

# (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 2019/129262 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
**H01M 10/0562** (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/125385
- (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:  
201711478431.9 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事务所(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: METHOD FOR TREATING ANTIPEROVSKITE SOLID ELECTROLYTES, AND SOLID ELECTROLYTES, BATTERIES AND VEHICLES

(54) 发明名称: 处理反钙钛矿型固态电解质的方法、固态电解质、电池以及车辆

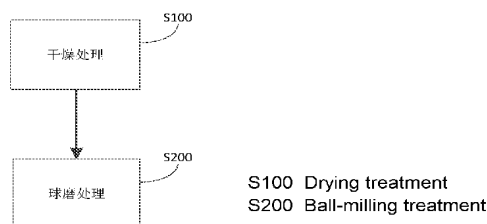


图1

(57) Abstract: Provided are a method for processing antiperovskite solid electrolytes, and solid electrolytes, batteries and vehicles. The method comprises: drying  $\text{Li}_3\text{OX}$  powder; and carrying out a ball-milling treatment on the dried  $\text{Li}_3\text{OX}$  powder.

(57) 摘要: 提出了处理反钙钛矿型固态电解质的方法、固态电解质、电池以及车辆。该方法包括: 将 $\text{Li}_3\text{OX}$ 粉末进行干燥处理; 以及对经过所述干燥处理的 $\text{Li}_3\text{OX}$ 粉末进行球磨处理。



WO 2019/129262 A1

## 处理反钙钛矿型固态电解质的方法、固态电解质、电池以及车辆

### 技术领域

5 本申请涉及能源以及汽车制造领域，具体地，本申请涉及处理反钙钛矿型固态电解质的方法、固态电解质、电池以及车辆。

### 背景技术

对于锂离子电池而言，特别是全固态锂离子电池，固体锂离子导体，或固态电解质，是  
10 影响电池性能的重要因素。固体锂离子导体多由氧化物基化合物、硫基化合物和聚合物构成。其中，氧化物基固体锂电电解质由于离子导电性低、金属锂稳定性差以及玻璃化转变温度较高等缺陷，未能够获得广泛的应用。硫基固体电解质虽然能够提供高电导率，但电压稳定窗口较窄，且在锂金属和高压阴极上都不稳定，需要昂贵的涂层才能发挥作用。聚合物固体电解质较软，已证明对锂金属具有很高的稳定性，然而该类型的固体电解质离子传  
15 导率低，锂离子迁移率低。

因此，目前处理固态电解质的方法及固态电解质，仍有待改进。

### 申请内容

本申请是基于发明人对以下事实和问题的发现和认识作出的：

20 近年来反钙钛矿型固态电解质（LiRAP），由于锂金属稳定性好和玻璃化转变温度低，可形成非晶玻璃无晶界等优点，吸引了研究人员的广泛关注。虽然 LiRAP 材料的理论性能较为优越，然而利用 LiRAP 材料制备的锂离子电池的性能，却难以达到其理论上可以获得的优越性能。发明人经过深入研究发现，这主要是由于在锂离子电池中，全干燥（电池内部不含水）的状态下才能够体现该电池的最好性能。锂离子电池的上述全干燥状态需要在  
25 230-250 摄氏度左右进行处理才能够获得，而通常 LiRAP 材料的玻璃化温度，在 100-130 摄氏度之间。因此，利用 LiRAP 材料的锂离子电池，实际无法在较为优选的全干燥状态下进行组装使用。换句话说，LiRAP 材料是在含有游离 H 离子的情况下被使用的。由此造成了电池性能的不理想。并且，LiRAP 材料一旦经高温（230-250 摄氏度）干燥后，其玻璃化温度将升高，即：高温干燥后的 LiRAP 材料将丧失其玻璃化转变温度较低的优势。因此，如  
30 能够提供一种处理 LiRAP 固态电解质的方法，使得既可以令 LiRAP 材料干燥，又可以保持 LiRAP 材料较低的玻璃化温度，则能够大幅提高利用该材料制备的锂离子电池的性能。

本申请旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。为此，本申请的一个目的在于提出一种可以获得不含自由氢离子且玻璃化转变温度保持较低的处理 LiRAP 材料的方法。

35 在本申请的一个方面，本申请提出一种处理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  $\text{Li}_3\text{OX}$ ，所述 X 为卤素元素，所述方法包括：将  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末进行干燥处理；以及对经过所述干燥处理的  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末进行球磨处理。经过该方法处理的 LiRAP 材料中，不含自由氢离子且玻璃化转变温度保持较低。

5 根据本申请的实施例，所述干燥处理的温度为 200~250 摄氏度。由此，可以较为充分的干燥  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末。

根据本申请的实施例，所述球磨处理包括：将球磨球与所述  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末混合，并将混合物放入球磨罐中进行所述球磨处理，所述球磨处理的转速为 300-550rpm，所述球磨处理的时间为 4-6h。经过球磨处理后的 LiRAP 材料可以恢复较低的玻璃化转变温度。且此时材料已干燥，不含有不利于电池性能的自由氢离子。

10 根据本申请的实施例，所述球磨球为氧化锆球磨球，氧化锆球磨球以及所述  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末的质量比为 3:1~1:1。由此，可较为充分的令球磨球以及  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末在球磨过程中进行混合。

根据本申请的实施例，所述氧化锆球磨球的直径为 1.5-5mm。由此，可提高球磨处理的效率以及效果。

15 根据本申请的实施例，所述球磨罐的体积为 40-60ml。由此，可提高球磨处理的效率以及效果。

在本申请的另一方面，本申请提出了一种处理反钙钛矿型固态电解质的方法。根据本申请的实施例，该所述反钙钛矿型固态电解质包括  $\text{Li}_3\text{OX}$ ，所述 X 为卤素元素，所述方法包括：将  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末在 230~280 摄氏度下进行干燥处理，所述干燥处理的时间为 4~6 小时；  
20 以及对经过所述干燥处理的  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末进行球磨处理，所述球磨处理包括：将直径为 3mm 的氧化锆球磨球按照质量比为 2:1 与所述  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末进行混合并置于 50ml 的氧化锆球磨罐中，并在 350~500 rpm 的转速下，球磨 5 小时。经过该方法处理的 LiRAP 材料中，不含自由氢离子且玻璃化转变温度保持较低。

在本申请的又一方面，本申请提出了一种反钙钛矿型固态电解质，所述反钙钛矿型固  
25 态电解质是经前面所述的方法处理的。经过该方法处理的 LiRAP 材料中，不含自由氢离子且玻璃化转变温度保持较低。

在本申请的又一方面，本申请提出了一种反钙钛矿型固态电解质。所述反钙钛矿型固  
态电解质是依次经过干燥处理以及球磨处理而形成的，其中，所述反钙钛矿型固态电解质  
包括  $\text{Li}_3\text{OX}$ ，所述 X 为卤素元素，所述反钙钛矿型固态电解质中无自由  $\text{H}^+$  存在，玻璃化转  
30 变温度低于 150℃。该反钙钛矿型固态电解质能够提高利用该电解质的锂离子电池的性能。

在本申请的又一方面，本申请提出了一种电池。该电池包括前面所述的反钙钛矿型固  
态电解质。由此，可以提高该锂离子电池的性能。

在本申请的又一方面，本申请提出了一种车辆。该车辆包括前面所述的电池。由此，该车辆具有前面描述的锂离子电池的全部特征以及优点，在此不再赘述。

### 附图说明

- 5 图 1 显示了根据本申请一个实施例的处理反钙钛矿型固态电解质的方法的流程示意图；  
 图 2 显示了核磁共振氢谱测试结果；  
 图 3 显示了经过干燥处理的  $\text{Li}_3\text{OCl}$  的差示扫描量热法分析结果；  
 图 4 以及图 5 显示了经过球磨处理的  $\text{Li}_3\text{OCl}$  的差示扫描量热法分析结果；  
 图 6 显示了未经球磨处理的  $\text{Li}_3\text{OCl}$  的 XRD 测试结果；  
 10 图 7 显示了经过球磨处理的  $\text{Li}_3\text{OCl}$  的 XRD 测试结果；以及  
 图 8 显示了根据本申请实施例 1 的固态电解质的电学性能测试结果。

### 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。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的，旨在用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。

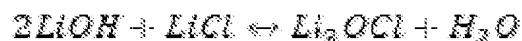
在本申请的一个方面，本申请提出一种处理反钙钛矿型固态电解质的方法。根据本申请的实施例，参考图 1，该方法包括：

#### S100：干燥处理

根据本申请的实施例，在该步骤中，首先对  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末进行干燥处理。由此，可以在  
 20 该步骤中去除  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末中含有的自由氢离子，使最终获得的反钙钛矿型固态电解质中  
 ( $\text{Li}_3\text{OX}$  中) 无自由  $\text{H}^+$  存在。从而可以保证后续利用该固态电解质制备的锂离子电池，能够在全干燥状态下进行工作，从而保证电池的整体性能不受影响。

本领域技术人员能够理解的是，经过干燥处理后， $\text{Li}_3\text{OX}$  的玻璃化温度将会提升，但该  
 25 步骤可以较好的去除自由氢离子，且玻璃化转变温度可在后续的球磨处理之后，降低至较低的范围。

根据本申请的实施例，反钙钛矿型固态电解质的具体化学组成不受特别限制，例如，  
 可以包括  $\text{Li}_3\text{OX}$ ，其中 X 为卤素元素，例如可以为 Cl、Br 或是 I。具体的，反钙钛矿型固  
 态电解质可以为  $\text{Li}_3\text{OCl}$ 。制备获得  $\text{Li}_3\text{OCl}$  的具体方法不受特别限制，本领域技术人员可以  
 30 选择熟悉的方法，制备  $\text{Li}_3\text{OCl}$ 。例如，可以采用包括但不限于水热法等方式，合成  $\text{Li}_3\text{OCl}$ 。  
 合成  $\text{Li}_3\text{OCl}$  的化学反应式如下所示：



根据本申请的实施例，该步骤中干燥处理的温度、时间不受特别限制，只要可以去除  
 $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末中的自由氢离子即可。例如，可将  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末置于 200~250 摄氏度的环境中进

行干燥。干燥的时间可以为 3~6 小时。发明人经过深入研究发现，对于  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末，特别是对于  $\text{Li}_3\text{OCl}$  而言，去除自由氢离子的干燥温度在 220 摄氏度左右。由此，可以在 230~250 摄氏度下，进行干燥处理，干燥时间可以为 5 小时。由此，可以有效去除  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末中的自由氢离子，获得干燥的  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末。

#### 5 S200: 球磨处理

根据本申请的实施例，该步骤包括：对经过干燥处理的  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末进行球磨处理。发明人意外地发现，将干燥后的  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末，在适当条件下进行球磨处理，可以将经过干燥后的  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末的玻璃化温度重新降至较低的范围内。由此，经过该方法处理的 LiRAP 材料中，可以既不含自由氢离子，同时保持玻璃化转变温度较低。

10 根据本申请的实施例，球磨处理的具体条件不受特别限制。例如，可以将球磨球与所述  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末混合，并将混合物放入球磨罐中进行球磨处理。其中，可以采用氧化锆球磨球以及氧化锆球磨罐进行上述球磨处理。由此，可以保证球磨处理的质量，同时保证不会在球磨过程中，在  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末中引入新的杂质。氧化锆球磨球以及  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末的质量比可以为 3:1~1:1。例如，可以令氧化锆球磨球的质量，为  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末质量的 2 倍。由此，可较  
15 为充分的令球磨球以及  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末在球磨过程中进行混合。根据本申请的实施例，氧化锆球磨球的直径可以为 1.5-5mm。由此，可提高球磨处理的效率以及效果。例如，根据本申请的具体实施例，可以采用直径为 3mm 的氧化锆球磨球。球磨罐的体积可以根据球磨球以及  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末的量进行选择，以预留有适当空间，可令球磨球和粉末之间能够充分的运动研磨即可。在此基础上，可以采用体积为 40-60ml 的球磨罐。由此，可提高球磨处理的效率以及  
20 效果。

根据本申请的实施例，球磨处理的转速可以为 300-550rpm，球磨处理的时间可以为 4-6h。根据本申请的具体实施例，可以在 350、400、450 或在 500 rpm 的转速下，球磨 5 小时。发明人惊奇的发现，经过球磨处理后的 LiRAP 材料可以恢复较低玻璃化转变温度。且此时材料已被干燥，不含有不利于电池性能的自由氢离子。这一转变可能是由于球磨处  
25 理过程中，LiRAP 材料中的各相发生了重组，不同相之间的比例发生了改变而导致的。由此，可以简便地获得干燥的、且玻璃化转变温度维持在 100~130 摄氏度左右的 LiRAP 材料  
固态电解质。

在本申请的另一方面，本申请提出了一种处理反钙钛矿型固态电解质的方法。根据本  
30 申请的实施例，该反钙钛矿型固态电解质包括  $\text{Li}_3\text{OX}$ ，X 为卤素元素。该方法包括：将  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末在 230~280 摄氏度下进行干燥处理，干燥处理的时间为 4~6 小时。随后，对经过干燥处理的  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末进行球磨处理。球磨处理可包括：将直径为 3mm 的氧化锆球磨球按照质

量比为 2:1 与  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末进行混合，并置于 50ml 的氧化锆球磨罐中。在 350~500 rpm 的转速下，球磨 5 小时。经过该方法处理的 LiRAP 材料中，不含自由氢离子且玻璃化转变温度保持较低。

5            在本申请的又一方面，本申请提出了一种反钙钛矿型固态电解质。该反钙钛矿型固态电解质是经前面所述的方法处理的。由此，该反钙钛矿型固态电解质具有前面描述的处理方法获得的固态电解质所具有的全部特征以及优点，在此不再赘述。经过该方法处理的 LiRAP 材料中，不含自由氢离子且玻璃化转变温度保持较低。

10           在本申请的又一方面，本申请提出了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依次经过干燥处理以及球磨处理而形成的，其中，反钙钛矿型固态电解质包括  $\text{Li}_3\text{OX}$ , X 为卤素元素，反钙钛矿型固态电解质中无自由  $\text{H}^+$  存在，玻璃化转变温度低于  $150^\circ\text{C}$ 。该反钙钛矿型固态电解质能够提高利用该电解质的锂离子电池的性能。

15           在本申请的又一方面，本申请提出了一种电池。该电池包括前面所述的反钙钛矿型固态电解质。由此，可以提高该锂离子电池的性能。例如，该电池的电学性能，可以与理论上 LiRAP 材料可以达到的性能更加接近。

20           在本申请的又一方面，本申请提出了一种车辆。该车辆包括前面所述的电池。由此，该车辆具有前面描述的锂离子电池的全部特征以及优点，在此不再赘述。例如，该车辆可以为电动汽车，上述电池可为驱动该车辆提供动力。例如，该电池的电学性能，可以与理论上 LiRAP 材料可以达到的性能更加接近。因此，该车辆也具有续航能力更强等优点。

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。

### 25           实施例 1

将 10g 的氧化锆球磨球 (3mm) 与 5g 的  $\text{Li}_3\text{OCl}$  粉末混合，在 250 摄氏度下加热 5 小时彻底干燥。随后置于 50ml 容积的氧化锆球磨罐中，采用 Pulverisette7 型球磨机进行球磨处理。转速为 350rpm~500rpm，时间 5 小时。

### 30           性能检测

对实施例 1 处理后的反钙钛矿型固态电解质进行核磁共振氢谱测试 (HNMR)，参考图 2，干燥处理后的反钙钛矿型固态电解质 (product dry) 不含有自由的  $\text{H}^+$ ，干燥处理后的 LiOH 也不含有游离态  $\text{H}^+$ ，而其他对照样品 (干燥处理之前的反钙钛矿型固态电解质、水以及未

干燥的 LiOH) 中, 均含有自由的  $H^+$  (即游离态  $H^+$ )。对经过干燥处理, 但未经过球磨处理的  $Li_3OCl$  进行差示扫描量热法 (DSC 分析法) 分析, 结果参见图 3。干燥处理后的  $Li_3OCl$  未在 100~130 摄氏度之间出现玻璃化转变相关峰, 低温氢氧化物的熔点 (220 摄氏度左右) 也未出现, DSC 谱图上仅在 275 摄氏度左右, 保留了反钙钛矿相的熔点峰。在由此可以证明, 加热处理可以有效去除自由氢离子, 获得不含有自由的  $H^+$  的  $Li_3OCl$ 。

对实施例 1 中经过球磨处理的  $Li_3OCl$  进行差示扫描量热法 (DSC 分析法) 分析。参考图 4 以及图 5 (图 4 局部放大图),  $Li_3OCl$  在 120 摄氏度左右, 重新出现了玻璃化转变峰。由此可知, 反钙钛矿型固态电解质恢复了较低玻璃化转变温度。

根据本申请的实施例, 利用 X 射线衍射 (XRD) 对未经过球磨处理, 以及经过球磨处理的  $Li_3OCl$  进行测试 (室温以及 300°C 的温度下), 测试环境为氮气环境。参考图 6, 未经球磨处理的  $Li_3OCl$  在室温下, 以及在 300°C 下, 均表现出类似于玻璃的材料特性: 特征峰主要由非晶相构成, 且伴有高温氢氧化物相的尖峰。对比经过球磨处理的  $Li_3OCl$  的 XRD 测试结果 (参考图 7) 可知, 该材料在球磨处理的过程中, 经历了相重组的过程, 且高温 (300 摄氏度) 下测得的 XRD 结果主要表现为非晶相组成。

将实施例 1 获得的  $Li_3OCl$  进行压片处理 (1mm 厚), 并组成  $Li/Li_3OCl/Li$  电池进行测试。参考图 8, 该电池表现出良好的稳定性, 表明实施例 1 所制备的固态电解质, 适用于制备锂离子电池。

在本说明书的描述中, 参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本申请的至少一个实施例或示例中。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, 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。

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。

## 权利要求书

- 1、一种处理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  $\text{Li}_3\text{OX}$ ，所述 X 为卤素元素，所述方法包括：  
5 将  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末进行干燥处理；以及  
对经过所述干燥处理的  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末进行球磨处理。
- 2、根据权利要求 1 所述的方法，所述干燥处理的温度为 200~250 摄氏度。
- 3、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，所述球磨处理包括：  
10 将球磨球与所述  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末混合，并将混合物放入球磨罐中进行所述球磨处理，所述球磨处理的转速为 300-550rpm，所述球磨处理的时间为 4-6 小时。
- 4、根据权利要求 3 所述的方法，所述球磨球为氧化锆球磨球，所述氧化锆球磨球以及所述  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末的质量比为 3:1~1:1。
- 5、根据权利要求 3 或 4 所述的方法，氧化锆球磨球的直径为 1.5-5mm。
- 15 6、根据权利要求 3-5 任一项所述的方法，所述球磨罐的体积为 40-60ml。
- 7、根据权利要求 1 所述的方法，所述方法包括：  
将  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末在 230~280 摄氏度下进行干燥处理，所述干燥处理的时间为 4~6 小时；  
以及  
对经过所述干燥处理的  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末进行球磨处理，所述球磨处理包括：  
20 将直径为 3mm 的氧化锆球磨球按照质量比为 2:1 与所述  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末进行混合并置于 50ml 的氧化锆球磨罐中，并在 350~500 rpm 的转速下，球磨 5 小时。
- 8、根据权利要求 1-7 任一项所述的方法，所述球磨处理后，所述  $\text{Li}_3\text{OX}$  粉末的玻璃化转变温度为 100~130 摄氏度。
- 9、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依次经过干燥处理以及  
25 球磨处理而形成的。
- 10、根据权利要求 9 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包括  $\text{Li}_3\text{OX}$ ，所述 X 为卤素元素，所述反钙钛矿型固态电解质中无自由  $\text{H}^+$  存在，玻璃化转变温度低于 150°C。
- 11、根据权利要求 10 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  
30 自由  $\text{H}^+$  存在，为所述  $\text{Li}_3\text{OX}$  的核磁共振氢谱中，无自由  $\text{H}^+$  对应的特征峰。
- 12、根据权利要求 9-11 任一项所述的反钙钛矿型固态电解质，所述  $\text{Li}_3\text{OX}$  的 XRD 谱图，无高温氢氧化物相对应特征峰。



- 13、一种电池，其特征在于，包括权利要求 9-12 任一项所述的反钙钛矿型固态电解质。
- 14、一种车辆，其特征在于，包括权利要求 13 所述的电池。

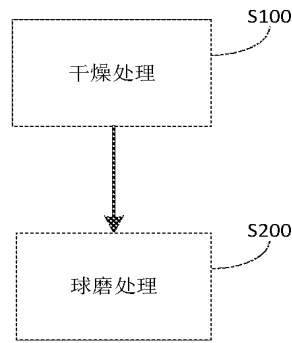


图 1

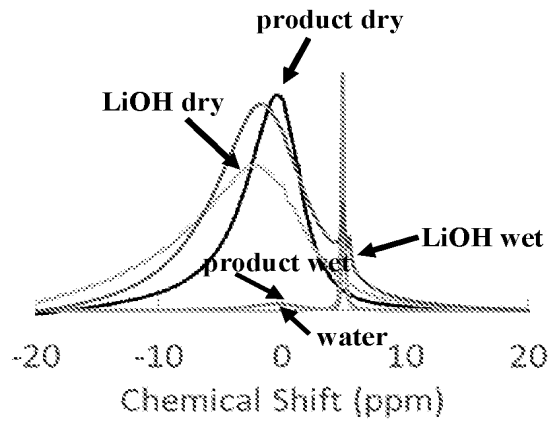


图 2

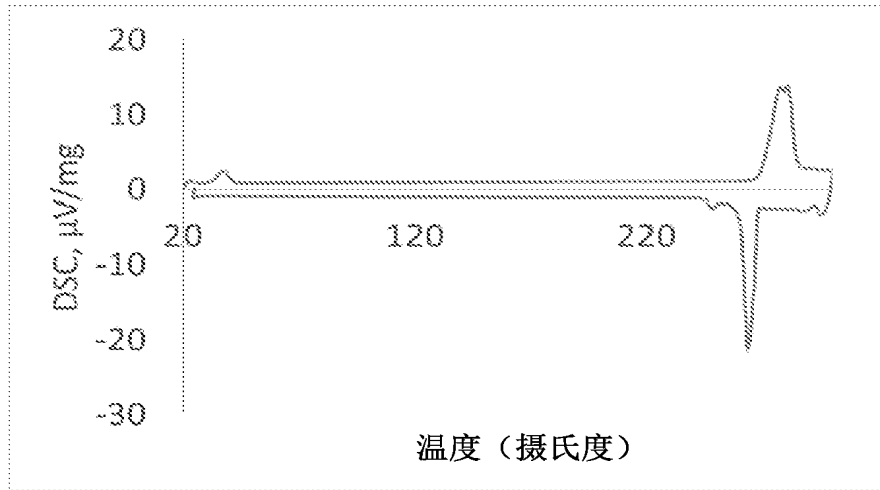


图 3

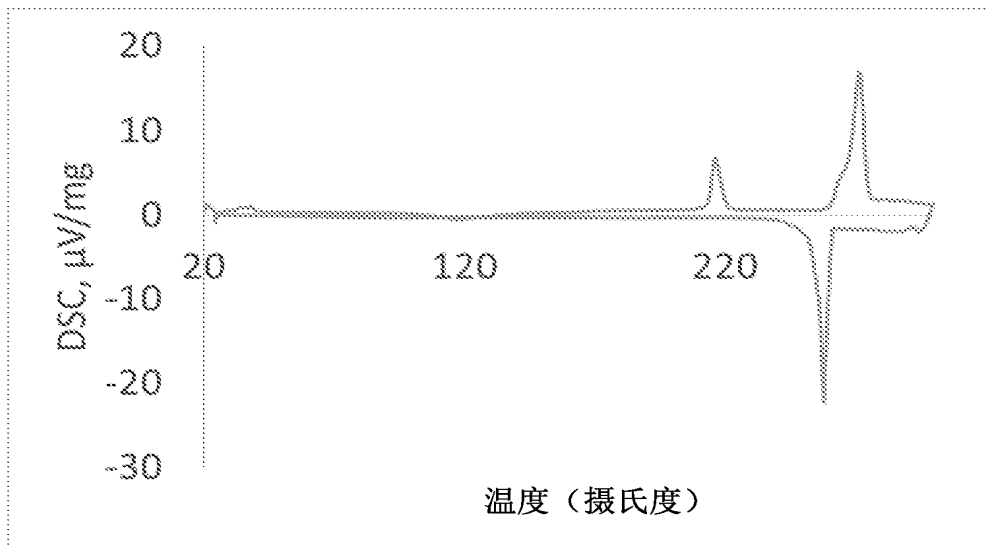


图 4

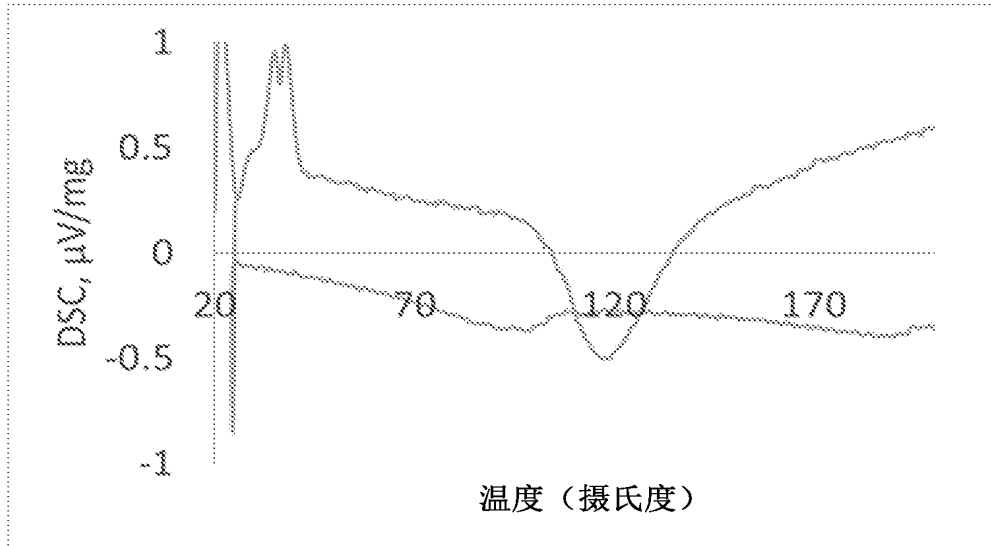


图 5

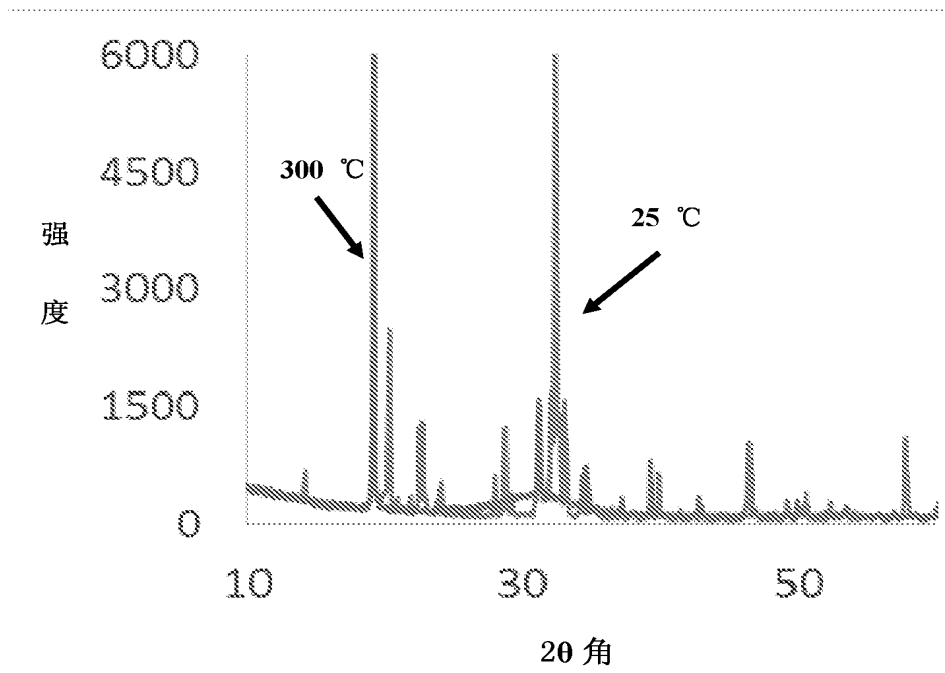


图 6

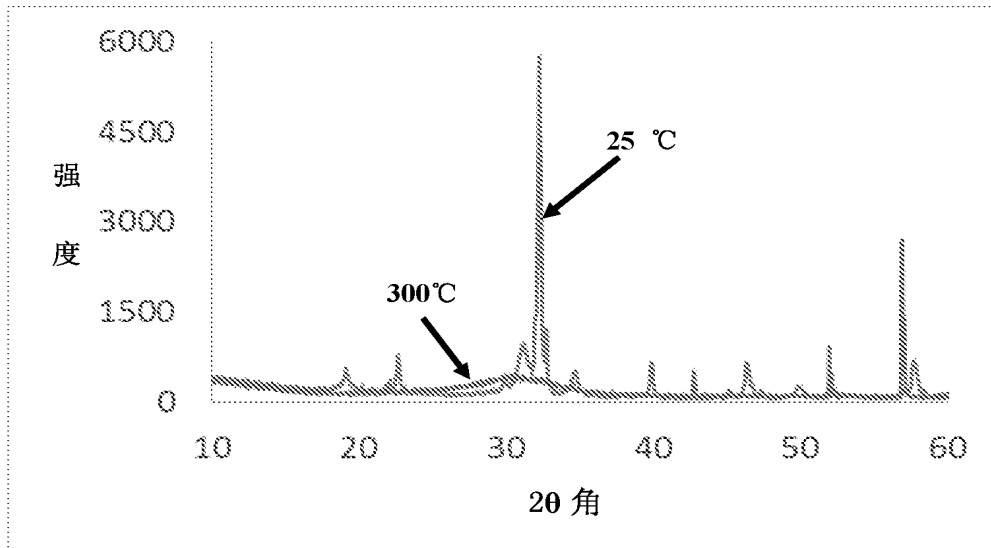


图 7

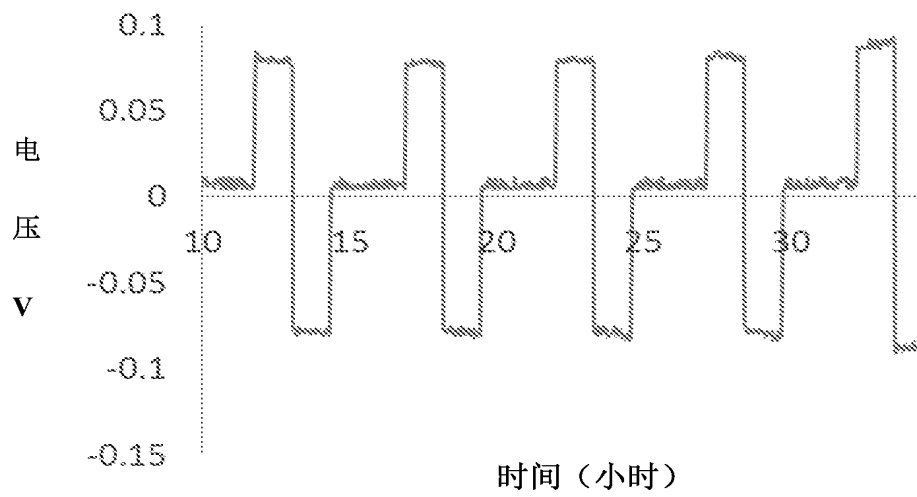


图 8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/125385

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M 10/0562(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
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)		
WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 电解质, 反钙钛矿, 干燥, 热处理, 加热, 球磨, 研磨, 玻璃化, electrolyte, antiperovskite, Li3OCl, Li3OBr, Li3ClO, Li3BrO, LiRAP, dry+, heat+, mill+, grind+, glass		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 106797052 A (THE BOARD OF REGENTS OF THE NEVADA SYSTEM OF HIGHER EDUCATION ON BEHALF OF THE UNIV OF NEVADA, LAS VEGAS) 31 May 2017 (2017-05-31) description, paragraphs 0019-0040	9, 13, 14
Y	CN 106797052 A (THE BOARD OF REGENTS OF THE NEVADA SYSTEM OF HIGHER EDUCATION ON BEHALF OF THE UNIV OF NEVADA, LAS VEGAS) 31 May 2017 (2017-05-31) description, paragraphs 0019-0040	1-8, 10-14
Y	CN 106663550 A (UNIVERSIDADE DO PORTO ET AL.) 10 May 2017 (2017-05-10) description, paragraphs 0012-0023, 0107-0109 and 0129-0134	1-8, 10-14
Y	US 2013202971 A1 (ZHAO, YUSHENG ET AL.) 08 August 2013 (2013-08-08) description, paragraphs 0006-0033	1-8, 10-14
Y	US 2017025705 A1 (SAMSUNG ELECTRONIC, CO., LTD. ET AL.) 26 January 2017 (2017-01-26) description, paragraphs 0004-0039	1-8, 10-14
<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	“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
“E”	earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“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
“O”	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family
“P”	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
13 March 2019		27 March 2019
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
State Intellectual Property Office of the P. R. China 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/CN2018/125385**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
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
CN	106663550	A	10 May 2017	WO	2015128834	A1	03 September 2015
				CA	2940598	A1	03 September 2015
				US	2016365602	A1	15 December 2016
				KR	20160142293	A	12 December 2016
				EP	3111503	A1	04 January 2017
				JP	2017513788	A	01 June 2017
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
US	2017025705	A1	26 January 2017	KR	20170012042	A	02 February 2017
				US	10177406	B2	08 January 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/125385

<p><b>A. 主题的分类</b> H01M 10/0562 (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>B. 检索领域</b></p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) 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)) WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI: 电解质, 反钙钛矿, 干燥, 热处理, 加热, 球磨, 研磨, 玻璃化, electrolyte, antiperovskite, Li3OCl, Li3OBr, Li3ClO, Li3BrO, LiRAP, dry+, heat+, mill+, grind+, glass</p>																				
<p><b>C. 相关文件</b></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>X</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) 说明书第0019-0040段</td> <td>9, 13, 14</td> </tr> <tr> <td>Y</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) 说明书第0019-0040段</td> <td>1-8, 10-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106663550 A (波尔图大学 等) 2017年 5月 10日 (2017 - 05 - 10) 说明书第0012-0023, 0107-0109, 0129-0134段</td> <td>1-8, 10-14</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0006-0033段</td> <td>1-8, 10-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2017025705 A1 (SAMSUNG ELECTRONIC, CO., LTD. 等) 2017年 1月 26日 (2017 - 01 - 26) 说明书第0004-0039段</td> <td>1-8, 10-14</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	X	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) 说明书第0019-0040段	9, 13, 14	Y	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) 说明书第0019-0040段	1-8, 10-14	Y	CN 106663550 A (波尔图大学 等) 2017年 5月 10日 (2017 - 05 - 10) 说明书第0012-0023, 0107-0109, 0129-0134段	1-8, 10-14	Y	US 2013202971 A1 (ZHAO, YUSHENG 等) 2013年 8月 8日 (2013 - 08 - 08) 说明书第0006-0033段	1-8, 10-14	Y	US 2017025705 A1 (SAMSUNG ELECTRONIC, CO., LTD. 等) 2017年 1月 26日 (2017 - 01 - 26) 说明书第0004-0039段	1-8, 10-14
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	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) 说明书第0019-0040段	9, 13, 14																		
Y	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) 说明书第0019-0040段	1-8, 10-14																		
Y	CN 106663550 A (波尔图大学 等) 2017年 5月 10日 (2017 - 05 - 10) 说明书第0012-0023, 0107-0109, 0129-0134段	1-8, 10-14																		
Y	US 2013202971 A1 (ZHAO, YUSHENG 等) 2013年 8月 8日 (2013 - 08 - 08) 说明书第0006-0033段	1-8, 10-14																		
Y	US 2017025705 A1 (SAMSUNG ELECTRONIC, CO., LTD. 等) 2017年 1月 26日 (2017 - 01 - 26) 说明书第0004-0039段	1-8, 10-14																		
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<p>* 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                      “&amp;” 同族专利的文件</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期 2019年 3月 13日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期 2019年 3月 27日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址 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</p>		<p>受权官员 杜凯 电话号码 86-(10)-53961277</p>																		



国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/125385

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	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
CN	106663550	A	2017年 5月 10日	WO 2015128834 A1	2015年 9月 3日
				CA 2940598 A1	2015年 9月 3日
				US 2016365602 A1	2016年 12月 15日
				KR 20160142293 A	2016年 12月 12日
				EP 3111503 A1	2017年 1月 4日
				JP 2017513788 A	2017年 6月 1日
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
US	2017025705	A1	2017年 1月 26日	KR 20170012042 A	2017年 2月 2日
				US 10177406 B2	2019年 1月 8日