

(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
2016 年 12 月 8 日 (08.12.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/192541 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/485 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/082870
- (22) 国际申请日: 2016 年 5 月 20 日 (20.05.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510304077.2 2015 年 6 月 5 日 (05.06.2015) CN
- (72) 发明人: 及
- (71) 申请人: 田东 (TIAN, Dong) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区红花路 2 号公用事业综合楼 4 楼, Guangdong 518000 (CN)。
- (74) 代理人: 深圳市科吉华烽知识产权事务所(普通合伙) (SHENZHEN KINDWOLF INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 中国广东省深圳市南山区深南西路深南花园裙楼 A 区四层 402 室, Guangdong 518057 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING MULTIPHASE METAL DOPED LITHIUM TITANATE NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL

(54) 发明名称: 一种多相金属掺杂钛酸锂负极材料的制备方法

(57) Abstract: A method for manufacturing a multiphase metal doped lithium titanate negative electrode material comprises the following steps: (1) precursor slurry preparation; (2) precursor drying; and (3) heat treatment. The manufactured lithium titanate negative electrode material has a high specific capacity; by modifying the material, the conductivity of the material is effectively improved, and the cycling stability of the material is improved. When the negative electrode material is used in a lithium ion battery, a high energy density and good cycling stability are achieved.

(57) 摘要: 一种多相金属掺杂钛酸锂负极材料的制备方法, 包括如下步骤: (1) 前驱体浆料制备; (2) 前驱体干燥; (3) 热处理。制备的钛酸锂负极材料具备较高的比容量, 通过对材料进行改性, 有效提高了材料的导电性, 改善了材料的循环稳定性。该负极材料在用于锂离子电池时, 具有较高的能量密度和良好的循环稳定性。



WO 2016/192541 A1

一种多相金属掺杂钛酸锂负极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多相金属掺杂钛酸锂负极材料的制备方法，具体涉及一种掺有金属镍和金属锡的钛酸锂负极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 目前已广泛应用于移动电话、笔记本电脑等电子产品中的锂离子电池具有比能量大、比功率高、自放电小、循环特性好以及可快速充电且效率高、工作温度范围宽、无环境污染等优点，目前市场上所用锂离子电池，基本都是以碳材料为负极，但是碳材料为负极在实际应用中还有一些难以克服的弱点，例如，首次放电过程中与电解液发生反应形成表面钝化膜，导致电解液的消耗和首次库伦效率较低；碳电极的电位与金属锂的电位很接近，当电池过充电时，碳电极表面易析出金属锂，从而可能会引起短路，进而导致电池爆炸。

[0003] 由于一般采用的碳材料作为负极材料时理论比容量较低，仅为 372mAh/g，发展空间非常有限，因此对新型负极材料的开发非常必要。新型的负极材料有合金材料、锡基氧化物材料等。合金材料虽然能提供较高的可逆容量，但其循环性能不够理想。锡基氧化物材料虽然具有较高的可逆容量和较好的循环性能，但它的缺点是首次循环不可逆容量损失较大(常大于 50%)。研究发现，金属及其氧化物作为锂离子电池的负极材料时，具有较高的比容量，此外金属镍具的延展性好，可使电极材料在锂的嵌脱过程中膨胀率大大降低。但是氧化镍的导电率低，影响了电池的充放电性能。

[0004] 同时为了解决锂电池的安全问题，人们做了大量的研究。尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作为一种新型的锂离子二次电池负极材料，与其它商业化的材料相比，具有循环性能好、不与电解液反应、安全性能高、充放电平台平稳等优点，是近几年来备受关注的最优异的锂离子电池负极材料之一。与碳负电极材料相比，钛酸锂有很多的优势，其中，锂离子在钛酸锂中的脱嵌是可逆的，而且锂离子在嵌入或脱出钛酸锂的过程中，其晶型不发生变化，体积变化小于 1%，因此被称为“零应变材料”，能够避免充放电循环中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，减少了随循环次数增加而带来比容量大幅度的衰减，具有比碳负极更优良的循环性能；但是，由于钛酸锂是一种绝缘材料，其电导率低，从而导致在锂电中的应用存在倍率性能较差的问题，同时钛酸锂材料理论比容量为 175 mAh/g，实际比容量大于 160mAh/g，具有克容量较低等缺点，因此，对于钛酸锂进行改性是十分必要的。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术的不足，本发明提供一种钛酸锂负极材料的制备方法，使用该方法制备的负极材料，在拥有高容量的情况下，材料自身具有高导电性，同时还具有良好的电化学循环稳定性。

[0006] 为了实现上述目的，本发明提供一种多相金属掺杂钛酸锂负极材料的制备方法，包括如下步骤：

1) 前驱体浆料制备: 按照二氧化钛: 碳酸锂: 镍粉: 锡粉=100:38~40:3~5:1~5 的重量比例, 称取各组分分散于有机溶剂乙醇中, 调节固含量至 20%~40%, 加入研磨球, 进行球磨混合;

2) 前驱体干燥: 将球磨完毕后的浆料在 30~40℃ 温度下进行干燥, 得到粉体;

3) 热处理: 将步骤 2) 中所得到的粉体在惰性气体的保护下, 以 5~20℃/min 的速度升温至 700~900℃, 再保温 10~24h, 自然降温, 冷却后经过粉碎、筛分即得到本发明所述的钛酸锂负极材料。

[0007] 进一步, 步骤 1) 中所述的二氧化钛为锐钛型二氧化钛或金红石型二氧化钛中的一种。

[0008] 进一步, 步骤 1) 中所述的锡粉和镍粉的粒径 $\leq 100\text{nm}$ 。

[0009] 进一步, 步骤 1) 中研磨球采用的是非金属材质的氧化锆球、陶瓷球、聚氨酯球中的一种。

[0010] 进一步, 步骤 1) 中球磨混合的时间为 8~24h。

[0011] 进一步, 步骤 2) 中浆料干燥是在真空负压状态下进行的, 其压力 $\leq -0.1\text{Mpa}$ 。

[0012] 进一步, 步骤 (3) 中惰性气体为氮气、氩气、氦气中的一种。

[0013] 本发明的有益效果如下:

1、本发明通过选用纳米粉体, 避免了金属锡粉因粒径较大而在充放电时产生的体积效应, 保证了材料的在充放电过程中的稳定性, 同时和钛酸锂进行复合处理, 解决了单一钛酸锂负极材料容量偏低等缺点;

2、本发明采用真空低温负压进行浆料干燥，不仅可避免粉体在高温状态下干燥产生团聚，同时可对有机溶剂进行回收利用，起到节能环保的作用。

[0014] 本发明制备的钛酸锂负极材料具备较高的比容量，通过对材料进行改性，有效提高了材料的导电性，改善了材料的循环稳定性。因此使得该负极材料在用于锂离子电池时，具有较高的能量密度和良好的循环稳定性。

具体实施方式

[0015] 实施例一

按照二氧化钛：碳酸锂：镍粉：锡粉=100:38:3:1 的比例，称取 1000g 二氧化钛、380g 碳酸锂、30g 镍粉、10g 锡粉，按照固含量为 30% 的比例，称取 3313g 的乙醇溶剂中，采用氧化锆研磨球，球磨 12h，得到均匀浆料；再将浆料在-0.1Mpa、30℃的条件下，干燥 10h，得到粉体；再将粉体在惰性气体的保护下，以 5℃/min 的速度升温至 800℃，再保温 10h，自然降温，冷却后过筛即得到本发明钛酸锂负极材料。

[0016] 实施例二

按照二氧化钛：碳酸锂：镍粉：锡粉=100:40:5:5 的比例，称取 1000g 二氧化钛、400g 碳酸锂、50g 镍粉、50g 锡粉，按照固含量为 40% 的比例，称取 2250g 的乙醇溶剂中，采用氧化锆研磨球，球磨 12h，得到均匀浆料；再将浆料在-0.1Mpa、40℃的条件下，干燥 80h，得到粉体；再将粉体在惰性气体的保护下，以 20℃/min 的速度升温至

900℃，再保温 24h，自然降温，冷却后过筛即得到本发明钛酸锂负极材料。

[0017] 实施例三

按照二氧化钛：碳酸锂：镍粉：锡粉=100:39:4:3 的比例，称取 1000g 二氧化钛、390g 碳酸锂、40g 镍粉、30g 锡粉，按照固含量为 30%的比例，称取 3406g 的乙醇溶剂中，采用氧化锆研磨球，球磨 12h，得到均匀浆料；再将浆料在-0.1Mpa、35℃的条件下，干燥 9h，得到粉体；再将粉体在惰性气体的保护下，以 10℃/min 的速度升温至 850℃，再保温 14h，自然降温，冷却后过筛即得到本发明钛酸锂负极材料。

[0018] 对比例 1

按照二氧化钛：碳酸锂=100:38 的比例，称取 1000g 二氧化钛、380g 碳酸锂，按照固含量为 30%的比例，称取 3220g 的乙醇溶剂中，采用氧化锆研磨球，球磨 12h，得到均匀浆料；再将浆料在-0.1Mpa、30℃的条件下，干燥 10h，得到粉体；再将粉体在惰性气体的保护下，以 5℃/min 的速度升温至 800℃，再保温 10h，自然降温，冷却后过筛即得到钛酸锂负极材料。

[0019] 电化学性能测试

为检验本发明方法制备的改性锂离子电池钛酸锂负极材料的性能，用半电池测试方法进行测试，用以上实施例和比较例的负极材料：乙炔黑：PVDF（聚偏氟乙烯）=93：3：4（重量比），加适量 NMP（N-甲基吡咯烷酮）调成浆状，涂布于铜箔上，经真空 110℃干燥 8 小时制成负极片；以金属锂片为对电极，电解液为 1mol/L

LiPF₆/EC+DEC+DMC=1: 1: 1, 聚丙烯微孔膜为隔膜, 组装成电池。

充放电电压为 1.0~2.5V, 充放电速率为 0.5C, 对电池性能进行测试, 测试结果见表 1。

[0020] 表 1 为不同实施例和比较例中负极材料的性能比较

实施例	平均粒径 D50 (μm)	比表 面积 (m^2/g)	振实 密度 (g/ml)	首次放 电容量 (mAh/g)	首次充放 电效率 (%)	100 次循 环后容量 保持率 (%)
实施例 1	1.95	2.6	1.37	252.2	93.3	96.7
实施例 2	2.03	2.1	1.33	299.5	94.2	94.3
实施例 3	1.81	1.9	1.36	245.7	92.8	95.8
对比例 1	1.53	1.5	1.25	262.1	96.2	96.6

以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征及本发明的优点。本行业的技术人员应该了解, 本发明不受上述实施例的限制, 上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理, 在不脱离本发明精神和范围的前提下, 本发明还会有各种变化和改进, 这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明的要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

权利要求书

1. 一种多相金属掺杂钛酸锂负极材料的制备方法，包括如下步骤：
 - 1) 前驱体浆料制备：按照二氧化钛：碳酸锂：镍粉：锡粉=100:38~40:3~5:1~5 的重量比例，称取各组分分散于有机溶剂乙醇中，调节固含量至 20%~40%，加入研磨球，进行球磨混合；
 - 2) 前驱体干燥：将球磨完毕后的浆料在 30~40℃ 温度下进行干燥，得到粉体；
 - 3) 热处理：将步骤 2) 中所得到的粉体在惰性气体的保护下，以 5~20℃/min 的速度升温至 700~900℃。
2. 根据权利要求 1 所述的一种多相金属掺杂钛酸锂负极材料的制备方法，其特征在于，步骤 1) 中所述的二氧化钛为锐钛型二氧化钛或金红石型二氧化钛中的一种。
3. 根据权利要求 1 所述的一种多相金属掺杂钛酸锂负极材料的制备方法，其特征在于，步骤 1) 中所述的锡粉和镍粉的粒径 $\leq 100\text{nm}$ 。
4. 根据权利要求 1 所述的一种多相金属掺杂钛酸锂负极材料的制备方法，其特征在于，步骤 1) 中研磨球采用的是非金属材质的氧化锆球、陶瓷球、聚氨酯球中的一种。
5. 根据权利要求 1 所述的一种多相金属掺杂钛酸锂负极材料的制备方法，其特征在于，步骤 1) 中球磨混合的时间为 8~24h。

6. 根据权利要求 1 所述的一种多相金属掺杂钛酸锂负极材料的制备方法，其特征在于，步骤 2) 中浆料干燥是在真空负压状态下进行的，其压力 $\leq -0.1\text{Mpa}$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的一种多相金属掺杂钛酸锂负极材料的制备方法，其特征在于，步骤 3) 中惰性气体为氮气、氩气、氦气中的一种。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/082870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/485 (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, CNKI, WPI, EPODOC: ball milling, grind, heat treatment, Li₄Ti₅O₁₂, lithium w titanate, Ni, nickel, Sn, tin, dop+, modif+, mill+, dry, heat+, sinter+, calcinat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105006562 A (TIAN, Dong), 28 October 2015 (28.10.2015), claims 1-7	1-7
Y	CN 101373829 A (BTR NEW ENERGY MATERIALS INC.), 25 February 2009 (25.02.2009), description, page 7, last paragraph to page 8, paragraph 1, and page 10, last paragraph	1-7
Y	WU, Hongbin; "Synthesis of Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ Material and Study on Its Doping Modification", SCIENCE-ENGINEERING (B), CHINA MASTER'S THESES FULL-TEXT DATABASE, no. 5, 15 May 2012 (15.05.2012), ISSN: 1674-0246, page 49, las paragraph to page 50, paragraph 1	1-7
A	CN 101000960 A (SHENZHEN BEITERUI ELECTRONIC MATERIAL CO., LTD.), 18 July 2007 (18.07.2007), the whole document	1-7
A	CN 101877407 A (BYD COMPANY LIMITED), 03 November 2010 (03.11.2010), the whole document	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 08 July 2016 (08.07.2016)	Date of mailing of the international search report 21 July 2016 (21.07.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer ZHU, Ke Telephone No.: (86-10) 61648064

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/082870

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105006562 A	28 October 2015	None	
CN 101373829 A	25 February 2009	WO 2010040285 A1	15 April 2010
		CN 101373829 B	11 May 2011
CN 101000960 A	18 July 2007	CN 100530780 C	19 August 2009
CN 101877407 A	03 November 2010	CN 101877407 B	19 June 2013

A. 主题的分类 H01M 4/485 (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, CNKI, WPI, EPODOC: 钛酸锂, 镍, 锡, 掺杂, 改性, 球磨, 研磨, 干燥, 热处理, 煅烧, 烧结, 加热, Li4Ti5O12, lithium w titanate, Ni, nickel, Sn, tin, dop+, modif+, mill+, dry, heat+, sinter+, calcinat+																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105006562 A (田东) 2015年 10月 28日 (2015 - 10 - 28) 权利要求1-7</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101373829 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2009年 2月 25日 (2009 - 02 - 25) 说明书第7页最后1段至第8页第1段、第10页最后1段</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>武洪彬. "Li4Ti5O12材料的合成及掺杂改性研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技 II 辑, 第5期, 2012年 5月 15日 (2012 - 05 - 15), ISSN: 1674-0246, 第49页最后1段至第50页第1段</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101000960 A (深圳市贝特瑞电子材料有限公司) 2007年 7月 18日 (2007 - 07 - 18) 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101877407 A (比亚迪股份有限公司) 2010年 11月 3日 (2010 - 11 - 03) 全文</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 105006562 A (田东) 2015年 10月 28日 (2015 - 10 - 28) 权利要求1-7	1-7	Y	CN 101373829 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2009年 2月 25日 (2009 - 02 - 25) 说明书第7页最后1段至第8页第1段、第10页最后1段	1-7	Y	武洪彬. "Li4Ti5O12材料的合成及掺杂改性研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技 II 辑, 第5期, 2012年 5月 15日 (2012 - 05 - 15), ISSN: 1674-0246, 第49页最后1段至第50页第1段	1-7	A	CN 101000960 A (深圳市贝特瑞电子材料有限公司) 2007年 7月 18日 (2007 - 07 - 18) 全文	1-7	A	CN 101877407 A (比亚迪股份有限公司) 2010年 11月 3日 (2010 - 11 - 03) 全文	1-7
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 105006562 A (田东) 2015年 10月 28日 (2015 - 10 - 28) 权利要求1-7	1-7																		
Y	CN 101373829 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2009年 2月 25日 (2009 - 02 - 25) 说明书第7页最后1段至第8页第1段、第10页最后1段	1-7																		
Y	武洪彬. "Li4Ti5O12材料的合成及掺杂改性研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技 II 辑, 第5期, 2012年 5月 15日 (2012 - 05 - 15), ISSN: 1674-0246, 第49页最后1段至第50页第1段	1-7																		
A	CN 101000960 A (深圳市贝特瑞电子材料有限公司) 2007年 7月 18日 (2007 - 07 - 18) 全文	1-7																		
A	CN 101877407 A (比亚迪股份有限公司) 2010年 11月 3日 (2010 - 11 - 03) 全文	1-7																		
☐ 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 2016年 7月 8日		国际检索报告邮寄日期 2016年 7月 21日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (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 朱科 电话号码 (86-10)61648064																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/082870

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	105006562	A	2015年 10月 28日	无			
CN	101373829	A	2009年 2月 25日	WO	2010040285	A1	2010年 4月 15日
				CN	101373829	B	2011年 5月 11日
CN	101000960	A	2007年 7月 18日	CN	100530780	C	2009年 8月 19日
CN	101877407	A	2010年 11月 3日	CN	101877407	B	2013年 6月 19日