基、烷氧基、含有卤素的烷基、含有卤素的烯烃基、含有卤素的炔烃基和含有卤素的烷氧基中的一种。

优选地，所述 R 为 H、F、CH₃、CH₂F、CH₂CH₃ 或 OCH₂CH₃。

所述非水有机电解液如本发明实施例第三方面所述，此处不再赘述。

优选地，所述正极活性材料在 4.5V 及 4.5V 以上电压下在充放电脱嵌锂离子时具有高的脱嵌锂平台。更优选地，所述正极活性材料选自 LiCoPO₄、LiNiPO₄、Li₃V₂PO₄ 和 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 中的一种或几种。

所述正极活性材料还可以为尖晶石结构材料 LiMn_xNi_yO₄ 和层状固溶体材料 zLi₂MnO₃*(1-z)LiMO₂ 的混合物，其通式表达为

$$p(\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_4) * q[z\text{Li}_2\text{MnO}_3 * (1-z)\text{LiMO}_2]$$

(0<p<1, 0<q<1, p+q=1; 0<x<2, 0<y<1, x+y=2; 0<z<1, M 可以选择 Co、

Ni)。其中， $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_4$ 具有尖晶石结构，在充放电脱嵌锂离子时表现出很高的脱嵌锂平台。 $z\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-z)\text{LiMO}_2$ 为锰系多元混合材料，具有良好的稳定特性。在充电至相对于金属锂电位 4.5V 及以上的高电位时，材料结构表现稳定，配备上述非水有机电解液后在满充电高电压下使用具有良好的高温储存特性和安全性。

本发明实施例第四方面提供的一种锂离子二次电池的形式不限，可以为方形、圆柱或软包电池，无论是卷绕式还是叠片式，该锂离子二次电池具有高能量密度、良好的循环性能和放电容量。

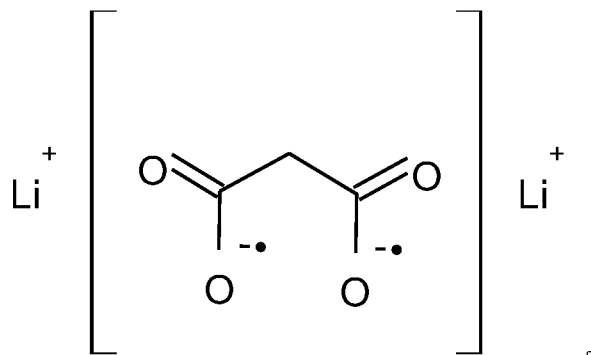
该锂离子二次电池的制备方法为：将正极、负极和隔膜制成电池极芯，注入所述非水有机电解液，得到锂离子二次电池。所述锂离子二次电池的制备方法简易可行。

本发明实施例的优点将会在下方的说明书中部分阐明，一部分根据说明书是显而易见的，或者可以通过本发明实施例的实施而获知。

具体实施方式

以下所述是本发明实施例的优选实施方式，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实施例的保护范围。

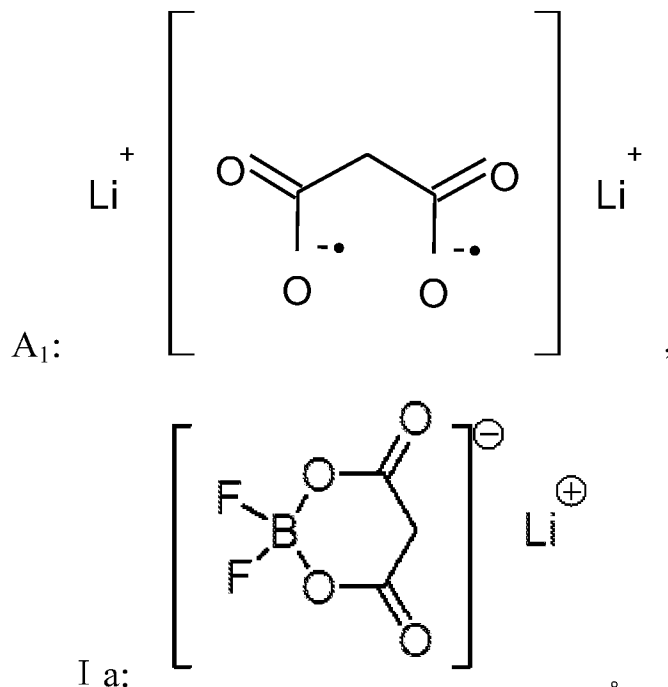
本发明实施例中原料丙二酸锂及其衍生物从苏州亚科化学试剂股份有限公司商家购买获得。



实施例一

一种非水有机电解液添加剂的制备方法，包括以下步骤：

按摩尔比为 1:1 将物质 A₁ 丙二酸锂与乙醚三氟化硼络合物 BF₃O(CH₂CH₃)₂ 混合，在密封反应器内于 70℃ 下恒温 24h，待反应结束后冷却至室温，过滤除去未反应的物质 A₁ 丙二酸锂和反应后生成的氟化锂固体，将滤液减压浓缩、冷却结晶，再用碳酸二甲酯进行重结晶，制得化学结构式如式 (I a) 所示的一种非水有机电解液添加剂，



针对本发明实施例制得的一种非水有机电解液添加剂 I a，元素分析的理论值和实验值为 99.95% 和 99.72%，从元素分析结果可知，其中碳元素、氧元素、氟元素和锂元素的理论值和实验值基本相符，各元素含量分别为：

23.97%(23.84%)、42.63%(42.43%)、22.65%(22.49%)、4.00%(3.99%)。

一种非水有机电解液的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 1M 锂盐 LiPF_6 溶于非水有机溶剂中，非水有机溶剂为碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 按质量比为 1: 1: 1 的比例混合而成的混合溶剂，然后加入如本实施例前文制得的非水有机电解液添加剂 I a，以及加入功能助剂 1, 3 丙磺酸内酯和磷酸三丁酯，按质量分数计，非水有机电解液添加剂 I a、功能助剂 1, 3 丙磺酸内酯和磷酸三丁酯分别占非水有机电解液的 3%、2%和 3%，制得非水有机电解液 A。

下面以方形卷绕式锂离子二次软包电池（型号为 423450-800mAh）的制作为例，对本发明实施例锂离子二次电池的制备方法进行说明。

正极片的制备

本发明实施例选用的正极活性材料是 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 和 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNiO}_2$ 以质量比为 9:1 混合的材料，配料前采用固相球磨法使混合体分散均匀。将分散好的正极活性材料、导电剂炭黑粉末材料和粘结剂 PVDF 粉末材料再按照质量比 85:10:5 进行混合，然后加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液制备成油系浆料，最后将浆料涂覆在铝集流体两面，制成锂离子二次电池正极片。

负极片的制备

将负极活性材料人造石墨粉末、粘结剂羧甲基纤维素 (CMC)、粘结剂苯乙烯丁二烯橡胶 (SBR) 乳液按照质量比 100:3:2 进行混合，然后加入去离子水制备成水系负极浆料，最后将浆料涂覆在铜集流体两面，制成锂离子二次电池负极片，负极片容量设计为正极片容量的 1.2 倍。

非水有机电解液采用本发明实施例前文制得的非水有机电解液 A。

锂离子二次电池的制作

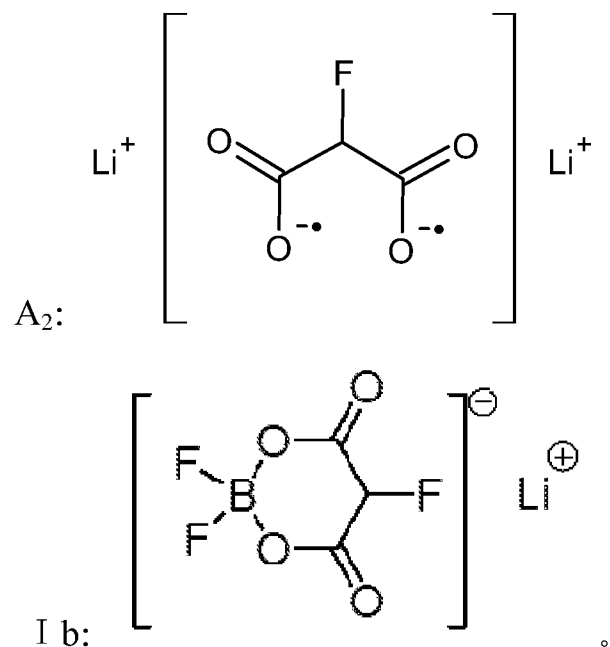
将聚丙烯和聚乙烯组成的复合隔膜放入上述制备的正极极片和负极极片之间，如三明治结构，然后一起卷制成 423450 方型电池极芯，最后完成方形卷绕软包电池，最后注入非水有机电解液 A，得到锂离子二次电池 A。

对于锂离子二次电池，无论是方形还是圆柱或软包电池，也无论是卷绕式还是叠片式，采用上述锂离子二次电池制备方法都能取得相同的效果。

实施例二

一种非水有机电解液添加剂的制备方法，包括以下步骤：

按摩尔比为 1: 1 将物质 A₂ (F 代丙二酸锂) 与乙醚三氟化硼络合物 BF₃O(CH₂CH₃)₂ 混合，在密封反应器内于 50℃ 下恒温 24h，待反应结束后冷却至室温，过滤除去未反应的物质 A₂ (F 代丙二酸锂) 和反应后生成的氟化锂固体，将滤液减压浓缩、冷却结晶，再用碳酸二甲酯进行重结晶，制得化学结构式如式 (I b) 所示的一种非水有机电解液添加剂，



针对本发明实施例制得的一种非水有机电解液添加剂 I b，元素分析的理论值和实验值为 99.95% 和 99.65%，从元素分析结果可知，其中碳元素、氧元素、

氟元素和锂元素的理论值和实验值基本相符，各元素含量分别为：23.97%(23.74%)、42.63%(42.53%)、22.65%(22.49%)、4.00%(4.00%)。

一种非水有机电解液的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 1M 锂盐 LiBF_4 溶于非水有机溶剂中，非水有机溶剂为碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 按质量比为 1: 1: 1 的比例混合而成的混合溶剂，然后加入如本实施例前文制得的非水有机电解液添加剂 I b，以及加入功能助剂 1, 3 丙磺酸内酯和磷酸三丁酯，按质量分数计，非水有机电解液添加剂 I b、功能助剂 1, 3 丙磺酸内酯和磷酸三丁酯分别占非水有机电解液的 5%、2%和 3%，制得非水有机电解液 B。

正极片的制备

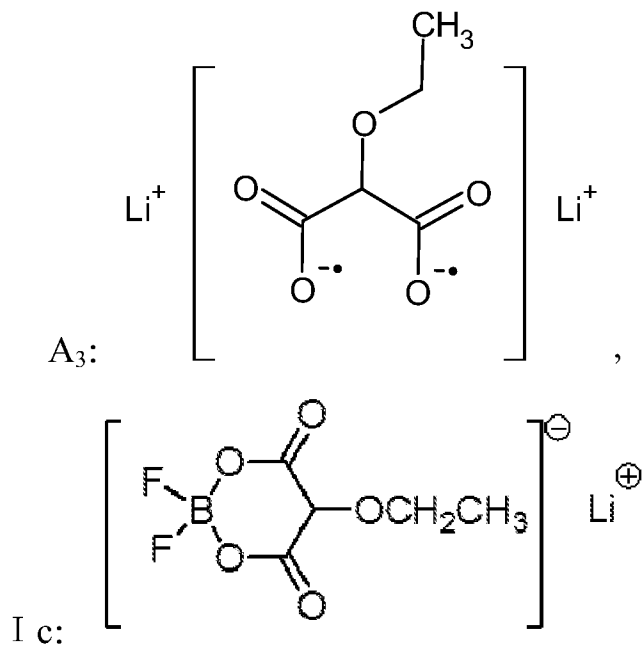
将正极活性材料 LiMn_2O_4 、导电剂炭黑粉末材料和粘结剂 PVDF 粉末材料再按照质量比 85:10:5 进行混合，然后加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液制备成油系浆料，最后将浆料涂覆在铝集流体两面，制成锂离子二次电池正极片。

其它按同实施例一的锂离子二次电池的制作方法，制得锂离子二次电池 B。

实施例三

一种非水有机电解液添加剂的制备方法，包括以下步骤：

按摩尔比为 1: 1 将物质 A_3 乙氧基丙二酸锂与乙醚三氟化硼络合物 $\text{BF}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 混合，在密封反应器内于 150°C 下恒温 20h，待反应结束后冷却至室温，过滤除去未反应的物质 A_3 乙氧基丙二酸锂和反应后生成的氟化锂固体，将滤液减压浓缩、冷却结晶，再用碳酸二甲酯进行重结晶，制得化学结构式如式 (I c) 所示的一种非水有机电解液添加剂，



针对本发明实施例制得的一种非水有机电解液添加剂 I c，元素分析的理论值和实验值为 99.95%和 99.32%，从元素分析结果可知，其中碳元素、氧元素、氟元素和锂元素的理论值和实验值基本相符，各元素含量分别为：23.97%(23.94%)、42.63%(42.40%)、22.65%(22.44%)、4.00%(3.89%)。

一种非水有机电解液的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 1.2M 锂盐 $LiPF_6$ 溶于非水有机溶剂中，非水有机溶剂为碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 按质量比为 1: 1: 1 的比例混合而成的混合溶剂，然后加入如本实施例前文制得的非水有机电解液添加剂 I c，以及加入功能助剂 1, 3 丙磺酸内酯和磷酸三丁酯，按质量分数计，非水有机电解液添加剂 I c、功能助剂 1, 3 丙磺酸内酯和磷酸三丁酯分别占非水有机电解液的 10%、2%和 3%，制得非水有机电解液 C。

正极片的制备

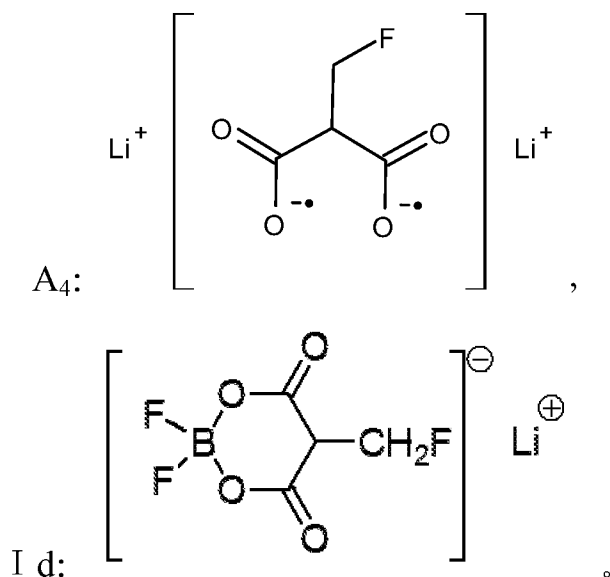
将正极活性材料 $LiCoPO_4$ 、导电剂炭黑粉末材料和粘结剂 PVDF 粉末材料再按照质量比 85:10:5 进行混合，然后加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液制备成油系浆料，最后将浆料涂覆在铝集流体两面，制成锂离子二次电池正极片。

其它按同实施例一的锂离子二次电池的制作方法，制得锂离子二次电池 C。

实施例四

一种非水有机电解液添加剂的制备方法，包括以下步骤：

按摩尔比为 1: 1 将物质 A₄ (F 代甲基丙二酸锂) 与乙醚三氟化硼络合物 BF₃O(CH₂CH₃)₂ 混合，在密封反应器内于 100℃ 下恒温 24h，待反应结束后冷却至室温，过滤除去未反应的物质 A₄ (F 代甲基丙二酸锂) 和反应后生成的氟化锂固体，将滤液减压浓缩、冷却结晶，再用碳酸二甲酯进行重结晶，制得化学结构式如式 (I d) 所示的一种非水有机电解液添加剂，



针对本发明实施例制得的一种非水有机电解液添加剂 I d，元素分析的理论值和实验值为 99.95% 和 99.65%，从元素分析结果可知，其中碳元素、氧元素、氟元素和锂元素的理论值和实验值基本相符各元素含量分别为：23.97%(23.87%)、42.63%(42.48%)、22.65%(22.52%)、4.00%(4.01%)。

一种非水有机电解液的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 1.5M 锂盐 LiClO₄ 溶于非水有机溶剂中，非水有机溶剂为甲酸甲酯、甲酸乙酯和乙酸甲酯按质量比为 1: 1: 1 的比例混合而成的混合溶剂，然后加入如本实施例前文制得的非水有机电解液添加剂 I d，以及加入功能助剂碳酸乙

烯脂(FEC)和磷酸三苯酯,按质量分数计,非水有机电解液添加剂 I d、功能助剂碳酸乙烯脂(FEC)和磷酸三苯酯分别占非水有机电解液的 0.1%、0.05%和 0.05%,制得非水有机电解液 D。

正极片的制备

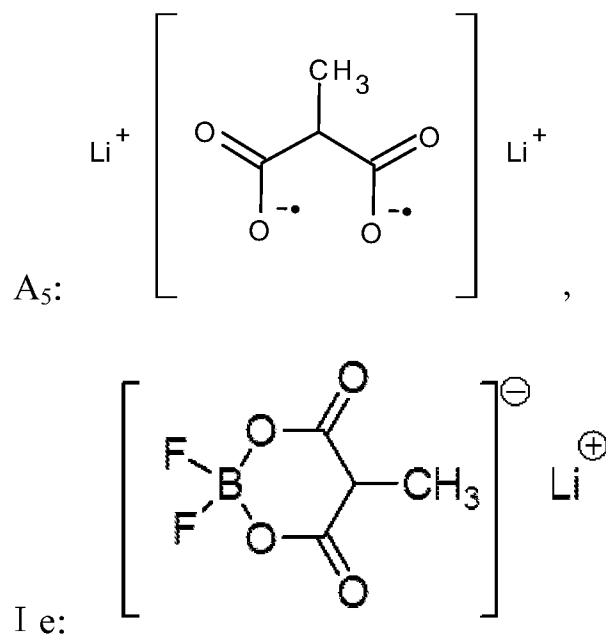
将正极活性材料 LiNiPO_4 、导电剂炭黑粉末材料和粘结剂 PVDF 粉末材料再按照质量比 85:10:5 进行混合，然后加入 N-甲基吡咯烷酮（NMP）溶液制备成油系浆料，最后将浆料涂覆在铝集流体两面，制成锂离子二次电池正极片。

其它按同实施例一的锂离子二次电池的制作方法，制得锂离子二次电池 D。

实施例五

一种非水有机电解液添加剂的制备方法，包括以下步骤：

按摩尔比为 1: 1 将物质 A₅ 甲基丙二酸锂与乙醚三氟化硼络合物 BF₃O(CH₂CH₃)₂ 混合, 在密封反应器内于 120℃ 下恒温 20h, 待反应结束后冷却至室温, 过滤除去未反应的物质 A₅ 甲基丙二酸锂和反应后生成的氟化锂固体, 将滤液减压浓缩、冷却结晶, 再用碳酸二甲酯进行重结晶, 制得化学结构式如式 (I e) 所示的一种非水有机电解液添加剂,



针对本发明实施例制得的一种非水有机电解液添加剂 I e, 元素分析的理论值和实验值为 99.95%和 99.68%, 从元素分析结果可知, 其中碳元素、氧元素、氟元素和锂元素的理论值和实验值基本相符, 各元素含量分别为: 23.97%(23.81%)、42.63%(42.59%)、22.65%(22.59%)、4.00%(3.99%)。

一种非水有机电解液的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 将 0.5M 锂盐 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 溶于非水有机溶剂中, 非水有机溶剂为碳酸丙烯酯(PC), 然后加入如本实施例前文制得的非水有机电解液添加剂 I e, 以及加入功能助剂四氟硼酸锂(LiBF_4)、磷酸三甲酯和联苯, 按质量分数计, 非水有机电解液添加剂 I e、功能助剂四氟硼酸锂(LiBF_4)、磷酸三甲酯和联苯分别占非水有机电解液的 20%、2%、2%和 3%, 制得非水有机电解液 E。

正极片的制备

将正极活性材料 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{PO}_4$ 、导电剂炭黑粉末材料和粘结剂 PVDF 粉末材料再按照质量比 85:10:5 进行混合, 然后加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液制备成油系浆料, 最后将浆料涂覆在铝集流体两面, 制成锂离子二次电池正极片。

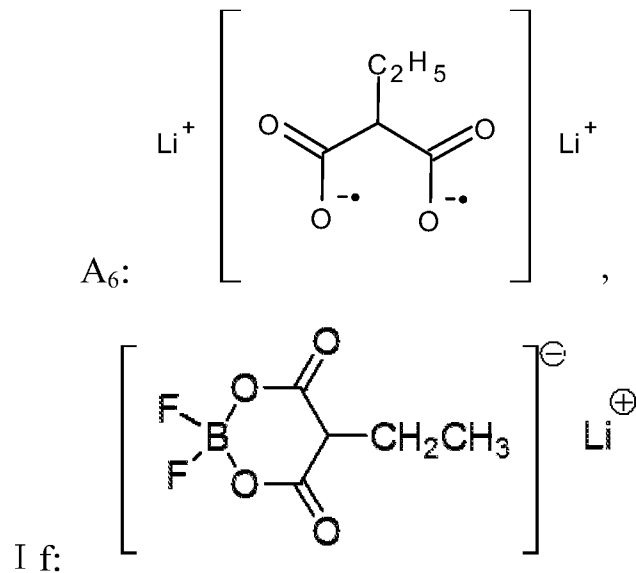
其它按同实施例一的锂离子二次电池的制作方法, 制得锂离子二次电池 E。

实施例六

一种非水有机电解液添加剂的制备方法, 包括以下步骤:

按摩尔比为 1: 1 将物质 A_6 乙基丙二酸锂与乙醚三氟化硼络合物 $\text{BF}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 混合, 在密封反应器内于 60℃下恒温 24h, 反应结束后冷却至室温, 过滤除去未反应的物质 A_6 乙基丙二酸锂和反应后生成的氟化锂固体, 将滤液减压浓缩、冷却结晶, 再用碳酸二甲酯进行重结晶, 制得一种非水有机电解液添加剂 I f,

17



针对本发明实施例制得的一种非水有机电解液添加剂 I f, 元素分析的理论值和实验值为 99.95%和 99.66%, 从元素分析结果可知, 其中碳元素、氧元素、氟元素和锂元素的理论值和实验值基本相符, 各元素含量分别为: 23.97%(23.88%)、42.63%(42.58%)、22.65%(22.41%)、4.00%(3.99%)。

一种非水有机电解液的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 将 1M 锂盐 LiBOB 溶于非水有机溶剂中, 非水有机溶剂为 γ -丁内酯, 然后加入如本实施例前文制得的非水有机电解液添加剂 I f, 以及加入功能助剂 1, 3 丙磺酸内酯、磷酸三甲酯和环己基苯, 按质量分数计, 非水有机电解液添加剂 I f、功能助剂 1, 3 丙磺酸内酯、磷酸三甲酯和环己基苯分别占非水有机电解液的 2%、5%、5%和 5%, 制得非水有机电解液 F。

正极片的制备

将正极活性材料 LiMn_2O_4 、导电剂炭黑粉末材料和粘结剂 PVDF 粉末材料再按照质量比 85:10:5 进行混合, 然后加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液制备成油系浆料, 最后将浆料涂覆在铝集流体两面, 制成锂离子二次电池正极片。

其它按同实施例一的锂离子二次电池的制作方法, 制得锂离子二次电池 F。

对比例一

将 1M 锂盐 LiPF_6 溶于非水有机溶剂中，非水有机溶剂为碳酸乙烯酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）和碳酸二甲酯（DMC）按质量比为 1: 1: 1 的比例混合而成的混合溶剂，然后加入功能助剂 1, 3 丙磺酸内酯和磷酸三丁酯，按质量分数计，功能助剂 1, 3 丙磺酸内酯和磷酸三丁酯分别占非水有机电解液的 2%和 3%，制得非水有机电解液。将配制好的非水有机电解液注入到已经制作好的方形卷绕式锂离子二次软包电池（型号为 423450，800mAh）中，记为对比例一。

对比例二

将 1M 锂盐 LiPF_6 溶于非水有机溶剂中，非水有机溶剂为碳酸乙烯酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）和碳酸二甲酯（DMC）按质量比为 1: 1: 1 的比例混合而成的混合溶剂，然后加入功能助剂 1, 3 丙磺酸内酯、磷酸三丁酯、高电压添加剂二氟草酸硼酸锂（LiODFB）（已商业化），按质量分数计，功能助剂 1, 3 丙磺酸内酯、磷酸三丁酯和高电压添加剂二氟草酸硼酸锂（LiODFB）分别占非水有机电解液的 2%、3%和 3.5%，制得非水有机电解液。将配制好的非水有机电解液注入到已经制作好的方形卷绕式锂离子二次软包电池（型号为 423450，800mAh）中，记为对比例二。

以上实施例和对比例中制得的锂离子二次电池为实验电池，进行老化等工序后，在 3.0~4.9V 电压区间内以 0.5C 的电流进行循环性能测试，测试结果如表 1 所示。

表1、4.9V下锂离子二次电池300周循环性能、内阻变化率和尺寸变化率

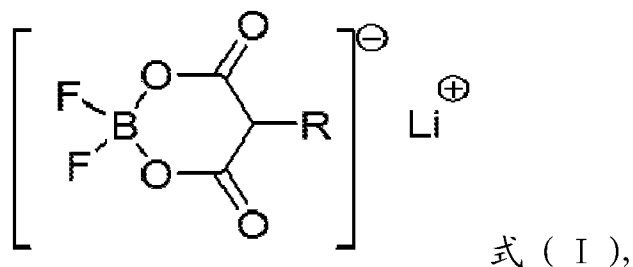
电池序号	循环300周性能	内阻变化率	尺寸变化率
锂离子二次电池A测试一	79.8%	35.2%	13.2%
锂离子二次电池A测试二	78.9%	34.8%	11.9%
锂离子二次电池B测试一	80.3%	29.9%	11.7%
锂离子二次电池B测试二	81.0%	28.9%	12.8%

锂离子二次电池C测试一	83.8%	28.5%	11.9%
锂离子二次电池C测试二	82.7%	29.1%	10.5%
锂离子二次电池D测试一	89.5%	19.8%	3.5%
锂离子二次电池D测试二	90.1%	18.9%	4.1%
锂离子二次电池E测试一	88.5%	19.7%	3.9%
锂离子二次电池E测试二	87.9%	17.9%	3.2%
锂离子二次电池F测试一	83.3%	28.2%	10.5%
锂离子二次电池F测试二	82.9%	29.1%	11.2%
对比例一测试一	65.7%	58.9%	25.3%
对比例一测试二	63.2%	60.5%	27.9%
对比例二测试一	72.2%	48.5%	18.8%
对比例二测试二	69.8%	49.8%	19.6%

测试结果显示, 添加了本发明实施例第一方面提供的非水有机电解液添加剂的锂离子二次电池性能得到明显改善, 经过 300 周循环后, 保持率可达到 80% 及以上。相比之下, 未添加非水有机电解液添加剂的锂离子二次电池在循环 300 周后容量保持率仅剩余 65% 左右。这说明, 本发明实施例第一方面提供的非水有机电解液添加剂改善了锂离子二次电池在高电压下的循环性能, 其原因在该非水有机电解液添加剂先于有机溶剂被氧化分解, 其六元环开裂, 在正极活性材料表面形成保护膜, 覆盖正极活性材料表面的活性位点, 阻断正极活性材料表面上活性位点与非水有机电解液的直接接触, 减少正极活性材料对非水有机电解液的氧化作用, 从而提高高电压下锂离子二次电池的循环性能, 以及避免锂离子二次电池体积膨胀以及放电容量下降的情况。此外本发明第一方面提供的非水有机电解液添加剂形成的保护膜厚度在 20~30nm 间, 在不影响锂离子二次电池内阻的前提下, 还便于 Li^+ 传导, 以及该非水有机电解液添加剂在高电压锂离子二次电池环境下稳定性好。

权 利 要 求

1、一种非水有机电解液添加剂，其特征在于，所述非水有机电解液添加剂的化学结构式如式（I）所示：

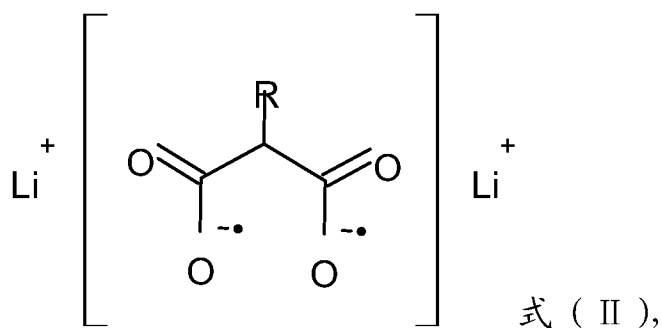


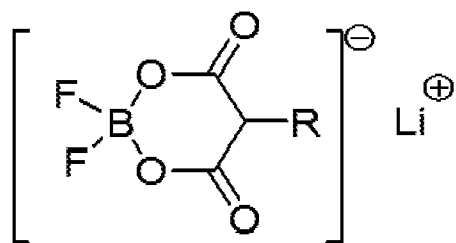
其中 R 为 H、卤素或者 R 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的：烷基、烯烃基、炔烃基、烷氧基、含有卤素的烷基、含有卤素的烯烃基、含有卤素的炔烃基和含有卤素的烷氧基中的一种。

2、如权利要求 1 所述的一种非水有机电解液添加剂，其特征在于，所述 R 为 H、F、 CH_3 、 CH_2F 、 CH_2CH_3 或 OCH_2CH_3 。

3、一种非水有机电解液添加剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

按摩尔比为 1: 1 将化学结构式如（II）所示的 R 基丙二酸锂与乙醚三氟化硼络合物 $\text{BF}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 混合，在密封反应器内于 $50\sim 150^\circ\text{C}$ 下恒温 $20\sim 24\text{h}$ ，反应结束后冷却至室温，过滤除去未反应的 R 基丙二酸锂和反应后生成的氟化锂固体，将滤液减压浓缩、冷却结晶，再用碳酸二甲酯进行重结晶，制得化学结构式如式（I）所示的一种非水有机电解液添加剂，





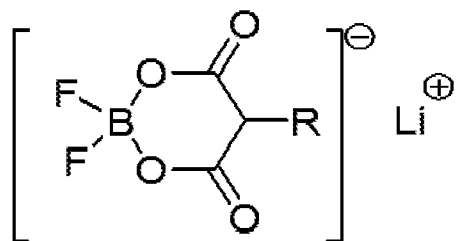
式 (I),

式 (I) 中和式 (II) 中 R 为 H、卤素或者 R 为 $C_1 \sim C_{10}$ 的: 烷基、烯烷基、炔烷基、烷氧基、含有卤素的烷基、含有卤素的烯烷基、含有卤素的炔烷基和含有卤素的烷氧基中的一种。

4、如权利要求 3 所述的一种非水有机电解液添加剂的制备方法, 其特征在于, 所述 R 为 H、F、 CH_3 、 CH_2F 、 CH_2CH_3 或 OCH_2CH_3 。

5、如权利要求 3 所述的一种非水有机电解液添加剂的制备方法, 其特征在于, 在所述密封反应器内于 $75^\circ C$ 下恒温 24h。

6、一种非水有机电解液, 其特征在于, 包括: 锂盐、非水有机溶剂和非水有机电解液添加剂, 所述非水有机电解液添加剂的化学结构式如式 (I) 所示:



式 (I),

其中 R 为 H、卤素或者 R 为 $C_1 \sim C_{10}$ 的: 烷基、烯烷基、炔烷基、烷氧基、含有卤素的烷基、含有卤素的烯烷基、含有卤素的炔烷基和含有卤素的烷氧基中的一种。

7、如权利要求 6 所述的一种非水有机电解液, 其特征在于, 所述 R 为 H、F、 CH_3 、 CH_2F 、 CH_2CH_3 或 OCH_2CH_3 。

8、如权利要求 6 所述的一种非水有机电解液, 其特征在于, 按质量分数计, 所述非水有机溶剂占所述非水有机电解液的 80~99.9%, 所述非水有机电解液添

加剂占所述非水有机电解液的 0.1~20%。

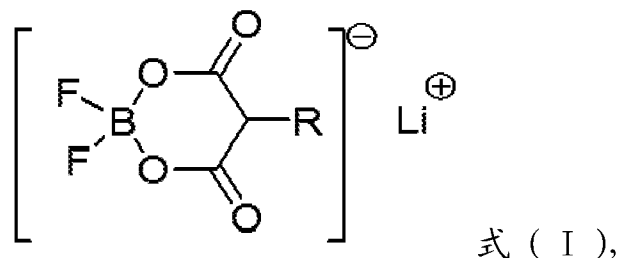
9、一种锂离子二次电池，其特征在于，包括：

正极，正极包括能嵌入或脱出锂离子的正极活性材料；

负极，负极包括能嵌入或脱出锂离子的负极活性材料；

隔膜；

非水有机电解液，所述非水有机电解液包括：锂盐、非水有机溶剂和非水有机电解液添加剂，所述非水有机电解液添加剂的化学结构式如式（I）所示：



其中 R 为 H、卤素或者 R 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的：烷基、烯烃基、炔烃基、烷氧基、含有卤素的烷基、含有卤素的烯烃基、含有卤素的炔烃基和含有卤素的烷氧基中的一种。

10、如权利要求 9 所述的一种锂离子二次电池，其特征在于，所述正极活性材料选自 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中的一种或几种，或者正极活性材料为尖晶石结构材料 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_4$ 和层状固溶体材料 $z\text{Li}_2\text{MnO}_3*(1-z)\text{LiMO}_2$ 的混合物，其通式表达为

$$p(\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_4)*q[z\text{Li}_2\text{MnO}_3*(1-z)\text{LiMO}_2]$$

($0<p<1$, $0<q<1$, $p+q=1$; $0<x<2$, $0<y<1$, $x+y=2$; $0<z<1$, M 为 Co 或 Ni)。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/073485

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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)

IPC: H01M, H01B, H01G

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, CNKI, CA, WPI, EPODOC, CNTXT, SIPOABS: HUAWEI, fluorine, malonic acid lithium, boron trifluoride etherate, boron trifluoride diethyl etherate, lithium dichromate, dimethyl carbonate, boron, boraxine, borate, electrolyte, non aqueous, anion, batteries

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-44883 A (MITSUI CHEMICALS INC.), 25 February 2010 (25.02.2010), description, paragraphs 275, 532-553 and 571-588	1-2, 6-10
X	JP 4423888 B2 (SONY CORP.), 03 March 2010 (03.03.2010), description, paragraphs 7-77	1-2, 6-10
X	CN 101606265 A (SK ENERGY CO., LTD.), 16 December 2009 (16.12.2009), description, page 3, paragraph 2 to page 6, paragraph 4	1-2, 6-10
A	WO 2012/039500 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.), 29 March 2012 (29.03.2012), description, paragraphs 11-64	1-10
A	WO 2012/120846 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION et al.), 13 September 2012 (13.09.2012), description, paragraphs 10-60	1-10
A	JP 2003-272703 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.), 26 September 2003 (26.09.2003), description, paragraphs 11-101	1-10
A	CN 102522590 A (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.), 27 June 2012 (27.06.2012), description 第 6-120 段	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	
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“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
“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	“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 12 August 2013 (12.08.2013)	Date of mailing of the international search report 05 September 2013 (05.09.2013)
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 YAN, Yan Telephone No.: (86-10) 82245217

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2013/073485

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2010-44883 A	25.02.2010	None	
JP 4423888 B2	03.03.2010	JP 2005005115 A	06.01.2005
CN 101606265 A	16.12.2009	KR 100793011 B1	08.01.2008
		WO 2008100091 A1	21.08.2008
		EP 2115806 A1	11.11.2009
		EP 2115806 B1	24.04.2013
		US 2010024204 A1	04.02.2010
		EP 20080712502	14.02.2008
		JP 2011511396 A	07.04.2011
WO 2012/039500 A1	29.03.2012	TW 201232876 A	01.08.2012
		CN 103222100 A	24.07.2013
		EP 2621012 A	31.07.2013
		EP 20110826942	26.09.2011
WO 2012/120846 A1	13.09.2012	JP 2012186011 A	27.09.2012
JP 2003-272703 A	26.09.2003	None	
CN 102522590 A	27.06.2012	WO 2013097474 A1	04.07.2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/073485

CONTINUATION: CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

H01M 10/0567 (2010.01) i

H01M 10/058 (2010.01) i

H01M 10/0525 (2010.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2013/073485

A. 主题的分类

参见附加页

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)

IPC:H01M, H01B, H01G

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,CNKI,CA,WPI,EPODOC,CNTEXT,SIPOABS:华为, 电解液, 硼, 氟, 丙二酸锂, 乙醚三氟化硼, 三氟化硼二乙醚, 三氟化硼二乙基醚, 二酸锂, 碳酸二甲酯, boron, boraxine, borate, electrolyte, non aqueous, anion, batteries

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
X	JP 2010-44883 A(MITSUI CHEMICALS INC.) 25.2 月 2010 (25.02.2010) 说明书第 275,532-553,571-588 段	1-2,6-10
X	JP 特许第 4423888 号 B2(SONY CORP.) 03.3 月 2010 (03.03.2010) 说明书第 7-77 段	1-2,6-10
X	CN 101606265 A (SK 能源株式会社) 16.12 月 2009(16.12.2009) 说明书第 3 页第 2 段至第 6 页第 4 段	1-2,6-10
A	WO 2012/039500 A1(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 29.3 月 2012 (29.03.2012) 说明书第 11-64 段	1-10
A	WO 2012/120846 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION et al.)13.9 月 2012 (13.09.2012) 说明书第 10-60 段	1-10
A	JP 2003-272703 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 26.9 月 2003 (26.09.2003)说明书第 11-101 段	1-10
A	CN 102522590 A (华为技术有限公司) 27.6 月 2012 (27.06.2012) 说明书第 6-120 段	1-10

☐ 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

12.8 月 2013 (12.08.2013)

国际检索报告邮寄日期

05.9 月 2013 (05.09.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

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

严艳

电话号码: (86-10) 82245217

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/073485

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
JP 2010-44883 A	25.02.2010	无	
JP 特许第 4423888 号 B2	03.03.2010	JP 2005005115 A	06.01.2005
CN 101606265 A	16.12.2009	KR 100793011 B1	08.01.2008
		WO 2008100091 A1	21.08.2008
		EP 2115806 A1	11.11.2009
		EP 2115806 B1	24.04.2013
		US 2010024204 A1	04.02.2010
		EP 20080712502	14.02.2008
		JP 2011511396 A	07.04.2011
WO 2012/039500 A1	29.03.2012	TW 201232876 A	01.08.2012
		CN 103222100 A	24.07.2013
		EP 2621012 A	31.07.2013
		EP 20110826942	26.09.2011
WO 2012/120846 A1	13.09.2012	JP 2012186011 A	27.09.2012
JP 2003-272703 A	26.09.2003	无	
CN 102522590 A	27.06.2012	WO 2013097474 A1	04.07.2013

续：主题的分类：

H01M 10/0567 (2010.01) i

H01M 10/058 (2010.01) i

H01M 10/0525 (2010.01) i