

(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
2016 年 10 月 20 日 (20.10.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/165559 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 2/14 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/077908
- (22) 国际申请日: 2016 年 3 月 30 日 (30.03.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510173004.4 2015 年 4 月 13 日 (13.04.2015) CN
- (71) 申请人: 江苏华东锂电技术研究院有限公司 (JIANGSU HUADONG INSTITUTE OF LI-ION BATTERY CO. LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市张家港市杨舍镇华昌路沙洲湖科创园 C1 栋, Jiangsu 215600 (CN)。清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。
- (72) 发明人: 尚玉明 (SHANG, Yuming); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。何向明 (HE, Xiangming); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。王莉 (WANG, Li); 中国北京

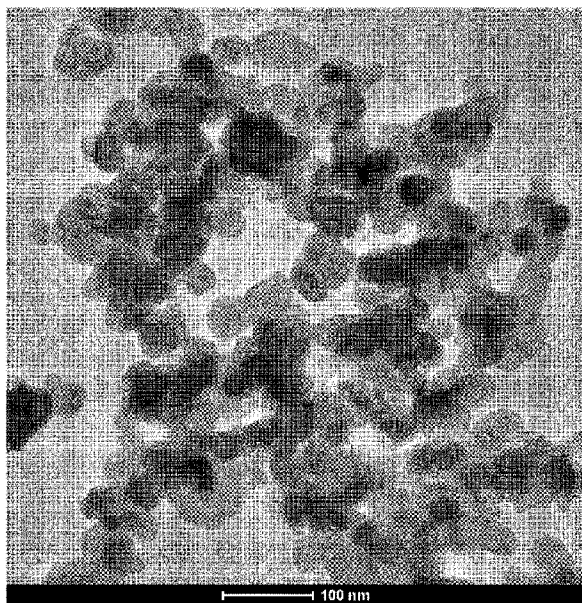
北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。王要武 (WANG, Yaowu); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。李建军 (LI, Jianjun); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。高剑 (GAO, Jian); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。

- (74) 代理人: 深圳市鼎言知识产权代理有限公司 (SHENZHEN DINGYAN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省深圳市龙华新区龙观东路 83 号荣群大厦 10 楼, Guangdong 518109 (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, 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。

[见续页]

(54) Title: COMPOSITE SEPARATOR AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND LITHIUM-ION BATTERY

(54) 发明名称: 复合隔膜及其制备方法以及锂离子电池



[Fig. 1]

(57) Abstract: The present invention relates to a composite separator, which comprises a non-woven fabric-organic polymer composite separator substrate material and a composite gel compounded with the non-woven fabric-organic polymer composite separator substrate material, the composite gel comprises a gel polymer and nano barium sulphate the surface of which is modified by a lithium carboxylate group and which is dispersed in the gel polymer, and the non-woven fabric-organic polymer composite separator substrate material comprises a non-woven fabric and a soluble high-temperature resistant polymer. The present invention also relates to a method for preparing the composite separator and to a lithium-ion battery.

(57) 摘要: 本发明涉及一种复合隔膜, 包括无纺布-有机聚合物复合隔膜基材及与该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材复合的复合凝胶, 该复合凝胶包括凝胶聚合物及分散于该凝胶聚合物中的表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡, 该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材包括无纺布及可溶性耐高温聚合物。本发明还涉及一种复合隔膜的制备方法及一种锂离子电池。



(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))。

复合隔膜及其制备方法以及锂离子电池

技术领域

- [1] 本发明涉及一种用于锂离子电池的复合隔膜及其制备方法，以及应用该复合隔膜的锂离子电池。

背景技术

- [2] 在锂离子电池中，现有的聚烯烃隔膜在热稳定性及耐锂枝晶穿刺性能等方面均难以满足下一代储能或动力电源安全性的苛刻要求。这类隔膜一般是通过干法或湿法造孔技术并经拉伸得到，其缺点是在电池温度过高情况下先会产生严重的热收缩，造成隔膜崩溃，导致电池内短路，热失控，进而发生严重安全事故。纳米纤维无纺布隔膜具有极高的孔隙率（大于80%），因其制备为非拉伸工艺，若选用耐高温原料，如聚酰亚胺、PET、尼龙、玻纤等，隔膜可在200℃以上无热收缩，这些特点有望改善电池的安全性能，因此纳米纤维无纺布隔膜被视为下一代动力、储能电池用锂电隔膜材料。尽管如此，纳米纤维无纺布隔膜单独用作锂电隔膜，还未获得完全认可。这是因为这类膜的机械强度欠佳，难以应用于现有锂离子电池制备工艺。此外，其微孔孔径大多为微米级，而现在的锂离子电池中越来越多的应用纳米材料做为电极材料，从而导致纳米纤维无纺布难以完全阻止纳米材料的穿透。
- [3] 凝胶电解质，也称凝胶聚合物电解质，是聚合物与电解液的复合体，电解液被包裹在聚合物形成的网络中形成凝胶。采用凝胶聚合物电解质的锂离子电池俗称为凝胶聚合物电池。与传统的液态电解质相比，凝胶聚合物电解质拥有不易漏液、高柔韧性、高物理化学稳定性等优点，但也存在一些缺点，如机械强度低，离子传导率低，电池的充放电倍率性能与液态电解液电池相比有一定差距，因而其应用大多限制在低倍率使用的数码电池领域。在动力电池领域，尚需提高凝胶聚合物电解质充放电倍率电性能。为提高离子传导率，研究者在凝胶聚合物电解质中掺杂纳米陶瓷颗粒（如TiO₂纳米颗粒、SiO₂纳米颗粒、Al₂O₃纳米颗粒等），制备复合凝胶电解质，利用纳米粒子的络合效应及大比表面效应，

在有机-无机界面形成快速离子传输通道，可提高凝胶电解质的离子传导性能，提高电池的倍率性能及循环稳定。但由于纳米陶瓷颗粒低Zeta电位以及高表面能，颗粒极易团聚，团聚的纳米颗粒几乎未发挥纳米材料本身所拥有的特性。实验表明，市售的大多数无机纳米颗粒均不易分散，即使在超声及随后的球磨处理后也达不到高分散的效果，不论聚合物的成分以及添加的纳米颗粒量多少，纳米颗粒都易于从基体中离析出来。

对发明的公开

发明内容

- [4] 有鉴于此，确有必要提供一种具有较高离子传导率复合隔膜及其制备方法，以及应用该复合隔膜的锂离子电池。
- [5] 一种复合隔膜，包括无纺布-有机聚合物复合隔膜基材及与该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材复合的复合凝胶，该复合凝胶包括凝胶聚合物及分散于该凝胶聚合物中的表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡，该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材包括无纺布及可溶性耐高温聚合物。
- [6] 一种复合隔膜的制备方法，包括：将羧酸锂溶解于有机溶剂形成的溶液加入到可溶性钡盐水溶液中，混合形成第一溶液；提供一pH值为8~10的可溶性硫酸盐水溶液，将该可溶性硫酸盐水溶液加入到该第一溶液中，反应生成沉淀物；将该沉淀物分离、水洗并干燥，得到表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡；将该表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡分散于有机溶剂，形成分散液；在该分散液中加入凝胶聚合物，均匀混合得到该复合凝胶；制备无纺布-有机聚合物复合隔膜基材，包括：(1) 提供一由可溶性耐高温聚合物溶解在有机溶剂中形成的聚合物溶液；(2) 将锂离子电池隔膜用无纺布浸于该聚合物溶液中；以及(3) 将该无纺布取出并烘干；以及将该复合凝胶与该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材复合。
- [7] 一种锂离子电池，包括正极、负极以及设置在该正极与负极之间的凝胶聚合物电解质膜，该凝胶聚合物电解质膜包括上述复合隔膜，以及渗透于该复合隔膜中的非水电解液。
- [8] 与现有技术比较，本发明制备了一种表面修饰有羧酸锂基团的高分散性纳米硫

酸钡颗粒，该羧酸锂基团一方面使纳米硫酸钡易于均匀分散，另一方面改变了纳米硫酸钡的Zeta电位，降低表面能。将该纳米硫酸钡颗粒作为掺杂颗粒，与凝胶聚合物基体混合均匀，该纳米硫酸钡可以在该凝胶聚合物中均匀分散，并且羧酸锂基团能够促进锂离子的传输，提高离子电导率，从而使锂离子电池具有较高的倍率性能。在此基础上得到的复合凝胶可以填充入无纺布薄膜微孔内，经相转化法，得到无纺布基复合隔膜，纳米硫酸钡起到提高复合隔膜离子传导率的作用。同时，该复合隔膜可以综合无纺布膜耐高温和凝胶电解质不漏液，不易燃的优点，而无纺布的纳米纤维和凝胶聚合物复合，还可以起到阻止电极材料颗粒穿透，以及机械强度相互增强的作用，满足高安全性动力电池对隔膜的需求。

附图说明

- [9] 图1为本发明实施例1的纳米硫酸钡的扫描电镜照片。
- [10] 图2为本发明实施例4的复合隔膜表面的扫描电镜照片。
- [11] 图3为本发明实施例4的复合隔膜横截面的扫描电镜照片。
- [12] 图4为本发明实施例4及对比例3的锂离子电池在不同电流倍率下的循环性能曲线。

具体实施方式

- [13] 下面将结合附图及具体实施例对本发明提供的复合隔膜及其制备方法，以及锂离子电池作进一步的详细说明。
- [14] 本发明实施例提供一种复合隔膜的制备方法，其包括以下步骤：
- [15] S1，制备表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡；
- [16] S2，将该表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡与凝胶聚合物复合，制备复合凝胶；
- [17] S3，制备无纺布-有机聚合物复合隔膜基材；以及
- [18] S4，将该复合凝胶与该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材复合。
- [19] 具体地，该步骤S1包括：
- [20] S11，将羧酸锂溶解于有机溶剂形成的溶液加入到可溶性钡盐水溶液中，混合形成第一溶液；

- [21] S12, 提供一pH值为8~10的可溶性硫酸盐水溶液, 将该可溶性硫酸盐水溶液加入到该第一溶液中, 反应生成沉淀物;
- [22] S13, 将该沉淀物分离、水洗并干燥, 得到表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡;
- [23] 在该步骤S11中, 该羧酸锂与可溶性钡盐的 Ba^{2+} 形成一种稳定的钡-羧酸锂络合物, 该络合物在后续沉淀硫酸钡的过程中起到缓慢释放 Ba^{2+} 的作用, 使该硫酸钡颗粒不会生长过大, 从而形成纳米硫酸钡。另外, 在沉淀硫酸钡的过程中该纳米硫酸钡表面修饰有羧酸锂基团, 从而使该纳米硫酸钡颗粒不易团聚, 并有利于后续应用时的二次分散; 在后续制备的硫酸钡复合隔膜中, 该羧酸锂基团可以增加纳米硫酸钡颗粒表面载离子的浓度, 促进锂离子在隔膜中传输。
- [24] 该羧酸锂中含碳原子数至少为8个。该羧酸锂可以为油酸锂、硬脂酸锂、十二烷基苯甲酸锂、十六烷基苯甲酸锂或聚丙烯酸锂。该羧酸锂的质量优选为后续理论上形成的纳米硫酸钡质量的1%~5%。
- [25] 该有机溶剂能够溶解羧酸锂, 且在后续形成硫酸钡过程中使硫酸钡颗粒内部形成介孔。该有机溶剂为极性水溶性有机溶剂, 可以为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)或N-甲基吡咯烷酮(NMP)等极性水溶性有机溶剂, 优选为醇类有机溶剂, 如乙醇、甲醇或异丙醇。该有机溶剂与可溶性钡盐水溶液体积比为1: 1至2: 1, 优选为1: 1。
- [26] 该可溶性钡盐水溶液浓度范围为0.1mol/L~0.5mol/L, 该可溶性钡盐为氯化钡、硝酸钡或硫化钡等常用可溶性钡盐。
- [27] 在该步骤S12中, 所述可溶性硫酸盐缓慢加入第一溶液, 该可溶性硫酸盐的 SO_4^{2-} 与第一溶液中缓慢释放的 Ba^{2+} 形成纳米尺寸的硫酸钡, 该纳米硫酸钡表面修饰有羧酸锂基团, 内部含有介孔。所述可溶性硫酸盐可以为硫酸钠、硫酸钾、硫酸铵或硫酸铝等常用可溶性硫酸盐。所述可溶性硫酸盐水溶液浓度范围为0.1mol/L~0.5mol/L。该可溶性硫酸盐与该可溶性钡盐的摩尔比为1:1。所述可溶性硫酸盐水溶液通过氨水、氢氧化钠或氢氧化钾等碱性溶液进行调节, 使pH值优选为8~10。
- [28] 在该S13步骤中, 将沉淀物从溶液中离心分离, 并经过水洗3~4次和真空干燥后

，即得到表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡，粒径范围为30nm~500nm，比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ ~ $20\text{m}^2/\text{g}$ 。每一纳米硫酸钡颗粒中均含有介孔，介孔的孔径范围为6nm~10nm。

[29] 在上述S11~S13步骤中，优选的，整个过程反应温度优选为 15°C ~ 45°C 。

[30] 该步骤S2制备复合凝胶包括：

[31] S21，将该表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡分散于有机溶剂，形成分散液；以及

[32] S22，在该分散液中加入凝胶聚合物，均匀混合得到该复合凝胶。

[33] 在该步骤S21中，该表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡加入该有机溶剂后可通过机械搅拌或超声振荡等方式进行分散。搅拌及超声的时间视分散情况而定，优选为0.5~2小时。

[34] 在该步骤S22中，在搅拌该分散液的同时将该凝胶聚合物逐步加入该分散液中，继续搅拌，使分散液与凝胶聚合物均匀混合，从而使表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡均匀分散在该凝胶聚合物基体中。

[35] 该表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡与凝胶聚合物能够分散于该有机溶剂。该有机溶剂可以为极性溶剂，如NMP、DMF、DMAc及丙酮中的一种或多种。该凝胶聚合物为凝胶电解质锂离子电池中常用的凝胶聚合物，如聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物(PVDF-HFP)、聚丙烯腈（PAN）及聚氧化乙烯（PEO）中的一种或多种。

[36] 在该复合凝胶中的质量比为，纳米硫酸钡:凝胶聚合物= 2 wt%~30wt%。该复合凝胶的固含量=(凝胶聚合物+纳米硫酸钡):溶剂= 10 wt%~30wt%。

[37] 在该步骤S3中该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材的制备方法包括以下步骤：

[38] S31，提供一由可溶性耐高温聚合物溶解在有机溶剂中形成的聚合物溶液；

[39] S32，将锂离子电池隔膜用无纺布浸于该聚合物溶液中；以及

[40] S33，将该无纺布取出并烘干。

[41] 该可溶性耐高温聚合物为玻璃化温度在 150°C 以上的聚合物，包括可溶性聚醚醚酮，可溶性聚醚砜，可溶性聚酰胺，可溶性聚酰亚胺，可溶性聚芳醚等类聚合物。该溶解聚合物的有机溶剂可以为丙酮、乙腈、DMF、DMAc，NMP及二

甲基亚砜(DMSO)中的一种或几种的混合。该聚合物溶液的浓度可以为0.5 wt%~3wt%。

- [42] 该无纺布为锂离子电池隔膜中使用的纳米纤维无纺布。该无纺布的耐热温度大于150°C，厚度为15微米~60微米，具体可以为聚酰亚胺(PI)纳米纤维无纺布、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)纳米纤维无纺布、纤维素纳米纤维无纺布、芳纶纳米纤维无纺布、玻璃纤维无纺布、尼龙纳米纤维无纺布、聚丙烯腈纳米纤维无纺布或聚偏氟乙烯(PVDF)纳米纤维无纺布。
- [43] 该无纺布可浸渍于该聚合物溶液中1分钟~5分钟后取出，于50°C~80°C烘干脱除该有机溶剂。
- [44] 该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材包括以下两种组分：1) 无纺布及2) 可溶性耐高温聚合物。该无纺布的纳米纤维之间仅为简单的物理搭接，相互间结合力较弱，该聚合物溶液为浓度较稀的溶液，通过浸泡后取出可以在该无纺布的纳米纤维表面形成一薄层，干燥后使聚合物单独的包覆每根纤维表面，从而使该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材中仍然存在大量微孔。而该聚合物在纳米纤维的搭接处起到粘结固定作用，提高该无纺布的强度。
- [45] 该步骤S4具体可以包括以下步骤：
- [46] S41，将步骤S1的复合凝胶附着于步骤S3的无纺布-有机聚合物复合隔膜基材上，形成复合凝胶膜；
- [47] S42，将附着有该复合凝胶膜的该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材浸于造孔剂中，从而在凝胶聚合物中造孔；以及
- [48] S43，烘干该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材，得到所述复合隔膜。
- [49] 在步骤S41中，可以采用刮涂、浸涂、挤出涂布等方法，将该复合凝胶涂覆于该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材的两侧或单侧。例如可以是将该复合隔膜基材浸于该复合凝胶后取出。该复合凝胶可以渗透于该复合隔膜基材的孔隙中，并可以在该复合隔膜基材表面形成厚度为10微米以内的薄层。
- [50] 在步骤S42中，该造孔剂为该凝胶聚合物的不良溶剂，如水、乙醇、甲醇、或其混合溶液，从而可以使该复合凝胶膜中的溶剂从该凝胶聚合物中脱出，形成微孔。在一实施例中，该造孔剂为乙醇水溶液（乙醇含量2~20wt%）。该浸泡时

间可以为0.5小时~5小时。从该造孔剂取出后该附着有复合凝胶层的无纺布-有机聚合物复合隔膜基材可用去离子水浸泡。

[51] 在步骤S43中，可在40°C~90°C的真空中干燥4小时~10小时。

[52] 本发明实施例提供一种复合隔膜，其包括所述无纺布-有机聚合物复合隔膜基材以及与所述无纺布-有机聚合物复合隔膜基材复合的所述复合凝胶。该复合凝胶可以为膜状，附着在该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材表面。该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材具有孔隙，该复合凝胶可填充于该孔隙中。形成在该隔膜基材表面的该复合凝胶层厚度优选为2 μ m~10 μ m。

[53] 该复合凝胶包括凝胶聚合物及分散于该凝胶聚合物中的表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡。该表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡粒径约为30nm~500nm，优选为30 nm~120nm。该凝胶聚合物为凝胶电解质锂离子电池中常用的凝胶聚合物，如PMMA、PVDF-HFP、PAN及PEO中的一种或多种。该表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡在该凝胶聚合物中均匀分散。该复合隔膜的无纺布-有机聚合物复合隔膜基材的微孔被含表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡的复合凝胶填充，阻挡电极材料的穿透，而无纺布中的纤维可增加复合凝胶的强度。

[54] 另外，该复合凝胶还可包括一定量的有机溶剂，与该凝胶聚合物相溶。该有机溶剂可以为NMP、DMF、DMAc及丙酮中的一种或多种。

[55] 在该复合凝胶中质量比为，纳米硫酸钡:凝胶聚合物= 2 wt%-30wt%。该复合凝胶的固含量=(凝胶聚合物+纳米硫酸钡):溶剂= 10wt%-30wt%。

[56] 在使用时，可将该复合隔膜在非水电解液中浸泡，形成凝胶聚合物电解质膜。

[57] 所述纳米硫酸钡表面修饰有羧酸锂基团，该纳米硫酸钡不易团聚，易于均匀分散，在制备复合凝胶的过程中能够均匀地分散在凝胶聚合物中，不会产生偏析。所述纳米硫酸钡表面基团含有锂离子，进一步有利于锂离子在复合凝胶中传输。该纳米硫酸钡内部含有介孔，且该硫酸钡微粒与微粒之间形成一定的空隙，使该复合隔膜孔隙率增大，利于电解液的渗透，使复合隔膜的浸润性进一步得到改善。

[58] 本发明实施例提供一种锂离子电池，包括正极、负极以及设置在该正极与负极之间的凝胶聚合物电解质膜，该凝胶聚合物电解质膜包括该复合隔膜，以及渗

透于该复合隔膜中的非水电解液。

- [59] 该非水电解液包括溶剂及溶于溶剂的锂盐溶质，该溶剂可选自环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状醚类、链状醚类、腈类及酰胺类中的一种或多种，如碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、二乙醚、乙腈、丙腈、苯甲醚、丁酸酯、戊二腈、己二腈、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷及乙腈及二甲基甲酰胺中的一种或多种。该锂盐溶质可选自氯化锂（LiCl）、六氟磷酸锂（LiPF₆）、四氟硼酸锂（LiBF₄）、甲磺酸锂（LiCH₃SO₃）、三氟甲磺酸锂（LiCF₃SO₃）、六氟砷酸锂（LiAsF₆）、高氯酸锂（LiClO₄）及双草酸硼酸锂（LiBOB）中的一种或多种。
- [60] 该正极可包括正极集流体及正极材料层，该正极集流体用于承载该正极材料层并传导电流，形状可以为箔片或网状。该正极集流体的材料可以选自铝、钛或不锈钢。该正极材料层设置在该正极集流体至少一表面。该正极材料层包括正极活性材料，进一步可选择的包括导电剂以及粘结剂。导电剂以及粘结剂可以与所述正极活性材料均匀混合。该正极活性材料可以为如磷酸铁锂、尖晶石锰酸锂、钴酸锂或镍酸锂等。
- [61] 该负极可包括负极集流体及负极材料层，该负极集流体用于承载该负极材料层并传导电流，形状可以为箔片或网状。该负极集流体的材料可以选自铜、镍或不锈钢。该负极材料层设置在该负极集流体至少一表面。该负极材料层包括负极活性材料，进一步可选择的包括导电剂以及粘结剂。导电剂以及粘结剂可以与所述负极活性材料均匀混合。该负极活性材料可以为石墨、乙炔黑、微珠碳、碳纤维、碳纳米管或裂解碳等。
- [62] 本发明将纳米纤维无纺布隔膜与凝胶电解质复合，同时，凝胶物质中分散表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡，这样既可克服两种材料的缺点，如凝胶物质可以填充于纳米纤维微孔，阻挡电极材料的穿透，而无纺布中的纤维可增加凝胶的强度；同时又保留了二者的优点，如纤维无纺布膜的热尺寸稳定性和凝胶的防电解液渗漏特性，另外表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡可提供凝胶电解质更好的离子传导性能。

[63] 实施例（一）纳米硫酸钡的制备

[64] 实施例1

[65] 将0.01g的油酸锂溶解于50ml的无水甲醇中形成的溶液加入到50ml, 0.5mol/L的氯化钡溶液中, 均匀混合20分钟~30分钟形成混合溶液; 将50ml, 0.5mol/L的硫酸钠溶液通过氨水调节至pH值为8~9, 并缓慢加入到上述混合溶液中, 经过离心处理分离得到沉淀物。将该沉淀物在去离子水中洗涤3次, 最后在80°C干燥箱中真空干燥, 得到表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡。请参阅图1, 所述纳米硫酸钡颗粒的粒径较小, 约为30nm~50nm, 所述纳米硫酸钡颗粒与颗粒之间形成一定的空隙, 并且每一纳米硫酸钡颗粒内部含有介孔, 该介孔孔径为6nm-10nm。该纳米硫酸钡比表面积约为19.9m²/g。

[66] 实施例2

[67] 将0.02g的硬脂酸锂溶解于100ml的N,N-二甲基甲酰胺中形成的溶液加入到100ml, 0.5mol/L的硝酸钡溶液中, 均匀混合20分钟~30分钟形成混合溶液; 将100ml, 0.5mol/L的硫酸钾溶液用稀氢氧化钠溶液调节至pH值为8~9, 并缓慢加入到上述混合溶液中, 经过离心处理分离得到沉淀物。将该沉淀物在去离子水中洗涤3~4次, 最后在80°C干燥箱中真空干燥, 得到表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡。该纳米硫酸钡粒径为50nm~80nm。

[68] 实施例3

[69] 将0.03g的聚丙烯酸锂溶解于150ml的丙酮中形成的溶液加入到150ml, 0.5mol/L的氯化钡溶液中, 均匀混合20分钟-30分钟形成混合溶液; 将150ml, 0.5mol/L的硫酸铵溶液用稀氢氧化钾溶液调节至pH值为8~9, 并缓慢加入到上述混合溶液中, 经过离心处理分离得到沉淀物。将该沉淀物在去离子水中洗涤3次, 最后在80°C干燥箱中真空干燥, 得到表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡。该纳米硫酸钡粒径为80nm~120nm。

[70] 实施例（二）复合隔膜及凝胶聚合物电解质膜的制备

[71] 实施例4

[72] 将1g实施例1制备的表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡加入到30ml的N-甲基吡咯烷酮溶剂中, 搅拌3小时至该纳米硫酸钡均匀分散。将5g凝胶聚合物PVDF-

HFP加入到上述纳米硫酸钡分散液中，搅拌4小时，制得复合凝胶液。将静电纺丝法制备的PI纳米纤维无纺布置于浓度为1wt%的可溶性聚醚醚酮的DMFC溶液中浸渍5分钟，取出后在60°C烘箱中干燥5小时脱除溶剂，得到PI无纺布-可溶性聚醚醚酮复合隔膜基材。将该复合隔膜基材置于上述复合凝胶液中浸泡5分钟，使复合凝胶液吸附于复合隔膜基材的微孔内，将复合隔膜基材取出后在10%的乙醇水溶液中浸泡1小时后取出，置于60°C真空烘箱烘干6小时，得到复合隔膜。

[73] 请参阅图2，该复合隔膜表面存在大量微孔，复合凝胶在隔膜基材表面分布均匀，未看到纳米硫酸钡团聚颗粒。请参阅图3，该隔膜基材表面形成的复合凝胶层厚度小于10微米。将该复合隔膜浸泡在电解液中，该电解液含有1.0M的LiPF₆及EC与DEC按体积比1:1形成的混合溶剂。浸泡5分钟即可使该复合隔膜充分吸取电解液，形成凝胶聚合物电解质膜。对该复合隔膜的厚度、吸液率、凝胶聚合物电解质膜的离子电导率及热收缩进行测试，结果如表1所示。

[74] 实施例5

[75] 将1g实施例1制备的表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡加入到30ml的N-甲基吡咯烷酮溶剂中，搅拌3小时至该纳米硫酸钡均匀分散。将5g凝胶聚合物PMMA加入到上述纳米硫酸钡分散液中，搅拌4小时，制得复合凝胶液。将静电纺丝法制备的PET纳米纤维无纺布置于浓度为1wt%的可溶性聚酰亚胺的DMFC溶液中浸渍5分钟，取出后在60°C烘箱中干燥5小时脱除溶剂，得到PET无纺布-可溶性聚酰亚胺复合隔膜基材。将该复合隔膜基材置于上述复合凝胶液中浸泡5分钟，使复合凝胶液吸附于复合隔膜基材的微孔内，将复合隔膜基材取出后在10%的乙醇水溶液中浸泡1小时后取出，置于60°C真空烘箱烘干6小时，得到复合隔膜。通过与实施例4相同的方法制备凝胶聚合物电解质膜，对该复合隔膜的厚度、吸液率、凝胶聚合物电解质膜的离子电导率及热收缩进行测试，结果如表1所示。

[76] 对比例1

[77] 在30ml N-甲基吡咯烷酮中加入5g PVDF-HFP，搅拌溶解，制得PVDF-HFP凝胶液。将Cegarld

2300聚丙烯隔膜浸于该PVDF-HFP凝胶液中，5分钟后取出，使PVDF-HFP凝胶液吸附于聚丙烯隔膜的微孔内，将聚丙烯隔膜取出后在10%的乙醇水溶液中浸泡1

小时后取出，置于60°C真空烘箱烘干6小时，得到复合隔膜。通过与实施例4相同的方法制备凝胶聚合物电解质膜，对该复合隔膜的厚度、吸液率、凝胶聚合物电解质膜的离子电导率及热收缩进行测试，结果如表1所示。

[78] 对比例2

[79] 在30ml N-甲基吡咯烷酮中加入5g PVDF-HFP，搅拌溶解，制得PVDF-HFP凝胶液。将静电纺丝法制备的聚酰亚胺(PI)纳米纤维无纺布置于浓度为1wt%的可溶性聚醚醚酮的DMFC溶液中浸渍5分钟，取出后在60°C烘箱中干燥5小时脱除溶剂，得到PI无纺布-可溶性聚醚醚酮复合隔膜基材。将该复合隔膜基材浸于该PVDF-HFP凝胶液中，5分钟后取出，使PVDF-HFP凝胶液吸附于复合隔膜基材的微孔内，将复合隔膜基材取出后在10%的乙醇水溶液中浸泡1小时后取出，置于60°C真空烘箱烘干6小时，得到复合隔膜。通过与实施例4相同的方法制备凝胶聚合物电解质膜，对该复合隔膜的厚度、吸液率、凝胶聚合物电解质膜的离子电导率及热收缩进行测试，结果如表1所示。

[80] 对比例3

[81] 将1g商品化的纳米硫酸钡加入到30ml的N-甲基吡咯烷酮溶剂中，搅拌3小时至该纳米硫酸钡均匀分散。将5g凝胶聚合物PVDF-HFP加入到上述纳米硫酸钡分散液中，搅拌4小时，制得复合凝胶液。将静电纺丝法制备的聚酰亚胺(PI)纳米纤维无纺布置于浓度为1wt%的可溶性聚醚醚酮的DMFC溶液中浸渍5分钟，取出后在60°C烘箱中干燥5小时脱除溶剂，得到PI无纺布-可溶性聚醚醚酮复合隔膜基材。将该复合隔膜基材置于上述复合凝胶液中浸泡5分钟，使复合凝胶液吸附于复合隔膜基材的微孔内，将复合隔膜基材取出后在10%的乙醇水溶液中浸泡1小时后取出，置于60°C真空烘箱烘干6小时，得到复合隔膜。通过与实施例4相同的方法制备凝胶聚合物电解质膜，对该复合隔膜的厚度、吸液率、凝胶聚合物电解质膜的离子电导率及热收缩进行测试，结果如表1所示。

[82] 表1

[83]

[Table 1]

	对比例1	对比例2	对比例3	实施例4	实施例5
厚度 (μm)	20	31	33	33	34
吸液率(wt%)	180	260	270	320	310
离子电导率 (mS/cm)	0.36	0.51	0.56	0.72	0.70
150°C热收缩 率(%)	45	0	0	0	0
200°C热收缩 率(%)	熔融	0	0	0	0

[84] 在测量吸液率时，将复合隔膜浸渍于电解液中12小时，用吸水纸吸净表面液体，测量浸渍前质量 W_0 及浸渍后质量 W_1 ，吸液率= $(W_1 - W_0) / W_0$ 。通过表1的数据可以看到，实施例4及5的复合隔膜对电解液的吸液率及离子电导率相对与对比例1及2均有显著提高。在凝胶聚合物中加入纳米硫酸钡，由于该纳米硫酸钡比表面积大，易于吸附液体，另外，纳米硫酸钡对凝胶聚合物的成孔有一定影响，使所成孔的空隙率较大，可以提高复合隔膜的吸液率。而对比例3虽然使用商品化纳米硫酸钡，但在复合凝胶中分散不均匀，易于团聚，难以发挥比表面积大的性质，因此对复合隔膜的吸液率及离子电导率提高效果不明显。另外实施例4~5所用的纳米硫酸钡具有介孔，对吸液率的提高也有促进作用。

[85] 采用上述实施例4、对比例1及对比例3的该凝胶聚合物电解质膜分别组装锂离子电池，正极活性物质为钴酸锂，负极为金属锂。在0.1C、1C、2C、5C、8C倍率下进行倍率性能测试。具体地，锂离子电池先用0.1C电流进行恒流充放电5次，后续的所有充电倍率均为0.2C，放电倍率依次为0.1C、1C、2C、5C及8C，各循环5次，充放电截止电压为2.75V ~4.2V。从循环结果可以看到，随着放电倍率的增加，实施例4的锂离子电池放电容量下降较小，具有较好的倍率。

[86] 本发明实施例制备了一种表面修饰有羧酸锂基团的高分散性纳米硫酸钡颗粒，

在沉淀硫酸钡的过程中该羧酸锂基团使纳米硫酸钡不易团聚，并且使纳米硫酸钡在后续与凝胶聚合物混合时能够分散均匀；该羧酸锂基团改变了纳米硫酸钡的Zeta电位，降低表面能，且增加了纳米硫酸钡颗粒表面载离子的浓度。将该纳米硫酸钡颗粒作为掺杂颗粒，与凝胶聚合物基体混合均匀，该纳米硫酸钡可以在该凝胶聚合物中均匀分散，且羧酸锂基团能够促进锂离子的传输，提高离子电导率，从而使锂离子电池具有较高的倍率性能。

- [87] 另外，本领域技术人员还可在本发明精神内做其他变化，当然，这些依据本发明精神所做的变化，都应包含在本发明所要求保护的范围之内。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种复合隔膜，包括无纺布-有机聚合物复合隔膜基材及与该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材复合的复合凝胶，其特征在于，该复合凝胶包括凝胶聚合物及分散于该凝胶聚合物中的表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡，该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材包括无纺布及可溶性耐高温聚合物。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的复合隔膜，其特征在于，所述羧酸锂基团中碳原子数至少为8个。
- [权利要求 3] 如权利要求1所述的复合隔膜，其特征在于，所述纳米硫酸钡内部含有介孔。
- [权利要求 4] 如权利要求1所述的复合隔膜，其特征在于，该复合凝胶为层状，附着在该隔膜基材表面，厚度为 $2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。
- [权利要求 5] 如权利要求1所述的复合隔膜，其特征在于，该表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡粒径约为 $30\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 。
- [权利要求 6] 如权利要求1所述的复合隔膜，其特征在于，该凝胶聚合物为聚甲基丙烯酸甲酯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物，聚丙烯腈及聚氧化乙烯中的至少一种。
- [权利要求 7] 如权利要求1所述的复合隔膜，其特征在于，该纳米硫酸钡与凝胶聚合物的质量比为 $2\text{ wt}\%\sim 30\text{ wt}\%$ 。
- [权利要求 8] 如权利要求1所述的复合隔膜，其特征在于，该无纺布为聚酰亚胺纳米纤维无纺布、聚对苯二甲酸乙二酯纳米纤维无纺布、纤维素纳米纤维无纺布、芳纶纳米纤维无纺布、玻璃纤维无纺布、尼龙纳米纤维无纺布、聚丙烯腈纳米纤维无纺布或聚偏氟乙烯纳米纤维无纺布，厚度为15微米~60微米。
- [权利要求 9] 如权利要求1所述的复合隔膜，其特征在于，该可溶性耐高温聚合物玻璃化温度在 150°C 以上，包括可溶性聚醚醚酮，可溶性聚醚砜，可溶性聚酰胺，可溶性聚酰亚胺及可溶性聚芳醚中的至少一种。

- [权利要求 10] 一种复合隔膜的制备方法，包括：
将羧酸锂溶解于有机溶剂形成的溶液加入到可溶性钡盐水溶液中，混合形成第一溶液；
提供一pH值为8~10的可溶性硫酸盐水溶液，将该可溶性硫酸盐水溶液加入到该第一溶液中，反应生成沉淀物；
将该沉淀物分离、水洗并干燥，得到表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡；
将该表面修饰有羧酸锂基团的纳米硫酸钡分散于有机溶剂，形成分散液；
在该分散液中加入凝胶聚合物，均匀混合得到该复合凝胶；
制备无纺布-有机聚合物复合隔膜基材，包括：
(1) 提供一由可溶性耐高温聚合物溶解在有机溶剂中形成的聚合物溶液；
(2) 将锂离子电池隔膜用无纺布浸于该聚合物溶液中；以及
(3) 将该无纺布取出并烘干；以及
将该复合凝胶与该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材复合。
- [权利要求 11] 如权利要求10所述的复合隔膜的制备方法，其特征在于，所述第一溶液中有有机溶剂与可溶性钡盐水溶液体积比为1:1至2:1，所述有机溶剂为极性水溶性有机溶剂。
- [权利要求 12] 如权利要求10所述的复合隔膜的制备方法，其特征在于，所述羧酸锂为油酸锂、硬脂酸锂、聚丙烯酸锂、十二烷基苯甲酸锂及十六烷基苯甲酸锂中的一种或多种的混合物，所述羧酸锂质量为纳米硫酸钡质量的1%~5%。
- [权利要求 13] 如权利要求10所述的复合隔膜的制备方法，其特征在于，该聚合物溶液的浓度为0.5 wt%~3wt%。
- [权利要求 14] 如权利要求10所述的复合隔膜的制备方法，其特征在于，所述将复合凝胶与该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材复合的步骤包括：将所述复合凝胶附着于所述无纺布-有机聚合物复合隔膜基材上，

形成复合凝胶膜；

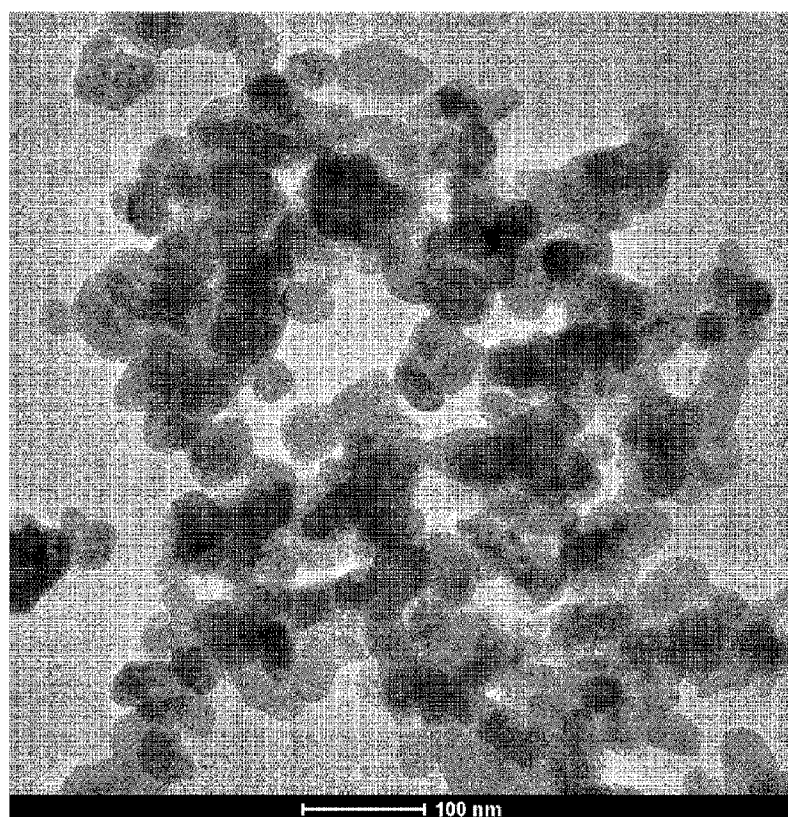
将附着有该复合凝胶膜的该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材浸于造孔剂中，从而在凝胶聚合物中造孔；以及

烘干该无纺布-有机聚合物复合隔膜基材，得到所述复合隔膜。

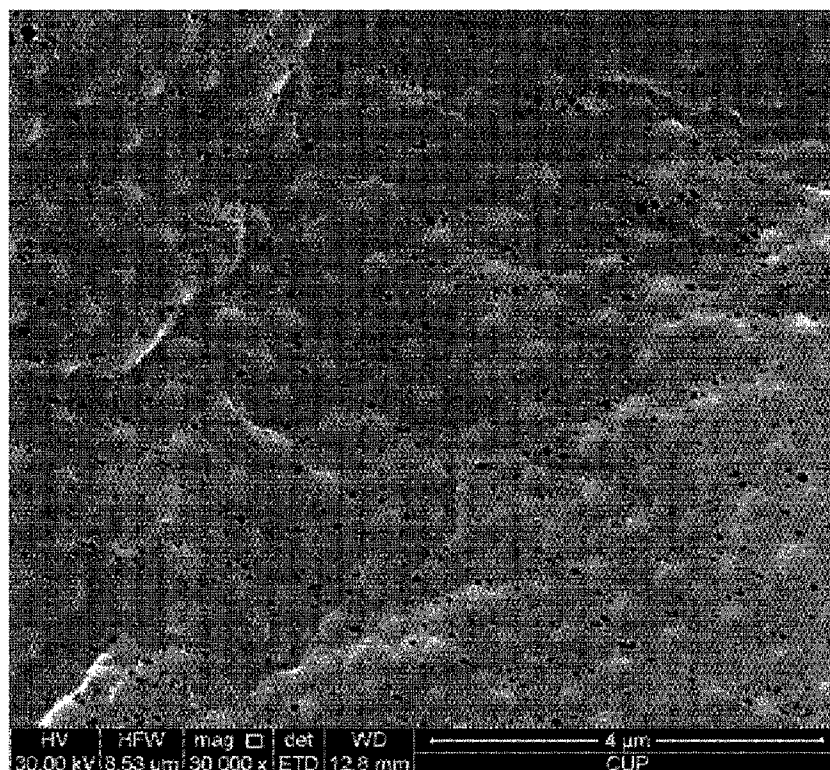
[权利要求 15]

一种锂离子电池，包括正极、负极以及设置在该正极与负极之间的凝胶聚合物电解质膜，其特征在于，该凝胶聚合物电解质膜包括如权利要求1~9中任意一项所述的复合隔膜，以及渗透于该复合隔膜中的非水电解液。

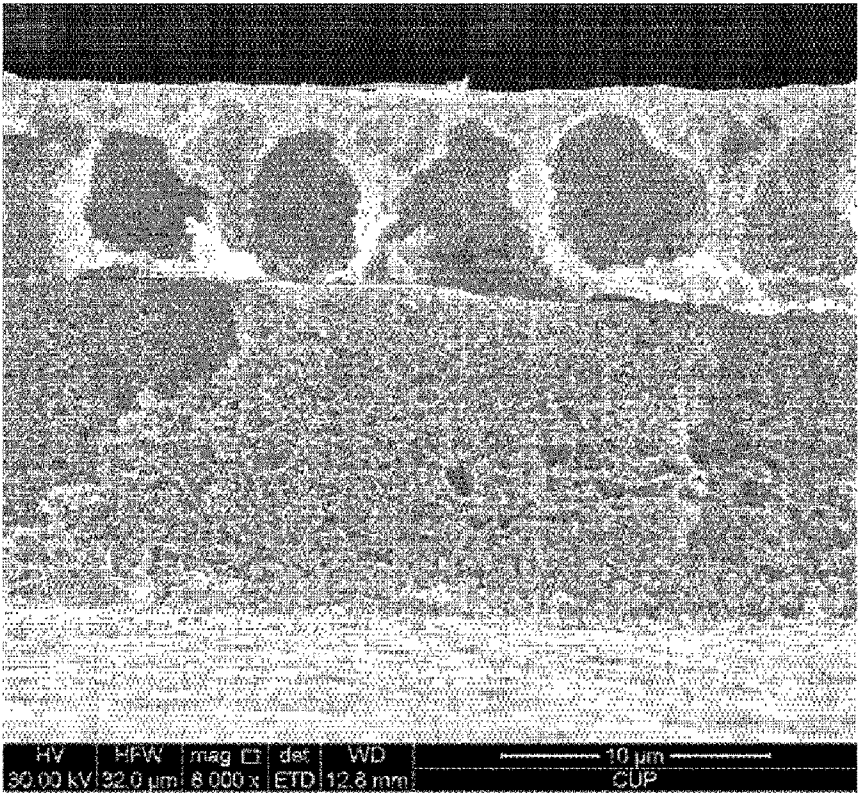
[Fig. 1]



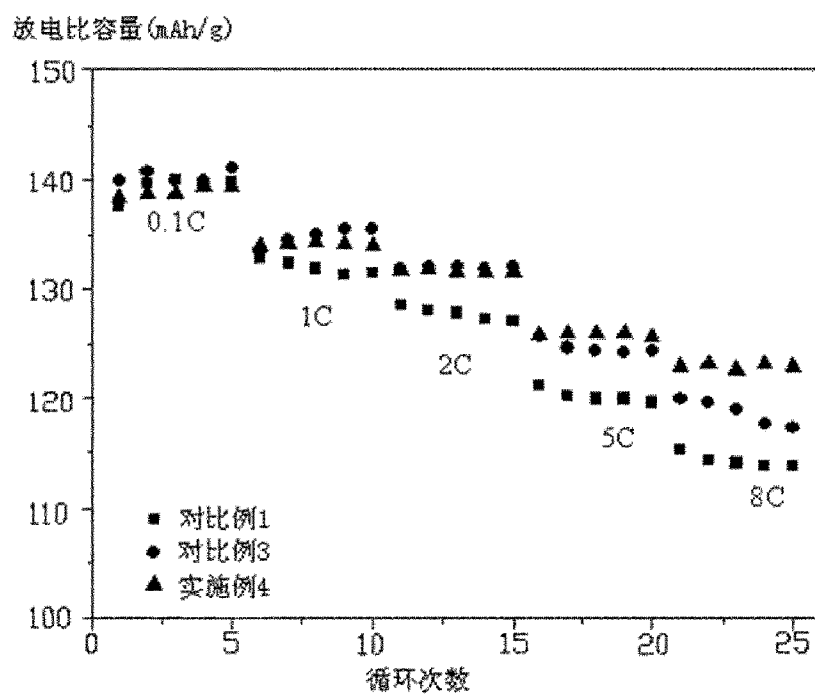
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/077908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 2/16 (2006.01) i; H01M 2/14 (2006.01) i; H01M 10/0525 (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 2/-; H01M 10/-

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, CNKI, VEN: lithium carboxylate, barium sulfate, battery, separator, modifi?, barium, carboxylic, carboxylate, acid, sulfate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104852006 A (JIANGSU HUADONG INSTITUTE OF LI-ION BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD. et al.), 19 August 2015 (19.08.2015), claims 1-15	1-15
A	CN 104088155 A (JIANGSU HUADONG INSTITUTE OF LI-ION BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD. et al.), 08 October 2014 (08.10.2014), abstract, and claim 1	1-15
A	CN 103579560 A (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.), 12 February 2014 (12.02.2014), abstract, and description, paragraphs [0028]-[0051]	1-15
A	JP 2002025527 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.), 25 January 2002 (25.01.2002), the whole document	1-15
A	CN 103620850 A (LG CHEM, LTD.), 05 March 2014 (05.03.2014), the whole document	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 03 June 2016 (03.06.2016)	Date of mailing of the international search report 05 July 2016 (05.07.2016)
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 YIN, Zhaoli Telephone No.: (86-10) 62089113

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/077908

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104852006 A	19 August 2015	None	
CN 104088155 A	08 October 2014	WO 2015196854 A1	30 December 2015
		CN 104088155 B	04 May 2016
CN 103579560 A	12 February 2014	None	
JP 2002025527 A	25 January 2002	None	
CN 103620850 A	05 March 2014	US 8993174 B2	31 March 2015
		US 2014093784 A1	03 April 2014
		WO 2012177016 A2	27 December 2012
		WO 2012177016 A3	04 April 2013
		EP 2706605 A2	12 March 2014
		JP 2014517490 A	17 July 2014
		JP 5894267 B2	23 March 2016
		CN 103620850 B	06 January 2016
		KR 20130004084 A	09 January 2013
		KR 1323153 B	30 October 2013
		KR 20130001126 A	03 January 2013
		KR 1393534 B1	09 May 2014

A. 主题的分类		
H01M 2/16(2006.01)i; H01M 2/14(2006.01)i; H01M 10/0525(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)		
H01M2/-;H01M10/-		
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))		
CNABS, CNKI, VEN: 电池, 隔膜, 修饰, 羧酸锂, 硫酸钡, 隔膜, battery, separator, modifi?, barium, carboxylic, carboxylate, acid, sulfate		
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
PX	CN 104852006 A (江苏华东锂电技术研究院有限公司等) 2015年 8月 19日 (2015 - 08 - 19) 权利要求1-15	1-15
A	CN 104088155 A (江苏华东锂电技术研究院有限公司等) 2014年 10月 8日 (2014 - 10 - 08) 摘要, 权利要求1	1-15
A	CN 103579560 A (华为技术有限公司) 2014年 2月 12日 (2014 - 02 - 12) 摘要, 说明书第[0028]-[0051]段	1-15
A	JP 2002025527 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD) 2002年 1月 25日 (2002 - 01 - 25) 全文	1-15
A	CN 103620850 A (株式会社LG化学) 2014年 3月 5日 (2014 - 03 - 05) 全文	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		国际检索报告邮寄日期
2016年 6月 3日		2016年 7月 5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		尹朝丽
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62089113

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/077908

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	104852006	A	2015年 8月 19日	无			
CN	104088155	A	2014年 10月 8日	WO	2015196854	A1	2015年 12月 30日
				CN	104088155	B	2016年 5月 4日
CN	103579560	A	2014年 2月 12日	无			
JP	2002025527	A	2002年 1月 25日	无			
CN	103620850	A	2014年 3月 5日	US	8993174	B2	2015年 3月 31日
				US	2014093784	A1	2014年 4月 3日
				WO	2012177016	A2	2012年 12月 27日
				WO	2012177016	A3	2013年 4月 4日
				EP	2706605	A2	2014年 3月 12日
				JP	2014517490	A	2014年 7月 17日
				JP	5894267	B2	2016年 3月 23日
				CN	103620850	B	2016年 1月 6日
				KR	20130004084	A	2013年 1月 9日
				KR	1323153	B	2013年 10月 30日
				KR	20130001126	A	2013年 1月 3日
				KR	1393534	B1	2014年 5月 9日