



(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 201729455 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：106101465

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 17 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0562(2010.01)**H01M10/052 (2010.01)*

(30)優先權：2016/01/18 日本

2016-007433

2016/01/18 日本

2016-007434

(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：島田昌宏 SHIMADA, MASAHIRO (JP)；伊藤智裕 ITO, TOMOHIRO (JP)；香取亞希 KATORI, AKI (JP)；宇根本篤 UNEMOTO, ATSUSHI (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：8 項 圖式數：4 共 23 頁

(54)名稱

離子傳導體之製造方法

(57)摘要

本發明係提供一種適用於大量製造於離子傳導性等各種特性優良之離子傳導體的製造方法。根據本發明之一實施形態，提供一種離子傳導體的製造方法，包括以下步驟：使用溶劑將  $\text{LiBH}_4$  與以下式(1)表示之鹵化鋰予以混合；及將該溶劑於  $60^\circ\text{C}\sim 280^\circ\text{C}$  除去； $\text{LiX}$  (1)式(1)中，X 表示選自由鹵素原子構成之群組中之 1 種。藉由本發明之製造方法獲得之離子傳導體可使用作為全固體電池用固體電解質。



201729455

申請日: 106/01/17

IPC分類: *H01M 10/0562* (2010.01)  
*H01M 10/052* (2010.01)

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 離子傳導體之製造方法

【中文】

本發明係提供一種適用於大量製造於離子傳導性等各種特性優良之離子傳導體的製造方法。根據本發明之一實施形態，提供一種離子傳導體的製造方法，包括以下步驟：

使用溶劑將  $\text{LiBH}_4$  與以下式(1)表示之鹵化鋰予以混合；及

將該溶劑於  $60^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$  除去；

$\text{LiX}$  (1)

式(1)中，X 表示選自由鹵素原子構成之群組中之 1 種。

藉由本發明之製造方法獲得之離子傳導體可使用作為全固體電池用固體電解質。

【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】 離子傳導體之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於離子傳導體之製造方法。

【先前技術】

【0002】

近年來，在行動資訊終端、行動電子設備、電動車、油電混合車及定置型蓄電系統等用途中，對於鋰離子二次電池的需求增加。然而，現狀之鋰離子二次電池係使用可燃性的有機溶劑作為電解液，需要有避免有機溶劑漏出之堅固的外裝。此外，在攜帶型電腦等，需要採用有防備萬一電解液漏出時之風險的結構等，也出現對於機器結構之限制。

【0003】

進一步地，其用途廣及於汽車或飛機等移動體，對於定置型鋰離子二次電池有大容量之需求。在如此狀況下，有比以往更重視安全性之傾向，而致力於不使用有機溶劑等有害物質之全固體鋰離子二次電池的開發。

【0004】

已有人研究使用氧化物、磷酸化合物、有機高分子、硫化物等來作為全固體鋰離子二次電池中的固體電解質。

【0005】

然而，氧化物或磷酸化合物具有其粒子堅硬之特性。因此使用此等材料成形固體電解質層時，一般而言有必要以 $600^{\circ}\text{C}$ 以上之高溫燒結，耗時費工。進一步地，使用氧化物、磷酸化合物作為固體電解質層之材料時，也有與電極活性材料之間的界面電阻變大的缺點。關於有機高分子，有在室溫之鋰離子傳導度低，若溫度下降則傳導性急遽降低之缺點。

#### 【0006】

關於新的鋰離子傳導性固體電解質，在2007年已有人報導為錯合物氫化物固體電解質之 $\text{LiBH}_4$ 的高溫相具有高鋰離子傳導性(非專利文獻1)。 $\text{LiBH}_4$ 之密度小，使用其作為固體電解質時可製作輕的電池。此外，因為 $\text{LiBH}_4$ 即使在高溫(例如，約 $200^{\circ}\text{C}$ )仍安定，故也可製作耐熱性之電池。

#### 【0007】

$\text{LiBH}_4$ 有在未達為相轉移溫度之 $115^{\circ}\text{C}$ 時鋰離子傳導度大幅降低之問題。因此，為了獲得即使在未達為相轉移溫度之 $115^{\circ}\text{C}$ 時仍具有高鋰離子傳導性之固體電解質，有人提出將 $\text{LiBH}_4$ 與鹼金屬化合物組合而得之固體電解質。例如，在2009年已有報導藉由在 $\text{LiBH}_4$ 中加入 $\text{LiI}$ 所得之固溶體，即使於室溫仍可保持為高溫相(非專利文獻2及專利文獻1)。此外，因為由該固溶體構成之錯合物氫化物固體電解質係對於金屬鋰為安定，於負極可使用金屬鋰，故可製作高容量之全固體電池(專利文獻2及專利文獻3)。

#### 【0008】

此處，藉由於 $\text{LiBH}_4$ 中加入 $\text{LiI}$ 所得之固溶體雖然有報導藉由以行星式球磨機之機械研磨或以高溫之熔融混合來進行少量規模之製造，但有行星式球磨機難

以將裝置大型化，以高溫之熔融混合中， $\text{LiBH}_4$ 在 $300^\circ\text{C}$ 左右會逐漸地釋放出氫而分解之問題(非專利文獻3)。

此外，例如專利文獻1中記載之離子傳導體係使用了水含量低(未達50ppm)、較昂貴之化合物作為鹼金屬化合物，就成本之觀點還有進一步改善的餘地。

[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

[專利文獻2] 國際公開第2015-030052號

[專利文獻3] 國際公開第2015-030053號

[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] Chemical Reviews(2007) 107, p.4111-4132

**【發明內容】**

**【0011】**

[發明所欲解決之課題]

本發明之目的係提供一種適用於大量製造於離子傳導性等各種特性優良之離子傳導體的製造方法。

[解決課題之手段]

**【0012】**

本案發明者們，為了達成上述課題重複深入研究之結果，出乎意料地發現藉由使用溶劑將 $\text{LiBH}_4$ 與鹵化鋰予以混合，並將該溶劑在特定之溫度範圍除去，可獲得與藉由以往之熔融混合法或機械研磨法獲得之離子傳導體同樣之於離子傳導性等各種特性優良的離子傳導體。且發現只要藉由該方法，便有應用至大量製造的可能性。本發明係基於此等知識而完成者。

**【0013】**

也就是說，本發明係具有以下記載之特徵者。

[1] 一種離子傳導體之製造方法，

包括以下步驟：

使用溶劑將 $\text{LiBH}_4$ 與以下式(1)表示之鹵化鋰予以混合；及

將該溶劑於 $60^\circ\text{C}\sim 280^\circ\text{C}$ 除去；



式(1)中，X表示選自由鹵素原子構成之群組中之1種。

[2] 如[1]項之離子傳導體之製造方法，其中，

該離子傳導體，在X射線繞射( $\text{CuK}\alpha$ ： $\lambda = 1.5405$ 埃)中，至少於 $2\theta = 23.9 \pm 1.2^\circ$ 、 $25.6 \pm 1.5^\circ$ 、 $27.3 \pm 1.5^\circ$ 、 $35.4 \pm 2.0^\circ$ 及 $42.2 \pm 2.0^\circ$ 具有繞射峰部。

[3] 如[1]或[2]項之離子傳導體之製造方法，其中，該溶劑為醚系溶劑。

[4] 如[3]項之離子傳導體之製造方法，其中，該醚系溶劑係選自四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃及環戊基甲醚。

[5] 如[1]至[4]項中任一項之離子傳導體之製造方法，其中，鹵化鋰之水之含量為50ppm以上未達70000ppm。

[6] 如[1]至[5]項中任一項之離子傳導體之製造方法，其中，鹵化鋰之水之含量為50~26000ppm。

[7] 一種全固體電池用固體電解質，含有依照包括以下步驟之方法獲得之離子傳導體；

使用溶劑將 $\text{LiBH}_4$ 與以下式(1)表示之鹵化鋰予以混合；及

將該溶劑於 $60^\circ\text{C}$ ~ $280^\circ\text{C}$ 除去；



式(1)中，X表示選自由鹵素原子構成之群組中之1種。

[8] 一種全固體電池，使用了如[7]項之全固體電池用固體電解質。

[發明之效果]

#### 【0014】

根據本發明，可提供一種適用於大量製造於離子傳導性等各種特性優良之離子傳導體的製造方法。

#### 【圖式簡單說明】

#### 【0015】

[圖1] 表示於實施例1~4及比較例1所獲得之離子傳導體之X射線繞射圖案之圖。

[圖2] 表示於實施例1~4及比較例1所獲得之離子傳導體之離子傳導度的圖。

[圖3] 表示於實施例5~8及比較例2所獲得之離子傳導體之X射線繞射圖案之圖。

[圖4] 表示於實施例5~8及比較例2所獲得之離子傳導體之離子傳導度的圖。

## 【實施方式】

### 【0016】

以下，針對本發明之實施形態進行說明。其中，本發明並不僅限定為以下說明之材料、組成等，在本發明之要旨之範圍內可進行各種變化。

### 【0017】

#### 1. 離子傳導體之製造方法

根據本發明之一實施形態，提供一種離子傳導體之製造方法，包括以下步驟：

使用溶劑將 $\text{LiBH}_4$ 與以下式(1)表示之鹵化鋰予以混合；及將該溶劑於 $60^\circ\text{C}\sim 280^\circ\text{C}$ 除去；



式(1)中，X表示選自由鹵素原子構成之群組中之1種。

### 【0018】

就以往之離子傳導體的製造方法而言，係採用原料使用 $\text{LiBH}_4$ 及鹼金屬化合物之藉由行星式球磨機之機械研磨法或於日本專利第5187703號公報中記載之熔融混合法。然而，機械研磨法難以大型化至工業規模，熔融混合法有於 $300^\circ\text{C}$ 以上之溫度進行加熱導致 $\text{LiBH}_4$ 產生分解及產生氫氣之虞。反觀藉由本發明之製造方法，因為使用溶劑將 $\text{LiBH}_4$ 與鹵化鋰予以混合，可大量地合成均勻之混合

物。進一步地，藉由本發明之製造方法，因為不需要如熔融混合之高溫，溶劑之除去可在 $60^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ 之範圍內實施，故可抑制 $\text{LiBH}_4$ 之分解，亦可抑制氫的產生。

#### 【0019】

就本發明之製造方法使用之 $\text{LiBH}_4$ 而言，可使用一般市售產品。該純度宜為90%以上，更宜為95%以上。這是因為純度係上述範圍之化合物作為離子傳導體的性能高。此外，可使用以固體狀態販售的 $\text{LiBH}_4$ ，亦可使用以溶解於THF等溶劑之溶液狀態販售之 $\text{LiBH}_4$ 。其中，為溶液時，去除溶劑後純度係90%以上較理想，係95%以上更理想。

#### 【0020】

鹵化鋰( $\text{LiX}$ )之X，如上述係鹵素原子，選自碘原子、溴原子、氟原子及氯原子等。X宜為碘原子。鹵化鋰可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

#### 【0021】

$\text{LiBH}_4$ 與鹵化鋰之混合比雖然沒有特別之限定，按莫耳比計，就 $\text{LiBH}_4$ ： $\text{LiX}=\text{x}:(1-\text{x})$ 而言，x宜為0.50~0.98，更宜為0.65~0.90。

#### 【0022】

就溶劑而言，並沒有特別之限定，可使用各種有機溶劑。就如此之有機溶劑而言，可舉例如四氫呋喃或乙醚等醚系溶劑、或N,N-二甲基甲醯胺或N,N-二甲基乙醯胺等醯胺系溶劑等。其中宜為醚系溶劑。醚系溶劑可使用對於原料安定，原料之溶解度為高者，可舉例如甲醚、乙醚、二丁醚、二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、三乙二醇二甲醚、環戊基甲醚、

甲基第三丁醚、二噁烷(dioxane)等。其中更宜為四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、環戊基甲醚。

**【0023】**

混合方法沒有特別之限定，可使用一般之混合方法。其中，在混合時只要其中一基質溶解即可，另一基質可為未完全溶解之漿狀態。宜為全部基質皆均勻地溶解於溶劑的狀態，經由如此之狀態可製造離子傳導度更為良好之離子傳導體。

**【0024】**

溶液混合方法中在決定基質濃度時，雖然基質全部溶解就獲得均勻之離子傳導體為重要，但考慮若濃度過稀會增加要除去之溶劑，就效率方面不佳。因此，若為醚系溶劑，基質濃度宜為1wt%~60wt%，更宜為10wt%~55wt%，進一步宜為20wt%~50wt%。

**【0025】**

溶液混合之溫度並沒有特別之限定，雖然沒有加熱之必要，為了提高基質之溶解度或溶解速度也可以進行加熱。加熱時，於溶劑之沸點以下進行即為充分。然而，就使用高壓釜等之加壓狀態，若最多到200°C則亦可進行加熱。只要是該溫度以下，則可充分地抑制LiBH<sub>4</sub>之分解。

**【0026】**

就混合時間而言，只要是可確保混合物成為均勻之時間即為充分。雖然該時間常取決於製造規模，例如進行0.1~5小時便可成為足夠均勻之狀態。

**【0027】**

成為均勻之後，為了獲得離子傳導體而有必要除去溶劑。溶劑除去係藉由加熱乾燥或真空乾燥來進行，其最適溫度有時會根據溶劑的種類而不相同。可藉由給予比沸點還充分地高的溫度來縮短溶劑除去時間。除去溶劑時之溫度係60~280°C之範圍。只要是60°C以上之溫度即可充分地除去離子傳導體中之溶劑，也可抑制對於離子傳導度之不好的影響。此外，只要是280°C以下之溫度，便可充分地抑制離子傳導體之分解或結晶之變質。溶劑除去溫度宜為100~250°C，更宜為150°C~220°C。其中，藉由如真空乾燥等在減壓下將溶劑除去，可在降低將溶劑除去時之溫度的同時縮短其所需要的時間。此外，充分地流通水分含量少之氮氣或氬氣等惰性氣體，也可縮短溶劑除去所需要之時間。

#### 【0028】

為了使如上述方式獲得之離子傳導體進行結晶化，可進行加熱處理。加熱溫度通常係50~300°C之範圍，更宜為60~250°C之範圍，進一步宜為65~未達200°C。只要為50°C以上之溫度便容易產生結晶化，另一方面，只要為300°C以下之溫度便可充分地抑制離子傳導體分解或結晶變質。其中，本發明之製造方法係在為了除去溶劑而進行加熱的情況同時進行結晶化，效率佳。

#### 【0029】

加熱時間雖然會因為與加熱溫度的關係而有若干變化，通常於0.1~12小時之範圍即能充分結晶化。加熱時間宜為0.3~6小時，更宜為0.5~4小時。考慮抑制離子傳導體之變質的觀點，加熱時間短較理想。

#### 【0030】

因為水含量低之鹼金屬化合物價格高，考慮成本之觀點，就鹵化鋰而言期望可使用水含量高之鹵化鋰。然而，就以往之機械研磨法或日本專利第5187703

號公報中記載之熔融混合法，有時有鹵化鋰中之水分直接作用於 $\text{LiBH}_4$ 而在加熱時等產生 $\text{LiBH}_4$ 之分解的情況，無法使用水含量高之鹵化鋰。

相對於此，在本發明之製造方法中，藉由使用溶劑將 $\text{LiBH}_4$ 與鹵化鋰予以混合，可防止鹵化鋰中之水分直接對於 $\text{LiBH}_4$ 作用，此外，因為於 $60\sim 280^\circ\text{C}$ 之範圍除去溶劑時可一起除去鹵化鋰中之水分，故即使為水含量高之鹵化鋰也可使用並沒有問題。根據本發明之製造方法之理想態樣，即使鹵化鋰之水含量係 $50\text{ppm}$ 以上，仍可獲得具有優良之離子傳導性的離子傳導體。鹵化鋰之水含量之上限雖然沒有特別之限定，考慮離子傳導性之觀點宜為未達 $70000\text{ppm}$ ，更宜為 $26000\text{ppm}$ 以下。以如此方式，根據本發明之理想態樣，可大幅地降低於鹵化鋰所花費的成本。

### 【0031】

#### 2. 離子傳導體

根據本發明之其他實施形態，提供藉由上述製造方法製造而得之離子傳導體。藉由上述製造方法製造之離子傳導體具有優良之離子傳導性。如上述， $\text{LiBH}_4$ 有在未達為相轉移溫度之 $115^\circ\text{C}$ 時，鋰離子傳導度大幅地降低的問題。然而，本發明之離子傳導體係不容易產生如此之鋰離子傳導度的降低，可獲得在廣溫度範圍之優良的離子傳導性。此外，根據本發明之理想態樣，也具有離子傳導度不容易因為溫度而變動(也就是說，在低溫區域與在高溫區域之離子傳導度的差小)之特性。進一步地，因為本發明之離子傳導體為結晶，與玻璃相比，在機械方面及熱方面為堅固之點也為優良。

### 【0032】

藉由本發明之製造方法獲得之離子傳導體在X射線繞射( $\text{CuK}\alpha$  :  $\lambda=1.5405$ 埃)中，宜至少於  $2\theta=23.9\pm 1.2\text{deg}$ 、 $25.6\pm 1.5\text{deg}$ 、 $27.3\pm 1.5\text{deg}$ 、 $35.4\pm 2.0\text{deg}$  及  $42.2\pm 2.0\text{deg}$  具有繞射峰部。更宜至少於  $2\theta=23.6\pm 0.8\text{deg}$ 、 $25.2\pm 0.8\text{deg}$ 、 $26.9\pm 1.0\text{deg}$ 、 $35.0\pm 1.2\text{deg}$  及  $41.4\pm 1.2\text{deg}$  具有繞射峰部，進一步宜至少於  $2\theta=23.5\pm 0.5\text{deg}$ 、 $24.9\pm 0.5\text{deg}$ 、 $26.7\pm 0.5\text{deg}$ 、 $34.6\pm 0.7\text{deg}$  及  $40.9\pm 0.7\text{deg}$  具有繞射峰部。此外，尤其宜為至少於  $2\theta=23.5\pm 0.3\text{deg}$ 、 $24.9\pm 0.3\text{deg}$ 、 $26.7\pm 0.3\text{deg}$ 、 $34.6\pm 0.5\text{deg}$  及  $40.9\pm 0.5\text{deg}$  具有繞射峰部。此等之5個區域的繞射峰部相當於  $\text{LiBH}_4$  之高溫相的繞射峰部。即使在未達  $\text{LiBH}_4$  之高溫相的轉移溫度( $115^\circ\text{C}$ )仍於如上述5個區域具有繞射峰部之材料係有展現即使在未達上述轉移溫度仍具有高離子傳導性之傾向。

### 【0033】

藉由本發明之製造方法獲得之離子傳導體係含有鋰(Li)及硼氫化物( $\text{BH}_4$ )及鹵素原子作為主要成分，亦可含有此等以外之成分。就其他成分而言，可舉例如氧(O)、氮(N)、矽(Si)、鍺(Ge)等。

### 【0034】

#### 3. 全固體電池用固體電解質及全固體電池

根據本發明之其他實施形態，提供一種全固體電池用固體電解質，係含有依照包含以下步驟之方法所獲得之離子傳導體：

使用溶劑將  $\text{LiBH}_4$  與以下式(1)表示之鹵化鋰予以混合；及

將該溶劑於  $60^\circ\text{C}\sim 280^\circ\text{C}$  除去；



式(1)中，X表示選自由鹵素原子構成之群組中之1種。

此外，根據本發明進一步之實施形態，提供一種使用了該全固體電池用固體電解質之全固體電池。

### 【0035】

本說明書中，全固體電池係指鋰離子負責電傳導之全固體電池，尤其是全固體鋰離子二次電池。全固體電池具有於正極層與負極層之間配置有固體電解質層之結構。於正極層、負極層及固體電解質層之任一層以上含有本發明之離子傳導體作為固體電解質即可。使用於電極層時，比起負極層更宜使用於正極層。這是因為正極層較難產生副反應。於正極層或負極層含有相對於實施形態之離子傳導體之情況，係組合離子傳導體與習知之鋰離子二次電池用正極活性物質或負極活性物質來使用。就正極層而言，若使用活性物質與固體電解質混合之塊材(bulk)型，因為每單電池之容量變大故較理想。

### 【0036】

全固體電池係藉由將上述之各層進行成形並疊層來製作，針對各層之成形方法及疊層方法並沒有特別之限定。例如，使固體電解質及/或電極活性物質分散於溶劑中成為漿狀，將該漿狀物藉由刮刀片、旋轉塗布機等進行塗布，並藉由將其進行壓延來製膜之方法；使用真空蒸鍍法、離子鍍膜法、濺射法、雷射剝蝕法等進行成膜及疊層之氣相法；藉由熱壓製或不會給予溫度之冷壓製來成形為粉末，將其進行疊層之壓製法等。與實施形態相關之離子傳導體因為較為柔軟，藉由壓製進行成形及疊層來製作電池特別理想。此外，正極層也可使用溶膠凝膠法來進行成膜。

### [實施例]

### 【0037】

以下，雖然藉由實施例來更詳細地說明本發明，本發明之內容並沒有因為此等而有所限定。

**【0038】**

## (實施例1)

在氫氣環境下之手套箱內，量取LiI(Aldrich公司製，純度99.9%)至三頸燒瓶中，更加入LiBH<sub>4</sub>之10%THF溶液(Lockwood Lithium公司製，Product no. 401653)使其成為LiBH<sub>4</sub>：LiI=0.75：0.25之莫耳比[令LiBH<sub>4</sub>：LiI=x：(1-x)時，x=0.75]，進行混合。溶液混合係於50°C，進行1小時，獲得足夠均勻之溶液。

將獲得之溶液，在真空下，以流速5cc/min流通氫氣的狀態，於150°C乾燥3小時，獲得白色之離子傳導體(0.75LiBH<sub>4</sub>-0.25LiI)。

**【0039】**

## (實施例2)

將乾燥時之溫度設為200°C，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得白色之離子傳導體(0.75LiBH<sub>4</sub>-0.25LiI)。

**【0040】**

## (實施例3)

將乾燥時之溫度設為250°C，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得白色之離子傳導體(0.75LiBH<sub>4</sub>-0.25LiI)。

**【0041】**

## (實施例4)

將乾燥時之溫度設為280°C，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得白色之離子傳導體(0.75LiBH<sub>4</sub>-0.25LiI)。

**【0042】**

(比較例1)

在氬氣環境下之手套箱內，將 $\text{LiBH}_4$ (Aldrich公司製，純度90%)與 $\text{LiI}$ (Aldrich公司製，純度99.9%)以 $\text{LiBH}_4 : \text{LiI} = 0.75 : 0.25$ 之莫耳比[令 $\text{LiBH}_4 : \text{LiI} = x : (1-x)$ 時， $x=0.75$ ]進行混合，將該混合物移至鉬容器後，使用高壓釜加熱至 $320^\circ\text{C}$ 進行熔融混合。之後，將該熔融混合物冷卻至室溫，獲得白色之離子傳導體( $0.75\text{LiBH}_4\text{-}0.25\text{LiI}$ )。

**【0043】**

&lt;X射線繞射測定&gt;

針對實施例1~4及比較例1所獲得之離子傳導體的粉末，在Ar環境下於室溫實施X射線繞射測定(PANalytical公司製X'pert<sup>3</sup> Powder， $\text{CuK}\alpha : \lambda = 1.5405$ 埃)。獲得之繞射峰部如圖1所示。

實施例1~4及比較例1至少於 $2\theta = 23.5 \pm 0.3^\circ$ 、 $24.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $26.7 \pm 0.3^\circ$ 、 $34.6 \pm 0.5^\circ$ 及 $40.9 \pm 0.5^\circ$ 有觀測到繞射峰部，展示歸屬於 $0.75\text{LiBH}_4\text{-}0.25\text{LiI}$ 結晶之峰部。

**【0044】**

&lt;離子傳導度測定&gt;

將實施例1~4及比較例1獲得之離子傳導體供進行一軸成型(240MPa)，獲得厚度約1mm、直徑8mm之碟盤。在室溫至 $150^\circ\text{C}$ 之溫度範圍，以 $10^\circ\text{C}$ 之間隔藉由利用鋰電極之四端點法進行交流阻抗測定(SI1260 IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER)，算出離子傳導度。具體而言，將如上述方式獲得之碟盤作為樣本，放入設定為 $25^\circ\text{C}$ 之恆溫槽中維持30分鐘後測定離子傳導度，然後從 $30^\circ\text{C}$ 以 $10^\circ\text{C}$

之間隔將恆溫槽升溫至150°C，並於各個溫度重複同樣之操作。在150°C之測定結束後，從140°C以10°C之間隔將恆溫槽降溫至30°C為止，於各溫度維持40分鐘後測定離子傳導度。然後將恆溫槽降溫至25°C，維持40分鐘後測定離子傳導度。測定頻率範圍係0.1Hz~1MHz，振幅係50mV。

#### 【0045】

針對實施例1~4及比較例1之離子傳導體在150°C及從150°C降溫時各溫度之鋰離子傳導度的測定結果表示於圖2。

#### 【0046】

接著，針對使用了具有50ppm以上之水含量的鹵化鋰的情況，製造了如下述之離子傳導體。

#### 【0047】

<鹵化鋰中之水含量測定法>

鹵化鋰中之水含量的測定係使用Metrohm公司製卡耳費雪(Karl Fischer)水分測定儀(型號851/1)、攪拌器(型號801)、自動進樣器(型號874)及專用之密封小瓶來進行。滴定試藥係選擇水分測定用新卡耳費雪試藥HYDRANAL-Coulomat AG-Oven(林純藥工業製)。

#### 【0048】

於氬氣環境下之手套箱內將鹵化鋰粉末100mg加入至專用小瓶中，獲得測定樣本。其中空白樣本係使用手套箱內之氬氣。

針對測定樣本，於樣本加熱溫度200°C、萃取時間300秒、萃取溫度25°C、滴定終點5 $\mu$ g/min.(相對偏移)及終點設定50mV來實施分析。測定資料係以Metrohm公司製分析軟體：tiamo(Ver2.3)進行分析。使用「根據平行之切線的終

點(EP)評價」功能來決定滴定分析之終點(EP)。此時，就切線而言，使用與滴定前(0~20sec.)及滴定結束後(250~300sec.)之基礎線一致之切線。從獲得之終點(EP)算出水之重量( $\mu\text{g}$ )，使用下述式A算出鹵化鋰中之水含量。

{測定樣本中之水的重量( $\mu\text{g}$ )-空白樣本中之水的重量( $\mu\text{g}$ )} / 鹵化鋰之重量(g) = 鹵化鋰中之水含量(ppm)...(式A)

#### 【0049】

<為了獲得水含量不相同之鹵化鋰的處理(其1)>

藉由將由氫氣及水構成之混合氣體(水含量300ppm)以指定之時間流通於加入了鹵化鋰之容器內，進一步地製備水含量不相同之鹵化鋰。將獲得之水含量290ppm的鹵化鋰使用於以下之實施例5來製造離子傳導體。

#### 【0050】

<為了獲得水含量不相同之鹵化鋰的處理(其2)>

將水含量2000ppm的LiI(和光純藥公司製，純度：97%以上，Lot. No. LKM6992)溶解於超純水中。藉由蒸發器(6小時，旋轉數120rpm，浴溫60°C，真空度5hPa)去除多餘之水分，獲得LiI之3水合物。將LiI的3水合物於室溫進行24小時真空乾燥(真空度 $6.7 \times 10^{-1}$ Pa)，製備水分量70000ppm的LiI。將獲得之水含量70000ppm的鹵化鋰使用於以下之實施例7、8及比較例2，製造離子傳導體。

#### 【0051】

(實施例5)

首先，藉由對於LiI(Sigma-Aldrich公司製，純度：99.9%以上，Lot. No. MKBT8164V)施行上述處理，製造水含量290ppm的鹼金屬化合物。在氫氣環境下之手套箱內量取其至三頸燒瓶中，此處，加入 $\text{LiBH}_4$ 之THF溶液(Lockwood

Lithium公司製),使其成為 $\text{LiBH}_4:\text{LiI}=0.75:0.25$ 的莫耳比[令 $\text{LiBH}_4:\text{LiI}=x:(1-x)$ 時,  $x=0.75$ ],進行混合。溶液混合係於 $50^\circ\text{C}$ 進行1小時,獲得足夠均勻之溶液。

將獲得之溶液,藉由於真空下,在將氫氣以流速 $5\text{cc}/\text{min}$ 流通之狀態下,於 $200^\circ\text{C}$ 使其乾燥3小時,獲得白色之離子傳導體( $0.75\text{LiBH}_4-0.25\text{LiI}$ )。

#### 【0052】

##### (實施例6)

使用了水含量 $2000\text{ppm}$ 之 $\text{LiI}$ (和光純藥公司製,純度:97%以上, Lot. No. LKM6992), $\text{LiBH}_4$ 之THF溶液與 $\text{LiI}$ 的混合係於室溫進行30分鐘來獲得足夠均勻之溶液,除此以外,以與實施例5相同方式獲得白色之離子傳導體( $0.75\text{LiBH}_4-0.25\text{LiI}$ )。

#### 【0053】

##### (實施例7)

藉由將水分量 $2000\text{ppm}$ 之 $\text{LiI}$ 與水分量 $70000\text{ppm}$ 之 $\text{LiI}$ 以指定之比率混合,獲得水含量 $10000\text{ppm}$ 之 $\text{LiI}$ 。使用獲得之水含量 $10000\text{ppm}$ 的 $\text{LiI}$ ,除此以外,以與實施例6相同方式獲得白色之離子傳導體( $0.75\text{LiBH}_4-0.25\text{LiI}$ )。

#### 【0054】

##### (實施例8)

藉由將水分量 $2000\text{ppm}$ 之 $\text{LiI}$ 與水分量 $70000\text{ppm}$ 的 $\text{LiI}$ 以指定之比率混合,獲得水含量 $25700\text{ppm}$ 的 $\text{LiI}$ 。使用獲得之水含量 $25700\text{ppm}$ 的 $\text{LiI}$ ,除此以外,以與實施例6相同方式獲得白色之離子傳導體( $0.75\text{LiBH}_4-0.25\text{LiI}$ )。

#### 【0055】

##### (比較例2)

使用了水含量70000ppm的LiI，除此以外，以與實施例6相同方式獲得白色之離子傳導體(0.75LiBH<sub>4</sub>-0.25LiI)。

### 【0056】

針對實施例5~8及比較例2之離子傳導體，與實施例1~4及比較例1所獲得之離子傳導體同樣地，各別進行X射線繞射測定及離子傳導度測定。於實施例5~8及比較例2獲得之離子傳導體的X射線繞射圖案表示於圖3。此外，於實施例5~8及比較例2獲得之離子傳導體的鋰離子傳導度表示於圖4。

### 【0057】

其中，實施例5~8及比較例2之離子傳導度係如下述。

【表1】

	LiI 中之水含量 (ppm)	鋰離子傳導度(S/cm)	
		25°C	150°C
實施例 5	290	$2.0 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-2}$
實施例 6	2000	$1.3 \times 10^{-5}$	$7.8 \times 10^{-3}$
實施例 7	10000	$1.4 \times 10^{-5}$	$8.3 \times 10^{-3}$
實施例 8	25700	$1.6 \times 10^{-5}$	$7.8 \times 10^{-3}$
比較例 2	70000	$0.8 \times 10^{-5}$	$3.7 \times 10^{-3}$

### 【0058】

雖然說明了本發明之數種實施形態，但此等之實施形態係為示例，並沒有限定發明範圍之意圖。此等新穎之實施形態可藉由其他各種形態來實施，在不脫離發明之要旨的範圍內，可進行各種省略、置換、變更。此等實施形態及其變形均包含於發明之範圍或要旨中，且均包含於申請專利範圍中記載之發明及其均等之範圍內。

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種離子傳導體之製造方法，

包括以下步驟：

使用溶劑將 $\text{LiBH}_4$ 與以下式(1)表示之鹵化鋰予以混合；及

將該溶劑於 $60^\circ\text{C}\sim 280^\circ\text{C}$ 除去；



式(1)中，X表示選自由鹵素原子構成之群組中之1種。

### 【第2項】

如申請專利範圍第1項之離子傳導體之製造方法，其中，

該離子傳導體，在X射線繞射( $\text{CuK}\alpha$ ： $\lambda=1.5405$ 埃)中，至少於 $2\theta=23.9\pm 1.2\text{deg}$ 、 $25.6\pm 1.5\text{deg}$ 、 $27.3\pm 1.5\text{deg}$ 、 $35.4\pm 2.0\text{deg}$ 及 $42.2\pm 2.0\text{deg}$ 具有繞射峰部。

### 【第3項】

如申請專利範圍第1或2項之離子傳導體之製造方法，其中，該溶劑為醚系溶劑。

### 【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，該醚系溶劑係選自四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃及環戊基甲醚。

### 【第5項】

如申請專利範圍第1至4項中任一項之離子傳導體之製造方法，其中，鹵化鋰之水之含量為50ppm以上未達70000ppm。

**【第6項】**

如申請專利範圍第1至5項中任一項之離子傳導體之製造方法，其中，鹵化鋰之水之含量為50~26000ppm。

**【第7項】**

一種全固體電池用固體電解質，含有依照包括以下步驟之方法獲得之離子傳導體；

使用溶劑將 $\text{LiBH}_4$ 與以下式(1)表示之鹵化鋰予以混合；及

將該溶劑於 $60^\circ\text{C}$ ~ $280^\circ\text{C}$ 除去；



式(1)中，X表示選自由鹵素原子構成之群組中之1種。

**【第8項】**

一種全固體電池，使用了如申請專利範圍第7項之全固體電池用固體電解質。

【發明圖式】

圖 1

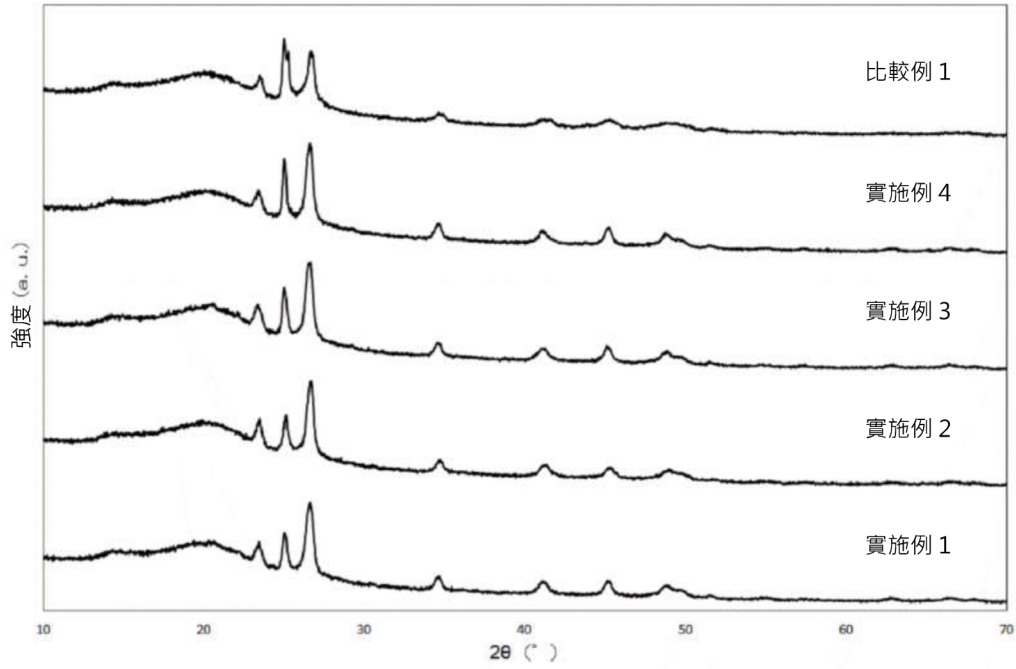


圖 2

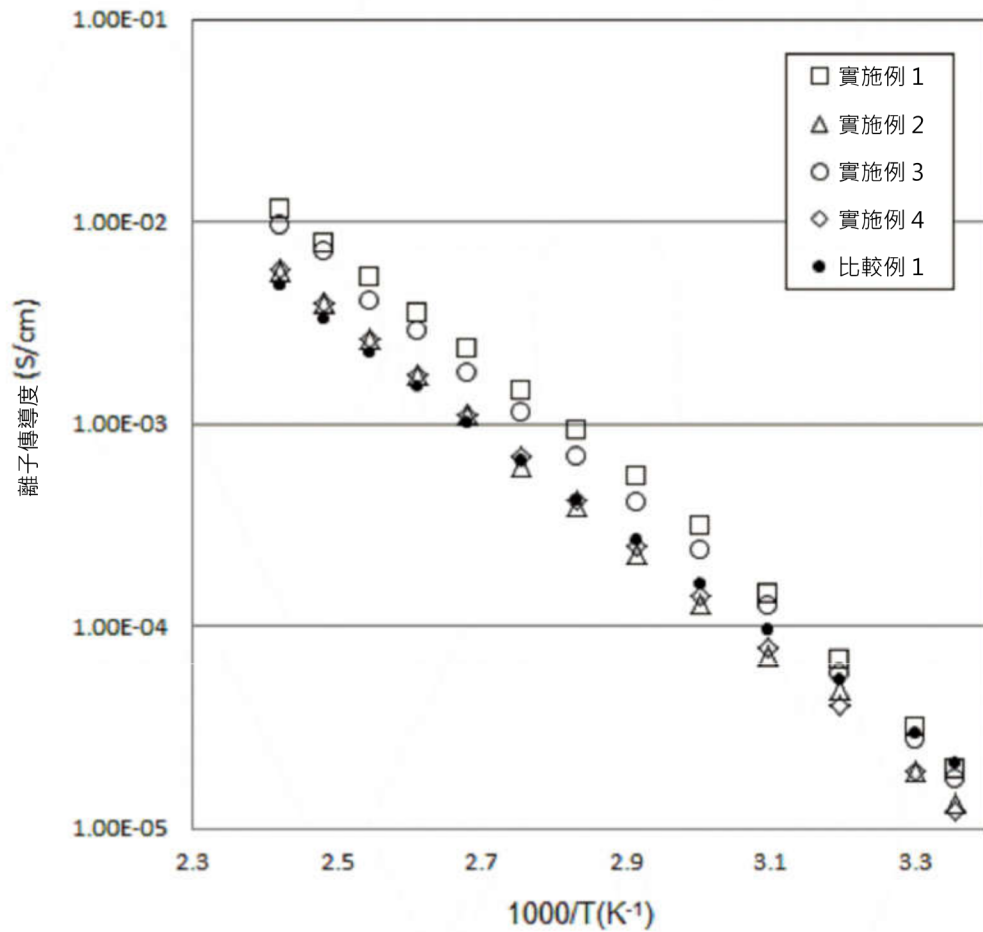


圖 3

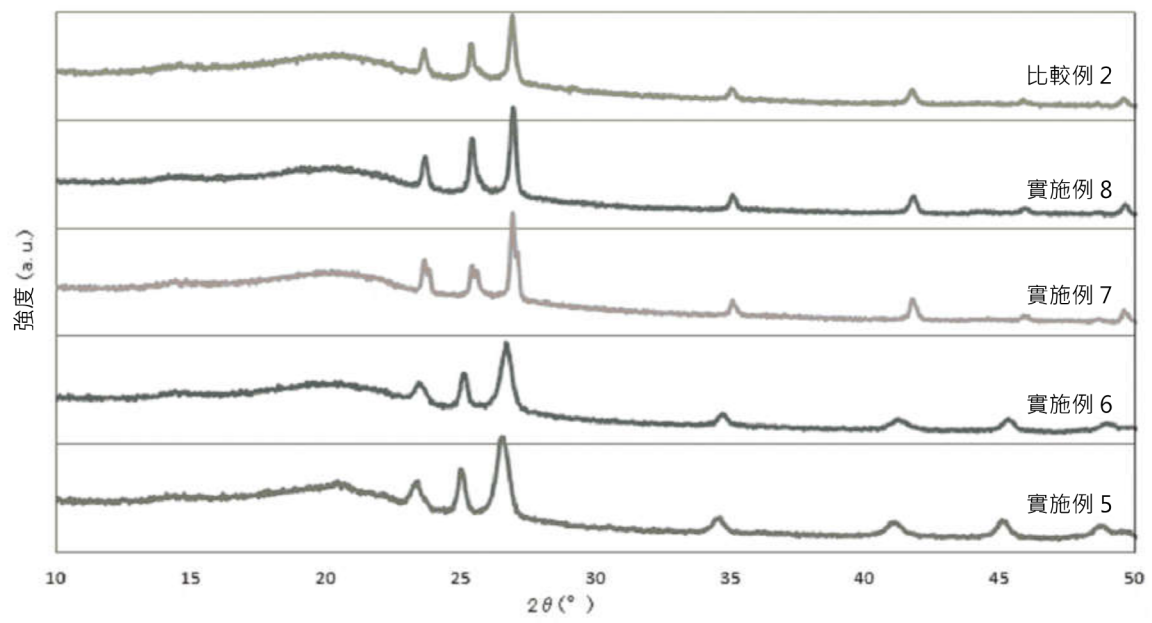


圖 4

