(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
2025 年 4 月 3 日 (03.04.2025)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2025/066565 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/110298

(22) 国际申请日: 2024 年 8 月 7 日 (07.08.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311262558.2 2023年9月27日 (27.09.2023) CN

(71) 申请人:荣耀终端股份有限公司(**HONOR DEVICE CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国广东省深圳市福田区香蜜湖街道红荔西路8089号深业中城6号楼A单元3401 518040 (CN)。

(72) 发明人:李文文(**LI, Wenwen**); 中国广东省深圳市福田区香蜜湖街道红荔西路8089号深业中城6号楼A单元3401 518040 (CN)。 吴霞(**WU, Xia**); 中国广东省深圳市福田区香蜜湖街道红荔西路8089号深业中城6号楼A单元3401 518040 (CN)。 崔厚磊(**CUI, Houlei**); 中国广东省深圳市福田区香蜜湖街道红荔西路8089号深业中城6号楼A单元3401 518040 (CN)。

(74) 代理人:深圳市深佳知识产权代理事务所（普通合伙）(**SHENPAT INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY**); 中国广东省深圳市罗湖区南湖街道春风路庐山大厦B座18C2、18D、18E、18E2 518001 (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,

(54) **Title:** SEMI-SOLID-STATE LITHIUM BATTERY AND TERMINAL COMPRISING SAME

(54) 发明名称: 半固态锂电池及包含其的终端

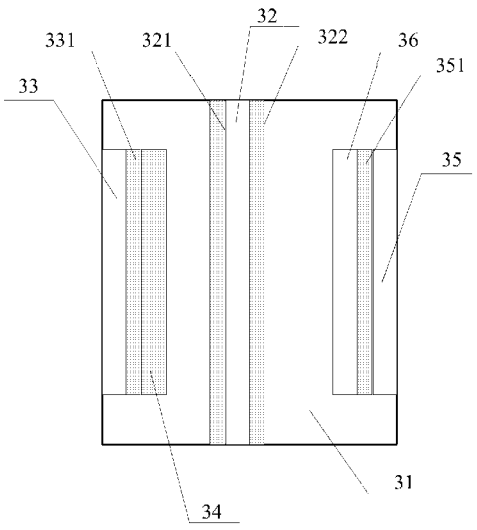


图 3

(57) **Abstract:** A semi-solid-state lithium battery, comprising an electrolyte, a separator provided in the electrolyte and a positive electrode plate and a negative electrode plate respectively provided on two sides of the separator; the positive electrode plate comprises a positive electrode current collector and a positive electrode active layer arranged on the positive electrode current collector; the positive electrode active layer is doped with 0.1-5 wt% of an oxide electrolyte, and the oxide electrolyte has a D50 of 0.05-1.2 μm; and the negative electrode plate comprises a negative electrode current collector and a negative electrode active layer provided on the negative electrode current collector. The doping of an oxide electrolyte in the positive electrode active layer can reduce the lowest liquid retention coefficient and the expansion rate of 1000 cls of high-temperature cycling of a battery, and improves the performances such as the capacity retention rate of 1000 cls of high-temperature cycling, the capacity retention rate at -20°C, the number of cycles at -20°C, the 2C/0.2 C rate discharge capacity and the hot box temperature of the battery.

(57) 摘要: 一种半固态锂电池，包括：电解液；设置在电解液中的隔膜；分别设置在隔膜两侧的正极极片和负极极片；正极极片包括正极集流体和设置在正极集流体上的正极活性层；正极活性层中掺杂有0.1wt% ~ 5wt%的氧化物电解质，氧化物电解质的D50为0.05μm ~ 1.2μm；负极极片包括负极集流体和设置在负极集流体上的负极活性层。在正极活性层中掺杂氧化物电解质，能够降低电池的最低保液系数和高温循环1000cls的膨胀率，提高电池高温循环1000cls的容量保持率、-20℃的容量保持率、-20℃拉载次数、2C/0.2C倍率放电容量和热箱温度等性能。

WO 2025/066565 A1

[见续页]

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

半固态锂电池及包含其的终端

本申请要求于2023年9月27日提交中国国家知识产权局、申请号为202311262558.2、发明名称为“半固态锂电池及包含其的终端”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及电池技术领域，尤其涉及半固态锂电池及包含其的终端。

背景技术

锂离子电池的阻抗由欧姆内阻、SEI 膜界面阻抗、电荷转移阻抗、离子扩散内阻等构成，随着电池能量密度的提升，电池的界面阻抗逐渐增加，电池的低温性能、高温性能等随之下降，导致移动电子设备续航时间减短。

发明内容

本申请提供了一种半固态锂电池及包含其的终端，本申请提供的半固态锂电池具有良好的高温性能、低温性能和大倍率放电容量，能够延长移动电子设备等终端在高温或低温下的续航时间。

本申请提供了一种半固态锂电池，包括：

电解液；

设置在所述电解液中的隔膜；

分别设置在所述隔膜两侧的正极极片和负极极片；

所述正极极片包括正极集流体和设置在所述正极集流体上的正极活性层；所述正极活性层中掺杂有 0.1wt%~5wt%的氧化物电解质，所述氧化物电解质的 D50 为 0.05μm~1.2μm；

所述负极极片包括负极集流体和设置在所述负极集流体上的负极活性层。

本申请将 D50 为 0.05μm~1.2μm 氧化物电解质以 0.1wt%~5wt%的掺杂量添加到正极材料中形成正极活性层，能够降低电池的最低保液系数、将其由 1.55g/Ah 降至 1.41g/Ah 以下；降低高温循环 1000cls 的膨胀率，将其由 15%降低至 13.1%以下；提高电池高温循环 1000cls 的容量保持率，由 58%提高至 70%以上；提高-20℃的容量保持率，由 50%左右提高至 55%以上；提高-20℃拉载次数，由 20 次显著提升至 50 次以上；提高 2C/0.2C 倍率放电容量，但提高程度不明显；提高热箱温度，由 126℃提高至 130℃以上。而实验结果表明，氧化物电解质粒径过小或过大对上述性能均无明显改善作用，甚至有可能使上述性能，尤其是低温拉载次数变劣。

进一步的，本申请将 D50 为 0.05μm~1.2μm 氧化物电解质以 0.1wt%~5wt%的掺杂量添加到负极材料中形成负极活性层，即正极活性层和负极活性层均掺杂氧化物电解质，能够进一步降低电池的最低保液系数，降低至 1.35g/Ah 以下；降低高温循环 1000cls 的膨胀

率，降低至 12.2%以下；提高电池高温循环 1000cls 的容量保持率，提高至 70%以上；提高-20℃的容量保持率，提高至 60%以上；提高-20℃拉载次数，提高至 60 次以上；提高 2C/0.2C 倍率放电容量，提高至 94%以上；提高热箱温度至 132℃以上。而氧化物电解质粒径过小或过大对上述性能的进一步改善无明显作用，反而会影响在正极活性层中掺杂氧化物电解质带来的性能上的改进。

进一步的，本申请在隔膜的至少一侧，优选两侧设置有包括氧化物电解质的涂层，能够进一步降低电池的最低保液系数、降低至 1.30g/Ah 以下；降低高温循环 1000cls 的膨胀率，降低至 11.5%以下；提高电池高温循环 1000cls 的容量保持率，提高至 77%以上；提高-20℃的容量保持率，提高至 65%以上；提高-20℃拉载次数，提高至 90 次以上；提高 2C/0.2C 倍率放电容量，提高至 95%以上；提高热箱温度至 134℃以上。

更进一步的，本申请在正极集流体与正极活性层和/或负极集流体与负极活性层之间设置包括氧化物电解质的涂层，进一步提高电池的安全性能，尤其是针刺安全和挤压安全。

本申请通过在正极活性层、负极活性层中引入 D50 为 0.05μm~1.2μm 的氧化电解质，进一步的在隔膜和集流体上形成含有氧化电解质的涂层，降低了电极/电解液界面的离子传输阻抗，使得正负极具有离子传输更快的界面，同时提升了电极/电解液界面稳定性，进而显著提升了电池的低温性能、倍率放电性能、高温性能以及安全性。本申请提供的锂离子电池可用于消费类产品，例如终端，包括手机、手表、平板等设备；也可以用于动力产品，例如汽车等，可以显著提高产品在低温和高温下的使用性能，延长其续航能力。

应当理解的是，本申请中对技术特征、技术方案、有益效果或类似语言的描述并不是暗示在任意的单个实施例中可以实现所有的特点和优点。相反，可以理解的是对于特征或有益效果的描述意味着在至少一个实施例中包括特定的技术特征、技术方案或有益效果。因此，本说明书中对于技术特征、技术方案或有益效果的描述并不一定是指相同的实施例。进而，还可以任何适当的方式组合本实施例中所描述的技术特征、技术方案和有益效果。本领域技术人员将会理解，无需特定实施例的一个或多个特定的技术特征、技术方案或有益效果即可实现实施例。在其他实施例中，还可在没有体现所有实施例的特定实施例中识别出额外的技术特征和有益效果。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例的技术方法，下面将对实施例中所需使用的附图作以简单地介绍。

图 1 为本申请第一实施例提供的半固态锂电池的结构示意图；

图 2 为本申请第二实施例提供的半固态锂电池的结构示意图；

图 3 为本申请第三实施例提供的半固态锂电池的结构示意图；

图 4 为对比例 1 和实施例 5 提供的电池的-20℃容量保持率；

图 5 为对比例 1 和实施例 5 提供的电池的 SOC-RSS 曲线。

具体实施方式

在本申请实施例中，“示例性的”或者“例如”等词用于表示作例子、例证或说明。本

申请实施例中被描述为“示例性的”或者“例如”的任何实施例或设计方案不应被解释为比其它实施例或设计方案更优选或更具优势。确切而言，使用“示例性的”或者“例如”等词旨在以具体方式呈现相关概念。

除非另外定义，本申请使用的技术术语或者科学术语应当为本申请所属领域内具有一般技能的人士所理解的通常意义。本申请中使用的“第一”“第二”以及类似的词语并不表示任何顺序、数量或者重要性，而只是用来区分不同的组成部分。同样的，“一个”、“一”或“该”等类似词语也不表示数量限制，而是表示存在至少一个。“包括”或“包含”等类似的词语意指出现该词前面的元件或者物件涵盖出现在该词后面列举的元件或者物件及其等同，而不排除其他元件或者物件。“连接”或者“相连”等类似的词语并非限定于物理的或者机械的连接，而是可以包括电性的连接，不管是直接的还是间接的。“上”、“下”、“左”、“右”等仅用于表示相对位置关系，当被描述的对象的绝对位置改变后，则该相对位置关系也可能相应地改变。

本申请了一种半固态锂电池，包括：

电解液；

设置在所述电解液中的隔膜；

分别设置在所述隔膜两侧的正极极片和负极极片；

所述正极极片包括正极集流体和设置在所述正极集流体上的正极活性层；所述正极活性层中掺杂有 0.1wt%~5wt%的氧化物电解质，所述氧化物电解质的 D50 为 0.05μm~1.2μm；

所述负极极片包括负极集流体和设置在所述负极集流体上的负极活性层。

参见图 1，图 1 为本申请第一实施例提供的半固态锂电池的结构示意图，其中，11 为电解液，12 为隔膜，13 为正极集流体，14 为正极活性层，15 为负极集流体，16 为负极活性层。

本申请提供的半固态锂电池包括电解液 11，所述电解液为非水溶剂电解液，包括非水溶剂、锂盐和可选的添加剂。所述非水溶剂包括环状碳酸酯与链状碳酸酯，在一些具体的实现方式中，所述环状碳酸酯包括但不限于碳酸乙烯酯（EC）或碳酸丙烯酯（PC）中的一种或多种，所述链状碳酸酯包括但不限于碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）和碳酸甲乙酯（EMC）中的一种或多种。在一些可能的实现方式中，所述非水溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯和碳酸二乙酯，碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯和碳酸二乙酯的质量比优选为 1~5:1~5：1~5，更优选为 3:3:4。所述锂盐为电解质，包括但不限于六氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、二氟磷酸锂（$LiPO_2F_2$）和二氟磺酰亚胺锂（LiFSI）中的一种或多种，优选为六氟磷酸锂。所述锂盐在电解液中的浓度优选为 10wt%~20wt%，更优选为 12.5wt%~16wt%。本申请对所述添加剂的种类和用量没有特殊限制，按照电池功能进行选择即可，本申请对此不再进行赘述。

本申请提供的半固态锂电池包括设置在电解液 11 中的隔膜 12，隔膜 12 用于将正极极片和负极极片隔离。本申请对所述隔膜的材质、厚度均没有特殊限制，本领域常用的隔膜即可，例如 9μm 厚的 PE 隔膜。

本申请提供的半固态电池中，正极极片设置在隔膜 12 一侧，负极极片设置在隔膜 12

另一侧。正极极片包括正极集流体 13 和设置在所述正极集流体上的正极活性层 14，本申请对所述正极集流体 13 没有特殊限制，本领域技术人员熟知的正极集流体即可，例如厚度为 8μm 的铝箔等。

本申请在正极活性层中掺杂 0.1wt%~5wt%、D50 为 0.05μm~1.2μm 的氧化物电解质，能够降低电池的最低保液系数，降低高温循环 1000cls 的膨胀率，提高电池高温循环 1000cls 的容量保持率，提高-20℃的容量保持率，提高-20℃拉载次数，提高 2C/0.2C 倍率放电容量，提高热箱温度。实验结果表明，氧化物电解质粒径过小，例如小于 10nm，或过大，例如大于 1.5μm，对上述性能均无明显改善作用，甚至有可能使上述性能，尤其是低温拉载次数变劣。在一些具体的实现方式中，所述正极活性层包括正极活性材料、导电剂、粘结剂和氧化物电解质，其中正极活性材料包括但不限于三元正极材料、钴酸锂、富锰锂、镍锰尖晶石、磷酸铁锂、磷酸铁锰锂、锰酸锂中的一种或多种；其中，三元正极材料的化学式可以为 $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O2$，$0.7<x<1$，$0<y<0.3$。导电剂包括但不限于导电炭黑、乙炔黑、科琴黑、导电石墨、导电碳纤维、碳纳米管、金属粉、碳纤维中的一种或多种；粘结剂包括但不限于丁苯橡胶(Polymerized Styrene Butadiene Rubber，SBR)、羧甲基纤维素(Carboxymethyl Cellulose，CMC)、聚偏氟乙烯(Poly(vinylidene fluoride)，PVDF)、聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl Methacrylate，PMMA)、聚丙烯腈(Polyacrylonitrile，PAN)、聚氧化乙烯(Polyethylene Oxide，PEO)中的一种或多种。在一些具体的实现方式中，所述正极活性材料、导电剂和粘结剂的质量比为 70~99：0.5~15：0.5~15，优选为 75~99:1~10：1~10，更优选为 80~99:1~5:1~5。

在一些具体的实现方式中，所述正极活性层中掺杂有 0.1wt%~5wt%的氧化物电解质，即所述氧化物电解质占正极活性材料、导电剂和粘结剂总量的 0.1wt%~5wt%，优选为 0.2wt%~4wt%，更优选为 0.5wt%~3wt%。所述氧化物电解质的 D50 为 0.05μm~1.2μm，优选为 0.08μm~1μm，更优选为 0.1μm~1μm。所述氧化物电解质可以选自 NASICON 结构材料、钙钛矿结构材料、反钙钛矿结构材料、LISICON 结构和石榴石结构材料中的一种或多种，包括但不限于 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO4)_3$、$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO4)_3$、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$、$Li_{6.4}La_3Zr_2Ta_{0.6}O_{12}$ 和 $La_{0.56}Li_{0.33}TiO_3$ 等，优选为 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO4)_3$ 或 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$。

在一些具体的实现方式中，所述负极极片包括负极集流体 15 和设置在所述负极集流体 15 上的负极活性层 16。本申请对所述负极集流体 15 没有特殊限制，本领域技术人员熟知的负极集流体即可，例如厚度为 8μm 的铜箔等。

在一些具体的实现方式中，所述负极活性层包括负极活性材料、导电剂和粘结剂，其中，负极活性材料包括但不限于碳材料、硅基材料、金属锂或锂合金中的一种或多种，优选为石墨或硅基材料中的一种或两种；导电剂包括但不限于导电炭黑、乙炔黑、科琴黑、导电石墨、导电碳纤维、碳纳米管、金属粉、碳纤维中的一种或多种；粘结剂包括但不限于丁苯橡胶(Polymerized Styrene Butadiene Rubber，SBR)、羧甲基纤维素(Carboxymethyl Cellulose，CMC)、聚偏氟乙烯(Poly(vinylidene fluoride)，PVDF)、聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl Methacrylate，PMMA)、聚丙烯腈(Polyacrylonitrile，PAN)、聚氧化乙烯(Polyethylene Oxide，PEO)中的一种或多种。在一些具体的实现方式中，所述负极活性材料、导电剂和粘结剂的质量比为 70~99：0.5~15：0.5~15，优选为 75~99:1~10：1~10，更优选为

80~99:1~5:1~5。

在一些具体的实现方式中，本申请在负极活性层中掺杂 0.1wt%~5wt%、D50 为 0.05μm~1.2μm 的氧化物电解质，进一步降低电池的最低保液系数，降低高温循环 1000cls 的膨胀率，提高电池高温循环 1000cls 的容量保持率，提高-20℃的容量保持率，提高-20℃拉载次数，提高 2C/0.2C 倍率放电容量，提高热箱温度。实验结果表明，氧化物电解质粒径过小，例如小于 10nm，或过大，例如大于 1.5μm，对上述性能均无明显改善作用，甚至有可能使上述性能，尤其是低温拉载次数变劣。

在一些具体的实现方式中，所述负极活性层中掺杂有 0.1wt%~5wt%的氧化物电解质，即所述氧化物电解质占负极活性材料、导电剂和粘结剂总量的 0.1wt%~5wt%，优选为 0.2wt%~4wt%，更优选为 0.5wt%~3wt%。所述氧化物电解质的 D50 为 0.05μm~1.2μm，优选为 0.08μm~1μm，更优选为 0.1μm~1μm。所述氧化物电解质可以选自 NASICON 结构材料、钙钛矿结构材料、反钙钛矿结构材料、LISICON 结构和石榴石结构材料中的一种或多种，包括但不限于 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO4)_3$、$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO4)_3$、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$、$Li_{6.4}La_3Zr_2Ta_{0.6}O_{12}$ 和 $La_{0.56}Li_{0.33}TiO_3$ 等，优选为 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO4)_3$ 或 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$。

在一些具体的实现方式中，所述隔膜的至少一侧设置有包括氧化物电解质的涂层，参见图 2，图 2 为本申请第二实施例提供的半固态锂电池的结构示意图，其中，21 为电解液，22 为隔膜，23 为正极集流体，24 为正极活性层，25 为负极集流体，26 为负极活性层,221 为第一涂层，222 为第二涂层。

本申请在隔膜的至少一侧设置包含固体氧化物的涂层，能够进一步降低电池的最低保液系数、降低至 1.30g/Ah 以下；降低高温循环 1000cls 的膨胀率，降低至 11.5%以下；提高电池高温循环 1000cls 的容量保持率，提高至 77%以上；提高-20℃的容量保持率，提高至 65%以上；提高-20℃拉载次数，提高至 90 次以上；提高 2C/0.2C 倍率放电容量，提高至 95%以上；提高热箱温度至 134℃以上。

第二实施例提供的半固态锂电池中，电解液 21，隔膜 22，正极集流体 23，正极活性层 24，负极集流体 25 和负极活性层 26 参见上文所述，本申请在此不再赘述。

在一些具体的实现方式中，第一涂层 221 包括氧化物电解质和粘结剂，所述固体氧化物电解质和粘结剂的质量比优选为 0.05~0.5:5~15，更优选为 0.1~0.2:8~12。第一涂层 221 的厚度优选为 0.5μm -5μm ，更优选为 1μm -2μm。所述氧化物电解质和粘结剂如上所述，本申请在此不再赘述。同样的，第二涂层 222 与第一涂层 221 相似，其可以相同，也可以不同，本申请在此不再赘述。

更进一步的，本申请在正极集流体与正极活性层和/或负极集流体与负极活性层之间设置包括氧化物电解质的涂层，进一步提高电池的安全性能，尤其是针刺安全和挤压安全。参见图 3，图 3 为本申请第三实施例提供的半固态锂电池的结构示意图，其中，31 为电解液，32 为隔膜，33 为正极集流体，34 为正极活性层，35 为负极集流体，36 为负极活性层,321 为第一涂层，322 为第二涂层,331 为第三涂层，351 为第四涂层。

第三实施例提供的半固态锂电池中，电解液 31，隔膜 32，正极集流体 33，正极活性层 34，负极集流体 35、负极活性层 36、第一涂层 321、第二涂层 322 参见上文所述，本申请在此不再赘述。

在一些具体的实现方式中，第三涂层 331 包括氧化物电解质和粘结剂，所述固体氧化物电解质和粘结剂的质量比优选为 0.05~0.5:5~15，更优选为 0.1~0.2:8~12。第三涂层 331 的厚度优选为 0.5μm -5μm ，更优选为 1μm -2μm。所述氧化物电解质和粘结剂如上所述，本申请在此不再赘述。同样的，第四涂层 351 与第三涂层 331 相似，其可以相同，也可以不同，本申请在此不再赘述。

在一些具体的实现方式中，本发明在所述正极集流体远离正极活性层的一侧设置有包括氧化物电解质的第五涂层，和/或，在所述负极集流体远离负极活性层的一侧设置有包括氧化物电解质的第六涂层。第五涂层和第六涂层与第一涂层相似，本申请在此不再赘述。

在一些具体的实现方式中，所述正极活性层中掺杂有 0.15wt%~3.5wt%的氧化物电解质，所述氧化物电解质的 D50 为 0.05μm~1μm；所述氧化物电解质选自 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ 或 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$。

在一些具体的实现方式中，所述负极活性层中掺杂有 0.15wt%~3.5wt%的氧化物电解质，所述氧化物电解质的 D50 为 0.05μm~1μm；所述氧化物电解质选自 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$。

在一些具体的实现方式中，所述第一涂层和第二涂层中，所述氧化物电解质的 D50 独立地为 0.05μm~1.2μm；所述氧化物电解质独立地选自 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ 或 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$。

在一些具体的实现方式中，所述第三涂层和第四涂层中，所述氧化物电解质的 D50 独立地为 0.05μm~1.2μm；所述氧化物电解质独立地选自 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ 或 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$。

在一些具体的实现方式中，所述第五涂层和第六涂层中，所述氧化物电解质的 D50 独立地为 0.05μm~1.2μm；所述氧化物电解质独立地选自 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ 或 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$。

在一些具体的实现方式中，本申请提供的半固态锂电池具有如下性能参数：最低保液系数为 1.25~1.45g/Ah；高温循环 1000cls 容量保持率为 65%以上；高温循环 1000cls 的膨胀率为 14%以下； -20℃容量保持率为 55%以上； -20℃拉载次数为 45 次以上； 2C/0.2C 倍率放电容量为 92%以上；热箱温度为 130℃以上。

本发明还提供了上述半固态锂电池的制备方法，包括以下步骤：

将包括正极活性材料、导电剂、粘结剂和氧化物电解质的正极浆料在正极集流体上形成正极活性层，得到正极极片；在包括负极活性材料、导电剂和粘结剂的负极浆料在负极集流体上形成负极活性层，得到负极极片；

将正极极片、负极极片、隔膜和电解液组装半固态锂电池。

在一些具体的实现方式中，所述正极浆料可以按照以下方法制备：

将正极活性材料、导电剂、粘结剂、氧化物电解质和溶剂混合，得到正极浆料。

在一些具体的实现方式中，所述正极浆料可以按照以下方法制备：

将氧化物电解质和正极活性材料进行预烧结，得到氧化物电解质/正极活性材料复合物；

将所述复合物、粘结剂、导电剂和溶剂混合，得到正极浆料。

在一些具体的实现方式中，所述预烧结的温度不大于 400℃，优选为 200~400℃。首先将氧化物电解质和正极活性材料进行预烧结，能够是氧化物电解质和正极活性材料混合更均匀，从而进一步提高电池的性能。

得到正极浆料后，将正极浆料涂覆在正极集流体上，烘干、冷压、裁片、分切、干燥后得到正极极片。

在一些具体的实现方式中，所述负极浆料还包括氧化物电解质，所述负极极片的制备方法与正极极片的制备方法相似，本申请在此不再赘述。

在一些具体的实现方式中，在隔膜的至少一侧优选两侧形成含有氧化物电解质的涂层，其制备方法如下：

将含有氧化物电解质和粘结剂的浆料涂覆在隔膜表面，烘干、冷压后形成涂层。

本申请对所述涂覆的方法没有特殊限制，可以通过喷涂、凹版印刷等方式进行涂覆。

在一些具体的实现方式中，在形成正极活性层或负极活性层之前，还包括在正极集流体或负极集流体上形成包含氧化物电解质的涂层的步骤，可以在正极集流体朝向正极活性层的一侧或负极集流体朝向负极活性层的一侧形成涂层，也可以在正极集流体或负极集流体的两侧形成涂层。形成涂层的方法如上所述，本申请在此不再赘述。

本申请提供的半固态锂离子电池可用于消费类产品，例如终端，包括手机、手表、平板等设备；也可以用于动力产品，例如汽车等，可提高产品在低温或高温下的使用性能和电池续航能力。

基于此，本申请还提供了一种终端，包括上述技术方案所述的半固态锂电池。本领域技术人员可以理解的是，本申请提及的终端可以是任何具备通信和存储功能的设备，例如智能手机、蜂窝电话、无绳电话、会话启动协议（Session Initiation Protocol，SIP）电话、平板电脑、个人数字处理（Personal Digital Assistant,PAD）、笔记本电脑、数码相机、电子书籍阅读器、便携多媒体播放器、具有无线通信功能的手持设备、计算设备或连接到无线调制解调器的其他处理设备、车载设备、可穿戴设备、5G 终端设备等，本申请实施例对此并不限定。

以下结合实施例对本申请提供的锂离子电池及其制备方法进行详细描述。

实施例 1~8 及比较例 1~4

（1）电解液的制备

在含水量<10ppm 的氩气气氛手套箱中，将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)及碳酸二乙酯(DEC)按照 3:3:4 的质量比混合均匀得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐 $LiPF_6$ 溶解于上述非水溶剂，使电解液中 $LiPF_6$ 的质量百分含量为 12.5%，混合均匀，获得电解液。

（2）集流体的制备

以厚度为 8μm 的 Cu 箔材为负极集流体，以厚度为 8μm 的 Al 箔材为正极集流体。

（3）负极极片的制备

将负极活性材料人造石墨/Si 复合材料、粘结剂丁苯橡胶(SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)按照重量比 97.4:1.2:1.4 进行混合，在适量的去离子水中充分搅拌混合，形成均匀的负极浆料；将所述浆料涂覆于负极集流体上，烘干、冷压，得到负极极片。

（4）正极极片的制备

将钴酸锂($LiCoO_2$)、导电炭黑(Super P)和聚偏二氟乙烯按照 97:1.4:1.6 的质量比，按照表 1 所示配方加入固体电解质进行混合，加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)，使用真空搅拌机搅拌均匀，制得正极浆料，其中正极浆料的固含量为 72wt%。将正极浆料均匀涂覆于正极集流体上，制成正极膜片。将制得的正极膜片在 85℃下烘干、冷压、裁片、分切，然后在 85℃的真空条件下干燥 4 小时，得到正极极片。

表 1 实施例 1~8 及比较例 1~4 提供的锂离子电池正极配方

组别	固态电解质		
	种类	用量（wt%）	D50
对比例 1	/	/	/
对比例 2	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	5	0.2nm
对比例 3	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	0.1	0.2nm
对比例 4	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	0.5	1.5μm
实施例 1	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	0.5	0.05μm
实施例 2	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	0.5	0.2μm
实施例 3	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	0.5	0.5μm
实施例 4	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	0.5	1μm
实施例 5	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	1	0.2μm
实施例 6	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	3	0.2μm
实施例 7	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	0.2	0.2μm
实施例 8	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	0.5	0.2μm

（5）隔膜的制备

采用厚度为 9μm 的聚乙烯(PE)作为隔膜；

（6）锂离子电池的制备

将正极极片、隔膜、负极极片按顺序叠好，使隔膜处于正极极片和负极极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到电极组件；将电极组件置于外包装铝塑膜中，将步骤（1）制备好的电解液注入到干燥后的电池中，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，即完成锂离子电池的制备。

对上述实施例和比较例制备的锂离子电池进行性能测试，测试方法如下：

（1）锂离子电池循环测试方法

将电池放至45℃恒温箱中，以恒定电流1.5C充电至4.48V，4.48V下恒压充电至0.05C，再以1.0C恒流放电至3.0V，此次为一个充放电循环过程，按上述方式进行1000次循环充放电测试，监控容量保持率和电芯厚度膨胀率。

其中，容量保持率＝剩余放电容量/初始放电容量×100%。

（2）低温放电容量

常温条件下电芯快速放电，搁置5min；再进行常规充电，搁置5分钟后，以0.2C放电至3.0V，记录此次放电容量为常温容量。

放电后搁置5分钟，再进行常规充电，在-20±2℃条件下搁置2h后，以0.2 C电流放电至截止电压3.0V。记录放电容量/常温容量的值。

（3）倍率放电容量

待测电芯测试的放电容量记录为常温容量；搁置5min后，进行常规充电；搁置5min，2.0C放电至3.0V，记录放电容量/常温容量的值。

（4）低温拉载次数

将电池放至-20℃恒温箱中，以恒定电流 0.2C 放电至 80%SOC，以 1.5A 电流放电 15s，静置 2s。循环放电-静置过程，直到电池电压低于 3.0V，记录循环次数。

（5）锂离子电池热箱测试方法

电池 20±5℃满充，设置炉温 25℃，静置 30min 后开始以 5±2℃升温速率，升温至指定温度℃±2℃，保持 60min，监控过程中的热箱温度。

（6）电芯保液系数测试方法

将电芯拆解，浸泡在 DMC 溶液中，浸泡数次，洗出电解液和锂盐，将所有固体烘干后称重，通过差重法测得电解液的保液量/电芯容量得到保液系数的值。

结果参见表 2、图 4 和图 5，表 2 为本申请实施例 1~8 及对比例 1~4 提供的锂离子电池的性能参数，图 4 为对比例 1 和实施例 5 提供的电池的-20℃容量保持率，其中，Base 为对比例 1 电池，1%A 为实施例 5 电池；图 5 为对比例 1 和实施例 5 提供的电池的 SOC-RSS 曲线，其中，Base 为对比例 1 电池，1%A 为实施例 5 电池。

表 2 本申请实施例 1~8 及对比例 1~4 提供的锂离子电池的性能参数

组别	最低保液系数（g/Ah）	高温循环 1000cls 容量保持率（%）	高温循环 1000cls 膨胀率（%）	低温性能 -20℃容量保持率（%）	-20℃低温拉载次数（次）	倍率放电性能 2C/0.2C（%）	热箱 ℃
对比例 1	1.55	58.1	15	50.5	20	90	126
对比例 2	1.59	58.5	15	51.1	25	89	127
对比例 3	1.58	58.0	15	50.8	21	90	126
对比例 4	1.55	58.9	15	51.3	25	89	126
实施例 1	1.41	69.2	13.1	55.2	49	92.5	130
实施例 2	1.35	70.5	12.2	56.4	45	93.7	131
实施例 3	1.4	71.2	12	57.2	72	92.8	132
实施例 4	1.39	71.5	11.6	56.0	80	92.1	132
实施例 5	1.39	71.5	11.6	56.0	80	94	133
实施例 6	1.33	70.0	12	58.2	85	92.9	133
实施例 7	1.39	71.5	11.6	56.0	80	91.7	130
实施例 8	1.39	71.9	11.9	57.0	83	91.2	131

由表 2 可知，在电极中掺杂 0.01μm~1μm 的固态电解质能够显著提高锂离子电池的高温循环容量保持率、低温容量保持率、低温拉载次数、倍率放电性能和热箱温度，降低最低保液系数和高温循环膨胀率。

实施例 9~15 及对比例 5~8

（1）电解液的制备

在含水量<10ppm 的氩气气氛手套箱中，将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)及碳酸二乙酯(DEC)按照 3:3:4 的质量比混合均匀得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐 $LiPF_6$ 溶解于上述非水溶剂，使电解液中 $LiPF_6$ 的质量百分含量为 12.5%，混合均匀，获得电解液。

（2）集流体的制备

以厚度为 8μm 的 Cu 箔材为负极集流体，以厚度为 8μm 的 Al 箔材为正极集流体。

（3）负极极片的制备

将负极活性材料人造石墨/Si 复合材料、粘结剂丁苯橡胶(简写为 SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠(简写为 CMC)按照重量比 97.4:1.2:1.4，按照表 3 所示配方加入固体电解质进行混合，在适量的去离子水中充分搅拌混合，形成均匀的负极浆料；将所述浆料涂覆于负极集流体上，烘干、冷压，得到负极极片。

表 3 实施例 9~15 及比较例 5~8 提供的锂离子电池负极配方

组别	固态电解质		
	种类	用量	D50
对比例 5	/	/	/
对比例 6	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	5	0.2nm
对比例 7	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	0.1	0.2nm
对比例 8	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	0.5	1.5μm
实施例 9	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	0.5	0.05μm
实施例 10	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	0.5	0.2μm
实施例 11	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	0.5	0.5μm
实施例 12	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	0.5	1μm
实施例 13	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	1	0.2μm
实施例 14	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	3	0.2μm
实施例 15	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	0.2	0.2μm

（4）正极极片的制备

将钴酸锂($LiCoO_2$)、导电炭黑(Super P)和聚偏二氟乙烯按照 97:1.4:1.6 的质量比，加入 0.5wt%、粒径为 0.2μm 的固体电解质（$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$）进行混合，加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)，使用真空搅拌机搅拌均匀，制得正极浆料，其中正极浆料的固含量为 72wt%。将正极浆料均匀涂覆于正极集流体上，制成正极膜片。将制得的正极膜片在 85℃下烘干、冷压、裁片、分切，然后在 85℃的真空条件下干燥 4 小时，得到正极极片。

（5）隔膜的制备

采用厚度为 9μm 的聚乙烯(PE)作为隔膜；

（6）锂离子电池的制备

将正极极片、隔膜、负极极片按顺序叠好，使隔膜处于正极极片和负极极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到电极组件；将电极组件置于外包装铝塑膜中，将步骤（1）制备好的电解液注入到干燥后的电池中，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，即完成锂离子电池的制备。

对上述实施例和比较例制备的锂离子电池进行性能测试，测试方法如上所述，结果参见表 4，表 4 为本申请实施例 9~15 及对比例 5~8 提供的锂离子电池的性能参数。

表 4 本申请实施例 9~15 及对比例 5~8 提供的锂离子电池的性能参数

组别	最低保液系数（g/Ah）	高温循环 1000cls 容量保持率（%）	高温循环 1000cls 膨胀率（%）	低温性能 -20℃容量保持率（%）	-20℃低温拉载次数（次）	倍率放电性能 2C/0.2C（%）	安全性热箱℃
对比例 5	1.35	70.5	12.2	56.4	45	93.7	131
对比例 6	1.39	69.5	13.3	57.1	43	88	128
对比例 7	1.38	68.0	12.5	55.0	42	99	130
对比例 8	1.45	68.7	12.4	55.6	43	88	129
实施例 9	1.31	71.2	12.1	60.2	62	94.5	132
实施例 10	1.34	73.5	12.2	60.5	59	94.7	132
实施例 11	1.31	75.5	11.2	62.4	80	94.7	133
实施例 12	1.29	73.8	11.6	66.0	71	94.1	135
实施例 13	1.29	74.3	11.6	66.0	77	94	133
实施例 14	1.33	75.0	11.2	58.2	70	94.9	133
实施例 15	1.31	71.5	11.6	66.0	75	94.7	132

由表 4 可知，在正极和负极中同时掺杂 0.01μm~1μm 的固态电解质能够显著提高锂离子电池的高温循环容量保持率、低温容量保持率、低温拉载次数、倍率放电性能和热箱温度，降低最低保液系数和高温循环膨胀率。

实施例 16~21 及对比例 9

（1）电解液的制备

在含水量<10ppm 的氩气气氛手套箱中，将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)及碳酸二乙酯(DEC)按照 3:3:4 的质量比混合均匀得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐 $LiPF_6$ 溶解于上述非水溶剂，使电解液中 $LiPF_6$ 的质量百分含量为 12.5%，混合均匀，获得电解液。

（2）集流体的制备

以厚度为 8μm 的 Cu 箔材为负极集流体，以厚度为 8μm 的 Al 箔材为正极集流体。

（3）负极极片的制备

将负极活性材料人造石墨/Si 复合材料、粘结剂丁苯橡胶(简写为 SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠(简写为 CMC)按照重量比 97.4:1.2:1.4，加入 0.5wt%、粒径为 0.5μm 的固体电解质（$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$）进行混合，在适量的去离子水中充分搅拌混合，形成均匀的负极浆料；将所述浆料涂覆于负极集流体上，烘干、冷压，得到负极极片。

（4）正极极片的制备

将钴酸锂($LiCoO_2$)、导电炭黑(Super P)和聚偏二氟乙烯按照 97:1.4:1.6 的质量比，加入 0.5wt%、粒径为 0.2μm 的固体电解质（$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$）进行混合，加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)，使用真空搅拌机搅拌均匀，制得正极浆料，其中正极浆料的固含量为 72wt%。将正极浆料均匀涂覆于正极集流体上，制成正极膜片。将制得的正极膜片在 85℃下烘干、冷压、裁片、分切，然后在 85℃的真空条件下干燥 4 小时，得到正极极片。

（5）隔膜的制备

采用厚度为 9μm 的聚乙烯(PE)作为隔膜，在隔膜靠近正极的一侧喷涂表 5 所示的浆料，所述浆料以 NMP 为溶剂，包括 0.1wt%的粘结剂 SBR 和 10wt%、D50 为 0.5μm 的固态电解质，在隔膜靠近负极的一侧喷涂表 5 所示的浆料，所述浆料以水为溶剂，包括 0.1wt%的粘结剂 SBR 和 10wt%的固态电解质，干燥后分别在隔膜两侧形成厚度为 1μm 的固态电解质涂层。

表 5 实施例及比较例提供的隔膜靠近正极的涂层配方

组别	固态电解质（正极）	固态电解质（负极）
对比例 9	/	/
实施例 16	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	/
实施例 17	/	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$
实施例 18	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$
实施例 19	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$
实施例 20	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$
实施例 21	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$

（6）锂离子电池的制备

将正极极片、隔膜、负极极片按顺序叠好，使隔膜处于正极极片和负极极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到电极组件；将电极组件置于外包装铝塑膜中，将步骤（1）制备好的电解液注入到干燥后的电池中，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，即完成锂离子电池的制备。

对上述实施例和比较例制备的锂离子电池进行性能测试，测试方法如上，结果参见表 6，表 6 为本申请实施例 16~21 及对比例 9 提供的锂离子电池的性能参数。

表 6 本申请实施例 16~21 及对比例 9 提供的锂离子电池的性能参数

组别	最低保液系数（g/Ah）	高温循环 1000cls 容量保持率（%）	高温循环 1000cls 膨胀率（%）	低温性能 -20℃容量保持率（%）	-20℃低温拉载次数（次）	倍率放电性能 2C/0.2C（%）	安全性热箱℃
对比例 9	1.31	75.5	11.2	62.4	80	94.7	133
实施例 16	1.31	77.5	11.3	67.1	99	95.5	135
实施例 17	1.28	78.0	11.5	65.0	92	95.1	134
实施例 18	1.28	77.2	11.1	67.2	102	94.9	135
实施例 19	1.27	79.5	11.2	67.5	105	95	135
实施例 20	1.27	79.5	11.2	66.4	90	94.9	134
实施例 21	1.29	78.8	11.6	66.0	91	94.8	134

由表 6 可知，在正极和负极中同时掺杂 0.01μm~1μm 的固态电解质，同时在隔膜两侧形成固态电解质层能够显著提高锂离子电池的高温循环容量保持率、低温容量保持率、低温拉载次数、倍率放电性能和热箱温度，降低最低保液系数和高温循环膨胀率。

实施例 22~23 及对比例 10

（1）电解液的制备

在含水量<10ppm 的氩气气氛手套箱中，将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)及碳酸二乙酯(DEC)按照 3:3:4 的质量比混合均匀得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐 $LiPF_6$ 溶解于上述非水溶剂，使电解液中 $LiPF_6$ 的质量百分含量为 12.5%，混合均匀，获得电解液。

（2）集流体的制备

以厚度为 8μm 的 Cu 箔材为负极集流体，以厚度为 8μm 的 Al 箔材为正极集流体；按照表 1 所示的配方，分别在负极集流体和正极集流体表面喷涂表 7 所示配方的浆料，所述浆料以 NMP 为溶剂，包括 0.1wt%的粘结剂 SBR 和 10wt%、D50 为 0.5μm 的固态电解质，干燥后分别在负极集流体和正极集流体表面形成 1μm 厚的固态电解质涂层。

表 7 实施例及比较例提供的锂离子电池集流体涂层配方

组别	固态电解质
对比例 10	/
实施例 22	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$
实施例 23	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$

（3）负极极片的制备

将负极活性材料人造石墨/Si 复合材料、粘结剂丁苯橡胶(简写为 SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠(简写为 CMC)按照重量比 97.4:1.2:1.4，加入 0.5wt%、粒径为 0.5μm 的固体电解质（$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$）进行混合，在适量的去离子水中充分搅拌混合，形成均匀的负极浆料；将所述浆料涂覆于负极集流体上，烘干、冷压，得到负极极片。

（4）正极极片的制备

将钴酸锂($LiCoO_2$)、导电炭黑(Super P)和聚偏二氟乙烯按照 97:1.4:1.6 的质量比，加入 0.5wt%、粒径为 0.2μm 的固体电解质（$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$）进行混合，加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)，使用真空搅拌机搅拌均匀，制得正极浆料，其中正极浆料的固含量为 72wt%。将正极浆料均匀涂覆于正极集流体上，制成正极膜片。将制得的正极膜片在 85℃下烘干、冷压、裁片、分切，然后在 85℃的真空条件下干燥 4 小时，得到正极极片。

（5）隔膜的制备

采用厚度为 9μm 的聚乙烯(PE)作为隔膜，在隔膜两侧分别喷涂表 8 所示配方的浆料所述浆料以 NMP 为溶剂，包括 0.1wt%的粘结剂 SBR 和 10wt%、D50 为 0.5μm 的固态电解质，干燥后分别在隔膜两侧形成厚度为 1μm 的固态电解质涂层。

表 8 实施例及比较例提供的锂离子隔膜涂层配方

组别		电解质
对比例 10	隔膜正极一侧	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$
	隔膜负极一侧	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$
实施例 22	隔膜正极一侧	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$
	隔膜负极一侧	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$
实施例 23	隔膜正极一侧	$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$
	隔膜负极一侧	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$

（6）锂离子电池的制备

将正极极片、隔膜、负极极片按顺序叠好，使隔膜处于正极极片和负极极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到电极组件；将电极组件置于外包装铝塑膜中，将步骤（1）制备好的电解液注入到干燥后的电池中，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，即完成锂离子电池的制备。

对上述实施例和比较例制备的锂离子电池进行性能测试，测试方法如上，结果参见表 9，表 9 为本申请实施例 22~23 及对比例 10 提供的锂离子电池的性能参数。

表 9 本申请实施例 22~23 及对比例 10 提供的锂离子电池的性能参数

组别	安全性/热箱℃	针刺安全	挤压安全
对比例 10	133	No pass	No pass
实施例 22	135	pass	pass
实施例 23	136	pass	pass

由表 9 可知，在集流体上形成固态电解质层，能够显著提高电池的针刺安全和挤压安全性能。

本发明提供的锂离子电池可以用于消费类产品，例如终端，包括手机、手表、平板等

设备；也可以用于动力产品，例如汽车等，可提高产品在低温或高温下的使用性能和电池续航能力。

以上所述，仅为本申请的具体实施方式，但本申请的保护范围并不局限于此，任何在本申请揭露的技术范围内的变化或替换，都应涵盖在本申请的保护范围之内。因此，本申请的保护范围应以所述权利要求的保护范围为准。

权 利 要 求 书

1、一种半固态锂电池，包括：

电解液；

设置在所述电解液中的隔膜；

分别设置在所述隔膜两侧的正极极片和负极极片；

所述正极极片包括正极集流体和设置在所述正极集流体上的正极活性层；所述正极活性层中掺杂有 0.1wt%~5wt%的氧化物电解质，所述氧化物电解质的 D50 为 0.05μm~1.2μm；

所述负极极片包括负极集流体和设置在所述负极集流体上的负极活性层。

2、根据权利要求 1 所述的半固态锂电池，其特征在于，所述负极活性层中掺杂有 0.1wt%~5wt%的氧化物电解质，所述氧化物电解质的 D50 为 0.05μm~1.2μm。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的半固态锂电池，其特征在于，所述隔膜的至少一侧设置有涂层，所述涂层包括氧化物电解质。

4、根据权利要求 3 所述的半固态锂电池，其特征在于，所述隔膜朝向正极极片的一侧设置有第一涂层，朝向负极极片的一侧设置有第二涂层。

5、根据权利要求 4 所述的半固态锂电池，其特征在于，所述第一涂层和第二涂层的厚度独立地为 0.5μm -5μm；

所述第一涂层和第二涂层中，氧化物电解质的 D50 独立地为 0.05μm~1.2μm。

6、根据权利要求 1~2 任意一项所述的半固态锂电池，其特征在于，所述正极极片中，所述正极集流体和正极活性层之间设置有第三涂层，所述第三涂层包括氧化物电解质。

7、根据权利要求 6 所述的半固态锂电池，其特征在于，所述正极集流体远离正极活性层的一侧设置有第四涂层，所述第四涂层包括氧化物电解质。

8、根据权利要求 7 所述的半固态锂电池，其特征在于，所述第三涂层和第四涂层的厚度独立地为 0.5μm -5μm；

所述第三涂层和第四涂层中，氧化物电解质的 D50 独立地为 0.05μm~1.2μm。

9、根据权利要求 1~2 任意一项所述的半固态锂电池，其特征在于，所述负极极片中，所述负极集流体和负极活性层之间设置有第五涂层，所述第五涂层包括氧化物电解质。

10、根据权利要求 9 所述的半固态锂电池，其特征在于，所述负极集流体远离负极活性层的一侧设置有第六涂层，所述第六涂层包括氧化物电解质。

11、根据权利要求 9 所述的半固态锂电池，其特征在于，所述第五涂层和第六涂层的厚度独立地为 0.5μm -5μm；

所述第五涂层和第六涂层中，氧化物电解质的 D50 独立地为 0.05μm~1.2μm。

12、根据权利要求 1~2 任意一项所述的半固态锂电池，其特征在于，所述氧化物电解质选自 NASICON 结构材料、钙钛矿结构材料、反钙钛矿结构材料、LISICON 结构和石榴石结构材料中的一种或多种。

13、根据权利要求 12 所述的半固态锂电池，其特征在于，所述氧化物电解质选自 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO4)_3$、$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO4)_3$、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$、$Li_{6.4}La_3Zr_2Ta_{0.6}O_{12}$ 和 $La_{0.56}Li_{0.33}TiO_3$

中的一种或多种。

14、根据权利要求 13 所述的半固态锂电池，其特征在于，所述正极活性层中的正极活性材料选自钴酸锂、富锰锂、镍锰尖晶石、磷酸铁锂、磷酸铁锰锂、锰酸锂中的一种或多种；

所述负极活性层中的负极活性材料选自碳材料、硅基材料、金属锂、锂合金中的一种或多种。

15、根据权利要求 14 所述的半固态锂电池，其特征在于，所述正极活性层中掺杂有0.15wt%~3.5wt%的氧化物电解质，所述氧化物电解质的 D50 为 0.05μm~1μm；所述氧化物电解质选自 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ 或 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$。

16、根据权利要求 15 所述的半固态锂电池，其特征在于，所述负极活性层中掺杂有0.15wt%~3.5wt%的氧化物电解质，所述氧化物电解质的 D50 为 0.05μm~1μm；所述氧化物电解质选自 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$。

17、根据权利要求 16 所述的半固态锂电池，其特征在于，所述隔膜朝向正极极片的一侧设置有第一涂层，朝向负极极片的一侧设置有第二涂层，所述第一涂层包括氧化物电解质，所述第二涂层包括氧化物电解质；

所述第一涂层和第二涂层中，所述氧化物电解质的 D50 独立地为 0.05μm~1.2μm；所述氧化物电解质独立地选自 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ 或 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$。

18、根据权利要求 17 所述的半固态锂电池，其特征在于，所述正极极片中，所述正极集流体和正极活性层之间设置有第三涂层，所述第三涂层包括氧化物电解质；所述正极集流体远离正极活性层的一侧设置有第四涂层，所述第四涂层包括氧化物电解质；

所述第三涂层和第四涂层中，所述氧化物电解质的 D50 独立地为 0.05μm~1.2μm；所述氧化物电解质独立地选自 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ 或 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$。

19、根据权利要求 18 所述的半固态锂电池，其特征在于，所述负极极片中，所述负极集流体和负极活性层之间设置有第五涂层，所述第五涂层包括氧化物电解质；所述负极集流体远离负极活性层的一侧设置有第六涂层，所述第六涂层包括氧化物电解质；

所述第五涂层和第六涂层中，所述氧化物电解质的 D50 独立地为 0.05μm~1.2μm；所述氧化物电解质独立地选自 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ 或 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$。

20、根据权利要求 19 所述的半固态锂电池，其特征在于，其最低保液系数为1.25~1.45g/Ah；其高温循环 1000cls 容量保持率为 65%以上；其高温循环 1000cls 的膨胀率为 14%以下；其-20℃容量保持率为 55%以上；其-20℃拉载次数为 45 次以上；其 2C/0.2C 倍率放电容量为 92%以上；其热箱温度为 130℃以上。

21、终端，包括权利要求 1~20 任意一项所述的半固态锂电池。

说 明 书 附 图

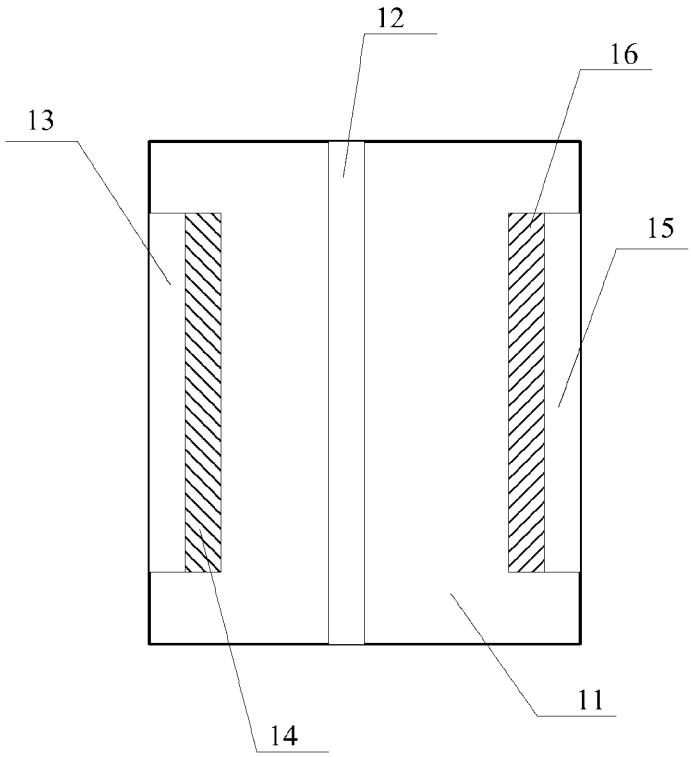


图 1

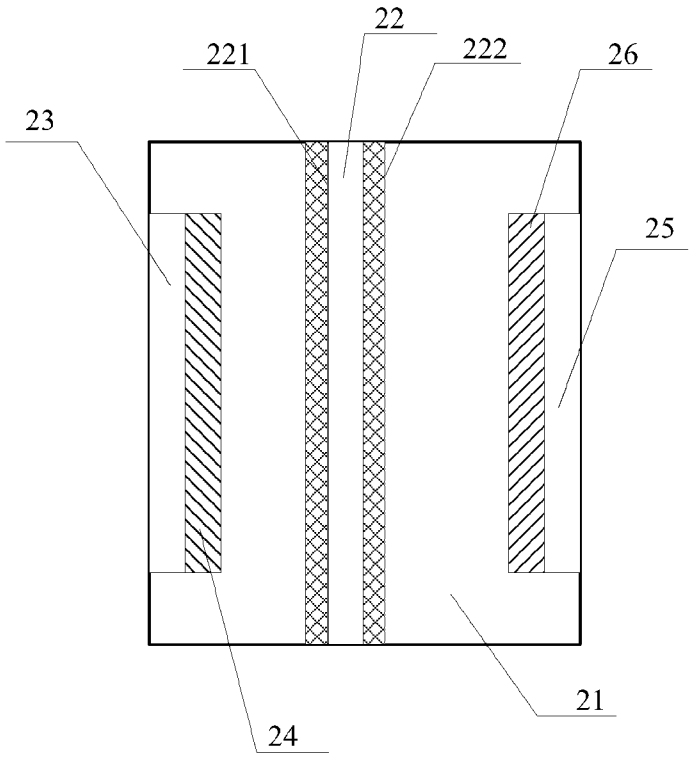


图 2

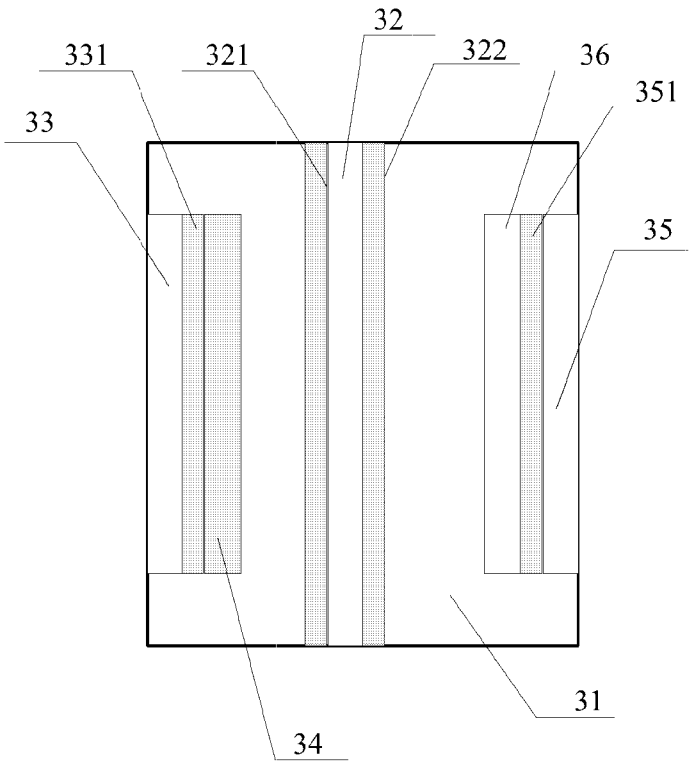

32
331
321
322
36
351
33
35
31
34

图 3

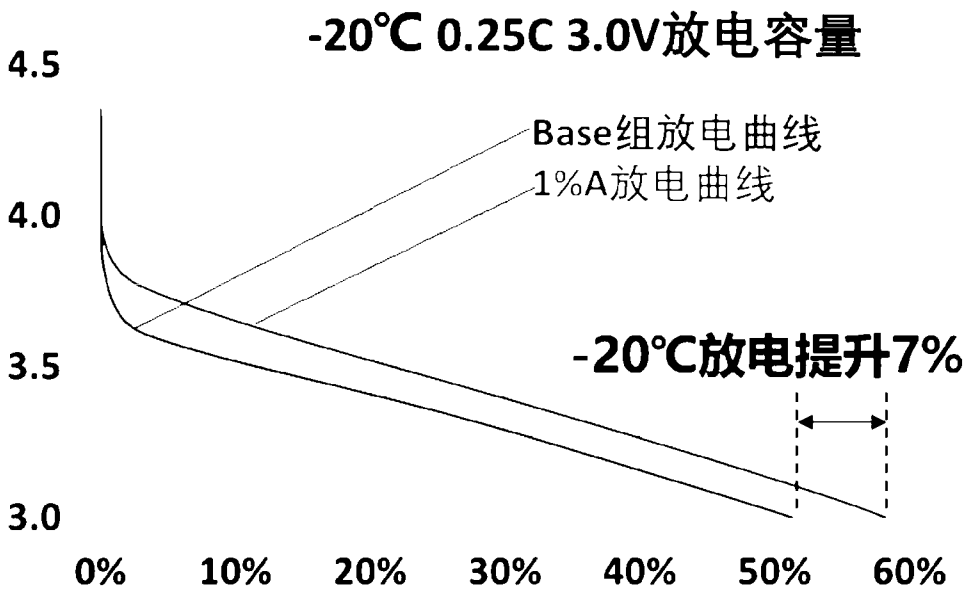

-20℃ 0.25C 3.0V放电容量
4.5
4.0
3.5
3.0
Base组放电曲线
1%A放电曲线
-20℃放电提升7%
0%
10%
20%
30%
40%
50%
60%

图 4

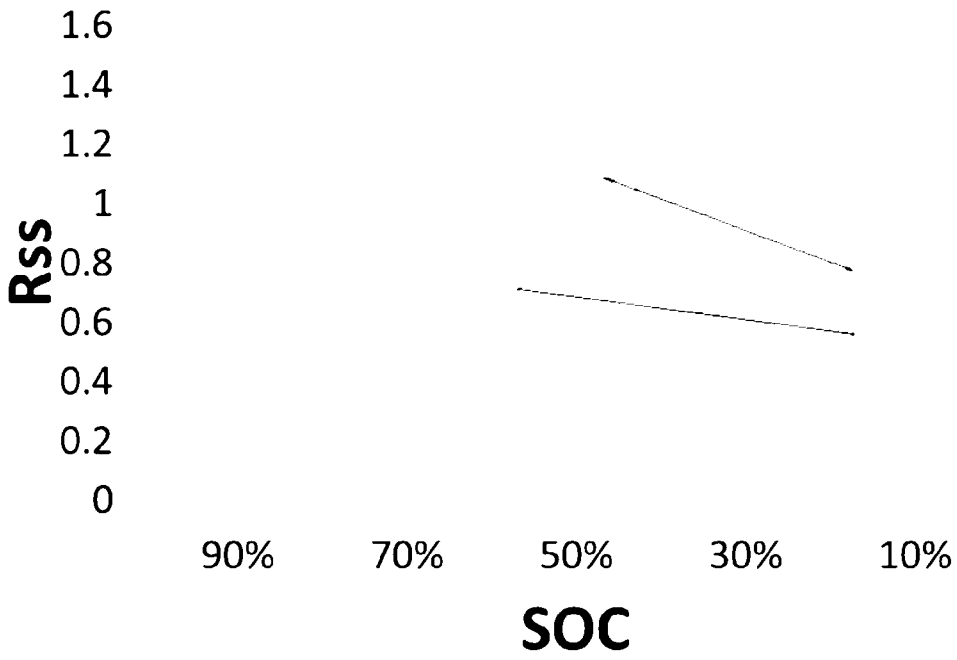


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2024/110298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)i; H01M4/13(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; H01M10/058(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)

IPC:H01M4/-; 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)

CNTXT, DWPI, VEN, CNKI, ENTXTC, ISI_Web of Science: 电池, 电解质, 正极, 阳极, 负极, 阴极, 隔板, 隔膜, 固态, 固体, 集电器, 集电体, 集流器, 集流体, 粒径, D50, 铝箔, 陶瓷, 铜箔, 涂, 无机, 氧化物, battery, electrolyte, positive electrode, anode, negative electrode, cathode, ceramic, separator?, solid, aluminum, copper, foil, particle size, coat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 113745456 A (BEIJING WELION NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 December 2021 (2021-12-03) description, paragraphs 49-66 and 212, and figures 1-2	1, 12-15, 21
Y	CN 113745456 A (BEIJING WELION NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 December 2021 (2021-12-03) description, paragraphs 49-66 and 212, and figures 1-2	2-11, 16-20
Y	CN 113451581 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 28 September 2021 (2021-09-28) description, paragraphs 39-83	2-11, 16-20
Y	CN 113794035 A (SHENZHEN GRAND POWERSOURCE CO., LTD.) 14 December 2021 (2021-12-14) description, paragraphs 4-23	3-5, 17-20
Y	CN 115832195 A (TIANJIN LISHEN BATTERY JOINT-STOCK CO., LTD.) 21 March 2023 (2023-03-21) description, paragraphs 82-203, and figures 1-5	6-11, 18-20

☑ 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

"D" document cited by the applicant in the international application

"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
05 September 2024	**09 October 2024**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 117080448 A (HONOR DEVICE CO., LTD.) 17 November 2023 (2023-11-17) claims 1-21	1-21
PX	CN 117012957 A (SHENZHEN BTR NEW ENERGY TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 07 November 2023 (2023-11-07) description, paragraphs 45-49, and figure 1	1, 12-15, 21
X	CN 113745638 A (BEIJING WELION NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 December 2021 (2021-12-03) description, paragraphs 60-120, and figure 1	1, 12-15, 21
Y	CN 113745638 A (BEIJING WELION NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 December 2021 (2021-12-03) description, paragraphs 60-120, and figure 1	2-11, 16-20
X	CN 113745455 A (BEIJING WELION NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 December 2021 (2021-12-03) description, paragraphs 62-120, and figure 1	1, 12-15, 21
Y	CN 113745455 A (BEIJING WELION NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 December 2021 (2021-12-03) description, paragraphs 62-120, and figure 1	2-11, 16-20
A	WO 2023174299 A1 (BEIJING WELION NEW ENERGY TECHNOLOGY CO.,LTD. et al.) 21 September 2023 (2023-09-21) description, page 7, line 1-page 17, line 2, and figure 6	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/110298

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 113745456 A	03 December 2021	None	
CN 113451581 A	28 September 2021	None	
CN 113794035 A	14 December 2021	None	
CN 115832195 A	21 March 2023	None	
CN 117080448 A	17 November 2023	None	
CN 117012957 A	07 November 2023	None	
CN 113745638 A	03 December 2021	None	
CN 113745455 A	03 December 2021	None	
WO 2023174299 A1	21 September 2023	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2024/110298

A. 主题的分类

H01M 4/62(2006.01)i；H01M4/13(2010.01)i；H01M10/0525(2010.01)i；H01M10/058(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)

IPC:H01M4/-; 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））

CNTXT,DWPI,VEN,CNKI,ENTXTC,ISI_Web of Science:电池,电解质,正极,阳极,负极,阴极,隔板,隔膜,固态,固体,集电器,集电体,集流器,集流体,粒径,D50,铝箔,陶瓷,铜箔,涂,无机,氧化物,battery,electrolyte,positive electrode,anode,negative electrode,cathode,ceramic,separator?,solid,aluminum,copper,foil,particle size,coat+

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
X	CN 113745456 A (北京卫蓝新能源科技有限公司) 2021年12月3日 (2021 - 12 - 03) 说明书第49-66,212段，图1-2	1,12-15,21
Y	CN 113745456 A (北京卫蓝新能源科技有限公司) 2021年12月3日 (2021 - 12 - 03) 说明书第49-66,212段，图1-2	2-11,16-20
Y	CN 113451581 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2021年9月28日 (2021 - 09 - 28) 说明书第39-83段	2-11,16-20
Y	CN 113794035 A (深圳格林德能源集团有限公司) 2021年12月14日 (2021 - 12 - 14) 说明书第4-23段	3-5,17-20
Y	CN 115832195 A (天津力神电池股份有限公司) 2023年3月21日 (2023 - 03 - 21) 说明书第82-203段，图1-5	6-11,18-20
PX	CN 117080448 A (荣耀终端有限公司) 2023年11月17日 (2023 - 11 - 17) 权利要求1-21	1-21

☑ 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

"D" 申请人在国际申请中引证的文件

"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	国际检索报告邮寄日期
2024年9月5日	2024年10月9日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 刘波涛 电话号码 (+86) 010-53962306

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 117012957 A (深圳市贝特瑞新能源技术研究院有限公司) 2023年11月7日 (2023 - 11 - 07) 说明书第45-49段，图1	1,12-15,21
X	CN 113745638 A (北京卫蓝新能源科技有限公司) 2021年12月3日 (2021 - 12 - 03) 说明书第60-120段，图1	1,12-15,21
Y	CN 113745638 A (北京卫蓝新能源科技有限公司) 2021年12月3日 (2021 - 12 - 03) 说明书第60-120段，图1	2-11,16-20
X	CN 113745455 A (北京卫蓝新能源科技有限公司) 2021年12月3日 (2021 - 12 - 03) 说明书第62-120段，图1	1,12-15,21
Y	CN 113745455 A (北京卫蓝新能源科技有限公司) 2021年12月3日 (2021 - 12 - 03) 说明书第62-120段，图1	2-11,16-20
A	WO 2023174299 A1 (BEIJING WELION NEW ENERGY TECH CO.,LTD.等) 2023年9月21日 (2023 - 09 - 21) 说明书第7页第1行-第17页第2行，图6	1-21

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/110298

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	113745456	A	2021年12月3日	无	
CN	113451581	A	2021年9月28日	无	
CN	113794035	A	2021年12月14日	无	
CN	115832195	A	2023年3月21日	无	
CN	117080448	A	2023年11月17日	无	
CN	117012957	A	2023年11月7日	无	
CN	113745638	A	2021年12月3日	无	
CN	113745455	A	2021年12月3日	无	
WO	2023174299	A1	2023年9月21日	无	