

(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
2022 年 12 月 8 日 (08.12.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/252533 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/056 (2010.01) *C08F 283/00* (2006.01)
C08F 218/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/135951

(22) 国际申请日: 2021 年 12 月 7 日 (07.12.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202110610805.8 2021 年 6 月 1 日 (01.06.2021) CN

(71) 申请人: 广东工业大学 (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。

(72) 发明人: 张琪(ZHANG, Qi); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。 欧阳远(OUYANG, Yuan); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。 黄少铭(HUANG, Shaoming); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。

(74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司(YOGO PATENT AND TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦 B 塔 4416 室, Guangdong 510620 (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, IT, 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, 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, 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,

(54) Title: METAL-ORGANIC FRAMEWORK-BASED MATERIAL OF IN-PORE CONFINED POLYMERIZATION ORGANIC MONOMER, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料及其制备方法和应用

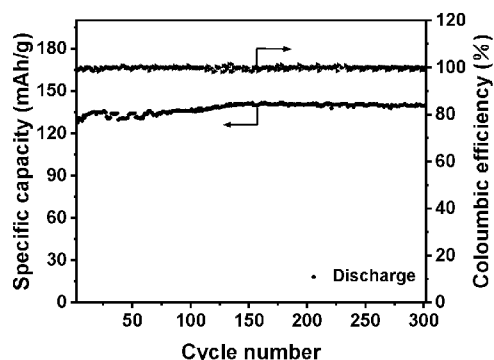


图 6

(57) Abstract: Disclosed are a metal-organic framework-based material of an in-pore confined polymerization organic monomer, a preparation method therefor and an application thereof. The method comprises: placing an organic monomer, a lithium salt and an initiator in pores of a metal-organic framework material for in-situ confined polymerization; and packaging conductive ions in the pores of the metal-organic framework material, to achieve the effect of high ion conduction efficiency. By using the material provided by the present invention as an all-solid-state electrolyte, the liquid leakage problem of traditional electrolytes can be avoided; an electrochemical window of the material is improved, showing high ionic conductivity; after further assembling the all-solid electrolyte into a battery, polarization in the battery can be decreased, side reactions are reduced, the cycle performance is stable, the battery has high capacity and slow attenuation at high rate, and the service life of the battery is prolonged; the material can be widely applied to lithium battery systems, and greatly improve the energy density and safety performance of the existing lithium batteries.

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: 本发明公开了一种孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料及其制备方法和应用, 将有机单体、锂盐、引发剂置于金属有机框架材料的孔内进行原位限域聚合, 将传导离子封装在金属-有机框架材料的孔内, 使其达到高离子传导效率的效果, 利用本发明提供的材料作为全固态电解质, 可以避免传统电解质存在的漏液问题, 并且提高了材料的电化学窗口, 表现出高离子电导率, 进一步将全固态电解质组装成电池后可减少电池内部的极化, 副反应少, 循环性能稳定, 电池高倍率下容量高且衰减慢, 延长电池使用寿命, 可以广泛应用于锂电池体系, 大幅提升现有锂电池的能量密度和安全性能。

一种孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料及其制备方法和应用

技术领域

- 5 本发明涉及全固态电解质材料技术领域，更具体地，涉及一种孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料及其制备方法和应用。

背景技术

- 储能设备是现代人类社会的关键技术。由于锂离子二次电池具有工作电压高、循环寿命长、环境污染小等诸多优点，当今业已广泛服务于各种便携式数码产品，成为应用极为普遍的绿色化学电源。然而，目前其能量密度（<200Wh/kg）仍难以满足电动汽车等实用需要。新一代高比能量锂电池是未来储能器件的发展方向，而其发展取决于高容量电极材料的开发及电池安全性问题的解决。金属锂（Li）具有高理论比容量（3860mAh/g）、低密度和极低的电极电位，因而被认为是理想的电池负极材料。金属锂负极还避免了集流体的使用，因而可显著提高
- 10 电池能量密度。不幸的是，锂金属负极在充放电过程中易因锂金属的非均匀沉积导致锂枝晶生长而带来安全问题，阻碍了锂金属负极的应用。此外，高能量密度锂电池因使用有机电解液而存在易漏液、着火、爆炸等一系列安全隐患。改善以上问题，提升电池安全性的有效途径之一是使用全固态聚合物电解质取代传统有机电解液。如中国专利 CN111180791A 公开了一种基于金属有机框架-离子液体复合全固态电解质的制备方法，将含锂离子液体灌注到金属有机框架材料的孔道内，涂覆在模板上成膜得到复合全固态电解质；然而，所制得的复合全固态电解质的离子电导率仍然较低（ 1.20×10^{-4} S/cm），因此制备出具有高离子电导率的全固态电解质材料仍是现阶段巨大的技术挑战。
- 15 20 25

发明内容

- 25 本发明要解决的技术问题是克服现有全固态电解质材料离子电导率低的缺陷和不足，提供一种孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料的制备方法，通过在金属-有机框架的孔内原位限域聚合有机单体，即利用有机单体在孔内固化制得金属-有机框架材料基材料，所制得的材料可以作为全固态电解质，其离子电导率高，能有效抑制锂枝晶的生长，界面阻抗低，将该基于金属-有机框架

材料的全固态电解质应用于全固态锂金属电池后，电池容量大，循环性能和倍率性能优异。

本发明的又一目的是提供一种孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料。

- 5 本发明的另一目的是提供一种孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料的应用。

本发明上述目的通过以下技术方案实现：

一种孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料的制备方法，包括如下步骤：

- 10 将金属-有机框架材料、有机单体、锂盐、引发剂混合研磨，并在 85~95℃ 反应 20~24h 后，得到孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料，其中所述金属-有机框架材料、有机单体、锂盐、引发剂的摩尔比为 1：1~8：0.1~50：0.1~5，所述有机单体为含碳碳双键的离子液体和/或含碳碳双键的有机小分子。

- 15 本发明所选用的有机单体为本征离子电导率较高的材料，并将有机单体置于金属有机框架材料的孔内进行原位限域聚合，并将传导离子封装在金属-有机框架材料的孔内，有机单体在孔内固化制得金属-有机框架材料基材料，利用本发明提供的材料作为全固态电解质，达到高离子传导效率的效果，可以避免传统电解质存在的漏液问题，并且提高了材料的电化学窗口；进一步将全固态电解质组装成电池后可减少电池内部的极化，副反应少，界面阻抗低，循环性能稳定，电
20 池高倍率下容量高且衰减慢，延长电池使用寿命。

优选地，所述金属-有机框架材料、有机单体、锂盐、引发剂的摩尔比为 1：1~6：1~20：0.1~1。

- 25 优选地，所述含碳碳双键的离子液体为 1-烯丙基-3-甲基咪唑盐、1-乙基-3-乙基咪唑盐、1-乙基-3-丁基咪唑双盐、1-乙基-3-己基咪唑盐、1-烯丙基-3-乙基咪唑盐中的一种或几种。

更优选地，所述含碳碳双键的离子液体为 1-烯丙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺盐、1-乙基-3-乙基咪唑双(三氟甲基磺酰)盐、1-乙基-3-丁基咪唑双(三氟甲基磺酰)盐、1-乙基-3-己基咪唑双(三氟甲基磺酰)盐、1-烯丙基-3-乙基咪唑双(三氟甲基磺酰)盐中的一种或几种。

优选地，所述含碳碳双键的有机小分子为碳酸乙烯亚乙酯、碳酸亚乙烯酯、2-氰基丙烯酸乙酯、 α -氰基丙烯酸乙酯、丙烯酸、丙烯腈中的一种或几种。

优选地，所述金属-有机框架材料由金属盐和有机配体通过配位自组装制得，其中金属盐和有机配体的摩尔比为 1: 0.5~3。

- 5 优选地，所述金属盐为无水氯化锆、六水氯化铁、九水硝酸铬、六水氯化铝、八水合氯氧化锆、硝酸铈铵、钛酸异丙酯、三水硝酸铜、六水硝酸锌中的一种或几种。

- 优选地，所述有机配体为 2-乙烯基对苯二甲酸、对苯二甲酸、2-磺酸对苯二甲酸单钠盐、对巯基对苯二甲酸、2,5-二羟基对苯二甲酸、2-羟基对苯二甲酸、10 2-氨基对苯二甲酸、2-甲基-1,4-苯二甲酸、2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸、1,4-萘二甲酸、均苯三甲酸、4,4'-偶氮吡啶、1,2-二(4-吡啶基)乙烯、中-四(4-羧基苯基)卟吩、5,10,15,20-四(4-氨基苯基)卟啉、四(4-氟苯基)卟啉、咪唑苯基卟啉中的一种或几种。

优选地，所述配位自组装的温度为 20~200℃，反应时间为 12~15h。

- 15 优选地，所述溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、N-甲基吡咯烷酮、碳酸丙烯酯、乙腈、N,N-二甲基乙酰胺中的一种或几种。

优选地，所述锂盐为高氯酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、六氟磷酸锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、双二氟磺酰亚胺锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂的一种或几种。

- 20 优选地，所述引发剂为偶氮二异丁腈。

本发明保护上述制备方法制得的孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料。

本发明还保护上述孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料在制备全固态锂电池的应用。

- 25 本发明还保护上述孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料在作为全固态锂电池的全固态电解质的应用。

优选地，以磷酸铁锂为正极材料，金属锂为负极材料，孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料作为全固态电解质与聚合物组成膜，然后组装成纽扣式全固态锂金属电池。

优选地，所述金属-有机框架基材料作为全固态电解质与聚合物组成膜的制备方法，包括如下步骤：

S1. 将金属-有机框架基材料的全固态电解质与聚(偏二氟乙烯-co-六氟丙烯)溶解于 N-甲基吡咯烷酮中，混合均匀，涂覆于模具上，在 60~100℃干燥，得到
5 柔性全固态膜；

S2. 将步骤 S1 制得的柔性全固态膜浸润在双三氟甲基磺酰亚胺锂的乙腈溶液中，12~24h 后取出，干燥，制得全固态电解质膜。

优选地，所述乙腈溶液的浓度为 0.5~5mol/L。

与现有技术相比，本发明的有益效果是：

10 本发明利用一定配比的金属-有机框架材料、有机单体、锂盐、引发剂制得孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料，所选用的有机单体为本征离子电导率较高的材料，然后将有机单体、锂盐、引发剂置于金属有机框架材料的纳米笼内进行原位限域聚合，同时将传导离子封装在金属-有机框架材料的孔内，使制得的材料达到高离子传导效率的效果，然后进一步将制得的材料作为全固态
15 电解质，不仅可以避免传统电解质存在的漏液问题，并且提高了材料的电化学窗口，表现出高离子电导率，能有效抑制锂枝晶的生长，将全固态电解质组装成电池后可减少电池内部的极化，副反应少，界面阻抗低，循环性能稳定，电池高倍率下容量高且衰减慢，延长电池使用寿命，可以广泛应用于锂电池体系，大幅提升现有锂电池的能量密度和安全性能。

20 附图说明

图 1 为本发明实施例 1 制备的金属-有机框架材料 UIO-66-C=C 的 X 射线衍射图。

图 2 为本发明实施例 1 制备的孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料的扫描电镜图。

25 图 3 为本发明实施例 1 制备的孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料的室温离子电导率图。

图 4 为本发明实施例 1 制备的孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料的电化学窗口图。

图 5 为本发明实施例 2 制备的孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材

料作为全固态电解质膜组装的全固态锂金属电池的倍率性能图。

图 6 本发明实施例 2 制备的孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料作为全固态电解质膜组装的全固态锂金属电池的循环性能图。

具体实施方式

- 5 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明，但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非另有说明，本发明实施例采用的原料试剂为常规购买的原料试剂。

实施例 1

- 一种孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料的制备方法，包括如下
10 步骤：

S1. 称取摩尔比为 1: 0.71 的氯化锆和 2-乙烯基对苯二甲酸，将其置于 0.255mol 的 N,N-二甲基甲酰胺和 0.043mol 的盐酸中于 80℃加热 12h 后用无水乙醇进行洗涤并离心得到金属有机框架材料乙烯基二甲酸锆 (UIO-66-CH=CH₂)；

- 15 S2. 称取 2g 的 1-甲基咪唑和 2g 的氯丙烯在 5mL 的乙腈中搅拌均匀，将溶液置于在 100mL 的圆底烧瓶中，85℃恒温 24h，待反应冷却后，通过旋转蒸发将溶剂去除得到咪唑类离子液体 A；将 7g 的双三氟甲磺酰亚胺锂和离子液体 A 混合，加入 30mL 的去离子水搅拌均匀至分层，将上清液倒掉，反复洗涤数次收集下层溶液得到离子液体 B (1-烯丙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺盐)；

- 20 S3. 将 UIO-66-CH=CH₂、离子液体 B、高氯酸锂、偶氮二异丁腈置于研钵中充分研磨至无液体状态，将材料收集至玻璃瓶中加热至 60℃保温 24h，再将材料置于 N₂ 氛围下加热至 105℃反应 24h 得到孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料，并在 85℃反应 24h 后，得到孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料 (UIO-66-CH=CH₂-IL)，其中所述 UIO-66-CH=CH₂、离子液体 B、高氯酸锂、偶氮二异丁腈的摩尔比为 1: 5.7: 13.5: 0.7。

25 实施例 2

本实施例的制备方法与实施例 1 相同，区别在于，将步骤 S1 的 2-乙烯基对苯二甲酸替换为对苯二甲酸。

实施例 3

- 30 本实施例的制备方法与实施例 1 相同，区别在于，将步骤 S1 的 2-乙烯基对苯二甲酸替换为 2-磺酸对苯二甲酸单钠盐。

实施例 4

本实施例的制备方法与实施例 1 相同，区别在于，将步骤 S1 的金属有机框架材料的反应温度替换为 150℃。

实施例 5

- 5 本实施例的制备方法与实施例 1 相同，区别在于，将金属-有机框架材料、有机单体、锂盐、引发剂的摩尔比替换为 1: 1: 0.1: 0.1。

实施例 6

本实施例的制备方法与实施例 1 相同，区别在于，将金属-有机框架材料、有机单体、锂盐、引发剂的摩尔比替换为 1: 8: 50: 5。

10 实施例 7

本实施例的制备方法与实施例 1 相同，区别在于，将有机单体替换为碳酸乙烯亚乙酯。

对比例 1

本对比例的金属-有机框架材料制备方法，包括如下步骤：

- 15 称取 19.33g 的八水合氯氧化锆和 11.89g 的 2,5-二羟基对苯二甲酸在 150mL 的去离子水和 150mL 的醋酸混合溶液中搅拌均匀，后采用加热回流法将溶液置于 95℃ 环境下恒温 4h，待反应冷却后，用无水乙醇进行洗涤并离心，再进行真空干燥，制得金属-有机框架材料 UIO-66-(OH)₂。

对比例 2

- 20 本对比例的金属-有机框架材料的制备方法，包括如下步骤：

称取 0.2g 九水合硝酸锆和 0.268g 的 2-磺酸对苯二甲酸单钠盐在 3mL 的去离子水中搅拌均匀，将溶液置于在 25mL 的反应釜中，采用水热法将反应釜置于 190℃ 恒温 24h，待反应冷却后，用无水乙醇进行洗涤并离心，再真空干燥，制得金属-有机框架材料 MIL-101-SO₃H。

25 对比例 3

本对比例的金属-有机框架材料的制备方法，包括如下步骤：

称取 0.75g 的氯化锆和 2.4g 的巯基琥珀酸在 3mL 的去离子水中搅拌均匀，将溶液置于在 25mL 的圆底烧瓶中，采用溶剂热回流，在 138℃ 恒温 15min，待反应冷却后，用无水乙醇进行洗涤并离心，再真空干燥，制得金属-有机框架材

料 Zr-MOF-SH。

对比例 4

本对比例的金属-有机框架材料的制备方法 with 实施例 1 的区别在于，直接将离子液体灌注到金属有机框架材料 UIO-66-CH=CH₂ 的孔道内，再向其中加入聚
5 合物基体和锂盐，搅拌均匀，形成溶胶。

应用

将上述制得的金属-有机框架基材料作为全固态电解质膜在全固态锂金属电池中的应用，包括如下步骤：

称取 0.4g 的上述各实施例和对比例制得的金属-有机框架基材料、0.1g 聚(偏
10 二氟乙烯-co-六氟丙烯)与 2mL 的 N-甲基吡咯烷酮，搅拌 12 小时，得到均匀的混合浆料；将混合浆料涂在聚四氟乙烯模具中，然后置于 60℃ 的烘烤箱中干燥 12 小时，并去除残余有机溶剂；用镊子将薄膜从模具中撕下来得到柔性全固态膜。将柔性全固态膜浸润在双三氟甲磺酰亚胺锂的乙腈溶液 (1mol/L) 中，12 小时后取出置于 60℃ 的烘烤箱中干燥 12 小时，并去除残余有机溶剂，得到柔性
15 全固态电解质膜。

将磷酸铁锂、聚偏氟乙烯和导电剂按照质量比为 8: 1: 1 溶解在 N-甲基吡咯烷酮溶剂中，其中磷酸铁锂与 N-甲基吡咯烷酮质量比为 1: 4.4，磁力搅拌 12h，使用刮刀将其涂敷在铝箔的表面。在 60℃ 烘箱中干燥 8h，裁成直径为 12mm 的圆片备用。将柔性全固态电解质膜浸泡在 60℃ 下的 SN_{20-LITFSI}，用无尘纸将膜擦
20 干。其中 SN_{20-LITFSI} 为丁二腈与双三氟甲磺酰亚胺锂按照摩尔比为 20:1 的溶液。在手套箱中，按照正极壳、正极、电解质、负极、垫片、弹片、负极壳的顺序组装为成 2032 型磷酸铁锂/锂扣式电池。

性能测试

1、测试方法

25 (1) 将实施例 1 制备的 UIO-66-CH=CH₂，使用 SU8010-日立新型高分辨场发射扫描电镜进行微观形貌测试。

(2) 将实施例 1 制得的孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料，使用理学 Rigaku Smartlab 9 kW 进行 X-射线衍射测试。

(3) 将制得的全固态锂金属电池在新威测试柜中分别进行倍率性能测试和循环

性能测试。倍率性能测试是依次在 0.5C、1C、2C、5C、0.2C 的倍率(1C=170mAh/g)下充放电进行。循环性能测试是在 1C 倍率(1C=170mAh/g)下恒流充放电进行。

2、测试结果

图 1 的数据表明, 实施例 1 中得到的 UIO-66-CH=CH₂ 结晶性好, 且有机单体在孔内限域聚合后得到的 UIO-66-CH=CH₂ -IL, 未破坏金属-有机框架基材料的结构, 有利于金属离子在晶体内的传导。实施例 2~4 中合成的材料都表现出较好的结晶性。

图 2 的结果表明, 实施例 1 中得到的 UIO-66-CH=CH₂ -IL 结构均一, 尺寸较小, 有利于优化金属离子在晶体界面之间的传导, 界面阻抗低, 且金属-有机框架材料在发生有机单体孔内原位限域聚合后, 形貌和结构保存完整。

图 3 的数据经过拟合并套用离子电导率计算公式 $\sigma=L/(R \times S)$ 可得, 在 300K 下离子电导率达到 3.2mS/cm, 以上结果表明, 实施例 1 制备的孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料在 300K 下具有高的离子电导率。

图 4 的数据表明, 实施例 1 制备的柔性全固态电解质膜具有 4.95V 宽的电化学窗口, 具有优异的电化学稳定性, 使之能够应用于高电压电池体系中。

图 5 的数据表明, 在 0.5C、1C、2C、5C 和 0.2C 的倍率下放电比容量可达到 152mAh/g、150mAh/g、140mAh/g、118mAh/g 和 160mAh/g, 可见其容量高, 显示出了实施例 1 的产品组装得到的全固态锂金属电池具备优异的倍率性能, 充放电比容量以及倍率性能都明显优于基于对比例 1 中金属-有机框架材料的全固态锂金属电池。

图 6 的数据表明, 基于实施例 1 的产物制得的全固态电解质的全固态锂金属电池在 1C 的倍率时充放电, 在 1C 高倍率下循环 500 圈后的容量可达 140mAh/g, 证明其循环稳定性良好, 电池高倍率下容量高且衰减慢, 循环稳定性明显优于基于对比例 1 中金属-有机框架材料的全固态锂金属电池, 安全性能高, 具有宽电化学窗口, 电池使用寿命长。

对比例 2、对比例 3 制得的金属有机框架材料 MIL-101-SO₃H 及 Zr-MOF-SH 在 300K 下并没有实施例 1 如此高的离子电导率; 对比例 4 得到的离子液体灌注金属有机框架的材料属于半全固态形式, 在高压下存在漏液的情况。

显然, 本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例, 而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说, 在上述说明

的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

将金属-有机框架材料、有机单体、锂盐、引发剂混合研磨，并在 85~95℃ 反应 20~24h 后，得到孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料，其中所述金属-有机框架材料、有机单体、锂盐、引发剂的摩尔比为 1: 1~8: 0.1~50: 0.1~5，所述有机单体为含碳碳双键的离子液体和/或含碳碳双键的有机小分子。

2. 根据权利要求 1 所述制备方法，其特征在于，所述金属-有机框架材料、有机单体、锂盐、引发剂的摩尔比为 1: 1~6: 1~20: 0.1~1。

3. 根据权利要求 1 所述制备方法，其特征在于，所述含碳碳双键的离子液体为 1-烯丙基-3-甲基咪唑盐、1-乙烯基-3-乙基咪唑盐、1-乙烯基-3-丁基咪唑双盐、1-乙烯基-3-己基咪唑盐、1-烯丙基-3-乙基咪唑盐中的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 所述制备方法，其特征在于，所述含碳碳双键的有机小分子为碳酸乙烯亚乙酯、碳酸亚乙烯酯、2-氰基丙烯酸乙酯、 α -氰基丙烯酸乙酯、丙烯酸、丙烯腈中的一种或几种。

5. 根据权利要求 1 所述制备方法，其特征在于，所述金属-有机框架材料由金属盐和有机配体通过配位自组装制得，其中金属盐和有机配体的摩尔比为 1: 0.5~3。

6. 根据权利要求 5 所述制备方法，其特征在于，所述金属盐为无水氯化锆、六水氯化铁、九水硝酸铬、六水氯化铝、八水合氯氧化锆、硝酸铈铵、钛酸异丙酯、三水硝酸铜、六水硝酸锌中的一种或几种。

7. 根据权利要求 5 所述制备方法，其特征在于，所述有机配体为 2-乙烯基对苯二甲酸、对苯二甲酸、2-磺酸对苯二甲酸单钠盐、对巯基对苯二甲酸、2,5-二羟基对苯二甲酸、2-羟基对苯二甲酸、2-氨基对苯二甲酸、2-甲基-1,4-苯二甲酸、2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸、1,4-萘二甲酸、均苯三甲酸、4,4'-偶氮吡啶、1,2-二(4-吡啶基)乙烯、中-四(4-羧基苯基)卟吩、5,10,15,20-四(4-氨基苯基)卟啉、四(4-氟苯基)卟啉、咪唑苯基卟啉中的一种或几种。

8. 权利要求 1~7 任一项所述制备方法制得的孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料。

9. 权利要求 8 所述孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料在制备全固态锂电池的应用。

10. 权利要求 8 所述孔内限域聚合有机单体的金属-有机框架基材料在作为全固态锂电池的全固态电解质的应用。

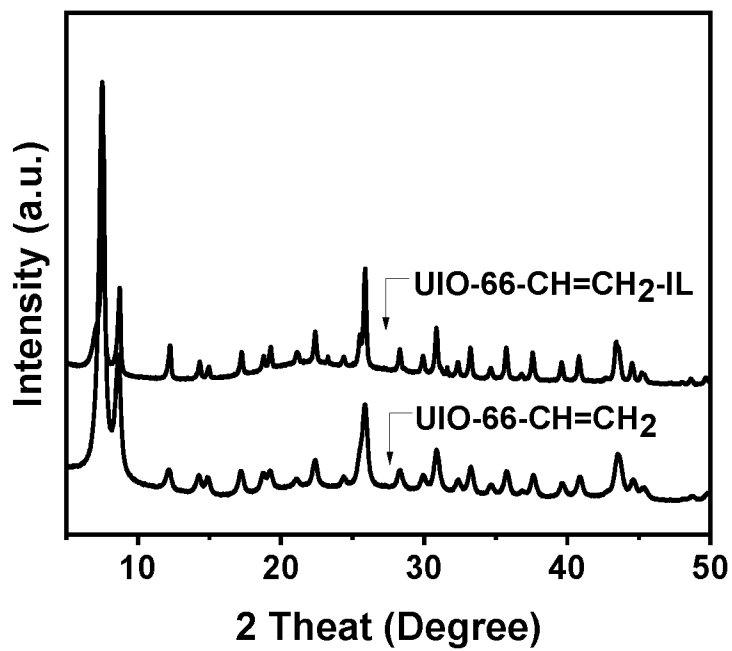


图 1

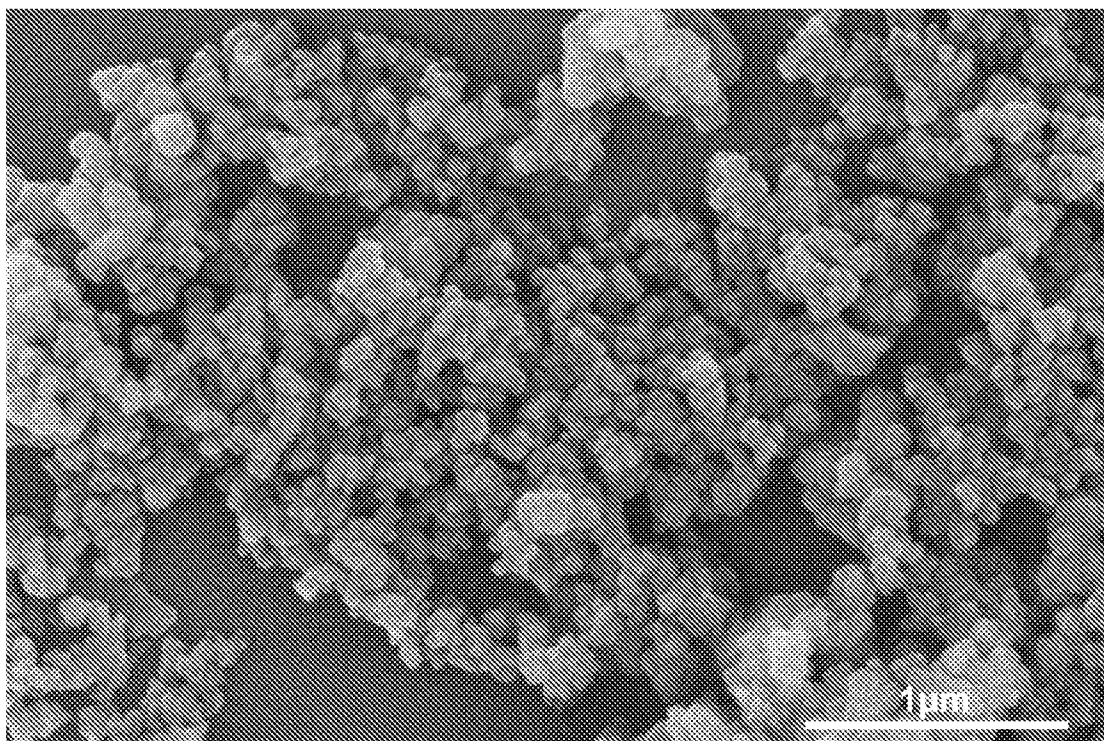


图 2

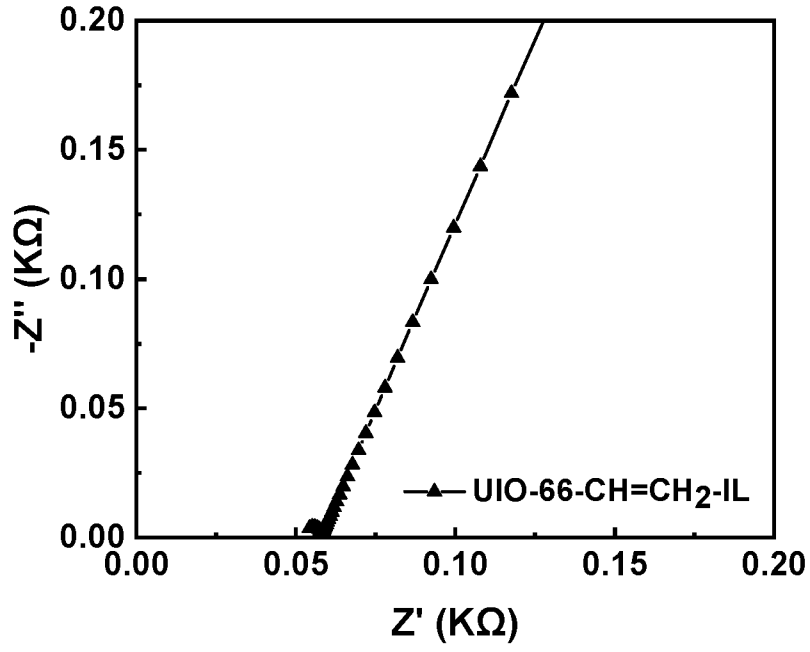


图 3

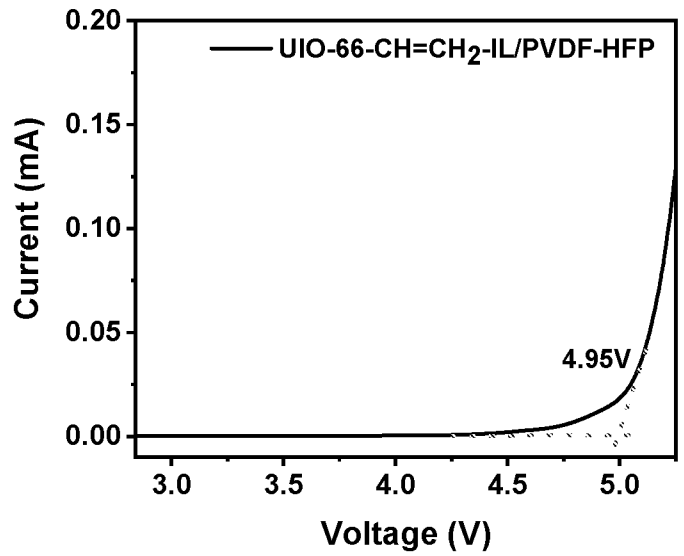


图 4

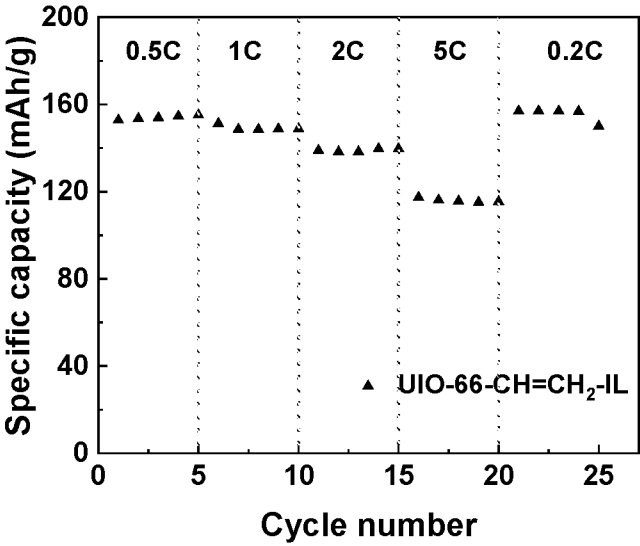


图 5

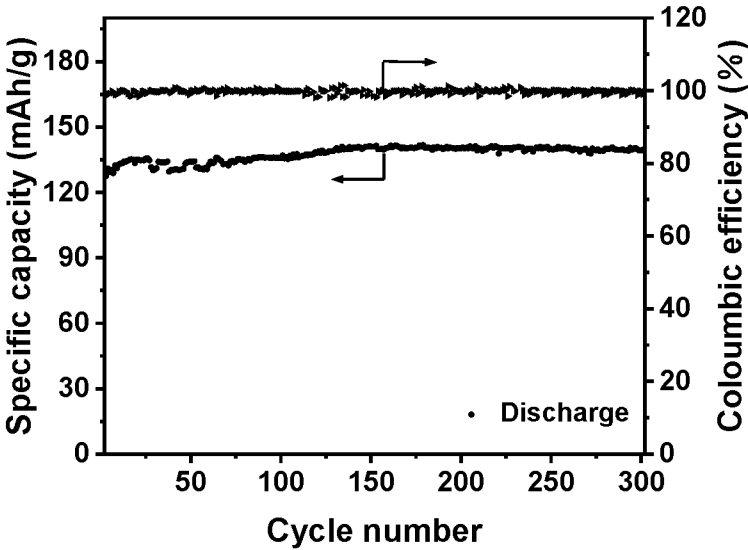


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/135951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/056(2010.01)i; C08F 218/00(2006.01)i; C08F 283/00(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)

H01M,C08F

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)

CNKI, STN, ISI, CNABS, VEN, VCN: 金属?有机框架, 聚合, 引发剂, 单体, 离子液体, 乙烯基, 烯丙基, 咪唑, 锂, MOFs, MOF, metal?organic framework, polymeriz+, initiator, monomer, ionic liquid, vinyl???????imidazole, allyl???????imidazole, lithium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 113336897 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 03 September 2021 (2021-09-03) entire document	1-10
X	CN 112358624 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 12 February 2021 (2021-02-12) claims 1-8, and description, paragraph 0045	1-2, 5-10
X	US 2016093916 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 31 March 2016 (2016-03-31) description, pages 6-8 and 13-15	1-10
X	CN 110224174 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 10 September 2019 (2019-09-10) claims 1-7	1-10
X	US 2012077092 A1 (LEE, J. H. et al.) 29 March 2012 (2012-03-29) description, pages 1-6	1-10
X	US 2017324097 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 09 November 2017 (2017-11-09) description, pages 9, 11, 14, and 20	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

“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

25 February 2022

Date of mailing of the international search report

14 March 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/135951

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2018166743 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 14 June 2018 (2018-06-14) description, pages 6, 8, 10, 13, and 15	1-10
A	CN 106748728 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 31 May 2017 (2017-05-31) entire document	1-10
X	WANG, Zhinan. "Covalently linked metal-organic framework (MOF)-polymer all-solid-state electrolyte membranes for room temperature high performance lithium batteries." <i>JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A.</i> , 21 September 2018 (2018-09-21), pages 17227-17234	1-10
A	SEO, M. "Thiol-ene photopolymerization of vinyl-functionalized metal-organic frameworks towards mixed-matrix membranes." <i>JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A.</i> , 21 September 2018 (2018-09-21), pages 21961-21968	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/135951

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113336897	A	03 September 2021	None			
CN	112358624	A	12 February 2021	None			
US	2016093916	A1	31 March 2016	US	10361456	B2	23 July 2019
				EP	3002814	A1	06 April 2016
				EP	3002814	B1	25 July 2018
				CN	105470569	A	06 April 2016
CN	110224174	A	10 September 2019	None			
US	2012077092	A1	29 March 2012	KR	20120031738	A	04 April 2012
				KR	101669215	B1	26 October 2016
				US	9105940	B2	11 August 2015
US	2017324097	A1	09 November 2017	US	10741846	B2	11 August 2020
				EP	3244471	A1	15 November 2017
				EP	3244471	B1	31 July 2019
				CN	107359309	A	17 November 2017
				JP	2017204468	A	16 November 2017
US	2018166743	A1	14 June 2018	US	11063292	B2	13 July 2021
				CN	108232289	A	29 June 2018
				EP	3336931	A2	20 June 2018
				EP	3336931	A3	18 July 2018
				EP	3336931	B1	09 June 2021
				KR	20180068115	A	21 June 2018
CN	106748728	A	31 May 2017	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/135951

A. 主题的分类 H01M 10/056(2010.01)i; C08F 218/00(2006.01)i; C08F 283/00(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) H01M, C08F 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)) CNKI, STN, ISI, CNABS, VEN, VCN, 金属?有机框架, 聚合, 引发剂, 单体, 离子液体, 乙烯基, 烯丙基, 咪唑, 锂, MOFs, MOF, metal?organic framework, polymeriz+, initiator, monomer, ionic liquid, vinyl?????imidazole, allyl?????imidazole, lithium		
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 113336897 A (广东工业大学) 2021年9月3日 (2021 - 09 - 03) 全文	1-10
X	CN 112358624 A (中国科学院化学研究所) 2021年2月12日 (2021 - 02 - 12) 权利要求1-8, 说明书0045段	1-2, 5-10
X	US 2016093916 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD) 2016年3月31日 (2016 - 03 - 31) 说明书第6-8、13-15页	1-10
X	CN 110224174 A (华南理工大学) 2019年9月10日 (2019 - 09 - 10) 权利要求1-7	1-10
X	US 2012077092 A1 (LEE JEONG-HEE等) 2012年3月29日 (2012 - 03 - 29) 说明书第1-6页	1-10
X	US 2017324097 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD等) 2017年11月9日 (2017 - 11 - 09) 说明书第9, 11, 14, 20页	1-10
X	US 2018166743 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD等) 2018年6月14日 (2018 - 06 - 14) 说明书第6, 8, 10, 13, 15页	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 “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 2022年2月25日		国际检索报告邮寄日期 2022年3月14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 传真号 (86-10)62019451		受权官员 寿建宏 电话号码 62084481

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	CN 106748728 A (浙江大学) 2017年5月31日 (2017 - 05 - 31) 全文	1-10
X	Wang, Zhinan. "Covalently linked metal-organic framework (MOF)-polymer all-solid-state electrolyte membranes for room temperature high performance lithium batteries." JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A., 2018年9月21日 (2018 - 09 - 21), 第17227-17234页	1-10
A	Seo, M. "Thiol-ene photopolymerization of vinyl-functionalized metal-organic frameworks towards mixed-matrix membranes." JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A., 2018年9月21日 (2018 - 09 - 21), 第21961-21968页	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/135951

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	113336897	A	2021年9月3日	无			
CN	112358624	A	2021年2月12日	无			
US	2016093916	A1	2016年3月31日	US	10361456	B2	2019年7月23日
				EP	3002814	A1	2016年4月6日
				EP	3002814	B1	2018年7月25日
				CN	105470569	A	2016年4月6日
CN	110224174	A	2019年9月10日	无			
US	2012077092	A1	2012年3月29日	KR	20120031738	A	2012年4月4日
				KR	101669215	B1	2016年10月26日
				US	9105940	B2	2015年8月11日
US	2017324097	A1	2017年11月9日	US	10741846	B2	2020年8月11日
				EP	3244471	A1	2017年11月15日
				EP	3244471	B1	2019年7月31日
				CN	107359309	A	2017年11月17日
				JP	2017204468	A	2017年11月16日
US	2018166743	A1	2018年6月14日	US	11063292	B2	2021年7月13日
				CN	108232289	A	2018年6月29日
				EP	3336931	A2	2018年6月20日
				EP	3336931	A3	2018年7月18日
				EP	3336931	B1	2021年6月9日
				KR	20180068115	A	2018年6月21日
CN	106748728	A	2017年5月31日	无			