

(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5月7日 (07.05.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/087873 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 8/1016 (2016.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/082611

(22) 国际申请日: 2019年4月15日 (15.04.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811275832.9 2018年10月30日 (30.10.2018) CN

(71) 申请人: 溧阳天目先导电池材料科技有限公司 (TIANMULAKE EXCELLENT ANODE MATERIAL CO, LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省溧阳昆仑街道泓口路218号C幢132室 (江苏中关村科技产业园内), Jiangsu 213200 (CN)。

(72) 发明人: 闫昭 (YAN, Zhao); 中国江苏省溧阳昆仑街道泓口路218号C幢132室 (江苏中关村科技产业园内), Jiangsu 213200 (CN)。 罗飞 (LUO, Fei); 中国江苏省溧阳昆仑街道泓口路218号C幢132室 (江苏中关村科技产业园内), Jiangsu 213200 (CN)。 陶凌 (TAO, Ling); 中国江苏省溧阳昆仑街道泓口路218号C幢132室 (江苏中关村科技产业园内), Jiangsu 213200 (CN)。 李泓 (LI, Hong); 中国江苏省溧阳昆仑街道泓口路218号C幢132室 (江苏中关村科技产业园内), Jiangsu 213200 (CN)。

(74) 代理人: 北京慧诚智道知识产权代理事务所 (特殊普通合伙) (RECHWISE PATENT & TRADEMARK FIRM); 中国北京市朝阳区北辰西路69号峻峰华亭D座1012, Beijing 100029 (CN)。

(54) Title: MODIFIED SOLID ELECTROLYTE MEMBRANE AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND LITHIUM BATTERY

(54) 发明名称: 一种改性固态电解质膜及其制备方法和锂电池

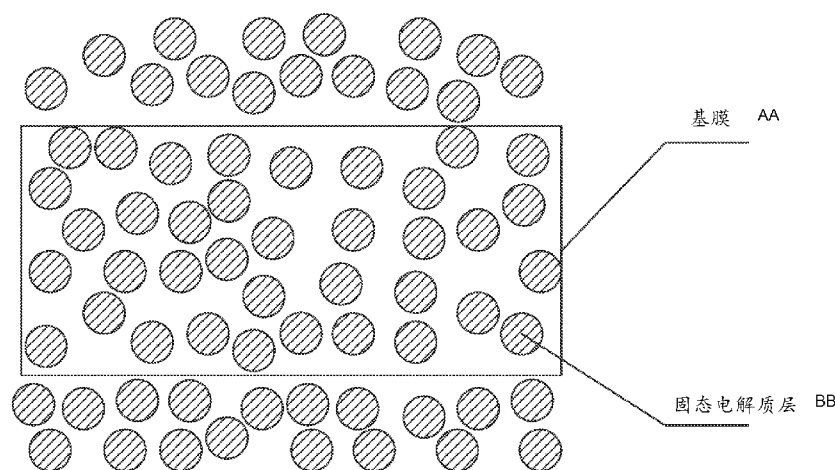


图 1

AA Basic membrane
BB Solid electrolyte layer

(57) Abstract: Disclosed in the present invention are a modified solid electrolyte membrane and a preparation method therefor, and a lithium battery. The modified solid electrolyte membrane comprises a basic membrane and a solid electrolyte layer. The solid electrolyte layer is formed by a coating slurry, the basic membrane being coated by the coating slurry, or the basic membrane being coated by the coating slurry and the coating slurry even permeating into the basic membrane; a thickness ratio of a coating layer on the basic membrane to the basic membrane is 10:1-1:10; the thickness of the coating layer ranges from 1 micrometer to 10 micrometers; the density ranges from 50% to 100%. The solid electrolyte layer is formed by a NASICON type solid electrolyte material, has a particle size smaller than 1 micrometer, and is specifically represented as $\text{Li}_{1+x}\text{A}_x\text{B}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, wherein x ranges from 0 to 0.6, A is one or more of Al, Y, Ga, Cr, In, Fe, Se, or La, and B is one or more of Ti, Ge,



WO 2020/087873 A1

(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)。

本国际公布:

一 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

Ta, Zr, Sn, Fe, V, or element hafnium Hf; after the solid electrolyte membrane is circularly formed, an X-ray photoelectron spectroscopy has a peak between 685 eV to 690 eV.

(57) 摘要: 本发明公开了一种改性固态电解质膜及其制备方法和锂电池, 所述改性固态电解质膜包括基膜和固态电解质层; 固态电解质层由涂布于基膜之上的或者涂布于基膜之上及渗透至基膜中的涂覆浆料构成; 涂布于基膜的基膜之上的涂覆层与基膜的厚度之比为10:1-1:10, 涂覆层的厚度为1 μ m-10 μ m, 致密度为50%-100%; 固态电解质层由NASICON型固态电解质材料构成, 颗粒粒径小于1 μ m, 具体为: $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{B}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, 其中x在0-0.6之间; A为Al、Y、Ga、Cr、In、Fe、Se或La中的一种或多种, B为Ti、Ge、Ta、Zr、Sn、Fe、V或铪元素Hf中的一种或多种; 固态电解质膜在循环化成之后, 其X射线光电子能谱在685eV-690eV之间有一个峰位。

一种改性固态电解质膜及其制备方法和锂电池

本申请要求于2018年10月30日提交中国专利局、申请号为201811275832.9、发明名称为“一种改性固态电解质膜及其制备方法和锂电池”的中国专利申请的优先权。

技术领域

本发明涉及锂电池材料技术领域，尤其涉及一种改性固态电解质膜及其制备方法和锂电池。

背景技术

锂离子电池是新型的二次可充电电池，因其工作电压高、容量大、循环寿命长、无污染等优点，在笔记本电脑、移动电话等设备及电动工具上得到广泛应用。近年来，随着新能源的不断发展，二次电池的需求量也在不断增加，提高电池整体安全性和电化学性能是目前发展二次电池的重点。隔膜是二次电池的重要组成部分，影响界面结构和内部阻抗，对电池的热稳定性，循环性能，倍率性能以及安全性能起到了至关重要的作用。所以要求锂电池隔膜必须具备良好的化学稳定性、电化学稳定性，并具备一定的拉伸强度和耐穿刺强度。现有的商业化隔膜大部分以涂覆纳米级氧化铝为主，可以有效提高膜的耐热性，热稳定性从而延长膜的使用寿命。但是涂覆氧化物于隔膜之上，降低了电池能量密度，增加了电池内阻。

因此，需要一种改性固态电解质膜来弥补现有的技术缺陷。

发明内容

本发明提供了一种改性固态电解质膜及其制备方法和锂电池，本发明

的改性固态电解质膜具有吸液性好、厚度均匀、耐高温、离子电导率高的特性，其制备方法简便，适用于大规模生产。

第一方面，本发明实施例提供了一种改性固态电解质膜，包括：基膜和固态电解质层；所述固态电解质层由涂布于所述基膜之上的或者涂布于所述基膜之上及渗透至基膜中的涂覆浆料构成；所述涂布于所述基膜的基膜之上的涂覆层与所述基膜的厚度之比为 10:1-1:10，所述涂覆层的厚度为 1 μ m-10 μ m，致密度为 50%-100%；

所述固态电解质层由 NASICON 型固态电解质材料构成，颗粒粒径小于 1 μ m，具体为： $\text{Li}_{1+x}\text{A}_x\text{B}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 x 在 0-0.6 之间；A 为 Al、Y、Ga、Cr、In、Fe、Se 或 La 中的一种或多种，B 为 Ti、Ge、Ta、Zr、Sn、Fe、V 或铪元素 Hf 中的一种或多种；

所述固态电解质膜在循环化成之后，其 X 射线光电子能谱在 685eV-690eV 之间有一个峰位。

优选的，所述基膜包括聚烯烃微孔膜、织造膜、无纺布膜、复合膜、碾压膜、氧化铝陶瓷隔膜、陶瓷纤维膜、聚偏氟乙烯-六氟丙烯 PVDF-HFP 复合多孔聚合物隔膜、PVDF 及其共聚物多孔隔膜、复合型纳米纤维膜、聚氧化乙烯 PEO-锂盐复合锂离子导电膜或聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA 复合隔膜中的任一种。

优选的，所述涂覆层与基膜的厚度之比为 10:1-1:5，所述涂覆层的致密度为 60%-99%。

优选的，所述涂覆层与基膜的厚度之比为 5:1-1:5，所述涂覆层的致密度为 65%-98%。

优选的，所述固态电解质材料的颗粒粒径小于 500nm，形状为球形或无规则多边形；所述 x 在 0.2-0.6 之间。

进一步优选的，所述固态电解质材料的颗粒粒径小于 200nm；所述 x 在 0.3-0.5 之间。

第二方面，本发明实施例提供了一种改性固态电解质膜的方法，包括：将分散剂、粘结剂和溶剂按所需比例加入到预搅拌罐中，溶解完全得到第一混合物；

按所需比例将固态电解质粉体逐步加入到所述第一混合物中进行搅拌分散，搅拌速度为 10-50rpm，分散速度 1000-5000rpm，待搅拌均匀后过筛网得到涂覆浆料；所述固态电解质粉体为 NASICON 型固态电解质材料，颗粒粒径小于 1 μ m，具体为： $\text{Li}_{1+x}\text{A}_x\text{B}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 x 在 0-0.6 之间；A 为 Al、Y、Ga、Cr、In、Fe、Se 或 La 中的一种或多种，B 为 Ti、Ge、Ta、Zr、Sn、Fe、V 或铪元素 Hf 中的一种或多种；

将所述涂覆浆料以 1m/min-100m/min 的速度涂布于基膜的一面或者两面，在 20 $^{\circ}$ C-100 $^{\circ}$ C 下干燥后，得到改性固态电解质膜；所述基膜包括聚烯烃微孔膜、织造膜、无纺布膜、复合膜、碾压膜、氧化铝陶瓷隔膜、陶瓷纤维膜、PVDF-HFP 复合多孔聚合物隔膜，PVDF 及其共聚物多孔隔膜，复合型纳米纤维膜、PEO-锂盐复合锂离子导电膜或 PMMA 复合隔膜中的任一种。

优选的，所述溶剂为水、N-甲基吡咯烷酮、N，N-二甲基甲酰胺、丙酮和乙腈中的至少一种；

当溶剂为水时，粘结剂为丁苯乳胶、苯丙乳胶、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯、羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、羧甲基纤维素钠、聚丙烯酰胺的一种或者多种混合；分散剂为聚丙烯酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、六偏磷酸钠、聚丙烯酸、十六烷基三甲基溴化铵、聚乙二醇、聚丙烯酸钾、辛基苯酚聚氧乙烯或磺酸盐分散剂中的一种或者多种；

当溶剂为 N-甲基吡咯烷酮或 N，N-二甲基甲酰胺、丙酮或乙腈中的至少一种时，粘结剂为聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯-六氟丙烯、聚四氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈中的一种或多种；分散剂为硬脂酸单甘油酯、三硬脂酸甘油酯、油酸酐、乙烯基双硬脂酰胺中的一种或多种。

第三方面，本发明实施例提供了一种包括上述第一方面所述的改性固态电解质膜的锂电池。

本发明的改性固态电解质膜具有吸液性好、厚度均匀、耐高温、离子电导率高的特性，其制备方法简便，适用于大规模生产。

附图说明

下面通过附图和实施例，对本发明实施例的技术方案做进一步详细描述。

图1为本发明实施例提供的改性固态电解质膜的结构示意图；

图2为本发明实施例提供的改性固态电解质膜的制备方法流程图；

图3为本发明实施例1提供的改性固态电解质膜的扫描电子显微镜（SEM）图；

图4为本发明实施例1提供的改性固态电解质膜与对比例制备的氧化铝隔膜的阻抗图对比；

图5为本发明实施例1、实施例2、实施例3和对比例制得的电解质膜的X射线光电子能谱图对比。

具体实施方式

下面结合实施例，对本发明进行进一步的详细说明，但并不意于限制本发明的保护范围。

本发明实施例提供了一种改性固态电解质膜，包括基膜和固态电解质层，固态电解质层由涂布于基膜之上的或者涂布于基膜之上及渗透至基膜中的涂覆浆料构成。例如在图1所示出的结构中，改性固态电解质膜包括基膜和固态电解质层，固态电解质层由涂布于至少所述基膜一侧之上的或者涂布于所述基膜之上及渗透至基膜中的涂覆浆料构成。其中，固态电解质层中，涂布于基膜之上的涂覆浆料构成的涂覆层与基膜的厚度之比为

10:1-1:5, 涂覆层的致密度为 60%-99%。优选的, 涂覆层与基膜的厚度之比为 5:1-1:5, 所述涂覆层的致密度为 65%-98%。

其中, 基膜包括聚烯烃微孔膜、织造膜、无纺布膜、复合膜、碾压膜、氧化铝陶瓷隔膜、陶瓷纤维膜、聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP) 复合多孔聚合物隔膜、PVDF 及其共聚物多孔隔膜、复合型纳米纤维膜、聚氧化乙烯 (PEO)-锂盐复合锂离子导电膜或聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 复合隔膜中的任一种。

固态电解质层由 NASICON 型固态电解质材料构成, 颗粒粒径小于 1 μ m。具体的, NASICON 型固态电解质材料为: $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{B}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, 其中 x 在 0-0.6 之间; A 为 Al、Y、Ga、Cr、In、Fe、Se 或 La 中的一种或多种, B 为 Ti、Ge、Ta、Zr、Sn、Fe、V 或铪元素 Hf 中的一种或多种。在优选的方案中, 固态电解质材料的颗粒粒径小于 500nm, 形状为球形或无规则多边形; $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{B}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 中 x 在 0.2-0.6 之间。在更优选的方案中, 固态电解质材料的颗粒粒径小于 200nm; $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{B}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 中 x 在 0.3-0.5 之间。

下面对本发明实施例提供的改性固态电解质膜的制备方法进行介绍。

本实施例提供的改性固态电解质膜的制备方法, 其步骤如图 2 所示, 包括如下步骤:

步骤 210, 将分散剂、粘结剂和溶剂按所需比例加入到预搅拌罐中, 溶解完全得到第一混合物;

其中, 溶剂为水、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮和乙腈中的至少一种;

当溶剂为水时, 粘结剂为丁苯乳胶、苯丙乳胶、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯、羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、羧甲基纤维素钠、聚丙烯酰胺的一种或者多种混合; 分散剂为聚丙烯酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、六偏磷酸钠、聚丙烯酸、十六烷基三甲基溴化铵、聚乙二醇、聚丙烯酸钾、辛基苯酚聚氧乙烯或磺酸盐氟分

散剂中的一种或者多种；

当溶剂为 N-甲基吡咯烷酮或 N, N-二甲基甲酰胺、丙酮或乙腈中的至少一种时，粘结剂为聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯-六氟丙烯、聚四氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈中的一种或多种；分散剂为硬脂酸单甘油酯、三硬脂酸甘油酯、油酸酐、乙烯基双硬脂酰胺中的一种或多种。

步骤 220，按所需比例将固态电解质粉体逐步加入到第一混合物中进行搅拌分散，搅拌速度为 10-50rpm，分散速度 1000-5000rpm，待搅拌均匀后过筛网得到涂覆浆料；

其中，固态电解质粉体为 NASICON 型固态电解质材料，颗粒粒径小于 1 μ m，形状为球形或无规则多边形。固态电解质粉体优选为： $\text{Li}_{1+x}\text{A}_x\text{B}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 x 在 0-0.6 之间；A 为 Al、Y、Ga、Cr、In、Fe、Se 或 La 中的一种或多种，B 为 Ti、Ge、Ta、Zr、Sn、Fe、V 或铪元素 Hf 中的一种或多种；

在优选的方案中，固态电解质材料的颗粒粒径小于 500nm，形状为球形或无规则多边形； $\text{Li}_{1+x}\text{A}_x\text{B}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 中 x 在 0.2-0.6 之间。在更优选的方案中，固态电解质材料的颗粒粒径小于 200nm； $\text{Li}_{1+x}\text{A}_x\text{B}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 中 x 在 0.3-0.5 之间。

步骤 230，将涂覆浆料以 1m/min-100m/min 的速度涂布于基膜的一面或者两面，在 20°C-100°C 下干燥后，得到改性固态电解质膜；

其中，基膜包括聚烯烃微孔膜、织造膜、无纺布膜、复合膜、碾压膜、氧化铝陶瓷隔膜、陶瓷纤维膜、PVDF-HFP 复合多孔聚合物隔膜，PVDF 及其共聚物多孔隔膜，复合型纳米纤维膜、PEO-锂盐复合锂离子导电膜或 PMMA 复合隔膜中的任一种。

通过上述方法获得的本法名的改性固态电解质膜，具有吸液性好、厚度均匀、耐高温、离子电导率高的特性，其制备方法简便，适用于大规模生产。

下面通过具体的实例，对本发明的技术方案进行进一步详细说明。

实施例 1

本实施例提供了一种改性固态电解质膜，包括基膜和涂覆于基膜单侧的涂覆浆料构成的固态电解质层，其中基膜为聚丙烯多孔膜，厚度为 10 μm ，采用单面涂布方式，涂布厚度在 3 μm ，形成固态电解质层所用的涂布浆料按照质量比为：组合物 20%，去离子水 80%；其中，组合物的制备按照质量比为：纳米固态电解质磷酸钛铝锂 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 粉体 97%，粒径 D50 为 200nm，粘结剂羧甲基纤维素钠 1%、丁苯乳胶 1%、分散剂：聚丙烯酸钠 1%、辛基苯酚聚氧乙烯 1%。

在本实施例中的改性固态电解质膜采用如下方法制备得到，具体包括步骤：

(1) 将粘结剂羧甲基纤维素钠、粘结剂丁苯乳胶、分散剂聚丙烯酸钠、辛基苯酚聚氧乙烯和去离子水按照上述比例加入到预搅拌罐中，溶解完全，得到混合物 I；

(2) 将纳米级固态电解质磷酸钛铝锂粉体逐步加入到混合物 I 中，进行搅拌分散，搅拌转速为 50rpm，分散转速 3000rpm，得到混合物 II；

(3) 将上述混合物 II 用 400 目筛网过滤得到涂覆浆料；

(4) 将上述涂覆浆料涂布于基膜的一面，涂布速度为 5m/min，在 50 $^{\circ}\text{C}$ 干燥，干燥后得到改性固态电解质膜。

本发明实施例 1 提供的改性固态电解质膜的 SEM 图如图 3 所示，从图 3 中可以看出，固态电解质粉体分布均匀。

实施例 2

本实施例提供了一种改性固态电解质膜，包括基膜和涂布于基膜单侧的涂覆浆料构成的固态电解质层。基膜为聚丙烯多孔膜，厚度为 12 μm ，采用单面涂布方式，涂布厚度在 4 μm ，形成固态电解质层所用的涂布浆料按

照质量比为：组合物 20%，N-甲基吡咯烷酮 80%；其中，组合物的制备按照质量比为：纳米固态电解质磷酸钛铝锂 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 粉体 96%，粒径 D50 为 200nm。粘结剂：聚偏氟乙烯 2%，分散剂：硬脂酸甘油酯 2%。

制备改性固态电解质膜的方法同实施例 1。

实施例 3

本实施例提供了一种改性固态电解质膜，包括基膜和涂覆于基膜单侧的涂覆浆料构成的固态电解质涂层，其中基膜为聚丙烯多孔膜，厚度为 7 μm ，采用单面涂布方式，涂布厚度在 2 μm ，形成固态电解质层所用的涂布浆料按照质量比为：组合物 20%，去离子水 80%；其中，组合物的制备按照质量比为：纳米固态电解质磷酸钛铝锂 $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$ 粉体 97%，粒径 D50 为 200nm，粘结剂羧甲基纤维素钠 1%，丁苯乳胶 1%、分散剂聚乙二醇 0.3%、十二烷基苯磺酸钠 0.7%。

制备改性固态电解质膜的方法同实施例 1。

对比例 1

本对比例采用单面涂布氧化铝的聚丙烯多孔膜，基膜厚度为 10 μm ，氧化铝涂层为 3 μm 。

将其采用与上述实施例 1 中相同的涂布方式，采用相同装配条件测试隔膜离子电导率。结果见图 4。

由图 4 可知，改性固态电解质膜的内阻明显低于氧化铝隔膜，因此具有更高的离子电导率。

此外，本发明的改性固态电解质膜也具有较好的稳定性。表 1 为对比例制备的氧化铝隔膜和实施例 1 中的基膜-聚丙烯多孔膜（PP 膜）和实施例 1 提供的改性固态电解质膜的热稳定性对比。

	氧化铝隔膜	聚丙烯多孔膜	改性固态电解质膜
110℃	不变形收缩	变形收缩	不变形收缩
120℃	变形收缩	变形收缩	不变形收缩
130℃	变形收缩	变形收缩	不变形收缩

表 1

可以看到，本发明的改性固态电解质膜的热稳定性好于对比例制备的氧化铝隔膜以及未经改性处理的聚丙烯多孔膜。

图 5 为本发明实施例 1、实施例 2、实施例 3 和对比例制备所得的电解质膜装入电池，进行循环化成后，再将电解质膜拆解下来进行测试，得到的 X 射线光电子能谱图对比。实施例 1、实施例 2、实施例 3 对比对比例 1，可以看出，在 685eV-690eV 之间，多一个峰位，对应的物质可以增加锂离子传导。

以上所述的具体实施方式，对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明，所应理解的是，以上所述仅为本发明的具体实施方式而已，并不用于限定本发明的保护范围，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种改性固态电解质膜，其特征在于，所述改性固态电解质膜包括基膜和固态电解质层；所述固态电解质层由涂布于所述基膜之上的或者涂布于所述基膜之上及渗透至基膜中的涂覆浆料构成；所述涂布于所述基膜的基膜之上的涂覆层与所述基膜的厚度之比为 10:1-1:10，所述涂覆层的厚度为 1 μ m-10 μ m，致密度为 50%-100%；

所述固态电解质层由 NASICON 型固态电解质材料构成，颗粒粒径小于 1 μ m，具体为： $\text{Li}_{1+x}\text{A}_x\text{B}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 x 在 0-0.6 之间；A 为 Al、Y、Ga、Cr、In、Fe、Se 或 La 中的一种或多种，B 为 Ti、Ge、Ta、Zr、Sn、Fe、V 或铪元素 Hf 中的一种或多种；

所述固态电解质膜在循环化成之后，其 X 射线光电子能谱在 685eV-690eV 之间有一个峰位。

2、根据权利要求 1 所述的改性固态电解质膜，其特征在于，所述基膜包括聚烯烃微孔膜、织造膜、无纺布膜、复合膜、碾压膜、氧化铝陶瓷隔膜、陶瓷纤维膜、聚偏氟乙烯-六氟丙稀 PVDF-HFP 复合多孔聚合物隔膜、PVDF 及其共聚物多孔隔膜、复合型纳米纤维膜、聚氧化乙烯 PEO-锂盐复合锂离子导电膜或聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA 复合隔膜中的任一种。

3、根据权利要求 1 所述的改性固态电解质膜，其特征在于，所述涂覆层与基膜的厚度之比为 10:1-1:5，所述涂覆层的致密度为 60%-99%。

4、根据权利要求 1 所述的改性固态电解质膜，其特征在于，所述涂覆层与基膜的厚度之比为 5:1-1:5，所述涂覆层的致密度为 65%-98%。

5、根据权利要求 1 所述的改性固态电解质膜，其特征在于，所述固态电解质材料的颗粒粒径小于 500nm，形状为球形或无规则多边形；所述 x 在 0.2-0.6 之间。

6、根据权利要求 5 所述的改性固态电解质膜，其特征在于，所述固态电解质材料的颗粒粒径小于 200nm；所述 x 在 0.3-0.5 之间。

7、一种制备上述权利要求 1-6 任一所述的改性固态电解质膜的方法，其特征在于，所述方法包括：

将分散剂、粘结剂和溶剂按所需比例加入到预搅拌罐中，溶解完全得到第一混合物；

- 5 按所需比例将固态电解质粉体逐步加入到所述第一混合物中进行搅拌分散，搅拌速度为 10-50rpm，分散速度 1000-5000rpm，待搅拌均匀后过筛网得到涂覆浆料；所述固态电解质粉体为 NASICON 型固态电解质材料，颗粒粒径小于 1 μ m，具体为： $Li_{1+x}A_xB_{2-x}(PO_4)_3$ ，其中 x 在 0-0.6 之间；A 为 Al、Y、Ga、Cr、In、Fe、Se 或 La 中的一种或多种，B 为 Ti、Ge、Ta、Zr、Sn、
- 10 Fe、V 或钪元素 Hf 中的一种或多种；

将所述涂覆浆料以 1m/min-100m/min 的速度涂布于基膜的一面或者两面，在 20°C-100°C 下干燥后，得到改性固态电解质膜；所述基膜包括聚烯烃微孔膜、织造膜、无纺布膜、复合膜、碾压膜、氧化铝陶瓷隔膜、陶瓷纤维膜、PVDF-HFP 复合多孔聚合物隔膜，PVDF 及其共聚物多孔隔膜，复

15 合型纳米纤维膜、PEO-锂盐复合锂离子导电膜或 PMMA 复合隔膜中的任一种。

8、根据权利要求 7 所述的改性固态电解质膜，其特征在于，所述溶剂为水、N-甲基吡咯烷酮、N，N-二甲基甲酰胺、丙酮和乙腈中的至少一种；

当溶剂为水时，粘结剂为丁苯乳胶、苯丙乳胶、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁脂、羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、羧甲基纤维素钠、聚丙烯酰胺的一种或者多种混合；分散剂为聚丙烯酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、六偏磷酸钠、聚丙烯酸、十六烷基三甲基溴化铵、聚乙二醇、聚丙烯酸钾、辛基苯酚聚氧乙烯或磺酸盐分散剂中的一种或者多种；

20

当溶剂为 N-甲基吡咯烷酮或 N，N-二甲基甲酰胺、丙酮或乙腈中的至少一种时，粘结剂为聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯-六氟丙烯、聚四氟乙烯、

25

聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈中的一种或多种；分散剂为硬脂酸单甘油酯、三硬脂酸甘油酯、油酸酐、乙烯基双硬脂酰胺中的一种或多种。

9、一种包括上述权利要求 1-6 任一所述的改性固态电解质膜的锂电池。

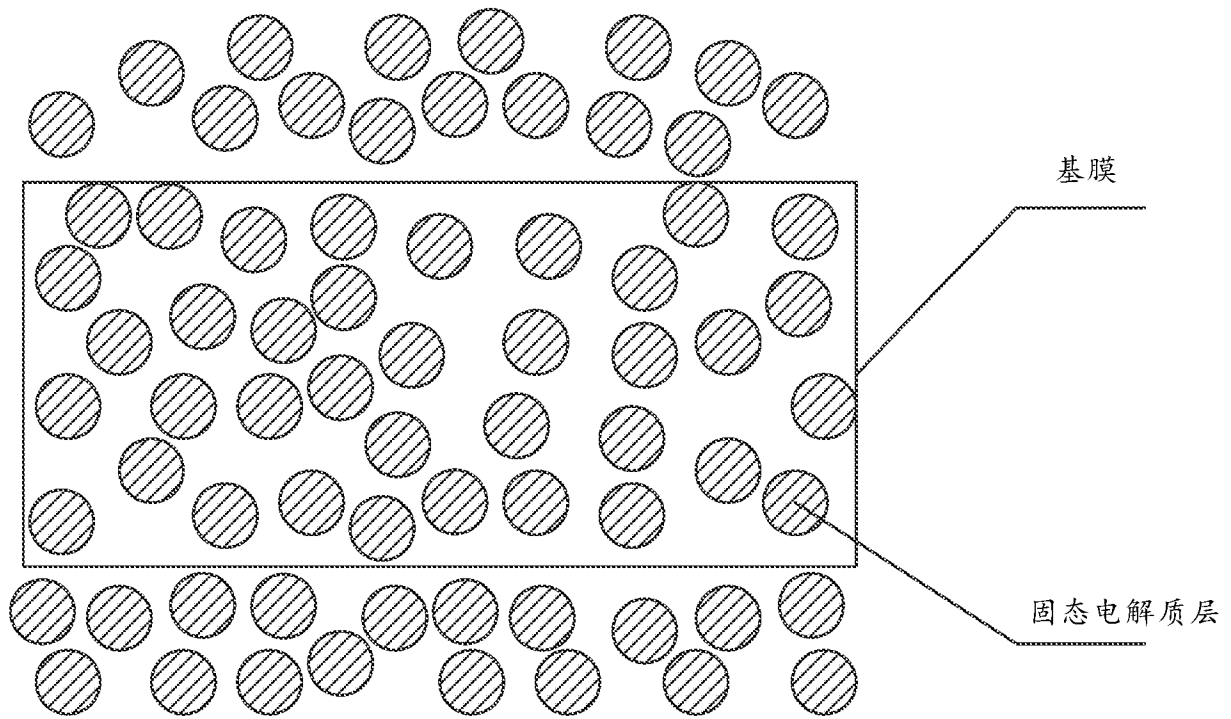


图 1

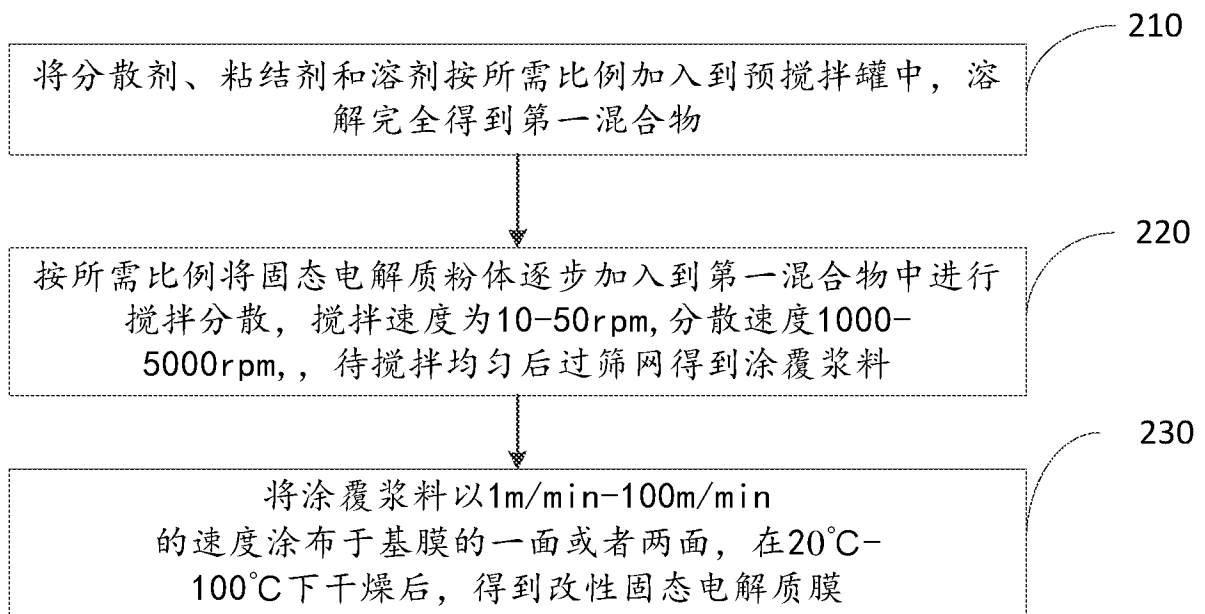


图 2

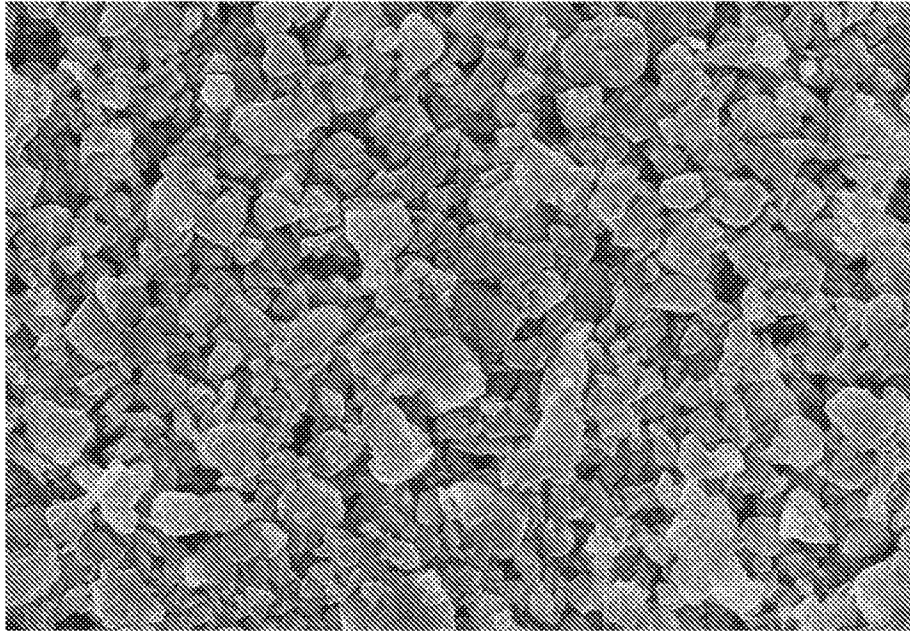


图 3

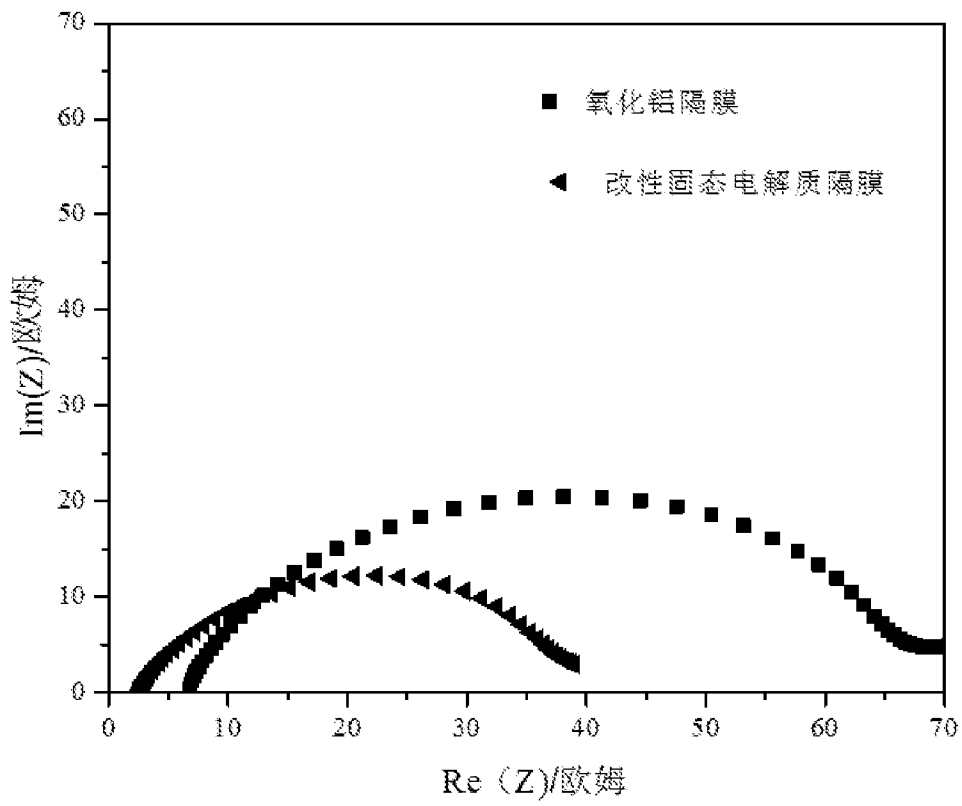


图 4

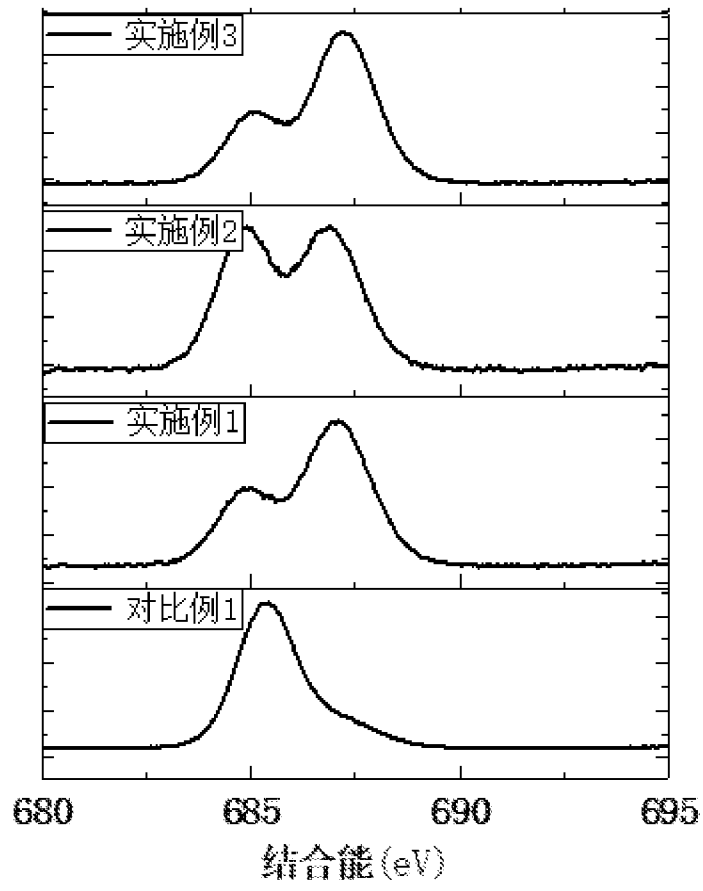


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/082611

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 8/1016(2016.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0525(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		
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; CNTXT; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; CNKI: 溧阳天目先导电池材料科技有限公司, 固体电解质, 固态电解质, 涂覆, 基膜, 基材, 基体, NASICON, Li s PO4, solid electrolyte, base, coat+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109494390 A (TIANMU ENERGY ANODE MATERIAL CO., LTD.) 19 March 2019 (2019-03-19) claims 1-9	1-9
X	CN 108598563 A (TIANMU ENERGY ANODE MATERIAL CO., LTD. et al.) 28 September 2018 (2018-09-28) description, paragraphs [0005]-[0025]	1-9
A	CN 101740819 A (THE 18TH RESEARCH INSTITUTE OF CHINA ELECTRONICS TECHNOLOGY GROUP CORPORATION) 16 June 2010 (2010-06-16) entire document	1-9
A	WO 2016031942 A1 (NAT INST OF ADVANCED IND. SCIEN et al.) 03 March 2016 (2016-03-03) entire document	1-9
<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 "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
14 June 2019		23 July 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/CN2019/082611

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109494390	A	19 March 2019	None			
CN	108598563	A	28 September 2018	None			
CN	101740819	A	16 June 2010	CN	101740819	B	11 July 2012
WO	2016031942	A1	03 March 2016	JP	6326699	B2	23 May 2018
				JP	WO2016031942	A1	17 August 2017
				KR	20170041860	A	17 April 2017

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 8/1016(2016.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0525(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</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;CNTXT;VEN;USTXT;EPTXT;WOTXT;CNKI; 溧阳天目先导电池材料科技有限公司, 固体电解质, 固态电解质, 涂覆, 基膜, 基材, 基体, NASICON, Li s P04, solid electrolyte, base, coat+</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>PX</td> <td>CN 109494390 A (溧阳天目先导电池材料科技有限公司) 2019年 3月 19日 (2019 - 03 - 19) 权利要求1-9</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 108598563 A (溧阳天目先导电池材料科技有限公司 等) 2018年 9月 28日 (2018 - 09 - 28) 说明书第[0005]-[0025]段</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101740819 A (中国电子科技集团公司第十八研究所) 2010年 6月 16日 (2010 - 06 - 16) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016031942 A1 (NAT INST OF ADVANCED IND SCIEN等) 2016年 3月 3日 (2016 - 03 - 03) 全文</td> <td>1-9</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 109494390 A (溧阳天目先导电池材料科技有限公司) 2019年 3月 19日 (2019 - 03 - 19) 权利要求1-9	1-9	X	CN 108598563 A (溧阳天目先导电池材料科技有限公司 等) 2018年 9月 28日 (2018 - 09 - 28) 说明书第[0005]-[0025]段	1-9	A	CN 101740819 A (中国电子科技集团公司第十八研究所) 2010年 6月 16日 (2010 - 06 - 16) 全文	1-9	A	WO 2016031942 A1 (NAT INST OF ADVANCED IND SCIEN等) 2016年 3月 3日 (2016 - 03 - 03) 全文	1-9
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
PX	CN 109494390 A (溧阳天目先导电池材料科技有限公司) 2019年 3月 19日 (2019 - 03 - 19) 权利要求1-9	1-9															
X	CN 108598563 A (溧阳天目先导电池材料科技有限公司 等) 2018年 9月 28日 (2018 - 09 - 28) 说明书第[0005]-[0025]段	1-9															
A	CN 101740819 A (中国电子科技集团公司第十八研究所) 2010年 6月 16日 (2010 - 06 - 16) 全文	1-9															
A	WO 2016031942 A1 (NAT INST OF ADVANCED IND SCIEN等) 2016年 3月 3日 (2016 - 03 - 03) 全文	1-9															
<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 6月 14日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2019年 7月 23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>授权官员</p> <p>司莉敏</p> <p>电话号码 (86-512)88995695</p>															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/082611

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	109494390	A	2019年 3月 19日	无			
CN	108598563	A	2018年 9月 28日	无			
CN	101740819	A	2010年 6月 16日	CN	101740819	B	2012年 7月 11日
WO	2016031942	A1	2016年 3月 3日	JP	6326699	B2	2018年 5月 23日
				JP	W02016031942	A1	2017年 8月 17日
				KR	20170041860	A	2017年 4月 17日