

(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
2006 年 3 月 30 日 (30.03.2006)

PCT

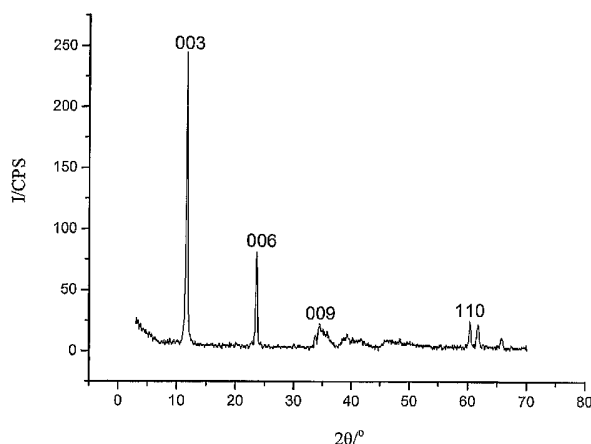
(10) 国际公布号
WO 2006/032183 A1

- (51) 国际专利分类号⁷: **H01G 9/042**
- (21) 国际申请号: PCT/CN2005/001227
- (22) 国际申请日: 2005 年 8 月 10 日 (10.08.2005)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200410077946.4
2004 年 9 月 21 日 (21.09.2004) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 北京化工大学 (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 段雪 (DUAN, Xue) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 杨文胜 (YANG, Wensheng) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 王毅 (WANG, Yi) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。
- (74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100032 (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[见续页]

(54) Title: A METHOD OF MANUFACTURING A LAYERED CoAl DOUBLE HYDROXIDE COMPOSITE METAL OXIDES ELECTRODE MATERIALS

(54) 发明名称: 一种层状钴铝双羟基复合金属氧化物电极材料的制备方法



(57) Abstract: A method of manufacturing a layered CoAl double hydroxide composite metal oxides (Co-Al-LDHs) electrode materials for supercapacitor is disclosed, it belongs to the technical field of manufacturing of the electrode materials for supercapacitor. The invention utilizes an all return mixing liquid membrane reactor to perform coprecipitation reaction of cobalt, aluminium salt mixing solution and alkali solution, making nucleation/crystallization performed separately, controlling respectively the conditions of nucleation and growth, then baking at certain temperature, on the basis of keeping layered structure of CoAl double hydroxide composite metal oxides, making electrochemical active site of cobalt exposed sufficiently. The method overcomes the defects that particles size was difficult to be controlled, particles were larger and nonuniform, and electrochemical active site wasn't exposed sufficiently. The method can manufacture a layered CoAl double hydroxide composite metal oxides electrode materials for supercapacitor with high capacitance rate, good rate characteristics, excellent electrochemical cycle characters.

(57) 摘要: 本发明涉及一种层状结构钴铝双羟基复合金属氧化物 (Co-Al-LDHs) 超级电容器电极材料的制备方法, 属于超级电容器电极材料的制备技术领域。本发明利用全返混液膜反应器进行钴、铝混合盐溶液与碱溶液的共沉淀反应, 使成核/晶化隔离进行, 分别控制

[见续页]

WO 2006/032183 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA,

SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码及其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

晶体的成核和生长条件, 然后在一定温度下进行焙烧, 在保持钴铝双羟基复合金属氧化物层状结构的基础上使钴的电化学活性位充分暴露。本发明方法克服了现有技术中颗粒尺寸难以控制、颗粒较大、颗粒不均及钴的电化学活性位不能充分暴露的缺陷。制备出比电容高、倍率特性好、电化学循环性能佳的层状结构钴铝双羟基复合金属氧化物超级电容器电极材料。

一种层状钴铝双羟基复合金属氧化物电极材料的制备方法

技术领域

本发明涉及一种层状结构钴铝双羟基复合金属氧化物超级电容器电极
5 材料的制备方法，属超级电容器电极材料制备技术领域。

背景技术

超级电容器兼有二次电池能量密度高及常规物理（或电解）电容器功率
密度大的优点，此外还具有对环境友好、工作温度范围宽、循环寿命长等特
10 点，是一种极有发展前景的新型储能器件，在电动车、移动通讯、航空航天、
国防科技和新能源开发等方面具有广阔应用前景。电极材料是超级电容器
的重要组成部分，是影响超级电容器性能和生产成本的关键因素，因此研究开
发高性能、低成本电极材料是超级电容器研究开发工作的重要内容。

活性炭材料性能稳定，价格便宜，在日本、美国、俄罗斯及中国均已产
15 品化，但炭材料电极内阻较大，不适宜在大电流下工作，另外比电容偏低，
单电极质量比电容一般在 $100\text{--}300\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ （该质量不包括隔膜、电解质及集流
体质量）。

贵金属氧化物（氧化钨）具有比电容高（纳米晶氧化钨单电极质量比电
容为 $380\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ，无定形水合氧化钨高达 $760\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ）、电导率大（比炭材料大
20 两个数量级）及在电解液中稳定等优点，是目前性能最为优良的超级电容器
电极材料，美国已将其应用于航空航天、军事等重要领域。但钨资源有限、
价格昂贵，无法普及应用。因此寻找资源丰富、价格低廉、性能优良的电极
材料成为超级电容器研究领域的焦点，已有研究表明，氧化锰、氧化钴、氧
化镍等具有与氧化钨类似的电化学性能，有望成为氧化钨基超级电容器的替
25 代材料。

在文献(1)：Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(12),

p4097 中, Chuan Lin 等人采用溶胶-凝胶方法制备了 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 干凝胶, 在 150°C 焙烧处理得到的 CoO_x 的最高单电极比电容为 $291\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。但此制备方法复杂, 并且产物的比电容偏低, 活性物质并未得到充分利用。

在文献(2): 电源技术, 2003, 27(3), p315 中, 刘献明等人考虑到利用
5 掺杂 Al 提高电活性物质的电化学性能, 采用化学共沉淀方法制备了层状结构的钴铝双氢氧化物 $\text{Co}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{CO}_3)_{0.165}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 单电极质量比电容达到 $400\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 但此方法制备出的样品的晶型不够好, 并且颗粒间的团聚现象严重。

为了提高钴铝双氢氧化物的晶化程度, 在文献(3): 应用化学, 2003,
10 20(6), p524 中, 刘献明等人将文献(2)中合成出的样品在 130°C 水热处理 16 h, XRD 谱图表明水热处理后的样品的晶型明显变好, 但水热处理后单电极比电容仅提高 15%, 达到 $460\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

发明内容

15 本发明的目的是提供一种层状结构钴铝双羟基复合金属氧化物 (Co-Al-LDHs) 超级电容器电极材料的制备方法。

本发明利用中国专利 ZL00132145.5 中记载的全返混液膜反应器装置, 制备纳米尺寸、粒径均一、分散性好的钴铝双羟基复合金属氧化物层状材料, 然后在一定温度下进行焙烧, 在保持钴铝双羟基复合金属氧化物层状结构的
20 基础上使钴的电化学活性位充分暴露, 从而获得纳米级均匀分散、比电容高、倍率特性好、电化学循环性能佳的层状结构钴铝双羟基复合金属氧化物超级电容器电极材料。

本发明的具体步骤如下:

A. 将可溶性二价钴盐和可溶性铝盐按 Co/Al 摩尔比为 1-5:1 的比例
25 溶于去离子水中配制混合盐溶液 A, 混合盐溶液中金属离子浓度为 $0.5\text{--}2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

B. 将可溶性碳酸盐或酸式碳酸盐与氢氧化钠或氨水加入去离子水中配制碱性溶液 B, 使碱溶液 B 与溶液 A 体积相同, 其中氢氧化钠或氨水的量与溶液 A 中钴盐的摩尔比为 1-4: 1, 碳酸盐或酸式碳酸盐的量与溶液 A 中铝盐的摩尔比为 0.5-3: 1;

5 C. 分别将混合盐溶液 A 与碱溶液 B 同时等速加入到全返混液膜反应器中, 经液体分布器分散后在转子与定子之间的缝隙处充分混合, 经出料口排出, 控制转子转速为 1000-6000 rpm, 反应温度为 15-35 °C, 物料在反应器内的停留时间为 1-5 min, 然后放入晶化釜内, 在搅拌状态下进行晶化, 晶化温度控制在 30-90 °C, 晶化时间 5-20 h。

10 D. 将晶化后的沉淀物滤出, 用去离子水多次洗涤至 pH 值小于 8, 然后在 60-80 °C 真空干燥 5-10 h。

E. 将步骤 D 干燥后的物质以 1-5 °C·min⁻¹ 的速率升温至 140-200 °C, 恒温 2-10 h, 然后随炉冷却至室温, 获得本发明产品。

步骤 A 所述的可溶性二价钴盐为硝酸钴 Co(NO₃)₂、氯化钴 CoCl₂ 或硫酸钴 CoSO₄ 中的任意一种, 可溶性铝盐为硝酸铝 Al(NO₃)₃、氯化铝 AlCl₃ 或硫酸铝 Al₂(SO₄)₃ 中的任意一种。

15

步骤 B 所述的可溶性碳酸盐或酸式碳酸盐是碳酸钠 Na₂CO₃、碳酸氢钠 NaHCO₃、碳酸钾 K₂CO₃、碳酸氢钾 KHCO₃、碳酸铵 (NH₄)₂CO₃、碳酸氢铵 NH₄HCO₃ 中任何一种。

20 步骤 C 采用的全返混液膜反应器的结构特点是, 由一封闭的机壳作为定子, 定子内有一可旋转的锥体状转子, 转子的锥度为 50-70 度, 定子的内腔为与转子锥度相同的锥体状, 转子的外表面和定子的内表面分别带有凹槽, 定子内表面的凹槽呈螺旋状, 转子外表面的凹槽与定子的凹槽形状、个数相同, 但呈相反方向的螺旋状, 凹槽的槽宽与槽深比为 1-5: 1, 转子上凹槽的
25 个数与转子的最大直径的厘米数之比为 2-3: 1; 转子横截面积小的一端带有液体分布器, 定子上设有原料进料口和出料口, 进料口位于转子横截面积小

的一端，出料口位于转子横截面积大的一端，定子内表面与转子外表面之间留有一个可以调节大小的缝隙。

采用日本岛津 ICPS-7500 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 测定产物中钴和铝的含量，根据钴盐和铝盐投料量的不同，产物中 Co/Al 的摩尔比为 2-4: 1；日本岛津 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) (Cu K_{α} 辐射， $\lambda = 1.5406$) 表征产物结构，属于六方晶系，具有层状结构，Co-Al-LDHs 的 003、006 和 009 三个特征峰高而尖锐 (请参阅图 1 所示)，表明产物具有较高的结晶度；日本电子 JEM-2010 高分辨透射电镜 (HRTEM) 观察样品的表面形貌和粒径，产物粒径为 30-60 nm，并且粒径均一，分散性好。

将本发明制备的电极材料 Co-Al-LDHs 与市售乙炔黑导电剂和聚四氟乙烯粘结剂按 70: 20: 10 的质量分数混合，压片至 100 μm 的厚度，转压到发泡镍集流体上作为工作电极，Hg/HgO 电极为参比电极，大面积铂丝为辅助电极，6 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 水溶液为电解液组装成三电极测试体系。利用德国 ZAHNER 公司 IM6e 电化学工作站进行循环伏安测试，电位扫描范围为 -0.15-0.60 V (vs. Hg/HgO)，扫描速率 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ；采用武汉蓝电 BTI1-10 型电池测试仪进行恒电流充放电测试，充放电电压范围为 -0.15-0.5 V (vs. Hg/HgO)，电流密度为 60-500 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 。本发明产品的质量比电容均在 600 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上，高于文献报道值，并且具有良好的倍率特性及电化学循环性能。

本发明的显著效果是：采用本发明提供的方法可以制备出具有纳米尺寸、粒径均一、分散性好且钴的电化学活性位能够充分暴露的层状结构钴铝双羟基复合金属氧化物超级电容器电极材料，并且该材料具有比电容高、倍率特性好、电化学循环性能佳的优点。

附图说明

图 1 为 Co/Al=2 的 Co-Al-LDHs 的 X-射线衍射谱图。

图 2 为 Co/Al=2 的 Co-Al-LDHs 的高分辨透射电镜及选区电子衍射照片。

图 3 为 160 °C 焙烧 Co/Al=2 的 Co-Al-LDHs 的循环伏安曲线图。

图 4 为 160 °C 焙烧 Co/Al=2 的 Co-Al-LDHs 在不同电流密度下的充放电曲线图。

5 具体实施方式

实施例 1

取 0.10 mol 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 0.05 mol 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶于 150 ml 的去离子水中配成混合盐溶液, 取 0.20 mol 的 NaOH 和 0.10 mol 的 Na_2CO_3 溶于 150 ml 的去离子水中配成碱溶液; 将混合盐溶液与碱溶液分别同时等速加入到全返混液膜反应器中, 经液体分布器分散后在转子与定子之间的缝隙处充分混合, 由出料口排出, 控制转子转速为 4000rpm, 反应温度为 25°C, 物料在反应器内的停留时间为 2 min; 将全返混液膜反应器排出的浆液放入圆底烧瓶中, 在 80 °C 的水浴下搅拌晶化 10 h; 将晶化后的物质用去离子水多次洗涤、过滤, 至 pH 值小于 8, 然后在 80°C 真空干燥 5 h; 将干燥后的物质以 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 160 °C 恒温焙烧 5 h, 然后随炉冷却至室温, 获得本发明产品。ICP 测试表明产物中 Co/Al 的摩尔比例为 2: 1; XRD 测试表明产物具有良好的晶型, 属六方晶系, LDHs 的层状结构特征明显 (见图 1); HRTEM 测试表明产物粒径在 30-50 nm 范围, 且分散性良好 (见图 2); 电化学循环伏安测试表明产物的循环伏安曲线的氧化过程与还原过程对称, 且在电极电势 100mV-400mV (vs. Hg/HgO) 范围内接近方形, 表明超电容特性明显 (见图 3); 60-480 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电测试表明产物质量比电容均在 $680 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上, 产物倍率特性好 (见图 4), 充放电 100 周后容量无明显衰减。

实施例 2

取 0.20 mol 的 CoSO_4 和 0.025 mol 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶于 150 ml 的去离子水中配成混合盐溶液, 取 0.20 mol 的 NaOH 和 0.10 mol 的 Na_2CO_3 溶于 150 ml

的去离子水中配成碱溶液；将混合盐溶液与碱溶液分别同时等速加入到全返混液膜反应器中，经液体分布器分散后在转子与定子之间的缝隙处充分混合，由出料口排出，控制转子转速为 3500 rpm，反应温度为 35 °C，物料在反应器内的停留时间为 1 min；将全返混液膜反应器排出的浆液放入圆底烧瓶中，在 65 °C 的水浴下搅拌晶化 15 h；将晶化后的物质用去离子水多次洗涤、过滤，至 pH 值小于 8，然后在 70 °C 真空干燥 5 h；将干燥后的物质以 2 °C·min⁻¹ 的速率升温至 200 °C 恒温焙烧 5 h，然后随炉冷却至室温，获得本发明产品。ICP 测试表明产物中 Co/Al 的摩尔比为 4: 1；XRD 测试表明产物具有良好的晶型，属六方晶系，LDHs 的层状结构特征明显；HRTEM 测试表明产物粒径在 30-50 nm 范围，且分散性良好；100 mA·g⁻¹ 电流密度下的质量比电容在 610 F·g⁻¹ 以上，充放电 100 周后容量无明显衰减。

实施例 3

取 0.15 mol 的 CoCl₂ 和 0.05 mol 的 AlCl₃ 溶于 150 ml 的去离子水中配成混合盐溶液，取 0.15 mol 的 NaOH 和 0.10 mol 的 Na₂CO₃ 溶于 150 ml 的去离子水中配成碱溶液；将混合盐溶液与碱溶液分别同时等速加入到全返混液膜反应器中，经液体分布器分散后在转子与定子之间的缝隙处充分混合，由出料口排出，控制转子转速为 5000 rpm，反应温度为 25 °C，物料在反应器内的停留时间为 3 min；将全返混液膜反应器排出的浆液放入圆底烧瓶中，在 70 °C 的水浴下搅拌晶化 15 h；将晶化后的物质用去离子水多次洗涤、过滤，至 pH 值小于 8，然后在 80 °C 真空干燥 10 h；将干燥后的物质以 5 °C·min⁻¹ 的速率升温至 160 °C 恒温焙烧 5 h，然后随炉冷却至室温，获得本发明产品。ICP 测试表明产物中 Co/Al 的摩尔比例为 3: 1；XRD 测试表明产物具有良好的晶型，属六方晶系，LDHs 的层状结构特征明显；HRTEM 测试表明产物粒径在 30-50 nm 范围，且分散性良好；80 mA·g⁻¹ 电流密度下的质量比电容在 650 F·g⁻¹ 以上，充放电 100 周后容量无明显衰减。

权利要求书

1. 一种层状钴铝双羟基复合金属氧化物电极材料的制备方法，具体步骤如下：

5 A. 将可溶性二价钴盐和可溶性铝盐按 Co/Al 的摩尔比为 1-5: 1 的比例溶于去离子水中配制混合盐溶液 A，该混合盐溶液中金属离子浓度为 0.5-2.0 mol·L⁻¹；

B. 将可溶性碳酸盐或酸式碳酸盐与氢氧化钠或氨水加入去离子水中配制碱性溶液 B，使溶液 B 与溶液 A 体积基本相同，其中氢氧化钠或氨水的量与溶液 A 中钴盐的摩尔比为 1-4: 1，碳酸盐或酸式碳酸盐的量与溶液 A 中铝盐的摩尔比为 0.5-3: 1；

10 C. 分别将混合盐溶液 A 与碱溶液 B 同时等速加入到全返混液膜反应器中，经液体分布器分散后在转子与定子之间的缝隙处充分混合，经出料口排出，控制转子转速为 1000-6000 rpm，反应温度为 15-35 °C，物料在反应器内的停留时间为 1-5 min，然后放入晶化釜内，在搅拌状态下进行晶化，晶化温度控制在 30-90 °C，晶化时间为 5-20 h；

D. 将晶化后的沉淀物滤出，用去离子水洗涤至 pH 值小于 8，然后在 60-80°C 真空干燥 5-10 h；

E. 将步骤 D 干燥后的物质以 1-5 °C·min⁻¹ 的速率升温至 140-200 °C，恒温 2-10 h，然后随炉冷却至室温，获得本发明产品。

20 2. 权利要求 1 所述的层状钴铝双羟基复合金属氧化物电极材料的制备方法，其特征是：

步骤 A 所述的可溶性二价钴盐为硝酸钴 Co(NO₃)₂、氯化钴 CoCl₂ 或硫酸钴 CoSO₄ 中的任意一种；可溶性铝盐为硝酸铝 Al(NO₃)₃、氯化铝 AlCl₃ 或硫酸铝 Al₂(SO₄)₃ 中的任意一种；

25 步骤 B 所述的可溶性碳酸盐是碳酸钠 Na₂CO₃、碳酸钾 K₂CO₃、碳酸铵 (NH₄)₂CO₃，可溶性酸式碳酸盐是碳酸氢钠 NaHCO₃、碳酸氢钾 KHCO₃、碳酸氢铵 NH₄HCO₃ 中任何一种。

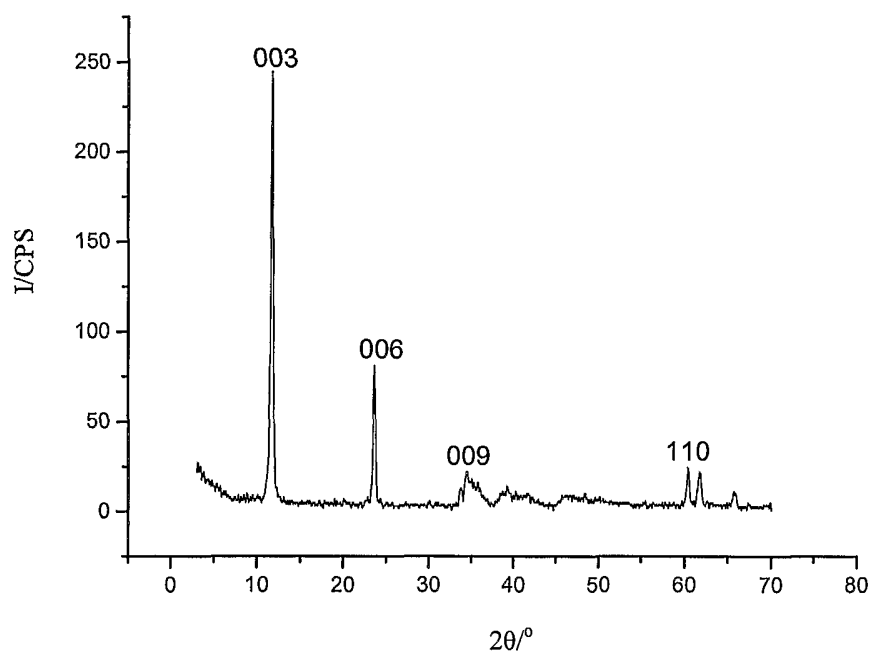


图 1



图 2

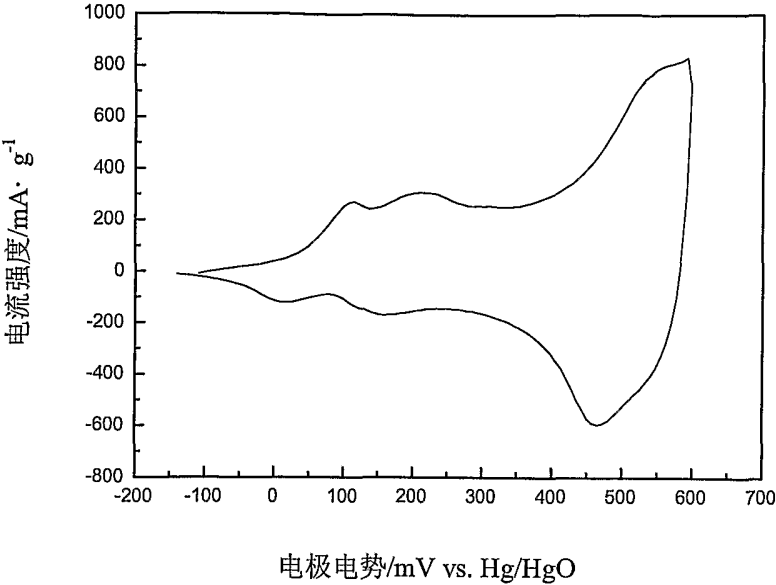


图 3

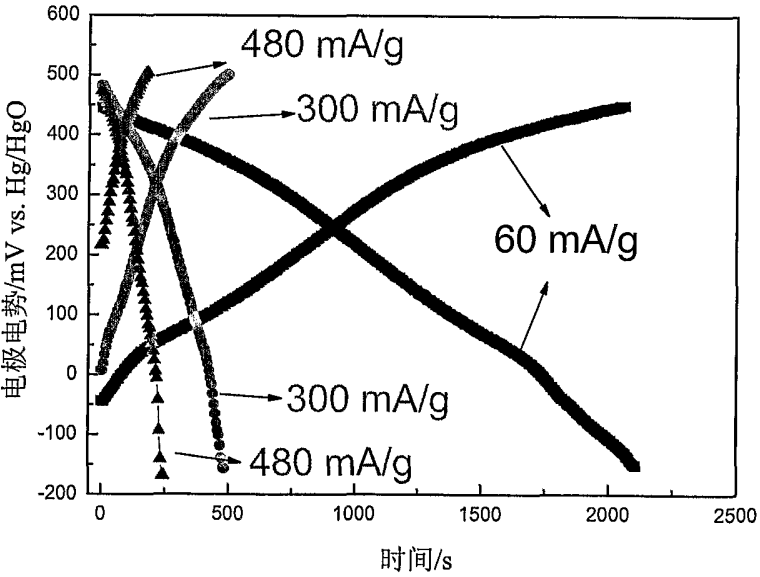


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
Pct/cn2005/001227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.⁷ H01G 9/042

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)

Int.⁷ H01G 9/042; H01G 9/04;9/004,9/058;

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

CNPAT,CNKI: Aluminium ,Al, Cobalt,Co,double hydroxide,capacitor,electrode,supercapacitor

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

WPI,EPODOC,PAJ: Aluminium ,Al, Cobalt,Co,double hydroxide,capacitor,electrode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CoAl layered double hydroxide as electrode materials of supercapacitor(LIU Xianming;ZHANG Xiaogang),Chinese Journal of Power Sources, vol.27 No.3,Jun.2003; The whole document	1-2
A	Capacitance Property of Co-Al Double Hydroxide After Hydrothermal Treatment(Liu Xianming,ZHANG Xiaogang),CHINESE JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY,Vol.20,No.6,Jun.2003;The whole document	1-2
A	CN1358691A(Beijing University of Chemical Technology),17.Jul.2002,The whole document	1-2

☐ 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

2.Nov2005

Date of mailing of the international search report

17 · NOV 2005 (17 · 11 · 20 05)

Name and mailing address of the ISA/CN

The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Telephone No. (86-10)62084857



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2005/001227

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1358691A	17.Jul.2002	NONE	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2005/001227

A. 主题的分类

Int.⁷ H01G 9/042

按照国际专利分类表(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)

Int.⁷ H01G 9/042; H01G 9/04;9/004;9/058;

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

CNPAT,CNKI: 铝、钴、双羟基, 电极, 电容器

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))

WPI,EPODOC,PAJ:aluminium ;Al;cobalt,Co;double hydroxide;electrode;capacitor;supercapacitor

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	CoAl 双氢氧化物作超级电容器的电极材料(刘献明, 张校刚), 电源技术, 第 27 卷, 第 3 期, 2003 年 6 月, 全文	1-2
A	水热处理对 Co-Al 双氢氧化物电容性能的影响(刘献明, 张校刚), 应用化学, 第 20 卷, 第 6 期, 2003 年 6 月, 全文	1-2
A	CN1358691A(北京化工大学), 2002 年 7 月 17 日	1-2

☐ 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

“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

2. 11 月 2005

国际检索报告邮寄日期

17.11月2005 (17.11.2005)

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

传真号: (86-10)62019451

受权官员



电话号码: (86-10)62084857

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2005/001227

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1358691A	2002 年 7 月 17 日	无	