

(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
2023 年 5 月 11 日 (11.05.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/078043 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/48 (2006.01) **H01M 10/0525** (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/124720

(22) 国际申请日: 2022 年 10 月 11 日 (11.10.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111290697.7 2021 年 11 月 2 日 (02.11.2021) 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: 贾文杰 (JIA, Wenjie); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号, Fujian 352100 (CN)。陈亭枫 (CHEN, Tingfeng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号, Fujian 352100 (CN)。魏奕民 (WEI, Yimin); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号, Fujian 352100 (CN)。王少飞

(WANG, Shaofei); 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, 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, 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,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING REFERENCE ELECTRODE, REFERENCE ELECTRODE, METHOD FOR PREPARING THREE-ELECTRODE BATTERY, AND THREE-ELECTRODE BATTERY

(54) 发明名称: 用于制备参比电极的方法、参比电极、用于制备三电极电池的方法、三电极电池

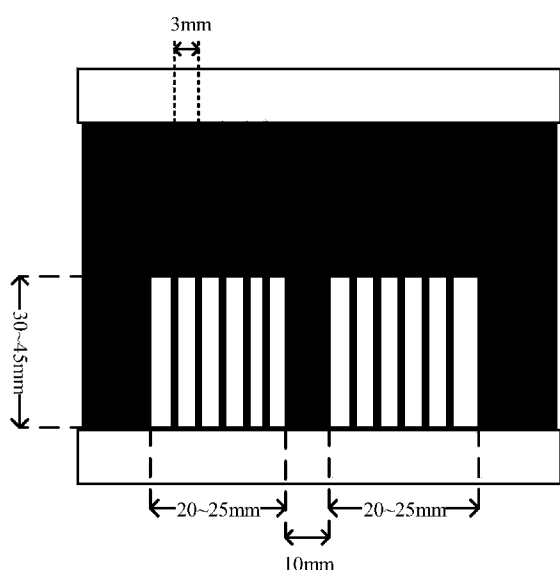


图 2

(57) Abstract: The present application provides a method for preparing a reference electrode, the reference electrode, a method for preparing a three-electrode battery, and the three-electrode battery. The method comprises: providing a copper wire in which a surface insulating layer is removed in advance; providing a slurry comprising lithium titanate; and applying the slurry onto the surface of the copper wire. The copper wire has a diameter of 40 μm -60 μm , and optionally 44 μm -50 μm . The application thickness is 5 μm -50 μm , optionally 7 μm -20 μm , and further optionally 8 μm -15 μm .

(57) 摘要: 本申请提供了用于制备参比电极的方法、参比电极、用于制备三电极电池的方法、三电极电池。其中, 方法包括: 提供预先去除表面绝缘层的铜丝; 提供包含钛酸锂的浆料; 将浆料涂布于铜丝的表面; 其中, 铜丝的直径为 40 μm ~60 μm , 可选地为 44 μm ~50 μm ; 涂布厚度为 5 μm ~50 μm , 可选地为 7 μm ~20 μm , 进一步可选地为 8 μm ~15 μm 。

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))。

用于制备参比电极的方法、参比电极、用于制备三电极电池的方法、三电极电池

5

相关申请的交叉引用

[0001] 本申请要求享有于 2021 年 11 月 02 日提交的名称为“用于制备参比电极的方法、参比电极、用于制备三电极电池的方法、三电极电池”的中国专利申请 202111290697.7 的优先权，该申请的全部内容通过引用并入本文中。

10

技术领域

[0002] 本申请涉及锂电池技术领域，尤其涉及一种用于制备参比电极的方法、参比电极、用于制备三电极电池的方法、三电极电池。

15

背景技术

20

[0003] 近年来，随着锂离子电池的应用范围越来越广泛，锂离子电池广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、军事装备、航空航天等多个领域。随着工作时间的增长，锂离子电池的容量会有所衰减。在电池设计和研究的过程中，需要独立地分析正极和负极对电池容量变化产生的影响。在全电池中引入参比电极，能够分别测量电池中正极和负极相对于参比电极的电位和阻抗，从而实现在充放电过程中对正负极性能的监测。

[0004] 但是，现有的参比电极存在电位不稳定、寿命短的问题，无法监测电池的长期循环性能。因此，现有的参比电极仍有待改进。

25

发明内容

[0005] 本申请是鉴于上述课题而进行的，其目的在于，提供一种具有稳定电位、长寿命的参比电极，以实现对电池的长期循环性能的监测。

30

[0006] 为了达到上述目的，本申请提供了用于制备参比电极的方法、参比电极、用于制备三电极电池的方法、三电极电池。

35

[0007] 本申请的第一方面提供了一种用于制备参比电极的方法，包括：提供预先去除表面绝缘层的铜丝，该铜丝固定于支撑件；提供包含钛酸锂的浆料；将浆料涂布于铜丝的表面；其中，铜丝的直径为 $40\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ ，可选地为 $44\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ；涂布速度为 $0.5\text{mm/s}\sim 10\text{mm/s}$ ，可选地为 $1\text{mm/s}\sim 5\text{mm/s}$ ；涂布厚度为 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ，可选地为 $7\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ ，进一步可选地为 $8\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 。

[0008] 由此，本申请通过控制铜丝直径、涂布的厚度和速度在合适的范围

内，从而使得包含钛酸锂的浆料均匀地包覆于铜丝表面，并且使钛酸锂包覆层的厚度在合适的范围内，进而得到直径、钛酸锂包覆层厚度适当的参比电极。根据本申请的方法制备的参比电极，具有电位稳定、寿命长的优点，将其应用于三电极锂离子电池，能够长期监测电池的循环性能。

5 [0009] 在本申请任意实施方式中，提供预先去除表面绝缘层的铜丝，包括：将铜丝的两端固定于具有镂空部位的支撑件上，以使铜丝部分处于镂空部位；将支撑件部分浸泡于浓硫酸中，以使预设长度的铜丝暴露于浓硫酸；清洗铜丝。

10 [0010] 该实施方式中，用浓硫酸对铜丝表面进行处理，能够更充分地去去除铜丝表面的绝缘层，从而使铜丝具有良好的导电性以及和浆料的结合力。并且，支撑件可以有效地支撑起为微米级的铜丝，镂空部分避免了浓硫酸沿着铜丝与支撑件间隙爬坡，从而能够确保铜丝浸泡高度的一致性。

15 [0011] 在本申请任意实施方式中，清洗铜丝包括：用等离子清洗法处理铜丝。用等离子清洗法处理铜丝，能够减小铜丝的表面张力，从而更利于浆料的涂布。

[0012] 在本申请任意实施方式中，预设长度为 10mm~30mm。铜丝中去除绝缘层部分的长度在合适的范围内，更便于参比电极的加工和三电极电池的组装。

20 [0013] 在本申请任意实施方式中，涂布的长度为 10mm~30mm。涂布的长度在合适的范围内，能够更好地控制涂布的速度和厚度，从而使钛酸锂包覆层的厚度更均匀。

25 [0014] 在本申请任意实施方式中，上述提供包含钛酸锂的浆料，包括：将钛酸锂、粘结剂、导电剂与有机溶剂混合均匀，从而得到浆料。浆料中包含粘结剂、导电剂，能够提高钛酸锂与铜丝的结合性能以及参比电极的导电性能，从而使参比电极具备长寿命，且不会影响电池的循环性能。

30 [0015] 在本申请任意实施方式中，基于浆料的总质量，钛酸锂的质量分数为 85wt%~93wt%，粘结剂的质量分数为 3wt%~7wt%，导电剂的质量分数为 4wt%~8wt%。可选地，钛酸锂与粘结剂、导电剂的质量比为 90:5:5。控制粘结剂和导电剂与钛酸锂的质量比在合适的范围内，能使钛酸锂包覆层不易脱落、导电性良好的同时，含有足够的钛酸锂，从而使参比电极具有长期稳定的电位以及更长的寿命。

35 [0016] 在本申请任意实施方式中，浆料的固含量为 20wt%~50wt%，可选地为 30wt%~40wt%。浆料的固含量控制在上述合适的范围内，能够保证浆料均匀、紧密地包覆在铜丝表面，从而进一步保证参比电极具有长寿命和稳定的电位。

[0017] 在本申请任意实施方式中，支撑件为铜箔，铜箔的厚度为 20 μ m~30 μ m。

[0018] 镂空部位为 N 个矩形，矩形的长为 20mm~25mm，矩形的宽为 30mm~45mm，N 个矩形之间的距离为 10mm~15mm，其中，N 为 ≥ 2 的整

数。

[0019] 具有多个镂空矩形的铜箔可以有效支撑微米级的铜丝，避免铜丝松垮、缠绕、打结。此外，在后续涂布工序，具有多个镂空矩形的铜箔可增大铜丝张力，还可将铜丝的正面与背面同时涂覆，有利于提高涂布的均匀性。

5 [0020] 在本申请任意实施方式中，支撑件由聚四氟乙烯制成，支撑件的厚度为 2mm~5mm。

[0021] 镂空部位为 M 个矩形，矩形的长为 20mm~25mm，矩形的宽为 30mm~45mm，M 个矩形之间的距离为 10mm~15mm，其中，M 为 ≥ 1 的整数。

10 [0022] 由聚四氟乙烯制成的支撑件可以有效支撑微米级的铜丝，避免铜丝松垮、缠绕、打结。此外，在后续涂布工序，由聚四氟乙烯制成的支撑件可增大铜丝张力，还可将铜丝的正面与背面同时涂覆，有利于提高涂布的均匀性。

15 [0023] 在本申请任意实施方式中，将铜丝的两端固定于具有镂空部位的支撑件上，包括：将多根铜丝以 3mm~5mm 的间隔距离固定于支撑件上，以使铜丝部分处于镂空部位。铜丝之间的间距控制在合适的范围内，可以防止铜丝之间相互粘连，从而保证浆料能够均匀地涂覆于铜丝表面。

20 [0024] 本申请的第二方面还提供一种参比电极，包括铜丝以及包覆于铜丝表面的钛酸锂层，铜丝的直径为 40 μm ~60 μm ，可选地为 44 μm ~50 μm ；钛酸锂层的厚度为 5 μm ~50 μm ，可选地为 7 μm ~20 μm ，进一步可选地为 8 μm ~15 μm 。

25 [0025] 根据本申请的参比电极中，铜丝具有合适的直径、钛酸锂层的厚度合适，能够充分发挥铜丝良好的导电性和钛酸锂电位稳定、锂离子扩散系数高的优点，并且能够使参比电极具有合适的体积。本申请的参比电极具有电位稳定、寿命长的优点，将其应用于三电极电池，能够长期监测电池的循环性能。

30 [0026] 在本申请任意实施方式中，参比电极的直径为 50 μm ~150 μm ，可选地为 50 μm ~80 μm ，进一步可选地为 65 μm ~80 μm 。控制钛酸锂包覆铜丝制备的参比电极的直径在上述合适的范围内，既能够避免参比电极对活性锂传输的影响，也不会导致正负极极片出现严重压痕而导致局部析锂的问题。

35 [0027] 本申请的第三方面提供一种三电极电池，包括电极组件，电极组件包括根据本申请第一方面的方法制备的参比电极，或者根据申请第二方面的参比电极，以及第一正极极片、第二正极极片、负极极片，第一正极极片、参比电极、负极极片、第二正极极片依次间隔排列，第一正极极片与参比电极之间、负极极片与参比电极之间、负极极片与第二正极极片之间分别设置有隔离膜。

[0028] 本申请的三电极电池包括本申请提供据本申请第一方面的方法制备的参比电极，或者根据本申请第二方面的参比电极，因而至少具有与参比电极相同的优势。

[0029] 本申请的第四方面提供一种用于制备根据本申请第三方面的三电极电池的方法，包括：组装三电极电池，包括将电极组件封装、真空注液化成等，从而得到组装后的三电极电池；激活参比电极，包括在对组装后的三电极电池搁置、化成后，通过正极以 $5\mu\text{A}\sim 10\mu\text{A}$ 的电流对参比电极充电至预设的截止电压，再以 $5\mu\text{A}\sim 10\mu\text{A}$ 的电流对参比电极放电 40~50% 的嵌锂容量，以激活参比电极。

[0030] 由于钛酸锂具有稳定电位，可以通过正极以 $5\mu\text{A}\sim 10\mu\text{A}$ 的电流对参比电极充电至预设的截止电压，再以 $5\mu\text{A}\sim 10\mu\text{A}$ 的电流对参比电极放电，从而将参比电极激活并保证参比电极的稳定性。这样，能够大幅减小激活参比电极的时间，从而提高三电极电池的制备效率。

[0031] 在本申请任意实施方式中，截止电压通过正极材料相对于参比电极的电压平台确定。如此，能够更高效地对参比电极嵌锂，从而保证参比电极稳定性。

附图说明

[0032] 图 1 是本申请一实施方式的电极组件的示意图。

[0033] 图 2 是本申请一实施方式的铜丝及支撑件的示意图。

[0034] 图 3 是本申请实施例 1 对应的电池小倍率充放电测试的时间-电压曲线图。

[0035] 图 4 是本申请对比例 8 对应的电池小倍率充放电测试的时间-（负极-参比电压）曲线图。

[0036] 图 5 是本申请实施例 1 对应的参比电极寿命测试的循环圈数-（负极-参比电压）曲线图。

[0037] 图 6 是本申请对比例 8 对应的参比电极寿命测试的循环圈数-电压曲线图。

[0038] 附图标记说明：

[0039] 10 电极组件；11 第一正极极片；12 参比电极；13 负极极片；14 第二正极极片；15 隔离膜。

具体实施方式

[0040] 以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的用于制备参比电极的方法、参比电极、用于制备三电极电池的方法、三电极电池的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

[0041] 本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围

的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

[0042] 如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

[0043] 如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

[0044] 如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

[0045] 如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

[0046] 如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或 B”表示“A，B，或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A 为真（或存在）并且 B 为假（或不存在）；A 为假（或不存在）而 B 为真（或存在）；或 A 和 B 都为真（或存在）。

[0047] 在电池设计和研究的过程中，需要独立地分析正极和负极对电池容量变化产生的影响。在全电池中引入参比电极，能够分别测量全电池中正极和负极相对于参比电极的电位和阻抗，从而实现在充放电过程中对正负极性能的监测。

[0048] 目前较多的参比电极主要由铜丝或者铜片用电化学方法镀锂制成，或者由条状的铜基材涂覆钛酸锂制成。

[0049] 发明人研究发现，传统的铜丝或者铜片镀锂制得的参比电极，其表面的锂金属会与电解液发生反应，从而导致金属锂包覆层的消耗。参比电极表面锂金属的消耗不仅会导致参比电极的寿命较短，还会导致电位不稳定。由此，传统的铜丝或者铜片镀锂制得的参比电极只能实现对电池性能的短期监测。此外，传统的铜丝或者铜片镀锂制得的参比电极在使用前需要经过时间较长的充电镀锂过程，以激活参比电极，这也造成了时间成本的浪费。

[0050] 发明人经大量的实验和研究，发现钛酸锂材料具有稳定的电位，且放点电位非常平坦，可以满足对参比电极的要求。并且，钛酸锂几乎不与电解液反应，不会在电池循环过程中被消耗而导致参比电极失效。此外，钛酸锂具有高的锂离子扩散系数，可达 $2 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ ，锂离子具有很好的迁移性。钛酸锂还具有“零应变性”，晶体在嵌入或脱出锂离子时晶格常数和体积变化都很小（小于 1%）能够避免由于电极材料的来回伸缩而导致结构的破坏，从而提高电极的循环性能和使用寿命。

[0051] 但是，目前钛酸锂包覆的参比电极多是使用传统涂布法将钛酸锂浆料涂布于铜箔上，从而形成钛酸锂包覆层。这种涂布方法不仅难以控制钛酸锂包覆层的厚度，而且难以对宽度较小的铜箔进行涂布，导致参比电极的形状过宽，从而阻碍电解液中锂离子的传输，对电池界面造成不可逆损伤。另外，传统涂布法涂布而得的钛酸锂包覆层与铜箔的结合力不强，容易在使用过程中脱落。由条状的铜基材涂覆钛酸锂制成的参比电极形状不仅自身寿命短，还会影响电池的循环性能。

[0052] 基于此，发明人经过大量实验研究，提供了一种用于制备参比电极的方法、参比电极、用于制备三电极电池的方法、三电极电池。

[0053] 本申请提供的参比电极可适用于对锂离子电池进行短期或长期循环性能监测的场景，尤其是对长期循环性能正负极状态变化监测的场景。基于上述场景，本申请提供的参比电极可作为电池组件的部件，用于制备三电极或多电极电池。具体地，该电池可以为三电极单层叠片电池，三电极多层叠片电池，四电极或四电极以上的多电极单层叠片电池，四电极或四电极以上的多电极多层叠片电池，三电极软包电池，四电极或四电极以上的多电极软包电池

用于制备参比电极的方法

[0054] 本申请的一个实施方式中，本申请提出了一种用于制备参比电极的方法，包括：提供预先去除表面绝缘层的铜丝，该铜丝固定于支撑件；提供包含钛酸锂的浆料；将浆料涂布于铜丝的表面。

[0055] 其中，铜丝的直径为 $40\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ ，可选地为 $44\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ ；涂布速度为 $0.5\text{mm/s} \sim 10\text{mm/s}$ ，可选地为 $1\text{mm/s} \sim 5\text{mm/s}$ ， $1\text{mm/s} \sim 4\text{mm/s}$ ， $1.5\text{mm/s} \sim 4\text{mm/s}$ ， $2\text{mm/s} \sim 3\text{mm/s}$ ；涂布厚度为 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ ，可选地为 $7\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ ， $7\mu\text{m} \sim 18\mu\text{m}$ ， $8\mu\text{m} \sim 18\mu\text{m}$ ，进一步可选地为 $8\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 。

[0056] 未经处理的铜丝表面包覆了一层聚合物绝缘层，为了发挥铜丝的导电性，需要将聚合物绝缘层去除。去除聚合物绝缘层的方法有多种，例如可以使用砂纸打磨或浓硫酸浸泡，再进行清洗，在此不作限制。

[0057] 在一个示例中，可以将铜丝固定于支撑件上，并将支撑件固定于涂布立架上，用手持夹辊自上而下地以所述涂布速度对铜丝进行涂布。具体地，可以通过控制涂布速度、浆料的用量和固含量、涂布的次数来控制涂布的厚度在本申请方法的范围内。容易理解的，由铜丝制备参比电极的方式可以有多种，本示例是由铜丝制备参比电极的一种实现方式，仅是为了解释本申

请，而不是为了限制本申请。

[0058] 并非意在受限于任何理论或解释，发明人发现，将体积较小的铜丝与钛酸锂复合制成参比电极，既能够发挥钛酸锂电位稳定、锂离子扩散系数高等优势，又能够改善参比电极的导电性，弥补钛酸锂导电性差的缺点。

5 [0059] 进一步地，经发明人研究发现，参比电极的体积过大会使得正负极极片出现明显的压痕，并且正负极极片被参比电极遮挡的部分无法嵌锂，导致脱出的活性锂无法及时嵌入而产生析锂现象，从而影响电池的循环性能和循环寿命。控制钛酸锂包覆铜丝制备的参比电极的直径在上述合适的范围内，既能够避免参比电极对活性锂传输的影响，也不会导致正负极极片出现压痕的问题。

10 [0060] 更进一步地，发明人经大量实验发现，钛酸锂包覆层的厚度也是影响参比电极性能的重要因素。钛酸锂包覆层过厚时，有可能会局部刺穿隔膜，造成正负极与参比之间短路的风险；钛酸锂包覆层过薄时，钛酸锂的嵌锂量过低，会导致参比电极寿命短。

15 [0061] 鉴于此，发明人反复试验，发现涂布速度过快，容易拉伸柔韧的铜丝，使其失去张力变的松弛，浆料容易在松弛弯曲的铜丝上形成液滴，凝固后容易扎破隔膜成为短路点；涂布速度过慢则容易使得铜丝上的浆料变干，不利于涂布。涂布厚度则会直接影响最后形成的钛酸锂包覆层的厚度。对 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 的铜丝以本申请方法中的涂布速度及涂布厚度进行涂布，能够得到包覆均匀且包覆层厚度合适的参比电极。具体地，以本申请的涂布速度以及涂布厚度对铜丝进行涂布，干燥后可以得到直径为 $50\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ 、 $65\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ 的参比电极。

20 [0062] 根据本申请的方法制备的参比电极，使用预先去除表面绝缘层的铜丝，能够使包含钛酸锂的浆料更紧密地包覆在铜丝表面。本申请的方法控制铜丝直径、涂布的速度和厚度在合适的范围内，从而使得包含钛酸锂的浆料均匀地包覆于铜丝表面，并且使钛酸锂包覆层的厚度在合适的范围内，进而得到直径、钛酸锂包覆层厚度适当的参比电极。根据本申请的方法制备的参比电极，具有电位稳定、寿命长的优点，将其应用于三电极电池，能够长期监测电池的循环性能。

25 [0063] 在一些实施方式中，提供预先去除表面绝缘层的铜丝，可以包括：将铜丝的两端固定于具有镂空部位的支撑件上，以使铜丝部分处于镂空部位；将支撑件部分浸泡于浓硫酸中，以使预设长度的铜丝暴露于浓硫酸；清洗铜丝。

30 [0064] 该实施方式中，固定铜丝的方法可以有多种，例如可以用粘接剂将铜丝固定于支撑件或者用限位构件将铜丝固定于支撑件，在此不作特别限定。在一个示例中，可以用双面胶将铜丝的两端固定于支撑件上。支撑件可以由具有一定强度的、不与铜丝反应、不会被浓硫酸腐蚀而破坏力学性能的材料制成，例如，支撑件可以为铜箔、聚四氟乙烯 PTFE 等。

35 [0065] 预设长度可以根据制备的参比电极的规格或者所要制备的电池的规格

进行调整，在此不作限定。支撑件部分浸泡于浓硫酸中的时间可以根据铜丝表面的绝缘层的去除情况确定，在一个示例中，浸泡时间可以为40min~60min。

[0066] 清洗铜丝的方法可以有多种，例如，可以用去离子水冲洗，再用无水乙醇超声清洗。

[0067] 该实施方式中，将铜丝固定于支撑件，用浓硫酸对铜丝表面进行处理，能够更充分地去掉铜丝表面的绝缘层，从而使铜丝具有良好的导电性以及浆料的结合力。并且，支撑件可以有效地支撑起为微米级的铜丝，镂空部分避免了浓硫酸沿着铜丝与支撑件间隙爬坡，从而能够确保铜丝浸泡高度的一致性。

[0068] 在一些实施方式中，清洗铜丝可以包括：用等离子清洗法处理铜丝。具体地，可以用去离子水冲洗铜丝后，用无水乙醇超声清洗，再用等离子清洗法处理铜丝。

[0069] 用等离子清洗法处理铜丝，能够减小铜丝的表面张力，从而更利于浆料在铜丝表面的铺展。

[0070] 在一些实施方式中，上述预设长度可为10mm~30mm，10mm~20mm，10mm~18mm，12mm~18mm，15mm~18mm。

[0071] 铜丝中去除绝缘层部分的长度在合适的范围内，更便于参比电极的加工和三电极电池的组装。

[0072] 本申请的方法中，还可以控制涂布的长度。涂布的长度可以根据制备的参比电极的规格或者所要制备的电池的规格进行调整，在此不作限定。具体地，涂布的长度可以小于或等于上述预设的长度。

[0073] 在一些实施方式中，涂布的长度可为10mm~30mm，10mm~20mm，10mm~18mm，12mm~18mm，15mm~18mm。

[0074] 涂布的长度与去除绝缘层部分的长度保持一致，能够在激活参比电极时，保证锂离子充分地嵌入钛酸锂，从而避免形成金属锂。并且，涂布的长度在合适的范围内，能够更好地控制涂布的速度和厚度，从而使钛酸锂包覆层的厚度更均匀。

[0075] 在一些实施方式中，上述提供包含钛酸锂的浆料可以包括：将钛酸锂、粘结剂、导电剂与有机溶剂混合均匀，从而得到浆料。

[0076] 粘结剂可以包括聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。上述有机溶剂可以为N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

[0077] 该实施方式制备的浆料中包含粘结剂、导电剂，能够提高钛酸锂与铜丝的结合性能以及参比电极的导电性能，从而使参比电极具备长寿命，且不会影响电池的循环性能。

[0078] 在一些实施方式中，基于浆料的总质量，钛酸锂的质量分数为

85wt%~93wt%，粘结剂的质量分数为 3wt%~7wt%，导电剂的质量分数为 4wt%~8wt%。可选地，钛酸锂与粘结剂、导电剂的质量比为 90:5:5。

[0079] 浆料中的钛酸锂含量过低，意味着可嵌入的活性锂较少，参比电极的寿命较短；钛酸锂含量过高，则粘结剂与导电剂的含量相对较低，从而导致浆料粘度不够，无法与铜丝紧密结合，以及包覆层导电性差，增大嵌锂难度。控制粘结剂和导电剂与钛酸锂的质量比在合适的范围内，能使钛酸锂包覆层不易脱落、导电性良好的同时，含有足够的钛酸锂，从而使参比电极具有长期稳定的电位以及更长的寿命。

[0080] 在一些实施方式中，浆料的固含量可为 20wt%~50wt%，20wt%~45wt%，25wt%~45wt%，30wt%~45wt%，30wt%~40wt%，30wt%~35wt%。

[0081] 浆料的固含量过低，会导致浆料的粘度不足，从而无法涂覆于铜丝表面。浆料的固含量过高，会导致浆料的粘度过大，很容易团聚形成液滴，从而无法将铜丝均匀覆盖，进而形成局部不良，甚至会造成局部短路。浆料的固含量控制在上述合适的范围内，能够保证浆料均匀、紧密地包覆在铜丝表面，从而进一步保证参比电极具有长寿命和稳定的电位。

[0082] 在一些实施方式中，支撑件可以为铜箔，铜箔的厚度可为 20 μ m~30 μ m。

[0083] 镂空部位可为 N 个矩形，矩形的长可为 20mm~25mm，矩形的宽可为 30mm~45mm，N 个矩形之间的距离可为 10mm~15mm，其中，N 可为 ≥ 2 的整数。

[0084] 具有多个镂空矩形的铜箔可以有效支撑微米级的铜丝，将支撑件部分浸泡于浓硫酸中时，能够避免浓硫酸沿着铜丝与铜箔间隙爬坡，确保铜丝浸泡高度的一致性。N 个矩形之间的留白区起到承重作用，支撑铜箔的中央部位，可以避免铜丝松垮、缠绕、打结。此外，在后续涂布工序，具有多个镂空矩形的铜箔可增大铜丝张力，还可将铜丝的正面与背面同时涂覆，有利于提高涂布的均匀性。

[0085] 在一些实施方式中，支撑件由聚四氟乙烯制成，支撑件的厚度为可 2mm~5mm。

[0086] 镂空部位可为 M 个矩形，矩形的长可为 20mm~25mm，矩形的宽可为 30mm~45mm，M 个矩形之间的距离可为 10mm~15mm，其中，M 可为 ≥ 1 的整数。

[0087] 聚四氟乙烯的强度较高，由聚四氟乙烯制成的支撑件可以只具有一个镂空矩形。将支撑件部分浸泡于浓硫酸中时，能够避免浓硫酸沿着铜丝与铜箔间隙爬坡，确保铜丝浸泡高度的一致性。当支撑件上具有数量大于 1 的矩形时，矩形之间的留白区起到承重作用，支撑铜箔的中央部位，可以避免铜丝松垮、缠绕、打结。此外，在后续涂布工序，由聚四氟乙烯制成的支撑件可增大铜丝张力，还可将铜丝的正面与背面同时涂覆，有利于提高涂布的均匀性。

[0088] 在一些实施方式中，将铜丝的两端固定于具有镂空部位的支撑件上，可以包括：将多根铜丝以 3mm~5mm 的间隔距离固定于支撑件上，以使铜丝部分处于镂空部位。

[0089] 铜丝之间的间距控制在合适的范围内，可以防止铜丝之间相互粘连，从而保证浆料能够均匀地涂覆于铜丝表面。

参比电极

[0090] 本申请第二方面的一个实施方式中，还提供了一种参比电极，包括铜丝以及包覆于铜丝表面的钛酸锂层。铜丝的直径为 40 μ m~60 μ m，可选地为 44 μ m~50 μ m。钛酸锂层的厚度为 5 μ m~50 μ m，可选地，钛酸锂层的厚度为 7 μ m~20 μ m、7 μ m~18 μ m、8 μ m~18 μ m，8 μ m~15 μ m。

[0091] 根据本申请的参比电极中，铜丝具有合适的直径、钛酸锂层的厚度合适，能够充分发挥铜丝良好的导电性和钛酸锂电位稳定、锂离子扩散系数高的优点，并且能够使参比电极具有合适的体积。本申请的参比电极具有电位稳定、寿命长的优点，将其应用于三电极电池，能够长期监测电池的循环性能。

[0092] 在一些实施方式中，参比电极的直径可为 50 μ m~150 μ m，50 μ m~140 μ m，50 μ m~120 μ m，50 μ m~80 μ m，65 μ m~80 μ m。

[0093] 参比电极的体积过大会使得正负极极片出现明显的压痕，并且正负极极片被参比电极遮挡的部分无法嵌锂，导致脱出的活性锂无法及时嵌入而产生析锂现象，从而影响电池的循环性能和循环寿命。控制钛酸锂包覆铜丝制备的参比电极的直径在上述合适的范围内，既能够避免参比电极对活性锂传输的影响，也不会导致正负极极片出现压痕的问题。

[0094] 容易理解的，本申请第二方面任一实施方式的参比电极可通过本申请第一方面任一实施方式的方法制备得到。

三电极电池

[0095] 本申请的第三方面的一个实施方式中，还提供一种三电极电池，包括电极组件。通常情况下，电极组件包括正极极片、负极极片、参比电极、电解质和隔离膜。如图 1 所示，第一正极极片 11、参比电极 12 负极极片 13 以及第二正极极片 14 依次间隔排列，第一正极极片 11 与参比电极 12 之间、负极极片 13 与参比电极 12 之间、负极极片 13 与第二正极极片 14 之间分别设置有隔离膜 15，从而构成电极组件 10。

[0096] 在电池充放电过程中，活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。参比电极在充放电过程中对正负极性能进行监测。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。隔离膜设置在正极极片和参比电极、负极极片和参比电极之间，主要起到防止正负极短路的作用，同时可以使离子通过。

[0097] [正极极片]

[0098] 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的正极膜层，所述正极膜层包括本申请第一方面的正极活性材料。

[0099] 作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。在一些实施方式中，正极膜层可设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者上。

5 [00100] 在一些实施方式中，所述正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

15 [00101] 在一些实施方式中，正极活性材料可采用本领域公知的用于电池的正极活性材料。作为示例，正极活性材料可包括以下材料中的至少一种：橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。其中，锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物（如 LiCoO_2 ）、锂镍氧化物（如 LiNiO_2 ）、锂锰氧化物（如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 ）、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物（如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM333）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM523）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM211）、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM622）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM811）、锂镍钴铝氧化物（如 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）及其改性化合物等中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂（如 LiFePO_4 （也可以简称为 LFP））、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂（如 LiMnPO_4 ）、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料中的至少一种。

25 [00102] 在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，所述粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

[00103] 在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，所述导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

35 [00104] 在一些实施方式中，可以通过以下方式制备正极极片：将上述用于制备正极极片的组分，例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮）中，形成正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到正极极片。

[00105] [负极极片]

[00106] 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膜层，所述负极膜层包括负极活性材料。

[00107] 作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，负极膜层设置在负极集流体相对的两个表面上。

5 [00108] 在一些实施方式中，所述负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在
10 高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

[00109] 在一些实施方式中，负极活性材料可采用本领域公知的用于电池的
15 负极活性材料。作为示例，负极活性材料可包括以下材料中的至少一种：人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料和钛酸锂等。所述硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅氮复合物以及硅合金中的至少一种。所述锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物以及锡合金中的至少一种。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池负极活性材料的传统材料。这些负极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

20 [00110] 在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括粘结剂。所述粘结剂可选自丁苯橡胶（SBR）、聚丙烯酸（PAA）、聚丙烯酸钠（PAAS）、聚丙烯酰胺（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）、聚甲基丙烯酸（PMAA）及羧甲基壳聚糖（CMCS）中的至少一种。

25 [00111] 在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括导电剂。导电剂可选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

[00112] 在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括其他助剂，例如增稠剂（如羧甲基纤维素钠（CMC-Na））等。

30 [00113] 在一些实施方式中，可以通过以下方式制备负极极片：将上述用于制备负极极片的组分，例如负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂（例如去离子水）中，形成负极浆料；将负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到负极极片。

[00114] [参比电极]

35 [00115] 参比电极包括根据本申请第一方面任一实施方式的方法制备的参比电极，或者根据本申请第二方面的参比电极。

[00116] [电解质]

[00117] 电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请对电解质的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。例如，电解质可以是液态的。

[00118] 在一些实施方式中，所述电解质采用电解液。所述电解液包括电解质盐和溶剂。

[00119] 在一些实施方式中，电解质盐可选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、三氟甲磺酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂、二氟二草酸磷酸锂及四氟草酸磷酸锂中的至少一种。

[00120] 在一些实施方式中，溶剂可选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜及二乙砜中的至少一种。

[00121] 在一些实施方式中，所述电解液还可选地包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

[00122] [隔离膜]

[00123] 在一些实施方式中，三电极电池中还包括隔离膜。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

[00124] 在一些实施方式中，隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜，没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同，没有特别限制。

[00125] 在一些实施方式中，正极极片、负极极片和隔离膜可通过叠片或卷绕工艺制成电极组件。

[00126] 在一些实施方式中，三电极电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

[00127] 在一些实施方式中，三电极电池的外包装可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是铝塑复合膜，由外层尼龙层，中间铝层，内层热封层聚丙烯层压制而成。

[00128] 本申请的三电极电池包括本申请提供据本申请第一方面任一实施方式的方法制备的参比电极，或者根据本申请第二方面的任一实施方式的参比电极，因而至少具有与参比电极相同的优势。

用于制备三电极电池的方法

[00129] 本申请的第四方面提供一种用于制备根据本申请第三方面的三电极电池的方法，包括：组装三电极电池，包括将电极组件封装、热压后进行抽真空、注入电解液，从而得到组装后的三电极电池；激活参比电极，包括在对组装后的三电极电池搁置、化成后，通过正极以 $5\mu\text{A}\sim 10\mu\text{A}$ 的电流对参比电极充电至预设的截止电压，再以 $5\mu\text{A}\sim 10\mu\text{A}$ 的电流对参比电极放出

40%~50%嵌锂容量，以激活参比电极且使得参比电极处于一个稳定的状态。

[00130] 由于钛酸锂具有稳定电位，可以通过正极以 $5\mu\text{A}$ ~ $10\mu\text{A}$ 的电流对参比电极充电至预设的截止电压，再以 $5\mu\text{A}$ ~ $10\mu\text{A}$ 的电流对参比电极放电，从而将参比电极激活并保证参比电极的稳定性。这样，能够大幅减小激活参比电极的时间，从而提高三电极电池的制备效率。

[00131] 在本申请任意实施方式中，截止电压可以通过正极材料相对于参比电极的电压平台确定。如此，能够更高效地对参比电极嵌锂，从而保证参比电极稳定性。

[00132] 在一个示例中，截止电压可以为与正极材料相对于参比电极的电压平台大小相近的电压，例如，对于三元材料 NCM-石墨电池，在半电 3.8V 的状态下，NCM 对参比电极的电压平台在 2.3V 左右，则截止电压可以为 2.6V。

实施例

[00133] 以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

[00134] 实施例 1

[00135] 参比电极的制备

[00136] 【钛酸锂浆料的制备】

[00137] 将钛酸锂、PVDF、导电碳以 90:5:5 的质量比称取物料备用。将 PVDF 加入 NMP 中，搅拌至溶解，NMP 添加量按照总浆料固含量 30wt% 加入；再加入导电碳，以 1000rpm 的速率搅拌 30min；最后加入钛酸锂，以 1000rpm 的速率搅拌 3h。

[00138] 【铜丝前处理】

[00139] 如图 2 所示，用双面胶将多根直径为 $44\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 的铜丝以 3mm 的间距固定于铜箔上。铜箔尺寸为 12cm*12cm，厚度 $8\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ 。铜箔上具有两个镂空的矩形，每个矩形的长为 20mm~25mm，宽为 30mm~45mm，两矩形之间的距离为 10mm。

[00140] 将铜箔卷成筒状浸泡至盛有 40mL 浓硫酸的 50mL 烧杯中，以使 15mm~20mm 的铜丝暴露于浓硫酸。浸泡 40min~60min 后，用去离子水冲洗 3min~5min，用无水乙醇超声清洗 2~3 次，自然晾干备用。待浆料制备好后，再使用等离子体清洗 1min~2min。

[00141] 【涂布浆料】

[00142] 将浆料导入料盒，调节刮刀位置，转动钢辊使其均匀涂上一层浆料，再使用手持夹辊转动涂抹钢辊上的浆料；

[00143] 将固定有铜丝的铜箔固定在涂布立架上，用夹子夹紧；

[00144] 使用手持夹辊以 1mm/s 的速度自上而下，均匀地将浆料涂在铜丝

上,使形成的小珠滴处于铜丝根部,便于使用时剪掉不良处。

[00145] 涂布的长度为15mm~20mm,涂层厚度为8 μ m~15 μ m。

[00146] 【负极极片的制备】

5 [00147] 将负极活性材料人造石墨、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶(SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC-Na)按照质量比为95:2:2:1溶于溶剂去离子水中,充分搅拌混合均匀后制备成负极浆料;将负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔自身厚度方向上相对的两个表面,之后经过烘干、冷压、分切,得到负极极片。

[00148] 【正极极片的制备】

10 [00149] 将正极活性材料磷酸铁锂、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)、导电剂乙炔黑按照质量比为97:2:1溶于溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,充分搅拌混合均匀后制备成正极浆料;将正极浆料均匀涂覆在正极集流体铝箔上,之后经过烘干、冷压、分切,得到正极极片。

[00150] 【三电极电池的制备】

15 [00151] 将单面涂正极极片I、隔离膜、参比电极、隔离膜、双面涂负极极片、隔离膜、单面涂正极极片II、按顺序叠好,使隔离膜处于正极极片和参比电极之间、负极极片和参比电极之间起到隔离的作用,然后经叠片工艺得到电极组件;将电极组件置于外包装中,干燥后注入电解液;之后经过化成、静置等工艺,得到三电极电池。

20 [00152] 利用高精度设备如电化学工作站,使用5 μ A~10 μ A的电流将正极对参比充电至2.6V,将钛酸锂激活。再使用5 μ A~10 μ A的电流放出40%~50%的嵌锂容量,保证参比电极的镀锂状态在放电平台中间位置以使得参比电极处于一个稳定的状态。

[00153] 实施例2

25 [00154] 参比电极的制备、负极极片的制备、正极极片的制备与、三电极电池的制备与实施例1相同,区别在于:浆料的固含量为20wt%。

[00155] 实施例3

[00156] 参比电极的制备、负极极片的制备、正极极片的制备与、三电极电池的制备与实施例1相同,区别在于:浆料的固含量为50wt%。

30 [00157] 实施例4

[00158] 参比电极的制备、负极极片的制备、正极极片的制备与、三电极电池的制备与实施例1相同,区别在于:浆料的固含量为40wt%。

[00159] 实施例5

35 [00160] 参比电极的制备、负极极片的制备、正极极片的制备与、三电极电池的制备与实施例1相同,区别在于:浆料中钛酸锂、PVDF、导电碳的质量比为93:3:4。

[00161] 实施例6

[00162] 参比电极的制备、负极极片的制备、正极极片的制备与、三电极电池的制备与实施例1相同,区别在于:浆料中钛酸锂、PVDF、导电碳的质

量比为 85:7:8。

[00163] **实施例 7**

[00164] 参比电极的制备、负极极片的制备、正极极片的制备与、三电极电池的制备与实施例 1 相同，区别在于：铜箔中只有一个镂空矩形，矩阵的长度不变，宽度为实施例 1 中两个矩形的宽度之和。

[00165] 实施例 7 中涂布后部分铜丝断裂，选用形态良好的铜丝用于制备三电极电池。

[00166] **实施例 8**

[00167] 参比电极的制备、负极极片的制备、正极极片的制备与、三电极电池的制备与实施例 1 相同，区别在于：涂层厚度为 $15\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。

[00168] **实施例 9**

[00169] 参比电极的制备、负极极片的制备、正极极片的制备与、三电极电池的制备与实施例 1 相同，区别在于：涂布速度为 0.5mm/s 。

[00170] **实施例 10**

[00171] 参比电极的制备、负极极片的制备、正极极片的制备与、三电极电池的制备与实施例 1 相同，区别在于：涂布速度为 10mm/s 。

[00172] **对比例 1**

[00173] 参比电极的制备、负极极片的制备、正极极片的制备与、三电极电池的制备与实施例 1 相同，区别在于：涂层厚度为 $2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 。

[00174] **对比例 2**

[00175] 参比电极的制备、负极极片的制备、正极极片的制备与、三电极电池的制备与实施例 1 相同，区别在于：涂层厚度为 $55\mu\text{m}\sim 75\mu\text{m}$ 。

[00176] **对比例 3**

[00177] 参比电极的制备、负极极片的制备、正极极片的制备与、三电极电池的制备与实施例 1 相同，区别在于：涂布速度为 0.1mm/s 。

[00178] 由于涂布速度过慢，覆盖于铜丝表面的浆料明显不均匀。

[00179] **对比例 4**

[00180] 参比电极的制备，区别在于：涂布速度为 20mm/s 。

[00181] 由于涂布速度过快，铜丝失去张力变得松弛，浆料在铜丝表面聚成液滴，制得的参比电极几乎无法使用。

[00182] **对比例 5**

[00183] 参比电极的制备与实施例 1 相同，区别在于：铜箔无镂空矩形。

[00184] 对比例 5 中的铜丝与铜箔接触部分无法涂布，因此制得的参比电极几乎无法使用。

[00185] **对比例 6**

[00186] 参比电极的制备与实施例 1 相同，区别在于：浆料的固含量为 $5\text{wt}\%$ 。由于浆料固含量过低，粘度过小，无法进行涂布。

[00187] **对比例 7**

[00188] 参比电极的制备与实施例 1 相同，区别在于：浆料的固含量为

70wt%。由于浆料固含量过高，粘度过大，涂布时浆料团聚于铜丝表面，制得的参比电极无法使用。

[00189] 对比例 8

[00190] 负极极片的制备、正极极片的制备与、三电极电池的制备与实施例 1 相同，区别在于：参比电极为直径 40 μm ~60 μm 的铜丝镀锂制成，具体镀锂过程为：正极对铜丝参比 10 μA 充电 2h，再将负极对铜丝参比 10 μA 充电 2h。

[00191] 将上述实施例 1~10 和对比例 1~5、8 中得到的三电极电池进行性能测试。

[00192] 测试部分

[00193] (1) 参比电极的优率

[00194] 将一个实施例或对比例中制备得到的参比电极数量记为 n，其中，可用于制备三电极电池且制备得到的三电极电池可进行性能测试的参比电极数量记为 m，则参比电极的优率定义为： $(m/n) * 100\%$ 。

[00195] (2) 电池小倍率充放电测试

[00196] 电池充放电测试过程如下：使用电化学工作站或者有辅助通道的新威机，电池与设备通道测试线置于哈丁高低温箱中。在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下，将三电极电池以 0.05C 倍率恒流充电至 4.2V，搁置 5min，再以 0.05C 放电至 2.8V。以正极、负极、全电池三个电极电压为纵坐标，时间或者容量为横坐标，可获得时间-电压曲线图和容量-电压曲线图。

[00197] 图 3 为实施例 1 对应的时间-电压曲线图，图 4 为对比例 8 对应的时间-电压曲线图。

[00198] (3) 参比电极寿命测试

[00199] 参比电极的寿命测试方法是，使用有辅助通道的 5V 1A 新威机对电池进行循环充放电测试，将新威机通道测试线和三电极电池放在哈丁高低温箱里面来调控测试温度，辅助通道测试线夹在负极与参比电极的极耳上，监控负极与参比电极之间的电压，若出现曲线突然升高或降低的情况则证明参比电极失效，终止测试。

[00200] 电池循环充放电测试过程如下：在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下，将三电极电池以 1C 倍率恒流充电至 4.2V，再以 4.2V 恒定电压充电，至电流为 0.05C 截止，搁置 15min 后，以 1C 恒流放电至 2.8V，再搁置 15min 进行充电，按照此过程循环充放电。

[00201] 图 5 为实施例 1 对应的负极与参比电极之间的电压随循环圈数变化的曲线图，图 6 为对比例 8 对应的负极与参比电极之间的电压随循环圈数变化的曲线图。

[00202] 具体制备参数及测试结果见表 1。

[00203] 表 1: 实施例 1~10 及对比例 1~8 的制备参数及测试结果

序号	质量比 (钛酸锂: 粘结剂:导 电剂)	固含 量	镂空 矩形 数量	涂布 速度	涂布 厚度	优 率	参比电 极寿命 /Cycles	其他性能表现
实施例 1	90:5:5	30%	2	1mm/s	8~15 μ m	90%	900 左 右	/
实施例 2	90:5:5	20%	2	1mm/s	8~15 μ m	85%	700 左 右	/
实施例 3	90:5:5	50%	2	1mm/s	8~15 μ m	80%	600 左 右	/
实施例 4	90:5:5	40%	2	1mm/s	8~15 μ m	85%	800 左 右	/
实施例 5	93:3:4	30%	2	1mm/s	8~15 μ m	85%	850 左 右	/
实施例 6	85:7:8	30%	2	1mm/s	8~15 μ m	85%	700 左 右	/
实施例 7	90:5:5	30%	1	1mm/s	8~15 μ m	80%	900 左 右	/
实施例 8	90:5:5	30%	2	1mm/s	15~20 μ m	85%	800 左 右	/
实施例 9	90:5:5	30%	2	0.5mm/s	8~15 μ m	85%	900 左 右	/
实施例 10	90:5:5	30%	2	10mm/s	8~15 μ m	80%	900 左 右	/
对比例 1	90:5:5	30%	2	1mm/s	2~5 μ m	40%	200 左 右	钛酸锂包覆层过 薄, 嵌锂量低, 易失效
对比例 2	90:5:5	30%	2	1mm/s	55~75 μ m	30%	400 左 右	参比电极易刺破 隔膜, 导致短路
对比例 3	90:5:5	30%	2	0.1mm/s	8~15 μ m	60%	500 左 右	覆盖于铜丝表面 的浆料明显不均 匀
对比例 4	90:5:5	30%	2	20mm/s	8~15 μ m	40%	≤ 100	浆料在铜丝表面 聚成液滴, 参比 电极几乎无法使 用
对比例 5	90:5:5	30%	0	1mm/s	8~15 μ m	10%	≤ 60	铜丝与铜箔接触 部分无法涂布
对比例 6	90:5:5	5%	2	1mm/s	0~20 μ m	10%	/	粘度过小, 几乎 无法进行涂布
对比例 7	90:5:5	70%	2	1mm/s	0~100 μ m	5%	/	粘度过大, 浆料 团聚, 无法涂布 均匀, 参比电极 无法使用
对比例 8	/	/	/	/	/	90%	10-20	锂金属活泼极易 和电解液反应

[00204] 根据上述结果可知, 实施例 1~10 的铜丝直径、涂布速度、涂布厚度在本申请方法的范围内, 制备得到的参比电极不仅良率较高, 寿命也更长。尤其是, 钛酸锂、粘结剂、导电剂的质量比以及固含量控制在合适范围

内的实施例，制备的参比电极能够表现出更高的良率、更长的寿命。

[00205] 而相对于此，对比例 1~8 制备得到的参比电极寿命短，优率低，不能有效地监控充放电过程中正负极电压变化，其性能未取得有效提高。

5 [00206] 此外，由图 3 和图 4 也可以看出，与对比例 8 的参比电极相比，实施例 1 的参比电极表现出了更稳定的电极电位。

[00207] 可见，本申请提供的由于制备参比电极的方法、参比电极、用于制备三电极电池的方法、三电极电池能够以实现对电池的长期循环性能的监测。

10 [00208] 需要说明的是，本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

权 利 要 求 书

1. 一种用于制备参比电极的方法，包括：

提供预先去除表面绝缘层的铜丝，

提供包含钛酸锂的浆料；

将所述浆料涂布于所述铜丝的表面；

其中，所述铜丝的直径为 $40\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ ，可选地为 $44\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ；涂布厚度为 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ，可选地为 $7\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ ，进一步可选地为 $8\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述提供预先去除表面绝缘层的铜丝，包括：

将所述铜丝的两端固定于具有镂空部位的支撑件上，以使所述铜丝部分处于所述镂空部位；

将所述支撑件部分浸泡于浓硫酸中，以使预设长度的所述铜丝暴露于所述浓硫酸；

清洗所述铜丝。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中，所述清洗所述铜丝包括：用等离子清洗法处理固定于所述支撑件的所述铜丝。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法，其中，所述预设长度为 $10\text{mm}\sim 30\text{mm}$ 。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的方法，其中，所述涂布的长度为 $10\text{mm}\sim 30\text{mm}$ 。

6. 根据权利要求 1-5 任一项所述的方法，其中，所述涂布的速度为 $0.5\text{mm/s}\sim 10\text{mm/s}$ ，可选地为 $1\text{mm/s}\sim 5\text{mm/s}$ 。

7. 根据权利要求 2-6 任一项所述的方法，其中，所述支撑件满足如下至少一者：

(1) 所述支撑件为铜箔，所述铜箔的厚度为 $20\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ ；所述镂空部位为 N 个矩形，所述矩形的长为 $20\text{mm}\sim 25\text{mm}$ ，所述矩形的宽为 $30\text{mm}\sim 45\text{mm}$ ，所述 N 个矩形之间的距离为 $10\text{mm}\sim 15\text{mm}$ ，其中，N 为 ≥ 2 的整数；

(2) 所述支撑件由聚四氟乙烯制成，所述支撑件的厚度为 $2\text{mm}\sim 5\text{mm}$ ；所述镂空部位为 M 个矩形，所述矩形的长为 $20\text{mm}\sim 25\text{mm}$ ，所述矩形的宽为 $30\text{mm}\sim 45\text{mm}$ ，所述 M 个矩形之间的距离为 $10\text{mm}\sim 15\text{mm}$ ，其中，M 为 ≥ 1 的整数。

8. 根据权利要求 2-7 任一项所述的方法，其中，所述将所述铜丝的两端固定于具有镂空部位的所述支撑件上，包括：

将多根所述铜丝以 $3\text{mm}\sim 5\text{mm}$ 的间隔距离固定于所述支撑件上，以使所述铜丝部分处于所述镂空部位。

9. 一种参比电极，包括铜丝以及包覆于所述铜丝表面的钛酸锂层，所述铜丝的直径为 $40\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ ，可选地为 $44\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ；

所述钛酸锂层的厚度为 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ，可选地为 $7\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ ，进一步可选地为 $8\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 。

5 10. 一种三电极电池，包括电极组件，所述电极组件包括根据权利要求 1-8 任一项的方法制备的参比电极，或者根据权利要求 9 的参比电极，以及第一正极极片、第二正极极片、负极极片，所述第一正极极片、所述参比电极、所述负极极片以及所述第二正极极片依次间隔排列，所述第一正极极片与所述参比电极之间、所述负极极片与所述参比电极之间、所述负极极片与所述第二正极极片之间分别设置有隔离膜。

10 11. 一种用于制备根据权利要求 10 所述三电极电池的方法，包括：
组装所述三电极电池，包括将所述电极组件封装、热压后进行抽真空、注入电解液，从而得到组装后的三电极电池；

15 激活所述参比电极，包括在对所述组装后的三电极电池搁置、化成后，通过正极以 $5\mu\text{A}\sim 10\mu\text{A}$ 的电流对所述参比电极充电至预设的截止电压，再以 $5\mu\text{A}\sim 10\mu\text{A}$ 的电流对所述参比电极放出 40%~50% 嵌锂容量，以激活所述参比电极。

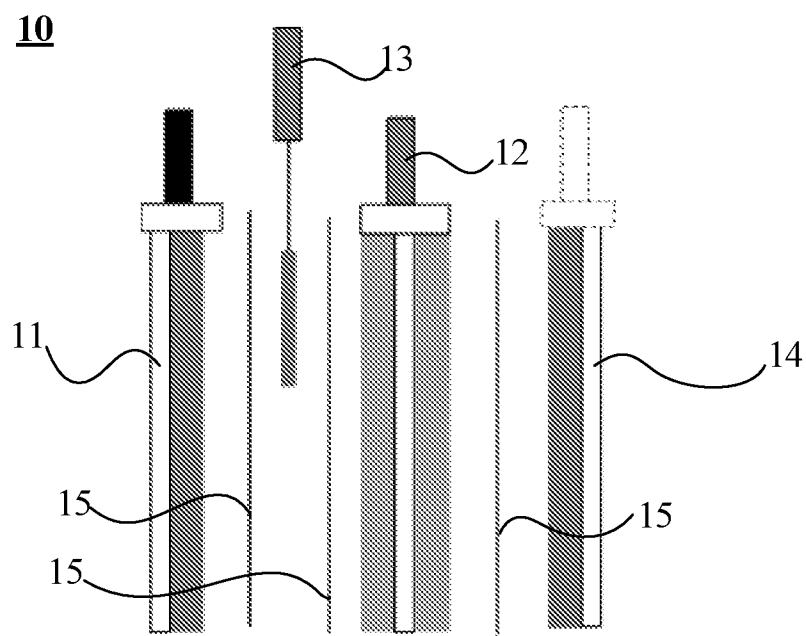


图 1

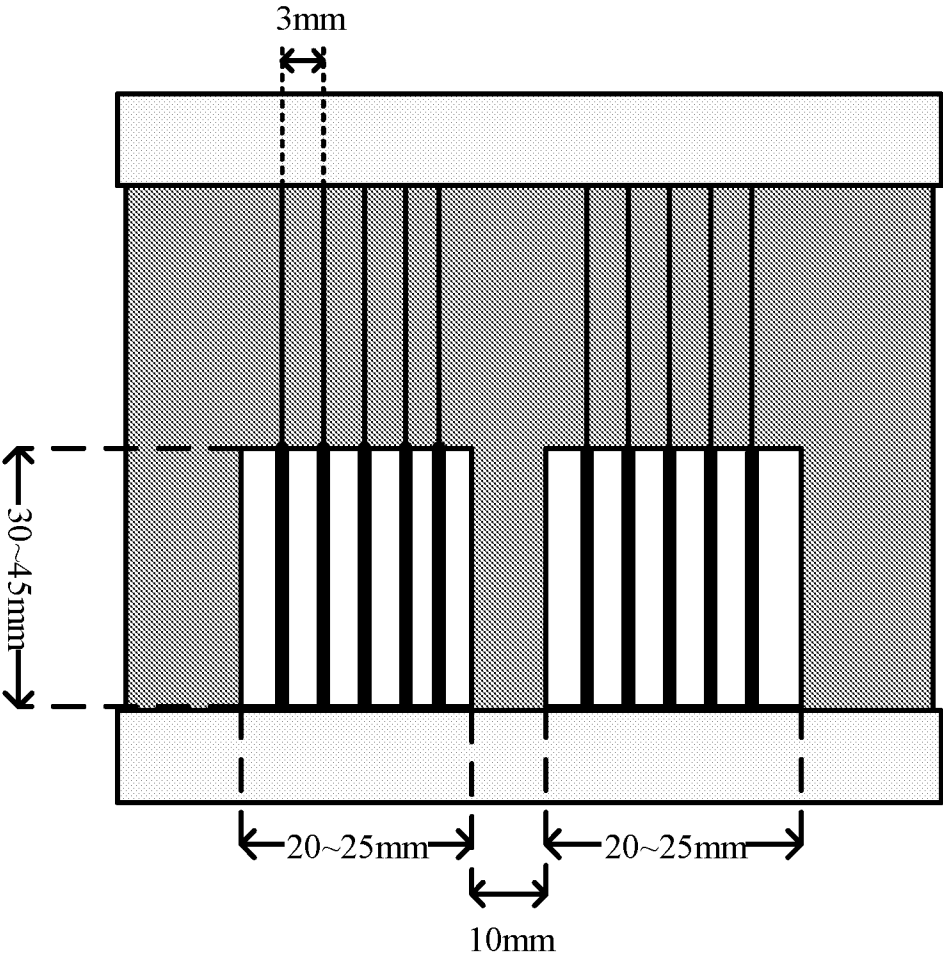


图 2

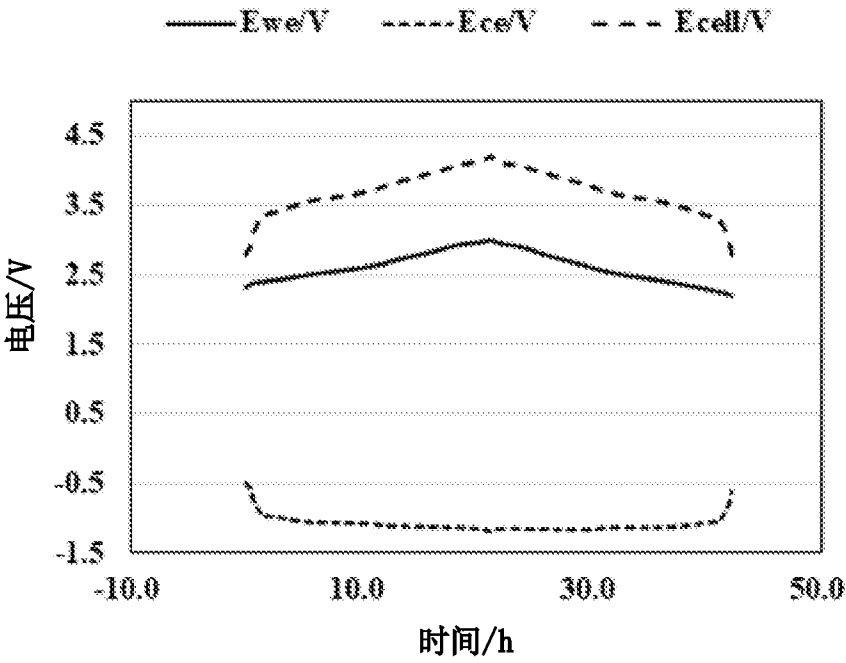


图 3

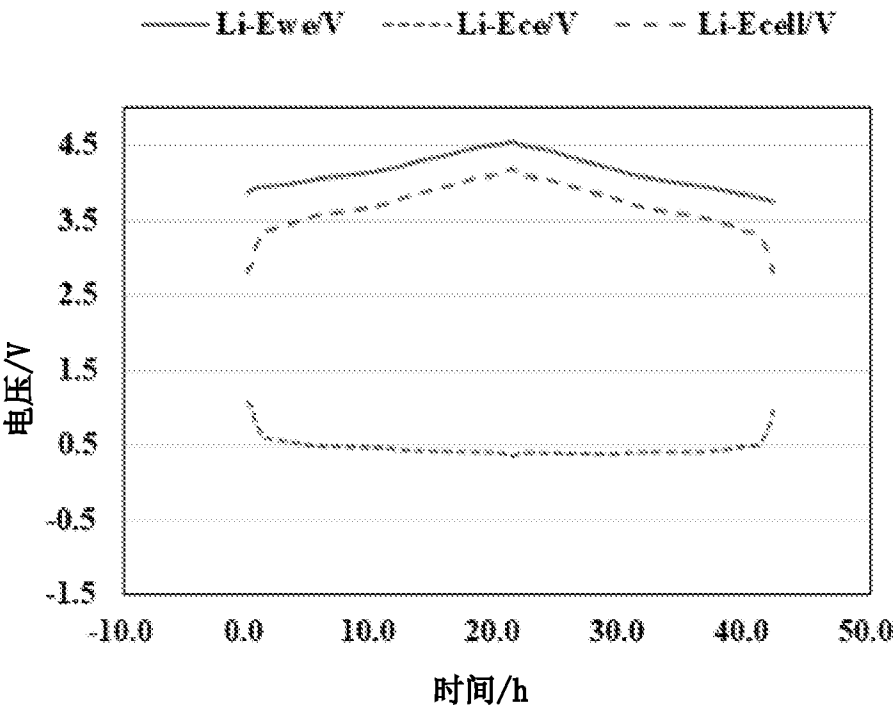


图 4

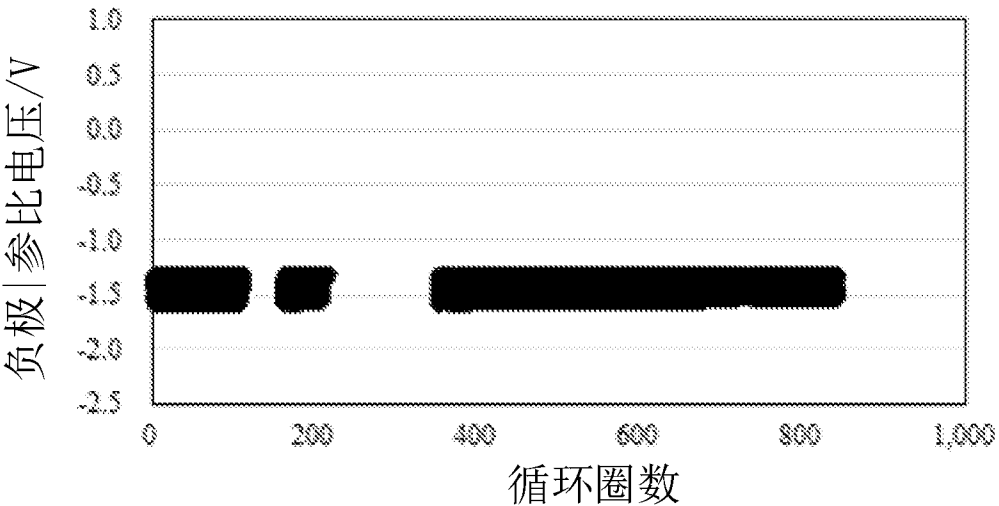


图 5

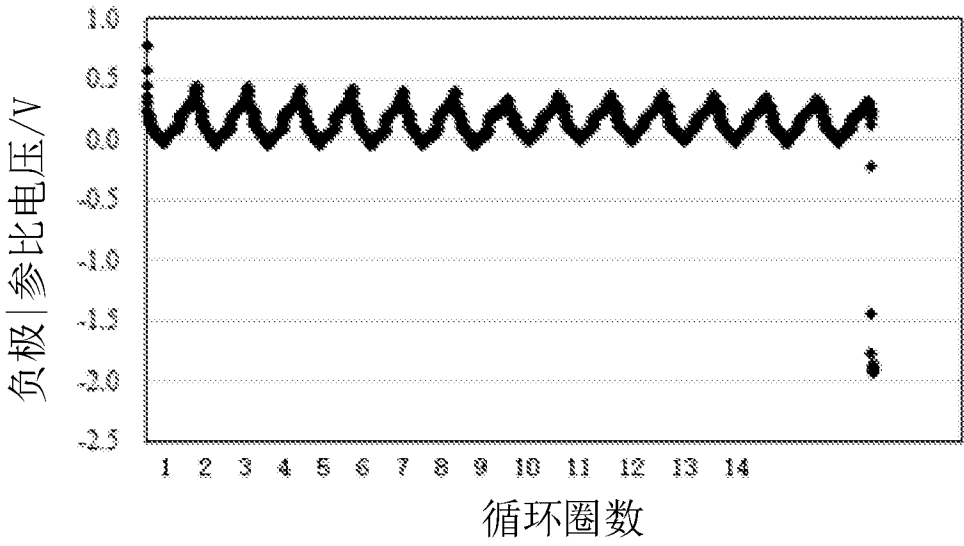


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/124720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/48(2006.01)i; H01M 10/0525(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)

CNPAT; WPI; EPODOC; CNKI: 参比电极, 钛酸锂, 铜丝, 浆料, 三电极, 正极, 负极, 隔膜, 激活, reference, electrode, lithium, titanate, Li4Ti5O12, copper, Cu, wire, slurry, three electrodes, positive, negative, diaphragm, separator, activat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 108987836 A (SOUNDON NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 11 December 2018 (2018-12-11) description, paragraphs 7-22, and figures 1-3	1-10
Y	CN 111009679 A (TIANJIN RISESUN MGL NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 14 April 2020 (2020-04-14) description, paragraphs 3-50, and figures 1-3	1-10
Y	CN 108987659 A (SOUNDON NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 11 December 2018 (2018-12-11) description, paragraphs 5-40, and figures 1-3	1-10
Y	CN 111509304 A (HUZHOU EVE ENERGY CO., LTD.) 07 August 2020 (2020-08-07) description, paragraphs 7-88, and figures 1-2	1-10
Y	US 2021043984 A1 (VARTA MICROBATTERY GMBH) 11 February 2021 (2021-02-11) description, paragraphs 15-20, and figures 1-3	1-10
A	US 2018205049 A1 (LG CHEMICAL LTD.) 19 July 2018 (2018-07-19) entire document	1-11



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

19 November 2022

Date of mailing of the international search report

15 December 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/CN2022/124720

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108987836	A	11 December 2018	None			
CN	111009679	A	14 April 2020	None			
CN	108987659	A	11 December 2018	None			
CN	111509304	A	07 August 2020	None			
US	2021043984	A1	11 February 2021	WO	2019170924	A1	12 September 2019
				DE	102018203512	A1	12 September 2019
				EP	3762981	A1	13 January 2021
US	2018205049	A1	19 July 2018	EP	3343688	A1	04 July 2018
				CN	108028431	A	11 May 2018
				KR	20170023455	A	06 March 2017
				JP	2018519647	A	19 July 2018
				WO	2017034210	A1	02 March 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/124720

A. 主题的分类

H01M 10/48(2006.01)i; H01M 10/0525(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))

CNPAT;WPI;EPDOC;CNKI:参比电极, 钛酸锂, 铜丝, 浆料, 三电极, 正极, 负极, 隔膜, 激活, reference, electrode, lithium, titanate, Li4Ti5O12, copper, Cu, wire, slurry, three electrodes, positive, negative, diaphragm, separator, activat+

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 108987836 A (桑顿新能源科技有限公司) 2018年12月11日 (2018 - 12 - 11) 说明书第7-22段, 附图1-3	1-10
Y	CN 111009679 A (天津荣盛盟固利新能源科技有限公司) 2020年4月14日 (2020 - 04 - 14) 说明书第3-50段, 附图1-3	1-10
Y	CN 108987659 A (桑顿新能源科技有限公司) 2018年12月11日 (2018 - 12 - 11) 说明书第5-40段, 附图1-3	1-10
Y	CN 111509304 A (惠州亿纬锂能股份有限公司) 2020年8月7日 (2020 - 08 - 07) 说明书第7-88段, 附图1-2	1-10
Y	US 2021043984 A1 (VARTA MICROBATTERY GMBH) 2021年2月11日 (2021 - 02 - 11) 说明书第15-20段, 附图1-3	1-10
A	US 2018205049 A1 (LG CHEMICAL LTD.) 2018年7月19日 (2018 - 07 - 19) 全文	1-11

☐ 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

2022年11月19日

国际检索报告邮寄日期

2022年12月15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

付花荣

电话号码 86-(10)-53961279

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/124720

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	108987836	A	2018年12月11日	无			
CN	111009679	A	2020年4月14日	无			
CN	108987659	A	2018年12月11日	无			
CN	111509304	A	2020年8月7日	无			
US	2021043984	A1	2021年2月11日	WO	2019170924	A1	2019年9月12日
				DE	102018203512	A1	2019年9月12日
				EP	3762981	A1	2021年1月13日
US	2018205049	A1	2018年7月19日	EP	3343688	A1	2018年7月4日
				CN	108028431	A	2018年5月11日
				KR	20170023455	A	2017年3月6日
				JP	2018519647	A	2018年7月19日
				WO	2017034210	A1	2017年3月2日