

(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
2019 年 7 月 4 日 (04.07.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/129267 A1

(51) 国际专利分类号:
C01D 15/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/125423

(22) 国际申请日: 2018 年 12 月 29 日 (29.12.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201711479398.1 2017 年 12 月 29 日 (29.12.2017) CN

(71) 申请人: 长城汽车股份有限公司 (**GREAT WALL MOTOR COMPANY LIMITED**) [CN/CN]; 中国河北省保定市朝阳南大街 2266 号, Hebei 071000 (CN)。

(72) 发明人: 布库尔克劳迪乌·博格丹 (**BUCUR, Claudiu Bogdan**); 中国河北省保定市朝阳南大街 2266 号, Hebei 071000 (CN)。 杨红新 (**YANG, Hongxin**); 中国河北省保定市朝阳南大街 2266 号, Hebei 071000 (CN)。 马忠龙 (**MA, Zhonglong**); 中国河北省保定市朝阳南大街 2266 号, Hebei 071000 (CN)。 王格日乐图 (**WANG, Geriletu**); 中国河北省保定市朝阳南大街 2266 号, Hebei 071000 (CN)。 庞瑞君 (**PANG, Ruijun**); 中国河北省保定市朝阳南大街 2266 号, Hebei 071000 (CN)。 谭宏亮 (**TAN, Hongliang**); 中国河北省保定市朝阳南大街 2266 号, Hebei 071000 (CN)。

(74) 代理人: 北京清亦华知识产权代理有限公司 (普通合伙) (**TSINGYIHUA INTELLECTUAL PROPERTY LLC**); 中国北京市海淀区清华园清华大学照澜院商业楼 301 室, Beijing 100084 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) **Title:** ANTIPEROVSKITE SOLID ELECTROLYTE AND SYNTHESIS METHOD, BATTERY, VEHICLE

(54) 发明名称: 反钙钛矿型固态电解质及合成方法、电池、车辆

(57) **Abstract:** An antiperovskite solid electrolyte, and a synthesis method, a battery and a vehicle. The antiperovskite solid electrolyte comprises Li_3OX , wherein X is a halogen element, the method comprising: placing LiOH and LiX in a ball mill tank for ball milling treatment so as to obtain the antiperovskite solid electrolyte.

(57) 摘要: 一种反钙钛矿型固态电解质及合成方法、电池、车辆。所述反钙钛矿型固态电解质包括 Li_3OX , 所述 X 为卤素元素, 所述方法包括: 将 LiOH 以及 LiX 放入球磨罐中进行球磨处理, 以便获得所述反钙钛矿型固态电解质。



WO 2019/129267 A1

反钙钛矿型固态电解质及合成方法、电池、车辆

技术领域

5 本申请涉及电化学领域，具体地，涉及反钙钛矿型固态电解质及合成方法、电池、车辆。

背景技术

10 电池在我们生活中的实际应用起着重要的作用，包括电子消费，提供汽车的动力，间歇性可再生能源发电的固定负载等。随着便携式电子器件、电动车、网络储能系统等设备的快速发展，要求电池具有更高的能量密度、更长的循环寿命，而且更安全廉价。基于液态电解质系统的电池，即使其具有高导电性和优秀的电极表面润湿性，但其电化学性能和热稳定性欠佳，离子选择性低，安全性差。固态电解质可以克服液态电解质持久的问题，也为开发新的化学电池提供了可能性。基于这些优点，固态电解质电池的研究使用已经出现迅速增长的趋势。目前，反钙钛矿型材料是一种很有潜力的无机晶体固态电解质材料，受到
15 众多研究者以及商家的密切关注。

然而，目前的反钙钛矿型固态电解质及合成方法、电池、车辆仍有待改进。

申请内容

本申请是基于发明人对于以下事实和问题的发现和认识作出的：

20 申请目前，用于合成反钙钛矿型固态电解质的方法主要有固态合成法、热液合成法以及真空沉积法。其中，固态合成法需要在高于 400℃ 的温度下进行，热液合成法需要在高于 230℃ 的温度下进行，真空沉积法需要将起始原料在真空环境中沉积到基材上，由此，目前用于合成反钙钛矿型固态电解质的方法能耗较高、过程复杂，从而导致反钙钛矿型固态电解质的生产成本较高。

25 本申请旨在至少一定程度上缓解或解决上述提及问题中至少一个。

在本申请的一个方面，本申请提出了一种合成反钙钛矿型固态电解质的方法。根据本申请的实施例，所述反钙钛矿型固态电解质包括 Li_3OX ，所述 X 为卤素元素，所述方法包括：将 LiOH 以及 LiX 放入球磨罐中进行球磨处理，以便获得所述反钙钛矿型固态电解质。由此，可以简化反钙钛矿型固态电解质的合成过程，获得具有优良性能的反钙钛矿型固态
30 电解质，且球磨处理不需要加热，进而可以降低能耗，降低反钙钛矿型固态电解质的生产成本。

根据本申请的实施例，所述 X 为 Cl、Br 或 I。

根据本申请的实施例，所述 X 为 Cl。由此，可以利用球磨过程制备 Li_3OCl ，获得 Li_3OCl

型固态电介质。

根据本申请的实施例，该方法进一步包括：将掺杂剂与 LiOH 以及 LiX 混合，并放入所述球磨罐中进行球磨处理，所述掺杂剂包括 Na、Mg、Al 元素的至少之一。由此，该反钙钛矿型固态电解质可以适用多种环境。

- 5 根据本申请的实施例，该方法进一步包括：将球磨球、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 以及水放入所述球磨罐中进行球磨处理。由此，可以对 LiOH 以及 LiX 等粉末进行较好的球磨处理，获得性能优良的反钙钛矿型固态电解质。

- 根据本申请的实施例，所述球磨罐为氧化锆球磨罐，所述球磨球为氧化锆球。氧化锆球磨罐具有高硬度、高强度、高韧性以及极高的耐磨性、耐化学腐蚀性，球磨处理效果好，
10 利用氧化锆球作球磨球可以不引入杂质，保证最终形成的反钙钛矿型固态电解质的纯度。

根据本申请的实施例，所述 LiOH、LiX、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 以及水的质量比为 30:30:1:50。由此，可以获得性能优良的反钙钛矿型固态电解质。

根据本申请的实施例，所述氧化锆球的直径为 1.5-5mm。由此，可以保证氧化锆球对 LiOH 以及 LiX 等粉末具有较好的球磨效果。

- 15 根据本申请的实施例，所述球磨罐的体积为 40-60ml。由此，可以保证球磨处理的空间，进而获得较好的球磨效果。

根据本申请的实施例，所述球磨处理的转速为 300-550rpm。由此，可以进一步提高球磨的效率以及效果。

- 根据本申请的实施例，所述球磨处理的时间为 4-6h。由此，可以使 LiOH 以及 LiX 等
20 粉末有充足的时间完成反应，并保证最终获得的反钙钛矿型固态电解质具有良好的性能。

在本申请的另一方面，本申请提出了一种反钙钛矿型固态电解质。根据本申请的实施例，该反钙钛矿型固态电解质是由前面所述的方法形成的，由此，该反钙钛矿型固态电解质具有优良的性能，且成本较低。

- 根据本申请的实施例，所述反钙钛矿型固态电解质中无自由 H^+ 存在。由此，由该反钙
25 钛矿型固态电解质形成的电池可以具有优良的使用性能。

根据本申请的实施例，反钙钛矿型固态电解质的玻璃化转变温度低于 150°C 。由此，由该反钙钛矿型固态电解质形成的电池可以具有优良的使用性能。

- 在本申请的另一方面，本申请提出了一种电池。根据本申请的实施例，该电池包括前面所述的反钙钛矿型固态电解质，由此，该电池具有前面所述的反钙钛矿型固态电解质的
30 全部特征以及优点，在此不再赘述。总的来说，该电池具有优良的使用性能，且成本较低。

在本申请的另一方面，本申请提出了一种车辆。根据本申请的实施例，该车辆包括前面所述的电池，由此，该车辆具有前面所述的电池的全部特征以及优点，在此不再赘述。总的来说，该车辆具有较低的成本以及较长的使用寿命。

附图说明

本申请的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解，其中：

- 5 图 1 显示了根据本申请一个实施例的反钙钛矿型固态电解质的 DSC 图谱；
图 2 显示了图 1 中局部区域的放大图；
图 3 显示了根据本申请一个实施例的反钙钛矿型固态电解质的 HNMR 图谱；
图 4 显示了根据本申请一个实施例的反钙钛矿型固态电解质的 XRD 图谱；以及
图 5 显示了根据本申请一个实施例的电池的电压。

10

具体实施方式

下面详细描述本申请的实施例，所述实施例的示例在附图中示出，其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图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。

- 15 在本申请的一个方面，本申请提出了一种反钙钛矿型固态电解质合成方法。根据本申请的实施例，该反钙钛矿型固态电解质包括 Li_3OX ，X 为卤素元素，具体的，该反钙钛矿型固态电解质可以为 Li_3OF 、 Li_3OCl 或者 Li_3OBr 。根据本申请的实施例，该方法包括：将 LiOH 以及 LiX 放入球磨罐中进行球磨处理，以便获得该反钙钛矿型固态电解质。由此，可以简化反钙钛矿型固态电解质的合成过程，获得具有优良性能的反钙钛矿型固态电解质，且球磨处理不需要加热，进而可以降低能耗，降低反钙钛矿型固态电解质的生产成本。并且，利用该方法获得的反钙钛矿型固态电解质中，自由 H^+ 的含量极少，可不经高温干燥处理，直接用于制备锂离子电池，从而可以避免高温干燥处理影响该反钙钛矿型固态电解质的玻璃化转变温度。

- 25 为了便于理解，下面首先对根据本申请实施例的反钙钛矿型固态电解质的合成方法进行简单说明：

- 如前所述，反钙钛矿型材料是一种很有潜力的无机晶体固态电解质材料，具有较低的玻璃化转变温度，可以使由反钙钛矿型电极活性材料构成的电池具有良好的导电性、安全性以及较低的成本。由此，反钙钛矿型材料受到众多研究者以及商家的关注。目前用于合成反钙钛矿型固态电解质的方法主要有固态合成法、热液合成法以及真空沉积法。固态合成法需要在高于 400°C 的温度下进行，热液合成法需要在高于 230°C 的温度下进行，真空沉积法需要将起始原料在真空环境中沉积到基材上，上述工艺能耗高、过程复杂，导致反钙钛矿型固态电解质的生产成本较高。

根据本申请的实施例，采用球磨处理的方法，使起始原料（ LiOH 以及 LiX 等粉末）发

生反应，不经过高温加热处理，进而可获得具有较低玻璃化转变温度的反钙钛矿型固态电解质。根据本申请的实施例，球磨处理不需要加热，从而可以降低反钙钛矿型固态电解质制备过程中能量的消耗，降低生产成本。并且，球磨处理工艺简单，操作方便，可以实现大批量生产，从而进一步降低生产成本。

5 下面根据本申请的具体实施例，对该方法的具体过程进行详细说明：

根据本申请的实施例，通过将 LiOH 以及 LiX 等粉末放入球磨罐里进行球磨处理，可以发生反应，具体的可以发生如下反应：



10 经过球磨处理后形成的 Li₃OX 具有较低的玻璃化转变温度。根据本申请实施例的合成方法，不需加热、工艺简单、可实现大批量生产，进而还可以降低反钙钛矿型固态电解质的生产成本。

根据本申请的实施例，形成该反钙钛矿型固态电解质的起始原料中的 LiX 可以为 LiF、LiCl 或者 LiBr，由此，由该方法合成的反钙钛矿型固态电解质可以为 Li₃OF、Li₃OCl 或者 Li₃OBr。根据本申请的具体实施例，该反钙钛矿型固态电解质可以为 Li₃OCl。

15 根据本申请的实施例，还可以在球磨罐中放入一定量的 Ba(OH)₂ · 8H₂O 以及水，使 Ba(OH)₂ · 8H₂O 以及水与 LiOH 以及 LiX 进行混合，在经过球磨处理后能够获得较为纯净的 Li₃OX。根据本申请的实施例，LiOH、LiX、Ba(OH)₂ · 8H₂O 以及水的质量比可以为 30:30:1:50。由此，可以使上述物质充分反应生成 Li₃OX，得到较为纯净的反钙钛矿型固态电解质。

20 根据本申请的实施例，为了使由该方法合成的反钙钛矿型固态电解质适应更多的应用环境，还可以将掺杂剂与 LiOH 以及 LiX 等进行混合，并放入球磨罐中进行球磨处理，以便获得能够适应更多环境的反钙钛矿型固态电解质。根据本申请的实施例，该掺杂剂可以包括 Na、Mg、Al 元素的至少之一。例如，可以将含有 Na⁺或者 Mg²⁺或者 Al³⁺的盐类物质与 LiOH 以及 LiX 等进行混合。

25 本领域技术人员能够理解的是，球磨处理过程中需要将球磨球同起始原料一起放入球磨罐中，随后将放有球磨球以及起始原料的球磨罐放入球磨机中进行球磨处理。关于球磨罐的具体类型不受特别限制，本领域技术人员可以根据具体情况进行设计。例如，根据本申请的实施例，该方法采用的球磨罐可以为氧化锆球磨罐，氧化锆球磨罐具有高硬度、高强度、高韧性以及极高的耐磨性、耐化学腐蚀性，球磨处理效果好。根据本申请的实施例，30 该方法采用的球磨球可以为氧化锆球，氧化锆球具有较好的强度以及硬度，可以配合氧化锆球磨罐达到良好的球磨处理效果，并且，利用氧化锆球可以不引入其他杂质，保证最终形成的反钙钛矿型固态电解质的纯度。

根据本申请的实施例，氧化锆球的直径可以为 1.5-5mm。由此，可以保证氧化锆球对 LiOH 以及 LiX 等粉末具有较好的球磨效果。申请人发现，若氧化锆球的直径过大或过小，均会导致起始原料球磨不充分。根据本申请的具体实施例，氧化锆球的直径可以为 4mm。

根据本申请的实施例，球磨罐的体积可以为 40-60ml。由此，可以保证球磨处理的空间，
5 进而获得较好的球磨效果。申请人发现，若球磨罐的体积过大或过小，均会导致起始原料球磨不充分。根据本申请的具体实施例，球磨罐的体积可以为 55ml。

根据本申请的实施例，球磨处理的转速可以为 300-550rpm。由此，可以使 LiOH 以及 LiX 等粉末发生反应，获得具有优良性能的反钙钛矿型固态电解质。根据本申请的具体实施例，球磨处理的转速可以为 450 rpm。

10 根据本申请的实施例，球磨处理的时间可以为 4-6 小时。由此，可以使 LiOH 以及 LiX 等粉末有充足的时间完成反应，保证最终获得的反钙钛矿型固态电解质具有良好的性能。申请人发现，球磨处理的时间过短，会导致起始原料反应不充分。而球磨处理的时间过长，并不会显著提高获得的反钙钛矿型材料的性能。根据本申请的具体实施例，球磨处理的时间可以为 5.5 小时。

15 在本申请的另一方面，本申请提出了一种反钙钛矿型固态电解质。根据本申请的实施例，该反钙钛矿型固态电解质是由前面描述的方法形成的，由此，该反钙钛矿型固态电解质具有优良的性能，且成本较低。

利用差示扫描量热法（DSC 分析法）对根据本申请示例制备的反钙钛矿型固态电解质进行分析，参考图 1，由球磨处理方法合成的反钙钛矿型固态电解质的玻璃化转变温度低于
20 150℃，该反钙钛矿型固态电解质的熔点在 270℃左右。为了获得该反钙钛矿型固态电解质的准确的玻璃化转变温度，将上述温度区间的 DSC 图谱进行放大，具体的，参考图 2，该反钙钛矿型固态电解质具有两个玻璃化转变温度，第一个玻璃化转变温度在 80℃左右，第二个玻璃化转变温度在 115℃左右。由此，该反钙钛矿型固态电解质具有较低的玻璃化转变温度，从而可以使由该反钙钛矿型固态电解质构成的电池具有优良的使用性能。

25 根据本申请的实施例，利用核磁共振方法对由球磨处理方法合成的反钙钛矿型固态电解质以及利用固态合成方法合成的反钙钛矿型固态电解质进行分析，获得核磁共振氢谱（HNMR），参考图 3，由球磨处理方法合成的反钙钛矿型固态电解质不含有自由的 H^+ ，而由固态合成方法合成的反钙钛矿型固态电解质含有自由的 H^+ 。由此，由球磨处理方法合成的反钙钛矿型固态电解质具有优良的性能，可以省去后处理过程，例如，可以省去后续去
30 除具有负面影响的自由的 H^+ 的处理步骤。

根据本申请的实施例，利用 X 射线衍射（XRD）对由球磨处理形成的反钙钛矿型固态电解质，分别在室温以及 300℃ 的温度下进行测试，测试环境为氮气环境，参考图 4，在室

温下，该反钙钛矿型固态电解质具有少量的氢氧化物，在 300℃ 下，该反钙钛矿型固态电解质基本为非晶状态。根据本申请的实施例，该反钙钛矿型固态电解质的熔点在 270℃ 左右，因此，将该反钙钛矿型固态电解质加热到 300℃ 时，该反钙钛矿型固态电解质处于熔融状态，呈现非晶结构。根据本申请的实施例，由球磨处理形成的反钙钛矿型固态电解质具有较低

5 的玻璃化转变温度，由此，在温度较低时（例如，低于玻璃化转变温度），该反钙钛矿型固态电解质具有晶态结构，在温度较高时（例如，高于玻璃化转变温度），该反钙钛矿型固态电解质具有非晶结构。上述 XRD 测试数据表明，利用该方法制备的反钙钛矿型固态电解质材料，具有与固态合成法制备的反钙钛矿型固态电解质相类似的特征。也即是说，该方法可以利用简单的球磨处理，获得性能良好的反钙钛矿型固态电解质材料。

10 在本申请的另一方面，本申请提出了一种电池。根据本申请的实施例，该电池包括前面描述的反钙钛矿型固态电解质。该电池还可以包括正极和负极，以及设置在正极和负极之间的固态电解质，固态电解质中包含上述反钙钛矿型材料。正极上具有正极活性材料，正极和负极之间形成电回路之后，可向外部设备供电。由此，该电池具有前面描述的反钙钛矿型固态电解质的全部特征以及优点，在此不再赘述。总的来说，该电池具有优良的使用性能，且成本较低。

15

在本申请的另一方面，本申请提出了一种车辆。根据本申请的实施例，该车辆包括前面描述的电池，由此，该车辆具有前面描述的电池的全部特征以及优点，在此不再赘述。该车辆具有车体、电子系统等结构，该电池可设置于车身中的固定位置处，例如可位于车体底部，且与电子系统相连，以便利用该电池，为车辆提供动力。总的来说，该车辆具有

20 较低的成本以及较长的使用寿命。

下面通过具体的实施例对本申请的方案进行说明，需要说明的是，下面的实施例仅用于说明本申请，而不应视为限定本申请的范围。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。

实施例 1

25 将 3.372gLiOH、20925gLiCl、0.109gBa(OH)₂ · 8H₂O 以及 5ml 水进行混合作为起始原料，并将上述起始原料与 10g 直径为 3mm 的氧化锆球一起放入 50ml 的氧化锆球磨罐中。随后将放有起始原料以及氧化锆球的氧化锆球磨罐放入 Pulverisette 7 型球磨机中，调整球磨机的转速为 400rpm，球磨处理 5h，最终获得反钙钛矿型固态电解质。

电化学性能检测

30 将实施例 1 获得的反钙钛矿型固态电解质制成 1mm 后的固体片，制成 Li/Li₃OCli/Li 的三明治结构，并进行电化学阻抗谱（EIS）以及电压稳定性测试，通过电化学阻抗测试，该电池具有高的导电率，通过电化学阻抗谱得出该电池的导电率不低于 9 ms/cm²，以及通过

电压稳定性测试，该电池具有稳定的电化学窗口，参考图 5。由此可知，利用该方法制备的反钙钛矿材料具有优良的性能，适于应用在锂离子电池中，做为固态电解质使用。

在本申请的描述中，术语“上”、“下”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系，仅是为了便于描述本申请而不是要求本申请必须以特定的方位构造和操作，

5 因此不能理解为对本申请的限制。

在本说明书的描述中，参考术语“一个实施例”、“另一个实施例”等的描述意指结合该实施例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本申请的至少一个实施例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不必须针对的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外，

10 在不相互矛盾的情况下，本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。另外，需要说明的是，本说明书中，术语“第一”、“第二”仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。

15 尽管上面已经示出和描述了本申请的实施例，可以理解的是，上述实施例是示例性的，不能理解为对本申请的限制，本领域的普通技术人员在本申请的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

- 1、一种合成反钙钛矿型固态电解质的方法，所述反钙钛矿型固态电解质包括 Li_3OX ，
5 所述 X 为卤素元素，所述方法包括：
将 LiOH 以及 LiX 放入球磨罐中进行球磨处理，以便获得所述反钙钛矿型固态电解质。
2、根据权利要求 1 所述的方法，所述 X 为 Cl 、 Br 或 I 。
3、根据权利要求 2 所述的方法，所述 X 为 Cl 。
4、根据权利要求 1-3 任一项所述的方法，进一步包括：
10 将掺杂剂与 LiOH 以及 LiX 混合，并放入所述球磨罐中进行球磨处理，所述掺杂剂包括 Na 、 Mg 、 Al 元素的至少之一。
5、根据权利要求 1-4 任一项所述的方法，进一步包括：
将球磨球、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 以及水放入所述球磨罐中进行球磨处理。
6、根据权利要求 1-5 任一项所述的方法，所述球磨处理采用的球磨罐为氧化锆球磨罐，
15 球磨球为氧化锆球。
7、根据权利要求 1-6 任一项所述的方法，包括：将 LiOH 、 LiX 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 以及水混合并进行球磨处理，
所述 LiOH 、 LiX 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 以及水的质量比为 30:30:1:50。
8、根据权利要求 1-7 任一项所述的方法，所述球磨处理采用的氧化锆球的直径为
20 1.5-5mm。
9、根据权利要求 1-8 任一项所述的方法，所述球磨处理采用的球磨罐的体积为 40-60ml。
10、根据权利要求 1-9 任一项所述的方法，所述球磨处理的转速为 300-550rpm。
11、根据权利要求 1-10 任一项所述的方法，所述球磨处理的时间为 4-6 小时。
12、一种反钙钛矿型固态电解质，所述反钙钛矿型固态电解质是由权利要求 1-11 任一
25 项所述的方法形成的。
13、根据权利要求 12 所述的反钙钛矿型固态电解质，所述反钙钛矿型固态电解质中无自由 H^+ 存在。
14、根据权利要求 12 或 13 所述的反钙钛矿型固态电解质，反钙钛矿型固态电解质的玻璃化转变温度低于 150°C 。
30 15、一种电池，其特征在于，包括权利要求 12-14 任一项所述的反钙钛矿型固态电解质。
16、一种车辆，其特征在于，包括权利要求 15 所述的电池。

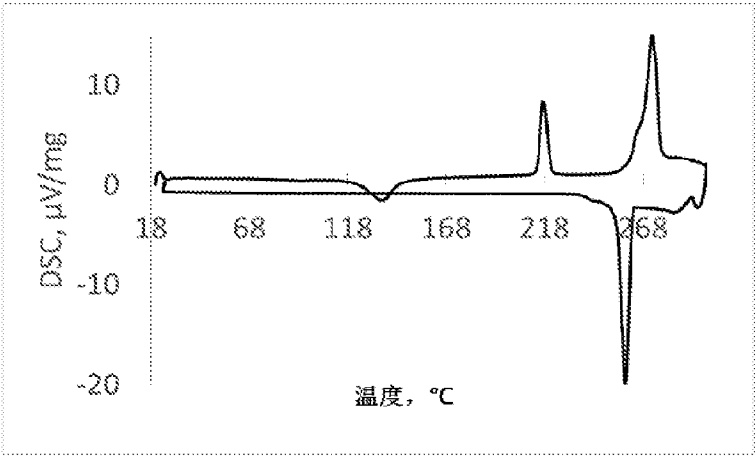


图 1

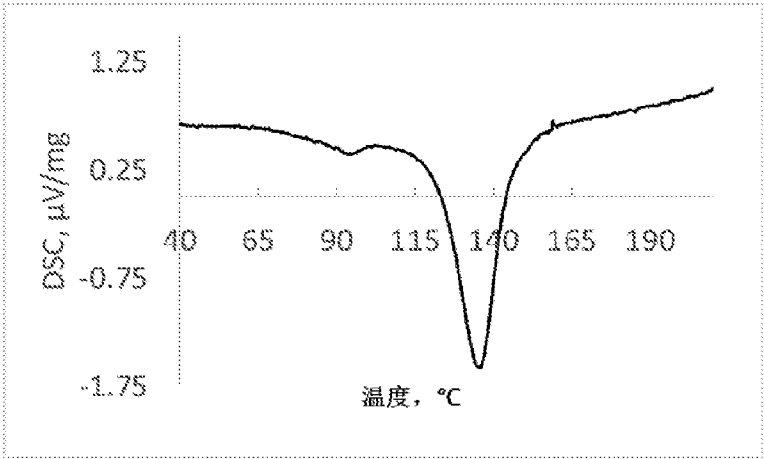


图 2

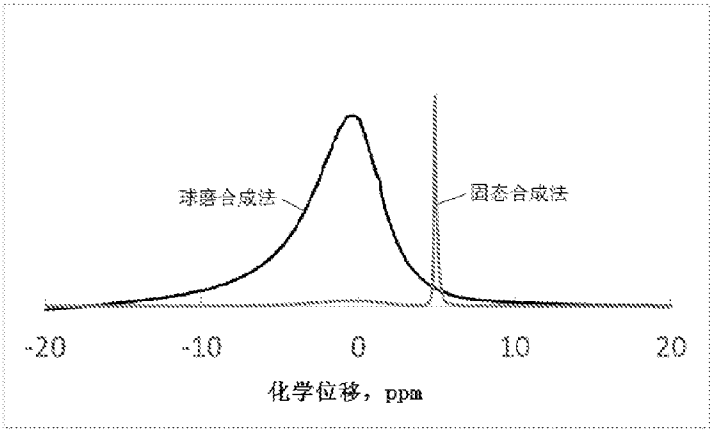


图 3

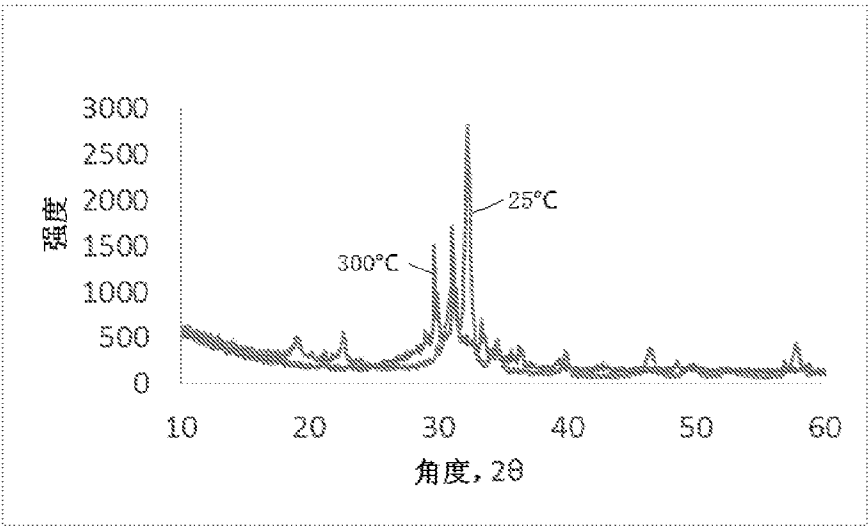


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/125423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01D 15/00(2006.01)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)

C01D

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)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, GOOGLE: 电池, 车, 反钙钛矿, 电解质, 固态, 固体, 锂, 卤素, 氟, 氯, 溴, 碘, 球磨, 罐, 掺杂, 镁, 铝, 钠, 钨, cell, battery, car, vehicle, anti, perovskite, electrolyte, solid, Li, halide, F, Cl, Br, I, grind, ball, mill, dop+, Mg, Al, Na, Ba

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 107425218 A (ZHENGZHOU NEW CENTURY MATERIALS GENOME ENGINEERING RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 01 December 2017 (2017-12-01) description, paragraphs [0006]-[0042] and [0050]-[0054]	1-16
Y	US 2013202971 A1 (ZHAO, YUSHENG ET AL.) 08 August 2013 (2013-08-08) description, paragraphs [0006]-[0031], [0052], and [0053]	1-16
Y	CN 107403955 A (ZHENGZHOU NEW CENTURY MATERIALS GENOME ENGINEERING RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 28 November 2017 (2017-11-28) description, paragraphs [0094]-[0098]	1-16
A	CN 106797052 A (BOARD OF REGENTS, NEVADA SYSTEM OF HIGHER EDUCATION (NSHE) ON BEHALF OF THE UNIVERSITY OF NEVADA, LAS VEGAS) 31 May 2017 (2017-05-31) 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
 “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

16 March 2019

Date of mailing of the international search report

28 March 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

**National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/CN)
 No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
 100088
 China**

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/125423

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107425218	A	01 December 2017	None			
US	2013202971	A1	08 August 2013	US	9246188	B2	26 January 2016
				WO	2014150763	A1	25 September 2014
				WO	2012112229	A3	11 October 2012
				WO	2012112229	A2	23 August 2012
CN	107403955	A	28 November 2017	None			
CN	106797052	A	31 May 2017	EP	3192118	A4	21 February 2018
				WO	2016026130	A1	25 February 2016
				EP	3192118	A1	19 July 2017
				US	2017275172	A1	28 September 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/125423

A. 主题的分类 C01D 15/00(2006.01)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) C01D 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)) CNPAT, CNKI, WPI, EPDOC, GOOGLE: 电池, 车, 反钙钛矿, 电解质, 固态, 固体, 锂, 卤素, 氟, 氯, 溴, 碘, 球磨, 罐, 掺杂, 镁, 铝, 钠, 钡, cell, battery, car, vehicle, anti, perovskite, electrolyte, solid, Li, halide, F, Cl, Br, I, grind, ball, mill, dop+, Mg, Al, Na, Ba																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107425218 A (郑州新世纪材料基因组工程研究院有限公司) 2017年 12月 1日 (2017 - 12 - 01) 说明书第[0006]-[0042]段, 第[0050]-[0054]段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2013202971 A1 (ZHAO, YUSHENG 等) 2013年 8月 8日 (2013 - 08 - 08) 说明书第[0006]-[0031]段, 第[0052]-[0053]段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107403955 A (郑州新世纪材料基因组工程研究院有限公司) 2017年 11月 28日 (2017 - 11 - 28) 说明书第[0094]-[0098]段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106797052 A (内华达高等教育系统董事会代表拉斯维加斯内华达大学) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 107425218 A (郑州新世纪材料基因组工程研究院有限公司) 2017年 12月 1日 (2017 - 12 - 01) 说明书第[0006]-[0042]段, 第[0050]-[0054]段	1-16	Y	US 2013202971 A1 (ZHAO, YUSHENG 等) 2013年 8月 8日 (2013 - 08 - 08) 说明书第[0006]-[0031]段, 第[0052]-[0053]段	1-16	Y	CN 107403955 A (郑州新世纪材料基因组工程研究院有限公司) 2017年 11月 28日 (2017 - 11 - 28) 说明书第[0094]-[0098]段	1-16	A	CN 106797052 A (内华达高等教育系统董事会代表拉斯维加斯内华达大学) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 全文	1-16
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	CN 107425218 A (郑州新世纪材料基因组工程研究院有限公司) 2017年 12月 1日 (2017 - 12 - 01) 说明书第[0006]-[0042]段, 第[0050]-[0054]段	1-16															
Y	US 2013202971 A1 (ZHAO, YUSHENG 等) 2013年 8月 8日 (2013 - 08 - 08) 说明书第[0006]-[0031]段, 第[0052]-[0053]段	1-16															
Y	CN 107403955 A (郑州新世纪材料基因组工程研究院有限公司) 2017年 11月 28日 (2017 - 11 - 28) 说明书第[0094]-[0098]段	1-16															
A	CN 106797052 A (内华达高等教育系统董事会代表拉斯维加斯内华达大学) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 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 “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															
2019年 3月 16日		2019年 3月 28日															
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员															
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 传真号 (86-10)62019451		赵中琴 电话号码 86-(10)-53961473															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/125423

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	107425218	A	2017年 12月 1日	无	
US	2013202971	A1	2013年 8月 8日	US	9246188 B2 2016年 1月 26日
				WO	2014150763 A1 2014年 9月 25日
				WO	2012112229 A3 2012年 10月 11日
				WO	2012112229 A2 2012年 8月 23日
CN	107403955	A	2017年 11月 28日	无	
CN	106797052	A	2017年 5月 31日	EP	3192118 A4 2018年 2月 21日
				WO	2016026130 A1 2016年 2月 25日
				EP	3192118 A1 2017年 7月 19日
				US	2017275172 A1 2017年 9月 28日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)