

(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
2024 年 11 月 7 日 (07.11.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/227391 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0562 (2010.01) **H01M 10/052** (2010.01)
H01M 10/056 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/086391

(22) 国际申请日: 2024 年 4 月 7 日 (07.04.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310488124.8 2023年5月4日 (04.05.2023) CN

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED**) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 宁子杨 (**NING, Ziyang**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。刘成勇 (**LIU, Chengyong**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。胡波兵 (**HU, Bobing**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京华进京联知识产权代理有限公司 (**ACIP LAW OFFICES**); 中国北京市海淀区知春路7号致真大厦A1403, Beijing 100191 (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, 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))。

(54) **Title:** SOLID-STATE ELECTROLYTE MEMBRANE AND PREPARATION METHOD THEREFOR, SOLID-STATE BATTERY AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 固态电解质膜及其制备方法、固态电池、用电装置

(57) **Abstract:** A solid-state electrolyte membrane and a preparation method therefor, a solid-state battery and an electric device. The solid-state electrolyte membrane comprises a solid-state electrolyte material layer, a phase transformation toughening agent and a fiber material, wherein the phase transformation toughening agent and the fiber material are dispersed in the solid-state electrolyte material layer, and the solid-state electrolyte material layer comprises an inorganic ceramic solid-state electrolyte material. In the solid-state electrolyte membrane, by means of the synergistic effect of the phase transformation toughening agent and the fiber material in the solid electrolyte material layer, the mechanical properties, especially the fracture toughness, of the solid-state electrolyte membrane can be effectively improved, such that the problems of dendrites, short circuits, etc., caused by breakage are reduced.

(57) 摘要: 一种固态电解质膜及其制备方法、固态电池、用电装置。所述固态电解质膜包括固态电解质材料层以及分散在固态电解质材料层中的相变增韧剂和纤维材料, 所述固态电解质材料层包括无机陶瓷固态电解质材料。上述固态电解质膜在固态电解质材料层通过相变增韧剂和纤维材料之间的协同作用, 能够有效提升固态电解质膜的力学性能, 特别是断裂韧性, 进而减少断裂导致的枝晶和短路等问题。

WO 2024/227391 A1

交叉引用

本申请引用于 2023 年 05 月 04 日递交的名称为“固态电解质膜及其制备方法、固态电池、
5 用电装置”的第 2023104881248 号中国专利申请，其通过引用被全部并入本申请。

技术领域

本申请涉及电池技术领域，特别是涉及一种固态电解质膜及其制备方法、固态电池、用
电装置。

10

背景技术

近年来，随着电池的应用范围越来越广泛，电池广泛应用于水力、火力、风力和太阳能
电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航
空航天等多个领域。随着电池研究的进展，固态电池应运而生，且近年来已被视为可以继承
15 锂离子电池地位的电池。固态锂电池技术以固态电解质替代电解液，可以大幅提升锂电池的
能量密度。

目前，固态电解质可以分为聚合物类固态电解质和无机陶瓷类固态电解质。其中相比较
聚合物类固态电解质，无机陶瓷类固态电解质脆弱的力学性能是此类固态电解质应用的核心
瓶颈。

20

发明内容

基于此，本申请提供一种固态电解质膜及其制备方法、固态电池、用电装置。该固态电
解质膜具有良好的力学性能。

本申请的第一方面，提供一种固态电解质膜，包括固态电解质材料层以及分散在固态电
25 解质材料层中的相变增韧剂和纤维材料，所述固态电解质材料层包括无机陶瓷固态电解质材
料。

上述固态电解质膜在固态电解质材料层通过相变增韧剂和纤维材料之间的协同作用，能
够有效提升固态电解质膜的力学性能，特别是断裂韧性，进而减少固态电解质膜因断裂导致
的枝晶和短路等问题。

30 在其中一个实施例中，所述相变增韧剂包括介稳状态的 ZrO_2 ；可选地，所述相变增韧剂
包括氧化钇稳定氧化锆（YSZ）、氧化钪稳定氧化锆（SSZ）、氧化镁稳定氧化锆（MSZ）、氧
化钙稳定氧化锆（CSZ）和氧化铯稳定氧化锆（CsSZ）中的一种或多种。

在其中一个实施例中，所述纤维材料包括陶瓷纤维；可选地，所述纤维材料包括碳化硅

纤维、氮化硅纤维、氮化硼纤维、氧化铝纤维和二氧化硅纤维中的一种或多种。

在其中一个实施例中，所述相变增韧剂和纤维材料的总体积在所述固态电解质材料层中的体积百分比为 5%~20%；可选地，所述体积百分比为 8%~12%。

5 在其中一个实施例中，所述相变增韧剂与所述纤维材料的体积比为 1:(0.25~4)；可选地，所述体积比为 1:(0.5~1.5)。

在其中一个实施例中，所述相变增韧剂的 $D_{50}=50\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。

在其中一个实施例中，所述纤维材料的直径为 $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ ，长度为 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

在其中一个实施例中，所述无机陶瓷固态电解质材料包括锂离子固态电解质材料、钠离子固态电解质材料或钾离子固态电解质材料。

10 在其中一个实施例中，所述固态电解质膜具有如下 (1)~(2) 所示特征中的一项或多项：

(1) 所述固态电解质膜的断裂韧性 $\geq 0.25\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ；可选地，所述固态电解质膜的断裂韧性 $\geq 1.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ；

(2) 所述固态电解质膜的临界电流密度 $\geq 1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ；可选地，所述固态电解质膜的临界电流密度 $\geq 2\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

15 本申请的第二方面，提供第一方面所述的固态电解质膜的制备方法，包括如下步骤：

将所述无机陶瓷固态电解质材料、相变增韧剂和纤维材料混合，制备混合料；

将所述混合料进行成型处理，制备所述固态电解质膜。

上述固态电解质膜的制备方法步骤简单，便于工业化推广应用。

在其中一个实施例中，所述混合为干法混合。

20 在其中一个实施例中，所述成型处理为加压处理；可选地，所述加压处理的压力为 $300\text{MPa}\sim 600\text{MPa}$ 。

在其中一个实施例中，所述混合为湿法混合。

在其中一个实施例中，所述成型处理的步骤包括将所述混合料涂布成膜，以及干燥的步骤；可选地，所述湿法混合采用的溶剂包括甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、三甲苯、乙酸乙酯、丁酸丁酯、正丁醚、苯甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚和正丁烷中的一种或多种。

本申请的第三方面，提供一种固态电池，包括第一方面所述的固态电解质膜。

本申请的第四方面，提供一种用电装置，包括第三方面所述的固态电池。

30 附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对本申请实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据附图获得其他的附图。在附

图中：

图 1 为本申请一实施方式的固态电池的示意图；

图 2 为本申请一实施方式的电池模块的示意图；

图 3 为本申请一实施方式的电池包的示意图；

5 图 4 为图 3 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图；

图 5 为本申请一实施方式的固态电池用作电源的用电装置的示意图；

图 6 为本申请一实施例制备得到的固态电解质膜的断面扫描电子显微镜图像；

附图标记说明：

1：电池包；2：上箱体；3：下箱体；4：电池模块；5：固态电池；6：用电装置。

10

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的固态电解质膜及其制备方法、固态
电池、用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明的情况。例如，有省略对已众
所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必
15 要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员
充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和
一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围
可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组
20 合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110
和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范
围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，
除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b
都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”
25 只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参
数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的
技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的
30 技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，在一些示例
中是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)
和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示

步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法,例如,所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c),也可包括步骤(a)、(c)和(b),也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

如果没有特别的说明,本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式,也可以是封闭式。例如,所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分,也可以仅包括或包含列出的组分。

如果没有特别的说明,在本申请中,术语“或”是包括性的。举例来说,短语“A或B”表示“A,B,或A和B两者”。更具体地,以下任一条件均满足条件“A或B”:A为真(或存在)并且B为假(或不存在);A为假(或不存在)而B为真(或存在);或A和B都为真(或存在)。

在本申请中,断裂韧性的定义及测试方法如下:

定义:断裂韧性是描述材料在发生断裂前对应变能的吸收能力的参数,更高的断裂韧性代表着对裂纹传播更强的阻碍能力。在这里也反映固态电解质膜对枝晶导致的开裂和短路的抵抗能力。断裂韧性有四点弯曲实验、Vickers 锥型压痕实验等测试方法,在本申请中选用 Vickers 锥形压痕实验来得出。

测试方法:将制备得到的固态电解质膜在氩气氛围内对固态电解质片的表面用砂纸进行抛光,从 800 目,到 2000 目,到 4000 目,到 8000 目,直至电解质表面呈现镜面特性无明显缺陷。之后通过 Vickers 锥形压痕测试仪,对抛光面进行压痕测试。以适当载荷驱动压痕测试仪直至锥形压痕的四角出现辐射状裂纹。根据压痕载荷 P、辐射状裂纹的扩展长度 C,杨氏模量 E 和显微硬度 HV 可通过下方公式计算出断裂韧性数值 K_{IC} :

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{C^{\frac{3}{2}}} \right) (MPa \cdot \sqrt{m})$$

在本申请中,临界电流密度的定义及测试方法如下:

定义:临界电流密度指固态电解质膜与对应碱金属电极搭配会发生电化学沉积时,会发生枝晶和短路的最低电流密度,也即固态电解质膜在低于临界电流密度发生电化学沉积时,不会发生枝晶和短路。临界电流密度是描述固态电解质膜对枝晶和短路抑制能力的核心指标。

测试方法:固态电解质膜的临界电流密度通过传统的对称电池阶梯式增长电流密度循环的方式来测出。以锂离子固态电解质为例,取制备得到的固态电解质膜。将两片 8 毫米(mm)枝晶,50 微米(μm)厚的锂金属圆片置于电解质两侧对称的中心的位置,会通过机械压力让锂金属与电解质片紧密贴合,组成锂/固态电解质/锂对称电池。将对称电池组装并封装后,使锂/固态电解质/锂对称电池从 0.25 毫安每平方厘米(mA/cm^2)开始,在一侧依次沉积和剥离 1 毫安时每平方厘米(mAh/cm^2)锂后提高电流至 $0.5mA/cm^2$,保持 $1mAh/cm^2$ 面容量沉积剥离后,依次在 $0.75mA/cm^2$, $1.0mA/cm^2$, $1.25mA/cm^2$ ……至 $10mA/cm^2$ 并将电压突然大幅降

目前，由于无机陶瓷类固态电解质脆弱的力学性能，使得其容易碎裂，并容易在负极侧沉积时产生枝晶和短路。传统方法中通过在固态电解质中引入纤维以提升固态电解质膜的力学性能，进而减少因断裂出现的枝晶和短路现象。但是这种方式对于力学性能的提升有限。

5 基于此，本申请一些示例提供一种固态电解质膜，包括固态电解质材料层以及分散在固态电解质材料层中的相变增韧剂和纤维材料，所述固态电解质材料层包括无机陶瓷固态电解质材料。

上述固态电解质膜在固态电解质材料层的中分散相变增韧剂和纤维材料，相变增韧剂和纤维材料之间存在协同作用，形成类似于“钢筋混凝土”的内部结构，能够有效提升固态电
10 解质膜的力学性能，特别是断裂韧性，进而减少断裂导致的枝晶和短路等问题。

另外在研究过程中还发现，在该固态电解质产生缺陷和生成枝晶时，局部膨胀产生的拉应力还会使得周围的相变增韧剂原位发生相变，并产生压应力以进一步减少缺陷和枝晶的生成，在提高固态电解质膜力学性能的同时大幅提高固态电解质的临界电流密度。

进一步地，通过合理选择相变增韧剂与纤维材料的种类，可以最大化相变增韧与纤维增
15 韧的协同效果，从而达到更高的断裂韧性和临界电流密度。

在其中一些示例中，所述相变增韧剂包括介稳状态的 ZrO_2 。进一步地，所述相变增韧剂包括氧化钇稳定氧化锆（YSZ）、氧化钬稳定氧化锆（SSZ）、氧化镁稳定氧化锆（MSZ）、氧化钙稳定氧化锆（CSZ）和氧化铯稳定氧化锆（CsSZ）中的一种或多种。更进一步地，所述相变增韧剂包括氧化钇稳定氧化锆（YSZ）。通过合理选择相变增韧剂的种类，可以达到更高
20 的断裂韧性和临界电流密度。

在其中一些示例中，所述纤维材料包括陶瓷纤维。除了优化断裂韧性和临界电流密度之外，陶瓷纤维本身没有离子传导的能力，也减少了传统方法中纤维诱导沉积的现象出现。进一步地，所述纤维材料包括碳化硅纤维、氮化硅纤维、氮化硼纤维、氧化铝纤维和二氧化硅纤维中的一种或多种。更进一步地，所述纤维材料包括碳化硅纤维、氮化硅纤维、氧化铝纤维和二氧化硅纤维中的一种或多种。通过合理选择纤维材料的种类，可以达到更高的断裂韧性和临界电流密度。
25

进一步地，通过合理选择相变增韧剂与纤维材料在固态电解质材料层中的总体积占比，可以通过控制相变增韧剂与纤维材料对固态电解质材料中离子传导渗流的影响从而在达到较优的断裂韧性提升效果的同时，还可以提升临界电流密度。

30 在其中一些示例中，所述相变增韧剂和纤维材料的总体积在所述固态电解质材料层中的体积百分比为 5%~20%。具体地，所述体积百分比包括但不限于：5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%或前述任两个数值之间的范围值。进一步地，所述体积百分比为 8%~12%。

进一步地，通过合理选择相变增韧剂与纤维材料的体积比，可以达到更优的断裂韧性及临界电流密度水平。

在其中一些示例中，所述相变增韧剂与所述纤维材料的体积比为 1:(0.25~4)。具体地，所述体积比包括但不限于：1:0.25、1:0.5、1:0.8、1:1、1:1.2、1:1.5、1:2、1:3、1:35、4 或前述
5 任两个数值之间的范围值。进一步地，所述体积比为 1:(0.5~1.5)。

进一步地，通过合理选择所述相变增韧剂和纤维材料的比例和尺寸，能够形成多尺度的结构增韧与枝晶抑制结构，实现更优的断裂韧性及临界电流密度水平。

在其中一些示例中，所述相变增韧剂的 D_{50} =50 纳米 (nm)~100nm。具体地，所述相变增韧剂的 D_{50} 包括但不限于：50nm、55nm、60nm、65nm、70nm、75nm、80nm、85nm、90nm、
10 95nm、100nm 或前述任两个数值之间的范围值。

在其中一些示例中，所述纤维材料的直径为 0.5 微米 (μm)~5 μm ，长度为 10 μm ~30 μm 。具体地，所述纤维材料的直径包括但不限于：0.5 μm 、1 μm 、1.5 μm 、2 μm 、2.5 μm 、3 μm 、3.5 μm 、4 μm 、4.5 μm 、5 μm 或前述任两个数值之间的范围值。所述纤维材料的长度包括但不限于：10 μm 、15 μm 、20 μm 、25 μm 、30 μm 或前述任两个数值之间的范围值。进一步地，所述纤维材料的直
15 径为 0.5 μm ~3 μm ，长度为 15 μm ~30 μm 。

在其中一些示例中，所述无机陶瓷固态电解质材料包括锂离子固态电解质材料、钠离子固态电解质材料或钾离子固态电解质材料。进一步地，所述无机陶瓷固态电解质材料包括硫化物系固态电解质材料。

不作限制地，所述锂离子固态电解质包括 LISICON 型固态电解质、NASICON 型锂离子
20 固态电解质、Garnet 型固态电解质、LIPON 型固态电解质、Perovskite 型固态电解质、Anti-Perovskite 型锂离子固态电解质、Thio-LiSICON 型固态电解质、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 型固态电解质、 $(100-e)\text{Li}_2\text{S}\cdot e(\text{F}_2)\cdot f(\text{G}_2)$ 型固态电解质、Argyrodite 型固态电解质、Halide 型固态电解质和 Hydride 型锂离子固态电解质中的一种或多种；其中，所述 $(100-e)\text{Li}_2\text{S}\cdot e(\text{F}_2)\cdot f(\text{G}_2)$ 型固态电解质中 $20\leq e\leq 30$ ， $0\leq f\leq 50$ ，F2 包括 B_2S_3 、 Al_2S_3 、 In_2S_3 、 SiS_2 、 GeS_2 、 SnS_2 、 P_2S_5 、 As_2S_3 、
25 Sb_2S_5 、 Bi_2S_3 、 WS_2 和 MoS_2 中的一种或多种，G2 包括 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 、 P_2O_5 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 WO_2 、 WO_3 、 MoO_2 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 CuO 、 CaO 、 LiN 、 Li_2O 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 和 LiI 中的一种或多种。

钠离子固态电解质包括 NASICON 型钠离子固态电解质、Na- β -Alumina 型固态电解质、 Na_3PS_4 型固态电解质、 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 型固态电解质、反钙钛矿型固态电解质和 Hydride 型钠离
30 子固态电解质中的一种或多种。

钾离子固态电解质包括 β -Alumina 型钾离子固态电解质、Anti-Perovskite 型钾离子固态电解质、 $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{O}_7$ 型固态电解质和 KSi_2P_3 型固态电解质中的一种或多种。

作为示例，Garnet 型固态电解质包括 $\text{Li}_{7-a}\text{La}_3\text{Zr}_{2-a}(\text{A}_2)_a\text{O}_{12}$ ；其中， $0\leq a<1$ ；A2 包括 Sb、

Nb、Ta、Te 和 W 中的一种或多种。

Thio-LiSICON 型固态电解质包括 $\text{Li}_{3+b}(\text{B}2)_c(\text{C}2)_{1-c}(\text{D}2)_{4-d}(\text{E}2)_d$ ；其中， $-1 < b < 2$ ， $0 \leq c \leq 1$ ， $0 \leq d \leq 2$ ；B2 包括 B、Al、In、Si、Ge、Sn、Ti、W 和 Mo 中的一种或多种；C2 包括 P、As、Sb 和 Bi 中的一种或多种；D2 包括 S 和 Se 中的一种或多种；E2 包括 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种。

Argyrodite 型固态电解质包括 $\text{Li}_{6+g}(\text{H}2)_h(\text{I}2)_{1-h}(\text{J}2)_{5-i}(\text{K}2)_{1+i}$ ；其中， $-1 \leq g \leq 1$ ， $0 \leq h \leq 1$ ， $-1 < i \leq 1$ ；H2 包括 B、Al、In、Si、Ge、Sn、Ti、W 和 Mo 中的一种或多种；I2 包括 P、As、Sb 和 Bi 中的一种或多种；J2 表示 S 和 Se 中的一种或多种；K2 包括 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种。

LISICON 型固态电解质包括 $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 。

NASICON 型锂离子固态电解质包括 $\text{Li}_{1+j}(\text{L}2)_j(\text{M}2)_{2-j}(\text{PO}_4)_3$ ，其中， $0 \leq j < 1$ ；L2 包括 Al、Cr、Ba、Fe、Sc、In、Lu、Y 和 La 中的一种或多种；M2 包括 Ti 和 Ge 中的一种或多种。

Perovskite 型固态电解质包括 $\text{Li}_{3k}(\text{N}2)_{2/3-k}(\text{Q}2)\text{O}_3$ ，其中 $0.04 < k < 0.17$ ；N2 包括 La、Sr、Ba 和 Nd 中的一种或多种；Q2 包括 Al、Ti 和 Ge 中的一种或多种。

Anti-Perovskite 型锂离子固态电解质包括 Li_3OCl 。

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 型固态电解质包括 $\text{Li}_{10+l}(\text{R}2)_{1+m}(\text{S}2)_{2-m}(\text{T}2)_{12-n}(\text{U}2)_n$ ，其中 $-2 < l < 2$ ， $0 \leq m \leq 2$ ， $0 \leq n \leq 2$ ，R2 包括 B、Al、In、Si、Ge、Sn、Ti、W 和 Mo 中的一种或多种；S2 包括 P、As、Sb 和 Bi 中的一种或多种；T2 包括 S 和 Se 中的一种或多种；U2 包括 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种。

Halide 型固态电解质包括 $\text{Li}_3(\text{V}2)(\text{W}2)_6$ 和 $\text{Li}_2\text{Sc}_{2/3}(\text{W}2)_4$ 中的一种或多种；其中，V2 包括 Y、Er、In、Sc 和 Ga 中的一种或多种；W2 包括 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种。

Hydride 型锂离子固态电解质包括 LiBH_4 和 $p\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10}) \cdot (1-p)\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ 中的一种或多种；其中， $0 < p < 1$ 。

LIPON 型固态电解质包括 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ 等；其中 $(2y+3z-x=5, x \geq 1, y \geq 1, z \geq 0)$ 。

NASICON 型钠离子固态电解质包括 $\text{Na}_{1+t+2u}\text{Zr}_{2-u}(\text{A}3)_u\text{P}_{3-t}\text{Si}_t\text{O}_{12}$ ；其中， $0 \leq t \leq 3$ ， $0 \leq u \leq 1$ ，A3 包括 Zn、Mg 和 Ca 中的一种或多种。

Na- β -Alumina 型固态电解质包括 $\text{Na}_2\text{O} \cdot (5-7)\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot (8-11)\text{Al}_2\text{O}_3$ 中的一种或多种。

Na_3PS_4 型固态电解质包括 $\text{Na}_{3+x}(\text{B}3)_v(\text{C}3)_{1-v}(\text{D}3)_{4-w}(\text{E}3)_w$ ，其中 $-1 < x < 2$ ， $0 \leq v \leq 1$ ， $0 \leq w \leq 2$ ，B3 包括 B、Al、In、Si、Ge、Sn、Ti、W 和 Mo 中的一种或多种；C3 包括 P、As、Sb 和 Bi 中的一种或多种；D3 包括 S 和 Se 中的一种或多种；E3 表示 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种。

$\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 型固态电解质包括 $\text{Na}_{11+(x1)}(\text{F}3)_{2-y}(\text{G}3)_{1+y}(\text{H}3)_{12-z}(\text{J}3)_z$ ，其中 $-1 < x1 < 1$ ， $0 \leq y \leq 2$ ， $0 \leq z \leq 2$ ，F3 包括 B、Al、In、Si、Ge、Sn、Ti、W 和 Mo 中的一种或多种；G3 包括 P、As、Sb 和 Bi 中的一种或多种；H3 包括 S 和 Se 中的一种或多种；J3 包括 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种。

反钙钛矿型固态电解质包括 $\text{Na}_3\text{O}(\text{K3})$ ，其中，K3 包括 Cl、Br、I 和 BH_4 中的一种或多种。

Hydride 型钠离子固态电解质包括 $\text{Na}_2\text{C}_{(b1)}\text{B}_{(a1)-(b1)}\text{H}_{(b1)}$ 和 $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}(\text{NH}_2)_{0.5}$ 等，其中，其中， $a1=10$ 或 12 ， $b1=0$ 或 1 。

5 β -Alumina 型钾离子固态电解质包括 $\text{K}_2\text{O} \cdot (8-11)\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

Anti-Perovskite 型钾离子固态电解质包括 K_3OI 。

$\text{K}_2\text{Fe}_4\text{O}_7$ 型固态电解质包括 $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{O}_7$ 。

KSi_2P_3 型固态电解质包括 KSi_2P_3 。

进一步地，通过上述的膜层设计，可以有效提高固态电解质膜的断裂韧性。在其中一些
10 示例中，所述固态电解质膜的断裂韧性 $\geq 0.25 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。进一步地，所述固态电解质膜的断裂韧性 $\geq 1.5 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。具体地，所述固态电解质膜的断裂韧性包括但不限于： $1.67 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $2.17 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $2.37 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $2.79 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $2.83 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $2.91 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $3.02 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $3.07 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $3.09 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $3.11 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $3.17 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $3.19 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $3.23 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $3.32 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $3.44 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $3.69 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $4.76 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $5.32 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $6.231 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

15 同时可以理解地，断裂韧性与固态电解质材料的具体类型有关。在本申请的一些示例中，比如所述无机陶瓷固态电解质材料包括硫化物系固态电解质材料时，可以满足如上性能，而当固态电解质材料为其它类型材料时，断裂韧性也可能小于 $0.25 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，但采用的固态电解质材料相同的情况下，采用本申请如上示例的方案能够提高所述固态电解质膜的断裂韧性。

通过上述的膜层设计，可以有效提高固态电解质膜的临界电流密度。在其中一些示例中，
20 所述固态电解质膜的临界电流密度 $\geq 1.5 \text{mA/cm}^2$ 。进一步地，所述固态电解质膜的临界电流密度 $\geq 2 \text{mA/cm}^2$ 。具体地，所述固态电解质膜的临界电流密度包括但不限于： 3.75mA/cm^2 、 4.25mA/cm^2 、 4.50mA/cm^2 、 5.0mA/cm^2 、 5.25mA/cm^2 、 5.50mA/cm^2 、 5.75mA/cm^2 、 6.0mA/cm^2 、 6.02mA/cm^2 、 6.25mA/cm^2 、 7.25mA/cm^2 。同时可以理解地，临界电流密度与固态电解质材料的具体类型有关。在本申请的一些示例中，比如所述无机陶瓷固态电解质材料包括硫化物
25 系固态电解质材料时，可以满足如上性能，而当固态电解质材料为其它类型材料时，临界电流密度也可能小于 1.5mA/cm^2 ，但采用的固态电解质材料相同的情况下，采用本申请如上示例的方案能够提高所述固态电解质膜的临界电流密度。

本申请的另一些示例提供如上所述的固态电解质膜的制备方法，包括如下步骤：

将所述无机陶瓷固态电解质材料、相变增韧剂和纤维材料混合，制备混合料；

30 将所述混合料进行成型处理，制备所述固态电解质膜。

上述固态电解质膜的制备方法步骤简单，便于工业化推广应用。

在其中一些示例中，所述混合为干法混合。进一步地，与干法混合相配合地，所述成型处理为加压处理。不作限制地，所述加压处理的压力为 $300 \text{MPa} \sim 600 \text{MPa}$ 。

在其中一些示例中，所述混合为湿法混合。进一步地，与湿法混合相配合地，所述成型处理的步骤包括将所述混合料涂布成膜，以及干燥的步骤。不作限制地，所述湿法混合采用的溶剂包括甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、三甲苯、乙酸乙酯、丁酸丁酯、正丁醚、苯甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚和正丁烷中的一种或多种。

- 5 另外，以下适当参照附图对本申请的固态电池、电池模块、电池包和用电装置进行说明。本申请的一个实施方式中，提供一种固态电池。

通常情况下，固态电池包括正极极片、负极极片和电解质。在电池充放电过程中，活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用，具体地，所述电解质采用如上所述的固态电解质层。

- 10 正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极活性材料层，正极活性材料层包括本申请第一方面的正极活性材料。

作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极活性材料层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

- 在其中一些实施例中，正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，
15 可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

- 在其中一些实施例中，正极活性材料可采用本领域公知的用于电池的正极活性材料。作为
20 示例，正极活性材料可包括以下材料中的至少一种：橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。其中，锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物（如 LiCoO_2 ）、锂镍氧化物（如 LiNiO_2 ）、锂锰氧化物（如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 ）、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、
25 锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物（如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{333} ）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{523} ）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{211} ）、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{622} ）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{811} ）、
30 锂镍钴铝氧化物（如 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）及其改性化合物等中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂（如 LiFePO_4 （也可以简称为 LFP ））、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂（如 LiMnPO_4 ）、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料中的至少一种。

在其中一些实施例中，正极活性材料层还可选地包括粘结剂。作为示例，粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙

在其中一些实施例中，正极活性材料层还可选地包括导电剂。作为示例，导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

5 在其中一些实施例中，可以通过以下方式制备正积极片：将上述用于制备正积极片的组分，例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮）中，形成正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到正积极片。

10 负积极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极活性材料层，负极活性材料层包括负极活性材料。

作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，负极活性材料层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

在其中一些实施例中，负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

在其中一些实施例中，负极活性材料可采用本领域公知的用于电池的负极活性材料。作为示例，负极活性材料可包括以下材料中的至少一种：锂金属、含锂合金、含锂复合物、人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料和钛酸锂等。硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅氮复合物以及硅合金中的至少一种。锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物以及锡合金中的至少一种。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池负极活性材料的传统材料。这些负极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

25 在其中一些实施例中，负极活性材料包括锂金属、含锂合金和含锂复合物中的一种或多种。

在其中一些实施例中，负极活性材料层还可选地包括粘结剂。粘结剂可选自丁苯橡胶（SBR）、聚丙烯酸（PAA）、聚丙烯酸钠（PAAS）、聚丙烯酰胺（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）、聚甲基丙烯酸（PMAA）及羧甲基壳聚糖（CMCS）中的至少一种。

30 在其中一些实施例中，负极活性材料层还可选地包括导电剂。导电剂可选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

在其中一些实施例中，负极活性材料层还可选地包括其他助剂，例如增稠剂（如羧甲基纤维素钠（CMC-Na））等。

在其中一些实施例中，可以通过以下方式制备负极极片：将上述用于制备负极极片的组分，例如负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂（例如去离子水）中，形成负极浆料；将负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到负极极片。

- 5 在其中一些实施例中，正极极片、负极极片和固态电解质膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

在其中一些实施例中，固态电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

在其中一些实施例中，固态电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。

- 10 固态电池的外包装也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，作为塑料，可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

本申请对固态电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 1 是作为一个示例的方形结构的固态电池 5。

- 15 在其中一些实施例中，固态电池可以组装成电池模块，电池模块所含固态电池的数量可以是一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池模块的应用和容量进行选择。

图 2 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 2，在电池模块 4 中，多个固态电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个固态电池 5 进行固定。

- 20 可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个固态电池 5 容纳于该容纳空间。

在其中一些实施例中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以是一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。

- 25 图 3 和图 4 是作为一个示例的电池包 1。参照图 3 和图 4，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

- 30 另外，本申请还提供一种用电装置，用电装置包括本申请提供的固态电池、电池模块、或电池包中的至少一种。固态电池、电池模块、或电池包可以用作用电装置的电源，也可以用作用电装置的能量存储单元。用电装置可以包括移动设备、电动车辆、电气列车、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。其中，移动设备例如可以是手机、笔记本电脑等；电动车辆例如可以是纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等，但不限于此。

作为用电装置，可以根据其使用需求来选择固态电池、电池模块或电池包。

图 5 是作为一个示例的用电装置 5。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对固态电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

作为另一个示例的装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化，可以采用固态电池作为电源。

以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

实施例 1

(1) 将 YSZ (D₅₀=50nm)、Al₂O₃ 纤维 (1μm 直径，20μm 长) 与 Li₆PS₅Cl 固态电解质粉体混合；其中，YSZ 占 Li₆PS₅Cl 固态电解质粉体的体积比为 5%，SiO₂ 纤维占 Li₆PS₅Cl 固态电解质粉体的体积比为 5%；

(2) 将混合均匀的复合固态电解质粉体，在模具中以 500MPa 压力压制成型。

具体在制备测试用固态电解质膜片时，将混合均匀的复合固态电解质粉体使用 5mm 的不锈钢模具，在 500MPa 压力下压制成厚度 1mm、直径 5mm 的固态电解质圆片。实施例 1 制备得到的固态电解质膜的断面扫描电子显微镜图像如图 6 所示，可见相变增韧剂与纤维形成类似“钢筋混凝土”结构。

实施例 2~19 和对比例 1~3 在实施例 1 的基础上改变相变增韧剂的种类或体积占比或 D₅₀、纤维的种类或体积占比或直径*长度，其余步骤与实施例 1 相同，具体如表 1 所示。

表 1

实施例	固态电解质	相变增韧剂	体积占比	D50	纤维	体积占比	直径*长度	断裂韧性 (MPa • m ^{1/2})	临界电流密度 (mA/cm ²)
1	Li ₆ PS ₅ Cl	YSZ	5%	50nm	Al ₂ O ₃	5%	1μm*20μm	3.44	6.0
2	Na ₃ PS ₄	YSZ	5%	50nm	Al ₂ O ₃	5%	1μm*20μm	4.76	7.25
3	KSi ₂ P ₃	YSZ	5%	50nm	Al ₂ O ₃	5%	1μm*20μm	6.23	5.25
4	Li ₆ PS ₅ Cl	SSZ	5%	50nm	Al ₂ O ₃	5%	1μm*20μm	3.02	5.25
5	Li ₆ PS ₅ Cl	MSZ	5%	50nm	Al ₂ O ₃	5%	1μm*20μm	3.17	5.50
6	Li ₆ PS ₅ Cl	CsSZ	5%	50nm	Al ₂ O ₃	5%	1μm*20μm	3.09	5.25
7	Li ₆ PS ₅ Cl	YSZ	5%	50nm	SiO ₂	5%	1μm*20μm	3.19	5.5
8	Li ₆ PS ₅ Cl	YSZ	5%	50nm	氮化硼	5%	1μm*20μm	2.91	5.0
9	Li ₆ PS ₅ Cl	YSZ	5%	50nm	碳化硅	5%	1μm*20μm	3.32	5.75
10	Li ₆ PS ₅ Cl	YSZ	5%	50nm	氮化	5%	1μm*20μm	3.11	5.25

WO 2024/227391					PCT/CN2024/086391				
				m	硅		μm		
11	Li ₆ PS ₅ Cl	SSZ	5%	50nm	SiO ₂	5%	1μm*20μm	2.83	5.0
12	Li ₆ PS ₅ Cl	YSZ	2.5%	50nm	Al ₂ O ₃	2.5%	1μm*20μm	1.67	3.75
13	Li ₆ PS ₅ Cl	YSZ	10%	50nm	Al ₂ O ₃	10%	1μm*20μm	5.32	6.25
14	Li ₆ PS ₅ Cl	YSZ	2%	50nm	Al ₂ O ₃	8%	1μm*20μm	2.17	4.25
15	Li ₆ PS ₅ Cl	YSZ	8%	50nm	Al ₂ O ₃	2%	1μm*20μm	2.79	4.50
16	Li ₆ PS ₅ Cl	YSZ	5%	75nm	Al ₂ O ₃	5%	1μm*20μm	3.23	5.50
17	Li ₆ PS ₅ Cl	YSZ	5%	100nm	Al ₂ O ₃	5%	1μm*20μm	3.07	5.25
18	Li ₆ PS ₅ Cl	YSZ	5%	50nm	Al ₂ O ₃	5%	0.5μm*30μm	3.69	6.25
19	Li ₆ PS ₅ Cl	YSZ	5%	50nm	Al ₂ O ₃	5%	5μm*10μm	2.37	4.50
对比例 1	Li ₆ PS ₅ Cl	/	/	/	/	/	/	0.21	1.25
对比例 2	Li ₆ PS ₅ Cl	/	/	/	Al ₂ O ₃	5%	1μm*20μm	0.74	2.5
对比例 3	Li ₆ PS ₅ Cl	YSZ	5%	50nm	/	/	/	1.12	2.75

由表 1 可知，相比较对比例，实施例通过采用相变增韧剂和纤维材料相配合，能够改善固态电解质膜力学性能以及临界电流密度。

需要说明的是，本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，在本申请

5 的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围

权 利 要 求

1.一种固态电解质膜，包括固态电解质材料层以及分散在固态电解质材料层中的相变增韧剂和纤维材料，所述固态电解质材料层包括无机陶瓷固态电解质材料。

2.根据权利要求1所述的固态电解质膜，其中，所述相变增韧剂包括介稳状态的 ZrO_2 ；
5 可选地，所述相变增韧剂包括氧化钇稳定氧化锆、氧化铈稳定氧化锆、氧化镁稳定氧化锆、氧化钙稳定氧化锆和氧化铯稳定氧化锆中的一种或多种。

3.根据权利要求1或2所述的固态电解质膜，其中，所述纤维材料包括陶瓷纤维；可选地，所述纤维材料包括碳化硅纤维、氮化硅纤维、氮化硼纤维、氧化铝纤维和二氧化硅纤维中的一种或多种。

10 4.根据权利要求1~3任一项所述的固态电解质膜，其中，所述相变增韧剂和纤维材料的总体积在所述固态电解质材料层中的体积百分比为5%~20%；可选地，所述体积百分比为8%~12%。

5.根据权利要求1~4任一项所述的固态电解质膜，其中，所述相变增韧剂与所述纤维材料的体积比为1:(0.25~4)；可选地，所述体积比为1:(0.5~1.5)。

15 6.根据权利要求1~5任一项所述的固态电解质膜，其中，所述相变增韧剂的 $D_{50}=50\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。

7.根据权利要求1~6任一项所述的固态电解质膜，其中，所述纤维材料的直径为 $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ ，长度为 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

20 8.根据权利要求1~7任一项所述的固态电解质膜，其中，所述无机陶瓷固态电解质材料包括锂离子固态电解质材料、钠离子固态电解质材料或钾离子固态电解质材料。

9.根据权利要求1~8任一项所述的固态电解质膜，其中，所述固态电解质膜具有如下(1)~(2)所示特征中的一项或多项：

(1)所述固态电解质膜的断裂韧性 $\geq 0.25\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ；可选地，所述固态电解质膜的断裂韧性 $\geq 1.5\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ；

25 (2)所述固态电解质膜的临界电流密度 $\geq 1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ；可选地，所述固态电解质膜的临界电流密度 $\geq 2\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

10.权利要求1~9任一项所述的固态电解质膜的制备方法，包括如下步骤：

将所述无机陶瓷固态电解质材料、相变增韧剂和纤维材料混合，制备混合料；

将所述混合料进行成型处理，制备所述固态电解质膜。

30 11.根据权利要求10所述的固态电解质膜的制备方法，其中，所述混合为干法混合。

12.根据权利要求11所述的固态电解质膜的制备方法，其中，所述成型处理为加压处理；可选地，所述加压处理的压力为 $300\text{MPa}\sim 600\text{MPa}$ 。

13.根据权利要求 10 所述的固态电解质膜的制备方法，其中，所述混合为湿法混合。

14.根据权利要求 13 所述的固态电解质膜的制备方法，其中，所述成型处理的步骤包括将所述混合料涂布成膜，以及干燥的步骤；可选地，所述湿法混合采用的溶剂包括甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、三甲苯、乙酸乙酯、丁酸丁酯、正丁醚、苯甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚和正丁烷中的一种或多种。

15. 一种固态电池，包括权利要求 1~9 中任一项所述的固态电解质膜。

16. 一种用电装置，包括权利要求 15 所述的固态电池。

说明书附图

5

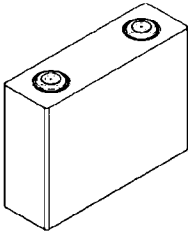


图 1

4

5

5

5

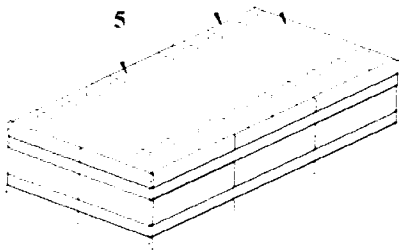


图 2

1

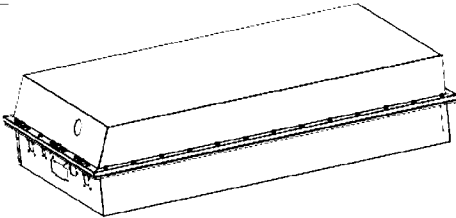


图 3

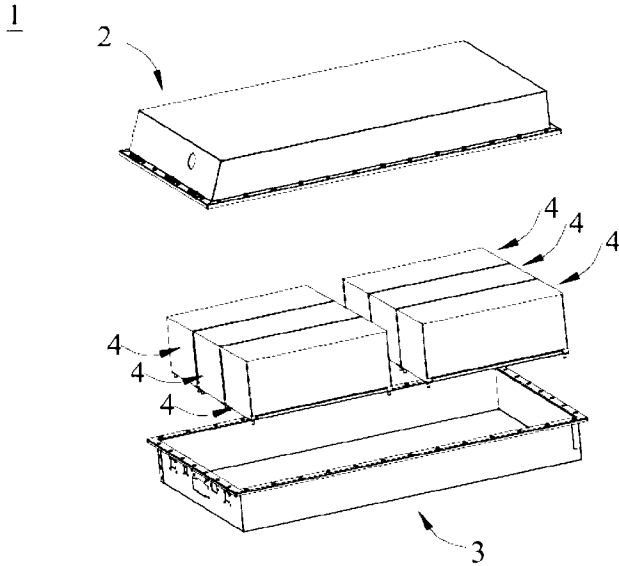


图 4

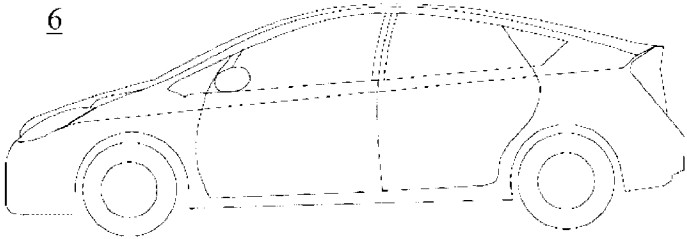


图 5

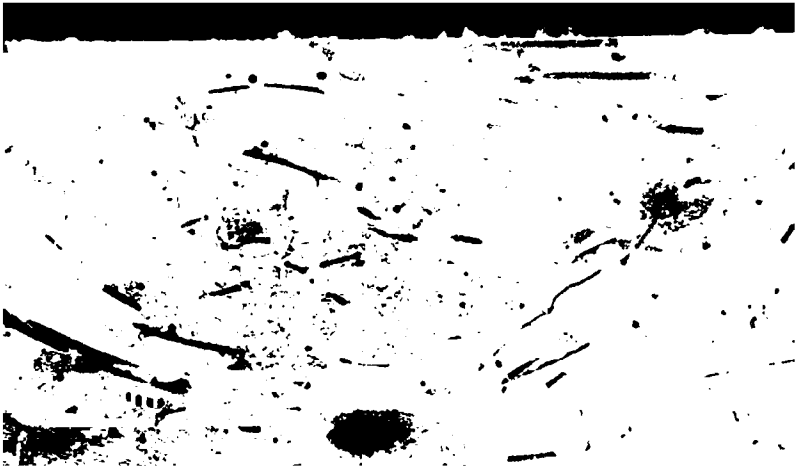


图 6

5

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/086391

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i; H01M10/056(2010.01)i; H01M10/052(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: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)

DWPI; CNTXT; ENTXTC; VCN; WPABSC: 电池, 电解质, 固态, 纤维, 碳化硅, 氮化硅, 氮化硼, 氧化铝, 二氧化硅, 陶瓷, 氧化锆, ZrO₂, 稳定, 断裂韧性, battery, electrolyte, solid, fiber, silicon carbide, silicon nitride, boron nitride, alumina, silica, zirconium oxide, stabil+, fracture toughness**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014096311 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY et al.) 22 May 2014 (2014-05-22) description, paragraphs 0002-0092, and figures 1-2	1-16
Y	JP 2009104990 A (NIPPON CATALYTIC CHEMICAL INDUSTRIAL) 14 May 2009 (2009-05-14) claims 1-13, and description, paragraphs 1-7	1-16
Y	US 2018145363 A1 (FUELCELL ENERGY INC.) 24 May 2018 (2018-05-24) claims 1-20	1-16
A	CN 101228099 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 23 July 2008 (2008-07-23) claims 1-13	1-16
A	CN 114464874 A (NANKAI UNIVERSITY) 10 May 2022 (2022-05-10) description, paragraphs 2-28	1-16
A	JP 2000292406 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 20 October 2000 (2000-10-20) entire document	1-16



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

26 June 2024

Date of mailing of the international search report

04 July 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/086391

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP H0471165 A (FUJIKURA LTD.) 05 March 1992 (1992-03-05) entire document	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2024/086391

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2014096311	A	22 May 2014	JP	6206900	B2	04 October 2017
JP	2009104990	A	14 May 2009	None			
US	2018145363	A1	24 May 2018	WO	2018093455	A1	24 May 2018
				US	11205795	B2	21 December 2021
CN	101228099	A	23 July 2008	WO	2007013567	A1	01 February 2007
				JP	2013008684	A	10 January 2013
				JP	5596755	B2	24 September 2014
				JPWO	2007013567	A1	12 February 2009
				JP	5145043	B2	13 February 2013
				US	2009047562	A1	19 February 2009
				EP	1916228	A1	30 April 2008
				EP	1916228	A4	01 September 2010
				CN	101228099	B	16 January 2013
CN	114464874	A	10 May 2022	CN	114464874	B	17 October 2023
JP	2000292406	A	20 October 2000	JP	4198855	B2	17 December 2008
JP	H0471165	A	05 March 1992	JP	2977235	B2	15 November 1999

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2024/086391
A. 主题的分类 H01M10/0562(2010.01)i; H01M10/056(2010.01)i; H01M10/052(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:H01M 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)) DWPI; CNTXT; ENTXTC; VCN; WPABSC: 电池, 电解质, 固态, 纤维, 碳化硅, 氮化硅, 氮化硼, 氧化铝, 二氧化硅, 陶瓷, 氧化锆, ZrO2, 稳定, 断裂韧性, battery, electrolyte, solid, fiber, silicon carbide, silicon nitride, boron nitride, alumina, silica, zirconium oxide, stabil+, fracture toughness		
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
Y	JP 2014096311 A (NAT INST OF ADV IND & TECHNOL等) 2014年5月22日 (2014 - 05 - 22) 说明书第0002-0092 段, 附图1-2	1-16
Y	JP 2009104990 A (NIPPON CATALYTIC CHEM., IND.) 2009年5月14日 (2009 - 05 - 14) 权利要求1-13以及说明书第1-7段	1-16
Y	US 2018145363 A1 (FUELCELL ENERGY INC.) 2018年5月24日 (2018 - 05 - 24) 权利要求1-20	1-16
A	CN 101228099 A (株式会社日本触媒) 2008年7月23日 (2008 - 07 - 23) 权利要求1-13	1-16
A	CN 114464874 A (南开大学) 2022年5月10日 (2022 - 05 - 10) 说明书第2-28段	1-16
A	JP 2000292406 A (NGK SPARK PLUG CO.) 2000年10月20日 (2000 - 10 - 20) 全文	1-16
☒ 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 2024年6月26日		国际检索报告邮寄日期 2024年7月4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		授权官员 杜亚梅 电话号码 (+86) 010-53962223

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
A	JP H0471165 A (FUJIKURA LTD) 1992年3月5日 (1992 - 03 - 05) 全文	1-16

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/086391

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)
JP	2014096311	A	2014年5月22日	JP	6206900	B2	2017年10月4日
JP	2009104990	A	2009年5月14日	无			
US	2018145363	A1	2018年5月24日	WO	2018093455	A1	2018年5月24日
				US	11205795	B2	2021年12月21日
CN	101228099	A	2008年7月23日	WO	2007013567	A1	2007年2月1日
				JP	2013008684	A	2013年1月10日
				JP	5596755	B2	2014年9月24日
				JPWO	2007013567	A1	2009年2月12日
				JP	5145043	B2	2013年2月13日
				US	2009047562	A1	2009年2月19日
				EP	1916228	A1	2008年4月30日
				EP	1916228	A4	2010年9月1日
				CN	101228099	B	2013年1月16日
CN	114464874	A	2022年5月10日	CN	114464874	B	2023年10月17日
JP	2000292406	A	2000年10月20日	JP	4198855	B2	2008年12月17日
JP	H0471165	A	1992年3月5日	JP	2977235	B2	1999年11月15日