

(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
2021 年 2 月 18 日 (18.02.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/027782 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 10/0587 (2010.01) **H01M 4/13** (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/108233
- (22) 国际申请日: 2020 年 8 月 10 日 (10.08.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910744596.9 2019年8月13日 (13.08.2019) CN
- (71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。
- (72) 发明人: 谢斌(XIE, Bin); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 陈仕通(CHEN, Shitong); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 龚志杰(GONG, Zhijie); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

- (74) 代理人: 北京东方亿思知识产权代理有限公司(BEIJING EAST IP LTD.); 中国北京市东城区东长安街1号东方广场东方经贸城东2座1601室, Beijing 100738 (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, IT, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) **Title:** LITHIUM-SUPPLEMENTING NEGATIVE ELECTRODE SHEET, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND LITHIUM ION BATTERY, BATTERY MODULE, BATTERY PACK AND DEVICE RELATED THERETO

(54) 发明名称: 补锂负极极片、其制备方法、及其相关的锂离子电池、电池模块、电池包和装置

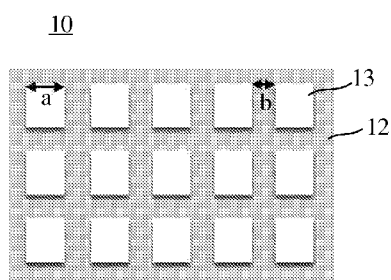


图 1

(57) **Abstract:** The present application provides a lithium-supplementing negative electrode sheet, a preparation method therefor, and a lithium ion battery, a battery module, a battery pack and a device related thereto. The lithium-supplementing negative electrode sheet comprises a negative electrode current collector and a negative electrode active material layer provided on at least one surface of the negative electrode current collector. A plurality of lithium-supplementing modules are arranged in an array on a surface of the negative electrode active material layer away from the negative electrode current collector. After the electrode is formed into a sheet, the ratio S_1/S_0 of the sum S_S of the projected areas of lithium oxide layers remained in the plurality of lithium-supplementing modules on the negative electrode active material layer to the area S_0 of the negative electrode active material layer is 30% to 99%.

(57) **摘要:** 本申请提供了一种补锂负极极片、其制备方法、及其相关的锂离子电池、电池模块、电池包和装置。该补锂负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极活性材料层; 在负极活性材料层远离负极集流体的表面上呈阵列排布有若干补锂膜块; 极片化成后, 若干补锂膜块残留的补锂氧化层在负极活性材料层上的投影面积之和 S_1 与负极活性材料层的面积 S_0 的比值 S_1/S_0 为 30%~99%。

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))。

补锂负极极片、其制备方法、及其相关的锂离子电池、电池模块、电池包和装置

相关申请的交叉引用

本申请要求享有于 2019 年 08 月 13 日提交的名称为“一种负极补锂极片及锂离子电池”的中国专利申请 201910744596.9 的优先权，该申请的全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

本申请涉及电池领域，具体涉及一种补锂负极极片、其制备方法、及其相关的锂离子电池、电池模块、电池包和装置。

背景技术

随着新能源汽车的普及，对锂离子动力电池的需求也日益增加；同时，对动力电池性能的要求也越来越高，不但要求电池既要有快速充电的能力，还要有较高的能量密度、较好的长循环性能和稳定性。

预补锂技术不仅可以弥补阳极的首效损失，还能提供额外的锂源，有助于提升锂离子电池的能量密度及循环性能。但是，极片补锂技术还有待于进一步改进和优化。

发明内容

本申请的第一方面提供了一种补锂负极极片，其包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面上的负极活性材料层；所述负极活性材料层远离所述负极集流体的表面上呈阵列排布有若干补锂膜块；所述补锂负极极片化成后，若干补锂膜块残留的补锂氧化层在负极活性材料层上的投影面积之和 S_1 与负极活性材料层的面积 S_0 的比值 S_1/S_0 为 30%~99%。

本申请实施方式所提供的补锂负极极片中，呈阵列排布的若干补锂膜块非连续地分布于负极极片的活性材料层上，因而，在极片表面形成了间隔排布的补锂区和非补锂区。一方面，非补锂区提供了长程有序的通风通道，在补锂工艺过程中，可带走补锂材料与极片之间的反应热量，减小安全风险。另一方面，非补锂区的存在也有助于极片表面锂层的扩散，给锂离子的嵌入提供通道，使其在电解液中可以更快地浸润到极片表面。再一方面，补锂极片浸润电解液后，补锂区残留的补锂氧化层对锂离子传输有一定的不利影响，非补

锂区的存在有助于减弱上述影响。

呈阵列排布的若干补锂膜块本身具备一定高度，可近似地看作为凸点，从而采用该负极极片的卷绕式电芯，能在拐角处形成一定间隙，在电池循环过程中为极片的膨胀提供可使用的空间。一方面，可避免缓解极片膨胀引起的极片断裂、甚至刺穿隔离膜的安全风险。另一方面，也可保证拐角处的空气流通，利于散热，防止因为空气流通不畅导致卷绕后的补锂电芯拐角发黑的问题，从而提高补锂电池的锂利用率，最终改善电池的性能。

通过 S_1/S_0 比值的合理控制，确保了上述补锂效果的实现。当 S_1/S_0 在本申请所限定范围内时，活性物质与锂层反应热可控，不会因补锂区覆盖面积过大导致锂层与活性物质接触面积增加导致发热不可控；也不会因非补锂区面积过大导致化成界面出现未嵌入的锂层。非补锂区可提供大小合适的通道供空气流通，将活性物质与锂层发生反应的热量带走，降低极片温度；同时能保证锂层在活性材料层表面有效扩散，降低锂层无法完全嵌入活性物质层的风险。

在上述任意实施方式中， S_1/S_0 为 40%~98%；可选的， S_1/S_0 为 50% ~ 78%。当 S_1/S_0 在所给范围内时，能保证补锂膜块在活性材料层表面的有效扩散和降低极片嵌锂反应过程中的温度，同时进一步提高电池的循环性能。

在上述任意实施方式中，所述负极活性材料层中的负极活性物质可包含硅基材料，所述补锂膜块的厚度可以为 $0.5\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ ，可选的为 $0.5\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ ，可选的为 $1\mu\text{m}$ ~ $4\mu\text{m}$ 。补锂负极极片满足上述条件，能进一步改善电池的安全性能和循环性能。

在上述任意实施方式中，所述补锂膜块的形状可选自长方形、正方形、圆形或菱形，例如选自长方形、正方形或菱形，再例如选自正方形。补锂膜块具有合适的形状，能获得更好的补锂效果，进一步提升电池的循环性能。

在上述任意实施方式中，可选的，所述补锂膜块为正方形补锂膜块，且所述正方形补锂膜块的边长为 $20\mu\text{m}$ ~ $5000\mu\text{m}$ ，可选的为 $30\mu\text{m}$ ~ $1500\mu\text{m}$ ，可选的为 $30\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ 。补锂膜块为正方形且其边长在上述范围内，使得锂层在活性材料层表面易于扩散，活性物质与锂层的反应热可控，化成后的锂层厚度适中，可改善散热及电解液浸润性能，可获得较佳的补锂效果，进一步改善电池的循环性能。

在一些实施方式中，相邻两个所述正方形补锂膜块之间的距离为 $10\mu\text{m}$ ~ $2000\mu\text{m}$ ，可选的为 $30\mu\text{m}$ ~ $1500\mu\text{m}$ ，可选的为 $30\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ 。补锂膜块为正方形且彼此间的距离在上述范围内，使得非补锂区所提供的导热通道充足，锂层与活性材料层浸润效果良好，保证锂层浸润效果，有利于降低电芯内阻，并最终改善电池的循环性能。

在上述任意实施方式中，可选的，所述补锂膜块为圆形补锂膜块，所述圆形补锂膜块的半径为 $7\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ ，可选的 $8\mu\text{m}$ ~ $700\mu\text{m}$ ，可选的为 $10\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ ，可选的为 $100\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ 。补锂膜块为圆形且其半径在上述范围内，能改善锂层在活性材料层表面的扩散效果，降低极片嵌锂反应温度，化成后的锂层厚度适中，进一步改善电池的循环性能。

在一些实施方式中，相邻两个所述圆形补锂膜块之间的最短距离为 $10\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ ，可选的为 $10\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ ，可选的为 $100\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ 。补锂膜块为圆形且彼此间的距离在上述范围内，使得非补锂区提供足够的导热通道，锂层的补锂效果良好，并有利于降低电芯内阻，从而改善电池的安全性能和循环性能。

在上述任意实施方式中，所述补锂膜块的原料可选自锂粉、锂锭和锂片中的一种或多种。

在上述任意实施方式中，可选的，所述补锂膜块的原料选自锂粉，其中，所述补锂膜块为由锂粉浆料涂布，并经干燥而成的，所述锂粉浆料包含锂粉和有机溶剂。

在上述任意实施方式中，所述补锂氧化层可包括选自单质锂、氧化锂、氮化锂、氟化锂、氢氧化锂、碳酸锂、碳化锂、锂硅合金中的一种或多种。

本申请第二方面提供一种补锂负极极片的制备方法，其包括以下步骤：

(a) 提供待补锂的负极极片，所述待补锂的负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面上的负极活性材料层；

(b) 在所述负极活性材料层远离所述负极集流体的表面上形成呈阵列排布的若干补锂膜块，得到补锂负极极片；

其中，所述补锂负极极片化成后，若干补锂膜块残留的补锂氧化层在负极活性材料层上的投影面积之和 S_1 与负极活性材料层的面积 S_0 的比值 S_1/S_0 为 30%~99%。

本申请提供的制备方法能得到本申请所述的补锂负极极片，因而能获得相同或类似的有益效果。

在上述任意实施方式中，步骤(b)包括：将锂粉分散于有机溶剂中，得到补锂浆料；所述负极活性材料层的远离所述负极集流体的表面区分为呈阵列排布的若干补锂区域，将所述补锂浆料涂布于所述若干补锂区域，经干燥，形成阵列排布的若干补锂膜块。

在上述任意实施方式中，通过丝网印刷工艺将所述补锂浆料涂布于所述若干补锂区域。

本申请的第三方面提供一种锂离子电池，其包括正极极片、负极极片、间隔于所述正极极片和所述负极极片之间的隔离膜、电解液，所述负极极片采用本申请第一方面所提供

的补锂负极极片或根据本申请第二方面的制备方法得到的补锂负极极片。

本申请的锂离子电池采用本申请所述的补锂负极极片，因而能获得相同或类似的有益效果。

在一些实施方式中，正极极片、负极极片和隔离膜组成卷绕式电芯。所述卷绕式电芯化成后的拐角间隙为 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ，可选的为 $3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ ，可选的为 $1.5\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 。采用本申请的补锂负极极片的卷绕式电芯，能进一步改善电池的安全性能和循环性能。当卷绕式电芯的拐角间隙在上述范围时，能更好地发挥上述效果，使电池获得更高的循环性能，还有利于提高电池的能量密度。

在一些实施方式中，正极极片、负极极片和隔离膜组成卷绕式电芯。所述卷绕式电芯化成后，所述负极极片与所述隔离膜之间的间隙为 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ，可选的为 $3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ ，可选的为 $1.5\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 。当化成后的卷绕式电芯中负极极片与隔离膜之间的间隙在上述范围时，采用其的电池能获得更好的循环性能和安全性能，同时还可获得较高的能量密度。

本申请的第四方面提供一种电池模块，其包括本申请第三方面所述的锂离子电池。

本申请第五方面提供一种电池包，其包括本申请第四方面所述的电池模块。

本申请第六方面提供一种装置，其包括本申请第三方面所述的锂离子电池、本申请第四方面所述的电池模块、或根据本申请第五方面所述的电池包。

本申请的电池模块、电池包和装置包括本申请所述锂离子电池，因而至少具有与所述锂离子电池相同或类似的技术效果。

附图说明

图 1 为补锂负极极片的一实施方式的示意图。

图 2 为图 1 的补锂负极极片的侧视示意图。

图 3 为图 1 的补锂负极极片化成后的侧视示意图。

图 4 为电芯的一实施方式的局部示意图。

图 5 是锂离子电池的一实施方式的示意图。

图 6 是图 5 的分解图。

图 7 是电池模块的一实施方式的示意图。

图 8 是电池包的一实施方式的示意图。

图 9 是图 8 的分解图。

图 10 是锂离子电池用作电源的装置的一实施方式的示意图。

附图未按照实际比例绘制。并且，为了清晰，可能夸大或缩小了部分结构的尺寸。

具体实施方式

下面详细说明根据本申请的锂离子电池。

本申请的第一方面所提供的补锂负极极片，包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面上的负极活性材料层；所述负极活性材料层远离所述负极集流体的表面上呈阵列排布有若干补锂膜块；所述极片化成后，若干补锂膜块残留的补锂氧化层在负极活性材料层上的投影面积之和 S_1 与负极活性材料层的面积 S_0 的比值 S_1/S_0 为 30%~99%。

极片化成是指采用所述补锂负极极片的电池注入电解液后进行首次充放电。此处的补锂负极极片是尚未经过电解液浸润的负极极片。在化成过程中，补锂膜块对负极活性材料层进行预嵌锂，使补锂膜块中的金属锂预嵌入负极活性物质中。极片化成的充放电倍率例如是 1C。作为示例，将电池以 1C 倍率电流充电至上限截止电压，再以 1C 倍率电流放电至下限截止电压。其中上限截止电压和下限截止电压是电池自身的特性。充放电倍率=充放电电流/额定容量。即，1C 是将电池的额定容量（也可称标称容量）用 1 小时放完的电流强度。例如，电池的额定容量为 70Ah，1C 倍率就是用 70A 的电流对电池进行充放电。电池充放电可采用新威移动电源成品专用测试仪（6V4A）进行。

在本申请中， S_1/S_0 的示例性测试方法如下：极片化成后，拆解电池，裁取补锂负极极片样品；分别测量若干补锂膜块残留的补锂氧化层在负极活性材料层上的投影面积之和 S_1 、负极活性材料层的面积 S_0 ，计算比值 S_1/S_0 。其中，补锂氧化层的面积可采用本领域已知的方法进行测定，例如采用 SEM（例如蔡司 SIGMA 500 高分辨率场发射扫描电镜）扫描测试。极片样品的面积越大，测试结果精度越高。可选的，极片样品的面积为其中面积最小的补锂区面积的 20 倍，所得结果误差很小。极片样品的形状例如是长方形。为了测试结果更加精确，可以取多个（例如 5 个）极片样品分别测试 S_1/S_0 ，取其平均值作为该补锂负极极片的 S_1/S_0 值。

在本申请实施方式所提供的补锂负极极片中，呈阵列排布的若干补锂膜块非连续地分布于负极活性材料层上（即形成覆设在负极活性材料层表面的锂层），因而，在极片表面形成了间隔排布的补锂区和非补锂区。一方面，非补锂区提供了长程有序的通风通道，在补锂工艺过程中，可带走补锂材料与极片之间的反应热量，减小安全风险。另一方面，非补锂区的存在也有助于极片表面锂层的扩散，给锂离子的嵌入提供通道，使其在电解液中可以更快地浸润到极片表面。再一方面，补锂极片浸润电解液后，补锂区残留的补锂氧化

层对锂离子传输有一定的不利影响，非补锂区的存在也有助于消除上述影响，从而提高电池倍率性能。

呈阵列排布的若干补锂膜块本身具备一定高度，可近似地看作为凸点，从而采用该负极极片的卷绕式电芯，能在拐角处形成一定间隙，在电池循环过程中对极片的膨胀提供可使用的供膨胀空间。一方面，可避免缓解极片膨胀引起的极片断裂、甚至刺穿隔离膜的安全风险。另一方面，也可保证拐角处的空气流通，利于散热，防止因为空气流通不畅导致卷绕后的补锂电芯拐角发黑的问题，从而提高补锂电池的锂利用率，最终改善电池的性能。

发明人经锐意研究发现，通过 S_1/S_0 比值的合理控制，确保了上述补锂效果的实现。当 S_1/S_0 在本申请限定范围内时，活性物质与锂层反应热可控，不会因补锂膜块覆盖面积 S_1 过大导致锂层与活性物质接触面积增加导致发热不可控；也不会因非补锂膜块面积过大导致化成界面出现未嵌入的锂层。非补锂区可提供大小适当的通道供空气流通，将活性物质与锂层发生反应的热量带走，降低极片温度；同时可保证锂层在活性材料层表面有效扩散，降低锂层无法完全嵌入活性物质层的风险。

在一些实施方式中，可选的， S_1/S_0 为 40%~98%，44%~95%，50%~78%，或 56%~73% 等。当 S_1/S_0 在所给范围内时，能保证补锂膜块在活性材料层表面的有效扩散和降低极片嵌锂反应过程中的温度，同时进一步提高电池的循环性能。

在一些实施方式中，可选的，所述负极活性材料层中的负极活性物质包含硅基材料，所述补锂膜块的厚度为 $0.5\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ 。可选的，所述补锂膜块的厚度为 $0.5\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ 。可选的，所述补锂膜块的厚度为 $1\mu\text{m}$ ~ $4\mu\text{m}$ 。补锂负极极片满足上述条件时，锂层与活性物质层压实程度适中，接触效果较佳，电解液浸润效果较好，还能在电芯拐角处或电芯各处的负极极片与隔离膜之间形成一定的间隙，给极片在循环过程中的膨胀预留膨胀空间，从而更好地改善电芯的安全性能和循环性能。

在一些实施方式中，可选的，所述补锂膜块的形状选自长方形、正方形、圆形或菱形。呈阵列排布的长方形、正方形、圆形或菱形地补锂膜块更易于在极片表面形成间隔排布的补锂区和非补锂区，进而提供长程有序的通道，以获得更好的补锂效果。可选的，所述补锂膜块的形状选自长方形、正方形、或菱形。可选的，所述补锂膜块的形状选自正方形。

在一些实施方式中，当补锂膜块为正方形补锂膜块时，正方形补锂膜块的边长为 $20\mu\text{m}$ ~ $5000\mu\text{m}$ 。可选的，正方形补锂膜块的边长为 $30\mu\text{m}$ ~ $1500\mu\text{m}$ ， $30\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ ， $100\mu\text{m}$ ~ $1500\mu\text{m}$ ，或 $100\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ 。进一步可选的，相邻两个正方形补锂膜块之间的距离为 $10\mu\text{m}$ ~ $2000\mu\text{m}$ 。例如，相邻两个正方形补锂膜块之间的距离为 $30\mu\text{m}$ ~ $1500\mu\text{m}$ ，

30 μm ~1000 μm , 100 μm ~1500 μm , 100 μm ~1000 μm , 100 μm ~500 μm , 或 500 μm ~1000 μm 等。

当补锂膜块为圆形补锂膜块时, 圆形补锂膜块的半径为 7 μm ~1000 μm , 例如 8 μm ~700 μm , 10 μm ~500 μm , 或 100 μm ~500 μm 等。可选的, 相邻两个圆形补锂膜块的中心之间的距离与圆形直径的差(即相邻两个圆形补锂膜块的最短距离)为 10 μm ~1000 μm , 例如 10 μm ~500 μm , 或 100 μm ~500 μm 等。

当补锂膜块的形状为正方形或圆形, 且该正方形或圆形补锂膜块的边长/半径、距离在上述范围中, 非补锂区所提供的导热通道充足, 锂层与活性物质层浸润效果也良好, 保证锂层浸润效果, 有利于降低电芯内阻, 改善电芯循环性能; 电解液通过非补锂区域流动, 并且锂层在活性材料层表面易于扩散, 活性物质与锂层反应热可控, 化成后锂层厚度适中, 改善散热及电解液浸润性能, 可获得较佳的补锂效果。

在本申请中, 补锂膜块的尺寸参数(例如厚度、边长、距离等)可采用本领域已知的方法进行测定。例如采用 SEM(例如蔡司 SIGMA 500 高分辨率场发射扫描电镜)扫描测试。例如, 补锂膜块的厚度的示例性测试方法如下, 取相应的极片样品, 制备该极片厚度方向上的断面, 例如使用截面抛光仪(如 JEOL IB-09010CP)制备所述断面; 然后使用 SEM(如 SIGMA 500)测试补锂膜块的厚度。测试时, 可以取多个(例如 10 个)补锂膜块分别测试厚度, 取其平均值作为该补锂负极极片中补锂膜块的厚度。

在本申请的补锂负极极片中, 所述补锂氧化层可包括选自单质锂、氧化锂、氮化锂、氟化锂、氢氧化锂、碳酸锂、碳化锂、锂硅合金中的一种或多种的混合物。

在本申请的补锂负极极片中, 所述补锂膜块的原料可选自锂粉、锂锭和锂片中的一种或多种。可选的, 所述补锂膜块的原料选自锂粉。例如, 所述补锂膜块为由锂粉浆料涂布, 并经干燥而成的, 所述锂粉浆料包含锂粉和有机溶剂。

在本申请的补锂负极极片中, 负极活性物质可包括硅基材料。硅基材料可选自 Si、Sn、SiO_x、Si/C(硅碳复合材料)、Si 的卤化物、Si 合金中的一种或几种物质, 其中 0<x<2。可选的, 硅基材料包括 SiO_x, 例如氧化亚硅 SiO。

在一些实施方式中, 负极活性物质还可包括其它负极活性材料。例如石墨(例如人造石墨、天然石墨)、无定形碳、锡基材料(例如 SnO_y, 0<y<2、Sn/C、Sn 的卤化物、Sn 合金等)等。

在一些实施方式中, 负极活性物质包括硅基材料和石墨。可选的, 硅基材料包括 SiO_x, 例如 SiO。可选的, 石墨包括人造石墨。作为具体的示例, 负极活性物质可包括氧化亚硅和人造石墨, 其中氧化亚硅和人造石墨的质量比可以为 1:9 ~ 9:1, 2:8 ~ 5:5, 或 2:8 ~ 3:7。

本申请还提供锂离子电池，包括正极极片、负极极片、间隔于所述正极极片和所述负极极片之间的隔离膜、电解液，所述负极极片采用本申请提供的任意一种补锂负极极片。

在本申请的锂离子电池中，正极极片、负极极片和隔离膜可经叠片工艺形成叠片式电芯，或经卷绕工艺形成卷绕式电芯。

采用本申请的补锂负极极片的卷绕式电芯，能在拐角处形成一定间隙，在电池循环过程中为极片的膨胀提供可使用的空间。一方面，可避免缓解极片膨胀引起的极片断裂、甚至刺穿隔离膜的安全风险。另一方面，也可保证拐角处的空气流通，利于散热，防止因为空气流通不畅导致卷绕后的补锂电芯拐角发黑的问题，从而提高补锂电池的锂利用率，并进一步改善电池的循环性能。

在一些实施方式中，所述卷绕式电芯化成后的拐角间隙为为 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ，例如为 $3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ ， $1.5\mu\text{m}\sim 22.5\mu\text{m}$ ，或 $1.5\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 等。上述拐角间隙对于电池的循环性能和安全稳定性具有显著的作用，能进一步提高补锂电池的锂利用率，并且进一步改善电池的性能，其中可进一步改善电池的循环性能和能量密度。

在一些实施方式中，所述卷绕式电芯化成后，所述负极极片与所述隔离膜之间具有间隙。采用本申请的补锂负极极片的卷绕式电芯中，呈阵列排布的若干补锂膜块本身具备一定高度，化成后，大部分或全部补锂材料扩散至负极活性材料层中，残留的补锂氧化层厚度大幅度减小，由此能在各个位置处的负极极片与隔离膜之间形成一定间隙，在电池循环过程中为极片的膨胀提供可使用的空间，缓解膨胀应力。由此，电芯能保持良好的电解液浸润性和离子传输界面，从而能提高电池的循环性能。另外，因极片膨胀引起的极片断裂、甚至刺穿隔离膜的安全风险也大幅度降低，从而能提高电池的安全性能。

在一些实施方式中，所述卷绕式电芯化成后，所述负极极片与所述隔离膜之间的间隙为 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ，可选的为 $3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ ，可选的为 $1.5\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ ， $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ ， $1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ ， $2\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ ，或 $0.5\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 等。当化成后的卷绕式电芯中负极极片与隔离膜之间的间隙在上述范围时，能更好地发挥上述效果，采用其的电池能获得更高的循环性能，同时还可获得较高的安全性能和能量密度。

在本申请中，化成后的卷绕式电芯中负极极片与隔离膜之间的间隙 $\text{GAP} = L + c - (L' + c')$ ，其中， L 表示化成前负极活性材料层的厚度 (μm)； c 表示化成前补锂膜块的厚度 (μm)； L' 表示化成后负极活性材料层的厚度 (μm)； c' 表示化成后补锂膜块残留的补锂氧化层的厚度 (μm)。厚度 c 可按前文所述的方法测定。厚度 L 、 $L' + c'$ 可采用万分尺或高度规（例

如万分尺)测量。测试时,可以测得电芯的多个(例如 10 个)不同位置处的间隙,取其平均值作为 GAP。

在本申请的锂离子电池中,正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面上的正极活性物质层。正极极片中,所述正极活性物质层可设置在正极集流体的其中一个表面上也可以设置在正极集流体的两个表面上。正极活性物质层包括正极活性材料,以及可选的粘结剂和可选的导电剂。对各材料的选择没有特别的限制,可根据需求进行选择。例如,正极活性材料可包括锂镍钴锰氧化物(例如 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 等)等。粘结剂可包括聚偏氟乙烯(PVDF)等。导电剂可包括导电碳等。

在本申请的锂离子电池中,隔离膜可以是本领域各种适用于电化学储能装置隔离膜的材料。例如,隔离膜可包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、芳纶、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰亚胺,聚酰胺、聚酯和天然纤维中的一种或多种的组合。

在本申请的锂离子电池中,电解液可以是本领域各种适用于电化学储能装置的电解液。例如,所述电解液通常包括电解质和溶剂。所述电解质通常可以包括锂盐。更具体的,所述锂盐可以是无机锂盐和/或有机锂盐,具体可包括但不限于 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (简称为 LiFSI)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (简称为 LiTFSI)、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (简称为 LiBOB)、 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (简称为 LiDFOB)中的一种或多种的组合。可选的,所述电解质的浓度可以为 $0.8\text{mol/L} \sim 1.5\text{mol/L}$ 。所述溶剂可以是本领域各种适用于电化学储能装置的电解液的溶剂。所述电解液的溶剂通常为非水溶剂,可选为有机溶剂。作为示例,溶剂可包括但不限于碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚戊酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯或它们的卤代衍生物中的一种或多种的组合。

本申请所提供的补锂负极极片和锂离子电池可按照如下方法制备:

(1) 制备补锂负极极片。

(a) 提供待补锂的负极极片,所述待补锂的负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面上的负极活性材料层。

(b) 在所述负极活性材料层远离所述负极集流体的表面上形成呈阵列排布的若干补锂膜块,得到补锂负极极片。

按照本领域常规方法制备待补锂的负极极片。例如将负极浆料涂布于负极集流体,经干燥、冷压,得到待补锂的负极极片。负极浆料通常包含负极活性材料,可选的导电剂,

可选的粘结剂，及其它可选助剂。然后，对待补锂的负极极片进行预补锂，补锂方法可以为：将锂粉与有机溶剂混合，形成锂粉浆料，使用丝网（根据所需的补锂膜块排布结构和补锂膜块形状，选用不同的丝孔结构）覆盖在极片表面，锂粉浆料通过丝网均匀涂覆在极片表面，烘干，形成补锂膜块，即制成补锂负极极片。

可选的，用于锂粉浆料的有机溶剂可采用电解液的溶剂，例如本文所描述的电解液的溶剂。可选的，用于锂粉浆料的有机溶剂包括碳酸亚乙酯。

可选的，在锂粉浆料中，锂粉与有机溶剂的重量比可以为 30:70 ~ 70:30，例如 40:60 ~ 60:40，再例如 50:50。

可选的，涂覆锂粉浆料后进行烘干的温度可以为 25°C ~ 35°C，例如 30°C ~ 35°C。

(2) 按照本领域常规方法制备正极极片、隔离膜和电解液，还可以通过商购获得。

本领域技术人员可选择合适的方法制备所述正极极片。例如，正极极片的制备可以包括如下步骤：将正极活性材料、粘结剂、导电剂混合形成浆料后，涂布于正极集流体上。

(3) 将正极极片、补锂负极极片、间隔于正极极片和补锂负极极片之间的隔离膜卷绕组装，注入电解液，制成锂离子电池。

图 1 和图 2 为作为一个示例的补锂负极极片的结构示意图。补锂负极极片 10 包括负极集流体 11 以及设置在所述负极集流体 11 表面上的负极活性材料层 12；所述负极活性材料层 12 远离所述负极集流体 11 的表面上呈阵列排布有若干补锂膜块 13。补锂膜块 13 为边长为 a 的正方形。相邻补锂膜块 13 之间的距离为 b 。各补锂膜块 13 的厚度为 c 。 a 、 b 和 c 的值可以是本文所描述的。

图 3 是图 1 和图 2 所示补锂负极极片 10 化成后的结构示意图。若干补锂膜块 13 残留的补锂氧化层 13' 在负极活性材料层上的投影面积之和 S_1 与负极活性材料层的面积 S_0 的比值 S_1/S_0 为 30%~99%。

可以理解的是，可以在负极集流体的两侧表面上分别形成负极活性材料层和所述阵列排布的补锂膜块。

图 4 是作为一个示例的卷绕式电芯化成后的局部示意图。卷绕式电芯是由补锂负极极片 10、隔离膜 20 和正极极片 30 经卷绕工艺而成的。其中，隔离膜 20 介于正极极片 30 和补锂负极极片 10 之间起到隔离的作用。由于补锂负极极片 10 上具有呈阵列排布有若干补锂膜块 13，化成后补锂膜块 13 形成厚度显著减薄的补锂氧化层 13'，使得该卷绕式电芯在负极极片 10 与隔离膜 20 之间形成间隙 d 。

本申请对锂离子电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。如图 5 是作为一个示例的方形结构的锂离子电池 5。

在一些实施例中，锂离子电池可包括外包装。该外包装用于封装正极极片、负极极片和电解质。

在一些实施例中，参照图 6，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。其中，壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。

正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电芯 52。电芯 52 封装于所述容纳腔。电解液浸润于电芯 52 中。锂离子电池 5 所含电芯 52 的数量可以为一个或几个，可根据需求来调节。

在一些实施例中，锂离子电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。锂离子电池的外包装也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，如包括聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚丁二酸丁二醇酯（PBS）等中的一种或几种。

在一些实施例中，锂离子电池可以组装成电池模块，电池模块所含锂离子电池的数量可以为多个，具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。

图 7 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 7，在电池模块 4 中，多个锂离子电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个锂离子电池 5 进行固定。

可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个锂离子电池 5 容纳于该容纳空间。

在一些实施例中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以根据电池包的应用和容量进行调节。

图 8 和图 9 是作为一个示例的电池包 1。参照图 8 和图 9，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

本申请还提供一种装置，所述装置包括本申请所述的锂离子电池、电池模块、或电池包。所述锂离子电池、电池模块或电池包可以用作所述装置的电源，也可以作为所述装置的能量存储单元。所述装置可以但不限于移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、电动

车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等。

所述装置可以根据其使用需求来选择锂离子电池、电池模块或电池包。

图 10 是作为一个示例的装置。该装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该装置对锂离子电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

作为另一个示例的装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化，可以采用锂离子电池作为电源。

下面结合具体实施例和对比例，进一步阐述本申请。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而并不用于限制本申请的范围。

（1）制备补锂负极极片：

将氧化亚硅和人造石墨按质量比 3:7 混合得到负极活性物质，然后将负极活性物质、负极粘结剂丁苯橡胶、增稠剂羧甲基纤维素钠 CMC-Na、负极导电剂导电碳黑 Super P 按质量比 96:2:1:1 分散于溶剂去离子水中，混合均匀制成负极浆料；之后按照 $130\text{mg}/1540\text{mm}^2$ 的涂覆重量将负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔的正反两面上，经过 85°C 烤箱烘干后，再经冷压等工序，制备成初始负极极片。

将锂粉与有机溶剂（碳酸亚乙酯）按重量比 50:50 均匀混合，形成锂粉浆料；使用丝网（按照表 1 参数根据所需补锂膜块排布结构和补锂膜块形状，选用不同的丝孔结构）覆盖在负极极片表面，锂粉浆料通过丝网均匀涂覆在负极极片表面，形成呈阵列排布有若干补锂膜块，然后将极片放置在 35°C 烘箱烘干后制成补锂负极极片。

（2）按照本领域常规方法制备正极极片、隔离膜和电解液。

正极极片：将 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ，导电剂导电碳，粘结剂聚偏氟乙烯（PVDF）按质量比 96:2:2 混合均匀，制成具有一定粘度的锂离子电池正极浆料；将所述正极浆料涂布在集流体铝箔上， 85°C 下烘干后冷压，再进行切边，裁片，分条，分条后在真空条件下及温度为 85°C 下烘干 4 小时，焊接极耳，做成锂电池正极极片。

隔离膜：多孔基材隔膜材料选用 $16\mu\text{m}$ 厚度的聚乙烯微孔薄膜。

电解液：将六氟磷酸锂溶解于碳酸亚乙酯，碳酸二甲酯及碳酸甲乙酯组成的混合溶剂中，三组分体积比为 1:2:1，得到所需电解液。

（3）制备锂离子电池

将正极极片、补锂负极极片、间隔于正极极片和补锂负极极片之间的隔离膜卷绕组装，注入电解液，制成锂离子电池。

按照上述方法制备本申请实施例 1~32 和对比例 1~3 中的补锂负极极片及锂离子电池，其中各实施例中的补锂层的具体参数如表 1 所示。对比例 1 与实施例 1 的区别在于，对比例 1 中的锂离子电池的负极极片没有进行补锂；对比例 2 与实施例 1 的区别在于对比例 2 中的锂离子电池进行了全面补锂。本申请以对比例 1~3 中的锂离子电池作为对照。

对实施例 1~32 和对比例 1~3 中的负极极片和锂离子电池进行如下检测：

(1) 补锂氧化层覆盖面积比：极片化成后，拆解电池，裁取补锂负极极片样品；分别测量若干补锂膜块残留的补锂氧化层在负极活性材料层上的投影面积之和 S_1 、负极活性材料层的面积 S_0 ，计算比值 S_1/S_0 。本申请的实施方式中， S_1/S_0 的合理范围为 30%~99%，可选 40%~98%。

(2) 极片温度测试：补锂极片用 6 英寸卷筒收卷 1000m，在收卷 500m 处插入感温线测试极片温度，测温仪器为：测温仪：SKF TKDT 10。

(3) 浸润效果：即电池化成后的极片浸润电解液效果。化成是指对注液后的电芯进行首次充放电。充放电设备：新威移动电源成品专用测试仪（6V4A）。将锂离子电池以 1C 电流倍率充电至 4.2V 电压，以 1C 电流倍率放电至 3.0V。化成后拆电芯观察到的极片界面即为化成界面，化成界面中如果残留具有金属光泽的锂箔金属，则化成界面判定 NG；如果无残留具有金属光泽的锂箔金属，则界面判定为 OK。

(4) 电芯内阻：即交流电阻，交流内阻设备：Itech 公司 IT5100 系列电池内阻测试仪。测试方法：对测试电芯加固定频率 1KHz，固定电流 50mA，对电压采样，经整流仪器可计算出阻值。

(5) 循环性能：对锂离子电池重复进行充放电，直至容量衰减率达到 80% 的充放电次数。例如：电芯容量为 70Ah，重复对电芯进行充放电，当电芯容量衰减至 56Ah 时，停止测试，记录重复充放电的次数，即为电芯的循环性能数据。

(6) 化成前补锂膜块的厚度和化成后补锂氧化层的厚度：使用截面抛光仪（如 JEOL IB-09010CP）制备补锂负极极片的厚度方向的断面；使用蔡司 SIGMA 500 测试补锂膜块的厚度。其中可以取多个（例如 10 个）补锂膜块分别测试厚度，取其平均值作为该补锂负极极片中补锂膜块的厚度。同理可测定化成后补锂氧化层的厚度。

下表 1 为实施例 1~32 和对比例 1~3 的具体参数和测试结果：

表 1 实施例及对比例的具体参数和测试结果

	补锂区形状	边长/半径 (μm)	距离 (μm)	S_1/S_0	补锂区厚度 (μm)	拐角间隙 (μm)	极片温度 ($^{\circ}\text{C}$)	浸润效果 (OK or NG)	化成后补锂区 厚度(μm)	电芯内阻 ($\text{m}\Omega$)	循环性能 (Cycles)
实施例1	正方形	30	50	30%	4	6	32	OK	3	0.63	750
实施例2	正方形	30	30	44%	4	6	37	OK	2	0.62	778
实施例3	正方形	1500	1000	56%	4	6	45	OK	1.5	0.62	800
实施例4	正方形	30	10	73%	4	6	52	OK	1.2	0.61	820
实施例5	正方形	1500	80	95%	4	6	56	OK	1	0.6	780
实施例6	正方形	1500	10	99%	4	6	62	NG	0.5	0.59	730
实施例7	正方形	26	30	40%	4	6	35	OK	3.5	0.63	740
实施例8	正方形	100	30	76%	4	6	54	OK	3	0.625	830
实施例9	正方形	1000	30	97%	4	6	55	OK	1	0.62	810
实施例10	正方形	1500	30	98%	4	6	58	OK	0.5	0.62	770
实施例11	正方形	1600	30	98%	4	6	61	NG	0.1	0.6	730
实施例12	正方形	1500	100	94%	4	6	54	OK	1	0.61	800
实施例13	正方形	1500	500	73%	4	6	51	OK	1.5	0.61	820
实施例14	正方形	1500	1000	56%	4	6	45	OK	3.5	0.625	790
实施例15	正方形	1500	1500	44%	4	6	41	OK	3.7	0.625	760
实施例16	正方形	1500	2000	36%	4	6	38	NG	3.8	0.63	725
实施例17	正方形	100	100	44%	0.1	0.15	65	NG	0.05	0.625	735
实施例18	正方形	100	100	44%	0.5	0.75	59	OK	0.3	0.62	755
实施例19	正方形	100	100	44%	1	1.5	58	OK	0.6	0.61	850
实施例20	正方形	100	100	44%	4	6	45	OK	2.5	0.62	800
实施例21	正方形	100	100	44%	15	22.5	41	OK	4.5	0.625	790
实施例22	正方形	100	100	44%	30	45	38	NG	8	0.63	730
实施例23	圆形	7	10	43%	4	6	36	OK	3.8	0.61	735
实施例24	圆形	10	10	50%	4	6	37	OK	3	0.61	750
实施例25	圆形	100	10	75%	4	6	45	OK	2.3	0.6	780
实施例26	圆形	500	10	78%	4	6	52	OK	1.5	0.595	810
实施例27	圆形	1000	10	78%	4	6	60	OK	0.9	0.59	745
实施例28	圆形	500	5	78%	4	6	68	OK	1	0.6	740
实施例29	圆形	500	10	78%	4	6	60	OK	1.8	0.61	750
实施例30	圆形	500	100	71%	4	6	55	OK	2.5	0.61	805
实施例31	圆形	500	500	50%	4	6	48	OK	3.2	0.62	790
实施例32	圆形	500	1000	35%	4	6	45	NG	3.8	0.64	735
对比例1	/	/	/	/	/	/	25	OK	/	0.61	650
对比例2	/	/	/	100%	4	6	90	OK	0.02	0.59	700
对比例3	正方形	15	50	14%	4	6	30	NG	3.9	0.67	710

由表 1 数据可知，实施例 1~33 的性能数据整体上优于对比例 1~3，说明本申请实施方式中的补锂方式，已显著达到了减小电芯内阻、改善电池的循环性能、提高安全性的效果。下面，针对补锂模块的各项参数对电池性能的不同影响分别进行讨论。

(一) 实施例 1~6 和对比例 1~3 的对比，显示了改变若干补锂模块残留的补锂氧化层在负极活性材料层上的投影面积之和 S_1 与负极活性材料层的面积 S_0 的比值 S_1/S_0 对补锂效果的影响。

在相同负极材料、相同补锂模块排布和形状、相同补锂厚度的情况下，减小 S_1/S_0 （减小补锂区面积、增大非补锂区面积），则可提供足够长、宽的导热通道，便于锂嵌入活性物质时产生热量的散发，提高补锂过程中的安全性。

但是，当 S_1/S_0 过小，如 $S_1/S_0 < 30\%$ （如对比例 3），补锂区覆盖面积过小，则会出现以下问题：活性材料层表面的补锂区锂层压实密度过大，即补锂区面积 S_1 上的实际锂层重

量较大，虽然非补锂区有较多空间可以让补锂区的锂层扩散至非补锂区，但对比锂层垂直方向嵌入活性物质速率，补锂区往非补锂区扩散嵌入的速率要低，所以活性材料层表面容易出现锂层无法完全嵌入、导致化成界面出现析锂，电芯内阻增加，最终影响极片和电池性能的提升。此外，由于注液后锂层嵌入活性物质层不良，也导致化成后锂层厚度仍然较厚，最终影响电池性能。因而，本申请实施方式中 S_1/S_0 的范围应大于 30%。

反之，当 S_1/S_0 过大，如 S_1/S_0 达到了 99%（实施例 6），补锂区覆盖面积已非常大，如果再增加 S_1/S_0 则会出现以下问题：当 S_1/S_0 过大，活性材料层与锂层接触和反应的表面积也过大，锂层嵌入活性物质反应发热，导致极片发热严重。同时，非补锂区面积过小，无法提供足够导热通道。一方面，造成极片温度过高、降低锂层的活性，在高温条件下有部分锂层形成死锂，无法用于提供容量，导致电池的电性能下降、循环性能变差。另一方面，极片温度过高也可引起电池制造过程中的安全问题。此外，由于活性材料层与锂层反应的表面积大大增加，注液后，静置过程中锂层嵌入活性材料层的速率加快，化成后锂层厚度大幅度减小。由于化成的锂层厚度可以对活性物质的膨胀起到抑制作用，从而改善循环过程中的极片膨胀而导致的性能衰减，因此，补锂区覆盖面积过大还会影响电芯循环性能的提升。

因而，本申请实施方式中， S_1/S_0 的范围应在 30%~99%，例如 40%~98%。此时，活性物质与锂层反应热可控，不会因为补锂区覆盖面积 S_1 过大导致锂层与活性物质接触面积增加导致发热不可控；也不会因为非补锂区面积过大导致化成界面出现未嵌入的锂层。非补锂区能够提供大小适当的通道，通道中空气流通，将活性物质与锂层发生反应的热量带走，降低极片收卷温度；同时能够保证锂层在活性物质表面有效扩散，降低锂层无法完全嵌入活性物质层的风险。

（二）实施例 2 和实施例 7~11 的对比，显示了改变正方形补锂膜块边长对补锂效果的影响。

在相同负极材料、相同补锂膜块排布、形状和厚度、合适的 S_1/S_0 范围内，当正方形补锂膜块的边长过小，如边长比实施例 7 中的 30 μm 更小，则会出现如下问题：电解液的流通和浸润效果过好，造成化成后锂层厚度大幅度降低。而化成的锂层厚度可以对活性物质的膨胀起到抑制作用，从而改善循环过程中的极片膨胀而导致的性能衰减，因而，补锂膜块的边长过小导致化成后锂层厚度大幅度降低的情况，会影响电芯循环性能的提升。此外，补锂膜块边长过小，也增加补锂工艺的困难度和补锂成本。

反之，当正方形补锂膜块边长过大，如边长大于 $1500\mu\text{m}$ （如实施例 11），则会出现如下问题：补锂膜块边长的增大，引起局部区域活性物质与锂层反应的表面积增加，锂层嵌入活性物质反应发热，导致极片发热严重、极片温度过高，可能引起电池制造过程中的安全问题。此外，由于补锂膜块边长的增大，局部区域活性材料层与锂层反应的表面积大大增加，注入电解液后，静置过程中锂层嵌入活性材料层的速率加快，化成后锂层厚度大大降低，同样会影响电芯循环性能的提升。

因而，本申请实施方式中，正方形补锂膜块的边长范围为 $20\mu\text{m}\sim 5000\mu\text{m}$ ，例如 $30\mu\text{m}\sim 1500\mu\text{m}$ 。此时，电解液通过非补锂区域流动，并且锂层在活性材料层表面易于扩散，活性物质与锂层反应热可控，化成后锂层厚度适中，可改善散热及电解液浸润性能，可获得较佳的补锂效果。

（三）实施例 5、6 及 12~16 的对比，显示了改变正方形补锂膜块之间的距离对补锂效果的影响。

在相同负极材料，相同补锂膜块形状、边长和厚度、合适的 S_1/S_0 范围内，如正方形补锂膜块之间的距离过小，如距离小于 $30\mu\text{m}$ ，则会出现如下问题：补锂膜块之间的距离小，则无法提供足够的导热通道。一方面，极片温度过高会降低锂层的活性，在高温条件下有部分锂层形成死锂，无法用于提供容量，对电性能有影响，影响电池循环性能的提高。另一方面，极片温度过高也会引起电池制造过程中的安全问题。

反之，如正方形补锂膜块之间的距离过大，如距离大于 $1500\mu\text{m}$ ，则锂的扩散效果较差，直接影响锂层在活性物质的浸润效果，从而导致电芯内阻增大，增加电芯极化，最终影响电芯循环性能。

因而，本申请实施方式中，在合适 S_1/S_0 比例范围内，相邻两个正方形补锂膜块之间的距离范围为 $10\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ ，例如 $30\mu\text{m}\sim 1500\mu\text{m}$ 。此时，非补锂膜块所提供的导热通道充足，锂层与活性物质层浸润效果也良好，保证锂层浸润效果，有利于降低电芯内阻，并最终改善电芯循环性能。

（四）实施例 17~22 的对比，显示了改变补锂膜块厚度对补锂效果的影响。

在相同负极材料，相同补锂膜块排布、形状和边长，合适的 S_1/S_0 范围内，补锂膜块厚度过小，如小于 $0.5\mu\text{m}$ （实施例 17），会出现如下问题：（1）在相同补锂量、相同补锂面积下，补锂膜块厚度过小，即补锂区锂层与活性物质层压实程度严重，可导致局部区域锂层与活性物质层反应剧烈，局部区域温度太高，将导致两方面结果。一方面，极片温度过高，从而降低锂层的活性，在高温条件下有部分锂层形成死锂，无法用于提供容量，对电

性能有影响，降低电池循环性能。另一方面，极片温度过高，极易引起电池制造过程中的安全问题。(2) 补锂膜块厚度过小，导致卷绕后电芯拐角处的间隙过小，无法给极片循环过程中的膨胀预留空间，极片膨胀相互挤压甚至出现极片断裂，导致电芯出现安全风险和、并且电池循环性能衰减过快。(3) 极片活性物质层与补锂区锂层压实程度严重，导致注入点解液后，该区域活性物质无法完全吸收锂层的含锂成分物质，直接影响锂层的浸润效果，导致电芯内阻增加，极化严重，最终影响电芯循环性能的提升。

反之，补锂膜块厚度过大，如厚度比实施例 22 中的 $30\mu\text{m}$ 更大，则会出现如下问题：

(1) 如活性物质表面的总补锂量相同，补锂厚度过大，则锂层处于蓬松状态，补锂区锂层与活性物质层接触效果差。在此条件下，注入电解液后锂的扩散效果也较差，部分锂层无法嵌入活性物质层，导致电芯内阻增加，增加电芯极化，最终影响电芯循环性能。(2) 如果活性物质表面的总补锂量不同，总补锂量也过高，则补锂膜块厚度也过大，影响锂层与活性物质层之间的浸润效果，导致化成后补锂膜块厚度过厚，如上所述，化成后补锂膜块厚度过厚将最终影响电芯内阻，导致电芯循环性能变差。(3) 此外，补锂层过厚导致拐角处间隙过大，造成拐角处锂离子传输距离变长，容易出现界面析锂等问题，从而增加电芯内阻，影响电芯安全性和循环性能。

因而，本申请实施方式中，补锂膜块的厚度范围为 $0.5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ ，例如 $0.5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 。此时，补锂区锂层与活性物质层压实程度适中，接触效果较佳，电解液浸润效果较好，能在电芯拐角处形成一定的间隙，给极片在循环过程中的膨胀预留膨胀空间，改善电芯安全性和循环性能。

(五) 实施例 23~27 的对比，显示了当补锂膜块形状为圆形、调整圆形补锂膜块的半径，对补锂效果的影响。

当圆形补锂膜块的半径过小，如半径小于 $8\mu\text{m}$ （如实施例 23），则会出现如下问题：相同补锂膜块面积，如补锂膜块半径过小，注入电解液后，由于电解液的流通距离过大，锂层在活性物质表面扩散过快，浸润效果过于显著，造成化成后锂层厚度降低过大，如上所述，化成后锂层厚度大大降低会影响电芯循环性能。

反之，圆形补锂膜块半径过大，如半径大于 $700\mu\text{m}$ （实施例 27），则会出现如下问题：

(1) 半径过大，局部区域活性物质与锂层反应的表面积增加，锂层嵌入活性物质反应发热，导致极片发热严重，极片温度过高，引起电池制造过程中的安全问题。(2) 由于半径过大，局部区域活性物质与锂层反应的表面积大大增加，注入点解液后，静置过程中锂层嵌入活性物质的速率过快，化成后锂层厚度大大降低，如前所述，化成后锂层厚度大幅度

降低将导致影响电芯循环性能的提升。

因而，本申请实施方式中，当补锂膜块为圆形补锂膜块时，圆形补锂膜块的半径为 $8\mu\text{m}\sim 700\mu\text{m}$ ，例如 $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 。

（六）实施例 28~32 显示了当补锂膜块形状为圆形、调整圆形补锂膜块之间的距离，对补锂效果的影响，本申请中相邻圆形补锂膜块的距离为相邻圆形补锂膜块中心距离与圆形补锂膜块直径的差，即为相邻圆形补锂膜块之间的最短距离。

补锂膜块面积相同，相邻圆形补锂膜块之间的距离过小，如小于 $10\mu\text{m}$ （实施例 28），则无法提供足够导热通道。一方面，极片温度过高会降低锂层的活性，在高温条件下有部分锂层形成死锂，无法用于提供容量，对电性能有明显影响，降低电池的循环性能。另一方面，极片温度过高也会引起电池制造过程中的安全问题。

反之，相邻圆形补锂膜块之间的距离过大，如比实施例 32 中 $1000\mu\text{m}$ 更大，则锂的扩散效果较差，直接影响锂层在活性物质的浸润效果，从而导致电芯内阻增大，增加电芯极化，最终影响电芯循环性能。

因而，本申请实施方式中，相邻两个圆形补锂膜块的中心之间的距离为 $10\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ ，例如 $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 。

根据上述说明书的揭示和教导，本领域技术人员还可以对上述实施方式进行变更和修改。因此，本申请并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式，对本申请的一些修改和变更也应当落入本申请的权利要求的保护范围内。此外，尽管本说明书中使用了一些特定的术语，但这些术语只是为了方便说明，并不对本申请构成任何限制。

权 利 要 求 书

1. 一种补锂负极极片，包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面上的负极活性材料层；

其中，所述负极活性材料层远离所述负极集流体的表面上呈阵列排布有若干补锂膜块；所述极片化成后，若干补锂膜块残留的补锂氧化层在负极活性材料层上的投影面积之和 S_1 与负极活性材料层的面积 S_0 的比值 S_1/S_0 为 30%~99%。

2. 根据权利要求 1 所述的补锂负极极片，其中， S_1/S_0 为 40%~98%；可选的， S_1/S_0 为 50%~78%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的补锂负极极片，其中，所述负极活性材料层中的负极活性物质包含硅基材料，所述补锂膜块的厚度为 $0.5\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ ，可选的为 $0.5\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ ，可选的为 $1\mu\text{m}$ ~ $4\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的补锂负极极片，其中，所述补锂膜块的形状选自长方形、正方形、圆形或菱形。

5. 根据权利要求 1-3 任一项所述的补锂负极极片，其中，所述补锂膜块为正方形补锂膜块，且所述正方形补锂膜块的边长为 $20\mu\text{m}$ ~ $5000\mu\text{m}$ ，可选的为 $30\mu\text{m}$ ~ $1500\mu\text{m}$ ，可选的为 $30\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求 5 所述的补锂负极极片，其中，相邻两个所述正方形补锂膜块之间的距离为 $10\mu\text{m}$ ~ $2000\mu\text{m}$ ，可选的为 $30\mu\text{m}$ ~ $1500\mu\text{m}$ ，可选的为 $30\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求 1-3 任一项所述的补锂负极极片，其中，所述补锂膜块为圆形补锂膜块，所述圆形补锂膜块的半径为 $7\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ ，可选的 $8\mu\text{m}$ ~ $700\mu\text{m}$ ，可选的为 $10\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ ，可选的为 $100\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求 7 所述的补锂负极极片，其中，相邻两个所述圆形补锂膜块之间的最短距离为 $10\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ ，可选的为 $10\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ ，可选的为 $100\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求 1-8 任一项所述的补锂负极极片，其中，所述补锂膜块的原料选自锂粉、锂锭和锂片中的一种或多种；

可选的，所述补锂膜块的原料选自锂粉，其中，所述补锂膜块为由锂粉浆料涂布，并经干燥而成的，所述锂粉浆料包含锂粉和有机溶剂。

10. 根据权利要求 1-9 任一项所述的补锂负极极片，其中，所述补锂氧化层包括选自单质锂、氧化锂、氮化锂、氟化锂、氢氧化锂、碳酸锂、碳化锂、锂硅合金中的一种或多

种。

11. 一种补锂负极极片的制备方法，包括以下步骤：

(a) 提供待补锂的负极极片，所述待补锂的负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面上的负极活性材料层；

(b) 在所述负极活性材料层远离所述负极集流体的表面上形成呈阵列排布的若干补锂膜块，得到补锂负极极片；

其中，所述补锂负极极片化成后，若干补锂膜块残留的补锂氧化层在负极活性材料层上的投影面积之和 S_1 与负极活性材料层的面积 S_0 的比值 S_1/S_0 为 30%~99%。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其中，步骤(b)包括：

将锂粉分散于有机溶剂中，得到补锂浆料；

所述负极活性材料层的远离所述负极集流体的表面区分为呈阵列排布的若干补锂区域，将所述补锂浆料涂布于所述若干补锂区域，经干燥，形成阵列排布的若干补锂膜块。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其中，通过丝网印刷工艺将所述补锂浆料涂布于所述若干补锂区域。

14. 一种锂离子电池，包括正极极片、负极极片、间隔于所述正极极片和所述负极极片之间的隔离膜、电解液，其中，所述负极极片采用根据权利要求 1-10 中任一项所述的补锂负极极片或根据权利要求 11-13 中任一项所述制备方法得到的补锂负极极片。

15. 根据权利要求 14 所述的锂离子电池，其中，所述正极极片、所述负极极片和所述隔离膜组成卷绕式电芯，所述卷绕式电芯化成后的拐角间隙为 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ，可选的为 $3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ ，可选的为 $1.5\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 。

16. 根据权利要求 14 所述的锂离子电池，其中，所述正极极片、所述负极极片和所述隔离膜组成卷绕式电芯，所述卷绕式电芯化成后，所述负极极片与所述隔离膜之间的间隙为 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ，可选的为 $3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ ，可选的为 $1.5\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 。

17. 一种电池模块，包括根据权利要求 14-16 任一项所述的锂离子电池。

18. 一种电池包，包括根据权利要求 17 所述的电池模块。

19. 一种装置，包括根据权利要求 14-16 任一项所述的锂离子电池、根据权利要求 17 所述的电池模块、或根据权利要求 18 所述的电池包。

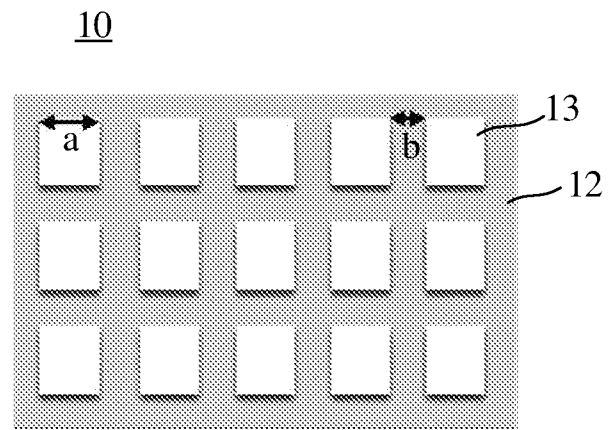


图 1

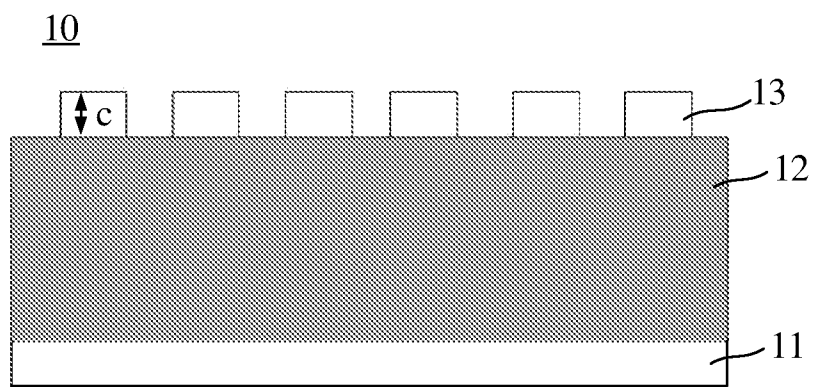


图 2

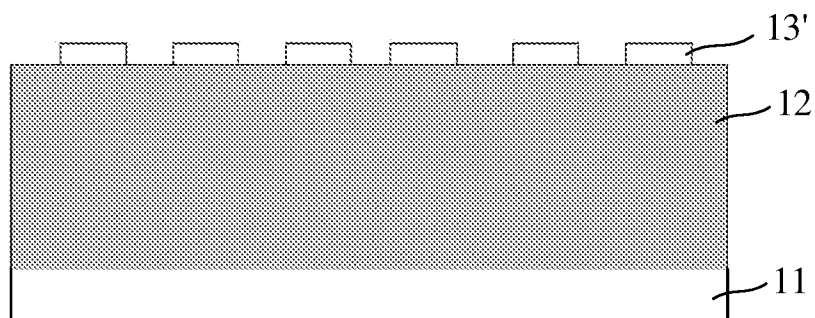


图 3

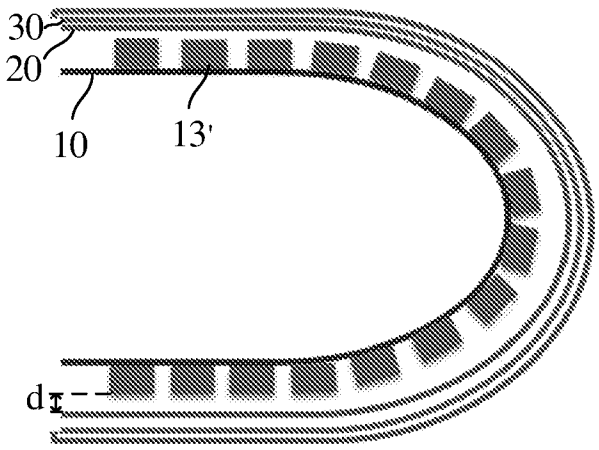


图 4

5

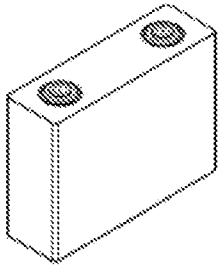


图 5

5

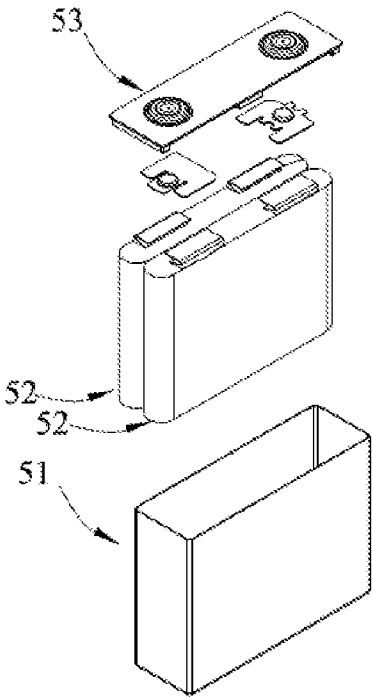


图 6

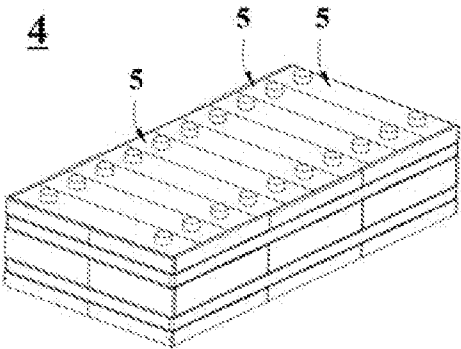


图 7

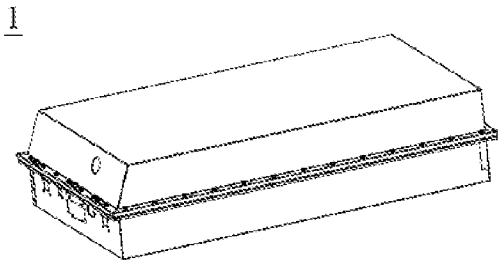


图 8

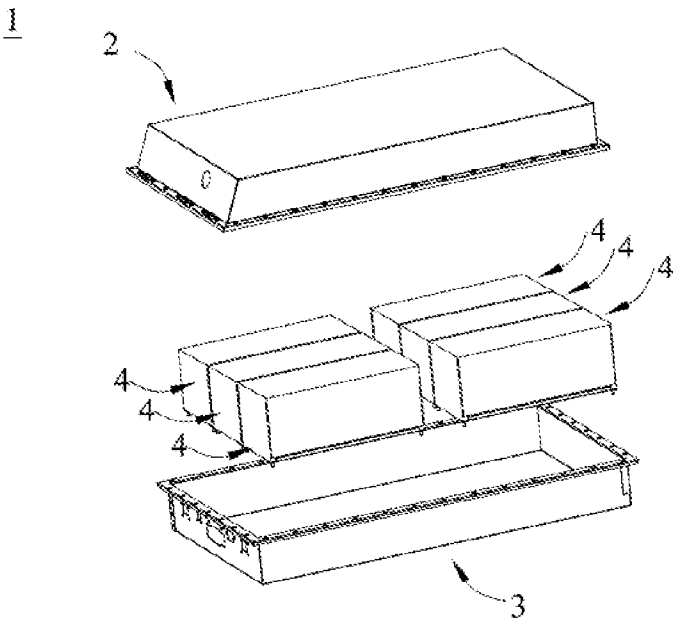


图 9

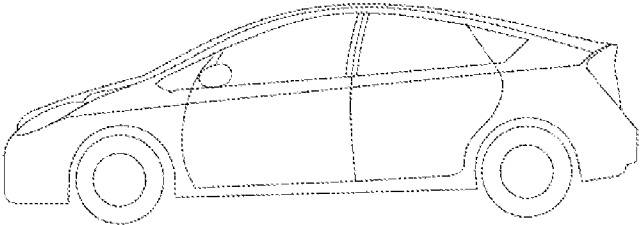


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/108233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0587(2010.01)i; H01M 4/13(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

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; EPTXT; USTXT; WOTXT; CNKI: 负极, 表面, 补锂, 锂片, 锂板, 锂膜, 锂层, negative electrode, anode, surface, lithium supplement, lithium sheet, lithium plate, lithium film, lithium layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 111384405 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 July 2020 (2020-07-07) description, paragraphs 2, 26-205, figures 1, 5	1-19
PX	CN 110875499 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 March 2020 (2020-03-10) description, paragraphs 8-56	1-19
PX	CN 110896143 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 20 March 2020 (2020-03-20) description, paragraphs 2, 13-90	1-19
X	JP 2010160983 A (NISSAN MOTOR) 22 July 2010 (2010-07-22) description, paragraphs 9-145, and figures 1-6	1-19
X	CN 102610861 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED et al.) 25 July 2012 (2012-07-25) description, paragraphs 2, 6-70, figures 1-2	1-19
X	CN 103490041 A (DONGGUAN AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) 01 January 2014 (2014-01-01) description, paragraphs 2, 6-37, 80-100, 166-183, 215-226	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“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

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 November 2020

Date of mailing of the international search report

16 November 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/108233**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1177417 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 25 March 1998 (1998-03-25) description, page 2 paragraph 2 - page 5 paragraph 7, page 7 paragraph 3 - page 44 last paragraph, figures 1-2, 3A-3C	1-19
A	CN 109786662 A (HUBEI LINNOVA NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 May 2019 (2019-05-21) entire document	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/108233

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111384405	A	07 July 2020	WO	2020133671	A1	02 July 2020
CN	110875499	A	10 March 2020	None			
CN	110896143	A	20 March 2020	US	2020091558	A1	19 March 2020
				EP	3624237	A2	18 March 2020
JP	2010160983	A	22 July 2010	None			
CN	102610861	A	25 July 2012	None			
CN	103490041	A	01 January 2014	CN	103490041	B	10 February 2016
CN	1177417	A	25 March 1998	DE	69636385	D1	07 September 2006
				KR	19980702606	A	05 August 1998
				AU	4845596	A	23 September 1996
				DE	69637513	T2	04 June 2009
				EP	1679756	A1	12 July 2006
				US	6001139	A	14 December 1999
				EP	0817294	B1	26 July 2006
				CA	2210459	A1	12 September 1996
				DE	69637513	D1	12 June 2008
				WO	9627910	A1	12 September 1996
				EP	1679756	B1	30 April 2008
				DE	69636385	T2	27 September 2007
				CN	1169250	C	29 September 2004
				EP	0817294	A1	07 January 1998
				JP	4016427	B2	05 December 2007
				JP	2007305596	A	22 November 2007
				JPWO	1996027910	A1	28 April 1998
				JP	4893495	B2	07 March 2012
CN	109786662	A	21 May 2019	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/108233

A. 主题的分类

H01M 10/0587(2010.01)i; H01M 4/13(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)

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))

CNABS;CNTXT;VEN;EPTXT;USTXT;WOTXT;CNKI:负极, 表面, 补锂, 锂片, 锂板, 锂膜, 锂层, negative electrode, anode, surface, lithium supplement, lithium sheet, lithium plate, lithium film, lithium layer

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 111384405 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年 7月 7日 (2020 - 07 - 07) 说明书第2、26-205段, 图1、5	1-19
PX	CN 110875499 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年 3月 10日 (2020 - 03 - 10) 说明书第8-56段	1-19
PX	CN 110896143 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年 3月 20日 (2020 - 03 - 20) 说明书第2、13-90段	1-19
X	JP 2010160983 A (NISSAN MOTOR) 2010年 7月 22日 (2010 - 07 - 22) 说明书第9-145段, 图1-6	1-19
X	CN 102610861 A (宁德新能源科技有限公司 等) 2012年 7月 25日 (2012 - 07 - 25) 说明书第2、6-70段, 图1-2	1-19
X	CN 103490041 A (东莞新能源科技有限公司) 2014年 1月 1日 (2014 - 01 - 01) 说明书第2、6-37、80-100、166-183、215-226段	1-19
X	CN 1177417 A (富士摄影胶片株式会社) 1998年 3月 25日 (1998 - 03 - 25) 说明书第2页第2段-第5页第7段、第7页第3段-第44页最后一段, 图1-2、3A-3C	1-19

☒ 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

2020年 11月 7日

国际检索报告邮寄日期

2020年 11月 16日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(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

廖菊蓉

电话号码 86-(20)-28950731

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
A	CN 109786662 A (湖北锂诺新能源科技有限公司) 2019年 5月 21日 (2019 - 05 - 21) 全文	1-19

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/108233

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	111384405	A	2020年 7月 7日	WO	2020133671	A1	2020年 7月 2日
CN	110875499	A	2020年 3月 10日	无			
CN	110896143	A	2020年 3月 20日	US	2020091558	A1	2020年 3月 19日
				EP	3624237	A2	2020年 3月 18日
JP	2010160983	A	2010年 7月 22日	无			
CN	102610861	A	2012年 7月 25日	无			
CN	103490041	A	2014年 1月 1日	CN	103490041	B	2016年 2月 10日
CN	1177417	A	1998年 3月 25日	DE	69636385	D1	2006年 9月 7日
				KR	19980702606	A	1998年 8月 5日
				AU	4845596	A	1996年 9月 23日
				DE	69637513	T2	2009年 6月 4日
				EP	1679756	A1	2006年 7月 12日
				US	6001139	A	1999年 12月 14日
				EP	0817294	B1	2006年 7月 26日
				CA	2210459	A1	1996年 9月 12日
				DE	69637513	D1	2008年 6月 12日
				WO	9627910	A1	1996年 9月 12日
				EP	1679756	B1	2008年 4月 30日
				DE	69636385	T2	2007年 9月 27日
				CN	1169250	C	2004年 9月 29日
				EP	0817294	A1	1998年 1月 7日
				JP	4016427	B2	2007年 12月 5日
				JP	2007305596	A	2007年 11月 22日
				JPWO	1996027910	A1	1998年 4月 28日
				JP	4893495	B2	2012年 3月 7日
CN	109786662	A	2019年 5月 21日	无			