

(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 2017/190584 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/38 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/080576

(22) 国际申请日: 2017 年 4 月 14 日 (14.04.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610296738.6 2016 年 5 月 6 日 (06.05.2016) CN

(71) 申请人: 成都中科来方能源科技股份有限公司 (CHENGDU ZHONGKE LAIFANG POWER SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国四川省成都市新津县工业园区兴化 5 路, Sichuan 611430 (CN)。

(72) 发明人: 潘中来 (PAN, Zhonglai); 中国四川省成都市新津县工业园区兴化 5 路, Sichuan 611430 (CN)。 邓佳闽 (DENG, Jiamin); 中国四川省成都市新津县工业园区兴化 5 路, Sichuan 611430 (CN)。 王璐 (WANG, Lu); 中国四川省成都市新津县工业园区兴化 5 路, Sichuan 611430 (CN)。 高建东 (GAO, Jiandong); 中国四川省成都市新津县工业园区兴化 5 路, Sichuan 611430 (CN)。 邓正华 (DENG, Zhenghua); 中国四川省成都市新津县工业园区兴化 5 路, Sichuan 611430 (CN)。 杜鸿昌 (DU, Hongchang); 中国四川省成都市新津县工业园区兴化 5 路, Sichuan 611430 (CN)。 李仁贵 (LI, Rengui); 中国四川省成都市新津县工业园区兴化 5 路, Sichuan 611430 (CN)。

(74) 代理人: 成都希盛知识产权代理有限公司 (SISUN INTELLECTUAL PROPERTY AGENT)

(54) Title: SECONDARY BATTERY OF ZINC-LITHIUM-MANGANESE WATER SYSTEM AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 锌锂锰水体系二次电池及其制备方法

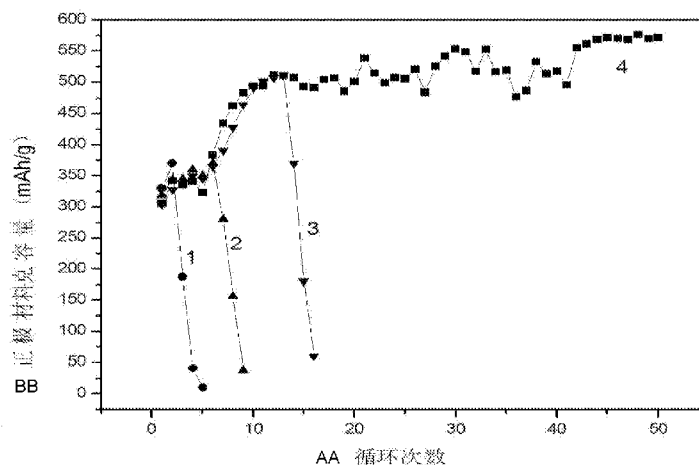


图 1

AA Cycle number

BB Capacity per gram of positive electrode material (mAh/g)

(57) Abstract: Disclosed are a secondary battery of a zinc-lithium-manganese water system and a preparation method therefor, wherein same fall within the battery manufacturing field. The secondary battery of a zinc-lithium-manganese water system comprises a positive electrode, a negative electrode, an electrolyte and a separator between the positive electrode and the negative electrode. An active material of the positive electrode is a manganese lithium oxide material; an active material of the negative electrode is zinc or a zinc compound; and the electrolyte is a neutral aqueous solution containing a lithium salt and a zinc salt. The secondary battery is characterized in: the separator being an ionic polymer membrane composed of acrylate polymer colloidal particles with sulfonate groups on the surface. The secondary battery of a zinc-lithium-manganese water system has a stable performance and a long cycle life, can be

CO., LTD.); 中国四川省成都市武侯区永丰路6号
衣冠庙邮局A-37信箱, Sichuan 610041 (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))。

can be industrially produced, and has a uniform electric field inside the battery. The secondary battery of a zinc-lithium-manganese water system solves the problem that the dendrite growth and the side reactions related thereto result in non-practicability of a battery, such that the zinc-lithium-manganese battery has the characteristics of a high energy density, long cycle life, high safety and low cost; and the scale industrialization of a secondary battery of a zinc-lithium-manganese water system can be realized, and the development of same in fields such as electric vehicles and power energy storage can be promoted.

(57) 摘要: 一种锌锂锰水体系二次电池及其制备方法, 属于电池制造领域。该锌锂锰水体系二次电池, 包括正极、负极、电解液、正极和负极之间的隔膜; 所述正极的活性物质为氧化锰锂材料, 所述负极的活性物质为锌或锌化合物, 所述电解液为含锂盐、锌盐的中性水溶液; 其特征在于: 所述隔膜为表面带有磺酸盐基团的丙烯酸酯类聚合物胶体粒子构成的离子聚合物膜。该锌锂锰水体系二次电池性能稳定, 循环寿命长, 可工业化生产, 且电池内部电场均匀, 解决了枝晶生长及其连带副反应造成电池不能实用化的问题, 使得锌锂锰电池具有高能量密度、长循环寿命、高安全、低成本的特点, 能够进行锌锂锰水体系二次电池的规模产业化, 能够促进电动汽车、动力储能等领域的发展。

锌锂锰水体系二次电池及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种锌锂锰水体系二次电池及其制备方法，属于电化学领域，尤其是
5 电池制造领域。

背景技术

随着能源和环境对人类越来越重要的影响，清洁型储能技术发展迅速，特别是电
动汽车和储能电站的快速发展，带动了可充电电池技术快速进步，可充电电池层出不穷。
如锂离子电池、铅酸电池、镍氢电池、燃料电池、金属空气电池、锌锰电池、锂硫电
10 池、钠硫电池等等。但受应用领域的技术要求、成熟度及成本等综合方面因素影响，
目前电动汽车中主要使用锂离子电池，而储能电站中绝大部分使用铅酸电池。而锂离子
电池由于采用有机电解液而存在安全性能差甚至爆炸的危险，同时生产要求高造成
产品成本高；铅酸电池虽然安全性高且价格低但由于其使用铅材料对环境存在很大的
污染隐患。因此开发一种安全性高、成本低、循环寿命长的电池很有必要。

15 锌基电池是化学蓄电池的重要分支。锌的贮藏量丰富、价格便宜、比容量高，而
且锌基电池的生产和使用不会对环境产生污染，是真正的绿色电池负极材料。

中国专利申请 CN105070901A（公开号）、CN204793097（授权号）公开了一种以
富锂氧化锰正极材料、中性盐水系电解液、聚（氧、氯）烯烃或尼龙等微孔隔膜及锌
负极构成的二次电池（锌锂锰二次电池），该体系电池有望即能保证高能量密度又能保
20 持安全和低成本。据上述锌锂锰二次电池专利申请人张家港智电芳华蓄电研究所有限
公司首席科学家杨裕生院士在中国电池工业协会第七届会员代表大会上的公开发言所
述，从目前的基础实验数据计算该电池体系可以做到 60~80Wh/kg，约为铅酸电池的
1.5 倍，并且随着电池活性材料在电池中的总占比情况（如下表）的优化，该电池体
系的能量密度有较大的提高空间，在动力和储能方面具有广阔的应用前景。

表 1

序号	填充比%	比能量 Wh/kg
1	17.4	80
2	21.9	100
3	26.3	120
4	35.0	160

注：填充率是指电池中活性材料在整个电池中的重量百分比。

目前该电池体系虽已从基础研究方面证明了该电池体系的理论可行性，但是在实际电池生产中仍存在锌电极在电化学过程中的枝晶生长和金属负极的钝化等问题，造成该体系二次电池存在循环寿命短、自放电严重、循环容量衰退快等缺陷。

对于现有的锌负极的二次电池，本领域技术人员消除或改进上述缺陷的途径很多，比如在负极材料中添加锌晶抑制剂，以磷酸锌盐替代锌作为负极材料，或改善隔膜性能等等。

专利 CN1412879A 公开了一种以锌为负极的二次电池锌晶控制剂，由重铬酸盐、钼酸盐等组成的锌晶抑制剂，抑制过程中锌枝晶形成和生长，取得一些效果。但重铬酸等强氧化集团的引入，造成对其他材质的腐蚀，使电池性能退化甚至不能正常工作。

专利 CN105140498A 公开了以磷酸锌盐替代锌作为负极材料，虽解决了可能形成枝晶的问题，但由于盐作为负极的导电性及离子交换效率等问题，使其还不能达到作为负极材料的应用要求。

隔膜作为二次锌电池的“心脏”部分，隔离正、负极，使电池内的电子不能自由穿过，让电解液中的离子在正负极之间自由通过。电池隔膜的离子传导能力直接关系到电池的整体性能。因此，锌电极二次电池隔膜的质量和性能将直接关系到锌电极二次电池的高性能化和推广应用。

美国专利 US4652504 公开了一种具有分散通道和大量凸起颗粒的隔膜。据报道这种隔膜能通过凸起颗粒和分散通道将锌离子流分散来达到延缓锌枝晶刺穿隔膜的目的，从而延长隔膜的使用寿命。这种膜的缺点是制造工艺复杂，对工艺的精密度要求高、难于量产。

美国专利 US4279978 介绍了一种含有聚酰胺、亲水聚合物和填充材料的隔膜。据报道，这种隔膜中的填充材料可以和金属锌反应来达到消除锌枝晶的目的，从而延长隔膜的使用寿命。专利中使用的填充材料为金属氧化物，金属氧化物在隔膜的使用中

从隔膜中脱落是这种隔膜的致命缺点。

美国专利 US4192908 介绍了一种在微孔膜表面涂布一层具有比氧化锌电极更低氢电位材料的复合膜。据报道，这种隔膜的涂层中的低氢电位材料可以和金属锌反应达到消除枝晶的目的，从而延长了隔膜的使用寿命。这种隔膜在使用过程中需要夹在两层微孔聚烯烃隔膜中，而且在电化学反应过程中产生氢气，这些对于密封锌电极二次电池的发展是不利的。

因此，本领域迫切需要一种能有效的延缓或阻止枝晶生长，制备工艺简便，在使用过程中性能稳定，有利于制成锌锂锰电极二次电池的隔膜。

发明内容

本发明的目的是提供一种性能稳定，循环寿命长，可工业化生产的锌锂锰水体系二次电池。

本发明的技术方案：

锌锂锰水体系二次电池，包括正极，负极，电解液和负极和正极之间的隔膜，所述正极活性物质为氧化锰锂材料，所述负极活性物质为锌或锌化合物，所述电解液含锂盐、锌盐的中性水溶液；其特征在于：所述隔膜为表面带有磺酸盐基团的丙烯酸酯类聚合物胶体粒子构成的离子聚合物膜。

理论可行的锌锂锰水体系二次电池一直处于研究阶段难以实际工业化生产，目前存在的循环寿命差、自放电差等问题主要是电池在充放电循环过程中枝晶的形成生长及枝晶生长对其他部件组分的副作用造成的。

本发明的发明人研究发现，枝晶形成和生长是因为其所在电场的均匀性造成的，而现有研究中的锌锂锰电池，电场的均匀性主要是由于目前使用的多孔膜造成的。本发明的发明人与比如CN105070901A 号专利申请的发明人杨裕生院士一起研究过，杨裕生院士团队研究使用的聚乙烯、聚丙烯等多孔膜等等，其循环性能很差。

通过分析可知，在电池内部电场中，电流是通过离子传导而形成回路。但，微孔膜在微观结构上其是只有30%~70%的孔率，而有70~30%的不能导通离子的区域。而这一部分对应的电极在充放电过程中需要平衡离子传导和电子传导（锌沉积）。当该区域离子传导电流大于电沉积时电流即会出现与隔膜有孔区和无孔区对应的负极区电场不

均衡现象，进而形成枝晶甚至死的沉积锌。

本发明的发明人基于上述发现，采用一种具有胶体粒子结构的无孔隙的致密的离子聚合物膜制备了锌锂锰水体系二次电池，保证了离子聚合物膜材料与电解液有较好的相溶性，进而既保证电池基本性能又能保证电池内部电场均化，抑制锌枝晶。

5 本发明使用的离子聚合物膜材料是表面带有磺酸盐基团的丙烯酸酯类聚合物胶体粒子构成的离子聚合物膜。具体是在聚合反应过程中，以反应型磺酸盐表面活性剂为乳化剂，合成表面带有磺酸盐基团的丙烯酸酯类聚合物胶体乳液。乳液经流延成膜后形成保持胶体粒子结构的聚合物薄膜。

10 由于聚合物薄膜吸收电解液后胶体粒子与胶体粒子间形成贯通的离子传导路径，且吸收电解质溶液或溶剂后，该离子聚合物膜材料能够依旧保持胶体粒子结构，胶体粒子球体结构的密集堆积，增大了离子传导路径的曲折度，提高了聚阴离子电解质膜的电子绝缘性能。

作为本发明优选的方案，所述磺酸盐基团为乙烯基磺酸盐、烯丙基磺酸盐、甲基烯丙基磺酸盐、烯丙氧基羟丙基磺酸盐、甲基丙烯酸羟丙基磺酸盐、2-丙烯酰胺基-2-15 甲基丙磺酸盐、苯乙烯磺酸盐中的一种或多种。

所述隔膜中的胶体粒子的粒径范围，优选为10nm~1.0μm，更优选的是20~200nm。

所述离子聚合物膜的厚度可以为10~100μm。

20 作为本发明的一个具体实施方式，所述丙烯酸酯类聚合物胶体粒子是聚丙烯酸甲酯胶体粒子，是丙烯酸甲酯单体通过乳液聚合而成。

作为本发明的另一个具体实施方式，所述丙烯酸酯类聚合物胶体粒子还可以是丙烯酸甲酯单体与第二单体通过乳液聚合而成，所述第二单体 $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ 中的任一种或多种混合使用；其中， $\text{R}_1=-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$ ； $\text{R}_2=-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_6\text{ON}$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_3$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ， n 为0~14。

25 作为本发明的再一个具体实施方式，所述丙烯酸酯类聚合物胶体粒子是由表面带有磺酸盐基团的丙烯酸酯类聚合物胶体粒子和无机陶瓷填料共同构成。

所述的陶瓷填料为金属氧化物和金属复合氧化物，其通式为 $N_zM_xO_y$ ，其中N为碱金属或碱土金属元素，M为金属元素或过渡金属，Z为0~5，x为1~6，y为1~15。

所述的陶瓷填料优选 Al_2O_3 ， SiO_2 ， $Li_4Ti_5O_{12}$ 中的一种或任意的组合，更优选的是 SiO_2 或 Al_2O_3 。

5 所述的陶瓷填料优选平均粒径为10nm~5.0 μm ，优选20nm~0.5 μm ；最优的是平均粒径为20nm~200nm Al_2O_3 。

本发明的有益效果

本发明提供了一种制备长循环寿命的以水为电解质的含离子聚合物隔膜的锌锂锰二次电池。该电池内部电场均匀，解决了枝晶生长及其连带副反应造成电池不能实用化的问题，使得锌锂锰电池具有高能量密度、长循环寿命、高安全、低成本的特点，
10 能够进行锌锂锰水体系二次电池的规模产业化，能够促进电动汽车、动力储能等领域的发展。

附图说明

图1 为对比例1~3与本发明实施例1中离子聚合物膜的循环寿命测试对比图。

15 横坐标为电池循环测试（单位：次），纵坐标为电池中正极活性材料的单位容量发挥（单位：mAh/g），测试条件：电压测试范围1V--2.02V,充/放电电流为0.1C/0.1C，温度：25 $\pm$ 3 $^{\circ}C$ 。图中数字1-4标注的曲线代表如下含义：

- 1、单层聚丙烯微孔膜（40 μm ）电池循环曲线；
- 2、双层聚丙烯微孔膜（80 μm ）电池循环曲线；
- 20 3、三层聚丙烯微孔膜（120 μm ）电池循环曲线；
- 4、本发明实施例1合成40 μm 离子聚合物膜电池循环曲线。

图2 为对比例1~10微孔膜的循环寿命测试图。

横坐标为电池循环测试（单位：次），纵坐标为电池中正极活性材料的单位容量发挥（单位：mAh/g），测试条件：电压测试范围1V--2.02V,充/放电电流为0.1C/0.1C，
25 温度：25 $\pm$ 3 $^{\circ}C$ 。图中数字5~11标注的曲线代表如下含义：

- 1、同上，单层聚丙烯微孔膜（40 μm ）电池循环曲线；
- 2、同上，双层聚丙烯微孔膜（80 μm ）电池循环曲线；
- 3、同上，三层聚丙烯微孔膜（120 μm ）电池循环曲线；

5、单层聚氯乙烯微孔膜（40 μm ）电池循环曲线；

6、单层聚氧乙烯微孔膜（40 μm ）电池循环曲线；

7、单层尼龙微孔膜（40 μm ）电池循环曲线；

8、单层玻璃纤维膜（60 μm ）电池循环曲线；

5 9、单层石棉纸（50 μm ）电池循环曲线；

10、聚乙烯微孔膜（20 μm ）+ 尼龙复合膜（40 μm ）电池循环曲线；

11、聚乙烯微孔膜（20 μm ）+无纺布（20 μm ）电池循环曲线。

图3为本发明实施例1~4中离子聚合物膜的循环寿命图。

横坐标为电池循环测试（单位：次），纵坐标为电池中正极活性材料的单位容量
10 发挥（单位：mAh/g），测试条件：电压测试范围1V--2.02V,充/放电电流为0.1C/0.1C，
温度：25 $\pm$ 3 $^{\circ}\text{C}$ 。图中数字**4**，**12~14**标注的曲线代表如下含义：

4、本发明实施例1合成离子聚合物膜（40 μm ）电池循环曲线；

12、本发明实施例2合成离子聚合物膜（40 μm ）电池循环曲线；

13、本发明实施例3合成离子聚合物膜（40 μm ）电池循环曲线；

15 14、本发明实施例4合成离子聚合物膜（40 μm ）电池循环曲线。

具体实施方式

本发明锌锂锰水体系二次电池包括正极，负极，电解液和负极和正极之间的隔膜，
所述正极活性物质为氧化锰锂材料，所述负极活性物质为锌或锌化合物，所述电解液
含锂盐、锌盐的中性水溶液；其特征在于：所述隔膜为表面带有磺酸盐基团的丙烯酸
20 酯类聚合物胶体粒子构成的离子聚合物膜。

锌系二次电池目前存在的循环寿命差、自放电差等问题主要是电池在充放电循环
过程中枝晶的形成生长及枝晶生长对其他部件组分的副作用造成的。

本发明的发明人研究发现，枝晶形成和生长是因为其所在电场的均匀性造成
的，而现有研究中的锌锂锰电池，电场的均匀性主要是由于目前使用的多孔膜造成
25 的。比如杨裕生院士他们的研究中，使用的聚乙烯、聚丙烯等多孔膜。

在电池内部电场中，电流是通过离子传导而形成回路。但，微孔膜在微观结构上
其是只有30%~70%的孔率，而有70~30%的不能导通离子的区域。而这一部分对应的电

极在充放电过程中需要平衡离子传导和电子传导（锌沉积）。当该区域离子传导电流小于电沉积时电流即会出现与隔膜有孔区和无孔区对应的负极区电场不均衡现象，进而形成枝晶甚至死的沉积锌。

本发明的发明人采用一种具有胶体粒子结构的无孔隙的致密的离子聚合物膜制备了锌锂锰水体系二次电池，保证了离子聚合物膜材料与电解液有较好的相溶性，进而既保证电池基本性能又能保证电池内部电场均化，抑制锌枝晶。

本发明使用的离子聚合物膜材料是表面带有磺酸盐基团的丙烯酸酯类聚合物胶体粒子构成的离子聚合物膜。具体是在聚合反应过程中，以反应型磺酸盐表面活性剂为乳化剂，合成表面带有磺酸盐基团的丙烯酸酯类聚合物胶体乳液。乳液经流延成膜后形成保持胶体粒子结构的聚合物薄膜。

由于聚合物薄膜吸收电解液后胶体粒子与胶体粒子间形成贯通的离子传导路径，且吸收电解质溶液或溶剂后，该离子聚合物膜材料能够依旧保持胶体粒子结构，胶体粒子球体结构的密集堆积，增大了离子传导路径的曲折度，提高了聚阴离子电解质膜的电子绝缘性能。

作为本发明优选的方案，表面带有磺酸盐基团的聚合物胶体乳液成膜后，采用扫描电镜观察胶体粒子的平均粒径范围为 $10\text{nm} \sim 1.0\mu\text{m}$ ，优选的是 $20 \sim 200\text{nm}$ 。离子聚合物膜的厚度为 $10 \sim 100\mu\text{m}$ 。

所述反应型磺酸盐表面活性剂为乙烯基磺酸盐、烯丙基磺酸盐、甲基烯丙基磺酸盐、烯丙氧基羟丙基磺酸盐、甲基丙烯酸羟丙基磺酸盐、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸盐、苯乙烯磺酸盐中的一种或多种混合使用；其中，阳离子为锂离子、钠离子或钾离子。

本发明离子聚合物膜是由以下方法制备而成：

a. 聚合物胶体乳液的合成：将胶体保护剂和蒸馏水加入到反应瓶中，加热搅拌直到完全溶解，加入反应型磺酸盐表面活性剂、聚合反应单体和交联剂（任意顺序）混合均匀，然后加入引发剂聚合反应得到聚合物胶体乳液；

b. 聚合物胶体乳液，涂覆在塑料基带上，干燥后剥离即得。

所述聚合反应单体是丙烯酸甲酯单体或丙烯酸甲酯单体与第二单体的组合。

所述第二单体是为了调整膜材料的热收缩性、对电解液的吸液保液能力和调节聚合物的柔韧性等。

5 所述第二合单体为 $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ ；其中， $\text{R}_1=-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$ ； $\text{R}_2=-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_6\text{ON}$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_3$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ， n 为 $0\sim 14$ 。

第二种单体为上述单体中的任一种或多种混合使用，其用量为聚合单体总重量的 $2\sim 10\%$ 。作为本发明优选的方案是，聚合反应的原料：反应型磺酸盐表面活性剂、聚合反应单体和交联剂是一次加入、滴加或分步加入进行反应。

10 进一步优选的是，先加入 $1/5\sim 1/3$ 的聚合反应的原料（按重量计），聚合反应一定时间后再滴加或分步加入剩余的聚合反应的原料。

聚合反应时间以完成聚合反应完成为宜。通常 $4\sim 36$ 小时，以 $8\sim 24$ 小时为佳。

聚合反应温度为 $50\sim 90^\circ\text{C}$ ，以 $55\sim 70^\circ\text{C}$ 为佳。

15 本发明所述胶体保护剂是为聚乙烯醇、聚氧化乙烯、聚丙烯酸盐、聚乙烯基吡咯烷酮中的一种，优选的是聚乙烯醇。胶体保护剂的用量为聚合反应单体总重量的 $5\sim 30\%$ ，优选的是 $10\sim 25\%$ 。

所述的引发剂是聚合反应常用引发剂，比如过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢、偶氮二异丁脒等水溶性引发剂，其用量为聚合单体总重量的 $0.1\sim 2.0\%$ ，优选的是 $0.5\sim 1.0\%$ 。

20 所述离子聚合物隔膜也可由表面带有磺酸盐基团的丙烯酸酯类聚合物胶体粒子和无机陶瓷粉末共同构成。

所述的陶瓷填料为金属氧化物和金属复合氧化物，其通式为 $\text{N}_z\text{M}_x\text{O}_y$ ，其中 N 为碱

金属或碱土金属元素，M为金属元素或过渡金属，Z为0~5，x为1~6，y为1~15。如 Al_2O_3 ， SiO_2 ， $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的一种或任意的组合，优选的是 SiO_2 和 Al_2O_3 。无机陶瓷粉末的用量为聚合胶体乳液固体总重量的5~30%，优选的是10~20%。

陶瓷填料平均粒径（D50），较好为10 nm~5.0 μm ，更好为20 nm~0.5 μm ，优选的
5 陶瓷填料为 Al_2O_3 ，平均粒径（D50）为20nm~200nm。

离子聚合物/陶瓷填料复合膜是由以下方法制备而成：

a. 聚合物胶体乳液的合成：将胶体保护剂和蒸馏水加入到反应瓶中，加热搅拌直到完全溶解，加入反应型磺酸盐表面活性剂、聚合反应单体和交联剂（任意顺序）混合均匀，然后加入引发剂聚合反应得到聚合物胶体乳液；

10 b. 陶瓷填料浆料的制备：在蒸馏水中加入陶瓷填料和增塑剂，搅拌分散均匀后，再采用搅拌球磨机进一步碾磨分散。

c. 将a步骤合成的聚合物胶体乳液中加入b步骤制备的陶瓷填料浆料，搅拌均匀，涂覆在塑料基带上，干燥后剥离即得。

其中，b步骤所述增塑剂是为磷酸三乙酯，磷酸三丁酯，碳酸丙烯酯中的一种，
15 优选的是磷酸三乙酯。增塑剂的用量为聚合胶体乳液固体总重量的75~150%，优选的是90~100%。

所述的电解液由锂盐、锌盐、阳离子盐型添加剂和溶剂组成，所述的锂盐、所述的锌盐和所述的阳离子盐型添加剂溶解在所述的溶剂中，其中，所述的锂盐的浓度为0.2~12 摩尔/升，所述的锌盐的浓度为0.2~6 摩尔/升，所述的阳离子盐型添加剂的浓度占所述的锂盐浓度的0.01~20%，所述的阳离子盐型添加剂为选自镁盐、钙盐、锶盐、钠盐、钾盐、铷盐、铯盐、锰盐、钴盐、镍盐、铜盐、铝盐、镓盐和铟盐中的一种或多种；所述的溶剂为水、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺和乙腈中的一种或多种；所述的锂盐为硫酸锂、氯化锂、硝酸锂、乙酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、硼酸锂中的一种或多种；所述的锌盐为硫酸锌、氯化锌、氟化锌、硝酸锌、乙酸锌、高
20 氯酸锌、四氟硼酸锌、 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 中的一种或多种。

所述正极为比容量大于 400mAh/g 的锂锰氧化物材料。

所述的正极的集流体为钛网、覆碳钛网、不锈钢网、覆碳不锈钢网、覆导电塑料不锈钢网、覆导电塑料钛网、冲孔不锈钢箔或切拉钛网。

所述负极的活性物质为选自锌箔、锌带、锌粉及添加如（不限制例中几种添加剂）

5 铋、铟、铅、镉、镧、铈等的锌合金。

所述的负极的集流体为不锈钢网、冲孔不锈钢箔、镀锡不锈钢网、镀锡冲孔不锈钢箔、镀锡锌合金不锈钢网、镀锡锌合金冲孔不锈钢箔、镀锡锌合金铁网或镀锡锌合金铁箔。

所述的电池制备工艺可采取叠片或卷绕的锂电池工艺制造而成，也可以采用铅酸
10 或镍氢等电池的制备工艺制作而成。

以下是具体实施例：

实施例 1 离子聚合物膜的制备

在带冷凝水的四口反应容器中，加入1000g蒸馏水和聚乙烯醇122g，然后升温至92℃，搅拌溶解，待聚乙烯醇完全溶解后冷却至60℃，加入385g丙烯酸甲酯（MA）单体、
15 29g烯丙基磺酸钠（SAS）和210g丙烯腈（AN）搅拌1h，加入2g过硫酸铵引发聚合，反应进行3小时后，再加入100g（MA），同时补加1.5g过硫酸铵继续聚合8小时，得白色的聚合物胶体乳液。

在制备的聚合物胶体乳液中滴加重量比例75%的陶瓷填料浆料，慢速搅拌均匀后，用200目滤布过滤，涂覆在PET基带上，烘干水分后，得厚度为40μ m厚的离子聚合物膜。

20 实施例 2 离子聚合物膜的制备

在带冷凝水的四口反应容器中，加入1000g蒸馏水和聚氧化乙烯110g，然后升温至62℃，搅拌溶解，待聚氧化乙烯醇完全溶解后冷却至60℃，加入385g丙烯酸甲酯（MA）单体、29g烯丙基氧基羟丙基磺酸钠（AHPS）和210g丙烯腈（AN）搅拌1h，加入2g过硫酸铵引发聚合，反应进行3小时后，再加入100g（MA），同时补加1.5g过硫酸铵继续聚合

8小时，得白色的聚合物胶体乳液。

将制备的聚合物胶体乳液涂覆在PET基带上，烘干水分后，得厚度为40 μ m厚的离子聚合物膜。

实施例 3 离子聚合物膜的制备

5 在带冷凝水的四口反应容器中，加入1000g蒸馏水和聚乙烯醇122g，然后升温至92℃，搅拌溶解，待聚乙烯醇完全溶解后冷却至60℃，加入500g丙烯酸乙酯（EA）单体、29g烯丙基磺酸钠（SAS）和210g丙烯腈（AN）搅拌1h，加入2g过硫酸铵引发聚合，反应进行6小时后，再加入100g（MA），同时补加1.5g过硫酸铵继续聚合10小时，得白色的聚合物胶体乳液。

10 在制备的聚合物胶体乳液中滴加重量比例200%的陶瓷填料浆料，慢速搅拌均匀后，用200目滤布过滤，涂覆在PET基带上，烘干水分后，得厚度为40 μ m厚的离子聚合物膜。

实施例 4 离子聚合物膜的制备

 在带冷凝水的四口反应容器中，加入1000g蒸馏水和聚乙烯醇122g，然后升温至92℃，搅拌溶解，待聚乙烯醇完全溶解后冷却至60℃，加入500g丙烯酸甲酯（MA）单体、
15 29g烯丙基磺酸钠（SAS）和210g丙烯腈（AN）搅拌1h，加入2g过硫酸铵引发聚合，反应进行6小时后，再加入100g（MA），同时补加1.5g过硫酸铵继续聚合10小时，得白色的聚合物胶体乳液。

 在制备的聚合物胶体乳液中滴加重量比例200%的陶瓷填料浆料，慢速搅拌均匀后，再滴加重量比例5%硫酸锂和硫酸锌混合盐溶液（盐浓度为40%），再用200目滤布过滤，
20 涂覆在PET基带上，烘干水分后，得厚度为40 μ m厚的离子聚合物膜。

对比例：

- 1、单层聚丙烯微孔膜（40 μ m）
- 2、双层聚丙烯复合膜（80 μ m）
- 3、三层聚丙烯复合膜（120 μ m）
- 25 4、单层聚氯乙烯微孔膜（40 μ m）
- 5、单层聚氧乙烯微孔膜（40 μ m）

- 6、单层尼龙微孔膜 (40 μ m)
- 7、单层玻璃纤维膜 (60 μ m)
- 8、单层石棉纸 (50 μ m)
- 9、聚乙烯微孔膜 (20 μ m) + 尼龙复合膜 (40 μ m)
- 5 10、聚乙烯微孔膜 (20 μ m) + 无纺布 (20 μ m)

性能测试

在本发明中实施例及对比例中均按如下标准方法测试隔膜及其的电池性能。

a、隔膜电导率测试

- 将隔膜（实施例隔膜、对比例膜）鼓风干燥后打片，浸泡在 1mol/L 硫酸锂和
- 10 0.5mol/L 硫酸锌混合盐溶液中 24h，双面采用不锈钢片组装成 2032 扣式电芯，采用电化学阻抗仪测得到体电阻（Rb）；根据公式计算得到聚合物隔膜的离子电导率。

b、隔膜吸液量测试

- 将隔膜使用标准模切裁成直径为 Φ 80mm 的圆盘，鼓风烘箱 90℃烘烤 2h 称重，然后在恒温环境下将隔膜样品浸泡在 1mol/L 硫酸锂和 0.5mol/L 硫酸锌混合盐溶液中
- 15 24h，然后取出用滤纸轻拭表面至无液珠，称重。湿重与干重之差除以干重即为隔膜的单位吸液量。

c、含离子聚合物锌锂锰二次电池的制备及性能测试

1. 负极极片制备：负极采用市售50 μ m厚度的锌箔作为负极，使用时裁成7cm*7cm并在边缘处引出电极端子。
- 20 2. 正极极片的制备：将用作正极活性材料的锂锰氧化物 Li_2MnO_3 85%（重量比）、用作导电材料的炭黑（super-p）5%和用作粘合剂的聚四氟乙烯（PTFE）10%（固含物重量），调制搅拌制备一种正极混合物浆料。将该正极混合物浆料热压至40微米厚度的不锈钢网集电体上，干燥、辊压，形成面密度为100mg/cm²的正极极片，并从集流体上引出端子。
- 25 3. 隔膜及电解液：将电离子聚合物膜和聚丙烯微孔隔膜分别裁制成9cm*9cm的膜片，在1mol/L硫酸锂和0.5mol/L硫酸锌混合盐溶液中浸泡24h，在本专利实施例中，为了更清楚的验证隔膜在锌锂锰电池中对枝晶的影响，除了测试了本发明实施例中的离子聚合物隔膜40 μ m制作电池外，也以对比例的方式对目前市场中应用的隔膜进行了测试。

4. 电池制作：将正极/浸泡后的隔膜/负极整齐对应使用胶带固定，并使用铝塑复合膜进行包装。向该组装的电池中注入5ml 1mol/L硫酸锂和0.5mol/L硫酸锌混合盐溶液。

5. 电池测试：电压测试范围1V--2.02V, 充/放电电流为0.1C/0.1C, 温度：25±5℃。

5 性能测试结果

分别将实施例1~4的聚合物隔膜浸泡在1mol/L硫酸锂和0.5mol/L硫酸锌混合盐溶液中24h, 装成2032扣式电芯来测量电导率：

表2. 各种隔膜电解液吸收量和离子电导率

样品	电解液吸收量%	电导率 $S\ cm^{-1}$
对比例1	125	$8.81*10^{-2}$
对比例2	189	$6.11*10^{-2}$
对比例3	265	$1.31*10^{-2}$
对比例4	182	$7.68*10^{-2}$
对比例5	201	$7.21*10^{-2}$
对比例6	204	$5.16*10^{-2}$
对比例7	281	$4.42*10^{-2}$
对比例8	384	$6.77*10^{-2}$
对比例9	217	$5.34*10^{-2}$
对比例10	184	$8.93*10^{-2}$
实施例1	232	$9.38*10^{-4}$
实施例2	204	$8.80*10^{-4}$
实施例3	288	$1.42*10^{-3}$
实施例4	290	$7.11*10^{-3}$

10 如表2中数据, 由于对比例1~10中采用的单层微孔隔膜或复合膜只是依靠隔膜的孔对电解液吸附, 而本发明采用离子聚合物膜, 由于含有磺酸盐等阴阳离子, 与电解液有很好的亲和和浸润性, 因此有很好的电解液保持能力。

电导率方面, 普通聚烯烃微孔膜是根据孔中保有电解液的离子传输, 而离子聚合

物膜是隔膜构成的胶体表面中的磺酸盐与电解液发生离子交换传导，测试上离子聚合物电导率低一些，说明了两种隔膜中离子传导方式不同。

图1是实施例1中离子聚合物膜与对比例1~3聚丙烯微孔隔膜的循环寿命测试图，如图，单层聚丙烯微孔膜在2次循环后，容量发生明显下降，直至5次循环就电池短路报废，即使把该种隔膜增加至3层120 μ m厚度，也只是增加了10几次循环。其原因如前分析，该种隔膜在电池充放电过程中使得电极离子脱嵌不均匀即微观电池不均匀，由此形成枝晶甚至“死”锌，造成电极崩塌甚至枝晶刺穿隔膜，使得电池短路报废。而离子聚合物膜较聚丙烯微孔膜在循环性能上有明显改善，其离子传导均化电池，对抑制枝晶作用明显。

图2为对比例1~10中市售隔膜的锌锂锰二次电池的循环寿命曲线图，如图所示，无论是各种材料的单层微孔膜还是多层复合膜，其制备的锌锂锰二次电池循环寿命均较差，其原因主要是微孔膜本质上不能抑制枝晶的形成和生长，进而造成枝晶的生长刺穿隔膜造成电池短路失效。

图3为本发明列举的实施例1~4（但不限于实施例）中离子聚合物膜用于锌锂锰二次电池的循环寿命曲线图，如图虽然由于材料不同制备的隔膜电导率、容量发挥等有些差异，但其制备的锌锂锰二次电池均有很好的循环寿命，说明了本发明离子聚合物膜对抑制锌枝晶有显著作用。

权利要求书

1、锌锂锰水体系二次电池，包括正极、负极、电解液、正极和负极之间的隔膜；所述正极的活性物质为氧化锰锂材料，所述负极的活性物质为锌或锌化合物，所述电解液为含锂盐和锌盐的中性水溶液；其特征在于：所述隔膜为表面带有磺酸盐基团的丙烯酸酯类聚合物胶体粒子构成的离子聚合物膜。

2、根据权利要求 1 所述的锌锂锰水体系二次电池，其特征在于：所述磺酸盐基团为乙烯基磺酸盐、烯丙基磺酸盐、甲基烯丙基磺酸盐、烯丙氧基羟丙基磺酸盐、甲基丙烯酸羟丙基磺酸盐、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸盐、苯乙烯磺酸盐中的一种或多种。

3、根据权利要求 2 所述的锌锂锰水体系二次电池，其特征在于：所述隔膜中的胶体粒子的粒径范围为10nm~1.0μm，优选的是20~200nm。

4、根据权利要求 3 所述的锌锂锰水体系二次电池，其特征在于：所述隔膜的厚度为10~100μm。

5、根据权利要求 1~4 任一项所述的锌锂锰水体系二次电池，其特征在于：所述丙烯酸酯类聚合物胶体粒子是丙烯酸甲酯单体通过乳液聚合而成的聚丙烯酸甲酯胶体粒子。

6、根据权利要求 1~4 任一项所述的锌锂锰水体系二次电池，其特征在于：所述丙烯酸酯类聚合物胶体粒子是丙烯酸甲酯单体与第二单体通过乳液聚合而成，所述第二单体为 $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ 中的任一种或多种混合使用；其中， $\text{R}_1=-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$ ； $\text{R}_2=-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_6\text{ON}$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_3$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ， n 为0~14。

7、根据权利要求 1~6 任一项所述的锌锂锰水体系二次电池，其特征在于：所述丙烯酸酯类聚合物胶体粒子是由表面带有磺酸盐基团的丙烯酸酯类聚合物胶体粒子和陶瓷填料共同构成。

8、根据权利要求 7 所述的锌锂锰水体系二次电池，其特征在于：所述的陶瓷填料为金属氧化物或金属复合氧化物，其通式为 NzM_xO_y ，其中 N 为碱金属或碱土金属元素， M 为金属元素或过渡金属， Z 为0~5， x 为1~6， y 为1~15。

9、根据权利要求 7 所述的锌锂锰水体系二次电池，其特征在于：所述的陶瓷填料为 Al_2O_3 ， SiO_2 ， $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的一种或任意的组合，优选的是 SiO_2 或 Al_2O_3 。

10、根据权利要求 8 或 9 所述的锌锂锰水体系二次电池，其特征在于：所述的陶瓷填料平均粒径为 $10\text{nm}\sim 5.0\mu\text{m}$ ，优选 $20\text{nm}\sim 0.5\mu\text{m}$ ；最优的是平均粒径为 $20\text{nm}\sim$

5 200nm 。

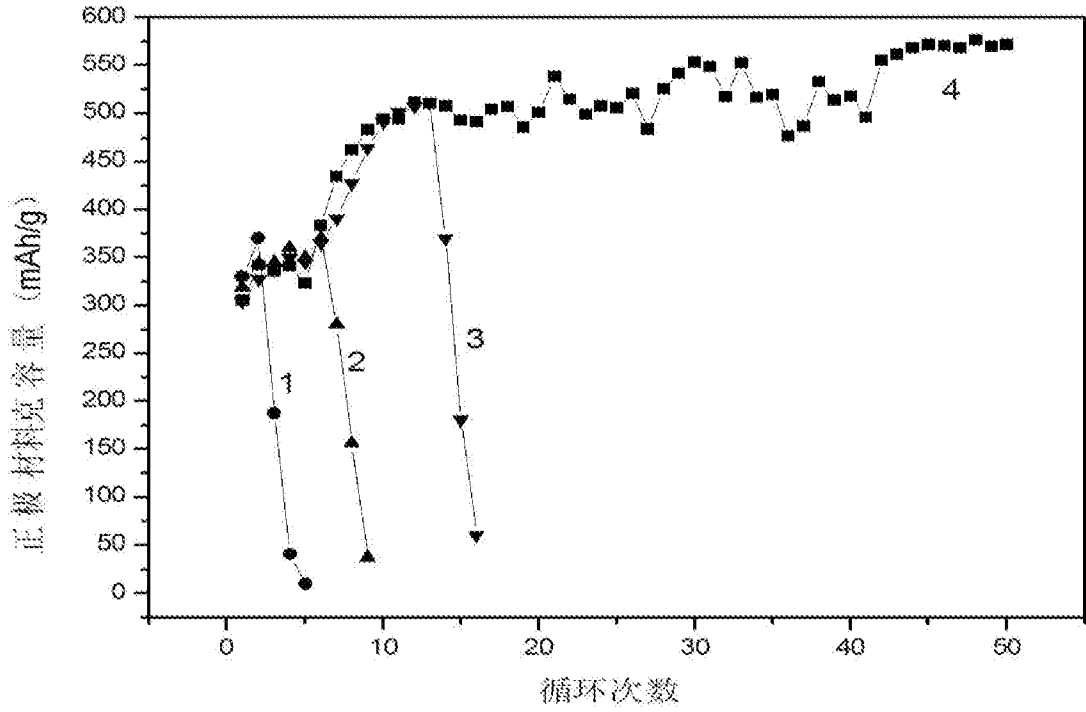


图 1

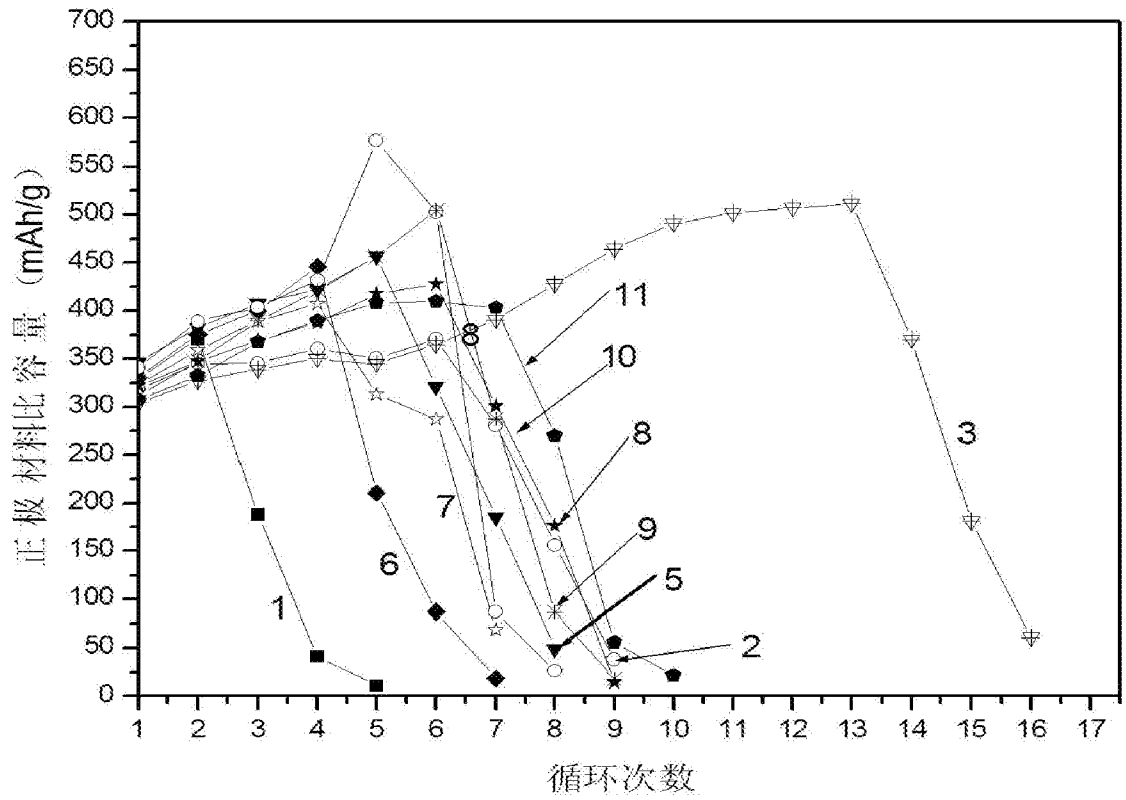


图 2

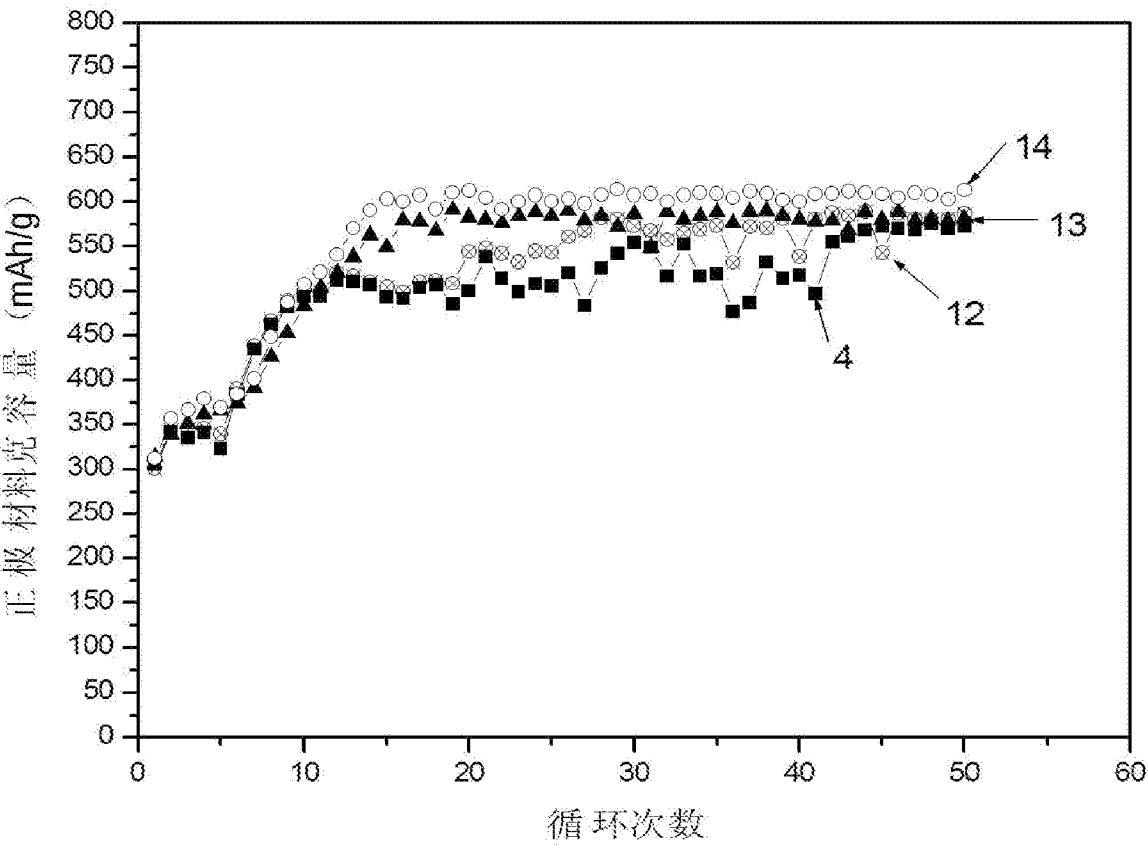


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/080576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/38(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

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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: CHENGDU ZHONGKELAIFANG/PA, PAN, Zhonglai/IN,Zn, partition plate, electrolyte membrane, acrylic acid, dendritic crystal, gel, colloid, collosol, zinc, batter+, electrode, gel, sol, membrane, colloid???, anode, separator, negative, sulfon+, polymer, dendrite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 105070901 A (ZHANGJIAGANGSMARTGRIDFANGHUA ELECTRICAL ENERGY STORAGE RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.), 18 November 2015 (18.11.2015), description, paragraphs [0010]and[0021]	1-10
Y	CN 102719046 A (CHENGDU ZHONGKELAIFANG POWER SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.), 10 October 2012 (10.10.2012), description, paragraphs [0010]-[0013], [0015], [0017]-[0019], [0021], [0025]-[0027] and[0034]-[0039]	1-10
A	CN 101375435 A (EVEREADY BATTERY COMPANY, INC.), 25 February 2009 (25.02.2009), the whole document	1-10
A	CN 105470438 A (ZHU, Peilin), 06 April 2016 (06.04.2016), the whole document	1-10
A	JP 2006100121 A (TOYOTA JIDOSHA K.K.), 13 April 2006 (13.04.2006), the whole document	1-10
A	CN 101434708 A (CHENGDU ZHONGKELAIFANG POWER SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.), 20 May 2009 (20.05.2009), 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 28 June 2017 (28.06.2017)	Date of mailing of the international search report 20July 2017 (20.07.2017)
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 ZHANG, Ruixue Telephone No.:(86-10) 010-61648423

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2017/080576

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105070901 A	18 November 2015	None	
CN 102719046 A	10 October 2012	CN 102719046 B	26 February 2014
		WO 2013181967 A1	12 December 2013
		TW 201351759 A	16 December 2013
		TW I511352 B	01 December 2015
CN 101375435 A	25 February 2009	GB 0113989 D0	01 August 2001
		WO 02101852 A2	19 December 2002
		EP 1393392 A2	03 March 2004
		WO 02101852 A3	25 September 2003
		US 2004166416 A1	26 August 2004
		JP 2005507543 A	17 March 2005
		AU 2002312404 A1	23 December 2002
CN 105470438 A	06 April 2016	None	
JP 2006100121 A	13 April 2006	None	
CN 101434708 A	20 May 2009	US 2011229768 A1	22 September 2011
		JP 2012510543 A	10 May 2012
		US 8808925 B2	19 August 2014
		KR 101298273 B1	22 August 2013
		RU 2470700 C2	27 December 2012
		JP 5457460 B2	02 April 2014
		KR 20110070874 A	24 June 2011
		CN 101434708 B	11 January 2012
		WO 2010069189 A1	24 June 2010
		BR PI0923158 A2	10 February 2016
		DE 112009002032 T5	26 July 2012
		IN 310MUMNP2011 A	12 August 2011
		IN 269316 B	16 October 2015

A. 主题的分类 H01M 10/38 (2006.01) 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) H01M 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)) WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI: 成都中科来方/PA, 潘中来/IN, 锌, Zn, 电池, 电极, 负极, 阳极, 隔膜, 隔件, 隔板, 电解质膜, 磺酸, 磺化, 丙烯酸, 枝晶, 凝胶, 胶体, 溶胶, zinc, batter+, electrode, gel, sol, membrane, colloid???, anode, separator, negative, sulfon+, polymer, dendrite																							
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 105070901 A (张家港智电芳华蓄电研究所有限公司) 2015年 11月 18日 (2015 - 11 - 18) 说明书第[0010]、[0021]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102719046 A (成都中科来方能源科技有限公司) 2012年 10月 10日 (2012 - 10 - 10) 说明书第[0010]-[0013]、[0015]、[0017]-[0019]、[0021]、[0025]-[0027]、[0034]-[0039]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101375435 A (永备电池有限公司) 2009年 2月 25日 (2009 - 02 - 25) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105470438 A (朱沛林) 2016年 4月 6日 (2016 - 04 - 06) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2006100121 A (TOYOTA JIDOSHA K.K.) 2006年 4月 13日 (2006 - 04 - 13) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101434708 A (成都中科来方能源科技有限公司) 2009年 5月 20日 (2009 - 05 - 20) 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	Y	CN 105070901 A (张家港智电芳华蓄电研究所有限公司) 2015年 11月 18日 (2015 - 11 - 18) 说明书第[0010]、[0021]段	1-10	Y	CN 102719046 A (成都中科来方能源科技有限公司) 2012年 10月 10日 (2012 - 10 - 10) 说明书第[0010]-[0013]、[0015]、[0017]-[0019]、[0021]、[0025]-[0027]、[0034]-[0039]段	1-10	A	CN 101375435 A (永备电池有限公司) 2009年 2月 25日 (2009 - 02 - 25) 全文	1-10	A	CN 105470438 A (朱沛林) 2016年 4月 6日 (2016 - 04 - 06) 全文	1-10	A	JP 2006100121 A (TOYOTA JIDOSHA K.K.) 2006年 4月 13日 (2006 - 04 - 13) 全文	1-10	A	CN 101434708 A (成都中科来方能源科技有限公司) 2009年 5月 20日 (2009 - 05 - 20) 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																					
Y	CN 105070901 A (张家港智电芳华蓄电研究所有限公司) 2015年 11月 18日 (2015 - 11 - 18) 说明书第[0010]、[0021]段	1-10																					
Y	CN 102719046 A (成都中科来方能源科技有限公司) 2012年 10月 10日 (2012 - 10 - 10) 说明书第[0010]-[0013]、[0015]、[0017]-[0019]、[0021]、[0025]-[0027]、[0034]-[0039]段	1-10																					
A	CN 101375435 A (永备电池有限公司) 2009年 2月 25日 (2009 - 02 - 25) 全文	1-10																					
A	CN 105470438 A (朱沛林) 2016年 4月 6日 (2016 - 04 - 06) 全文	1-10																					
A	JP 2006100121 A (TOYOTA JIDOSHA K.K.) 2006年 4月 13日 (2006 - 04 - 13) 全文	1-10																					
A	CN 101434708 A (成都中科来方能源科技有限公司) 2009年 5月 20日 (2009 - 05 - 20) 全文	1-10																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期 2017年 6月 28日		国际检索报告邮寄日期 2017年 7月 20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		受权官员 张瑞雪 电话号码 (86-10) 010-61648423																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/080576

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	105070901	A	2015年 11月 18日	无	
CN	102719046	A	2012年 10月 10日	CN	102719046 B 2014年 2月 26日
				WO	2013181967 A1 2013年 12月 12日
				TW	201351759 A 2013年 12月 16日
				TW	I511352 B 2015年 12月 1日
CN	101375435	A	2009年 2月 25日	GB	0113989 D0 2001年 8月 1日
				WO	02101852 A2 2002年 12月 19日
				EP	1393392 A2 2004年 3月 3日
				WO	02101852 A3 2003年 9月 25日
				US	2004166416 A1 2004年 8月 26日
				JP	2005507543 A 2005年 3月 17日
				AU	2002312404 A1 2002年 12月 23日
CN	105470438	A	2016年 4月 6日	无	
JP	2006100121	A	2006年 4月 13日	无	
CN	101434708	A	2009年 5月 20日	US	2011229768 A1 2011年 9月 22日
				JP	2012510543 A 2012年 5月 10日
				US	8808925 B2 2014年 8月 19日
				KR	101298273 B1 2013年 8月 22日
				RU	2470700 C2 2012年 12月 27日
				JP	5457460 B2 2014年 4月 2日
				KR	20110070874 A 2011年 6月 24日
				CN	101434708 B 2012年 1月 11日
				WO	2010069189 A1 2010年 6月 24日
				BR	PI0923158 A2 2016年 2月 10日
				DE	112009002032 T5 2012年 7月 26日
				IN	310MUMNP2011 A 2011年 8月 12日
				IN	269316 B 2015年 10月 16日