

(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
2020 年 6 月 4 日 (04.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/107858 A1

(51) 国际专利分类号:
C08F 230/06 (2006.01) *C08F 220/20* (2006.01)
C08F 222/20 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
C08F 220/18 (2006.01) *H01M 10/0565* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/090625

(22) 国际申请日: 2019 年 6 月 11 日 (11.06.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811419047.6 2018 年 11 月 26 日 (26.11.2018) CN

(71) 申请人: 中南大学 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。

(72) 发明人: 韦伟峰 (WEI, Weifeng); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。戴宽 (DAI, Kuan); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。冯昊宇 (FENG, Haoyu); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。

(74) 代理人: 北京市兰台律师事务所 (BEIJING LANTAI PARTNERS); 中国北京市朝阳区曙光西里甲 1 号第三置业大厦 B 座 29 层张峰, Beijing 100028 (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, 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)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格 (细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR CROSS-LINKED POLYMER ELECTROLYTE, AND SEMISOLID POLYMER BATTERY AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 交联聚合物电解质制备方法、半固态聚合物电池及制备方法

(57) Abstract: A preparation method for a cross-linked polymer electrolyte, and a semisolid polymer battery and a preparation method therefor. A cyclic borate ester with two terminal groups as alkenyl groups is taken as a cross-linking agent to cause in-situ polymerization of a polymer monomer and the like on a support material, to obtain a cross-linked polymer electrolyte. The preparation method for the electrolyte is simple; the polymer electrolyte has small interface resistance and good compatibility with an electrode, and has good mechanical properties, high electrical conductivity, and a great transport number; the polymer battery assembled using the polymer electrolyte has good stability and rate performance.

(57) 摘要: 交联聚合物电解质制备方法、半固态聚合物电池及制备方法, 用两端基为烯基的环状硼酸酯为交联剂, 使得聚合物单体等在支撑材料上发生原位聚合, 得到交联型聚合物电解质。电解质的制备方法简单, 聚合物电解质与电极之间界面电阻小、兼容性好, 具有优良的机械性能, 并且具有较高的电导率和迁移数, 用聚合物电解质组装的聚合物电池具有良好的稳定性和倍率性能。



WO 2020/107858 A1

交联聚合物电解质制备方法、半固态聚合物电池及制备方法

技术领域

本发明涉及一种二次电池用电解质制备方法及二次电池和制备方法，特别涉及一种聚合物电解质制备方法、聚合物电池及制备方法。

背景技术

聚合物电解质相比于传统电解液，具有机械性能好、电化学窗口宽、安全性能高、易于与高电压电极匹配的优点，更适于下一代高性能二次电池特别是二次锂电池大型化、高能量密度的发展需求，在电动汽车、储能电站等领域具有广阔的应用前景。现在研究的聚合物基体可以分为线性聚合物、交联聚合物、梳形聚合物等类别。交联型聚合物电解质通常具有互穿网络或半互穿网络结构，在获得高离子电导率的同时兼具良好的机械强度和热稳定性。近年来，人们不断研究交联型聚合物电解质在锂电池中的应用。郑哲楠等人在 CN201610270636.7 中提出将苯乙烯/异戊二烯/丙烯酸甲酯嵌段共聚物溶于易挥发有机溶剂中，烘干成膜，再将该薄膜浸泡在含有热引发剂的电解液中，得到可热交联的聚合物电解质膜。但其电解质的制作工艺需经过成膜、浸泡、交联的复杂流程。刘晋等在 CN201310461486.4 中公开了一种以交联聚氧乙烯醚的全固态电解质材料，组装的电池具有高温循环稳定性好、充放电比容量高、保持率好的特点。但其室温电导率低，需在高温条件下才能稳定循环。

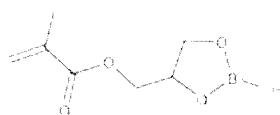
发明内容

本发明提供了一种含硼酸酯交联剂的聚合物电解质的制备方法，同时提供了采用该聚合物电解质的半固态聚合物二次电池及制备方法，本发明的方案如

下。

一种聚合物电解质的制备方法，包括以下步骤：

(I) 在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下，将具有式 1 所示结构的环状硼酸酯交联剂、聚合物单体、碱金属盐和改性剂混合后，向其中加入自由基引发剂化合物得到预聚合溶液；



式 1

其中，R 为丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯中的一种化合物的残基；所述聚合物单体为聚乙二醇丙烯酸酯类有机物、甲基丙烯酸酯类有机物、碳酸烯酯类有机物或丙烯酸酯类有机物中的一种或多种；所述改性剂为碳酸酯类有机溶剂、醚类有机溶剂、腈类有机溶剂、氟代碳酸酯类有机溶剂、氟代醚类有机溶剂、氟代腈类有机溶剂、碳原子数小于 6 的有机酸酯、取代氧基烷烃类有机物、丙烷磺内酯、乙烯亚硫酸酯、氟代苯、二甲基亚砷或环丁砷中的一种或多种；所述金属盐为碱金属、镁盐、锌盐或铝盐中的一种或多种。

(II) 在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下，将第 I 步制得的预聚合溶液于 25~150℃条件下进行聚合反应 0.1~48h 得到聚合物电解质。为方便使用，一般将预聚合溶液覆于多孔支撑材料上再进行热聚合，形成聚合物电解质膜。

所述的金属盐一般为现有技术中锂离子二次电池中的电解质中的锂盐，如高氯酸锂、六氟磷酸锂、二草酸硼酸锂、六氟砷酸锂、四氟硼酸锂、草酸二氟硼酸锂、三氟甲基磺酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂和双氟磺酰亚胺锂中的一种或多种。该条件下制得的聚合物电解质适用于目前最广泛使用的锂二次电池的

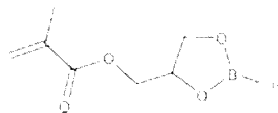
电解质。其他金属盐为现有如钠电池、锌电池、镁电池、中所使用电解质中的相应的金属盐，如六氟磷酸钠、高氯酸钠等、硫酸锌、硫酸镁、氢氧化钾等

实验发现，当环状硼酸酯交联剂、聚合物单体、金属盐、改性剂和自由基引发剂的质量比为（1~30）：（1~30）：（0.02~30）：（10~90）：（0.002~5）时，聚合物电解质性能更佳。

一种半固态聚合物电池，包括正极、电解质、隔膜和负极，其中电解质为采用上述方法制备得到的聚合物电解质。

一种半固态聚合物电池的制备方法，包括以下步骤：

（I）在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下，将具有式 1 所示结构的环状硼酸酯交联剂、聚合物单体、碱金属盐和改性剂混合后，向其中加入自由基引发剂化合物得到预聚合溶液；



式 1

其中，R 为丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯中的一种化合物的残基；所述聚合物单体为聚乙二醇丙烯酸酯类有机物、甲基丙烯酸酯类有机物、碳酸烯酯类有机物或丙烯酸酯类有机物中的一种或多种；所述改性剂为碳酸酯类有机溶剂、醚类有机溶剂、腈类有机溶剂、氟代碳酸酯类有机溶剂、氟代醚类有机溶剂、氟代腈类有机溶剂、碳原子数小于 6 的有机酸酯、取代氧基烷烃类有机物、丙烷磺内酯、乙烯亚硫酸酯、氟代苯、二甲基亚砷或环丁砷中的一种或多种；所述金属盐为碱金属、镁盐或锌盐中的一种或多种。

（II）在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下，将预聚合溶液、隔离膜、

正极和负极组装成电池，密封后，再于 25~150℃条件下热处理 0.1~48h 得到半固聚合物二次电池。

当环状硼酸酯交联剂、聚合物单体、金属盐、改性剂和自由基引发剂的质量比为 (1~30) : (1~30) : (0.02~30) : (10~90) : (0.002~5) 时，由于电解质性能较佳，聚合物二次电池的性能也较优。

所述的金属盐一般为现有技术中锂离子二次电池中的电解质中的锂盐，如高氯酸锂、六氟磷酸锂、二草酸硼酸锂、六氟砷酸锂、四氟硼酸锂、草酸二氟硼酸锂、三氟甲基磺酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂和双氟磺酰亚胺锂中的一种或多种。该条件下制得的聚合物电解质适用于目前最广泛使用的锂二次电池的电解质。其他金属盐为现有如钠电池、锌电池、镁电池、中所使用电解质中的相应的金属盐，如六氟磷酸钠、高氯酸钠等、硫酸锌、硫酸镁、氢氧化钾等。

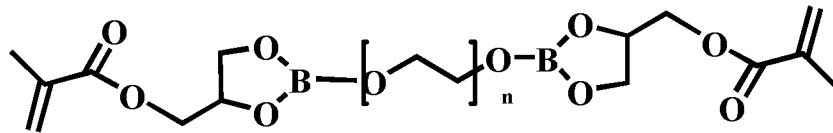
与现有技术相比，本发明具有以下优点：

- 1、 本发明中采用硼酸酯作交联剂，原位聚合制备工艺，不仅工艺流程简单，易于规模化，并且可使得聚合物电解质与电极之间界面电阻小、兼容性好。
- 2、 本发明中采用硼酸酯交联剂制备的聚合物电解质，在保证电导率和迁移数高的同时具有较好的机械性能。以高孔隙率 PP 膜为支撑膜的硼酸酯交联聚合物电解质的拉伸强度为 50~60MPa、断裂伸长率为 60%~70%，而拉伸强度则为 40~50MPa、断裂伸长率为 50%~60%。
- 3、 本发明中采用硼酸酯交联剂制备的聚合物电解质，金属盐的离解率高，从而能获得较高的电导率和迁移数，用该聚合物电解质组装的电池具有良好的稳定性和倍率性能。

具体实施方式

实施例 1

由含甲基丙烯酸单甘油酯与硼酸三甲酯按照化学计量比 1:1 反应制得, 然后加入两端为羟基的聚氧乙稀醇进行桥联, 搅拌反应 18h; 干燥脱除溶剂, 经柱层析, 得到硼酸酯交联剂结构式为

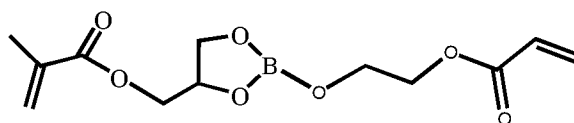


在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下, 采用上述结构的硼酸酯交联剂、聚乙二醇二丙烯酸酯的聚合物单体、六氟磷酸锂、碳酸乙烯酯改性剂和偶氮二异丁腈引发剂混合得到预聚合溶液, 其中上述物质的质量之比为 20:10:10:59:1, 在 70 °C 下, 在聚丙烯隔膜材料原位聚合 1h 可得到聚合物电解质膜。经测试, 该电解质膜室温下电导率为 $3.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 电化学窗口为 5.0V。

在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下, 将聚丙烯隔膜、磷酸铁锂正极和锂金属负极装配入壳体后, 向其中注入上述预聚合溶液后封装。于 70 °C 下, 聚合 1h 制得半固态二次锂电池。经测试, 该半固态聚合物 LiFePO_4 电池, 室温下 0.5C 充放电比容量可以达到 147mAh/g, 循环 100 圈后容量基本保持不变。

实施例 2

由含甲基丙烯酸单甘油酯与硼酸三甲酯按照化学计量比 1:1 反应制得, 然后加入聚乙醇丙烯酸酯进行反应, 搅拌反应 18h; 干燥脱除溶剂, 经柱层析, 得到的硼酸酯交联剂结构式为



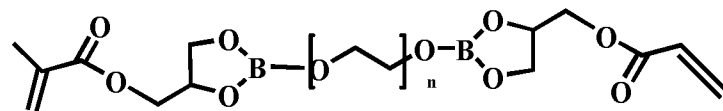
在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下, 采用上述结构的硼酸酯交联剂、聚乙二醇二丙烯酸酯的聚合物单体、双三氟甲基磺酰亚胺锂、碳酸丙烯酯

改性剂和偶氮二异庚腈引发剂混合得到预聚合溶液，其中上述物质的质量之比为 20:10:20:49.5:0.5，在 60 °C 下，在纤维素无纺膜材料原位聚合 10h 可得到聚合物电解质膜。经测试，该电解质膜室温下电导率为 $1.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ ，电化学窗口为 5.2V。

在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下，将纤维素无纺膜、磷酸铁锂正极和锂金属负极装配入壳体后，向其中注入上述预聚合溶液后封装。于 60 °C 下，聚合 10h 制得半固态二次锂电池。经测试，该半固态聚合物 LiFePO_4 电池，室温下 0.5C 充放电比容量可以达到 142mAh/g，循环 100 圈后容量基本保持不变。

实施例 3

由含甲基丙烯酸单甘油酯与硼酸三甲酯按照化学计量比 1:1 反应制得，然后加入聚乙烯醇丙烯酸酯进行反应，搅拌反应 10h；干燥脱除乙腈，经柱层析得到的硼酸酯交联剂结构式为



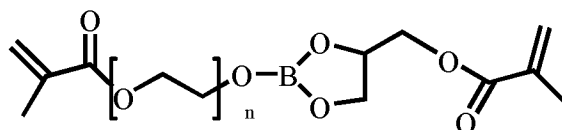
在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下，采用上述结构的硼酸酯交联剂、甲基丙烯酸异辛酯的聚合物单体、草酸二氟硼酸锂、四乙二醇二甲醚改性剂和异过氧化环己酮引发剂混合得到预聚合溶液，其中上述物质的质量之比为 10:5:5:79.5:0.5，在 50 °C 下，在玻璃纤维上原位聚合 15h 可得到聚合物电解质膜。经测试，该电解质膜室温下电导率为 $2.8 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ ，电化学窗口为 4.9V。

在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下，将玻璃纤维、磷酸铁锂正极和锂金属负极装配入壳体后，向其中注入上述预聚合溶液后封装。于 50 °C 下，聚合 15h 制得半固态二次锂电池。经测试，该半固态聚合物 LiFePO_4 电池，室温

下 0.5C 充放电比容量可以达到 143mAh/g, 循环 100 圈后容量基本保持不变。

实施例 4

由含甲基丙烯酸单甘油酯与硼酸三甲酯按照化学计量比 1:1 反应制得, 然后加入聚乙烯醇甲基丙烯酸酯进行反应, 搅拌反应 24h; 干燥脱除乙腈, 经柱层析, 得到的硼酸酯交联剂结构式为

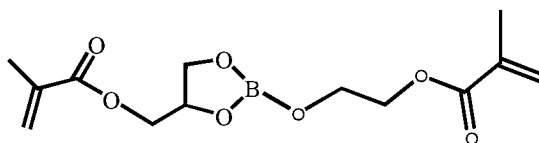


在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下, 采用上述结构的硼酸酯交联剂、甲基丙烯酸乙酯的聚合物单体、六氟磷酸钠、丁酸甲酯改性剂和叔丁基过氧化氢引发剂混合得到预聚合溶液, 其中上述物质的质量之比为 10:5:5:79.8:0.2, 在 90 °C 下, 在醋酸纤维素多孔膜上原位聚合 5h 可得到聚合物电解质膜。经测试, 该电解质膜室温下电导率为 $8.1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$, 电化学窗口为 4.9V。

在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下, 将醋酸纤维素多孔膜、磷酸钒钠正极和钠金属负极装配入壳体后, 向其中注入上述预聚合溶液后封装。于 90 °C 下, 聚合 5h 制得半固态聚合物钠电池。

实施例 5

由含甲基丙烯酸单甘油酯与硼酸三甲酯按照化学计量比 1:1 反应制得, 然后加入甲基丙烯酸羟乙酯进行反应, 搅拌反应 8h; 干燥脱除溶液, 经柱层析, 得到的硼酸酯交联剂结构式为

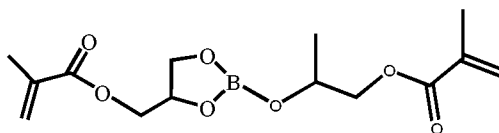


在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下,采用上述结构的硼酸酯交联剂、丙烯酸羟乙酯的聚合物单体、硫酸锌、丙烷磺内酯改性剂和过氧化二苯甲酰引发剂混合得到预聚合溶液,其中上述物质的质量之比为 10:5:5:78:2,在 110℃下,在聚丙烯隔膜上原位聚合 0.5h 可得到聚合物电解质膜。经测试,该电解质膜室温下电导率为 $7.5 \times 10^{-4} \text{S/cm}$,电化学窗口为 4.85V。

在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下,将聚丙烯隔膜、锰酸钠、钠金属负极装配入壳体后,向其中注入上述预聚合溶液后封装。于 110℃下,聚合 0.5h 制得半固态聚合物钠电池。

实施例 6

由含甲基丙烯酸单甘油酯与硼酸三甲酯按照化学计量比 1:1 反应制得,然后加入甲基丙烯酸羟丙酯进行反应,搅拌反应 12h;干燥脱除乙腈,经柱层析,得到的硼酸酯交联剂结构式为



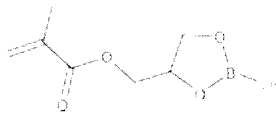
在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下,采用上述结构的硼酸酯交联剂、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯的聚合物单体、双氟磺酰亚胺钾、二甲醚和过氧化二碳酸二异丙酯引发剂混合得到预聚合溶液,其中上述物质的质量之比为 15:10:5:69:1,在 55℃下,在聚丙烯隔膜上原位聚合 15h 可得到聚合物电解质膜。经测试,该电解质膜室温下电导率为 $9.2 \times 10^{-4} \text{S/cm}$,电化学窗口为 5.1V。

在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下,将聚丙烯隔膜、钒酸钾正极和钾钠合金的负极装配入壳体后,向其中注入上述预聚合溶液后封装。于 55℃下,聚合 15h 制得半固态聚合物钾电池。

权利要求书

1、一种聚合物电解质的制备方法，其特征在于：包括以下步骤，

(I) 在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下，将具有式 1 所示结构的环状硼酸酯交联剂、聚合物单体、金属盐和改性剂混合后，向其中加入自由基引发剂化合物得到预聚合溶液；



式 1

其中，R 为丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯中的一种化合物的残基；所述聚合物单体为聚乙二醇丙烯酸酯类有机物、甲基丙烯酸酯类有机物、碳酸烯酯类有机物或丙烯酸酯类有机物中的一种或多种；所述改性剂为碳酸酯类有机溶剂、醚类有机溶剂、腈类有机溶剂、氟代碳酸酯类有机溶剂、氟代醚类有机溶剂、氟代腈类有机溶剂、碳原子数小于 6 的有机酸酯、取代氧基烷烃类有机物、丙烷磺内酯、乙烯亚硫酸酯、氟代苯、二甲基亚砷或环丁砷中的一种或多种；所述金属盐为碱金属、镁盐或锌盐中的一种或多种。

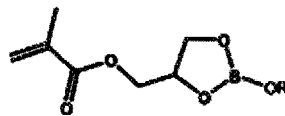
(II) 在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下，将第 I 步制得的预聚合溶液于 25~150℃条件下进行聚合反应 0.1~48h 得到聚合物电解质。

2、如权利要求 1 所述的聚合物电解质的制备方法，其特征在于：环状硼酸酯交联剂、聚合物单体、金属盐、改性剂和自由基引发剂的质量比为(1~30):(1~30):(0.02~30):(10~90):(0.002~5)。

3、一种聚合物电池，包括正极、电解质、隔膜和负极，其特征在于：所述电解质为权利要求 1 或 2 所述的方法制备得到的聚合物电解质。

4、一种聚合物电池的制备方法，其特征在于：包括以下步骤，

（I）在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下，将具有式 1 所示结构的环状硼酸酯交联剂、聚合物单体、碱金属盐和改性剂混合后，向其中加入自由基引发剂化合物得到预聚合溶液；



式 1

其中，R 为丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯中的一种化合物的残基；所述聚合物单体为聚乙二醇丙烯酸酯类有机物、甲基丙烯酸酯类有机物、碳酸烯酯类有机物或丙烯酸酯类有机物中的一种或多种；所述改性剂为碳酸酯类有机溶剂、醚类有机溶剂、腈类有机溶剂、氟代碳酸酯类有机溶剂、氟代醚类有机溶剂、氟代腈类有机溶剂、碳原子数小于 6 的有机酸酯、取代氧基烷烃类有机物、丙烷磺内酯、乙烯亚硫酸酯、氟代苯、二甲基亚砷或环丁砷中的一种或多种；所述金属盐为碱金属、镁盐或锌盐中的一种或多种。

（II）在水和氧含量均小于 1ppm 的氩气保护气氛下，将预聚合溶液、隔离膜、正极和负极组装成电池，密封后，再于 25~150℃ 条件下热处理 0.1~48h 得到聚合物二次电池。

5、如权利要求 4 所述的聚合物电池的制备方法，其特征在于：环状硼酸酯交联剂、聚合物单体、金属盐、改性剂和自由基引发剂的质量比为 (1~30):(1~30):(0.02~30):(10~90):(0.002~5)。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/090625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F 230/06(2006.01)i; C08F 222/20(2006.01)i; C08F 220/18(2006.01)i; C08F 220/20(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0565(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) C08F230/-; C08F222/-; C08F220/-; H01M10/- 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) CNPAT, CA, CNKI, WPI, EPODOC: 电解质, 电池, 硼酸酯, 硼酸三甲酯, 丙烯酸, 碳酸烯酯, 碱金属, 锂, 钠, 钾, 镁, 锌, electrolyte, battery, borate, trimethoxyborine, acrylate, acrylic, alkenyl carbonate, alkali metal, lithium, sodium, potassium, magnesium, zinc																	
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 109575187 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 05 April 2019 (2019-04-05) description, paragraphs 0004-0022</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106432608 A (FUDAN UNIVERSITY) 22 February 2017 (2017-02-22) description, paragraphs 0003-0019</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20170137279 A (SEOUL NAT. UNIV. R&DB. FOUNDATION) 13 December 2017 (2017-12-13) description, paragraphs 0008-0048</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>ZHANG, Jinfang et al. "A Star-Shaped Solid Composite Electrolyte Containing Multifunctional Moieties with Enhanced Electrochemical Properties for All Solid-State Lithium Batteries" <i>Journal of Membrane Science</i>, Vol. vol. 552, 31 January 2018 (2018-01-31), ISSN: 0376-7388, abstract, and Scheme 1</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	PX	CN 109575187 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 05 April 2019 (2019-04-05) description, paragraphs 0004-0022	1-5	A	CN 106432608 A (FUDAN UNIVERSITY) 22 February 2017 (2017-02-22) description, paragraphs 0003-0019	1-5	A	KR 20170137279 A (SEOUL NAT. UNIV. R&DB. FOUNDATION) 13 December 2017 (2017-12-13) description, paragraphs 0008-0048	1-5	A	ZHANG, Jinfang et al. "A Star-Shaped Solid Composite Electrolyte Containing Multifunctional Moieties with Enhanced Electrochemical Properties for All Solid-State Lithium Batteries" <i>Journal of Membrane Science</i> , Vol. vol. 552, 31 January 2018 (2018-01-31), ISSN: 0376-7388, abstract, and Scheme 1	1-5
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
PX	CN 109575187 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 05 April 2019 (2019-04-05) description, paragraphs 0004-0022	1-5															
A	CN 106432608 A (FUDAN UNIVERSITY) 22 February 2017 (2017-02-22) description, paragraphs 0003-0019	1-5															
A	KR 20170137279 A (SEOUL NAT. UNIV. R&DB. FOUNDATION) 13 December 2017 (2017-12-13) description, paragraphs 0008-0048	1-5															
A	ZHANG, Jinfang et al. "A Star-Shaped Solid Composite Electrolyte Containing Multifunctional Moieties with Enhanced Electrochemical Properties for All Solid-State Lithium Batteries" <i>Journal of Membrane Science</i> , Vol. vol. 552, 31 January 2018 (2018-01-31), ISSN: 0376-7388, abstract, and Scheme 1	1-5															
☐ 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 05 August 2019		Date of mailing of the international search report 29 August 2019															
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration 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/CN2019/090625

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	109575187	A	05 April 2019	None	
CN	106432608	A	22 February 2017	None	
KR	20170137279	A	13 December 2017	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/090625

A. 主题的分类 C08F 230/06(2006.01)i; C08F 222/20(2006.01)i; C08F 220/18(2006.01)i; C08F 220/20(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0565(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) C08F230/-; C08F222/-; C08F220/-; H01M10/- 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)) CNPAT, CA, CNKI, WPI, EPDOC: 电解质, 电池, 硼酸酯, 硼酸三甲酯, 丙烯酸, 碳酸烯酯, 碱金属, 锂, 钠, 钾, 镁, 锌, electrolyte, battery, borate, trimethoxyborine, acrylate, acrylic, alkenyl carbonate, alkali metal, lithium, sodium, potassium, magnesium, zinc																	
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>PX</td> <td>CN 109575187 A (中南大学) 2019年 4月 5日 (2019 - 04 - 05) 说明书第0004-0022段</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106432608 A (复旦大学) 2017年 2月 22日 (2017 - 02 - 22) 说明书第0003-0019段</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20170137279 A (SEOUL NAT. UNIV. R&DB. FOUNDATION) 2017年 12月 13日 (2017 - 12 - 13) 说明书第0008-0048段</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>Jinfang Zhang et al. "A star-shaped solid composite electrolyte containing multifunctional moieties with enhanced electrochemical properties for all solid-state lithium batteries" Journal of Membrane Science, 第552卷, 2018年 1月 31日 (2018 - 01 - 31), ISSN: 0376-7388, 摘要和Scheme 1</td> <td>1-5</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	PX	CN 109575187 A (中南大学) 2019年 4月 5日 (2019 - 04 - 05) 说明书第0004-0022段	1-5	A	CN 106432608 A (复旦大学) 2017年 2月 22日 (2017 - 02 - 22) 说明书第0003-0019段	1-5	A	KR 20170137279 A (SEOUL NAT. UNIV. R&DB. FOUNDATION) 2017年 12月 13日 (2017 - 12 - 13) 说明书第0008-0048段	1-5	A	Jinfang Zhang et al. "A star-shaped solid composite electrolyte containing multifunctional moieties with enhanced electrochemical properties for all solid-state lithium batteries" Journal of Membrane Science, 第552卷, 2018年 1月 31日 (2018 - 01 - 31), ISSN: 0376-7388, 摘要和Scheme 1	1-5
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
PX	CN 109575187 A (中南大学) 2019年 4月 5日 (2019 - 04 - 05) 说明书第0004-0022段	1-5															
A	CN 106432608 A (复旦大学) 2017年 2月 22日 (2017 - 02 - 22) 说明书第0003-0019段	1-5															
A	KR 20170137279 A (SEOUL NAT. UNIV. R&DB. FOUNDATION) 2017年 12月 13日 (2017 - 12 - 13) 说明书第0008-0048段	1-5															
A	Jinfang Zhang et al. "A star-shaped solid composite electrolyte containing multifunctional moieties with enhanced electrochemical properties for all solid-state lithium batteries" Journal of Membrane Science, 第552卷, 2018年 1月 31日 (2018 - 01 - 31), ISSN: 0376-7388, 摘要和Scheme 1	1-5															
☐ 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 2019年 8月 5日		国际检索报告邮寄日期 2019年 8月 29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 王正伟 电话号码 86-(10)-53962284															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/090625

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	109575187	A	2019年 4月 5日	无	
CN	106432608	A	2017年 2月 22日	无	
KR	20170137279	A	2017年 12月 13日	无	