

(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
2024 年 12 月 12 日 (12.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/250134 A1

(51) 国际专利分类号:
C25B 1/01 (2021.01) **H01M 10/0525** (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) **C01C 3/12** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/098256

(22) 国际申请日: 2023 年 6 月 5 日 (05.06.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。湖南邦普循环科技有限公司 (HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路508号, Hunan 410600 (CN)。

(72) 发明人: 李爱霞 (LI, Aixia); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。余海军 (YU, Haijun); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。谢英豪 (XIE, Yinghao); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。李长东 (LI, Changdong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。

(74) 代理人: 北京超凡宏宇专利代理事务所 (特殊普通合伙) (CHOFN INTELLECTUAL PROPERTY); 中国北京市海淀区北四环西路68号左岸工社12层1215-1218室, Beijing 100080 (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,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING PRUSSIAN BLUE MATERIAL, AND PRUSSIAN BLUE MATERIAL AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种普鲁士蓝材料的制备方法、普鲁士蓝材料及应用

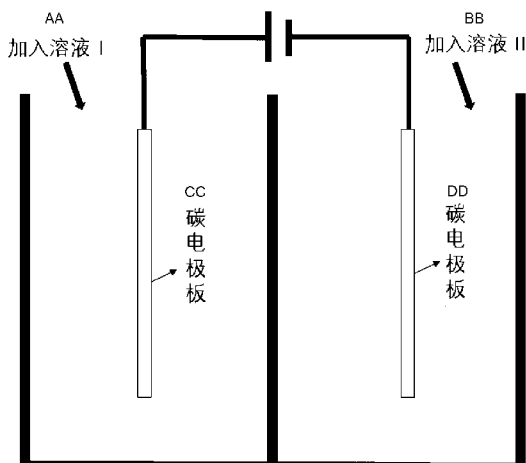


图 1

AA Add a solution
BB Carbon electrode plate

(57) Abstract: The present disclosure belongs to the technical field of Prussian blue materials, and particularly relates to a method for preparing a Prussian blue material, and a Prussian blue material and the use thereof. The Prussian blue material is prepared according to electrochemical principles, and transition metal cations and transition metal cyanide anions are separated by means of a cation exchange membrane; and after energization, the transition metal cations can be slowly released and react with the transition metal cyanide anions, and the speed of precipitate formation can be further controlled by controlling a current, such that structure defects caused by a very fast reaction rate are avoided. The preparation method is beneficial for improving the electrochemical performance of a product when being used for preparing a positive electrode material for a sodium-ion battery.

(57) 摘要: 本公开属于普鲁士蓝材料技术领域, 具体涉及一种普鲁士蓝材料的制备方法、普鲁士蓝材料及应用。采用电化学的原理制备普鲁士蓝材料, 用阳离子交换膜将过渡金属阳离子和过渡金属氰化物阴离子分隔开, 通电后过渡金属阳离子可以缓慢释放与过渡金属氰化物阴离子反应, 通过控制电流可以进一步控制形成沉淀的速度, 避免了由于反应速率过快导致的结构缺陷。该制备方法用于制备钠离子电池正极材料时, 有利于提高产品的电化学性能。

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,
MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, 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, 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))。

一种普鲁士蓝材料的制备方法、普鲁士蓝材料及应用

技术领域

本公开属于普鲁士蓝材料技术领域，具体而言，涉及一种普鲁士蓝材料的制备方法、普鲁士蓝材料及应用。

背景技术

目前常见的储能电池有钠硫电池、锂离子电池、铅酸电池、铅碳电池、液流电池等。这几类电池中，钠离子电池具有安全性好、成本低且资源丰富，并对环境友好等综合优点，非常适合应用于大规模储能。在钠离子电池中，普鲁士蓝类材料由于结构中含有开放的框架结构，有利于大尺寸的钠离子的脱嵌，因此具有容量较高、倍率性能好等优点，非常适合作为钠离子电池正极材料。

普鲁士蓝类正极材料通常是通过将一种过渡金属氰化物阴离子(如 $M' (CN)_6^{m-}$)与一种过渡金属阳离子(如 Mn^{+})在水溶液中共沉淀而得，材料为三维的骨架晶体结构。出于电荷平衡的缘故，普鲁士蓝类正极材料晶体中极易产生 $M' (CN)_6$ 空穴，比如在+2价的过渡金属阳离子与带四个负电荷的过渡金属氰化物阴离子(其中过渡金属的价态也是+2价)共沉淀得到的普鲁士蓝类正极材料晶体中，为了保持电荷平衡，过渡金属阳离子与过渡金属氰化物阴离子的摩尔比应为 2:1，因此 $M' (CN)_6$ 空穴的比例高达 50%。

在普鲁士蓝类正极材料中，每个空穴的存在会产生六个配位水，使正极材料的吸水性大大增强，且在普鲁士蓝类正极材料晶体结构的孔道中的空隙水由于易和配位水形成氢键，从而增加了去除空隙水的难度。这些空隙水的存在会占据普鲁士蓝类正极材料晶体结构的孔道中的部分空间，阻碍了碱金属或碱土金属离子(例如 Na^{+} 或 Li^{+})的传输。同时，这些空隙水的存在还会游离到电解液中，并与电解液发生副反应，引起电解液消耗、负极 SEI 膜不稳定、阻抗增大，导致电化学储能装置出现容量衰减、胀气等不良后果。

因此，如何减少合成的普鲁士蓝类正极材料的空穴比例，已经成为目前亟需解决的技术问题。

鉴于此，特提出本公开。

发明内容

本公开的目的包括提供一种普鲁士蓝材料的制备方法、普鲁士蓝材料及应用，旨

在减少材料中缺陷的形成，提高材料的电化学性能。

为了实现本公开的上述目的，可采用以下技术方案：

第一方面，本公开的提供的方案包括一种普鲁士蓝材料的制备方法，包括：利用阳离子交换膜将过渡金属阳离子和过渡金属氰化物阴离子分隔在电化学装置的两个电解槽中，通过电化学的方法进行制备。

在本公开的一些实施方式中，包括：将第一溶液和第二溶液分别置于电化学装置不同的电解槽中，进行通电；

其中，第一溶液中包括：第一溶剂和含过渡金属阳离子的金属盐；

第二溶液中包括：第二溶剂和含过渡金属氰化物阴离子的钠盐。

在本公开的一些实施方式中，通电电流为 1A-20A。

在本公开的一些实施方式中，通电电流为 5A-15A。

在本公开的一些实施方式中，金属盐中的过渡金属阳离子为二价过渡金属阳离子。

在本公开的一些实施方式中，二价过渡金属阳离子选自二价铁离子和二价锰离子中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，二价过渡金属阳离子为二价铁离子。

在本公开的一些实施方式中，含过渡金属氰化物阴离子的钠盐为亚铁氰化钠或其水合物。

在本公开的一些实施方式中，亚铁氰化物为亚铁氰化钠或亚铁氰化钠的水合物。

在本公开的一些实施方式中，二价过渡金属阳离子和过渡金属氰化物阴离子的摩尔比为 (1.0-1.2):1。

在本公开的一些实施方式中，二价过渡金属阳离子和过渡金属氰化物阴离子的摩尔比为 (1.05-1.15):1。

在本公开的一些实施方式中，在第一溶液中还含有抗氧化剂。

在本公开的一些实施方式中，抗氧化剂选自抗坏血酸、柠檬酸、葡萄糖和蔗糖中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，抗氧化剂为抗坏血酸。

在本公开的一些实施方式中，抗氧化剂和过渡金属阳离子的摩尔比为 (0.5-0.8):1。

在本公开的一些实施方式中，抗氧化剂和过渡金属阳离子的摩尔比为 (0.6-0.7):1。

在本公开的一些实施方式中，在第一溶液中过渡金属阳离子的浓度为 0.15mol/L-0.30 mol/L。

在本公开的一些实施方式中，在第二溶液中过渡金属氰化物阴离子的浓度为 0.1mol/L-0.3 mol/L。

在本公开的一些实施方式中，第一溶剂和第二溶剂均为水。

在本公开的一些实施方式中，阳离子交换膜的材质选自聚醚醚酮均相阳离子交换膜、全氟乙烯磺酸均相阳离子交换膜和聚砜均相阳离子交换膜中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，包括：将第一溶液置于电化学装置的阳极区中，将第二溶液置于电化学装置的阴极区中，然后进行通电，得到普鲁士蓝材料的悬浮液。

在本公开的一些实施方式中，包括：将第一溶液置于电化学装置的阳极区，通电后使过渡金属阳离子吸附至阴极区的电极板上，然后断电；将第二溶液置于电化学装置的阳极区，然后反向通电，使吸附的过渡金属阳离子解析后进入过渡金属氰化物阴离子所在区域反应，得到普鲁士蓝材料的悬浮液。

在本公开的一些实施方式中，还包括：将得到的普鲁士蓝材料的悬浮液进行陈化、洗涤、分离得到固体物料，将固体物料进行干燥。

在本公开的一些实施方式中，陈化时间为 2h-5h。

第二方面，本公开的提供的方案还包括一种普鲁士蓝材料，通过上述任意实施方式中的制备方法制备而得。

在本公开的一些实施方式中，其化学式为 $\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，其中，M 表示二价铁或二价锰， $1.5 < x < 2$ 。

第三方面，本公开的提供的方案还包括上述实施方式中的普鲁士蓝材料作为钠离子电池正极材料的应用。

第四方面，本公开的提供的方案包括一种钠离子电池正极极片，包括正极集流体和附着在正极集流体上的活性涂层，活性涂层中含有上述实施方式中的普鲁士蓝材料。

第五方面，本公开的提供的方案包括一种钠离子电池，包括上述实施方式中的钠离子电池正极极片。

第六方面，本公开的提供的方案包括一种用电装置，包括上述实施方式中的钠离子电池。

本公开采用电化学的原理制备普鲁士蓝材料，用阳离子交换膜将过渡金属阳离子和过渡金属氰化物阴离子分隔开，通电后过渡金属阳离子可以缓慢释放与过渡金属氰化物阴离子反应，通过控制电流可以进一步控制形成沉淀的速度，避免了由于反应速率过快导致的结构缺陷，减少空穴比例的发生。本公开所提供的制备方法用于制备钠离子电池正极材料时，有利于提高产品的电化学性能。

附图说明

为了更清楚地说明本公开实施例的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附

图作简单地介绍，应当理解，以下附图仅示出了本公开的某些实施例，因此不应被看作是对范围的限定，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

图 1 为本公开所提供普鲁士蓝材料的制备方法的第一原理图；

图 2 为本公开所提供普鲁士蓝材料的制备方法的第二原理图；图中，（a）表示通电使阳离子吸附到阴极区电极板上；（b）表示反向通电合成普鲁士蓝材料；

图 3 为实施例 1 制备的普鲁士蓝材料的 X 射线衍射(XRD)图谱；

图 4 为实施例 1 制备的普鲁士蓝材料的 SEM 图。

具体实施方式

下面将结合实施例对本公开的实施方案进行详细描述，但是本领域技术人员将会理解，下列实施例仅用于说明本公开，而不应视为限制本公开的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

在本公开中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本公开实施例提供一种普鲁士蓝材料的制备方法，采用电化学的原理进行制备，利用阳离子交换膜将过渡金属阳离子和过渡金属氰化物阴离子分隔开，通电后使过渡金属阳离子缓慢释放与过渡金属氰化物阴离子反应形成沉淀。

需要说明的是，传统的制备普鲁士蓝材料的方法，当过渡金属氰化物阴离子($M'(CN)_6^{m-}$)与过渡金属阳离子一混合立即就生成沉淀，沉淀速度过快致使普鲁士蓝类正极材料晶体结构中 $M'(CN)_6$ 空穴的比例很高，从而使得空隙水的比例增多，材料极易形成缺陷，材料实际比容量和电化学性能均受到影响。本公开利用电化学的方法，使过渡金属阳离子通过阳离子交换膜缓慢释放，与过渡金属氰化物阴离子反应而沉淀下来，通过控制电流可以更好地控制沉淀速率，操作简便灵活，解决材料制备过程中沉淀过快导致材料结构形成缺陷的问题。

具体而言，可以包括如下步骤：

S1、溶液配制

将含过渡金属阳离子的金属盐和第一溶剂混合得到第一溶液，将含过渡金属氰化物阴离子的钠盐和第二溶剂混合得到第二溶液，配制得到第一溶液和第二溶液备用。

在一些实施方式中，金属盐中的过渡金属阳离子为二价过渡金属阳离子，如可以为二价铁离子和二价锰离子中的至少一种，可以为以上任意一种或几种。优选地，二价过渡金属阳离子为二价铁离子，以提升制备得到普鲁士蓝材料用于钠离子电池正极材料的电化学性能。具体地，二价铁离子所对应的金属盐可以为硫酸亚铁、氯化亚铁、硝酸亚铁等。

在一些实施方式中，含过渡金属氰化物阴离子的钠盐可以为亚铁氰化钠或其水合物中的至少一种，可以为以上任意一种或几种，采用钠盐为原料以通过一步沉淀之后形成钠离子电池用正极材料。优选地，亚铁氰化物为亚铁氰化钠或亚铁氰化钠的水合物，以提升材料的容量和电化学性能。

在一些实施方式中，通过控制第一溶液和第二溶液中的离子用量，使二价过渡金属阳离子和过渡金属氰化物阴离子的摩尔比为(1.0-1.2):1，优选为(1.05-1.15):1，如可以为1.00:1、1.05:1、1.10:1、1.15:1、1.20:1等。

在一些实施方式中，在第一溶液中还含有抗氧化剂，以防止亚铁离子氧化。抗氧化剂的具体种类不限，可以选自抗坏血酸、柠檬酸、葡萄糖和蔗糖中的至少一种，可以为以上任意一种或几种，优选为抗坏血酸。

进一步地，抗氧化剂和过渡金属阳离子的摩尔比为(0.5-0.8):1，优选为(0.6-0.7):1，以起到更好的抗氧化效果。具体地，抗氧化剂和过渡金属阳离子的摩尔可以为0.5:1、0.6:1、0.7:1、0.8:1等。

在一些实施方式中，在第一溶液中过渡金属阳离子的浓度为0.15mol/L-0.30 mol/L，如可以为0.15mol/L、0.20mol/L、0.25mol/L、0.30mol/L等。在第二溶液中过渡金属氰化物阴离子的浓度为0.1mol/L-0.3 mol/L，如可以为0.10mol/L、0.15mol/L、0.20mol/L、0.25mol/L、0.30mol/L等。

在一些实施方式中，第一溶剂和第二溶剂可以均为水，但不限于此。

S2、利用电化学的方法进行反应

将第一溶液和第二溶液分别置于电化学装置不同的电解槽中，进行通电，使过渡金属阳离子缓慢释放与过渡金属氰化物阴离子反应形成沉淀。

在一些实施方式中，电化学装置包括阴极电解槽、阳极电解槽和阳离子交换膜，阳离子交换膜将阴极电解槽和阳极电解槽分隔开，在阴极电解槽和阳极电解槽中均设置有电极板，两个电极板通过外部线路连通。通电后，阳离子通过阳离子交换膜进入阴极电解槽与阴离子发生反应。

为实现阳离子的缓慢释放，可以有如下两种实现方式，但不限于此：

(1) 如图1所示，将第一溶液置于电化学装置的阳极区中，将第二溶液置于电化

学装置的阴极区中，然后进行通电，阳极区中的过渡金属阳离子通过阳离子交换膜进入阴极区，与阴极区中的含过渡金属氧化物阴离子进行反应得到普鲁士蓝材料的悬浮液。

(2) 如图 2 所示，将第一溶液置于电化学装置的阳极区，通电后使过渡金属阳离子吸附至阴极区的电极板上（如 (a) 所示），然后断电；将第二溶液置于电化学装置的阳极区，然后反向通电，使吸附的过渡金属阳离子解析后进入过渡金属氧化物阴离子所在区域反应（如 (b) 所示），得到普鲁士蓝材料的悬浮液。具体地，将第一溶液置于电化学装置的阳极区，然后通电，使阴极上嵌入金属离子，阳极上嵌入阴离子（如 (a) 所示）；将第二溶液置于电化学装置的阳极区，反向通电之后，原来的阳极变成阴极，原来的阴极变成阳极，使过渡金属阳离子解析下来，通过阳离子交换膜进入过渡金属氧化物阴离子所在区域反应，形成沉淀。

在一些实施方式中，通电电流为 1A-20A，当观察到无沉淀产生后进行断电；优选地，通电电流为 5A-15A。通过进一步控制通电电流可以使阳离子释放速率控制在较好范围内，既保证较好的反应速率，也避免了由于沉积速率过快导致的结构缺陷。

在一些实施方式中，电极板均为碳电极板，但不限于此。

在一些实施方式中，阳离子交换膜的材质选自聚醚醚酮均相阳离子交换膜、全氟乙烯磺酸均相阳离子交换膜和聚砜均相阳离子交换膜中的至少一种，可以为以上材质中的任意一种或多种，以上几种阳离子交换膜均为市购材料。

S3、后处理

通过后处理从反应完成后得到的悬浮液中分离得到普鲁士蓝材料。

在一些实施例，后处理的过程包括将得到的普鲁士蓝材料的悬浮液进行陈化、洗涤、分离得到固体物料，将固体物料进行干燥，以去除表面水分和残留洗涤溶剂。

进一步地，陈化可以是在一般的陈化釜中进行，陈化时间可以为 2h-5h，如可以为 2h、3h、4h、5h 等。洗涤可以是进行多次水洗。分离的具体方法不限，可以为离心分离的方式，但不限于此。干燥可以是在一般的真空干燥箱中进行，干燥温度大致为 120℃-320℃，干燥时间大致为 12h-48h。

本公开还提供一种普鲁士蓝材料，通过上述制备方法制备而得，具有完整的晶格形貌、低比例的结晶水，同时还具有较高的容量、较长的循环寿命和较为优异的倍率性能。

在一些实施方式中，其化学式为 $\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，其中，M 表示二价铁或二价锰，如化学式可以为 $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ， $1.5 < x < 2$ 。x 的取值可以为 1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0 等。

本公开还提供一种钠离子电池正极极片，包括正极集流体和附着在正极集流体上的活性涂层，活性涂层中含有上述普鲁士蓝材料，由于普鲁士蓝材料性能的提升可以进一步提升钠离子电池正极极片的性能。

具体地，钠离子电池正极极片的制备过程可以参照现有技术，主要步骤包括：将普鲁士蓝材料、导电剂、粘结剂和溶剂混合形成浆料，将浆料涂覆在正极集流体上，干燥后形成涂层。

本公开还提供一种钠离子电池，包括上述钠离子电池正极极片，还包括负极极片、电解液、隔膜等，具体的材料种类不限。

本公开还提供一种用电装置，包括上述钠离子电池，利用钠离子电池进行供电，具体的用电器不限。

以下结合实施例对本公开的特征和性能作进一步的详细描述。

需要说明的是，以下实施例采用的电化学装置均包括：阳极电解槽、阴极电解槽、阳离子交换膜（材质为全氟乙烯磺酸均相阳离子交换膜）、含碳电极板（石墨电极），阳离子交换膜将阳极电解槽、阴极电解槽分隔开。试验温度为 26℃。

实施例 1

本实施例提供了一种普鲁士蓝材料的制备方法，包括以下步骤：

（1）溶液配制

取硫酸亚铁、抗坏血酸分别溶于 500 毫升去离子水中得到溶液 I，溶液 I 中硫酸亚铁浓度为 0.22mol/L，抗坏血酸浓度为 0.14mol/L。

将十水合亚铁氰化钠溶解于 500 毫升去离子水中，得到亚铁氰化钠浓度为 0.2mol/L 的溶液 II。

（2）利用电化学的方法进行反应

将溶液 I 加入到电化学装置的阳极区中，将溶液 II 加入到电化学装置的阴极区。进行通电，通电电流为 10A，亚铁离子通过阳离子交换膜进入负极区域，与氰化物阴离子($M'(CN)_6^{m-}$)形成沉淀，当观察到无沉淀产生后进行断电，得到普鲁士蓝材料的悬浮液。

（3）后处理

将上述悬浮液经陈化 3 小时，再经 3 次水洗、离心分离后得到固体物料，将固体物料在 200℃ 的条件下真空干燥 24h。

注：本实施例中，二价过渡金属阳离子和过渡金属氰化物阴离子的摩尔比为 1.1:1，抗氧化剂和过渡金属阳离子的摩尔比为 0.64:1。

实施例 2

本实施例提供了一种普鲁士蓝材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 溶液配制

取硫酸亚铁、抗坏血酸分别溶于 500 毫升去离子水中得到溶液 I，溶液 I 中硫酸亚铁浓度为 0.24mol/L，抗坏血酸浓度为 0.19mol/L。

将十水合亚铁氰化钠溶解于 500 毫升去离子水中，得到亚铁氰化钠浓度为 0.2mol/L 的溶液 II。

(2) 利用电化学的方法进行反应

将溶液 I 加入到电化学装置的阳极区，通电电流为 20A，通电时间为 550min，使亚铁离子完全被吸附到阴极区电极板上（如图 2 中（a）所示），然后断电；将溶液 II 加入到电化学装置的阳极区，对电化学装置进行反向通电，通电电流为 15A，亚铁离子通过阳离子交换膜进入负极区域（反向通电后的负极区域），与氰化物阴离子($M'(CN)_6^{m-}$)开始形成沉淀，当观察到无沉淀产生后进行断电，得到普鲁士蓝材料的悬浮液。

(3) 后处理

将上述悬浮液经陈化 3 小时，再经 3 次水洗、离心分离后得到固体物料，将固体物料在 200℃ 的条件下真空干燥 24h。

实施例 3

与实施例 1 的区别仅在于：通电电流为 5A。

实施例 4

与实施例 1 的区别仅在于：通电电流为 15A。

实施例 5

与实施例 1 的区别仅在于：通电电流为 20A。

实施例 6

与实施例 1 的区别仅在于：通电电流为 25A。

实施例 7

与实施例 1 的区别仅在于：通电电流为 1A。

实施例 8

与实施例 1 的区别仅在于：溶液 II 中亚铁氰化钠浓度为 0.24mol/L，使二价过渡金属阳离子和过渡金属氰化物阴离子的摩尔比为 1.0:1。

实施例 9

与实施例 1 的区别仅在于：溶液 II 中亚铁氰化钠浓度为 0.18mol/L，使二价过渡金属阳离子和过渡金属氰化物阴离子的摩尔比为 1.2:1。

实施例 10

与实施例 1 的区别仅在于：溶液 II 中亚铁氰化钠浓度为 0.275mol/L，使二价过渡金属阳离子和过渡金属氰化物阴离子的摩尔比为 0.8:1。

实施例 11

与实施例 1 的区别仅在于：溶液 II 中亚铁氰化钠浓度为 0.147mol/L，使二价过渡金属阳离子和过渡金属氰化物阴离子的摩尔比为 1.5:1。

实施例 12

与实施例 1 的区别仅在于：溶液 I 中将抗坏血酸替换为等摩尔量的柠檬酸。

实施例 13

与实施例 1 的区别仅在于：溶液 I 中将抗坏血酸替换为等摩尔量的葡萄糖。

实施例 14

与实施例 1 的区别仅在于：溶液 I 中抗坏血酸的浓度为 0.11mol/L，使抗氧化剂和过渡金属阳离子的摩尔比为 0.5:1。

实施例 15

与实施例 1 的区别仅在于：溶液 I 中抗坏血酸的浓度为 0.176mol/L，使抗氧化剂和过渡金属阳离子的摩尔比为 0.8:1。

实施例 16

与实施例 1 的区别仅在于：溶液 I 中抗坏血酸的浓度为 0.066mol/L，使抗氧化剂和过渡金属阳离子的摩尔比为 0.3:1。

实施例 17

与实施例 1 的区别仅在于：溶液 I 中抗坏血酸的浓度为 0.22mol/L，使抗氧化剂和过渡金属阳离子的摩尔比为 1.0:1。

对比例 1

本对比例提供一种传统的制备普鲁士蓝材料的方法，包括如下步骤：

(1) 取硫酸亚铁、抗坏血酸分别溶于 50 毫升去离子水中得到溶液 I，溶液 I 中硫酸亚铁浓度为 0.22mol/L，抗坏血酸浓度为 0.14mol/L。

将十水合亚铁氰化钠溶解于 50 毫升去离子水中，得到亚铁氰化钠浓度为 0.2mol/L 的溶液 II。

(2) 将溶液 I 和溶液 II 同时加入到 100 毫升去离子水中，在 26℃ 下经共沉淀反应，形成普鲁士蓝悬浮液。

(3) 将上述悬浮液经陈化 3 小时，再经 3 次水洗、离心分离后得到固体物料，将固体物料在 200℃ 的条件下真空干燥 24h。

试验例 1

测试实施例和对比例制备得到的普鲁士蓝正极材料的性能，结果如表 1 所示。

测试方法：（1）纽扣钠离子电池的组装：将实施例中所制备的普鲁士蓝正极材料、乙炔黑以及聚偏氟乙烯(PVDF)按照 7:2:1 的质量比进行混合，并将混合均匀后的浆料涂覆在铝箔上，干燥后剪切成圆片，作为正极；金属钠片作为负极，Whatman 玻璃纤维(GF/D)为隔膜；有机系电解液由 NaClO₄、EC(碳酸乙烯酯)、DEC(碳酸二乙酯)和 FEC(氟代碳酸乙烯酯)配制而成，NaClO₄ 浓度为 1.0mol/L，EC 与 DEC 的体积比为 1:1，FEC 在电解液中的质量分数为 5%；在氩气手套箱内组装成钠离子电池；

其中，循环性能在 25℃(1C/1C 2.0~4.3V)下进行测试；克容量在 25mA/g 大小的电流下进行测试。

表 1 普鲁士蓝正极材料的电化学性能测试结果

	循环 100 周容量保持率%	循环 200 周容量保持率%	循环 200 周后材料克容量 (mA · h/g)
实施例 1	99.4	97.5	133.9
实施例 2	99.3	97.3	133.8
实施例 3	99.6	97.9	134.8
实施例 4	99.5	97.6	133.9
实施例 5	99.2	97.1	129.2
实施例 6	98.5	95.8	124.9
实施例 7	99.1	96.9	128.7
实施例 8	99.2	97.3	133.1
实施例 9	99.1	97.3	133.2
实施例 10	98.9	96.8	132.7
实施例 11	98.7	96.5	132.4
实施例 12	99.3	97.5	133.4
实施例 13	99.4	97.6	133.3
实施例 14	99.2	97.0	133.0
实施例 15	99.3	97.4	133.3
实施例 16	99.1	97.2	133.1
实施例 17	99.3	97.4	133.3
对比例 1	98.3	95.4	120.4

可见，相较于常规的普鲁士蓝制备方法，本方案制备的材料具有容量保持率较好的优势。

从实施例 1 和实施例 3-7 的测试结果可以看出，施加电流对产品的性能有一定影响，实施例 1、实施例 3 和实施例 4 效果最好，即施加电流为 5A-15A 为宜。

从实施例 1 和实施例 8-11 可以看出，二价过渡金属阳离子和过渡金属氰化物阴离子的摩尔比为 0.8-1.5:1，均能够使产品具有较好的容量保持率。

从实施例 1 和实施例 12-17 可以看出，抗氧化剂的种类和用量对产品的性能影响不大。

试验例 2

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)，对所制备的普鲁士蓝正极材料每分子含缺陷数进行测试，其结果如表 2 所示。

表 2 普鲁士蓝正极材料的缺陷情况测试结果

	Na%wt	Fe%wt	C%wt	N%wt	每分子中的缺陷数
实施例 1	13.11	31.89	16.67	19.39	0.080
实施例 2	13.01	31.88	16.55	19.31	0.082
实施例 3	13.35	32.18	16.75	19.54	0.070
实施例 4	13.18	37.94	16.69	19.41	0.078
实施例 5	12.90	31.82	16.52	19.29	0.092
实施例 6	12.25	29.80	14.60	18.62	0.10
实施例 7	12.62	31.31	15.89	19.02	0.085
实施例 8	13.09	31.84	16.63	19.35	0.081
实施例 9	12.95	31.80	16.57	19.32	0.082
实施例 10	13.02	31.81	16.61	19.33	0.081
实施例 11	12.98	31.82	16.62	19.31	0.082
实施例 12	13.11	31.89	16.67	19.39	0.080
实施例 13	13.11	31.89	16.67	19.39	0.080
实施例 14	13.03	31.83	16.61	19.33	0.081
实施例 15	13.04	31.82	16.60	19.32	0.082
实施例 16	13.02	31.80	16.59	19.30	0.083
实施例 17	13.04	31.82	16.60	19.32	0.082
对比例 1	11.36	29.28	13.45	14.74	0.190

可以看出, 实施例制备得到的普鲁士蓝正极材料的缺陷数明显小于对比例 1。

从实施例 1 和实施例 3-6 的测试结果可以看出, 施加电流对产品的缺陷情况有一定影响, 实施例 1、实施例 3 和实施例 4 效果最好, 即施加电流为 5A-15A 为宜。

从实施例 1 和实施例 8-11 可以看出, 二价过渡金属阳离子和过渡金属氰化物阴离子的摩尔比为 0.8-1.5:1, 均能够显著降低产品缺陷。

从实施例 1 和实施例 12-17 可以看出, 抗氧化剂的种类和用量对产品的缺陷情况影响不大。

试验例 3

测试实施例 1 制备得到普鲁士蓝材料的 XRD 图, 如图 3 所示。可以看出, 说明所制备的产物是纯相的立方体型普鲁士蓝正极材料; 尖锐的峰型说明所制备的普鲁士蓝正极材料结晶度很高。

测试实施例 1 制备得到普鲁士蓝材料的 SEM 图, 如图 4 所示。可以看出, 所制备的普鲁士蓝正极材料为立方体形状, 且具有平滑的表面。

以上详细描述了本公开的优选实施方式, 但是, 本公开并不限于此。在本公开的技术构思范围内, 可以对本公开的技术方案进行多种简单变型, 包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合, 这些简单变型和组合同样应当视为本公开所公开的内容, 均属于本公开的保护范围。

工业实用性

本公开采用电化学的原理制备普鲁士蓝材料, 用阳离子交换膜将过渡金属阳离子和过渡金属氰化物阴离子分隔开, 通电后过渡金属阳离子可以缓慢释放与过渡金属氰化物阴离子反应, 通过控制电流可以进一步控制形成沉淀的速度, 避免了由于反应速率过快导致的结构缺陷, 减少空穴比例的发生。利用简便的电化学装置即可完成反应, 操作方便, 且反应速率便于精确控制, 具有非常好的工业实用性。

权利要求书

1.一种普鲁士蓝材料的制备方法，其特征在于，包括：利用阳离子交换膜将过渡金属阳离子和过渡金属氰化物阴离子分隔在电化学装置的两个电解槽中，通过电化学的方法进行制备。

2.根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，包括：将第一溶液和第二溶液分别置于所述电化学装置不同的电解槽中，进行通电；

其中，所述第一溶液中包括：第一溶剂和含所述过渡金属阳离子的金属盐；

所述第二溶液中包括：第二溶剂和含所述过渡金属氰化物阴离子的钠盐。

3.根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，通电电流为1A-20A。

4.根据权利要求3所述的制备方法，其特征在于，通电电流为5A-15A。

5.根据权利要求2-4中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述金属盐中的所述过渡金属阳离子为二价过渡金属阳离子。

6.根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，所述二价过渡金属阳离子选自二价铁离子和二价锰离子中的至少一种。

7.根据权利要求6所述的制备方法，其特征在于，所述二价过渡金属阳离子为二价铁离子。

8.根据权利要求5-7中任一项所述的制备方法，其特征在于，含所述过渡金属氰化物阴离子的钠盐为亚铁氰化钠或其水合物。

9.根据权利要求8所述的制备方法，其特征在于，含所述过渡金属氰化物阴离子的钠盐为亚铁氰化钠或其水合物。

10.根据权利要求9所述的制备方法，其特征在于，所述二价过渡金属阳离子和所述过渡金属氰化物阴离子的摩尔比为(1.0-1.2):1。

11.根据权利要求10所述的制备方法，其特征在于，所述二价过渡金属阳离子和所述过渡金属氰化物阴离子的摩尔比为(1.05-1.15):1。

12.根据权利要求2-11中任一项所述的制备方法，其特征在于，在所述第一溶液中还含有抗氧化剂。

13.根据权利要求12所述的制备方法，其特征在于，所述抗氧化剂选自抗坏血酸、柠檬酸、葡萄糖和蔗糖中的至少一种。

14.根据权利要求13所述的制备方法，其特征在于，所述抗氧化剂为抗坏血酸。

15.根据权利要求12-14中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述抗氧化剂和所述过渡金属阳离子的摩尔比为(0.5-0.8):1。

16.根据权利要求15所述的制备方法，其特征在于，所述抗氧化剂和所述过渡金属

阳离子的摩尔比为 (0.6-0.7) :1。

17.根据权利要求 2-16 中任一项所述的制备方法,其特征在于,在所述第一溶液中过渡金属阳离子的浓度为 0.15mol/L-0.30 mol/L。

18.根据权利要求 2-17 中任一项所述的制备方法,其特征在于,在所述第二溶液中过渡金属氰化物阴离子的浓度为 0.1mol/L-0.3 mol/L。

19.根据权利要求 2-18 中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述第一溶剂和所述第二溶剂均为水。

20.根据权利要求 2-19 中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述阳离子交换膜的材质选自聚醚醚酮均相阳离子交换膜、全氟乙烯磺酸均相阳离子交换膜和聚砜均相阳离子交换膜中的至少一种。

21.根据权利要求 2-20 中任一项所述的制备方法,其特征在于,包括:将所述第一溶液置于所述电化学装置的阳极区中,将所述第二溶液置于所述电化学装置的阴极区中,然后进行通电,得到普鲁士蓝材料的悬浮液。

22.根据权利要求 2-20 中任一项所述的制备方法,其特征在于,包括:将所述第一溶液置于所述电化学装置的阳极区,通电后使过渡金属阳离子吸附至阴极区的电极板上,然后断电;将所述第二溶液置于所述电化学装置的阳极区,然后反向通电,使吸附的过渡金属阳离子解析后进入所述过渡金属氰化物阴离子所在区域反应,得到普鲁士蓝材料的悬浮液。

23.根据权利要求 21 或 22 所述的制备方法,其特征在于,还包括:将得到的所述普鲁士蓝材料的悬浮液进行陈化、洗涤、分离得到固体物料,将所述固体物料进行干燥。

24.根据权利要求 23 所述的制备方法,其特征在于,陈化时间为 2h-5h。

25.一种普鲁士蓝材料,其特征在于,通过权利要求 1-24 中任一项所述的制备方法制备而得。

26.根据权利要求 25 所述的普鲁士蓝材料,其特征在于,其化学式为 $\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,其中,M表示二价铁或二价锰, $1.5 < x < 2$ 。

27.权利要求 26 所述的普鲁士蓝材料作为钠离子电池正极材料的应用。

28.一种钠离子电池正极极片,其特征在于,包括正极集流体和附着在所述正极集流体上的活性涂层,所述活性涂层中含有权利要求 26 中所述普鲁士蓝材料。

29.一种钠离子电池,其特征在于,包括权利要求 28 所述的钠离子电池正极极片。

30.一种用电装置,其特征在于,包括权利要求 29 所述的钠离子电池。

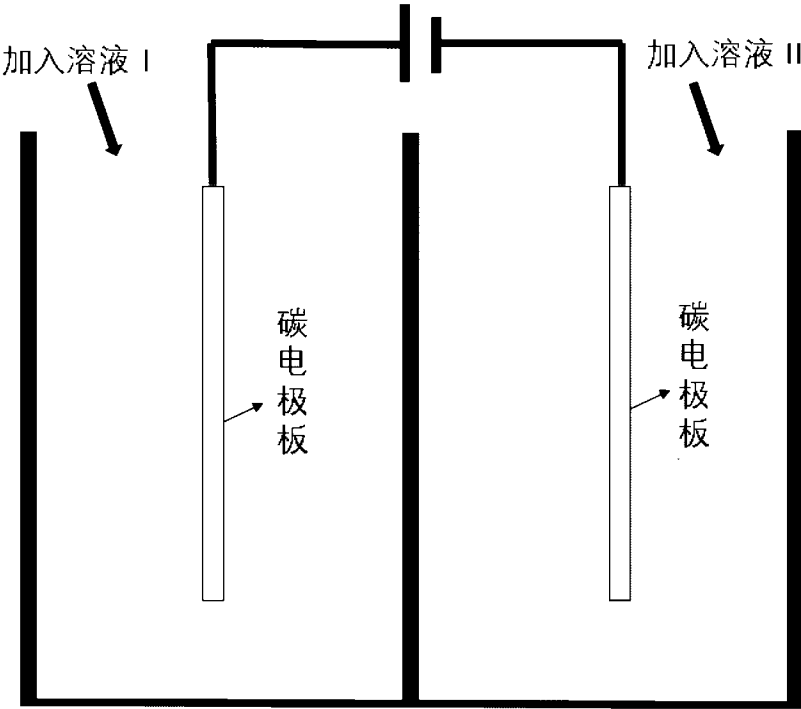


图 1

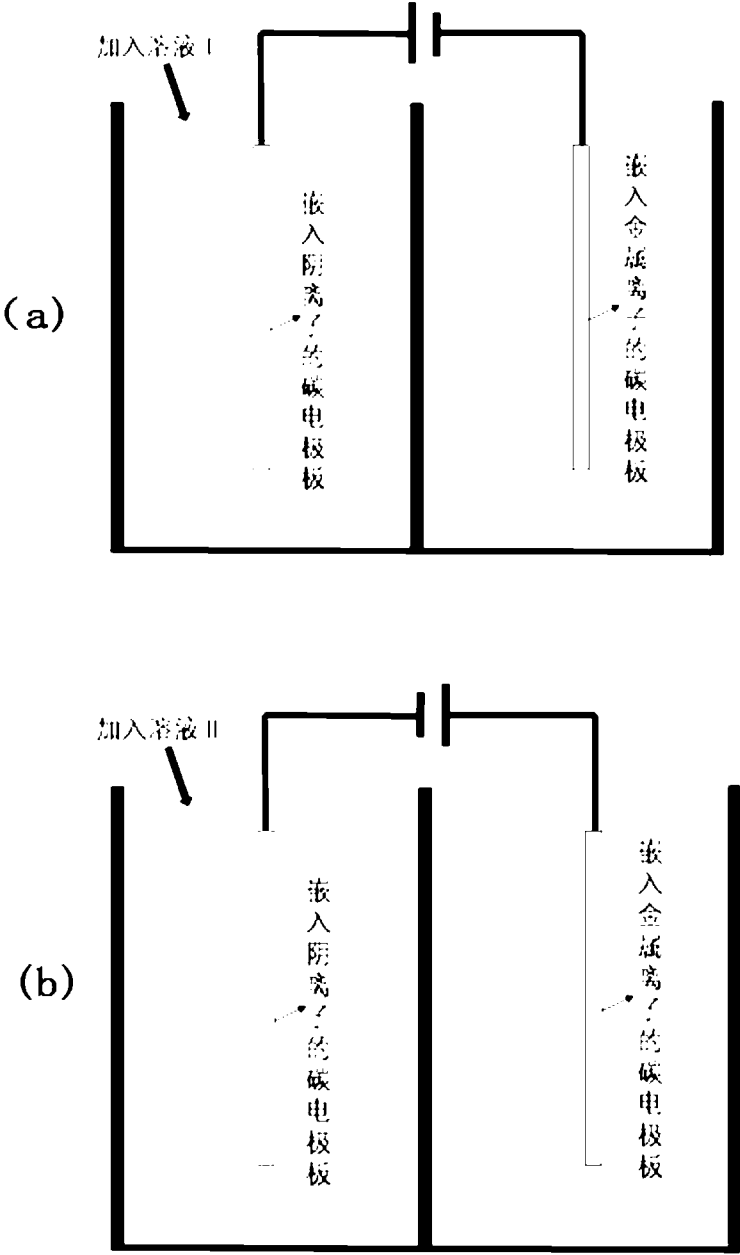


图 2

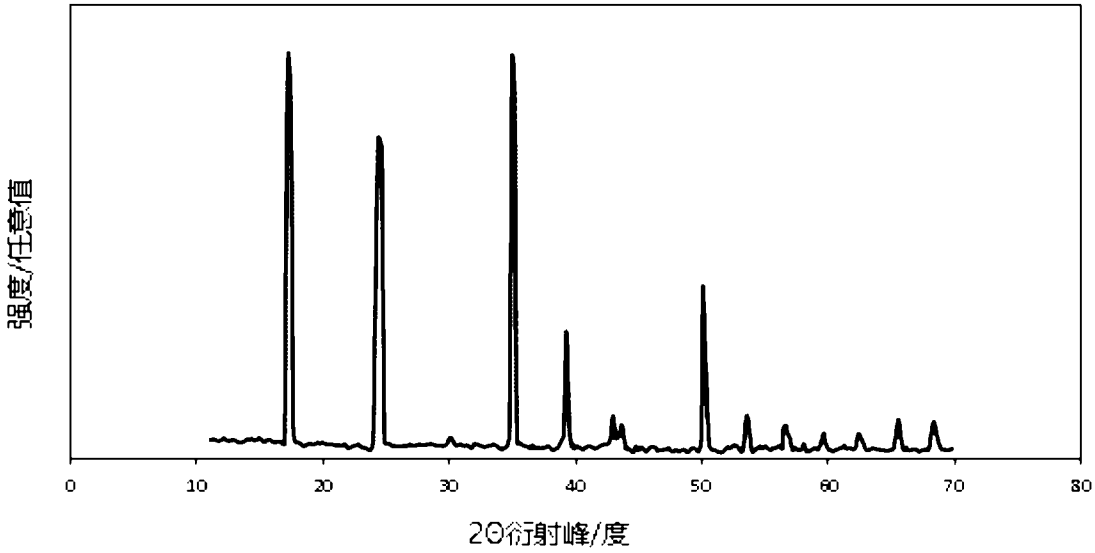


图 3

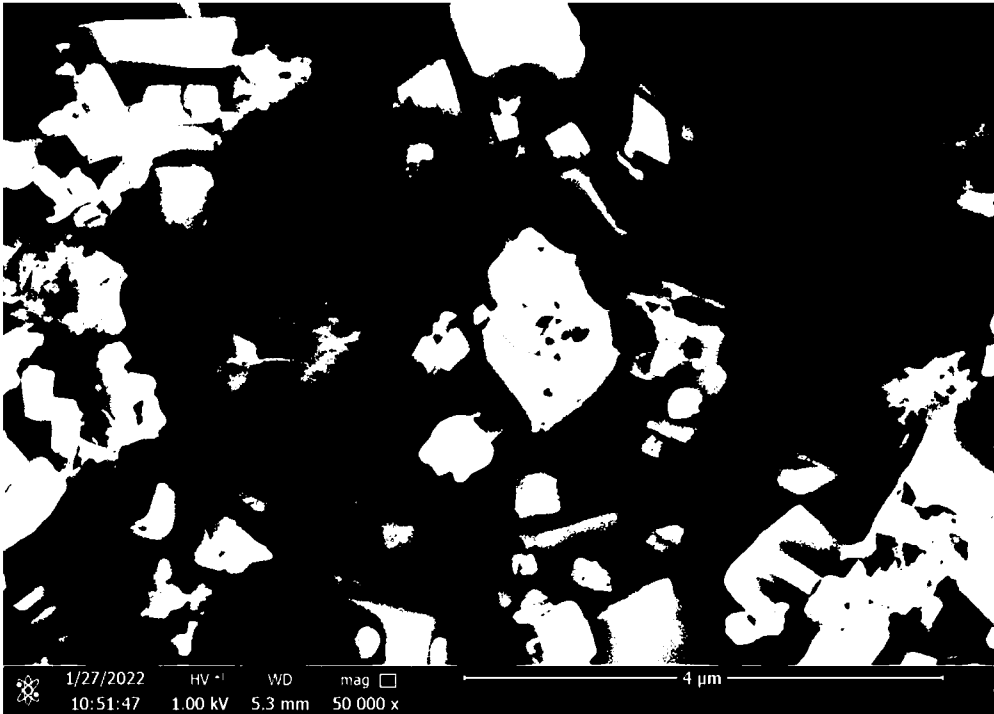


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/098256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C25B 1/01(2021.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; C01C 3/12(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: C25B 1/-, H01M 4/-, H01M 10/-, C01C 3/- 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) CNTXT, VEN, ENTXTC, CNKI, WEB OF SCIENCE: 普鲁士蓝, 阳离子, 交换膜, 金属氰化物, 电解, 电化学, 电流, 亚铁氰化钠, 六氰合铁酸盐, 钠离子电池, 缺陷, 空穴, 结晶度, Prussian blue, PB, cation, exchange membrane, metal cyanide, electrolys +, electrochemistry, current, sodium ferrocyanide, hexacyanoferrate, sodium ion battery, defect, hole, crystallinity		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 111943228 A (GLOBAL ENERGY INTERCONNECTION RESEARCH INSTITUTE CO., LTD. et al.) 17 November 2020 (2020-11-17) claims 1 and 11, and description, paragraphs [0028]-[0057]	25-30
A	CN 111943228 A (GLOBAL ENERGY INTERCONNECTION RESEARCH INSTITUTE CO., LTD. et al.) 17 November 2020 (2020-11-17) claims 1 and 11, and description, paragraphs [0028]-[0057]	1-24
X	CN 115207316 A (BEIHANG UNIVERSITY) 18 October 2022 (2022-10-18) claims 1-10, and description, paragraphs [0006], [0034], and [0077]-[0088]	25-30
A	CN 115207316 A (BEIHANG UNIVERSITY) 18 October 2022 (2022-10-18) claims 1-10, and description, paragraphs [0006], [0034], and [0077]-[0088]	1-24
X	CN 114956121 A (ZHENGZHOU UNIVERSITY OF LIGHT INDUSTRY) 30 August 2022 (2022-08-30) claims 1-9, and description, paragraphs [0005], [0020], and [0043]	25-30
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 17 January 2024		Date of mailing of the international search report 23 February 2024
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/098256**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 114956121 A (ZHENGZHOU UNIVERSITY OF LIGHT INDUSTRY) 30 August 2022 (2022-08-30) claims 1-9, and description, paragraphs [0005], [0020], and [0043]	1-24
A	US 2006049064 A1 (HORVATH ANDRAS et al.) 09 March 2006 (2006-03-09) entire document	1-30
A	WO 9528358 A1 (EMC SERVICES et al.) 26 October 1995 (1995-10-26) entire document	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/098256

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111943228	A	17 November 2020	None			
CN	115207316	A	18 October 2022	None			
CN	114956121	A	30 August 2022	None			
US	2006049064	A1	09 March 2006	JP	2006505390	A	16 February 2006
				EP	1560947	A1	10 August 2005
				ZA	200503519	B	30 August 2006
				BR	0315802	A	20 September 2005
				AU	2002351836	A1	07 June 2004
				KR	20050072092	A	08 July 2005
				WO	2004042117	A1	21 May 2004
				CA	2503118	A1	21 May 2004
				AU	2003274116	A1	07 June 2004
				PL	375606	A1	12 December 2005
				NO	20052533	D0	26 May 2005
				RU	2005117353	A	20 January 2006
				NZ	540003	A	30 June 2006
				WO	2004042116	A1	21 May 2004
WO	9528358	A1	26 October 1995	AU	2412295	A	10 November 1995
				EP	0756582	A1	05 February 1997
				FR	2718731	A1	20 October 1995
				FR	2718731	B1	21 June 1996
				CA	2188274	A1	26 October 1995

A. 主题的分类

C25B 1/01(2021.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; C01C 3/12(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)

IPC: C25B 1/-, H01M 4/-, H01M 10/-, C01C 3/-

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))

CNTEXT, VEN, ENTXTC, CNKI, WEB OF SCIENCE: 普鲁士蓝, 阳离子, 交换膜, 金属氰化物, 电解, 电化学, 电流, 亚铁氰化钠, 六氰合铁酸盐, 钠离子电池, 缺陷, 空穴, 结晶度, Prussian blue, PB, cation, exchange membrane, metal cyanide, electrolys+, electrochemistry, current, sodium ferrocyanide, hexacyanoferrate, sodium ion battery, defect, hole, crystallinity

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
X	CN 111943228 A (全球能源互联网研究院有限公司等) 2020年11月17日 (2020 - 11 - 17) 权利要求1、11, 说明书第[0028]-[0057]段	25-30
A	CN 111943228 A (全球能源互联网研究院有限公司等) 2020年11月17日 (2020 - 11 - 17) 权利要求1、11, 说明书第[0028]-[0057]段	1-24
X	CN 115207316 A (北京航空航天大学) 2022年10月18日 (2022 - 10 - 18) 权利要求1-10, 说明书第[0006]、[0034]、[0077]-[0088]段	25-30
A	CN 115207316 A (北京航空航天大学) 2022年10月18日 (2022 - 10 - 18) 权利要求1-10, 说明书第[0006]、[0034]、[0077]-[0088]段	1-24
X	CN 114956121 A (郑州轻工业大学) 2022年8月30日 (2022 - 08 - 30) 权利要求1-9, 说明书第[0005]、[0020]、[0043]段	25-30
A	CN 114956121 A (郑州轻工业大学) 2022年8月30日 (2022 - 08 - 30) 权利要求1-9, 说明书第[0005]、[0020]、[0043]段	1-24

☒ 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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

2024年1月17日

国际检索报告邮寄日期

2024年2月23日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

史卫良

电话号码 (+86) 010-62085011

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

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
A	US 2006049064 A1 (HORVATH ANDRAS等) 2006年3月9日 (2006 - 03 - 09) 全文	1-30
A	WO 9528358 A1 (EMC SERVICES等) 1995年10月26日 (1995 - 10 - 26) 全文	1-30

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/098256

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	111943228	A	2020年11月17日	无			
CN	115207316	A	2022年10月18日	无			
CN	114956121	A	2022年8月30日	无			
US	2006049064	A1	2006年3月9日	JP	2006505390	A	2006年2月16日
				EP	1560947	A1	2005年8月10日
				ZA	200503519	B	2006年8月30日
				BR	0315802	A	2005年9月20日
				AU	2002351836	A1	2004年6月7日
				KR	20050072092	A	2005年7月8日
				WO	2004042117	A1	2004年5月21日
				CA	2503118	A1	2004年5月21日
				AU	2003274116	A1	2004年6月7日
				PL	375606	A1	2005年12月12日
				NO	20052533	D0	2005年5月26日
				RU	2005117353	A	2006年1月20日
				NZ	540003	A	2006年6月30日
				WO	2004042116	A1	2004年5月21日
WO	9528358	A1	1995年10月26日	AU	2412295	A	1995年11月10日
				EP	0756582	A1	1997年2月5日
				FR	2718731	A1	1995年10月20日
				FR	2718731	B1	1996年6月21日
				CA	2188274	A1	1995年10月26日