

(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
2015 年 10 月 8 日 (08.10.2015)



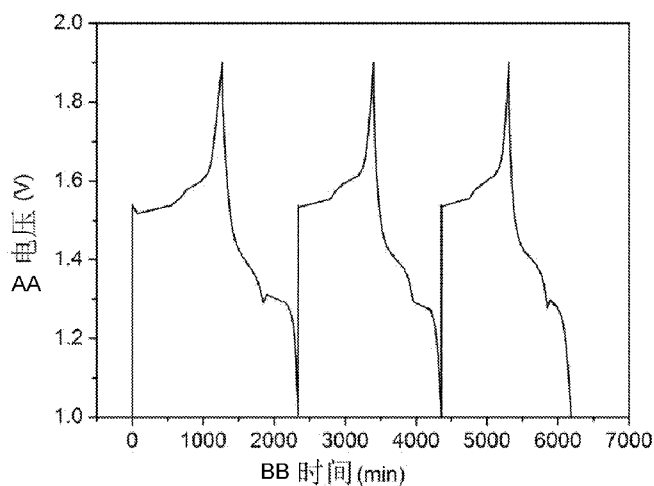
(10) 国际公布号
WO 2015/149335 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/28 (2006.01) H01M 10/28 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/074751
- (22) 国际申请日: 2014 年 4 月 3 日 (03.04.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 清华大学深圳研究生院 (GRADUATE SCHOOL AT SHENZHEN, TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城清华校区, Guangdong 518055 (CN)。
- (72) 发明人: 徐成俊 (XU, Chengjun); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城清华校区, Guangdong 518055 (CN)。 陈彦伊 (CHEN, Yanyi); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城清华校区, Guangdong 518055 (CN)。 史珊 (SHI, Shan); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城清华校区, Guangdong 518055 (CN)。 康飞宇 (KANG, Feiyu); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城清华校区, Guangdong 518055 (CN)。
- (74) 代理人: 深圳新创友知识产权代理有限公司 (CHINA TRUER IP); 中国广东省深圳市福田区上步路佳兆业中心 B 座 713, Guangdong 518031 (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, LT, 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, 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)。

[见续页]

(54) Title: ZINC ION RECHARGEABLE BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种锌离子可充电电池及其制造方法



AA VOLTAGE (V)
BB TIME (MIN)

图 1 / FIG. 1

(57) Abstract: Disclosed are a zinc ion rechargeable battery and a manufacturing method therefor. The battery comprises a positive electrode, a negative electrode and an electrolyte solution, an active material of the negative electrode comprising zinc, and is characterized in that an active material of the positive electrode comprises a composite material of a carbon carrier and manganese dioxide. The composite material of the carbon carrier and the manganese dioxide refers to a material with the manganese dioxide attached to a surface of a carbon material carrier. The composite material of the carbon carrier and the manganese dioxide is added to a positive electrode material of a zinc ion battery, thereby improving a heavy current feature of the battery and further improving a cycle life of the battery. Divalent manganese ions added to the electrolyte solution react collaboratively with the composite material of the carbon carrier and the manganese dioxide, thereby increasing a capacity of the battery.

(57) 摘要: 本发明公开了一种锌离子可充电电池及其制造方法, 该电池包括正极、负极和电解液, 所述负极的活性材

料包含锌, 其特征是, 所述正极的活性材料包含碳载二氧化锰复合材料, 其中, 所述碳载二氧化锰复合材料是指, 在碳材料载体的表面上附着二氧化锰的材料。在锌离子电池的正极材料中增加碳载二氧化锰复合材料, 从而提高了电池的大电流特性, 进而提高了电池的循环寿命; 电解液中增加的二价锰离子与碳载二氧化锰复合材料协同反应, 增加了电池的容量。

WO 2015/149335 A1



本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种锌离子可充电电池及其制造方法

【技术领域】

5 本发明涉及二次电池领域，具体涉及一种锌离子可充电电池及其制造方法。

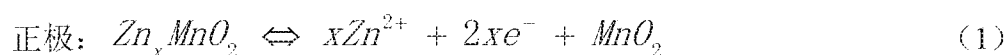
【背景技术】

高容量和长寿命可充电电池是我们现代社会生活的基石，无论从可移动电子器件到电动汽车，都需要高容量和长寿命的电池来提供电源，因此开发高容量的可充电电池具有十分重要的意义。

10 可充电锌离子电池是一种以锰的氧化物材料为正极活性材料，以锌为负极活性材料，以含锌离子的水溶液为电解液的可充电电池，这种电池具有廉价的特点，但其容量过低，仅 $200\sim 300\text{ mAh g}^{-1}$ 。众所周知的是，对于电池而言，具有高的容量是其广泛应用的先决条件。二氧化锰作为电极材料具有电导率低和活性物质利用率低等缺点，目前的锌离子可充电电池中，在正极中添加高导电材料来改善二氧化锰的导电性，容易导致大电流衰减的问题，以及不同的电池容量不均匀的问题。

15 二氧化锰（简写为 MnO_2 ）具有大尺寸的开放式结构，隧道中的阳离子可以和水溶液中的阳离子进行交换，即具有离子交换能力，在离子交换过程中，这些隧道结构可保持稳定。前期专利公开以二氧化锰为正极、锌为负极，含锌离子水溶液为电解液的可充电锌离子电池。

20 这种锌离子电池储存电子的机理如下：





这种电池具有廉价的特点,但其容量过低,仅 200 mAh g^{-1} 左右。

【发明内容】

进一步研究发现,不同电池容量不均匀的原因,是因为二氧化锰的导电性较差,
5 而与添加的高导电材料混合后,容易出现二氧化锰和导电剂分散不均匀,进而导致制
造的不同电池具有不同的容量。

一种锌离子可充电电池,包括正极、负极和电解液,所述负极的活性材料包含锌,
其特征是,所述正极的活性材料包含碳载二氧化锰复合材料,其中,所述碳载二氧化
10 锰复合材料是指,在碳材料载体的表面上附着二氧化锰的材料。

通过引入高导电性和大比表面积的材料作为二氧化锰活性材料的载体,把二氧
化锰附着在高导电性的材料表面,这样有以下好处:

一是改善二氧化锰电极的导电性,提高电池的大电流特性;

二是可以提高二氧化锰电极材料的利用率,提高电池正极容量,从而提高整个电
15 池的容量和能量密度。

三是得碳载二氧化锰复合材料和导电剂的导电性较为接近,与导电剂混合后,不
容易出现因为混合不均匀而导致不同的电池具有不同的容量的问题。

所述电解液包含有锌离子和二价锰离子。

20

大比表面积的材料和电解液中额外添加的锰离子具有非常特殊的协同效应,在
其二者同时存在时可大幅提高电池的容量。这种协同效应表现为二价锰离子(Mn^{2+})在
大比表面积材料表面进行的可逆的电化学反应:



同时正极材料的二氧化锰提供了额外的四价锰源。

在一个实施例中，所述碳材料载体可以是碳纳米管、石墨烯、多孔碳或活性碳。

在一个实施例中，所述正极由所述正极的活性材料、导电剂和粘结剂混合制成。

5 在一个实施例中，所述正极制作的步骤包括：将所述正极的活性材料、导电剂和粘结剂混合后涂覆于正极载体上。

在一个实施例中，所述负极的活性材料中还包括缓腐剂，缓腐剂的含量为负极质量的 1% 以下，所述缓腐剂为铟的氧化物、或铟的氢氧化物。

10 本发明还提供了一种锌离子可充电电池的制造方法，包括如下步骤：

制造含有碳载二氧化锰复合材料活性材料的正极，其中，所述碳载二氧化锰复合材料是指，在碳材料载体的表面上附着二氧化锰的材料；

将负极、电解液和所述正极封装得到锌离子可充电电池。

在一个实施例中，所述电解液包含有锌离子和二价锰离子。

15 在一个实施例中，所述碳材料载体是碳纳米管、石墨烯、多孔碳或活性碳。

在一个实施例中，所述正极制作的步骤包括：将所述正极的活性材料、导电剂和粘结剂混合后涂覆于正极载体上。

在锌离子电池的正极材料中增加碳载二氧化锰复合材料，从而提高了电池的大电流特性，进而提高了电池的循环寿命；电解液中增加的二价锰离子与碳载二氧化锰复合材料协同反应，增加了电池的容量。

20

经实验证明，本实施例电池的容量高于 1000 mAh g^{-1} 。同时这种可充电电池还具有容量高、安全、环保、成本低廉等特点。可以预见这种电池可广泛应用于消费电子、电动车、通讯、航空航天和军事等领域。

【附图说明】

25 图 1 为实施例 1 制得的电池 Cell 1 在 100 mA g^{-1} 恒电流下的充放电曲线；

图 2 为实施例 2 制得的电池 Cell 2 在 100 mA g^{-1} 恒电流下的充放电曲线；

图 3 为实施例 2 制得的电池 Cell 3 在 100 mA g^{-1} 恒电流下的充放电曲线；

图 4 为实施例 3 制得的电池 Cell 4 在 500 mA g^{-1} 恒电流下的充放电曲线；

【具体实施方式】

以下对发明的较佳实施例作进一步详细说明。

5

实施例 1:

石墨烯载二氧化锰制备方法如下：把 0.4 克石墨烯加入 300 毫升(mL) 0.1 摩尔每升 (mol L^{-1}) 的醋酸锰水溶液里充分搅拌，让石墨烯分散均匀，后把 200 mL 0.1 M L^{-1} 的高锰酸钾水溶液加入醋酸锰溶液中，搅拌 10 小时，使得二氧化锰充分沉积而附着在石
10 墨烯的表面上，然后过滤沉淀物，并用去离子水洗涤，烘干即得石墨烯载二氧化锰。

将石墨烯载二氧化锰粉末、导电剂碳黑和粘结剂聚偏四氟乙烯按质量比为 8: 1: 1 的比例混合后涂覆于不锈钢箔上，剪裁成一定大小，于真空中烘干为石墨烯载二氧化锰电极片。以制得的石墨烯载二氧化锰电极片为正极，以 0.1mm 厚的锌箔为负极，电解液为 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 加 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ MnSO}_4$ 水溶液组装成电池，记为第一电池 Cell
15 1。第一电池 Cell 1 在 100 mA g^{-1} （以正极活性物质质量计算，在本实施例中即为石墨烯载二氧化锰的质量）恒电流下的充放曲线如图 1 所示。由图 1 可见制得的第一电池 Cell 1 电池可重复充放电，为二次电池。以正极活性物质质量计算，第一电池 Cell 1 的容量为 1500 mAh g^{-1} 。

20 实施例 2:

为了说明碳载二氧化锰复合材料和电解液中锰离子的协同效应，本发明装配了另外两种电池来对比协同效应对电池容量提升的作用。首先本发明按照如下方法制备了二氧化锰粉体，把 200 mL 0.1 M L^{-1} 的高锰酸钾水溶液加入 300 毫升(mL) 0.1 摩尔每升 (mol L^{-1}) 的醋酸锰水溶液里充分搅拌搅拌 10 小时，然后过滤沉淀物，并用去离子水
25 洗涤，烘干即得二氧化锰粉末。将二氧化锰粉末、导电剂碳黑和粘结剂聚偏四氟乙烯按质量比为 7: 2: 1 的比例混合后涂覆于不锈钢箔上，剪裁成一定大小，于真空中烘干为二氧化锰电极片。以制得的二氧化锰电极片为正极，以 0.1mm 厚的锌箔为负极，电解液为 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 加 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ MnSO}_4$ 水溶液组装成电池，记为第二电池 Cell 2。以石墨烯载二氧化锰电极片为正极，以 0.1mm 厚的锌箔为负极，电解液为 1 mol
30 $\text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 水溶液组装成电池，记为第三电池 Cell 3。

第二电池 Cell 2 和第三电池 Cell 3 在 100 mA g^{-1} (以正极活性物质质量计算, 即第二电池 Cell2 的正极活性物质为二氧化锰, 而第三电池 Cell3 的正极活性物质为石墨烯载二氧化锰) 恒电流下的充放电曲线见图 2 和图 3。从图中可以看出第二电池 Cell 2 和第三电池 Cell 3 的容量分别为 200 和 260 mAh g^{-1} 。第二电池 Cell 2 的正极中不含有石
5 墨烯碳材料, 而第三电池 Cell 3 的电解液中不含有二价锰离子, 而实施例 1 公开的电池中正极含有石墨烯碳材料, 且电解液中含有二价锰离子, 大比表面积的碳材料引发了反应方程 (3) 发生, 因此本发明公开的电池具有高容量的特点。

实施例 3:

碳纳米管载二氧化锰制备方法如下: 把 0.6 克碳纳米管加入 300 毫升(mL) 0.1 摩尔
10 每升 (mol L^{-1}) 的醋酸锰水溶液里充分搅拌, 让碳纳米管分散均匀, 后把 200 mL 0.1 M L^{-1} 的高锰酸钾水溶液加入醋酸锰溶液中, 搅拌 10 小时, 使得二氧化锰充分沉积而附着在碳纳米管的表面上, 然后过滤沉淀物, 并用去离子水洗涤, 烘干即得碳纳米管载二氧化锰。

将碳纳米管载二氧化锰粉末、导电剂碳黑和粘结剂聚偏四氟乙烯按质量比为 8: 1:
15 1 的比例混合后涂覆于不锈钢箔上, 剪裁成一定大小, 于真空中烘干为碳纳米管载二氧化锰电极片。以制得的碳纳米管载二氧化锰电极片为正极, 以 0.1mm 厚的锌箔为负极, 电解液为 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 加 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ MnSO}_4$ 水溶液组装成电池, 记为第一电池 Cell 4。第四电池 Cell 4 在 500 mA g^{-1} (以正极活性物质质量计算, 在本实施例中即为碳纳米管
20 载二氧化锰的质量) 恒电流下的充放曲线如图 4 所示。由图 4 可见制得的 Cell 4 电池可重复充放电, 为二次电池。以正极活性物质质量计算, 第一电池 Cell 4 的容量为 $1935.7 \text{ mAh g}^{-1}$ 。

以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明, 不能认定
本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,
25 在不脱离本发明构思的前提下, 还可以做出若干简单推演或替换, 都应当视为属于本
发明由所提交的权利要求书确定的专利保护范围。

权 利 要 求 书

1、一种锌离子可充电电池，包括正极、负极和电解液，所述负极的活性材料包含锌，其特征是，所述正极的活性材料包含碳载二氧化锰复合材料，其中，所述碳载二氧化锰复合材料是指，在碳材料载体的表面上附着二氧化锰的材料。

2、如权利要求 1 所述的锌离子可充电电池，其特征是：所述电解液包含有锌离子和二价锰离子。

3、如权利要求 1 或 2 所述的锌离子可充电电池，其特征是：所述碳材料载体是碳纳米管、石墨烯、多孔碳或活性碳。

4、如权利要求 1 或 2 所述的锌离子可充电电池，其特征是：所述正极由所述正极的活性材料、导电剂和粘结剂混合制成。

5、如权利要求 4 所述的锌离子可充电电池，其特征在于：所述正极制作的步骤包括：将所述正极的活性材料、导电剂和粘结剂混合后涂覆于正极载体上。

6、如权利要求 1 所述的锌离子可充电电池，其特征在于：所述负极的活性材料中还包括缓腐剂，缓腐剂的含量为负极质量的 1% 以下，所述缓腐剂为钢的氧化物、或钢的氢氧化物。

7、一种锌离子可充电电池的制造方法，其特征是，包括如下步骤：

制造含有碳载二氧化锰复合材料活性材料的正极，其中，所述碳载二氧化锰复合材料是指，在碳材料载体的表面上附着二氧化锰的材料；

将负极、电解液和所述正极封装得到锌离子可充电电池。

8、如权利要求 7 所述的锌离子可充电电池，其特征是：所述电解液包含有锌离子和二价锰离子。

9、如权利要求 7 所述的锌离子可充电电池，其特征是：所述碳材料载体是碳纳米管、石墨烯、多孔碳或活性碳。

10、如权利要求 7 所述的锌离子可充电电池，其特征是：所述正极制作的步骤包括：将所述正极的活性材料、导电剂和粘结剂混合后涂覆于正极载体上。

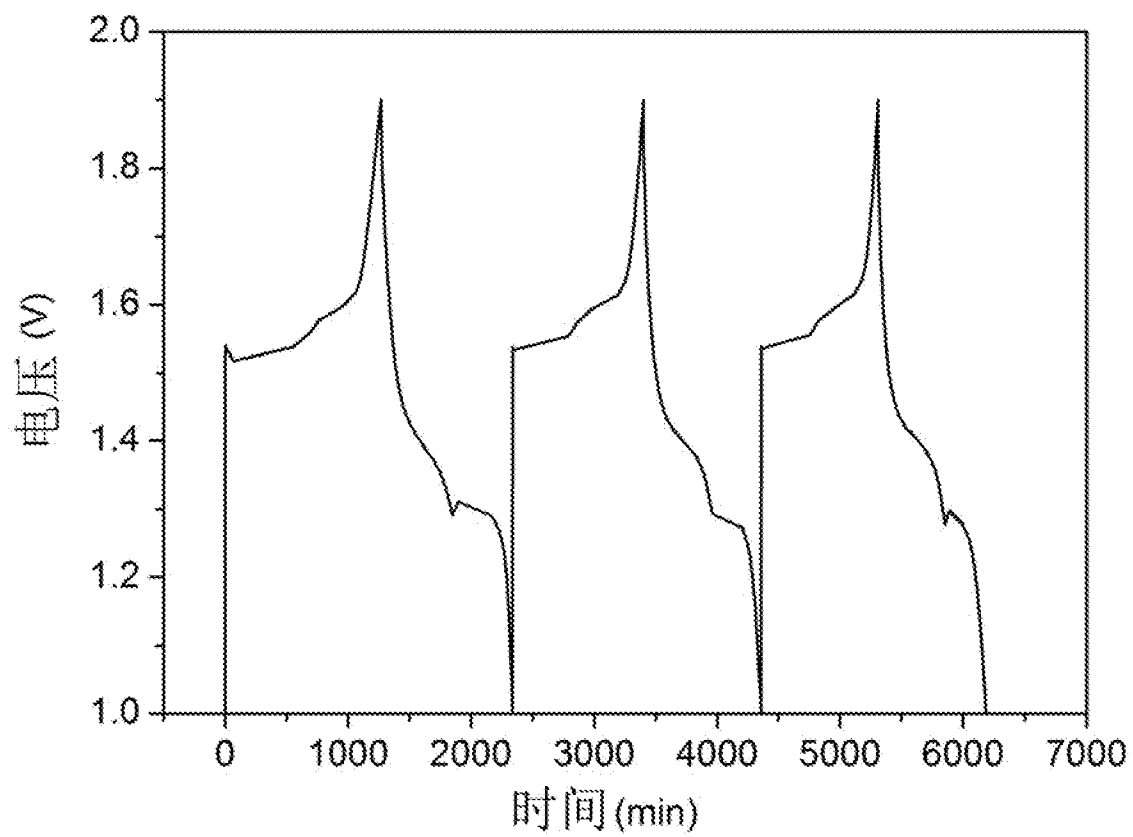


图 1

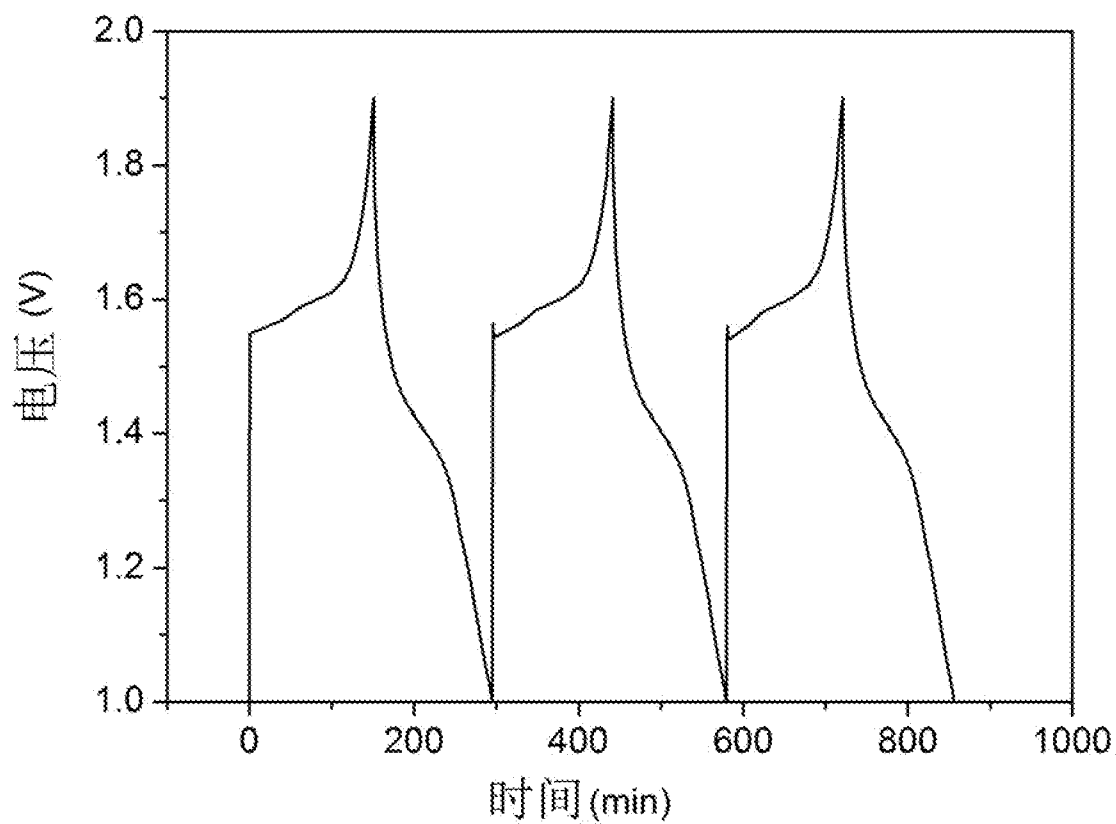


图 2

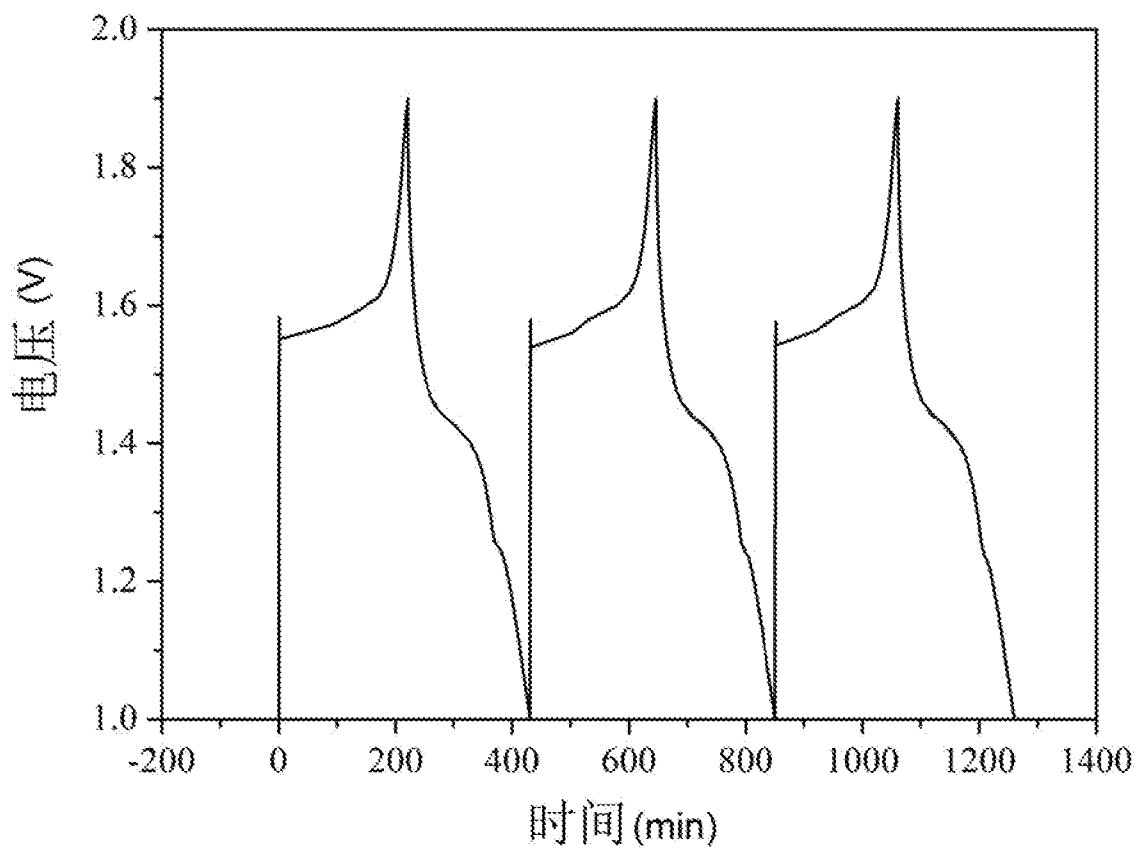


图 3

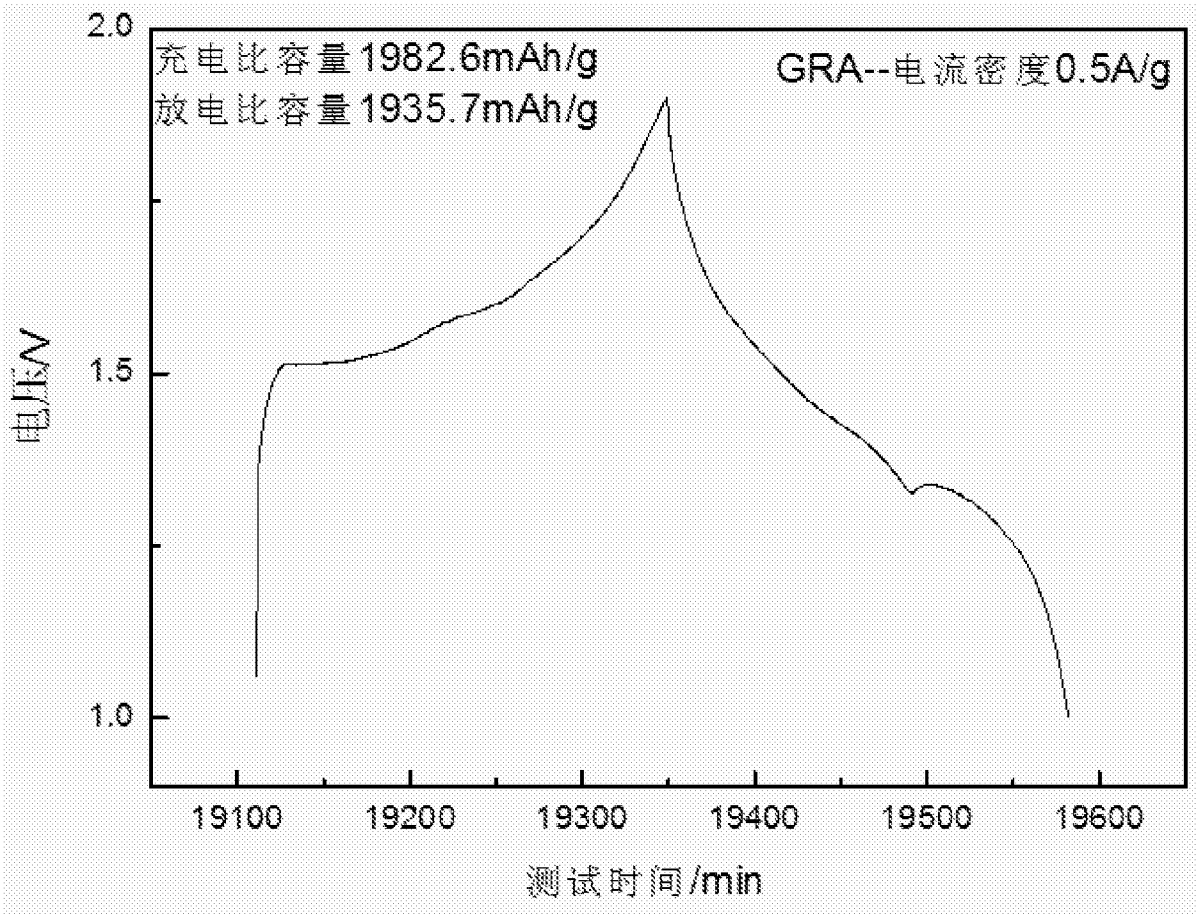


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/074751

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/28 (2006.01) i; H01M 10/28 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: H01M

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

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

CNABS, CNKI, VEN: zinc, battery, MnO₂, manganese, dioxide, carbon, electric, carrier, adhesion

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103165918 A (ANHUI LINFENGYUAN MACHINERY MFG CO LTD) 19 June 2013 (19.06.2013) description, paragraphs [0003]-[0031]	1-10
Y	LV, Yang. "Facile synthesis and electrochemical properties of MnO _x /Carbon nanomaterials" UNIV LIAONING NORMAL MASTER PAPER, 31 December 2013 (31.12.2013) the abstract	1-10
Y	CN 1238569 A (FINECELL CO LTD et al.) 15 December 1999 (15.12.1999) claim 1	2-5, 8
Y	CN 101540417 A (UNIV TSINGHUA GRADUATE SCHOOL) 23 September 2009 (23.09.2009) description, page 4, the first paragraph	6
A	JP 09223504 A (SONY CORP.) 26 August 1997 (26.08.1997) the whole document	1-10

☐ 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 17 November 2014	Date of mailing of the international search report 08 December 2014
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 YIN, Chaoli Telephone No. (86-10) 62089113

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/074751

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103165918 A	19 June 2013	None	
CN 1238569 A	15 December 1999	EP 0964467 A2	15 December 1999
		KR 20000001242 A	15 January 2000
		EP 0964467 A3	14 June 2000
CN 101540417 A	23 September 2009	US 2012034515 A1	09 February 2012
		CN 101540417 B	26 January 2011
		US 8663844 B2	04 March 2014
		WO 2010118586 A1	21 October 2010
		JP 2012524363 A	11 October 2012
JP 09223504 A	26 August 1997	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/074751

A. 主题的分类

H01M 4/28(2006.01)i; H01M 10/28(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

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, VEN: 锌, 电池, 二氧化锰, 碳, 载体, 附着, 导电, zinc, battery, MnO₂, manganese, dioxide, carbon, electric, carrier, adhesion

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 103165918 A (安徽省霖丰源机械制造有限公司) 2013年 6月 19日 (2013 - 06 - 19) 说明书第[0003]-[0031]段	1-10
Y	吕洋. "MnO _x /C纳米材料的合成与电化学性能研究" 辽宁师范大学2013年硕士论文, 2013年 12月 31日 (2013 - 12 - 31), 摘要	1-10
Y	CN 1238569 A (株式会社华仁电池等) 1999年 12月 15日 (1999 - 12 - 15) 权利要求1	2-5, 8
Y	CN 101540417 A (清华大学深圳研究生院) 2009年 9月 23日 (2009 - 09 - 23) 说明书第4页第1段	6
A	JP 09223504 A (SONY CORP) 1997年 8月 26日 (1997 - 08 - 26) 全文	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

2014年 11月 17日

国际检索报告邮寄日期

2014年 12月 08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)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

尹朝丽

电话号码 (86-10)62089113

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/074751

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	103165918	A	2013年 6月 19日	无			
CN	1238569	A	1999年 12月 15日	EP	0964467	A2	1999年 12月 15日
				KR	20000001242	A	2000年 1月 15日
				EP	0964467	A3	2000年 6月 14日
CN	101540417	A	2009年 9月 23日	US	2012034515	A1	2012年 2月 09日
				CN	101540417	B	2011年 1月 26日
				US	8663844	B2	2014年 3月 04日
				WO	2010118586	A1	2010年 10月 21日
				JP	2012524363	A	2012年 10月 11日
JP	09223504	A	1997年 8月 26日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)