

(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
2019年7月4日 (04.07.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/128643 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 10/056 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/119157
- (22) 国际申请日: 2018年12月4日 (04.12.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201711487472.4 2017年12月29日 (29.12.2017) CN
- (71) 申请人: 桑德集团有限公司 (SOUNDGROUP CO., LTD) [CN/CN]; 中国西藏自治区林芝市巴宜区八一镇福清花苑商住楼1单元402, Tibet 860100 (CN)。 桑顿新能源科技有限公司 (SOUNDON NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD) [CN/CN]; 中国湖南省湘潭市九华示范区奔驰西路78号, Hunan 411100 (CN)。
- (72) 发明人: 范欢欢 (FAN, Huanhuan); 中国西藏自治区林芝市巴宜区八一镇福清花苑商住楼1单元402, Tibet 860100 (CN)。 娄忠良 (LOU, Zhongliang); 中国西藏自治区林芝市巴宜区八一镇福清花苑商住楼1单元402, Tibet 860100 (CN)。 孙敏敏 (SUN, Minmin); 中国西藏自治区林芝市巴宜区八一镇福清花苑商住楼1单元402, Tibet 860100 (CN)。
- (74) 代理人: 北京风雅颂专利代理有限公司 (BEI JING FORESTSONG PATENT AGENCY CO., LTD.); 中国北京市西城区西直门外大街112号阳光大厦2层206B室, Beijing 100040 (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, 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,

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND ALL-SOLID BATTERY

(54) 发明名称: 固态电解质及其制备方法和全固态电池

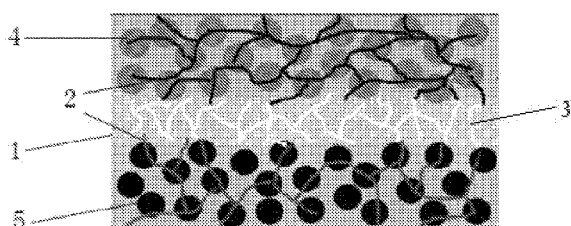


图 2

(57) Abstract: A solid electrolyte (1). The solid electrolyte (1) has channels (3) that have a spatial configuration matching conductive particles (2) so as to specifically identify the conductive particles (2). The preparation method for the solid electrolyte (1) comprises the steps of: 1) adding, to a solvent, a functional monomer, conductive particles (2), an initiator, and a crosslinking agent for crosslink polymerization, the functional monomer comprising a polymerization monomer and lithium salt, such that a polymer network structure wrapping the lithium salt and the conductive particles (2) is formed; 2) removing the conductive particles (2) in the polymer network structure using an eluent; 3) removing the solvent to obtain a solid electrolyte (1), the solid electrolyte (1) having channels (3) that have a spatial configuration matching the conductive particles (2) to specifically identify the conductive particles (2). An all-solid battery comprises a positive electrode sheet, a negative electrode sheet, and the solid electrolyte (1). The solid electrolyte (1) has high ion conductivity, high compatibility with the positive electrode/negative electrode interface, and low interfacial impedance, so that the electrical performance of the all-solid battery using the solid electrolyte (1) is greatly improved.



WO 2019/128643 A1

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: 一种固态电解质(1), 所述固态电解质(1)具有孔道(3), 孔道(3)具有与导电粒子(2)相匹配的空间构型以特定识别导电粒子(2)。所述固态电解质(1)的制备方法, 包括步骤: 1)在溶剂中加入功能单体、导电粒子(2)、引发剂和交联剂进行交联聚合, 功能单体包括聚合单体和锂盐, 形成包裹锂盐和导电粒子(2)的聚合物网络结构; 2)利用洗脱剂将聚合物网络结构内的导电粒子(2)洗除; 3)去除溶剂得到固态电解质(1), 固态电解质(1)具有孔道(3), 孔道(3)具有与导电粒子(2)相匹配的空间构型以特定识别导电粒子(2)。一种全固态电池, 包括正极片、负极片和所述固态电解质(1)。所述固态电解质(1)离子电导率高, 与正负极界面的相容性强, 界面阻抗小, 使用其的全固态电池电性能大大提高。

固态电解质及其制备方法和全固态电池

本申请要求于 2017 年 12 月 29 日提交的题为“固态电解质及其制备方法和全固态电池”的中国专利申请号 2017111487472.4 的优先权，其全部内容通过引用并入本文。

5

技术领域

本发明属于电池领域，具体涉及固态电解质及其制备方法，以及包括该固态电解质的全固态电池。

背景技术

10 近年来，随着电信、电动车等产业的快速发展，动力、储能等用途的可充电式蓄电池也呈现快速增长。全球环保要求的提高和电动车等新型交通工具的发展，将推动着诸如锂离子电池、锂硫电池以及锂空气电池等电池产业的迅速发展。然而可充电式蓄电池在实际应用过程中却存在着一定的安全问题，主要是因其中的有机电解液易发生挥发、泄露，
15 容易诱发着火、爆炸等安全事故。

以固态电解质制成的全固态电池，采用固态电解质作为离子导体实现正负极活性物质之间锂离子的传递，同时可以作为隔膜分隔正负极防止内部短路，极大的提高了蓄电池的安全性能。

20 然而，固态电解质存在与电极界面之间的相容性差、界面阻抗大、离子电导率低等问题，限制了固态电池的研究进展。

因此，研究和开发与电极界面高相容性及高性能的固态电解质已成为可充电式蓄电池发展的关键所在。

发明内容

(一) 要解决的技术问题

25 为了解决现有技术的上述问题，本发明的目的之一是提供一种具有

高离子电导率，与正负极界面高度相容性，减小界面阻抗以提高电池电性能的固态电解质。

本发明的目的之二是提供一种上述固态电解质的制备方法。

本发明的目的之三是提供一种包括上述固态电解质的全固态电池。

5 (二) 技术方案

为了达到上述目的，本发明采用的主要技术方案包括：

根据本发明的目的之一，提供一种固态电解质，所述固态电解质具有孔道，所述孔道具有与导电粒子相匹配的空间构型以特定识别所述导电粒子。

10 优选地，所述孔道的孔径与所述导电粒子的粒径相匹配。

优选地，所述孔道的孔径为 5-40nm，且所述导电粒子的粒径为 5-40 nm。

优选地，所述导电粒子选自碳纳米管、导电石墨、导电炭黑、科琴黑中的一种或几种。

15 优选地，所述固态电解质包括：锂盐、和包裹所述锂盐的聚合物网络结构；其中，所述孔道位于所述聚合物网络结构中。

优选地，形成所述聚合物网络结构的聚合物单体选自环氧乙烷、丙烯腈、偏氟乙烯、甲基丙烯酸甲酯、环氧丙烷和偏氯乙烯中的一种或几种。

20 优选地，形成所述聚合物网络结构的聚合物单体与所述锂盐中的锂之间的摩尔比为 6-8:1。

根据本发明的目的之二，提供一种固态电解质的制备方法，所述固态电解质采用分子印迹技术以聚合物单体和锂盐为功能单体，导电粒子作为模板分子，加入引发剂和交联剂并溶于溶剂中进行交联聚合，包括
25 以下步骤：

1) 在溶剂中加入功能单体、导电粒子、引发剂和交联剂进行交联聚合，所述功能单体包括聚合物单体和锂盐，形成包裹所述锂盐和所述导

电粒子的聚合物网络结构；

2) 利用洗脱剂将所述聚合物网络结构内的所述导电粒子洗除，在所述聚合物网络结构中形成孔道；和

3) 去除溶剂得到固态电解质，所述固态电解质具有孔道，所述孔道
5 具有与所述导电粒子相匹配的空间构型以特定识别所述导电粒子。

优选地，所述导电粒子、功能单体及交联剂的摩尔比为
1-5:20-100:4-30，其中，功能单体中的聚合物单体与锂盐中的锂的摩尔比
为 6-8:1。

优选地，所述聚合物单体选自环氧乙烷、丙烯腈、偏氟乙烯、甲基
10 丙烯酸甲酯、环氧丙烷和偏氟乙烯中的一种或几种。

优选地，所述导电粒子选自碳纳米管、导电石墨、导电炭黑、科琴
黑中的一种或几种。

优选地，所述导电粒子的粒径为 5-40 nm，所述孔道的孔径为 5-40nm。

优选地，所述锂盐选自六氟磷酸锂、六氟砷酸锂、四氟硼酸锂、高
15 氯酸锂、双氟磺酰亚胺锂、三氟甲基磺酰亚胺锂、草酸二氟硼酸锂、双
(五氟乙基磺酰)亚胺锂、二草酸硼酸锂中的一种或几种。

优选地，所述洗脱剂选自氯仿、1,2-二氯苯、甲基萘、1-溴-2-甲基萘、
丁醇、乙二醇中的一种或几种。

优选地，所述引发剂选自偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈和偶氮二异
20 丁酸二甲酯中的至少一种，所述引发剂质量占所述聚合物单体质量的
0.6-1.2%

优选地，所述交联剂选自乙二醇二甲基丙烯酸酯、N，N'-亚甲基二
丙烯酸胺、N，N'-1，4-亚苯基二丙烯酰胺、季戊四醇三丙烯酸酯、三甲
氧基丙烷三甲基丙烯酸酯中的一种或几种。

25 优选地，在步骤 1) 中，在溶剂中加入聚合物单体、锂盐、导电粒子、
引发剂和交联剂后，以 800-2000 r/min 的转速搅拌混合均匀，加热到
50-100℃，优选 60-85℃进行交联聚合，形成包裹所述锂盐和所述导电粒

子的聚合物网络结构。

优选地，在步骤 3) 中，在 50-70℃ 下真空干燥去除溶剂形成固态电解质。

5 优选地，所述溶剂选自碳酸丙烯酯、二甲基丙酰胺、乙腈、 γ -丁内酯中的至少一种。

根据本发明的目的之三，本发明还提供了一种全固态电池，包括正极、负极、固态电解质，其特征在于：

所述固态电解质为本发明所述的固态电解质；且

10 在所述正极和/或所述负极中包括导电粒子，所述导电粒子与所述孔道的空间构型相匹配。

(三) 有益效果

与现有技术相比，本发明具有以下优点：

1、本发明的固态电解质采用分子印迹技术聚合而成，有利于离子穿梭的多孔通道，极大地提高了全固态电解质的离子电导率；

15 2、本发明的固态电解质表面具有导电粒子洗脱后留下的孔道，给正负极表面的导电粒子提供选择性嵌入位点，增加与正负极极片的界面相容性，减小界面阻抗；

3、本发明固态电解质上导电粒子洗脱后留下的孔道利于离子的穿梭，且不会造成因电解质膜穿孔而形成的电池微短路。

20 4、本发明的固态电解质可应用于锂离子电池、锂硫电池和锂空气电池等蓄电池中，可解决现有全固态电池因固态电解质电导率低以及固态电解质与电极界面相容性差、界面阻抗大造成的电池电性能下降的问题。

附图说明

图 1 为根据本发明一种实施方式的的固态电解质示意图；

25 图 2 为根据本发明一种实施方式的全固态电池的示意图。

图中：

1、固态电解质；2、导电粒子；3、孔道；4、正极活性物质；5、负

极活性物质。

具体实施方式

为了更好的解释本发明，以便于理解，下面结合附图，通过具体实施方式，对本发明作详细描述。

5 本发明提出一种固态电解质，该固态电解质具有孔道，孔道具有与导电粒子相匹配的空间构型，并对导电粒子有特定识别功能。

孔道有利于离子的穿梭，极大地提高固态电解质的离子电导率，且不会造成因电解质膜穿孔而形成的电池微短路，同时能够给电池正负极表面的导电粒子提供选择性嵌入位点，增加与正负极极片的界面相容性，
10 减小界面阻抗，从而解决了现有全固态电池因固态电解质电导率低以及固态电解质与电极界面相容性差、界面阻抗大造成的电池电性能下降的问题。

本实施方式的固态电解质可应用于锂离子电池、锂硫电池和锂空气电池等蓄电池中。

15 采用分子印迹技术以聚合物单体及锂盐为功能单体，导电粒子作为模板分子，加入引发剂和交联剂并溶于溶剂中，以 800-2000 r/min 的转速搅拌混合均匀，加热混合物到 50-100℃（优选 80℃）进行交联聚合，形成包裹锂盐和导电粒子的聚合物网络结构，然后再利用洗脱剂将聚合物网络结构内的导电粒子洗除，在 50-70℃ 下真空干燥去除溶剂后形成具有
20 对导电粒子有特定识别功能的孔道的固态电解质。

当将聚合物单体、锂盐、导电粒子、引发剂和交联剂溶于溶剂中，以 800-2000 r/min 的转速搅拌混合均匀后，将其倒入模具中进行加热聚合，用洗脱剂将导电粒子洗除后可以形成固态电解质膜。

制备不同厚度的固态电解质膜，可以选择不同厚度的模具，一般优
25 选 80-100μm，典型但非限制性地优选 80um、85um、90um、95um 和 100um。

为了提高制备效率，降低成本，上述的搅拌速度优选为 1000-1500 r/min，典型但非限制性地优选 1000r/min、1100r/min、1150r/min、

1200r/min、1250r/min、1300r/min、1350r/min、1400r/min、1450r/min、1500r/min，其中，最佳优选值为 1200 r/min。

加热温度优选 60-85℃，典型但非限制性地优选 60℃、63℃、65℃、68℃、70℃、73℃、75℃、78℃、80℃、82℃和 85℃，最佳优选值为 80℃。

5 真空干燥的温度典型但非限制性地优选 50℃、52℃、55℃、58℃、60℃、62℃、65℃、68℃和 70℃，最佳优选值为 60℃。

分子印迹技术是将各种生物大分子从凝胶转移到一种固定基质上的过程，其基本原理为：当模板分子(印迹分子)与聚合物单体接触时会形成多重作用点，通过聚合过程这种作用就会被记忆下来，当模板分子除去
10 后，聚合物中就形成了与模板分子空间构型相匹配的具有多重作用点的空穴，这样的空穴将对模板分子及其类似物具有选择识别特性。

分子印迹技术具有以下几个特性：1.预定性，即它可以根据不同的目的制备不同的印迹聚合物 MIPs，以满足各种不同的需要。2.识别性，即印迹聚合物 MIPs 是按照模板分子定制的，可专一地识别印迹分子。3.实用性，即它可以与天然的生物分子识别系统如酶与底物、抗原与抗体、
15 受体与激素相比拟，但由于它是由化学合成的方法制备的，因此又有天然分子识别系统所不具备的抗恶劣环境的能力，从而表现出高度的稳定性和长的使用寿命。

本实施方式中的导电粒子与聚合物单体和锂盐相接触时会形成多重
20 作用点，在交联剂和引发剂的作用下发生交联聚合反应，在聚合过程中这些多重作用点被记忆下来，当导电粒子 2 被洗脱剂洗脱后，聚合物中形成与导电粒子空间构型相匹配的具有多重作用点的空穴，这样的空穴对导电粒子及其类似物具有选择识别性。

在本实施方式中，聚合物单体在电解质膜中主要起到支撑作用。聚
25 合物单体选自环氧乙烷、丙烯腈、偏氟乙烯、甲基丙烯酸甲酯、环氧丙烷和偏氟乙烯中的一种或几种。这些聚合物单体在与引发剂和交联剂混合后，加热引发聚合反应，形成对应的聚合物网络结构。

锂盐在电解反应体系中主要起锂离子迁移导电的作用。锂盐选自六氟磷酸锂、六氟砷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、双氟磺酰亚胺锂、三氟甲基磺酰亚胺锂、草酸二氟硼酸锂、双（五氟乙基磺酰）亚胺锂、二草酸硼酸锂中的一种或几种。

- 5 导电粒子选自碳纳米管（CNT）、导电石墨、导电炭黑、科琴黑中的一种或几种。例如，导电石墨 SP-Li、导电炭黑 KS6、科琴黑 ECP 等。可根据实际需要，例如正负极极片的具体情况来选择导电粒子。

碳纳米管一般直径在 5nm 左右，长度达到 10-20 μ m，它不仅能够在导电网络中充当“导线”的作用，同时它还具有双电层效应，发挥超级
10 电容器的高倍率特性，其良好的导热性能还有利于电池充放电时的散热，减少电池的极化，提高电池的高低温性能，延长电池的寿命。

导电石墨 SP-Li 粒径小，和导电炭黑差不多，但是比表面积适中，特别是它在电池中以支链形式存在，对形成导电网络十分有利，缺点是难以分散。

- 15 导电炭黑 KS6 作为导电添加剂用在锂离子电极中，弥补了导电石墨的不足，导电炭黑 KS6 粒径小，比表面积特别大，导电性特别好，在电池中它可以起到吸液保液的作用，缺点是价格高，难以分散。

科琴黑 ECP 是一种由极具原创性的特殊生产工艺所制得的炭黑。与普通的导电炭黑相比，科琴黑 ECP 具有独特的支链状形态，这种形态的
20 优点在于，导电体导电接触点多，支链形成较多导电通路，因而只需很少的添加量即可达到极高的导电率(其他炭黑多为圆球状或片状，故需要很高的添加量才能达到所需的电性)。因科琴黑 ECP 的超高的导电性，其使用量比其它导电炭黑少很多，因而可以填充更多的活性物质，大大提高了电池的电流密度和电池容量，因而可延长电池的使用时间，特别适用
25 用于高端的锂电池，也可用于镍氢电池、干电池等其他类型的电池中提高产品的品质和耐久性，在超级电容器和许多导电、屏蔽材料中也有良好的应用效果。此外，科琴黑 ECP 的另一个特有的优点是，电池在充放

电过程中电阻不会因为体积的变化而增加，这是因为科琴黑 ECP 的支链状形态，与活性物质之间有充分接触，不会因为间隙的变化而失去接触。

当选择粒径为 5-40 nm 的导电粒子时，最终形成的固态电解质具有对导电粒子有特定识别功能的孔道，孔径相应地为 5-40nm。

5 当导电粒子的粒径研磨至 10-30nm 时，制备出的固态电解质形成的对其有识别功能的孔道，孔径则相应控制在 10-30nm。

其中，导电粒子的粒径典型但非限制性地优选 5nm、10nm、15nm、20nm、25nm、30nm、35nm、40nm；孔径相应地典型但非限制性地优选 5nm、10nm、15nm、20nm、25nm、30nm、35nm 和 40nm。

10 在本实施方式中，引发剂的质量占聚合物单体总质量的 0.6-1.2%，优选为 0.8-1.1%，典型但非限制性地优选 0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1.0%、1.1%和 1.2%。

当受热时容易分解成自由基（即初级自由基）的化合物可作为引发剂，可用于引发烯类、双烯类单体的自由基聚合和共聚反应，也可用于
15 不饱和聚酯的交联固化和高分子交联反应。

在这里，引发剂可选用低活性的偶氮二异丁腈和/或偶氮二异庚腈。其中，偶氮二异丁腈的使用温度范围 50~65℃，分解均匀，只形成一种自由基，无其他副反应，比较稳定，纯粹状态可安全储存，但在 80~90℃也急剧分解，其缺点是分解速率较低，形成的异丁腈自由基缺乏脱氢能力，故不能用作接枝聚合的引发剂。而偶氮二异庚腈活性较大，引发效率
20 率高，可以取代偶氮二异丁腈，优选偶氮二异庚腈。由于偶氮二异丁酸二甲酯(AIBME)引发活性适中，聚合反应易控，聚合过程无残渣，产品转化率高，分解产物无害，因此是偶氮二异丁腈的最佳替代品。

交联剂是成功制备分子印迹膜的重要因素之一，它可提高分子印迹
25 聚合物的交联度，使印迹分子与功能单体形成的主客体配合物能够在聚合物中保持较好的形状以形成记忆的空穴结构。但需要阐明的是，若印迹聚合物的交联度太高，将导致印迹分子的洗脱与回收变得困难，特别

对于某些昂贵的印迹分子，会造成很大的损失；同时高的交联度使印迹位点的可接近性变差，使传质速率降低，从而使分子印迹技术的实际应用受到限制，因此交联剂的种类和用量选择是分子印迹法制膜的技术关键。

5 在本实施方式中，交联剂可选择乙二醇二甲基丙烯酸酯、N，N'-亚甲基二丙烯酸胺、N，N'-1，4-亚苯基二丙烯酰胺、季戊四醇三丙烯酸酯、三甲氧基丙烷三甲基丙烯酸酯中的一种或几种。

10 由于乙二醇二甲基丙烯酸酯（EDMA）的价格便宜，容易纯化，而且制备的分子印迹聚合物性能稳定，因此，可优先选择其作为本实施方式的交联剂。为了制备高度交联的分子印迹聚合物以形成规整性好的记忆空穴，功能单体与EDMA的摩尔比一般保持在1:5的水平。除此之外，N，N'-亚甲基二丙烯酸胺、N，N'-1，4-亚苯基二丙烯酰胺、三甲氧基丙烷三甲基丙烯酸酯、3，5-二丙烯酰胺基苯甲酸、二乙烯基苯、季戊四醇三丙烯酸酯等也是常用的交联剂。

15 模板分子与功能单体的比例对分子印迹膜中识别空穴的产生有很大影响。应根据模板分子所具有的功能基团的种类，以及分子印迹膜制备过程溶剂体系的性质，适当的选择功能单体及其与模板分子的比例。另外，功能单体和交联剂的比例对印迹膜性能的影响也很大。当交联剂的浓度偏低时，膜液就达不到足够的交联度，无法保持空穴的稳定的构型，也就不能表现出应有的识别能力，但过高又会使单位体积膜液含有功能单体的数目降低，影响膜识别效率。

20 经实验优化，模板分子、功能单体（聚合物单体与锂盐的混合物）及交联剂的摩尔比为1-5:20-100:4-30，典型但非限制性地优选1:20:4、1:30:4、1:40:4、1:50:4、1:60:4、1:70:4、1:80:4、1:90:4、1:100:4、1:50:5、1:50:10、1:50:20和1:50:30，其中，功能单体中的聚合物单体与锂盐中的锂的摩尔比为6-8:1，典型但非限制性地优选6:1、7:1和8:1。

为了降低成本，提高制备效率，获得电性能良好的电解质，模板分

子、功能单体及交联剂的摩尔比优选为 2-4:30-76:10-25，功能单体中的聚合物单体与锂盐中锂的摩尔比优选为 6.8-7.8:1。

溶剂可选择碳酸丙烯酯、二甲基丙烯酰胺、乙腈、 γ -丁内酯中的一种，这些溶剂的极性高，能够溶解足够的上述锂盐，得到高的电导率。溶剂添加量以能够充分地将锂盐溶解完全即可，具体的量可根据选择的锂盐添加量来适当添加。

在本实施方式中，洗脱剂可选择氯仿、1,2-二氯苯、甲基萘、1-溴-2-甲基萘中的一种或几种，当然，还可以选择丁醇、乙二醇等能够溶解上述导电粒子的其他试剂，洗除导电粒子后，形成与使用的导电粒子空间构型相匹配的具有多重作用点的空穴，以选择性识别此类导电粒子及其类似物。添加的洗脱剂需要过量，以便能够充分地溶出导电粒子，将导电粒子从聚合物网络结构中洗脱出，从而形成孔道结构。

现提供一具体的实施方式，以聚合物单体环氧乙烷（EO）及锂盐 LiTFSI 为功能单体，以 CNT（粒径约为 8nm）作为模板分子，加入引发剂偶氮二异丁腈和交联剂 EDMA 并溶于溶剂乙腈进行交联聚合，利用洗脱剂氯仿将 CNT 洗除，（在厚度为 90 μ m 的模板中加热聚合、洗脱，除溶剂）形成厚度为 90 μ m 的聚环氧乙烷（PEO）基固态电解质 A（1），该 PEO 基固态电解质 A（1）具有对 CNT 的导电粒子 2 有特定识别功能且与 CNT 粒径相当的约 8nm 孔径的孔道 3（参见图 1）。

上述 PEO 基固态电解质 A 的具体制备过程如下：

将功能单体 EO 及双三氟甲基磺酰亚胺锂（LiTFSI）、模板分子 CNT、交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯按照 CNT: EO: LiTFSI:乙二醇二甲基丙烯酸酯 3:35:5:20 摩尔比加入至溶剂乙腈中混合，之后加入质量占 EO 质量 1%的引发剂偶氮二异丁腈，以 1200r/min 的搅拌速度搅拌混合均匀后，将混合物加热到 80 $^{\circ}$ C 进行交联聚合，形成包裹有锂盐及 CNT 且具有聚合物网络结构的 PEO 基固态电解质，然后再使用过量的洗脱剂氯仿将 PEO 基聚合物网络结构内部的 CNT 洗除，在 60 $^{\circ}$ C 下真空干燥去除乙腈后，形

成具有对 CNT 有特定识别功能的孔道的 PEO 基固态电解质 A。

此外，本实施方式还提供一种全固态电池，包括上述的 PEO 基固态电解质 A、正极极片 B、负极极片 C 和铝塑膜 D。全固态电池的制备方法具体如下：

5 B、正极极片：正极极片包含的正极活性物质 4 为钴酸锂（LCO）、镍钴锰酸锂（NCM）、镍钴铝酸锂（NCA）、磷酸铁锂（LFP）、锰酸锂（LMO）、富锂锰基、氧气、硫元素中的一种或几种，优选 NCM。正极活性物质 4 的质量占比为 70-99.9%；导电剂为 CNT、石墨烯、导电石墨、导电碳黑、科琴黑 ECP、碳纤维（VGCF）中一种或几种，导电剂质量占比为 0.1-15%；
10 粘结剂为聚偏氟乙烯（PVDF）、聚乙烯醇（PVA）、羧甲基纤维素钠（CMC）、丁苯橡胶（SBR）、氟化橡胶、聚氨酯中的一种或几种，粘结剂占比为 0.1-15%。

C、负极极片：负极极片包含的负极活性物质 5 为人造石墨、天然石墨、中间相炭微球、硬碳、软碳、钛酸锂（LTO）、硅基负极、锡基负极、
15 石墨烯、金属锂、锌合金中一种或几种，优选人造石墨。负极活性物质 5 质量占比为 70-99.9%；导电剂为 CNT、石墨烯、导电石墨、导电碳黑、科琴黑 ECP、VGCF 中一种或几种，导电剂质量占比为 0.1-15%；粘结剂为 PVDF、PVA、CMC、SBR、氟化橡胶、聚氨酯中的一种或几种，粘结剂占比为 0.1-15%。

20 D、铝塑膜：主要包括外层尼龙层，中间铝层以及内层 PP 层复合组成。

将上述组件 A-D 按照常规电池工艺制成成品电芯，经过静置分容后，制备可充电式蓄电池（全固态电池）。

25 如图 2 所示，当正极、负极与全固态电解质组装成全固态电池时，该 PEO 基固态电解质 A 具有 CNT 洗脱后留下的孔道 3，给正负极表面的导电粒子，优选 CNT，提供选择性嵌入位点，增加与正负极极片的界面相容性，从而减小界面阻抗，可提升该电池的电性能，尤其是倍率性能。

下面结合实施例对本发明的固态电解质的制备方法做进一步的描述，但本发明实施例仅用于对本发明进行说明，并不会对本发明的保护范围进行限制。

实施例 1

5 在该实施例中，首先进行步骤 1)：在溶剂中加入功能单体、导电粒子、引发剂和交联剂进行交联聚合，功能单体包括聚合物单体和锂盐，形成包裹锂盐和导电粒子的聚合物网络结构；其中，导电粒子、功能单体和交联剂的摩尔比为 1:20:4，其中，功能单体中的聚合物单体与锂盐中的锂之间的摩尔比为 6:1。聚合物单体为环氧乙烷，导电粒子为碳纳米管，
10 碳纳米管的粒径为 20 nm。锂盐为双三氟甲基磺酰亚胺锂。引发剂为偶氮二异丁腈，引发剂的质量占聚合物单体质量的 1%。交联剂为乙二醇二甲基丙烯酸酯，溶剂为乙腈。

在乙腈中加入环氧乙烷、双三氟甲基磺酰亚胺锂、碳纳米管、偶氮二异丁腈和乙二醇二甲基丙烯酸酯后，以 1500 r/min 的转速搅拌混合均匀，加热到 80℃ 进行交联聚合，形成包裹双三氟甲基磺酰亚胺锂和碳纳
15 米的聚合物网络结构。

之后进行步骤 2)：利用洗脱剂将聚合物网络结构内的碳纳米管洗除，在聚合物网络结构中形成孔道；洗脱剂为氯仿。

最后进行步骤 3)，去除乙腈得到固态电解质，固态电解质具有孔道，
20 孔道具有与碳纳米管相匹配的空间构型，能够特定识别导电粒子如碳纳米管，其中在 60℃ 下真空干燥去除乙腈形成固态电解质。

其中，步骤 1)~3) 在厚度为 85um 的模具中进行，最后形成厚度为 83um 的固态电解质膜。

实施例 2

25 该实施例与实施例 1 相比，其它条件均相同，除了导电粒子、功能单体及交联剂的摩尔比为 1:50:20。

实施例 3

该实施例与实施例 1 相比，其它条件均相同，除了导电粒子、功能单体及交联剂的摩尔比为 3:60:25。

实施例 4

5 该实施例与实施例 1 相比，其它条件均相同，除了功能单体中的聚合物单体与锂盐中的锂之间的摩尔比为 7:1。

实施例 5

该实施例与实施例 1 相比，其它条件均相同，除了功能单体中的聚合物单体与锂盐中的锂之间的摩尔比为 8:1。

实施例 6

10 该实施例与实施例 1 相比，其它条件均相同，除了聚合物单体为丙烯腈。

实施例 7

该实施例与实施例 1 相比，其它条件均相同，除了聚合物单体为偏氟乙烯。

15 实施例 8

该实施例与实施例 1 相比，其它条件均相同，除了导电粒子为导电石墨。

实施例 9

20 该实施例与实施例 1 相比，其它条件均相同，除了导电粒子为导电炭黑。

对比例 1

该对比例与实施例 1 相比，其它条件均相同，除了在步骤 1) 中未加导电粒子，以及不存在步骤 2)。

对比例 2

25 该对比例与实施例 2 相比，其它条件均相同，除了在步骤 1) 中未加导电粒子，以及不存在步骤 2)。

对比例 3

该对比例与实施例 3 相比，其它条件均相同，除了在步骤 1) 中未加导电粒子，以及不存在步骤 2)。

对比例 4

5 该对比例与实施例 4 相比，其它条件均相同，除了在步骤 1) 中未加导电粒子，以及不存在步骤 2)。

对比例 5

该对比例与实施例 5 相比，其它条件均相同，除了在步骤 1) 中未加导电粒子，以及不存在步骤 2)。

对比例 6

10 该对比例与实施例 6 相比，其它条件均相同，除了在步骤 1) 中未加导电粒子，以及不存在步骤 2)。

对比例 7

该对比例与实施例 7 相比，其它条件均相同，除了在步骤 1) 中未加导电粒子，以及不存在步骤 2)。

15 对比例 8

该对比例与实施例 8 相比，其它条件均相同，除了在步骤 1) 中未加导电粒子，以及不存在步骤 2)。

对比例 9

20 该对比例与实施例 9 相比，其它条件均相同，除了在步骤 1) 中未加导电粒子，以及不存在步骤 2)。

实施例 10~18

25 实施例 10-18 分别提供一种全固态电池，分别以实施例 1-9 提供的固态电解质为固态电解质。在正极和负极中包括导电粒子，导电粒子与孔道的空间构型相匹配，且分别为实施例 1~9 的制备方法中采用的导电粒子。

实施例 10~18 中的全固态电池，包括固态电解质、正极极片、负极极片和铝塑膜。

正极极片：正极极片包含的正极活性物质为镍钴锰酸锂（NCM），正极活性物质的质量占比为 80%；导电剂分别为实施例 1~9 的制备方法中采用的导电粒子，导电剂质量占比为 10%；粘结剂为聚偏氟乙烯（PVDF），占比为 10%。

- 5 负极极片包含的负极活性物质为人造石墨，占比为 80%；导电剂分别为实施例 1~9 的制备方法中采用的导电粒子，导电剂质量占比为 10%；粘结剂为 PVDF，粘结剂占比为 10%。

铝塑膜：主要包括外层尼龙层，中间铝层以及内层 PP 层复合组成。

- 10 将上述组件按照常规电池工艺制成成品电芯，经过静置分容后，制备全固态电池。

对比例 10~18

对比例 10~18 的其它条件与实施例 10~18 均相同，不同之处在于对比例 10-18 分别以对比例 1-9 提供的固态电解质为固态电解质。

- 15 将实施例 10-18 与对比例 10-18 中的全固态电池均在 25℃ 进行倍率放电测试，放电电流分别为 0.1C、0.2C、0.5C 及 1C，充放电电压范围为 4.2-3.0V。测得倍率保持率的结果如表 1 所示。

表 1

项目	0.2C 的倍率保持率 (0.2C/0.1C)	0.5C 的倍率保持率 (0.5C/0.1C)	1C 的倍率保持率 (1C/0.1C)
实施例 10	85%	80%	71%
实施例 11	84%	78%	73%
实施例 12	86%	82%	75%
实施例 13	83%	76%	71%
实施例 14	86%	77%	72%
实施例 15	83%	75%	70%
实施例 16	82%	75%	70%
实施例 17	83%	74%	69%

实施例 18	84%	78%	72%
对比例 10	73%	67%	61%
对比例 11	71%	64%	59%
对比例 12	74%	67%	60%
对比例 13	70%	63%	58%
对比例 14	73%	66%	60%
对比例 15	72%	65%	61%
对比例 16	70%	63%	57%
对比例 17	71%	61%	56%
对比例 18	71%	60%	56%

根据表 1 中实施例 10~18 和对比例 10~18 的检测结果可以看出，实施例 10~18 由于采用了本发明的固态电解质，具有孔道，提高了固态电解质的离子电导率，降低了电极和固态电解质之间的界面电阻，从而提高了采用其的全固态电池的倍率性能。

5 将实施例 10 与对比例 10 的数据直接对比，可以更明显的看出上述效果。

将其它实施例与其相对应的对比例的数据进行直接对比，也可以更明显的看出上述效果。

10 需要理解的是，以上对本发明的具体实施例进行的描述只是为了说明本发明的技术路线和特点，其目的在于让本领域内的技术人员能够了解本发明的内容并据以实施，但本发明并不限于上述特定实施方式。凡是在本发明权利要求的范围内做出的各种变化或修饰，都应涵盖在本发明的保护范围内。

权利要求书

1、一种固态电解质，其特征在于：

所述固态电解质具有孔道，所述孔道具有与导电粒子相匹配的空间构型以特定识别所述导电粒子。

2、根据权利要求 1 所述的固态电解质，其特征在于：

5 所述孔道的孔径与所述导电粒子的粒径相匹配。

3、根据权利要求 2 所述的固态电解质，其特征在于：所述孔道的孔径为 5-40nm，且所述导电粒子的粒径为 5-40 nm。

4、根据权利要求 2 所述的固态电解质，其特征在于：

10 所述导电粒子选自碳纳米管、导电石墨、导电炭黑、科琴黑中的一种或几种。

5、根据权利要求 1 所述的固态电解质，其特征在于，所述固态电解质包括：锂盐、和包裹所述锂盐的聚合物网络结构；其中所述孔道位于所述聚合物网络结构中。

15 6、根据权利要求 5 所述的固态电解质，其特征在于，形成所述聚合物网络结构的聚合物单体选自环氧乙烷、丙烯腈、偏氟乙烯、甲基丙烯酸甲酯、环氧丙烷和偏氯乙烯中的一种或几种。

7、根据权利要求 5 所述的固态电解质，其特征在于，形成所述聚合物网络结构的聚合物单体与所述锂盐中的锂之间的摩尔比为 6-8:1。

8、一种固态电解质的制备方法，其特征在于：包括步骤：

20 1) 在溶剂中加入功能单体、导电粒子、引发剂和交联剂进行交联聚合，所述功能单体包括聚合物单体和锂盐，形成包裹所述锂盐和所述导电粒子的聚合物网络结构；

2) 利用洗脱剂将所述聚合物网络结构内的所述导电粒子洗除，在所述聚合物网络结构中形成孔道；

25 3) 去除溶剂得到固态电解质，所述固态电解质具有孔道，所述孔道具有与所述导电粒子相匹配的空间构型以特定识别所述导电粒子。

9、根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于：

所述导电粒子、所述功能单体及交联剂的摩尔比为 1-5:20-100:4-30，其中，所述功能单体中的聚合物单体与锂盐中的锂之间的摩尔比为 6-8 : 1。

10、根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于：

5 所述聚合物单体选自环氧乙烷、丙烯腈、偏氟乙烯、甲基丙烯酸甲酯、环氧丙烷和偏氯乙烯中的一种或几种。

11、根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于：

所述导电粒子选自碳纳米管、导电石墨、导电炭黑、科琴黑中的一种或几种。

10 12、根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于：

所述导电粒子的粒径为 5-40 nm，所述孔道的孔径为 5-40nm。

13、根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于：

15 所述锂盐选自六氟磷酸锂、六氟砷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、双氟磺酰亚胺锂、三氟甲基磺酰亚胺锂、草酸二氟硼酸锂、双（五氟乙基磺酰）亚胺锂、二草酸硼酸锂中的一种或几种。

14、根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于：

所述洗脱剂选自氯仿、1,2-二氯苯、甲基萘、1-溴-2-甲基萘、丁醇、乙二醇中的一种或几种。

15、根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于：

20 所述引发剂选自偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈和偶氮二异丁酸二甲酯中的至少一种；

所述引发剂的质量占所述聚合物单体质量的 0.6-1.2%。

25 16、根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于：所述交联剂选自乙二醇二甲基丙烯酸酯、N，N'-亚甲基二丙烯酸胺、N，N'-1，4-亚苯基二丙烯酰胺、季戊四醇三丙烯酸酯、三甲氧基丙烷三甲基丙烯酸酯中的至少一种。

17、根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于：

在步骤 1) 中, 在溶剂中加入所述聚合物单体、锂盐、导电粒子、引发剂和交联剂后, 以 800-2000 r/min 的转速搅拌混合均匀, 加热到 50-100°C 进行交联聚合, 形成包裹所述锂盐和所述导电粒子的聚合物网络结构。

- 5 18、根据权利要求 8 所述的制备方法, 其特征在于:
在步骤 3) 中, 在 50-70°C 下真空干燥去除溶剂形成固态电解质。
- 19、根据权利要求 8 所述的制备方法, 其特征在于:
所述溶剂选自碳酸丙烯酯、二甲基丙酰胺、乙腈、 γ -丁内酯中的至少一种。
- 10 20、一种全固态电池, 包括正极、负极、固态电解质, 其特征在于:
所述固态电解质为权利要求 1-7 中任一项所述的固态电解质; 且
在所述正极和/或所述负极中包括导电粒子, 所述导电粒子与所述孔道的空间构型相匹配。

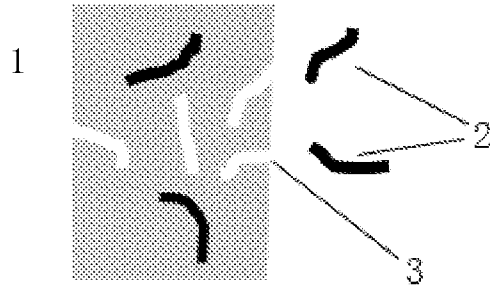


图 1

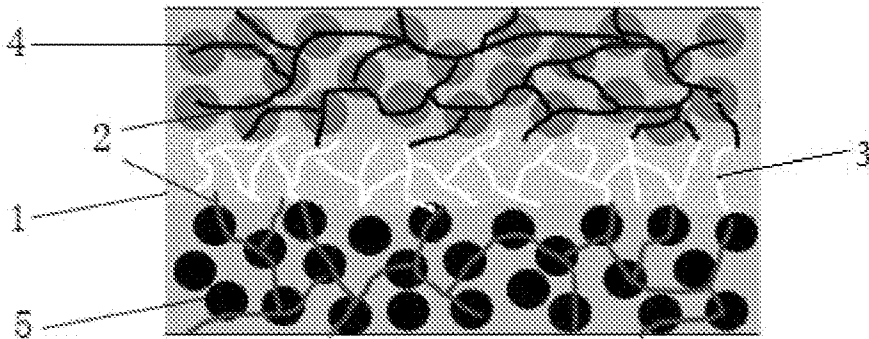


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/119157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/056(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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 固态, 电解质, 聚合物, 孔, 洗脱, 分离, 碳, 石墨, electrolyte, solid, carbon, polymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 108172897 A (SOUND GROUP CO., LTD. ET AL.) 15 June 2018 (2018-06-15) description 0012-0019, 0032-0038 and 0043-0061	1-20
X	CN 105655636 A (XUE, JINGYUAN) 08 June 2016 (2016-06-08) description, paragraphs 0003-0018	1-7
A	CN 104916869 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 16 September 2015 (2015-09-16) entire document	1-20
A	CN 106684444 A (TIANJIN LISHEN BATTERY JOINT-STOCK CO., LTD.) 17 May 2017 (2017-05-17) entire document	1-20
A	US 2016126591 A1 (NAVITAS SYSTEMS, LLC) 05 May 2016 (2016-05-05) entire document	1-20

 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

12 February 2019

Date of mailing of the international search report

04 March 2019

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/CN2018/119157

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108172897	A	15 June 2018	None			
CN	105655636	A	08 June 2016	None			
CN	104916869	A	16 September 2015	CN	104916869	B	05 April 2017
CN	106684444	A	17 May 2017	None			
US	2016126591	A1	05 May 2016	WO	2014200922	A1	18 December 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/119157

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 10/056(2010.01)i</p> <p>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</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI:固态, 电解质, 聚合物, 孔, 洗脱, 分离, 碳, 石墨, electrolyte, solid, carbon, polymer</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <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>PX</td> <td>CN 108172897 A (桑德集团有限公司 等) 2018年 6月 15日 (2018 - 06 - 15) 说明书第0012-0019, 0032-0038, 0043-0061段</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 105655636 A (薛景元) 2016年 6月 8日 (2016 - 06 - 08) 说明书第0003-0018段</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104916869 A (清华大学) 2015年 9月 16日 (2015 - 09 - 16) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106684444 A (天津力神电池股份有限公司) 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2016126591 A1 (NAVITAS SYSTEMS, LLC) 2016年 5月 5日 (2016 - 05 - 05) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 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</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 108172897 A (桑德集团有限公司 等) 2018年 6月 15日 (2018 - 06 - 15) 说明书第0012-0019, 0032-0038, 0043-0061段	1-20	X	CN 105655636 A (薛景元) 2016年 6月 8日 (2016 - 06 - 08) 说明书第0003-0018段	1-7	A	CN 104916869 A (清华大学) 2015年 9月 16日 (2015 - 09 - 16) 全文	1-20	A	CN 106684444 A (天津力神电池股份有限公司) 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17) 全文	1-20	A	US 2016126591 A1 (NAVITAS SYSTEMS, LLC) 2016年 5月 5日 (2016 - 05 - 05) 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																		
PX	CN 108172897 A (桑德集团有限公司 等) 2018年 6月 15日 (2018 - 06 - 15) 说明书第0012-0019, 0032-0038, 0043-0061段	1-20																		
X	CN 105655636 A (薛景元) 2016年 6月 8日 (2016 - 06 - 08) 说明书第0003-0018段	1-7																		
A	CN 104916869 A (清华大学) 2015年 9月 16日 (2015 - 09 - 16) 全文	1-20																		
A	CN 106684444 A (天津力神电池股份有限公司) 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17) 全文	1-20																		
A	US 2016126591 A1 (NAVITAS SYSTEMS, LLC) 2016年 5月 5日 (2016 - 05 - 05) 全文	1-20																		
国际检索实际完成的日期	2019年 2月 12日	国际检索报告邮寄日期	2019年 3月 4日																	
ISA/CN的名称和邮寄地址	中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员	曹鹏																	
传真号 (86-10)62019451		电话号码 86-(10)-53961289																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/119157

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	108172897	A	2018年 6月 15日	无			
CN	105655636	A	2016年 6月 8日	无			
CN	104916869	A	2015年 9月 16日	CN	104916869	B	2017年 4月 5日
CN	106684444	A	2017年 5月 17日	无			
US	2016126591	A1	2016年 5月 5日	WO	2014200922	A1	2014年 12月 18日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)