

(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))。

(57) 摘要: 本发明涉及电池领域, 特别涉及一种钠离子电池及其制备方法。本发明提供的钠离子电池, 包括电池负极、电解液、隔膜以及电池正极, 其中, 电池负极包括负极集流体, 不包含负极活性材料; 负极集流体包括金属、金属合金或金属复合物导电材料; 电解液包括溶剂以及电解质, 电解质为钠盐; 电池正极包括正极集流体和正极活性材料层, 正极集流体包括金属、金属合金或金属复合物导电材料, 正极活性材料层包括自由可逆脱嵌钠离子的正极活性材料。通过用钠替换锂, 解决了锂资源储量有限的问题, 同时本发明提供的钠离子电池的负极不包含负极活性材料, 可以大大简化电池的生产工艺, 降低成本, 并进一步提高该型钠离子电池的能量密度和功率密度。

一种钠离子电池及其制备方法

技术领域

本发明涉及电池领域，特别涉及一种钠离子电池及其制备方法。

背景技术

二次电池也称为可充电电池，是一种可重复充放电、使用多次的电池。相比于不可重复使用的一次电池，二次电池具有使用成本低、对环境污染小的优点。目前主要的二次电池技术有铅酸电池、镍铬电池、镍氢电池、锂离子电池。其中尤其以锂离子电池应用最为广泛。锂离子电池因其比容量高，循环寿命长，性价比高成为当今电子产品电源的首选对象。锂离子电池的核心组成部件通常包含正极、负极和电解液。商用的锂离子电池是以过渡金属氧化物或聚阴离子型金属化合物为正极活性材料，以石墨或碳为负极活性材料，酯类为电解液。但以石墨为负极活性材料，石墨在电池中占用了很大一部分的体积和重量，制约了锂离子电池的电池容量及能量密度。同时锂离子电池面临着锂资源储量有限、成本高的缺点。

发明内容

为了克服上述的技术问题，本发明提供一种钠离子电池及其制备方法，旨在解决现有的锂电池电池容量及能量密度低以及面临着锂资源储量有限、成本高的问题。

第一方面的，本发明提供了一种钠离子电池，包括电池负极、电解液、隔膜以及电池正极，其中，

电池负极包括负极集流体，不包含负极活性材料；所述负极集流体包括金属、金属合金或金属复合物导电材料；

所述电解液包括溶剂以及电解质，所述电解质为钠盐；

所述电池正极包括正极集流体和正极活性材料层，所述正极集流体包括金属、金属合金或金属复合物导电材料，所述正极活性材料层包括自由可逆脱嵌钠离子的正极活性材料。

优选的，所述正极活性材料包括钠的磷酸盐类聚阴离子化合物、铁氰化物及其普鲁士蓝配合物、活性氧化还原聚合物、隧道结构化合物、尖晶石型氧化物、层状过渡金属氧化物的一种或几种。

优选的，所述负极集流体包括铝、镁、钒、锂、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或其中任意一种金属的复合物或其中任意一种的合金。

优选的，所述负极集流体为锡或锌。

优选的，所述正极集流体包括铝、镁、钒、锂、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或其中任意一种金属的复合物或其中任意一种的合金。

优选的，所述正极集流体为铝。

优选的，所述电解质包括氯化钠、氟化钠、硫酸钠、碳酸钠、磷酸钠、硝酸钠、二氟草酸硼酸钠、焦磷酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、柠檬酸三钠、偏硼酸钠、硼酸钠、钼酸钠、钨酸钠、溴化钠、亚硝酸钠、碘酸钠、碘化钠、硅酸钠、木质素磺酸钠、六氟磷酸钠、草酸钠、铝酸钠、甲基磺酸钠、醋酸钠、重铬酸钠、六氟砷酸钠、四氟硼酸钠、高氯酸钠、三氟甲烷磺酰亚胺钠的一种或几种，且钠盐的浓度范围为 0.1 - 10mol/L。

优选的，所述溶剂包括酯类、砜类、醚类、腈类有机溶剂或离子液体的一种或几种。

优选的，所述溶剂包括碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸二丁酯、碳酸甲丁酯、

碳酸甲异丙酯、甲酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、N,N-二甲基乙酰胺、氟代碳酸乙烯酯，丙酸甲酯，丙酸乙酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧环戊烷、4-甲基-1,3-二氧环戊烷、二甲氧甲烷、1,2-二甲氧乙烷、1,2-二甲氧丙烷、三乙二醇二甲醚、二甲基砜、二甲醚、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯、冠醚中的一种或几种。

优选的，所述电解液还包括添加剂，所述添加剂包括酯类、砜类、醚类、腈类或烯烃类有机添加剂的一种或几种，所述添加剂在电解液中的添加量为0.1-20wt%。

优选的，所述添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、硫酸亚乙酯、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、二甲基亚硫酸酯、二乙基亚硫酸酯、亚硫酸亚乙酯、氯代甲酸甲酯、二甲基亚砜、苯甲醚、乙酰胺、二氮杂苯、间二氮杂苯、冠醚 12-冠-4、冠醚 18-冠-6、4-氟苯甲醚、氟代链状醚、二氟代甲基碳酸乙烯酯、三氟代甲基碳酸乙烯酯、氯代碳酸乙烯酯、溴代碳酸乙烯酯、三氟乙基膦酸、溴代丁内酯、氟代乙酰基乙烷、磷酸酯、亚磷酸酯、磷腈、乙醇胺、碳化二甲胺、环丁基砜、1,3-二氧环戊烷、乙腈、长链烯烃、三氧化二铝、氧化镁、氧化钡、碳酸钠、碳酸钙、二氧化碳、二氧化硫、碳酸锂中的一种或几种。

第二方面的，本发明还提供了一种钠离子电池的制备方法，该方法包括：

制备电池负极，将金属、金属合金或金属复合物导电材料裁切成所需的尺寸，然后将裁切后的金属、金属合金或金属复合物导电材料表面洗净，将洗净后的金属、金属合金或金属复合物导电材料作为负极集流体，将所述负极集流体作为电池负极；

配制电解液，称取一定量钠盐电解质加入到相应溶剂中，充分搅拌溶解；

制备隔膜，将多孔聚合物薄膜、无机多孔薄膜或玻璃纤维纸裁切成所需尺寸，清洗干净；

制备电池正极，按一定比例称取活正极活性材料、导电剂以及粘结剂，加入适当溶剂中充分研磨成均匀浆料制成正极活性材料层；将金属、金属合金或金属复合物导电材料表面洗净作为正极集流体；然后将所述正极活性材料层均匀涂覆于正极集流体表面，待所述正极活性材料层完全干燥后进行裁切，得所需尺寸的电池正极；

利用所述电池负极、电解液、隔膜以及电池正极进行组装。

与现有技术相比，本发明的有益效果在于：本发明提供了一种钠离子电池，用钠替换锂，解决了锂资源储量有限的问题；同时本发明提供的钠离子电池的负极不包含负极活性材料，由于取消负极活性物质，有效地降低了电池的重量和体积；将金属或金属合金构成的负极集流体同时作为反应材料，有效地提高了电池的电池容量；通过电池的重量和体积的降低以及电池容量的提高，显著地提高了电池的能量密度，并且电池具有良好的充放电循环性能。

附图说明

图 1 是本发明实施例提供的钠离子电池的结构示意图。

具体实施方式

下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细说明。以下所述是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明实施例原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

图一为本发明实施例提供的钠离子电池的结构示意图。参照图一，本发明实施例提供了的钠离子电池，包括电池负极 1、电解液 2、隔膜 3 以及电池正极 4，电池正极 4 包括正极活性材料层 41 以及正极集流体 42。其中，电池负极 1 包括负极集流体，不包含负极活性材料，负极集流体包括金属、金属合金或金属复合物导电材料。电解液包括溶剂以及电解质，电解质为钠盐。电池正极包括正极集流体和正极活性材料层，正极集流体包括金属、金属合金或金属复合物导电材料，正极活性材料层包括自由可逆脱嵌钠离子的正极活性材料，正极活性材料可以为钠的氧化物或钠的化合物或者钠的复合物，具体不做限定，只要容许钠离子自由脱出与嵌入就可以，比如钠的氧化物可以为钠的过渡金属氧化物及其掺杂的二元或三元过渡金属氧化物，钠的化合物可以为钠的磷酸盐化合物、钠的氟磷酸盐化合物或钠超离子导体。

本发明实施例提供的电池工作原理为：本发明实施例提供的钠离子电池不含负极活性材料，在充电过程中，钠离子从正极材料脱出沉积到负极集流体表面，直接与负极的金属或金属合金反应形成钠-金属合金；放电过程中，负极的钠-金属合金脱钠后通过电解液嵌入正极活性材料中，从而实现充放电过程。在该过程中不需要像传统锂离子电池需要以石墨为负极，降低了体积和成本；同时金属与钠离子发生合金化反应有更大的电池容量，通过电池的重量和体积的降低以及电池容量的提高，显著地提高了电池的能量密度，并且能节约生产成本。同时用钠替换锂，解决了锂资源储量有限的问题。

优选的，本发明实施例中，正极活性材料包括钠的磷酸盐类聚阴离子化合物，铁氰化物及其普鲁士蓝配合物，活性氧化还原聚合物，隧道结构化合物，尖晶石型氧化物，层状过渡金属氧化物的一种或几种。例如： $\text{Na}_2\text{V}_3(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 、 NaMn_2O_4 、 $\text{Na}_{0.61}[\text{Mn}_{0.27}\text{Fe}_{0.34}\text{Ti}_{0.39}]\text{O}_2$ 、 NaCoO_2 。

优选的，本发明实施例中，负极集流体以及正极集流体包括：铝、镁、钒、

锂、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或其中任意一种金属的复合物或其中任意一种的合金。

进一步的，本发明实施例中，负极集流体优选为锡或锌，正极集流体优选为铝。

在本发明实施例中，电解液中的溶剂没有特别限制，只要溶剂可以使电解质离解成阳离子和阴离子，且阳离子和阴离子可以自由迁移即可。例如，本发明实施例溶剂包括酯类、砜类、醚类或腈类有机溶剂。具体地，包括碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸二丁酯、碳酸甲丁酯、碳酸甲异丙酯、甲酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、*N,N*-二甲基乙酰胺、氟代碳酸乙烯酯，丙酸甲酯，丙酸乙酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧环戊烷、4-甲基-1,3-二氧环戊烷、二甲氧甲烷、1,2-二甲氧乙烷、1,2-二甲氧丙烷、三乙二醇二甲醚、二甲基砜、二甲醚、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯、冠醚中的一种或几种。

在本发明实施例中，作为电解质的钠盐也没有特别限制，只要可以离解成阳离子和阴离子即可，例如可以包括氯化钠、氟化钠、硫酸钠、碳酸钠、磷酸钠、硝酸钠、二氟草酸硼酸钠、焦磷酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、柠檬酸三钠、偏硼酸钠、硼酸钠、钼酸钠、钨酸钠、溴化钠、亚硝酸钠、碘酸钠、碘化钠、硅酸钠、木质素磺酸钠、六氟磷酸钠、草酸钠、铝酸钠、甲基磺酸钠、醋酸钠、重铬酸钠、六氟砷酸钠、四氟硼酸钠、高氯酸钠、三氟甲烷磺酰亚胺钠的一种或几种。本发明实施例中，钠盐的浓度范围为 0.1 - 10mol/L。

为了防止负极集流体在充放电时因体积变化所造成的破坏，使负极集流体结

构和功能稳定,提高负极集流体的使用寿命和性能,以提高钠离子电池的循环率,本发明实施例中电解液增加了添加剂,添加剂包括酯类、砒类、醚类、腈类或烯烃类有机添加剂,添加剂在电解液中的添加量为 0.1-20wt%。添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、硫酸亚乙酯、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、二甲基亚硫酸酯、二乙基亚硫酸酯、亚硫酸亚乙酯、氯代甲酸甲酯、二甲基亚砒、苯甲醚、乙酰胺、二氮杂苯、间二氮杂苯、冠醚 12-冠-4、冠醚 18-冠-6、4-氟苯甲醚、氟代链状醚、二氟代甲基碳酸乙烯酯、三氟代甲基碳酸乙烯酯、氯代碳酸乙烯酯、溴代碳酸乙烯酯、三氟乙基膦酸、溴代丁内酯、氟代乙酸基乙烷、磷酸酯、亚磷酸酯、磷腈、乙醇胺、碳化二甲胺、环丁基砒、1,3-二氧环戊烷、乙腈、长链烯烃、三氧化二铝、氧化镁、氧化钡、碳酸钠、碳酸钙、二氧化碳、二氧化硫、碳酸锂中的一种或几种。在电解液中增加的添加剂在负极集流体表面可以形成稳定的固体电解质膜,使得负极集流体作为活性材料反应时不被破坏,可以维持其功能和形状,提高电池的使用寿命。

进一步的,本发明实施例提供的钠离子电池所使用的隔膜的成分为绝缘的多孔聚合物薄膜或无机多孔薄膜,可以选用多孔聚丙烯薄膜、多孔聚乙烯薄膜、多孔复合聚合物薄膜、玻璃纤维纸或多孔陶瓷隔膜。

优选的,本发明实施例提供的正极活性材料层还包括导电剂以及粘结剂,其中正极活性材料的份量为 60-90wt%,导电剂的含量为 30-5wt%,粘结剂的含量为 10-5wt%。同时,导电剂和粘结剂没有特别的限制,采用本领域常用的即可。导电剂为导电炭黑、Super P 导电碳球、导电石墨 KS6、碳纳米管、导电碳纤维、石墨烯、还原氧化石墨烯中的一种或多种。粘结剂为聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚

乙烯醇、羧甲基纤维素、SBR 橡胶、聚烯烃类中的一种或多种。

第二方面的，本发明实施例还提供了制备上述钠离子电池的方法，包括：

步骤 101、制备电池负极，将金属、金属合金或金属复合物导电材料裁切成所需的尺寸，然后将裁切后的金属、金属合金或金属复合物导电材料表面洗净，将洗净后的金属、金属合金或金属复合物导电材料作为负极集流体，将所述负极集流体作为电池负极。

优选的，金属、金属合金或金属复合物导电材料包括铝、镁、钒、锂、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或其中任意一种金属的复合物或其中任意一种的合金，可以为金属箔片或金属合金箔片。

步骤 102、配制电解液，称取一定量钠盐电解质加入到相应溶剂中，充分搅拌溶解。

配制电解液具体包括：称取一定量电解质以及添加剂加入到相应溶剂中，充分搅拌溶解，配制电解液。电解质为钠盐，在本发明实施例中，作为电解质的钠盐也没有特别限制，只要可以离解成阳离子和阴离子即可，例如可以包括氯化钠、氟化钠、硫酸钠、碳酸钠、磷酸钠、硝酸钠、二氟草酸硼酸钠、焦磷酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、柠檬酸三钠、偏硼酸钠、硼酸钠、钼酸钠、钨酸钠、溴化钠、亚硝酸钠、碘酸钠、碘化钠、硅酸钠、木质素磺酸钠、六氟磷酸钠、草酸钠、铝酸钠、甲基磺酸钠、醋酸钠、重铬酸钠、六氟砷酸钠、四氟硼酸钠、高氯酸钠、三氟甲烷磺酰亚胺钠的一种或几种。钠盐的浓度范围为 0.1 - 10mol/L。

本发明实施例溶剂包括酯类、砒类、醚类或腈类有机溶剂，包括碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、

碳酸甲丙酯、碳酸二丁酯、碳酸甲丁酯、碳酸甲异丙酯、甲酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、N,N-二甲基乙酰胺、氟代碳酸乙烯酯，丙酸甲酯，丙酸乙酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧环戊烷、4-甲基-1,3-二氧环戊烷、二甲氧甲烷、1,2-二甲氧乙烷、1,2-二甲氧丙烷、三乙二醇二甲醚、二甲基砜、二甲醚、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯、冠醚中的一种或几种。

本发明实施例中，电解液还可以加入添加剂，添加剂包括酯类、砜类、醚类、腈类或烯烃类有机添加剂，添加剂在电解液中的添加量为 0.1-20wt%。添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、硫酸亚乙酯、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、二甲基亚硫酸酯、二乙基亚硫酸酯、亚硫酸亚乙酯、氯代甲酸甲酯、二甲基亚砜、苯甲醚、乙酰胺、二氮杂苯、间二氮杂苯、冠醚 12-冠-4、冠醚 18-冠-6、4-氟苯甲醚、氟代链状醚、二氟代甲基碳酸乙烯酯、三氟代甲基碳酸乙烯酯、氯代碳酸乙烯酯、溴代碳酸乙烯酯、三氟乙基膦酸、溴代丁内酯、氟代乙氧基乙烷、磷酸酯、亚磷酸酯、磷腈、乙醇胺、碳化二甲胺、环丁基砜、1,3-二氧环戊烷、乙腈、长链烯烃、三氧化二铝、氧化镁、氧化钡、碳酸钠、碳酸钙、二氧化碳、二氧化硫、碳酸锂中的一种或几种。在电解液中增加的添加剂在负极集流体表面可以形成稳定的固体电解质膜，使得负极集流体作为活性材料反应时不被破坏，可以维持其功能和形状，提高电池的使用寿命。

步骤 103、制备隔膜，将多孔聚合物薄膜、无机多孔薄膜或玻璃纤维纸裁切成所需尺寸，清洗干净。

优选的，所述制备隔膜具体包括：将多孔聚合物薄膜、无机多孔薄膜或玻璃

纤维纸裁切成所需尺寸，清洗干净。

步骤 104、制备电池正极，按一定比例称取活正极活性材料、导电剂以及粘结剂，加入适当溶剂中充分研磨成均匀浆料制成正极活性材料层；将金属、金属合金或金属复合物导电材料表面洗净作为正极集流体；然后将所述正极活性材料层均匀涂覆于正极集流体表面，待所述正极活性材料层完全干燥后进行裁切，得所需尺寸的电池正极。

正极集流体正极集流体为金属、金属合金或金属复合物导电材料，可以选自铝、镁、钒、锂、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或其中任意一种金属的复合物或其中任意一种的合金。正极活性材料的份量为 60-90wt%，导电剂的含量为 30-5wt%，粘结剂的含量为 10-5wt%。正极活性材料可以选自磷酸盐类聚阴离子化合物，铁氰化物及其普鲁士蓝配合物，活性氧化还原聚合物，隧道结构化合物，尖晶石型氧化物，层状过渡金属氧化物的一种或几种。同时，导电剂和粘结剂没有特别的限制，采用本领域常用的即可。导电剂为导电炭黑、Super P 导电碳球、导电石墨 KS6、碳纳米管、导电碳纤维、石墨烯、还原氧化石墨烯中的一种或多种。粘结剂为聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、SBR 橡胶、聚烯烃类中的一种或多种。

步骤 105、利用所述电池负极、电解液、隔膜以及电池正极进行组装。

优选的，利用所述电池负极、电解液、隔膜以及电池正极进行组装，具体包括：在惰性气体或无水无氧环境下，将制备好的负极、隔膜、电池正极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后封装入电池壳体，完成电池组装。

需要说明的是尽管上述步骤 101-104 是以特定顺序描述了本发明制备方法的操作，但是，这并非要求或者暗示必须按照该特定顺序来执行这些操作。步骤

101-104 的制备可以同时或者任意先后执行。

该钠离子电池制备方法与前述钠离子电池是基于同一发明构思的，采用该钠离子电池制备方法得到的钠离子电池具有前述钠离子电池的所有效果，在此不再赘述。

同时，上述实施方式仅为本发明的优选实施方式，不能以此来限定本发明保护的范围，本领域的技术人员在本发明的基础上所做的任何非实质性的变化及替换均属于本发明所要求保护的范围。

下面通过具体的实施例进一步说明上述钠离子电池制备方法，但是，应当理解为，这些实施例仅仅是用于更详细地说明之用，而不应理解为用于以任何形式限制本发明。

实施例 1

制备电池负极：取厚度为 0.02mm 的铝箔，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗铝箔表面，晾干作为负极集流体备用。

制备隔膜：将 Celgard2400 多孔聚合物薄膜裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

配制电解液：称取 3g 六氟磷酸钠加入到 5ml 碳酸甲乙酯中，搅拌至六氟磷酸钠完全溶解，然后加入质量分数为 2% 的碳酸亚乙烯酯作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。

制备电池正极：将 0.8g NaVO_2 、0.1g 碳黑、0.1g 聚偏氟乙烯加入到 2ml 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔表面（即，正极集流体）并真空干燥。对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压死后作为电池正极备用。

电池组装: 在惰性气体保护的手套箱中, 将上述制备好的负极集流体、隔膜、电池正极依次紧密堆叠, 滴加电解液使隔膜完全浸润, 然后将上述堆叠部分封装入扣式电池壳体, 完成电池组装。

实施例 2-22

实施例 2-22 的二次电池制备过程步骤与实施例 1 相同, 区别在于制备材料不同或者材料含量的不同, 具体参见表 1 和表 2。

表 1 实施例 1-22 负极材料、电解液、隔膜材料比较

实施例	负极材料	电解液的溶剂 (体积为 5ml)	电解液的电解质(浓度)	电解液的添加剂(含量)	隔膜
1	锡箔	碳酸丙烯酯与 碳酸二甲酯 (1:1)	高氯酸钠 (1mol/L)	无	玻璃纤维纸 (16 mm)
2	锌片	碳酸丙烯酯与 碳酸二甲酯 (1:1)	六氟磷酸钠 (1mol/L)	无	玻璃纤维纸 (16 mm)
3	铜箔	碳酸丙烯酯与 碳酸二甲酯 (1:1)	四氟硼酸钠 (1mol/L)	无	多孔陶瓷隔膜 (16 mm)
4	锌锡合金	碳酸丙烯酯与 碳酸二甲酯 (1:1)	三氟甲烷磺酰 亚胺钠(1mol/L)	无	多孔聚丙烯隔 膜(16 mm)
5	铝箔	碳酸丙烯酯与 碳酸二甲酯 (1:1)	高氯酸钠 (1mol/L)	无	玻璃纤维纸 (16 mm)
6	多孔铝	碳酸丙烯酯与 碳酸二甲酯 (1:1)	高氯酸钠 (1mol/L)	无	玻璃纤维纸 (16 mm)
7	锡箔	碳酸丙烯酯与 碳酸二甲酯 (1:1)	高氯酸钠 (1mol/L)	无	玻璃纤维纸 (16 mm)
8	锡箔	碳酸丙烯酯与 碳酸甲乙酯 (1:1)	高氯酸钠 (1mol/L)	无	多孔陶瓷隔膜 (16 mm)

9	锡箔	碳酸丙烯酯	高氯酸钠 (1mol/L)	无	多孔陶瓷隔膜 (16 mm)
10	锡箔	碳酸乙烯酯	高氯酸钠 (1mol/L)	无	玻璃纤维纸 (16 mm)
11	锡箔	碳酸甲乙酯	高氯酸钠 (1mol/L)	无	玻璃纤维纸 (16 mm)
12	锡箔	碳酸丙烯酯:碳酸二甲酯:碳酸甲乙酯 (1:1:1)	高氯酸钠 (10mol/L)	无	玻璃纤维纸 (16 mm)
13	锡箔	碳酸丙烯酯:碳酸二甲酯:碳酸甲乙酯 (1:1:1)	高氯酸钠 (0.1mol/L)	无	玻璃纤维纸 (16 mm)
14	锡箔	碳酸丙烯酯:碳酸二甲酯:碳酸甲乙酯 (1:1:1)	高氯酸钠 (5mol/L)	无	玻璃纤维纸 (16 mm)
15	锡箔	碳酸丙烯酯:碳酸二甲酯:碳酸甲乙酯 (1:1:1)	高氯酸钠 (1mol/L)	VC (1wt%)	玻璃纤维纸 (16 mm)
16	锡箔	碳酸丙烯酯:碳酸二甲酯:碳酸甲乙酯 (1:1:1)	高氯酸钠 (1mol/L)	VC (5wt%)	玻璃纤维纸 (16 mm)
17	锡箔	碳酸丙烯酯:碳酸二甲酯:碳酸甲乙酯 (1:1:1)	高氯酸钠 (1mol/L)	VC (20wt%)	玻璃纤维纸 (16 mm)
18	锡箔	碳酸丙烯酯:碳酸二甲酯:碳酸甲乙酯 (1:1:1)	高氯酸钠 (1mol/L)	VC (5wt%)	玻璃纤维纸 (16 mm)
19	锡箔	碳酸丙烯酯:碳酸二甲酯:碳酸甲乙酯 (1:1:1)	高氯酸钠 (1mol/L)	FEC (5wt%)	玻璃纤维纸 (16 mm)
20	锡箔	碳酸丙烯酯:碳酸二甲酯:碳酸甲乙酯 (1:1:1)	高氯酸钠 (1mol/L)	ES (5wt%)	玻璃纤维纸 (16 mm)
21	锡箔	碳酸丙烯酯与二甲基砒 (1:1)	高氯酸钠 (1mol/L)	无	玻璃纤维纸 (16 mm)
22	锡箔	三乙二醇二甲醚	高氯酸钠 (1mol/L)	无	玻璃纤维纸 (16 mm)

表 2 实施例 1-22 正极材料比较

实施例	正极活性材料	正极的导电剂	正极的粘结剂	正极的溶剂	正极集流体
1	磷酸钒钠(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯烷酮 (2ml)	铝箔
2	磷酸钒钠(0.6g, 60wt%)	碳黑 (0.3g, 30wt%)	聚偏氟乙烯 (0.1g, 10% wt)	氮甲基吡咯烷酮 (2ml)	铝箔
3	磷酸钒钠 (0.45g, 90% wt)	碳黑 (0.025g, 5wt%)	聚偏氟乙烯 (0.025g, 5wt%)	氮甲基吡咯烷酮 (2ml)	铝箔
4	磷酸钒钠 (0.65g, 65wt%)	碳黑 (0.15g, 15wt%)	聚偏氟乙烯 (0.2g, 20% wt)	氮甲基吡咯烷酮 (2ml)	铝箔
5	磷酸钒钠(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯烷酮 (2ml)	铝箔
6	磷酸钒钠 (0.75g, 75wt%)	碳黑 (0.2g, 20wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 5wt%)	氮甲基吡咯烷酮 (2ml)	铝箔
7	锰酸钠(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯烷酮 (2ml)	铝箔
8	钒酸钠(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯烷酮 (2ml)	铝箔
9	钴酸钠(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯烷酮 (2ml)	铝箔
10	镍钴锰酸钠 (0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯烷酮 (2ml)	铝箔

			10wt%)		
11	磷酸亚铁钠 (0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯 烷酮 (2ml)	铝箔
12	磷酸钒钠(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯 烷酮 (2ml)	铝箔
13	磷酸钒钠(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯 烷酮 (2ml)	铝箔
14	磷酸钒钠(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯 烷酮 (2ml)	铝箔
15	磷酸钒钠(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯 烷酮 (2ml)	铝箔
16	磷酸钒钠(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯 烷酮 (2ml)	铝箔
17	磷酸钒钠(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯 烷酮 (2ml)	铝箔
18	钒酸钠(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯 烷酮 (2ml)	铝箔
19	钒酸钠(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯 烷酮 (2ml)	铝箔

20	钒酸钠(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯 烷酮 (2ml)	铝箔
21	钒酸钠(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯 烷酮 (2ml)	铝箔
22	钒酸钠(0.4g, 80wt%)	碳黑 (0.05g, 10wt%)	聚偏氟乙烯 (0.05g, 10wt%)	氮甲基吡咯 烷酮 (2ml)	铝箔

本发明涉及的钠离子电池形态不局限于扣式电池，也可根据核心成分设计成平板电池、圆柱电池等形态。

本发明提出的新型钠离子电池主要活性成分为可供钠离子脱出与嵌入的材料。同时，本发明的新型钠离子电池体系中无需负极材料，因而显著降低电池自重和成本，提升电池能量密度。

以上所述的具体实施例，对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明，所应理解的是，以上所述仅为本发明的具体实施例而已，并不用于限定本发明的保护范围，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求

1.一种钠离子电池，包括电池负极、电解液、隔膜以及电池正极，其特征在于，其中，

电池负极包括负极集流体，不包含负极活性材料；所述负极集流体包括金属、金属合金或金属复合物导电材料；

所述电解液包括溶剂以及电解质，所述电解质为钠盐；

所述电池正极包括正极集流体和正极活性材料层，所述正极集流体包括金属、金属合金或金属复合物导电材料，所述正极活性材料层包括自由可逆脱嵌钠离子的正极活性材料。

2.如权利要求 1 所述的钠离子电池，其特征在于，所述正极活性材料包括钠的磷酸盐类聚阴离子化合物、铁氰化物、铁氰化物的普鲁士蓝配合物、活性氧化还原聚合物、隧道结构化合物、尖晶石型氧化物、层状过渡金属氧化物的一种或几种。

3.如权利要求 1 所述的钠离子电池，其特征在于，所述负极集流体包括铝、镁、锂、钒、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或其中任意一种金属的复合物或其中任意一种的合金。

4.如权利要求 3 所述的钠离子电池，其特征在于，所述负极集流体为锡或锌。

5.如权利要求 1 所述的钠离子电池，其特征在于，所述正极集流体包括铝、镁、锂、钒、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或其中任意一种金属的复合物或其中任意一种的合金。

6.如权利要求 5 所述的钠离子电池，其特征在于，所述正极集流体为铝。

7.如权利要求 1 所述的钠离子电池，其特征在于，所述电解质包括氯化钠、氟化钠、硫酸钠、碳酸钠、磷酸钠、硝酸钠、二氟草酸硼酸钠、焦磷酸钠、十二

烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、柠檬酸三钠、偏硼酸钠、硼酸钠、钼酸钠、钨酸钠、溴化钠、亚硝酸钠、碘酸钠、碘化钠、硅酸钠、木质素磺酸钠、六氟磷酸钠、草酸钠、铝酸钠、甲基磺酸钠、醋酸钠、重铬酸钠、六氟砷酸钠、四氟硼酸钠、高氯酸钠、三氟甲烷磺酰亚胺钠的一种或几种，且所述钠盐的浓度范围为 0.1 - 10mol/L。

8. 如权利要求 1 所述的钠离子电池，其特征在于，所述溶剂包括酯类、砜类、醚类、腈类有机溶剂或离子液体的一种或几种。

9. 如权利要求 8 所述的钠离子电池，其特征在于，所述溶剂包括碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸二丁酯、碳酸甲丁酯、碳酸甲异丙酯、甲酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、N,N-二甲基乙酰胺、氟代碳酸乙烯酯，丙酸甲酯，丙酸乙酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧环戊烷、4-甲基-1,3-二氧环戊烷、二甲氧甲烷、1,2-二甲氧乙烷、1,2-二甲氧丙烷、三乙二醇二甲醚、二甲基砜、二甲醚、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯、冠醚中的一种或几种。

10. 如权利要求 1-9 之一所述的钠离子电池，其特征在于，所述电解液还包括添加剂，所述添加剂包括酯类、砜类、醚类、腈类或烯烃类有机添加剂的一种或几种，所述添加剂在电解液中的添加量为 0.1-20wt%。

11. 如权利要求 10 所述的钠离子电池，其特征在于，所述添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、硫酸亚乙酯、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、二甲基亚硫酸酯、二乙基亚硫酸酯、亚硫酸亚乙酯、氯代甲酸甲酯、二甲基亚砜、苯甲

醚、乙酰胺、二氮杂苯、间二氮杂苯、冠醚 12-冠-4、冠醚 18-冠-6、4-氟苯甲醚、氟代链状醚、二氟代甲基碳酸乙烯酯、三氟代甲基碳酸乙烯酯、氯代碳酸乙烯酯、溴代碳酸乙烯酯、三氟乙基膦酸、溴代丁内酯、氟代乙氧基乙烷、磷酸酯、亚磷酸酯、磷腈、乙醇胺、碳化二甲胺、环丁基砷、1,3-二氧环戊烷、乙腈、长链烯烃、三氧化二铝、氧化镁、氧化钡、碳酸钠、碳酸钙、二氧化碳、二氧化硫、碳酸锂中的一种或几种。

12、一种制备如权利要求 1-11 之一所述的钠离子电池的制备方法，其特征在于，包括：

制备电池负极，将金属、金属合金或金属复合物导电材料裁切成所需的尺寸，然后将裁切后的金属、金属合金或金属复合物导电材料表面洗净，将洗净后的金属、金属合金或金属复合物导电材料作为负极集流体，将所述负极集流体作为电池负极；

配制电解液，称取一定量钠盐电解质加入到相应溶剂中，充分搅拌溶解；

制备隔膜，将多孔聚合物薄膜、无机多孔薄膜或玻璃纤维纸裁切成所需尺寸，清洗干净；

制备电池正极，按一定比例称取活正极活性材料、导电剂以及粘结剂，加入适当溶剂中充分研磨成均匀浆料制成正极活性材料层；将金属、金属合金或金属复合物导电材料表面洗净作为正极集流体；然后将所述正极活性材料层均匀涂覆于正极集流体表面，待所述正极活性材料层完全干燥后进行裁切，得所需尺寸的电池正极；

利用所述电池负极、电解液、隔膜以及电池正极进行组装。

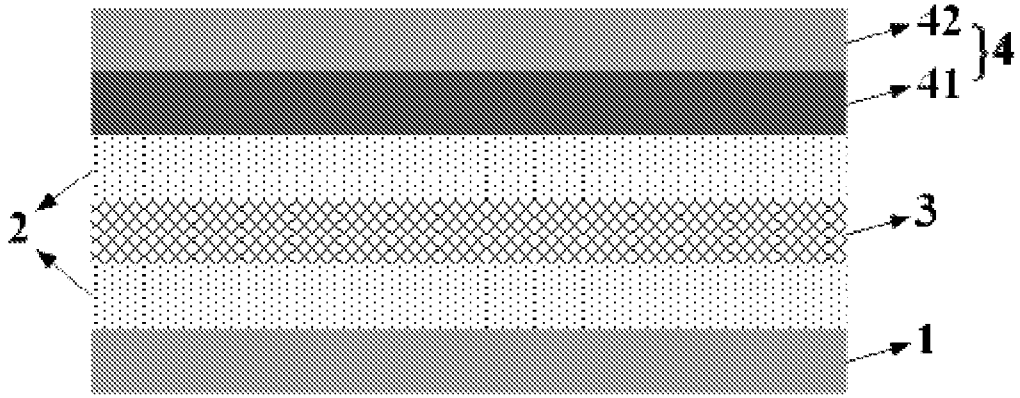


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/081347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/66(2006.01) i; H01M 10/054(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/-, 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, DWPI, SIPOABS:current collector, collector plate, battery, sodium ion, collector, metal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102110839 A (WANXIANG EV CO., LTD. et al.), 29 June 2011 (29.06.2011), description, paragraphs[0007]-[0026] and[0042]	1-5, 7-11
Y	CN 102110839 A (WANXIANG EV CO., LTD. et al.), 29 June 2011 (29.06.2011), description, paragraphs[0007]-[0026] and[0042]	6-9, 12
Y	CN 104966813 A (QINGDAO INSTITUTE OF BIOENERGY AND BIOPROCESS TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 07 October 2015 (07.10.2015), claims 1-7, and description, paragraphs[0006]-[0013]	6-9, 12

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

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&”document member of the same patent family</p>
---	--

Date of the actual completion of the international search
12January 2017 (12.01.2017)

Date of mailing of the international search report
22January 2017 (22.01.2017)

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
WANG, Nanye
Telephone No.:(86-10) **62089300**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/081347

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102110839 A	29 June 2011	WO 2011079482 A1	07 July 2011
CN 104966813 A	07 October 2015	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/081347

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/66(2006.01) i; H01M 10/054(2010.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>														
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M 4/-, H01M 10/-</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, DWPI, SIPOABS: 电池, 钠离子, 集流体, 集电板, 集电体, 金属, battery, sodium ion, collector, metal</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 102110839 A (万向电动汽车有限公司等) 2011年 6月 29日 (2011 - 06 - 29) 说明书第[0007]-[0026]、[0042]段</td> <td>1-5, 7-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102110839 A (万向电动汽车有限公司等) 2011年 6月 29日 (2011 - 06 - 29) 说明书第[0007]-[0026]、[0042]段</td> <td>6-9, 12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104966813 A (中国科学院青岛生物能源与过程研究所) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 权利要求1-7, 说明书第[0006]-[0013]段</td> <td>6-9, 12</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	X	CN 102110839 A (万向电动汽车有限公司等) 2011年 6月 29日 (2011 - 06 - 29) 说明书第[0007]-[0026]、[0042]段	1-5, 7-11	Y	CN 102110839 A (万向电动汽车有限公司等) 2011年 6月 29日 (2011 - 06 - 29) 说明书第[0007]-[0026]、[0042]段	6-9, 12	Y	CN 104966813 A (中国科学院青岛生物能源与过程研究所) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 权利要求1-7, 说明书第[0006]-[0013]段	6-9, 12
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
X	CN 102110839 A (万向电动汽车有限公司等) 2011年 6月 29日 (2011 - 06 - 29) 说明书第[0007]-[0026]、[0042]段	1-5, 7-11												
Y	CN 102110839 A (万向电动汽车有限公司等) 2011年 6月 29日 (2011 - 06 - 29) 说明书第[0007]-[0026]、[0042]段	6-9, 12												
Y	CN 104966813 A (中国科学院青岛生物能源与过程研究所) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 权利要求1-7, 说明书第[0006]-[0013]段	6-9, 12												
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>														
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>														
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2017年 1月 12日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2017年 1月 22日</p>												
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>王南野</p> <p>电话号码 (86-10)62089300</p>												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/081347

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	102110839	A	2011年 6月 29日	WO	2011079482 A1		2011年 7月 7日
CN	104966813	A	2015年 10月 7日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)