

(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)



(10) 国际公布号
WO 2018/209653 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/58 (2010.01) **H01M 10/054** (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/084923

(22) 国际申请日: 2017 年 5 月 18 日 (18.05.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 王喜庆(WANG, Xiqing); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。郭永胜(GUO, Yongsheng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。梁成都(LIANG, Chengdu); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。苏

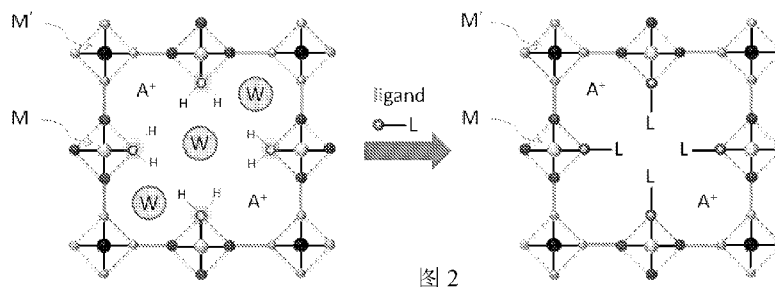
硕剑(SU, Shuojian); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。王莹(WANG, Ying); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京五洲洋和知识产权代理事务所(普通合伙)(BEIJING WUZHOUYANGHE & PARTNERS); 中国北京市西城区阜成门外大街2号A1908, Beijing 100037 (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, 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。

(54) Title: PRUSSIAN BLUE POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND ELECTROCHEMICAL ENERGY STORAGE DEVICE

(54) 发明名称: 普鲁士蓝类正极材料及其制备方法、电化学储能装置



(57) Abstract: The present invention provides a Prussian Blue positive electrode material, a preparation method therefor, and an electrochemical energy storage device. The molecular formula of the Prussian Blue positive electrode material is $A_x M_c [M'(CN)_6]_{1-y} (b-H_2O)_{6y-d} L_d \cdot \square_y \cdot (i-H_2O)_z$. A is one or more of alkaline metal cations, alkaline earth metal cations, Zn^{2+} , and Al^{3+} ; M is a metal of 2+ or 3+ valence; M' is a metal of 2+ or 3+ valence; b-H₂O is coordination water; $\square$ is $M'(CN)_6$ hole; L is a neutral ligand, the neutral ligand being selected from one or more of CH₃CN, NH₃, CO, and C₅H₅N; i-H₂O is water in the gap; x is greater than 0 and less than or equal to 2; c is greater than 0 and less than or equal to 1; y is greater than 0 and less than 1; d is greater than 0 and less than or equal to 6y; and z is greater than or equal to 0 and less than or equal to 16. In the Prussian Blue positive electrode material of the present invention, the neutral ligand L participates in the coordination of the transition metal M, and partially or completely replaces the coordinated water, thereby reducing or even eliminating the content of the coordination water, and thus the water absorption performance of the Prussian Blue positive electrode material is significantly reduced, and in turn the performance of the electrochemical energy storage device can be significantly improved.



(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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明提供一种普鲁士蓝类正极材料及其制备方法、电化学储能装置。所述普鲁士蓝类正极材料的分子式为 $A_x M_c [M'(CN)_6]_{1-y} (b-H_2O)_{6y-d} L_d \cdot \square_y \cdot (i-H_2O)_z$ 。其中: A为碱金属阳离子、碱土金属阳离子、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 中的一种或几种; M为2+和3+价位的金属; M'为2+和3+价位的金属; b- H_2O 为配位水; $\square$ 为 $M'(CN)_6$ 空穴; L为中性配体, 中性配体选自 CH_3CN 、 NH_3 、CO、 C_5H_5N 中的一种或几种; i- H_2O 为空隙水; $0 < x \leq 2$; $0 < c \leq 1$; $0 < y < 1$; $0 < d \leq 6y$; $0 \leq z \leq 16$ 。在本发明的普鲁士蓝类正极材料中, 中性配体L参与过渡金属M的配位, 部分或完全取代配位水, 从而降低甚至去除配位水的含量, 因此所述普鲁士蓝类正极材料的吸水性能显著降低, 进而能明显改善电化学储能装置的性能。

普鲁士蓝类正极材料及其制备方法、电化学储能装置

5 技术领域

本发明涉及储能装置领域，具体涉及一种普鲁士蓝类正极材料及其制备方法、电化学储能装置。

背景技术

10 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 ($M'(CN)_6^{m-}$) 与一种过渡金属阳离子 (M^{n+}) 在水溶液中共沉淀而得。氰根中的碳配体与过渡金属 M' 络合成六配位的八面体结构 $M'(CN)_6$ ， $M'(CN)_6$ 八面体中的未配位的氮配体与过渡金属 M 也络合成六配位的八面体结构 $M(NC)_6$ ，因此 $M'(CN)_6$ 八面体与 $M(NC)_6$ 八面体相互交替相连而形成三维的骨架晶体结构（如图 1 的左图所示）。同时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（如图 1 的右图所示）。例如，在 +2 价的过渡金属阳离子 M^{2+} 与带四个负电荷的 $[M'(CN)_6]^{4-}$ 阴离子（其中 M' 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， M 与 M' 的摩尔比应为 2:1，因此 $M'(CN)_6$ 空穴的比例高达 50%（见表 15 1）。

20 当普鲁士蓝类正极材料晶体结构中有碱金属或碱土金属阳离子的存在时，由于氰根不与这些金属阳离子配位，所以碱金属或碱土金属阳离子可以起到平衡电荷的作用，从而降低普鲁士蓝类正极材料晶体结构中 $M'(CN)_6$ 空穴的比例。即使如此， $M'(CN)_6$ 八面体中的未配位的氮配体与过渡金属 M 的络合能力非常强，产物在水溶液中的溶度积常数 (K_{sp}) 非常小，因此当过渡金属氰化物阴离子 ($M'(CN)_6^{m-}$) 与过渡金属阳离子 (M^{n+}) 一混合立即就生成沉淀，致使普鲁士蓝类正极材料晶体结构中 $M'(CN)_6$ 空穴的比例仍然会很高。

25 如图 1 的右图所示，在有 $M'(CN)_6$ 空穴存在的单元中，过渡金属 M 只有 30 五个相邻的氮配体与之配位，剩下的一个配位由水取代（称为配位水，bound

water)，形成 MN_5O 八面体结构。这样，每个 $M'(CN)_6$ 空穴周围就产生六个含配位水的 MN_5O 八面体；如果 $M'(CN)_6$ 空穴比例继续增多的话，还有可能出现 MN_4O_2 八面体。同时在普鲁士蓝类正极材料晶体结构的孔道中还存在结晶水（lattice water，又称空隙水，interstitial water），空隙水不参与 M 的配位，可以单独存在于孔道中，也可以和配位水形成氢键。

普鲁士蓝类正极材料晶体的分子式可以表示为 $A_xM_c[M'(CN)_6]_{1-y}(b-H_2O)_{6y} \cdot \square_y \cdot (i-H_2O)_z$ ，其中 A 可为碱金属或碱土金属阳离子；M、M' 为过渡金属，可以为 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cr 等； $\square$ 为 $M'(CN)_6$ 空穴； $b-H_2O$ 为配位水； $i-H_2O$ 为空隙水； $0 < c \leq 1$ ， $0 < x \leq 2$ ， $0 < y < 1$ ， $0 \leq z \leq 16$ 。表 1 列出了不同情况下普鲁士蓝类正极材料晶体中 $M'(CN)_6$ 空穴的比例，其中，分子式中的配位水和空隙水均省略。

表 1 普鲁士蓝类正极材料晶体中 $M'(CN)_6$ 空穴比例

A	M	M'	$M'(CN)_6$ 八面体所带电荷	晶体分子式	空穴比例
	+2 价	+2 价	-4 价	$M[M'(CN)_6]_{0.5} \bullet \square_{0.5}$	50%
	+2 价	+3 价	-3 价	$M[M'(CN)_6]_{0.67} \bullet \square_{0.33}$	33%
	+3 价	+2 价	-4 价	$M[M'(CN)_6]_{0.75} \bullet \square_{0.25}$	25%
+1 价, x=1.5	+2 价	+2 价	-4 价	$A_{1.5}M[M'(CN)_6]_{0.875} \bullet \square_{0.125}$	12.5%
+1 价, x=1.9	+2 价	+2 价	-4 价	$A_{1.9}M[M'(CN)_6]_{0.975} \bullet \square_{0.025}$	2.5%

在普鲁士蓝类正极材料中，每个空穴的存在，产生六个配位水，使正极材料的吸水性大大增强了。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。如果空隙水没有除尽，这些空隙水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。如果空隙水没有除尽，这些孔隙水还会游离到电解液中，并与之发生副反应，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。

由此，如何去除空隙水是合成普鲁士蓝类正极材料的主要难题之一。去除空隙水通常是将普鲁士蓝类正极材料粉料或由其制备的电极片放置在真空干燥箱中，并长时间抽真空加热。但是由于这类材料的吸水性很强，普鲁

士蓝类正极材料粉料或由其制备的电极片从真空干燥箱取出后也非常容易重新吸附空气中的水分。如果将电极片的制造工艺放置在干燥房内进行，会极大地增加制造成本，无法进行大规模生产。

5 发明内容

鉴于背景技术中存在的问题，本发明的目的在于提供一种普鲁士蓝类正极材料及其制备方法、电化学储能装置，在所述普鲁士蓝类正极材料中，中性配体参与过渡金属的配位，部分或完全取代配位水，从而降低甚至去除配位水的含量，因此所述普鲁士蓝类正极材料的吸水性能显著降低，进而能明显改善电化学储能装置的性能。

为了达到上述目的，在本发明的第一方面，本发明提供了一种普鲁士蓝类正极材料，其分子式为 $A_xM_c[M'(CN)_6]_{1-y}(b-H_2O)_{6y-d}L_d \cdot \square_y \cdot (i-H_2O)_z$ 。其中：A 为碱金属阳离子、碱土金属阳离子、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 中的一种或几种；M 为 2+ 和 3+价位的金属；M' 为 2+和 3+价位的金属； $b-H_2O$ 为配位水； $\square$ 为 $M'(CN)_6$ 空穴；L 为中性配体，中性配体选自 CH_3CN 、 NH_3 、 CO 、 C_5H_5N 中的一种或几种； $i-H_2O$ 为空隙水； $0 < x \leq 2$ ； $0 < c \leq 1$ ； $0 < y < 1$ ； $0 < d \leq 6y$ ； $0 \leq z \leq 16$ 。

在本发明的第二方面，本发明提供了一种普鲁士蓝类正极材料的制备方法，其包括步骤：将预先合成好的、分子式为 $A_xM_c[M'(CN)_6]_{1-y}(b-H_2O)_{6y} \cdot \square_y \cdot (i-H_2O)_z$ 的正极材料置于中性配体 L 的环境中，通过配体交换的方式制备分子式为 $A_xM_c[M'(CN)_6]_{1-y}(b-H_2O)_{6y-d}L_d \cdot \square_y \cdot (i-H_2O)_z$ 的普鲁士蓝类正极材料；其中：A 为碱金属阳离子、碱土金属阳离子、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 中的一种或几种；M 为 2+和 3+价位的金属；M' 为 2+和 3+价位的金属； $b-H_2O$ 为配位水； $\square$ 为 $M'(CN)_6$ 空穴；L 为中性配体，中性配体选自 CH_3CN 、 NH_3 、 CO 、 C_5H_5N 中的一种或几种； $i-H_2O$ 为空隙水； $0 < x \leq 2$ ； $0 < c \leq 1$ ； $0 < y < 1$ ； $0 < d \leq 6y$ ； $0 \leq z \leq 16$ 。

在本发明的第三方面，本发明提供了另一种普鲁士蓝类正极材料的制备方法，其包括步骤：将过渡金属 M' 的氰化物阴离子与过渡金属 M 的阳离子在中性配体 L 的环境中共沉淀反应制备分子式为 $A_xM_c[M'(CN)_6]_{1-y}(b-H_2O)_{6y-d}L_d \cdot \square_y \cdot (i-H_2O)_z$ 的普鲁士蓝类正极材料；其中：A 为碱金属阳离子、碱土金属阳离子、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 中的一种或几种；M 为 2+

和 3+价位的金属；M'为 2+和 3+价位的金属； $b\text{-H}_2\text{O}$ 为配位水； $\square$ 为 $\text{M}'(\text{CN})_6$ 空穴；L 为中性配体，中性配体选自 CH_3CN 、 NH_3 、 CO 、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 中的一种或几种； $i\text{-H}_2\text{O}$ 为空隙水； $0 < x \leq 2$ ； $0 < c \leq 1$ ； $0 < y < 1$ ； $0 < d \leq 6y$ ； $0 \leq z \leq 16$ 。

在本发明的第四方面，本发明提供了一种电化学储能装置，其包括：正
5 极片；负极片以及隔离膜。正极片包括正极集流体以及设置于正极集流体上且含有正极材料
的正极膜片。其中，所述正极材料包括根据本发明第一方面所述的普鲁士蓝类正极材料。

相对于现有技术，本发明的有益效果为：

在本发明所述的普鲁士蓝类正极材料中，中性配体参与过渡金属的配
10 位，部分或完全取代配位水，从而降低甚至去除配位水的含量，因此所述普鲁士蓝类正极材料的吸水性能显著降低，进而能明显改善电化学储能装置的性能。

附图说明

15 图 1 为普鲁士蓝类正极材料的晶体结构示意图。

图 2 为普鲁士蓝类正极材料配体交换示意图。

其中，灰色较大球体表示金属 M，黑色较大球体表示金属 M'，灰色较小球体表示碳原子，黑色较小球体表示氮原子。

20 具体实施方式

下面详细说明根据本发明的普鲁士蓝类正极材料及其制备方法、电化学储能装置。

首先说明根据本发明第一方面的普鲁士蓝类正极材料，其分子式为
25 $\text{A}_x\text{M}_c[\text{M}'(\text{CN})_6]_{1-y}(\text{b-H}_2\text{O})_{6y-d}\text{L}_d \cdot \square_y \cdot (\text{i-H}_2\text{O})_z$ 。其中：A 为碱金属阳离子、碱土金属阳离子、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 中的一种或几种；M 为 2+和 3+价位的金属；M'为 2+和 3+价位的金属； $b\text{-H}_2\text{O}$ 为配位水； $\square$ 为 $\text{M}'(\text{CN})_6$ 空穴；L 为中性配体（ligand），中性配体选自 CH_3CN 、 NH_3 、 CO 、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 中的一种或几种； $i\text{-H}_2\text{O}$ 为空隙水； $0 < x \leq 2$ ； $0 < c \leq 1$ ； $0 < y < 1$ ； $0 < d \leq 6y$ ； $0 \leq z \leq 16$ 。

30 在根据本发明第一方面所述的普鲁士蓝类正极材料中，中性配体 L 参与

过渡金属 M 的配位, 部分或完全取代配位水 $b\text{-H}_2\text{O}$, 从而降低甚至去除了配位水 $b\text{-H}_2\text{O}$ 的含量, 因此, 所述普鲁士蓝类正极材料的吸水性能显著降低。所述普鲁士蓝类正极材料中的孔隙水 $i\text{-H}_2\text{O}$ 更容易通过加热过程去除 (例如在正极浆料的干燥过程中一并去除), 不会影响 A 离子 (A 离子为碱金属阳离子、碱土金属阳离子、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 中的一种或几种) 的传输; 同时减低了孔隙水 $i\text{-H}_2\text{O}$ 的存在带来的负面影响, 例如孔隙水 $i\text{-H}_2\text{O}$ 会游离到电解液中, 影响电化学储能装置的性能。

在根据本发明第一方面所述的普鲁士蓝类正极材料中, 优选地, A 可选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 中的一种或几种。

在根据本发明第一方面所述的普鲁士蓝类正极材料中, 优选地, M 可为过渡金属。进一步优选地, M 可选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Ru、Sn、In、Cd 中的一种。

在根据本发明第一方面所述的普鲁士蓝类正极材料中, 优选地, M' 可为过渡金属。进一步优选地, M' 可选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Ru、Sn、In、Cd 中的一种。

其次说明根据本发明第二方面的普鲁士蓝类正极材料的制备方法, 用于制备本发明第一方面所述的普鲁士蓝类正极材料, 包括步骤: 将预先合成好的、分子式为 $\text{A}_x\text{M}_c[\text{M}'(\text{CN})_6]_{1-y}(b\text{-H}_2\text{O})_{6y}\cdot\Box_y\cdot(i\text{-H}_2\text{O})_z$ 的正极材料置于中性配体 L 的环境中, 通过配体交换的方式制备分子式为 $\text{A}_x\text{M}_c[\text{M}'(\text{CN})_6]_{1-y}(b\text{-H}_2\text{O})_{6y-d}\text{L}_d\cdot\Box_y\cdot(i\text{-H}_2\text{O})_z$ 的普鲁士蓝类正极材料; 其中: A 为碱金属阳离子、碱土金属阳离子、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 中的一种或几种; M 为 2+ 和 3+ 价位的金属; M' 为 2+ 和 3+ 价位的金属; $b\text{-H}_2\text{O}$ 为配位水; $\Box$ 为 $\text{M}'(\text{CN})_6$ 空穴; L 为中性配体, 中性配体选自 CH_3CN 、 NH_3 、CO、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 中的一种或几种; $i\text{-H}_2\text{O}$ 为空隙水; $0 < x \leq 2$; $0 < c \leq 1$; $0 < y < 1$; $0 < d \leq 6y$; $0 \leq z \leq 16$ 。参照图 2, 经过配体交换后, 中性配体 L 部分或完全地取代了配位水 $b\text{-H}_2\text{O}$ 。

在根据本发明第二方面所述的普鲁士蓝类正极材料的制备方法中, 所述中性配体 L 的环境可为含有中性配体 L 的溶液或含有中性配体 L 的气体。所述含有中性配体 L 的溶液可为中性配体 L 自身形成的液体、含有中性配体 L 的水溶液或含有中性配体 L 的水和有机溶剂的混合溶液。其中, 所述有机溶

剂可选自甲醇、乙醇、丙酮、DMF、DMSO、四氢呋喃、正丙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇中的一种或几种。所述含有中性配体 L 的气体可为纯中性配体 L 自身形成的气体或中性配体 L 与惰性气体形成的混合气体。惰性气体可选自 N₂、CO₂、Ar、He 中的一种或几种。

- 5 在根据本发明第二方面所述的普鲁士蓝类正极材料的制备方法中， $A_xM_c[M'(CN)_6]_{1-y}(b-H_2O)_{6y} \cdot \square_y \cdot (i-H_2O)_z$ 可通过常规的共沉淀反应制备。

再次说明根据本发明第三方面的普鲁士蓝类正极材料的制备方法，用于制备本发明第一方面所述的普鲁士蓝类正极材料，包括步骤：将过渡金属 M' 的氰化物阴离子与过渡金属 M 的阳离子在中性配体 L 的环境中共沉淀反应制备分子式为 $A_xM_c[M'(CN)_6]_{1-y}(b-H_2O)_{6y-d}L_d \cdot \square_y \cdot (i-H_2O)_z$ 的普鲁士蓝类正极材料；其中：A 为碱金属阳离子、碱土金属阳离子、Zn²⁺、Al³⁺ 中的一种或几种；M 为 2+ 和 3+ 价位的金属；M' 为 2+ 和 3+ 价位的金属；b-H₂O 为配位水；□ 为 M'(CN)₆ 空穴；L 为中性配体，中性配体选自 CH₃CN、NH₃、CO、C₅H₅N 中的一种或几种；i-H₂O 为空隙水；0 < x ≤ 2；0 < c ≤ 1；0 < y < 1；0 < d ≤ 6y；0 ≤ z ≤ 16。参照图 2，经过在含有中性配体 L 的溶液中共沉淀后，中性配体 L 部分或完全地取代了配位水 b-H₂O。

在根据本发明第三方面所述的普鲁士蓝类正极材料的制备方法中，所述中性配体 L 的环境可为含有中性配体 L 的溶液或含有中性配体 L 的气体。所述含有中性配体 L 的溶液可为中性配体 L 自身形成的液体、含有中性配体 L 的水溶液或含有中性配体 L 的水和有机溶剂的混合溶液。其中，所述有机溶剂可选自甲醇、乙醇、丙酮、DMF、DMSO、四氢呋喃、正丙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇中的一种或几种。所述含有中性配体 L 的气体可为纯中性配体 L 自身形成的气体或中性配体 L 与惰性气体形成的混合气体。惰性气体可选自 N₂、CO₂、Ar、He 中的一种或几种。

接下来说明根据本发明第四方面的电化学储能装置，其包括：正极片；负极片以及隔离膜。正极片包括正极集流体以及设置于正极集流体上且含有正极材料的正极膜片。其中，所述正极材料包括根据本发明第一方面所述的普鲁士蓝类正极材料。

在根据本发明第四方面所述的电化学储能装置中，所述电化学储能装置可为锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、锌离子电池或铝离子电池。根据本发明第一方面所述的普鲁士蓝类正极材料为含 A 离子的普鲁士蓝类正极材料，以用于改善对应含 A 离子的电化学储能装置的性能，其中，A 离子为碱金属阳离子、碱土金属阳离子、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 中的一种或几种。

在根据本发明第四方面所述的电化学储能装置中，所述负极片可包括负极集流体以及设置于负极集流体上且含有负极材料的负极膜片，所述负极材料选自碳基材料、硅基材料中的一种或几种。

在根据本发明第四方面所述的电化学储能装置中，所述负极片还可为 A 金属或 A 金属合金，其中，A 为碱金属、碱土金属、Zn、Al 中的一种或几种。

下面结合实施例，进一步阐述本申请。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而并不用于限制本申请的范围。

对比例 1

将适量的 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_4$ 溶解于适量的去离子水中得到溶液 (1)，将适量的 MnCl_2 溶解于适量去离子水中得到溶液 (2)，之后在搅拌下将溶液 (2) 缓慢滴加至溶液 (1) 中，搅拌 24h 后过滤、干燥，得到所需样品。ICP 及 TG 测试结果表明该样品的分子式为 $\text{Na}_{1.85}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.96}(\text{b-H}_2\text{O})_{0.24} \cdot \square_{0.04} \cdot (\text{i-H}_2\text{O})_{1.61}$ 。

对比例 2

将适量的 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_4$ 溶解于适量的去离子水中得到溶液 (1)，将适量的 FeCl_2 溶解于适量去离子水中得到溶液 (2)，之后在搅拌下将溶液 (2) 缓慢滴加至溶液 (1) 中，搅拌 24h 后过滤、干燥，得到所需样品，为了防止 Fe^{2+} 被氧化，合成过程中使用惰性气体进行保护。ICP 及 TG 测试结果表明该样品的分子式为 $\text{Na}_{1.58}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}(\text{b-H}_2\text{O})_{0.60} \cdot \square_{0.10} \cdot (\text{i-H}_2\text{O})_{1.34}$ 。

对比例 3

将适量的 $K_4Fe(CN)_4$ 溶解于适量的去离子水中得到溶液 (1)，将适量的 $MnCl_2$ 溶解于适量去离子水中得到溶液 (2)，之后在搅拌下将溶液 (2) 缓慢滴加至溶液 (1) 中，搅拌 24h 后过滤、干燥，得到所需样品。ICP 及 TG 测试结果表明该样品的分子式为

5 $K_{1.33}Mn[Fe(CN)_6]_{0.82}(b-H_2O)_{1.08} \cdot \square_{0.18} \cdot (i-H_2O)_{2.58}$ 。

实施例 1

称取适量的对比例 1 中合成的样品分散于适量的乙腈 (CH_3CN) 溶液中，室温下搅拌 12h 进行配体交换，交换之后通过过滤干燥得到乙腈交换后的样

10 品 $Na_{1.85}Mn[Fe(CN)_6]_{0.96}(b-H_2O)_{0.24-d1}(CH_3CN)_{d1} \cdot \square_{0.04} \cdot (i-H_2O)_{1.61}$ ， $0 < d1 < 0.24$ 。

实施例 2

将适量的 $Na_4Fe(CN)_4$ 溶解于 20% 氨水中得到溶液 (1)，将等比例的 $MnCl_2$ 溶解于适量去离子水中得到溶液 (2)，之后在搅拌下将溶液 (2) 缓慢滴加至溶液 (1) 中，搅拌 24h 后过滤、干燥，即得到在氨水溶液中共沉淀

15 经过 NH_3 交换后的样品 $Na_{1.85}Mn[Fe(CN)_6]_{0.96}(b-H_2O)_{0.24-d2}(NH_3)_{d2} \cdot \square_{0.04} \cdot (i-H_2O)_{1.61}$ ， $0 < d2 < 0.24$ 。

实施例 3

称取适量的对比例 2 中合成的样品分散于适量的乙腈溶液中，室温下搅拌 12h 进行配体交换，交换之后通过过滤干燥得到乙腈交换后的样品

20 $Na_{1.58}Fe[Fe(CN)_6]_{0.90}(b-H_2O)_{0.60-d3}(CH_3CN)_{d3} \cdot \square_{0.10} \cdot (i-H_2O)_{1.34}$ ， $0 < d3 < 0.60$ 。

实施例 4

称取适量的对比例 3 中合成的样品分散于适量的乙腈溶液中，室温下搅拌 12h 进行配体交换，交换之后通过过滤干燥得到乙腈交换后的样品

25 $K_{1.33}Mn[Fe(CN)_6]_{0.82}(b-H_2O)_{1.08-d4}(CH_3CN)_{d4} \cdot \square_{0.18} \cdot (i-H_2O)_{2.58}$ ， $0 < d4 < 1.08$ 。

为了测试普鲁士蓝类正极材料的吸水性能，所有实施例与对比例中的样

30 品都在 $120^\circ C$ 下干燥 12h，然后将干燥后的样品分成两组 (第一组和第二组)，

第一组马上使用卡尔-费休水分仪测试水含量，第二组在空气中放置 1h 后使用卡尔-费休水分仪测试水含量。水含量的测试截止温度为 170℃。

表 2 实施例 1-4 和对比例 1-3 的样品的水含量测试结果

样品	第一组水含量 /ppm	第二组水含量 /ppm
实施例 1	1044	3157
实施例 2	1287	3573
实施例 3	2252	6100
实施例 4	2309	6901
对比例 1	2311	8091
对比例 2	3296	10372
对比例 3	3583	15928

5

对比实施例 1-2 与对比例 1 的水含量测试结果可以看出， $\text{Na}_{1.85}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.96}(\text{b-H}_2\text{O})_{0.24} \cdot \square_{0.04} \cdot (\text{i-H}_2\text{O})_{1.61}$ 经过 120℃干燥 12h 后仍含有 2311ppm 的水分，并且其吸水性特别强，在空气中放置 1h 后水含量升高到了 8091ppm；而实施例 1 中的样品经过乙腈交换后部分配位水被乙腈取代，
 10 变成 $\text{Na}_{1.85}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.96}(\text{b-H}_2\text{O})_{0.24-d1}(\text{CH}_3\text{CN})_{d1} \cdot \square_{0.04} \cdot (\text{i-H}_2\text{O})_{1.61}$ ，其 120℃干燥 12h 后水含量从 2311ppm 降低到了 1044ppm，在空气中放置 1h 后水含量也只有 3157ppm，表明实施例 1 得到的含钠的普鲁士蓝类正极材料的吸水性大大的降低了；而实施例 2 中的样品在氨水溶液中共沉淀合成时， NH_3 进入普鲁士蓝类正极材料的晶体结构中取代部分配位水，变成
 15 $\text{Na}_{1.85}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.96}(\text{b-H}_2\text{O})_{0.24-d2}(\text{NH}_3)_{d2} \cdot \square_{0.04} \cdot (\text{i-H}_2\text{O})_{1.61}$ ，其 120℃干燥 12h 后水含量从 2311ppm 降低到了 1287ppm，在空气中放置 1h 后水含量也只有 3573ppm，表明实施例 2 得到的含钠的普鲁士蓝类正极材料的吸水性大大的降低了。

对比实施例 3 与对比例 2 的水含量测试结果可以看出，
 20 $\text{Na}_{1.58}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}(\text{b-H}_2\text{O})_{0.60} \cdot \square_{0.10} \cdot (\text{i-H}_2\text{O})_{1.34}$ 经过 120℃干燥 12h 后仍含有 3296ppm 的水分，并且其吸水性特别强，在空气中放置 1h 后水含量升高

到了 10372ppm；而实施例 3 中的样品经过乙腈交换后部分配位水被乙腈取代，变成 $\text{Na}_{1.58}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}(b\text{-H}_2\text{O})_{0.60-d3}(\text{CH}_3\text{CN})_{d3} \cdot \square_{0.10} \cdot (i\text{-H}_2\text{O})_{1.34}$ ，其 120℃干燥 12h 后水含量从 3296ppm 降低到了 2252ppm，在空气中放置 1h 后水含量也只有 6100ppm，表明实施例 3 得到的含钠的普鲁士蓝类正极材料的吸水性大大的降低了。

对比实施例 4 与对比例 3 的水含量测试结果可以看出， $\text{K}_{1.33}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.82}(b\text{-H}_2\text{O})_{1.08} \cdot \square_{0.18} \cdot (i\text{-H}_2\text{O})_{2.58}$ 经过 120℃干燥 12h 后仍含有 3583ppm 的水分，并且其吸水性特别强，在空气中放置 1h 后水含量升高到了 15928ppm；而实施例 4 中的样品经过乙腈交换后部分配位水被乙腈取代，变为 $\text{K}_{1.33}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.82}(b\text{-H}_2\text{O})_{1.08-d4}(\text{CH}_3\text{CN})_{d4} \cdot \square_{0.18} \cdot (i\text{-H}_2\text{O})_{2.58}$ ，其 120℃干燥 12h 后水含量从 3583ppm 降低到了 2309ppm，在空气中放置 1h 后水含量也只有 6901ppm，表明实施例 4 得到的含钾的普鲁士蓝类正极材料的吸水性大大的降低了。

综上，在本发明的普鲁士蓝类正极材料中引入中性配体 L，中性配体 L 部分或完全取代配位水 $b\text{-H}_2\text{O}$ ，降低甚至去除普鲁士蓝类正极材料中配位水 $b\text{-H}_2\text{O}$ 的含量，显著降低普鲁士蓝类正极材料的吸水性能。

权 利 要 求 书

1.一种普鲁士蓝类正极材料,其特征在于,所述普鲁士蓝类正极材料的分子式为 $A_xM_c[M'(CN)_6]_{1-y}(b-H_2O)_{6y-d}L_d \cdot \square_y \cdot (i-H_2O)_z$;

5 其中:

A 为碱金属阳离子、碱土金属阳离子、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 中的一种或几种;

M 为 2+和 3+价位的金属;

M'为 2+和 3+价位的金属;

$b-H_2O$ 为配位水;

10 $\square$ 为 $M'(CN)_6$ 空穴;

L 为中性配体,中性配体选自 CH_3CN 、 NH_3 、 CO 、 C_5H_5N 中的一种或几种;

$i-H_2O$ 为空隙水;

$0 < x \leq 2$;

15 $0 < c \leq 1$;

$0 < y < 1$;

$0 < d \leq 6y$;

$0 \leq z \leq 16$ 。

20 2.根据权利要求 1 所述的普鲁士蓝类正极材料,其特征在于,A 选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 中的一种或几种。

3.根据权利要求 1 所述的普鲁士蓝类正极材料,其特征在于,M 为过渡金属。

25

4.根据权利要求 3 所述的普鲁士蓝类正极材料,其特征在于,M 选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Ru、Sn、In、Cd 中的一种。

5.根据权利要求 1 所述的普鲁士蓝类正极材料,其特征在于,M'为过渡金属。

30

6.根据权利要求5所述的普鲁士蓝类正极材料,其特征在于, M' 选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Ru、Sn、In、Cd中的一种。

5 7.一种普鲁士蓝类正极材料的制备方法,用于制备权利要求1-6中任一项所述的普鲁士蓝类正极材料,其特征在于,包括步骤:

将预先合成好的、分子式为 $A_xM_c[M'(CN)_6]_{1-y}(b-H_2O)_{6y} \cdot \square_y \cdot (i-H_2O)_z$ 的正极材料置于中性配体L的环境中,通过配体交换的方式制备分子式为 $A_xM_c[M'(CN)_6]_{1-y}(b-H_2O)_{6y-d}L_d \cdot \square_y \cdot (i-H_2O)_z$ 的普鲁士蓝类正极材料;

10 其中:

A为碱金属阳离子、碱土金属阳离子、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 中的一种或几种;

M为2+和3+价位的金属;

M' 为2+和3+价位的金属;

$b-H_2O$ 为配位水;

15 $\square$ 为 $M'(CN)_6$ 空穴;

L为中性配体,中性配体选自 CH_3CN 、 NH_3 、CO、 C_5H_5N 中的一种或几种;

$i-H_2O$ 为空隙水;

$0 < x \leq 2$;

20 $0 < c \leq 1$;

$0 < y < 1$;

$0 < d \leq 6y$;

$0 \leq z \leq 16$ 。

25 8.根据权利要求7所述的普鲁士蓝类正极材料的制备方法,其特征在于,所述中性配体L的环境为含有中性配体L的溶液或含有中性配体L的气体。

9.根据权利要求8所述的普鲁士蓝类正极材料的制备方法,其特征在于,所述含有中性配体L的溶液为中性配体L自身形成的液体、含有中性配体L
30 的水溶液或含有中性配体L的水和有机溶剂的混合溶液。

10.根据权利要求 9 所述的普鲁士蓝类正极材料的制备方法，其特征在于，所述有机溶剂选自甲醇、乙醇、丙酮、DMF、DMSO、四氢呋喃、正丙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇中的一种或几种。

5

11.根据权利要求 8 所述的普鲁士蓝类正极材料的制备方法，其特征在于，所述含有中性配体 L 的气体为纯中性配体 L 自身形成的气体或中性配体 L 与惰性气体形成的混合气体。

10 12.根据权利要求 11 所述的普鲁士蓝类正极材料的制备方法，其特征在于，惰性气体选自 N_2 、 CO_2 、Ar、He 中的一种或几种。

13.一种普鲁士蓝类正极材料的制备方法，用于制备权利要求 1-6 中任一项所述的普鲁士蓝类正极材料，其特征在于，包括步骤：

15 将过渡金属 M' 的氰化物阴离子与过渡金属 M 的阳离子在中性配体 L 的环境中共沉淀反应制备分子式为 $A_xM_c[M'(CN)_6]_{1-y}(b-H_2O)_{6y-d}L_d \cdot \square_y \cdot (i-H_2O)_z$ 的普鲁士蓝类正极材料；

其中：

A 为碱金属阳离子、碱土金属阳离子、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 中的一种或几种；

20 M 为 2+ 和 3+ 价位的金属；

M' 为 2+ 和 3+ 价位的金属；

$b-H_2O$ 为配位水；

$\square$ 为 $M'(CN)_6$ 空穴；

25 L 为中性配体，中性配体选自 CH_3CN 、 NH_3 、CO、 C_5H_5N 中的一种或几种；

$i-H_2O$ 为空隙水；

$0 < x \leq 2$ ；

$0 < c \leq 1$ ；

$0 < y < 1$ ；

30 $0 < d \leq 6y$ ；

$$0 \leq z \leq 16。$$

14.根据权利要求 13 所述的普鲁士蓝类正极材料的制备方法，其特征在于，所述中性配体 L 的环境为含有中性配体 L 的溶液或含有中性配体 L 的气体。

15.根据权利要求 14 所述的普鲁士蓝类正极材料的制备方法，其特征在于，所述含有中性配体 L 的溶液为中性配体 L 自身形成的液体、含有中性配体 L 的水溶液或含有中性配体 L 的水和有机溶剂的混合溶液。

16.根据权利要求 15 所述的普鲁士蓝类正极材料的制备方法，其特征在于，所述有机溶剂选自甲醇、乙醇、丙酮、DMF、DMSO、四氢呋喃、正丙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇中的一种或几种。

17.根据权利要求 14 所述的普鲁士蓝类正极材料的制备方法，其特征在于，所述含有中性配体 L 的气体为纯中性配体 L 自身形成的气体或中性配体 L 与惰性气体形成的混合气体。

18.根据权利要求 17 所述的普鲁士蓝类正极材料的制备方法，其特征在于，惰性气体选自 N₂、CO₂、Ar、He 中的一种或几种。

19.一种电化学储能装置，包括：

正极片，包括正极集流体以及设置于正极集流体上且含有正极材料的正极膜片；

负极片；以及

隔离膜；

其特征在于，

所述正极材料包括根据权利要求 1-6 中任一项所述的普鲁士蓝类正极材料。

20.根据权利要求 19 所述的电化学储能装置，其特征在于，所述电化学储能装置为锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、锌离子电池或铝离子电池。

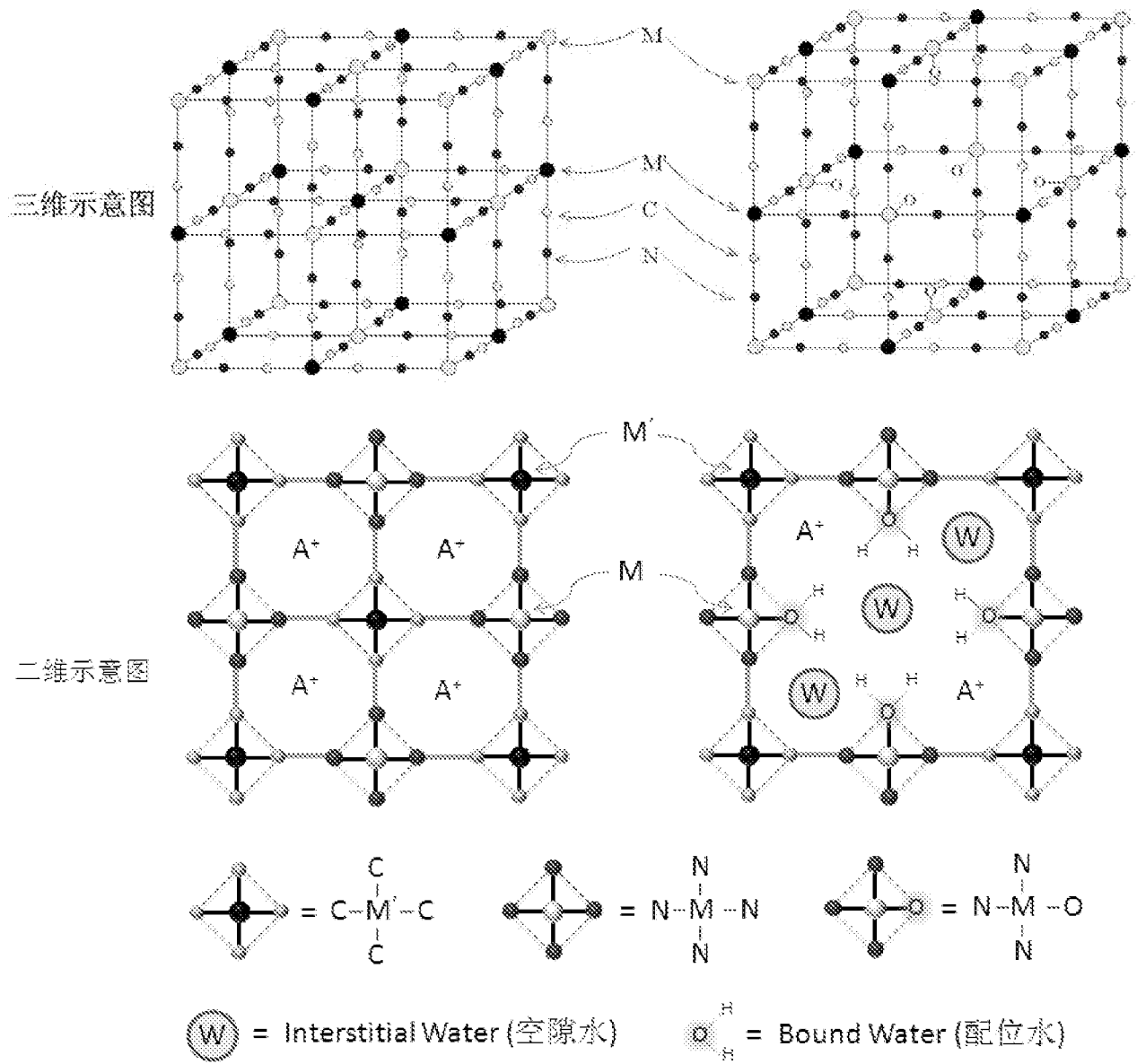


图 1

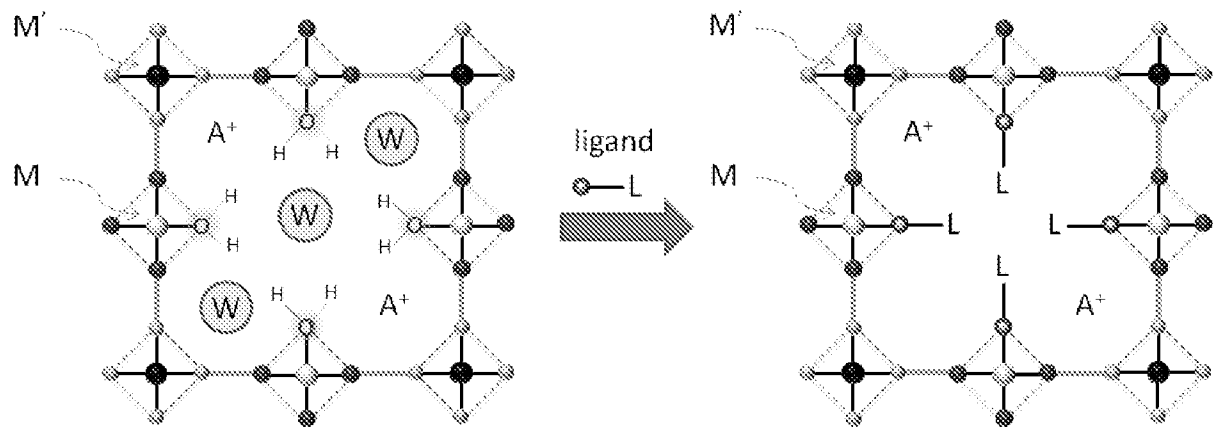


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/084923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/58 (2010.01) i; H01M 10/052 (2010.01) i; H01M 10/054 (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)

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)

CNABS, SIPOABS, DWPI, CNKI, ISI: 普鲁士蓝, 六氰, 水, 除, 减, 配位, 配体, 氨, 乙腈, 吡啶, Prussian blue, hexacyano+, water, H2O, remove, reduce, ligand, NH3, CH3CN, CO, C5H5N

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2015357630 A1 (SHARP LABORATORIES OF AMERICA, INC.), 10 December 2015 (10.12.2015), description, paragraphs [0030]-[0078], and figures 2-7B	1-20
Y	G. W. BEALL et al., "Crystal Structure and Raman Spectral Study of Ligand Substitution in Mn3[Co (CN) 6]2•xL", Inorganic Chemistry, 17(11), 01 November 1978 (01.11.1978), ISSN: 0020-1669, page 2978, right-hand column to page 2981, left-hand column	1-20
A	CN 105789690 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED), 20 July 2016 (20.07.2016), entire document	1-20
A	US 9099740 B1 (ALVEO ENERGY INC.), 04 August 2015 (04.08.2015), entire document	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 11 February 2018	Date of mailing of the international search report 28 February 2018
Name and mailing address of the ISA 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 GAO, Yu Telephone No. (86-10) 62089424

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/084923

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2015357630 A1	10 December 2015	US 9478798 B2	25 October 2016
CN 105789690 A	20 July 2016	None	
US 9099740 B1	04 August 2015	JP 2017533880 A	16 November 2017
		CN 107112535 A	29 August 2017
		EP 3209608 A1	30 August 2017
		WO 2016064640 A1	28 April 2016
		IN 201717016527 A	30 August 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/084923

A. 主题的分类 H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/054(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) 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)) CNABS, SIPOABS, DWPI, CNKI, ISI: 普鲁士蓝, 六氰, 水, 除, 减, 配位, 配体, 氨, 乙腈, 吡啶, Prussian blue, hexacyano+, water, H2O, remove, reduce, ligand, NH3, CH3CN, CO, C5H5N																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>US 2015357630 A1 (SHARP LABORATORIES OF AMERICA, INC.) 2015年 12月 10日 (2015 - 12 - 10) 说明书第[0030]-[0078]段, 图2-7B</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>G. W. BEALL等. "Crystal Structure and Raman Spectral Study of Ligand Substitution in $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xL$" Inorganic Chemistry, 第17卷, 第11期, 1978年 11月 1日 (1978 - 11 - 01), ISSN: 0020-1669, 第2978右栏至第2981页左栏</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105789690 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 9099740 B1 (ALVEO ENERGY INC) 2015年 8月 4日 (2015 - 08 - 04) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	US 2015357630 A1 (SHARP LABORATORIES OF AMERICA, INC.) 2015年 12月 10日 (2015 - 12 - 10) 说明书第[0030]-[0078]段, 图2-7B	1-20	Y	G. W. BEALL等. "Crystal Structure and Raman Spectral Study of Ligand Substitution in $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xL$ " Inorganic Chemistry, 第17卷, 第11期, 1978年 11月 1日 (1978 - 11 - 01), ISSN: 0020-1669, 第2978右栏至第2981页左栏	1-20	A	CN 105789690 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 全文	1-20	A	US 9099740 B1 (ALVEO ENERGY INC) 2015年 8月 4日 (2015 - 08 - 04) 全文	1-20
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	US 2015357630 A1 (SHARP LABORATORIES OF AMERICA, INC.) 2015年 12月 10日 (2015 - 12 - 10) 说明书第[0030]-[0078]段, 图2-7B	1-20															
Y	G. W. BEALL等. "Crystal Structure and Raman Spectral Study of Ligand Substitution in $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xL$ " Inorganic Chemistry, 第17卷, 第11期, 1978年 11月 1日 (1978 - 11 - 01), ISSN: 0020-1669, 第2978右栏至第2981页左栏	1-20															
A	CN 105789690 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 全文	1-20															
A	US 9099740 B1 (ALVEO ENERGY INC) 2015年 8月 4日 (2015 - 08 - 04) 全文	1-20															
☐ 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 11日		国际检索报告邮寄日期 2018年 2月 28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 传真号 (86-10)62019451		受权官员 高瑜 电话号码 (86-10)62089424															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/084923

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)
US	2015357630	A1	2015年 12月 10日	US	9478798	B2	2016年 10月 25日
CN	105789690	A	2016年 7月 20日	无			
US	9099740	B1	2015年 8月 4日	JP	2017533880	A	2017年 11月 16日
				CN	107112535	A	2017年 8月 29日
				EP	3209608	A1	2017年 8月 30日
				WO	2016064640	A1	2016年 4月 28日
				IN	201717016527	A	2017年 8月 30日