

(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
2025 年 1 月 9 日 (09.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/007922 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01) **H01M 10/42** (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/103625

(22) 国际申请日: 2024 年 7 月 4 日 (04.07.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310812444.4 2023年7月4日 (04.07.2023) CN
202311067798.7 2023年8月23日 (23.08.2023) 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: 刘建奇 (LIU, Jianqi); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519180 (CN)。何柳青 (HE, Liuqing); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519180 (CN)。方嘉琳 (FANG, Jialin); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519180 (CN)。李素丽 (LI, Suli); 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,

(54) Title: ELECTROLYTE AND BATTERY COMPRISING SAME

(54) 发明名称: 一种电解液及包括该电解液的电池

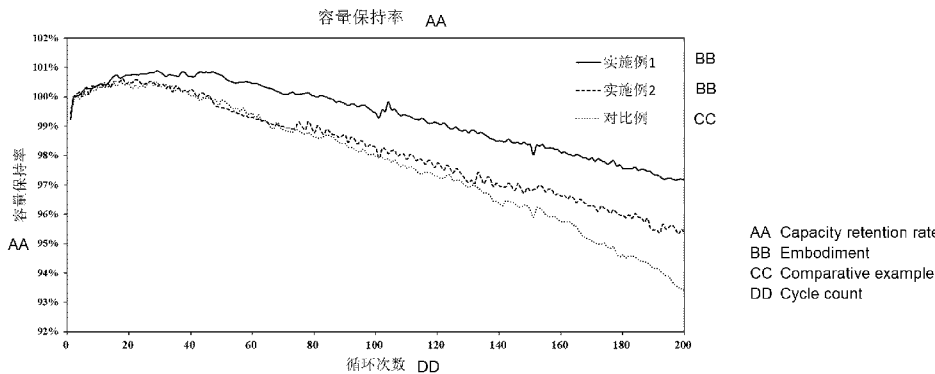


图 1

(57) Abstract: Provided are an electrolyte and a battery comprising same. A steric hindrance group and/or an electron donating group are added into a fluoroethylene carbonate (FEC) molecule to reduce the reaction between the FEC molecule and LiPF_6 , generating less HF acid, further improving the high-temperature performance of batteries; additionally, the problem of thermal failure of batteries possibly caused by existing FECs in a high-temperature environment can be solved, thereby further improving the electrochemical performance and the safety performance of lithium-ion batteries in a high-temperature environment. The electrolyte is expected to provide lithium-ion batteries having higher electrochemical performance and safety performance to electric vehicles, mobile electronic devices, and large-scale energy storage systems, thereby promoting further development in these fields.

(57) 摘要: 提供一种电解液及包括该电解液的电池。通过在FEC分子中添加位阻基团和/或供电子基团以降低氟代乙烯碳酸酯分子与 LiPF_6 的反应, 从而产生更少的HF酸, 进一步提高电池的高温性能, 同时还能够克服现有氟代乙烯碳酸酯在高温环境下可能导致电池热失效的问题, 并进一步提高锂离子电池的在高温环境下的电化学性能和安全性能。所述电解液有望为电动汽车、移动电子设备和大规模能源存储系统提供更高电化学性能和安全性能的锂离子电池, 从而推动这些领域的进一步发展。

GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,
MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

一种电解液及包括该电解液的电池

本申请要求于 2023 年 07 月 04 日提交中国专利局、申请号为

5 2023108124444、申请名称为“一种电解液及包括该电解液的电池”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

本申请要求于 2023 年 08 月 23 日提交中国专利局、申请号为

2023110677987、申请名称为“一种电解液及包括该电解液的电池”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

10

技术领域

本申请属于电解液技术领域，具体涉及一种电解液及包括该电解液的电池。

15 背景技术

锂离子电池 (LIBs) 由于其高能量密度和长循环寿命，在移动电子设备、电动汽车和大规模能源存储系统中被认为是合适的电源。为了提高锂离子电池的能量密度，研究人员已经开发了具有高可逆容量的电极材料，包括高压正极材料和接近 0V (相对于 Li/Li⁺) 的低工作电位负极材料。

20 然而，电极-电解质界面的劣化会导致电池循环性能不佳。为了稳定电极-电解质界面，人们提出了诸如电极材料表面涂层和使用电解质添加剂等各种方法。通过使用可还原和可氧化化合物形成人工固态电解质界面 (SEI) 是改善电极-电解质界面稳定性的最有效策略之一。

25 硅 (Si) 被认为是下一代锂离子电池中最有前景的负极材料，因为其具有高理论容量。然而，由于在循环过程中硅负极会发生巨大的体积变化，导致硅颗粒破裂并产生新的活性表面位点，从而可能导致进一步的不可逆电解质分解。为了提高硅负极的电化学性能，氟乙烯碳酸酯 (FEC) 被用作一种高效的
30 可还原添加剂引入到硅负极体系的电池中。已有研究表明，FEC 作为添加剂能有效改变负极表面 SEI 层的性质，并提高如石墨和硅等负极的电化学性能。

尽管 FEC 对负极具有有益的影响，但其分解机制仍在研究之中。FEC 可

以分解成乙烯基碳酸酯（VC）、氢氟酸（HF）等成分。然而，有研究报道，FEC 衍生的 SEI 膜在某些电池系统中可能对电化学性能产生不良影响。Koeun Kim 等人研究了 FEC 和 EC 基电解液对 LCO-NCM/Si-C 电极循环性能的影响，结果表明 FEC 在 60℃ 下的容量损失要比 EC 基电解液的损失大。他们认为在高温下，FEC 会与六氟磷酸锂发生反应，产生比较多的氢氟酸，导致正极金属离子的溶出，最终导致容量下降。

因此，尽管 FEC 在改善硅负极电化学性能方面具有积极作用，但由于其在高温环境下会分解产生氢氟酸（HF），在破坏正极材料的同时与一些有机盐反应导致电池热失效的问题，寻求改进的 FEC 变得至关重要。

发明内容

为了改善氟代乙烯碳酸酯（FEC）在高温环境下可能导致电池热失效的问题，本申请的目的是提供一种电解液及包括该电解液的电池。本申请通过在 FEC 分子中添加位阻基团和/或供电子基团以降低氟代乙烯碳酸酯分子与 LiPF_6 的反应，从而产生更少的 HF 酸，进一步提高电池的高温性能，同时还能够克服现有氟代乙烯碳酸酯在高温环境下可能导致电池热失效的问题，并进一步提高锂离子电池在高温环境下的电化学性能和安全性能。所述电解液有望为电动汽车、移动电子设备和大规模能源存储系统提供更电化学高性能和安全性能的锂离子电池，从而推动这些领域的进一步发展。

本申请目的是通过如下技术方案实现的：

一种电解液，所述电解液包括有机溶剂、电解质锂盐以及添加剂；所述添加剂包括 R 基团改性的氟代碳酸乙烯酯类化合物；所述 R 基团为位阻基团和/或供电子基团。

根据本申请的实施方式，所述供电子基团是指可以使得碳酸乙烯酯环上电子云密度升高的基团。

根据本申请的实施方式，所述位阻基团是指在空间排布造成氟代碳酸乙烯酯内部分子结构的相互排斥作用的基团。

根据本申请的实施方式，所述 R 基团选自 -CHO、-OH、-NR₁R₂、-S(=O)NR₁R₂、-S(=O)₂NR₁R₂、-CONR₁R₂、-OC(=O)H、-NHCOH、取代或未取代的 -S-C₁₋₁₂烷基、取代或未取代的 -OC(=O)C₁₋₁₂烷基、取代或未取代的

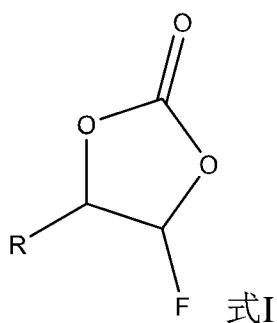
-NHCOC₁₋₁₂烷基、取代或未取代的C₁₋₁₂烷基、取代或未取代的C₆₋₁₂芳基、取代或未取代的C₂₋₁₂烯基、取代或未取代的5-12元杂芳基；若为取代时，取代基为C₁₋₁₂烷基；R₁和R₂相同或不同，彼此独立地选自H、C₁₋₁₂烷基。

根据本申请的实施方式，所述R基团选自-CHO、-OH、-NR₁R₂、
5 -S(=O)NR₁R₂、-S(=O)₂NR₁R₂、-CONR₁R₂、-OC(=O)H、-NHCOH、取代或未取代的-S-C₁₋₆烷基、取代或未取代的-OC(=O)C₁₋₆烷基、取代或未取代的-NHCOC₁₋₆烷基、取代或未取代的C₁₋₆烷基、取代或未取代的C₆₋₈芳基、取代或未取代的C₂₋₆烯基、取代或未取代的5-8元杂芳基；若为取代时，取代基为C₁₋₆烷基；R₁和R₂相同或不同，彼此独立地选自H、C₁₋₆烷基。

10 根据本申请的实施方式，所述R基团选自-CHO、-OH、-NR₁R₂、-S(=O)NR₁R₂、-S(=O)₂NR₁R₂、-CONR₁R₂、-OC(=O)H、-NHCOH、取代或未取代的-S-C₁₋₃烷基、取代或未取代的-OC(=O)C₁₋₃烷基、取代或未取代的-NHCOC₁₋₃烷基、取代或未取代的C₃₋₆烷基、取代或未取代的C₆₋₇芳基、取代或未取代的C₃₋₆烯基、取代或未取代的5-6元杂芳基；若为取代时，取代基为C₁₋₃
15 烷基；R₁和R₂相同或不同，彼此独立地选自H、C₁₋₃烷基。

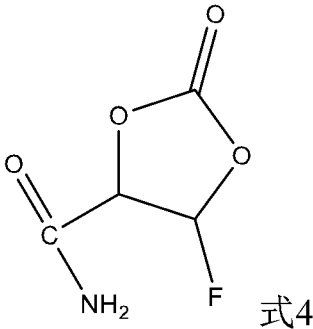
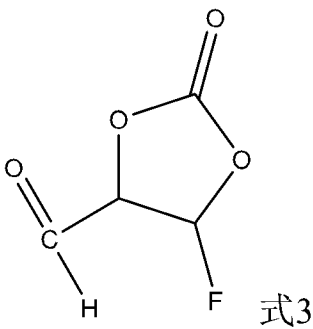
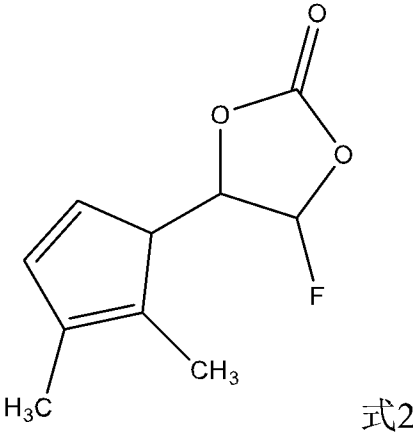
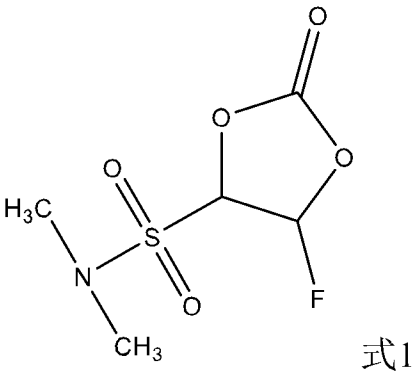
根据本申请的实施方式，所述R基团选自-CHO、-OH、-NH₂、-S(=O)NH₂、-S(=O)₂N(CH₃)₂、-CONH₂、-OC(=O)H、-NHCOH、-S-CH₃、-OC(=O)CH₃、-NHCOCH₃、叔丁基、苄基、环戊二烯基、吡啶基。

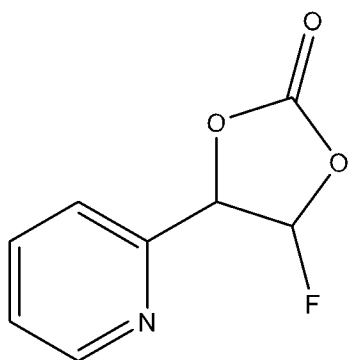
根据本申请的实施方式，所述添加剂选自具有式I所示的化合物中的至少
20 一种：



其中，R的定义如上所述。

根据本申请的实施方式，所述添加剂选自式1~式5所示的化合物中的至少一种：





式5。

根据本申请的实施方式，所述电解质锂盐选自六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）或者选自六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）与下述电解质锂盐中的至少一种的组合：二氟磷酸锂（ LiPO_2F_2 ）、二氟草酸硼酸锂（ LiDFOB ）、双三氟甲基磺酰亚胺锂、二氟双草酸磷酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、六氟锑酸锂、六氟砷酸锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、二(五氟乙基磺酰)亚胺锂、三(三氟甲基磺酰)甲基锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂。

根据本申请的实施方式，所述有机溶剂选自碳酸酯和/或羧酸酯，所述碳酸酯选自碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）和碳酸甲乙酯中的至少一种；所述羧酸酯选自乙酸丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸正戊酯、乙酸异戊酯、丙酸丙酯（PP）、丙酸乙酯（EP）、丁酸甲酯和正丁酸乙酯中的至少一种。

根据本申请的实施方式，所述添加剂的重量为所述电解液中有机溶剂总重量的5%~20%，优选为10%~15%，例如为10%、12%、13%、14%或15%。

根据本申请的实施方式，所述电解液用于电池，优选为用于锂离子电池。本申请还提供一种电池，所述电池包括上述的电解液。

根据本申请的实施方式，所述电池还包括含有正极活性物质的正极片、含有负极活性物质的负极片、隔离膜。

根据本申请的实施方式，所述正极片包括正极集流体和涂覆在正极集流体一侧或两侧表面的正极活性物质层，所述正极活性物质层包括正极活性物质、导电剂和粘结剂。

根据本申请的实施方式，所述负极片包括负极集流体和涂覆在负极集流体一侧或两侧表面的负极活性物质层，所述负极活性物质层包括负极活性物质、导电剂和粘结剂。

根据本申请的实施方式，所述正极活性物质层中各组分的质量百分含量

为：80~99.8wt%的正极活性物质、0.1~10wt%的导电剂、0.1~10wt%的粘结剂。

优选地，所述正极活性物质层中各组分的质量百分含量为：90~99.6wt%的正极活性物质、0.2~5wt%的导电剂、0.2~5wt%的粘结剂。

根据本申请的实施方式，所述负极活性物质层中各组分的质量百分含量
5 为：80~99.8wt%的负极活性物质、0.1~10wt%的导电剂、0.1~10wt%的粘结剂。

优选地，所述负极活性物质层中各组分的质量百分含量为：90~99.6wt%的负极活性物质、0.2~5wt%的导电剂、0.2~5wt%的粘结剂。

根据本申请的实施方式，所述导电剂选自导电炭黑、乙炔黑、科琴黑、导电石墨、导电碳纤维、碳纳米管、金属粉、碳纤维中的至少一种。

10 根据本申请的实施方式，所述粘结剂选自羧甲基纤维素钠、丁苯胶乳、聚四氟乙烯、聚氧化乙烯中的至少一种。

根据本申请的实施方式，所述负极活性物质包括碳基负极材料和/或硅基负极材料。

根据本申请的实施方式，所述硅基负极材料选自纳米硅、硅氧负极材料
15 (SiO_x ($0 < x < 2$)) 或者硅碳负极材料中的至少一种。

根据本申请的实施方式，所述碳基负极材料选自人造石墨、天然石墨、中间相碳微球、硬碳、软碳中的至少一种。

根据本申请的实施方式，所述负极活性物质中硅基负极材料和碳基负极材料的质量比为9:1~1:9，例如为1:9、2:8、3:7、4:6、5:5、6:4、7:3、8:2或9:1。

20 根据本申请的实施方式，所述正极活性物质选自钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、三元材料中的一种或几种。

根据本申请的实施方式，所述电池满足如下关系中的至少一种：

(1) 若所述正极活性物质为钴酸锂时，电池中添加剂的质量与钴酸锂的质量比在0.01352-0.1352范围内，优选质量比为0.027；

25 (2) 若所述负极活性物质为碳基负极材料时，电池中添加剂的质量与碳基负极材料的质量比在0.025-0.25范围内，优选质量比为0.049；

(3) 若所述负极活性物质为硅基负极材料时，电池中添加剂的质量与硅基负极材料的质量比在0.02-0.3范围内，优选质量比为0.049；

30 (4) 若所述负极活性物质为碳基负极材料和硅基负极材料时，电池中添加剂的质量与碳基负极材料和硅基负极材料总质量的质量比在0.034-0.34之间，优选质量比为0.068。

本申请的有益效果：

本申请提供了一种电解液及包括该电解液的电池。本申请的电解液能够解决高温环境下可能导致电池热失效问题的同时为锂离子电池带来了以下有益效果中的至少一项：

1. 提高电池安全性：通过降低FEC在高温环境下产生HF的可能性，R基团改性的氟代碳酸乙烯酯类化合物有助于减少电池在高温环境下热失效的风险。这一有益效果对于在恶劣环境下运行的电池系统尤为重要，如电动汽车和大规模能源存储系统。

2. 增强电池性能：R基团改性的氟代碳酸乙烯酯类化合物有助于在高温环境下保持电池的循环性能和容量保持，从而提高锂离子电池的整体性能。这对于满足对高性能电池的需求，如移动电子设备和电动汽车等应用具有重要意义。

3. 优化固态电解质界面（SEI）层：本申请的R基团改性的氟代碳酸乙烯酯类化合物有助于形成更稳定的SEI层，从而在高温环境下保持电池的电化学性能和安全性能。这对于提高锂离子电池的循环寿命和耐久性具有积极影响。

4. 适用于多种负极材料：本申请的R基团改性的氟代碳酸乙烯酯类化合物可应用于硅基负极材料和/或碳基负极材料，提高它们的电化学性能。这意味着本申请具有广泛的应用潜力，可以用于各种类型的锂离子电池。

5. 推动相关领域的发展：本申请通过提供一种具有更高电化学性能和安全性能的锂离子电池，为电动汽车、移动电子设备和大规模能源存储系统的技术进步和市场发展提供了重要支持。

总之，本申请的电解液不仅解决了高温环境下可能导致电池热失效的问题，还为提高锂离子电池的电化学性能和安全性能做出了重要贡献。这将有助于满足不断增长的高性能电池的需求，并推动相关领域的发展。

附图说明

图1是对比例1与实施例1-2的电池的循环容量保持率对比图。

图2是对比例1与实施例1-2的电池循环200圈后的阻抗对比图。

图3是对比例1与实施例3-5的电池的循环容量保持率对比图。

图4是对比例1与实施例3-5的电池循环200圈后的阻抗对比图。

具体实施方式

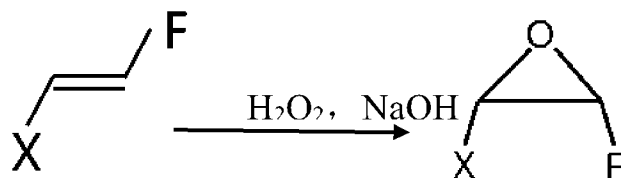
为了便于理解本申请，下面将对本申请进行更详细的描述。但是，应当理解，本申请可以以许多不同的形式来实现，并不限于本文所描述的实
5 施方式或实施例。相反地，提供这些实施方式或实施例的目的是使对本申请的公开内容的理解更加透彻全面。

除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本申请的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施方式或实施例的目的，不是旨在于限制本申
10 请。

本申请的式1~式5所示添加剂可以是采用本领域已知的方法制备得到的，也可以是通过如下方法制备得到的：

两步法制备：

(1) 从通式(1)出发利用亲核环氧化反应制备氟代环氧化合物。



式(1)

式(2)

通式(1)中的X可以四苯基甲氧基、磺酰亚胺、环戊二烯基、叔丁基等具有一定位阻的基团，也可以是醛基、醇基、苄基、氨基、甲硫基、甲酰胺基、甲酰氧基、吡啶基、乙酸胺基等具有一定给电子性的基团。

20 合成路线：取一定量的通式(1)所示化合物溶解在DMF中，使用0.3mol/L过氧化氢或过氧化叔丁醇碱性溶液催化剂，搅拌并逐滴加入上述溶液中，温度维持在80℃左右，反应12h获得通式(2)。

(2) 通式(2)与二氧化碳反应形成氟代饱和环状碳酸酯。

将通式(2)溶解在乙酸乙酯，加入适量的AlCl₃催化剂中，通入二氧化碳，
25 将温度保持在80℃中，反应12h后，加入水将反应温度降至室温，萃取将溶解

在乙酸乙酯的中的目标产物提取，最后通过离心，洗涤，离心获得较纯净的添加剂。

下文将结合具体实施例对本申请做更进一步的详细说明。应当理解，下列实施例仅为示例性地说明和解释本申请，而不应被解释为对本申请保护范围的限制。凡基于本申请上述内容所实现的技术均涵盖在本申请旨在保护的范围内。

下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明，均为常规方法；下述实施例中所用的试剂、材料等，如无特殊说明，均可从商业途径得到。

实施例1-10和对比例1的锂离子电池通过以下步骤制备得到：

10 1) 正极片制备

将正极活性材料钴酸锂 (LiCoO_2)、聚偏氟乙烯 (PVDF)、导电炭黑 (super P) 按照7:1:2的质量比进行混合，加入N-甲基吡咯烷酮 (NMP)，在真空搅拌机作用下搅拌，直至混合体系成均一流动性的正极活性浆料；将正极活性浆料均匀涂覆于10 μm 厚的铝箔的两个表面；将涂覆好的铝箔置于60 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥24h，然后经过辊压、分切得到所需的正极片。

2) 负极片制备

将硅碳负极活性材料、人造石墨、导电炭黑 (SP) 和丁苯橡胶 (SBR) 按照质量比2:6:1:1进行混合，加入去离子水，在真空搅拌机作用下获得负极活性浆料；将负极活性浆料均匀涂覆在8 μm 厚的铜箔的两个表面；将涂覆好的铜箔在室温下晾干，随后转移至60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱干燥24h，然后经过冷压、分切得到负极片。

3) 电解液的制备

在充满氩气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 0.1\text{ppm}$, $\text{O}_2 < 0.1\text{ppm}$)，将EC/DMC按照体积比1:1混合均匀，然后往其中快速加入充分干燥的六氟磷酸锂 (LiPF_6) 形成1mol/L的浓度，溶解后加入占有机溶剂总质量Xwt%的添加剂，混合均匀后制备得到实施例和对比例的电解液。

4) 锂离子电池的制备

将步骤1)的正极片、步骤2)的负极片和隔离膜按照正极片、隔离膜和负极片的顺序层叠设置后,再进行卷绕得到电芯;将电芯置于外包装铝箔中,将步骤3)的电解液注入外包装中,经过真空封装、静置、化成、整形、分选等工序,获得锂离子电池。所述锂离子电池中,电解液的注入量为9.5g,钴酸锂的添加量为35.34g,碳基负极材料和硅基负极材料总质量为13.9g,添加剂的质量与钴酸锂的质量比如表1所示;添加剂的质量与碳基负极材料和硅基负极材料总质量的质量比如表1所示。

5) 性能测试

10 容量保持率: 45°C恒温30min, 1C恒流充电至4.5V, 4.5V恒压充电, 0.3C截止; 0.7C放电至3V。按此充电制度进行充电循环200次, 计算容量保持率。

炉温: 将满电的电池放入试验箱中, 试验箱以5°C/min的升温速率进行升温, 当箱内温度达到130°C±2°C后恒温持续60min, 若达到130°C未失效, 则以1°C/min的速率升温, 直到电池本体温度发生突变。

15 酸度: 对循环200圈后的电池进行拆解, 获得电解液并用甲酸钠滴定电解液中游离的HF酸含量。

实施例11

本实施例的锂离子电池的制备工艺与实施例1大致相同, 不同的是, 电解液的注入量为19.08g。

实施例12

本实施例的锂离子电池的制备工艺与实施例1大致相同, 不同的是, 电解液的注入量为9.5g。

实施例13

本实施例的锂离子电池的制备工艺与实施例1大致相同, 不同的是, 电解

液的注入量为9.54g。

表 1 实施例和对比例的电池的性能测试结果

组别	添加剂及含量	添加剂的质量与正极材料的质量比	添加剂的质量与负极材料的质量比	炉温失效温度℃	容量保持率	酸度 (PPM)
对比例1	FEC/10%	0.027	0.068	132	93.36%	30.5
实施例1	式1所示化合物/10%	0.027	0.068	140	97.15%	3.8
实施例2	式2所示化合物/10%	0.027	0.068	141	95.34%	3.4
实施例3	式3所示化合物/10%	0.027	0.068	142	96.43%	9.2
实施例4	式4所示化合物/10%	0.027	0.068	143	97.26%	3.3
实施例5	式5所示化合物/10%	0.027	0.068	150	96.82%	8.7
实施例6	式1所示化合物/6%	0.0162	0.0408	136	94.80%	4.2
实施例7	式1所示化合物/8%	0.0216	0.0544	138	95.93%	4.0
实施例8	式1所示化合物/12%	0.0324	0.0816	142	96.70%	3.7
实施例9	式1所示化合物/15%	0.0405	0.102	143	96.47%	3.6
实施例10	式1所示化合物/20%	0.054	0.136	145	96.31%	3.3
实施例11	式1所示化合物/4%	0.0216	0.0549	133	93.9%	5.7
实施例12	式1所示化合物/5%	0.0134	0.034	134	94.2%	4.9
实施例13	式1所示化合物/21%	0.0567	0.1441	136	94.1%	9.5

5

从表1的结果显示，实施例1-2的炉温失效温度要比对比例1的高，说明在FEC中引入磺酰亚胺和环戊二烯基后，炉温失效温度明显提升，证明磺酰亚胺和环戊二烯基引起空间位阻的增大可以有效增强电池的热稳定性。实施例3-5的炉温失效温度要比对比例1的高，说明在F元素的邻位引入供电子基团可以有效降低提高邻位氢原子的电子密度，降低其酸性，使其更难脱出形成HF酸，从而提高电池的炉温性能。

10

对循环200圈后的电池进行拆解，获得电解液并用甲酸钠滴定电解液中游离的HF酸含量，结果如表1所示，实施例1-2的HF含量明显低于对比例1中HF酸的含量，说明加入空间位阻大的基团可以阻挡路易斯酸对F和H的进攻。实施例3-5的HF含量明显低于对比例1中HF酸的含量，说明加入供电子基团可以降低FEC脱出氢氟酸的可能性。

图1是对比例1与实施例1-2的电池的循环容量保持率对比图，具体是电池在45°C的循环容量曲线图。从图1中可以看出，当电池循环200圈以后，实施例1和实施例2的容量保持率显著高于对比例1，说明磺酰亚胺和环戊二烯基的引入可以有效防止FEC带来的副反应导致的容量衰退问题。

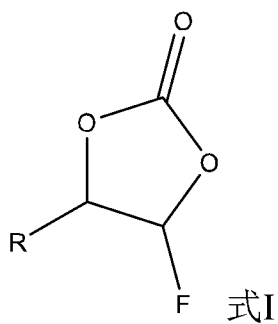
图2是对比例1与实施例1-2的电池循环200圈结束后满电的EIS图。从图2中可以看出，实施例1-2的电池的膜阻抗和传荷阻抗要明显比对比例1的电池的阻抗小，说明磺酰亚胺和环戊二烯基的引入可以形成阻抗更低的SEI膜。

图3是对比例1与实施例3-5的电池的循环容量保持率对比图，具体是电池在45°C的循环容量曲线图。从图3中可以看出，当电池循环200圈以后，实施例3-5的电池的容量保持率均要比对比例1高，说明醛基、甲酰胺基、吡啶基和乙酸胺基在邻碳位置的引入能够通过给电子效应防止其快速分解，提高其循环过程中的容量保持率。

图4是对比例1与实施例3-5的电池循环200圈结束后满电的EIS图。从图4中可以看出，实施例3-5的电池的膜阻抗和传荷阻抗要明显比对比例1的电池的阻抗小，说明醛基、甲酰胺基、吡啶基和乙酸胺基的引入可以形成阻抗更低的SEI膜，同时降低传荷阻抗。

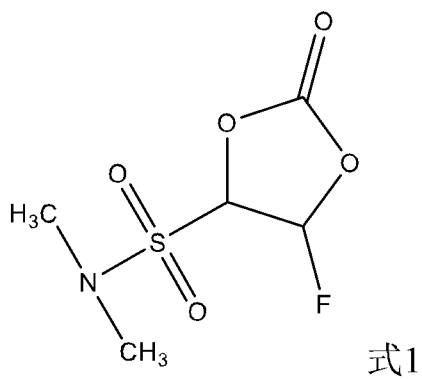
以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

以上所述实施例仅表达了本申请的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本申请专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本申请的保护范围。因此，本申请专利的保护范围应以所附权利要求为准。

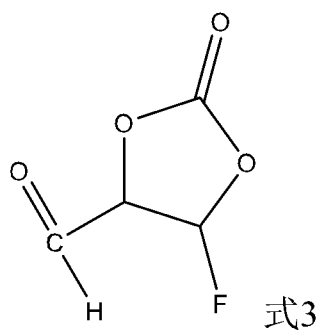
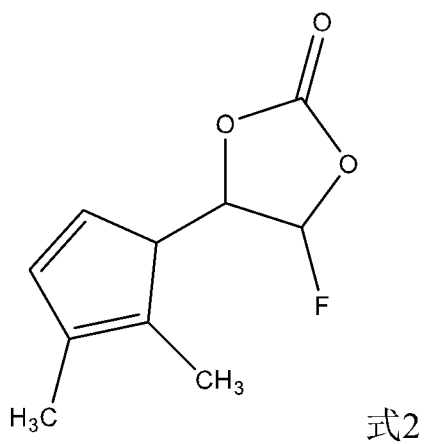


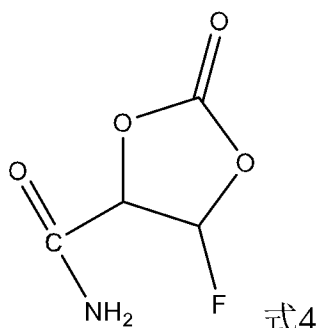
其中，R的定义如权利要求1-5任一项所述。

7.根据权利要求1-6任一项所述的电解液，其中，所述添加剂选自式1~式5所示的化合物中的至少一种：

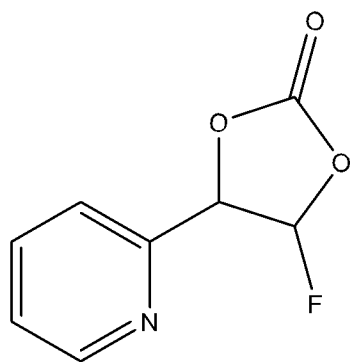


5





式4



式5。

8.根据权利要求1-7任一项所述的电解液，其中，所述电解质锂盐选自六氟磷酸锂（LiPF₆）或者选自六氟磷酸锂（LiPF₆）与下述电解质锂盐中的至少一种的组合：二氟磷酸锂（LiPO₂F₂）、二氟草酸硼酸锂（LiDFOB）、双三氟甲基磺酰亚胺锂、二氟双草酸磷酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、六氟锑酸锂、六氟砷酸锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、二(五氟乙基磺酰)亚胺锂、三(三氟甲基磺酰)甲基锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂。

9.根据权利要求1-8任一项所述的电解液，其中，所述添加剂的重量为所述电解液中有机溶剂总重量的5%~20%。

10.根据权利要求9所述的电解液，其中，所述添加剂的重量为所述电解液中有机溶剂总重量的10%~15%。

11.一种电池，所述电池包括权利要求1-10任一项所述的电解液。

12.根据权利要求11所述的电池，其中，所述电池还包括含有正极活性物质的正极片、含有负极活性物质的负极片、隔离膜；

所述负极活性物质包括碳基负极材料和/或硅基负极材料，所述硅基负极材料选自纳米硅、硅氧负极材料（SiO_x(0<x<2)）或者硅碳负极材料中的至少一种，所述碳基负极材料选自人造石墨、天然石墨、中间相碳微球、硬碳、软碳中的至少一种；

所述正极活性物质选自钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、三元材料中的一种或几种。

13.根据权利要求10或11所述的电池，其中，所述电池满足如下关系中的至少一种：

(1) 若所述正极活性物质为钴酸锂时，电池中添加剂的质量与钴酸锂的质量比在 0.01352-0.1352 范围内；

5 (2) 若所述负极活性物质为碳基负极材料时，电池中添加剂的质量与碳基负极材料的质量比在0.025-0.25范围内；

(3) 若所述负极活性物质为硅基负极材料时，电池中添加剂的质量与硅基负极材料的质量比在0.02-0.3范围内；

10 (4) 若所述负极活性物质为碳基负极材料和硅基负极材料时，电池中添加剂的质量与碳基负极材料和硅基负极材料总质量的质量比在0.034-0.34之间。

权 利 要 求 书

1.一种电解液,其中,所述电解液包括有机溶剂、电解质锂盐以及添加剂;所述添加剂包括R基团改性的氟代碳酸乙烯酯类化合物;所述R基团为位阻基团和/或供电子基团。

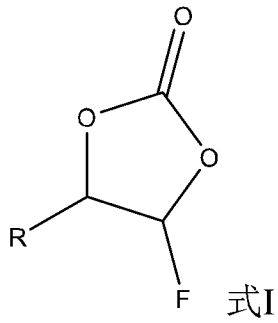
5 2.根据权利要求1所述的电解液,其中,所述R基团选自-CHO、-OH、-NR₁R₂、-S(=O)NR₁R₂、-S(=O)₂NR₁R₂、-CONR₁R₂、-OC(=O)H、-NHCOH、取代或未取代的-S-C₁₋₁₂烷基、取代或未取代的-OC(=O)C₁₋₁₂烷基、取代或未取代的-NHCOC₁₋₁₂烷基、取代或未取代的C₁₋₁₂烷基、取代或未取代的C₆₋₁₂芳基、取代或未取代的C₂₋₁₂烯基、取代或未取代的5-12元杂芳基;若为取代时,取代基为
10 C₁₋₁₂烷基;R₁和R₂相同或不同,彼此独立地选自H、C₁₋₁₂烷基。

3.根据权利要求2所述的电解液,其中,所述R基团选自-CHO、-OH、-NR₁R₂、-S(=O)NR₁R₂、-S(=O)₂NR₁R₂、-CONR₁R₂、-OC(=O)H、-NHCOH、取代或未取代的-S-C₁₋₆烷基、取代或未取代的-OC(=O)C₁₋₆烷基、取代或未取代的-NHCOC₁₋₆烷基、取代或未取代的C₁₋₆烷基、取代或未取代的C₆₋₈芳基、取代或
15 未取代的C₂₋₆烯基、取代或未取代的5-8元杂芳基;若为取代时,取代基为C₁₋₆烷基;R₁和R₂相同或不同,彼此独立地选自H、C₁₋₆烷基。

4.根据权利要求3所述的电解液,其中,所述R基团选自-CHO、-OH、-NR₁R₂、-S(=O)NR₁R₂、-S(=O)₂NR₁R₂、-CONR₁R₂、-OC(=O)H、-NHCOH、取代或未取代的-S-C₁₋₃烷基、取代或未取代的-OC(=O)C₁₋₃烷基、取代或未取代的-NHCOC₁₋₃烷基、取代或未取代的C₃₋₆烷基、取代或未取代的C₆₋₇芳基、取代或
20 未取代的C₃₋₆烯基、取代或未取代的5-6元杂芳基;若为取代时,取代基为C₁₋₃烷基;R₁和R₂相同或不同,彼此独立地选自H、C₁₋₃烷基。

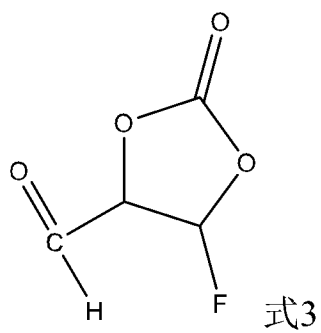
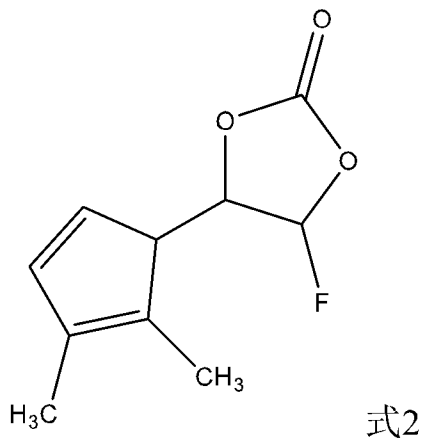
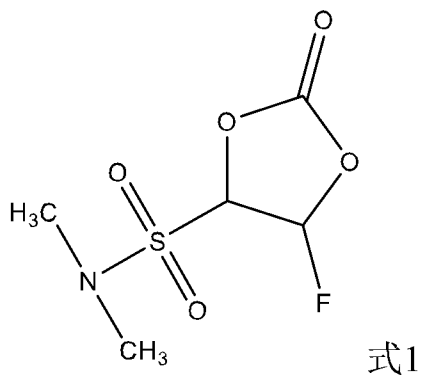
5.根据权利要求1-4任一项所述的电解液,其中,所述R基团选自-CHO、-OH、-NH₂、-S(=O)NH₂、-S(=O)₂N(CH₃)₂、-CONH₂、-OC(=O)H、-NHCOH、
25 -S-CH₃、-OC(=O)CH₃、-NHCOCH₃、叔丁基、苄基、环戊二烯基、吡啶基。

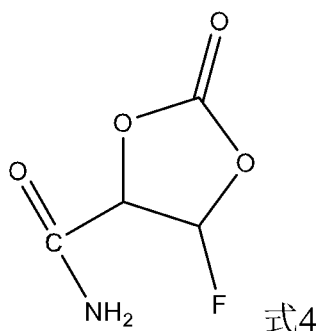
6.根据权利要求1-5任一项所述的电解液,其中,所述添加剂选自具有式I所示的化合物中的至少一种:



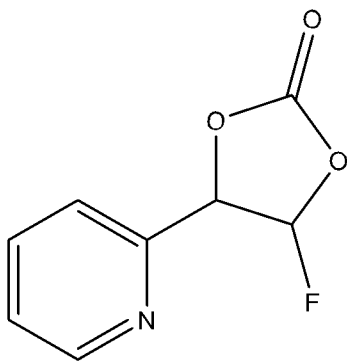
其中，R的定义如权利要求1-5任一项所述。

7.根据权利要求1-6任一项所述的电解液，其中，所述添加剂选自式1~式5所示的化合物中的至少一种：





式4



式5。

8.根据权利要求1-7任一项所述的电解液，其中，所述电解质锂盐选自六氟磷酸锂（LiPF₆）或者选自六氟磷酸锂（LiPF₆）与下述电解质锂盐中的至少一种的组合：二氟磷酸锂（LiPO₂F₂）、二氟草酸硼酸锂（LiDFOB）、双三氟甲基磺酰亚胺锂、二氟双草酸磷酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、六氟锑酸锂、六氟砷酸锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、二(五氟乙基磺酰)亚胺锂、三(三氟甲基磺酰)甲基锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂。

9.根据权利要求1-8任一项所述的电解液，其中，所述添加剂的重量为所述电解液中有机溶剂总重量的5%~20%。

10.根据权利要求9所述的电解液，其中，所述添加剂的重量为所述电解液中有机溶剂总重量的10%~15%。

11.一种电池，所述电池包括权利要求1-10任一项所述的电解液。

12.根据权利要求11所述的电池，其中，所述电池还包括含有正极活性物质的正极片、含有负极活性物质的负极片、隔离膜；

所述负极活性物质包括碳基负极材料和/或硅基负极材料，所述硅基负极材料选自纳米硅、硅氧负极材料（SiO_x(0<x<2)）或者硅碳负极材料中的至少一种，所述碳基负极材料选自人造石墨、天然石墨、中间相碳微球、硬碳、软碳中的至少一种；

所述正极活性物质选自钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、三元材料中的一种或几种。

13.根据权利要求10或11所述的电池，其中，所述电池满足如下关系中的至少一种：

(1) 若所述正极活性物质为钴酸锂时，电池中添加剂的质量与钴酸锂的质量比在 0.01352-0.1352 范围内；

5 (2) 若所述负极活性物质为碳基负极材料时，电池中添加剂的质量与碳基负极材料的质量比在0.025-0.25范围内；

(3) 若所述负极活性物质为硅基负极材料时，电池中添加剂的质量与硅基负极材料的质量比在0.02-0.3范围内；

10 (4) 若所述负极活性物质为碳基负极材料和硅基负极材料时，电池中添加剂的质量与碳基负极材料和硅基负极材料总质量的质量比在0.034-0.34之间。

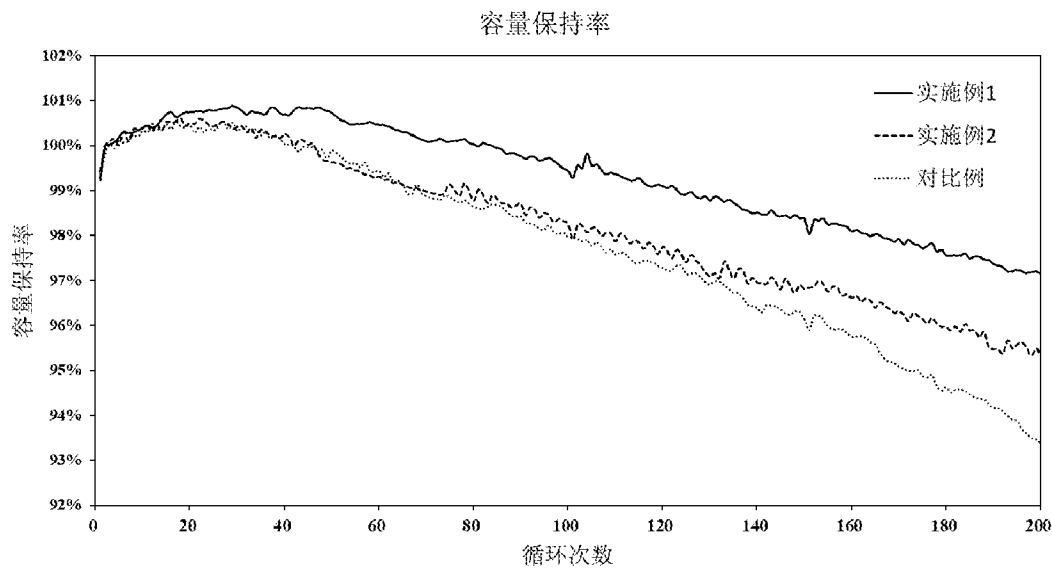


图 1

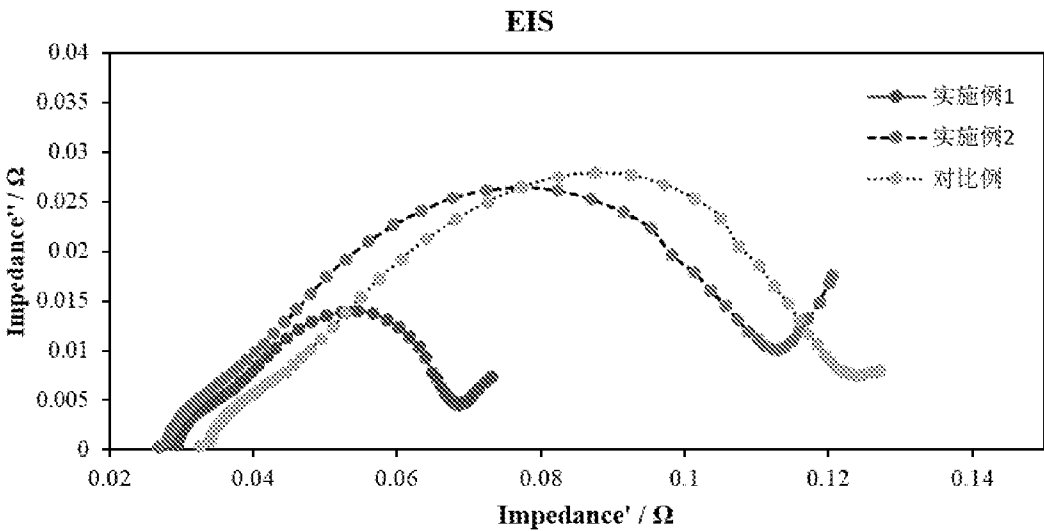


图 2

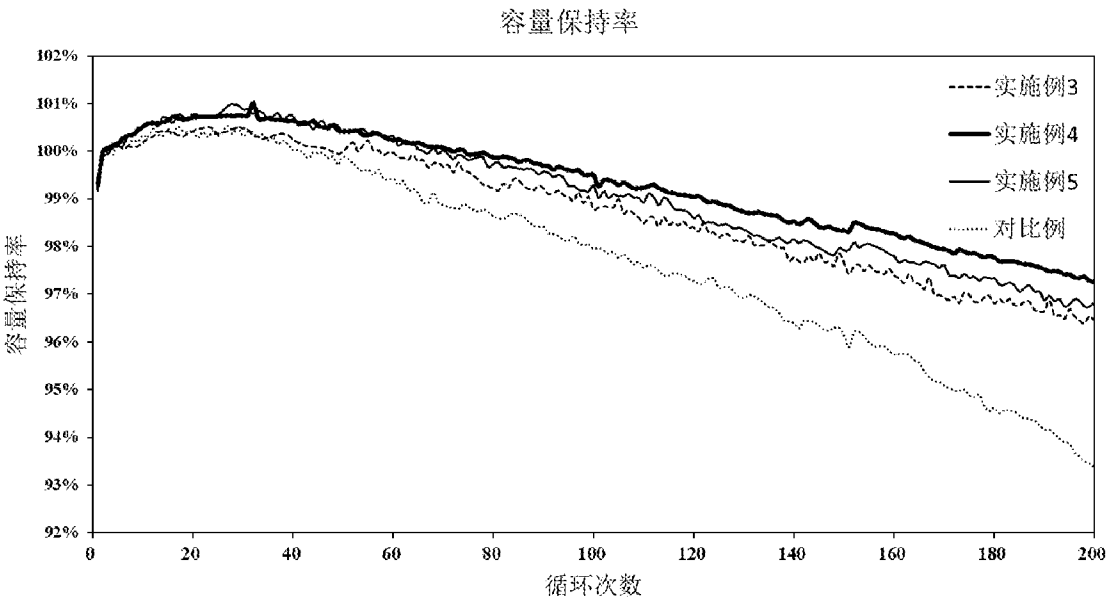


图 3

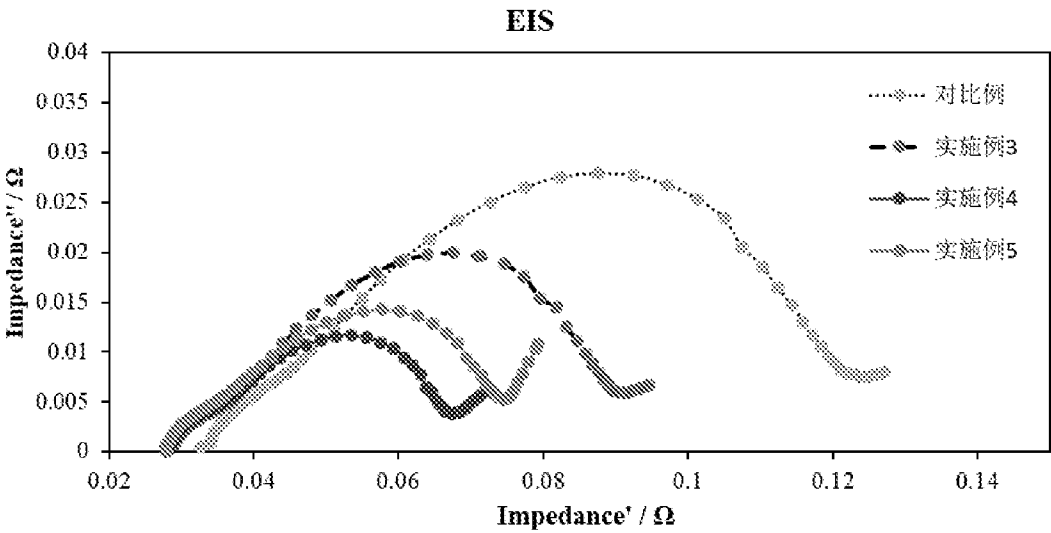


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/103625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; H01M10/42(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)

IPC: 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)

CJFD, CNTXT, ENTXTC, WPABSC, DWPL, STN (REGISTRY, CAPLUS, MARPAT); 珠海冠宇, 刘建奇, 何柳青, 方嘉琳, 李素丽, 电解液, 氟代碳酸乙烯酯, 电池, COSMX, electrolyte, FEC, battery, 结构检索, structural search

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006294403 A (SONY CORP.) 26 October 2006 (2006-10-26) claim 1, and description, paragraphs 0068-0074, 0078, 0086, 0093 and 0100	1-6, 8-13
X	JP 2006338892 A (SONY CORP.) 14 December 2006 (2006-12-14) description, paragraphs 0080-0088, 0094, 0101, 0109 and 0118	1-6, 8-13
X	CN 101826631 A (SONY CORP.) 08 September 2010 (2010-09-08) description, paragraphs 0046-0051, 0235-0239, 0248, 0254, 0260, 0267, 0278, 0284, 0290, 0296, 0307, 0313, 0316 and 0325	1-6, 8-13
X	CN 113097556 A (AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 09 July 2021 (2021-07-09) description, paragraphs 0087 and 0102-0105, and embodiments 9 and 13	1-6, 8-13
X	CN 105917513 A (SONY CORP.) 31 August 2016 (2016-08-31) description, paragraphs 0147-0154, 0521, 2465-2475 and 2550, and embodiments 2A-71, 2A-74 and 2A-77	1-6, 8-13
X	CN 115954543 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 11 April 2023 (2023-04-11) description, paragraphs 0065-0073 and 0077, and embodiment 14	1-6, 8-13



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

18 September 2024

Date of mailing of the international search report

25 September 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2024/103625

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 109326823 A (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 February 2019 (2019-02-12) description, paragraphs 0059, 0067, 0147 and 0154, and embodiments 4 and 15	1-6, 8-13
X	CN 105794034 A (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) 20 July 2016 (2016-07-20) description, paragraphs 0524, 0572 and 0574, and embodiments 31 and 46	1-3, 6, 8, 11
X	CN 110383567 A (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) 25 October 2019 (2019-10-25) description, paragraphs 0405 and 0410-0411, embodiments 1, 3-4, 10 and 11-14, and comparative example 1	1-3, 6, 8, 11
X	CN 112436189 A (GUANGZHOU TINCI MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 March 2021 (2021-03-02) description, paragraphs 0085-0102, and embodiments 1-9	1, 6, 8, 11
A	JP H08306364 A (SONY CORP.) 22 November 1996 (1996-11-22) claims 1-7	1-13
A	US 2020099099 A1 (UCHICAGO ARGONNE, LLC.) 26 March 2020 (2020-03-26) claims 1-14	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2024/103625

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2006294403	A	26 October 2006	JP	4910301	B2	04 April 2012
JP	2006338892	A	14 December 2006	JP	4993159	B2	08 August 2012
CN	101826631	A	08 September 2010	JP	2010182482	A	19 August 2010
				JP	4992919	B2	08 August 2012
				US	2010196764	A1	05 August 2010
				US	9455476	B2	27 September 2016
				EP	2216844	A2	11 August 2010
				EP	2216844	A3	27 October 2010
CN	113097556	A	09 July 2021	None			
CN	105917513	A	31 August 2016	US	2016336614	A1	17 November 2016
				US	10343527	B2	09 July 2019
				KR	20160111378	A	26 September 2016
				KR	102086887	B1	09 March 2020
CN	115954543	A	11 April 2023	None			
CN	109326823	A	12 February 2019	WO	2019024408	A1	07 February 2019
				US	2020168953	A1	28 May 2020
				US	11380937	B2	05 July 2022
				EP	3664211	A1	10 June 2020
				EP	3664211	A4	16 September 2020
				EP	3664211	B1	23 June 2021
CN	105794034	A	20 July 2016	EP	3070777	A1	21 September 2016
				EP	3070777	A4	19 July 2017
				EP	3070777	B1	04 April 2018
				WO	2015083745	A1	11 June 2015
				JPWO	2015083745	A1	16 March 2017
				JP	6123912	B2	10 May 2017
				US	2016293997	A1	06 October 2016
				US	10199685	B2	05 February 2019
CN	110383567	A	25 October 2019	US	2023102163	A1	30 March 2023
				US	11888122	B2	30 January 2024
				US	2020028214	A1	23 January 2020
				US	11489204	B2	01 November 2022
				JPWO	2018179767	A1	07 November 2019
				JP	6863451	B2	21 April 2021
				WO	2018179767	A1	04 October 2018
				EP	3591755	A1	08 January 2020
				EP	3591755	A4	14 April 2021
CN	112436189	A	02 March 2021	WO	2022110709	A1	02 June 2022
JP	H08306364	A	22 November 1996	None			
US	2020099099	A1	26 March 2020	None			

A. 主题的分类

H01M10/0567(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; H01M10/42(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)

IPC: 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))

CJFD,CNXTX,ENTXTC,WPABSC,DWPI,STN(REGISTRY,CAPLUS,MARPAT):珠海冠宇, 刘建奇, 何柳青, 方嘉琳, 李素丽, 电解液, 氟代碳酸乙烯酯, 电池, COSMX, electrolyte, FEC, battery, 结构检索

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
X	JP 2006294403 A (索尼株式会社) 2006年10月26日 (2006 - 10 - 26) 权利要求1, 说明书第0068-0074、0078、0086、0093、0100段	1-6、8-13
X	JP 2006338892 A (索尼株式会社) 2006年12月14日 (2006 - 12 - 14) 说明书第0080-0088、0094、0101、0109、0118段	1-6、8-13
X	CN 101826631 A (索尼公司) 2010年9月8日 (2010 - 09 - 08) 说明书第0046-0051、0235-0239、0248、0254、0260、0267、0278、0284、0290、0296、0307、0313、0316、0325段	1-6、8-13
X	CN 113097556 A (宁德新能源科技有限公司) 2021年7月9日 (2021 - 07 - 09) 说明书第0087、0102-0105段, 实施例9和13	1-6、8-13
X	CN 105917513 A (索尼公司) 2016年8月31日 (2016 - 08 - 31) 说明书第0147-0154、0521、2465-2475、2550段, 实施例2A-71、2A-74和2A-77	1-6、8-13
X	CN 115954543 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2023年4月11日 (2023 - 04 - 11) 说明书第0065-0073、0077段, 实施例14	1-6、8-13
X	CN 109326823 A (深圳新宙邦科技股份有限公司) 2019年2月12日 (2019 - 02 - 12) 说明书第0059、0067、0147、0154段, 实施例4和15	1-6、8-13

☒ 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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

2024年9月18日

国际检索报告邮寄日期

2024年9月25日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

韩卫祥

电话号码 (+86) 010-53962671

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

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
X	CN 105794034 A (大金工业株式会社) 2016年7月20日 (2016 - 07 - 20) 说明书第0524、0572、0574段，实施例31和实施例46	1-3、6、8、11
X	CN 110383567 A (大金工业株式会社) 2019年10月25日 (2019 - 10 - 25) 说明书第0405、0410-0411段，实施例1、3-4、10、11-14和对比例1	1-3、6、8、11
X	CN 112436189 A (广州天赐高新材料股份有限公司) 2021年3月2日 (2021 - 03 - 02) 说明书第0085-0102段，实施例1-9	1、6、8、11
A	JP H08306364 A (索尼株式会社) 1996年11月22日 (1996 - 11 - 22) 权利要求1-7	1-13
A	US 2020099099 A1 (UCHICAGO ARGONNE, LLC) 2020年3月26日 (2020 - 03 - 26) 权利要求1-14	1-13

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2024/103625

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)
JP	2006294403	A	2006年10月26日	JP	4910301	B2	2012年4月4日
JP	2006338892	A	2006年12月14日	JP	4993159	B2	2012年8月8日
CN	101826631	A	2010年9月8日	JP	2010182482	A	2010年8月19日
				JP	4992919	B2	2012年8月8日
				US	2010196764	A1	2010年8月5日
				US	9455476	B2	2016年9月27日
				EP	2216844	A2	2010年8月11日
				EP	2216844	A3	2010年10月27日
CN	113097556	A	2021年7月9日	无			
CN	105917513	A	2016年8月31日	US	2016336614	A1	2016年11月17日
				US	10343527	B2	2019年7月9日
				KR	20160111378	A	2016年9月26日
				KR	102086887	B1	2020年3月9日
CN	115954543	A	2023年4月11日	无			
CN	109326823	A	2019年2月12日	WO	2019024408	A1	2019年2月7日
				US	2020168953	A1	2020年5月28日
				US	11380937	B2	2022年7月5日
				EP	3664211	A1	2020年6月10日
				EP	3664211	A4	2020年9月16日
				EP	3664211	B1	2021年6月23日
CN	105794034	A	2016年7月20日	EP	3070777	A1	2016年9月21日
				EP	3070777	A4	2017年7月19日
				EP	3070777	B1	2018年4月4日
				WO	2015083745	A1	2015年6月11日
				JPWO	2015083745	A1	2017年3月16日
				JP	6123912	B2	2017年5月10日
				US	2016293997	A1	2016年10月6日
				US	10199685	B2	2019年2月5日
CN	110383567	A	2019年10月25日	US	2023102163	A1	2023年3月30日
				US	11888122	B2	2024年1月30日
				US	2020028214	A1	2020年1月23日
				US	11489204	B2	2022年11月1日
				JPWO	2018179767	A1	2019年11月7日
				JP	6863451	B2	2021年4月21日
				WO	2018179767	A1	2018年10月4日
				EP	3591755	A1	2020年1月8日
				EP	3591755	A4	2021年4月14日
CN	112436189	A	2021年3月2日	WO	2022110709	A1	2022年6月2日
JP	H08306364	A	1996年11月22日	无			
US	2020099099	A1	2020年3月26日	无			