

(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 2020/107857 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0565 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/090624

(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:
201811419042.3 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)。马骋 (MA, Cheng); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号, Hunan 410083 (CN)。陈敏健 (CHEN, Minjian); 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: METHOD FOR PREPARING SOLID POLYMER ELECTROLYTE AND SOLID SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 发明名称: 固态聚合物电解质制备方法及其固态二次电池

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a solid polymer electrolyte and the use thereof in a secondary battery. The solid polymer electrolyte is obtained by injecting a precursor solution containing a boron heterocyclic ring-containing alkene monomer, an alkene carbonic ester polymer monomer, a metal salt and an initiator into a porous support material, and subjecting same to an in situ polymerization reaction by means of heat, microwaves, etc. An ester group, an ether oxygen and a boron-containing functional group in the solid polymer electrolyte prepared in the present invention can produce a strong interaction with an alkali metal salt, so that microscopic movement of chain segments, the dissociation degree of the alkali metal salt, and non-uniform distribution of ions in the electrolyte are improved, and a higher ionic conductivity and ion migration number are obtained. Furthermore, by means of the in situ polymerization method, the compatibility and stability of an electrolyte/electrode heterogeneous interface are improved, thereby resulting in a better effect on the protection of the material of a negative electrode. Same can be applied to a multi-scale flexible energy storage device and can achieve a superior cycle stability and a high safety.

(57) 摘要: 本发明公开了一种固态聚合物电解质的制备方法及其在二次电池中应用, 通过多孔支撑材料注入包含硼杂环的烯类单体和烯类碳酸酯聚合物单体、金属盐和引发剂的前驱体溶液后, 再以热、微波等方式进行原位聚合反应得到。本发明制备的固态聚合物电解质中酯基、醚氧及含硼官能团能够与碱金属盐产生较强的交互作用, 改善了链段微观运动、碱金属盐解离度及离子在电解质中的不均匀分布, 获得了较高的离子电导率及离子迁移数, 同时原位聚合法改善了电解质/电极异质界面相容性和稳定性, 对负极材料具有较好的保护效果, 可应用于多尺度柔性储能器件并实现优越的循环稳定性和高安全性。

WO 2020/107857 A1

固态聚合物电解质制备方法及其固态二次电池

技术领域

本发明涉及一种二次电池电解质的制备方法及其二次电池，特别涉及一种固态聚合物电解质制备方法及其固态二次电池。

背景技术

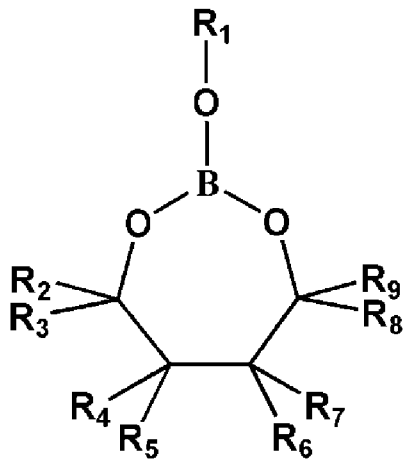
作为新型二次电池的重要组成部分，电解质不仅控制着电池内部离子传输动力学过程，而且从根本上决定着电池的工作机制，影响电池的比能量、倍率充放电性能、循环寿命、安全性能及生产成本等。传统的有机液态电解质易挥发、易燃、易爆，是二次电池安全性能差的根本原因。无机固体电解质的本征脆性大，与电极材料间的异质界面难以控制，表现为高的界面阻抗，无法应对二次电池的复杂应用环境。而全固态聚合物电解质质量轻、易成膜、粘弹性好，在提高电池能量密度、拓宽工作温度区间、延长使用寿命、提高安全性能及多功能结构和形状设计灵活性等方面也都有很大的优势，但其室温离子电导率尚较低（ $<10^{-4}$ S/cm），电解质/电极异质界面稳定性较差，导致电极材料循环利用率下降。

发明内容

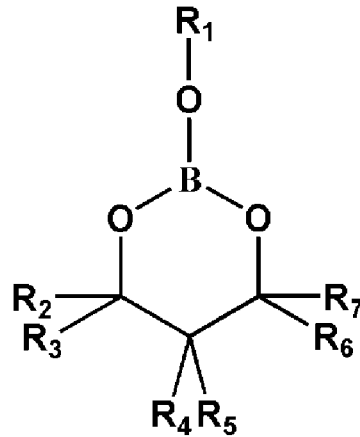
本发明旨在提供一种室温离子传导能力有较大改善的固态聚合物电解质制备方法及其采用该聚合物电解质的固态二次电池及其制备方法。本发明通过以下方案实现。

一种固态聚合物电解质的制备方法，包括以下步骤：

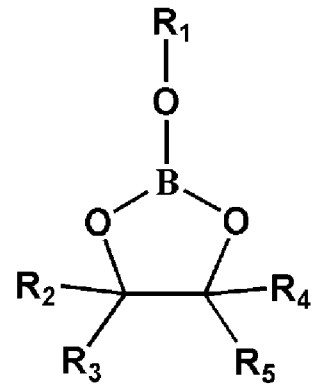
(I) 在具有保护气氛且水含量和氧含量均小于 1ppm 的环境下，将烯类硼单体、烯类碳酸酯单体、金属盐和自由基引发剂化合物混合得到前驱体溶液；所述的金属盐选自碱金属盐、钙盐、镁盐、锌盐或铝盐中一种或多种；所述烯类硼单体为具有式 1~式 6 之一的结构且至少含有一个乙烯基，分子量在 2000g/mol 以下的有机化合物，



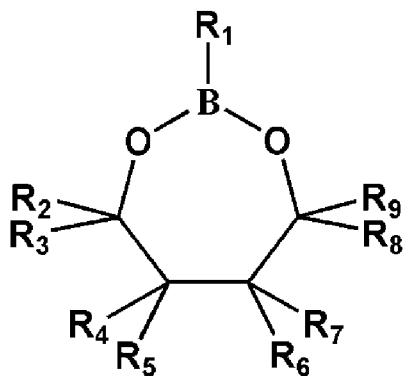
式 1



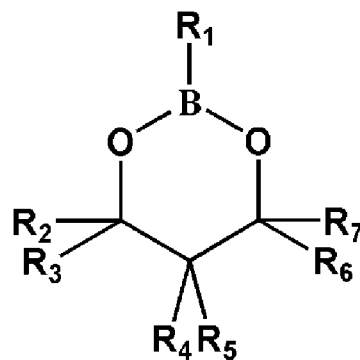
式 2



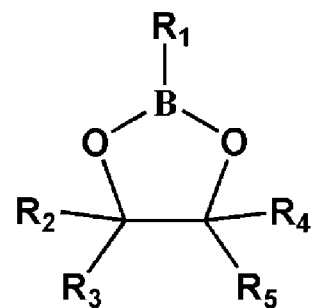
式 3



式 4



式 5



式 6

其中，R1~R9 为氢原子、苯环、烷基链或含有苯环基团、醚氧基团、酯类基团、

氰类基团、硼氧基团或硅氧基团或/和磷氧基团的烷基链段中的一种或多种；

(II) 在具有保护气氛且水含量和氧含量均小于 1ppm 的环境下，将第 I 步制得的前驱体溶液覆于多孔支撑材料或用于二次电池的金属负极的表面，以微波、光、热或通电方式聚合反应一定时间得到固态聚合物电解质。多孔支撑材料可采用现有聚合物固态电解质所使用的材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚(偏氟乙烯-六氟乙烯)、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、芳纶和纤维素中单一或多种成分组成的多孔膜以及无机陶瓷颗粒对上述聚合物基体表面改性的多孔复合膜。

所述烯类碳酸酯单体为碳酸亚乙烯酯，碳酸乙烯亚乙酯，碳酸丙烯乙酯、烯丙基甲基碳酸酯、碳酸烯丙基苯酯、顺式-3-己烯醇碳酸甲酯、烯丙基琥珀酰亚胺基碳酸酯、叔丁基 4-乙烯基苯基碳酸酯、烯丙基叔丁基过氧碳酸酯、焦碳酸二烯丙基酯、烯丙基二甘醇二碳酸酯、双(2-甲基烯丙基)碳酸酯中的一种或多种。

所述自由基引发剂化合物的质量与烯类单体质量和烯类碳酸酯单体质量之和的比例为 0.05~1 wt%。

一种固态二次电池，包括正极、固态电解质和负极，其中正极、负极均采用现有二次电池的正极和负极，例如，正极采用磷酸铁锂活性材料、负极采用金属锂片，而固态电解质则采用通过上述方法制备得到的固态聚合物电解质。在制备固态电池时，有以下三种方式：

1. 在具有保护气氛且水含量和氧含量均小于 1ppm 的环境下，在壳体内依此放入正极、多孔支撑材料、负极后，向内腔中注入上述前驱体溶液，封装后再以微波、光、热或通电方式聚合反应一定时间。

2. 采有上述固态电池解质方法制备得到在多孔支撑材料原位聚合的固态电解质，之后在具有保护气氛且水含量和氧含量均小于 1ppm 的环境下，直接用正极、上述固态电解质、负极装配成电池。
3. 采有上述固态电池解质方法制备得到在可用于二次电池的金属负极表面原位聚合的固态电解质，之后在具有保护气氛且水含量和氧含量均小于 1ppm 的环境下，直接用正极和上述形成了固态电解质膜的金属负极直接装配成电池。

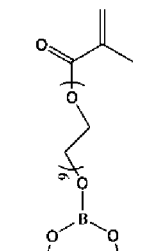
与现有固态聚合物电解质相比，采用本发明制备得到的固态聚合物电解质含有多种能与离子发生络合作用的有机基团，有利于提升金属盐的离解率和离子分布均匀性，具有较高的离子电导率和高离子迁移数，可有效降低二次电池中浓差极化。基于此类固态电解质的固态二次电池表现出优异的循环稳定性，得益于采用的原位聚合法保证了聚合物电解质与电极材料的紧密结合，实现了较好的电解质/电极异质界面稳定性和相容性。

具体实施方式

实施例 1

一种聚合物固态电解质的制备方法，采用以下步骤：

- (I) 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中，将 0.4g 碳酸亚



乙烯酯和 0.1g 烯类含硼单体化合物及 0.1g 双三氟甲烷磺酰亚胺锂混合后，再加入 0.0025mg 的偶氮二异丁腈作为引发剂，制得前驱体溶液；

(II) 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中, 将第 I 步制得的前驱体溶液注入多孔纤维素膜, 并选取两个不锈钢片为阻塞电极装配成扣式电池, 之后将电池置于 60℃ 下加热 24h 进行原位聚合。采用电化学工作站对上述装配的不锈钢片对称电池进行阻抗谱测试, 测得锂离子电导率为 9.11×10^{-4} S/cm。采用碳酸亚乙烯酯而不含烯类含硼单体的原位聚合物固态电解质装配的电池作为对比其电导率仅为 8.99×10^{-4} S/cm。

实施例 2

选用金属锂片为电极, 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中将实施例 1 的第 I 步制得的前驱体溶液注入多孔纤维素膜中封口装配成锂金属对称电池, 并置于 60℃ 下加热 24h 使前驱体原位聚合反应形成固态电解质。采用电化学工作站对上述锂金属对称电池进行稳态电流极化测试以及极化前后阻抗谱测试, 测得锂离子迁移数为 0.68。作为对比, 只采用碳酸亚乙烯酯而不含烯类含硼单体的原位聚合物固态电解质装配的锂金属对称电池进行了测试, 其锂离子迁移数仅 0.43。

实施例 3

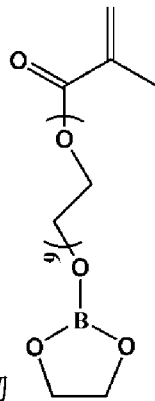
选用磷酸铁锂的正极, 金属锂片为负极, 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中将实施例 1 的第 I 步制得的前驱体溶液注入多孔纤维素膜中封口, 装配成磷酸铁锂/锂金属电池, 并置于 60℃ 下加热 24h 使前驱体原位聚合反应得到固态磷酸铁锂/锂金属电池。作为对比, 采用有机电解液装配液态磷酸铁锂/锂金属电池, 将上述装配的两种磷酸铁锂/锂金属电池在 1C 倍率下进行恒电流充放测试, 测试电压区间为 2.5-4V, 测得固态磷酸铁锂/锂金属电池初始放电

比容量为 141.2 mAh/g, 能够稳定循环 600 圈, 而装配液态磷酸铁锂/锂金属电池初始放电容量虽然达到 146 mAh/g, 但在循环 350 圈后就发生了短路。

实施例 4

一种聚合物固态电解质的制备方法, 采用以下步骤:

(I) 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中将 0.4g 碳酸乙烯亚



乙酯和 0.1g 烯类含硼单体化合物 及 0.049g 高氯酸钠和 0.0015mg 引发剂偶氮二异丁腈混合, 制得前驱体溶液;

(II) 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中, 将第 I 步制得的前驱体溶液注入无机陶瓷颗粒表面改性的聚丙烯膜, 并选取两个不锈钢片为阻塞电极装配成不锈钢片对称的扣式电池, 之后将电池置于 80°C 下加热 12h 进行原位聚合。采用电化学工作站对上述装配的不锈钢片对称电池进行阻抗谱测试, 测得钠离子电导率为 1.82×10^{-4} S/cm。

实施例 5

选用金属钠片为电极, 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中将实施例 4 的第 I 步制得的前驱体溶液注入无机陶瓷颗粒表面改性的聚丙烯中, 并装配成金属钠对称电池。之后将电池置于 80°C 下加热 12h 进行原位聚合。采用电化学工作站对上述金属钠对称电池进行稳态电流极化测试以及极化前后

阻抗谱测试，测得钠离子迁移数为 0.56。

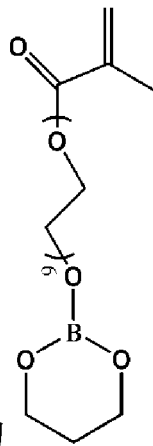
实施例 6

选用磷酸钒钠为正极，金属钠片为负极，在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中将实施例 4 的第 I 步制得的前驱体溶液注入无机陶瓷颗粒表面改性的聚丙烯膜中，并封口装配成磷酸钒钠/钠金属电池，并置于 80℃ 下加热 12h 使前驱体原位聚合反应得到固态磷酸钒钠/钠金属电池。将装配的电池在 1 C 倍率下进行恒电流充放测试，测试电压区间为 2.5-4V，测得初始放电比容量为 98.6 mAh/g。

实施例 7

一种聚合物固态电解质的制备方法，采用以下步骤：

(I) 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中将 0.4g 碳酸丙烯



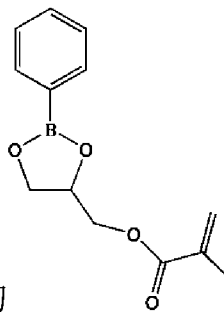
乙酯和 0.1g 烯类含硼单体化合物 及 0.078g 高氯酸镁混合后加入 0.0025mg 的偶氮二异丁腈作为引发剂，制得前驱体溶液；

(II) 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中，将第 I 步制得的前驱体溶液覆于经无机陶瓷颗粒表面改性的聚乙烯膜，置于 80℃ 下加热 12h 进行原位聚合，可得到固态聚合物电解质。

实施例 8

一种聚合物固态电解质的制备方法，采用以下步骤：

(I) 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中将 0.4g 烯丙基甲



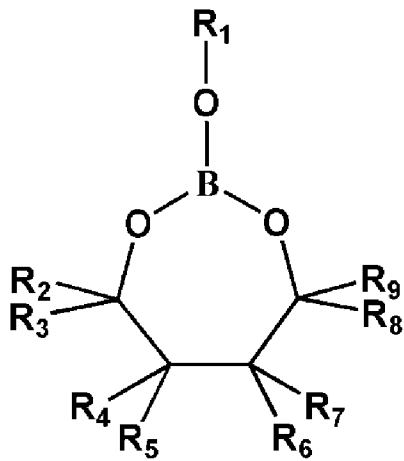
基碳酸酯和 0.1g 烯类含硼单体化合物及 0.22g 双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锌，混合后加入 0.005g 的偶氮二异丁腈作为引发剂，制得前驱体溶液；

(II) 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中，将第 I 步制得的前驱体溶液覆于聚偏氟乙烯，选取两个不锈钢片为阻塞电极装配成不锈钢片对称的扣式电池，之后将电池置于 80℃ 下加热 12h 进行原位聚合，制得固态聚合物电池。

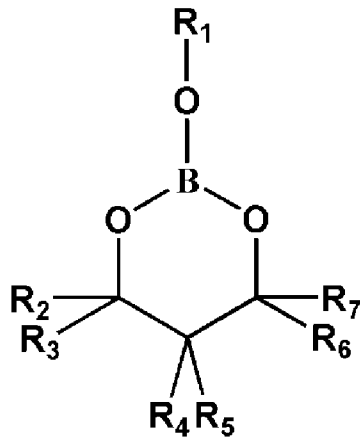
权利要求书

1、一种固态聚合物电解质的制备方法，其特征在于：包括以下步骤，

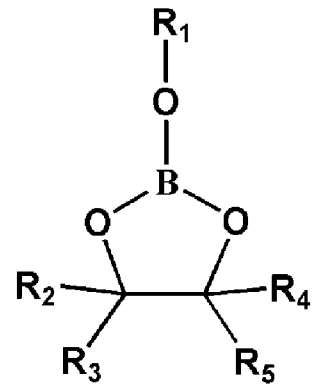
(I)在具有保护气氛且水含量和氧含量均小于 1ppm 的环境下，将烯类硼单体、烯类碳酸酯单体、金属盐和自由基引发剂化合物混合，得到前驱体溶液；所述的金属盐选自碱金属盐、钙盐、镁盐、锌盐或铝盐中一种或多种；所述烯类硼单体为具有式 1~式 6 之一的结构且至少含有一个乙烯基，分子量在 2000g/mol 以下的有机化合物，



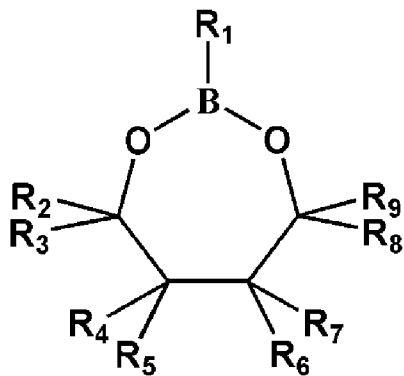
式 1



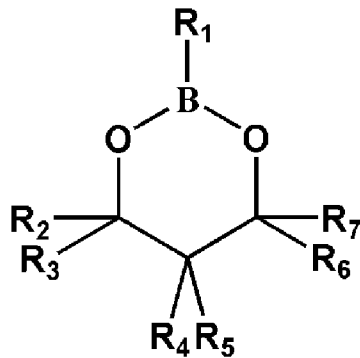
式 2



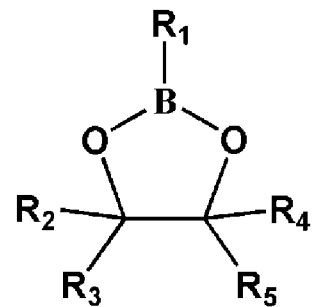
式 3



式 4



式 5



式 6

其中, R1~R9 为氢原子、苯环、烷基链或含有苯环基团、醚氧基团、酯类基团、氰类基团、硼氧基团或硅氧基团或/和磷氧基团的烷基链段中的一种或多种;

(II) 在具有保护气氛且水含量和氧含量均小于 1ppm 的环境中将第 I 步制得的前驱体溶液覆于多孔支撑材料或用于二次电池的金属负极材料的表面, 以微波、光、热或通电方式聚合反应一定时间得到固态聚合物电解质。

2、如权利要求 1 所述的固态聚合物电解质的制备方法, 其特征在于: 所述烯类碳酸酯单体为碳酸亚乙烯酯, 碳酸乙烯亚乙酯, 碳酸丙烯乙酯、烯丙基甲基碳酸酯、碳酸烯丙基苯酯、顺式-3-己烯醇碳酸甲酯、烯丙基琥珀酰亚胺基碳酸酯、叔丁基 4-乙烯基苯基碳酸酯、烯丙基叔丁基过氧碳酸酯、焦碳酸二烯丙基酯、烯丙基二甘醇二碳酸酯、双(2-甲基烯丙基)碳酸酯中的一种或多种。

3、如权利要求 1 或 2 所述的固态聚合物电解质的制备方法, 其特征在于: 所述自由基引发剂化合物的质量与烯类单体质量和烯类碳酸酯单体质量之和的比例为 0.05~1 wt%。

4、一种固态二次电池, 包括正极、固态电解质和负极, 其特征在于: 所述固态电解质为权利要求 1~3 之一所述的方法制备得到的固态聚合物电解质。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/090624

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
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)		
H01M 10/-		
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, DWPI, SIPOABS, CNKI: 固体, 聚合物, 电解质, 烯, 硼烷, solid, polymer, electrolyte, ethylenic, boron		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 107069085 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 18 August 2017 (2017-08-18) description, paragraphs [0008]-[0015]	1-4
Y	CN 106229547 A (FUDAN UNIVERSITY) 14 December 2016 (2016-12-14) description, paragraph [0005]	1-4
PX	CN 109546212 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 29 March 2019 (2019-03-29) claims 1-4	1-4
<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		Date of mailing of the international search report
04 September 2019		16 September 2019
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/090624

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 107069085 A	18 August 2017	None	
CN 106229547 A	14 December 2016	None	
CN 109546212 A	29 March 2019	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/090624

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 10/0565 (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 10/-</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>CNABS, DWPI, SIPOABS, CNKI: 固体, 聚合物, 电解质, 烯, 硼卤, solid, polymer, electrolyte, ethylenic, boron</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>Y</td> <td>CN 107069085 A (中国科学院化学研究所) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 说明书第[0008] - [0015]段</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106229547 A (复旦大学) 2016年 12月 14日 (2016 - 12 - 14) 说明书第[0005]段</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109546212 A (中南大学) 2019年 3月 29日 (2019 - 03 - 29) 权利要求1-4</td> <td>1-4</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	Y	CN 107069085 A (中国科学院化学研究所) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 说明书第[0008] - [0015]段	1-4	Y	CN 106229547 A (复旦大学) 2016年 12月 14日 (2016 - 12 - 14) 说明书第[0005]段	1-4	PX	CN 109546212 A (中南大学) 2019年 3月 29日 (2019 - 03 - 29) 权利要求1-4	1-4
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
Y	CN 107069085 A (中国科学院化学研究所) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 说明书第[0008] - [0015]段	1-4												
Y	CN 106229547 A (复旦大学) 2016年 12月 14日 (2016 - 12 - 14) 说明书第[0005]段	1-4												
PX	CN 109546212 A (中南大学) 2019年 3月 29日 (2019 - 03 - 29) 权利要求1-4	1-4												
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>														
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>														
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2019年 9月 4日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2019年 9月 16日</p>												
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>马冬娜</p> <p>电话号码 62411615</p>												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/090624

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 107069085 A	2017年 8月 18日	无	
CN 106229547 A	2016年 12月 14日	无	
CN 109546212 A	2019年 3月 29日	无	