



(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 202432452 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：113102472

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 22 日

(51)Int. Cl. : C01B17/36 (2006.01)

C01B17/22 (2006.01)

H01M10/0562(2010.01)

(30)優先權：2023/02/01

德國

DE 10 2023 102 404.3

(71)申請人：德商亞比馬利德國有限公司 (德國) ALBEMARLE GERMANY GMBH (DE)

德國

(72)發明人：維特爾曼 烏瑞奇 WIETELMANN, ULRICH (DE)；休伯納 亞歷山大 HUBNER, ALEXANDER (DE)；傑森 湯瑪士 JANSEN, THOMAS (DE)；威塞爾 卡特倫 WESSELS, KATRIN (DE)；魏蘭 安雅 WEILAND, ANJA (DE)；佛朗模 百利達 FROMMER, TANNITA (DE)；史坦巴赫 拉斐爾 STEINBACH, RAPHAEL (DE)

(74)代理人：李秋成；曾國軒

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 13 頁

(54)名稱

碳雜質降低或無碳雜質之硫化鋰之製法、碳雜質降低或無碳雜質之硫化鋰及其使用於製造固態電解質與固態電池之用途

(57)摘要

本案係關於一種碳雜質降低或無碳雜質的硫化鋰之製法，係在 450°C 至 1000°C 之溫度範圍內以氫氣處理含有碳雜質之硫化鋰。本案亦關於一種可以以此製法製成之硫化鋰，其碳雜質含量為以硫化鋰的重量計算，小於 0.3 重量百分比。此硫化鋰係用於生產電池組件，首選為固態電解質和固態電池。

The invention further relates to a lithium sulfide producible in this manner, the carbon impurity content of which is less than 0.3% by weight based on the weight of the lithium sulfide. This lithium sulfide is used for the production of battery components, preferably solid electrolytes, and solid-state batteries.



【發明摘要】

【中文發明名稱】 碳雜質降低或無碳雜質之硫化鋰之製法、碳雜質降低或無碳雜質之硫化鋰及其使用於製造固態電解質與固態電池之用途

【英文發明名稱】 A PROCESS FOR PRODUCING CARBON IMPURITY REDUCED/CARBON IMPURITY FREE LITHIUM SULFIDE, SAID CARBON IMPURITY REDUCED/CARBON IMPURITY FREE LITHIUM SULFIDE, AND ITS USE FOR PRODUCING SOLID ELECTROLYTES AND SOLID BATTERIES

【中文】

本案係關於一種碳雜質降低或無碳雜質的硫化鋰之製法，係在450°C至1000°C之溫度範圍內以氫氣處理含有碳雜質之硫化鋰。本案亦關於一種可以以此製法製成之硫化鋰，其碳雜質含量為以硫化鋰的重量計算，小於0.3重量百分比。此硫化鋰係用於生產電池組件，優選為固態電解質和固態電池。

【英文】

The invention further relates to a lithium sulfide producible in this manner, the carbon impurity content of which is less than 0.3% by weight based on the weight of the lithium sulfide. This lithium sulfide is used for the production of battery components, preferably solid electrolytes, and solid-state batteries.

【指定代表圖】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 碳雜質降低或無碳雜質之硫化鋰之製法、碳雜質降低或無碳雜質之硫化鋰及其使用於製造固態電解質與固態電池之用途

【英文發明名稱】 A PROCESS FOR PRODUCING CARBON IMPURITY REDUCED/CARBON IMPURITY FREE LITHIUM SULFIDE, SAID CARBON IMPURITY REDUCED/CARBON IMPURITY FREE LITHIUM SULFIDE, AND ITS USE FOR PRODUCING SOLID ELECTROLYTES AND SOLID BATTERIES

【技術領域】

【0001】 本案係關於一種製法，用於製作碳雜質降低或無碳雜質之硫化鋰，或自硫化鋰有效率地移除例如殘留碳或其他含碳雜質以純化硫化鋰，以分別使用於電子材料及電氣材料。此外，本案還關於該純化硫化鋰、用於可再充電鋰電池的固態電解質及含有此固態電解質的固態電池。

【先前技術】

【0002】 硫化鋰目前作為製備固態電池固態電解質的原料引起了廣泛關注(Lee et. al, Acc. Chem. Res, 54, 3390, 2021)。與現有技術相比，固態電池具有更高的能量密度和更快的充電能力。此外，固態電池通常被認為更安全，因為它們不含高度易燃的有機溶劑(Lee et. al, Acc. Chem. Res, 54, 3390, 2021)。此外，硫化鋰也可用作鋰/硫電池中的陰極材料(EP2896085A1)。與傳統鋰離子電池相比，鋰/硫電池還具有明顯更高的能量密度，因此在電動車領域的潛在應用受到關注。

【0003】 如果所使用的原料，例如可充電電池中固態電解質等的純度較低，組件老化就會加速。因此，固態電解質或其他原料的純度等級必須很高(EP1681263A1)。特別地，作為固態電解質的原料，必須盡可能完全避免硫化鋰中的石墨化碳，因為它可能導致固態電解質中出現不良的電子傳導性(Nikodimos et. Al, Energy Environ. Sci., 2022, 15, 991)。

【0004】 透過簡單的方式製備硫化鋰的方法是充分已知的(例如，EP0802575A1)。

【0005】 一種已知的方法描述了由硫酸鋰和碳在高溫下透過碳熱還原製作硫化鋰(CN106229487A)。這基本上是一種經濟且簡單的方法，因為生產步驟也可以連續進行。此外，原料硫酸鋰和碳也很容易取得。然而，碳熱還原常常導致硫化鋰中產生大量雜質。這些通常是未反應的反應物，例如碳或硫酸鋰。另外，亞硫酸鋰、碳酸鋰和/或氧化鋰也可能形成。

【0006】 另一種方法描述了在高溫下用氫氣將硫酸鋰還原成硫化鋰(US-A2840455)。這種方法的缺點是硫化鋰的反應速率非常緩慢。雖然透過升高溫度可以顯著提高反應速率，但它會導致形成熔體，熔體會在冷卻後固化而不會產生所需的粉末狀硫化鋰。這些情況使得用氫還原成硫化鋰在經濟上沒有吸引力。

【0007】 如果以碳熱法生產硫化鋰，典型的殘留碳污染會導致硫化鋰產生額外的電子傳導性，在作為可充電鋰電池的固態電解質的原料時，此電子傳導性是不期望的，致使無法獲得所需的電池性能和長期穩定性。

【發明內容】

【0008】 本案之一目的在於解決前述問題，係透過提供一種碳雜質降低或無碳雜質之硫化鋰之製法，其中作為一可再充電鋰電池之固態電解質之原料之硫化鋰中，碳及/或含碳雜質含量係被最小化或完全移除。

【0009】 本案之另一目的在於提供所述碳雜質降低或無碳雜質之硫化鋰、一固態電解質，特別是用於使用該硫化鋰之一可再充電鋰離子電池，以及碳雜質最少化或不存在之一固態電池。

【0010】 此些目標係透過一種生產碳雜質降低或無碳雜質之硫化鋰之製法來達成，其特徵在於，係於450°C至1000°C之溫度範圍內以氫氣處理含有碳雜質之硫化鋰。

【0011】 本案因此提供利用本案之製法所製成，碳含量低或無碳雜質之硫化鋰。

【0012】 此外，本案係關於硫化鋰用於電池元件之用途，特別是用於固態電解質。

【0013】 根據本案之內容，本案亦為關於一種用於純化硫化鋰製法，其中可以自硫化鋰中有效地移除例如為殘留碳或其他含碳雜質。

【0014】 此外，本案係關於一固態電解質，用於可再充電之鋰離子電池及對應之固態電池。

【0015】 根據本案之內容，令人驚訝的是，在硫化鋰中之碳雜質，例如為過量碳、含碳之有機或無機化合物，係可以透過使用氫氣於高溫環境進行一特定的後處理而移除，同時不產生先前技術中所預期的缺點。

【實施方式】

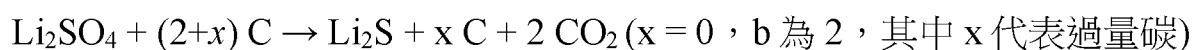
【0016】 本案用氫氣處理之硫化鋰中之殘留碳/殘留碳化合物含量係小於0.3重量百分比，優選為小於0.2重量百分比，特選為小於0.1重量百分比，最理想為0重量百分比。

【0017】 根據本案之內容，用於生產碳雜質降低/無碳雜質之硫化鋰，優選地，係首先透過利用碳源，優選為炭黑，使用碳熱法將硫酸鋰還原為硫化鋰來製作。

【0018】 碳源或碳雜質可包括結晶型態和非結晶型態之碳。結晶型態係包含石墨、類石墨碳(包含炭黑或活性碳)、石墨烯、富勒烯或奈米碳管。碳質雜質包含無機碳化合物(例如碳化物)及有機碳化合物。

【0019】 為了製作盡可能均質之硫酸鋰/碳之混合物，此兩種成分較佳地係於襯有二氧化鋯之行星式球磨機中混合。為獲得更佳之混合效果，亦可加入二氧化鋯球至研磨碗中。研磨時間典型地係為1小時至24小時之間，較佳為1小時至3小時。

【0020】 硫酸鋰/碳之混合物典型地係於溫度介於650°C至900°C之間進行反應，較佳為750°C至850°C。為了本案之目的，惰性條件應係指在惰性氣體下工作以排除空氣及濕氣。為了此目的，硫酸鋰/碳之混合物係被秤出，盡可能均勻地混合，填充至耐溫坩堝(例如氧化鋁、氮化硼或玻碳)中，以及根據下列反應方程式進行反應：



【0021】 因此，硫酸鋰/碳之莫耳比為1:2至1:2+x之間，其中x為0至2，較佳地，以硫酸鋰之重量計算，化學計量上過量之碳含量係介於1至10重量百分比，更佳為介於1至5重量百分比。

【0022】 此反應造成硫化鋰被碳污染。由於起始混合物之不均勻性，不想要之殘留碳通常無法完全地被避免。

【0023】 根據本案之內容，此問題係透過以下純化硫化鋰之步驟來解決：

【0024】 根據本案之內容，以氫氣含量為1至100體積百分比之含氫氣體混合物對受污染的硫化鋰進行處理，氫氣含量較佳為5至10體積百分比，氫氣之外之成分可為氮氣及/或氬氣。

【0025】 根據本案之內容，此與氫進行之處理溫度係於介於450°C至1000°C之間進行，較佳為650°C至1000°C，更佳為750°C至1000°C，又更佳為800°C至1000°C，再佳為800°C至950°C，特佳為800°C至900°C。

【0026】 根據本案之內容，此與氫進行之處理時間為1小時至10小時，較佳為1小時至8小時，更佳為1小時至5小時。為達此目的，舉例來說，可以使用市售的「合成氣體」，即氫氣與氮氣和/或氬氣之混合物。

【0027】 根據本案之內容，被碳污染之硫化鋰可以根據例如下面之方程式，在800°C至1000°C之溫度下用含有5體積百分比之氫氣之合成氣體處理1小時至10小時。所需氫氣量至少是殘留碳化學計量量之兩倍：



【0028】 根據上述方程式，在此反應中，殘留碳係經由形成氣體甲烷而自硫化鋰中移除。殘留物為純化之白色結晶硫化鋰。示例性之分離後材料在X射線衍射圖中僅顯示了所期望之 Li_2S (含量大於99重量百分比)之線，碳含量小於0.3重量百分比。

【0029】 根據本案之內容，在處理過程中，較佳地係以氫氣流溢流硫化鋰。

【0030】 較佳地，所使用之硫酸鋰係為自例如為鋰輝石或鹵水之含鋰物質獲得、或是自鋰離子電池中回收之高純度、無水硫酸鋰。所使用之碳源係比表面積為 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 之碳黑。

【0031】 測量方法：

【0032】 使用Bragg-Brentano幾何結構之Bruker D2-Phaser X射線粉末衍射儀檢查樣品的相純度。使用帶有Cu-K α 輻射(波長為0.15418奈米)之X射線管作為輻射源。

【0033】 使用 Keyence VHX-7000數位顯微鏡的元素分析裝置對硫化鋰中的鋰、硫及碳進行定量。使用紫外線雷射(波長為 250 奈米；功率為0.01毫瓦)，少量樣品(小於1微克)汽化並原子化。檢測特徵原子發射線並用於定量。

【0034】 使用 RAL GmbH之RAL比較卡確定所得樣本之主體顏色。使用這些標準化顏色圖表，可以確定相應之CIELAB顏色座標。

【0035】 根據本案之內容，本案之製程相較習知技術有下列優點：

- 直接純化透過碳熱還原獲得之硫化鋰，以及由此產生之用於生產固態電解質之低碳/無碳硫化鋰之可用性；
- 使用市售之原料；
- 避免了使用對空氣及濕氣敏感之固體，例如鋰金屬、氫化鋰、烷基鋰、芳基鋰或氨基鋰；
- 避免了使用有毒硫源，例如硫化氫或二硫化碳；
- 直接使用由鋰離子電池回收而得之硫酸鋰，無需能源密集轉化過程，例如轉化為氫氧化鋰；

- 避免了使用有機溶劑(例如THF)進行為了進一步純化硫化鋰所施行之進一步處理程序。

【0036】 所有操作優選地係在充氬手套箱中進行。

【0037】 上述測量方法用於以下實施例中以確定產品性能。

【0038】 實施例

【0039】 範例1：

【0040】 秤取4.4克(40毫莫耳)之無水硫酸鋰(純度為99百分比，由Albemarle Germany GmbH取得)、0.96克具比表面積為 $176\text{ m}^2/\text{g}$ 之碳黑(由Cabot Vulcan P Fluffy取得)，並在瑪瑙研鉢中仔細研磨。接著將此硫酸鋰/碳混合物轉移至Fritsch所製之二氧化鋯內襯研磨碗中。加入12個直徑為10毫米之研磨球。接著將此研磨碗在惰性氣體下密封並放置在Fritsch所製之Pulverisette 7行星式球磨機中。將硫酸鋰/碳混合物在600rpm下研磨2小時。研磨過程後，將二氧化鋯球篩出。然後將均質之硫酸鋰/碳混合物轉移至剛玉退火箱中。將此混合物在氮氣流、 850°C 之環境下持續3.3小時轉化為硫化鋰。接著對仍被碳污染的硫化鋰進行後處理，係切換至含氬氣含量為5體積百分比之合成氣體在 900°C 下處理6小時。冷卻後，用氮氣清理。純化之硫化鋰不再具有因殘留碳所造成之灰色變色，而為純白色。另外，透過X射線衍射檢查相純度。所獲得的硫化鋰是微晶粉末，其沒有表現出燒結或其他團聚體。

Li₂S含量：大於99百分比

殘留碳含量：小於0.3百分比

Li₂S顏色：純白色

CIELAB顏色座標：L = 94.57; a = -0.47; b = 4.14

【0041】 範例2：

【0042】 秤取4.4克(40毫莫耳)之無水硫酸鋰(純度為99百分比，由Albemarle Germany GmbH取得)、0.96克具比表面積為 $176\text{ m}^2/\text{g}$ 之碳黑(由Cabot Vulcan P Fluffy取得)，並在瑪瑙研鉢中仔細研磨。接著將此硫酸鋰/碳混合物轉移至Fritsch所製之二氧化鋯內襯研磨碗中。加入12個直徑為10毫米之研磨球。接著將此研磨碗在惰性氣體下密封並放置在Fritsch所製之Pulverisette 7行星式球磨機中。將硫酸鋰/碳混合物在600rpm下研磨20小時。研磨過程後，將二氧化鋯球篩出。然後將均質之硫酸鋰/碳混合物轉移至剛玉退火箱中。將此混合物在氬氣流、 800°C 之環境下持續8小時轉化為硫化鋰。接著對仍被碳污染的硫化鋰進行後處理，係切換至含氬氣含量為5體積百分比之合成氣體在 850°C 下處理8小時。冷卻後，用氬氣清理。純化之硫化鋰不再具有因殘留碳所造成之灰色變色，而為純白色。另外，透過X射線衍射檢查相純度。所獲得的硫化鋰是微晶粉末，其沒有表現出燒結或其他團聚體。

Li₂S含量：大於99百分比

殘留碳含量：小於0.3百分比

Li₂S顏色：純白色

CIELAB顏色座標：L = 94.57; a = -0.47; b = 4.14

【0043】 比較例1：未以氬氣進行後處理之轉化

【0044】 秤取4.4克(40毫莫耳)之無水硫酸鋰(純度為99百分比，由Albemarle Germany GmbH取得)、0.96克具比表面積為 $176\text{ m}^2/\text{g}$ 之碳黑(由Cabot Vulcan P Fluffy取得)，並在瑪瑙研鉢中仔細研磨。接著將此硫酸鋰/碳混合物轉移至Fritsch所製之二氧化鋯內襯研磨碗中。加入12個直徑為10毫米之研磨球。接

著將此研磨碗在惰性氣體下密封並放置在Fritsch所製之Pulverisette 7 行星式球磨機中。將此混合物在600rpm下研磨2小時。研磨過程後，將二氧化鋯球篩出。然後將均質之硫酸鋰/碳混合物轉移至剛玉退火箱中。將此混合物在氮氣流、850°C之環境下持續3.3小時轉化為硫化鋰。

Li₂S含量：95百分比

殘留碳含量：5百分比

Li₂S顏色：珍珠深灰色

CIELAB顏色座標：L = 57.32; a = -0.31; b = 0.98

【0045】 比較例2：未以氫氣進行後處理之轉化

【0046】 秤取4.4克(40毫莫耳)之無水硫酸鋰(純度為99百分比，由Albemarle Germany GmbH取得)、0.96克具比表面積為176 m²/g之碳黑(由Cabot Vulcan P Fluffy取得)，並在瑪瑙研鉢中仔細研磨。接著將此硫酸鋰/碳混合物轉移至Fritsch所製之二氧化鋯內襯研磨碗中。加入12個直徑為10毫米之研磨球。接著將此研磨碗在惰性氣體下密封並放置在Fritsch所製之Pulverisette 7 行星式球磨機中。將此混合物在600rpm下研磨20小時。研磨過程後，將二氧化鋯球篩出。然後將均質之硫酸鋰/碳混合物轉移至剛玉退火箱中。將此混合物在氮氣流、800°C之環境下持續8小時轉化為硫化鋰。

Li₂S含量：97百分比

殘留碳含量：3百分比

Li₂S顏色：珍珠淺灰色

CIELAB顏色座標：L = 65.38; a = -0.43; b = -0.34

【0047】 範例3：製作固態電解質Li₆PS₅Cl

第9頁，共 10 頁(發明說明書)

【0048】 秤取2.140克(46.57毫莫耳)以範例1所製得之硫化鋰、2.070克(9.312毫莫耳)之五硫化二磷(純度99百分比，由Sigma Aldrich取得)及0.790克(18.6毫莫耳)之氯化鋰(電池級，由Albemarle Germany GmbH取得)，並仔細研磨。接著將此混合物轉移至Fritsch所製之二氧化鋯內襯研磨碗中。加入12個直徑為10毫米之研磨球。接著將此研磨碗在惰性氣體下密封並放置在Fritsch所製之Pulverisette 7 行星式球磨機中。將此混合物在600rpm下研磨20小時。研磨過程後，將二氧化鋯球篩出。然後將均質之混合物轉移至金屬圓筒中並用螺帽密封。在箱型爐中以370°C放置48小時後，完成轉換為固態電解質 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 之過程。透過X射線粉末衍射確認固態電解質的相純度。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種碳雜質降低或無碳雜質之硫化鋰之製法，其特徵在於包含一碳雜質之一硫化鋰係於450°C至1000°C之環境下，以一氫氣進行處理。

【請求項2】 如請求項1所述之製法，其特徵在於該碳雜質為碳，或為一種或多種含碳有機或無機化合物。

【請求項3】 如請求項1或2之製法，其特徵在於以該硫化鋰的重量計算，待處理的該硫化鋰之該碳雜質含量為0.5至10重量百分比，優選為0.5至5重量百分比。

【請求項4】 如前述任一項之製法，其特徵在於以處理後之該硫化鋰的重量計算，以該氫氣處理後之該硫化鋰之該碳雜質含量小於0.3重量百分比，優選為小於0.2重量百分比，特選為小於0.1重量百分比，特別優選為0重量百分比。

【請求項5】 如前述任一項之製法，其特徵在於該氫氣之氫含量為1至100體積百分比，優選為5至10體積百分比，該氫氣之外之成分為氮氣及/或氬氣。

【請求項6】 如前述任一項之製法，其特徵在於以該氫氣處理之過程係於溫度介於650至1000°C之環境下進行，較佳為750°C至1000°C，優選為800°C至1000°C，更優選為800°C至950°C，最優選為800°C至900°C。

【請求項7】 如前述任一項之製法，其特徵在於以該氫氣處理之過程之時間為1小時至10小時，較佳為1小時至8小時，特別為1小時至5小時。

【請求項8】 如前述任一項之製法，其特徵在於欲以該氫氣進行處理之該硫化鋰係以一硫酸鋰與一碳源反應生成，該碳源較佳為碳黑，其中該硫酸鋰/該碳源之莫爾百分比為1:2至1:2+x，x為0至2，更佳地為以使用之該硫酸鋰計算，介於

1至10重量百分比之化學計量上過量之該碳源，更佳為介於1至5重量百分比之化學計量上過量之該碳源。

【請求項9】 一種硫化鋰，其特徵在於以一硫化鋰計算，由碳熱法製作之該硫化鋰之一碳雜質之含量為小於0.3重量百分比，較佳為小於0.2重量百分比，更佳為小於0.1百分比，最理想為0重量百分比。

【請求項10】 一種如請求項1至8任一項所述之製法所製作之該硫化鋰。

【請求項11】 一種如請求項9或10之碳雜質降低或無碳雜質之該硫化鋰之用途，係用於電池元件之製作，較佳為一固態電解質。

【請求項12】 一種固態電解質，特別用於一可再充電鋰離子電池，包含如請求項9或10所述之該硫化鋰。

【請求項13】 一種固態電池，包含請求項12所述之該固態電解質。