

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-519081

(P2019-519081A)

(43) 公表日 令和1年7月4日 (2019.7.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	5 H O 5 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2018-567609 (P2018-567609)	(71) 出願人	513222359
(86) (22) 出願日	平成28年12月29日 (2016.12.29)		シェンズェン カプチェム テクノロジー
(85) 翻訳文提出日	平成30年12月25日 (2018.12.25)		カンパニー リミテッド
(86) 国際出願番号	PCT/CN2016/113044		SHENZHEN CAPCHEM TE
(87) 国際公開番号	W02018/094821		CHNOLOGY CO., LTD.
(87) 国際公開日	平成30年5月31日 (2018.5.31)		中華人民共和国 518118 グアンドン
(31) 優先権主張番号	201611054013.2		ン シェンズェン ピンシャンディストリ
(32) 優先日	平成28年11月25日 (2016.11.25)		クト マルアンストリート シャボートン
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		フユインダストリーゾーン
			Shabo Tongfuyu Indu
			stry Zone, Maluan S
			treet, Pingshan Dis
			trict, Shenzhen, Gu
			angdong 518118 Chin
			a

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池の非水電解液およびリチウムイオン電池

(57) 【要約】

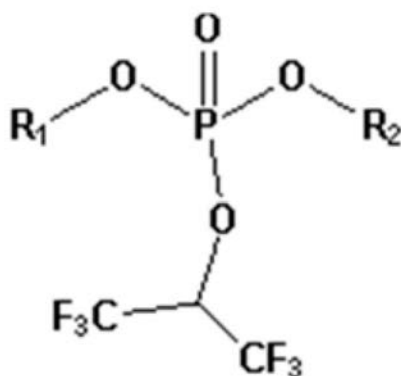
本出願は、リチウムイオン電池の非水電解液およびリチウムイオン電池を開示する。本出願のリチウムイオン電池の非水電解液は、構造式 1 または構造式 2 で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を含み、構造式 1 において、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立して炭素原子数 2～5 のアルケニル基、炭素原子数 2～5 のアルキニル基から選択され、構造式 2 において、 R_3 は炭素原子数 2～5 のアルケニル基、炭素原子数 2～5 のアルキニル基から選択される。本出願のリチウムイオン電池の非水電解液には、その中に構造式 1 または構造式 2 で表される化合物が添加され、該化合物に不飽和結合およびヘキサフルオロイソプロピル基を含んでおり、不飽和結合は正極および負極の表面に不動態被膜が形成され、正極および負極の表面における電解液の分解および正極材料の構造への破壊を抑制し、しかも、ヘキサフルオロイソプロピル官能基の空間立体障害の関係により、不飽和結合の重合度のある程度抑制し、リチウムイオン電池の高温特性を改善するとともにその低温特性を保証することができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

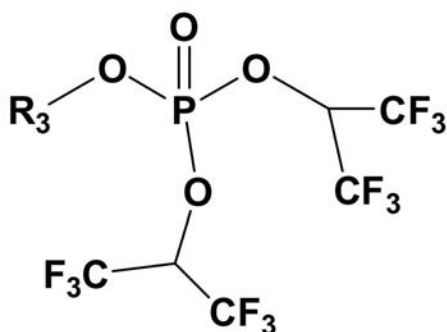
下記構造式 1 または構造式 2 で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことを特徴とするリチウムイオン電池の非水電解液。



構造式 1

10

(式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立して炭素原子数 2 ～ 5 のアルケニル基、炭素原子数 2 ～ 5 のアルキニル基から選択される。)



構造式 2

20

30

(式中、 R_3 は炭素原子数 2 ～ 5 のアルケニル基、炭素原子数 2 ～ 5 のアルキニル基から選択される。)

【請求項 2】

前記炭素原子数 2 ～ 5 のアルケニル基は、ビニル基、アリル基、3-ブテニル基、イソブテニル基、4-ペンテニル基を含み、前記炭素原子数 2 ～ 5 のアルキニル基は、エチニル基、プロパルギル基、3-ブチニル基、1-メチルー2-プロピニル基を含む請求項 1 に記載のリチウムイオン電池の非水電解液。

【請求項 3】

前記構造式 1 で表される化合物はヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギル)ホスフェートまたはヘキサフルオロイソプロピルジ(アリル)ホスフェートであり、前記構造式 2 で表される化合物はジ(ヘキサフルオロイソプロピル)プロパルギルホスフェートまたはジ(ヘキサフルオロイソプロピル)アリルホスフェートである請求項 1 に記載のリチウムイオン電池の非水電解液。

40

【請求項 4】

前記非水電解液において、構造式 1 または構造式 2 で表される化合物の含有量は非水電解液の全重量に対して 0.1% ～ 5% である請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池の非水電解液。

【請求項 5】

前記電解液はさらに、環状カーボネート、環状スルホンおよび環状硫酸エステルの中の 1 種以上を含む請求項 1 に記載のリチウムイオン電池の非水電解液。

50

【請求項 6】

前記環状カーボネートは、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートおよびフルオロエチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 5 に記載のリチウムイオン電池の非水電解液。

【請求項 7】

前記環状スルトンは、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトンおよび 1, 3-プロペンスルトンからなる群より選択される 1 種以上である請求項 5 に記載のリチウムイオン電池の非水電解液。

【請求項 8】

前記リチウムイオン電池の非水電解液は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびメチルプロピルカーボネートからなる群より選択される少なくとも 1 種の非水有機溶媒を含み、好ましくは、非水有機溶媒はエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む組成物である請求項 1～3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池の非水電解液。

【請求項 9】

正極と、負極と、正極と負極との間に介在するセパレータと、電解液とを含むリチウムイオン電池であって、前記電解液が、請求項 1～8 のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池の非水電解液であることを特徴とするリチウムイオン電池。

【請求項 10】

前記正極の活物質は、 $L i N i _ x C o _ y M n _ z L _ { (1 - x - y - z) } O _ 2$ のうちの少なくとも 1 種であり、ただし、L は Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si または Fe であり、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 < x + y + z \leq 1$ である請求項 9 に記載のリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、リチウムイオン電池の電解液の分野に関し、特にリチウムイオン電池の非水電解液およびリチウムイオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池は、軽量で、小型であり、動作電圧が高く、エネルギー密度が高く、出力電力が大きく、メモリー効果がなく、サイクル寿命が長いなどの利点を有するため、携帯電話、ノートブックコンピュータなどのデジタル製品に広く応用され、しかも電気自動車や大型のエネルギー蓄積装置に最適な選択肢の 1 つであると考えられる。現在、スマートフォンやタブレット型コンピュータなどの電子デジタル製品では、電池のエネルギー密度への要求がますます高くなっていることにより、商業用リチウムイオン電池がその要求を満たすことは困難である。

【0003】

リチウムイオン電池は、高温での充放電サイクルまたは高温で保存されるとき、正極材料の表面における電解液の分解がより深刻になり、電解液の酸化分解生成物が正極の表面に絶えず堆積し、それにより正極の表面のインピーダンスが絶えず上昇して電池特性の悪化を引き起こす。特に、正極材料中のニッケル含有量が高いとき、正極材料の表面活性が高くなり、電解液の分解がより深刻になる。また、リチウムイオン電池の充電電圧を上げると、正極材料の金属イオンの溶出がさらに進行し、溶出した金属イオンが電解液の分解を促進するだけでなく、負極不動態被膜をも破壊する。特に長期間の高温保存または高温サイクル中に、正極の金属イオンの溶出がより深刻になり、それにより電池の特性を迅速に悪化させる。

【0004】

正極の金属イオンの溶出および電解液の分解による電池特性の悪化を抑制するために、

10

20

30

40

50

正極材料の表面は、 Al_2O_3 、 AlF_3 、 ZnO 等のような不活性金属酸化物で被覆されてもよく、電解液に正負電極保護添加剤を加えてもよい。中国特許出願第201310046105.6号および第201410534841.0号は、それぞれアリルホスフェートおよびプロパルギルホスフェート含有電解液を開示し、これら電解液は電池の高温保存および高温サイクルの特性を改善することができる。しかしながら、本出願の発明者らは、多数の実験によって、不飽和リン酸エステルは、電池の高温保存および高温サイクルの特性を著しく改善することができるが、電池の内部抵抗を顕著に増加させ、電池の低温特性およびレート特性、特に低温サイクル特性を低下させ、負極の表面に広い領域のリチウム析出現象が現れることを見出した。中国特許出願第201180037584.4号も三重結合不飽和リン酸エステルを含む電解液を開示しており、そこには、フッ素置換不飽和リン酸エステルが記載されているが、本出願の発明者らは、多数の実験によって、該三重結合不飽和リン酸エステルを含む電解液は依然として低温特性が悪く、低温充電時に広い領域のリチウム析出現象が現れ、深刻な安全リスクをもたらすことを見出した。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本出願の目的は、新規なリチウムイオン電池の非水電解液およびその応用を提供することである。

【課題を解決するための手段】

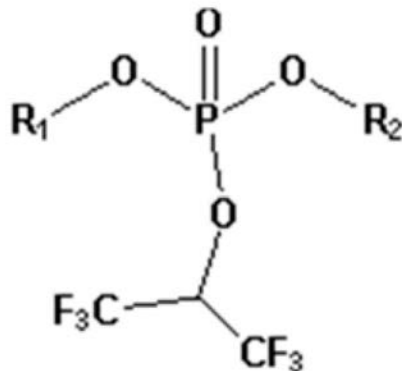
【0006】

20

上記の目的を達成するために、本出願は以下の技術的解決手段を採用する。

本出願の一態様は、下記構造式1または構造式2で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むリチウムイオン電池の非水電解液を開示する。

【0007】

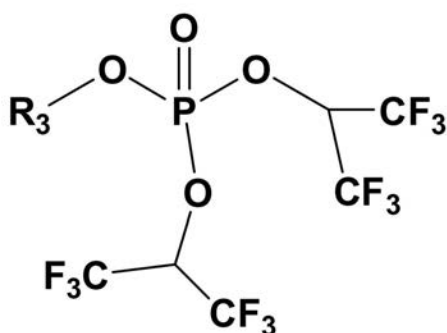


構造式1

30

(式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立して炭素原子数2～5のアルケニル基、炭素原子数2～5のアルキニル基から選択される。)

【0008】



構造式 2

(式中、 R_3 は炭素原子数 2～5 のアルケニル基、炭素原子数 2～5 のアルキニル基から選択される。)

【0009】

なお、本出願のリチウムイオン電池の非水電解液において、その要点は、電解液に構造式 1 または構造式 2 で表される化合物が添加されていることであり、該化合物には不飽和結合およびヘキサフルオロイソプロピル基が含まれるため、不飽和結合は正極および負極の表面で重合反応を起こして不動態被膜を形成でき、正極および負極の表面における電解液の分解反応を効果的に抑制し、正極材料の構造への破壊を抑制する。しかも、ヘキサフルオロイソプロピル官能基の空間立体障害の関係により、不飽和結合の重合度がある程度抑制することができるとともに、ヘキサフルオロイソプロピル基は膜形成反応に関与することもでき、電池の内部抵抗の上昇が抑制される。リチウムイオン電池の高温特性を向上させるとともに、リチウムイオン電池の低温特性およびレート特性が保証され、優れた総合特性を有するようにする。これに対して、従来の不飽和リン酸エステル、例えば 2, 2, 2-トリフルオロエチルジ(プロパルギル)ホスフェートは、それらの空間構造関係による本発明の構造式 1 で表される化合物による効果を有しておらず、依然として低温特性が悪くかつリチウムが析出するという問題(比較例 2 の測定結果など)があるため、本発明の目的を達成できない。

【0010】

したがって、構造式 1 または構造式 2 で表される化合物の使用量を調整することにより、電解液および該電解液を用いた電池の高温特性および総合特性を調整することができる。一般的に、本出願の電解液においては、構造式 1 または構造式 2 で表される化合物の使用量は従来の添加剤の使用量に従えばよいが、本出願において、構造式 1 または構造式 2 で表される化合物の含有量はリチウムイオン電池の非水電解液の全質量の 0.1%～5% が推奨される。ここで、構造式 1 または構造式 2 で表される化合物の使用量が 0.1% 未満である場合、非水電解液電池の高温保存特性の向上効果が低下し、5% を超えると、正極および負極の表面に形成された不動態被膜はかなり厚くなり電池の内部抵抗を増加させる可能性があり、電池の低温特性との好適な両立に不利である。

【0011】

なお、本出願の要点は、リチウムイオン電池の非水電解液に構造式 1 または構造式 2 で表される化合物が添加されていることであるが、非水有機溶媒やリチウム塩などの他の成分については、従来の非水電解液を参照することができ、さらに、非水電解液には、対応する機能を増やすように他の添加剤を添加してもよく、ここでは具体的に限定されない。しかし、本出願の好ましい実施形態においては、より良好な効果を達成するために、リチウムイオン電池の非水電解液に一般的に含まれる非水有機溶媒、リチウム塩およびその他の添加剤は、特に限定されるが、後続の実施形態で詳細に説明する。

【0012】

好ましくは、炭素原子数 2～5 のアルケニル基は、特に限定されるものでないが、ビニル基、アリル基、3-ブテニル基、イソブテニル基、4-ペンテニル基を含み、前記炭素

10

20

30

40

50

原子数 2～5 のアルキニル基は、特に限定されるものでないが、エチニル基、プロパルギル基、3-ブチニル基、1-メチル-2-プロピニル基を含む。

【0013】

好ましくは、構造式 1 で表される化合物は、ヘキサフルオロイソプロピルジ（プロパルギル）ホスフェートまたはヘキサフルオロイソプロピルジ（アリル）ホスフェートであり、前記構造式 2 で表される化合物はジ（ヘキサフルオロイソプロピル）プロパルギルホスフェートまたはジ（ヘキサフルオロイソプロピル）アリルホスフェートである。

【0014】

好ましくは、リチウムイオン電池の非水電解液は、さらに環状カーボネート、環状スルホン、環状硫酸エステルの中の 1 種以上を含む。

10

【0015】

好ましくは、前記環状カーボネートは、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートおよびフルオロエチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも 1 種である。

【0016】

好ましくは、前記環状スルホンは、1, 3-プロパンスルホン、1, 4-ブタンスルホンおよび 1, 3-プロペンスルホンからなる群より選択される 1 種以上である。

【0017】

なお、ビニレンカーボネート（略語 VC）、ビニルエチレンカーボネート（略語 VEC）、フルオロエチレンカーボネート（略語 FEC）、または 1, 3-プロパンスルホン（略語 PS）、1, 4-ブタンスルホン（略語 BS）は全てよく見られる添加剤であり、本出願のリチウムイオン電池の非水電解液においても、これらの添加剤を添加して対応する機能を得ることはもちろん可能であるが、当然のことながら、これらを添加せず、構造式 1 で表される化合物のみを添加してもよく、本出願の正極および負極の表面に不動態被膜を形成し、正極および負極の表面における電解液の分解を抑制し、正極材料の構造への破壊を抑制する効果も達成できる。

20

【0018】

好ましくは、リチウムイオン電池の非水電解液の中の非水有機溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびメチルプロピルカーボネートからなる群より選択される少なくとも 1 種である。

30

【0019】

より好ましくは、非水有機溶媒はエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む組成物である。

【0020】

本出願の他の態様は、本出願のリチウムイオン電池の非水電解液のリチウムイオン電池またはエネルギー蓄積コンデンサにおける応用を開示する。

【0021】

本出願の更なる他の態様は、正極と、負極と、正極と負極との間に介在するセパレータと、電解液とを含むリチウムイオン電池を開示し、ここでは、電解液は、本出願のリチウムイオン電池の非水電解液である。

40

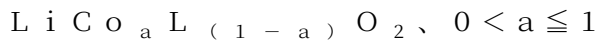
【0022】

本出願のリチウムイオン電池の要点は、本出願のリチウムイオン電池の非水電解液を採用することであり、これにより、正極および負極の表面に不動態被膜を形成して、正極および負極の表面における電解液の分解反応を効果的に抑制し、正極材料の構造が破壊されることを抑制するとともに、電池の内部抵抗を増加させず、電池の高温特性および低温特性ならびにレート特性を保証することが理解できる。正極、負極、セパレータ等のようなリチウムイオン電池の他の構成要素については、従来のリチウムイオン電池を参照することができる。本出願の好ましい実施形態では、正極の活物質は特に限定されている。

【0023】

50

好ましくは、正極の活物質は、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{L}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ のうちの少なくとも1種である。ただし、LはAl、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、SiまたはFeであり、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 < x + y + z \leq 1$ である。例えば、本発明において、正極活物質は、下記の一般式を有するコバルト酸リチウムであってもよい。



上記の技術的解決手段の採用により、本出願の有益な効果は以下のとおりである。

【0024】

本出願のリチウムイオン電池の非水電解液において、構造式1または構造式2で表される化合物が添加されており、該化合物には不飽和結合およびヘキサフルオロイソプロピル基が含まれるため、不飽和結合は正極および負極の表面で重合反応を起こして不動態被膜を形成し、正極および負極の表面における電解液の分解および正極材料の構造への破壊を抑制する。しかも、ヘキサフルオロイソプロピル官能基の空間立体障害の関係により、不飽和結合の重合度がある程度抑制することができるとともに、ヘキサフルオロイソプロピルは膜形成反応に関与することもでき、電池の内部抵抗の上昇が抑制され、リチウムイオン電池の高温特性を向上させるとともに、リチウムイオン電池の低温特性およびレート特性が保証される。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本出願の要点は、電解液に関する一連の研究において、構造式1の化合物は、電池の高温保存および高温サイクルの特性を改善できるだけでなく、電池の内部抵抗を増加させず、同時に電池の低温特性およびレート特性、特に低温サイクル特性が保証され、負極の表面における広い領域のリチウム析出現象が避けられることである。

【0026】

なお、背景技術で言及した中国特許出願第201310046105.6号、第201410534841.0号は、実際に本出願人によって提出されているものである。本出願人は、リチウムイオン電池の非水電解液に関する一連の研究を行い、201310046105.6および201410534841.0を含む複数の添加剤の特許出願を提出している。本出願人により提案されたアシルホスフェートおよびプロパルギルホスフェートを含有する電解液は、電池の高温特性を改善することに良い効果を有するが、電池の低温特性に影響を与えることがさらなる研究で分かる。中国特許出願第201180037584.4号も三重結合不飽和リン酸エステルを含む電解液を開示し、その中にフッ素置換不飽和リン酸エステルが記載されている。しかしながら、本出願の発明者らは、多数の実験によって、該三重結合不飽和リン酸エステルを含む電解液は依然として低温特性が悪く、低温充電時に広い領域のリチウム析出現象が現れ、深刻な安全リスクをもたらすことを見出した。それで、本出願人は、後続の研究および実験において、構造式1の化合物を電解液に添加することにより、電池が高温特性を有するだけでなく、その低温特性にも影響を及ぼさないことを見出した。そこで、本出願を提出した。

【0027】

以下、具体的な実施例および図面によって、本出願をさらに詳細に説明する。以下の実施例は、本出願をさらに説明することのみを意図しており、本発明を限定するものとして解釈されるべきではない。

<実施例>

【0028】

本実施例では、表1に示す成分および配合比に従って電解液を調製した。ここで、複数の本出願のリチウムイオン電池用非水電解液、および複数の比較例が設計されており、詳細は表1のとおりである。

【0029】

本実施例の非水有機溶媒は、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む組成物を採用し、リチウム塩は、ヘキサフルオロリン酸リチ

ウムを採用した。理解できることとして、本実施例で使用した非水有機溶媒およびリチウム塩は、具体的な実施形態に過ぎず、たとえばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびメチルプロピルカーボネートのような当業界で一般的に使用されている他の非水有機溶媒、例えば LiBF_4 、 LiBOB 、 LiDFOB 、 LiPO_2F_2 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ および $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ のような当業界で一般的に使用される他のリチウム塩は同様に本実施例に適用することができ、ここでは特に限定されない。

【0030】

10

本実施例の電解液の調製方法は以下のとおりである。エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートを体積比 $\text{EC}:\text{EMC}:\text{DEC}=3:3:4$ で混合した後、濃度が 1.0 mol/L のヘキサフルオロリン酸リチウムを加え、表1に従って添加剤を加えた。表1におけるパーセントは重量パーセントであり、すなわち、電解液の全重量に対する添加剤のパーセントである。

【0031】

表 1 電解液における添加剤の成分および使用量

	構造式 1 または構造式 2 で表される化合物 および使用量	他の添加剤および使用量
実施例 1	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギ ル) ホスフェート : 1 %	—
実施例 2	ジ(ヘキサフルオロイソプロピル) プロパル ギルホスフェート : 1 %	—
実施例 3	ヘキサフルオロイソプロピルジ(アリル) ホ スフェート : 1 %	—
実施例 4	ジ(ヘキサフルオロイソプロピル) アリルホ スフェート : 1 %	—
比較例 1	—	トリプロパルギルホスフェート : 1 %
比較例 2	—	2, 2, 2-トリフルオロエチルジ (プロパルギル) ホスフェート : 1 %
比較例 3	—	—
実施例 5	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギ ル) ホスフェート : 0. 05 %	—
実施例 6	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギ ル) ホスフェート : 0. 1 %	—
実施例 7	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギ ル) ホスフェート : 0. 2 %	—
実施例 8	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギ ル) ホスフェート : 0. 5 %	—
実施例 9	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギ ル) ホスフェート : 1. 5 %	—
実施例 10	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギ ル) ホスフェート : 2 %	—
実施例 11	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギ ル) ホスフェート : 5 %	—
実施例 12	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギ ル) ホスフェート : 6 %	—
実施例 13	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギ ル) ホスフェート : 1 %	VC : 1 %
実施例 14	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギ ル) ホスフェート : 1 %	FEC : 1 %
実施例 15	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギ ル) ホスフェート : 1 %	VEC : 1 %
実施例 16	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギ ル) ホスフェート : 1 %	PS : 1 %
実施例 17	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギ ル) ホスフェート : 1 %	BS : 1 %
比較例 4	—	VC : 1 %
比較例 5	—	FEC : 1 %
比較例 6	—	VEC : 1 %
比較例 7	—	PS : 1 %
比較例 8	—	BS : 1 %

【0032】

表 1 において、比較例 3 はいかなる添加剤も添加しなかった。

【0033】

本実施例のリチウムイオン電池では、正極活物質は $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を採用し、負極はグラファイトおよび導電性カーボンブラックを採用し、セパレータはポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンの 3 層セパレータを採用した。具体

的には、以下のとおりである。

【0034】

正極の作製方法：96.8：2.0：1.2の質量比で正極物質 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、導電性カーボンブラックおよびバインダーであるポリフッ化ビニリデンを混合し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極スラリーを得て、正極スラリーをアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥させ、圧延し、真空乾燥させ、超音波溶接機でアルミニウム製リード線を溶接して厚さ120～150 μm の正極板を得た。

【0035】

負極の作製方法：96：1：1.2：1.8の質量比で、グラファイト、導電性カーボンブラック、バインダーであるスチレンブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルローズを混合し、脱イオン水に分散させて負極スラリーを得て、負極スラリーを銅箔の両面に塗布し、乾燥させ、圧延し、真空乾燥させ、超音波溶接機でニッケル製リード線を溶接して厚さ120～150 μm の負極板を得た。

【0036】

セパレータの作製方法：ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンの3層セパレータを採用し、厚さは20 μm である。

【0037】

電池の組み立て方法：正極板と負極板との間に厚さ20 μm の3層セパレータを配置した後、正極板、負極板およびセパレータからなるサンドイッチ構造体を巻き取った巻回体を平らにし、アルミニウム箔製包装袋に入れ、75℃で48h真空乾燥させて注液するセルを得て、上記の調製した電解液をセルに注入し、真空包装した後に、24h静置した。

【0038】

次に以下のステップで初回充電の通常化成を行う。0.05Cの定電流で180min充電し、0.1Vの定電流で3.95Vまで充電し、二次真空封止を経て、45℃で48h放置し、続いてさらに0.2Cの定電流で4.35Vまで充電し、カットオフ電流は0.01Cとし、0.2Cの定電流で3.0Vまで放電した。

【0039】

本実施例では、各電解液電池の45℃ 1Cでの300サイクルの容量維持率、-20℃ 0.2Cでの放電効率、および60℃で28日間保存した後の容量維持率、容量回復率、厚み膨張率をそれぞれ測定した。そして、電池のリチウム析出を観察した。具体的な測定方法は以下のとおりである。

【0040】

(1) 45℃ 1Cでの300サイクルの容量維持率としては、実際に電池の高温サイクル特性についての測定であり、具体的な測定方法は以下のとおりである。45℃で、化成後の電池を1Cの定電流、定電圧で4.35Vまで充電し、カットオフ電流は0.01Cとし、続いて1Cの定電流で3.0Vまで放電した。このように300サイクルの充放電後、300サイクル後の容量維持率を算出し、その高温サイクル特性を評価する。45℃ 1Cでの300サイクルの容量維持率を計算するための式は次のとおりである。

300サイクル目の容量維持率(%) = (300サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100%

【0041】

(2) -20℃ 0.2Cでの放電効率としては、電池の低温放電特性についての測定であり、具体的な測定方法は以下を含む。25℃で、化成後の電池を0.2Cの定電流、定電圧で4.35Vに充電し、カットオフ電流は0.01Cとし、続いて0.2Cの定電流で3.0Vまで放電して放電容量を記録した。その後、0.2Cの定電流、定電圧で4.35Vに充電し、カットオフ電流は0.01Cとし、続いて-20℃の環境下に電池を12h放置した後、0.2Cの定電流で3.0Vまで放電し、放電容量を記録した。-20℃ 0.2Cでの放電効率を計算するための式は以下のとおりである。

-20℃の低温放電効率(%) = 0.2C放電容量(-20℃) / 0.2C放電容量(25℃)

10

20

30

40

50

【0042】

(3) 60℃で28日間保存した後の容量維持率、容量回復率、および厚さ膨張率の測定方法は以下のとおりである。化成後の電池を常温で1Cの定電流、定電圧で4.35Vまで充電し、カットオフ電流は0.01Cとし、続いて1Cの定電流で3.0Vまで放電し、電池の初期放電容量を計測した後、1Cの定電流、定電圧で4.35Vまで充電し、カットオフ電流は0.01Cとし、電池の初期厚みを計測し、続いて電池を60℃で28日間保存し、電池の厚みを計測し、1Cの定電流で3.0Vまで放電し、電池の維持容量を計測し、1Cの定電流、定電圧で4.35Vまで充電し、カットオフ電流は0.01Cとし、続いて1Cの定電流で3.0Vまで放電し、回復容量を計測した。容量維持率、容量回復率および厚み膨張率を計算するための式は以下のとおりである。

10

電池容量維持率(%) = 維持容量 / 初期容量 × 100%

電池容量回復率(%) = 回復容量 / 初期容量 × 100%

電池厚み膨張率(%) = (28日後の厚み - 初期厚み) / 初期厚み × 100%。

【0043】

(4) リチウム析出状態を観察する方法は以下のとおりである。化成後の電池を0℃にて0.3Cで充電した後に、負極のリチウム析出レベルを計測し、かつ5点方式で評価し、その点数が低いほどリチウム析出がより深刻であることを意味する。具体的には、点数5はリチウム析出がないことを意味し、4はリチウム析出が軽度であることを意味し、3は一般的なリチウム析出を意味し、2はより深刻なリチウム析出を意味し、1は重度のリチウム析出を意味する。

20

各測定結果を表2に示す。

【0044】

表2 測定結果

	45℃ 300サイクルの容量維持率	-20℃ 0.2Cでの 放電効率	60℃で28日間保存			リチウム析出レベル
			容量維持率	容量回復率	厚み膨張率	
実施例1	78.9%	70.8%	83.6%	87.4%	15.2%	5
実施例2	76.2%	73.5%	82.8%	86.5%	16.1%	5
実施例3	77.9%	70.2%	84.1%	88.4%	15.5%	5
実施例4	76.8%	74.5%	83.1%	87.1%	15.7%	5
比較例1	75%	60.2%	82%	85.3%	15%	1
比較例2	70.1%	65.1%	78.1%	83.2%	26.1%	2
比較例3	55.6%	70.5%	38%	42.6%	35%	4
実施例5	69.9%	70.1%	40%	43%	30%	5
実施例6	72.9%	70.5%	80.5%	85.1%	18.8%	5
実施例7	73.1%	72.5%	80.8%	85.4%	18.2%	5
実施例8	77%	72.1%	82.3%	86.6%	16.1%	5
実施例9	80%	70.1%	84.6%	88.4%	13.2%	5
実施例10	82.5%	68.5%	84.4%	88.3%	10.3%	5
実施例11	83.2%	69.1%	84.7%	87.9%	8.2%	5
実施例12	83.4%	66.5%	85.1%	89.4%	7.1%	4
実施例13	82.2%	70.1%	85.5%	88.9%	17.2%	5
実施例14	80.6%	72.3%	84.2%	88.1%	19.1%	5
実施例15	84.3%	65.1%	86.4%	90.2%	10.1%	4
実施例16	81.5%	69.1%	85.1%	89.1%	14.3%	5
実施例17	82.4%	70.6%	84.8%	88.6%	14.1%	5
比較例4	62.6%	65.3%	60.3%	64.5%	30.2%	5
比較例5	60.2%	72.4%	58.6%	64.2%	35.3%	5
比較例6	65.3%	60.1%	65.2%	70.1%	20.1%	2
比較例7	57.5%	68.2%	62.1%	66.5%	25.3%	4
比較例8	58.6%	69.8%	61.9%	65.1%	25.8%	4

10

20

30

【0045】

表2の結果に基づいて、実施例1～4および比較例1～3を比較すると、ヘキサフルオロイソプロピルジ（プロパルギル）ホスフェート、ジ（ヘキサフルオロイソプロピル）プロパルギルホスフェート、ヘキサフルオロイソプロピルジ（アリル）ホスフェートおよびジ（ヘキサフルオロイソプロピル）アリルホスフェートは添加剤として、良好な高温特性および低温特性を有する一方で、比較例1および2は良好な高温特性を有するが、低温特性が明らかに悪くかつリチウム析出現象が存在することが分かる。比較例3はいかなる添加剤も添加しておらず、その高温特性が悪く、45℃ 1Cでの300サイクルの容量維持率は55.6%に過ぎず、かつ、その60℃で28日間保存した後の容量維持率、容量回復率も低く、それぞれ38%および42.6%のみであり、膨張が明らかであり、厚み膨張率が35%と高い。

40

【0046】

さらなる深い研究で示すように、ヘキサフルオロイソプロピルジ（プロパルギル）ホスフェート、ジ（ヘキサフルオロイソプロピル）プロパルギルホスフェート、ヘキサフルオロイソプロピルジ（アリル）ホスフェートおよびジ（ヘキサフルオロイソプロピル）アリルホスフェートが添加剤として高温特性および低温特性を改善できるのは、これらの化合物が不飽和結合およびヘキサフルオロイソプロピル基を含むことが肝要であり、不飽和結合が正極および負極の表面で重合反応を起こして不動態被膜を形成し、正極および負極の

50

表面における電解液の分解反応を効果的に抑制し、正極材料の構造への破壊を抑制する。また、ヘキサフルオロイソプロピル官能基の空間立体障害の関係で、不飽和結合の重合度がある程度抑制することができると同時に、ヘキサフルオロイソプロピル基は成膜反応に関与することもでき、電池の内部抵抗の上昇が抑制される。したがって、本実施例の試験例 1～4 の 4 つの化合物に加えて、本出願の要件を満たす他の構造式 1 の化合物も同様の作用および効果を有することを理解できる。

【0047】

実施例 6～11 および実施例 5、12 を比較すると、ヘキサフルオロイソプロピルジ（プロパルギル）ホスフェートの含有量は、リチウムイオン電池の非水電解液の全質量の 0.1～5% であることが最も好ましく、0.1% 未満の場合、非水電解液電池の高温保存特性の向上効果が低下し、5% を超えると、正極および負極の表面に形成される不動態被膜がかなり厚くなり電池の内部抵抗を増加させる可能性があり、電池特性の向上に不利になることが分かる。

10

【0048】

実施例 13～17 および比較例 4～8 を比較すると、ヘキサフルオロイソプロピルジ（プロパルギル）ホスフェートは、他の通常使用される添加剤と組み合わせて使用されると高温特性をさらに改善し、VEC を添加した実施例 15 以外に、他の添加剤の添加は低温特性にあまり影響しないことが分かる。60℃ で 28 日間保存した後の容量維持率および容量回復率は、他の添加剤を添加した後にわずかに増加し、厚み膨張率には顕著な影響はない。これは、他の添加剤のみを用いた比較例 4～8 と比較して、ヘキサフルオロイソプロピルジ（プロパルギル）ホスフェートと同時に使用されると、低温特性は大きく変化しなかったが、高温特性は著しく向上し、かつ 60℃ で 28 日間保存した後に、容量維持率および容量回復率が著しく改善され、厚さ膨張率も顕著に減少した。

20

【0049】

また、リチウム析出レベルを観察した結果から、本出願の実施例のリチウム析出現象は少なく、リチウムはほぼ析出せず、電池の安全特性が確保されることが分かる。

【0050】

本発明により提供されるリチウムイオン電池の非水電解液は、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 電池の高温保存および高温サイクルの特性を改善できる他に、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 電池の高温特性に対しても明らかな改善効果を有する。その電池正極活物質および電解液添加剤の組成を表 3 に示す。

30

【0051】

表3 正極活物質および電解液における添加剤の成分および使用量

	正極活物質	構造式1または構造式2の化合物 および使用量
実施例18	LiCoO_2	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギル) ホスフェート: 1%
実施例19	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギル) ホスフェート: 1%
実施例20	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギル) ホスフェート: 1%
実施例21	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギル) ホスフェート: 1%
実施例22	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギル) ホスフェート: 1%
比較例9	LiCoO_2	2, 2, 2-トリフルオロエチルジ(プロパルギル) ホスフェート: 1%
比較例10	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	2, 2, 2-トリフルオロエチルジ(プロパルギル) ホスフェート: 1%
比較例11	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	2, 2, 2-トリフルオロエチルジ(プロパルギル) ホスフェート: 1%
比較例12	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	2, 2, 2-トリフルオロエチルジ(プロパルギル) ホスフェート: 1%
比較例13	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2, 2, 2-トリフルオロエチルジ(プロパルギル) ホスフェート: 1%

10

20

【0052】

表3に示される物質および含有量に基づいて前記方法でリチウムイオン電池を作製し、かつ前記方法で測定を行い、得られた各測定結果を表4に示す。

【0053】

表4 測定結果

	45℃ 300サイクルの容量維持率	-20℃ 0.2Cでの放電効率	60℃で28日間保存			リチウム析出レベル
			容量維持率	容量回復率	厚み膨張率	
実施例18	83.4%	80.1%	85.2%	90.1%	10.1%	5
実施例19	85.7%	75.8%	85.6%	89.4%	11.2%	5
実施例20	77.4%	70.1%	82.4%	87.1%	17.2%	5
実施例21	74.5%	68.1%	80.5%	85.4%	19.2%	5
実施例22	73.4%	67.5%	80.1%	84.9%	20.2%	5
比較例9	75.6%	75.2%	81.4%	95.2%	21.1%	2
比較例10	78.1%	70.5%	75.4%	80.2%	20.4%	2
比較例11	70.5%	65.4%	78.1%	82.3%	26.2%	2
比較例12	65%	63.7%	75.4%	80.1%	31.4%	2
比較例13	63.1%	62.7%	66.1%	80.1%	34.1%	2

30

40

【0054】

表4の測定結果によると、ヘキサフルオロイソプロピルジ(プロパルギル)ホスフェート含有電解液は、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 電池での高温サイクル、高温保存、低温放電特性およ

50

リチウム析出レベルがいずれも 2, 2, 2-トリフルオロエチルジ (プロパルギル) ホスフェートより優れている。

【0055】

同時に、電池の充電電圧は電池の特性に大きな影響を与えるので、充電電圧を上げると、電池の特性、特に高温保存および高温サイクルの特性を低下させる。

【0056】

表 5 に示される物質および含有量に基づいて前記方法でリチウムイオン電池を作製し、かつ前記方法で表 5 に示される充電電圧の条件で測定を行い、得られた各測定結果を表 6 に示す。

【0057】

表 5 電池の充電電圧および電解液における添加剤の成分および使用量

	電池の充電電圧	構造式 1 または構造式 2 の化合物 および使用量
実施例 2 3	4. 2 V	ヘキサフルオロイソプロピルジ (プロパルギル) ホスフェート：1 %
実施例 2 4	4. 3 V	ヘキサフルオロイソプロピルジ (プロパルギル) ホスフェート：1 %
実施例 2 5	4. 4 V	ヘキサフルオロイソプロピルジ (プロパルギル) ホスフェート：1 %
実施例 2 6	4. 5 V	ヘキサフルオロイソプロピルジ (プロパルギル) ホスフェート：1 %
比較例 1 4	4. 2 V	2, 2, 2-トリフルオロエチルジ (プロパルギル) ホスフェート：1 %
比較例 1 5	4. 3 V	2, 2, 2-トリフルオロエチルジ (プロパルギル) ホスフェート：1 %
比較例 1 6	4. 4 V	2, 2, 2-トリフルオロエチルジ (プロパルギル) ホスフェート：1 %
比較例 1 7	4. 5 V	2, 2, 2-トリフルオロエチルジ (プロパルギル) ホスフェート：1 %

【0058】

表 6 測定結果

	45℃ 300 サイクルの容量維持率	-20℃ 0. 2 Cでの放電効率	60℃で28日間保存			リチウム析出 のレベル
			容量維持率	容量回復率	厚み膨張率	
実施例 2 3	88. 3 %	71. 2 %	86. 1 %	91. 5 %	8. 2 %	5
実施例 2 4	82. 1 %	70. 4 %	84. 9 %	88. 5 %	13. 8 %	5
実施例 2 5	75. 5 %	70. 7 %	81. 7 %	85. 4 %	18. 4 %	5
実施例 2 6	71. 2 %	70. 3 %	77. 7 %	81. 4 %	28. 4 %	5
比較例 1 4	80. 1 %	64. 8 %	81. 3 %	85. 6 %	16. 7 %	2
比較例 1 5	75. 4 %	64. 4 %	79. 5 %	84. 5 %	22. 7 %	2
比較例 1 6	66. 5 %	64. 7 %	74. 5 %	80. 7 %	28. 5 %	2
比較例 1 7	62. . 8 %	63. 8 %	71. 4 %	76. 3 %	39. 1 %	2

【0059】

表 6 の測定結果から明らかなように、本発明により提供される電解液を用いて作製されたリチウムイオン電池は、高い充電電圧の条件で、依然として良好な特性、特に高温保存および高温サイクルの特性を有する。本発明によって提供される電解液の利点は、高電圧 (例えば、4. 3 V) のリチウムイオン電池における使用にさらに有利である。

【0060】

上記の内容は、発明を実施するための形態による本出願のさらなる詳細な説明であり、

本出願の具体的な実施は、これらの説明に限定されると見なされるべきではない。当業者にとって明らかであるが、本出願の精神から逸脱することなく、いくつかの簡単な変更または置換を行うこともでき、これらは本出願の保護範囲内にあるとみなされるべきである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2016/113044
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 10/0566 (2010.01) i; H01M 10/0567 (2010.01) 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) CNABS, CNKI, DWPI: 电解质, 锂离子, 电池, 六氟异丙基, 磷酸酯, 烯, 炔, electrolyte, ion, Li, battery, cell, fluorine, propyl, ester, phosphoric, acid, alkene, alkyne		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103151559 A (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.), 12 June 2013 (12.06.2013), claims 1-11	1-10
Y	CN 103633369 A (SHENZHEN TECH-POWER TECHNOLOGY CO., LTD.), 12 March 2014 (12.03.2014), claims 1-7, and description, paragraph 0064	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 21 June 2017		Date of mailing of the international search report 06 July 2017
Name and mailing address of the ISA 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 CHANG, Shasha Telephone No. (86-10) 010-62089298

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInternational application No.
PCT/CN2016/113044

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103151559 A	12 June 2013	None	
CN 103633369 A	12 March 2014	None	

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2016/113044									
A. 主题的分类 H01M 10/0566(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)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)) CNABS, CNKI, DWPI:电解液, 锂离子, 电池, 六氟异丙基, 磷酸酯, 烯, 炔, electrolyte, ion, Li, battery, cell, fluorin, propyl, ester, phosphoric, acid, alkene, alkyne											
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>Y</td> <td>CN 103151559 A (深圳新宙邦科技股份有限公司) 2013年 6月 12日 (2013 - 06 - 12) 权利要求1-11</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103633369 A (深圳市崧鼎科技有限公司) 2014年 3月 12日 (2014 - 03 - 12) 权利要求1-7, 说明书第0064段</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件,必要时,指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 103151559 A (深圳新宙邦科技股份有限公司) 2013年 6月 12日 (2013 - 06 - 12) 权利要求1-11	1-10	Y	CN 103633369 A (深圳市崧鼎科技有限公司) 2014年 3月 12日 (2014 - 03 - 12) 权利要求1-7, 说明书第0064段	1-10
类 型*	引用文件,必要时,指明相关段落	相关的权利要求									
Y	CN 103151559 A (深圳新宙邦科技股份有限公司) 2013年 6月 12日 (2013 - 06 - 12) 权利要求1-11	1-10									
Y	CN 103633369 A (深圳市崧鼎科技有限公司) 2014年 3月 12日 (2014 - 03 - 12) 权利要求1-7, 说明书第0064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 2017年 6月 21日		国际检索报告邮寄日期 2017年 7月 6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		受权官员 常莎莎 电话号码 (86-10)010-62089298									

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/113044

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	103151559	A	2013年 6月 12日	无	
CN	103633369	A	2014年 3月 12日	无	

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(74)代理人 110002262

T R Y国際特許業務法人

(72)発明者 石 橋

中国広東省深▲せん▼市坪山新区沙▲たん▼同富裕工業区

(72)発明者 胡 時光

中国広東省深▲せん▼市坪山新区沙▲たん▼同富裕工業区

(72)発明者 陳 群

中国広東省深▲せん▼市坪山新区沙▲たん▼同富裕工業区

(72)発明者 王 力

中国広東省深▲せん▼市坪山新区沙▲たん▼同富裕工業区

(72)発明者 何 舟

中国広東省深▲せん▼市坪山新区沙▲たん▼同富裕工業区

(72)発明者 ▲ゆん▼ 嬌嬌

中国広東省深▲せん▼市坪山新区沙▲たん▼同富裕工業区

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AJ07 AJ12 AK03 AL07 AM03 AM07 HJ01
HJ02

5H050 AA06 AA07 AA08 AA10 AA13 AA15 BA17 CA08 CA09 CB08
HA01 HA02