

(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 2 月 22 日 (22.02.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/037397 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/058 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/111920

(22) 国际申请日: 2023 年 8 月 9 日 (09.08.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202210979868.5 2022年8月16日 (16.08.2022) CN

(71) 申请人: 中国科学技术大学 (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) [CN/CN]; 中国安徽省合肥市金寨路 96 号, Anhui 230026 (CN)。

(72) 发明人: 马骋 (MA, Cheng); 中国安徽省合肥市金寨路 96 号, Anhui 230026 (CN)。王凯 (WANG, Kai); 中国安徽省合肥市金寨路 96 号, Anhui 230026 (CN)。

(74) 代理人: 北京睿智保诚专利代理事务所 (普通合伙) (RZBC PATENT AGENCY (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国北京市丰台区广安路9号院3号楼3层308室, Beijing 100071 (CN)。

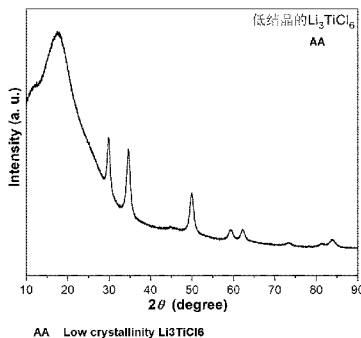
(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, 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: HALIDE ALL-SOLID-STATE BATTERY MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种卤化物全固态电池材料及其制备方法和应用



(57) Abstract: A halide all-solid-state battery material, a preparation method therefor, and an application thereof, belonging to the technical field of all-solid-state battery materials. The chemical formula of the halide all-solid-state battery material is $A_xM_yX_zY_b$, wherein A comprises Li or Na; M comprises one or more of Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr and Nb; X comprises one or more of F, Cl, Br and I; and Y comprises O and/or S; wherein $1 \leq x \leq 4$, $0.5 \leq y \leq 1$, $3 \leq z \leq 8$ and $0 \leq b \leq 3$. The material has good ionic conductivity, M cations have variable valence and ease of deformation, allowing same to satisfy the various requirements of a positive electrode, negative electrode and solid electrolyte of an all-solid-state battery, and the material has excellent electrochemical performance.

(57) 摘要: 一种卤化物全固态电池材料及其制备方法和应用, 属于全固态电池材料技术领域。卤化物全固态电池材料的化学通式为 $A_xM_yX_zY_b$, 其中A包含Li或Na; M包含Mg、Al、Si、P、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr和Nb中的一种或几种; X包含F、Cl、Br和I中的一种或几种; Y包含O和/或S; 其中 $1 \leq x \leq 4$, $0.5 \leq y \leq 1$, $3 \leq z \leq 8$, $0 \leq b \leq 3$ 。该材料具有良好的离子电导率、M阳离子可変价性与易变形性, 使得他们可以滿足作为全固态电池的正极、负极与固态电解质的多种要求, 且具有优异的电化学性能。

WO 2024/037397 A1

一种卤化物全固态电池材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及全固态电池材料技术领域，尤其涉及一种卤化物全固态电池材料及其制备方法和应用。

背景技术

全固态电池作为下一代储能技术，有望解决商业化锂离子电池的安全性问题与进一步提高能量密度。全固态电池采用了与商业化锂离子电池相似的结构，即具有不同功能的材料分别作为正极、负极与固态电解质。全固态电池的能量密度与循环稳定性的提升很大程度上取决于正极材料，但目前这些正极材料都是极具刚性的氧化物。当这些氧化物用作全固态电池的正极材料时，不得不配合大量易变形的固态电解质（如卤化物、硫化物等）形成复合电极才能满足离子传输的需求。这不仅降低了全固态电池的能量密度，而且复合电极中电极材料与固态电解质材料的副反应会进一步降低其循环稳定性。

有鉴于此，优化和开发全新结构的全固态电池刻不容缓，这需要对电池材料功能进行进一步的开发。但是商业化锂离子电池材料的功能相对单一，正极、负极、电解质都由对应功能的材料担当，这极大的限制了对电池结构的优化。科学家们也曾尝试设计同时具有正极、负极与电解质多功能的电池材料，但至今尚未找到这种比较理想的多功能材料。难点在于这种新型多功能电池材料要同时满足较高的离子电导率、良好的形变能力与非锂/钠阳离子具有可逆的氧化还原能力，只有这样才可以同时充当全固态电池的正极、负极和电解质中的至少两种。

因此，如何得到一种同时具有正极、负极与电解质多功能的全固态电池材料是目前需要解决的技术问题。

发明内容

本发明的目的在于提供一种卤化物全固态电池材料及其制备方法和应用，以解决现有技术无法得到同时满足较高的离子电导率、良好的形变能力与非锂/钠阳离子具有可逆的氧化还原能力的多功能电池材料的技术问题。

为了实现上述发明目的，本发明提供以下技术方案：

本发明提供了一种卤化物全固态电池材料，所述卤化物全固态电池材料的化学通式为 $A_xM_yX_zY_b$ ，其中 A 包含 Li 或 Na；M 包含 Mg、Al、Si、P、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr 和 Nb 中的一种或几种；X 包含 F、Cl、Br 和 I 中的一种或几种；Y 包含 O 和/或 S；其中 $1 \leq x \leq 4$ ， $0.5 \leq y \leq 1$ ， $3 \leq z \leq 8$ ， $0 \leq b \leq 3$ 。

进一步的，所述卤化物全固态电池材料的化学式选自以下化学式中的一种：

Li_3TiCl_6 、 Li_4TiCl_6 、 $Li_3TiCl_5O_{0.5}$ 、 Li_3TiCl_5F 、 $Li_3Ti_{0.75}Al_{0.25}Cl_6$ 、 Li_4NiCl_6 、 Li_3ZrCl_6 、 $Li_3Zr_{0.75}Ti_{0.25}Cl_6$ 、 $Li_{3.25}Zr_{0.75}Mg_{0.25}Cl_6$ 、 $Li_{2.5}Zr_{0.75}Ca_{0.25}Cl_6$ 。

本发明提供了一种卤化物全固态电池材料的制备方法，包括以下步骤：
取化学计量比的原料混合后进行球磨即得到卤化物全固态电池材料。

进一步的，所述球磨的球料比为 10~15:1，球磨的转速为 500~600rpm，球磨的时间为 20~50h。

进一步的，球磨后进行退火处理。

进一步的，所述退火处理的温度为 300~500℃，退火处理的时间为 4~6h。

本发明提供了一种卤化物全固态电池材料在制备全固态电池中的应用。

本发明的有益效果：

本发明得到的卤化物全固态电池材料不仅具有高达 1 mS/cm 的离子电导率，并且具有良好的形变能力，同时 M 元素具有可逆的氧化还原能力。良好的形变能力保证该电池材料可以通过简单冷压制成全固态电池。该电池材料作为正负极不再需要添加不提供能量的易变形离子导电剂，可以提升电池的能量密度。同时高的锂离子电导率保证了电池具有高的倍率性能。

本发明的卤化物全固态电池材料的成功开发有助于优化全固态电池的结构，提升全固态电池的能量密度，同时为全固态电池的产业化提供全新的思路。

附图说明

图 1 为实施例 1 所制备低结晶 Li_3TiCl_6 材料的 X 射线衍射谱图；

图 2 为实施例 1 所制备低结晶 Li_3TiCl_6 材料的电化学阻抗谱图；

图 3 为实施例 1 所制备低结晶 Li_3TiCl_6 材料的直流极化谱图；

图 4 为实施例 1 所制备高结晶 Li_3TiCl_6 材料的 X 射线衍射谱图；

图 5 为实施例 1 所制备高结晶 Li_3TiCl_6 材料的电化学阻抗谱图；

图 6 为实施例 1 所制备高结晶 Li_3TiCl_6 材料的直流极化谱图；

图 7 为实施例 1 所制备高结晶 Li_3TiCl_6 材料作为正极材料的充放电曲线图；

图 8 为实施例 1 所制备高结晶 Li_3TiCl_6 材料组装单一材料全固态电池的充放电曲线图；

图 9 为实施例 2 所制备低结晶 Li_4TiCl_6 材料的 X 射线衍射谱图；

图 10 为实施例 2 所制备低结晶 Li_4TiCl_6 材料的电化学阻抗谱图；

图 11 为实施例 2 所制备低结晶 Li_4TiCl_6 材料的直流极化谱图；

图 12 为实施例 3 所制备低结晶 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{O}_{0.5}$ 材料的 X 射线衍射谱图；

图 13 为实施例 3 所制备低结晶 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{O}_{0.5}$ 材料的电化学阻抗谱图；

图 14 为实施例 3 所制备低结晶 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{O}_{0.5}$ 材料的直流极化谱图；

图 15 为实施例 3 所制备高结晶 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{O}_{0.5}$ 材料的 X 射线衍射谱图；

图 16 为实施例 3 所制备高结晶 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{O}_{0.5}$ 材料的电化学阻抗谱图；

图 17 为实施例 3 所制备高结晶 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{O}_{0.5}$ 材料的直流极化谱图；

图 18 为实施例 4 所制备低结晶 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{F}$ 材料的 X 射线衍射谱图；

图 19 为实施例 4 所制备低结晶 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{F}$ 材料的电化学阻抗谱图；

图 20 为实施例 4 所制备低结晶 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{F}$ 材料的直流极化谱图；

图 21 为实施例 5 所制备低结晶 $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的 X 射线衍射谱图；

图 22 为实施例 5 所制备低结晶 $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的电化学阻抗谱图；

图 23 为实施例 5 所制备低结晶 $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的直流极化谱图；

图 24 为实施例 5 所制备高结晶 $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的 X 射线衍射谱图；

图 25 为实施例 5 所制备高结晶 $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的电化学阻抗谱图；

图 26 为实施例 5 所制备高结晶 $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的直流极化谱图；

图 27 为实施例 6 所制备低结晶 Li_4NiCl_6 材料的 X 射线衍射谱图；

图 28 为实施例 6 所制备低结晶 Li_4NiCl_6 材料的电化学阻抗谱图；

图 29 为实施例 6 所制备低结晶 Li_4NiCl_6 材料的直流极化谱图；

图 30 为实施例 6 所制备低结晶 Li_4NiCl_6 材料作为电极材料在 3.16~5 V vs. Li/Li⁺ 电压区间的充电曲线图；

图 31 为实施例 6 所制备低结晶 Li_4NiCl_6 材料作为电极材料在 1~3 V vs. Li/Li⁺ 电压区间的充放电曲线图；

图 32 为实施例 7 所制备低结晶 Li_3ZrCl_6 材料的 X 射线衍射谱图；

图 33 为实施例 7 所制备低结晶 Li_3ZrCl_6 材料的电化学阻抗谱图；

图 34 为实施例 7 所制备低结晶 Li_3ZrCl_6 材料的直流极化谱图；

图 35 为实施例 8 所制备低结晶 $\text{Li}_3\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的 X 射线衍射谱图；

图 36 为实施例 8 所制备低结晶 $\text{Li}_3\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的电化学阻抗谱图；

图 37 为实施例 8 所制备低结晶 $\text{Li}_3\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的直流极化谱图；

图 38 为实施例 9 所制备低结晶 $\text{Li}_{3.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的 X 射线衍射谱图；

图 39 为实施例 9 所制备低结晶 $\text{Li}_{3.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的电化学阻抗谱图；

图 40 为实施例 9 所制备低结晶 $\text{Li}_{3.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的直流极化谱图；

图 41 为实施例 10 所制备低结晶 $\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的 X 射线衍射谱图；

图 42 为实施例 10 所制备低结晶 $\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的电化学阻抗谱图；

图 43 为实施例 10 所制备低结晶 $\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的直流极化谱图。

具体实施方式

本发明提供了一种卤化物全固态电池材料，所述卤化物全固态电池材料的化学通式为 $\text{A}_x\text{M}_y\text{X}_z\text{Y}_b$ ，其中 A 包含 Li 或 Na；M 包含 Mg、Al、Si、P、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr 和 Nb 中的一种或几种；X 包含 F、Cl、Br 和 I 中的一种或几种；Y 包含 O 和/或 S；其中 $1 \leq x \leq 4$ ， $0.5 \leq y \leq 1$ ， $3 \leq z \leq 8$ ， $0 \leq b \leq 3$ 。

在本发明中，其中 x、y、z 和 b 优选的， $2 \leq x \leq 3$ ， $0.6 \leq y \leq 0.9$ ， $4 \leq z \leq 7$ ， $1 \leq b \leq 2$ ；进一步优选的， $2.1 \leq x \leq 2.6$ ， $0.7 \leq y \leq 0.8$ ， $5 \leq z \leq 6$ ， $1.2 \leq b \leq 1.8$ 。

在本发明中，所述卤化物全固态电池材料的化学式优选为以下化学式中

的一种：

Li_3TiCl_6 、 Li_4TiCl_6 、 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{O}_{0.5}$ 、 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{F}$ 、 $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{Cl}_6$ 、 Li_4NiCl_6 、 Li_3ZrCl_6 、 $\text{Li}_3\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Cl}_6$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Cl}_6$ 、 $\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Cl}_6$ 。

本发明提供了一种卤化物全固态电池材料的制备方法，包括以下步骤：
取化学计量比的原料混合后进行球磨即得到卤化物全固态电池材料。

在本发明中，所述球磨的球料比为 10~15:1，球磨的转速为 500~600rpm，球磨的时间为 20~50h；优选的，球磨的球料比为 11~14:1，球磨的转速为 520~580rpm，球磨的时间为 24~45h；进一步优选的，球磨的球料比为 12~13:1，球磨的转速为 550rpm，球磨的时间为 30~40h。

在本发明中，球磨后进行退火处理。

在本发明中，所述退火处理的温度为 300~500℃，退火处理的时间为 4~6h；优选的，退火处理的温度为 350~450℃，退火处理的时间为 4~5h；进一步优选的，退火处理的温度为 400℃，退火处理的时间为 5h。

在本发明中，退火处理后的材料为高结晶材料，未进行退火处理的材料为低结晶材料。

本发明提供了一种卤化物全固态电池材料在制备全固态电池中的应用。

在本发明中，所述卤化物全固态电池材料可作为全固态电池的正极、负极和固态电解质中的一种或几种。

下面结合实施例对本发明提供的技术方案进行详细的说明，但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

实施例 1

卤化物全固态 Li_3TiCl_6 材料的制备：

在氩气保护的手套箱中（水氧含量小于 0.01 ppm），分别按化学计量比称取 LiCl 与 TiCl_3 ，置于装有 5 mm 直径氧化锆球磨珠的 80 mL 氮化硅球磨罐中（球料质量比为 12:1），密封后在德国飞驰公司的高能球磨机 Pulverisette 7 中在 600r/min 下球磨 24 小时。低结晶的样品为球磨后未退火的，高结晶的样品为密封于石英管中经过 300℃ 高温退火 5 小时的，它们的 X 射线衍射谱图、电化学阻抗谱图与直流极化谱图分别如图 1~6 所示。结果显示， Li_3TiCl_6 材料的空间群为 $C2/m$ ，低结晶 Li_3TiCl_6 材料的室温离子电导率（ σ_i ）为

1.15×10^{-4} S/cm, 室温电子电导率 (σ_e) 为 3.32×10^{-7} S/cm; 高结晶 Li_3TiCl_6 材料的室温离子电导率高达 1.04×10^{-3} S/cm, 室温电子电导率为 7.30×10^{-7} S/cm。离子电导率与电子电导率是将电池材料简单冷压成片后测得的, 说明 Li_3TiCl_6 材料具有良好的形变能力; 并且离子电导率比电子电导率高三个数量级的事实证明 Li_3TiCl_6 材料是可以作为固态电解质的纯离子导体。过渡金属元素 Ti 一般具有 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 的化合态, 具有作为正极材料的潜在氧化还原能力。

将质量比为 95: 5 的高结晶 Li_3TiCl_6 (LTC) 与炭黑 (C) 混合均匀作为复合正极, Li_2ZrCl_6 (LZC) 与 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCl) 作为固态电解质, Li-In 合金作为负极组装全固态电池, 验证 Li_3TiCl_6 作为正极材料的可行性, 如图 7 所示。结果显示, 该全固态电池具有不低于 97.3% 的首圈库仑效率与 $92.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始放电比容量, 证明 Li_3TiCl_6 可以作为 3V 级插入式正极材料。

在氩气保护的手套箱中 (水氧含量小于 0.01 ppm), 取质量比为 95: 5 的高结晶 Li_3TiCl_6 (LTC) 与炭黑 (C), 然后混合均匀作为复合正极与复合负极。然后按 $\text{Li}_3\text{TiCl}_6 + \text{C} \mid \text{Li}_3\text{TiCl}_6 \mid \text{Li}_3\text{TiCl}_6 + \text{C}$ 的结构组装单一材料全固态电池, 之后进行电化学测试, 如图 8 所示。结果表明, 其具有不低于 86.1% 的首圈库仑效率与 $80.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始放电比容量, 证明 Li_3TiCl_6 材料可以同时作为全固态电池的正极、负极与固态电解质。值得注意的是, Li_3TiCl_6 可以替换为本发明中包含的多功能卤化物中的任意一种来组装单一材料全固态电池。

实施例 2

卤化物全固态 Li_4TiCl_6 材料的制备:

在氩气保护的手套箱中 (水氧含量小于 0.01 ppm), 分别按化学计量比称取 LiCl 与 TiCl_3 与 Ti 粉, 置于装有 5 mm 直径氧化锆球磨珠的 80 mL 氮化硅球磨罐中 (球料质量比为 12: 1), 密封后在德国飞驰公司的高能球磨机 Pulverisette 7 中在 600r/min 下球磨 24 小时。球磨后低结晶 Li_4TiCl_6 材料的 X 射线衍射谱图、电化学阻抗谱图与直流极化谱图分别如图 9~11 所示。结果显示, Li_4TiCl_6 材料的空间群为 $C2/m$, 低结晶 Li_4TiCl_6 材料的室温离子电导率为 7.67×10^{-6} S/cm, 室温电子电导率为 8.65×10^{-7} S/cm; 离子电导率与电子

电导率是将电池材料简单冷压成片后测得的，说明 Li_4TiCl_6 材料具有良好的形变能力。过渡金属元素 Ti 一般具有 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 的化合态，具有作为正极材料的潜在氧化还原能力。

实施例 3

卤化物全固态 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{O}_{0.5}$ 材料的制备：

在氩气保护的手套箱中（水氧含量小于 0.01 ppm），分别按化学计量比称取 LiCl 、 TiCl_3 与 Li_2O ，置于装有 5 mm 直径氧化锆球磨珠的 80 mL 氮化硅球磨罐中（球料质量比为 12: 1），密封后在德国飞驰公司的高能球磨机 Pulverisette 7 中在 600r/min 下球磨 24 小时。低结晶的样品为球磨后未退火的，高结晶的样品为密封于石英管中经过 300°C 高温退火 5 小时的，它们的 X 射线衍射谱图、电化学阻抗谱图与直流极化谱图分别如图 12~17 所示。结果显示， $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{O}_{0.5}$ 材料的空间群为 $C2/m$ ，低结晶 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{O}_{0.5}$ 材料的室温离子电导率为 9.95×10^{-5} S/cm，室温电子电导率为 5.38×10^{-8} S/cm；高结晶 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{O}_{0.5}$ 材料的室温离子电导率为 2.64×10^{-4} S/cm，室温电子电导率为 1.22×10^{-7} S/cm。离子电导率与电子电导率是将电池材料简单冷压成片后测得的，说明 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{O}_{0.5}$ 材料具有良好的形变能力；并且离子电导率比电子电导率高三个数量级的事实证明 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{O}_{0.5}$ 材料是可以作为固态电解质的纯离子导体。过渡金属元素 Ti 一般具有 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 的化合态，具有作为正极材料的潜在氧化还原能力。

实施例 4

卤化物全固态 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{F}$ 材料的制备：

在氩气保护的手套箱中（水氧含量小于 0.01 ppm），分别按化学计量比称取 LiCl 、 TiCl_3 与 LiF ，置于装有 5 mm 直径氧化锆球磨珠的 80 mL 氮化硅球磨罐中（球料质量比为 12: 1），密封后在德国飞驰公司的高能球磨机 Pulverisette 7 中在 600r/min 下球磨 24 小时。球磨后低结晶 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{F}$ 材料的 X 射线衍射谱图、电化学阻抗谱图与直流极化谱图分别如图 18~20 所示。结果显示， $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{F}$ 材料的空间群为 $C2/m$ ，低结晶 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{F}$ 材料的室温离子电导率为 1.02×10^{-4} S/cm，室温电子电导率为 3.79×10^{-8} S/cm。离子电导率与电子电导率是将电池材料简单冷压成片后测得的，说明 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{F}$ 材料具有

良好的形变能力；并且离子电导率比电子电导率高四个数量级的事实证明 $\text{Li}_3\text{TiCl}_5\text{F}$ 材料是可以作为固态电解质的纯离子导体。过渡金属元素 Ti 一般具有 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 的化合态，具有作为正极材料的潜在氧化还原能力。

实施例 5

卤化物全固态 $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的制备：

在氩气保护的手套箱中（水氧含量小于 0.01 ppm），分别按化学计量比称取 LiCl 、 TiCl_3 与 AlCl_3 ，置于装有 5 mm 直径氧化锆球磨珠的 80 mL 氮化硅球磨罐中（球料质量比为 12:1），密封后在德国飞驰公司的高能球磨机 Pulverisette 7 中在 600r/min 下球磨 24 小时。低结晶的样品为球磨后未退火的，高结晶的样品为密封于石英管中经过 300°C 高温退火 5 小时的，它们的 X 射线衍射谱图、电化学阻抗谱图与直流极化谱图分别如图 21~26 所示。结果显示， $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的空间群为 $C2/m$ ，低结晶 $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的室温离子电导率为 $3.31 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ，室温电子电导率为 $3.72 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ ；高结晶 $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的室温晶内离子电导率为 $4.24 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、晶界离子电导率为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ，室温电子电导率为 $1.50 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 。离子电导率与电子电导率是将电池材料简单冷压成片后测得的，说明 $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料具有良好的形变能力；并且离子电导率比电子电导率高四个数量级的事实证明 $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料是可以作为固态电解质的纯离子导体。过渡金属元素 Ti 一般具有 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 的化合态，具有作为正极材料的潜在氧化还原能力。

实施例 6

卤化物全固态 Li_4NiCl_6 材料的制备：

在氩气保护的手套箱中（水氧含量小于 0.01 ppm），分别按化学计量比称取 LiCl 与 NiCl_2 ，置于装有 5 mm 直径氧化锆球磨珠的 80 mL 氮化硅球磨罐中（球料质量比为 12:1），密封后在德国飞驰公司的高能球磨机 Pulverisette 7 中在 600r/min 下球磨 24 小时。球磨后低结晶 Li_4NiCl_6 材料的 X 射线衍射谱图、电化学阻抗谱图与直流极化谱图分别如图 27~29 所示。结果显示， Li_4NiCl_6 材料的空间群为 $C2/m$ ，低结晶 Li_4NiCl_6 材料的室温离子电导率为 $6.94 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ ，室温电子电导率为 $1.48 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 。离子电导率与电子电导

率是将电池材料简单冷压成片后测得的,说明 Li_4NiCl_6 材料具有良好的形变能力。过渡金属元素 Ni 一般具有 Ni^+ 、 Ni^{2+} 与 Ni^{3+} 的化合态,具有作为正极材料的潜在氧化还原能力。

将质量比为 50: 45: 5 的低结晶 Li_4NiCl_6 、LZC 与炭黑 (C) 作为复合正极, LZC 与 LPSCI 作为固态电解质, Li-In 合金作为负极组装全固态电池,验证 Li_4NiCl_6 作为电极材料的可行性,如图 30、31 所示。结果显示, Li_4NiCl_6 材料可以在不同的电压区间进行充放电,可以作为正极、负极与电解质材料。

实施例 7

卤化物全固态 Li_3ZrCl_6 材料的制备:

在氩气保护的手套箱中 (水氧含量小于 0.01 ppm), 分别按化学计量比称取 LiCl、 ZrCl_4 与 Zr 粉, 置于装有 5 mm 直径氧化锆球磨珠的 80 mL 氮化硅球磨罐中 (球料质量比为 10: 1), 密封后在德国飞驰公司的高能球磨机 Pulverisette 7 中在 500r/min 下球磨 45 小时。球磨后低结晶 Li_3ZrCl_6 材料的 X 射线衍射谱图、电化学阻抗谱图与直流极化谱图分别如图 32~34 所示。结果显示, 低结晶 Li_3ZrCl_6 材料的室温离子电导率为 $2.62 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 室温电子电导率为 $4.47 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 。离子电导率与电子电导率是将电池材料简单冷压成片后测得的, 说明 Li_3ZrCl_6 材料具有良好的形变能力; 并且离子电导率比电子电导率高四个数量级的事实证明 Li_3ZrCl_6 材料是可以作为固态电解质的纯离子导体。过渡金属元素 Zr 具有 Zr^{3+} 与 Zr^{4+} 的化合态, 具有作为正极材料的潜在氧化还原能力。

实施例 8

卤化物全固态 $\text{Li}_3\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的制备:

在氩气保护的手套箱中 (水氧含量小于 0.01 ppm), 分别按化学计量比称取 LiCl、 ZrCl_4 与 Ti 粉, 置于装有 5 mm 直径氧化锆球磨珠的 80 mL 氮化硅球磨罐中 (球料质量比为 10: 1), 密封后在德国飞驰公司的高能球磨机 Pulverisette 7 中在 500r/min 下球磨 45 小时。球磨后低结晶 $\text{Li}_3\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的 X 射线衍射谱图、电化学阻抗谱图与直流极化谱图分别如图 35~37 所示。结果显示, 低结晶 $\text{Li}_3\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的室温离子电导率为 $5.17 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 室温电子电导率为 $5.63 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ 。离子电导率与电子电导率是将电

池材料简单冷压成片后测得的,说明 $\text{Li}_3\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料具有良好的形变能力;并且离子电导率比电子电导率高五个数量级的事实证明 $\text{Li}_3\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料是可以作为固态电解质的纯离子导体。过渡金属元素 Zr 具有 Zr^{3+} 与 Zr^{4+} 的化合态、Ti 具有 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 的化合态,具有作为正极材料的潜在氧化还原能力。

实施例 9

卤化物全固态 $\text{Li}_{3.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的制备:

在氩气保护的手套箱中(水氧含量小于 0.01 ppm),分别按化学计量比称取 LiCl 、 ZrCl_4 、 MgCl_2 与 Zr 粉,置于装有 5 mm 直径氧化锆球磨珠的 80 mL 氮化硅球磨罐中(球料质量比为 10:1),密封后在德国飞驰公司的高能球磨机 Pulverisette 7 中在 500r/min 下球磨 45 小时。球磨后低结晶 $\text{Li}_{3.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的 X 射线衍射谱图、电化学阻抗谱图与直流极化谱图分别如图 38~40 所示。结果显示,低结晶 $\text{Li}_{3.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的室温离子电导率为 $1.51 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,室温电子电导率为 $1.07 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 。离子电导率与电子电导率是将电池材料简单冷压成片后测得的,说明 $\text{Li}_{3.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料具有良好的形变能力;并且离子电导率比电子电导率高四个数量级的事实证明 $\text{Li}_{3.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料是可以作为固态电解质的纯离子导体。过渡金属元素 Zr 具有 Zr^{3+} 与 Zr^{4+} 的化合态,具有作为正极材料的潜在氧化还原能力。

实施例 10

卤化物全固态 $\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的制备:

在氩气保护的手套箱中(水氧含量小于 0.01 ppm),分别按化学计量比称取 LiCl 、 ZrCl_4 与 CaCl_2 ,置于装有 5 mm 直径氧化锆球磨珠的 80 mL 氮化硅球磨罐中(球料质量比为 10:1),密封后在德国飞驰公司的高能球磨机 Pulverisette 7 中在 500r/min 下球磨 45 小时。球磨后低结晶 $\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的 X 射线衍射谱图、电化学阻抗谱图与直流极化谱图分别如图 41~43 所示。结果显示,低结晶 $\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料的室温离子电导率为 $2.15 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,室温电子电导率为 $2.85 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ 。离子电导率与电子电导率是将电池材料简单冷压成片后测得的,说明 $\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料具有良好的形变能力;并且离子电导率比电子电导率高五个数量级的事实证明

$\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Cl}_6$ 材料是可以作为固态电解质的纯离子导体。过渡金属元素 Zr 具有 Zr^{3+} 与 Zr^{4+} 的化合态，具有作为正极材料的潜在氧化还原能力。

由以上实施例可知，本发明提供了一种卤化物全固态电池材料及其制备方法和应用。本发明得到的卤化物全固态电池材料不仅具有高达 1 mS/cm 的离子电导率，并且具有良好的形变能力，同时 M 元素具有可逆的氧化还原能力。良好的形变能力保证该电池材料可以通过简单冷压制成全固态电池。该电池材料作为正负极不再需要添加不提供能量的易变形离子导电剂，可以提升电池的能量密度。同时高的锂离子电导率保证了电池具有高的倍率性能。

以上所述仅是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1、一种卤化物全固态电池材料，其特征在于，所述卤化物全固态电池材料的化学通式为 $A_xM_yX_zY_b$ ，其中 A 包含 Li 或 Na；M 包含 Mg、Al、Si、P、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr 和 Nb 中的一种或几种；X 包含 F、Cl、Br 和 I 中的一种或几种；Y 包含 O 和/或 S；其中 $1 \leq x \leq 4$ ， $0.5 \leq y \leq 1$ ， $3 \leq z \leq 8$ ， $0 \leq b \leq 3$ 。

2、根据权利要求 1 所述的卤化物全固态电池材料，其特征在于，所述卤化物全固态电池材料的化学式选自以下化学式中的一种：

Li_3TiCl_6 、 Li_4TiCl_6 、 $Li_3TiCl_5O_{0.5}$ 、 Li_3TiCl_5F 、 $Li_3Ti_{0.75}Al_{0.25}Cl_6$ 、 Li_4NiCl_6 、 Li_3ZrCl_6 、 $Li_3Zr_{0.75}Ti_{0.25}Cl_6$ 、 $Li_{3.25}Zr_{0.75}Mg_{0.25}Cl_6$ 、 $Li_{2.5}Zr_{0.75}Ca_{0.25}Cl_6$ 。

3、权利要求 1 或 2 所述卤化物全固态电池材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

取化学计量比的原料混合后进行球磨即得到卤化物全固态电池材料。

4、根据权利要求 3 所述的卤化物全固态电池材料的制备方法，其特征在于，所述球磨的球料比为 10~15:1，球磨的转速为 500~600rpm，球磨的时间为 20~50h。

5、根据权利要求 3 或 4 所述的卤化物全固态电池材料的制备方法，其特征在于，球磨后进行退火处理。

6、根据权利要求 5 所述的卤化物全固态电池材料的制备方法，其特征在于，所述退火处理的温度为 300~500℃，退火处理的时间为 4~6h。

7、权利要求 1 或 2 所述卤化物全固态电池材料在制备全固态电池中的应用。

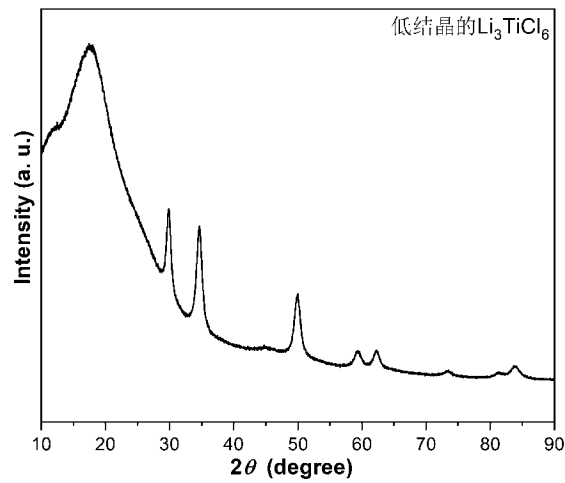


图 1

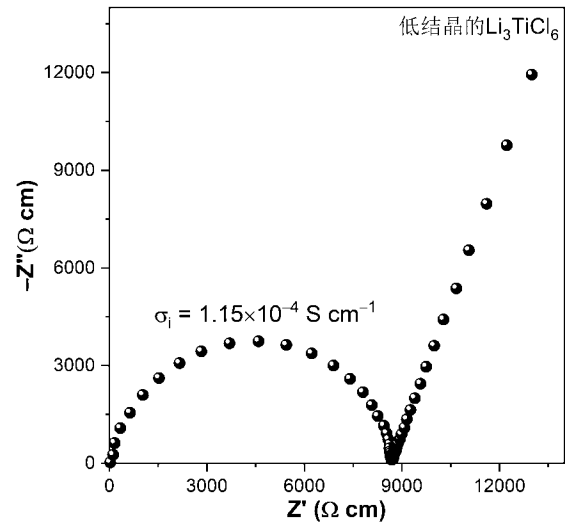


图 2

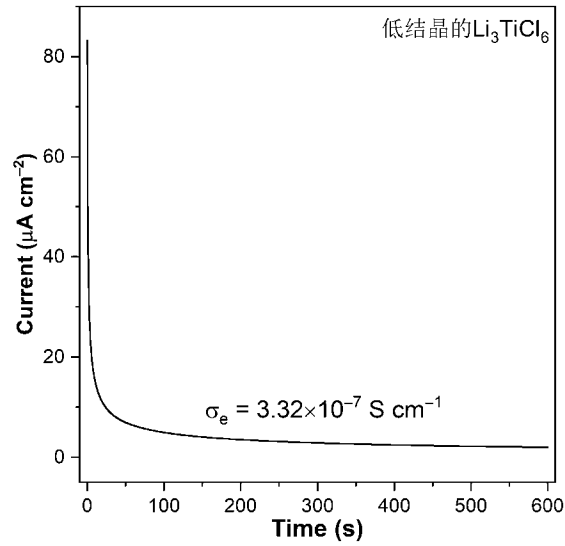


图 3

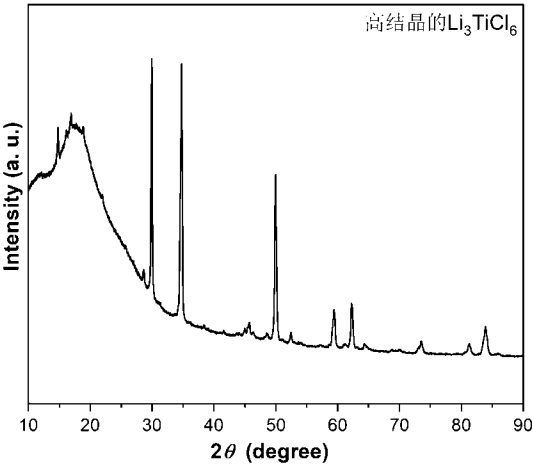


图 4

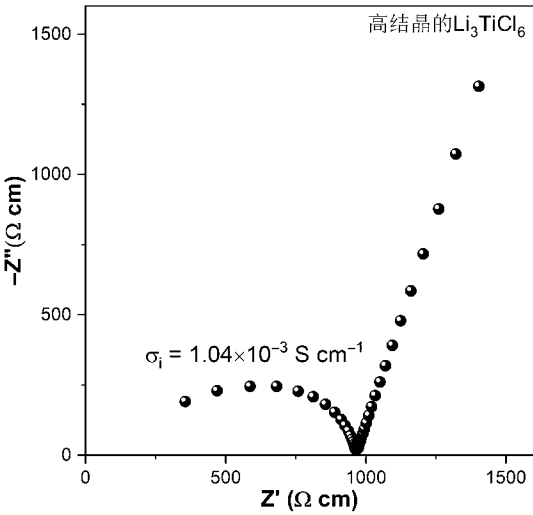


图 5

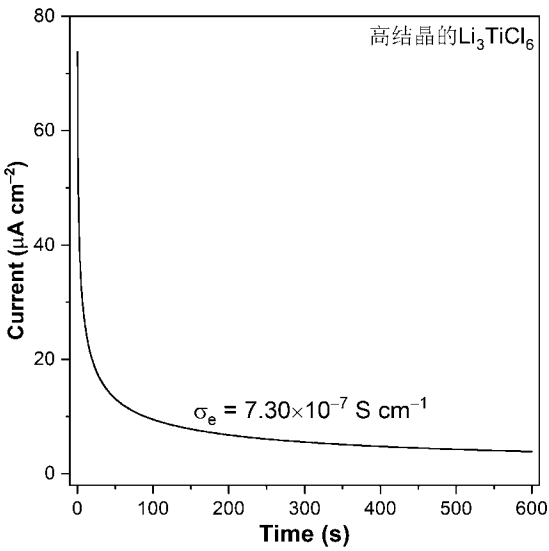


图 6

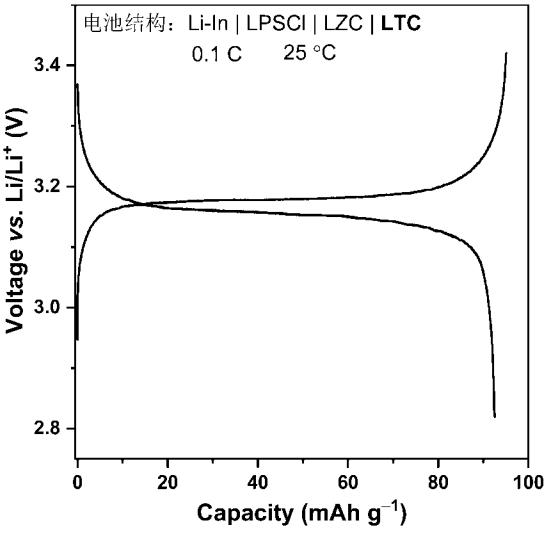


图 7

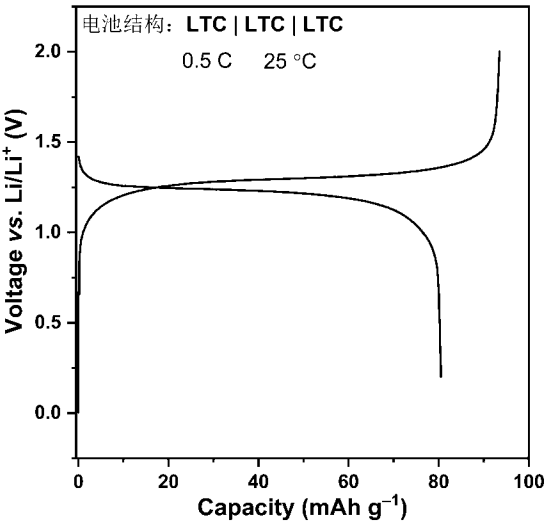


图 8

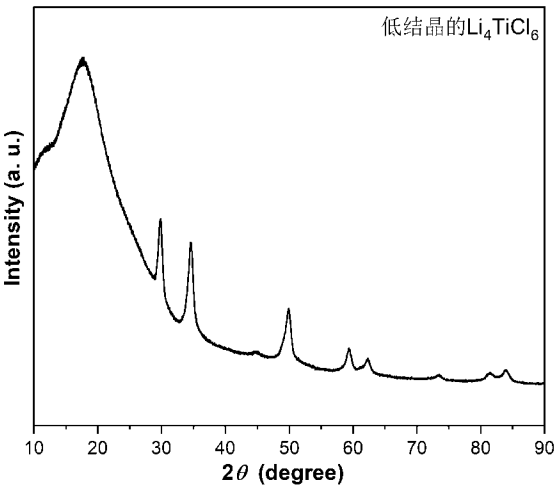


图 9

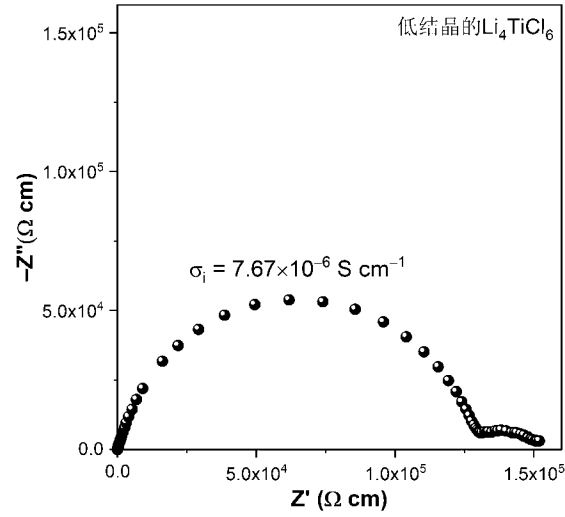


图 10

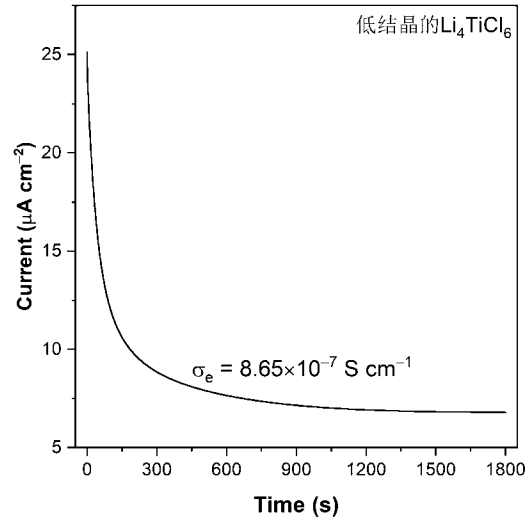


图 11

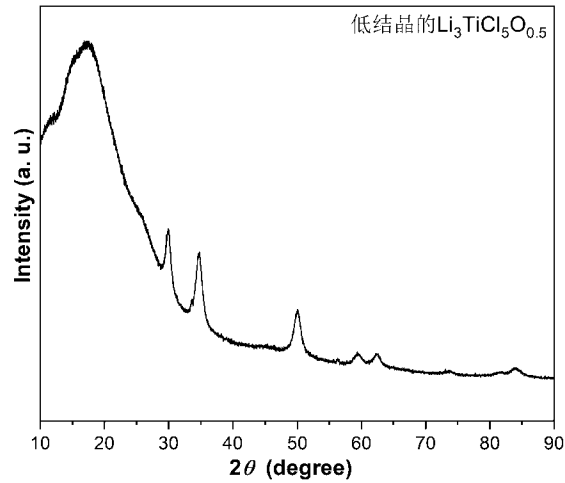


图 12

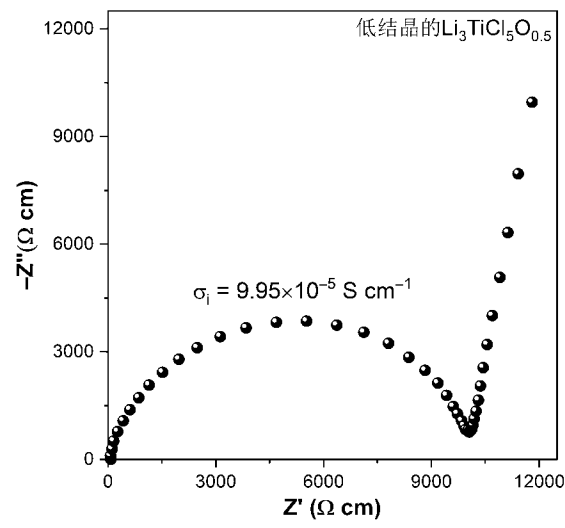


图 13

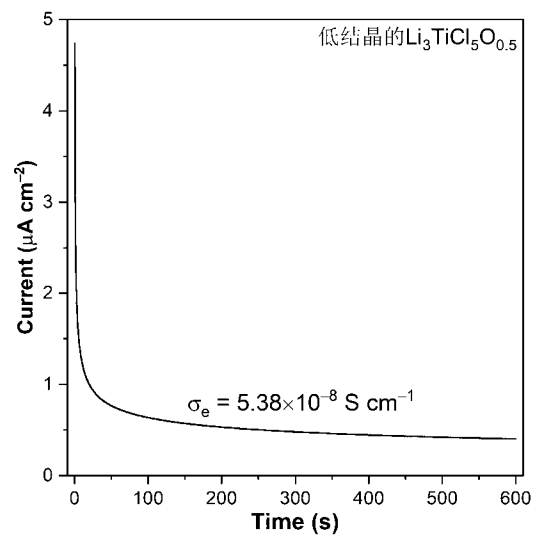


图 14

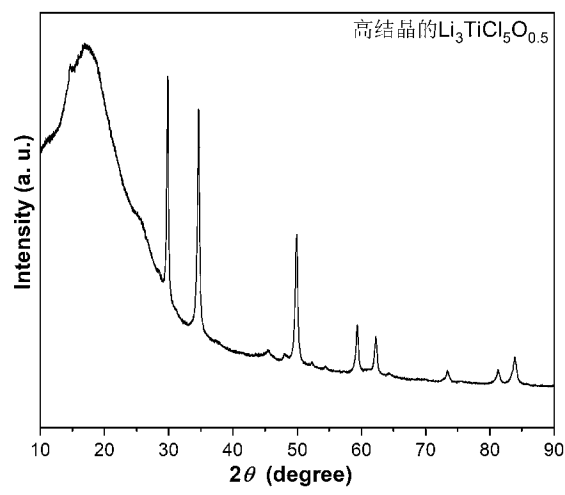


图 15

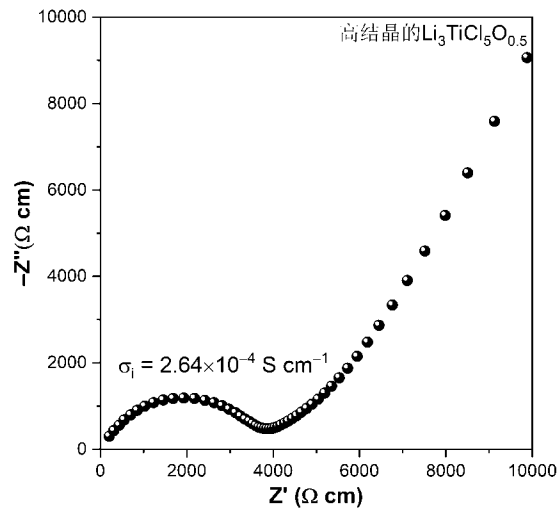


图 16

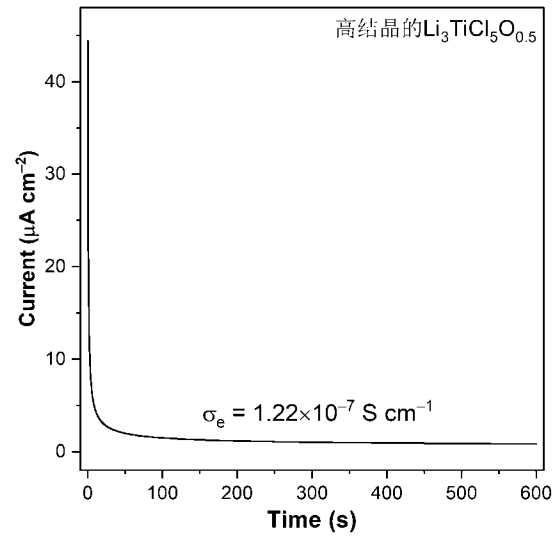


图 17

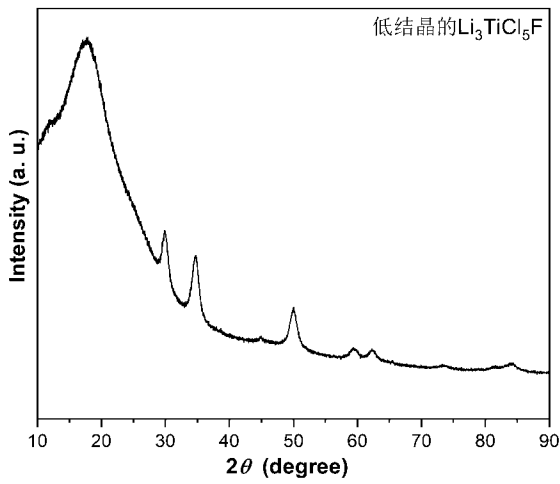


图 18

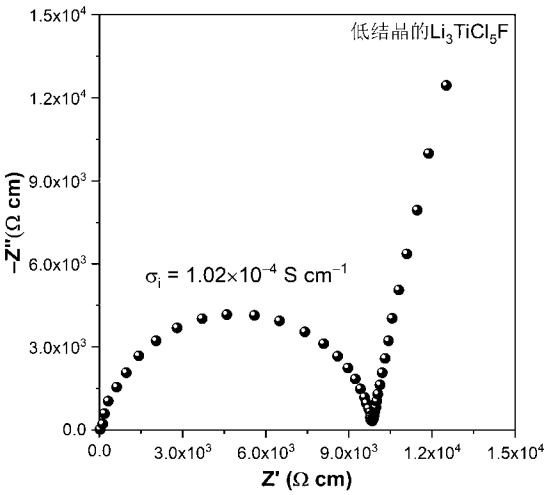


图 19

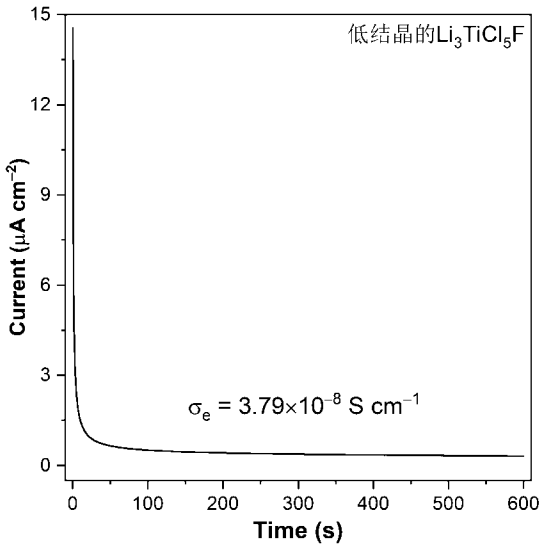


图 20

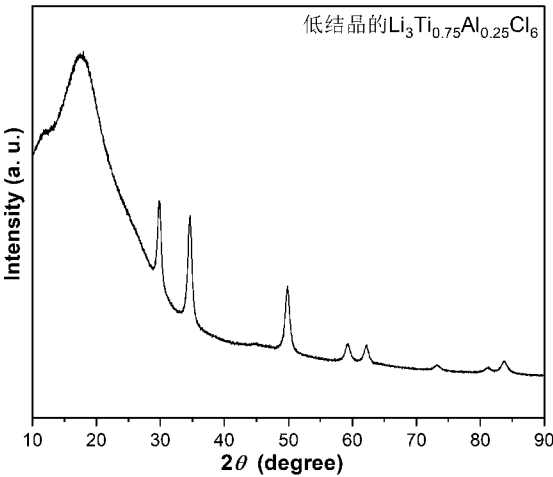


图 21

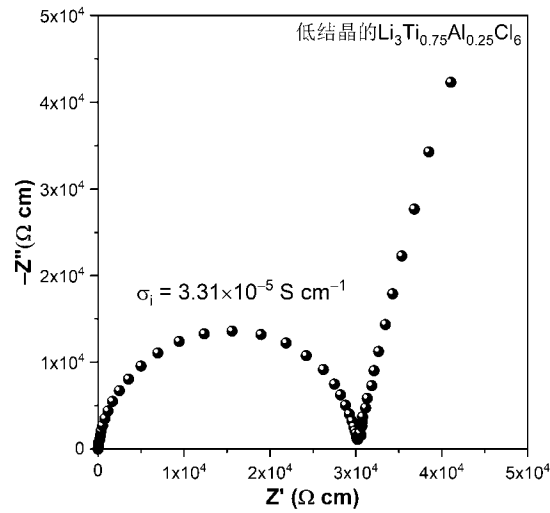


图 22

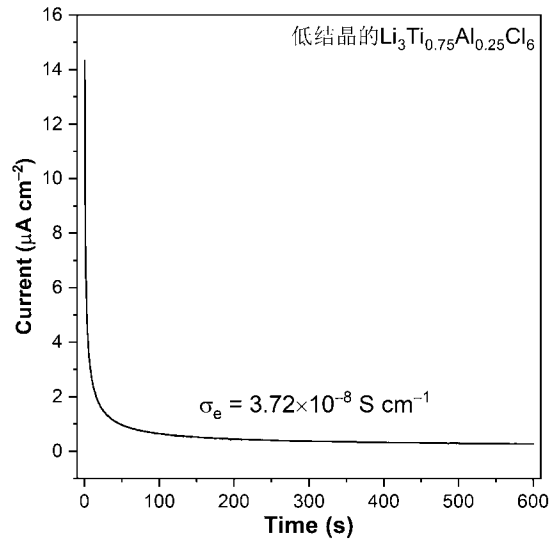


图 23

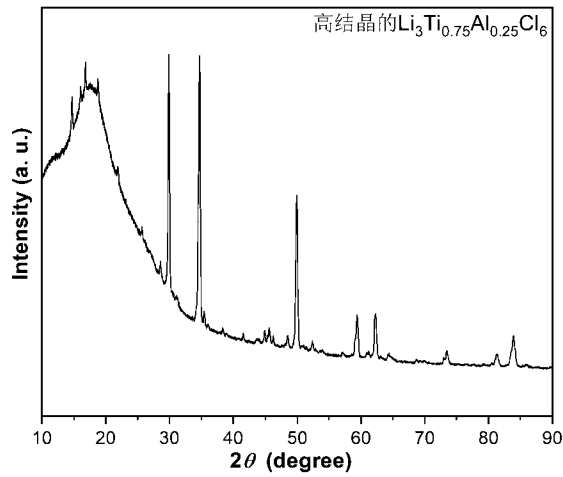


图 24

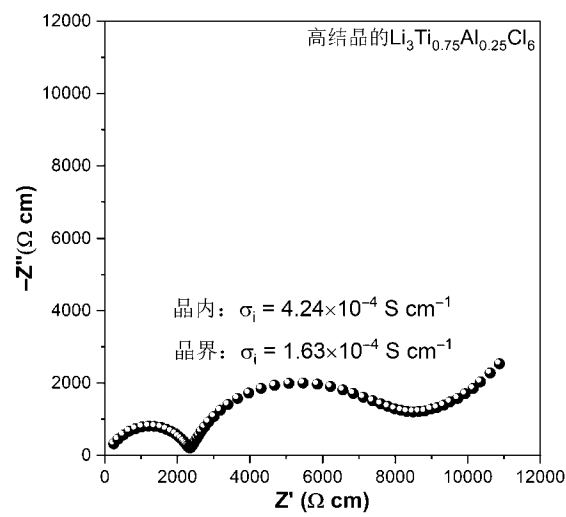


图 25

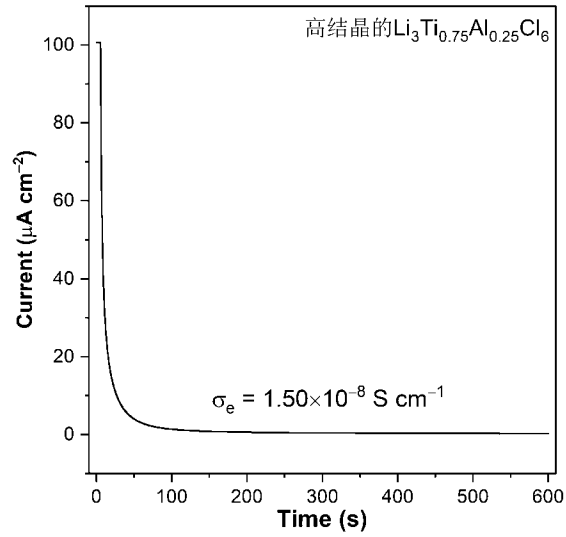


图 26

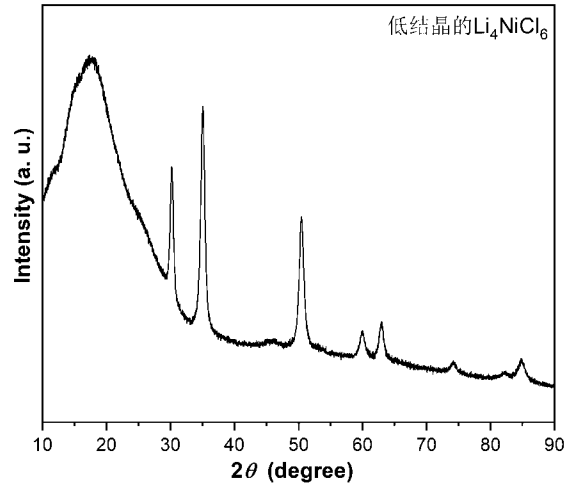


图 27

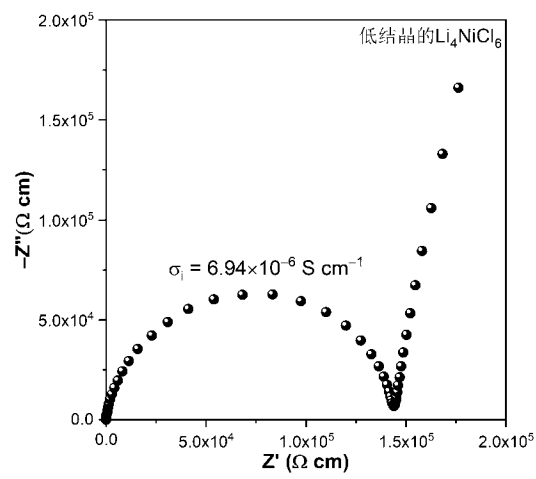


图 28

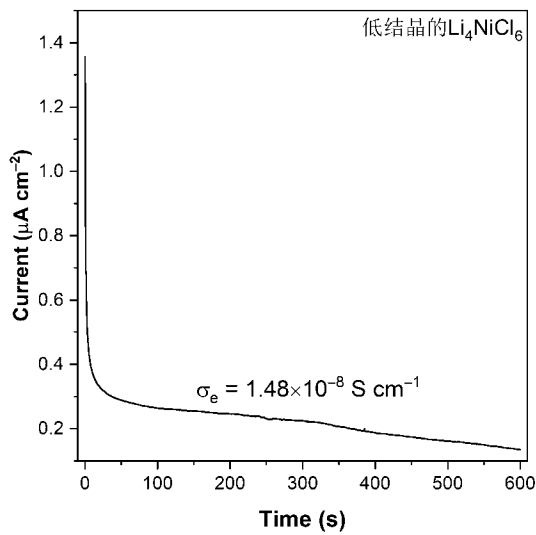


图 29

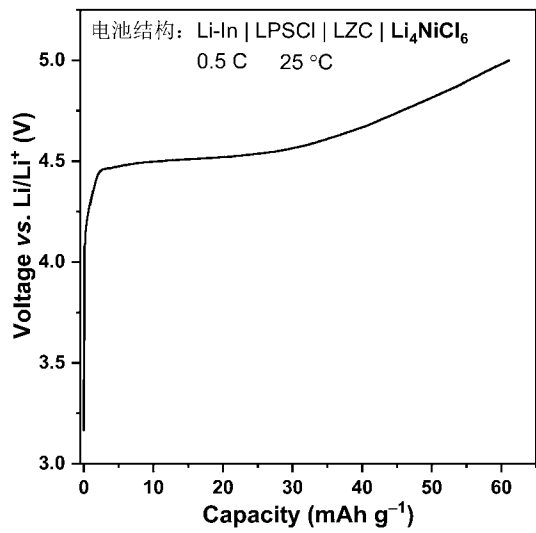


图 30

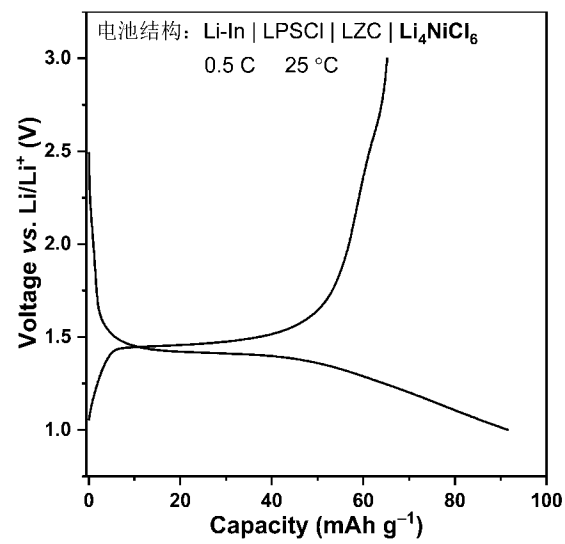


图 31

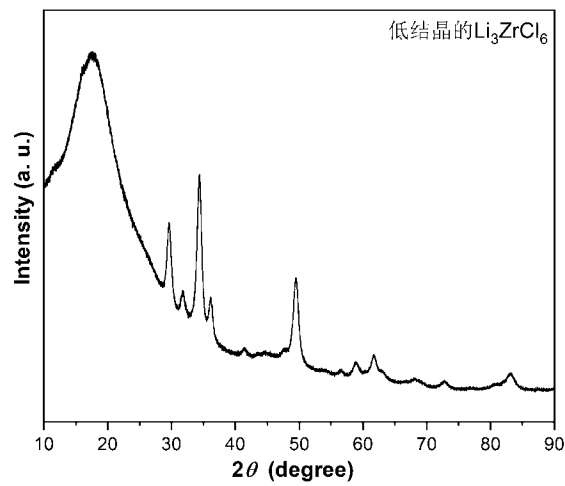


图 32

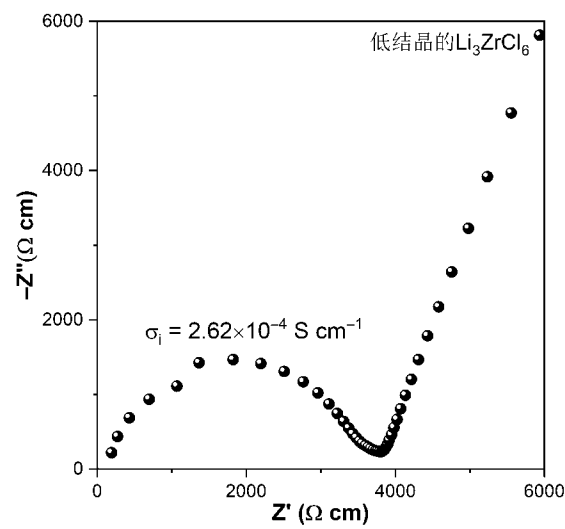


图 33

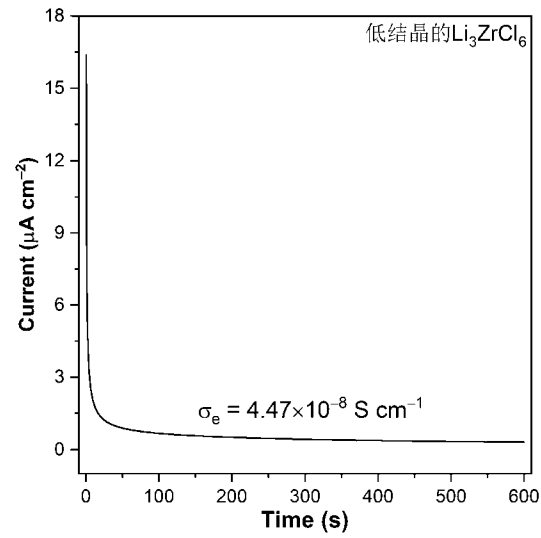


图 34

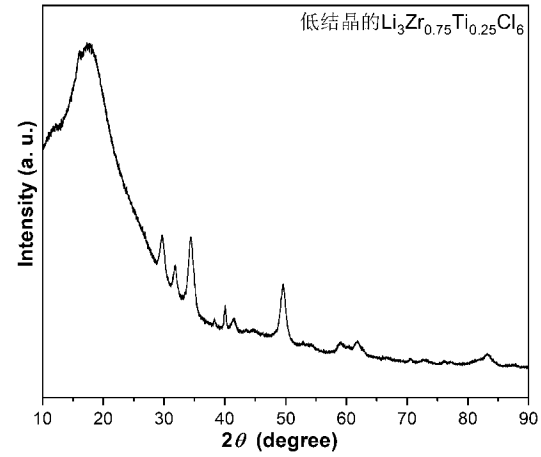


图 35

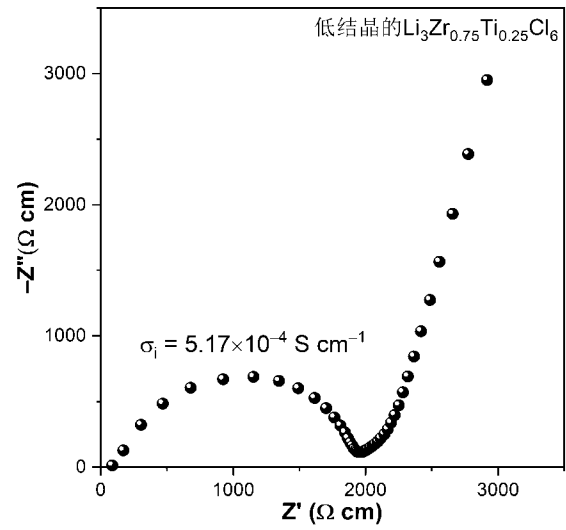


图 36

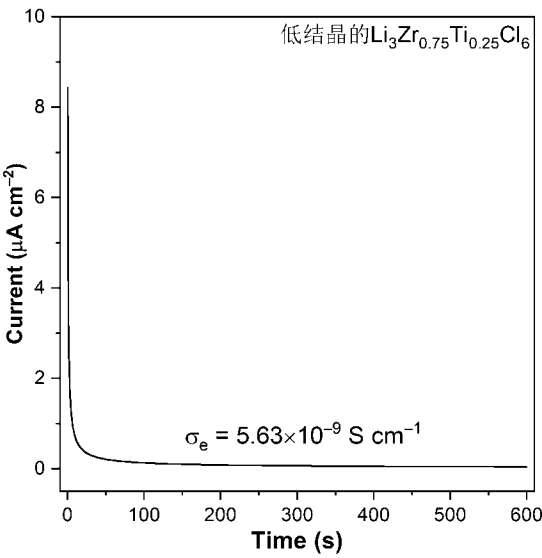


图 37

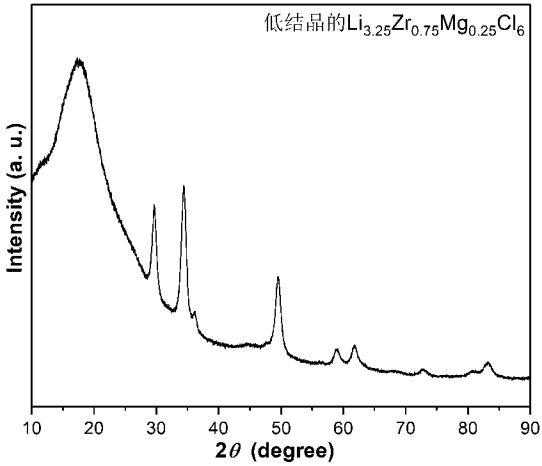


图 38

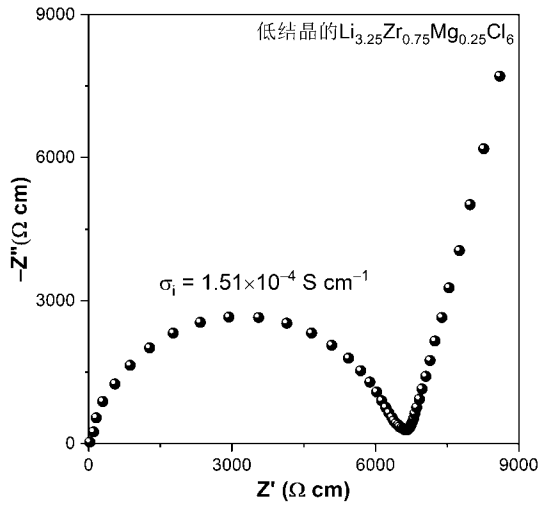


图 39

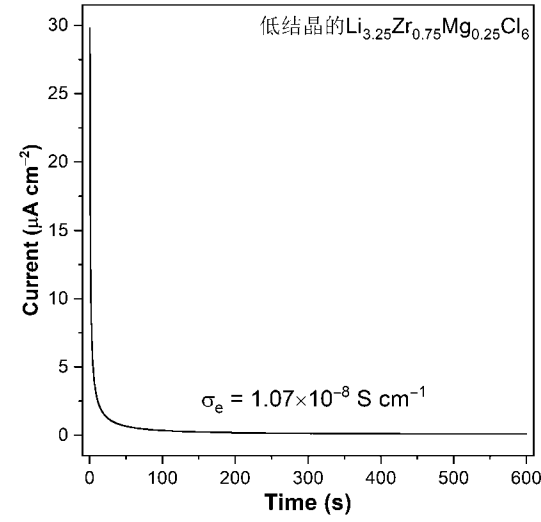


图 40

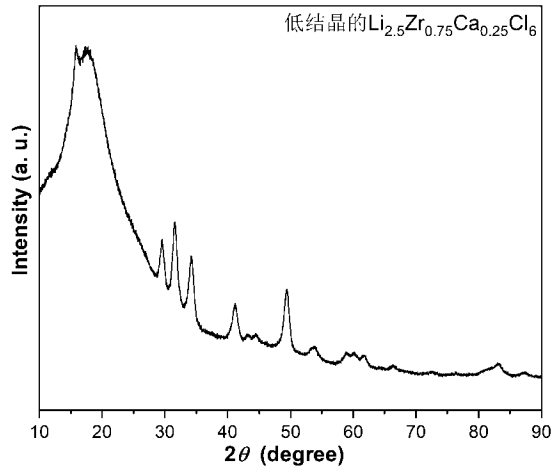


图 41

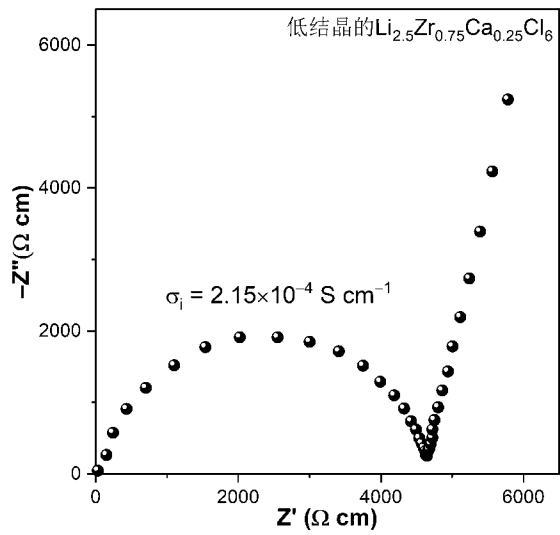


图 42

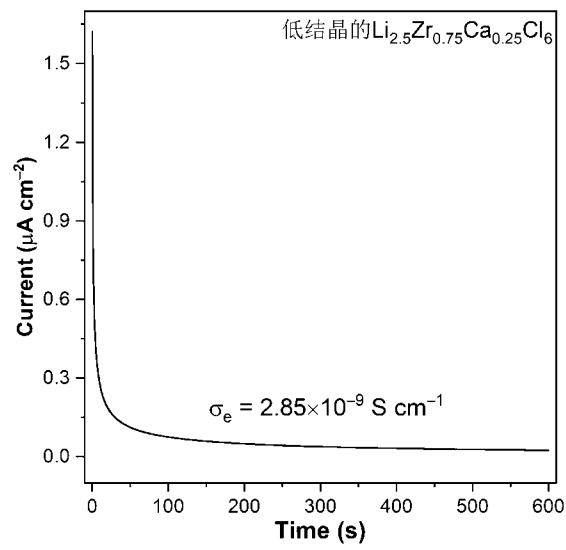


图 43

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/111920

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M10/0562(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: 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) CNTXT, ENTXT, CNKI, ISI, STN: 电池, 电解质, 退火, battery, electrolyte, annealing, Li, Na, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, F, Cl, Br, I, O, S																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 114207896 A (TDK CORP.) 18 March 2022 (2022-03-18) embodiments 1, 3, 19, 20, 38, 55, and 58-83, and description, paragraphs [0167]-[0179]</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>段超民等 (DUAN, Chaomin et al.). "异价掺杂对Li₂MnCl₄氯化物固态电解质结构和性能的影响 (Influence of Aliovalent Doping on the Structure and Property of Li₂MnCl₄ Chloride Solid Electrolyte)" 中国科学技术大学学报 (Journal of University of Science and Technology of China), Vol. 51, No. 8, 31 August 2021 (2021-08-31), pp. 628-636 section 1, and sections 2.1-2.3</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 112591793 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 02 April 2021 (2021-04-02) claims 1-9</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 114464875 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 10 May 2022 (2022-05-10) embodiments 1-2</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 113889662 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 January 2022 (2022-01-04) embodiment 17</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	CN 114207896 A (TDK CORP.) 18 March 2022 (2022-03-18) embodiments 1, 3, 19, 20, 38, 55, and 58-83, and description, paragraphs [0167]-[0179]	1-7	X	段超民等 (DUAN, Chaomin et al.). "异价掺杂对Li ₂ MnCl ₄ 氯化物固态电解质结构和性能的影响 (Influence of Aliovalent Doping on the Structure and Property of Li ₂ MnCl ₄ Chloride Solid Electrolyte)" 中国科学技术大学学报 (Journal of University of Science and Technology of China), Vol. 51, No. 8, 31 August 2021 (2021-08-31), pp. 628-636 section 1, and sections 2.1-2.3	1-7	X	CN 112591793 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 02 April 2021 (2021-04-02) claims 1-9	1-7	X	CN 114464875 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 10 May 2022 (2022-05-10) embodiments 1-2	1-7	X	CN 113889662 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 January 2022 (2022-01-04) embodiment 17	1-7
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	CN 114207896 A (TDK CORP.) 18 March 2022 (2022-03-18) embodiments 1, 3, 19, 20, 38, 55, and 58-83, and description, paragraphs [0167]-[0179]	1-7																		
X	段超民等 (DUAN, Chaomin et al.). "异价掺杂对Li ₂ MnCl ₄ 氯化物固态电解质结构和性能的影响 (Influence of Aliovalent Doping on the Structure and Property of Li ₂ MnCl ₄ Chloride Solid Electrolyte)" 中国科学技术大学学报 (Journal of University of Science and Technology of China), Vol. 51, No. 8, 31 August 2021 (2021-08-31), pp. 628-636 section 1, and sections 2.1-2.3	1-7																		
X	CN 112591793 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 02 April 2021 (2021-04-02) claims 1-9	1-7																		
X	CN 114464875 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 10 May 2022 (2022-05-10) embodiments 1-2	1-7																		
X	CN 113889662 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 January 2022 (2022-01-04) embodiment 17	1-7																		
☒ 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 12 September 2023		Date of mailing of the international search report 18 September 2023																		
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/CN2023/111920

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 112838264 A (CHINA AUTOMOTIVE BATTERY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD. et al.) 25 May 2021 (2021-05-25) claims 1-13	1-7
X	CN 114207895 A (TDK CORP.) 18 March 2022 (2022-03-18) embodiments 11-77	1-7
PX	CN 115275331 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 01 November 2022 (2022-11-01) claims 1-7	1-7
A	JP 2003064118 A (UBE INDUSTRIES) 05 March 2003 (2003-03-05) claims 1-2	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/111920

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	114207896	A	18 March 2022	WO	2021024783	A1	11 February 2021
				US	2022255125	A1	11 August 2022
				JPWO	2021024783	A1	11 February 2021
CN	112591793	A	02 April 2021	None			
CN	114464875	A	10 May 2022	None			
CN	113889662	A	04 January 2022	None			
CN	112838264	A	25 May 2021	None			
CN	114207895	A	18 March 2022	JPWO	2021024785	A1	11 February 2021
				DE	112020003729	T5	21 April 2022
				US	2022246983	A1	04 August 2022
				WO	2021024785	A1	11 February 2021
CN	115275331	A	01 November 2022	None			
JP	2003064118	A	05 March 2003	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/111920

A. 主题的分类

H01M10/0562(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: 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))

CNTXT, ENTXT, CNKI, ISI, STN: 电池, 电解质, 退火, battery, electrolyte, annealing, Li, Na, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, F, Cl, Br, I, O, S

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 114207896 A (TDK株式会社) 2022年3月18日 (2022 - 03 - 18) 实施例1, 3, 19, 20, 38, 55, 58-83, 说明书第[0167]-[0179]段	1-7
X	段超民等. “异价掺杂对Li ₂ MnCl ₄ 氯化物固态电解质结构和性能的影响(英文)” 《中国科学技术大学学报》, 第51卷, 第8期, 2021年8月31日 (2021 - 08 - 31), 第62 8-636页 第1节、第2.1-2.3节	1-7
X	CN 112591793 A (中国科学技术大学) 2021年4月2日 (2021 - 04 - 02) 权利要求1-9	1-7
X	CN 114464875 A (深圳大学) 2022年5月10日 (2022 - 05 - 10) 实施例1-2	1-7
X	CN 113889662 A (蜂巢能源科技有限公司) 2022年1月4日 (2022 - 01 - 04) 实施例17	1-7
X	CN 112838264 A (国联汽车动力电池研究院有限责任公司等) 2021年5月25日 (2021 - 05 - 25) 权利要求1-13	1-7

☒ 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

2023年9月12日

国际检索报告邮寄日期

2023年9月18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

张旭

电话号码 (+86) 010-53962269

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 114207895 A (TDK株式会社) 2022年3月18日 (2022 - 03 - 18) 实施例11-77	1-7
PX	CN 115275331 A (中国科学技术大学) 2022年11月1日 (2022 - 11 - 01) 权利要求1-7	1-7
A	JP 2003064118 A (UBE INDUSTRIES) 2003年3月5日 (2003 - 03 - 05) 权利要求1-2	1-7

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/111920

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	114207896	A	2022年3月18日	WO	2021024783	A1	2021年2月11日
				US	2022255125	A1	2022年8月11日
				JPWO	2021024783	A1	2021年2月11日
CN	112591793	A	2021年4月2日	无			
CN	114464875	A	2022年5月10日	无			
CN	113889662	A	2022年1月4日	无			
CN	112838264	A	2021年5月25日	无			
CN	114207895	A	2022年3月18日	JPWO	2021024785	A1	2021年2月11日
				DE	112020003729	T5	2022年4月21日
				US	2022246983	A1	2022年8月4日
				WO	2021024785	A1	2021年2月11日
CN	115275331	A	2022年11月1日	无			
JP	2003064118	A	2003年3月5日	无			