

(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
2020年5月7日 (07.05.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/087667 A1

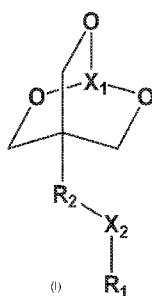
- (51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/120007
- (22) 国际申请日: 2018年12月10日 (10.12.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201811300596.1 2018年11月1日 (01.11.2018) CN
- (71) 申请人: 惠州市宙邦化工有限公司 (HUIZHOU CAPCHEM CHEMICALS CO., LTD) [CN/CN]; 中国广东省惠州市大亚湾经济开发区石化区 C-3, Guangdong 516081 (CN)。
- (72) 发明人: 曹朝伟 (CAO, Zhaowei); 中国广东省惠州市大亚湾经济开发区石化区 C-3, Guangdong 516081 (CN)。熊德军 (XIONG, Dejun); 中国广东省惠州市大亚湾经济开发区石化区 C-3, Guangdong 516081 (CN)。陈群 (CHEN, Qun); 中国广东省惠州市大亚湾经济开发区石化区 C-3, Guangdong 516081 (CN)。陈雪君 (CHEN, Xuejun); 中国广东省惠州市大亚湾经济开发区石化区 C-3, Guangdong 516081 (CN)。向晓霞 (XIANG, Xiaoxia); 中国广东省惠州市

大亚湾经济开发区石化区 C-3, Guangdong 516081 (CN)。黄佳豪 (HUANG, Jiahao); 中国广东省惠州市大亚湾经济开发区石化区 C-3, Guangdong 516081 (CN)。

- (74) 代理人: 深圳市千纳专利代理有限公司 (SHENZHEN QIANNAN PATENT AGENCY LTD); 中国广东省深圳市福田区深南中路新城大厦西座601-605, Guangdong 518031 (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, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION FOR LITHIUM-ION BATTERY AND LITHIUM-ION BATTERY USING SAME

(54) 发明名称: 一种锂离子电池非水电解液及使用该电解液的锂离子电池



(57) Abstract: A non-aqueous electrolyte solution for a lithium-ion battery, comprising one or more of compounds A represented by formula 1. R_1 is independently selected from a halogen atom or a group containing 1-5 carbon atoms; R_2 is independently selected from a group containing 0-5 carbon atoms; X_1 is independently selected from a phosphorus-oxygen group or a phosphorus atom; and X_2 is independently selected from an oxygen atom, a carboxylate group, a sulfonate group, or a carbonate group. The non-aqueous electrolyte solution for a lithium-ion battery improves the high-temperature cycling performance of a battery and reduces resistance. A lithium-ion battery prepared from the non-aqueous electrolyte solution has excellent high-temperature resistance and excellent cycling performance, thereby effectively avoiding the instability of the lithium-ion battery under high temperature conditions and improving the low- and high-temperature cycling performance of the lithium-ion battery. (I)

(57) 摘要: 一种锂离子电池非水电解液, 包括式1所示的化合物A中的一种或多种, 其中, R_1 独立地选自卤素原子或含1~5个碳原子的基团, R_2 独立地选自含0~5个碳原子的基团; X_1 独立地选自磷氧基团或磷原子; X_2 独立地选自氧原子、羧酸酯基团、磺酸酯基团或碳酸酯基团。该锂离子电池非水电解液提高电池高温循环性能并降低阻抗性, 由上述锂离子电池非水电解液制备得到的锂离子电池具有良好耐高温性能和良好循环性能, 有效避免锂离子电池在高温条件下的不稳定性, 提高锂离子电池的高低温循环性能。(I)

WO 2020/087667 A1

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))。

一种锂离子电池非水电解液及使用该电解液的锂离子电池

技术领域

本发明涉及锂离子电池技术领域，尤其涉及一种锂离子电池非水电解液及使用该电解液的锂离子电池。

背景技术

由于锂离子电池具有高的能量密度、自放电小、无记忆效应、长循环寿命、较宽的工作温度范围及高安全性等特点，被广泛地应用在各种便携电子产品和通讯工具上。随着国家大力倡导新能源和低碳经济的背景下，新能源电动汽车及储能设备对锂电池需求快速增长，使锂离子电池在未来新能源领域具有广阔的应用前景。

在非水电解液锂离子电池中，非水电解液作为正负极之间锂离子输送和传导电流的介质，是决定电池高低温性能的主要因素。电解液的添加剂能通过改善 SEI 膜的质量从而显著提高锂离子电池的容量保持率和循环寿命等性能。在首次充电过程中，添加剂首先在负极表面发生还原分解反应，产生烷氧基锂、碳酸锂、磺酸锂等物质，形成一层良好的钝化 SEI 膜。不溶于电解液的致密 SEI 膜具有良好的热稳定性和化学稳定性，并且能够允许锂离子自由进出电极的同时阻止溶剂分子穿越，从而抑制溶剂分子共插对电极的破坏，提高电池的循环效率和可逆容量等性能。

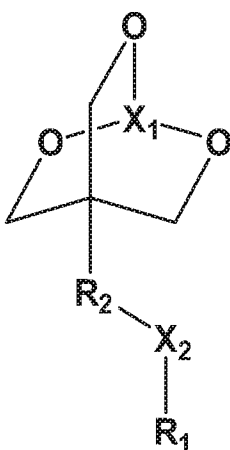
为了提高锂离子电池的各项性能，许多科研者通过在电解液中添加不同的添加剂，如碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯，来改

善电池的各项性能。然而目前常规添加剂难以使电解液兼顾电池的高温性能和低阻抗性能。随着锂离子电池在不同领域的广泛应用，市场对锂离子电池高能量密度、高安全性能提出了更高的要求。现有技术提出通过在电解液中添加磷酸酯与亚乙烯基碳酸酯衍生物和特定的碳酸酯可以改善电池的充放电性能，其中添加双环笼状磷酸酯可以提高电解液的自熄性，但对于电池的高低温循环性能和降低内阻性能无明显改善。因此需要进一步研发一种有效改善高电压锂离子电池高温循环性能并同时兼顾降低阻抗性能，解决其在高温条件下的不稳定，引起电池高温循环性能差，阻抗性能高的问题。

发明内容

本发明提供一种进一步提高电池高温循环性能，兼顾降低阻抗的锂离子电池非水电解液，进一步提供一种包括上述锂离子电池非水电解液的锂离子电池。

根据本发明的第一方面，本发明提供一种锂离子电池非水电解液，包括式 1 所示的化合物 A 中的一种或多种，



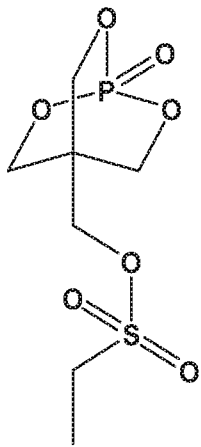
式 1

其中， R_1 独立地选自卤素原子或含 1~5 个碳原子的基团， R_2 独立地选自含 0~5 个碳原子的基团； X_1 独立地选自磷氧基团或磷原子； X_2 独立地选自氧原子、羧酸酯基团、磺酸酯基团或碳酸酯基团。

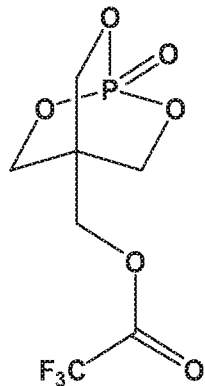
进一步地，所述 R_1 含 1~5 个碳原子的基团选自烷基、卤代烷基、含氧烷基、含硅烷基或含氰基取代的烷基； R_2 所述 0~5 个碳原子的基团选自烷基。

进一步地，所述 R_1 独立地选自氟原子、甲基、烯烷基、炔烷基、苯基、三甲基硅氧基、氰基或三氟甲基。

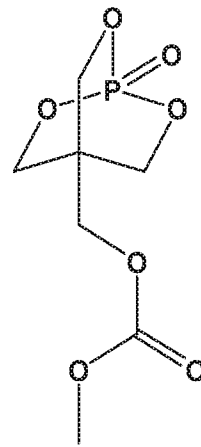
进一步地，所述化合物 A 选自式 11~18 所示化合物，



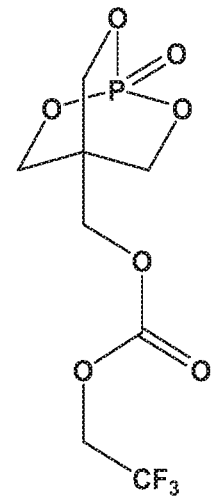
式 11



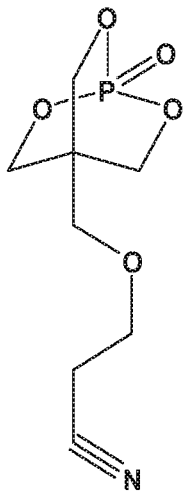
式 12



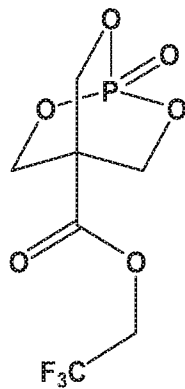
式 13



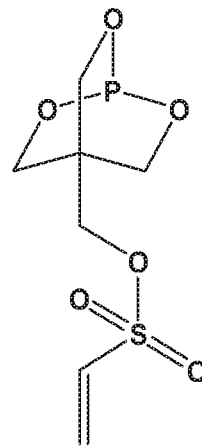
式 14



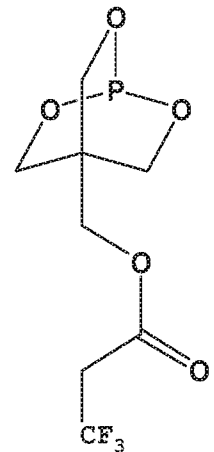
式 15



式 16



式 17



式 18

进一步地，所述化合物 A 的含量相对于所述锂离子电池非水电解液的总质量为 0.1%~5%。

进一步地，所述锂离子电池非水电解液还包括 1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1,3-丙烯磺内酯中的一种或多种；

优选地，所述锂离子电池非水电解液还包括碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯中的一种或多种。

进一步地，所述锂离子电池非水电解液还包括锂盐和非水有机溶剂，所述锂盐选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiDFOB 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 中的一种或多种，所述锂盐相当于非水电解液总质量的 0.1%~15%；所述非水有机溶剂为环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合物，所述环状碳酸酯选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯或碳酸丁烯酯中的一种或多种，所述链状碳酸酯选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯或碳酸甲丙酯中的一种或多种。

根据本发明的第二方面，本发明提供一种锂离子电池，包括正极、负极和置于所述正极与负极之间的隔膜，还包括上述第一方面的锂离子电池非水电解液。

进一步地，所述正极包括正极活性材料，所述正极活性材料选自 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 或 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ 中的一种或多种，其中，M 选自 Fe、Co、Ni、Mn、Mg、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、Sr、V 或 Ti 中的一种或多种，且 $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $x+y+z \leq 1$ 。

进一步地，所述正极活性材料选自 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ，其中 M 选自 Mn、Mg、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、Sr、V 或 Ti 中的一种或多种，且 $0 \leq x < 1$ 。

本发明提供的锂离子电池非水电解液含有化合物 A，在首次充电过程中，所述化合物 A 分子中双环笼状磷酸酯衍生物结构能够优先与溶剂分子发生还原分解反应，其反应产物在电极表面形成一层钝化膜，该钝化膜能够抑制溶剂分子进一步分解。由于双环笼状磷酸酯衍生物结构中的 X_2 容易导致双环磷酸酯分解促使电池负极形成的钝化膜较其它磷酸酯形成的钝化膜稳定性更好。此外，由于形成的钝化膜能够有效阻止溶剂分子、锂盐分子的进一步分解，从而能够明显改善电池的高温循环及高阻抗现象。

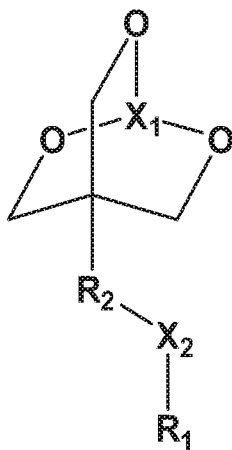
本发明提供的锂离子电池，由于含有上述非水电解液，有效解决锂离子电池存在的循环性能问题，提高锂离子电池的高低温循环性能和降低内

阻性能。

具体实施方式

为了使本发明所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

本发明的一实施例公开了一种锂离子电池非水电解液，包括溶剂、锂盐、非水溶剂以及化合物添加剂，包括结构 1 所示的化合物 A 中的一种或多种，



式 1

本发明的锂离子电池非水电解液中含有结构式 1 所示的化合物，其作用机理推测在首次充电过程中，结构式 1 分子中双环笼状磷酸酯衍生物解耦股能够优先与溶剂分子发生还原分解反应，其反应产物在电极表面形成一层钝化膜，该钝化膜能够抑制溶剂分子进一步分解，由于双环笼状磷酸酯衍生物结构中的 X_2 容易导致双环磷酸酯分解促使电池负极形成的钝化膜较其它磷酸酯形成的钝化膜稳定性更好。此外，由于形成的钝化膜能够有

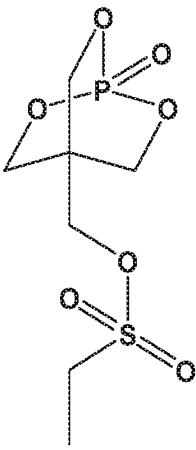
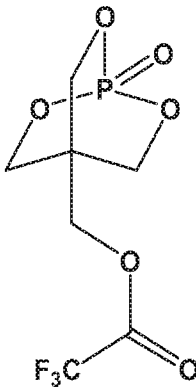
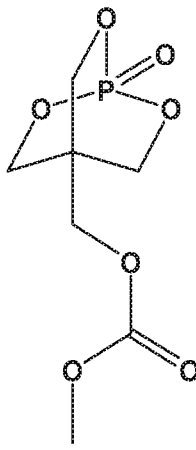
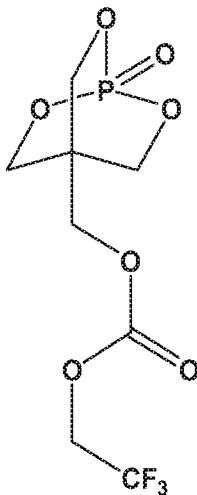
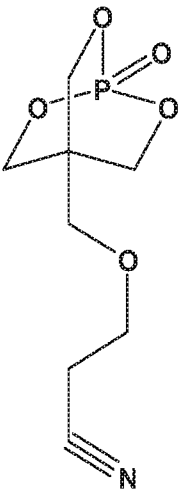
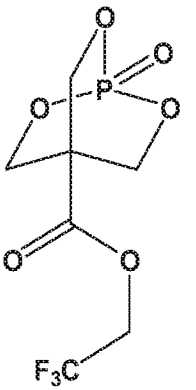
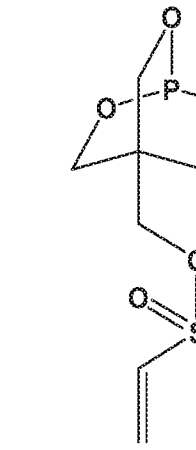
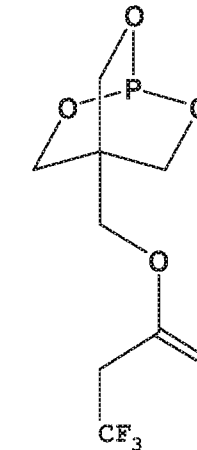
效阻止溶剂分子、锂盐分子的进一步分解，从而能够明显改善电池的高温循环及高阻抗现象。

在一些实施例中， R_1 独立地选自卤素原子或含 1~5 个碳原子的基团， R_2 独立地选自含 0~5 个碳原子的基团； X_1 独立地选自磷氧基团或磷原子； X_2 独立地选自氧原子、羧酸酯基团、磺酸酯基团或碳酸酯基团。

需要进一步说明的是，在 R_1 独立地选自含碳原子的基团的情况下，碳原子的数目控制在 5 个以下（包括 5 个）是有利的。碳原子的数目控制在 5 个以下能够降低电池的阻抗，并且兼顾高温性能和低温性能；然而若是选择碳原子数为 6 以上的含碳原子的基团作为取代基，反而增加电池阻抗，并且对电池的高温性能和抑制气胀产生不利影响，因此本发明不选择碳原子数为 6 以上的含碳原子的基团作为取代基。在本发明中，可供选择的含 1~5 个碳原子的基团优选是烷基、卤代烷基、含氧烷基、含硅烷基或含氰基取代的烷基，例如在本发明的一些优选实施例中，优选氟原子或三氟甲基。在本发明的其它优选实施例中， R_1 独立地选自甲基、烯烷基、炔烷基、苯基、三甲基硅氧基、氰基、氢原子、氟原子的烷基及不饱和烷基。

结构 1 所示的化合物 A 中的示范性化合物在表 1 中示出，但不限制于此。

表 1

| | | | |
|--|--|---|--|
|  |  |  |  |
| 式 11 | 式 12 | 式 13 | 式 14 |
|  |  |  |  |
| 式 15 | 式 16 | 式 17 | 式 18 |

控制式 1 所示的化合物在非水电解液中的含量对于高温性能和低温性能的进一步优化具有有利影响。在本发明的一个优选的实施方案中，式 1 所示的化合物的含量相对于锂离子电池非水电解液的总质量为 0.1%~5%。低于 0.1%时，电解液中的化合物含量过低无法在负极表面形成完整的钝化膜，从而难以明显改善非水电解液电池的高温性能，且电池内阻无明显降低。而超过 5.0%时，负极表面容易形成过厚的 SEI 钝化膜，反而增

加电池内阻，而且电池容量保持率明显劣化。

本发明的锂离子电池非水电解液还可以添加添加剂，如选自 1,3-丙烷磺内酯（1,3-PS）、1,4-丁烷磺内酯（BS）、1,3-丙烯磺内酯（PST）中的一种或多种，还可以进一步优选碳酸亚乙烯酯（VC）、碳酸乙烯亚乙酯（VEC）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）中的一种或多种。这些添加剂能在石墨负极表面形成更稳定的 SEI 膜，从而显著提高了锂离子电池的循环性能。这些添加剂可以按照本领域的一般添加量添加，例如相对于电解液总质量为 0.1.0%-5.0%，优选 0.2%-3.0%，更优选 0.5%-2.0%。

通过实验数据表明：本发明提供的添加剂与上述添加剂联合使用，能够取得比它们单独使用时更优异的效果，推测是它们之间有协同作用，即本发明提供的添加剂与上述添加剂通过协同作用共同改善高压电池高低温循环性能、降低电池阻抗。

所述锂离子电池非水电解液还包括锂盐和非水有机溶剂，在一些实施例中，所述锂盐选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiDFOB 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 中的一种或多种；优选地，所述锂盐选自 LiPF_6 或 LiPF_6 与其它锂盐的混合物，所述锂盐的含量可在较大范围内变动，优选情况下，所述锂离子电池非水电解液中，所述锂盐相当于非水电解液总质量的 0.1%~15%。

所述非水有机溶剂为环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合物。

在更优选的实施例中，所述环状碳酸酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯

或碳酸丁烯酯中的一种或多种，所述链状碳酸酯包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯或碳酸甲丙酯中的一种或多种。

本发明的另一实施例提供了一种锂离子电池，包括正极、负极以及如上所述的锂离子电池非水电解液。

所述正极包括正极活性材料。

在一些实施例中，所述正极活性材料包括 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 或 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ 中的一种或多种，其中，M 选自 Fe、Co、Ni、Mn、Mg、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、Sr、V 或 Ti 中的一种或多种，且 $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $x+y+z \leq 1$ 。

所述正极还包括有用于引出电流的正极集流体，所述正极活性材料覆盖于所述正极集流体上。

所述负极还包括有用于引出电流的负极集流体，所述负极活性材料覆盖于所述负极集流体上。

在一些实施例中，所述正极和所述负极之间还设置有隔膜，所述隔膜为锂离子电池领域的常规隔膜。

在一实施例中，正极材料为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ，负极材料为人造石墨。

本发明实施例提供的锂离子电池，由于含有上述非水电解液，能够有效解决锂离子电池存在的循环性能问题，提高锂离子电池的高低温循环性能。

以下通过具体实施例对本发明进行详细描述。应当理解，这些实施例仅是示例性，并不构成对本发明保护范围的限制。

实施例 1

本实施例用于说明本发明公开的锂离子电池非水电解液、锂离子电池及其制备方法，包括以下操作步骤：

1) 非水电解液的制备：

将碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）和碳酸甲乙酯（EMC）按质量比为 EC: DEC: EMC=1: 1: 1 进行混合，然后加入六氟磷酸锂（LiPF₆）至摩尔浓度为 1mol/L，以所述非水电解液的总重量为 100%计，加入按表 2 中实施例 1 所示质量百分含量的组分。

2) 正极板的制备：

按 93:4:3 的质量比混合正极活性材料锂镍钴锰氧化物 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂，导电碳黑 Super-P 和粘结剂聚偏二氟乙烯（PVDF），然后将它们分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）中，得到正极浆料。将浆料均匀涂布在铝箔的两面上，经过烘干、压延和真空干燥，并用超声波焊机焊上铝制引出线后得到正极板，极板的厚度在 120~150 μm 之间。

3) 负极板的制备：

按 94:1:2.5:2.5 的质量比混合负极活性材料人造石墨，导电碳黑 Super-P，粘结剂丁苯橡胶（SBR）和羧甲基纤维素（CMC），然后将它们分散在去离子水中，得到负极浆料。将浆料涂布在铜箔的两面上，经过烘

干、压延和真空干燥，并用超声波焊机焊上镍制引出线后得到负极板，极板的厚度在 120~150 μm 之间。

4) 电芯的制备

在正极板和负极板之间放置厚度为 20 μm 的三层隔膜，然后将正极板、负极板和隔膜组成的三明治结构进行卷绕，再将卷绕体压扁后放入铝箔包装袋，在 75 $^{\circ}\text{C}$ 下真空烘烤 48h，得到待注液的电芯。

5) 电芯的注液和化成

在露点控制在 -40 $^{\circ}\text{C}$ 以下的手套箱中，将上述制备的电解液注入电芯中，经真空封装，静止 24h。

然后按以下步骤进行首次充电的常规化成：0.05C 恒流充电 180min，0.2C 恒流充电至 3.95V，二次真空封口，然后进一步以 0.2C 的电流恒流充电至 4.2V，常温搁置 24hr 后，以 0.2C 的电流恒流放电至 3.0V，得到一种 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /人造石墨锂离子电池。

实施例 2

如表 2 所示，除了非水电解液的制备中将 1.0% 的化合物 1 换成 1.0% 的化合物 2 之外，其他与实施例 1 相同，测试得到的高温性能和低温性能的数据见表 3。

实施例 3

如表 2 所示，除了非水电解液的制备中将 1.0% 的化合物 1 换成 1.0% 的化合物 3 之外，其他与实施例 1 相同，测试得到的高温性能和低温性能

的数据见表 3。

实施例 4

如表 2 所示，除了非水电解液的制备中将 1.0%的化合物 1 换成 1.0%的化合物 4 之外，其他与实施例 1 相同，测试得到的高温性能和低温性能的数据见表 3。

实施例 5

如表 2 所示，除了非水电解液的制备中将 1.0%的化合物 1 换成 1.0%的化合物 5 之外，其他与实施例 1 相同，测试得到的高温性能和低温性能的数据见表 3。

实施例 6

如表 2 所示，除了非水电解液的制备中将 1.0%的化合物 1 换成 1.0%的化合物 6 之外，其他与实施例 1 相同，测试得到的高温性能和低温性能的数据见表 3。

实施例 7

如表 2 所示，除了非水电解液的制备中将 1.0%的化合物 1 换成 1.0%的化合物 7 之外，其他与实施例 1 相同，测试得到的高温性能和低温性能的数据见表 3。

实施例 8

如表 2 所示，除了非水电解液的制备中将 1.0%的化合物 1 换成 1.0%的化合物 8 之外，其他与实施例 1 相同，测试得到的高温性能和低温性能

的数据见表 3。

对比例 1

如表 2 所示，除了电解液的制备中不添加 1.0%的化合物 1 和 1.0%的碳酸亚乙烯酯之外，其他与实施例 1 相同，测试得到的高温性能和低温性能的数据见表 3。

对比例 2

如表 2 所示，除了电解液的制备中将 1.0%的化合物 1 换成 1.0%的氟代碳酸乙烯酯（FEC），其他与实施例 1 相同，测试得到的高温性能和低温性能的数据见表 3。

对比例 3

如表 2 所示，除了电解液的制备中将 1.0%的化合物 1 换成 1.0%的碳酸亚乙烯酯（VEC），其他与实施例 1 相同，测试得到的高温性能和低温性能的数据见表 3。

对比例 4

如表 2 所示，除了电解液的制备中将 1.0%的化合物 1 换成 1.0%的碳酸乙烯酯（EC），其他与实施例 1 相同。

表 2

| 实施例/对比例 | 化合物添加剂及含量 | 其他添加剂及含量 |
|---------|------------|----------|
| 实施例1 | 化合物11:1.0% | -- |
| 实施例2 | 化合物12:1.0% | - |
| 实施例3 | 化合物13:1.0% | - |
| 实施例4 | 化合物14:1.0% | - |

| | | |
|------|------------|-----------|
| 实施例5 | 化合物15:1.0% | - |
| 实施例6 | 化合物16:1.0% | - |
| 实施例7 | 化合物17:1.0% | - |
| 实施例8 | 化合物18:1.0% | - |
| 对比例1 | - | - |
| 对比例2 | - | FEC: 1.0% |
| 对比例3 | - | VEC: 1.0% |
| 对比例4 | - | EC: 1.0% |

上述实施例 1 至 8 以及对比例 1 至 4 制备得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /人造石墨锂离子电池进行性能测试，测试指标及测试方法如下：

1) 高温循环性能测试

将电池置于恒温 45℃ 的烘箱中，以 1C 的电流恒流充电至 4.2V 然后恒压充电至电流下降至 0.02C，然后以 1C 的电流恒流放电至 3.0V，如此循环，记录第 1 圈的放电容量和最后一圈的放电容量，按下式计算高温循环的容量保持率：

$$\text{容量保持率} = \text{最后一圈的放电容量} / \text{第 1 圈的放电容量} \times 100\%$$

2) 高温储存性能测试

将化成后的电池在常温下用 1C 恒流恒压充至 4.2V，测量电池初始放电容量及初始电池厚度，然后再 60℃ 储存 30 天后，以 1C 放电至 3V，测量电池的保持容量和恢复容量及储存后电池厚度。计算公式如下：

$$\text{电池容量保持率 (\%)} = \text{保持容量} / \text{初始容量} \times 100\%;$$

$$\text{电池容量恢复率 (\%)} = \text{恢复容量} / \text{初始容量} \times 100\%;$$

$$\text{厚度膨胀率 (\%)} = (\text{储存后电池厚度} - \text{初始电池厚度}) / \text{初始电池厚度} \times 100\%。$$

3) 低温性能测试

在 25℃ 下，将化成后的电池用 1C 恒流恒压充至 4.2V，然后用 1C 恒流放电至 3.0V，记录放电容量。然后 1C 恒流恒压充至 4.2V，置于 -20℃ 的环境中搁置 12h 后，0.2C 恒流放电至 3.0V，记录放电容量。

-20℃ 的低温放电效率值 = 0.2C 放电容量 (-20℃) / 1C 放电容量 (25℃) × 100%。

测试得到的高温性能和低温性能的数据见表 3。

表 3

| 实施例/比较例 | 45℃ 1C 循环 500 周容量保持率 | 60℃ 存储 30 天 | | | -20℃ 0.2C 放电效率 |
|---------|-------------------------|-------------|-------|-------|-------------------|
| | | 容量保持率 | 容量恢复率 | 厚度膨胀率 | |
| 实施例 1 | 86.8% | 82.4% | 84.7% | 10.2% | 80.1% |
| 实施例 2 | 87.5% | 78.3% | 82.3% | 12.1% | 80.6% |
| 实施例 3 | 86.4% | 81.0% | 83.6% | 11.8% | 75.2% |
| 实施例 4 | 86.1% | 79.2% | 81.9% | 11.3% | 79.9% |
| 实施例 5 | 87.9% | 80.8% | 82.1% | 10.5% | 75.3% |
| 实施例 6 | 86.6% | 81.4% | 84.9% | 10.8% | 77.5% |
| 实施例 7 | 87.9% | 80.4% | 81.1% | 11.8% | 78.2% |
| 实施例 8 | 88.7% | 84.1% | 86.2% | 11.4% | 79.7% |
| 对比例 1 | 74.5% | 67.8% | 71.2% | 19.1% | 67% |
| 对比例 2 | 81.2% | 77.9% | 82.1% | 30.7% | 74.2% |
| 对比例 3 | 81.8% | 78.6% | 82.9% | 13.2% | 61.4% |
| 对比例 4 | 82.1% | 78.2% | 81.9% | 26.9% | 62.8% |

对比实施例 1~8 和对比例 1~4 的测试结果可知，相比添加代碳酸乙烯酯 (FEC)、碳酸乙烯亚乙酯 (VEC)、碳酸乙烯酯 (EC)，在非水电解液中添加 1.0% 的化合物 1~8，能够更明显地改善锂离子电池的高温性

能和气胀。

实施例 9

如表 4 所示，除了非水电解液的制备中将 1.0%的化合物 1 换成 0.1%的化合物 1 之外，其他与实施例 1 相同，测试得到的高温性能和低温性能的数据见表 5。

实施例 10

如表 4 所示，除了非水电解液的制备中将 1.0%的化合物 1 换成 2.0%的化合物 1 之外，其他与实施例 1 相同，测试得到的高温性能和低温性能的数据见表 5。

实施例 11

如表 4 所示，除了非水电解液的制备中将 1.0%的化合物 1 换成 3.0%的化合物 1 之外，其他与实施例 1 相同，测试得到的高温性能和低温性能的数据见表 5。

实施例 12

如表 4 所示，除了非水电解液的制备中将 1.0%的化合物 1 换成 5.0%的化合物 1 之外，其他与实施例 1 相同，测试得到的高温性能和低温性能的数据见表 5。

表 4

| 实施例 | 化合物添加剂及含量 | 其他添加剂及含量 |
|-------|-------------|----------|
| 实施例9 | 化合物11: 0.1% | - |
| 实施例10 | 化合物11: 2% | - |

| | | |
|-------|-----------|---|
| 实施例11 | 化合物11: 3% | - |
| 实施例12 | 化合物11: 5% | - |

表 5

| 实施例/对 比例 | 45℃ 1C 循环 500 周容量保持 率 | 60℃ 存储 30 天 | | | -20℃ 0.2C 放电 效率 |
|-------------|-----------------------------|-------------|-------|---------|-----------------------|
| | | 容量保持率 | 容量恢复率 | 厚度膨胀率 | |
| 实施例 9 | 84.4% | 80.2% | 80.3% | 12.1.0% | 75.9% |
| 实施例 10 | 86.1% | 81.3% | 82.4% | 11.2% | 79.5% |
| 实施例 11 | 85.8% | 80.7% | 81.6% | 11.6% | 77.8% |
| 实施例 12 | 82.3% | 78.6% | 79.8% | 12.2% | 75.1% |

对比实施例 9~12 的测试结果可知,在非水电解液中添加 0.1%的化合物 1 或 5%的化合物 1 相比添加 2%或 3%化合物 1 制备得到的锂离子电池,其高温性能和低温性能略有劣化。说明添加量过少或过多都会导致锂离子电池的高温性能和低温性能有劣化趋势。

实施例 13

如表 6 所示,除了电解液的制备中额外添加 1.0%氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 之外,其他与实施例 1 相同,测试得到的高温性能和低温性能的数据见表 7。

实施例 14

如表 6 所示,除了电解液的制备中额外添加 1.0%碳酸乙烯亚乙酯 (VEC) 之外,其他与实施例 1 相同,测试得到的高温性能和低温性能的数据见表 7。

实施例 15

如表 6 所示，除了电解液的制备中额外添加 1.0%碳酸乙烯酯（EC）之外，其他与实施例 1 相同，测试得到的高温性能和低温性能的数据见表 7。

表 6

| 实施例/对比例 | 化合物添加剂及含量 | 其他添加剂及含量 |
|---------|-------------|-----------|
| 实施例13 | 化合物11: 1.0% | FEC: 1.0% |
| 实施例14 | 化合物11: 1.0% | VEC: 1.0% |
| 实施例15 | 化合物11: 1.0% | EC: 1.0% |
| 对比例2 | - | FEC: 1.0% |
| 对比例3 | - | VEC: 1.0% |
| 对比例4 | - | EC: 1.0% |

表 7

| 实施例/对比例 | 45℃ 1C 循环 500 周容量保持率 | 60℃ 存储 30 天 | | | -20℃ 0.2C 放电效率 |
|---------|-------------------------|-------------|-------|-------|-------------------|
| | | 容量保持率 | 容量恢复率 | 厚度膨胀率 | |
| 实施例13 | 87.5% | 83.1% | 85.2% | 11.0% | 80.6% |
| 实施例14 | 88.9% | 85.6% | 86.2% | 10.5% | 81.1% |
| 实施例15 | 88.3% | 84.5% | 85.7% | 11.4% | 80.9% |
| 对比例2 | 81.2% | 77.9% | 82.1% | 30.7% | 74.2% |
| 对比例3 | 81.8% | 78.6% | 82.9% | 13.2% | 61.4% |
| 对比例4 | 82.1% | 78.2% | 81.9% | 26.9% | 62.8% |

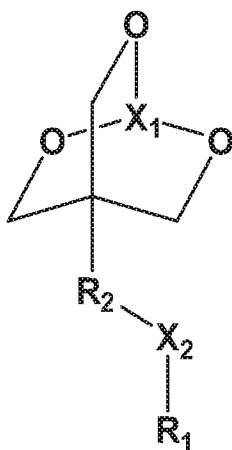
对比实施例 13~15 与对比例 2~4 测试结果可知，在添加本发明提供的化合物添加剂，能够进一步优化并改善锂离子电池的高温性能和气胀。

综上所述，本发明提供的化合物添加剂，能够在添加碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯或氟代碳酸乙烯酯等添加剂基础上，有效改善锂离子电池

的高温性能和内阻性能。此外，还可以进一步，使得各项性能更加优化。

以上所述，仅为本发明的较佳实施例而已，并非对本发明作任何形式上的限制；凡本行业的普通技术人员均可按以上所述而顺畅地实施本发明；但是，凡熟悉本专业的技术人员在不脱离本发明技术方案范围内，可利用以上所揭示的技术内容而作出的些许更动、修饰与演变的等同变化，均为本发明的等效实施例；同时，凡依据本发明的实质技术对以上实施例所作的任何等同变化的更动、修饰与演变等，均仍属于本发明的技术方案的保护范围之内。

1. 一种锂离子电池非水电解液，其特征在于：包括式 1 所示的化合物 A 中的一种或多种，



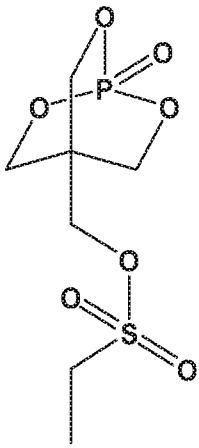
式 1

其中， R_1 独立地选自卤素原子或含 1~5 个碳原子的基团， R_2 独立地选自含 0~5 个碳原子的基团； X_1 独立地选自磷氧基团或磷原子； X_2 独立地选自氧原子、羧酸酯基团、磺酸酯基团或碳酸酯基团。

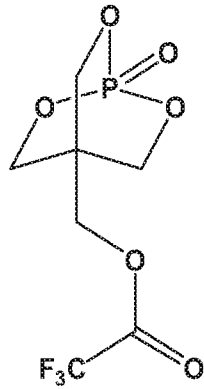
2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池非水电解液，其特征在于：所述 R_1 含 1~5 个碳原子的基团选自烷基、卤代烷基、含氧烷基、含硅烷基或含氟基取代的烷基； R_2 所述 0~5 个碳原子的基团选自烷基。

3. 根据权利要求 2 所述的锂离子电池非水电解液，其特征在于：所述 R_1 独立地选自氟原子、甲基、烯烷基、炔烷基、苯基、三甲基硅氧基、氰基或三氟甲基。

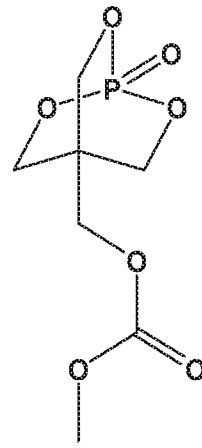
4. 根据权利要求 3 所述的锂离子电池非水电解液，其特征在于：所述化合物 A 选自式 11~18 所示化合物。



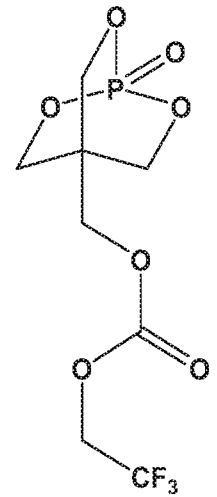
式 11



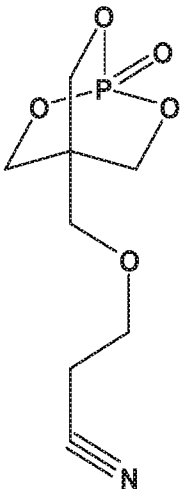
式 12



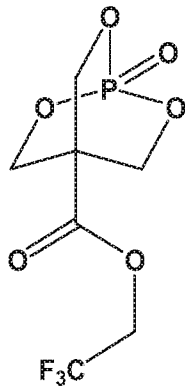
式 13



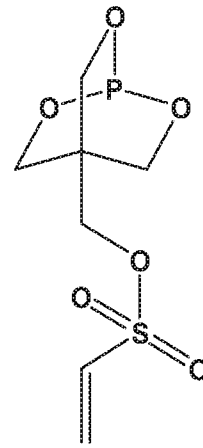
式 14



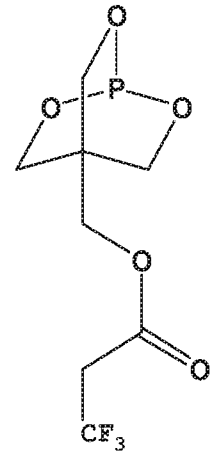
式 15



式 16



式 17



式 18

5. 根据权利要求 1 至 4 任一项所述的锂离子电池非水电解液，其特征在于：所述化合物 A 的含量相对于所述锂离子电池非水电解液的总质量为 0.1%~5%。

6. 根据权利要求 5 所述的锂离子电池非水电解液，其特征在于：所述锂离子电池非水电解液还包括 1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1,3-丙烯磺内酯中的一种或多种；

优选地，所述锂离子电池非水电解液还包括碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯中的一种或多种。

7. 根据权利要求 6 所述的锂离子电池非水电解液，其特征在于：所述锂离子电池非水电解液还包括锂盐和非水有机溶剂，所述锂盐选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiDFOB 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 中的一种或多种，所述锂盐相当于非水电解液总质量的 0.1%~15%；所述非水有机溶剂为环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合物，所述环状碳酸酯选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯或碳酸丁烯酯中的一种或多种，所述链状碳酸酯选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯或碳酸甲丙酯中的一种或多种。

8. 一种锂离子电池，包括正极、负极和置于所述正极与负极之间的隔膜，其特征在于：还包括权利要求 1~7 任一项所述的锂离子电池非水电解液。

9. 根据权利要求 8 所述的锂离子电池，其特征在于：所述正极包括正极活性材料，所述正极活性材料选自 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 或 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ 中的一种或多种，其中，M 选自 Fe、Co、Ni、Mn、Mg、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、Sr、V 或 Ti 中的一种或多种，且 $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $x+y+z \leq 1$ 。

10. 根据权利要求 9 所述的锂离子电池，其特征在于：所述正极活性材料选自 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ，其中 M 选自 Mn、Mg、Co、Ni、Cu、Zn、Al、

Sn、B、Ga、Cr、Sr、V 或 Ti 中的一种或多种，且 $0 \leq x < 1$ 。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/120007

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|--|--|
| H01M 10/0567(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) | | |
| CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, GOOGLE: 电解液, 电池, 阻燃剂, 低温, 高温, 1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环, 磷酸酯, 羧酸酯, 磺酸酯, 碳酸酯, electrolyte, battery, fire w retardant, low, high, temperature, 1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo, phosphate, carboxylate, sulfonate, carbonate | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | CN 108336407 A (JIANGSU JIAFUTE HIGH TECHNOLOGY MATERIAL CO., LTD.) 27 July 2018 (2018-07-27) description, paragraphs [0004]-[0015] | 1-10 |
| A | CN 104701578 A (HEFEI GUOXUAN HIGH-TECH POWER ENERGY CO., LTD.) 10 June 2015 (2015-06-10) entire document | 1-10 |
| A | CN 102617645 A (CENTRAL CHINA NORMAL UNIVERSITY) 01 August 2012 (2012-08-01) entire document | 1-10 |
| A | CN 101857805 A (CHINA UNIVERSITY OF GEOSCIENCES, WUHAN) 13 October 2010 (2010-10-13) entire document | 1-10 |
| A | CN 103012848 A (HE'NAN UNIVERSITY) 03 April 2013 (2013-04-03) entire document | 1-10 |
| <input checked="" 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 |
| 01 April 2019 | | 30 May 2019 |
| Name and mailing address of the ISA/CN | | Authorized officer |
| National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China | | |
| Facsimile No. (86-10)62019451 | | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/120007

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US 3927150 A (CIBA GEIGY CORP.) 16 December 1975 (1975-12-16) entire document | 1-10 |
| <hr/> | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/120007

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|-----------|---|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| CN | 108336407 | A | 27 July 2018 | None | |
| CN | 104701578 | A | 10 June 2015 | CN | 104701578 B 19 April 2017 |
| CN | 102617645 | A | 01 August 2012 | CN | 102617645 B 27 May 2015 |
| CN | 101857805 | A | 13 October 2010 | CN | 101857805 B 28 November 2012 |
| CN | 103012848 | A | 03 April 2013 | None | |
| US | 3927150 | A | 16 December 1975 | FR | 2200274 A1 19 April 1974 |
| | | | | NL | 7313127 A 28 March 1974 |
| | | | | JP | S4972333 A 12 July 1974 |
| | | | | DE | 2347997 A1 04 April 1974 |

| <p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 10/0567(2010.01) 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>CNPAT, CNKI, WPI, EPDOC, GOOGLE: 电解液, 电池, 阻燃剂, 低温, 高温, 1-磷杂-2, 6, 7-三氧杂双环, 磷酸酯, 羧酸酯, 磺酸酯, 碳酸酯, electrolyte, battery, fire w retardant, low, high, temperature, 1-phospha-2, 6, 7-trioxabicyclo, phosphate, carboxylate, sulfonate, carbonate</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>A</td> <td>CN 108336407 A (江苏佳富特新材料有限公司) 2018年 7月 27日 (2018 - 07 - 27) 说明书第[0004]-[0015]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104701578 A (合肥国轩高科动力能源股份公司) 2015年 6月 10日 (2015 - 06 - 10) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102617645 A (华中师范大学) 2012年 8月 1日 (2012 - 08 - 01) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101857805 A (中国地质大学武汉) 2010年 10月 13日 (2010 - 10 - 13) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103012848 A (河南大学) 2013年 4月 3日 (2013 - 04 - 03) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 3927150 A (CIBA GEIGY CORP.) 1975年 12月 16日 (1975 - 12 - 16) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> | | | 类型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落 | 相关的权利要求 | A | CN 108336407 A (江苏佳富特新材料有限公司) 2018年 7月 27日 (2018 - 07 - 27) 说明书第[0004]-[0015]段 | 1-10 | A | CN 104701578 A (合肥国轩高科动力能源股份公司) 2015年 6月 10日 (2015 - 06 - 10) 全文 | 1-10 | A | CN 102617645 A (华中师范大学) 2012年 8月 1日 (2012 - 08 - 01) 全文 | 1-10 | A | CN 101857805 A (中国地质大学武汉) 2010年 10月 13日 (2010 - 10 - 13) 全文 | 1-10 | A | CN 103012848 A (河南大学) 2013年 4月 3日 (2013 - 04 - 03) 全文 | 1-10 | A | US 3927150 A (CIBA GEIGY CORP.) 1975年 12月 16日 (1975 - 12 - 16) 全文 | 1-10 |
| 类型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落 | 相关的权利要求 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | CN 108336407 A (江苏佳富特新材料有限公司) 2018年 7月 27日 (2018 - 07 - 27) 说明书第[0004]-[0015]段 | 1-10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | CN 104701578 A (合肥国轩高科动力能源股份公司) 2015年 6月 10日 (2015 - 06 - 10) 全文 | 1-10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | CN 102617645 A (华中师范大学) 2012年 8月 1日 (2012 - 08 - 01) 全文 | 1-10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | CN 101857805 A (中国地质大学武汉) 2010年 10月 13日 (2010 - 10 - 13) 全文 | 1-10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | CN 103012848 A (河南大学) 2013年 4月 3日 (2013 - 04 - 03) 全文 | 1-10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | US 3927150 A (CIBA GEIGY CORP.) 1975年 12月 16日 (1975 - 12 - 16) 全文 | 1-10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><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>2019年 4月 1日</p> | | <p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2019年 5月 30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>受权官员</p> <p>见姬</p> <p>电话号码 86-(10)-53961479</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/120007

| 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 | 108336407 | A | 2018年 7月 27日 | 无 | | | |
| CN | 104701578 | A | 2015年 6月 10日 | CN | 104701578 | B | 2017年 4月 19日 |
| CN | 102617645 | A | 2012年 8月 1日 | CN | 102617645 | B | 2015年 5月 27日 |
| CN | 101857805 | A | 2010年 10月 13日 | CN | 101857805 | B | 2012年 11月 28日 |
| CN | 103012848 | A | 2013年 4月 3日 | 无 | | | |
| US | 3927150 | A | 1975年 12月 16日 | FR | 2200274 | A1 | 1974年 4月 19日 |
| | | | | NL | 7313127 | A | 1974年 3月 28日 |
| | | | | JP | S4972333 | A | 1974年 7月 12日 |
| | | | | DE | 2347997 | A1 | 1974年 4月 4日 |