



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201624497 A

(43) 公開日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：104135326 (22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 28 日

(51) Int. Cl. : *H01B1/02 (2006.01)* *H01M10/058 (2010.01)*  
*H01M10/056 (2010.01)* *H01M10/052 (2010.01)*

(30) 優先權：2014/12/22 日本 2014-258212

(71) 申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.  
 (JP)  
 日本  
 東北泰克諾亞奇股份有限公司 (日本) TOHOKU TECHNO ARCH CO., LTD. (JP)  
 日本

(72) 發明人：野上玄器 NOGAMI, GENKI (JP)；谷口貢 TANIGUCHI, MITSUGU (JP)；宇根本  
 篤 UNEMOTO, ATSUSHI (JP)；松尾元彰 MATSUO, MOTOAKI (JP)；折茂慎一  
 ORIMO, SHINICHI (JP)

(74) 代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：8 共 29 頁

(54) 名稱

離子傳導體及其製造方法

(57) 摘要

依本發明之一實施形態，提供一種離子傳導體，含有鋰(Li)、硼氫根(BH<sub>4</sub><sup>-</sup>)、磷(P)、與硫(S)，於 X 射線繞射(CuK $\alpha$ ： $\lambda = 1.5405$  埃)中，至少於  $2\theta = 14.4 \pm 1.0 \text{deg}$ 、 $15.0 \pm 1.0 \text{deg}$ 、 $24.9 \pm 1.0 \text{deg}$ 、 $29.2 \pm 1.5 \text{deg}$ 、 $30.3 \pm 1.5 \text{deg}$ 、 $51.1 \pm 2.5 \text{deg}$  及  $53.5 \pm 2.5 \text{deg}$  有繞射峰部。

201624497

專利案號: 104135326



201624497

## 【發明摘要】

申請日: 104.10.28

IPC分類: H01B 1/02 (2006.01)

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

【中文發明名稱】 離子傳導體及其製造方法

### 【中文】

依本發明之一實施形態，提供：一種離子傳導體，含有鋰(Li)、硼氫根(BH<sub>4</sub>)、磷(P)、與硫(S)，於X射線繞射(CuK $\alpha$ ： $\lambda$ =1.5405埃)中，至少於 $2\theta=14.4\pm 1.0\text{deg}$ 、 $15.0\pm 1.0\text{deg}$ 、 $24.9\pm 1.0\text{deg}$ 、 $29.2\pm 1.5\text{deg}$ 、 $30.3\pm 1.5\text{deg}$ 、 $51.1\pm 2.5\text{deg}$ 及 $53.5\pm 2.5\text{deg}$ 有繞射峰部。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

# 【發明說明書】

【中文發明名稱】 離子傳導體及其製造方法

## 【技術領域】

### 【0001】

本發明關於離子傳導體及其製造方法。

## 【先前技術】

### 【0002】

近年，在行動資訊終端機、行動電子設備、電動車、油電混合車、以及定置型蓄電系統等用途上，對於鋰離子二次電池的需要正在增加。然而，現狀之鋰離子二次電池使用可燃性之有機溶劑作為電解液，必須有堅固的外裝以避免有機溶劑外漏。又，可攜式電腦等，必須採取防備萬一電解液漏出時之風險的結構等，亦出現對於機器結構的限制。

### 【0003】

再者，其用途廣及汽車、飛機等移動體，對於定置型之鋰離子二次電池要求大的容量。如此狀況下，傾向比以往更重視安全性，並傾力於不使用有機溶劑等有害物質的全固體鋰離子二次電池之開發。

### 【0004】

已有人探討使用氧化物、磷酸化合物、有機高分子、硫化物等作為全固體鋰離子二次電池之固體電解質。

### 【0005】

然而，氧化物或磷酸化合物有其粒子堅硬的特性。因此，使用該等材料形成固體電解質層，一般須600°C以上的高溫燒結，費時費工。再者，使用氧化物

或磷酸化合物作為固體電解質層之材料時，亦有與電極活性物質間的界面電阻增大之缺點。有機高分子，有室溫下的鋰離子傳導度低，溫度下降時傳導性會急遽降低之缺點。

#### 【0006】

關於新的鋰離子傳導性固體電解質，2007年已有 $\text{LiBH}_4$ 之高溫相具有高的鋰離子傳導性之報導(非專利文獻1)。 $\text{LiBH}_4$ 之密度小，用其作為固體電解質時可製作輕量電池。又， $\text{LiBH}_4$ 即使在高溫(例如，約 $200^\circ\text{C}$ )仍為安定，因此亦可製作耐熱性之電池。

#### 【0007】

但， $\text{LiBH}_4$ 在未達係相轉移溫度的 $115^\circ\text{C}$ ，有鋰離子傳導度大幅降低之問題。因此，為了獲得即使在未達係相轉移溫度的 $115^\circ\text{C}$ 仍具有高的鋰離子傳導性的固體電解質，已有人提案組合 $\text{LiBH}_4$ 與鹼金屬化合物而得之固體電解質。例如，2009年已有藉由對 $\text{LiBH}_4$ 添加Li而形成的固溶體即使在室溫仍可保持高溫相之報導(非專利文獻2及專利文獻1)。

#### 【0008】

另一提高鋰離子傳導性的方法，已有人提案將藉由混合係硫化物固體電解質的 $0.75\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{P}_2\text{S}_5$ 與 $\text{LiBH}_4$ 並進行機械研磨處理而得之玻璃作為固體電解質使用(非專利文獻3)。此玻璃固體電解質在室溫下的鋰離子傳導度高達 $1.6 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ ，但由於以硫化物固體電解質為主成分故密度高，有在形成固體電解質層時重量變重之缺點。又，使用如此之固體電解質層並製作成全固體電池時，亦有集電器或電極層(以下，亦將正極層與負極層一併稱為電極層)與固體電解質層之間之界面電阻變高之問題。

#### 【先前技術文獻】

[專利文獻]

**【0009】**

[專利文獻1] 日本專利第5187703號公報

[非專利文獻]

**【0010】**

[非專利文獻1] Applied Physics Letters(2007) 91、p.224103

[非專利文獻2] JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY(2009)、131、p.894-895

[非專利文獻3] Journal of Power Sources(2013)、244、p.707-710

**【發明內容】**

[發明所欲解決之課題]

**【0011】**

本發明之目的係提供離子傳導性、機械強度等各種特性優異之離子傳導體及其製造方法。

**【0012】**

本發明，例如以下。

[1] 一種離子傳導體，含有鋰(Li)、硼氫根(BH<sub>4</sub><sup>-</sup>)、磷(P)、與硫(S)，於X射線繞射(CuK $\alpha$ : $\lambda$ =1.5405埃)中，至少於 $2\theta=14.4\pm 1.0\text{deg}$ 、 $15.0\pm 1.0\text{deg}$ 、 $24.9\pm 1.0\text{deg}$ 、 $29.2\pm 1.5\text{deg}$ 、 $30.3\pm 1.5\text{deg}$ 、 $51.1\pm 2.5\text{deg}$ 及 $53.5\pm 2.5\text{deg}$ 有繞射峰部。

[1-1] 一種離子傳導體，含有鋰(Li)、硼氫根(BH<sub>4</sub><sup>-</sup>)、磷(P)、與硫(S)，於X射線繞射(CuK  $\alpha$ : $\lambda$ =1.5405埃)中，至少於 $2\theta=14.4\pm 1.0\text{deg}$ 、 $15.0\pm 1.0\text{deg}$ 、 $24.9\pm 1.0\text{deg}$ 、 $29.2\pm 1.5\text{deg}$ 、 $30.3\pm 1.5\text{deg}$ 、 $38.7\pm 1.5\text{deg}$ 、 $43.9\pm 2.0\text{deg}$ 、 $46.6\pm 2.0\text{deg}$ 、 $51.1\pm 2.5\text{deg}$ 、 $53.5\pm 2.5\text{deg}$ 及 $60.6\pm 3.0\text{deg}$ 有繞射峰部。

[1-2] 如[1]或[1-1]之離子傳導體，其中，鋰/離子傳導體/鋰之對稱電池單元所致之鋰/離子傳導體之界面電阻值為 $0.5\Omega\text{cm}^2$ 以下。

[1-3] 如[1]至[1-2]中任一項之離子傳導體，其中，將該離子傳導體供給單軸成形(240MPa)，成形為厚1mm、 $\phi$  8mm之圓盤時的壓壞強度為1.5kgf以上，尤其為1.5~2.2kgf。

[2] 一種離子傳導體之製造方法，包括以下步驟：

將  $\text{LiBH}_4$  與  $\text{P}_2\text{S}_5$  以  $\text{LiBH}_4 : \text{P}_2\text{S}_5 = x : (1-x)$  [式中， $x =$  大於 0.85 且小於等於 0.98] 之莫耳比混合而獲得混合物；

將該混合物進行加熱處理；

該離子傳導體含有鋰(Li)、硼氫根( $\text{BH}_4^-$ )、磷(P)、與硫(S)，且於X射線繞射( $\text{CuK}\alpha : \lambda = 1.5405\text{埃}$ )中，至少於 $2\theta = 14.4 \pm 1.0\text{deg}$ 、 $15.0 \pm 1.0\text{deg}$ 、 $24.9 \pm 1.0\text{deg}$ 、 $29.2 \pm 1.5\text{deg}$ 、 $30.3 \pm 1.5\text{deg}$ 、 $51.1 \pm 2.5\text{deg}$  及  $53.5 \pm 2.5\text{deg}$  具有繞射峰部。

[2-1] 一種離子傳導體之製造方法，包括以下步驟：

將  $\text{LiBH}_4$  與  $\text{P}_2\text{S}_5$  以  $\text{LiBH}_4 : \text{P}_2\text{S}_5 = x : (1-x)$  [式中， $x =$  大於 0.85 且小於等於 0.98] 之莫耳比混合而獲得混合物；

將該混合物進行加熱處理；

該離子傳導體含有鋰(Li)、硼氫根( $\text{BH}_4^-$ )、磷(P)、與硫(S)，且於X射線繞射( $\text{CuK}\alpha : \lambda = 1.5405\text{埃}$ )中，至少於 $2\theta = 14.4 \pm 1.0\text{deg}$ 、 $15.0 \pm 1.0\text{deg}$ 、 $24.9 \pm 1.0\text{deg}$ 、 $29.2 \pm 1.5\text{deg}$ 、 $30.3 \pm 1.5\text{deg}$ 、 $38.7 \pm 1.5\text{deg}$ 、 $43.9 \pm 2.0\text{deg}$ 、 $46.6 \pm 2.0\text{deg}$ 、 $51.1 \pm 2.5\text{deg}$ 、 $53.5 \pm 2.5\text{deg}$  及  $60.6 \pm 3.0\text{deg}$  具有繞射峰部。

[3] 如[2]或[2-1]之離子傳導體之製造方法，其中，該加熱處理之溫度為 $50^\circ\text{C}$  ~  $300^\circ\text{C}$ 。

[4] 如[3]之離子傳導體之製造方法，其中，該加熱處理之溫度為 $60^\circ\text{C}$  ~  $200^\circ\text{C}$ 。

[5] 如[2]至[4]中任一項之離子傳導體之製造方法，其中，該混合係於鈍性氣體環境下進行。

[5-1] 一種離子傳導體，係利用如[2]至[5]中任一項之離子傳導體之製造方法製造而得。

[6] 一種全固體電池用固體電解質，包含如[1]至[1-3]及[5-1]中任一項之離子傳導體。

[7] 一種全固體電池，使用了如[6]之全固體電池用固體電解質。

[發明之效果]

**【0013】**

依本發明，能提供離子傳導性等各種特性優異之離子傳導體及其製造方法。

**【圖式簡單說明】**

**【0014】**

**【圖1】** 顯示在實施例1~4及比較例1~4獲得之離子傳導體之X射線繞射圖案的圖。

**【圖2】** (a)~(b)顯示在實施例1獲得之離子傳導體之拉曼分光測定結果的圖。

**【圖3】** 顯示在實施例1~4及比較例1~3獲得之離子傳導體之離子傳導度的圖。

**【圖4】** 顯示在比較例4及5獲得之離子傳導體之離子傳導度的圖。

**【圖5】** 顯示離子傳導體製造時 $\text{LiBH}_4$ 及 $\text{P}_2\text{S}_5$ 之添加莫耳比與離子傳導度之關係的圖。

**【圖6】** 顯示在實施例1獲得之離子傳導體之循環伏特安培法(cyclic voltammetry)測定結果的圖。

【圖7】針對使用在實施例1獲得之離子傳導體製作而成的全固體電池顯示其充放電描繪的圖(充放電試驗1)。

【圖8】針對使用在實施例1獲得之離子傳導體製作而成的全固體電池顯示其充放電描繪的圖(充放電試驗2)。

### 【實施方式】

#### 【0015】

以下，說明本發明之實施形態。又，以下說明之材料、構成等並不限定本發明，可在不脫離本發明要旨之範圍內進行各種改變。

#### 【0016】

##### 1.離子傳導體

依本發明之一實施形態，提供一種離子傳導體，其含有鋰(Li)、硼氫根( $\text{BH}_4^-$ )、磷(P)、與硫(S)，且於X射線繞射( $\text{CuK } \alpha : \lambda = 1.5405 \text{ 埃}$ )中，至少於 $2\theta = 14.4 \pm 1.0 \text{ deg}$ 、 $15.0 \pm 1.0 \text{ deg}$ 、 $24.9 \pm 1.0 \text{ deg}$ 、 $29.2 \pm 1.5 \text{ deg}$ 、 $30.3 \pm 1.5 \text{ deg}$ 、 $51.1 \pm 2.5 \text{ deg}$ 及 $53.5 \pm 2.5 \text{ deg}$ 具有繞射峰部。

較佳為實施形態之離子傳導體更於 $2\theta = 38.7 \pm 1.5 \text{ deg}$ 、 $43.9 \pm 2.0 \text{ deg}$ 、 $46.6 \pm 2.0 \text{ deg}$ 及 $60.6 \pm 3.0 \text{ deg}$ 中之任一個以上具有繞射峰部。

#### 【0017】

具有如上述之X射線繞射峰部的實施形態之離子傳導體具有優異之離子傳導性。過去並未有人觀測到具有如上述之X射線繞射峰部的結晶，上述離子傳導體具有新穎之結晶結構。如上述， $\text{LiBH}_4$ 在未達係相轉移溫度的 $115^\circ\text{C}$ ，有鋰離子傳導度大幅降低之問題。然而，實施形態之離子傳導體並未發生此般鋰離子傳導度降低之情形，能在寬廣之溫度範圍獲得優異之離子傳導性。而且，亦具有離子傳導度不易因溫度而變動(亦即，在低溫區域與高溫區域之離子傳導度之

差異小)之特性。再者，由於實施形態之離子傳導體為結晶，故在相較於玻璃其機械性及耐熱性更為強固之觀點上亦優異。

#### 【0018】

製造方法如後述，實施形態之離子傳導體中作為原料之 $\text{LiBH}_4$ 之含有比例高。 $\text{LiBH}_4$ 相較於硫化物固體電解質(例如，非專利文獻3記載之 $0.75\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{P}_2\text{S}_5$ )、氧化物固體電解質更為柔軟。因此，含有多量 $\text{LiBH}_4$ 的實施形態之離子傳導體，能以冷壓製成形為電極層及固體電解質層。而且，以此方式成形的電極層及固體電解質層，相較於含有多量硫化物固體電解質或氧化物固體電解質之情形，強度更優異。因此，可藉由使用實施形態之離子傳導體以製作成形性佳、不易破裂(不易產生裂痕)的電極層及固體電解質層。又，由於實施形態之離子傳導體之密度低，故能製作較輕的電極層及固體電解質層。藉此可減輕電池全體之重量，故較佳。再者，將實施形態之離子傳導體使用在固體電解質層時，可降低與電極層間之界面電阻。

#### 【0019】

具體而言，將實施形態之離子傳導體使用在固體電解質層時，鋰/離子傳導體/鋰之對稱電池單元所致之鋰/離子傳導體之界面電阻值為 $0.5\Omega\text{cm}^2$ 以下，較佳為 $0.3\Omega\text{cm}^2$ 以下，更佳為 $0.2\Omega\text{cm}^2$ 以下。

#### 【0020】

實施形態之離子傳導體，較佳為至少於 $2\theta=14.4\pm 0.8\text{deg}$ 、 $15.0\pm 0.8\text{deg}$ 、 $24.9\pm 0.8\text{deg}$ 、 $29.2\pm 1.2\text{deg}$ 、 $30.3\pm 1.2\text{deg}$ 、 $51.1\pm 2.0\text{deg}$ 及 $53.5\pm 2.0\text{deg}$ 具有X射線繞射峰部，更佳為至少於 $2\theta=14.4\pm 0.5\text{deg}$ 、 $15.0\pm 0.5\text{deg}$ 、 $24.9\pm 0.5\text{deg}$ 、 $29.2\pm 0.8\text{deg}$ 、 $30.3\pm 0.8\text{deg}$ 、 $51.1\pm 1.3\text{deg}$ 及 $53.5\pm 1.3\text{deg}$ 具有X射線繞射峰部，特佳為至少於 $2\theta=14.4\pm 0.3\text{deg}$ 、 $15.0\pm 0.3\text{deg}$ 、 $24.9\pm 0.3\text{deg}$ 、 $29.2\pm 0.5\text{deg}$ 、 $30.3\pm 0.5\text{deg}$ 、 $51.1\pm 0.8\text{deg}$ 及 $53.5\pm 0.8\text{deg}$ 具有X射線繞射峰部。

第7頁，共20頁(發明說明書)

## 【0021】

除上述峰部以外，離子傳導體較佳係更於 $2\theta=38.7\pm 1.2\text{deg}$ 、 $43.9\pm 1.6\text{deg}$ 、 $46.6\pm 1.6\text{deg}$ 、 $60.6\pm 2.4\text{deg}$ 及 $65.8\pm 2.4\text{deg}$ 中之1個以上的角度具有X射線繞射峰部，更佳係更於 $2\theta=38.7\pm 0.8\text{deg}$ 、 $43.9\pm 1.0\text{deg}$ 、 $46.6\pm 1.0\text{deg}$ 、 $60.6\pm 1.5\text{deg}$ 及 $65.8\pm 1.5\text{deg}$ 中之1個以上之角度具有X射線繞射峰部，特佳係更於 $2\theta=38.7\pm 0.5\text{deg}$ 、 $43.9\pm 0.6\text{deg}$ 、 $46.6\pm 0.6\text{deg}$ 、 $60.6\pm 0.9\text{deg}$ 及 $65.8\pm 0.9\text{deg}$ 中之1個以上之角度具有X射線繞射峰部。

## 【0022】

較佳之實施形態，離子傳導體較佳係至少於 $2\theta=14.4\pm 0.8\text{deg}$ 、 $15.0\pm 0.8\text{deg}$ 、 $24.9\pm 0.8\text{deg}$ 、 $29.2\pm 1.2\text{deg}$ 、 $30.3\pm 1.2\text{deg}$ 、 $38.7\pm 1.2\text{deg}$ 、 $43.9\pm 1.6\text{deg}$ 、 $46.6\pm 1.6\text{deg}$ 、 $51.1\pm 2.0\text{deg}$ 、 $53.5\pm 2.0\text{deg}$ 、 $60.6\pm 2.4\text{deg}$ 及 $65.8\pm 2.4\text{deg}$ 具有X射線繞射峰部，更佳係至少於 $2\theta=14.4\pm 0.5\text{deg}$ 、 $15.0\pm 0.5\text{deg}$ 、 $24.9\pm 0.5\text{deg}$ 、 $29.2\pm 0.8\text{deg}$ 、 $30.3\pm 0.8\text{deg}$ 、 $38.7\pm 0.8\text{deg}$ 、 $43.9\pm 1.0\text{deg}$ 、 $46.6\pm 1.0\text{deg}$ 、 $51.1\pm 1.3\text{deg}$ 、 $53.5\pm 1.3\text{deg}$ 、 $60.6\pm 1.5\text{deg}$ 及 $65.8\pm 1.5\text{deg}$ 具有X射線繞射峰部，特佳係至少於 $2\theta=14.4\pm 0.3\text{deg}$ 、 $15.0\pm 0.3\text{deg}$ 、 $24.9\pm 0.3\text{deg}$ 、 $29.2\pm 0.5\text{deg}$ 、 $30.3\pm 0.5\text{deg}$ 、 $38.7\pm 0.5\text{deg}$ 、 $43.9\pm 0.6\text{deg}$ 、 $46.6\pm 0.6\text{deg}$ 、 $51.1\pm 0.8\text{deg}$ 、 $53.5\pm 0.8\text{deg}$ 、 $60.6\pm 0.9\text{deg}$ 及 $65.8\pm 0.9\text{deg}$ 具有X射線繞射峰部。

又，實施形態之離子傳導體即使含有上述以外之X射線繞射峰部，仍可獲得所希望之效果。

## 【0023】

實施形態之離子傳導體含有鋰(Li)、硼氫根( $\text{BH}_4$ )、磷(P)、與硫(S)作為主要成分，但亦可含有該等以外之成分。其他成分，例如可舉例氧(O)、氮(N)、氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)、矽(Si)、鍺(Ge)等。

## 【0024】

又，針對實施形態之離子傳導體進行拉曼分光測定時，於 $2300\text{cm}^{-1}$ 附近檢測出來自硼氫根( $\text{BH}_4$ )之大的峰部。同時，於 $500\sim 350\text{cm}^{-1}$ 之範圍，於 $453\pm 10\text{cm}^{-1}$ 、 $428\pm 10\text{cm}^{-1}$ 及 $400\pm 10\text{cm}^{-1}$ 檢測出3根特徵峰部。

#### 【0025】

##### 2.離子傳導體之製造方法

依一實施形態，本發明之離子傳導體之製造方法包括以下步驟：a)將 $\text{LiBH}_4$ 與 $\text{P}_2\text{S}_5$ 以 $\text{LiBH}_4:\text{P}_2\text{S}_5=x:(1-x)$ [式中， $x$ =大於0.85且小於等於0.98]之莫耳比混合而獲得混合物，b)將該混合物進行加熱處理。離子傳導體之製造方法，只要能獲得所希望之X射線繞射峰部，不限於此方法。例如，原料不限定於 $\text{LiBH}_4$ 及 $\text{P}_2\text{S}_5$ ，亦能以含有離子傳導體之主要成分(亦即 $\text{Li}$ 、 $\text{BH}_4^-$ 、 $\text{P}$ 及 $\text{S}$ )之方式將上述原料替換成其他原料並以同樣方式製造。

#### 【0026】

$\text{LiBH}_4$ 可使用一般市售者。又，其純度較佳為80%以上，更佳為90%以上。這是因為使用純度為上述範圍的化合物時易獲得所希望之結晶。 $\text{P}_2\text{S}_5$ 可使用一般市售者。 $\text{P}_2\text{S}_5$ 之純度較佳為95%以上，更佳為97%以上。又，亦可使用莫耳比相當於 $\text{P}_2\text{S}_5$ 的磷(P)及硫(S)以替代 $\text{P}_2\text{S}_5$ 。此時之磷(P)及硫(S)為一般市售者即可，不特別限制。

#### 【0027】

$\text{LiBH}_4$ 與 $\text{P}_2\text{S}_5$ 之混合比，以莫耳比計係 $\text{LiBH}_4:\text{P}_2\text{S}_5=x:(1-x)$ ， $x$ 為大於0.85且小於等於0.98。如上述，可藉由含有多量之 $\text{LiBH}_4$ 作為原料，以獲得能製作成形性佳、不易破裂的電極層及固體電解質層的離子傳導體。 $x$ 較佳為0.875~0.975，更佳為0.88~0.95，再更佳為0.88~0.92。因試藥之純度或製備時之雜質混入， $\text{LiBH}_4$ 與 $\text{P}_2\text{S}_5$ 之最佳混合比可能產生若干幅度。

#### 【0028】

LiBH<sub>4</sub>與P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>之混合，宜在鈍性氣體環境下進行。鈍性氣體，例如可舉例氮氣、氦氣、氬氣，較佳為氬氣。鈍性氣體中之水分及氧之濃度宜保持為低，較佳係鈍性氣體中之水分及氧之濃度為低於1ppm。

#### 【0029】

混合之方法不特別限定，可舉例使用搗潰機、球磨機、行星式球磨機、珠磨機、自公轉混合機、高速攪拌型之混合裝置、滾動混合機等的方法。其中，又以粉碎力及混合力優異之行星球磨機更佳。混合宜以乾式進行，但亦可在具有耐還原性的溶劑下實施。使用溶劑時，非質子性之非水溶劑較佳，更具體而言，可舉例四氫呋喃、二乙醚等醚系溶劑、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等。

#### 【0030】

混合時間因混合方法而異，例如使用行星球磨機時，為0.5~24小時，較佳為2~20小時。

#### 【0031】

可藉由將以上述方式獲得之混合物進一步予以加熱處理以進行結晶化，從而獲得實施形態之離子傳導體。加熱溫度通常為50~300°C之範圍，較佳為60~200°C之範圍，特佳為80~小於180°C。溫度比上述範圍低時，結晶化不易發生，另一方面，溫度比上述範圍高時，有離子傳導體分解、或結晶變質之疑慮。又，由於金屬鋰之熔點為180°C，故能在比金屬鋰之熔點低的溫度結晶化，表示能在將負極之金屬鋰貼附於固體電解質之狀態下以加熱處理進行結晶化，在製作全固體電池時會成為優勢。實施形態之離子傳導體即使在50°C以上且小於180°C之較低溫度亦能獲得，因此從製造容易性之觀點亦較佳。

#### 【0032】

雖然加熱時間會因與加熱溫度之關係而有些許變化，但通常可在0.1~12小時之範圍充分結晶化。加熱時間，較佳為0.3~6小時，更佳為0.5~4小時。於高溫度進行長時間加熱，離子傳導體恐變質，故不理想。

#### 【0033】

依本發明之另一實施形態，可提供利用上述製造方法製造而得的離子傳導體。

#### 【0034】

### 3.全固體電池

實施形態之離子傳導體能作為全固體電池用之固體電解質使用。因此，依本發明之一實施形態，可提供含有上述離子傳導體的全固體電池用固體電解質。又，依本發明之另一實施形態，可提供使用了上述全固體電池用固體電解質的全固體電池。

#### 【0035】

本說明書中，所謂全固體電池為鋰離子擔負導電任務的全固體電池，尤其為全固體鋰離子二次電池。全固體電池具有在正極層與負極層之間配置固體電解質層而成之結構。實施形態之離子傳導體可作為固體電解質而被包含於正極層、負極層及固體電解質層中之任1層以上。當使用於電極層時，使用於正極層會比使用於負極層更佳。這是因為正極層較不易發生副反應。當正極層或負極層含有實施形態之離子傳導體時，將離子傳導體與公知之鋰離子二次電池用正極活性物質或負極活性物質組合使用。由於使用活性物質與固體電解質混合而成的基體型(bulk type)作為正極層時每一單電池之容量會變大，故較佳。

#### 【0036】

全固體電池可藉由將上述各層成形並予以疊層以製作，各層之成形方法及疊層方法不特別限定。例如有以下方法：將使固體電解質及/或電極活性物質分散

於溶劑並作成泥漿狀後以刮刀塗佈、旋轉塗佈等加以塗佈，並予以壓延，藉此製膜的方法；利用真空蒸鍍法、離子佈植法、濺鍍法、雷射消融(laser ablation)法等進行成膜及疊層的氣相法；以熱壓製或不提高溫度的冷壓製將粉末成形，並將其疊層的壓製法等。由於實施形態之離子傳導體較柔軟，故利用壓製進行成形及疊層從而製作電池係特別理想。又，正極層亦能利用溶膠凝膠法成膜。

### 【0037】

利用壓製將各層一體成形時，此時之壓力宜為50~800MPa，較佳為114~500MPa。由於可藉由在上述範圍之壓力下進行壓製從而獲得粒子間之空隙少、密合性良好的層，故從離子傳導性之觀點係較佳。過度地提高壓力，會變得必須使用昂貴材質的加壓裝置或成形容器，且該等之耐用壽命會縮短，故並不實用。

### 【實施例】

### 【0038】

以下，以實施例詳細說明本發明，但本發明之內容不限於此。

### 【0039】

#### <離子傳導體之製備>

#### (實施例1)

於氬氣環境下之手套箱內，以成為 $\text{LiBH}_4:\text{P}_2\text{S}_5=0.90:0.10$ 之莫耳比[令 $\text{LiBH}_4:\text{P}_2\text{S}_5=x:(1-x)$ 時， $x=0.90$ ]之方式量取 $\text{LiBH}_4$ (Sigma Aldrich公司製，純度 $\geq 95\%$ )與 $\text{P}_2\text{S}_5$ (Sigma Aldrich公司製，純度:99%)，並以瑪瑙研鉢加以混合。其次，將獲得之混合物投入45mL之SUJ-2製鍋，再投入SUJ-2製球( $\phi 7\text{mm}$ 、20個)，將鍋完全密閉。將此鍋安裝於行星式球磨機(Fritsch製P7)，以轉速400rpm進行機械研磨2小時。之後，於Ar密閉環境下於 $150^\circ\text{C}$ 實施加熱處理2小時，藉此獲得離子傳導體( $0.90\text{LiBH}_4-0.10\text{P}_2\text{S}_5$ )。

**【0040】**

(實施例2~4)

變更 $\text{LiBH}_4$ 與 $\text{P}_2\text{S}_5$ 之混合比，除此以外，以與實施例1同樣方式製造離子傳導體。當令 $\text{LiBH}_4$ 與 $\text{P}_2\text{S}_5$ 之莫耳比為 $\text{LiBH}_4:\text{P}_2\text{S}_5=x:(1-x)$ 時，令 $x=0.975$ (實施例2)、 $x=0.95$ (實施例3)及 $x=0.875$ (實施例4)。

**【0041】**

(比較例1~3)

變更 $\text{LiBH}_4$ 與 $\text{P}_2\text{S}_5$ 之混合比，除此以外，以與實施例1同樣方式製造離子傳導體。令 $\text{LiBH}_4$ 與 $\text{P}_2\text{S}_5$ 之莫耳比為 $\text{LiBH}_4:\text{P}_2\text{S}_5=x:(1-x)$ 時，設 $x=0.85$ (比較例1)、 $x=0.80$ (比較例2)及 $x=0.67$ (比較例3)。

**【0042】**

(比較例4)

於氬氣環境下之手套箱內，量取 $\text{LiBH}_4$ (Sigma Aldrich公司製，純度 $\geq 95\%$ )，以瑪瑙研鉢加以粉碎，獲得離子傳導體( $\text{LiBH}_4$ )。

**【0043】**

(比較例5)

於氬氣環境下之手套箱內，以成為 $\text{LiBH}_4:\text{LiI}=0.75:0.25$ 之莫耳比之方式量取 $\text{LiBH}_4$ (Sigma Aldrich公司製，純度 $\geq 95\%$ )與 $\text{LiI}$ (Sigma Aldrich公司製，純度 $99.999\%$ )，並以瑪瑙研鉢加以混合。其次，將獲得之混合物投入45mL之SUJ-2製鍋，再投入SUJ-2製球( $\phi 7\text{mm}$ 、20個)，將鍋完全密閉。將此鍋安裝於行星式球磨機(Fritsch製P7)，以轉速400rpm進行機械研磨5小時，獲得離子傳導體( $0.75\text{LiBH}_4-0.25\text{LiI}$ )。

**【0044】**

(比較例6)

於氬氣環境下之手套箱內，以成爲 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=0.75:0.25$ 之莫耳比之方式量取 $\text{Li}_2\text{S}$ (Sigma Aldrich公司製)與 $\text{P}_2\text{S}_5$ (Sigma Aldrich公司製)，並以瑪瑙研鉢加以混合。其次，將獲得之混合物投入45mL之氧化鋯製鍋，再投入氧化鋯製球( $\phi 5\text{mm}$ 、62g)，將鍋完全密閉。將此鍋安裝於行星式球磨機(Fritsch製P7)，以轉速510rpm進行機械研磨45小時，獲得離子傳導體( $0.75\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{P}_2\text{S}_5$ )。

再者，於氬氣環境下之手套箱內 將 $\text{LiBH}_4$ (Sigma Aldrich公司製 純度 $\geq 95\%$ )與上述獲得之 $0.75\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{P}_2\text{S}_5$ 以成爲 $\text{LiBH}_4:(0.75\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{P}_2\text{S}_5)=0.33:0.67$ 之莫耳比之方式以瑪瑙研鉢加以混合。其次，將獲得之混合物投入45mL之氧化鋯製鍋，再投入氧化鋯製球( $\phi 5\text{mm}$ 、62g)，將鍋完全密閉。將此鍋安裝於行星式球磨機(Fritsch 製 P7)，以轉速 510rpm 進行機械研磨 15 小時，獲得離子傳導體 [ $0.33\text{LiBH}_4-0.67(0.75\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ ]。在此獲得之離子傳導體並非結晶，係玻璃。

#### 【0045】

##### <X射線繞射測定>

針對在實施例1~4及比較例1~4獲得之離子傳導體之粉末，於Ar環境下、室溫下實施X射線繞射測定(PANalytical公司製X 'pert Pro,  $\text{CuK}\alpha$ :  $\lambda = 1.5405$ 埃)。將獲得之繞射峰部顯示於圖1。圖1中，爲了比較，亦顯示 $\text{P}_2\text{S}_5$ 之繞射峰部。

實施例1~4，至少於 $2\theta=14.4\text{deg}$ 、 $15.0\text{deg}$ 、 $24.9\text{deg}$ 、 $29.2\text{deg}$ 、 $30.3\text{deg}$ 、 $38.7\text{deg}$ 、 $43.9\text{deg}$ 、 $46.6\text{deg}$ 、 $51.1\text{deg}$ 、 $53.5\text{deg}$ 、 $60.6\text{deg}$ 、 $65.8\text{deg}$ 觀測到繞射峰部。

在實施例3( $x=0.95$ )及實施例2( $x=0.975$ )中，得知亦存在 $\text{LiBH}_4$ 之峰部。實施例1( $x=0.90$ )， $\text{LiBH}_4$ 之峰部消失，可知獲得大致單相之圖案。比較例1~3( $x=0.85$ 以下)，幾乎無法確認峰部，可說未發生結晶化。又，針對比較例6也同樣測定了X射線繞射峰部，結果幾乎無法確認峰部。因此，可說比較例6亦未發生結晶化。

#### 【0046】

##### <拉曼分光測定>

針對在實施例1獲得之離子傳導體之粉末，於室溫下實施拉曼分光測定(ThermoFisherSCIENTIFIC公司製NICOLET ALMEGA， $\lambda=532\text{nm}$ )。將該結果顯示於圖2(a)。又，圖2(b)為將圖2(a)之 $500\sim 300\text{cm}^{-1}$ 之部分擴大而得之圖。圖2中，爲了比較，亦顯示 $\text{P}_2\text{S}_5$ 及 $\text{LiBH}_4$ 之測定結果。如圖2(a)所示，實施例1獲得之離子傳導體，於 $2300\text{cm}^{-1}$ 附近檢測出來自硼氫根( $\text{BH}_4^-$ )的大的峰部。又，如圖2(b)所示，於 $453\text{cm}^{-1}$ 、 $428\text{cm}^{-1}$ 及 $400\text{cm}^{-1}$ 檢測出3根特徵峰部。

#### 【0047】

##### <離子傳導度測定>

將在實施例1~4及比較例1~5獲得之離子傳導體供給單軸成形(240MPa)，獲得厚約1mm、 $\phi$  8mm之圓盤。在室溫至 $150^\circ\text{C}$ 之溫度範圍，以 $10^\circ\text{C}$ 間隔以利用了鋰電極的二端子法進行交流阻抗測定(HIOKI 3532-80，chemical impedance meter)，並計算出離子傳導度。設測定頻率範圍爲4Hz~1MHz、振幅爲100mV。

#### 【0048】

將實施例1~4及比較例1~3之離子傳導體之離子傳導度測定結果顯示於圖3，將比較例4及5之離子傳導體之離子傳導度測定結果顯示於圖4。混合 $\text{LiBH}_4$ 與 $\text{P}_2\text{S}_5$ 從而製造而成的實施例1~4及比較例1~3之離子傳導體，並未發生在 $\text{LiBH}_4$ (比較例4)觀察到的溫度低於 $115^\circ\text{C}$ 時的急遽的離子傳導度下降。又，如實施例1~4存在著特徵的X射線繞射峰部的離子傳導體，在所測定之全部溫度下，展現較 $0.75\text{LiBH}_4\text{-}0.25\text{LiI}$ (比較例5)更高的離子傳導度。

再者，將實施例1之離子傳導體與比較例6之離子傳導體進行比較時，得知實施例1之離子傳導體尤其在低溫區域可獲得優異之離子傳導度。

#### 【0049】

##### <界面電阻之測定>

將在實施例1及比較例6獲得之離子傳導體供給單軸成形(240MPa)，獲得厚約1mm、 $\phi$  8mm之圓盤。於25°C條件下，以利用了鋰電極的二端子法進行交流阻抗測定(Solartron公司製SI 1260，資料處理:ZView2)，並計算出界面電阻。設定測定頻率範圍為0.1Hz~1MHz、振幅為50mV。

### 【0050】

將實施例1及比較例6之離子傳導體之界面電阻表示於表1。就實施例1而言，設頻率100k~1MHz為離子傳導體之體電阻，設7943~79433Hz為來自於鋰/離子傳導體之界面的電阻成分，使用Zview2之「Fit Circle」機能計算出界面電阻。其結果，測得電池單元(鋰/離子傳導體/鋰之對稱電池單元)之測量電阻值為0.7 $\Omega$ ，鋰/離子傳導體之界面電阻值為0.18 $\Omega\text{cm}^2$ 。又，由於測定時使用Li對稱電池單元，故獲得來自界面電阻的測定電池單元之測量電阻值為「Li/固體電解質之界面電阻值」之2倍之值。因此，界面電阻值為以界面電阻值=[測定電池單元之測量電阻值(單位: $\Omega$ ) $\times$ 圓盤面積(單位: $\text{cm}^2$ ) $\div$ 2]求得之值。就比較例6而言，設頻率10k~1MHz為固體電解質之體電阻，設7.9433~7943Hz為來自鋰/離子傳導體之界面的電阻成分，使用「Fit Circle」機能計算出界面電阻。其結果，電池單元之測量電阻值為64.6 $\Omega$ ，鋰/離子傳導體之界面電阻值為16 $\Omega\text{cm}^2$ 。由此可知，實施例1記載之固體電解質之界面電阻顯著地小。

【表1】

	頻率 Hz	界面電阻	
		測定電池單元之測量電阻值 $\Omega$	Li/固體電解質之界面電阻值 $\Omega\text{cm}^2$
實施例1	7943~79433	0.7	0.18
比較例6	7.9433~7943	64.6	16

### 【0051】

圖5為針對在實施例1~3及比較例1~3獲得之離子傳導體，描繪離子傳導體製造時之 $\text{LiBH}_4$ 與 $\text{P}_2\text{S}_5$ 之添加莫耳比和測定溫度300K(27°C)時之離子傳導度之關係

而成之圖。得知:獲得幾乎單相之X射線繞射圖案的 $x=0.90$ (實施例1)之情況，離子傳導度為最高，實施例1~3之離子傳導體相較於比較例1~3之離子傳導體，可在約室溫之溫度下獲得極良好的離子傳導度。

#### 【0052】

<循環伏特安培法測定>

將在實施例1獲得之離子傳導體供給單軸成形(240MPa)，獲得厚約1mm、 $\phi$  8mm之圓盤。以於單一面貼附 $\phi$  8mm之金屬鋰箔，相反之面連接於SUS304之集電器之方式組成電池試驗單元。使用恆電位儀/恆電流儀(Scribner Associate製580)，於溫度27°C以掃描速度2mV/秒進行循環伏特安培法測定。從自然電位(為1.8V)掃描至-0.1V，之後掃描至5V後，再掃描至初始之自然電位(1.8V)，以此作為1個循環，共實施5個循環。圖6顯示第1循環與第5循環之描繪。圖6中，除了0V附近對應於鋰之析出及溶解的峰部以外未見其他峰部。由此可知，於實施例1獲得之離子傳導體具有寬廣的電位窗(potential window)，可藉由使用此離子傳導體以獲得具高電壓的電池。

#### 【0053】

<固體電解質層之壓壞強度測定>

將在實施例1及比較例6獲得之離子傳導體供給單軸成形(240MPa)，獲得厚約1mm、 $\phi$  8mm之圓盤狀之固體電解質層(樣品)。在氬氣環境下之手套箱內將其放入到阻氣性高的LAMIJIP並予以封口，自手套箱取出後，立即實施壓壞強度試驗。利用STROGRAPH E-S(東洋精機製造所製)，以SPEED RANGE 5mm/min.、LOAD RANGE 2.5kgf實施試驗。將已放入LAMIJIP的樣品置於有4.5mm之溝槽的金屬台上，使溝槽與樣品之中心重疊。由其上將寬幅3mm金屬棒抵壓樣品之中心部，並以試驗機之推桿碰觸該金屬棒之方式設置，各測定壓壞強度4次。表2中顯示各離子傳導體之壓壞強度及其平均值。

第 17 頁，共 20 頁(發明說明書)

由此可知，實施例1之離子傳導體之成形體之機械強度優異。

【表2】

離子傳導體	壓壞強度 (kgf)				平均
	第1次	第2次	第3次	第4次	
實施例1	1.87	1.51	2.17	1.63	1.79
比較例6	1.28	1.36	1.04	0.994	1.17

【0054】

<充放電試驗1>

(3LiBH<sub>4</sub>-LiI固體電解質之製備)

在氬氣環境下之手套箱內，將LiBH<sub>4</sub>(Aldrich公司製，純度90%)與LiI(Aldrich公司製，純度99.999%)以成爲LiBH<sub>4</sub>:LiI=3:1之莫耳比之方式以瑪瑙研鉢加以混合。其次，將混合的起始原料投入45mL之SUJ-2製鍋，再投入SUJ-2製球(φ7mm、20個)，將鍋完全密閉。將此鍋安裝於行星式球磨機(Fritsch製P7)，以轉速400rpm進行機械研磨1小時，獲得錯合物氫化物固體電解質(3LiBH<sub>4</sub>-LiI)。

【0055】

(正極層粉末之製備)

使用在實施例1獲得之0.90LiBH<sub>4</sub>-0.10P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>作爲離子傳導體。以正極活性物質

TiS<sub>2</sub>(Sigma Aldrich公司製，純度99.9%):離子傳導體(實施例1)=2:3(重量比)之比例於手套箱內量取粉末，並以研鉢加以混合從而製備正極層粉末。

【0056】

(全固體電池之製作)

將上述製備的錯合物氫化物固體電解質3LiBH<sub>4</sub>-LiI之粉末放入直徑8mm之粉末錠劑成形機，以壓力28MPa壓製成形爲圓盤狀。不取出成形物，繼續將在實施例1製備的離子傳導體0.90LiBH<sub>4</sub>-0.10P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>之粉末放入錠劑成形機，再次以壓力28MPa進行壓製成形。再者，放入上述製備的正極層粉末，以壓力240MPa進行

一體成形。以此方式，獲得依序疊層了正極層(70 $\mu\text{m}$ )、0.90LiBH<sub>4</sub>-0.10P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>固體電解質層(400 $\mu\text{m}$ )及3LiBH<sub>4</sub>-LiI固體電解質層(100 $\mu\text{m}$ )而得之圓盤狀小粒。對此小粒貼附厚200 $\mu\text{m}$ 、 $\phi$  8mm之金屬鋰箔(負極層)，放入於SUS304製之電池試驗單元從而製作成全固體二次電池。

#### 【0057】

##### (充放電試驗)

針對以上述方式製作的全固體電池，使用恆電位儀/恆電流儀(Scribner Associate 製 580)，在測定溫度 27 $^{\circ}\text{C}$ 、截止電壓 1.6~2.7V、電流密度 0.057mA/cm<sup>2</sup>(0.05C)之條件下以定電流進行充放電試驗。將至第3循環為止之充放電描繪顯示於圖7。

#### 【0058】

##### <充放電試驗2>

將Li-In合金使用在全固體電池之負極層，除此以外，以與上述<充放電試驗1>同樣之方式進行充放電試驗。在上述<充放電試驗1>所製作的疊層正極層與固體電解質層而得之圓盤狀小粒之3LiBH<sub>4</sub>-LiI固體電解質層之表面，貼附厚100 $\mu\text{m}$ 、 $\phi$  8mm之金屬In箔，於該金屬In箔上貼附厚200 $\mu\text{m}$ 、 $\phi$  8mm之金屬鋰箔，作成Li-In合金負極層。將獲得之疊層體放入SUS304製之電池試驗單元，製作成全固體二次電池。為了形成Li-In合金，將已製作的電池試驗單元於120 $^{\circ}\text{C}$ 熱處理2小時後，進行充放電試驗。將第1、2、6循環之充放電描繪顯示於圖8。

#### 【0059】

由充放電試驗結果得知，可使用實施形態之離子傳導體以製作能夠正常運作的全固體二次電池。

#### 【0060】

已說明本發明之一些實施形態，但該等實施形態係作為例子而揭示，並非意圖限定本發明之範圍。該等新穎的實施形態能以其他各式各樣的形態實施，在不脫離發明要旨之範圍內，可以為各種省略、替換、變更。該等實施形態或其變形包含於本發明之範圍或要旨，且包含於申請專利範圍記載的發明及其均等範圍。

## 【發明申請專利範圍】

### 【第 1 項】

一種離子傳導體，含有鋰(Li)、硼氫根(BH<sub>4</sub><sup>-</sup>)、磷(P)、與硫(S)，於 X 射線繞射(CuKα：λ=1.5405 埃)中，至少於 2θ=14.4±1.0deg、15.0±1.0deg、24.9±1.0deg、29.2±1.5deg、30.3±1.5deg、51.1±2.5deg 及 53.5±2.5deg 有繞射峰部。

### 【第 2 項】

一種離子傳導體之製造方法，包括以下步驟：

將 LiBH<sub>4</sub> 與 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 以 LiBH<sub>4</sub>：P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>=x：(1-x)[式中，x=大於 0.85 且小於等於 0.98] 之莫耳比混合而獲得混合物；

將該混合物進行加熱處理；

該離子傳導體含有鋰(Li)、硼氫根(BH<sub>4</sub><sup>-</sup>)、磷(P)、與硫(S)，且於 X 射線繞射(CuKα：λ=1.5405 埃)中，至少於 2θ=14.4±1.0deg、15.0±1.0deg、24.9±1.0deg、29.2±1.5deg、30.3±1.5deg、51.1±2.5deg 及 53.5±2.5deg 具有繞射峰部。

### 【第 3 項】

如申請專利範圍第 2 項之離子傳導體之製造方法，其中，該加熱處理之溫度為 50°C~300°C。

### 【第 4 項】

如申請專利範圍第 3 項之離子傳導體之製造方法，其中，該加熱處理之溫度為 60°C~200°C。

### 【第 5 項】

如申請專利範圍第 2 至 4 項中任一項之離子傳導體之製造方法，其中，該混合係於鈍性氣體環境下進行。

**【第 6 項】**

一種全固體電池用固體電解質，包含如申請專利範圍第 1 項之離子傳導體。

**【第 7 項】**

一種全固體電池，使用了如申請專利範圍第 6 項之全固體電池用固體電解質。

## 【發明圖式】

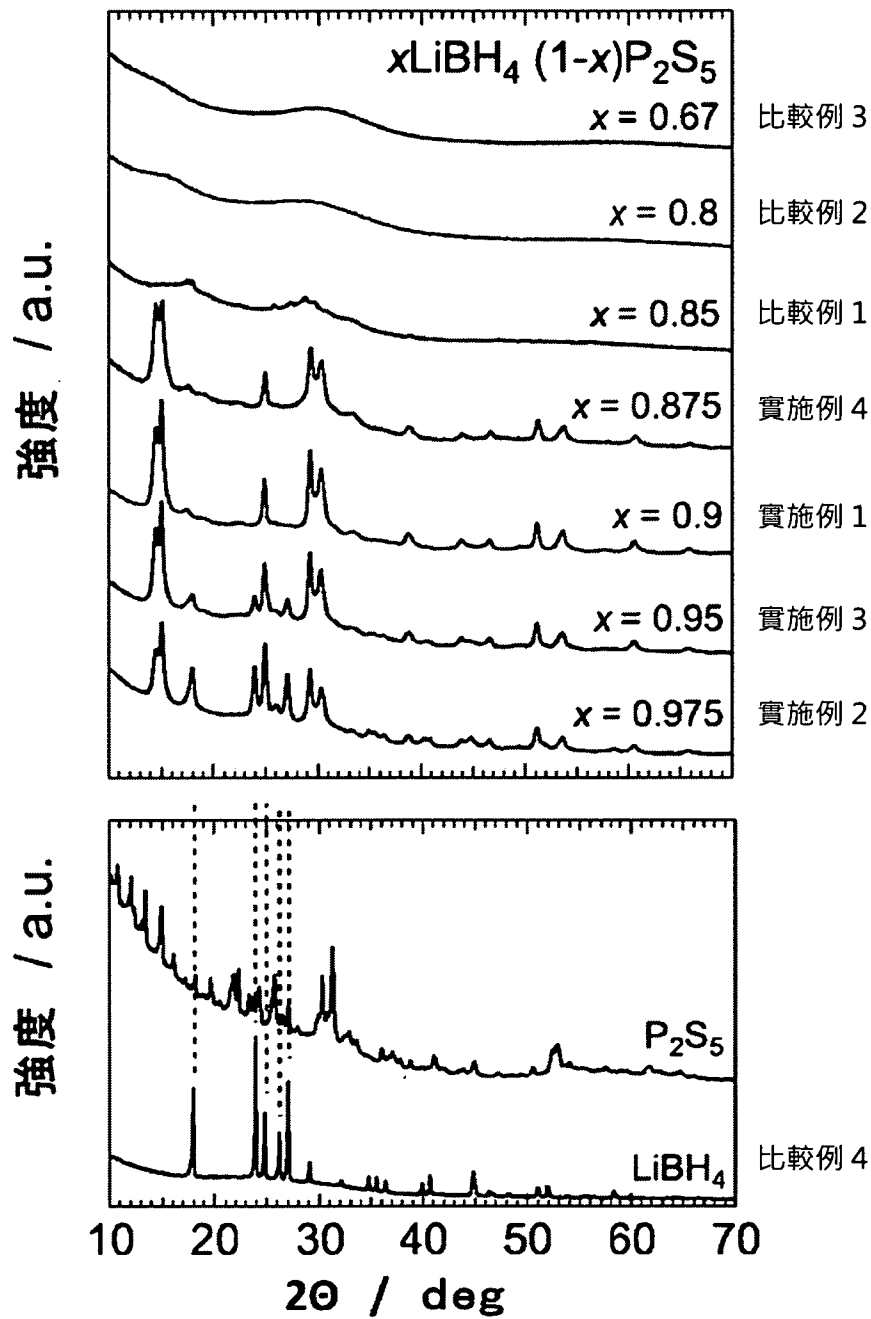
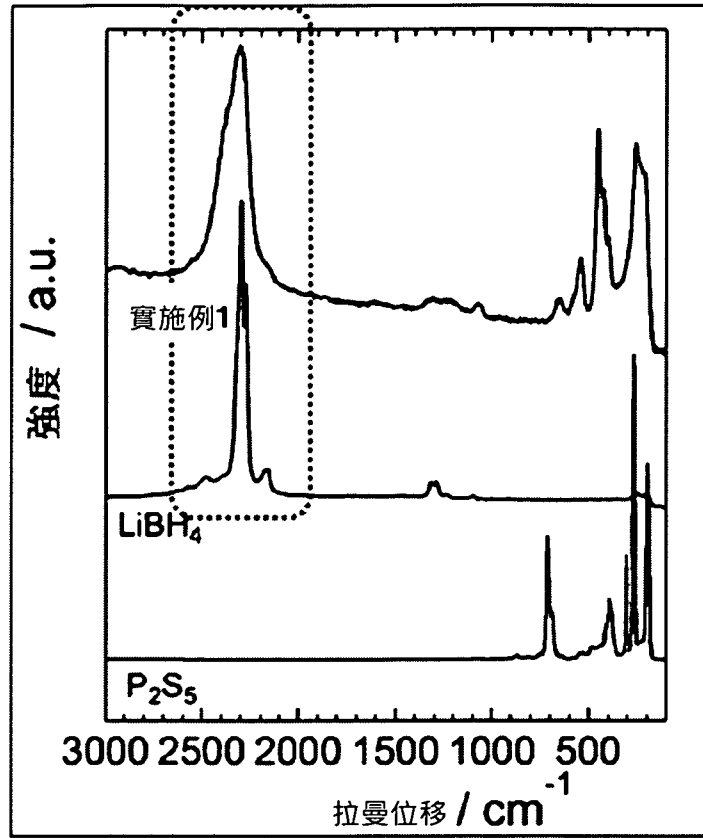


圖 1

( a )



( b )

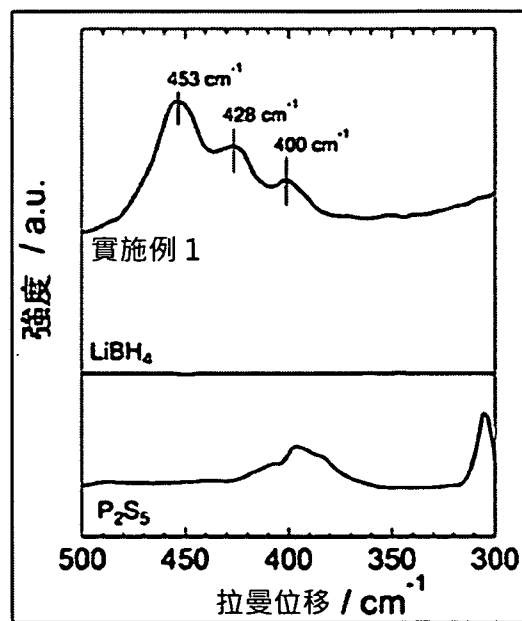


圖 2

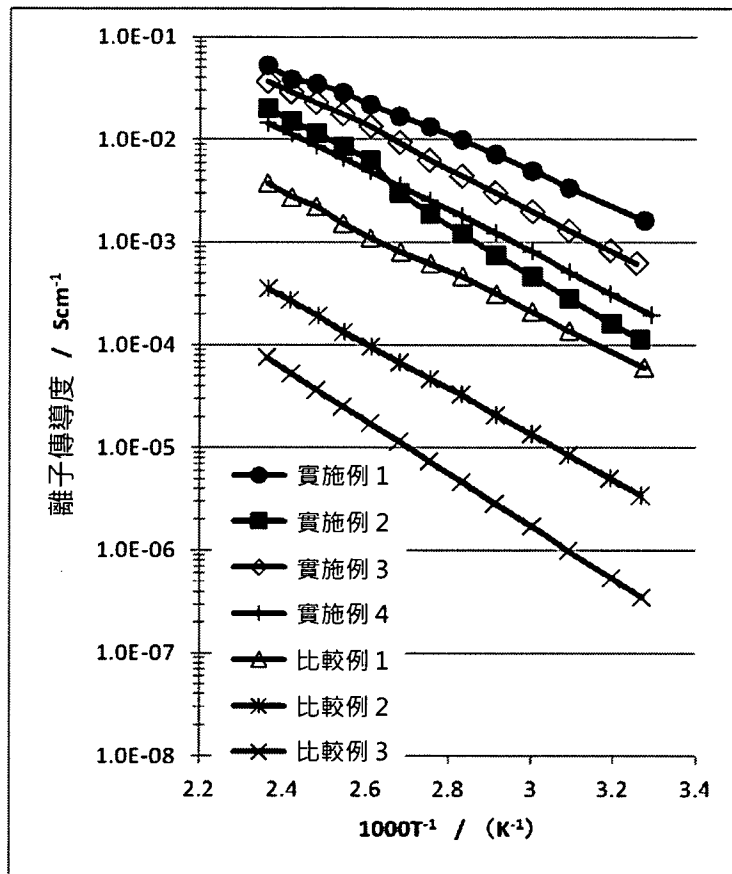


圖 3

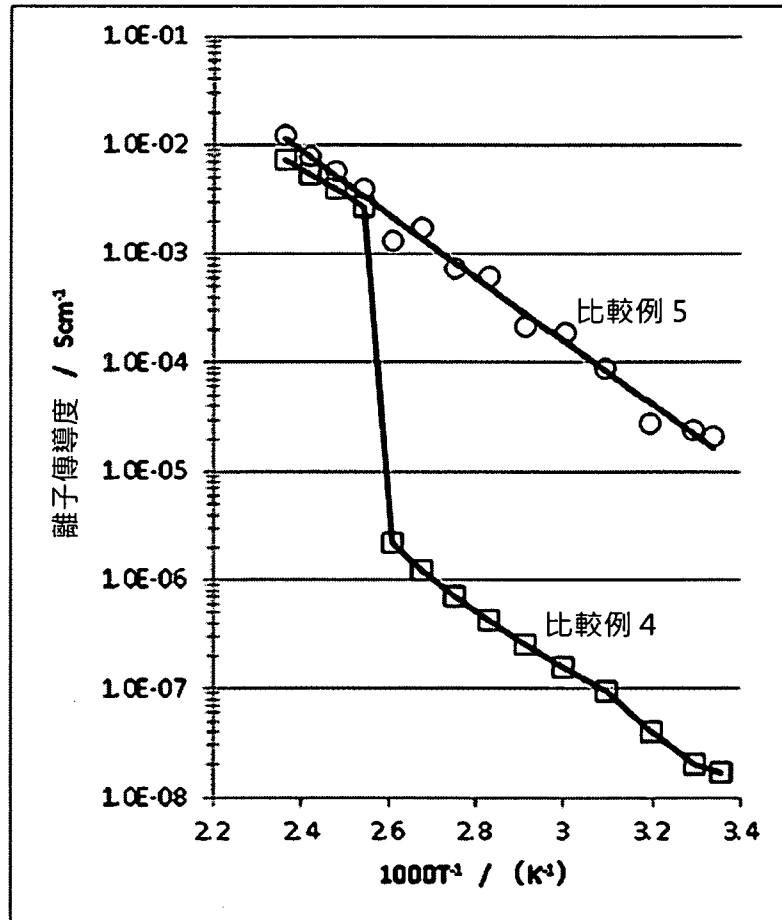


圖 4

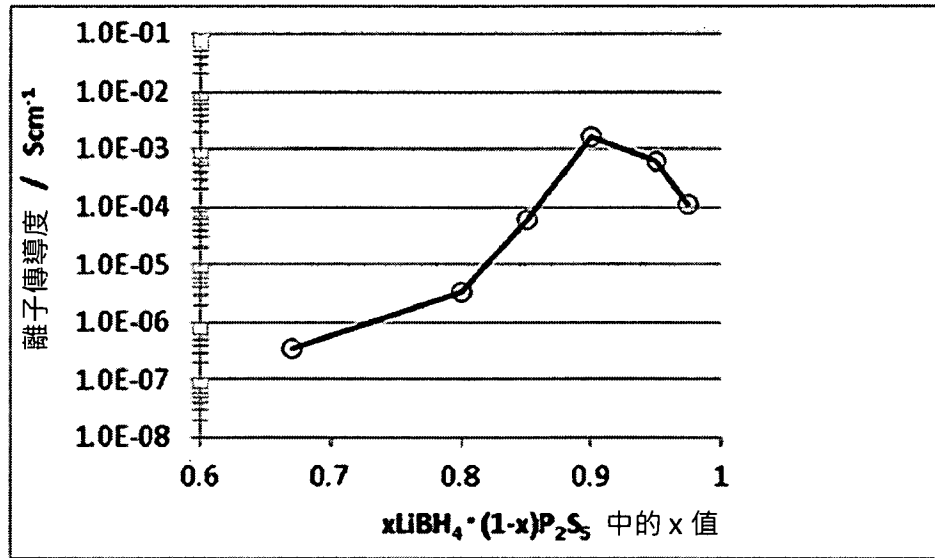


圖 5

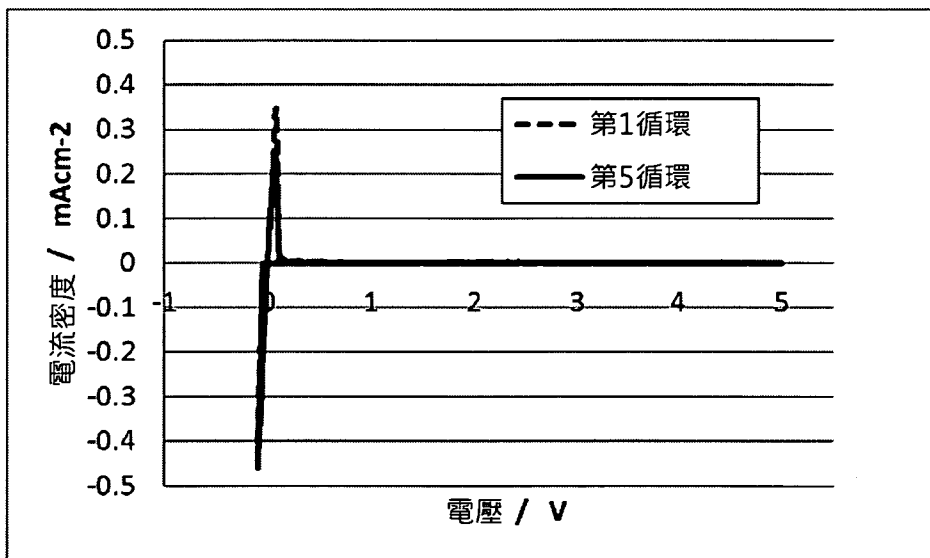


圖 6

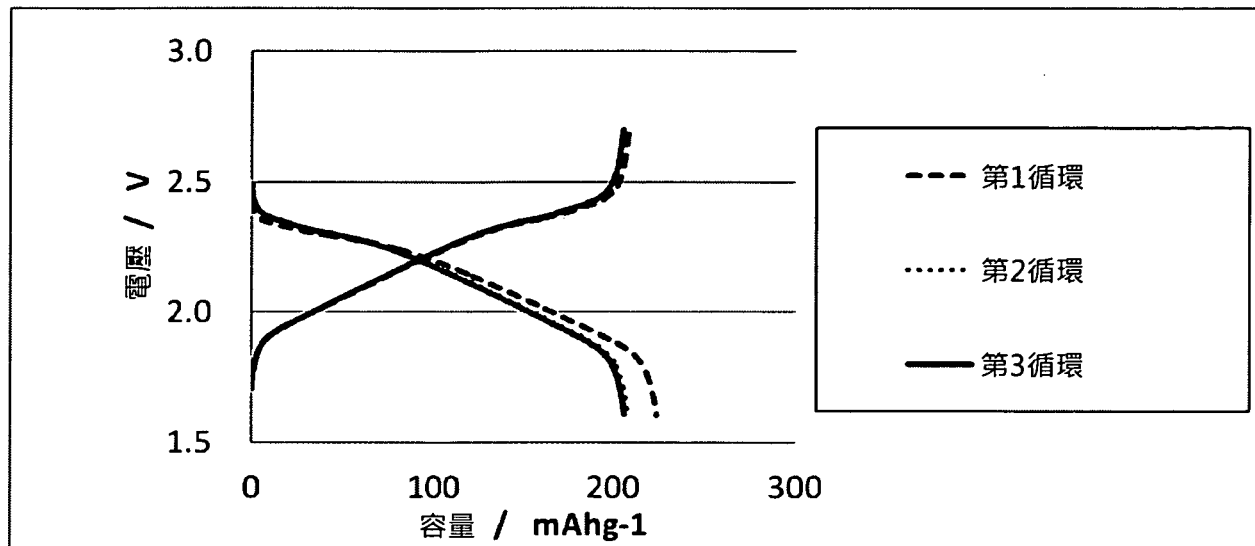


圖 7

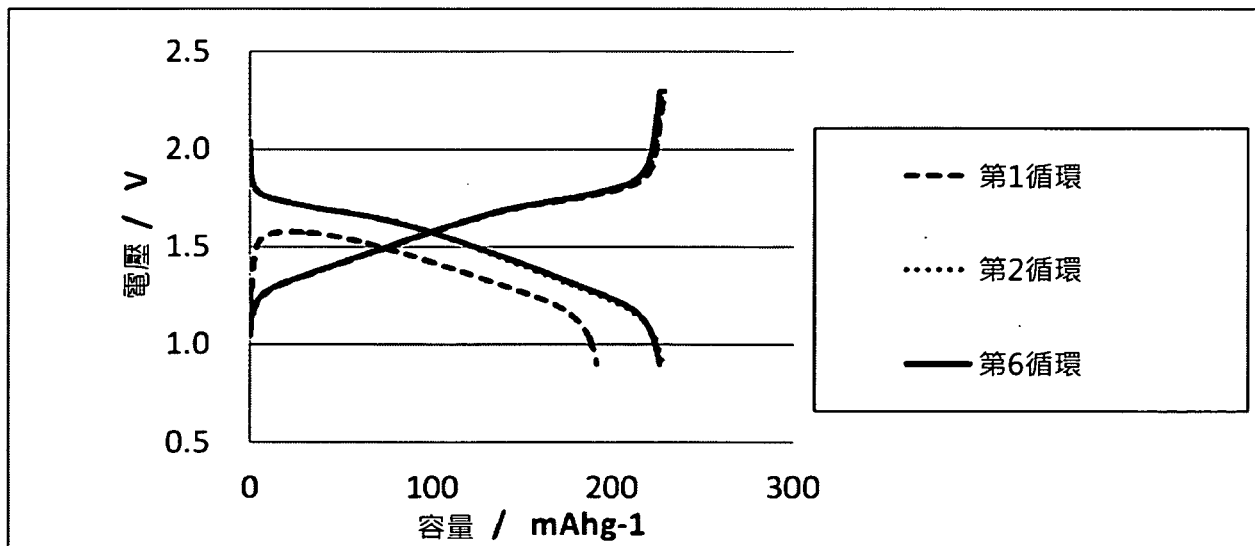


圖 8