

(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12月7日 (07.12.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/206633 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/525 (2010.01) *C01G 51/00* (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/082231
- (22) 国际申请日: 2017年4月27日 (27.04.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610381625.6 2016年6月1日 (01.06.2016) CN
- (71) 申请人: 湖南杉杉能源科技股份有限公司 (HUNAN SHANSHAN ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市高新开发区麓谷工业园麓天路17-8号, Hunan 410205 (CN)。
- (72) 发明人: 董虹(DONG, Hong); 中国湖南省长沙市高新开发区麓谷工业园麓天路17-8号, Hunan 410205 (CN)。 胡旭尧(HU, Xuyao); 中国湖南省长沙市高新开发区麓谷工业园麓天路17-8号, Hunan 410205 (CN)。 蒋湘康(JIANG, Xiangkang); 中国湖南省长沙市高新开发区麓谷工业园麓天路17-8号, Hunan 410205 (CN)。 谭欣欣(TAN, Xinxin); 中国湖南省长沙市高新开发区麓谷工业园麓天路17-8号, Hunan 410205 (CN)。 李旭(LI, Xu); 中国湖南省长沙市高新开发区麓谷工业园麓天路17-8号, Hunan 410205 (CN)。
- (74) 代理人: 长沙朕扬知识产权代理事务所(普通合伙) (CHANGSHA ZONEYOUNG INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国湖南省长沙市天心

(54) Title: HIGH RATE LITHIUM COBALT OXIDE POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种高倍率型钴酸锂正极材料及其制备方法

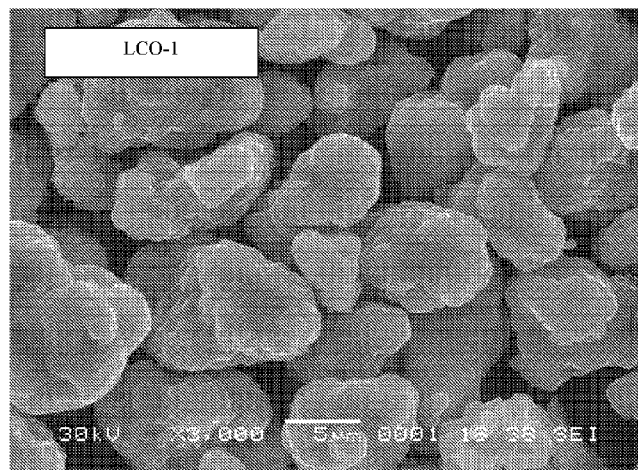


图4

(57) Abstract: A high rate lithium cobalt oxide positive electrode material, comprising a multichannel mesh structure formed using a fast ion conductor $\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$. The structure primarily consists of lithium cobalt oxide. The lithium cobalt oxide is provided as a primary granular form, and is then melt-blended with the fast ion conductor $\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$ to form a secondary granule. The lithium cobalt oxide is embedded within the multichannel mesh structure formed by the fast ion conductor $\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$. For the $\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$, M' is one or more of the following: Ti, Zr, Y, V, Nb, Mo, Sn, In, La, and W; and $1 \leq \alpha \leq 4$, $1 \leq \gamma \leq 5$, and $2 \leq \beta \leq 12$. The lithium cobalt oxide positive electrode material is primarily prepared by homogeneously mixing a lithium source with a cobalt oxide impregnated with



WO 2017/206633 A1

区芙蓉中路三段 266 号弘林大厦 1006 室, Hunan 410000 (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, 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, 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))。

a hydroxide of M', then placing the mixture in an air atmosphere furnace for high temperature reaction sintering to obtain the final product. The product provided by the invention significantly improves lithium ion conductivity in a lithium cobalt oxide positive electrode material of a lithium-ion battery during charging or discharging, thereby improving a rate performance of the material.

(57) 摘要: 一种高倍率型钴酸锂正极材料, 其包含有快离子导体 $\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$ 形成的多通道网状结构, 其主要由钴酸锂组成, 钴酸锂是以一次颗粒形式与快离子导体 $\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$ 熔融为一体并形成二次颗粒; 且钴酸锂包埋在快离子导体 $\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$ 形成的多通道网状结构中; $\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$ 中的元素 M' 为 Ti、Zr、Y、V、Nb、Mo、Sn、In、La、W 中的一种或多种, $1 \leq \alpha \leq 4$, $1 \leq \gamma \leq 5$, $2 \leq \beta \leq 12$ 。该钴酸锂正极材料主要是采用浸渍有 M' 的氢氧化物的氧化钴与锂源混合均匀后, 在高温下置于空气气氛炉中通过烧结反应制备而成本发明的产品在锂离子电池充放电过程中, 可极大地促进钴酸锂正极材料的锂离子电导率, 提升材料的倍率性能。

一种高倍率型钴酸锂正极材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种钴酸锂正极材料及其制备方法，尤其是涉及一种高倍率型钴酸锂正极材料及其制备方法。

背景技术

锂离子电池因功率密度、能量高、寿命长被广泛应用于移动/IT 设备以及储能领域。锂离子电池行业发展迅速，随着电子产品的发展，对锂离子电池也提出了更高的要求，特别要考虑其轻薄、大电流放电及安全性能。

电子烟、电子模型（车模、船模、航模等）、玩具、无线电动工具市场展现出蓬勃的发展势头，需要充电时间更短、放电电流更大、安全性能更高的锂离子电池，许多小型电器也要求能够高倍率放电。因此，开发一种能用于上述大功率电子器具的高倍率锂离子电池显得极为重要。钴酸锂正极材料因克容量和压实密度高，循环性能优异，特别是高倍率放电时放电容量和平台均较高，因而被广泛用作电子烟、电子模型、玩具、无线电动工具和小型电器的动力源。

锂离子电池由正极、负极、电解液以及介于正负极板间防止其短路的隔膜组成。锂电池充放电过程中， Li^+ 嵌入和脱出正负电极材料进行能量交换。钴酸锂正极材料将锂存储在体相中， Li^+ 需要从正极材料表面经过正极材料体相扩散到正极材料内部，锂离子扩散路径长，导致内阻过大，放电容量和平台较低。

另外，由于功率型锂电池对功率密度的要求不断提高，放电倍率由早期的 10C 放电增至 20~30C 持续放电，一些特殊需求甚至提高至 50~60C 放电。而锂离子电池的充放电倍率与电池的正负极材料和制备工艺有关。现有技术制备的钴酸锂正极材料很难满足上述电池的倍率性能和循环性能，特别是难以满足 50~60C 放电时的倍率性能和循环性能，因此需要开发一种高倍率型钴酸锂正极材料，该种材料在高倍率放电时不仅容量和平台较好，而且还能保持优异的循环性能，以满足电池厂商的需要。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是，克服以上背景技术中提到的不足和缺陷，提供一种高倍率型钴酸锂正极材料，还相应提供一种快速、简便、可有效提升产品倍率性能的制备方法。

为解决上述技术问题，本发明提出的技术方案为一种高倍率型钴酸锂正极材料，其主要由钴酸锂组成，所述钴酸锂正极材料包含有快离子导体 $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{O}_\beta$ 形成的多通道网状结构，所

述钴酸锂是以一次颗粒形式与所述快离子导体 $\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$ 熔融为一体并形成二次颗粒；且钴酸锂包埋在前述快离子导体 $\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$ 形成的多通道网状结构中； $\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$ 中的元素 M' 为 Ti、Zr、Y、V、Nb、Mo、Sn、In、La、W 中的一种或多种， $1 \leq \alpha \leq 4$ ， $1 \leq \gamma \leq 5$ ， $2 \leq \beta \leq 12$ 。

上述的高倍率型钴酸锂正极材料，优选的，所述钴酸锂正极材料中还掺杂有元素 M，且该钴酸锂正极材料用化学通式 $\text{Li}_{1+y}\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2 \cdot z\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$ 表示，其中 $0 \leq x \leq 0.1$ ， $-0.01 \leq y \leq 0.01$ ， $0.005 \leq z \leq 0.01$ ；其中元素 M 为 Mg、Al、Si、Sc、Ni、Mn、Ga、Ge 中的一种或多种。

上述本发明的高倍率型钴酸锂正极材料的突出特点表现在：快离子导体 $\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$ 形成的多通道网状结构并单独成为一相，包埋在钴酸锂相中形成表面内部互通的多维通道两相结构。

作为一个总的技术构思，本发明还提供一种上述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法，所述钴酸锂正极材料主要是采用浸渍有 M' 的氢氧化物的氧化钴与锂源、含掺杂元素 M 的添加剂（可选）混合均匀后（按照 $\text{Li}_{1+y}\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2 \cdot z\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$ 的配比干法混合），在高温下置于空气气氛炉中通过烧结反应制备而成。

上述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法，优选的，所述浸渍有 M' 的氢氧化物的氧化钴主要是通过以下步骤制备得到：

将含 M' 的有机化合物溶解于无水乙醇中，采用分散机进行溶解和分散，充分搅拌（0.5~1h）均匀后加入多孔氧化钴（注意区别于常规氧化钴），搅拌 0.5~1.5h，再加入乙醇水溶液，醇与水的体积比为 5~20，继续搅拌 2~5h，抽滤，将滤饼置于烘箱（优选 50℃~70℃）中干燥，得到浸渍有 M' 的氢氧化物的氧化钴。在本发明优选的操作中， M' 的氢氧化物是通过含 M' 的有机化合物水解后形成，采用水解法可以使 M' 的氢氧化物均匀地包埋于多孔氧化钴中，进而为得到高倍率型的钴酸锂正极材料提供前提和基础。

上述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法，更优选的，所述含 M' 的有机化合物为 M' 的醇盐、 M' 的烷基化合物、 M' 的羰基化合物、 M' 的羧基化合物中的一种或多种；所述多孔氧化钴是通过前驱物进行预烧结后制备得到，所述前驱物为 $\text{CoCO}_3 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ ，其中 $0 \leq a \leq 9$ 。所述多孔氧化钴的平均孔径分布在 100nm~500nm，孔隙率为 0.5%~5%。

上述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法，更优选的，所述多孔氧化钴主要是通过以下步骤制备得到：

在反应釜中注入少量沉淀剂溶液，控制 pH 在 6~14，在强力搅拌作用和惰性气体保护下，采用并流的方法向反应釜中同时注入钴盐溶液、络合剂溶液和沉淀剂溶液使其反应，搅拌反应过程中将 pH 持续控制在 6~14，反应过程中控制反应釜的温度在 0℃~85℃；待钴盐溶液全部加入后，陈化，过滤得到滤饼，并于烘箱（100℃以上）中干燥（3~5h）得到前驱物；将所述前驱物置于空气气氛炉中进行预烧结，烧结出炉后过筛得到多孔氧化钴。

上述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法，优选的，所述钴盐溶液为 $\text{CoCl}_2 \cdot b\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot b\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot b\text{H}_2\text{O}$ 中的至少一种溶于水后形成的溶液，其中 $0 \leq b \leq 6$ ；所述钴盐溶液中 Co^{2+} 的浓度控制在 $70 \sim 200 \text{ g/L}$ ；所述络合剂溶液为氨水或者氨基酸盐溶液；所述沉淀剂溶液为碳酸盐溶液、草酸或草酸盐溶液。更优选的：当选用碳酸盐溶液作为沉淀剂溶液时，合成的所述前驱物的化学式为 $\text{CoCO}_3 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ ，所述碳酸盐溶液为碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢铵溶液中的一种或多种；当选用草酸或草酸盐溶液作为沉淀剂溶液时，合成的所述前驱物的化学式为 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ ，所述草酸盐溶液为草酸钠、草酸钾和草酸铵溶液中的一种或多种。

上述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法，优选的，所述陈化的时间为 $4 \sim 8\text{h}$ ，所述预烧结的升温机制为：先于 $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 烧结 $2 \sim 5\text{h}$ ，后于 $700^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 下烧结 $2 \sim 5\text{h}$ 。

上述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法，优选的，所述锂源为碳酸锂、氢氧化锂或氧化锂 (Li_2CO_3 、 LiOH 、 Li_2O) 中的一种或多种；所述含掺杂元素 M 的添加剂为 M 的氧化物、氢氧化物、羧基氧化物、碳酸盐或碱式碳酸盐中的至少一种；

上述本发明的技术方案主要基于以下原理：首先是采用浸渍有 M' 的氢氧化物的氧化钴为原料，在高倍率型钴酸锂正极材料合成的烧结过程中，由于 M' 的离子半径远远大于 Co^{3+} ，不易于固溶进入钴酸锂晶体结构中，而是与锂离子反应形成一个多通道网状结构 $\text{Li}_a\text{M}'_y\text{O}_\beta$ 相，钴酸锂一次颗粒包埋在快离子导体多通道网状结构中，并与之熔融为一体形成二次颗粒（参见图 1），多通道网状结构快离子导体 $\text{Li}_a\text{M}'_y\text{O}_\beta$ 相形成多维的锂离子传输通道，充电过程中，锂离子从体相脱离经此通道扩散至颗粒的表面，经过导电剂，最后扩散进入电解液中，放电过程则是锂离子从电解液中扩散至二次颗粒的表面，通过颗粒的多通道网状结构快离子传输通道传输至一次颗粒的表面，最后嵌入钴酸锂体相中。可见，本发明选用的特定原料的特性决定了本发明最终制得的钴酸锂正极材料的特性，也决定了其所具有的高倍率性。而作为进一步的改进，本发明特别提供了以多孔氧化钴和含 M' 的有机化合物制备前述原料的实施方案；使含 M' 的有机化合物充分溶解在无水乙醇中，加入的醇水溶液后，水促使金属有机化合物水解，形成 M' 的氢氧化物，并充分、均匀地填充到多孔氧化钴颗粒内部的间隙和微孔中，在被浸渍的氧化钴颗粒表面形成连续膜；作为再进一步的改进，本发明还提供了一种多孔氧化钴的制备方法，通过特定的工艺条件制备得到了一种疏松多孔的氧化钴材料，以便于进行后续的水解、浸渍和连续成膜。

现有技术中多是将含有 M' 的添加剂在钴酸锂的合成步骤中加入，但由于 M' 的离子半径远远大于 Co^{3+} ，不易于固溶进入钴酸锂晶体结构中，而是在颗粒表面富集形成一层快离子导体膜。与现有技术相比，本发明的优点在于：本发明提供了一种多孔氧化钴浸渍法，以多孔

氧化钴为钴源合成钴酸锂，钴酸锂颗粒含有多通道网状结构的 $\text{Li}_a\text{M}'_y\text{O}_\beta$ 相，在锂离子电池充放电过程中，该相可以作为锂离子传输的快速通道，极大地促进了钴酸锂正极材料的锂离子电导率，提升了材料的倍率性能。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 为本发明中钴酸锂颗粒在充电过程中锂离子传输路径示意图，放电过程则相反。

图 2 为本发明实施例 1 中多孔氧化钴浸渍前的 SEM 照片。

图 3 为本发明实施例 1 中多孔氧化钴浸渍后的 SEM 照片。

图 4 为本发明实施例 1 中钴酸锂正极材料 LCO-1 的 SEM 照片。

具体实施方式

为了便于理解本发明，下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本发明作更全面、细致地描述，但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。

除非另有定义，下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的，并不是旨在限制本发明的保护范围。

除非另有特别说明，本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

实施例 1:

一种高倍率型钴酸锂正极材料，其主要由钴酸锂组成，钴酸锂正极材料包含有快离子导体 Li_2TiO_3 形成的多通道网状结构，且钴酸锂是以一次颗粒形式与快离子导体 Li_2TiO_3 熔融为一体并形成二次颗粒；钴酸锂包埋在前述快离子导体 Li_2TiO_3 形成的多通道网状结构中。本实施例的钴酸锂正极材料的化学通式可用 $\text{Li}_{0.99}\text{CoO}_2 \cdot 0.005\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 表示，具有层状结构。

本实施例上述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法，具体包括以下步骤：

(1) 配制 CoCl_2 溶液，溶液中 Co^{2+} 的浓度为 110g/L；选用浓氨水和蒸馏水按体积比 1：10 配成络合剂氨水溶液；沉淀剂溶液选用 1.2mol/L 的碳酸氢钠溶液；

(2) 在 25L 反应釜中注入其容积 1/3 的沉淀剂溶液，溶液 pH 控制在 6.0~8.0；在强力搅拌作用和惰性气体保护下，采用并流的方法继续向反应釜中同时注入上述的 CoCl_2 溶液、氨水溶液和碳酸氢钠溶液使其反应，搅拌反应过程中将 pH 控制在 6.0~8.0，反应釜温度控制

在 70℃~80℃；待 CoCl_2 溶液全部注入后，陈化 4~8h，过滤，得到滤饼；

(3) 将上述步骤 (2) 得到的滤饼在 120℃烘箱中干燥 3h，得到碳酸钴（粒度为 5.5 μm ）；

(4) 将上述步骤 (3) 得到的碳酸钴在 400℃下预烧结 3h，后于 750℃下烧结 3h，得到多孔氧化钴（粒度为 5.0 μm ），编号为 PC-1（参见图 2），平均孔径大小为 100nm，孔隙率为 0.5%；

(5) 将 42g 钛酸丁酯溶液溶于 500g 无水乙醇中，搅拌 0.5h，在分散机的强力搅拌下加入 3000g 步骤 (4) 制得的多孔氧化钴 PC-1，搅拌 0.5h，再加入乙醇水溶液，乙醇与水的体积比为 6，继续搅拌 3h，抽滤，将滤饼置于烘箱中干燥，得到浸渍有 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 的氧化钴，编号为 PC-2（参见图 3）；

(6) 将 920g 碳酸锂和上述步骤 (5) 得到的氧化钴 PC-2 2000g 干法混合均匀，得到混合物；

(7) 将上述步骤 (6) 所得的混合物于空气气氛炉中进行烧结，烧结温度为 950℃，烧结时间为 10h；冷却后万能粉碎机粉碎 20s，控制粒度为 5.5~6.0 μm ，得到高倍率型钴酸锂正极材料（编号为 LCO-1，参见图 4）。

实施例 2：

一种高倍率型钴酸锂正极材料，其主要由钴酸锂组成，钴酸锂正极材料包含有快离子导体 Li_2TiO_3 形成的多通道网状结构，且钴酸锂是以一次颗粒形式与快离子导体 Li_2TiO_3 熔融为一体并形成二次颗粒；钴酸锂包埋在前述快离子导体 Li_2TiO_3 形成的多通道网状结构中。本实施例的钴酸锂正极材料的化学通式可用 $\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2 \cdot 0.005\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 表示，具有层状结构。

本实施例上述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法，具体包括以下步骤：

(1) - (5)：本实施例的步骤 (1) - (5) 与实施例 1 相同；

(6) 将 936g 碳酸锂、上述实施例 1 得到的氧化钴 PC-2 2000g、5g 氧化镁和 6.5g 氧化铝干法混合均匀，得到混合物；

(7) 将上述步骤 (6) 所得的混合物于空气气氛炉中进行烧结，烧结温度为 1000℃，烧结时间为 10h；冷却后万能粉碎机粉碎 20s，控制粒度为 5.5~6.0 μm ，得到高倍率型钴酸锂正极材料（编号为 LCO-2）。

对比例 1：

一种钴酸锂正极材料，其化学通式为 $\text{Li}_{0.99}\text{CoO}_2 \cdot 0.005\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ，具有层状结构，其中 Li_2TiO_3 存在形式主要为颗粒表面的富集；本对比例的钴酸锂正极材料的制备方法，具体包括以下步骤：

(1) 将 920g 碳酸锂、2000g PC-1 (实施例 1 中合成) 和 10g 二氧化钛干法混合均匀, 得到混合物;

(2) 将上述步骤 (1) 所得的混合物于空气气氛炉中进行烧结, 烧结温度为 950℃, 烧结时间为 10h; 冷却后万能粉碎机粉碎 20s, 控制粒度为 5.5~6.0μm, 得到钴酸锂正极材料 (编号为 LCO-0)。

实施例 3:

一种高倍率型钴酸锂正极材料, 其主要由钴酸锂组成, 钴酸锂正极材料包含有快离子导体 LiNbO_3 形成的多通道网状结构, 且钴酸锂是以一次颗粒形式与快离子导体 LiNbO_3 熔融为一体并形成二次颗粒; 钴酸锂包埋在前述快离子导体 LiNbO_3 形成的多通道网状结构中。本实施例的钴酸锂正极材料的化学通式可用 $\text{Li}_{1.01}\text{CoO}_2 \cdot 0.01\text{LiNbO}_3$ 表示, 具有层状结构。

本实施例上述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法, 具体包括以下步骤:

(1) 配制 CoSO_4 溶液, 溶液中 Co^{2+} 的浓度为 150g/L; 选用浓氨水和蒸馏水按体积比 1:10 配成络合剂溶液; 沉淀剂溶液选用 1.5mol/L 的草酸铵溶液;

(2) 在 25L 反应釜中注入其容积 1/3 的沉淀剂溶液, 在强力搅拌作用和惰性气体保护下, 采用并流的方法继续向反应釜中同时注入上述的 CoSO_4 溶液、氨水和草酸铵溶液使其反应, 搅拌反应过程中将 pH 控制在 6.0~7.0, 反应过程控制反应釜温度在 25℃; 待 CoSO_4 溶液全部注入后, 陈化 4~8h, 过滤, 得到滤饼;

(3) 将上述步骤 (2) 得到的滤饼在 120℃ 烘箱中干燥 3h, 得到草酸钴 (粒度为 7.5μm);

(4) 将上述步骤 (3) 得到的草酸钴在 300℃ 烧结 2h, 后于 700℃ 下烧结 5h, 得到多孔氧化钴 (粒度为 6.5μm), 编号为 PC-3, 平均孔径大小为 500nm, 孔隙率为 5%;

(5) 将 120g 乙醇铌溶解于 2000g 无水乙醇中, 搅拌 0.5h, 在分散剂的强力搅拌下加入 3000g 步骤 (4) 制得的多孔氧化钴 PC-3, 搅拌 1.0h, 再加入乙醇水溶液, 乙醇与水的体积比为 20, 继续搅拌 5h, 抽滤, 将滤饼置于烘箱中干燥, 得到浸渍有 $\text{Nb}(\text{OH})_5$ 的氧化钴, 编号为 PC-4;

(6) 将 938g 碳酸锂和上述步骤 (5) 得到的氧化钴 PC-4 2000g 干法混合均匀, 得到混合物;

(7) 将上述步骤 (6) 所得的混合物于空气气氛炉中进行烧结, 烧结温度为 900℃, 烧结时间为 10h; 冷却后万能粉碎机粉碎 20s, 控制粒度为 6.5~7.0μm, 得到高倍率型钴酸锂正极材料, 编号为 LCO-3。

实施例 4:

一种高倍率型钴酸锂正极材料, 其主要由钴酸锂组成, 钴酸锂正极材料包含有快离子导

体 Li_2WO_4 形成的多通道网状结构，且钴酸锂是以一次颗粒形式与快离子导体 Li_2WO_4 熔融为一体并形成二次颗粒；钴酸锂包埋在前述快离子导体 Li_2WO_4 形成的多通道网状结构中。本实施例的钴酸锂正极材料的化学通式可用 $\text{Li}_{1.00}\text{CoO}_2 \cdot 0.008\text{Li}_2\text{WO}_4$ 表示，具有层状结构。

本实施例上述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法，具体包括以下步骤：

(1) 配制 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，溶液中 Co^{2+} 的浓度为 100g/L；选用浓氨水和蒸馏水按体积比 1：10 配成络合剂溶液；沉淀剂溶液选用 1.5mol/L 的草酸铵溶液；

(2) 在 25L 反应釜中注入其容积 1/3 的沉淀剂溶液，在强力搅拌作用和惰性气体保护下，采用并流的方法继续向反应釜中同时注入上述的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、氨水和草酸铵溶液使其反应，搅拌反应过程中将 pH 控制在 6.0~7.0，反应过程控制反应釜温度在 25℃；待 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液全部注入后，陈化 4~8h，过滤，得到滤饼；

(3) 将上述步骤 (2) 得到的滤饼在 120℃ 烘箱中干燥 3h，得到草酸钴（粒度为 7.0 μm ）；

(4) 将上述步骤 (3) 得到的草酸钴在 500℃ 烧结 3h，后于 800℃ 下烧结 5h，得到多孔氧化钴（粒度为 6.5 μm ），编号为 PC-5，孔径大小为 200nm，孔隙率为 1%；

(5) 将 135g 乙醇钨溶解于 2500g 无水乙醇中，搅拌 0.5h，在分散剂的强力搅拌下加入 3000g 步骤 (4) 制得的多孔氧化钴 PC-5，搅拌 1.5h，再加入乙醇水溶液，乙醇与水的体积比为 15，继续搅拌 4h，抽滤，将滤饼置于烘箱中干燥，得到浸渍有 $\text{W}(\text{OH})_6$ 的氧化钴，编号为 PC-6；

(6) 将 928g 碳酸锂和上述步骤 (5) 得到的氧化钴 PC-6 2000g 干法混合均匀，得到混合物；

(7) 将上述步骤 (6) 所得的混合物于空气气氛炉中进行烧结，烧结温度为 1000℃，烧结时间为 10h；冷却后万能粉碎机粉碎 20s，控制粒度为 6.5~7.0 μm ，得到高倍率型钴酸锂正极材料，编号为 LCO-4。

对上述实施例 1、2、3、4 和对比例 1 得到的 5 种产品进行电化学性能测试，测试方法说明如下。

063048 型方形电池的组装：将活性材料、PVDF 和导电炭黑按 95.4：2.5：2.1 的质量比例混合，加 NMP，搅拌制成浆料。将浆料涂布于铝箔上，在 120℃ 下烘干，做成正极片；与负极片、隔膜、电解液等组装成 063048 型电池。电池的充放电性能测试在室温下进行，采用先恒流再恒压的方式充电，充电截止电压为 4.2V 或 4.35V，采用恒流放电，截止电压为 3.0V，充电电流密度为 0.5C，放电电流密度为 0.2C/1C/10C/20C/50C。

表 1 为 LCO-0/1/2/3/4 不同电压下测试的倍率性能。

表 1: LCO-0/1/2/3/4 不同电压下测试的倍率性能

编号	测试项目	3.0~4.2V					3.0~4.35V				
		0.2C	1C	10C	20C	50C	0.2C	1C	10C	20C	50C
实施例 1 LCO-1	倍率保持(%)	100	99.9	98.5	96.7	88.6	100	95.6	90.1	83.6	72.2
	平台(V)	3.805	3.774	3.716	3.585	3.471	3.842	3.795	3.742	3.648	3.498
实施例 2 LCO-2	倍率保持(%)	100	99.7	97.3	94.3	87.2	100	97.6	92.3	87.2	85.7
	平台(V)	3.795	3.764	3.700	3.564	3.442	3.821	3.776	3.724	3.619	3.497
对比例 LCO-0	倍率保持(%)	100	99.6	95.5	84.7	75.1	100	94.1	85.5	64.7	45.1
	平台(V)	3.791	3.752	3.685	3.544	3.427	3.804	3.751	3.642	3.511	3.409
实施例 3 LCO-3	倍率保持(%)	100	99.9	98.5	97.7	91.2	100	94.5	86.5	64.0	55.1
	平台(V)	3.875	3.868	3.756	3.685	3.651	3.884	3.761	3.655	3.511	3.509
实施例 4 LCO-4	倍率保持(%)	100	99.9	98.5	97.0	89.6	100	94.9	87.2	64.7	65.1
	平台(V)	3.860	3.853	3.716	3.625	3.571	3.870	3.765	3.664	3.521	3.519

图 1 为本发明钴酸锂颗粒在充电过程中锂离子的传输示意图。实线代表本发明实施例所制备的正极材料颗粒中锂离子传输路径，而虚线代表实施例对比例的正极材料颗粒中锂离子传输路径。钛酸丁酯浸渍多孔氧化钴的过程中，钛酸丁酯水解形成 $Ti(OH)_4$ ，填充多孔氧化钴颗粒内部的间隙和微孔，并在被浸渍的颗粒表面形成连续膜。钴酸锂合成的烧结过程中， Ti^{4+} 的离子半径远远大于 Co^{3+} ，不易于固溶进入钴酸锂晶体结构中，而是与锂离子反应形成一个多通道网状结构 Li_2TiO_3 相，钴酸锂一次颗粒包埋在快离子导体多通道网中，并与之熔融为一体形成二次颗粒。

从上表 1 中可以看出，采用钛酸丁酯浸渍的氧化钴制备的 LCO-1/2/3/4 在 4.2V 测试时，50C 倍率下的容量保持率和平台明显高于对比例中的 LCO-0。这表明 LCO-1/2/3/4 的多通道网状结构快离子导体的存在，极大地提高了锂离子的传输速率，有效地提升了材料的放电容量和平台。LCO-2 在 4.35V 测试时，50C 倍率下的容量保持率和平台明显高于实施例中的

LCO-1、LCO-3 和 LCO-4。这是因为对于 4.35V 高电压材料，Mg 和 Al 掺杂可以有效改善材料的结构稳定性，因而高电压下倍率性能优异。

权 利 要 求 书

1. 一种高倍率型钴酸锂正极材料，其主要由钴酸锂组成，其特征在于，所述钴酸锂正极材料包含有快离子导体 $\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$ 形成的多通道网状结构，所述钴酸锂是以一次颗粒形式与所述快离子导体 $\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$ 熔融为一体并形成二次颗粒；且钴酸锂包埋在前述快离子导体 $\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$ 形成的多通道网状结构中； $\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$ 中的元素 M' 为 Ti、Zr、Y、V、Nb、Mo、Sn、In、La、W 中的一种或多种， $1 \leq \alpha \leq 4$ ， $1 \leq \gamma \leq 5$ ， $2 \leq \beta \leq 12$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的高倍率型钴酸锂正极材料，其特征在于，所述钴酸锂正极材料中含有掺杂元素 M，且该钴酸锂正极材料用化学通式 $\text{Li}_{1+y}\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2 \cdot z\text{Li}_\alpha\text{M}'_\gamma\text{O}_\beta$ 表示，其中 $0 \leq x \leq 0.1$ ， $-0.01 \leq y \leq 0.01$ ， $0.005 \leq z \leq 0.01$ ；其中元素 M 为 Mg、Al、Si、Sc、Ni、Mn、Ga、Ge 中的一种或多种。

3. 一种如权利要求 1 或 2 所述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法，其特征在于，所述钴酸锂正极材料主要是采用浸渍有 M' 的氢氧化物的氧化钴与锂源混合均匀后，在高温下置于空气气氛炉中通过烧结反应制备而成。

4. 根据权利要求 3 所述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法，其特征在于，所述浸渍有 M' 的氢氧化物的氧化钴主要是通过以下步骤制备得到：

将含 M' 的有机化合物溶解于无水乙醇中，采用分散机进行溶解和分散，充分搅拌均匀后加入多孔氧化钴，搅拌 0.5~1.5h，再加入乙醇水溶液，乙醇与水的体积比为 5~20，继续搅拌 2~5h，抽滤，干燥，得到浸渍有 M' 的氢氧化物的氧化钴。

5. 根据权利要求 4 所述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法，其特征在于，所述含 M' 的有机化合物为 M' 的醇盐、 M' 的烷基化合物、 M' 的羰基化合物、 M' 的羧基化合物中的一种或多种；所述多孔氧化钴是通过对前驱物进行预烧结后制备得到，所述前驱物为 $\text{CoCO}_3 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ ，其中 $0 \leq a \leq 9$ ；所述多孔氧化钴的平均孔径分布在 100nm~500nm，孔隙率为 0.5%~5%。

6. 根据权利要求 5 所述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法，其特征在于，所述多孔氧化钴主要是通过以下步骤制备得到：

在反应釜中注入少量沉淀剂溶液，控制 pH 在 6~14，在强力搅拌作用和惰性气体保护下，采用并流的方法向反应釜中同时注入钴盐溶液、络合剂溶液和剩余的沉淀剂溶液使其反应，搅拌反应过程中将 pH 持续控制在 6~14，反应过程中控制反应釜的温度在 $0^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ ；待钴盐溶液全部加入后，陈化，过滤得到滤饼，干燥后得到前驱物；将所述前驱物置于空气气氛炉中进行预烧结，烧结出炉后过筛得到多孔氧化钴。

7. 根据权利要求 6 所述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法，其特征在于，所述钴盐溶液为 $\text{CoCl}_2 \cdot b\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot b\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot b\text{H}_2\text{O}$ 中的至少一种溶于水后形成的溶液，其中

$0 \leq b \leq 6$; 所述钴盐溶液中 Co^{2+} 的浓度控制在 $70 \sim 200 \text{ g/L}$; 所述络合剂溶液为氨水或者氨基羧酸盐溶液; 所述沉淀剂溶液碳酸盐溶液、草酸或草酸盐溶液。

8. 根据权利要求 6 所述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法, 其特征在于, 所述陈化的时间为 $4 \sim 8 \text{ h}$, 所述预烧结的升温机制为: 先于 $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 烧结 $2 \sim 5 \text{ h}$, 后于 $700^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 下烧结 $2 \sim 5 \text{ h}$ 。

9. 根据权利要求 3~7 中任一项所述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法, 其特征在于, 所述锂源为碳酸锂、氢氧化锂或氧化锂中的一种或多种; 在制备钴酸锂正极材料的原料中还混合添加有含掺杂元素 M 的添加剂, 含掺杂元素 M 的添加剂为 M 的氧化物、氢氧化物、羧基氧化物、碳酸盐或碱式碳酸盐中的至少一种。

10. 根据权利要求 3~7 中任一项所述的高倍率型钴酸锂正极材料的制备方法, 其特征在于, 所述烧结反应是指在 $850^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 下烧结 $6 \sim 20 \text{ h}$ 。

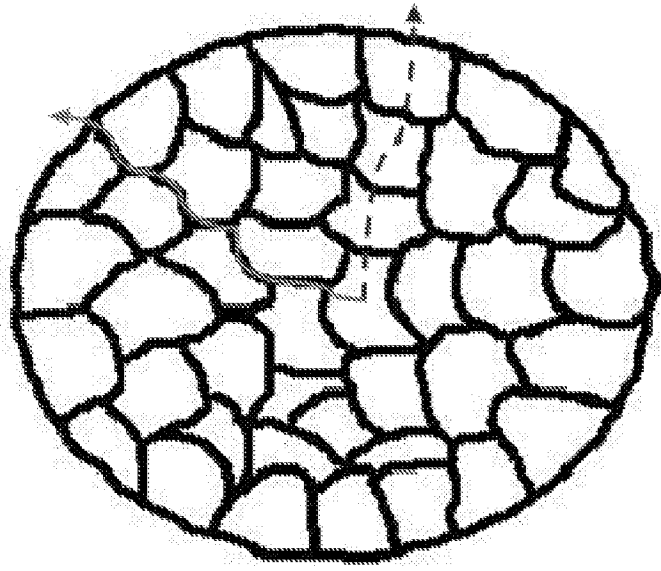


图 1

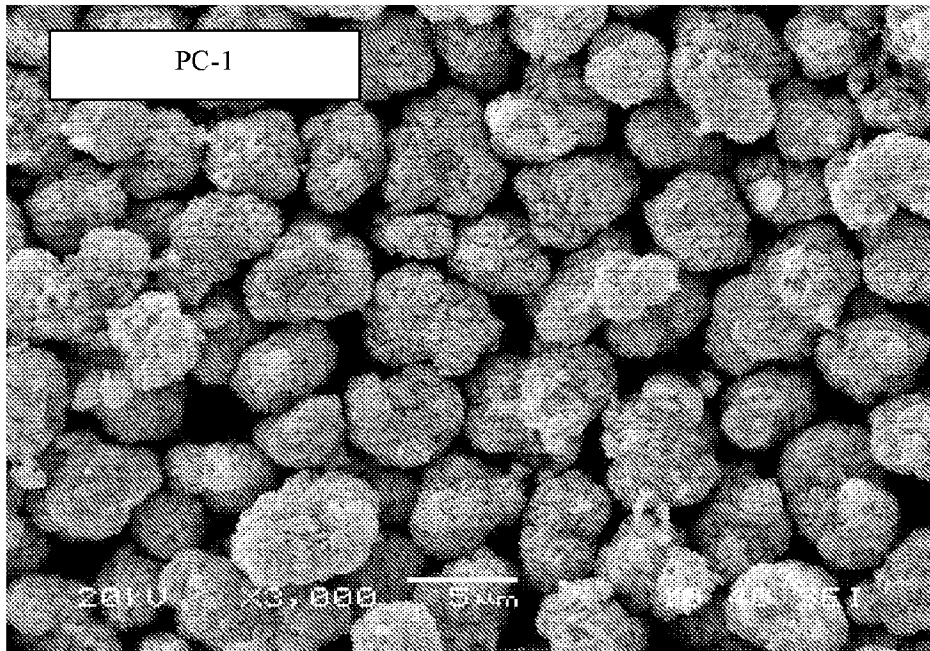


图 2

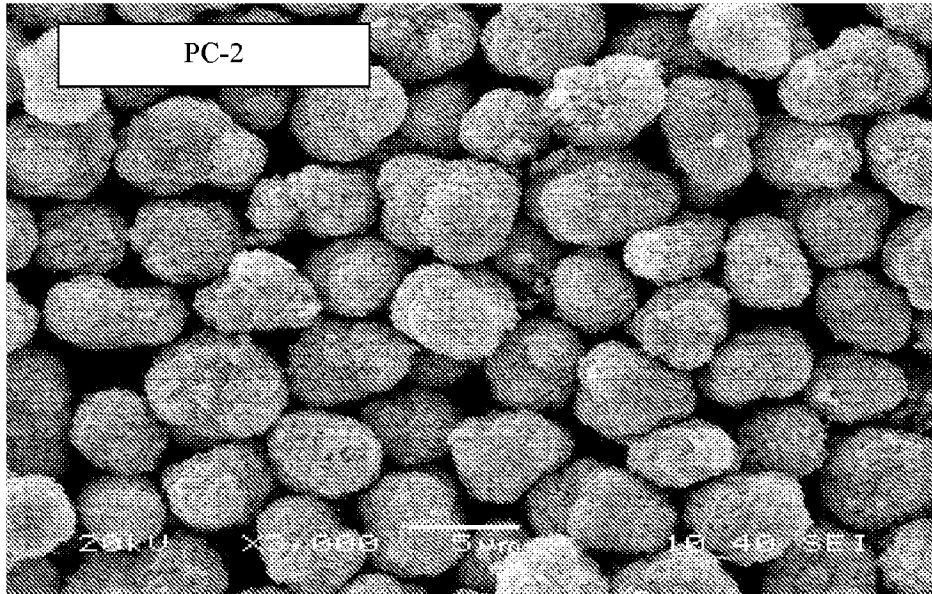


图 3

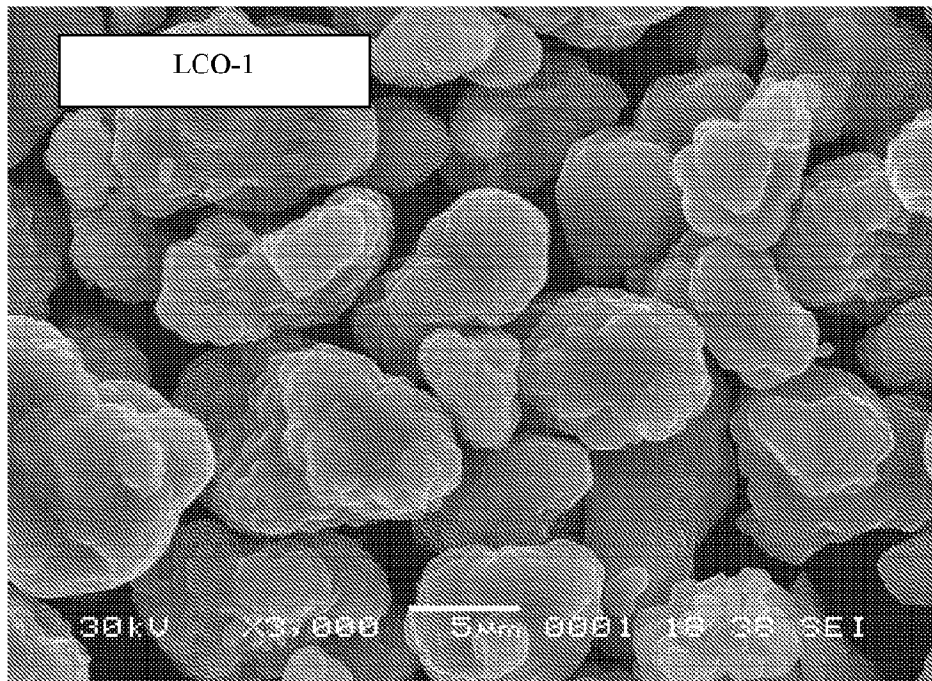


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/082231**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01M 4/525(2010.01) i; H01M 10/0525(2010.01) i; C01G 51/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/-, H01M 10/-, C01G 51/-

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, VEN: lithium cobalt oxide, net, lithium, cobalt, oxide, cathode, anode, channel, network, primary particles, secondary particles

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104282880 A (HUNAN SHANSHAN ADVANCED MATERIAL CO., LTD.), 14 January 2015 (14.01.2015), see description, paragraphs [0007]-[0010]	1-2
A	CN 104282880 A (HUNAN SHANSHAN ADVANCED MATERIAL CO., LTD.), 14 January 2015 (14.01.2015), see the whole document	3-10
PX	CN 105870441 A (HUNAN SHANSHAN ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.), 17 August 2016 (17.08.2016), see claims 1-10	1-10
A	CN 103201222 A (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.), 10 July 2013 (10.07.2013), the whole document	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&”document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
27 June 2017 (27.06.2017)Date of mailing of the international search report
25 July 2017 (25.07.2017)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

MA, DongnaTelephone No.:(86-10) **62411615**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2017/082231

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104282880 A	14 January 2015	CN 104282880 B	17 May 2017
CN 105870441 A	17 August 2016	None	
CN 103201222 A	10 July 2013	CN 103201222 B	06 May 2015
		JP 5758743 B2	05 August 2015
		JP 2012-72050 A	12 April 2012
		TW 201219311 A1	16 May 2012
		TW I508923 B	21 November 2015
		WO 2012029729 A1	08 March 2012

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/082231

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; C01G 51/00(2006.01)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 4/-, H01M 10/-, C01G 51/-</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, VEN: 钴酸锂, 正极, 阴极, 通道, 网, 一次颗粒, 二次颗粒, lithium, cobalt, oxide, cathode, anode, channel, network, primary particles, secondary particles</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>X</td> <td>CN 104282880 A (湖南杉杉新材料有限公司) 2015年 1月 14日 (2015 - 01 - 14) 参见说明书第[0007]段-[0010]段</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104282880 A (湖南杉杉新材料有限公司) 2015年 1月 14日 (2015 - 01 - 14) 参见全文</td> <td>3-10</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105870441 A (湖南杉杉能源科技股份有限公司) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 参见权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103201222 A (日本化学工业株式会社) 2013年 7月 10日 (2013 - 07 - 10) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <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: “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</p> <table border="1"> <tr> <td>国际检索实际完成的日期</td> <td>国际检索报告邮寄日期</td> </tr> <tr> <td>2017年 6月 27日</td> <td>2017年 7月 25日</td> </tr> <tr> <td>ISA/CN的名称和邮寄地址</td> <td>受权官员</td> </tr> <tr> <td>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</td> <td>马冬娜</td> </tr> <tr> <td>传真号 (86-10)62019451</td> <td>电话号码 (86-10)62411615</td> </tr> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 104282880 A (湖南杉杉新材料有限公司) 2015年 1月 14日 (2015 - 01 - 14) 参见说明书第[0007]段-[0010]段	1-2	A	CN 104282880 A (湖南杉杉新材料有限公司) 2015年 1月 14日 (2015 - 01 - 14) 参见全文	3-10	PX	CN 105870441 A (湖南杉杉能源科技股份有限公司) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 参见权利要求1-10	1-10	A	CN 103201222 A (日本化学工业株式会社) 2013年 7月 10日 (2013 - 07 - 10) 全文	1-10	国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期	2017年 6月 27日	2017年 7月 25日	ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员	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	马冬娜	传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62411615
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																									
X	CN 104282880 A (湖南杉杉新材料有限公司) 2015年 1月 14日 (2015 - 01 - 14) 参见说明书第[0007]段-[0010]段	1-2																									
A	CN 104282880 A (湖南杉杉新材料有限公司) 2015年 1月 14日 (2015 - 01 - 14) 参见全文	3-10																									
PX	CN 105870441 A (湖南杉杉能源科技股份有限公司) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 参见权利要求1-10	1-10																									
A	CN 103201222 A (日本化学工业株式会社) 2013年 7月 10日 (2013 - 07 - 10) 全文	1-10																									
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																										
2017年 6月 27日	2017年 7月 25日																										
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																										
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	马冬娜																										
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62411615																										

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/082231

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	104282880	A	2015年 1月 14日	CN	104282880	B	2017年 5月 17日
CN	105870441	A	2016年 8月 17日	无			
CN	103201222	A	2013年 7月 10日	CN	103201222	B	2015年 5月 6日
				JP	5758743	B2	2015年 8月 5日
				JP	2012-72050	A	2012年 4月 12日
				TW	201219311	A1	2012年 5月 16日
				TW	I508923	B	2015年 11月 21日
				WO	2012029729	A1	2012年 3月 8日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)