

(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 5 月 12 日 (12.05.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/095772 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01) **C07D 497/10** (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/126864

(22) 国际申请日: 2021 年 10 月 28 日 (28.10.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202011209851.9 2020 年 11 月 3 日 (03.11.2020) CN

(71) 申请人: 深圳新宙邦科技股份有限公司(SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市坪山区马峦街道沙坐同富裕工业区, Guangdong 518118 (CN)。

(72) 发明人: 曹朝伟(CAO, Chaowei); 中国广东省深圳市坪山区马峦街道沙坐同富裕工业区, Guangdong 518118 (CN)。王驰(WANG, Chi); 中国广东省深圳市坪山区马峦街道沙坐同富裕工业区, Guangdong 518118 (CN)。陈群(CHEN, Qun); 中国广东省深圳市坪山区马峦街道沙坐同富裕

工业区, Guangdong 518118 (CN)。胡时光(HU, Shiguang); 中国广东省深圳市坪山区马峦街道沙坐同富裕工业区, Guangdong 518118 (CN)。

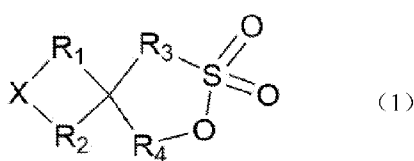
(74) 代理人: 深圳众鼎专利商标代理事务所(普通合伙)(SHENZHEN ZHONGDING INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY); 中国广东省深圳市罗湖区笋岗街道笋岗东路 3012 号中民时代广场 B 座 701, Guangdong 518000 (CN)。

(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,

(54) Title: LITHIUM ION BATTERY NON-AQUEOUS ELECTROLYTE AND LITHIUM ION BATTERY

(54) 发明名称: 一种锂离子电池非水电解液及锂离子电池



(57) Abstract: The present invention belongs to the technical field of new energy, and in particular relates to a lithium ion battery non-aqueous electrolyte and a lithium ion battery. The lithium ion battery non-aqueous electrolyte comprises a non-aqueous organic solvent, a lithium salt, and a spiro compound as represented by structural formula (1), wherein the compound as represented by structural formula (1) has a sulfonate additive to improve the performance characteristic of high temperature storage of the battery, and the compound further has a sulfate additive to improve the high temperature cycling performance of the battery; same is deposited on the surface of the positive electrode to form a passivation film; the X functional group is further cross-linked, so that the coated passivation film is more dense and stable; and the electrochemical performance of the electrode and the storage performance and self-discharge performance of the battery can be effectively improved.

(57) 摘要: 本发明属于新能源技术领域, 特别是涉及一种锂离子电池非水电解液及锂离子电池。锂离子电池非水电解液包括非水有机溶剂、锂盐、如结构式(1)所示的螺环化合物, 结构式(1)所示的化合物具有磺酸酯类添加剂改善电池高温存储的性能特征, 而且还具有硫酸酯类添加剂改善电池高温循环的性能, 在正电极表面沉积成钝化膜, X 官能团进一步发生交联使这层包覆的钝化膜更加致密、稳定, 能够有效地提高电极电化学性能、电池的储存性能及自放电性能。

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))。

一种锂离子电池非水电解液及锂离子电池

技术领域

本发明属于新能源技术领域，特别是涉及一种锂离子电池非水电解液及锂离子电池。

背景技术

近年来，由于锂离子电池具有工作电压高、无记忆效应、长寿命、较宽的工作温度范围及安全性高等特点已经广泛应用于各种便携式电子通讯设备。在国家出台相关新能源汽车产业规划政策背景下，作为新能源电动汽车电源的锂离子电池将迎来需求爆发增长时期。

在非水电解液锂离子电池中，非水电解液作为正负极之间锂离子输送和传导电流的介质，是决定电池性能的关键因素。在首次充电过程中，非水电解液的化合物首先在负极表面发生还原分解反应，产生烷氧基锂、 Li_2CO_3 、磷酸锂等化合物，使负极表面形成钝化膜，该钝化膜称为固体电解液界面膜（SEI）。良好的钝化SEI膜具有热稳定性和化学稳定性，不仅阻止电解液进一步在碳负极表面分解，并且能够允许锂离子自由进出电极的同时阻止溶剂分子穿越，从而抑制溶剂分子共插入对电极的破坏。因此，SEI膜成膜质量决定了锂离子电池的性能。

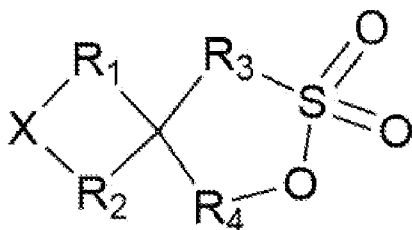
随着锂离子电池在不同领域的广泛应用，市场对锂离子电池各项性能提出更高的要求。科研工作者通过在电解液中添加不同的负极成膜添加剂（如碳酸亚乙烯酯、亚硫酸乙烯酯、1,3-丙烷磺酸内酯）改善SEI膜的质量，从而提高电池的循环寿命和可逆容量等性能。例如，在日本特开2000-123867号公报中提出在电解液中添加碳酸亚乙烯酯能够优先于溶剂分子在负极表面发生还原分解反

应，生成聚烷氧基碳酸锂化合物，在负极表面形成钝化膜，阻止电解液在电极表面进一步分解，改善电池性能的循环性能。但添加碳酸亚乙烯酯后，电池在高温储存过程中容易产生气体，导致电池发生鼓胀。亚硫酸乙烯酯也能起作用，抑制电池初始容量的下降，增大初始放电容量，减少高温放置后的电池膨胀，提高电池的充放电性能及循环次数，但这类化合物在石墨负极界面形成的SEI膜稳定性差，随着循环次数的增加，电极界面电阻逐渐升高，电池的电子极化现象愈来愈严重，从而导致电极的可逆容量迅速降低。以1,3-丙烷磺酸内酯添加剂为代表的高电压添加剂，则是通过在正极表面优先发生氧化反应并在正极表面形成一层致密的钝化膜，从而使正极活性物质和电解液接触、抑制电解液在高电压下发生氧化分解。但目前市场上对锂离子电池的高温存储和循环性能提出更高的要求。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是：提供一种锂离子电池非水电解液及锂离子电池，能够改善高电压锂离子电池的高温循环和高温存储性能，并抑制气胀现象。

为解决上述技术问题，一方面，本发明实施例提供一种锂离子电池非水电解液，包括非水有机溶剂、锂盐、如结构式 1 所示的螺环化合物，



(结构式 1)

其中，结构式 1 中，X 表示氧原子、羧酸酯基、亚硫酸酯基、硫酸酯基、碳酸酯基、取代或无取代的磷酸酯基、取代或无取代的硼酸酯基；

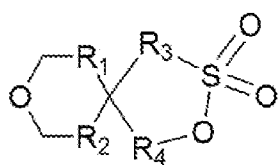
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地选自取代或无取代的 C1-C5 亚烷基。

可选地， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 中至少一个为取代或无取代的 C1-C5 亚烷基，C1-C5

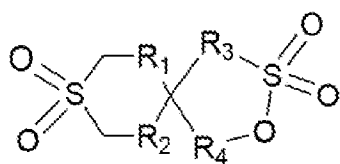
亚烷基的取代基包括卤素取代或无取代的 C1-C20 烷基、卤素取代或无取代的 C2-C20 烯基、卤素取代或无取代的 C2-C20 炔基、卤素取代或无取代的 C3-C20 环烯基、卤素取代或无取代的 C3-C20 杂环基、卤素取代或无取代的 C6-C40 芳基、卤素取代或无取代的 C2-C40 杂芳基或者具有至少一个杂原子的极性官能团中的一种或多种。

可选地, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 中至少一个为取代或无取代的 C1-C5 亚烷基, C1-C5 亚烷基的取代基选自卤素、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、烯烷基、炔烷基、苯基、三甲基硅基、氰基、三氟甲基、四氟乙基、萘基、四氟苯基、吡咯基或吡啶基的一种或多种。

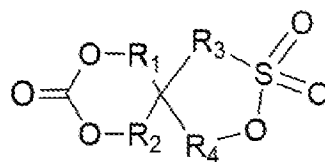
可选地, 所述如结构式 1 所示的环螺环化合物至少包括式 1~7 所示化合物中的一种,



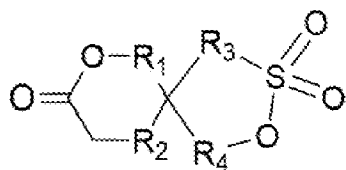
式 1



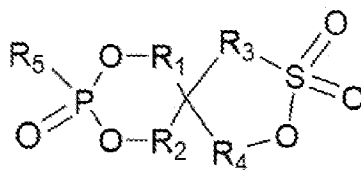
式 2



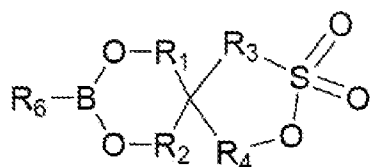
式 3



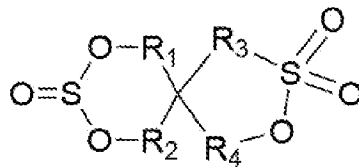
式 4



式 5



式 6



式 7

其中, R_5 、 R_6 各自独立地选自氢原子、卤素、烃基、卤代烃基、含氧烃基、含硅烃基、含氰烃基或含氮烃基。

可选地, R_5 、 R_6 各自独立地选自氢原子、氟原子、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、烯烷基、炔烷基、苯基、三甲基硅基、氰基、三氟甲基、四氟乙基、萘基、四氟苯基、吡咯基或吡啶基。

可选地, 所述结构式 1 所示的化合物在锂离子电池非水电解液中的质量百分比为 0.05%~10%。

可选地, 所述非水电解液还包括 1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1,3-丙烯磺内酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯、硫酸乙烯酯中的一种或多种。

可选地, 所述锂盐选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiPO_2F_2 、 LiDFOB 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 中的一种或多种;

所述非水有机溶剂为环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合物, 所述环状碳酸酯选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯或碳酸丁烯酯中的一种或多种, 所述链状碳酸酯选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯或碳酸甲丙酯中的一种或多种。

另一方面, 本发明实施例提供一种锂离子电池, 其包括正极、负极、设置在所述正极和所述负极之间的隔膜以及电解液, 其中, 所述电解液选自上述的锂离子电池非水电解液。

可选地, 所述正极包括正极活性材料, 所述正极活性材料包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ 中的一种或多种, 其中, M 选自 Al 、 Sr 、 Mg 、 Ti 、 Ca 、 Zr 、 Zn 、 Si 、 Cu 、 V 或 Fe 中的一种或多种, 且 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $x+y+z \leq 1$ 。

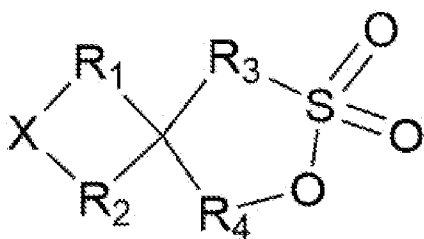
本发明提供的非水电解液中含有结构式 1 所示的化合物, 不仅具有磺酸酯类添加剂改善电池高温存储的性能特征, 而且还具有硫酸酯类添加剂改善电池高温循环的性能。在首次充电过程中, 结构式 1 中的磺酸酯结构能够优先于溶剂分子在正极发生还原分解反应, 其反应产物在正极电极表面形成一层钝化膜, 该钝化膜能够抑制电解液中的溶剂分子进一步分解。磺酸酯结构的 O 原子与 Li^+

间的强烈的配位作用导致结构式 1 中的 1,3-PS (1,3-丙烷磺内酯) 分子五元环断开, Li^+ 得到一个电子后形成阴离子自由基。由于阴离子自由基非常活泼, 反应活性特别高, 进一步生成磺酸锂, 从而在正电极表面沉积成钝化膜, X 官能团进一步发生交联使钝化膜更加致密、稳定, 能够有效地提高电极电化学性能、电池的储存性能及自放电性能。

具体实施方式

为了使本发明所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白, 以下结合实施例, 对本发明进行进一步的详细说明。应当理解, 此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明, 并不用于限定本发明。

本发明实施例提供一种锂离子电池非水电解液, 包括溶剂、锂盐、如结构式 1 所示的螺环化合物,



(结构式 1)

其中, 结构式 1 中, X 表示氧原子、羧酸酯基、亚硫酸酯基、硫酸酯基、碳酸酯基、取代或无取代的磷酸酯基、取代或无取代的硼酸酯基。

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地选自取代或无取代的 C1-C5 亚烷基。

本发明的锂离子电池非水电解液中含有如结构式 1 所示的化合物作为添加剂, 这种非对称的螺环结构化合物具有磺酸酯类添加剂改善电池高温存储的性能特征, 而且还具有硫酸酯类添加剂改善电池高温循环的性能。

其作用机理为: 在首次充电过程中, 结构式 1 中的磺酸酯结构能够优先于溶剂分子在正极发生还原分解反应, 其反应产物在正极电极表面形成一层钝化膜, 该钝化膜能够抑制电解液中的溶剂分子进一步分解。磺酸酯结构的 O 原子与 Li^+ 间的强烈的配位作用导致结构式 1 中的 1,3-PS (1,3-丙烷磺内酯) 分子五

元环断开, Li^+ 得到一个电子后形成阴离子自由基。由于阴离子自由基非常活泼, 反应活性特别高, 进一步生成磺酸锂, 从而在正电极表面沉积成钝化膜。在首次充电过程中, 结构式 1 中的硫酸酯结构可以改善 SEI 膜的组成成分, 延缓 SEI 膜在高温条件下的放热分解, 能协同改善电池的高温循环性能。

X 官能团可选自氧原子、羧酸酯基、亚硫酸酯基、硫酸酯基、碳酸酯基、取代或无取代的磷酸酯基、取代或无取代的硼酸酯基, 这些基团都具有交联活性, 与电解液中的溶剂分子进一步发生交联反应, 使正极电极表面包覆的钝化膜更加致密、稳定, 能够有效地提高电极电化学性能、电池的储存性能及自放电性能。

在一实施例中, 所述结构式 1 所示的螺环化合物为非对称结构, 结构式 1 所示的非对称结构中包含有类似于 1,3-PS 的五元环结构和环状内脂的多元环结构, 能协同改善电池高温循环的性能。

在一实施例中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 中至少一个为取代或无取代的 C1-C5 亚烷基, C1-C5 亚烷基的取代基包括卤素取代或无取代的 C1-C20 烷基、卤素取代或无取代的 C2-C20 烯基、卤素取代或无取代的 C2-C20 炔基、卤素取代或无取代的 C3-C20 环烯基、卤素取代或无取代的 C3-C20 杂环基、卤素取代或无取代的 C6-C40 芳基、卤素取代或无取代的 C2-C40 杂芳基或者至少有一个杂原子的极性官能团中的一种或多种。

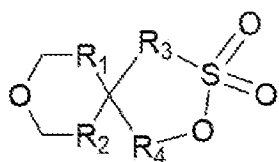
需要说明的是, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地选取亚烷基时, 优选的, 碳原子的数目控制在 5 个以下 (包括 5 个)。碳原子的数目控制在 5 个以下时能够兼顾高温性能。然而在烷基的碳原子数为 6 个以上时, 碳原子数越多, 烷基的相对密度逐渐增大, 对电池的高温性能和抑制气胀产生不利影响。

根据本发明, 碳原子的数目在 5 个以下和 6 个以上时, 都能实现改善 SEI 膜, 改善电池的高温循环性能的效果, 优选的, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地选取亚烷基的碳原子的数目控制在 5 个以下。

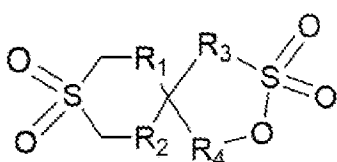
在一实施例中, C1-C5 亚烷基的取代基包括卤素、甲基、乙基、丙基、异丙

基、丁基、叔丁基、烯烃基、炔烃基、苯基、三甲基硅基、氰基、三氟甲基、四氟乙基、萘基、四氟苯基、吡咯基或吡啶基的一种或多种。

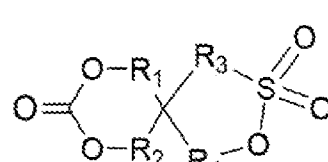
在一实施例中，所述如结构式 1 所示的环螺环化合物至少包括式 1~7 中的一种，



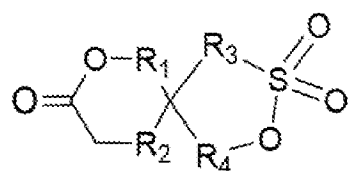
式 1



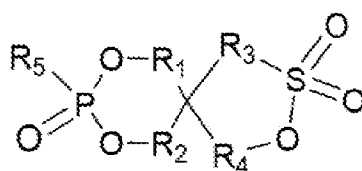
式 2



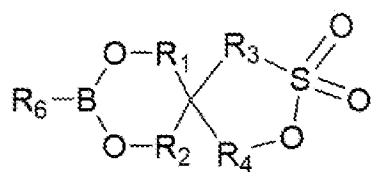
式 3



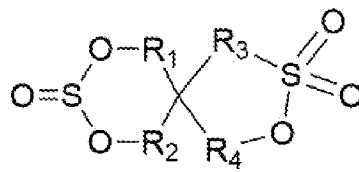
式 4



式 5



式 6

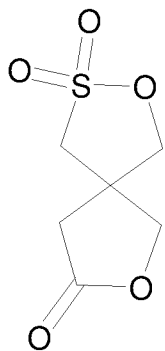


式 7

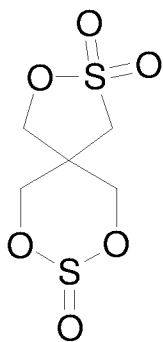
其中， R_5 、 R_6 各自独立地选自氢原子、卤素、烃基、卤代烃基、含氧烃基、含硅烃基、含氰烃基或含氮烃基。

在一实施例中， R_5 、 R_6 各自独立地选自氢原子、氟原子、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、烯烃基、炔烃基、苯基、三甲基硅基、氰基、三氟甲基、四氟乙基、萘基、四氟苯基、吡咯基或吡啶基。

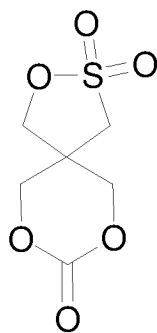
在一实施例中，结构式 1 所示的化合物可以为



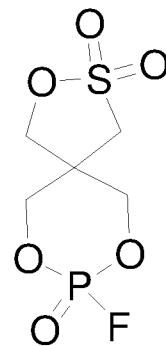
化合物 1



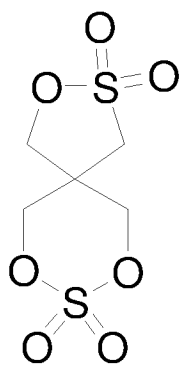
化合物 2



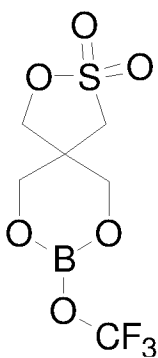
化合物 3



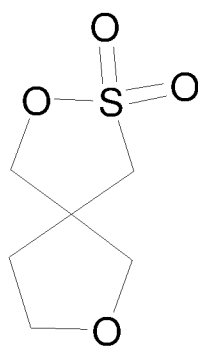
化合物 4



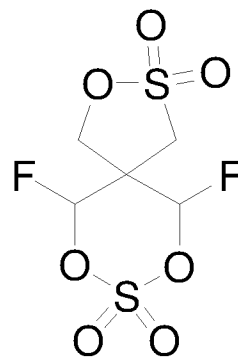
化合物 5



化合物 6



化合物 7



化合物 8

需要说明的是，以上化合物是本发明所要求保护的部分化合物，但不仅限于此，不应理解为对本发明的限制。

在本发明中结构式 1 所示的化合物的添加量并不用于限定本发明。但控制结构式 1 所示的化合物在非水电解液中的含量对于高温性能进一步优化具有有利影响。

在一实施例中，以所述锂离子电池非水电解液的总质量为 100% 计，所述结构式 1 所示的化合物在锂离子电池非水电解液中的质量百分比为 0.05%~10%。具体的，所述结构式 1 所示的化合物的质量百分比可以为 0.05%、0.08%、0.1%、0.5%、0.8%、1%、1.2%、1.5%、1.8%、2%、2.2%、2.5%、2.8%、3%、3.2%、3.5%、3.8%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、7.8%、8%、8.5%、9%、9.5%、10%。

在上述范围内，结构式 1 所示的化合物能够明显改善电池的高温存储性能和高温循环性能，并兼顾无气胀。当结构式 1 所示的化合物的质量百分比低于 0.05% 时，电解液中的结构式 1 含量过低无法在正极电极表面形成完整的钝化膜，

从而难以明显改善非水电解液电池的高温性能，且电池内阻无明显降低。而结构式 1 所示的化合物的质量百分比超过 10.0% 时，正极电极表面容易形成过厚的钝化膜，反而增加电池内阻，而且电池容量保持率明显劣化。

在一实施例中，所述非水电解液中的添加剂还包括 1,3-丙烷磺内酯(1,3-PS)、1,4-丁烷磺内酯 (BS)、1,3-丙烯磺内酯 (PST)、碳酸亚乙烯酯 (VC)、碳酸乙烯亚乙酯 (VEC)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC)、硫酸乙烯酯 (DTD) 中的一种或多种。这些添加剂能够和结构式 1 所示的化合物联合使用，协同作用，在石墨负极表面形成更稳定的 SEI 膜，从而显著提高锂离子电池的循环性能，相对于单独添加结构式 1 所示的化合物能够得到更优异的效果。

以所述锂离子电池非水电解液的总质量为 100% 计，上述添加剂在锂离子电池非水电解液中的质量百分比为 0.05%~10%，优选地，在锂离子电池非水电解液中的质量百分比为 0.2%~5%，更优选地，在锂离子电池非水电解液中的质量百分比为 0.5%~2%。具体的，上述添加剂的质量百分比可以为 0.05%、0.08%、0.1%、0.5%、0.8%、1%、1.2%、1.5%、1.8%、2%、2.2%、2.5%、2.8%、3%、3.2%、3.5%、3.8%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、7.8%、8%、8.5%、9%、9.5%、10%。

在一实施例中，所述非水有机溶剂为环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合物。所述环状碳酸酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯和碳酸丁烯酯中的一种或几种。所述链状碳酸酯包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸甲丙酯中的一种或几种。

本发明方案中对于锂盐没有特殊限制，可采用现有的各种物质。

在一实施例中，所述锂盐选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiPO_2F_2 、 LiDFOB 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 中的一种或多种，优选地，所述锂盐为 LiPF_6 或 LiPF_6 与其他锂盐的混合物。

以所述锂离子电池非水电解液的总质量为 100% 计，所述锂盐在锂离子电池非水电解液中的质量百分比为 0.1~15%。

本发明另一实施例公开了一种锂离子电池，其包括正极、负极、隔膜以及电解液，所述电解液是如上所述的锂离子电池非水电解液。

如现有的，锂离子电池非水电解液中均含有非水有机溶剂以及锂盐，本发明方案中对于溶剂种类和含量没有特殊限制，对于锂盐没有特殊限制，可采用现有的各种物质。

在一实施例中，所述正极包括正极活性材料，所述正极活性材料包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ 中的一种或多种，其中，M 选自 Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si、Cu、V 或 Fe 中的一种或多种，且 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $x+y+z \leq 1$ 。

所述正极还包括有用于引出电流的正极集流体，所述正极活性材料覆盖于所述正极集流体上。

所述负极包括负极活性材料，所述负极活性材料中包括石墨、导电剂、SBR（丁苯橡胶）、CMC（羧甲基纤维素钠）、NMP（N-甲基吡咯烷酮）。

所述负极还包括有用于引出电流的负极集流体，所述负极活性材料覆盖于所述负极集流体上。

在一些实施例中，所述电池正极和所述电池负极之间隔有隔膜，所述隔膜为锂离子电池领域的常规隔膜，这里不再赘述。

以下通过实施例对本发明进行进一步的说明。

实施例 1

本实施例用于说明本发明公开的锂离子电池非水电解液、锂离子电池及其制备方法，包括以下步骤：

1) 非水电解液的制备

将碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）和碳酸甲乙酯（EMC）按质量比为 $\text{EC}:\text{DEC}:\text{EMC}=1:1:1$ 进行混合，然后加入六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）至摩尔浓度为 1mol/L ，以所述非水电解液的总重量为 100% 计，加入 1.0% 的化合物 1。

2) 正极极片的制备

按 93:4:3 的质量比混合正极活性材料锂镍钴锰氧化物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、导电碳黑 Super-P 和粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF),然后将它们分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,混和均匀制备得到锂离子电池得到正极浆料。正极将浆料均匀涂布在正极集流体铝箔的两面上,经过烘干、压延和真空干燥,然后进行切边、裁片、分条后,用超声波焊机焊上铝制引出线后得到正极极片,正极极片的厚度在 120-150 μm 之间。

3) 负极极片的制备

按 94:1:2.5:2.5 的质量比混合负极活性材料人造石墨,导电剂导电碳黑 Super-P,粘结剂丁苯橡胶(SBR)和增稠剂羧甲基纤维素(CMC),然后将它们分散在去离子水中,得到负极浆料。将浆料涂布在铜箔的两面上,经过烘干、压延和真空干燥,然后进行切边、裁片、分条后,用超声波焊机焊上镍制引出线后得到负极极片,负极极片的厚度在 120-150 μm 之间。

4) 电芯的制备

在上述制备得到的正极片和负极片之间放置厚度为 20 μm 的锂电池三层隔膜,将正极极片、负极极片和隔膜组成的三明治结构进行卷绕,再将卷绕体压扁后放入铝箔包装袋,在 75 $^{\circ}\text{C}$ 下真空烘烤 48h,得到待注液的电芯。

5) 电芯的注液和化成

在露点控制在-40 $^{\circ}\text{C}$ 以下的手套箱中,将上述制备的电解液注入到干燥后的电芯中,真空封装、静置 24h,然后按照以下步骤进行首次充电的常规化成:0.05C 恒流充电 180min,0.2C 恒流充电至 3.95V,二次真空封口,然后进一步以 0.2C 的电流恒流充电至 4.2V,常温搁置 24hr 后,以 0.2C 的电流恒流放电至 3.0V,得到一种 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /人造石墨锂离子电池。

实施例 2~15

按实施例 1 中所描述的方法制备电池,其不同之处在于:所述非水电解液的制备步骤中加入的化合物添加剂种类及含量不同,具体请参见表 1。

对比例 1

按实施例 1 中所描述的方法制备电池，其不同之处在于：

所述非水电解液的制备步骤中未加入 1.0%的化合物 1。

对比例 2~7

按实施例 1 中所描述的方法制备电池，其不同之处在于：所述非水电解液的制备步骤中加入的化合物添加剂种类及含量不同，具体请参见表 1。

表 1

实施例/对比例	结构式 1 所示的添加剂及含量	其他添加剂及含量
实施例 1	化合物 1:1.0%	-
实施例 2	化合物 2:1.0%	-
实施例 3	化合物 3:1.0%	-
实施例 4	化合物 4:1.0%	-
实施例 5	化合物 5:1.0%	-
实施例 6	化合物 6:1.0%	-
实施例 7	化合物 7:1.0%	-
实施例 8	化合物 8:1.0%	-
实施例 9	化合物 5: 0.1%	-
实施例 10	化合物 5: 2%	-
实施例 11	化合物 5: 3%	-
实施例 12	化合物 5: 5%	-
实施例 13	化合物 5: 1.0%	FEC: 1.0%
实施例 14	化合物 5: 1.0%	VEC: 1.0%
实施例 15	化合物 5: 1.0%	VC: 1.0%
对比例 1	-	-
对比例 2	-	FEC: 1.0%
对比例 3	-	VEC: 1.0%
对比例 4	-	VC: 1.0%
对比例 5	-	1,3PS: 1.0%
对比例 6	-	1,3PTS:1.0%
对比例 7	-	DTD: 1.0%

性能测试

为了验证本发明的锂离子电池电极的性能，下面对上述实施例 1~15 和对比

例 1~7 制备的锂离子电池进行相关的性能测试。具体测试方法如下：

1) 高温循环性能测试：

在 45℃ 下，将化成后的电池用 1C 恒流恒压充至 4.2V (LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂/人造石墨电池)，再恒压充电至电流下降至 0.02C，然后以 1C 的电流恒流放电至 3.0V，如此充/放电 N 次循环，计算第 500 次循环后容量的保持率，以评估其高温循环性能。

45℃1C 循环 500 次容量保持率计算公式如下：

第 500 次循环容量保持率 (%) = 第 500 次循环放电容量 / 第 1 次循环放电容量 × 100%。

2) 高温储存性能测试

将化成后的锂离子电池在常温下用 1C 恒流恒压充至 4.2V (LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂/人造石墨电池)，测量电池初始放电容量及初始电池厚度，然后在 60℃ 环境中储存 30 天后，以 1C 放电至 3V，测量电池的保持容量和恢复容量及储存后电池厚度。

计算公式如下：

电池容量保持率 (%) = 保持容量 / 初始容量 × 100%；

电池容量恢复率 (%) = 恢复容量 / 初始容量 × 100%；

厚度膨胀率 (%) = (储存后电池厚度 - 初始电池厚度) / 初始电池厚度 × 100%。

实施例 1-15 及对比例 1-7 的性能测试结果如表 2 所示。

表 2

实施例/对比例	45℃/1C 循环 500 次容量保持率	60℃ 存储 30 天		
		容量保持率	容量恢复率	厚度膨胀率
实施例 1	73.9%	84.6%	89.9%	9.8%
实施例 2	82.7%	85.7%	90.0%	7.6%
实施例 3	83.0%	86.0%	90.4%	7.2%
实施例 4	83.8%	84.8%	91.7%	8.5%
实施例 5	83.3%	84.1%	91.9%	7.6%

实施例 6	75.5%	86.2%	89.1%	7.8%
实施例 7	74.8%	85.0%	91.3%	8.5%
实施例 8	75.6%	84.6%	90.2%	6.8%
实施例 9	82.4%	89.1%	90.8%	10.10%
实施例 10	84.4%	90.5%	92.1%	8.6%
实施例 11	83.5%	89.3%	91.0%	9.8%
实施例 12	82.0%	88.8%	89.7%	10.1%
实施例 13	85.5%	92.2%	95.1%	7.8%
实施例 14	84.8%	92.0%	94.3%	8.5%
实施例 15	85.0%	91.9%	95.1%	8.4%
对比例 1	70.2%	69.6%	70.8%	19.2%
对比例 2	80.0%	79.2%	82.1%	29%
对比例 3	82.8%	79.6%	83.3%	12.6%
对比例 4	83.5%	78.7%	83.5%	26.1%
对比例 5	71.1%	81.4%	88.5%	8.1%
对比例 6	70.5%	82.5%	89.9%	7.5%
对比例 7	75.4%	81.7%	88.1%	9.5%

根据表 2 中实施例 1~实施例 12 的数据可知,相比于对比例 1-7,实施例 1~实施例 12 中加入了结构式 1 所示的化合物,得到的锂电池具有较好的高温循环和高温存储性能,且根据厚度膨胀率数据可以看出,加入了结构式 1 所示的化合物后产气少,改善了电池的高温性能,减少了在高温放置后的电池鼓胀,提高电池的充放电性能及循环次数。

根据表 2 中实施例 5、实施例 9-实施例 12 的数据可知,在非水电解液中添加 0.1%或 5%的化合物 5 相比添加 1%、2%或 3%的化合物 5 制备得到的锂离子电池,其高温性能略有劣化,说明添加量过少或过多都会导致锂离子电池的高温性能有劣化趋势。

根据表 2 中实施例 13~实施例 15 中数据可知,相比于实施例 10 中单独加入结构式 1 所示的化合物,当非水电解液中同时加入结构式 1 所示的化合物和 FEC (或 VEC、VC) 时, FEC 能够和结构式 1 所示的化合物联合使用,协同作用,在石墨负极表面形成更稳定的 SEI 膜,使得锂离子电池具有良好的高温性能和

高温存储性能，显著提高锂离子电池的循环性能。

对比例 1 中没有加入任何添加剂，结合实验数据可以看到，不加入任何添加剂时，会影响 SEI 膜的致密程度和稳定性，会影响锂离子电池的充放电性能及循环性能，其高温循环和高温存储性能不理想，且电池产气较多。

对比分析对比例 2~对比例 4 的实验数据，可以看出，对比例 2~对比例 4 的锂离子电池虽然具有较好的高温循环性能，但是其高温存储性能较差，电池产气严重，电池鼓胀严重。对比例 2 中加入了氟代碳酸乙烯酯 (FEC)，对比例 3 中加入了碳酸乙烯亚乙酯 (VEC)，对比例 4 中加入了碳酸亚乙烯酯 (VC)，这些物质作为添加剂能够优先于溶剂分子在负极表面发生还原分解反应，生成聚烷氧基碳酸锂化合物，在负极表面形成钝化膜，阻止电解液在电极表面进一步分解，改善电池性能的循环性能。但是添加 FEC、VEC 或 VC 后，电池在高温储存过程中容易产生气体，导致电池鼓胀严重。

对比分析对比例 5~对比例 7 的实验数据，可以看出，对比例 5~对比例 7 中的锂离子电池具有较好的高温存储性能，且产气少，电池鼓胀不严重，但是其高温循环性能较差。这是由于对比例 5 中加入的 1,3-丙烷磺内酯 (1,3-PS)，对比例 6 中加入的 1,3-丙烯磺内酯 (PST) 和对比例 7 中加入的硫酸乙烯酯 (DTD) 作为添加剂时，能够抑制电池初始容量的下降，增大初始放电容量，减少高温存储后的电池膨胀，提高电池的充放电性能及循环次数，但是在石墨负极界面形成的 SEI 膜稳定性差，随着循环次数的增加，电极界面电阻逐渐升高，电池的电子极化现象愈来愈严重，从而导致电极的可逆容量迅速降低，降低电池的高温循环性能。

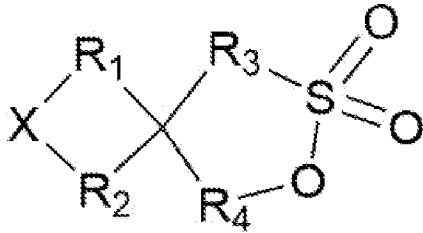
通过实施例与对比例的对比发现，电解液中添加结构式 1，或同时添加结构式 1 和本申请其他的添加剂时，电池的高温循环性能和高温存储性能均表现优异。

以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明

的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种锂离子电池非水电解液，其特征在于，包括非水有机溶剂、锂盐、如结构式 1 所示的螺环化合物，



(结构式 1)

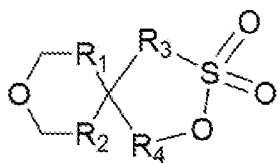
其中，结构式 1 中，X 表示氧原子、羧酸酯基、亚硫酸酯基、硫酸酯基、碳酸酯基、取代或无取代的磷酸酯基、取代或无取代的硼酸酯基；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地选自取代或无取代的 C1-C5 亚烷基。

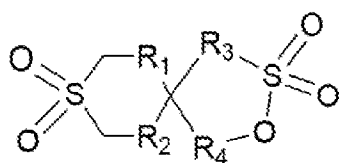
2、如权利要求 1 所述的锂离子电池非水电解液，其特征在于， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 中至少一个为取代或无取代的 C1-C5 亚烷基，C1-C5 亚烷基的取代基包括卤素取代或无取代的 C1-C20 烷基、卤素取代或无取代的 C2-C20 烯基、卤素取代或无取代的 C2-C20 炔基、卤素取代或无取代的 C3-C20 环烯基、卤素取代或无取代的 C3-C20 杂环基、卤素取代或无取代的 C6-C40 芳基、卤素取代或无取代的 C2-C40 杂芳基或者具有至少一个杂原子的极性官能团中的一种或多种。

3、如权利要求 2 所述的锂离子电池非水电解液，其特征在于，C1-C5 亚烷基的取代基选自卤素、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、烯烷基、炔烷基、苯基、三甲基硅基、氰基、三氟甲基、四氟乙基、萘基、四氟苯基、吡咯基或吡啶基的一种或多种。

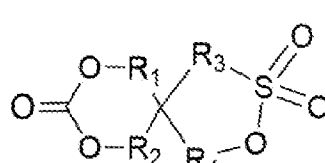
4、如权利要求 1 所述的锂离子电池非水电解液，其特征在于，所述如结构式 1 所示的螺环化合物至少包括式 1~7 中的一种，



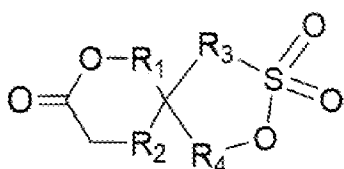
式 1



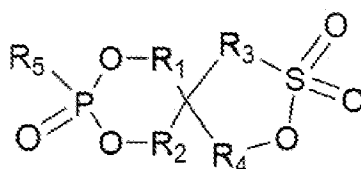
式 2



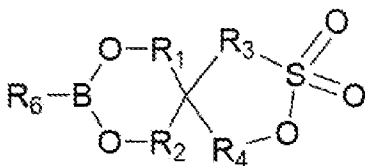
式 3



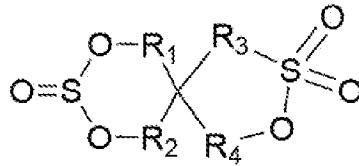
式 4



式 5



式 6



式 7

其中, R_5 、 R_6 各自独立地选自氢原子、卤素、烃基、卤代烃基、含氧烃基、含硅烃基、含氟烃基或含氮烃基。

5、如权利要求 4 所述的锂离子电池非水电解液, 其特征在于, R_5 、 R_6 各自独立地选自氢原子、氟原子、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、烯烃基、炔烃基、苯基、三甲基硅基、氰基、三氟甲基、四氟乙基、萘基、四氟苯基、吡咯基或吡啶基。

6、如权利要求 1 所述的锂离子电池非水电解液, 其特征在于, 所述结构式 1 所示的化合物在锂离子电池非水电解液中的质量百分比为 0.05%~10%。

7、如权利要求 1 所述的锂离子电池非水电解液, 其特征在于, 所述非水电解液还包括 1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1,3-丙烯磺内酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯、硫酸乙烯酯中的一种或多种。

8、如权利要求 1 所述的锂离子电池非水电解液, 其特征在于, 所述锂盐选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiPO_2F_2 、 LiDFOB 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 中的一种或多种；

所述非水有机溶剂为环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合物，所述环状碳酸酯选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯或碳酸丁烯酯中的一种或多种，所述链状碳酸酯选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯或碳酸甲丙酯中的一种或多种。

9、一种锂离子电池，其包括正极、负极、设置在所述正极和所述负极之间的隔膜以及电解液，其特征在于，所述电解液是如权利要求 1~8 中任一项所述的锂离子电池非水电解液。

10、如权利要求 9 所述的锂离子电池，其特征在于，所述正极包括正极活性材料，所述正极活性材料包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ 中的一种或多种，其中，M 选自 Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si、Cu、V 或 Fe 中的一种或多种，且 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $x+y+z \leq 1$ 。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/126864

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)n; C07D 497/10(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI; IEEE; 螺环, 双环, 二环, 螺键, 不对称, 非对称, 磺酸酯, 磺酞酯, 磺内酯, 硫酸酯, 碳酸酯, 羧酸酯, 磷酸酯, 硼酸酯, 电解液, 电解质, 电池, SEI, spiro, ring, cyclic, loop, daisy 1w chain, bond, asymmetric, sulfate?, sulfonate?, sulfite?, sultone, carbonate, carboxylic, phosphate, borate, ester, electrolyte, battery, cell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104466246 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 25 March 2015 (2015-03-25) description paragraphs 28-115	1-10
Y	CN 106252710 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 21 December 2016 (2016-12-21) description paragraphs 71-161	1-10
Y	CN 110444804 A (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 November 2019 (2019-11-12) description, paragraphs 27-57	1-10
Y	CN 111048831 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 21 April 2020 (2020-04-21) description paragraphs 47-131	1-10
Y	CN 109627256 A (ZHUHAI SMOOTHWAY ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 16 April 2019 (2019-04-16) description, paragraphs 3-5	1-10
Y	CN 109950621 A (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 June 2019 (2019-06-28) description paragraphs 34-72	1-10



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

22 December 2021

Date of mailing of the international search report

25 January 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/CN2021/126864

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104466246	A	25 March 2015	JP	6376875	B2	22 August 2018
				CN	104466246	B	30 July 2019
				KR	20150033445	A	01 April 2015
				EP	2851990	A1	25 March 2015
				US	2015086861	A1	26 March 2015
				JP	2015065155	A	09 April 2015
				KR	101718062	B1	20 March 2017
				EP	2851990	B1	23 August 2017
				US	9263766	B2	16 February 2016
CN	106252710	A	21 December 2016	US	2016359196	A1	08 December 2016
				CN	106252710	B	26 February 2021
				KR	20160144123	A	16 December 2016
				CN	112768747	A	07 May 2021
				US	2019067741	A1	28 February 2019
				US	10141608	B2	27 November 2018
CN	110444804	A	12 November 2019	CN	110444804	B	12 February 2021
				WO	2019210559	A1	07 November 2019
CN	111048831	A	21 April 2020	US	2020119398	A1	16 April 2020
				KR	20200041135	A	21 April 2020
CN	109627256	A	16 April 2019	None			
CN	109950621	A	28 June 2019	WO	2019119765	A1	27 June 2019
				EP	3731325	A1	28 October 2020
				US	2020313237	A1	01 October 2020
				EP	3731325	A4	20 January 2021

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/126864

A. 主题的分类 H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)n; C07D 497/10(2006.01)n 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) WPI; EPDOC; CNPAT; CNKI; IEEE: 螺环, 双环, 二环, 螺键, 不对称, 非对称, 磺酸酯, 磺酞酯, 磺内酯, 硫酸酯, 碳酸酯, 羧酸酯, 磷酸酯, 硼酸酯, 电解液, 电解质, 电池, SEI, sprio, ring, cyclic, loop, daisy 1w chain, bond, asymmetric, sulfate?, sulfonate?, sulfite?, sultone, carbonate, carboxylic, phosphate, borate, ester, electrolyte, battery, cell		
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
Y	CN 104466246 A (三星SDI株式会社) 2015年3月25日 (2015 - 03 - 25) 说明书第28-115段	1-10
Y	CN 106252710 A (SK新技术株式会社) 2016年12月21日 (2016 - 12 - 21) 说明书第71-161段	1-10
Y	CN 110444804 A (深圳新宙邦科技股份有限公司) 2019年11月12日 (2019 - 11 - 12) 说明书第27-57段	1-10
Y	CN 111048831 A (SK新技术株式会社) 2020年4月21日 (2020 - 04 - 21) 说明书第47-131段	1-10
Y	CN 109627256 A (珠海市赛纬电子材料股份有限公司) 2019年4月16日 (2019 - 04 - 16) 说明书第3-5段	1-10
Y	CN 109950621 A (深圳新宙邦科技股份有限公司) 2019年6月28日 (2019 - 06 - 28) 说明书第34-72段	1-10
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2021年12月22日		国际检索报告邮寄日期 2022年1月25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		授权官员 周文娟 电话号码 86-10-53961467

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/126864

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	104466246	A	2015年3月25日	JP	6376875	B2	2018年8月22日
				CN	104466246	B	2019年7月30日
				KR	20150033445	A	2015年4月1日
				EP	2851990	A1	2015年3月25日
				US	2015086861	A1	2015年3月26日
				JP	2015065155	A	2015年4月9日
				KR	101718062	B1	2017年3月20日
				EP	2851990	B1	2017年8月23日
				US	9263766	B2	2016年2月16日
CN	106252710	A	2016年12月21日	US	2016359196	A1	2016年12月8日
				CN	106252710	B	2021年2月26日
				KR	20160144123	A	2016年12月16日
				CN	112768747	A	2021年5月7日
				US	2019067741	A1	2019年2月28日
				US	10141608	B2	2018年11月27日
CN	110444804	A	2019年11月12日	CN	110444804	B	2021年2月12日
				WO	2019210559	A1	2019年11月7日
CN	111048831	A	2020年4月21日	US	2020119398	A1	2020年4月16日
				KR	20200041135	A	2020年4月21日
CN	109627256	A	2019年4月16日	无			
CN	109950621	A	2019年6月28日	WO	2019119765	A1	2019年6月27日
				EP	3731325	A1	2020年10月28日
				US	2020313237	A1	2020年10月1日
				EP	3731325	A4	2021年1月20日