

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 11 月 9 日 (09.11.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/190588 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/134 (2010.01) **H01M 4/1395** (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/080804

(22) 国际申请日: 2017 年 4 月 17 日 (17.04.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610282672.5 2016 年 5 月 2 日 (02.05.2016) CN

(71) 申请人: 北京工业大学(BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区平乐园 100 号郭敏, Beijing 100124 (CN)。

(72) 发明人: 黄婷(HUANG, Ting); 中国北京市朝阳区平乐园 100 号郭敏, Beijing 100124 (CN)。 孙

丁月(SUN, Dingyue); 中国北京市朝阳区平乐园 100 号郭敏, Beijing 100124 (CN)。 肖荣诗(XIAO, Rongshi); 中国北京市朝阳区平乐园 100 号郭敏, Beijing 100124 (CN)。 杨武雄(YANG, Wuxiong); 中国北京市朝阳区平乐园 100 号郭敏, Beijing 100124 (CN)。

(74) 代理人: 北京市振邦律师事务所(BEIJING KING & BOND LAW FIRM); 中国北京市海淀区马甸东路 19 号金澳国际 1825 汪妍瑜, Beijing 100088 (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,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING LITHIUM ION BATTERY SILICON ANODE THROUGH COMBINATION OF DIFFUSION WELDING AND DEALLOYING WITH LASER CLADDING

(54) 发明名称: 一种采用激光熔覆复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法

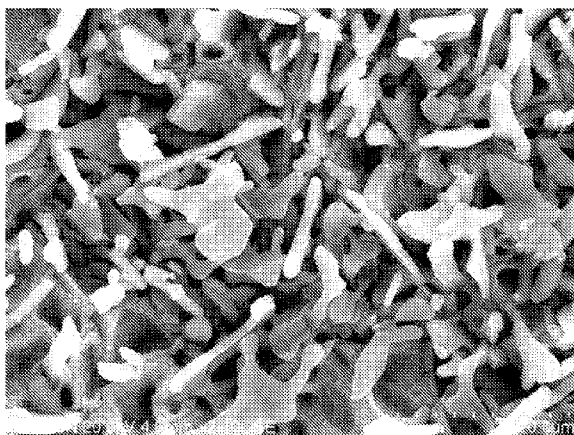


图 2

(57) Abstract: A method for preparing a lithium ion battery silicon anode through combination of diffusion welding and dealloying with laser cladding, comprising: preparing an aluminum-silicon alloy precursor by a laser cladding technique; welding the aluminum-silicon alloy precursor to a current collector through a diffusion welding process; and using a corrosive agent to remove element aluminum from the precursor to finally obtain a silicon anode metallurgically bonded to the current collector. The silicon anode prepared according to the method has the advantage that shedding of silicon material from the current collector can be avoided effectively during charging and discharging; in addition, the operation is simple and efficiency is high.

(57) 摘要: 一种采用激光熔覆复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法, 采用激光熔覆技术制备铝硅合金前驱体, 然后通过扩散焊将铝硅合金前驱体与集流体焊接在一起, 最后采用腐蚀剂去掉前驱体中的元素铝, 最终获得与集流体冶金结合的硅负极。所述方法制备的硅负极可有效避免充放电过程中硅材料与集流体的脱落, 且操作简单, 效率高。

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))。

一种采用激光熔覆复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法

技术领域

本发明涉及锂离子电池负极的制备领域，具体地说，是一种采用激光熔覆复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法。

背景技术

在便携式电子产品、电动汽车、无线通讯和可再生能源的储存与应用等领域，发展具有比能量高、循环寿命长的高性能锂离子电池迫在眉睫，其性能主要取决于电池负极材料。目前商品化的锂离子电池负极主要为石墨碳材料，具有循环稳定性好、寿命长的优点，但容量已接近理论值 372 mAh/g，不能满足大容量、高功率化学电源的广泛需求。

硅嵌锂能力很强，理论储锂容量高，为 4200 mAh/g，电压平台适中，有望替代石墨成为锂离子电池的新型负极材料。目前主要采用镁热还原法、电化学腐蚀法、化学腐蚀法、脱合金法制备微纳米硅粉末，通过将硅粉末和粘结剂、导电剂混合涂覆在集流体表面实现硅负极的结构化。但是，硅在锂化过程中会发生 300% 的体积变化，体积膨胀产生的较大应力对电极的结构造成破坏，导致电极开裂以及硅粉末从集流体上脱落，降低了硅负极的循环稳定性。此外，粘结剂、导电剂的加入减小了硅的质量，从而降低电池容量。

采用沉积法、磁控溅射等方法在集流体表面直接制备微纳米硅结构，在不添加粘结剂和导电剂的同时实现硅负极的结构化。Huabin Yang 等利用直流磁控溅射法在铜箔上溅射 2 μm 厚的微纳米硅薄膜，作为锂离子电池负极使用时，表现出良好的电化学性能。

(Alumina-Coated Patterned Amorphous Silicon as the Anode for a Lithium-Ion Battery with High Coulombic Efficiency. Yu He et al. Adv. Mater. 2011, 23, 4938–4941)。但是上述方法制备的微纳米硅结构与集流体仍然是机械结合，无法避免硅的体积变化对电极结构的破坏。

本发明采用激光熔覆复合扩散焊和脱合金的方法，首先采用激光熔覆技术在铝或铝合金基底上制备铝硅前驱体合金涂层，然后将前驱体合金与铜集流体扩散焊接在一起，最后再去合金化，制备出了与铜集流体冶金结合的硅负极。

发明内容

为了解决以上问题，本发明提供了一种采用激光熔覆复合扩散焊和脱合金的方法制备锂离子电池硅负极的方法。

本发明采用以下技术方案：采用激光熔覆技术制备铝硅合金熔覆层，并将熔覆层从基体上分离，得到铝硅合金前驱体，然后采用扩散焊将铝硅合金前驱体与集流体焊接在一起，最后采用腐蚀剂对铝硅合金前驱体进行化学脱合金处理，去掉元素铝，最终获得与集流体冶金结合的硅负极。下：

采用激光熔覆技术制备前驱体时，熔覆材料为铝硅合金，基体材料为铝或铝合金。

采用激光熔覆技术制备前驱体时，熔覆材料是粉末材料、丝材或粉芯丝材，其总化学成份质量百分比为：Al：50~95%、Si：5~50%。硅含量小于5%时，不能形成硅骨架，硅含量大于50%时，形成粗大的初晶硅。

进一步，激光熔覆采用的激光功率密度为 $1.5 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ ，扫描速度为 2~30mm/s。

进一步，集流体材料为铜。

进一步，扩散焊温度 450~550°C，压力 0.5~2Mpa，焊接时间 0.5~1.5h。

进一步，化学脱合金所用腐蚀剂为氢氧化钠、氢氧化钾、盐酸、硫酸、硝酸、磷酸或氢氟酸。

进一步，化学脱合金用氢氧化钠、氢氧化钾、盐酸、硫酸、硝酸、氢氟酸的浓度为 1~5mol/L，腐蚀时间为 2~12 小时。

本发明采用激光熔覆复合扩散焊和脱合金的方法制备锂离子电池硅负极的方法，其优点如下：

- 1) 活性物质硅和铜集流体冶金结合，可直接用于锂离子电池负极结构。
- 2) 采用激光熔覆技术制备的铝硅合金前驱体，组织细小、成分均匀，明显改善了化学脱合金后硅结构的均匀性。

附图说明

图 1 是本发明的铝硅前驱体合金与铜集流体扩散焊之后截面 SEM 图。

图 2 是本发明的硅负极的表面 SEM 图。

具体实施方式

下面结合具体的实施例对本发明作进一步详细的描述，但本不限于以下实施例。

实施例 1

1. 原料：

- (1) 铝硅粉末（-325 目，99%），Al:Si=95:5wt.%。
- (2) 铝板，纯度：99.0%，尺寸：100mm×50mm×5mm。
- (3) 腐蚀液：3mol/L 的 HCL 溶液。

2. 制备方法

一、 铝硅合金前驱体的制备：

将铝硅粉末置于基体材料铝板（100mm×50mm×5mm）上，预置厚度约为 1.5mm，采用 IPG 光纤激光器进行熔覆，激光功率：4.5kW，光斑直径：5mm，扫描速度为：2mm/s，保护气：氩气，保护气流量：15L/min，然后采用线切割将熔覆层从基体上分离，得到前驱体合金材料。

二、扩散焊：

将铝硅合金前驱体与铜集流体紧密贴合，将铝硅熔覆层与铜集流体紧密贴合，置于真空气氛中加热 1 小时，使之从室温升至温度 530℃，对其施加压力 0.5KPa，使连接界面微观塑性变形达到紧密接触，再经保温 45 分钟、原子相互扩散而形成牢固的冶金结合。

三、化学脱合金处理：

将扩散焊得到的样品浸入到 3mol/L 的 HCL 溶液中腐蚀 2 小时，然后经去离子水洗涤 3 次，随后置于质量百分比为 2% HF 乙醇溶液中搅拌 2 小时，溶解硅表面可能存在的 SiO₂，再用去离子水、无水乙醇分别多次洗涤，得到了硅负极。硅负极首次充放电效率为 62.5%，首次充放电容量分别为 800mAh/g，500 mAh/g，20 次循环之后容量为 180mAh/g。

实施例 2

1. 原料:

- (1) 铝硅粉末 (-325 目, 99%), Al:Si=88:12wt.%。
- (2) 铝板, 纯度: 99.0%, 尺寸: 100mm×50mm×5mm。
- (3) 腐蚀液: 3mol/L 的 HCL 溶液。

2. 制备方法

一、铝硅合金前驱体的制备:

将铝硅粉末置于基体材料铝板 (100mm×50mm×5mm) 上, 预置厚度约为 2mm, 采用 IPG 光纤激光器 YLS-6000 进行熔覆, 激光功率: 5kW, 光斑直径: 5mm, 扫描速度为: 4mm/s, 保护气: 氩气, 保护气流量: 15L/min, 然后采用线切割将熔覆层从基体上分离, 得到前驱体合金材料。

二、扩散焊:

将铝硅合金前驱体与铜集流体紧密贴合, 置于真空中加热 1 小时, 使之从室温升至温度 520℃, 对其施加压力 0.5KPa, 使连接界面微观塑性变形达到紧密接触, 再经保温 45 分钟、原子相互扩散而形成牢固的冶金结合。

三、化学脱合金处理:

将扩散焊得到的样品浸入到 3mol/L 的 HCL 溶液中腐蚀 8 小时, 然后经去离子水洗涤 3 次, 随后置于质量百分比为 2% HF 乙醇溶液中搅拌 2 小时, 溶解硅表面可能存在的 SiO₂, 再用去离子水、无水乙醇分别多次洗涤, 得到了硅负极。首次充放电循环效率为 86.66%, 首次充放电容量分别为 600mA.h/g, 520 mAh/g, 20 次循环之后容量为 150mAh/g。

实施例 3

1.原料:

- (1) 铝硅合金粉末 (-325 目, 99%), Al:Si=50:50wt.%。
- (2) 铝板, 纯度: 99.0%, 尺寸: 100mm×50mm×5mm。
- (3) 腐蚀液: 3mol/L 的 HCL 溶液。

2.制备方法

一、铝硅合金前驱体的制备:

将铝硅粉末置于基体材料铝板上（100mm×50mm×5mm），预置厚度约为 1.5mm，采用 IPG 光纤激光器 YLS-6000 进行激光熔覆，激光功率：5.5kW，光斑直径：5mm，扫描速度为：6mm/s，保护气：氩气，保护气流量：15L/min，然后采用线切割将熔覆层从基体上分离，得到前驱体合金材料。

二、扩散焊：

将铝硅合金前驱体与铜集流体紧密贴合，置于真空中加热 1 小时，使之从室温升至温度 520℃，对其施加压力 0.5KPa，使连接界面微观塑性变形达到紧密接触，再经保温 45 分钟、原子相互扩散而形成牢固的冶金结合。

三、化学脱合金处理：

将扩散焊得到的样品浸入到 3mol/L 的 HCL 溶液中腐蚀 12 小时，然后经去离子水洗涤 3 次，随后置于质量百分比为 2% HF 乙醇溶液中搅拌 2 小时，溶解硅表面可能存在的 SiO₂，再用去离子水、无水乙醇分别多次洗涤，得到了硅负极。首次充放电效率为 57.18%，首次充放电容量分别为 700mAh/g，400 mAh/g，20 次循环之后容量为 200mAh/g。

图 1 是本发明的实施例 2 的铝硅前驱体合金与铜集流体扩散焊之后截面 SEM 图。

图 2 是本发明的实施例 2 的硅负极的表面 SEM 图。

权 利 要 求 书

1. 一种采用激光熔覆复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法，其特征是：采用激光熔覆技术制备铝硅合金熔覆层，并将熔覆层从基体上分离，得到铝硅合金前驱体，然后通过扩散焊将铝硅合金前驱体与集流体焊接在一起，最后采用腐蚀剂对铝硅合金前驱体进行化学脱合金处理，去掉元素铝，最终获得与集流体冶金结合的硅负极。
2. 根据权利要求1所述的采用激光熔覆复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法，其特征是：采用激光熔覆技术制备前驱体时，熔覆材料为铝硅合金，基体材料为铝或铝合金。
3. 根据权利要求1所述的采用激光熔覆复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法，其特征是：采用激光熔覆技术制备前驱体时，熔覆材料是粉末材料、丝材或粉芯丝材，其总化学成份质量百分比为：Al：50~95%、Si：5~50%。
4. 根据权利要求1所述的采用激光技术复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法，其特征是：激光熔覆采用的激光功率密度为 $1.5 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ ，扫描速度为 2~30mm/s。
5. 根据权利要求1所述的采用激光技术复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法，其特征是：集流体材料为铜。
6. 根据权利要求1所述的采用激光技术复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法，其特征是：扩散焊温度 450~550°C，压力 0.5~2Mpa，焊接时间 0.5~1.5h。
7. 根据权利要求1所述的采用激光技术复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法，其特征是：化学脱合金所用腐蚀剂为氢氧化钠、氢氧化钾、盐酸、硫酸、硝酸、磷酸或氢氟酸。
8. 根据权利要求1所述的一种激光熔覆复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法，其特征是：化学脱合金用氢氧化钠、氢氧化钾、盐酸、硫酸、硝酸、氢氟酸的浓度为 1~5mol/L，腐蚀时间为 2~12 小时。

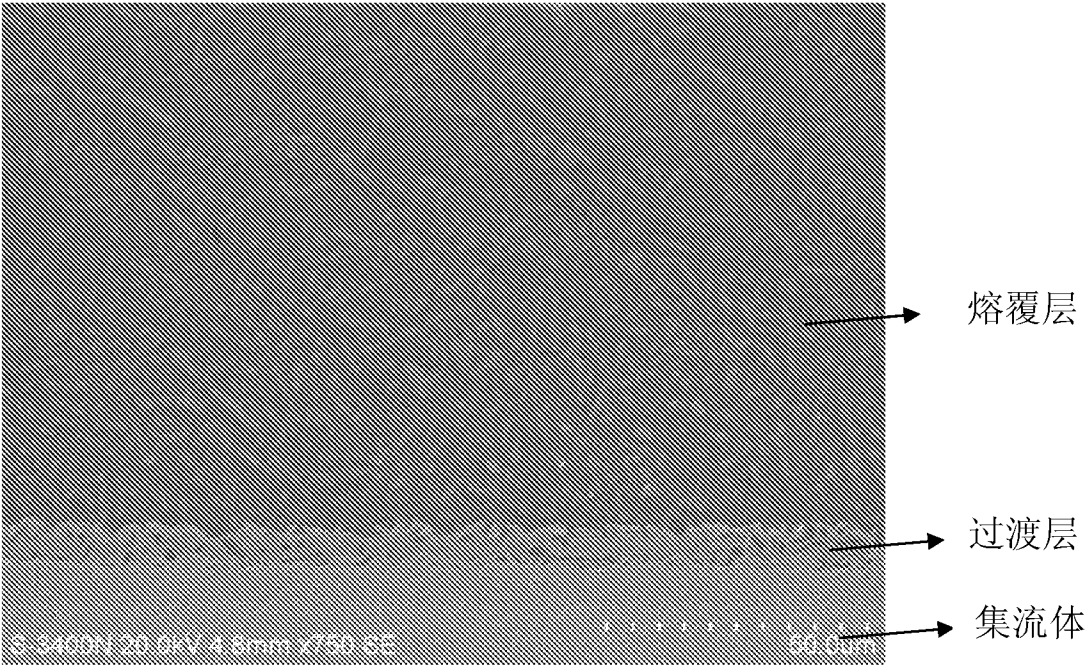


图 1

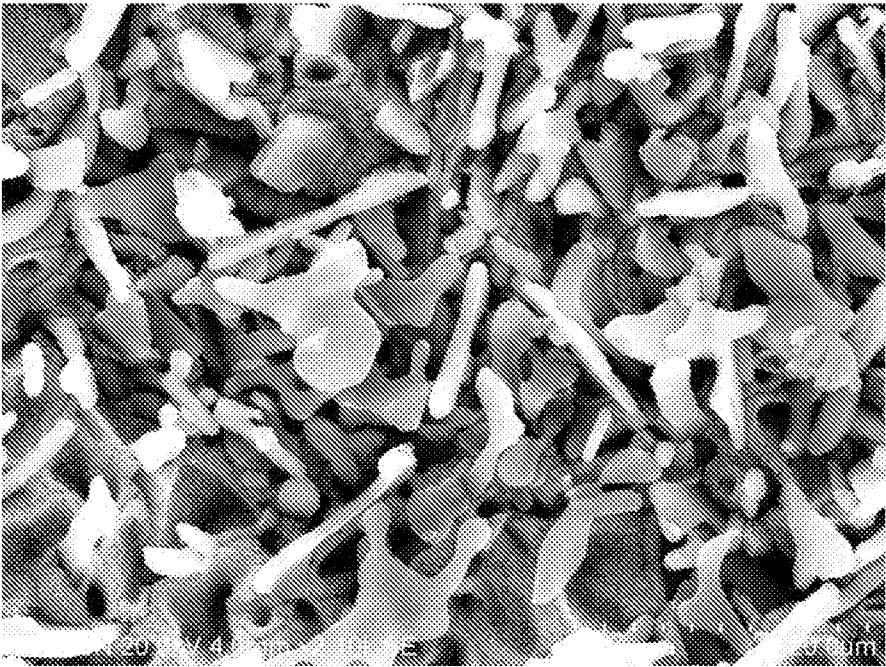


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/080804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/134 (2010.01) i; H01M 4/1395 (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 4/-; C22C 21/-

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, CPRSABS, DWPI, CNTXT, CNKI, DUXIU, STN, ISI Web of Knowledge, Elsevier Science Direct: beijing university of technology, huang ting, Al, Si, laser, weld, corrod+, erod, cathode, substrate, fusion covering, SiAl

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103474632 A (INSTITUTE OF PHYSICS, CHINSES ACADEMY OF SCIENCES) 25 December 2013 (25.12.2013) description, paragraphs [0058]-[0075]	1-8
Y	CN 102414333 A (NEXEON LTD.) 11 April 2012 (11.04.2012) description, paragraphs [0001], [0024], [0028], [0033] and [0037]-[0040]	1-8
A	CN 104617276 A (NANKAI UNIVERSITY) 13 May 2015 (13.05.2015) description, paragraph [0012]	1-8
A	CN 1442916 A (SHANGHAI MICROSYSTEM AND INFORMATION TECHNOLOGY INST., CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 17 September 2003 (17.09.2003) claims 1-6	1-8
A	JP 2011006724 A (SUMITOMO LIGHT METAL IND.) 13 January 2011 (13.01.2011) claims 1 and 2	1-8
PX	CN 105789560 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 20 July 2016 (20.07.2016) claims 1-8	1-8

☐ 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 14 June 2017	Date of mailing of the international search report 10 July 2017
Name and mailing address of the ISA 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 NIU, Peili Telephone No. (86-10) 62414160

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/080804

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103474632 A	25 December 2013	CN 103474632 B	03 August 2016
CN 102414333 A	11 April 2012	JP 5671077 B2	18 February 2015
		JP 2013140802 A	18 July 2013
		JP 5367160 B2	11 December 2013
		US 2015125754 A1	07 May 2015
		US 9553304 B2	24 January 2017
		US 8962183 B2	24 February 2015
		WO 2010128310 A1	11 November 2010
		KR 101399051 B1	27 May 2014
		EP 2321441 A1	18 May 2011
		KR 20120030995 A	29 March 2012
		TW I469429 B	11 January 2015
		US 2012129049 A1	24 May 2012
		TW 201042805 A	01 December 2010
		GB 2470056 A	10 November 2010
		JP 2012526343 A	25 October 2012
		SG 175125 A1	28 November 2011
		EP 2321441 B1	12 October 2016
		GB 2470056 B	11 September 2013
CN 104617276 A	13 May 2015	None	
CN 1442916 A	17 September 2003	None	
JP 2011006724 A	13 January 2011	None	
CN 105789560 A	20 July 2016	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/080804

A. 主题的分类 H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/1395(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) H01M4/-; C22C21/-; 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, CPRSABS, DWPI, CNTXT, CNKI, 读秀, STN, ISI Web of Knowledge, Elsevier Science Direct; 北京工业大学, 黄婷, 硅, 负极, 激光, 熔覆, 硅铝, 铝, 基板, 腐蚀, 焊, Al, Si, laser, weld, corrodt, erod, cathode, substrate																							
C. 相关文件 <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>Y</td> <td>CN 103474632 A (中国科学院物理研究所) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 说明书第0058-0075段</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102414333 A (奈克松有限公司) 2012年 4月 11日 (2012 - 04 - 11) 说明书第0001、0024、0028、0033、0037-0040段</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104617276 A (南开大学) 2015年 5月 13日 (2015 - 05 - 13) 说明书第12段</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1442916 A (中国科学院上海微系统与信息技术研究所) 2003年 9月 17日 (2003 - 09 - 17) 权利要求1-6</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011006724 A (SUMITOMO LIGHT METAL IND.) 2011年 1月 13日 (2011 - 01 - 13) 权利要求1-2</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105789560 A (北京工业大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 权利要求1-8</td> <td>1-8</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	Y	CN 103474632 A (中国科学院物理研究所) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 说明书第0058-0075段	1-8	Y	CN 102414333 A (奈克松有限公司) 2012年 4月 11日 (2012 - 04 - 11) 说明书第0001、0024、0028、0033、0037-0040段	1-8	A	CN 104617276 A (南开大学) 2015年 5月 13日 (2015 - 05 - 13) 说明书第12段	1-8	A	CN 1442916 A (中国科学院上海微系统与信息技术研究所) 2003年 9月 17日 (2003 - 09 - 17) 权利要求1-6	1-8	A	JP 2011006724 A (SUMITOMO LIGHT METAL IND.) 2011年 1月 13日 (2011 - 01 - 13) 权利要求1-2	1-8	PX	CN 105789560 A (北京工业大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 权利要求1-8	1-8
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
Y	CN 103474632 A (中国科学院物理研究所) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 说明书第0058-0075段	1-8																					
Y	CN 102414333 A (奈克松有限公司) 2012年 4月 11日 (2012 - 04 - 11) 说明书第0001、0024、0028、0033、0037-0040段	1-8																					
A	CN 104617276 A (南开大学) 2015年 5月 13日 (2015 - 05 - 13) 说明书第12段	1-8																					
A	CN 1442916 A (中国科学院上海微系统与信息技术研究所) 2003年 9月 17日 (2003 - 09 - 17) 权利要求1-6	1-8																					
A	JP 2011006724 A (SUMITOMO LIGHT METAL IND.) 2011年 1月 13日 (2011 - 01 - 13) 权利要求1-2	1-8																					
PX	CN 105789560 A (北京工业大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 权利要求1-8	1-8																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期 2017年 6月 14日		国际检索报告邮寄日期 2017年 7月 10日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 牛培利 电话号码 (86-10)62414160																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/080804

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	103474632	A	2013年 12月 25日	CN	103474632	B	2016年 8月 3日
CN	102414333	A	2012年 4月 11日	JP	5671077	B2	2015年 2月 18日
				JP	2013140802	A	2013年 7月 18日
				JP	5367160	B2	2013年 12月 11日
				US	2015125754	A1	2015年 5月 7日
				US	9553304	B2	2017年 1月 24日
				US	8962183	B2	2015年 2月 24日
				WO	2010128310	A1	2010年 11月 11日
				KR	101399051	B1	2014年 5月 27日
				EP	2321441	A1	2011年 5月 18日
				KR	20120030995	A	2012年 3月 29日
				TW	1469429	B	2015年 1月 11日
				US	2012129049	A1	2012年 5月 24日
				TW	201042805	A	2010年 12月 1日
				GB	2470056	A	2010年 11月 10日
				JP	2012526343	A	2012年 10月 25日
				SG	175125	A1	2011年 11月 28日
				EP	2321441	B1	2016年 10月 12日
				GB	2470056	B	2013年 9月 11日
CN	104617276	A	2015年 5月 13日	无			
CN	1442916	A	2003年 9月 17日	无			
JP	2011006724	A	2011年 1月 13日	无			
CN	105789560	A	2016年 7月 20日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)