

(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 6 月 20 日 (20.06.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/124693 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/054* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/078026

(22) 国际申请日: 2023 年 2 月 24 日 (24.02.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202211597065.X 2022 年 12 月 12 日 (12.12.2022) CN

(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: 北京远智汇知识产权代理有限公司等 (BEIJING YZH IP FIRM et al.); 中国北京市海淀区莲花池东路 39 号 6 层 608 室, Beijing 100036 (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, 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, 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))。

(54) Title: PRUSSIAN WHITE POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种普鲁士白正极材料及其制备方法和应用

(57) Abstract: Provided in the present application are a Prussian white positive electrode material, a preparation method therefor and the use thereof. The Prussian white positive electrode material comprises an Mn^{II} -PBA core and an SnF_4 coating layer provided on the surface of the Mn^{II} -PBA core. In the present application, water of crystallization released from the Prussian white positive electrode material during cyclic charging and discharging processes will be intercepted by the SnF_4 coating the surface, such that an insoluble compound, i.e. stannic acid ($SnO_2 \cdot nH_2O$) is generated to continuously coat the surface of the Prussian white material, thus reducing the effect of the water of crystallization released during the cyclic charging and discharging processes on the material stability.

(57) 摘要: 本申请提供了一种普鲁士白正极材料及其制备方法和应用, 所述普鲁士白正极材料包括 Mn^{II} -PBA 内核和设置于所述 Mn^{II} -PBA 内核表面的 SnF_4 包覆层, 本申请所述普鲁士白正极材料在循环充放电过程中释放的结晶水会被表面包覆的 SnF_4 拦截, 生成不溶化合物锡酸($SnO_2 \cdot nH_2O$)继续包覆在普鲁士白材料表面, 从而降低了循环充放电过程中释放的结晶水对材料稳定性的影响。

WO 2024/124693 A1

一种普鲁士白正极材料及其制备方法和应用

技术领域

本申请属于电池材料技术领域，涉及一种普鲁士白正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

钠离子电池具有安全性好、成本低、资源丰富、环境友好等优点，非常适合大量储能。普鲁士白属于普鲁士蓝类化合物，又名亚铁氰化亚铁，是普鲁士蓝的还原产物；由于含有高钠（普鲁士蓝只有一个钠），呈现白色，所以成为普鲁士白，是目前最具有商业应用前景的钠离子电池正极材料。

普鲁士白正极材料具备刚性的晶格骨骼和大的离子通道，易于钠离子的脱嵌，理论比容量高达 170 mAh/g，但其循环稳定性能却差强人意；因为 Mn^{3+} 具有 Jahn-Teller 效应，在充放电过程中结构容易发生扭曲，同时也会发生过渡金属的溶解，在长循环过程中造成晶体结构的塌陷。

CN114212804A 公开了一种普鲁士白正极材料及其制备方法与应用，所述普鲁士白正极材料为立方形或类立方形的二次晶粒形貌，所述二次晶粒由一次晶粒堆积而成，所述一次晶粒为立方形或类立方形。

CN110002465A 公开了一种普鲁士白类似物正极材料、其制备方法和应用。该正极材料的制备方法包括如下步骤：(1)获取 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的水溶液，记为溶液 A；(2)获取 Mn 的过渡金属盐和柠檬酸钾的混合水溶液，记为溶液 B；(3)将所述溶液 A 滴加至所述溶液 B 中，滴加完毕之后继续加热搅拌，并陈化数小时，固液分离，收集并洗涤沉淀，干燥后得到所述普鲁士白类似物正极材料。

普鲁士白类材料合成一般在水溶液中进行，晶体中往往含有结晶水，这影响了产物的结构稳定性和电化学性能。目前，主要是采用高温、高真空烘烤使

普鲁士白材料中的结晶水脱出，这种方法不仅耗能高，而且结晶水也不能完全去除，此外也会破坏材料的微结构。因此，亟需开发一种温和的方法降低正极材料在循环充放电过程中释放的结晶水对材料稳定性的影响，同时降低金属锰的溶解，提高其循环稳定性。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

本申请的目的在于提供一种普鲁士白正极材料及其制备方法和应用，本申请所述普鲁士白正极材料在循环充放电过程中释放的结晶水会被表面包覆的 SnF_4 拦截，生成不溶化合物锡酸 ($\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 继续包覆在普鲁士白材料表面，从而降低了循环充放电过程中释放的结晶水对材料稳定性的影响。

为达到此申请目的，本申请采用以下技术方案：

第一方面，本申请提供了一种普鲁士白正极材料，所述普鲁士白正极材料包括 Mn^{II} -PBA 内核和设置于所述 Mn^{II} -PBA 内核表面的 SnF_4 包覆层。

本申请所述普鲁士白正极材料表面设置 SnF_4 包覆层，由于氟的电负性很大（电负性为 4.0），对锰的束缚能力强，能够与锰形成 Mn-F 键，从而抑制普鲁士蓝白材料在充放电过程中金属锰的溶出，进而提高循环稳定性。

可选地，以所述普鲁士白正极材料的质量为 100% 计，所述 SnF_4 包覆层的质量分数为 0.1~0.5%。

第二方面，本申请提供了一种如第一方面所述的普鲁士白正极材料的制备方法，其中，所述制备方法包括以下步骤：

(1) 将锰源、柠檬酸钠和去离子水混合得到溶液 A，将亚铁氰化钠与去离子水混合得到溶液 B；

(2) 将溶液 A 与溶液 B 混合，反应得到普鲁士白前驱体；

(3) 将 SnF_4 溶于乙醇中得到溶液 C，使用溶液 C 对步骤 (2) 得到的普鲁士白前驱体进行喷雾包覆，得到所述普鲁士白正极材料。

本申请通过对普鲁士白 (Mn^{II} -PBA) 表面进行氟化锡 (SnF_4) 喷雾包覆，降低了 Mn 的溶解，并且减少了普鲁士白内结晶水对材料的影响。

可选地，步骤 (1) 所述锰源包括硫酸锰、氯化锰或硝酸锰中的任意一种或至少两种的组合。

可选地，所述锰源和柠檬酸钠的摩尔比为 1:(3~5)，例如：1:3、1:3.5、1:4、1:4.5 或 1:5 等。

可选地，步骤 (1) 所述溶液 A 的摩尔浓度为 0.02~0.8mol/L，例如：0.02 mol/L、0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.5 mol/L 或 0.8 mol/L 等。

可选地，步骤 (1) 所述溶液 B 的摩尔浓度为 0.02~0.8mol/L，例如：0.02 mol/L、0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.5 mol/L 或 0.8 mol/L 等。

可选地，步骤 (2) 所述混合的方式包括将溶液 B 滴加入溶液 A。

相应的，所述反应的温度为 30~40℃，例如：30℃、32℃、35℃、38℃或 40℃等。

可选地，所述反应的时间为 6~10h，例如：6 h、7 h、8 h、9 h 或 10 h 等。

可选地，所述反应后进行陈化、离心、过滤和洗涤。

可选地，步骤 (3) 所述喷雾包覆的装置包括 DJY-A-40V 多功能混合机。

可选地，所述喷雾包覆后进行干燥处理。

可选地，所述干燥处理的温度为 90~120℃，例如：90℃、95℃、100℃、110℃或 120℃等。

可选地，所述干燥处理的时间为 8~12h，例如：8 h、9 h、10 h、11 h 或 12

h 等。

第三方面，本申请提供了一种正极极片，所述正极极片包含如第一方面所述的普鲁士白正极材料。

第四方面，本申请提供了一种钠离子电池，所述钠离子电池包含如第三方面所述的正极极片。

相对于现有技术，本申请具有以下有益效果：

(1) 本申请所述普鲁士白正极材料在循环充放电过程中，普鲁士白材料中的结晶水会释放出去，这些结晶水会被表面包覆的 SnF_4 拦截，因为 SnF_4 和水相遇会生成不溶化合物锡酸 ($\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 继续包覆在普鲁士白材料表面。

(2) 本申请所述普鲁士白正极材料在 0.1 C 下循环 100 次后的容量保持率可达 91% 以上。

在阅读并理解了详细描述后，可以明白其他方面。

具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本申请的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本申请，不应视为对本申请的具体限制。

实施例 1

本实施例提供了一种普鲁士白正极材料，所述普鲁士白正极材料的制备方法如下：

(1) 将硫酸锰和柠檬酸钠溶于去离子水中，得到溶液 A，浓度为 0.02 mol/L；所述柠檬酸钠和锰盐的摩尔比为 4:1，将亚铁氰化钠溶于去离子水中得到溶液 B，浓度为 0.02 mol/L；

(2) 将 B 溶液滴入 A 溶液中，在 35℃ 中反应 8 h，经过搅拌、陈化、离心、过滤、洗涤后在 100℃ 下烘干，得到普鲁士白前驱体；

(3) 将 SnF_4 溶于 50 mL 乙醇中，将溶液置于喷雾包覆设备中对步骤 (1) 中制得的普鲁士白进行喷雾包覆；随后，将喷雾包覆后的混合物置于 100°C 中干燥 10 h；所述喷雾包覆设备为 DJY-A-40V 多功能混合机；所述普鲁士白正极材料中，所述 SnF_4 包覆层的质量分数 0.1%。

实施例 2

本实施例提供了一种普鲁士白正极材料，所述普鲁士白正极材料的制备方法如下：

(1) 将硫酸锰和柠檬酸钠溶于去离子水中，得到溶液 A，浓度为 0.4mol/L；所述柠檬酸钠和锰盐的摩尔比为 4:1，将亚铁氰化钠溶于去离子水中得到溶液 B，浓度为 0.4 mol/L；

(2) 将 B 溶液滴入 A 溶液中，在 35°C 中反应 8 h，经过搅拌、陈化、离心、过滤、洗涤后在 100°C 下烘干，得到普鲁士白前驱体；

(3) 将 SnF_4 溶于 50 mL 乙醇中，将溶液置于喷雾包覆设备中对步骤 (1) 中制得的普鲁士白进行喷雾包覆；随后，将喷雾包覆后的混合物置于 100°C 中干燥 10 h；所述喷雾包覆设备为 DJY-A-40V 多功能混合机；所述普鲁士白正极材料中，所述 SnF_4 包覆层的质量分数 0.3%。

实施例 3

本实施例提供了一种普鲁士白正极材料，所述普鲁士白正极材料的制备方法如下：

(1) 将硫酸锰和柠檬酸钠溶于去离子水中，得到溶液 A，浓度为 0.8mol/L；所述柠檬酸钠和锰盐的摩尔比为 4:1，将亚铁氰化钠溶于去离子水中得到溶液 B，浓度为 0.8 mol/L；

(2) 将 B 溶液滴入 A 溶液中，在 35°C 中反应 8 h，经过搅拌、陈化、离心、

过滤、洗涤后在 100℃ 下烘干，得到普鲁士白前驱体；

(3) 将 SnF_4 溶于 50 mL 乙醇中，将溶液置于喷雾包覆设备中对步骤 (1) 中制得的普鲁士白进行喷雾包覆；随后，将喷雾包覆后的混合物置于 100℃ 中干燥 10 h；所述喷雾包覆设备为 DJY-A-40V 多功能混合机；所述普鲁士白正极材料中，所述 SnF_4 包覆层的质量分数 0.5%。

实施例 4

本实施例与实施例 1 区别仅在于，制得普鲁士白正极材料中，所述 SnF_4 包覆层的质量分数 0.05%，其他条件与参数与实施例 1 完全相同。

实施例 5

本实施例与实施例 1 区别仅在于，制得普鲁士白正极材料中，所述 SnF_4 包覆层的质量分数 0.6%，其他条件与参数与实施例 1 完全相同。

对比例 1

本对比例提供了一种普鲁士白正极材料，所述普鲁士白正极材料的制备方法如下：

- a. 将硫酸锰和柠檬酸钠溶于去离子水中，得到溶液 A，浓度为 0.02 mol/L；所述柠檬酸钠和锰盐的摩尔比为 4:1；
- b. 将亚铁氰化钠溶于去离子水中得到溶液 B，浓度为 0.02 mol/L；
- c. 将 B 溶液滴入 A 溶液中，在 35℃ 中反应 8 h，经过搅拌、陈化、离心、过滤、洗涤后在 100℃ 下烘干，得到普鲁士白材料。

对比例 2

本对比例提供了一种普鲁士白正极材料，所述普鲁士白正极材料的制备方法如下：

- a. 将硫酸锰和柠檬酸钠溶于去离子水中，得到溶液 A，浓度为 0.4 mol/L；

所述柠檬酸钠和锰盐的摩尔比为 4:1;

- b. 将亚铁氰化钠溶于去离子水中得到溶液 B, 浓度为 0.4 mol/L;
- c. 将 B 溶液滴入 A 溶液中, 在 35℃中反应 8 h, 经过搅拌、陈化、离心、过滤、洗涤后在 100℃下烘干, 得到普鲁士白材料。

对比例 3

本对比例提供了一种普鲁士白正极材料, 所述普鲁士白正极材料的制备方法如下:

- a. 将硫酸锰和柠檬酸钠溶于去离子水中, 得到溶液 A, 浓度为 0.8mol/L;
- 所述柠檬酸钠和锰盐的摩尔比为 4:1;
- b. 将亚铁氰化钠溶于去离子水中得到溶液 B, 浓度为 0.8mol/L;
 - c. 将 B 溶液滴入 A 溶液中, 在 35℃中反应 8 h, 经过搅拌、陈化、离心、过滤、洗涤后在 100℃下烘干, 得到普鲁士白材料。

性能测试:

将上述实施例制得的普鲁士白材料作为正极, 以金属钠为负极, 玻璃纤维为隔膜, NaPF₆ 的碳酸丙烯酯/碳酸甲乙酯溶液为电解液, 并加入上述电解液重量为 3% 的氟化碳酸乙烯酯, 装配纽扣电池, 电压范围 2~4V, 在 0.1 C 下进行充放电测试, 经过 100 次循环后的容量保持率结果如表 1 所示:

表 1

	结晶水含量 (%)	容量保持率 (%)
实施例 1	0.25	93
实施例 2	0.29	92
实施例 3	0.31	91

实施例 4	0.26	86
实施例 5	0.25	88
对比例 1	0.26	79
对比例 2	0.29	75
对比例 3	0.30	73

由表 1 可以看出，由实施例 1-3 可得，本申请所述普鲁士白正极材料在 0.1 C 下循环 100 次后的容量保持率可达 91%以上。

由实施例 1 和实施例 4-5 对比可得，本申请所述普鲁士白正极材料中， SnF_4 包覆层的质量占比会影响其性能，若 SnF_4 包覆层的质量占比过高，则会导致材料的克容量降低，使得材料的容量保持率提升不大；若 SnF_4 包覆层的质量占比过低，则不能在正极材料表面形成均匀包覆层，并且导致不能充分拦截循环充放电过程中释放的结晶水和抑制锰的溶出，使得循环性能提升不明显。

由实施例 1 和对比例 1、实施例 2 和对比例 2、实施例 3 和对比例 3 对比可得，本申请所有实施例在 0.1 C 下进行充放电测试，经过 100 次循环后的容量保持率优于所有对比例的容量保持率，说明经过 SnF_4 包覆后的普鲁士白的容量保持率均高于没有经过 SnF_4 包覆后的普鲁士白。这是因为普鲁士白材料在循环充放电过程中释放的结晶水会被表面包覆的 SnF_4 拦截，生成不溶化合物锡酸（ $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）继续包覆在普鲁士白材料表面，从而降低了正极材料循环充放电过程中释放的结晶水对材料稳定性的影响。

申请人声明，以上所述仅为本申请的具体实施方式，但本申请的保护范围并不局限于此，所属技术领域的技术人员应该明了，任何属于本技术领域的技术人员在本申请揭露的技术范围内，可轻易想到的变化或替换，均落在本申请的保护范围和公开范围之内。

1、一种普鲁士白正极材料，其中，所述普鲁士白正极材料包括 Mn^{II} -PBA 内核和设置于所述 Mn^{II} -PBA 内核表面的 SnF_4 包覆层。

2、如权利要求 1 所述的普鲁士白正极材料，其中，以所述普鲁士白正极材料的质量为 100% 计，所述 SnF_4 包覆层的质量分数为 0.1~0.5%。

3、一种如权利要求 1 或 2 所述的普鲁士白正极材料的制备方法，其中，所述制备方法包括以下步骤：

(1) 将锰源、柠檬酸钠和去离子水混合得到溶液 A，将亚铁氰化钠与去离子水混合得到溶液 B；

(2) 将溶液 A 与溶液 B 混合，反应得到普鲁士白前驱体；

(3) 将 SnF_4 溶于乙醇中得到溶液 C，使用溶液 C 对步骤 (2) 得到的普鲁士白前驱体进行喷雾包覆，得到所述普鲁士白正极材料。

4、如权利要求 3 所述的制备方法，其中，步骤 (1) 所述锰源包括硫酸锰、氯化锰或硝酸锰中的任意一种或至少两种的组合；

可选地，所述锰源和柠檬酸钠的摩尔比为 1:(3~5)。

5、如权利要求 3 或 4 所述的制备方法，其中，步骤 (1) 所述溶液 A 的摩尔浓度为 0.02~0.8mol/L。

6、如权利要求 3-5 任一项所述的制备方法，其中，步骤 (1) 所述溶液 B 的摩尔浓度为 0.02~0.8mol/L。

7、如权利要求 3-6 任一项所述的制备方法，其中，步骤 (2) 所述混合的方式包括将溶液 B 滴加入溶液 A；

相应的，所述反应的温度为 30~40℃；

可选地，所述反应的时间为 6~10h；

可选地，所述反应后进行陈化、离心、过滤和洗涤。

8、如权利要求 3-7 任一项所述的制备方法，其中，步骤（3）所述喷雾包覆的装置包括 DJY-A-40V 多功能混合机；

可选地，所述喷雾包覆后进行干燥处理；

可选地，所述干燥处理的温度为 90~120℃；

可选地，所述干燥处理的时间为 8~12h。

9、一种正极极片，其中，所述正极极片包含如权利要求 1 或 2 所述的普鲁士白正极材料。

10、一种钠离子电池，其中，所述钠离子电池包含如权利要求 9 所述的正极极片。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/078026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/36(2006.01)i; H01M4/62(2006.01)i; H01M4/58(2010.01)i; H01M10/054(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)

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)

CNTXT, ENTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI: 电池, 正极, 阴极, 普鲁士, 普鲁士白, 氟化锡, 包覆, 壳, 锰, 溶解, 溶出, battery, cell, positive, cathode, prussian, white, PBA, SnF4, coat+, shell, Mn, dissolve, dissolution

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 112209409 A (ZHEJIANG KAN BATTERY CO., LTD. et al.) 12 January 2021 (2021-01-12) description, paragraphs 0004-0047	1-10
Y	CN 108807950 A (ENERGY RESEARCH INSTITUTE OF HEBEI ACADEMY OF SCIENCES) 13 November 2018 (2018-11-13) description, paragraphs 0004-0018	1-10
Y	CN 109065847 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 21 December 2018 (2018-12-21) description, paragraphs 0008-0039	1-10
Y	CN 101156260 A (ENERCERAMIC INC.) 02 April 2008 (2008-04-02) description, page 3, line 15 to page 11, line 8	1-10
A	CN 107611404 A (SHANGHAI HANXING TECHNOLOGY CO., LTD.) 19 January 2018 (2018-01-19) entire document	1-10
A	JP 2008016233 A (SONY CORP.) 24 January 2008 (2008-01-24) entire document	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

“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

19 July 2023

Date of mailing of the international search report

24 July 2023

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/078026

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112209409	A	12 January 2021	None			
CN	108807950	A	13 November 2018	None			
CN	109065847	A	21 December 2018	None			
CN	101156260	A	02 April 2008	JP	2008536285	A	04 September 2008
				US	2009087362	A1	02 April 2009
				US	9048495	B2	02 June 2015
				KR	20060109305	A	19 October 2006
				KR	100822013	B1	14 April 2008
				WO	2006109930	A1	19 October 2006
				EP	1880435	A1	23 January 2008
				EP	1880435	A4	15 July 2009
CN	107611404	A	19 January 2018	None			
JP	2008016233	A	24 January 2008	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/078026

A. 主题的分类

H01M4/36(2006.01)i; H01M4/62(2006.01)i; H01M4/58(2010.01)i; H01M10/054(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)

IPC: 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))

CNTXT, ENTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI: 电池, 正极, 阴极, 普鲁士, 普鲁士白, 氟化锡, 包覆, 壳, 锰, 溶解, 溶出, battery, cell, positive, cathode, prussian, white, PBA, SnF4, coat+, shell, Mn, dissolve, dissolution

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 112209409 A (浙江凯恩电池有限公司 等) 2021年1月12日 (2021 - 01 - 12) 说明书第0004-0047段	1-10
Y	CN 108807950 A (河北省科学院能源研究所) 2018年11月13日 (2018 - 11 - 13) 说明书第0004-0018段	1-10
Y	CN 109065847 A (浙江大学) 2018年12月21日 (2018 - 12 - 21) 说明书第0008-0039段	1-10
Y	CN 101156260 A (能原材公司) 2008年4月2日 (2008 - 04 - 02) 说明书第3页第15行至第11页第8行	1-10
A	CN 107611404 A (上海汉行科技有限公司) 2018年1月19日 (2018 - 01 - 19) 全文	1-10
A	JP 2008016233 A (SONY CORP.) 2008年1月24日 (2008 - 01 - 24) 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

“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

2023年7月19日

国际检索报告邮寄日期

2023年7月24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

杜凯

电话号码 (+86) 010-53961277

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/078026

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	112209409	A	2021年1月12日	无			
CN	108807950	A	2018年11月13日	无			
CN	109065847	A	2018年12月21日	无			
CN	101156260	A	2008年4月2日	JP	2008536285	A	2008年9月4日
				US	2009087362	A1	2009年4月2日
				US	9048495	B2	2015年6月2日
				KR	20060109305	A	2006年10月19日
				KR	100822013	B1	2008年4月14日
				WO	2006109930	A1	2006年10月19日
				EP	1880435	A1	2008年1月23日
				EP	1880435	A4	2009年7月15日
CN	107611404	A	2018年1月19日	无			
JP	2008016233	A	2008年1月24日	无			