

(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
2018 年 11 月 22 日 (22.11.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/209883 A1

(51) 国际专利分类号:
B09C 1/00 (2006.01) **H01M 8/16** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/105207

(22) 国际申请日: 2017 年 10 月 1 日 (01.10.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710351786.5 2017 年 5 月 18 日 (18.05.2017) CN

(71) 申请人: 大连理工大学 (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。

(72) 发明人: 柳丽芬 (LIU, Lifen); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心,

Liaoning 116024 (CN)。何瑞 (HE, Rui); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (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, 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,

(54) Title: NOVEL REMEDIATION SYSTEM AND METHOD FOR WATER AND SANDY SOIL BASED ON PHOTOCATALYTIC FUEL CELL

(54) 发明名称: 一种新型光催化燃料电池的水体沙土修复系统与方法

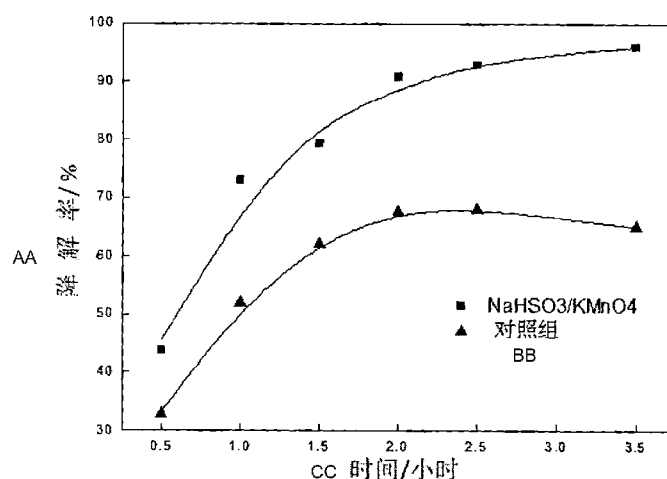


图 1

AA DEGRADATION RATE
BB CONTROL GROUP

CC TIME/HOUR

(57) Abstract: A remediation method for water and sandy soil based on a photocatalytic fuel cell. Utilizing the characteristic of photocatalytic fuel cells in which solar energy generates electrons/holes with high activity that degrade contaminants, a photocatalytic fuel cell is introduced into a soil remediation system to form a remediation system for water and sandy soil based on a photocatalytic fuel cell responsive to visible light, such that the remediation system for water and sandy soil based on the photocatalytic fuel cell responsive to visible light is constructed. The remediation system for water and sandy soil based on the photocatalytic fuel cell consists of a water phase and a sandy soil phase. Sandy soil is added into a tubular reactor, then a contaminant solution is added, and the same remains at rest until adsorption equilibrium is achieved. The photocatalytic fuel cell is set up, a conductive wire connects a photoelectrocatalytic



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))。

anode and a photoelectrocatalytic cathode, and an external resistor is connected in series to form a closed loop. By means of a synergistic effect of photocatalysis and electrocatalysis, contaminants in the water phase are degraded, and contaminants in the sandy soil phase are degraded accordingly, thus reducing the contaminant concentration in the sandy soil, and enabling remediation.

(57) 摘要：一种光催化燃料电池的水体沙土修复方法，根据光催化燃料电池利用太阳能产生高活性的电子/空穴对降解污染物的特性，将其引入土壤修复体系中，构建可见光响应的光催化燃料电池水体沙土修复系统，所述光催化燃料电池水体沙土修复系统由水相和沙土相组成，向管状反应器中装入沙土，加入污染物溶液，静置待吸附平衡；搭建光催化燃料电池，导线相连光电催化阳极与光电催化阴极，串联外电阻构成闭合回路；通过光催化与电催化的协同作用，降解水相中的污染物，使得沙土相中污染物得到降解，降低沙土中的污染物含量，达到修复功能。

一种新型光催化燃料电池的水体沙土修复系统与方法 技术领域

[0001] 本发明属于污水处理与沙土修复技术领域，涉及到催化电极的制备，耦合光催化与电催化的协同作用，构建光催化燃料电池的水体沙土修复系统，同时引入新的活性物种，降解污染物的同时产生电能，实现对水体-沙土体系的修复，并达到能源回收。

背景技术

[0002] 光催化燃料电池 (Photocatalytic fuel cell, PFC) 是一种新型燃料电池体系，由负载型光催化剂作为催化电极，通过导线连接催化电极的阴阳极，构成闭合回路，光催化电极受到大于其带隙能的光激发时，产生高活性的电子/空穴对，降解体系中污染物，产生的电子及时从阳极通过外电路传导至催化阴极，进一步促进电子/空穴对的分离，实现闭合回路的电路循环，达到回收电能的同时处理污染物的目的。其弥补了分散型光催化剂难回收再利用的缺点，且极大地提高了光催化 (Photocatalytic, PC) 降解污染物的效率，并且产生电能。

[0003] 环境污染与能源利用是当今世界的两大主题，当前我国土壤污染严重，土壤污染会直接导致土壤的组成和理化性质发生变化，破坏土壤的正常功能，造成农产品的污染和减产，导致严重的经济损失。污染土壤修复技术主要是采用物理的、化学的、或生物的方法，通过一系列途径如转移、吸收、降解、转化等降低土壤中污染物的浓度，或者将这些污染物转化为对人体、对环境等无害的物质的过程。我国土壤修复处于起步阶段，修复技术、工程化应用和设备研发起步较晚，面对我国土壤修复任务的日益艰巨，开展污染场地土壤绿色、可持续修复具有重要意义。

[0004] 光催化燃料电池利用清洁能源太阳能产电的同时促进污染物降解，是一种具有巨大研究价值的新型燃料电池体系，现有的土壤修复方法都有自己特定的应用范围和局限性，之前未见有报道将光催化燃料电池引入土壤修复中，本申请将光催化燃料电池同时引入土壤修复体系中，以沙土或者石英砂为污染介质，构

建催化电极耦合燃料电池的水体沙土修复系统，提高污染物的降解率并且产电，以期提供一种高效、低成本、生态环保的污染土壤修复方法。

技术问题

[0005] 本发明的目的是提供一种新型的光催化燃料电池的水体沙土修复体系与方法，以光催化剂Ag/Ag/GO为光阳极，ZnIn₂S₄为光阴极，构建可见光响应的光催化燃料电池，引入新的活性物种锰（III），光电催化降解体系中污染物，达到对可见光的利用、水质净化以及沙土修复的目的。

问题的解决方案

技术解决方案

[0006] 本发明的技术方案：

[0007] 一种新型光催化燃料电池的水体沙土修复系统与方法，步骤如下：

[0008] 根据光催化燃料电池利用太阳能产生高活性的电子/空穴对降解污染物的特性，将其引入土壤修复体系中，构建可见光响应的光催化燃料电池水体沙土修复系统；

[0009] 所述的光催化燃料电池水体沙土修复系统由水相以及沙土相组成，向管状反应器中装入沙土，加入污染物溶液，静置待吸附平衡；搭建光催化燃料电池，导线相连光电催化阳极与光电催化阴极，串联外电阻构成闭合回路；50W卤素灯为光源，进行光催化与电催化反应，降解体系中的污染物；通过降解水相中的污染物，使得沙土相中污染物得到降解，降低沙土中的污染物含量，达到修复功能。

[0010] 向沙土中滴加KMnO₄与亚硫酸氢钠的混合液，MnO₄⁻与HSO₃⁻反应产生锰（III），引入新的活性物种，提升光催化降解修复效果。

[0011] 向沙土中添加环糊精，促进沙水界面处污染物从沙土相向水相中的转移，光电催化降解体系中污染物，同时实现污水处理与沙土修复。

[0012] 所述的光催化阳极为Ag/Ag/GO，光催化阴极为ZnIn₂S₄。

[0013] 以银氨溶液作为银源，通过沉淀-光还原法制备Ag/Ag/GO纳米光催化剂，将其作为光催化阳极。

[0014] 通过水热法合成ZnIn₂S₄，将ZnIn₂S₄作为光催化阴极。

[0015] 按照正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水、浓盐酸体积比为4.5: 10: 9: 2.45的配比配制硅溶胶，将制得的光催化阳极和光催化阳极中添加硅溶胶，搅拌，超声，使其充分分散，分别均匀涂覆在尺寸为5cm*3cm不锈钢网电极上，每平方厘米面积上纳米光催化剂的负载量为5mg，室温晾干得催化电极。

发明的有益效果

有益效果

[0016] 本发明的有益效果：本发明提供一种新型的水体沙土污染物修复降解方法，利用光催化燃料电池利用太阳能产生高活性的电子/空穴对降解污染物的特性，通过光催化与电催化的协同作用，将光催化燃料电池引入沙土修复系统中，并且引入活性锰（Ⅲ），加速污染物的降解，同时产生相应电能，促进沙水界面处污染物从沙土相向水相中的转移，通过降解水体中的污染物质，使得沙土中相应污染物质得到降解，进而达到净化作用，以提供一种高效、低成本、生态环保的污染土壤修复方法。

对附图的简要说明

附图说明

[0017] 图1是光催化燃料电池水体沙土修复过程中，加入亚硫酸氢钠/高锰酸钾前后水相中污染物的降解效果对照图。

[0018] 图2是加入亚硫酸氢钠/高锰酸钾的修复体系中砂土的修复效果图，沙土中污染物的浓度明显降低。

[0019] 图3是光催化燃料电池水体砂土修复体系中加入环糊精后，水相中污染物随着时间的降解效果对照图。

[0020] 图4是修复体系中，水体以及砂土中污染物随着时间的浓度分布图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0021] 以下结合技术方案和附图详细叙述本发明的具体实施方式。

[0022] 实施例一：光催化燃料电池水体沙土修复体系中四环素的降解

[0023] 管状反应器底部加入25g沙土，倒入150mL 20 mg/L四环素溶液，静置一天待

吸附平衡；以Ag/AgCl/GO负载不锈钢做阳极，ZnIn₂S₄电极做阴极，外接51欧电阻，用50w卤素灯置于上方照射，光源与液面距离5cm左右，每间隔一段时间取样，每次取样同时滴加KMnO₄与亚硫酸氢钠（根据加入量折算反应液中KMnO₄浓度为7mg/L，亚硫酸氢钠23mg/L），同时取水样以及土样进行测定。水样经过0.45um的滤膜过滤后在358nm处用紫外-可见分光光度计测定；土样经50℃烘箱中干燥，加入3mL提取液0.1mol/L NaCl、0.5mol/L草酸、乙醇（25/25/50体积比）提取，充分摇晃后，超声15min，8000 r/min离心10min，重复提取三次，上清液过滤测定。

[0024] 图1表明随着时间的推移水溶液中四环素的降解率不断提高，且加入KMnO₄与亚硫酸氢钠后降解率明显增加。图2显示的是加入KMnO₄与亚硫酸氢钠的体系沙土中四环素的含量，图中表明反应前后沙土中四环素的含量显著降低。

[0025] 实施例二：修复体系中环糊精的加入对四环素的降解

[0026] 管状反应器底部加入25g沙土，倒入150mL 20 mg/L四环素溶液，四环素溶液中加入5mg的环糊精，同时以未加环糊精的四环素溶液作为对照组，静置一天待吸附平衡；用50w卤素灯置于上方照射，Ag/AgCl/GO负载不锈钢做阳极，不锈钢做阴极，外接51欧电阻，每间隔一段时间取水样，经0.45um滤膜过滤，分光光度计检测。

[0027] 图3表明水溶液中四环素的含量均有所降低，降解率随着时间的推移不断提高，加入环糊精后，明显提高了水溶液中四环素的降解率。

[0028] 实施例三：光催化燃料电池水体砂土修复体系中罗丹明B的降解

[0029] 管状反应器中加入25g石英砂，作为模拟土壤，倒入150mL含0.1mol/L Na₂SO₄的20mg/L罗丹明B溶液，静置一天，待吸附平衡后，水溶液中以Ag/AgCl/GO负载不锈钢做阳极，ZnIn₂S₄电极做阴极，外接100欧电阻构建光催化燃料电池，分别于反应器两侧用50W卤素灯垂直光照两侧催化电极，光源与电极间间距5cm左右，每间隔一段时间分别取水样以及土样测定。水样经0.45um滤膜过滤，用分光光度计于553nm处检测；砂土以超纯水作为提取液，每次加入提取液3mL，涡旋，超声15min，8000 r/min离心10min，重复提取三次，上清液过滤测定。

[0030] 图4显示水溶液中以及砂土中罗丹明B的浓度均随着时间逐渐降低，表明水溶液

中罗丹明B的浓度会影响罗丹明B在砂土中的分配，通过降解水溶液中的罗丹明B含量，降低砂土中的含量，达到修复功能。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种新型光催化燃料电池的水体沙土修复系统与方法，其特征在于，步骤如下：
- 根据光催化燃料电池利用太阳能产生高活性的电子/空穴对降解污染物的特性，将其引入土壤修复体系中，构建可见光响应的光催化燃料电池水体沙土修复系统；
- 所述的光催化燃料电池水体沙土修复系统由水相以及沙土相组成，向管状反应器中装入沙土，加入污染物溶液，静置待吸附平衡；搭建光催化燃料电池，导线相连光电催化阳极与光电催化阴极，串联外电阻构成闭合回路；50W卤素灯为光源，进行光催化与电催化反应，降解体系中的污染物；通过降解水相中的污染物，使得沙土相中污染物得到降解，降低沙土中的污染物含量，达到修复功能。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的水体沙土修复系统与方法，其特征在于，向沙土中滴加 KMnO_4 与亚硫酸氢钠的混合液， MnO_4^- 与 HSO_3^- 反应产生锰III，引入新的活性物种，提升光催化降解修复效果。
- [权利要求 3] 根据权利要求1或2所述的水体沙土修复系统与方法，其特征在于，向沙土中添加环糊精，促进沙水界面处污染物从沙土相向水相中的转移，光电催化降解体系中污染物，同时实现污水处理与沙土修复。
- [权利要求 4] 根据权利要求1或2所述的水体沙土修复系统与方法，其特征在于，所述的光催化阳极为 $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{GO}$ ，光催化阴极为 ZnIn_2S_4 。
- [权利要求 5] 根据权利要求3所述的水体沙土修复系统与方法，其特征在于，所述的光催化阳极为 $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{GO}$ ，光催化阴极为 ZnIn_2S_4 。
- [权利要求 6] 根据权利要求4所述的水体沙土修复系统与方法，其特征在于，所述的光催化阳极为 $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{GO}$ ，以银氨溶液作为银源，通过沉淀-光还原法制备得到；
- 所述的光催化阴极 ZnIn_2S_4 通过水热法合成；
- 按照正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水、浓盐酸体积比为4.5: 10: 9: 2.45的配比配制硅溶胶，将制得的光催化阳极和光催化阳极中添加

硅溶胶，搅拌，超声，使其充分分散，分别均匀涂覆在尺寸为5cm*3cm不锈钢网电极上，每平方厘米面积上纳米光催化剂的负载量为5mg，室温晾干。

[权利要求 7] 根据权利要求5所述的水体沙土修复系统与amp;方法，其特征在于，所述的光催化阳极为Ag/Ag/GO，以银氨溶液作为银源，通过沉淀-光还原法制备得到；所述的光催化阴极ZnIn₂S₄通过水热法合成；按照正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水、浓盐酸体积比为4.5：10：9：2.45的配比配制硅溶胶，将制得的光催化阳极和光催化阳极中添加硅溶胶，搅拌，超声，使其充分分散，分别均匀涂覆在尺寸为5cm*3cm不锈钢网电极上，每平方厘米面积上纳米光催化剂的负载量为5mg，室温晾干。

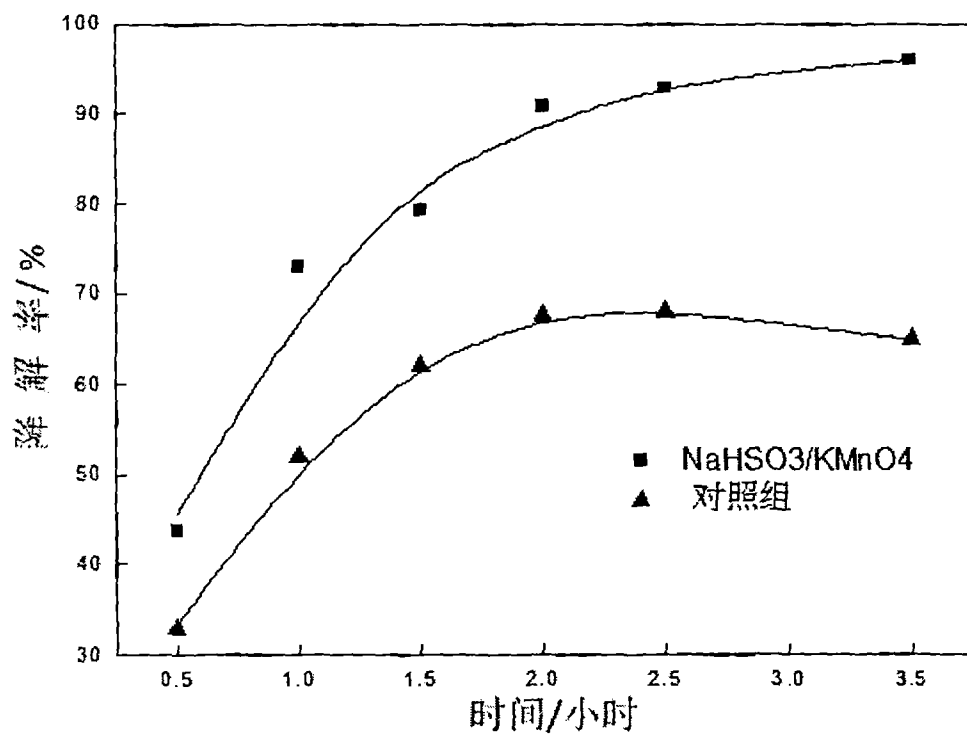


图 1

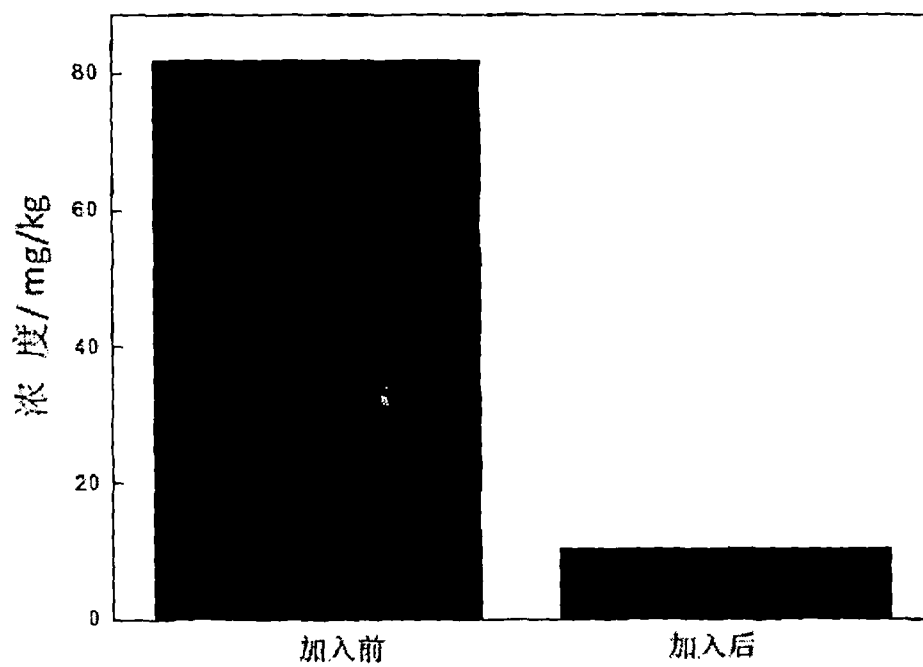


图 2

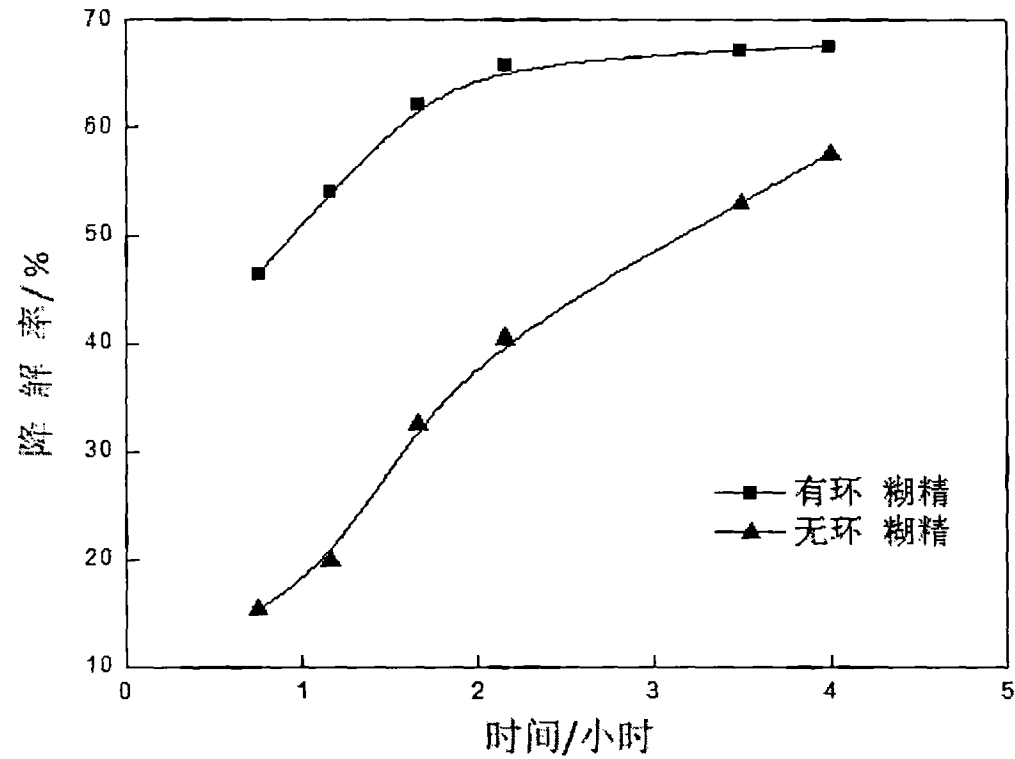


图 3

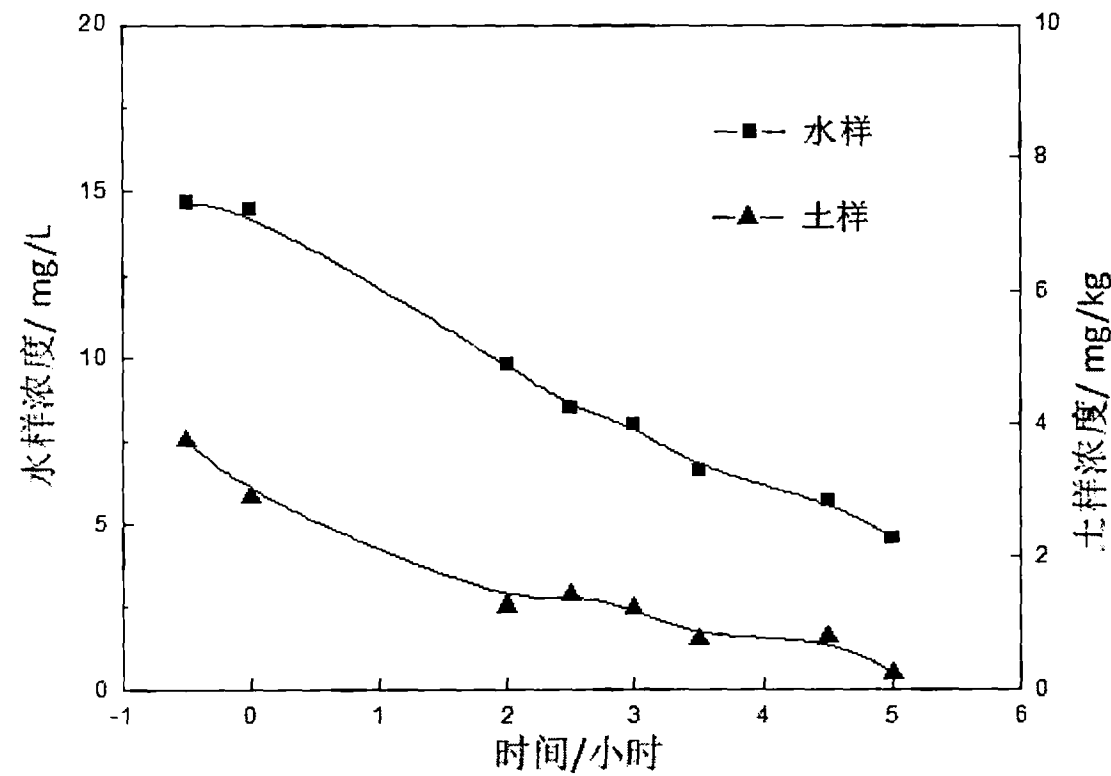


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/105207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B09C 1/00(2006.01)i; H01M 8/16(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)

B09C;; 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)

VEN; MOABS; CNMED; CPRSABS; CNABS; TWMED; HKABS; TWABS: 光催化, 燃料电池, 污水, 沙土, 土壤, 修复, photocatalytic, fuel, cell, water, sewage, soil, sand, restoration

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107081333 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 22 August 2017 (2017-08-22) entire document	1-7
X	CN 104617323 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 13 May 2015 (2015-05-13) description, paragraphs [0003]-[0011], [0027] and [0031], and claim 1	1
A	CN 105140551 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 09 December 2015 (2015-12-09) entire document	1-7
A	US 2004013470 A1 (STENGEL, P.) 22 January 2004 (2004-01-22) entire document	1-7
A	CA 2763235 C (KUNZ, D.) 25 February 2014 (2014-02-25) entire document	1-7
A	CN 106391680 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 15 February 2017 (2017-02-15) entire document	1-7

☐ 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

01 February 2018

Date of mailing of the international search report

13 February 2018

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

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2017/105207

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107081333	A	22 August 2017	None			
CN	104617323	A	13 May 2015	CN	104617323	B	25 January 2017
CN	105140551	A	09 December 2015	CN	105140551	B	01 August 2017
US	2004013470	A1	22 January 2004	AU	2080002	A	03 June 2002
				FR	2816855	B1	09 January 2004
				EP	1341620	A1	10 September 2003
				FR	2816855	A1	24 May 2002
				WO	0242017	A1	30 May 2002
				US	6860679	B2	01 March 2005
CA	2763235	C	25 February 2014	CA	2763235	A1	11 July 2012
				US	2012177442	A1	12 July 2012
				US	8864412	B2	21 October 2014
CN	106391680	A	15 February 2017	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/105207

A. 主题的分类

B09C 1/00(2006.01)i; H01M 8/16(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)

B09C;; 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))

VEN;MOABS;CNMED;CPRSABS;CNABS;TWED;HKABS;TWABS:光催化, 燃料电池, 污水, 沙土, 土壤, 修复,
photocatalytic, fuel, cell, water, sewage, soil, sand, restoration

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 107081333 A (大连理工大学) 2017年 8月 22日 (2017 - 08 - 22) 全文	1-7
X	CN 104617323 A (大连理工大学) 2015年 5月 13日 (2015 - 05 - 13) 说明书第[0003]-[0011]、[0027]、[0031]段、权利要求1	1
A	CN 105140551 A (大连理工大学) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 全文	1-7
A	US 2004013470 A1 (STENGEL P) 2004年 1月 22日 (2004 - 01 - 22) 全文	1-7
A	CA 2763235 C (KUNZ DALE) 2014年 2月 25日 (2014 - 02 - 25) 全文	1-7
A	CN 106391680 A (大连理工大学) 2017年 2月 15日 (2017 - 02 - 15) 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

2018年 2月 1日

国际检索报告邮寄日期

2018年 2月 13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

受权官员

史冉

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)62085068

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/105207

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	107081333	A	2017年 8月 22日	无			
CN	104617323	A	2015年 5月 13日	CN	104617323	B	2017年 1月 25日
CN	105140551	A	2015年 12月 9日	CN	105140551	B	2017年 8月 1日
US	2004013470	A1	2004年 1月 22日	AU	2080002	A	2002年 6月 3日
				FR	2816855	B1	2004年 1月 9日
				EP	1341620	A1	2003年 9月 10日
				FR	2816855	A1	2002年 5月 24日
				WO	0242017	A1	2002年 5月 30日
				US	6860679	B2	2005年 3月 1日
CA	2763235	C	2014年 2月 25日	CA	2763235	A1	2012年 7月 11日
				US	2012177442	A1	2012年 7月 12日
				US	8864412	B2	2014年 10月 21日
CN	106391680	A	2017年 2月 15日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)