

(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
2022年9月29日 (29.09.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/199628 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 10/0587 (2010.01) *H01M 10/42* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/082551
- (22) 国际申请日: 2022年3月23日 (23.03.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202110310733.5 2021年3月23日 (23.03.2021) CN
- (71) 申请人: 珠海冠宇电池股份有限公司 (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519180 (CN)。
- (72) 发明人: 张双虎 (ZHANG, Shuanghu); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519180 (CN)。彭宁 (PENG, Ning); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519180 (CN)。
- (74) 代理人: 北京同立钧成知识产权代理有限公司 (LEADER PATENT & TRADEMARK FIRM); 中国北京市海淀区西直门北大街32号枫蓝国际A座8F-6, Beijing 100082 (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, JM, 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,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE PLATE AND LITHIUM ION BATTERY

(54) 发明名称: 一种正极片和锂离子电池



图 1

(57) Abstract: The present application provides a positive electrode plate and a lithium ion battery. In a first aspect of the present application, a positive electrode plate is provided. The positive electrode plate comprises a positive electrode current collector, functional layers, and first safety coatings; the upper surface and the lower surface of the positive electrode current collector each comprises a first coating area and a second coating area; the first coating area is provided with the first safety coating; the second coating area is provided with the functional layer; and the functional layer sequentially comprises a second safety coating and a positive electrode active layer in a direction distant from the positive electrode current collector. According to the positive electrode plate provided by the present application, by providing the first safety coatings on the surfaces of the positive electrode current collector, the positive electrode current collector can be effectively prevented from contacting a negative electrode active layer, the short-circuit internal resistance in a nail penetration process is increased, the temperature is prevented from rising, and the puncture pass rate of lithium ion batteries is improved.

(57) 摘要: 本申请提供一种正极片和锂离子电池。本申请第一方面提供了一种正极片, 所述正极片包括正极集流体、功能层和第一安全涂层; 其中, 所述正极集流体的上表面和下表面均包括第一涂覆区和第二涂覆区, 所述第一涂覆区上设置有所述第一安全涂层; 所述第二涂覆区上设置有所述功能层, 且所述功能层在远离所述正极集流体的方向上依次包括第二安全涂层和正极活性层。本申请提供的正极片, 通过在正极集流体表面设置第一安全涂层, 可有效阻止正极集流体与负极活性层接触, 增加针刺过程中的短路内阻, 阻止温度上升, 提高了锂离子电池的穿刺通过率。

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, 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))。

一种正极片和锂离子电池

本申请要求于 2021 年 03 月 23 日提交中国专利局、申请号为 202110310733.5、申请名称为“一种正极片和锂离子电池”的中国专利申
5 请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及一种正极片和锂离子电池，涉及锂离子电池技术领域。

10 背景技术

随着消费类电子和电动汽车的迅猛发展，锂离子电池已成为其理想的供电装置，与此同时，也对锂离子电池的安全性提出了更高的要求。

根据锂离子电池制作工艺的不同，可分为叠片工艺和卷绕工艺，其中，卷绕工艺是将正极片、负极片和隔膜以卷绕的方式制备得到电芯，因此由卷
15 绕工艺制备得到的电芯也称为卷芯，在制备得到卷芯后即可经封装、注液等工序制备得到锂离子电池。

一般的卷芯采用正极片收尾，即卷芯最外层为正极集流体，当卷芯在高 SOC 下发生穿刺情况时，其内部易发生短路，容易造成冒烟、起火的问题。因此如何提高通过卷绕工艺制备得到的锂离子电池的穿刺通过率受到了越来
20 越多的关注。

发明内容

本申请提供了一种正极片，用于提高锂离子电池的穿刺通过率。

本申请第一方面提供了一种正极片，所述正极片包括正极集流体、功能
25 层和第一安全涂层；

其中，所述正极集流体的上表面和下表面均包括第一涂覆区和第二涂覆区，所述第一涂覆区上设置有所述第一安全涂层；所述第二涂覆区上设置有所述功能层，且所述功能层在远离所述正极集流体的方向上依次包括第二安全涂层和正极活性层。

5 本申请提供了一种正极片，由于正极集流体与负极活性层的接触是造成锂离子电池起火的主要原因，因此，本申请在裸露的正极集流体表面设置第一安全涂层，以提高锂离子电池的穿刺通过率，例如，图 1 为本申请一实施例提供的正极片的结构示意图，如图 1 所示，正极集流体 101 的上表面和下表面均包括第一涂覆区和第二涂覆区，所述第一涂覆区上设置有所述第一安全涂层 102，第二涂覆区上设置有所述功能层，且所述功能层在远离所述正极集流体的方向上依次包括第二安全涂层 103 和正极活性层 104，即第二安全涂层 103 设置在正极集流体 101 上表面和下表面的第二涂覆区，正极活性层 104 设置在第二安全涂层远离正极集流体 101 的表面。本申请提供的正极片，通过在正极集流体表面设置第一安全涂层，可有效阻止正极集流体与负极活性层接触，增加针刺过程中的短路内阻，阻止温度上升，提高锂离子电池的穿刺通过率。

 在一种实施方式中，所述第一安全涂层包括无机粒子，所述无机粒子为 CuO、Gd₂O₃、Lu₂O₃、Sm₂O₃、NiO、SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、WO₃、ZnO、Ag₂Se、MoS₂、ZrO₂、Y₂O₃、SiC、CeO₂、SnO₂、Al₂O₃/Ag/ZnO、Al₂O₃/CdS、Al₂O₃/MgO、Al₂O₃/ZnO、Al(OH)₃、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂、Ba₂SO₄、γ-AlOOH 中的一种或多

20 种。

 进一步地，所述无机粒子的 D10 为 0.05-0.3μm，D50 为 0.5-1.5μm，D90 小于 4.5μm，比表面积为 0.1-16m²/g。

 当本申请提供的正极片通过卷绕工艺制备得到卷芯时，以图 1 所示的正极片的最左侧为卷绕中心，根据卷芯的实际生产需要进行卷绕，第一安全涂层位于远离卷绕中心的位置，例如，图 2 为本申请一实施例提供的锂离子电

25

池的结构示意图，如图 2 所示，其包括由内向外卷绕的正极片 100、负极片 200 和隔膜（图中未示出），从图 2 可以看出，正极集流体无功能层覆盖的区域均覆盖第一安全涂层，且第一安全涂层位于卷芯外层，本领域技术人员知晓，锂离子电池制备过程中，需要使用胶带将最外层的第一安全涂层与外壳
5 胶粘，防止锂离子电池跌落过程因极片翻折导致的短路风险，因此，为了进一步提高锂离子电池的跌落通过率，可以选取表面粗糙的填料添加在第一安全涂层中，从而提高第一安全涂层与胶带的剥离强度，提高锂离子电池的跌落通过率，具体地：

所述第一安全涂层包括填料，所述填料为钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、镍
10 钴锰酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、磷酸钒锂、磷酸钒氧锂、富锂锰基材料、镍钴铝酸锂、钛酸锂、铝纤维和硅酸铝纤维中的一种或多种；本申请所选取的填料为本领域常见材料，具有稳定性高，不与电解液以及活性物质发生电化学反应的优点，同时上述材料易获得，具有经济效益和实际应用价值。

根据填料形状的不同，将填料进一步分为颗粒填料和纤维填料，其中，
15 颗粒填料的粒径不宜过大，否则会影响第一安全涂层的致密性，进而影响锂离子电池的安全性，具体地，所述钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、磷酸钒锂、磷酸钒氧锂、富锂锰基材料、镍钴铝酸锂和钛酸锂的 D10 为 0.01-0.5 μm ，D50 为 0.02-1.5 μm ，D90 为 1.6-4.0 μm ，比表面积为 0.1-15 m^2/g ；纤维填料的直径和长度也不宜过高，否则会影响第一
20 安全涂层的厚度和致密性，此外，纤维长度过长也不利于纤维填料的分散，具体地，所述铝纤维和硅酸铝纤维的直径为 0.1-3 μm ，长度为 1-20 μm 。

通过进一步研究发现，随着第一安全涂层中填料的质量分数的不断增加，锂离子电池的穿刺通过率反而会降低，因此，为了兼顾锂离子电池的穿刺通过率和跌落通过率，所述填料的质量不大于所述第一安全涂层质量的 40%。

25 进一步地，本申请测试了第一安全涂层与固定胶带之间的剥离强度，测试结果显示，第一安全涂层与固定胶带之间的剥离力为 3-30 N/m，当第一安

全涂层包括上述填料时，可进一步提高第一安全涂层与固定胶带之间的剥离力，提高锂离子电池的跌落通过率，提高安全性。

此外，热失控也是影响锂离子电池安全性的重要因素之一，为了进一步提高锂离子电池的安全性，第一安全涂层也可以包括导电剂，导电剂为本领域
5 常见材料，其导热性能较好，当锂离子电池发生热失控时，导电剂可防止热量发生聚集，从而降低锂离子电池的局部温度，提高锂离子电池的安全性；此外，由于导电剂的粒径在纳米级别，比表面积高，孔隙多，可有效吸收锂离子电池电芯和外壳之间的电解液，提高电解液的注液效率，因此，在第一安全涂层中添加导电剂有助于防止锂离子电池内部温度的聚集，提高锂离子电池的安全性，但是，导电剂的含量不宜过高，否则会影响第一安全涂层的
10 内阻，降低锂离子电池的穿刺通过率，因此，需对导电剂的含量进行控制，使得第一安全涂层和正极集流体的总体积内阻在 10-3500mΩ，进一步地，第一安全涂层和正极集流体的总体积内阻在 20-3500mΩ，总体积内阻是指第一安全涂层和正极集流体作为整体的体积内阻，测试使用 ACCFILM 膜片电阻
15 测试系统进行电阻测试，将包含第一安全涂层的正极片放置于测试压头之间进行测试。

导电剂可以为本领域的常规材料，例如，导电剂为炭黑、碳纤维、碳纳米管、石墨、石墨烯、金属粉末、复合导电材料、导电陶瓷粉末中的一种或多种。

20 本领域技术人员可依据实际需要选择第一安全涂层的材料，例如，第一安全涂层包括无机粒子；或者包括无机粒子和导电剂；再或者包括无机粒子和填料；再或者包括无机粒子、填料和导电剂，此外，为了使第一安全涂层与正极集流体进行粘结，第一安全涂层中还包括粘结剂，具体地，所述粘结剂选自聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、羧甲基纤维素钠、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、丁苯橡胶、聚醚砜、
25

聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、苯乙烯-丁二烯橡胶、苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、丙烯酸改性 SBR 树脂、苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、聚乙烯醇、聚丙烯酸钠、聚偏二氟乙烯、聚酰胺酰亚胺、脱乙酰壳多糖、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、乙酸乙烯酯共聚物、邻苯二甲酸乙酸纤维素、羟丙基甲基纤维素、聚四氟乙烯中的一种或多种。

随着第一安全涂层厚度的不断增加，锂离子电池的安全性不断提高，但会导致能量密度的降低，因此，为了兼顾锂离子电池安全性和能量密度，所述第一安全涂层的厚度小于等于所述第二安全涂层的厚度。

进一步地，所述第一安全涂层的厚度为 3-15 μm 。

本领域技术人员知晓，与第一安全涂层相比，第二安全涂层还需要参与电化学反应，因此，第二安全涂层中必须包括导电剂，且导电剂的含量应大于第一安全涂层中导电剂的含量，即第一安全涂层和第二安全涂层的材料不同，在正极片的制备过程中，需要分别配制第一安全涂层浆料、正极活性层浆料和第二安全涂层浆料，并将其分别涂布在正极集流体表面不同位置，因此，为了便于锂离子电池的制备，功能层和第一安全涂层之间可设置间隔，具体地，所述功能层与所述第一安全涂层之间的距离为 d ， $0 \leq d \leq 10\text{mm}$ 。

图 3 为本申请又一实施例提供的正极片的结构示意图，如图 3 所示，正极集流体 101 上表面或下表面的第二安全涂层 103 和正极活性层 104 与第一安全涂层 102 之间设置有间隔，并且二者之间的距离为 d ，正极集流体 101 上表面和下表面的距离 d 可以相同或不同，本领域技术人员可根据实际需要进行设置。

此外，本领域技术人员知晓，正极集流体表面应尽可能多的覆盖正极活性层，因此，正极活性层的长度通常略大于第二安全涂层的长度，因此，所述功能层与所述第一安全涂层之间的距离也就是正极活性层与第一安全涂层的距离，例如，图 4 为本申请又一实施例提供的正极片的结构示意图，如图 4 所示，正极活性层 104 的长度略大于第二安全涂层 103 的长度，功能层与

第一安全涂层的距离 d 也就是正极活性层 104 与第一安全涂层 102 的距离。

本领域技术人员可根据常规技术手段制备该正极片，具体地，分别制备得到第一安全涂层浆料、正极活性层浆料和第二安全涂层浆料，并采用凹版涂布、挤压涂布、喷涂、丝网印刷中的一种将上述浆料分别涂布在正极集流体上，制备得到正极片，其中：

正极集流体为铝箔；

第二安全涂层浆料中包括第一活性物质、粘结剂和导电剂，第一活性物质为钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、磷酸钒锂、磷酸钒氧锂、富锂锰基材料、镍钴铝酸锂和钛酸锂中的一种或多种，
D50 为 $0.6-1.8\mu\text{m}$ ，D90 为 $2-10\mu\text{m}$ ；

正极活性层浆料中包括第二正极活性物质、导电剂和粘结剂，第二活性物质为钴酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、富锂锰基材料、磷酸铁锂中的一种或多种，D50 为 $7-15\mu\text{m}$ ，D90 小于等于 $25\mu\text{m}$ ；

导电剂和粘结剂的选择同第一安全涂层。

第二安全涂层中第一活性物质的质量为第二安全涂层总质量的 45-95%，进一步为 47-94%，粘结剂的质量为第二安全涂层总质量的 3-50%，导电剂的质量为第二安全涂层总质量的 1-5%；

正极活性层中第二正极活性物质的质量为正极活性层总质量的 93-98%、粘结剂的质量为正极活性层总质量的 1-3%、导电剂的质量为正极活性层总质量的 0.5-2%。

第二安全涂层的厚度为 $3-20\mu\text{m}$ ；活性物质层的厚度为 $25\mu\text{m}$ 以上。

综上，本申请提供了一种正极片，通过在正极集流体表面设置第一安全涂层，可有效阻止正极集流体与负极活性层接触，增加针刺过程中的短路内阻，阻止温度上升，提高锂离子电池的穿刺通过率。

本申请第二方面提供了一种锂离子电池，所述锂离子电池包括上述任一所述负极片。

本申请提供了一种锂离子电池，在本申请提供的正极片的基础上，与负极片、隔膜通过卷绕工艺制备得到卷芯，并经封装、注液后得到锂离子电池。本申请提供的锂离子电池具有较好的穿刺通过率。

5 为了提高锂离子电池的能量密度，应尽可能降低无功能层覆盖的正极集流体的长度，具体地，覆盖在最外层正极集流体靠近卷绕中心内表面的第一安全涂层的长度小于等于所述最外层正极集流体的 1/2。

继续参考图 2，锂离子电池最左侧的正极集流体的上表面和下表面均无功能层覆盖，因此，这部分正极集流体的长度应尽可能减少，由于设置在最外层正极集流体靠近卷绕中心内表面的第一安全涂层的长度等于无功能层覆盖的正极集流体的长度，因此，设置在最外层正极集流体靠近卷绕中心内表面的第一安全涂层的长度小于最外层正极集流体的 1/2。

此外，本领域技术人员知晓，为了增加负极片的储锂量，所述负极片的长度大于所述正极片的长度，因此，负极片与第一安全涂层在最外层正极片上的竖直投影必然会有部分重叠，具体地，所述负极片超出所述正极片的部分与第一安全涂层在最外层正极片的竖直投影的重叠区域大于等于 0.5 μm 。

继续参考图 2 可知，负极片 200 的长度要大于正极片 100 的长度，且负极片 200 超出正极片 100 的部分（图 2 虚框中的部分）与第一安全涂层 102 在最外层正极片的竖直投影重叠，且重叠区域的长度大于等于 0.5 μm 。

20 本申请的实施，至少具有以下优势：

1、本申请提供的正极片，通过在正极集流体表面设置第一安全涂层，可有效阻止正极集流体与负极活性层接触，增加针刺过程中的短路内阻，阻止温度上升，提高锂离子电池的穿刺通过率。

25 2、通过在第一安全涂层内添加填料，可进一步提高锂离子电池的跌落通过率，提高锂离子电池的安全性。

3、通过在第一安全涂层内添加导电剂，有助于防止锂离子电池内部温度

的聚集，提高锂离子电池的安全性。

4、本申请提供的锂离子电池具有较好的穿刺通过率。

附图说明

- 5 图 1 为本申请一实施例中提供的正极片的结构示意图；
图 2 为本申请一实施例中提供的锂离子电池的结构示意图；
图 3 为本申请又一实施例提供的正极片的结构示意图；
图 4 为本申请又一实施例提供的正极片的结构示意图。

附图标记说明：

- 10 100-正极片；
200-负极片；
300-正极耳；
400-负极耳；
101-正极集流体；
15 102-第一安全涂层；
103-第二安全涂层；
104-正极活性层。

具体实施方式

- 20 为使本申请的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本申请的实施例，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

25

以下实施例中所使用的材料均可商购得到。

实施例 1

本实施例提供的正极片具有图 1 所示的结构，包括正极集流体铝箔、第一安全涂层、正极活性层和第二安全涂层，具体地：

5 第一安全涂层包括 90 质量份的三氧化二铝 (Al_2O_3) 和 10 质量份的聚偏氟乙烯 (PVDF)，其中，三氧化二铝 (Al_2O_3) 的 D10 为 $0.15\mu\text{m}$ ，D50 为 $0.32\mu\text{m}$ ，D90 为 $0.65\mu\text{m}$ ，比表面积为 $15.6\text{m}^2/\text{g}$ ，第一安全涂层的单面厚度为 $5\mu\text{m}$ 。

第二安全涂层包括 65 质量份的磷酸铁锂、30 质量份的聚偏氟乙烯和 10 质量份的碳黑，磷酸铁锂的 D50 为 $0.75\mu\text{m}$ ，D90 为 $5.05\mu\text{m}$ ，厚度为 $8\mu\text{m}$ ；

正极活性层包括 97 质量份的钴酸锂、1.3 质量份的聚偏氟乙烯和 1.7 质量份的碳黑，钴酸锂的 D50 为 $10\mu\text{m}$ ，D90 为 $25\mu\text{m}$ ，厚度为 $95\mu\text{m}$ ；

本实施例提供的正极片的制备方法包括如下步骤：

1、将 90 质量份的三氧化二铝 (Al_2O_3) 和 10 质量份的聚偏氟乙烯 (PVDF) 溶于 NMP 中混合均匀得到第一安全涂层浆料 (固含为 32.5%)；

采用凹版涂布机将第一安全涂层浆料涂布在铝箔上表面和下表面的第一涂覆区，经 110°C 烘干后，得到第一安全涂层；

2、将 65 质量份的磷酸铁锂、30 质量份的聚偏氟乙烯和 5 质量份的碳黑溶于 NMP 中混合均匀得到第二安全涂层浆料 (固含量为 15%)；

20 采用凹版涂布机将第二安全涂层浆料涂布在铝箔上表面和下表面的第二涂覆区，经 110°C 烘干后，得到第二安全涂层；

3、将 97 质量份的钴酸锂、1.3 质量份的聚偏氟乙烯和 1.7 质量份的碳黑溶于 NMP 中混合均匀形成正极活性层浆料 (固含为 75%)；

采用狭缝式挤压涂布设备将正极活性层浆料涂布于第二安全涂层表面，
25 经 100°C 烘干后，经辊压分切成 $1000\text{mm}\times 65\text{mm}$ 的正极片。

实施例 2

本实施例提供的正极片可参考实施例 1，区别在于：

第一安全涂层包括 80 质量份的三氧化二铝(Al_2O_3)、10 质量份的 LiFePO_4 和 10 质量份的聚偏氟乙烯 (PVDF)；

5 LiFePO_4 的 D10 为 $0.37\mu\text{m}$ ，D50 为 $0.75\mu\text{m}$ ，D90 为 $2.30\mu\text{m}$ ，比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。

实施例 3

本实施例提供的正极片可参考实施例 2，区别在于：

10 第一安全涂层包括 70 质量份的三氧化二铝(Al_2O_3)、20 质量份的 LiFePO_4 和 10 质量份的聚偏氟乙烯 (PVDF)。

实施例 4

本实施例提供的正极片可参考实施例 2，区别在于：

15 第一安全涂层包括 60 质量份的三氧化二铝(Al_2O_3)、30 质量份的 LiFePO_4 和 10 质量份的聚偏氟乙烯 (PVDF)。

实施例 5

本实施例提供的正极片可参考实施例 1，区别在于：

20 第一安全涂层包括 85 质量份的三氧化二铝 (Al_2O_3)、5 质量份的铝纤维和 10 质量份的聚偏氟乙烯 (PVDF)；

铝纤维的直径为 $2\mu\text{m}$ ，长度为 $15\mu\text{m}$ 。

实施例 6

25 本实施例提供的正极片可参考实施例 1，区别在于：

第一安全涂层包括 85 质量份的三氧化二铝 (Al_2O_3)、5 质量份的硅酸铝

纤维和 10 质量份的聚偏氟乙烯 (PVDF)；

硅酸铝纤维的直径为 $2\mu\text{m}$ ，长度为 $15\mu\text{m}$ 。

实施例 7

5 本实施例提供的正极片可参考实施例 2，区别在于：

第一安全涂层包括 80 质量份的三氧化二铝(Al_2O_3)、10 质量份的 LiFePO_4 、1.5 质量份的导电剂炭黑和 8.5 质量份的聚偏氟乙烯 (PVDF)。

实施例 8

10 本实施例提供的正极片可参考实施例 2，区别在于：

第一安全涂层包括 80 质量份的三氧化二铝(Al_2O_3)、10 质量份的 LiFePO_4 、2.5 质量份的导电剂炭黑和 7.5 质量份的聚偏氟乙烯 (PVDF)。

实施例 9

15 本实施例提供的正极片可参考实施例 1，区别在于：

第一安全涂层包括 78 质量份的三氧化二铝 (Al_2O_3)、2.5 质量份的导电剂炭黑和 19.5 质量份的聚偏氟乙烯 (PVDF)。

实施例 10

20 本实施例提供的正极片可参考实施例 1，区别在于：

第一安全涂层包括 75.5 质量份的三氧化二铝 (Al_2O_3)、5 质量份的导电剂炭黑和 19.5 质量份的聚偏氟乙烯 (PVDF)。

实施例 11

25 本实施例提供的正极片可参考实施例 1，区别在于：

第一安全涂层包括 70.5 质量份的三氧化二铝 (Al_2O_3)、10 质量份的导电剂炭黑和 19.5 质量份的聚偏氟乙烯 (PVDF)。

实施例 12

本实施例提供的正极片可参考实施例 1，区别在于：

第一安全涂层包括 65.5 质量份的三氧化二铝 (Al_2O_3)、15 质量份的导电剂炭黑和 19.5 质量份的聚偏氟乙烯 (PVDF)。

实施例 13

本实施例提供的正极片可参考实施例 1，区别在于：

第一安全涂层包括 60.5 质量份的三氧化二铝 (Al_2O_3)、20 质量份的导电剂炭黑和 19.5 质量份的聚偏氟乙烯 (PVDF)。

实施例 14

本实施例提供的正极片可参考实施例 1，区别在于：

第一安全涂层包括 50.5 质量份的三氧化二铝 (Al_2O_3)、30 质量份的导电剂炭黑和 19.5 质量份的聚偏氟乙烯 (PVDF)。

实施例 15

本实施例提供的正极片可参考实施例 1，区别在于：

第一安全涂层包括 79.5 质量份的三氧化二铝 (Al_2O_3)、1 质量份的导电剂炭黑和 19.5 质量份的聚偏氟乙烯 (PVDF)。

实施例 16

本实施例提供的正极片可参考实施例 1，区别在于：

第一安全涂层包括 79.65 质量份的三氧化二铝 (Al_2O_3)、0.85 质量份的导电剂炭黑和 19.5 质量份的聚偏氟乙烯 (PVDF)。

实施例 17

本实施例提供的正极片可参考实施例 1，区别在于：

第一安全涂层包括 79.85 质量份的三氧化二铝（ Al_2O_3 ）、0.65 质量份的导电剂炭黑和 19.5 质量份的聚偏氟乙烯（PVDF）。

5 实施例 18

本实施例提供的正极片可参考实施例 1，区别在于：

第一安全涂层包括 80 质量份的三氧化二铝（ Al_2O_3 ）、0.5 质量份的导电剂炭黑和 19.5 质量份的聚偏氟乙烯（PVDF）。

10 对比例 1

本对比例提供的正极片包括正极集流体、第二安全涂层和正极活性层，即不包括第一安全涂层。

对实施例 1-18 以及对比例 1 提供的正极片搭配负极片和隔膜经卷绕工艺
15 制备得到锂离子电池，并对锂离子电池进行安全性测试，测试结果见表 1：

其中，负极片的制备方法包括：将 95 质量份的石墨、1.5 质量份的 CMC、
1.5 质量份的 SBR 和 2 质量份的碳黑溶于去离子水中混合均匀，得到负极活
性层浆料；将该浆料涂敷于铜箔的上表面和下表面，经 70-100℃烘干 2-5min
后，辊压分切成 1100mm×66.5mm 的负极片，单面负极活性层的厚度为 120μm。

20 （一）针刺测试方法包括：在常温环境下，将锂离子电池以 0.5C 恒流充
电至电压为 4.35V，然后恒压充电至电流为 0.025C；将锂离子电池转移至穿
钉测试设备上，保持测试环境温度为 25℃，用直径为 4mm 的钢钉，以 30mm/s
的速度匀速穿过负极耳侧距电芯侧边 7mm 处，保留 300s，锂离子电池不起火
不爆炸记为通过。

25 每实施例/对比例测试 10 只，针刺测试通过率=针刺通过电池数量/针刺总
电池数。

（二）体积电阻测试方法包括：使用设备型号为 ACCFILM 膜片电阻测试系统对第一安全涂层和正极集流体的总体积电阻进行测试，测试压头直径 D 为 14mm，测试时，将正极片放置于上下两个圆柱压头之间，调整压力为 0.4MPa，启动测试开关，记录测试数据；每组测试 10 个数据点，测试点间距 5mm，并取平均值作为体积电阻的数值。该测试系统的电阻测量精度为 0.1 $\mu\Omega$ -100m Ω ，电阻测量范围为 0.1 $\mu\Omega$ -3000 Ω 。

（三）第一安全涂层与固定胶带的剥离强度测试方法包括：将正极片裁切成长度 240mm、宽度 30mm 的正极片小片，使用 NITTO No.5000NS 胶带，将胶带按照长度 200mm、宽度 24mm 的规格裁切成胶带小片，将胶带小片的一面粘在钢板（260mm*50mm）上，另一面与正极片小片粘结，保证正极片小片完全覆盖住胶带小片；使用手持滚筒（直径 95mm，宽度 45mm，重量 2kg）往复滚动 3 次，将正极片小片与胶带小片粘结在一起，然后使用拉力机（拉力机型号东莞科建 KJ-1065 系列）测试（180 度剥离），然后以 10mm/min 的速度，测试设备自动记录随着剥离位移变化的拉力值，以剥离位移为横坐标，拉力值为纵坐标，作出拉力值随剥离位移变化的曲线，取曲线走平且剥离位移大于 5mm 时的拉力值为剥离强度。

（四）跌落测试

依据国标 GB/T 18287-2000，将锂离子电池放置于夹具中，进行面跌落、棱跌落以及点跌落测试，测试距离 1.2m，三维六个方向各个自由跌落 1 次。每实施例/对比例测试 10 只，跌落测试通过率 = 跌落通过电池数量/跌落总电池数。

（五）热滥用通过率

将满电电芯放入试验箱中，以（5 \pm 2） $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率提高试验箱内温度，当温度达到 130 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$ 后恒温 1h，观察锂离子电池是否出现起火、爆炸问题，以不起火、不爆炸为通过。

表 1 实施例 1-18 以及对比例 1 提供的锂离子电池的测试结果

	第一安全涂层组分	第一安全涂层（集流体）与胶带之间的剥离强度（N/m）	穿刺通过率（%）	体积电阻（mΩ）	跌落通过率（%）	热滥用测试
实施例 1	Al ₂ O ₃ :PVDF=90:10	15.62	100	无穷大	70	未通过
实施例 2	Al ₂ O ₃ : LiFePO ₄ :PVDF =80:10:10	19.59	100	305	90	未通过
实施例 3	Al ₂ O ₃ : LiFePO ₄ :PVDF =70:20:10	26.24	70	582	95	未通过
实施例 4	Al ₂ O ₃ : LiFePO ₄ :PVDF =60:30:10	28.91	65	60	100	未通过
实施例 5	Al ₂ O ₃ : Al fiber :PVDF =85:5:10	28.92	70	126	100	未通过
实施例 6	Al ₂ O ₃ : Aluminosilicate fiber :PVDF =85:5:10	28.97	100	8365	100	未通过
实施例 7	Al ₂ O ₃ : LiFePO ₄ :SP:PVDF =80:10:1.5:8.5	28.21	100	684	100	通过
实施例 8	Al ₂ O ₃ : LiFePO ₄ :SP:PVDF =80:10:2.5:7.5	28.53	80	539	100	通过
实施例 9	Al ₂ O ₃ :SP:PVDF =78: 2.5:19.5	28.69	100	731	100	通过
实施例 10	Al ₂ O ₃ :SP:PVDF =75.5: 5: 19.5	28.32	100	510	100	通过
实施例 11	Al ₂ O ₃ :SP:PVDF =70.5: 10: 19.5	28.16	100	204	100	通过
实施例 12	Al ₂ O ₃ :SP:PVDF =65.5: 15: 19.5	27.91	68	85.1	100	通过
实施例 13	Al ₂ O ₃ :SP:PVDF =60.5: 20: 19.5	27.29	46	18.2	100	通过
实施例 14	Al ₂ O ₃ :SP:PVDF =50.5: 30: 19.5	26.82	35	10.6	97	通过
实施例 15	Al ₂ O ₃ :SP:PVDF =79.5: 1.0: 19.5	28.33	100	1560	100	通过
实施例 16	Al ₂ O ₃ :SP:PVDF =79.65: 0.85: 19.5	28.81	100	2104	100	通过
实施例 17	Al ₂ O ₃ :SP:PVDF =79.85: 0.65: 19.5	28.69	100	2261	100	通过
实施例 18	Al ₂ O ₃ :SP:PVDF =80: 0.5: 19.5	28.69	100	3164	100	通过
对比例 1	/	29.13	50	3	100	未通过

根据表 1 提供的数据可知，实施例 1-8 提供的锂离子电池的体积电阻和穿刺通过率大于对比例 1，因此，设置第一安全涂层有利于提高锂离子电池的穿刺通过率；根据实施例 1 以及实施例 2-4 可知，第一安全涂层中包括颗粒填料有利于提高第一安全涂层和胶带之间的剥离力，从而提高锂离子电池的跌落通过率，但随着颗粒填料质量分数的提高，锂离子电池的穿刺通过率反而会下降，因此，当颗粒填料的质量分数为 10%时，锂离子电池的综合安全性较好；根据实施例 5-6 可知，使用纤维填料后第一安全涂层和胶带之间

的剥离力提高，但由于铝纤维是纯导电性的，因此导致锂离子电池的穿刺通过率降低，而硅酸铝纤维的电绝缘性较好，体积电阻较大，具备较好的穿刺通过率；通过实施例 7-8 可知，第一安全涂层中添加适量导电剂也有利于防止锂离子电池内部温度的聚集，提高锂离子电池的安全性；根据实施例 9-18 5 可知，当第一安全涂层中包括导电剂时，应控制导电剂的含量，并控制集流体和第一安全涂层的总电阻在 20-3500mΩ。

最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本申请的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本申请进行了详细的说明，本领域的普通 10 技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本申请各实施例技术方案的范围。

权利要求书

1、一种正极片，其中，所述正极片包括正极集流体、功能层和第一安全涂层；

其中，所述正极集流体的上表面和下表面均包括第一涂覆区和第二涂覆区，所述第一涂覆区上设置有所述第一安全涂层；所述第二涂覆区上设置有所述功能层，且所述功能层在远离所述正极集流体的方向上依次包括第二安全涂层和正极活性层。

2、根据权利要求1所述的正极片，其中，所述第一安全涂层包括无机粒子，所述无机粒子为CuO、Gd₂O₃、Lu₂O₃、Sm₂O₃、NiO、SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、WO₃、ZnO、Ag₂Se、MoS₂、ZrO₂、Y₂O₃、SiC、CeO₂、SnO₂、Al₂O₃/Ag/ZnO、Al₂O₃/CdS、Al₂O₃/MgO、Al₂O₃/ZnO、Al(OH)₃、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂、Ba₂SO₄、 γ -AlOOH中的一种或多种。

3、根据权利要求1或2所述的正极片，其中，所述第一安全涂层包括填料，所述填料为钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、磷酸钒锂、磷酸钒氧锂、富锂锰基材料、镍钴铝酸锂、钛酸锂、铝纤维和硅酸铝纤维中的一种或多种，所述填料的质量不大于所述第一安全涂层质量的40%。

4、根据权利要求3所述的正极片，其中，所述钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、磷酸钒锂、磷酸钒氧锂、富锂锰基材料、镍钴铝酸锂和钛酸锂的D₁₀为0.01-0.5 μ m，D₅₀为0.02-1.5 μ m，D₉₀为1.6-4.0 μ m，比表面积为0.1-15m²/g；所述铝纤维和硅酸铝纤维的直径为0.1-3 μ m，长度为1-20 μ m。

5、根据权利要求1-4任一项所述的正极片，其中，所述第一安全涂层还包括导电剂，且所述第一安全涂层和正极集流体的总体积电阻为10-3500m Ω 。

6、根据权利要求1所述的正极片，其中，所述第一安全涂层的厚度小于

等于所述第二安全涂层的厚度。

7、根据权利要求 6 所述的正极片，其中，所述第一安全涂层的厚度为 3-15 μm 。

8、一种锂离子电池，其中，所述锂离子电池包括权利要求 1-7 任一项所述的正极片。

9、根据权利要求 8 所述的锂离子电池，其中，覆盖在最外层正极集流体靠近卷绕中心内表面的第一安全涂层的长度小于等于所述最外层正极集流体长度的 1/2。

10、根据权利要求 8 或 9 所述的锂离子电池，其中，所述负极片的长度大于所述正极片的长度，且所述负极片超出所述正极片的部分与第一安全涂层在最外层正极片的竖直投影的重叠区域的长度大于等于 0.5 μm 。

1/2

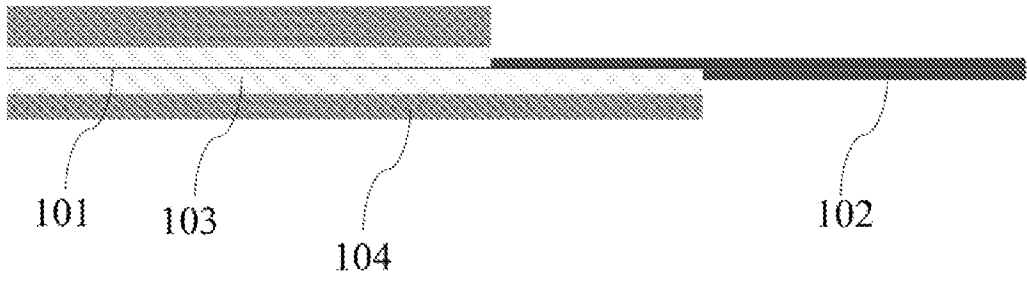


图 1

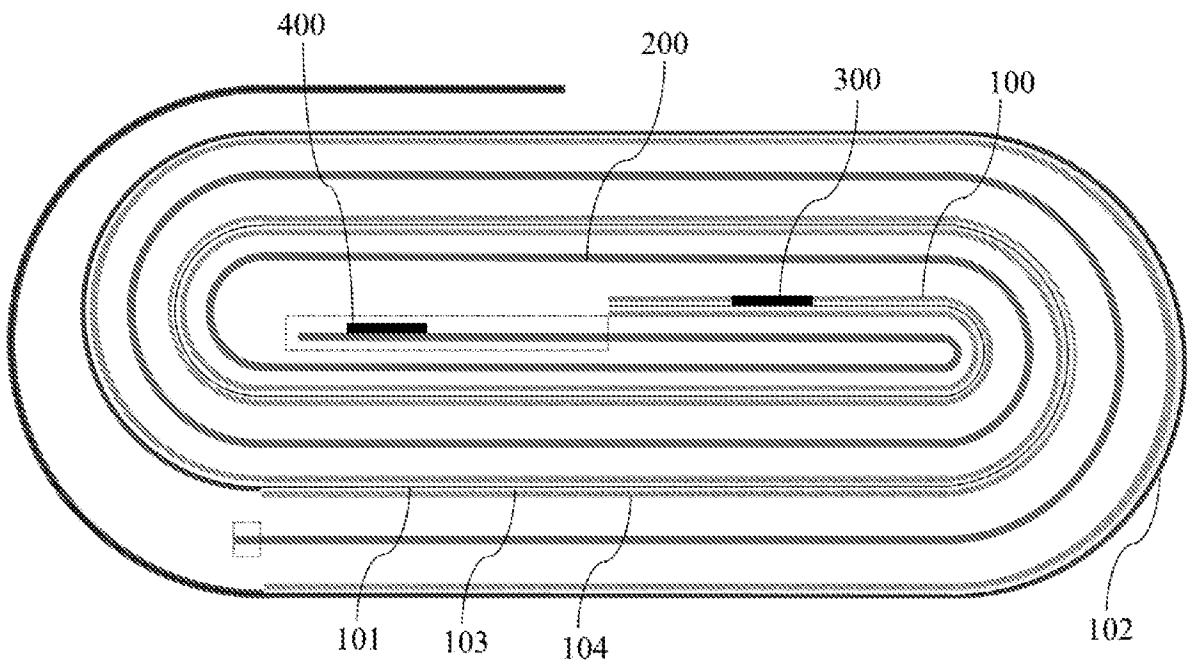


图 2

2/2

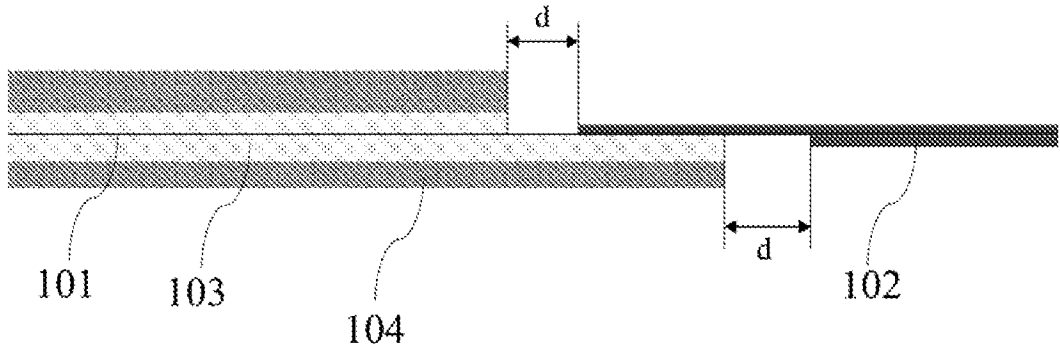


图 3

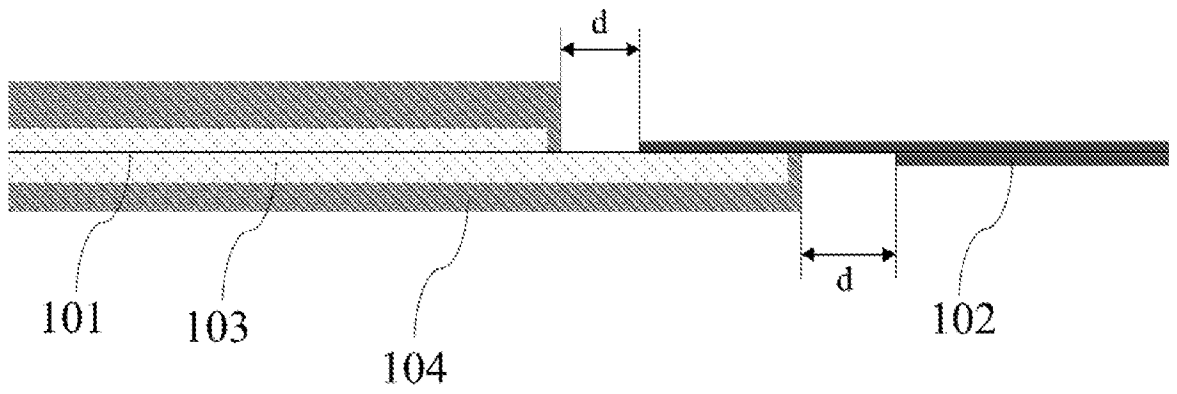


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/082551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/13(2010.01)i; H01M 10/0587(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/42(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) CNTXT, CNKI, ENTXT, ENTXTC, DWPI: 电池, 电极, 正极, 集流体, 集电体, 安全层, 保护层, 第二, battery, electrode, collector, cathode, second, safe, coat+, protect+, layer		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 111326711 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED et al.) 23 June 2020 (2020-06-23) description, paragraphs 0029-0107, and figures 1-14	1-10
PX	CN 113078282 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 06 July 2021 (2021-07-06) claims 1-10	1-4, 6-10
PX	CN 214313300 U (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 28 September 2021 (2021-09-28) description, paragraphs 0006-0069, and figures 1-4	1, 2, 8
A	CN 209045678 U (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 28 June 2019 (2019-06-28) entire document	1-10
A	JP 2019129009 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 01 August 2019 (2019-08-01) entire document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 15 April 2022		Date of mailing of the international search report 20 May 2022
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/082551

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111326711	A	23 June 2020	CN	211879509	U	06 November 2020
CN	113078282	A	06 July 2021	None			
CN	214313300	U	28 September 2021	None			
CN	209045678	U	28 June 2019	CN	109244362	A	18 January 2019
				EP	3648204	A1	06 May 2020
				US	2020144605	A1	07 May 2020
				US	10916769	B2	09 February 2021
				US	2021135206	A1	06 May 2021
JP	2019129009	A	01 August 2019	CN	110071260	A	30 July 2019
				US	2019229367	A1	25 July 2019
				US	10903515	B2	26 January 2021
				JP	6933149	B2	08 September 2021
				CN	110071260	B	24 December 2021

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/082551

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/13(2010.01)i; H01M 10/0587(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/42(2006.01)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</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>CNXTX, CNKI, ENTXT, ENTXTC, DWPI: 电池, 电极, 正极, 集流体, 集电体, 安全层, 保护层, 第二, battery, electrode, collector, cathode, second, safe, coat+, protect+, layer</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 111326711 A (宁德新能源科技有限公司 等) 2020年6月23日 (2020 - 06 - 23) 说明书0029-0107段, 图1-14</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 113078282 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2021年7月6日 (2021 - 07 - 06) 权利要求1-10</td> <td>1-4, 6-10</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 214313300 U (珠海冠宇电池股份有限公司) 2021年9月28日 (2021 - 09 - 28) 说明书0006-0069段, 图1-4</td> <td>1, 2, 8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 209045678 U (宁德新能源科技有限公司) 2019年6月28日 (2019 - 06 - 28) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019129009 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2019年8月1日 (2019 - 08 - 01) 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	X	CN 111326711 A (宁德新能源科技有限公司 等) 2020年6月23日 (2020 - 06 - 23) 说明书0029-0107段, 图1-14	1-10	PX	CN 113078282 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2021年7月6日 (2021 - 07 - 06) 权利要求1-10	1-4, 6-10	PX	CN 214313300 U (珠海冠宇电池股份有限公司) 2021年9月28日 (2021 - 09 - 28) 说明书0006-0069段, 图1-4	1, 2, 8	A	CN 209045678 U (宁德新能源科技有限公司) 2019年6月28日 (2019 - 06 - 28) 全文	1-10	A	JP 2019129009 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2019年8月1日 (2019 - 08 - 01) 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																		
X	CN 111326711 A (宁德新能源科技有限公司 等) 2020年6月23日 (2020 - 06 - 23) 说明书0029-0107段, 图1-14	1-10																		
PX	CN 113078282 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2021年7月6日 (2021 - 07 - 06) 权利要求1-10	1-4, 6-10																		
PX	CN 214313300 U (珠海冠宇电池股份有限公司) 2021年9月28日 (2021 - 09 - 28) 说明书0006-0069段, 图1-4	1, 2, 8																		
A	CN 209045678 U (宁德新能源科技有限公司) 2019年6月28日 (2019 - 06 - 28) 全文	1-10																		
A	JP 2019129009 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2019年8月1日 (2019 - 08 - 01) 全文	1-10																		
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。		<input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。																		
<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>2022年4月15日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年5月20日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>尹朝丽</p> <p>电话号码 62411670</p>																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/082551

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	111326711	A	2020年6月23日	CN	211879509	U	2020年11月6日
CN	113078282	A	2021年7月6日	无			
CN	214313300	U	2021年9月28日	无			
CN	209045678	U	2019年6月28日	CN	109244362	A	2019年1月18日
				EP	3648204	A1	2020年5月6日
				US	2020144605	A1	2020年5月7日
				US	10916769	B2	2021年2月9日
				US	2021135206	A1	2021年5月6日
JP	2019129009	A	2019年8月1日	CN	110071260	A	2019年7月30日
				US	2019229367	A1	2019年7月25日
				US	10903515	B2	2021年1月26日
				JP	6933149	B2	2021年9月8日
				CN	110071260	B	2021年12月24日