

(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 11 月 14 日 (14.11.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/230010 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0565 (2010.01) **H01M 10/0525** (2010.01)
C08G 65/16 (2006.01) **H01M 10/42** (2006.01)
C08G 65/08 (2006.01) **C08G 65/22** (2006.01)
C08G 64/30 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/114795

(22) 国际申请日: 2023 年 8 月 24 日 (24.08.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310519392.1 2023年5月10日 (10.05.2023) CN

(71) 申请人: 深圳大学 (SHENZHEN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区粤海街道南海大道3688号, Guangdong 518000 (CN)。

(72) 发明人: 田雷 (TIAN, Lei); 中国广东省深圳市南山区粤海街道南海大道3688号, Guangdong 518000 (CN)。母可心 (MU, Kexin); 中国广东省深圳市南山区粤海街道南海大道3688号, Guangdong 518000 (CN)。朱才镇 (ZHU, Caizhen); 中国广东

省深圳市南山区粤海街道南海大道3688号, Guangdong 518000 (CN)。徐坚 (XU, Jian); 中国广东省深圳市南山区粤海街道南海大道3688号, Guangdong 518000 (CN)。刘会超 (LIU, Huichao); 中国广东省深圳市南山区粤海街道南海大道3688号, Guangdong 518000 (CN)。于佳立 (YU, Jiali); 中国广东省深圳市南山区粤海街道南海大道3688号, Guangdong 518000 (CN)。

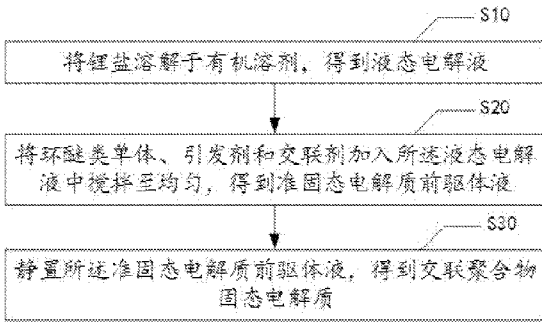
(74) 代理人: 深圳市世纪恒程知识产权代理事务所 (CENFO INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY); 中国广东省深圳市南山区西丽街道松坪山社区松坪山路3号奥特迅电力大厦201, Guangdong 518052 (CN)。

(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, 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,

(54) Title: CROSS-LINKED POLYMER SOLID ELECTROLYTE, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 交联聚合物固态电解质及其制备方法和应用

[图 1]



S10 Dissolve a lithium salt into an organic solvent to obtain a liquid electrolyte solution

S20 Add a cyclic ether monomer, an initiator and a cross-linking agent to the liquid electrolyte solution, and stir the mixture until uniform to obtain a quasi-solid electrolyte precursor liquid

S30 Leave the quasi-solid electrolyte precursor liquid to stand to obtain a cross-linked polymer solid electrolyte

(57) Abstract: The present application belongs to the technical field of new energy materials. Disclosed are a cross-linked polymer solid electrolyte, and a preparation method therefor and the use thereof. The preparation method for the cross-linked polymer solid electrolyte comprises: dissolving a lithium salt into an organic solvent to obtain a liquid electrolyte solution; adding a cyclic ether monomer, an initiator and a cross-linking agent to the liquid electrolyte solution, and uniformly stirring the mixture to obtain a quasi-solid electrolyte precursor, and leaving the quasi-solid electrolyte precursor liquid to stand so as to obtain a cross-linked polymer solid electrolyte.

(57) 摘要: 本申请公开了一种交联聚合物固态电解质及其制备方法和应用, 属于新能源材料技术领域。所述交联聚合物固态电解质的制备方法包括: 将锂盐溶解于有机溶剂, 得到液态电解液; 将环醚类单体、引发剂和交联剂加入所述液态电解液中, 均匀搅拌, 得到准固态电解质前驱体; 静置所述准固态电解质前驱体, 得到交联聚合物固态电解质。

[见续页]

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))。

说明书

发明名称: 交联聚合物固态电解质及其制备方法和应用

[0001] 本申请要求于2023年5月10日提交中国专利局、申请号为202310519392.1、发明名称为“交联聚合物固态电解质及其制备方法和应用”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在申请中。

技术领域

[0002] 本申请涉及新能源材料技术领域，尤其涉及一种交联聚合物固态电解质及其制备方法和应用。

背景技术

[0003] 目前，锂离子电池在电子设备、新能源电动汽车、大规模储能等领域应用广泛。常规的锂离子电池使用易燃的液态电解质，具有潜在的安全隐患，尤其是在穿刺、撞击、高温等突发情况下，可能会出现电解液泄漏，进而引起安全事故；因此，不易燃的固态电解质开始取代液态电解质的使用。

[0004] 但常规的固态电解质的阻抗较大，离子电导率低，进而在应用于电池时导致电池在循环后期，由于正、负极不断膨胀和收缩，产生大量的内部微裂纹，导致电池快速失效，循环稳定性能差。

[0005] 上述内容仅用于辅助理解本申请的技术方案，并不代表承认上述内容是现有技术。

发明概述

技术问题

[0006] 本申请的主要目的在于提供一种交联聚合物固态电解质及其制备方法和应用，旨在解决常规的固态电解质的阻抗较大，离子电导率较低的技术问题。

技术解决方案

[0007] 为实现上述目的，本申请提供一种交联聚合物固态电解质的制备方法，所述交联聚合物固态电解质的制备方法包括以下步骤：

[0008] 将锂盐溶解于有机溶剂，得到液态电解液；

- [0009] 将环醚类单体、引发剂和交联剂加入所述液态电解液中搅拌至均匀，得到准固态电解质前驱体液；
- [0010] 静置所述准固态电解质前驱体液，得到交联聚合物固态电解质。
- [0011] 可选地，所述锂盐包括：二（三氟甲磺酰）亚胺锂（LiTFSI）、双（氟磺酰）亚胺锂（LiFSI）、碘化锂（LiI）、二草酸硼酸锂（LiBOB）和六氟砷酸锂（LiAsF₆）中的一种或多种，其中，所述锂盐的浓度至少为0.1 mol/L且不超过10 mol/L。
- [0012] 可选地，所述有机溶剂包括：乙二醇二甲醚（DME）、四氢呋喃（THF）、N,N-二甲基甲酰胺（DMF）、甲苯、N-甲基吡咯烷酮和4-甲基-1,3-二氧环戊中的一种或多种。
- [0013] 可选地，所述环醚类单体包括：1,3-二氧戊环（DOL）、聚乙二醇二甲醚（NHD）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）和碳酸亚乙烯酯（VC）中的一种或多种。
- [0014] 可选地，所述引发剂包括：六氟磷酸锂（LiPF₆）、氟化锡（SnF₄）、三氟甲磺酸镁（Mg(OTf)₂）、1-羟基环己基苯基酮、路易斯酸和三氟甲磺酸铝（Al(OTf)₃）中的一种或多种，其中，所述引发剂的浓度至少为0.1 mol/L且不超过5 mol/L。
- [0015] 可选地，所述交联剂包括：季戊四醇缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、Y-缩水甘油醚氧硅丙基倍半氧烷和三羟甲基丙烷三缩水甘油醚中的一种或多种，其中，所述交联剂的含量至少为1 wt.%且不超过30 wt.%。
- [0016] 可选地，所述有机溶剂与所述环醚类单体的体积比为1:10至10:1。
- [0017] 可选地，所述准固态电解质前驱体液的静置温度至少为15 °C且不超过60 °C，静置时间至少为0.5 h且不超过72 h。
- [0018] 本申请还提供一种交联聚合物固态电解质，所述交联聚合物固态电解质通过上述交联聚合物固态电解质制备方法制得。
- [0019] 本申请还提供一种交联聚合物固态电解质的应用，所述交联聚合物固态电解质通过上述交联聚合物固态电解质的制备方法制得，所述交联聚合物固态电解质在制备锂金属电池中的应用。

[0020] 本申请公开了一种交联聚合物固态电解质及其制备方法和应用，通过将锂盐溶解于有机溶剂，得到液态电解液；进而将环醚类单体、引发剂和交联剂加入所述液态电解液中搅拌至均匀，从而得到准固态电解质前驱体液；进而静置所述准固态电解质前驱体液，使得准固态的前驱体液逐渐凝固，得到低阻抗、高离子电导率的交联聚合物固态电解质；本申请中，引发剂的加入使环醚类单体进行原位开环聚合从而形成线性聚合物，而加入的交联剂通过开环与环醚类单体连接，进一步使得线性聚合物交联形成巨大的三维杂化交联网络，增强了结构稳定性；并且通过杂化提高了固态电解质的热稳定性，降低了聚合物基质的结晶度，进而提高了固态电解质的离子电导率，最终得到具有高离子电导率、低界面阻抗和高稳定性的固态聚合物电解质。而该制备方法工艺简单，可利用现有的液态电解质生产工艺，而无需增加设备投入，具有产业化的前景；通过交联减少氢键，进而增加聚合物链段的活动性，提高固态电解质的离子电导率，并通过各组分之间的协同作用显著降低了电解质的阻抗，使固态电解质能够像液态电解液一样进行大倍率放电，使固态电解质与电池电极保持良好的界面接触，提升电池的安全性和循环稳定性。

附图说明

- [0021] 图1为本申请实施例方案涉及的交联聚合物固态电解质的制备方法的流程示意图；
- [0022] 图2为本申请实施例和对比例的交流阻抗测试图；
- [0023] 图3为本申请实施例1的离子电导率与温度关系测试图；
- [0024] 图4为本申请实施例2的离子电导率与温度关系测试图；
- [0025] 图5为本申请实施例3的离子电导率与温度关系测试图；
- [0026] 图6为本申请实施例1和对比例1所制备对称电池的稳态性能测试图；
- [0027] 图7为本申请实施例2和对比例1所制备对称电池的稳态性能测试图；
- [0028] 图8为本申请实施例3和对比例1所制备对称电池的稳态性能测试图；
- [0029] 图9为本申请实施例1所制备电池的循环性能测试图；
- [0030] 图10为本申请实施例2所制备电池的循环性能测试图；
- [0031] 图11为本申请实施例3所制备电池的循环性能测试图；

- [0032] 图12为本申请实施例1所制备电池的首圈充放电测试图；
- [0033] 图13为本申请对比例1的锂离子迁移数曲线图；
- [0034] 图14为本申请实施例1的锂离子迁移数曲线图；
- [0035] 图15为本申请实施例2的锂离子迁移数曲线图；
- [0036] 图16为本申请实施例3的锂离子迁移数曲线图；
- [0037] 图17为本申请实施例1-3的线性扫描伏安图；
- [0038] 图18为本申请实施例1的聚合物网络结构示意图；
- [0039] 图19为本申请实施例2的聚合物网络结构示意图；
- [0040] 图20为本申请实施例3的聚合物网络结构示意图。
- [0041] 本申请目的的实现、功能特点及优点将结合实施例，参照附图做进一步说明。

本发明的最佳实施方式

- [0042] 为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。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。
- [0043] 另外，全文中出现的“和/或”的含义，包括三个并列的方案，以“A和/或B”为例，包括A方案、或B方案、或A和B同时满足的方案。此外，各个实施例之间的技术方案可以相互结合，但是必须是以本领域普通技术人员能够实现为基础，当技术方案的结合出现相互矛盾或无法实现时应当认为这种技术方案的结合不存在，也不在本申请要求的保护范围之内。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。
- [0044] 锂离子电池应用于人们生活的方方面面，例如手机、电脑、电动汽车以及各种电动工具等，但锂离子电池的安全风险和续航能力问题，促使人们一直寻求高安全与高比能的新型电池。常规的锂离子电池多使用电解液，利用有机醚类或者有机酯类电解液将锂盐溶解，并通过添加成膜保护剂等实现锂离子电池的安全长循环。在众多的液态有机电解液中，碳酸酯类是一类具有较高介电常数和宽电化学窗口的有机溶剂，是目前使用最广泛的锂离子电池溶剂之一。常用的

有机溶剂包括：碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯等。但是这一类的有机溶剂容易挥发、易燃，存在着较大的安全隐患；同时有机电解液的加入，增加了电池中非活性物质的总体占比，导致锂离子电池的总体比能量降低，而大量的有机酯类或者有机醚类电解液在电池内部容易发生短路，从而极易引发火灾，造成严重的安全事故。

[0045] 为了进一步的提升电池的比能量，同时解决电池整体的安全风险，不易燃的固态电解质开始取代液态电解质的使用。但常规的固态电解质的阻抗较大，离子电导率低（约为 $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ ），进而在应用于电池时导致电池在循环后期，由于正、负极不断膨胀和收缩，产生大量的内部微裂纹，导致电池快速失效，循环稳定性能差。

[0046] 鉴于此，本申请提出一种交联聚合物固态电解质及其制备方法和应用，通过将锂盐溶解于有机溶剂，得到液态电解液；进而将环醚类单体、引发剂和交联剂加入所述液态电解液中搅拌至均匀；引发剂的加入使得单体进行原位开环聚合形成线性聚合物，而交联剂的加入进一步使得线性聚合物交联为三维网络聚合物，从而得到准固态电解质前驱体液；进而静置所述准固态电解质前驱体液，使得准固态的前驱体液逐渐凝固，得到交联聚合物固态电解质；该制备方法工艺简单，可利用现有的液态电解质生产工艺，而无需增加设备投入，具有产业化前景；通过交联减少氢键，进而增加聚合物链段活动性，从而提高固态电解质的离子电导率，并通过各组分之间的协同作用显著降低了电解质的阻抗，使固态电解质能够像液态电解液一样进行大倍率放电，使固态电解质与电池电极保持良好的界面接触，提升电池的安全性和循环稳定性。

[0047] 本申请实施例第一方面提供一种交联聚合物固态电解质的制备方法，所述制备方法包括以下步骤：

[0048] 步骤S10，将锂盐溶解于有机溶剂，得到液态电解液；

[0049] 将锂盐加入有机溶剂中进行搅拌直至锂盐全部溶解，以得到液态电解液。

[0050] 在一可行实施方式中，所述锂盐包括：二（三氟甲磺酰）亚胺锂（LiTFSI）、双（氟磺酰）亚胺锂（LiFSI）、碘化锂（LiI）、二草酸硼酸锂（LiBOB）和六氟砷

酸锂 (LiAsF_6) 中的一种或多种, 其中, 所述锂盐的浓度至少为 0.1 mol/L 且不超过 10 mol/L 。

[0051] 示例性的, 若应用于其他金属电池, 可以适应性修改金属盐, 将锂盐替换为对应金属电池的金属盐, 钠离子电池, 锂盐替换为钠盐等。

[0052] 在另一可行实施方式中, 所述有机溶剂包括: 乙二醇二甲醚 (DME)、四氢呋喃 (THF)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、1,2-二甲氧基丙烷 (DMP)、甲苯、N-甲基吡咯烷酮和4-甲基-1,3-二氧环戊中的一种或多种。

[0053] 可选地, 所有有机溶剂包括: 乙二醇二甲醚 (DME) 和1,2-二甲氧基丙烷 (DMP) 中的一种或多种。

[0054] 步骤S20, 将环醚类单体、引发剂和交联剂加入所述液态电解液中搅拌至均匀, 得到准固态电解质前驱体液;

[0055] 将环醚类单体、引发剂和交联剂加入液态电解液中搅拌至均匀, 得到准固态电解质前驱体液。

[0056] 在一可行实施方式中, 所述环醚类单体包括: 1,3-二氧戊环 (DOL)、聚乙二醇二甲醚 (NHD)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 和碳酸亚乙烯酯 (VC) 中的一种或多种。

[0057] 可选地, 所述环醚类单体包括: 1,3-二氧戊环 (DOL)。

[0058] 在另一可行实施方式中, 所述引发剂包括: 六氟磷酸锂 (LiPF_6)、氟化锡 (SnF_4)、三氟甲磺酸镁 ($\text{Mg}(\text{OTf})_2$)、1-羟基环己基苯基酮、路易斯酸和三氟甲磺酸铝 ($\text{Al}(\text{OTf})_3$) 中的一种或多种, 其中, 所述引发剂的浓度至少为 0.1 mol/L 且不超过 5 mol/L 。

[0059] 可选地, 所述引发剂包括: 六氟磷酸锂 (LiPF_6)。

[0060] 在又一可行实施方式中, 所述交联剂包括: 季戊四醇缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、Y-缩水甘油醚氧硅丙基倍半氧烷和三羟甲基丙烷三缩水甘油醚中的一种或多种, 其中, 所述交联剂的含量至少为 $1 \text{ wt.}\%$ 且不超过 $30 \text{ wt.}\%$ 。

[0061] 可选地, 所述交联剂包括: 季戊四醇缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚和Y-缩水甘油醚氧硅丙基倍半氧烷。

- [0062] 在本实施例中，交联剂可以作为交联中心，通过开环连接至环醚类单体中形成一个单位结构，进而和所形成的的无数单位连接形成一个巨大的三维杂化交联网络。
- [0063] 在又一可行实施方式中，所述有机溶剂与所述环醚类单体的体积比为1:10至10:1。
- [0064] 可选地，所述有机溶剂与所述环醚类单体的体积比为1:5至5:1。
- [0065] 可选地，所述有机溶剂与所述环醚类单体的体积比为1:2至2:1。
- [0066] 可选地，所述有机溶剂与所述环醚类单体的体积比为1:1。
- [0067] 在本实施例中，以环醚类单体提供柔韧性和界面相容性，通过引发剂的加入使得环醚类单体进行原位开环聚合，从而形成了线性聚合物，进而通过交联剂的加入进一步使得线性聚合物交联为三维网络聚合物，增强了结构稳定性，并且交联剂中硅原子杂化提高了固态电解质的热稳定性，降低了聚合物基质的结晶度，进而提高了固态电解质的离子电导率，最终得到具有高离子电导率、低界面阻抗和高稳定性的固态聚合物电解质。
- [0068] 步骤S30，静置所述准固态电解质前驱体液，得到交联聚合物固态电解质。
- [0069] 静置准固态电解质前驱体液，待准固态电解质前驱体液逐渐凝固，以获得交联聚合物固态电解质。
- [0070] 在一可行实施方式中，所述准固态电解质前驱体液的静置温度至少为15 °C且不超过60 °C，静置时间至少为0.5 h且不超过72 h。
- [0071] 在本实施例中，通过将锂盐溶解于有机溶剂，得到液态电解液；进而将环醚类单体、引发剂和交联剂加入所述液态电解液中搅拌至均匀，从而得到准固态电解质前驱体液；进而静置所述准固态电解质前驱体液，使得准固态的前驱体液逐渐凝固，得到低阻抗、高离子电导率的交联聚合物固态电解质；本申请中，引发剂的加入使环醚类单体进行原位开环聚合从而形成线性聚合物，而交联剂的加入进一步使得线性聚合物交联为三维网络聚合物，增强了结构稳定性，并且交联剂中硅原子杂化提高了固态电解质的热稳定性，降低了聚合物基质的结晶度，进而提高了固态电解质的离子电导率，最终得到具有高离子电导率、低界面阻抗和高稳定性的固态聚合物电解质。而该制备方法工艺简单，可利用现

有的液态电解质生产工艺，而无需增加设备投入，具有产业化的前景；通过交联减少氢键，进而增加聚合物链段的活动性，提高固态电解质的离子电导率，并通过各组分之间的协同作用显著降低了电解质的阻抗，使固态电解质能够像液态电解液一样进行大倍率放电，使固态电解质与电池电极保持良好的界面接触，提升电池的安全性和循环稳定性。

[0072] 本申请实施例第二方面提供一种交联聚合物固态电解质，所述交联聚合物固态电解质通过以下方法制得：

[0073] 将锂盐溶解于有机溶剂，得到液态电解液；

[0074] 将环醚类单体、引发剂和交联剂加入所述液态电解液中搅拌至均匀，得到准固态电解质前驱体液；

[0075] 静置所述准固态电解质前驱体液，得到交联聚合物固态电解质。

[0076] 可选地，所述锂盐包括：二（三氟甲磺酰）亚胺锂、双（氟磺酰）亚胺锂、碘化锂、二草酸硼酸锂和六氟磷酸锂中的一种或多种，其中，所述锂盐的浓度至少为0.1 mol/L且不超过10 mol/L。

[0077] 可选地，所述有机溶剂包括：乙二醇二甲醚、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、1,2-二甲氧基丙烷（DMP）、甲苯、N-甲基吡咯烷酮和4-甲基-1,3-二氧环戊中的一种或多种。

[0078] 可选地，所述环醚类单体包括：1,3-二氧戊环、聚乙二醇二甲醚、氟代碳酸乙烯酯和碳酸亚乙烯酯中的一种或多种。

[0079] 可选地，所述引发剂包括：六氟磷酸锂、氟化锡、三氟甲磺酸镁、1-羟基环己基苯基酮、路易斯酸和三氟甲磺酸铝中的一种或多种，其中，所述引发剂的浓度至少为0.1 mol/L且不超过5 mol/L。

[0080] 可选地，所述交联剂包括：季戊四醇缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、Y-缩水甘油醚氧硅丙基倍半氧烷和三羟甲基丙烷三缩水甘油醚中的一种或多种，其中，所述交联剂的含量至少为1 wt.%且不超过30 wt.%。

[0081] 可选地，所述有机溶剂与所述环醚类单体的体积比为1:10至10:1。

[0082] 可选地，所述准固态电解质前驱体液的静置温度至少为15 °C且不超过60 °C，静置时间至少为0.5 h且不超过72 h。

- [0083] 本申请实施例第三方面提供一种交联聚合物固态电解质的应用，所述交联聚合物固态电解质在制备锂金属电池中的应用；其中，所述交联聚合物固态电解质通过以下方法制得：
- [0084] 将锂盐溶解于有机溶剂，得到液态电解液；
- [0085] 将环醚类单体、引发剂和交联剂加入所述液态电解液中搅拌至均匀，得到准固态电解质前驱体液；
- [0086] 静置所述准固态电解质前驱体液，得到交联聚合物固态电解质。
- [0087] 可选地，所述锂盐包括：二（三氟甲磺酰）亚胺锂、双（氟磺酰）亚胺锂、碘化锂、二草酸硼酸锂和六氟磷酸锂中的一种或多种，其中，所述锂盐的浓度至少为0.1 mol/L且不超过10 mol/L。
- [0088] 可选地，所述有机溶剂包括：乙二醇二甲醚、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、甲苯、N-甲基吡咯烷酮和4-甲基-1,3-二氧环戊中的一种或多种。
- [0089] 可选地，所述环醚类单体包括：1,3-二氧戊环、聚乙二醇二甲醚、氟代碳酸乙烯酯和碳酸亚乙烯酯中的一种或多种。
- [0090] 可选地，所述引发剂包括：六氟磷酸锂、氟化锡、三氟甲磺酸镁、1-羟基环己基苯基酮、路易斯酸和三氟甲磺酸铝中的一种或多种，其中，所述引发剂的浓度至少为0.1 mol/L且不超过5 mol/L。
- [0091] 可选地，所述交联剂包括：季戊四醇缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、Y-缩水甘油醚氧硅丙基倍半氧烷和三羟甲基丙烷三缩水甘油醚中的一种或多种，其中，所述交联剂的含量至少为1 wt.%且不超过30 wt.%。
- [0092] 可选地，所述有机溶剂与所述环醚类单体的体积比为1:10至10:1。
- [0093] 可选地，所述准固态电解质前驱体液的静置温度至少为15 °C且不超过60 °C，静置时间至少为0.5 h且不超过72 h。
- [0094] 为使本申请上述实施例细节和操作能清楚地被本领域技术人员理解，以及本申请实施例交联聚合物固态电解质及其制备方法和应用的进步性能显著的体现，以下通过多个实施例来举例说明上述技术方案。
- [0095] 实施例1

[0096] 将1 mol/L的二（三氟甲磺酰）亚胺锂溶解于乙二醇二甲醚（DME）中，得到液态电解液；

[0097] 将与DME体积比为1:1的1, 3-二氧戊环（DOL）、2 mol/L六氟磷酸锂（LiPF₆）和5 wt.%的季戊四醇缩水甘油醚分次加入液态电解液中，搅拌至均匀得到准固态电解质前驱体液；

[0098] 在25 °C下静置准固态电解质前驱体液20 h，得到交联聚合物固态电解质。

[0099] 实施例2

[0100] 步骤与实施例1相同，不同之处在于：所加入的交联剂为聚乙二醇二缩水甘油醚。

[0101] 实施例3

[0102] 步骤与实施例1相同，不同之处在于：所加入的有机溶剂为1,2-二甲氧基丙烷（DMP），所加入的交联剂为Y-缩水甘油醚氧硅丙基倍半氧烷。

[0103] 对比例1

[0104] 步骤与实施例1相同，不同之处在于：未添加交联剂。

[0105] 进一步的，为了验证本申请实施例的进步性，对各实施例和对比例进行了如下性能测试：

[0106] 1、离子电导率与阻抗测试：

[0107] 将制备的电解质夹在两片不锈钢片之间，并封装在CR2032扣式电池中，使用上海辰华电CHI760e化学工作站对组装的“钢片|电解质|钢片”电池进行电化学阻抗测试，其中，电解质厚度为50 μm，振幅为5 mV，频率范围为10–10⁶ Hz。结果如图2和表1所示：

[0108] 表1

[0109]

测试组	阻抗/Ω	离子电导率/10 ⁻³ S · cm ⁻¹
实施例1	1.92	1.15
实施例2	2.51	0.88
实施例3	2.11	1.04
对比例1	6.00	0.37

[0110] 根据图2中的交流阻抗图以及表1中的阻抗数据可知，本申请实施例1-3所制备的固态电解质的阻抗在 2Ω 左右，具有极小的阻抗；而离子电导率在 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右，相较于对比例1中所制备的固态电解质，离子电导率提高了一个数量级，具有较高的离子电导率。

[0111] 2、离子电导率与温度关系测试：

[0112] 对实施例1-3中所制备的电解质夹在两片不锈钢片之间，并封装在CR2032扣式电池中，使用上海辰华电CHI760e化学工作站对组装的“钢片|电解质|钢片”电池进行电化学阻抗测试，其中，电解质厚度为 $50\mu\text{m}$ ，振幅为 5 mV ，频率范围为 $10-10^6\text{ Hz}$ ，实验温度 $25-80^\circ\text{C}$ ，结果如图3-5所示。

[0113] 根据图3-5内容可知，实施例1-3所制备的交联聚合固态电解质的离子电导率均随着温度的升高而逐渐增加，与温度之间成线性关系，并且能够在较高的温度（ 80°C ）下均保持稳定的离子电导率。

[0114] 3、所制备对称电池的稳定性测试：

[0115] 电池的组装：将实施例1-3与对比例1的固态电解质，分别按照负极壳、弹片、垫片、锂金属、隔膜、前驱体液、磷酸铁锂、锂金属到正极壳的顺序组装成锂电池；组装后进行压制密封，常温静置电池24h以确保前驱体液的原位固态化；静置完毕后进行1C倍率性能测试，测试结果如图6-8所示，（a）为循环0-800 h的电压变化曲线，（b）为（a）中795-800 h的局部放大图。

[0116] 根据图6-8可知，在 $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下，实施例1-3所制备的固态对称电池能够在极低的过电位下进行充放电，在循环至800 h后，电压极化依旧平稳，表现出非常稳定的锂的沉积与溶解行为，因此，本申请所制备的交联聚合固态电解质应用于电池中时，使电池表现出优良的稳定性。而对比例1所制备的固态对称电池，过电位较大，在800 h时达到 420 mV 左右，持续增加的过电位表明循环过程中不均匀的镀锂/脱锂现象的加剧。

[0117] 4、所制备电池的循环性能测试：

[0118] 正极制备：将 0.4g 磷酸铁锂、 0.05g 导电炭黑、 0.05g 聚偏氟乙烯加入到 1.5 mL 的N-甲基吡咯烷酮（NMP）中，在常温下混合搅拌24 h后涂覆在 $20\mu\text{m}$ 厚的铝箔

上，在80℃下真空干燥24 h。将电极裁成直径14 mm的圆片，活性物质磷酸铁锂的载量为 $2.0\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

[0119] 电池的组装：将实施例1-3所制备的固态电解质，分别按照负极壳、弹片、垫片、锂金属、隔膜、前驱体液、磷酸铁锂、正极、正极壳的顺序组装电池，组装后进行压制密封，常温静置电池24h以确保前驱体液的原位固态化制得：磷酸铁锂 | 聚合物固态电解质 | 锂（LFP | SPE | Li）电池，静置完毕后进行1C倍率性能测试，测试结果如图9-11所示。

[0120] 在1C倍率下，参照图9-11，实施例1-3所制备的交联聚合物固态电解质电池具有优良的循环性能，在循环了300圈后，容量分别为144.4 mAh/g、144.9 mAh/g和140.4 mAh/g；故本申请所制备的交联聚合物电解质电池的循环稳定性优异，且容量高。

[0121] 5、所制备电池的首圈充放电测试：

[0122] 使用根据实施例1的交联聚合物固态电解质所制备的LFP | SPE | Li电池进行首圈充放电测试，结果参照图12；根据图12可知，所制备的聚合物固态电解质电池在1C倍率下的首圈充放电平台稳定，具有较高的首圈容量，首圈容量为165 mA/g（理论为170 mAh/g）。

[0123] 6、锂离子迁移数测试：

[0124] 对实施例1-3和对比例1中制备的交联聚合物固态电解质进行锂离子迁移数测试，测试结果如图13-16所示。参照图13，对比例1的锂离子迁移数为0.34；参照图14，实施例1的锂离子迁移数为0.81；参照图15，实施例2的锂离子迁移数为0.55；参照图16，实施例3的锂离子迁移数为0.88；因此，本申请所制备的交联聚合物固态电解质具有限制阴离子的作用，进而减少电池充放电的极化，有利于锂离子的传递。

[0125] 7、电化学稳定窗口测试：

[0126] 采用线性扫描伏安法（LSV）对实施例1-3中制备的交联聚合物固态电解质进行电化学稳定性窗口测试，测试结果如图17所示。根据图17内容可知，实施例1的电化学稳定窗口为5.2 V，实施例2的电化学稳定窗口为5.2 V，实施例3的电化

学稳定窗口为5.3 V；因此，本申请所制备的交联聚合物固态电解质具有耐高压的稳定性。

[0127] 在本申请中，实施例1以LiPF₆为引发剂，季戊四醇缩水甘油醚为交联剂与交联中心，通过原位开环聚合设计并合成了聚合物网络。参照图18，将LiPF₆添加至DOL中，LiPF₆部分分解为氟化锂和五氟化磷，作为一种强路易斯酸和聚合的关键引发剂，上述分解产物使其能够在室温下顺利进行；进而五氟化磷首先与少量水结合形成复合物，然后转化为离子对H⁺(PF₅OH)⁻，成为阳离子聚合的初始活性物种，并引发DOL开环成为单体活性物种；进而DOL分子继续插入离子对，使聚合物链生长；进而季戊四醇缩水甘油醚（交联剂）通过开环，使其4个环氧基开环连接到8个DOL链形成一个单位结构，进而无数单位之间连接形成一个巨大的三维杂化交联网络，以为所制备的交联聚合物固态电解质提供了刚性和高度循环稳定性；并且通过季戊四醇缩水甘油醚中醚键的灵活性，使其呈现出非常低的玻璃化转变温度，有利于聚合物链段运动，进而使得交联聚合物固态电解质表现为具有高离子电导率的非晶态电解质材料。

[0128] 实施例2以LiPF₆为引发剂，聚乙二醇二缩水甘油醚为交联剂与交联中心，通过原位开环聚合设计并合成了聚合物网络。参照图19，将LiPF₆添加至DOL中，LiPF₆部分分解为氟化锂和五氟化磷，作为一种强路易斯酸和聚合的关键引发剂，上述分解产物使其能够在室温下顺利进行；进而五氟化磷首先与少量水结合形成复合物，然后转化为离子对H⁺(PF₅OH)⁻，成为阳离子聚合的初始活性物种，并引发DOL开环成为单体活性物种；进而DOL分子继续插入离子对，使聚合物链生长；进而聚乙二醇二缩水甘油醚（交联剂）通过开环，使其2个环氧基开环连接到4个DOL链形成一个单位结构，进而无数单位之间连接形成一个巨大的三维杂化交联网络，以为所制备的交联聚合物固态电解质提供了刚性和高度循环稳定性；并且通过聚乙二醇二缩水甘油醚中醚键的灵活性，使其呈现出非常低的玻璃化转变温度，有利于聚合物链段运动，进而使得交联聚合物固态电解质表现为具有高离子电导率的非晶态电解质材料。

[0129] 实施例3以LiPF₆为引发剂，Y-缩水甘油醚氧硅丙为交联剂与交联中心，通过原位开环聚合设计并合成了聚合物网络。参照图20，将LiPF₆添加至DOL

中， LiPF_6 部分分解为氟化锂和五氟化磷，作为一种强路易斯酸和聚合的关键引发剂，上述分解产物使其能够在室温下顺利进行；进而五氟化磷首先与少量水结合形成复合物，然后转化为离子对 $\text{H}^+(\text{PF}_5\text{OH})^-$ ，成为阳离子聚合的初始活性物种，并引发DOL开环成为单体活性物种；进而DOL分子继续插入离子对，使聚合物链生长；进而Y-缩水甘油醚氧硅丙（交联剂）通过开环，使其8个顶点连接到16个DOL链形成一个单位结构，进而无数单位之间连接形成一个巨大的三维杂化交联网络，以为所制备的交联聚合物固态电解质提供了刚性和高度循环稳定性；并且通过Y-缩水甘油醚氧硅丙中Si-O-Si键的灵活性，使其呈现出非常低的玻璃化转变温度，有利于聚合物链段运动，进而使得交联聚合物固态电解质表现为具有高离子电导率的非晶态电解质材料。

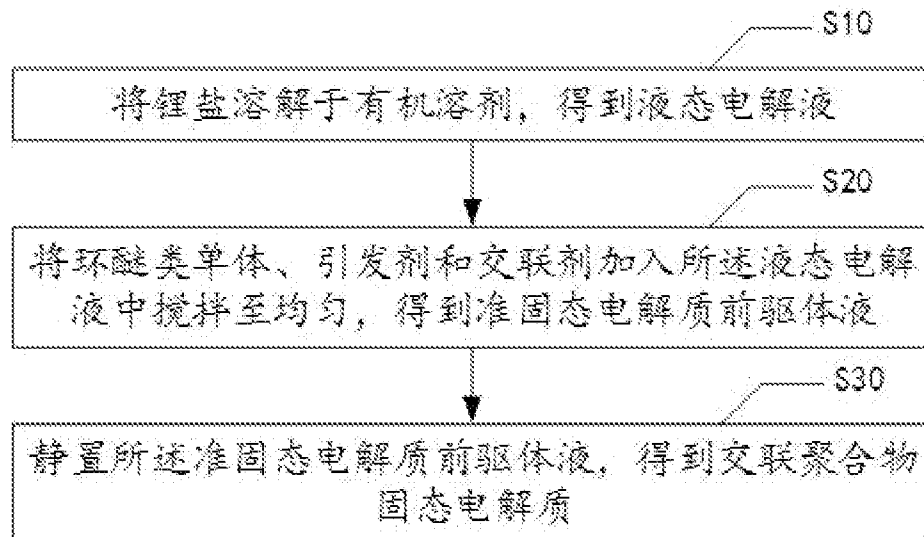
[0130] 以上仅为本申请的优选实施例，并非因此限制本申请的专利范围，对于本领域的技术人员来说，本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包括在本申请的专利保护范围。

权利要求书

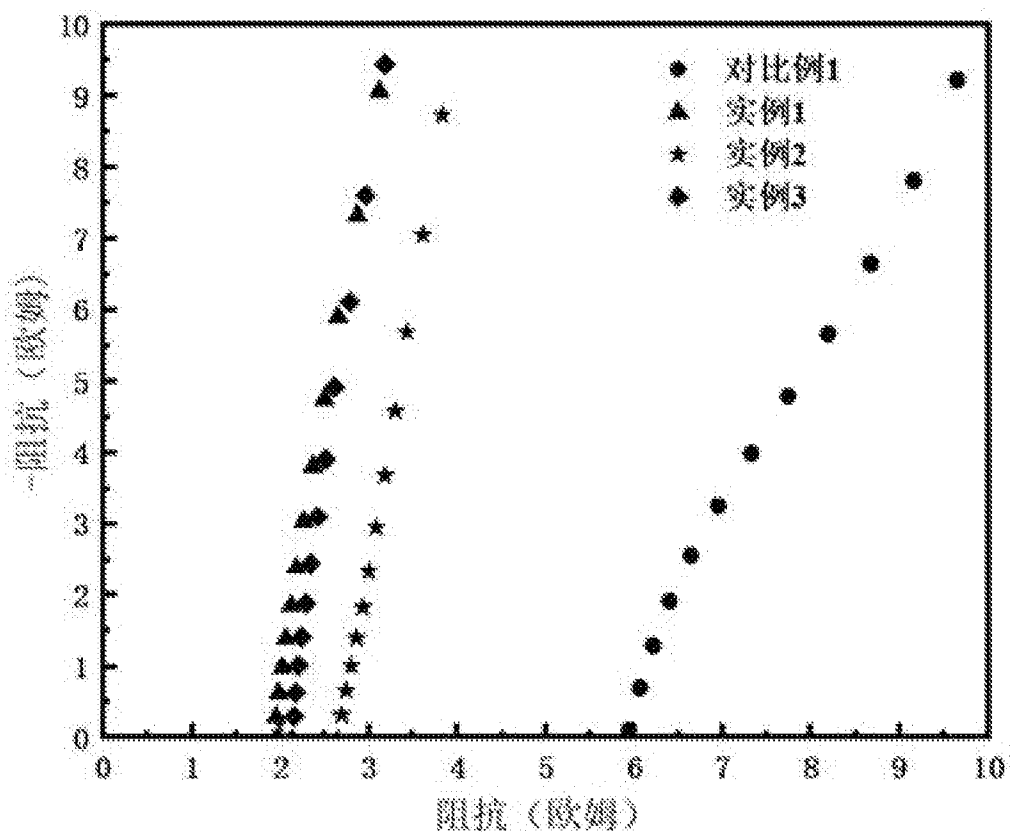
- [权利要求 1] 一种交联聚合物固态电解质的制备方法，其中，所述制备方法包括以下步骤：
将锂盐溶解于有机溶剂，得到液态电解液；
将环醚类单体、引发剂和交联剂加入所述液态电解液中搅拌至均匀，得到准固态电解质前驱体液；
静置所述准固态电解质前驱体液，得到交联聚合物固态电解质。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的交联聚合物固态电解质的制备方法，其中，所述锂盐包括：二（三氟甲磺酰）亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂、碘化锂、二草酸硼酸锂和六氟砷酸锂中的一种或多种，其中，所述锂盐的浓度至少为0.1 mol/L且不超过10 mol/L。
- [权利要求 3] 如权利要求1所述的交联聚合物固态电解质的制备方法，其中，所述有机溶剂包括：乙二醇二甲醚、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、甲苯、N-甲基吡咯烷酮和4-甲基-1,3-二氧环戊中的一种或多种。
- [权利要求 4] 如权利要求1所述的交联聚合物固态电解质的制备方法，其中，所述环醚类单体包括：1,3-二氧戊环、聚乙二醇二甲醚、氟代碳酸乙烯酯和碳酸亚乙烯酯中的一种或多种。
- [权利要求 5] 如权利要求1所述的交联聚合物固态电解质的制备方法，其中，所述引发剂包括：六氟磷酸锂、氟化锡、三氟甲磺酸镁、1-羟基环己基苯基酮、路易斯酸和三氟甲磺酸铝中的一种或多种，其中，所述引发剂的浓度至少为0.1 mol/L且不超过5 mol/L。
- [权利要求 6] 如权利要求1所述的交联聚合物固态电解质的制备方法，其中，所述交联剂包括：季戊四醇缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、Y-缩水甘油醚氧硅丙基倍半氧烷和三羟甲基丙烷三缩水甘油醚中的一种或多种，其中，所述交联剂的含量至少为1 wt.%且不超过30 wt.%。

- [权利要求 7] 如权利要求1所述的交联聚合物固态电解质的制备方法，其中，所述有机溶剂与所述环醚类单体的体积比为1:10至10:1。
- [权利要求 8] 如权利要求1所述的交联聚合物固态电解质的制备方法，其中，所述准固态电解质前驱体液的静置温度至少为15 °C且不超过60 °C，静置时间至少为0.5 h且不超过72 h。
- [权利要求 9] 一种交联聚合物固态电解质，其中，所述交联聚合物固态电解质通过如权利要求1-6任一项所述方法制得。
- [权利要求 10] 一种交联聚合物固态电解质的应用，其中，所述交联聚合物固态电解质通过如权利要求1-6任一项所述方法制得，所述交联聚合物固态电解质在制备锂金属电池中的应用。

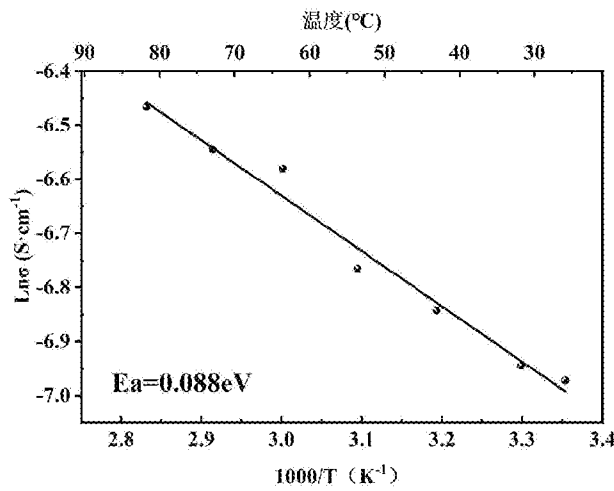
[图 1]



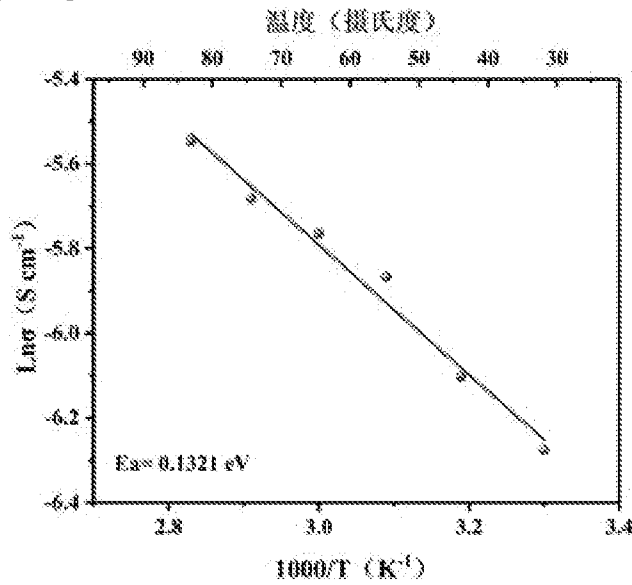
[图 2]



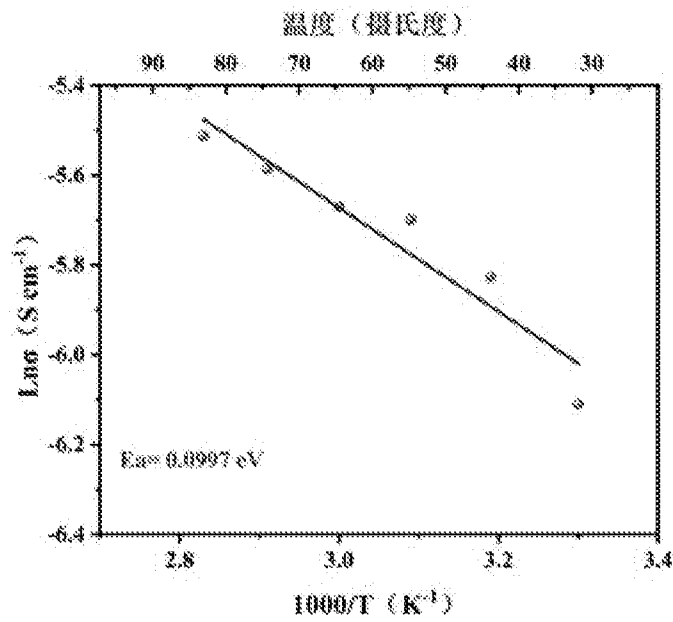
[图 3]



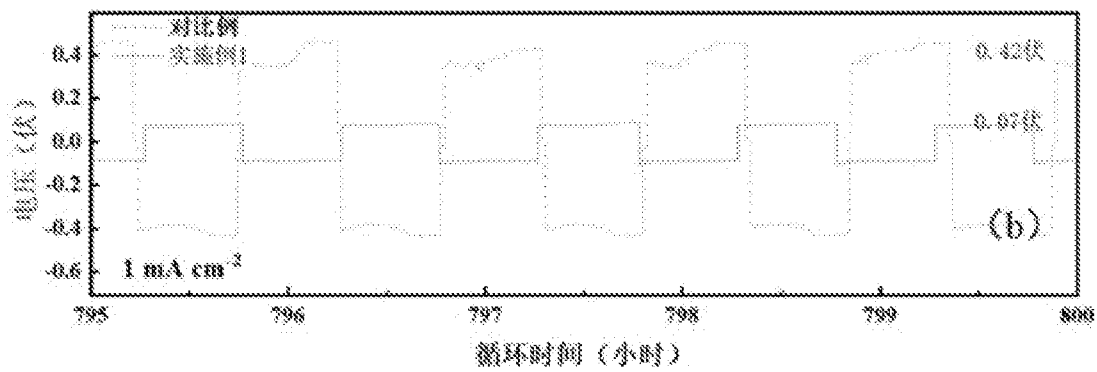
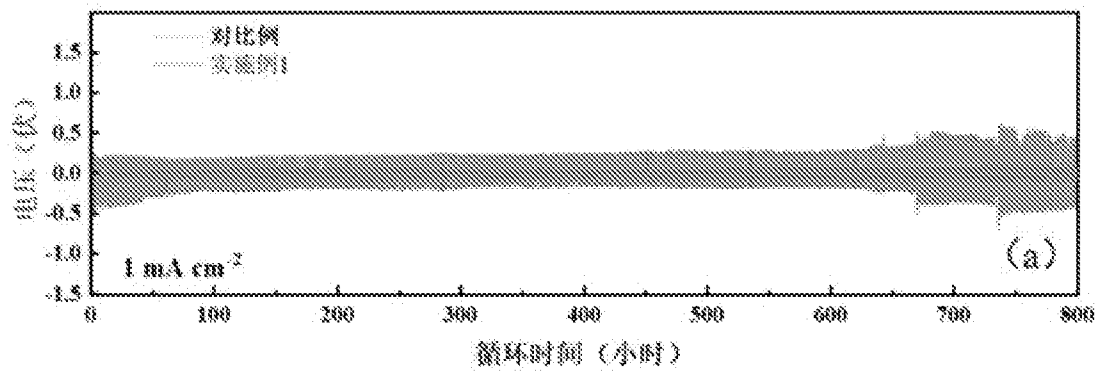
[图 4]



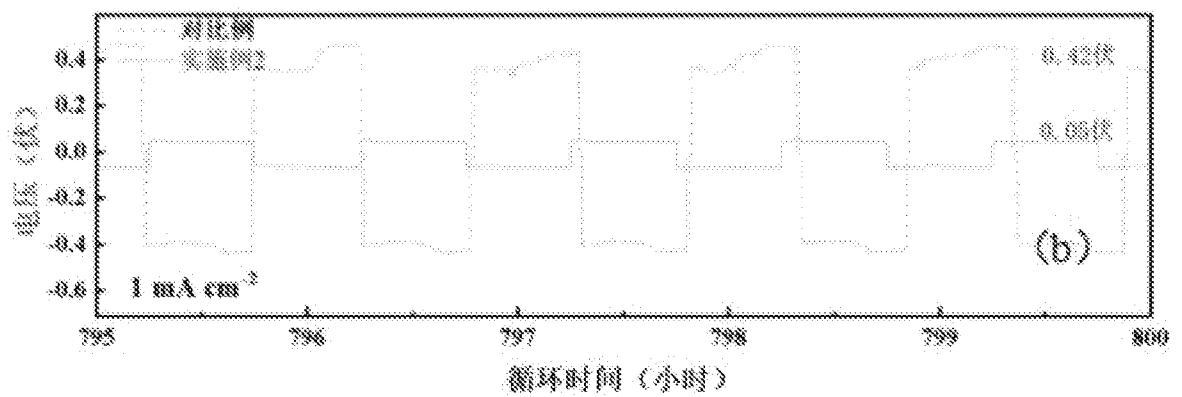
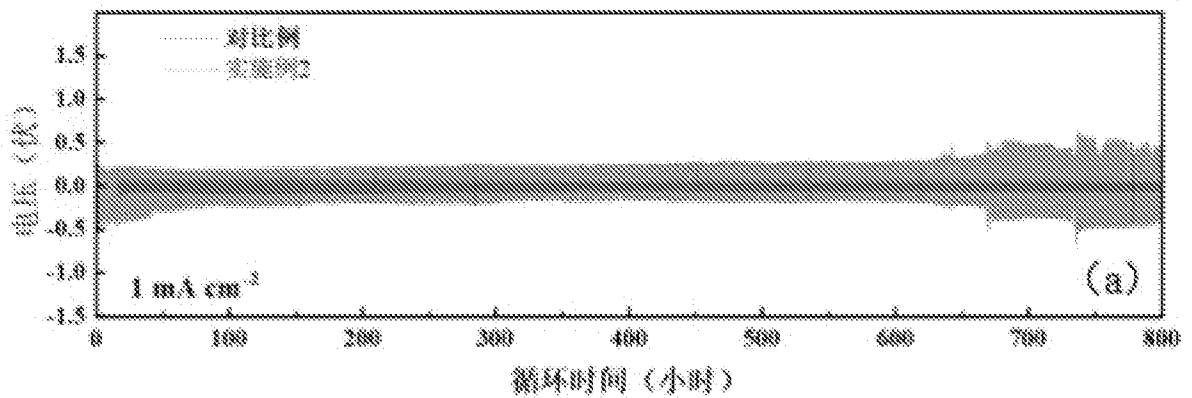
[图 5]



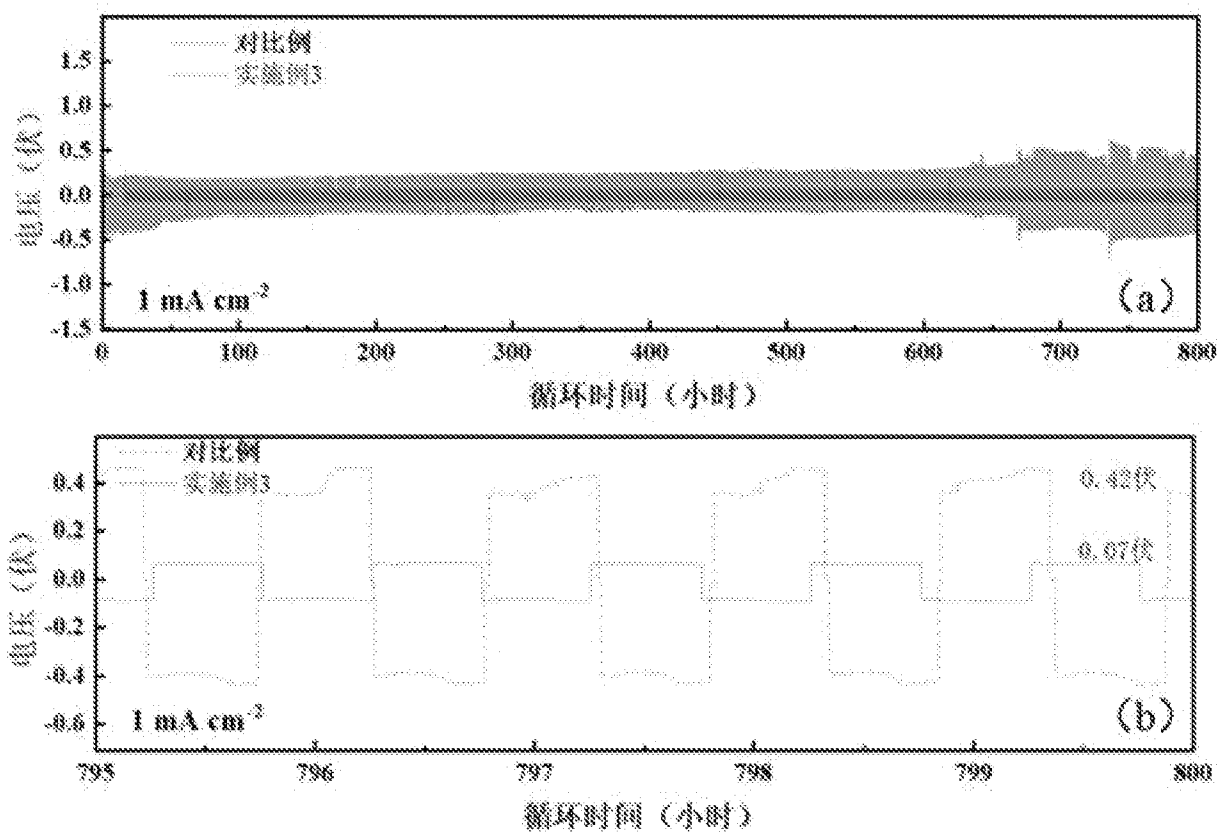
[图 6]



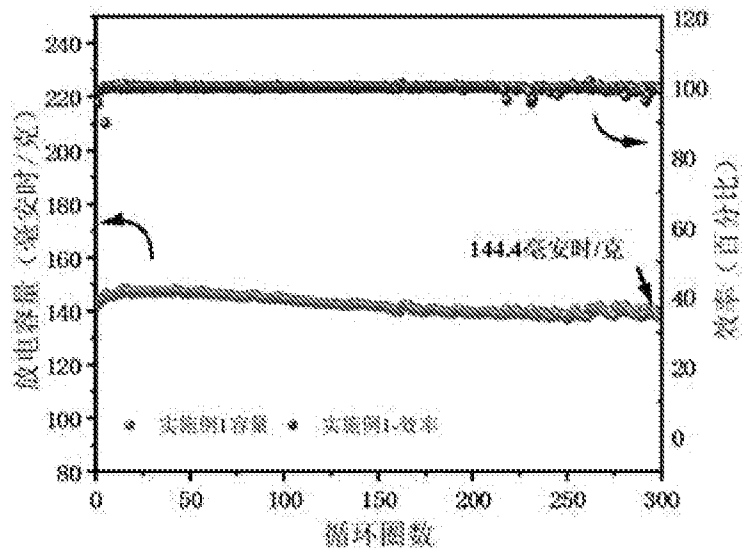
[图 7]



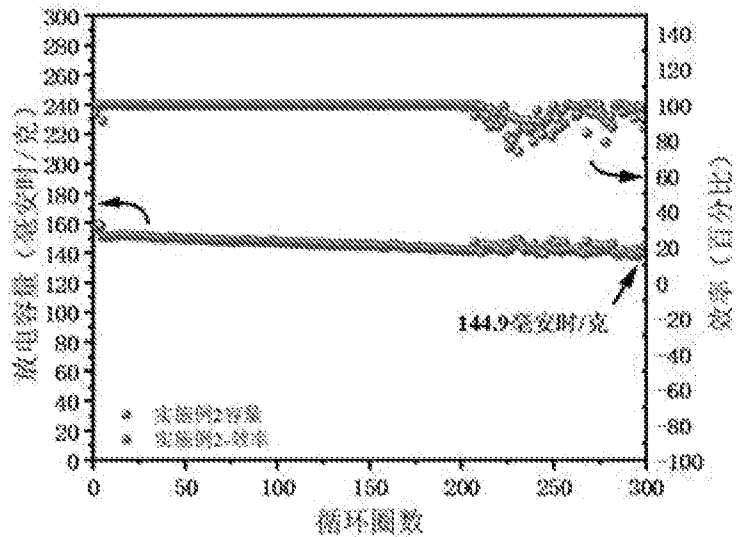
[图 8]



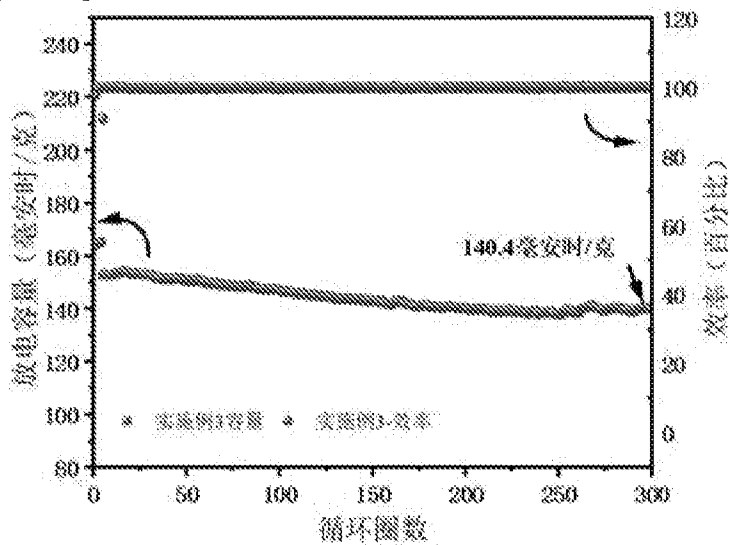
[图 9]



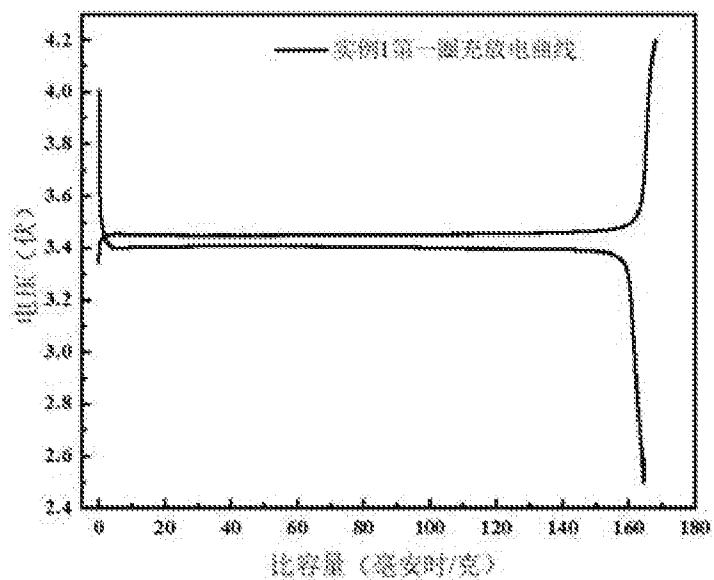
[图 10]



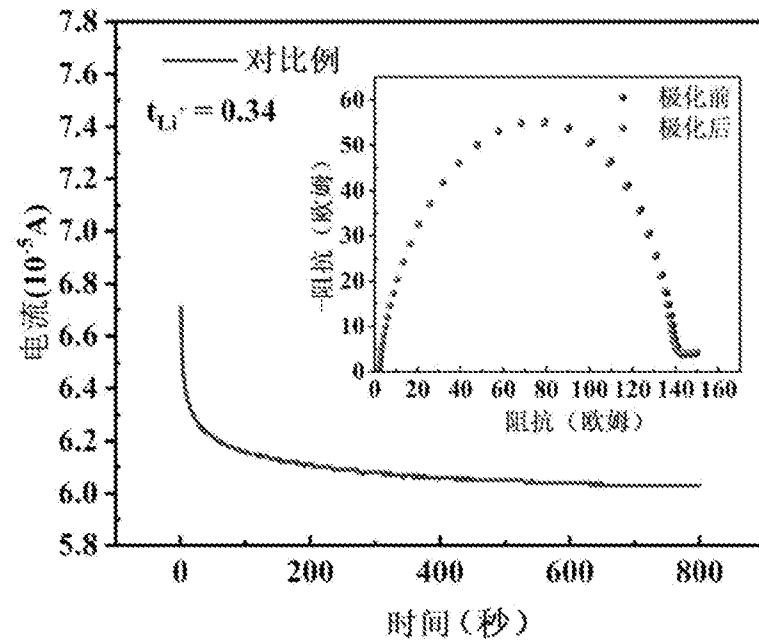
[图 11]



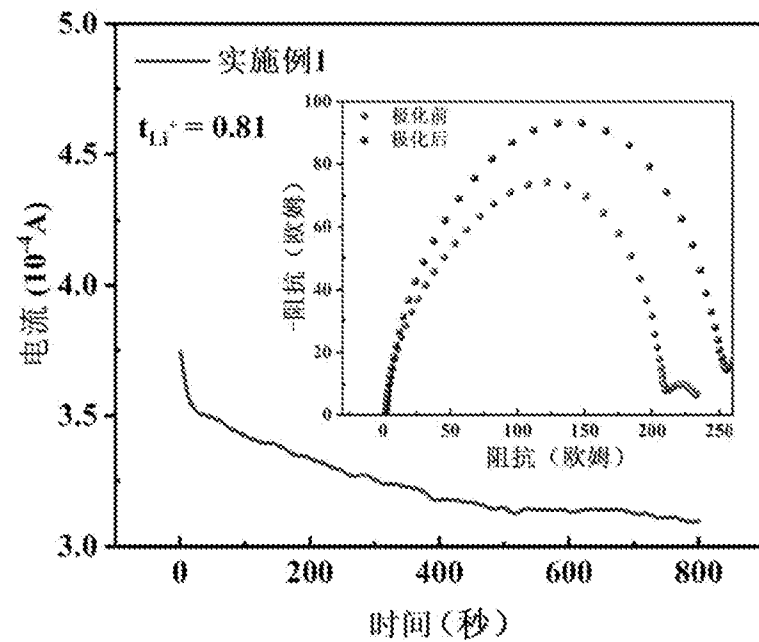
[图 12]



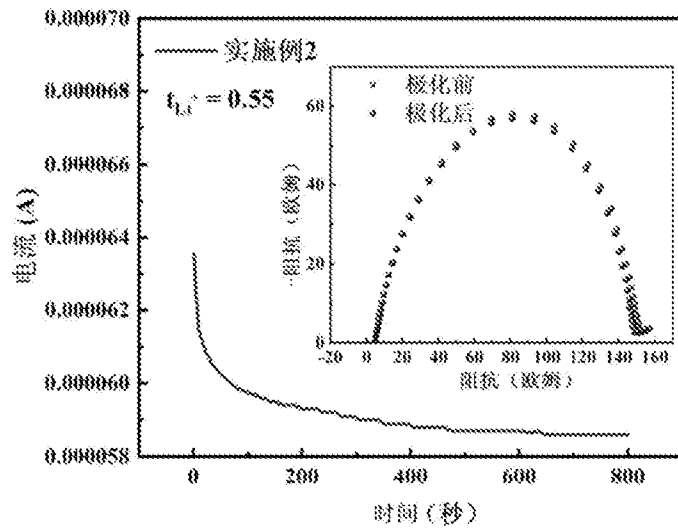
[图 13]



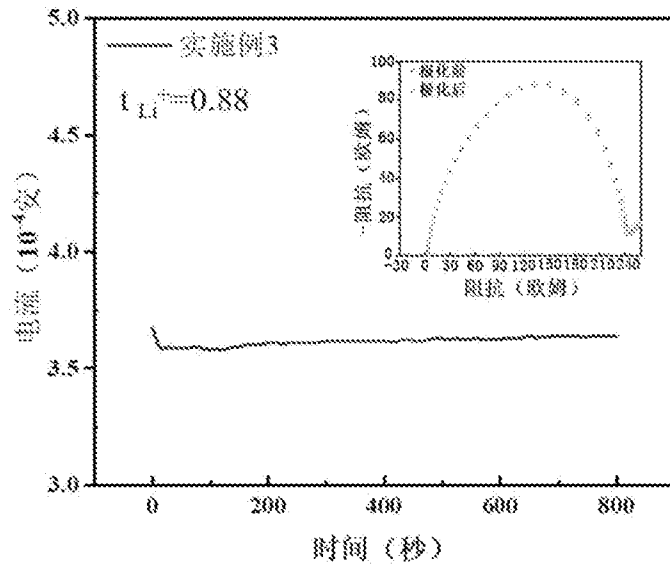
[图 14]



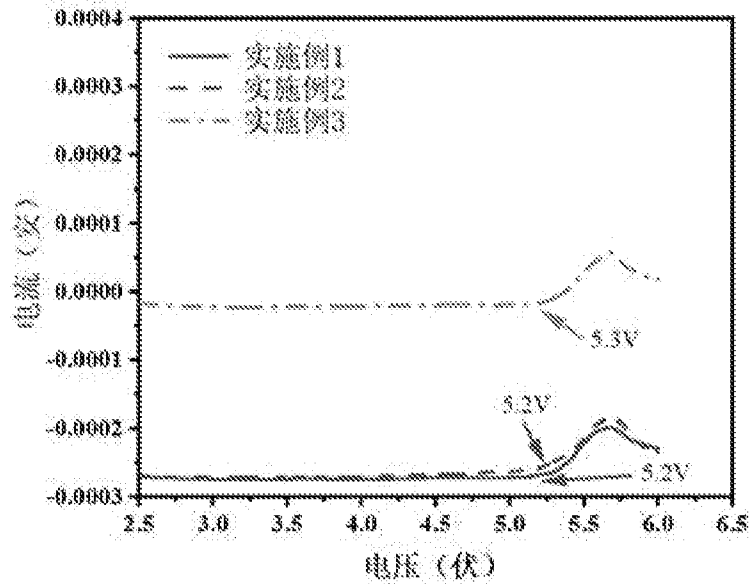
[图 15]



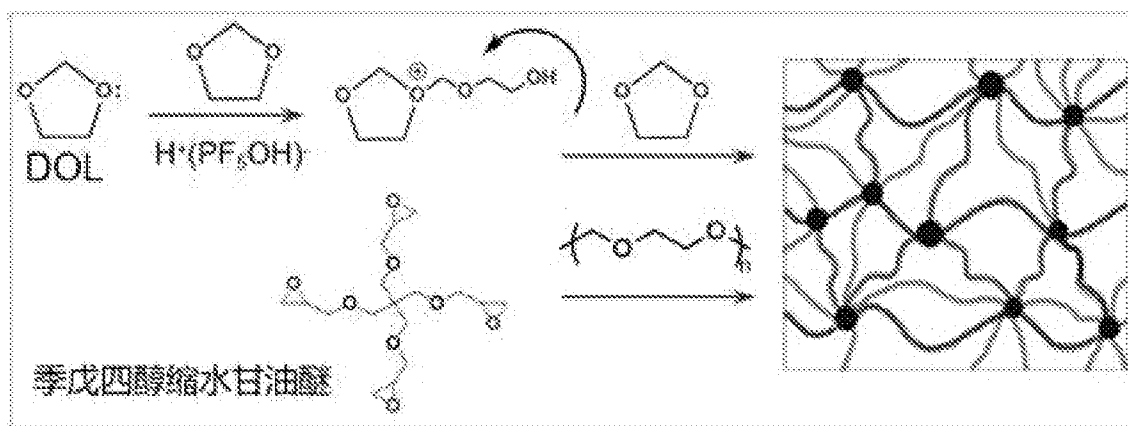
[图 16]



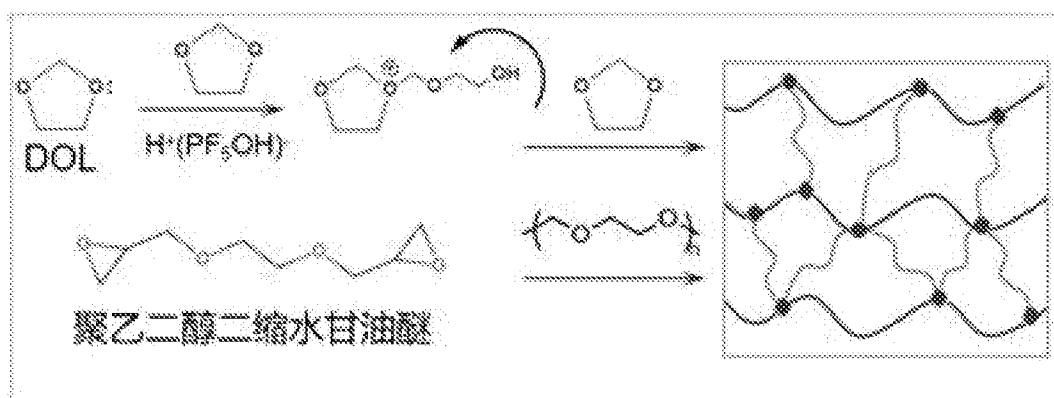
[图 17]



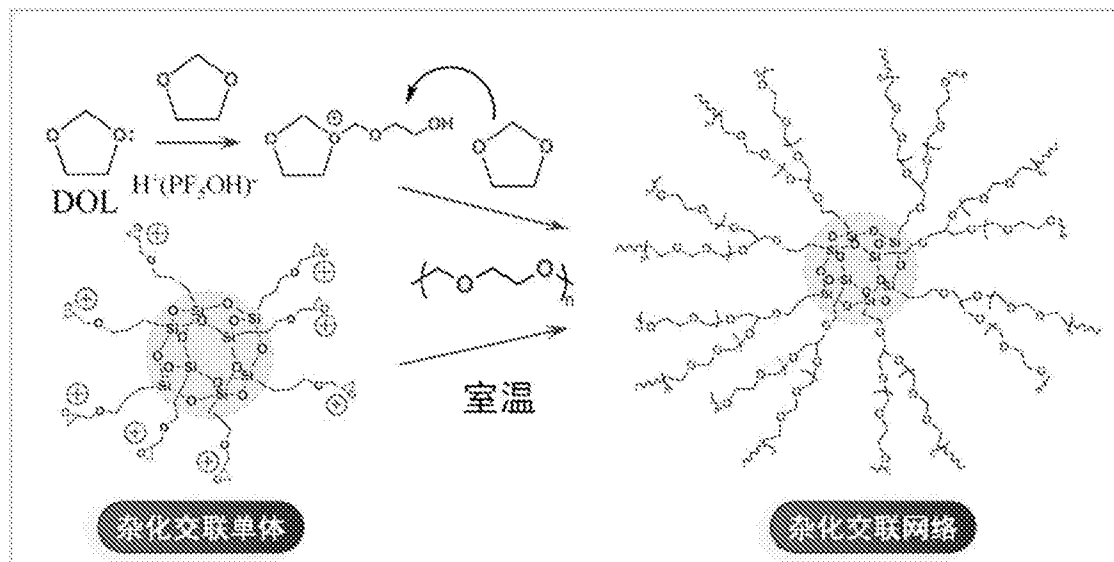
[图 18]



[图 19]



[图 20]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/114795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M10/0565(2010.01)i; C08G65/16(2006.01)i; C08G65/08(2006.01)i; C08G64/30(2006.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; H01M10/42(2006.01)i; C08G65/22(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: H01M C08G 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; CNTXT; CNKI; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT: 电解质, 固态, 聚合, 原位, 开环, 交联, 引发, 甘油醚, 二氧戊环, 聚乙二醇二甲醚, DOL, NHD, PEGDE, TTE, PEE, solid, electrolyte, polymerizat+, initiat+																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 116259833 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 13 June 2023 (2023-06-13) description, paragraphs [0005]-[0051], and figures 1-6</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 115911574 A (ZHANGJIAGANG GUOTAI HUARONG NEW CHEMICAL MATERIALS CO., LTD.) 04 April 2023 (2023-04-04) description, paragraphs [0007]-[0083]</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 115732754 A (NANKAI UNIVERSITY) 03 March 2023 (2023-03-03) description, paragraphs [0006]-[0224]</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 114614079 A (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 10 June 2022 (2022-06-10) description, paragraphs [0005]-[0049], and figures 1-4</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2022120660 A1 (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 16 June 2022 (2022-06-16) description, paragraphs [0006]-[0050]</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	PX	CN 116259833 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 13 June 2023 (2023-06-13) description, paragraphs [0005]-[0051], and figures 1-6	1-10	X	CN 115911574 A (ZHANGJIAGANG GUOTAI HUARONG NEW CHEMICAL MATERIALS CO., LTD.) 04 April 2023 (2023-04-04) description, paragraphs [0007]-[0083]	1-10	X	CN 115732754 A (NANKAI UNIVERSITY) 03 March 2023 (2023-03-03) description, paragraphs [0006]-[0224]	1-10	X	CN 114614079 A (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 10 June 2022 (2022-06-10) description, paragraphs [0005]-[0049], and figures 1-4	1-10	X	WO 2022120660 A1 (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 16 June 2022 (2022-06-16) description, paragraphs [0006]-[0050]	1-10
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
PX	CN 116259833 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 13 June 2023 (2023-06-13) description, paragraphs [0005]-[0051], and figures 1-6	1-10																		
X	CN 115911574 A (ZHANGJIAGANG GUOTAI HUARONG NEW CHEMICAL MATERIALS CO., LTD.) 04 April 2023 (2023-04-04) description, paragraphs [0007]-[0083]	1-10																		
X	CN 115732754 A (NANKAI UNIVERSITY) 03 March 2023 (2023-03-03) description, paragraphs [0006]-[0224]	1-10																		
X	CN 114614079 A (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 10 June 2022 (2022-06-10) description, paragraphs [0005]-[0049], and figures 1-4	1-10																		
X	WO 2022120660 A1 (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 16 June 2022 (2022-06-16) description, paragraphs [0006]-[0050]	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 20 November 2023		Date of mailing of the international search report 24 November 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

International application No.

PCT/CN2023/114795

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105789694 A (THE 18TH RESEARCH INSTITUTE OF CHINA ELECTRONICS TECHNOLOGY GROUP CORP.) 20 July 2016 (2016-07-20) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/114795

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	116259833	A	13 June 2023	None	
CN	115911574	A	04 April 2023	None	
CN	115732754	A	03 March 2023	None	
CN	114614079	A	10 June 2022	None	
WO	2022120660	A1	16 June 2022	None	
CN	105789694	A	20 July 2016	None	

A. 主题的分类		
H01M10/0565(2010.01)i; C08G65/16(2006.01)i; C08G65/08(2006.01)i; C08G64/30(2006.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; H01M10/42(2006.01)i; C08G65/22(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: H01M C08G		
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;CNTXT;CNKI;VEN;USTXT;EPTXT;WOTXT; 电解质, 固态, 聚合, 原位, 开环, 交联, 引发, 甘油醚, 二氧戊环, 聚乙二醇二甲醚, DOL, NHD, PEGDE, TTE, PEE, solid, electrolyte, polymerizat+, initiat+		
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 116259833 A (深圳大学) 2023年6月13日 (2023 - 06 - 13) 说明书第[0005]–[0051]段及附图1–6	1–10
X	CN 115911574 A (张家港市国泰华荣化工新材料有限公司) 2023年4月4日 (2023 - 04 - 04) 说明书第[0007]–[0083]段	1–10
X	CN 115732754 A (南开大学) 2023年3月3日 (2023 - 03 - 03) 说明书第[0006]–[0224]段	1–10
X	CN 114614079 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2022年6月10日 (2022 - 06 - 10) 说明书第[0005]–[0049]段及附图1–4	1–10
X	WO 2022120660 A1 (SHENZHEN INST OF ADV TECH CAS) 2022年6月16日 (2022 - 06 - 16) 说明书第[0006]–[0050]段	1–10
A	CN 105789694 A (中国电子科技集团公司第十八研究所) 2016年7月20日 (2016 - 07 - 20) 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		国际检索报告邮寄日期
2023年11月20日		2023年11月24日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
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		崔新新
		电话号码 (+86) 0512-88995795

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/114795

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	116259833	A	2023年6月13日	无	
CN	115911574	A	2023年4月4日	无	
CN	115732754	A	2023年3月3日	无	
CN	114614079	A	2022年6月10日	无	
WO	2022120660	A1	2022年6月16日	无	
CN	105789694	A	2016年7月20日	无	