(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
2019 年 7 月 18 日 (18.07.2019)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2019/137020 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 27/24 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/103173

(22) 国际申请日: 2018 年 8 月 30 日 (30.08.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810017088.6 2018年1月9日 (09.01.2018) CN

(71) 申请人: 中山大学 (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国广东省广州市新港西路135号纪红兵, Guangdong 510275 (CN)。

(72) 发明人: 纪红兵 (JI, Hongbing); 中国广东省广州市新港西路135号, Guangdong 510275 (CN)。 丁俊杰 (DING, Junjie); 中国广东省广州市新港西路135号, Guangdong 510275 (CN)。 吕品田 (LV, Pintian); 中国广东省广州市新港西路135号, Guangdong 510275 (CN)。 刘逸朗 (LIU, Yilang); 中国广东省广州市新港西路135号, Guangdong 510275 (CN)。 芮泽宝 (RUI, Zebao); 中国广东省广州市新港西路135号, Guangdong 510275 (CN)。

(74) 代理人: 广州市深研专利事务所 (GUANGZHOU SHENYAN PATENT AGENT OFFICE); 中国广东省广州市先烈中路100号黄花岗科贸街C栋305室陈雅平, Guangdong 510070 (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, 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,

(54) **Title:** TRANSITION METAL AND NITROGEN CO-DOPED CARBON COMPOSITE MATERIAL FOR USE IN FORMALDEHYDE PURIFICATION AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种用于甲醛净化的过渡金属和氮共掺杂碳复合材料及其制备方法

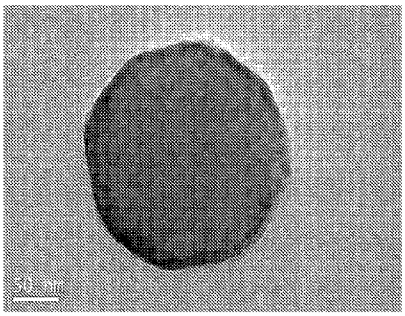


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed by the present invention are a transition metal and nitrogen co-doped carbon composite material for use in formaldehyde purification and a preparation method therefor, which are composed of a non-precious metal active component and a nitrogen-doped carbon carrier; the non-precious metal active component is a transition metal salt, the transition metal salt being one or more from among nickel salt, cobalt salt, iron salt, and manganese salt. The transition metal and nitrogen co-doped carbon composite material for use in formaldehyde purification in the present invention has a large specific surface area, and strong formaldehyde adsorption and catalytic purification capabilities, thus overcoming the harsh conditions required by conventional transition metal oxides for the catalytic oxidation of formaldehyde (such as high catalytic temperature, and so on), and having the characteristics of being low cost, having high catalytic efficiency at room temperature, having a long service life, and so on.

(57) 摘要: 本发明公开了一种用于甲醛净化的过渡金属和氮共掺杂碳复合材料及其制备方法，由非贵金属活性组分和氮掺杂碳载体组成；所述非贵金属活性组分为过渡金属盐。过渡金属盐为镍盐、钴盐、铁盐、锰盐中的一种或多种。本发明的用于甲醛净化的过渡金属和氮共掺杂碳复合材料具有大的比表面积和强的甲醛吸附与催化净化能力，克服了传统的过渡金属氧化物对甲醛催化氧化所需的苛刻条件（如很高的催化温度等），具有低成本、室温下催化效率高、使用寿命长等特点。

WO 2019/137020 A1

[见续页]

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)。

根据细则4.17的声明：

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种用于甲醛净化的过渡金属和氮共掺杂碳复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及过渡金属催化剂的技术领域,更具体地,涉及一种用于甲醛净化的过渡金属和氮共掺杂碳复合材料及其制备方法。

[0002]

背景技术

[0003] 随着社会经济水平不断提升，人们对家居环境的要求也越来越高，而多数家具、建材等却由于生产工艺不完善，在使用过程中会缓慢释放出危害人体健康的有机污染物，其中最主要的污染物之一即是甲醛。在高浓度条件下，甲醛会引起鼻咽癌等重大疾病。长期接触低浓度甲醛则会使眼部及上呼吸道受到刺激，同时还会导致皮肤干裂等症状。鉴于甲醛对人体健康产生的巨大危害，大量科学家对甲醛污染治理进行了广泛深入的研究。

[0004] 因此，各种消除甲醛的方法应运而生。常见的有物理吸附法、植物法、等离子体法、光催化法、热催化法等。物理吸附法可短时间内达到满意效果但存在二次污染，且需定时更换吸附材料；植物法和光催化法效果有限，无法消除甲醛影响；等离子体法成本较高；热催化法能够高效去除甲醛且不存在二次污染，但通常需要掺杂贵金属来保证低温催化性能，由于贵金属储量低而成本高，此类催化剂的发展受到限制。因此，非贵金属催化剂的开发逐渐受到重视。近年来，科研人员尝试将非贵金属和氮掺杂碳载体结合，降低催化剂的成本，同时提升非贵金属催化剂的活性和稳定性。Zhang等（Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 417 (2016) 28–35）研究发现过渡金属-氮共掺杂石墨烯催化剂具备优异的CO低温催化氧化性能，甚至优于多种贵金属掺杂石墨烯催化剂。Shang等（Advanced Materials 8 (2016) 1668-1674）报道了一种过渡金属-氮共掺杂碳纳米框架，其氧还原性能也优于相同负载量下的商用Pt催化剂。但上述催化剂仍然存在制备工艺复杂，且未在甲醛净化领域得到有效利用。

发明概述

技术问题

[0005] 本发明旨在克服现有甲醛净化催化剂的问题，提供一种非贵金属、新型高效且低成本的甲醛净化催化剂。

[0006]

问题的解决方案

技术解决方案

[0007] 为了实现上述目的，本发明采用如下的技术方案：

[0008] 一种用于甲醛净化的过渡金属和氮共掺杂碳复合材料，由非贵金属活性组分和氮掺杂碳载体组成；所述非贵金属活性组分为过渡金属盐。

[0009] 作为优选的，在上述的用于甲醛净化的过渡金属和氮共掺杂碳复合材料中，所述过渡金属盐为镍盐、钴盐、铁盐、锰盐中的一种或多种。

[0010] 上述用于甲醛净化的过渡金属和氮共掺杂碳复合材料的制备方法，包括如下步骤：（1）将过渡金属盐溶液加入到含氮有机物溶液中，加热搅拌后得到过渡金属前驱体；（2）洗涤、真空干燥后，在惰性气氛下煅烧得到。

[0011] 作为优选的，在上述的制备方法中，所述过渡金属前驱体为过渡金属的硝酸盐、氯化盐、乙酸盐、硫酸盐中的一种或几种的水溶液。

[0012] 作为优选的，在上述的制备方法中，所述含氮有机物为咪唑类衍生物、尿素类衍生物中的一种。

[0013] 作为优选的，在上述的制备方法中，所述过渡金属盐、含氮有机物和水的质量比为1：1-100: 200-1000。

[0014] 作为优选的，在上述的制备方法中，所述过渡金属盐溶液和含氮有机物溶液的反应温度为在0-100℃，反应时间为1-36 h。

[0015] 作为优选的，在上述的制备方法中，所述惰性气氛为氮气、氦气、氩气气氛中的一种。

[0016] 作为优选的，在上述的制备方法中，所述煅烧的温度为300-900℃，锻烧时间为1-36 h。

[0017]

发明的有益效果

有益效果

[0018] 本发明的用于甲醛净化的过渡金属和氮共掺杂碳复合材料具有大的比表面积和强的甲醛吸附与催化净化能力，克服了传统的过渡金属氧化物对甲醛催化氧化所需的苛刻条件（如很高的催化温度等），具有低成本、室温下催化效率高、使用寿命长等特点。

[0019]

对附图的简要说明

附图说明

[0020] 图1为实施例1前驱体的TEM图；

[0021] 图2为实施例2煅烧后所得催化剂的TEM图。

[0022]

实施该发明的最佳实施例

本发明的最佳实施方式

[0023] 下面结合一些具体实施方式对本发明涉及的用于甲醛净化的非贵金属催化剂及其制备方法做进一步描述。具体实施例为进一步详细说明本发明，非限定本发明的保护范围。除非特别说明，本发明实施例采用的方法和原料均为本领域常规选择。

[0024]

[0025] 实施例1 过渡金属和氮共掺杂碳复合材料的制备

[0026] 将0.45 g 硝酸钴固体、5 g二甲基咪唑固体和50 ml 水混匀，40℃下加热搅拌10 h，而后洗涤、真空干燥得到固体粉末。将制备的固体粉末在N_2气氛下300 ℃煅烧4h得到过渡金属和氮共掺杂碳复合材料。

[0027] 实施例2过渡金属和氮共掺杂碳复合材料的制备

[0028] 将0.9 g的硝酸钴固体、11g二甲基咪唑固体和100 ml水混匀，60℃搅拌30 h后，用甲醇洗涤，真空干燥得到固体粉末。将制备的固体粉末在Ar气氛下500℃煅烧5h得到过渡金属和氮共掺杂碳复合材料。

[0029] 实施例3过渡金属和氮共掺杂碳复合材料的制备

[0030] 将0.9 g的硝酸钴固体、16g二甲基咪唑固体和150 ml水混匀，70℃加热搅拌2 h，而后洗涤、真空干燥得到固体粉末。将制备的固体粉末在N_2气氛下600℃煅烧6h得到过渡金属和氮共掺杂碳复合材料。

[0031] 实施例4过渡金属和氮共掺杂碳复合材料的制备

[0032] 将0.9 g的硝酸钴固体、20g二甲基咪唑固体和200 ml水混匀， 50℃加热搅拌8h,而后洗涤、真空干燥得到固体粉末。将制备的固体粉末在空气气氛下600℃煅烧6h得到过渡金属和氮共掺杂碳复合材料。

[0033] 实施例5过渡金属和氮共掺杂碳复合材料的制备

[0034] 将0.9 g的硝酸镍固体、11g二甲基咪唑固体和100ml水混匀， 70℃加热搅拌2 h，而后洗涤、真空干燥得到固体粉末。将制备的固体粉末在N_2气氛下600℃煅烧8h得到过渡金属和氮共掺杂碳复合材料。

[0035] 实施例6过渡金属和氮共掺杂碳复合材料的制备

[0036] 将0.9 g的硝酸铁固体、20g二甲基咪唑固体和150ml水混匀，80℃加热搅拌2 h，而后洗涤、真空干燥得到固体粉末。将制备的固体粉末在N_2气氛下700℃煅烧10h得到过渡金属和氮共掺杂碳复合材料。

[0037] 实施例7过渡金属和氮共掺杂碳复合材料的制备

[0038] 将0.9 g的氯化锰固体、20g二甲基咪唑固体和150ml水混匀，80℃加热搅拌2 h，而后洗涤、真空干燥得到固体粉末。将制备的固体粉末在N_2气氛下700℃煅烧10h得到过渡金属和氮共掺杂碳复合材料。

[0039] 实施例8过渡金属和氮共掺杂碳复合材料的制备

[0040] 将0.9 g的硝酸铈固体、20g二甲基咪唑固体和150ml水混匀，90℃加热搅拌4 h，而后洗涤、真空干燥得到固体粉末。将制备的固体粉末在N_2气氛下700 ℃煅烧10h得到过渡金属和氮共掺杂碳复合材料。

[0041] 实施例9过渡金属和氮共掺杂碳复合材料的制备

[0042] 将0.9 g的硫酸镍固体、20g二甲基咪唑固体和150ml水混匀，80℃加热搅拌2 h，而后洗涤、真空干燥得到固体粉末。将制备的固体粉末在N_2气氛下700 ℃煅烧10 h得到过渡金属和氮共掺杂碳复合材料。

[0043] 实施例10过渡金属和氮共掺杂碳复合材料的制备

[0044] 将0.5 g $Co(NO_3)_2$固体、0.5 g $Ni(NO_3)_2$固体和11 g 2-甲基咪唑固体溶于60 mL去离子水中，40℃搅拌5 h，而后洗涤、80℃干燥14 h得到固体粉末。将所得固体粉末在N_2气氛中600℃煅烧5 h得到最终产品。

[0045] 实施例11过渡金属和氮共掺杂碳复合材料的制备

[0046] 将0.7 g $Co(NO_3)_2$固体、0.2 g $FeCl_2$固体和6 g 2-甲基咪唑固体溶于70 mL去离子水中，70℃搅拌3 h，而后洗涤、75℃干燥18 h得到固体粉末。将所得固体粉末在N_2气氛中450℃煅烧6 h得到最终产品。

[0047]

[0048] 对比例1

[0049] 将0.9 g的硝酸铈和4g尿素和150ml水混匀，在60℃下搅拌10h，而后洗涤、真空干燥得到固体粉末。将制备的固体粉末在N_2气氛下700℃煅烧10h得到催化剂。

[0050] 分别取200 mg 上述实施例和对比例所制备的催化剂，放置于管

[0051] 式固定床反应器中进行实验，实验条件如下：室温(~30℃)，氧气20 %，

[0052] 氮气80 %，甲醛气体用鼓泡，由氮气吹入反应体系，控制反应器进口甲醛浓度为50 mg/m^3，反应空速(GHSV)为30000 $ml\ g^{-1}\ h^{-1}$，活性评价结果如表1 所示。

[0053] 表1 过渡金属和氮共掺杂碳复合材料的活性评价结果

[]

[表1]

样品	室温甲醛转化率（%）
实施例1	50.4
实施例2	95.7
实施例3	60.1
实施例4	81.3
实施例5	58.6
实施例6	37.9
实施例7	34.2
实施例8	45.8
实施例9	47.1
实施例10	96.7
实施例11	86.1
对比例1	15.1

[0054] 由表1的测试结果可知，在本发明的制备方法和工艺条件下，制备得到的过渡金属和氮共掺杂碳复合材料的甲醛催化净化性能显著好于对比例的催化效果。

[0055]

[0056]

权利要求书

[权利要求 1] 一种用于甲醛净化的过渡金属和氮共掺杂碳复合材料，其特征在于：由非贵金属活性组分和氮掺杂碳载体组成；所述非贵金属活性组分为过渡金属盐。

[权利要求 2] 根据权利要求1所述的用于甲醛净化的过渡金属和氮共掺杂碳复合材料，其特征在于，所述过渡金属盐为镍盐、钴盐、铁盐、锰盐中的一种或多种。

[权利要求 3] 权利要求1 所述用于甲醛净化的过渡金属和氮共掺杂碳复合材料的制备方法，其特征在于包括如下步骤：（1）将过渡金属盐溶液加入到含氮有机物溶液中，加热搅拌后得到过渡金属前驱体；（2）洗涤、真空干燥后，在惰性气氛下煅烧得到。

[权利要求 4] 根据权利要求3所述的制备方法，其特征在于，所述过渡金属前驱体为过渡金属的硝酸盐、氯化盐、乙酸盐、硫酸盐中的一种或几种的水溶液。

[权利要求 5] 根据权利要求3所述的制备方法，其特征在于，所述含氮有机物为咪唑类衍生物、尿素类衍生物中的一种。

[权利要求 6] 根据权利要求3所述的制备方法，其特征在于，所述过渡金属盐、含氮有机物和水的质量比为1：1-100: 200-1000。

[权利要求 7] 根据权利要求3所述的制备方法，其特征在于，所述过渡金属盐溶液和含氮有机物溶液的反应温度为在0-100℃，反应时间为1-36 h。

[权利要求 8] 根据权利要求3所述的制备方法，其特征在于，所述惰性气氛为氮气、氦气、氩气气氛中的一种。

[权利要求 9] 根据权利要求3所述的制备方法，其特征在于，所述煅烧的温度为300-900℃，锻烧时间为1-36 h。

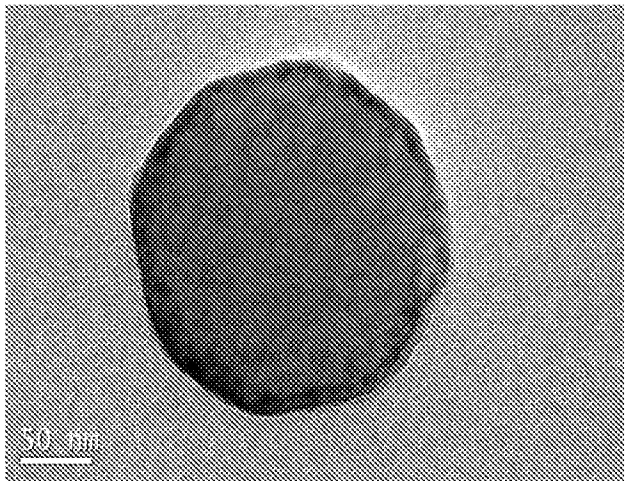


图 1

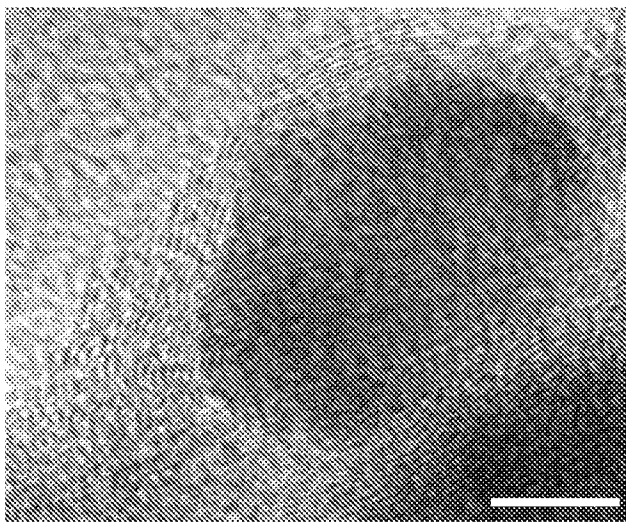


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/103173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 27/24(2006.01)i; B01J 23/75(2006.01)i; B01J 37/08(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)

B01J

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, VEN: 过渡金属, 氮, 碳复合材料, 镍, 钴, 铁, 锰, 硝酸盐, 氯化盐, 乙酸盐, 硫酸盐, transition, nitrogen, carbon, nickel, cobalt, iron, manganese, nitrate, chlorate, acetate, sulfate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 108325549 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 27 July 2018 (2018-07-27) claims 1-9	1-9
X	CN 105289688 A (ANHUI NORMAL UNIVERSITY) 03 February 2016 (2016-02-03) embodiments 1-8	1-2
A	CN 105289688 A (ANHUI NORMAL UNIVERSITY) 03 February 2016 (2016-02-03) embodiments 1-8	3-9
A	CN 107159297 A (HEILONGJIANG UNIVERSITY) 15 September 2017 (2017-09-15) claims 1-10	1-9
A	WO 2016028589 A1 (POWERMERS INC. ET AL.) 25 February 2016 (2016-02-25) claims 1-15	1-9

☐ 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	Date of mailing of the international search report
06 November 2018	**16 November 2018**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
State Intellectual Property Office of the P. R. China **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing** **100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/103173

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108325549	A	27 July 2018	None			
CN	105289688	A	03 February 2016	None			
CN	107159297	A	15 September 2017	None			
WO	2016028589	A1	25 February 2016	RU	2017108436	A	21 September 2018
				CN	107073440	A	18 August 2017
				EP	3183259	A1	28 June 2017
				JP	2017536702	A	07 December 2017
				US	9653736	B2	16 May 2017
				KR	20170047279	A	04 May 2017
				US	2016190601	A1	30 June 2016
				EP	3183259	B1	04 July 2018
				JP	6317857	B2	25 April 2018
				RU	2017108436	A3	21 September 2018

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2018/103173

A. 主题的分类

B01J 27/24(2006.01)i; B01J 23/75(2006.01)i; B01J 37/08(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)

B01J

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, VEN:过渡金属，氮，碳复合材料，镍，钴，铁，锰，硝酸盐，氯化盐，乙酸盐，硫酸盐，transition, nitrogen, carbon, nickel, cobalt, iron, manganese, nitrate, chlorate, acetate, sulfate

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
PX	CN 108325549 A (中山大学) 2018年 7月 27日 (2018-07-27) 权利要求1-9	1-9
X	CN 105289688 A (安徽师范大学) 2016年 2月 3日 (2016-02-03) 实施例1-8	1-2
A	CN 105289688 A (安徽师范大学) 2016年 2月 3日 (2016-02-03) 实施例1-8	3-9
A	CN 107159297 A (黑龙江大学) 2017年 9月 15日 (2017-09-15) 权利要求1-10	1-9
A	WO 2016028589 A1 (POWERMERS INC等) 2016年 2月 25日 (2016-02-25) 权利要求1-15	1-9

☐ 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	国际检索报告邮寄日期
2018年 11月 6日	2018年 11月 16日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
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	王涛
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62084750

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2018/103173

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	108325549	A	2018年 7月 27日	无			
CN	105289688	A	2016年 2月 3日	无			
CN	107159297	A	2017年 9月 15日	无			
WO	2016028589	A1	2016年 2月 25日	RU	2017108436	A	2018年 9月 21日
				CN	107073440	A	2017年 8月 18日
				EP	3183259	A1	2017年 6月 28日
				JP	2017536702	A	2017年 12月 7日
				US	9653736	B2	2017年 5月 16日
				KR	20170047279	A	2017年 5月 4日
				US	2016190601	A1	2016年 6月 30日
				EP	3183259	B1	2018年 7月 4日
				JP	6317857	B2	2018年 4月 25日
				RU	2017108436	A3	2018年 9月 21日