

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2023-508451
(P2023-508451A)

(43)公表日 令和5年3月2日(2023.3.2)

(51)Int.Cl.

H O 1 M 10/0565 (2010.01)
H O 1 M 10/052 (2010.01)

F I

H O 1 M 10/0565
H O 1 M 10/052

テーマコード(参考)

5 H O 2 9

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21)出願番号	特願2022-539305(P2022-539305)	(71)出願人	517353747
(86)(22)出願日	令和2年2月12日(2020.2.12)		中国科学院青島生物能源与過程研究所
(85)翻訳文提出日	令和4年8月20日(2022.8.20)		中華人民共和国 266101 山東省青島市▲ロウ▼山区松嶺路189号
(86)国際出願番号	PCT/CN2020/074805	(74)代理人	100205936
(87)国際公開番号	W02021/128539		弁理士 崔 海龍
(87)国際公開日	令和3年7月1日(2021.7.1)	(74)代理人	100132805
(31)優先権主張番号	201911357076.9		弁理士 河合 貴之
(32)優先日	令和1年12月25日(2019.12.25)	(72)発明者	崔 光磊
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)		中華人民共和国, 266101, 山東省青島市▲ロウ▼山区松嶺路189号
		(72)発明者	張 建軍
			中華人民共和国, 266101, 山東省青島市▲ロウ▼山区松嶺路189号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質およびその使用

(57)【要約】

本発明は、全固体ポリマー電解質に関し、具体的には、インサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質および全固体リチウム二次電池の製造におけるその使用に関する。全固体ポリマー電解質は、多孔質支持材上でトリオキサン系モノマー、添加剤およびリチウム塩を触媒によりインサイチュ開環重合を開始させることにより調製され、その厚さが $10\mu\text{m}-800\mu\text{m}$ 、室温でのイオン伝導率が $4\times 10^{-5}\text{S}/\text{cm}-8\times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 、電気化学窓が 4.2V 以上である。本発明の全固体ポリマー電解質は、調製されやすく位、成形が簡単で、機械的特性に優れ、室温イオン伝導率が高いとともに、この全固体ポリマー電解質は、リチウムの樹枝状結晶の成長を効果的に抑制でき、電圧が比較的高い正極材料と適合することができ、界面安定性、長サイクル特性およびエネルギー密度を効果的に向上させることができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質であって、

前記全固体ポリマー電解質は、触媒によりトリオキサン系モノマーと、添加剤と、リチウム塩とを多孔質支持材上でインサイチュ開環重合させることで調製され、厚さが $10\ \mu\text{m}$ – $800\ \mu\text{m}$ であり、室温でのイオン伝導率が $4 \times 10^{-5}\ \text{S}/\text{cm}$ – $8 \times 10^{-3}\ \text{S}/\text{cm}$ であり、電気化学窓が $4.2\ \text{V}$ 以上であることを特徴とする、インサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質。

【請求項 2】

前記ポリオキシメチレン系ポリマーの電解質中における質量百分率は、 20% – 40% であり、

リチウム塩のポリマー電解質中における質量百分率は、 5% – 20% であり、

添加剤のポリマー電解質中における質量百分率は、 5% – 25% であり、

多孔質支持材のポリマー電解質中における質量百分率は、 50% – 60% であることを特徴とする、請求項 1 に記載のインサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質。

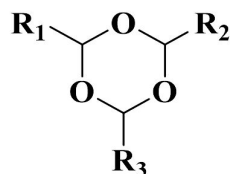
【請求項 3】

前記触媒のポリマー電解質中における質量百分率は、 0% – 5% であることを特徴とする、請求項 1 に記載のインサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質。

【請求項 4】

前記ポリオキシメチレン系ポリマー中のトリオキサン系モノマーは、一般式 1 で表される構造を有し、

【化 1】



一般式 1

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、同じでもよく異なってもよく、それぞれ独立して $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ および C_xH_{2x+1} から選択され、ここで、 x の範囲は $1 - 5$ であり、

前記リチウム塩は、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ジオキソジフルオロリン酸リチウム、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド、ホウ酸ジフルオロシウ酸リチウムのうちの 1 種または複数種であり、

前記添加剤の一般式は、 $NC-(CH_2)_y-CN$ であり、ここで、 y の範囲は、 $1 - 16$ であり、

前記触媒は、ホウ酸ジフルオロシウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ジオキソジフルオロリン酸リチウム、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素エーテル、五フッ化リン、五塩化ニオブ、四塩化チタン、塩化亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸アルミニウム、塩化ビスマス、過塩素酸、チロシン、ホウ酸、酢酸のうちの 1 種または複数種であり、

前記多孔質支持材は、ポリエチレンセパレーター、ポリプロピレンセパレーター、ナイロン不織布膜、海藻繊維不織布膜、セルロース不織布膜、細菌セルロース、ガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート薄膜、ポリイミド不織布膜、ポリアミド膜、スパンデックス膜

、アラミド膜のうちの1種または複数種であることを特徴とする、請求項2又は3に記載のインサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質。

【請求項5】

前記リチウム塩がホウ酸ジフルオロシウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ジオキソジフルオロリン酸リチウムのうちの1種または複数種である場合、触媒の使用量は0%であることを特徴とする、請求項4に記載のインサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質。

【請求項6】

請求項1に記載のインサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質の調製方法であって、

前記比率でトリオキサン系モノマーと添加剤を均一に混合した後、リチウム塩および触媒を加え、均一に攪拌するステップa)と、

均一に混合した混合物を多孔質支持材上に滴下し、完全に浸潤させるステップb)と、混合物が浸潤した前記多孔質支持材を40℃-110℃で0.05h-100h加熱し、混合物をインサイチュ開環重合させ、ポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質を得るステップc)と、

を含むことを特徴とする、調製方法。

【請求項7】

前記ステップa)において、40-110℃の条件下でトリオキサン系モノマーおよび添加剤を0.1h-10h攪拌し、均一に混合した後、リチウム塩および触媒を加え、40-100℃の条件下で0.01h-10h攪拌して均一に混合し、混合物を得ることを特徴とする、請求項6に記載の調製方法。

【請求項8】

全固体リチウム二次電池（全固体リチウムイオン電池、全固体リチウム金属電池、全固体リチウム硫黄電池）における、請求項1に記載のインサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質の使用。

【請求項9】

正極と、負極とを含む全固体リチウム二次電池であって、正極と負極の間は請求項1に記載の全固体ポリマー電解質であることを特徴とする、全固体リチウム二次電池。

【請求項10】

混合物が浸潤した多孔質支持材を正極と負極の間に置き、40℃-110℃で0.05h-100h加熱して混合物をインサイチュ開環重合させ、ポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質を取得し、前記混合物は、トリオキサン系モノマーと添加剤を均一に混合した後、リチウム塩および触媒を加えて攪拌し、均一に混合したものであることを特徴とする、請求項9に記載の全固体リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全固体ポリマー電解質に関し、具体的には、インサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質および全固体リチウム二次電池を製造におけるその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

電気自動車やモバイルスマートデバイスなどのアプリケーションシナリオで使用されるリチウム電池は、長い航続距離、高出力の充放電、および長い待機時間の要求を満たす必要があるに加え、安全性能も非常に重要である。現在、液体電解質ベースのリチウム電池を乱用したり、短絡させたり、極端な作業条件で使用したりすると、正極と負極の接触により電池内部で大量の熱が放出され、発火し、ひいては有機電解液が放出され、火災や爆発などの重大な安全上の問題を引き起こし、ユーザーの安全と体験を大きく脅かしている。

そのため、液体電解質をベースとするリチウム電池は、実現が困難であることは明らかであるが、より広範な応用を実現するために、安全性能の面で早急に改善する必要がある。現在最も安全と考えられている米国のテスラ車でさえ、複雑なバッテリー管理システムや安全対策を採用しているにもかかわらず、わずか数年で電気自動車の火災や爆発などの事故が多発している。また、有機電解液には、以下の問題もある。電気化学窓に限りがあり、金属リチウム負極と新しく開発された高電圧正極材料との適合性が低い。キャリアはリチウムイオンだけではなく、大電流が流れるとイオン濃度勾配（濃度分極）により電池の内部抵抗が急激に増加し、電池の性能が低下する。動作温度に限りがある（安全動作温度は $0^{\circ}\text{C}-40^{\circ}\text{C}$ である）。負極材料と反応して固体電解質界面（SEI）層を生成するため、活性リチウムと電解質が継続的に消耗され、電池容量が低下し続ける。有機液体電解質の代わりに固体電解質を使用することにより、上記の問題を根本的に解決できると期待される。このようにして形成されたりチウム電池は、固体リチウム電池と呼ばれる。

10

【0003】

固体リチウム二次電池の分類には、固体電解質に応じて2種類ある。一つは固体ポリマー電解質からなるリチウム電池であり、固体ポリマーリチウム電池とも呼ばれる。もう一つは、無機固体電解質からなるリチウム電池であり、無機固体リチウム電池とも呼ばれる。ポリマー電解質において、ポリマー基体材料は、主にポリエチレンオキサイド、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニリデンなどを含む。開示されたポリマー電解質の例は以下の通りである。US4792504には、ポリエチレングリコールジメタクリレート／ポリエチレンオキサイドを含むポリマー電解質が開示されており、しかし、その機械的特性が高くない。CN200710144760には、ポリエチレンオキシドに超微粉フィラーが添加されたポリマー電解質が開示されており、その機械的特性が良好であるが、イオン導電率が高くない。CN1428363Aには、ナノポアポリマー電解質膜が開示されており、良好な充放電特性およびサイクル特性を有する。前記2つの特許に開示されたポリマー電解質膜は、特性が良好であるが、ゲルポリマー電解質である。CN105826603Aには、インサイチュ重合によるビニレンカーボネート系固体ポリマー電解質およびその使用が開示されており、良好な機械的特性を有するが、この固体ポリマー電解質は、室温でのイオン伝導率が低く、室温で動作することができない。

20

【0004】

ポリエチレンオキシド（PEO）／リチウム塩電解質は、固体ポリマーリチウム電池で使用されているが、実用的な観点から解決すべき多くの問題がまだある。線状およびグラフト化ポリマーの機械的特性は低く、独立した自己支持性ポリマーフィルムを製造することが困難である。ネットワークポリマーのイオン伝導率が低すぎるため、このタイプのポリマー固体電解質は、高温または低電流条件下での動作にのみ適しており、室温で実際に適用することは困難である。電気化学窓が狭く、高電圧の正極材料と適合しにくく、固体リチウム電池のエネルギー密度が低い。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、インサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質およびその全固体リチウム二次電池の製造における使用を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の目的を達成するために、本発明は以下の技術的手段を採用する。

インサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質であって、前記全固体ポリマー電解質は、触媒によりトリオキサン系モノマーと、添加剤と、リチウム塩とを多孔質支持材上でインサイチュ開環重合させることで調製され、厚さが $10\mu\text{m}-800\mu\text{m}$ であり、室温でのイオン伝導率が $4\times 10^{-5}\text{S}/\text{cm}-8\times 10^{-}$

50

$^3\text{S}/\text{cm}$ であり、電気化学窓が4.2 V以上であるインサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質。

【0007】

前記ポリオキシメチレン系ポリマーの電解質中における質量百分率は、20%–40%であり、リチウム塩のポリマー電解質中における質量百分率は、5%–20%であり、添加剤のポリマー電解質中における質量百分率は、5–25%であり、多孔質支持材のポリマー電解質中における質量百分率は、50%–60%である。

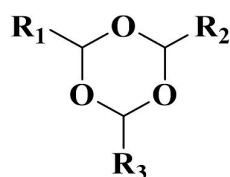
【0008】

前記触媒のポリマー電解質中における質量百分率は、0%–5%である。

【0009】

前記ポリオキシメチレン系ポリマー中のトリオキサン系モノマーは、一般式1で表される構造を有し、

【化1】



一般式1

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、同じでもよく異なってもよく、それぞれ独立して $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ および $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ から選択され、ここで、 x の範囲は1–5であり、

前記リチウム塩は、ビス（オキサト）ホウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ジオキソジフルオロリン酸リチウム、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド、ホウ酸ジフルオロシウ酸リチウムのうちの1種または複数種であり、

前記添加剤の一般式は、 $\text{NC}-(\text{CH}_2)_y-\text{CN}$ であり、ここで、 y の範囲は、1–16であり、

前記触媒は、ホウ酸ジフルオロシウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ジオキソジフルオロリン酸リチウム、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素エーテル、五フッ化リン、五塩化ニオブ、四塩化チタン、塩化亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸アルミニウム、塩化ビスマス、過塩素酸、チロシン、ホウ酸、酢酸のうちの1種または複数種であり、

前記多孔質支持材は、ポリエチレンセパレーター、ポリプロピレンセパレーター、ナイロン不織布膜、海藻繊維不織布膜、セルロース不織布膜、細菌セルロース、ガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート薄膜、ポリイミド不織布膜、ポリアミド膜、スパンデックス膜、アラミド膜のうちの1種または複数種である。

【0010】

前記リチウム塩がホウ酸ジフルオロシウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ジオキソジフルオロリン酸リチウムのうちの1種または複数種である場合、触媒の使用量は0%である。この場合、添加されるリチウム塩は、触媒として作用することもできる。

【0011】

インサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質の調製方法であって、

前記比率でトリオキサン系モノマーと添加剤を均一に混合した後、リチウム塩および触媒を加え、均一に攪拌するステップa)と、

均一に混合した混合物を多孔質支持材上に滴下し、完全に浸潤させるステップb)と、

混合物が浸潤した前記多孔質支持材を $40^{\circ}\text{C} - 110^{\circ}\text{C}$ で $0.05\text{ h} - 100\text{ h}$ 加熱し、混合物をインサイチュ開環重合させ、ポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質を得るステップ c) と、を含む調製方法。

【0012】

前記ステップ a) において、 $40 - 110^{\circ}\text{C}$ の条件下でトリオキサン系モノマーおよび添加剤を $0.1\text{ h} - 10\text{ h}$ 攪拌し、均一に混合した後、リチウム塩および触媒を加え、 $40 - 100^{\circ}\text{C}$ の条件下で $0.01\text{ h} - 10\text{ h}$ 攪拌して均一に混合し、混合物を得る。

【0013】

全固体リチウム二次電池（全固体リチウムイオン電池、全固体リチウム金属電池、全固体リチウム硫黄電池）における、インサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質の使用。

【0014】

正極と、負極とを含む全固体リチウム二次電池であって、正極と負極の間は全固体ポリマー電解質である。

【0015】

混合物が浸潤した多孔質支持材を正極と負極の間に置き、 $40^{\circ}\text{C} - 110^{\circ}\text{C}$ で $0.05\text{ h} - 100\text{ h}$ 加熱して混合物をインサイチュ開環重合させ、ポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質を取得し、前記混合物は、トリオキサン系モノマーと添加剤を均一に混合した後、リチウム塩および触媒を加えて攪拌し、均一に混合したものである。

【発明の効果】

【0016】

本発明は以下の利点を有する。

本発明の固体ポリマー電解質は、トリオキサン系モノマーおよびニトリル系モノマーから室温深共晶前駆体を形成し、インサイチュ重合により調製される。この前駆体は、リチウム塩に対して良好な溶解性を有する。インサイチュ開環重合により調製されるポリトリオキサン系全固体ポリマー電解質は、特定種類のリチウム塩を採用する場合、触媒を添加しなくてもよく、リチウム塩は重合を開始させるための触媒として作用することができる。触媒をさらに添加してさらに重合させてもよい。本発明は、方法が簡単で、かかる時間が短く、優れた室温イオン伝導率および高電気化学窓を有する。

【0017】

本発明の固体ポリマー電解質は、容易に調製され、成形が簡単であり、厚さが $10\text{ }\mu\text{m} - 800\text{ }\mu\text{m}$ 、室温でのイオン伝導率が $4 \times 10^{-5}\text{ S/cm} - 8 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 、電気化学窓が 4.2 V 以上である。また、この固体電解質は、負極であるリチウムの樹枝状結晶の成長を効果的に抑制し、界面安定性および長サイクル特性を向上できる。本発明の全固体ポリマー電解質は、機械的特性が良好で、室温イオン伝導率が高く、電圧が比較的高い正極材料と併用することにより、界面安定性、長サイクル特性およびエネルギー密度が効果的に向上される。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の実施例1で提供されるインサイチュ開環重合により調製されるポリトリオキサン系全固体ポリマー電解質をデジタル写真である。

【図2】本発明の実施例2で提供されるインサイチュ開環重合により調製されるポリトリオキサン系全固体ポリマー電解質の重合前後のデジタル写真である。

【図3】本発明の実施例2で提供されるポリトリオキサン系全固体ポリマー電解質により組み立てられたリン酸鉄リチウム／リチウム金属電池の長サイクル曲線である。

【図4】本発明の実施例3で提供されるポリトリオキサン系全固体ポリマー電解質により組み立てられた三元系材料／リチウム金属電池の放電曲線である。

【図5】本発明の実施例8で提供されるポリトリオキサン系全固体ポリマー電解質により組み立てられたコバルト酸リチウム／リチウム金属電池の長サイクル曲線である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、実施例により本発明の実施形態をさらに説明する。なお、以下の具体的な実施形態は、本発明を解釈および説明するためのものに過ぎず、本発明を制限するものではない。

【0020】

従来の液体リチウムイオン電池の電解質の漏出、揮発、容易な燃焼、爆発などの多くの安全上の危険の問題を解決すると同時に、ゲルポリマー電解質の複雑な成形プロセスの問題を解決するために、本発明は、インサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質を提供することで従来の全固体ポリマー二次リチウム電池の総合的な特性を向上させる。

【0021】

(実施例1)

アルゴンガスで満たされたグローブボックスにおいて、60℃のホットプレート上で4 gパラアルデヒド、1.5 gスクシノニトリルを5分間攪拌して均一に混合した後、0.375 gホウ酸ジフルオロシウ酸リチウムを加え、引き続き10分間攪拌して均一に混合し（ここで、ホウ酸ジフルオロシウ酸リチウムは、リチウム塩および触媒の両方として作用するため、別途触媒を添加する必要がない）、前記混合液を0.15 mL取り、支持材であるセルロースに滴下し、その後、 LiCoO_2 を正極、リチウムを負極とし、混合物が浸潤した前記多孔質支持材を正極と負極の間に置き、組み立てられた電池を60℃で2時間加熱することにより混合物が電池内部の多孔質支持材上でインサイチュ重合することで全固体ポリマー電解質が得られ（図1）、さらに全固体ポリマーリチウム電池が得られた。

【0022】

図1から分かるように、形成された全固体電解質は、セルロース不織布セパレーター上に均一に付着された。

【0023】

(実施例2)

アルゴンガスで満たされたグローブボックスにおいて、80℃のホットプレート上で2.5 gの1, 3, 5-トリオキサン (TXE)、1.5 gスクシノニトリルを5分間攪拌して均一に混合し、その後、0.375 gホウ酸ジフルオロシウ酸リチウムを加えて引き続き5分間攪拌して均一に混合し（ここで、ホウ酸ジフルオロシウ酸リチウムは、リチウム塩および触媒の両方として作用するため、別途触媒を添加する必要がない）、前記混合液を0.15 mL取り、支持材であるセルロースに滴下し、その後、 LiFePO_4 を正極、リチウムを負極とし、混合物が浸潤した前記多孔質支持材を正極と負極の間に置き、組み立てられた電池を80℃で2時間加熱することにより混合物が電池内部の多孔質支持材上でインサイチュ重合することで全固体ポリマー電解質が得られた。

前記全固体ポリマーリチウム電池を用いて電池サイクル試験を行った。電池充放電区間は2.75 V-4 V、充放電率は0.3 C、試験温度は室温であった（図3）。

【0024】

図3から分かるように、前記全固体電解質は、リン酸鉄リチウムを正極、リチウムを負極とする場合、優れたサイクル安定性を示し、100サイクル後であっても容量維持率が97%であった。

【0025】

(実施例3)

アルゴンガスで満たされたグローブボックスにおいて、80℃のホットプレート上で2.5 gの1, 3, 5-トリオキサン (TXE)、2.5 gスクシノニトリルを10分間攪拌して均一に混合し、その後、0.375 gホウ酸ジフルオロシウ酸リチウムを加えて引き続き5分間攪拌して均一に混合し（ここで、ホウ酸ジフルオロシウ酸リチウムは、リチウム塩および触媒の両方として作用するため、別途触媒を添加する必要がない）、前記混合液を0.15 mL取り、支持材であるセルロースに滴下し、その後、三元系材料を正

極、リチウムを負極とし、混合物が浸潤した前記多孔質支持材を正極と負極の間に置き、組み立てられた電池を80℃で2時間加熱することにより混合物が電池内部の多孔質支持材上でインサイチュ重合することで全固体ポリマー電解質が得られた。

【0026】

前記全固体ポリマーリチウム電池を用いて電池サイクル試験を行った。電池充放電区間は2.75V-4.3V、充放電率は0.2C、試験温度は室温であった(図4)。

【0027】

図4から分かるように、前記全固体電解質は、三元系材料(NCM22)を正極、リチウムを負極とする場合、室温条件下での放電比容量が162mAh/gであり、三元系材料およびリチウムと良好な界面適合性および比較的高い室温イオン伝導率を有することを証明している。

【0028】

(実施例4)

アルゴンガスで満たされたグローブボックスにおいて、40℃のホットプレート上で4gの1, 3, 5-トリオキサン(TXE)、1.5gマロノニトリルを20分間攪拌して均一に混合し、その後、0.4gヘキサフルオロリン酸リチウムを加え、引き続き2分間攪拌して均一に混合し(ここで、ヘキサフルオロリン酸リチウムは、リチウム塩および触媒の両方として作用するため、別途触媒を添加する必要がない)、前記混合液を0.15mL取り、支持材であるセルロースに滴下し、その後、LiFePO₄を正極、黒鉛を負極とし、混合物が浸潤した前記多孔質支持材を正極と負極の間に置き、組み立てられた電池を40℃で24時間加熱することにより混合物が電池内部の多孔質支持材上でインサイチュ重合することで全固体ポリマー電解質が得られ、さらに固体ポリマーリチウム電池が得られた。

【0029】

(実施例5)

アルゴンガスで満たされたグローブボックスにおいて、50℃のホットプレート上で2.5gの1, 3, 5-トリオキサン(TXE)、2.4gスクシノニトリルを40分間攪拌して均一に混合し、その後、0.375gホウ酸ジフルオロシウ酸リチウムを加え、引き続き5分間攪拌して均一に混合し(ここで、ホウ酸ジフルオロシウ酸リチウムは、リチウム塩および触媒の両方として作用するため、別途触媒を添加する必要がない)、前記混合液を0.4mL取り、支持材であるガラス繊維に滴下し、その後、三元系正極材料を正極、黒鉛を負極とし、混合物が浸潤した前記多孔質支持材を正極と負極の間に置き、組み立てられた電池を50℃で10時間加熱することにより混合物が電池内部の多孔質支持材上でインサイチュ重合することで全固体ポリマー電解質が得られ、さらに全固体ポリマーリチウム電池が得られた。

【0030】

(実施例6)

アルゴンガスで満たされたグローブボックスにおいて、60℃のホットプレート上で4gの1, 3, 5-トリオキサン(TXE)、1.5gスクシノニトリルを15分間攪拌して均一に混合し、その後、0.7gテトラフルオロホウ酸リチウムを加え、引き続き6分間攪拌して均一に混合し(ここで、テトラフルオロホウ酸リチウムは、リチウム塩および触媒の両方として作用するため、別途触媒を添加する必要がない)、前記混合液を0.4mL取り、支持材であるポリエチレンテレフタレート薄膜に滴下し、その後、LiFePO₄を正極、リチウムを負極とし、混合物が浸潤した前記多孔質支持材を正極と負極の間に置き、組み立てられた電池を60℃で0.5時間加熱することにより混合物が電池内部の多孔質支持材上でインサイチュ重合することで全固体ポリマー電解質が得られ、さらに全固体ポリマーリチウム電池が得られた。

【0031】

(実施例7)

アルゴンガスで満たされたグローブボックスにおいて、40℃のホットプレート上で4g

の1, 3, 5-トリオキサン (TXE)、1.5 g グルタロニトリルを25分間攪拌して均一に混合し、その後、0.375 g ホウ酸ジフルオロシウ酸リチウムを加え、引き続き10分間攪拌して均一に混合し（ここで、ホウ酸ジフルオロシウ酸リチウムは、リチウム塩および触媒の両方として作用するため、別途触媒を添加する必要がない）、前記混合液を0.2 mL 取り、支持材であるセルロースに滴下し、その後、硫黄を正極、リチウムを負極とし、混合物が浸潤した前記多孔質支持材を正極と負極の間に置き、組み立てられた電池を40℃で1時間加熱することにより混合物が電池内部の多孔質支持材上でインサイチュ重合することで全固体ポリマー電解質が得られ、さらに全固体ポリマーリチウム電池が得られた。

【0032】

（実施例8）

アルゴンガスで満たされたグローブボックスにおいて、80℃のホットプレート上で2.5 g の1, 3, 5-トリオキサン (TXE)、2.5 g スクシノニトリルを5分間攪拌して均一に混合し、その後、0.735 g ホウ酸ジフルオロシウ酸リチウムを加え、引き続き10分間攪拌して均一に混合し（ここで、ホウ酸ジフルオロシウ酸リチウムは、リチウム塩および触媒の両方として作用するため、別途触媒を添加する必要がない）、前記混合液を0.10 mL 取り、支持材であるセルロースに滴下し、その後、 LiCoO_2 を正極、リチウムを負極とし、混合物が浸潤した前記多孔質支持材を正極と負極の間に置き、組み立てられた電池を80℃で2時間加熱することにより混合物が電池内部の多孔質支持材上でインサイチュ重合することで全固体ポリマー電解質が得られ、さらに全固体ポリマーリチウム電池が得られた。

【0033】

前記全固体ポリマーリチウム電池を用いて電池サイクル試験を行った。電池充放電区間は3 V-4.3 V、充放電率は0.3 C、試験温度は室温であった（図5）。

【0034】

図5から分かるように、前記全固体電解質は、4.3 V コバルト酸リチウムを正極、リチウムを負極とする場合、良好なサイクル安定性および耐高電圧特性を示し、100サイクル後であっても容量維持率が93%であった。

【0035】

（実施例9）

アルゴンガスで満たされたグローブボックスにおいて、40℃のホットプレート上で1 g の1, 3, 5-トリオキサン (TXE)、2 g スクシノニトリルを15分間攪拌して均一に混合し、その後、1.5 g サクシノニトリル、0.1 g の LiPF_6 （触媒として）、0.4 g ビス（オキサラト）ホウ酸リチウムを加えて引き続き10分間攪拌して均一に混合し、前記混合液を0.15 mL 取り、支持材であるセルロースに滴下し、その後、 LiCoO_2 を正極、黒鉛を負極とし、混合物が浸潤した前記多孔質支持材を正極と負極の間に置き、組み立てられた電池を80℃で1時間加熱することにより、混合物が電池内部の多孔質支持材上でインサイチュ重合することで全固体ポリマー電解質が得られ、さらに全固体ポリマーリチウム電池が得られた。

【0036】

（実施例10）

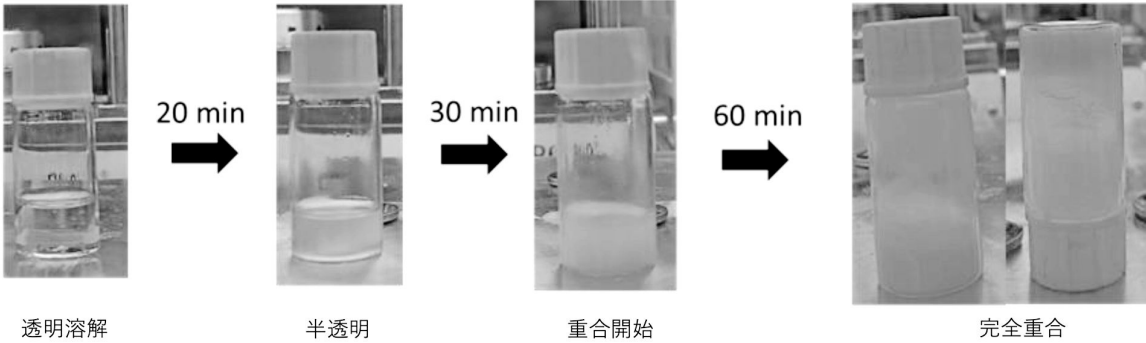
アルゴンガスで満たされたグローブボックスにおいて、110℃のホットプレート上で2.5 g の1, 3, 5-トリオキサン (TXE)、1.5 g スクシノニトリルを5分間攪拌して均一に混合し、その後、0.1 g ヘキサフルオリン酸リチウム（触媒として）、0.4 g ビス（オキサラト）ホウ酸リチウムを加え、引き続き10分間攪拌して均一に混合し、前記混合液を0.15 mL 取り、支持材であるセルロースに滴下し、その後、 LiCoO_2 を正極、黒鉛を負極とし、混合物が浸潤した前記多孔質支持材を正極と負極の間に置き、組み立てられた電池を100℃で0.5時間加熱することにより、混合物が電池内部の多孔質支持材上でインサイチュ重合することで全固体ポリマー電解質が得られ、さらに全固体ポリマーリチウム電池が得られた。

【図 1】



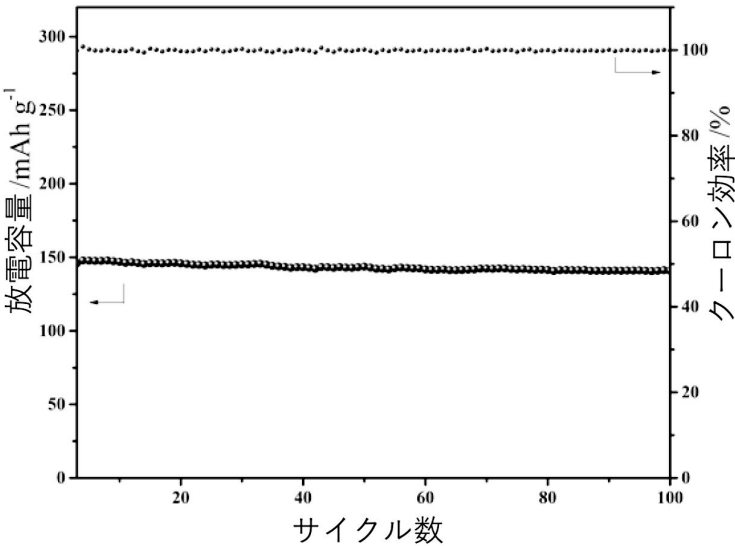
10

【図 2】



20

【図 3】

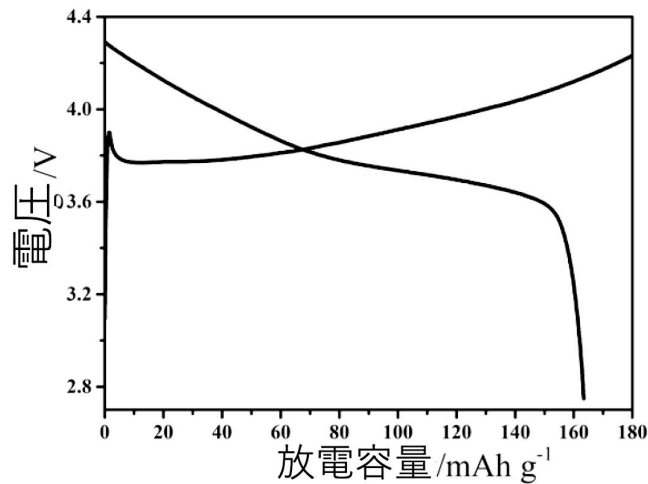


30

40

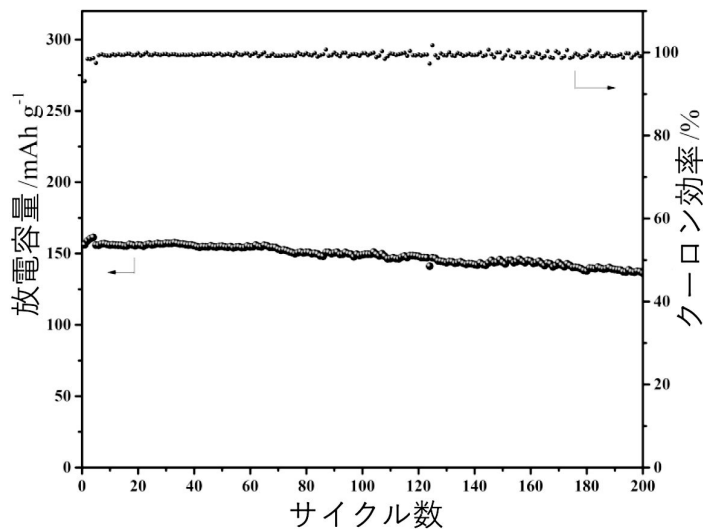
50

【図 4】



10

【図 5】



20

30

【手続補正書】

【提出日】令和4年8月20日(2022.8.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

インサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質であって、

前記全固体ポリマー電解質は、触媒によりトリオキサン系モノマーと、添加剤と、リチウム塩とを多孔質支持材上でインサイチュ開環重合させることで調製され、厚さが $10\mu\text{m}$ ～ $800\mu\text{m}$ であり、室温でのイオン伝導率が $4\times 10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ ～ $8\times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ であり、電気化学窓が 4.2V 以上であることを特徴とする、インサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質。

50

【請求項2】

前記ポリオキシメチレン系ポリマーの電解質中における質量百分率は、20%－40%であり、

リチウム塩のポリマー電解質中における質量百分率は、5%－20%であり、

添加剤のポリマー電解質中における質量百分率は、5－25%であり、

多孔質支持材のポリマー電解質中における質量百分率は、50%－60%であることを特徴とする、請求項1に記載のインサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質。

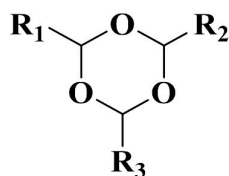
【請求項3】

前記触媒のポリマー電解質中における質量百分率は、0%－5%であることを特徴とする、請求項1に記載のインサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質。

【請求項4】

前記ポリオキシメチレン系ポリマー中のトリオキサン系モノマーは、一般式1で表される構造を有し、

【化1】



一般式1

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、同じでもよく異なってもよく、それぞれ独立して $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ および C_xH_{2x+1} から選択され、ここで、 x の範囲は1－5であり、

前記リチウム塩は、ビス（オキサト）ホウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ジオキソジフルオロリン酸リチウム、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ビス（トリフルオロメタンスルホンル）イミドリチウム、リチウムビス（フルオロスルホンル）イミド、ホウ酸ジフルオロシウ酸リチウムのうちの1種または複数種であり、

前記添加剤の一般式は、 $NC-(CH_2)_y-CN$ であり、ここで、 y の範囲は、1－16であり、

前記触媒は、ホウ酸ジフルオロシウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ジオキソジフルオロリン酸リチウム、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素エーテル、五フッ化リン、五塩化ニオブ、四塩化チタン、塩化亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸アルミニウム、塩化ビスマス、過塩素酸、チロシン、ホウ酸、酢酸のうちの1種または複数種であり、

前記多孔質支持材は、ポリエチレンセパレーター、ポリプロピレンセパレーター、ナイロン不織布膜、海藻繊維不織布膜、セルロース不織布膜、細菌セルロース、ガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート薄膜、ポリイミド不織布膜、ポリアミド膜、スパンデックス膜、アラミド膜のうちの1種または複数種であることを特徴とする、請求項1から3のいずれか1項に記載のインサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質。

【請求項5】

前記リチウム塩がホウ酸ジフルオロシウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ジオキソジフルオロリン酸リチウムのうちの1種または複数種である場合、触媒の使用量は0%であり、

前記リチウム塩が過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ビス（トリフルオロメタンスルホンル）イミドリチウム、リチウム

ビス（フルオロスルホニル）イミド、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウムのうちの1種または複数種である場合、触媒の使用量は0.1%－5%であることを特徴とする、請求項4に記載のインサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質。

【請求項6】

請求項1に記載のインサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質の調製方法であって、
前記比率でトリオキサン系モノマーと添加剤を均一に混合した後、リチウム塩および触媒を加え、均一に攪拌するステップa)と、
均一に混合した混合物を多孔質支持材上に滴下し、完全に浸潤させるステップb)と、
混合物が浸潤した前記多孔質支持材を40℃－110℃で0.05h－100h加熱し、
混合物をインサイチュ開環重合させ、ポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質を得るステップc)と、
を含むことを特徴とする、調製方法。

【請求項7】

前記ステップa)において、40－110℃の条件下でトリオキサン系モノマーおよび添加剤を0.1h－10h攪拌し、均一に混合した後、リチウム塩および触媒を加え、40－100℃の条件下で0.01h－10h攪拌して均一に混合し、混合物を得ることを特徴とする、請求項6に記載の調製方法。

【請求項8】

全固体リチウム二次電池（全固体リチウムイオン電池、全固体リチウム金属電池、全固体リチウム硫黄電池）における、請求項1に記載のインサイチュ開環重合により調製されるポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質の使用。

【請求項9】

正極と、負極とを含む全固体リチウム二次電池であって、
正極と負極の間は請求項1に記載の全固体ポリマー電解質であることを特徴とする、全固体リチウム二次電池。

【請求項10】

混合物が浸潤した多孔質支持材を正極と負極の間に置き、40℃－110℃で0.05h－100h加熱して混合物をインサイチュ開環重合させ、ポリオキシメチレン系全固体ポリマー電解質を取得し、前記混合物は、トリオキサン系モノマーと添加剤を均一に混合した後、リチウム塩および触媒を加えて攪拌し、均一に混合したものであることを特徴とする、請求項9に記載の全固体リチウム二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

前記リチウム塩がホウ酸ジフルオロシウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ジオキソジフルオロリン酸リチウムのうちの1種または複数種である場合、触媒の使用量は0%である。この場合、添加されるリチウム塩は、触媒として作用することもできる。前記リチウム塩が過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウムのうちの1種または複数種である場合、触媒の使用量は0.1%－5%である。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2020/074805																					
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/0565(2010.01)i; H01M 10/058(2010.01)i; C08G 65/16(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; 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, WPI, EPDOC, CNKI, ISI, PATENTICS, 聚甲醛, 聚醚, 环醚, 聚合物, 电解质, 开环, 原位, 催化, 固态, 凝胶, 电池, 锂, polyformaldehyde, polyoxymethylene, polyether, gel, solid, polymer, electrolyte, battery, in-situ, ring-open+, lithium, catalyst																							
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>X</td> <td>CN 109103488 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 28 December 2018 (2018-12-28) description, paragraphs 4-24</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107342436 A (UNIVERSITY OF CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 10 November 2017 (2017-11-10) claims 1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106410269 A (UNIVERSITY OF CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 15 February 2017 (2017-02-15) claims 1-9</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4578326 A (SOC. NAT. ELF AQUITAINE et al.) 25 March 1986 (1986-03-25) claims 1-36</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 2667443 A1 (LG CHEMICAL LTD.) 27 November 2013 (2013-11-27) claims 1-22</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2019058215 A1 (GM GLOBAL TECH. OPERATIONS LLC.) 21 February 2019 (2019-02-21) claims 1-19</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	CN 109103488 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 28 December 2018 (2018-12-28) description, paragraphs 4-24	1-10	A	CN 107342436 A (UNIVERSITY OF CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 10 November 2017 (2017-11-10) claims 1-10	1-10	A	CN 106410269 A (UNIVERSITY OF CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 15 February 2017 (2017-02-15) claims 1-9	1-10	A	US 4578326 A (SOC. NAT. ELF AQUITAINE et al.) 25 March 1986 (1986-03-25) claims 1-36	1-10	A	EP 2667443 A1 (LG CHEMICAL LTD.) 27 November 2013 (2013-11-27) claims 1-22	1-10	A	US 2019058215 A1 (GM GLOBAL TECH. OPERATIONS LLC.) 21 February 2019 (2019-02-21) claims 1-19	1-10
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
X	CN 109103488 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 28 December 2018 (2018-12-28) description, paragraphs 4-24	1-10																					
A	CN 107342436 A (UNIVERSITY OF CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 10 November 2017 (2017-11-10) claims 1-10	1-10																					
A	CN 106410269 A (UNIVERSITY OF CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 15 February 2017 (2017-02-15) claims 1-9	1-10																					
A	US 4578326 A (SOC. NAT. ELF AQUITAINE et al.) 25 March 1986 (1986-03-25) claims 1-36	1-10																					
A	EP 2667443 A1 (LG CHEMICAL LTD.) 27 November 2013 (2013-11-27) claims 1-22	1-10																					
A	US 2019058215 A1 (GM GLOBAL TECH. OPERATIONS LLC.) 21 February 2019 (2019-02-21) claims 1-19	1-10																					
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 01 June 2020		Date of mailing of the international search report 02 July 2020																					
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.																					

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/074805

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109103488	A	28 December 2018	None			
CN	107342436	A	10 November 2017	None			
CN	106410269	A	15 February 2017	None			
US	4578326	A	25 March 1986	MA	20046	A1	01 October 1984
				CA	1222341	A	26 May 1987
				ES	283689	Y	16 April 1986
				EP	0119912	B1	13 June 1990
				IE	840507	L	11 September 1984
				BR	8401123	A	23 October 1984
				ES	8602885	A1	01 December 1985
				ES	530465	D0	01 December 1985
				EP	0119912	A3	02 October 1985
				ES	283689	U	01 August 1985
				EP	0119912	A2	26 September 1984
				ES	530465	A0	01 December 1985
				IE	55807	B1	16 January 1991
				DE	3482522	D1	19 July 1990
				AU	2523384	A	13 September 1984
EP	2667443	A1	27 November 2013	JP	2014504788	A	24 February 2014
				US	8852815	B2	07 October 2014
				EP	2667443	A4	29 October 2014
				US	2013295466	A1	07 November 2013
				KR	101351897	B1	17 January 2014
				WO	2012099321	A1	26 July 2012
				JP	5653539	B2	14 January 2015
				KR	20120084572	A	30 July 2012
				CN	103329332	B	25 November 2015
				CN	103329332	A	25 September 2013
				EP	2667443	B1	31 August 2016
US	2019058215	A1	21 February 2019	DE	102018119879	A1	21 February 2019
				CN	109411808	A	01 March 2019
				US	10476105	B2	12 November 2019

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2020/074805																					
A. 主题的分类 H01M 10/0565 (2010.01)i; H01M 10/058 (2010.01)i; C08G 65/16 (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; 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, WPI, EP0DOC, CNKI, ISI, PATENTICS, 聚甲醛, 聚醚, 环醚, 聚合物, 电解质, 开环, 原位, 催化, 固态, 凝胶, 电池, 锂, polyformaldehyde, polyoxymethylene, polyether, gel, solid, polymer, electrolyte, battery, in-situ, ring-open, lithium, catalyst																							
G. 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>X</td> <td>CN 109103488 A (中国科学院化学研究所) 2018年 12月 28日 (2018 - 12 - 28) 说明书4-24段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107342436 A (中国科学院大学) 2017年 11月 10日 (2017 - 11 - 10) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106410269 A (中国科学院大学) 2017年 2月 15日 (2017 - 02 - 15) 权利要求1-9</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4578326 A (SOC. NAT. ELF AQUITAINE et al.) 1986年 3月 25日 (1986 - 03 - 25) claims 1-36</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 2667443 A1 (LG CHEM. LTD.) 2013年 11月 27日 (2013 - 11 - 27) claims 1-22</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2019058215 A1 (GM GLOBAL TECH. OPERATIONS LLC.) 2019年 2月 21日 (2019 - 02 - 21) claims 1-19</td> <td>1-10</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	X	CN 109103488 A (中国科学院化学研究所) 2018年 12月 28日 (2018 - 12 - 28) 说明书4-24段	1-10	A	CN 107342436 A (中国科学院大学) 2017年 11月 10日 (2017 - 11 - 10) 权利要求1-10	1-10	A	CN 106410269 A (中国科学院大学) 2017年 2月 15日 (2017 - 02 - 15) 权利要求1-9	1-10	A	US 4578326 A (SOC. NAT. ELF AQUITAINE et al.) 1986年 3月 25日 (1986 - 03 - 25) claims 1-36	1-10	A	EP 2667443 A1 (LG CHEM. LTD.) 2013年 11月 27日 (2013 - 11 - 27) claims 1-22	1-10	A	US 2019058215 A1 (GM GLOBAL TECH. OPERATIONS LLC.) 2019年 2月 21日 (2019 - 02 - 21) claims 1-19	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	CN 109103488 A (中国科学院化学研究所) 2018年 12月 28日 (2018 - 12 - 28) 说明书4-24段	1-10																					
A	CN 107342436 A (中国科学院大学) 2017年 11月 10日 (2017 - 11 - 10) 权利要求1-10	1-10																					
A	CN 106410269 A (中国科学院大学) 2017年 2月 15日 (2017 - 02 - 15) 权利要求1-9	1-10																					
A	US 4578326 A (SOC. NAT. ELF AQUITAINE et al.) 1986年 3月 25日 (1986 - 03 - 25) claims 1-36	1-10																					
A	EP 2667443 A1 (LG CHEM. LTD.) 2013年 11月 27日 (2013 - 11 - 27) claims 1-22	1-10																					
A	US 2019058215 A1 (GM GLOBAL TECH. OPERATIONS LLC.) 2019年 2月 21日 (2019 - 02 - 21) claims 1-19	1-10																					
<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。																							
* 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 “Z” 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期 2020年 6月 1日		国际检索报告邮寄日期 2020年 7月 2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		授权官员 张爱欣 电话号码 86-(010)-53962204																					

PCT/ISA/210 表(第2页) (2015年1月)

10

20

30

40

50

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/074805

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	109103488	A	2018年 12月 28日	无	
CN	107342436	A	2017年 11月 10日	无	
CN	106410269	A	2017年 2月 15日	无	
US	4578326	A	1986年 3月 25日	MA 20046 A1 1984年 10月 1日 CA 1222341 A 1987年 5月 26日 ES 283689 Y 1986年 4月 16日 EP 0119912 B1 1990年 6月 13日 IE 840507 L 1984年 9月 11日 BR 8401123 A 1984年 10月 23日 ES 8602885 A1 1985年 12月 1日 ES 530465 D0 1985年 12月 1日 EP 0119912 A3 1985年 10月 2日 ES 283689 U 1985年 8月 1日 EP 0119912 A2 1984年 9月 26日 ES 530465 A0 1985年 12月 1日 IE 55807 B1 1991年 1月 16日 DE 3482522 D1 1990年 7月 19日 AU 2523384 A 1984年 9月 13日	
EP	2667443	A1	2013年 11月 27日	JP 2014504788 A 2014年 2月 24日 US 8852815 B2 2014年 10月 7日 EP 2667443 A4 2014年 10月 29日 US 2013295466 A1 2013年 11月 7日 KR 101351897 B1 2014年 1月 17日 WO 2012099321 A1 2012年 7月 26日 JP 5653539 B2 2015年 1月 14日 KR 20120084572 A 2012年 7月 30日 CN 103329332 B 2015年 11月 25日 CN 103329332 A 2013年 9月 25日 EP 2667443 B1 2016年 8月 31日	
US	2019058215	A1	2019年 2月 21日	DE 102018119879 A1 2019年 2月 21日 CN 109411808 A 2019年 3月 1日 US 10476105 B2 2019年 11月 12日	

PCT/ISA/210 表(同族专利附件) (2015年1月)

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 呉 瀚

中華人民共和国, 266101, 山東省青島市▲ロウ▼山区松嶺路189号

(72)発明者 劉 亭亭

中華人民共和国, 266101, 山東省青島市▲ロウ▼山区松嶺路189号

(72)発明者 張 津寧

中華人民共和国, 266101, 山東省青島市▲ロウ▼山区松嶺路189号

(72)発明者 唐 犇

中華人民共和国, 266101, 山東省青島市▲ロウ▼山区松嶺路189号

(72)発明者 于 ▲てつ▼

中華人民共和国, 266101, 山東省青島市▲ロウ▼山区松嶺路189号

(72)発明者 徐 紅霞

中華人民共和国, 266101, 山東省青島市▲ロウ▼山区松嶺路189号

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AJ06 AJ14 AK03 AL12 AM16 CJ02 CJ08 CJ11 CJ23

DJ13 DJ15 EJ12 HJ01 HJ02 HJ14 HJ18 HJ20