



(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 201811667 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 01 日

(21) 申請案號：106126895

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 09 日

(51) Int. Cl. : C01B25/14 (2006.01)

H01M10/0562(2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30) 優先權：2016/08/10 日本

2016-157888

(71) 申請人：日商出光興產股份有限公司 (日本) IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：宇都野太 UTSUNO, FUTOSHI (JP)；寺井恒太 TERAJI, KOTA (JP)

(74) 代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：3 共 35 頁

(54) 名稱

硫化物固體電解質

(57) 摘要

一種硫化物固體電解質，包含鋰、磷、硫以及選自於由硫除外之氧族元素及鹵族元素所構成群組中之 1 種以上元素 X，且包含硫銀鍍礦型結晶構造；鋰相對於磷之莫耳比 $a(\text{Li/P})$ 、硫相對於磷之莫耳比 $b(\text{S/P})$ 及元素 X 相對於磷之莫耳比 $c(\text{X/P})$ 滿足下式(1)~(3)： $5.0 \leq a \leq 7.1$ (1) $1.0 < a-b \leq 1.5$ (2) $6.5 \leq a+c < 7.1$ (3) (式中，滿足 $b > 0$ 且 $c > 0$)。



201811667

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

硫化物固體電解質

【中文】

一種硫化物固體電解質，包含鋰、磷、硫以及選自於由硫除外之氧族元素及鹵族元素所構成群組中之1種以上元素X，且包含硫銀鍍礦型結晶構造；鋰相對於磷之莫耳比 $a(\text{Li/P})$ 、硫相對於磷之莫耳比 $b(\text{S/P})$ 及元素X相對於磷之莫耳比 $c(\text{X/P})$ 滿足下式(1)~(3)：

$$5.0 \leq a \leq 7.1 \quad (1)$$

$$1.0 < a - b \leq 1.5 \quad (2)$$

$$6.5 \leq a + c < 7.1 \quad (3)$$

(式中，滿足 $b > 0$ 且 $c > 0$)。

【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】

硫化物固體電解質

【技術領域】

【0001】本發明關於硫化物固體電解質、電極混合材料及鋰離子電池。

【先前技術】

【0002】背景技術

隨著近年來電腦、相機及行動電話等資訊相關機器及通訊機器等急速的普及，作為其等電源而被利用之電池之開發受到重視。由能量密度較高之觀點，於該等電池中以鋰離子電池受到注目。

現在市售之鋰離子電池由於使用包含可燃性有機溶劑之電解液，故在安裝抑制短路時之溫度上升之安全裝置或防止短路用之構造、材料面上仍有必要改善。相對於此，將電解液改成固體電解質、將電池全固體化而成之鋰離子電池，因為於電池內不使用可燃性有機溶劑，故認為可圖謀簡化安全裝置、製造成本及生產性優異。

【0003】作為鋰離子電池所使用之固體電解質，已知有硫化物固體電解質。作為硫化物固體電解質之結晶構造，已知有各種結晶構造，其中一個為硫銀鍍礦(Argyrodite)結晶構造(專利文獻1~5、非專利文獻1~3)。

硫銀鍍礦結晶構造為穩定性較高的結晶，且亦存在離子傳導度較高者。然而，要求開發可量產化之製造方法及

離子傳導度之進一步改善。

【0004】 先行技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本特表2010-540396號公報

專利文獻2：國際公開WO2015/011937

專利文獻3：國際公開WO2015/012042

專利文獻4：日本特開2016-24874號公報

專利文獻5：國際公開WO2016/104702

【0005】 非專利文獻

非 專 利 文 獻 1 : Angew.chem
Vol.47(2008),No.4,P.755-758

非 專 利 文 獻 2 : Phys.Status.Solidi
Vol.208(2011),No.8,P.1804-1807

非 專 利 文 獻 3 : Solid State Ionics
Vol.221(2012)P.1-5

【發明內容】

【0006】 發明概要

本發明目的之一為提供一種離子傳導度較高且包含硫銀鍺礦型結晶構造之新穎的硫化物固體電解質。

【0007】 根據本發明之一實施形態，提供一種硫化物固體電解質，其包含鋰、磷、硫以及選自於由硫除外之氧族元素及鹵族元素所構成群組中之1種以上元素X，且包含硫銀鍺礦型結晶構造；

前述鋰相對於磷之莫耳比a(Li/P)、前述硫相對於磷之

莫耳比 $b(S/P)$ 及前述元素 X 相對於磷之莫耳比 $c(X/P)$ 滿足下式(1)~(3)：

$$5.0 \leq a \leq 7.1 \quad (1)$$

$$1.0 < a - b \leq 1.5 \quad (2)$$

$$6.5 \leq a + c < 7.1 \quad (3)$$

(式中，滿足 $b > 0$ 且 $c > 0$)。

【0008】根據本發明之一實施形態，可提供離子傳導度較高且包含硫銀鍍礦型結晶構造之新穎的硫化物固體電解質。

【圖式簡單說明】

【0009】圖1為於實施例1獲得之中間體之X射線繞射圖案。

圖2為於實施例1獲得之硫化物固體電解質之X射線繞射圖案。

圖3為比較例7之混合粉末之X射線繞射圖案。

【實施方式】

【0010】用以實施發明之形態

本發明之一實施形態之硫化物固體電解質，包含鋰、磷、硫以及選自於由硫除外之氧族元素及鹵族元素所構成群組中之1種以上元素 X 。且其特徵在於：鋰相對於磷之莫耳比 $a(Li/P)$ 、硫相對於磷之莫耳比 $b(S/P)$ 及元素 X 相對於磷之莫耳比 $c(X/P)$ 滿足下式(1)~(3)：

$$5.0 \leq a \leq 7.1 \quad (1)$$

$$1.0 < a - b \leq 1.5 \quad (2)$$

$$6.5 \leq a+c < 7.1 \quad (3)$$

(式中，滿足 $b>0$ 且 $c>0$)。

【0011】包含一般的硫銀鍍礦結晶之硫化物固體電解質之化學計量組成以 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_x$ 表示。本實施形態之硫化物固體電解質具有與一般的組成不同的組成。將S的組成偏差設為 α 、X的組成偏差設為 β 時，本實施形態之硫化物固體電解質之組成以 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x+\alpha}\text{X}_{x+\beta}$ 表示。此時，上式(2)之 $a-b$ 成為 $a-b=7-x-(6-x+\alpha)=1-\alpha$ ，為與S的組成偏差相關之值，上式(3)之 $a+c$ 成為 $a+c=7-x+x+\beta=7+\beta$ ，為與X的組成偏差相關之值。

式(2)之 $1.0 < a-b \leq 1.5$ 成為 $1.0 < 1-\alpha \leq 1.5$ ，進而若將公式變化則成為 $-0.5 \leq \alpha < 0$ 。即，本實施形態之硫化物固體電解質與包含一般的硫銀鍍礦結晶之硫化物固體電解質相比，為缺乏一部份S(硫)的硫化物固體電解質。

【0012】作為硫除外之氧族元素，可列舉氧(O)、硒(Se)、碲(Te)等。

又，作為鹵族元素，可列舉F、Cl、Br、I等。

上式(2)較佳為 $1.0 < a-b \leq 1.4$ 、更佳為 $1.0 < a-b \leq 1.3$ 。

上式(3)較佳為 $6.7 \leq a+c < 7.1$ 、更佳為 $6.85 \leq a+c < 7.1$ 。

本實施形態之硫化物固體電解質，在上式(1)、上式(2)為 $1.0 < a-b \leq 1.5$ 及上式(3)為 $6.5 \leq a+c < 7.1$ 時，離子傳導度為 5.1 mS/cm 以上。在上式(1)、上式(2)為 $1.0 < a-b \leq 1.4$ 及上式(3)為 $6.7 \leq a+c < 7.1$ 時，離子傳導度可提高至

5.8mS/cm以上。進而，在上式(1)、上式(2)為 $1.0 < a-b \leq 1.3$ 及上式(3)為 $6.85 \leq a+c < 7.1$ 時，離子傳導度可進而提高至6.9mS/cm以上。

【0013】 硫化物固體電解質中之各元素之莫耳比及組成可以ICP發光分析法進行測定。ICP發光分析法之測定方法記載於實施例中。

各元素之莫耳比可藉由調製原料中之各元素含量而控制。

【0014】 由於元素X之離子半徑越小，硫銀鍺礦型結晶構造中所包含之元素X越多，離子傳導度越高，故鋰相對於磷之莫耳比a宜根據元素X之離子半徑而調整。元素X根據離子半徑的大小，可分類為以下三個群組(X₁、X₂及X₃)。

X₁ : F、Cl、O

X₂ : Br

X₃ : I、Se、Te

於元素X中，元素X₁所占莫耳比最大時，上式(1)宜為 $5.2 \leq a \leq 6.5$ 、較佳為 $5.25 \leq a \leq 6.4$ 。又，於元素X中，元素X₂所占莫耳比最大時，上式(1)宜為 $5.2 \leq a \leq 6.8$ 、較佳為 $5.3 \leq a \leq 6.6$ 。又，於元素X中，元素X₃所占莫耳比最大時，上式(1)宜為 $5.5 \leq a \leq 7.0$ 、較佳為 $5.5 \leq a \leq 6.8$ 。

【0015】 元素X宜僅由鹵族元素構成。

上述磷為構成硫化物固體電解質之骨架結構的元素。

【0016】 本實施形態之硫化物固體電解質包含硫銀

鍺礦型結晶構造。可硫化物固體電解質之一部分為硫銀鍺礦型結晶構造，亦可全部為硫銀鍺礦型結晶構造。

本實施形態之硫化物固體電解質，例如於使用CuK α 射線之粉末X射線繞射測定時，於 $2\theta=25.2\pm 0.5\text{deg}$ 及 $29.7\pm 0.5\text{deg}$ 處具有繞射峰，藉此可判斷具有硫銀鍺礦型結晶構造。 $2\theta=25.2\pm 0.5\text{deg}$ 及 $29.7\pm 0.5\text{deg}$ 處之繞射峰為來自於硫銀鍺礦型結晶構造之波峰。

硫銀鍺礦型結晶構造為以 PS_4^{3-} 作為主要骨架的單元結構，為於其周邊配置有被鋰元素(Li)包圍之硫元素(S)或鹵族元素(X)之構造。

硫銀鍺礦型結晶構造之繞射峰例如有時亦出現於 $2\theta=15.3\pm 0.5\text{deg}$ 、 $17.7\pm 0.5\text{deg}$ 、 $31.1\pm 0.5\text{deg}$ 、 $44.9\pm 0.5\text{deg}$ 、 $47.7\pm 0.5\text{deg}$ 處。本實施形態之硫化物固體電解質亦可具有此等波峰。

【0017】再者，於本案中繞射峰之位置，雖然在將中央值設為A時以 $A\pm 0.5\text{deg}$ 進行判定，但較佳為 $A\pm 0.3\text{deg}$ 。例如上述之 $2\theta=25.2\pm 0.5\text{deg}$ 之繞射峰，中央值A為 25.2deg ，較佳為存在於 $2\theta=25.2\pm 0.3\text{deg}$ 之範圍。關於本案中其他全部繞射峰位置之判定亦相同。

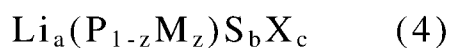
【0018】作為硫銀鍺礦型結晶構造，例如可列舉於非專利文獻1~3、日本特表2010-540396號公報、日本特開2011-096630號公報、日本特開2013-211171號公報中所揭示之結晶構造。

【0019】本實施形態之硫化物固體電解質亦可包含

硫銀銻礦型結晶構造以外的結晶構造。一般而言，於硫化物固體電解質中混合存在有多種結晶成分及非晶質成分。於本實施形態中，包含結晶構造之硫化物固體電解質為於X射線繞射測定時於X射線繞射圖案中觀測到來自硫化物固體電解質之波峰的硫化物固體電解質。又，亦考慮包含殘留原料之情形。

【0020】本實施形態之硫化物固體電解質除了上述鋰、磷、硫及元素X之外，亦可包含Si、Ge、Sn、Pb、B、Al、Ga、As、Sb、Bi等元素。硫化物固體電解質包含選自於由Si、Ge、Sn、Pb、B、Al、Ga、As、Sb及Bi所構成群組中之1種以上之元素M時，上述(1)~(3)中之各元素之莫耳比為相對於元素M與磷之合計之莫耳比。例如鋰相對於磷之莫耳比 $a(\text{Li}/\text{P})$ 成為 $\text{Li}/(\text{P}+\text{M})$ 。

【0021】本實施形態之硫化物固體電解質例如宜滿足下式(4)所示組成：



(式中，M為選自於由Si、Ge、Sn、Pb、B、Al、Ga、As、Sb及Bi所構成群組中之1種以上元素，X為選自於由F、Cl、Br、I、O、Se及Te所構成群組中之1種以上元素； $a\sim c$ 滿足上式(1)~(3)； z 為 $0 \leq z \leq 0.3$)。

【0022】於式(4)中，相對於X整體，上述元素 X_1 所占莫耳比最大時， a 宜為 $5.2 \leq a \leq 6.5$ 、較佳為 $5.25 \leq a \leq 6.4$ 。又，元素 X_2 所占莫耳比最大時， a 宜為 $5.2 \leq a \leq 6.8$ 、較佳為 $5.3 \leq a \leq 6.6$ 。元素 X_3 所占莫耳比最大時， a 宜為 $5.5 \leq a$

≤ 7.0 、較佳為 $5.5 \leq a \leq 6.8$ 。

【0023】式(4)中之X宜為選自F、Cl、Br及I之1種以上鹵族元素。藉此，鹵族元素進入硫銀鍺礦型結晶構造中，離子傳導性變高。包含2種以上鹵族元素時，各元素之含有比並無限定。z宜為0。

【0024】又，本實施形態之硫化物固體電解質宜於使用CuK α 射線之粉末X射線繞射時，於 $2\theta=17.6\pm 0.4\text{deg}$ 及 $2\theta=18.1\pm 0.4\text{deg}$ 處不具繞射峰(非因硫銀鍺礦型結晶構造引起之繞射峰)，或者，於具有繞射峰時滿足下式(5)：

$$0 < I_A / I_B < 0.05 \quad (5)$$

(式中， I_A 表示 $2\theta=17.6\pm 0.4\text{deg}$ 及 $2\theta=18.1\pm 0.4\text{deg}$ 中並非硫銀鍺礦型結晶構造之繞射峰之繞射峰強度， I_B 表示 $2\theta=29.7\pm 0.5\text{deg}$ 之繞射峰強度)。

【0025】以 I_A 特定出之結晶構造(以下稱為 Li_3PS_4 結晶構造)，由於為低離子傳導性，故使固體電解質之離子傳導度降低。上式(5)表示與硫銀鍺礦型結晶構造相比， Li_3PS_4 結晶構造的量相對較少。式(5)較佳為 $0 < I_A / I_B < 0.03$ 、更佳為 $0 < I_A / I_B < 0.02$ 。

又， $2\theta=17.6\pm 0.4\text{deg}$ 及 $2\theta=18.1\pm 0.4\text{deg}$ 中任一個由於通常與波峰強度較強之硫銀鍺礦型結晶構造之繞射峰重疊，故有無法測定之情形。因此，所謂 $2\theta=17.6\pm 0.4\text{deg}$ 及 $2\theta=18.1\pm 0.4\text{deg}$ 中並非硫銀鍺礦型結晶構造之繞射峰的繞射峰，通常表示觀測到的此等二個波峰中強度較弱的波峰。

【0026】本實施形態之硫化物固體電解質可藉由具有如下步驟之製造方法而製作，即：對後述原料之混合物施加機械應力使之反應，而製作中間體之步驟；及對中間體進行熱處理使之結晶化之步驟。

【0027】使用之原料是將2種以上化合物或單體組合後使用，該2種以上化合物整體包含製造的硫化物固體電解質所必須包含之元素，即鋰、磷、硫及元素X。

【0028】作為包含鋰之原料，例如可列舉硫化鋰(Li_2S)、氧化鋰(Li_2O)、碳酸鋰(Li_2CO_3)等鋰化合物、及鋰金屬單體等。其中，較佳為鋰化合物、更佳為硫化鋰。

上述硫化鋰可無特別限制地使用，但宜使用高純度者。硫化鋰例如可藉由日本特開平7-330312號公報、日本特開平9-283156號公報、日本特開2010-163356號公報、日本特開2011-84438號公報所記載之方法而製造。

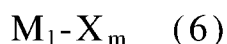
具體而言，可藉由於烴系有機溶劑中使氫氧化鋰與硫化氫於 $70^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 進行反應，生成氫硫化鋰，接著將該反應液進行脫硫化氫化，而合成硫化鋰(日本特開2010-163356號公報)。

又，可藉由於水溶劑中使氫氧化鋰與硫化氫於 $10^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 進行反應，生成氫硫化鋰，接著將該反應液進行脫硫化氫化，而合成硫化鋰(日本特開2011-84438號公報)。

【0029】作為包含磷之原料，例如可列舉：三硫化二磷(P_2S_3)、五硫化二磷(P_2S_5)等硫化磷、磷酸鈉(Na_3PO_4)等磷化合物、及磷單體等。此等中，較佳為硫化磷、更佳

為五硫化二磷(P_2S_5)。五硫化二磷(P_2S_5)等磷化合物、磷單體只要為工業上製造、販售者即可，可無特別限定地使用。

【0030】作為包含元素X之原料，例如宜包含下式(6)表示之鹵素化合物。



【0031】式(6)中，M表示鈉(Na)、鋰(Li)、硼(B)、鋁(Al)、矽(Si)、磷(P)、硫(S)、鍺(Ge)、砷(As)、硒(Se)、錫(Sn)、銻(Sb)、碲(Te)、鉛(Pb)、鉍(Bi)、或於此等元素鍵結有氧元素、硫元素者，較佳為鋰(Li)或磷(P)、更佳為鋰(Li)。

X為選自氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)及碘(I)之鹵族元素。

又，1為1或2之整數、m為1~10之整數。m為2~10之整數時、即X存在複數個時，X可相同亦可不同。例如後述之 $SiBrCl_3$ 係m為4、X為由Br與Cl之不同元素構成。

【0032】作為上式(6)表示之鹵素化合物，具體而言可列舉： NaI 、 NaF 、 $NaCl$ 、 $NaBr$ 等鹵化鈉； LiF 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 等鹵化鋰； BCl_3 、 BBr_3 、 BI_3 等鹵化硼； AlF_3 、 $AlBr_3$ 、 AlI_3 、 $AlCl_3$ 等鹵化鋁； SiF_4 、 $SiCl_4$ 、 $SiCl_3$ 、 Si_2Cl_6 、 $SiBr_4$ 、 $SiBrCl_3$ 、 $SiBr_2Cl_2$ 、 SiI_4 等鹵化矽； PF_3 、 PF_5 、 PCl_3 、 PCl_5 、 $POCl_3$ 、 PBr_3 、 $POBr_3$ 、 PI_3 、 P_2Cl_4 、 P_2I_4 等鹵化磷； SF_2 、 SF_4 、 SF_6 、 S_2F_{10} 、 S_2Cl_2 、 S_2Br_2 等鹵化硫； GeF_4 、 $GeCl_4$ 、 $GeBr_4$ 、 GeI_4 、 GeF_2 、 $GeCl_2$ 、 $GeBr_2$ 、 GeI_2 等鹵化鍺； AsF_3 、 $AsCl_3$ 、 $AsBr_3$ 、 AsI_3 、

AsF₅等鹵化砷；SeF₄、SeF₆、SeCl₂、SeCl₄、Se₂Br₂、SeBr₄等鹵化硒；SnF₄、SnCl₄、SnBr₄、SnI₄、SnF₂、SnCl₂、SnBr₂、SnI₂等鹵化錫；SbF₃、SbCl₃、SbBr₃、SbI₃、SbF₅、SbCl₅等鹵化銻；TeF₄、Te₂F₁₀、TeF₆、TeCl₂、TeCl₄、TeBr₂、TeBr₄、TeI₄等鹵化碲；PbF₄、PbCl₄、PbF₂、PbCl₂、PbBr₂、PbI₂等鹵化鉛；BiF₃、BiCl₃、BiBr₃、BiI₃等鹵化鉍等。

【0033】其中，較佳可列舉：氯化鋰(LiCl)、溴化鋰(LiBr)、碘化鋰(LiI)等鹵化鋰、五氯化磷(PCl₅)、三氯化磷(PCl₃)、五溴化磷(PBr₅)、三溴化磷(PBr₃)等鹵化磷。其中，較佳為LiCl、LiBr、LiI等鹵化鋰、PBr₃、更佳為LiCl、LiBr、LiI等鹵化鋰、尤佳為LiCl與LiBr。

鹵素化合物可從上述化合物之中單獨使用一種，亦可組合二種以上使用。即，可使用上述化合物之至少一種。又，此時，鹵族元素可從上述鹵族元素之中單獨使用一種，亦可組合二種以上使用。

【0034】於本實施形態中，原料包含鋰化合物、磷化合物及鹵素化合物，該鋰化合物及磷化合物之至少一者宜包含硫元素，較佳為硫化鋰、硫化磷與鹵化鋰之組合，更佳為硫化鋰、五硫化二磷與鹵化鋰之組合。

【0035】於本實施形態中，對上述原料施加機械應力使之反應，成為中間體。於此，所謂「施加機械應力」為機械性地施加剪切力或衝擊力等。作為施加機械應力之方法，例如可列舉行星式球磨機、振磨機、滾磨機等粉碎機

或混練機等。

於先前技術(例如專利文獻2等)中，粉碎混合至可維持原料粉末之結晶性之程度。另一方面，於本實施形態中宜對原料施加機械應力使之反應，成為包含玻璃成分之中間體。即，藉由較先前技術強之機械應力將原料粉末之至少一部分粉碎混合至無法維持結晶性之狀態。藉此，可於中間體階段生成作為硫銀鍺礦型結晶構造之基本骨架之 PS_4 構造，且使鹵素高度分散。結果，於下一步驟熱處理時成為穩定相之硫銀鍺礦型結晶構造時，鹵素變得容易進入硫銀鍺礦型結晶構造。又，推測由於各區域不用經過不同的相，故難以生成 Li_3PS_4 結晶構造等低離子導電相。藉此，推定本發明之硫化物固體電解質展現較高之離子傳導度。

再者，可藉由於XRD測定時存在起因於非晶質成分之寬帶波峰(暈狀圖案)確認中間體包含玻璃(非晶質)成分。

又，本實施形態之硫化物固體電解質由於不需要如專利文獻1般將原料於 $550^\circ C$ 加熱6天之多，故量產性較高。

【0036】所謂離子傳導度較高的硫化物固體電解質為於硫銀鍺礦型結晶構造中鋰容易移動的硫化物固體電解質。本實施形態之硫化物固體電解質為缺乏一部份S(硫)的硫化物固體電解質，推測於硫銀鍺礦型結晶構造的非交聯陰離子部位產生S缺陷。藉由具有該缺陷，硫銀鍺礦型結晶構造中之鋰量減少，容易引起鋰擴散，獲得高離子傳導度。

【0037】又，不經由包含玻璃成分之中間體，而從原

料直接製造包含硫銀鍍礦型結晶構造之硫化物固體電解質時，難以獲得離子傳導度較高之硫化物固體電解質。其原因為，從原料直接製造硫化物固體電解質時，於熱處理中S(硫)容易脫離，容易殘存未反應的鹵化鋰。因殘存未反應的鹵化鋰，鹵素不進入硫銀鍍礦結晶構造，且 Li_3PS_4 相等低傳導相容易析出於所獲得之硫化物固體電解質中。

藉由製造包含玻璃成分之中間體，將材料以原子級混合，於包含玻璃成分之中間體之熱處理中，無S脫離且無未反應之鹵化鋰殘存，可防止析出低傳導相。

【0038】 作為粉碎混合之條件，例如使用行星式球磨機作為粉碎機時，只要將旋轉速度設為數十~數百旋轉/分鐘、處理0.5小時~100小時即可。更具體而言，於本案實施例所使用之行星式球磨機(Fritsch公司製：型號P-7)之情形，行星式球磨機之轉數宜為350rpm以上且400rpm以下、較佳為360rpm以上且380rpm以下。

作為粉碎媒介之球，例如使用氧化鋁製球時其直徑宜為0.2~20mm。

【0039】 對以粉碎混合製成之中間體於氮氣、氬氣等惰性氣體氛圍下進行熱處理。熱處理溫度宜為350~650℃、較佳為400~550℃。

於先前技術(例如專利文獻2~5)中，於硫化氫氣流下對原料混合物進行鍛燒。藉此，認為由於在鍛燒時補充硫，故因加熱所產生之硫損失得到抑制。另一方面，本實施形態中可於不存在硫化氫下進行熱處理。此時，認為因硫含

量較先前技術的固體電解質少，於結晶構造中產生硫損失，而獲得離子傳導度較高的硫化物固體電解質。

【0040】例如，在使用硫化鋰、五硫化二磷、鹵化鋰作為本實施形態之硫化物固體電解質之原料時，可將投入原料之莫耳比設為硫化鋰：五硫化二磷：鹵化鋰=37~88：8~25：0.1~50。對此等原料施加機械應力使之反應，成為中間體後，如上所述於不存在硫化氫下進行熱處理，藉此可獲得滿足上式(1)~(3)之本實施形態之硫化物固體電解質。

又，即使藉由調整投入原料之種類及莫耳比，亦可獲得滿足上式(1)~(3)之本實施形態之硫化物固體電解質。例如於使用硫化磷時，可例舉將五硫化二磷(P_2S_5)的一部分或全部形成三硫化二磷(P_2S_3)。此外，考慮使用單體磷(P)作為磷源，或金屬鋰(Li)作為鋰源等。無論何種方式，由 Li_2S 、 P_2S_5 、 LiX 之三種原料計算出之計量比來看，硫均為相對地較少。

【0041】本發明之硫化物固體電解質可用於鋰離子二次電池等之固體電解質層、正極、負極等。

【0042】[電極混合材料]

本發明之一實施形態之電極混合材料包含上述本發明之硫化物固體電解質及活性物質。或者以本發明之硫化物固體電解質製造。若使用負極活性物質作為活性物質，成為負極混合材料。另一方面，若使用正極活性物質則成為正極混合材料。

【0043】·負極混合材料

藉由於本發明之硫化物固體電解質調配負極活性物質而獲得負極混合材料。

作為負極活性物質，例如可使用碳材料、金屬材料等。亦可使用由此等之中二種以上構成之複合體。又，亦可使用今後開發之負極活性物質。

又，負極活性物質宜具有電子傳導性。

作為碳材料，可列舉：石墨(例如人造石墨)、石墨碳纖維、樹脂焙燒碳、熱分解氣相沈積碳、焦炭、中間相碳微球(MCMB)、糠醇樹脂焙燒碳、聚並苯、瀝青系碳纖維、氣相沈積碳纖維、天然石墨及難石墨化性碳等。

作為金屬材料，可列舉金屬單體、合金、金屬化合物。作為該金屬單體，可列舉金屬矽、金屬錫、金屬鋰、金屬銻、金屬鋁。作為該合金，可列舉包含矽、錫、鋰、銻及鋁中之至少一者之合金。作為該金屬化合物，可列舉金屬氧化物。金屬氧化物例如為氧化矽、氧化錫、氧化鋁。

【0044】負極活性物質與固體電解質之調配比例，較佳為負極活性物質：固體電解質=95重量%：5重量%~5重量%：95重量%、更佳為90重量%：10重量%~10重量%：90重量%、尤佳為85重量%：15重量%~15重量%：85重量%。

若負極混合材料中之負極活性物質之含量過少，電容變小。又，認為在負極活性物質具有電子傳導性、不包含導電助劑或僅包含少量導電助劑時，有負極內之電子傳導

性(電子導電路徑)降低、充放電特性變低之虞、或負極活性物質之利用率下降、電容降低之虞。另一方面，認為若負極混合材料中之負極活性物質之含量過多，有負極內之電子傳導性(電子導電路徑)降低、充放電特性變低之虞、或負極活性物質之利用率下降、電容降低之虞。

【0045】 負極混合材料可進而含有導電助劑。

於負極活性物質之電子傳導性較低時，宜添加導電助劑。導電助劑只要具有導電性即可，其電子傳導度宜為 $1 \times 10^3 \text{ S/cm}$ 以上、較佳為 $1 \times 10^5 \text{ S/cm}$ 以上。

作為導電助劑之具體例，較佳為包含選自於由碳材料、鎳、銅、鋁、銻、銀、鈷、鎂、鋰、鉻、金、鈦、鉑、銻、銻、鉬、鈮、鐵、銻、鎢及鋅所構成群組中之至少一種元素之物質，更佳為導電性較高之碳單體、碳單體以外之碳材料；包含鎳、銅、銀、鈷、鎂、鋰、鈦、金、鉑、鈮、鐵或銻之金屬單體、混合物或化合物。

再者，作為碳材料之具體例，可列舉科琴碳黑、乙炔碳黑、超導電乙炔碳黑(商標名Denka black)、熱碳黑(商標名Thermax)、槽法碳黑等碳黑；石墨、碳纖維、活性碳等，此等可單獨使用亦可併用二種以上。其中，尤佳為電子傳導性較高之乙炔碳黑、超導電乙炔炭黑、科琴碳黑。

【0046】 負極混合材料包含導電助劑時，導電助劑於混合材料中之含量宜為1~40質量%、較佳為2~20質量%。若導電助劑之含量過少，有負極之電子傳導性降低、充放電特性變低之虞、或負極活性物質之利用率下降、電容降

低之虞。另一方面，若導電助劑之含量過多，則負極活性物質之量及/或固體電解質之量變少。若負極活性物質之量變少，推測電容會降低。又，若固體電解質之量變少，認為有負極之離子傳導性降低、充放電特性變低之虞、或負極活性物質之利用率下降、電容降低之虞。

【0047】 為了使負極活性物質與固體電解質互相緊密地接著，亦可進一步包含接著劑。

作為接著劑，可單獨使用聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、氟橡膠等含氟樹脂、或聚丙烯、聚乙烯等熱塑性樹脂、乙烯-丙烯-二烯橡膠(EPDM)、磺化EPDM、天然丁基橡膠(NBR)等，或以二種以上之混合物作使用。又，亦可使用作為水系黏結劑之纖維素系或苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)之水分散體等。

【0048】 負極混合材料可藉由混合固體電解質與負極活性物質、以及任意之導電助劑及/或接著劑而製造。

混合方法並無特別限定，例如可適用使用研鉢、球磨機、珠磨機、噴磨機、行星式球磨機、振動式球磨機、砂磨機、絞磨機進行混合之乾式混合；及使原料分散於有機溶劑中後使用研鉢、球磨機、珠磨機、行星式球磨機、振動式球磨機、砂磨機、薄膜旋迴攪拌機(商標Filmix)進行混合，然後去除溶劑之溼式混合。此等中，為不破壞負極活性物質粒子，以溼式混合為佳。

【0049】 ·正極混合材料

藉由於本發明之固體電解質中調配正極活性物質，可

獲得正極混合材料。

正極活性物質為可插入、脫離鋰離子之物質，可使用於電池領域中作為正極活性物質而周知者。又，亦可使用今後開發之正極活性物質。

【0050】作為正極活性物質，例如可列舉金屬氧化物、硫化物等。於硫代物中包含金屬硫化物、非金屬硫化物。

金屬氧化物例如遷移金屬氧化物。具體而言，可列舉： V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ （其中， $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$ ）、 $LiNi_{1-Y}Co_YO_2$ 、 $LiCo_{1-Y}Mn_YO_2$ 、 $LiNi_{1-Y}Mn_YO_2$ （其中， $0 \leq Y < 1$ ）、 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_4$ （ $0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$ ）、 $LiMn_{2-Z}Ni_ZO_4$ 、 $LiMn_{2-Z}Co_ZO_4$ （其中， $0 < Z < 2$ ）、 $LiCoPO_4$ 、 $LiFePO_4$ 、 CuO 、 $Li(Ni_aCo_bAl_c)O_2$ （其中， $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$ ）等。

作為金屬硫化物，可列舉：硫化鈦(TiS_2)、硫化鉬(MoS_2)、硫化鐵(FeS 、 FeS_2)、硫化銅(CuS)及硫化鎳(Ni_3S_2)等。

此外，作為金屬氧化物，可列舉氧化鉍(Bi_2O_3)、鉛酸鉍($Bi_2Pb_2O_5$)等。

作為非金屬硫化物，可列舉有機二硫化合物、二硫化碳化合物等。

除上述之外，硒化鈮($NbSe_3$)、金屬銮、硫亦可使用

作為正極活性物質。

【0051】 正極混合材料亦可進而含有導電助劑。

導電助劑與負極混合材料相同。

【0052】 正極混合材料之固體電解質及正極活性物質之調配比率、導電助劑之含量、以及正極混合材料之製造方法與上述負極混合材料相同。

【0053】 [鋰離子電池]

本發明之一實施形態之鋰離子電池，包含上述本發明之硫化物固體電解質及電極混合材料中之至少一者。或者以本發明之硫化物固體電解質及電極混合材料中之至少一者製造。

鋰離子電池之構造並無特別限定，一般而言具有依序積層有負極層、電解質層及正極層之構造。以下就鋰離子電池之各層進行說明。

【0054】 (1)負極層

負極層為宜由本發明之負極混合材料製造之層。

或者，負極層為宜包含本發明之負極混合材料之層。

負極層之厚度宜為100nm以上5mm以下、較佳為1 μ m以上3mm以下、更佳為5 μ m以上1mm以下。

負極層可藉由周知之方法製造，例如可藉由塗佈法、靜電法(靜電噴塗法、靜電網印法)而製造。

【0055】 (2)電解質層

電解質層為包含固體電解質之層或由固體電解質製造之層。該固體電解質並無特別限定，但宜為本發明之硫

化物固體電解質。

電解質層可僅由固體電解質構成，亦可進而包含黏結劑。作為該黏結劑，可使用與本發明之負極混合材料之接著劑相同者。

【0056】 電解質層之厚度宜為0.001mm以上、1mm以下。

電解質層之固體電解質亦可溶合。所謂溶合表示固體電解質粒子之一部分溶解，溶解的部分與其他固體電解質粒子一體化。又，電解質層可為固體電解質之板狀體，該板狀體亦包含固體電解質粒子之一部分或全部溶解而成為板狀體之情形。

電解質層可藉由周知之方法製造，例如可藉由塗佈法、靜電法(靜電噴塗法、靜電網印法)而製造。

【0057】 (3)正極層

正極層為包含正極活性物質之層，較佳為包含本發明之正極混合材料之層或由本發明之正極混合材料製成之層。

正極層之厚度宜為0.01mm以上、10mm以下。

正極層可藉由周知之方法製造，例如可藉由塗佈法、靜電法(靜電噴塗法、靜電網印法)而製造。

【0058】 (4)集電體

本實施形態之鋰離子電池宜進而具備集電體。例如負極集電體設置於負極層之與電解質層側相反之側，正極集電體設置於正極層之與電解質層側相反之側。

作為集電體，可使用由銅、鎂、不鏽鋼、鈦、鐵、鈷、鎳、鋅、鋁、鍺、銻、鋰或此等合金等構成之板狀體或箔狀體等。

【0059】 本實施形態之鋰離子電池可藉由貼合上述各構件，進行接合而製造。作為接合之方法，有積層各構件，進行加壓、壓著之方法或通過二個輥間進行加壓之方法(roll to roll)等。

又，亦可經由於接合面具有離子傳導性之活性物質或不阻礙離子傳導性之接著物質進行接合。

於接合中，亦可於不使固體電解質之結晶構造變化之範圍內進行加熱熔合。

又，本實施形態之鋰離子電池亦可藉由依序形成上述各構件而製造。可藉由周知之方法製造，例如可藉由塗佈法、靜電法(靜電噴塗法、靜電網印法)而製造。

【0060】 [實施例]

以下，藉由實施例進一步詳細地說明本發明。

又，評價方法如下所述。

(1)離子傳導度測定與電子傳導性測定

將各例所製造之硫化物固體電解質填充於錠劑成型機，使用小型加壓機施加407MPa(壓力顯示值22MPa)之壓力，成為成型體。將作為電極之碳置於成型體之兩面，再度以錠劑成型機施加壓力，藉此製成測定用成型體(直徑約10mm、厚度0.1~0.2cm)。利用交流阻抗測定對該成型體測定離子傳導度。離子傳導度之值採用25℃下之數值。

再者，於本實施例使用之離子傳導度之測定方法中，於離子傳導度未達 $1.0 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ 時，無法正確地測量離子傳導度，因此為不能測定。

又，利用直流電測定對該成型體測定電子傳導度。電子傳導度之值採用 25°C 下之數值。又，施加 5V 電壓時之電子傳導度未達 $1.0 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ 時，電子傳導性為不能測定。

【0061】(2)X射線繞射(XRD)測定

由各例製成之硫化物固體電解質之粉末成形直徑 10mm 、高度 $0.1\sim 0.3\text{cm}$ 之圓形顆粒，作為試料。使用XRD用氣密保持器不接觸到空氣地測定該試料。使用XRD分析程式JADE以重心法決定繞射峰之 2θ 位置。

使用Rigaku股份有限公司之粉末X射線繞射測定裝置SmartLab於以下條件下實施。

管電壓： 45kV

管電流： 200mA

X射線波長： $\text{Cu-K}\alpha$ 線(1.5418\AA)

光學系：平行光束法

狹縫構造：平行板狹縫(soller slit) 5° 、入射狹縫 1mm 、受光狹縫 1mm

檢測器：閃爍計數器

測定範圍： $2\theta=10\text{-}60\text{deg}$

步進寬度、掃描速度： 0.02deg 、 1deg/分鐘

於用以由測定結果確認存在結晶構造之波峰位置之分析中，使用XRD分析程式JADE利用三次樣條近似

(cubic spline approximation)拉出基準線求出波峰位置。

關於波峰強度，按以下程序分析存在於 $2\theta=29.7\pm 0.5\text{deg}$ 之硫銀鍍礦型結晶構造之1根波峰強度、存在於 $2\theta=17.6\pm 0.4\text{deg}$ 且 $18.1\pm 0.4\text{deg}$ 之 Li_3PS_4 結晶構造之2根波峰強度，計算強度比。

藉由實測資料之五點資料之移動平均值進行平滑化，由實測資料減掉作為背景值之 $16.5\sim 17.5\text{deg}$ 間之最低強度點。然後，算出 $17.0\sim 17.8\text{deg}$ 及 $17.9\sim 18.5\text{deg}$ 之實測資料之最大值間之實測資料之最大值，使用較小的波峰強度作為 Li_3PS_4 結晶構造之波峰強度。又，關於硫銀鍍礦型結晶構造之波峰強度，算出 $29.0\sim 32.0\text{deg}$ 之實測資料之最大值作為波峰強度。

【0062】(3)ICP測定

於氫氣氛圍中，秤量於各例製成之硫化物固體電解質之粉末，採取至玻璃瓶中。於玻璃瓶放入 KOH 鹼性水溶液，一面注意硫量的吸收一面將樣品溶解，適當稀釋而成為測定溶液。將測定溶液以Paschen-Runge型ICP-OES裝置(SPECTRO公司製SPECTRO ARCOS)進行測定，決定其組成。

關於標準曲線用溶液， Li 、 P 、 S 使用ICP測定用 1000mg/L 標準溶液進行製備， Cl 、 Br 使用離子層析法用 1000mg/L 標準溶液進行製備， I 使用碘化鉀(特級試劑)進行製備。

於各試料調整二個測定溶液，於各測定溶液進行5回測定，算出平均值。以該二個測定溶液之測定值之平均決

定組成。

【0063】製造例1

(硫化鋰(Li₂S)之製造)

於附攪拌機之500mL分離式燒瓶中於惰性氣體下裝入200g的經乾燥之LiOH酞(本莊化學公司製)。於氮氣流下進行升溫，將內部溫度保持於200℃。將氮氣轉換為硫化氫氣體(住友精化)，設為500mL/min之流量，使LiOH酞與硫化氫反應。

藉由反應而產生之水分利用冷凝機冷凝後回收。於進行6小時反應之時點已回收144mL的水。進而繼續3小時反應，但未觀察到產生水。

將生成物粉末回收，測定純度及XRD。結果，純度為98.5%，於XRD確認到Li₂S之波峰圖案。

【0064】實施例1

於出發原料使用於製造例1製造之硫化鋰(純度98.5%)、五硫化二磷(Samofosu公司製、純度99.9%以上)及氯化鋰(Sigma-Aldrich公司製、純度99%)(以下，於所有實施例中，各出發原料之純度相同)。以硫化鋰(Li₂S)、五硫化二磷(P₂S₅)及氯化鋰(LiCl)之mol比(Li₂S : P₂S₅ : LiCl)成為46.8 : 12.7 : 40.5之方式混合各原料。具體而言，混合硫化鋰0.483g、五硫化二磷0.632g、氯化鋰0.385g，形成原料混合物。

【0065】將原料混合物與直徑10mm之氧化鋯製球30g放入行星式球磨機(Fritsch公司製：型號P-7)氧化鋯製

罐(45mL)中，進行完全密閉。罐內為氬氣氛圍。將行星式球磨機之轉速設為370rpm，進行60小時處理(機械式研磨)，獲得玻璃狀之粉末(中間體)。關於中間體，將以XRD進行評價之結果顯示於圖1。由獲得之XRD圖案可確認大部分為玻璃。中間體之XRD資料中，僅觀察到作為原料之 Li_2S 與 LiCl 之波峰。

於Ar氛圍下之手套箱內將約1.5g之上述中間體粉末裝入塔曼管(Tammann tube, PT2, 東京硝子機器股份有限公司製)內，以石英棉塞住塔曼管之口，進而以大氣不會進入之方式以SUS製密閉容器進行密封。然後，將密閉容器放入電爐(FUW243PA, ADVANTECH公司製)內，進行熱處理。具體而言，從室溫以 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫至 500°C (花費3小時升溫至 500°C)，於 500°C 持溫8小時。之後，緩慢冷卻，獲得硫化物固體電解質。

【0066】硫化物固體電解質之離子傳導度(σ)為 $6.9\text{mS}/\text{cm}$ 。再者，電子傳導性為未達 $10^{-6}\text{S}/\text{cm}$ 。

將硫化物固體電解質之XRD圖案顯示於圖2。於 $2\theta=15.5$ 、 18.0 、 25.5 、 30.0 、 31.4 、 45.2 、 48.0deg 處觀測到來自硫銀鍍礦型結晶構造之波峰。另一方面，未觀測到來自 $17.6\pm 0.4\text{deg}$ 之 Li_3PS_4 結晶構造之波峰。

將硫化物固體電解質進行ICP分析，測定各元素之莫耳比。將結果顯示於表1。

【0067】[表1]

	各元素相對於磷之莫耳比			a-b	a+c	離子傳導度(σ) (mS/cm)
	a (Li/P)	b (S/P)	c (Cl/P)			
實施例 1	5.30	4.24	1.70	1.06	7.00	6.9
實施例 2	5.29	4.25	1.73	1.04	7.02	7.4
實施例 3	5.32	4.30	1.63	1.02	6.95	9.2
實施例 4	5.81	4.67	1.22	1.14	7.03	7.1
實施例 5	5.39	4.38	1.70	1.01	7.09	7.1
實施例 6	5.43	4.28	1.66	1.15	7.09	6.9
實施例 7	5.16	4.15	1.64	1.01	6.80	6.4
實施例 8	5.13	3.97	1.66	1.18	6.79	5.8
實施例 9	5.12	4.11	1.38	1.01	6.50	5.2
實施例 10	5.67	4.18	1.42	1.49	7.09	5.1
實施例 11	5.30	3.90	1.70	1.40	7.00	6.3
實施例 12	5.50	4.11	1.10	1.39	6.60	5.2
實施例 13	5.50	4.46	1.13	1.04	6.63	5.3
實施例 14	5.30	4.09	1.75	1.21	7.05	6.7
實施例 15	5.30	4.18	1.55	1.12	6.85	6.9
比較例 1	5.47	4.20	1.97	1.27	7.44	1.9
比較例 2	6.48	5.18	0.96	1.30	7.44	2.1
比較例 3	5.93	4.96	0.51	0.97	6.44	2.4
比較例 4	6.46	5.30	0.67	1.16	7.13	1.3
比較例 5	5.95	4.44	0.54	1.51	6.49	0.8
比較例 6	5.30	4.35	1.83	0.95	7.13	3.1

【0068】實施例2

除了將行星式球磨機之處理時間設為15小時以外，以

與實施例1相同方法製作硫化物固體電解質，進行評價。
將結果顯示於表1。

XRD測定結果為於 $2\theta=15.6$ 、 18.0 、 25.6 、 30.1 、 31.5 、 45.2 、 48.1deg 處觀測到來自硫銀鍺礦型結晶構造之波峰。另一方面，未觀測到來自 Li_3PS_4 結晶構造之波峰。

【0069】實施例3~15、比較例1~6

除了將原料組成、機械式研磨條件及中間體之熱處理條件如表2所示般變更外，與實施例2相同方法製作硫化物固體電解質，進行評價。將結果顯示於表1。

又，關於XRD測定結果，於實施例3中在 $2\theta=15.1$ 、 18.0 、 25.4 、 29.9 、 31.3 、 44.9 、 47.8deg 處觀測到來自硫銀鍺礦型結晶構造之波峰。另一方面，未觀測到來自 Li_3PS_4 結晶構造之波峰。

於比較例1中，於 $2\theta=15.5$ 、 17.7 、 25.5 、 30.0 、 31.4 、 44.8 、 48.0deg 處觀測到來自硫銀鍺礦型結晶構造之波峰。另一方面，未觀測到來自 Li_3PS_4 結晶構造之波峰。

【0070】[表2]

	原料調配量(g)			機械式研磨條件		熱處理條件	
	Li ₂ S	P ₂ S ₅	LiCl	轉數 (rpm)	處理時間 (h)	處理溫度 (°C)	處理時間 (h)
實施例 1	0.483	0.632	0.385	370	60	500	8
實施例 2	0.483	0.632	0.385	370	15	500	8
實施例 3	0.492	0.626	0.382	370	60	500	8
實施例 4	0.584	0.628	0.288	370	60	500	8
實施例 5	0.492	0.626	0.382	370	60	430	8
實施例 6	0.492	0.626	0.382	370	60	430	8
實施例 7	0.483	0.632	0.385	370	60	430	8
實施例 8	0.474	0.637	0.389	370	60	430	8
實施例 9	0.542	0.624	0.333	370	60	430	8
實施例 10	0.517	0.625	0.358	370	60	430	8
實施例 11	0.474	0.637	0.389	370	60	430	8
實施例 12	0.617	0.622	0.261	370	60	430	8
實施例 13	0.602	0.633	0.266	370	60	430	8
實施例 14	0.467	0.627	0.407	370	60	430	8
實施例 15	0.517	0.625	0.358	370	60	500	8
比較例 1	0.477	0.607	0.417	370	60	500	8
比較例 2	0.670	0.601	0.229	370	60	500	8
比較例 3	0.726	0.650	0.124	370	60	500	8
比較例 4	0.741	0.618	0.141	370	60	500	8
比較例 5	0.765	0.617	0.118	370	60	500	8
比較例 6	0.456	0.648	0.396	370	60	500	8

【0071】比較例7

以實施例1中使用之硫化鋰(Li₂S)、五硫化二磷(P₂S₅)及氯化鋰(LiCl)之mol比(Li₂S : P₂S₅ : LiCl)成為1.9 : 0.5 :

1.6之方式，混合各原料。

將原料混合物與直徑10mm之氧化鋯製球30g放入行星式球磨機(Fritsch公司製：型號P-7)氧化鋯製罐(45mL)中，進行完全密閉。罐內為氬氣氛圍。利用行星式球磨機混合至可維持原料粉末之結晶性之程度，得到混合粉末。

將獲得之混合粉末之XRD圖案顯示於圖3。於所獲得之XRD圖案中，可確認到作為原料之 Li_2S 、 P_2S_5 、 LiCl 的波峰，維持原料粉末的結晶性。

【0072】於Ar氛圍下之手套箱內將約1.5g之上述混合粉末裝入附密封功能之玻璃管內，以專用治具密封玻璃管前端，以使大氣不會進入。之後，將玻璃管放入電爐內。將專用治具插入位於電爐內之接頭，連接氣體流通管，一面以20mL/min流通硫化氫一面進行熱處理。具體而言，從室溫以 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫至 500°C (花費3小時升溫至 500°C)，於 500°C 持溫4小時。之後，緩慢冷卻，獲得硫化物固體電解質。

【0073】將獲得之硫化物固體電解質進行ICP分析，測定各元素之莫耳比。又，測定離子傳導度。結果為 $a(\text{Li}/\text{P})=5.4$ 、 $b(\text{S}/\text{P})=4.4$ 、 $c(\text{Cl}/\text{P})=1.6$ ，離子傳導度(σ)為 $2.7\text{mS}/\text{cm}$ 。

【0074】 實施例16

於原料使用實施例1所使用之原料即硫化鋰(Li_2S)、五硫化二磷(P_2S_5)及氯化鋰(LiCl)，進而使用碘化鋰(LiI ：Sigma-Aldrich公司製、純度99%)。以此等原料之mol比

(Li₂S : P₂S₅ : LiCl : LiI)成為46.8 : 12.7 : 38.0 : 2.5之方式，混合各原料。具體而言，混合硫化鋰0.467g、五硫化二磷0.610g、氯化鋰0.349g、碘化鋰0.074g，形成原料混合物。

使用獲得之原料混合物，於與實施例1相同之機械式研磨條件及熱處理條件下製作硫化物固體電解質。所獲得之硫化物固體電解質之離子傳導度(σ)為5.5mS/cm。再者，電子傳導性未達 10^{-6} S/cm。

關於所獲得之硫化物固體電解質，XRD測定結果為觀測到來自硫銀鍍礦型結晶構造之波峰。

ICP分析結果為，莫耳比a(Li/P)為5.38、莫耳比b(S/P)為4.36、莫耳比c((Cl+I)/P)為1.70。

【0075】 以上對本發明之幾個實施形態及/或實施例進行了詳細說明，但在不實質上脫離本發明之新穎揭示及效果之範圍內，該技術領域者可容易對此等例示之實施形態及/或實施例進行各種變更。因此，該等各種變更包含於本發明之範圍內。

將成為本案巴黎優先權之基礎之日本專利申請說明書之全部內容援用於此。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種硫化物固體電解質，包含鋰、磷、硫以及選自於由硫除外之氧族元素及鹵族元素所構成群組中之1種以上元素X，且包含硫銀鍺礦型結晶構造；

前述鋰相對於磷之莫耳比 $a(\text{Li}/\text{P})$ 、前述硫相對於磷之莫耳比 $b(\text{S}/\text{P})$ 及前述元素X相對於磷之莫耳比 $c(\text{X}/\text{P})$ 滿足下式(1)~(3)：

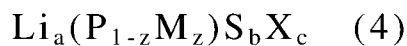
$$5.0 \leq a \leq 7.1 \quad (1)$$

$$1.0 < a - b \leq 1.5 \quad (2)$$

$$6.5 \leq a + c < 7.1 \quad (3)$$

(式中，滿足 $b > 0$ 且 $c > 0$)。

【第2項】 如請求項1之硫化物固體電解質，其滿足下式(4)所示組成：



(式中，M為選自於由Si、Ge、Sn、Pb、B、Al、Ga、As、Sb及Bi所構成群組中之1種以上元素，X為選自於由F、Cl、Br、I、O、Se及Te所構成群組中之1種以上元素； $a \sim c$ 滿足上式(1)~(3)； z 為 $0 \leq z \leq 0.3$)。

【第3項】 如請求項2之硫化物固體電解質，其中前述X為選自F、Cl、Br及I中之1種以上鹵族元素。

【第4項】 如請求項1之硫化物固體電解質，其於使用CuK α 射線之粉末X射線繞射時，於 $2\theta = 25.2 \pm 0.5 \text{ deg}$ 及 $29.7 \pm 0.5 \text{ deg}$ 處具有繞射峰。

【第5項】 一種電極混合材料，包含如請求項1至4

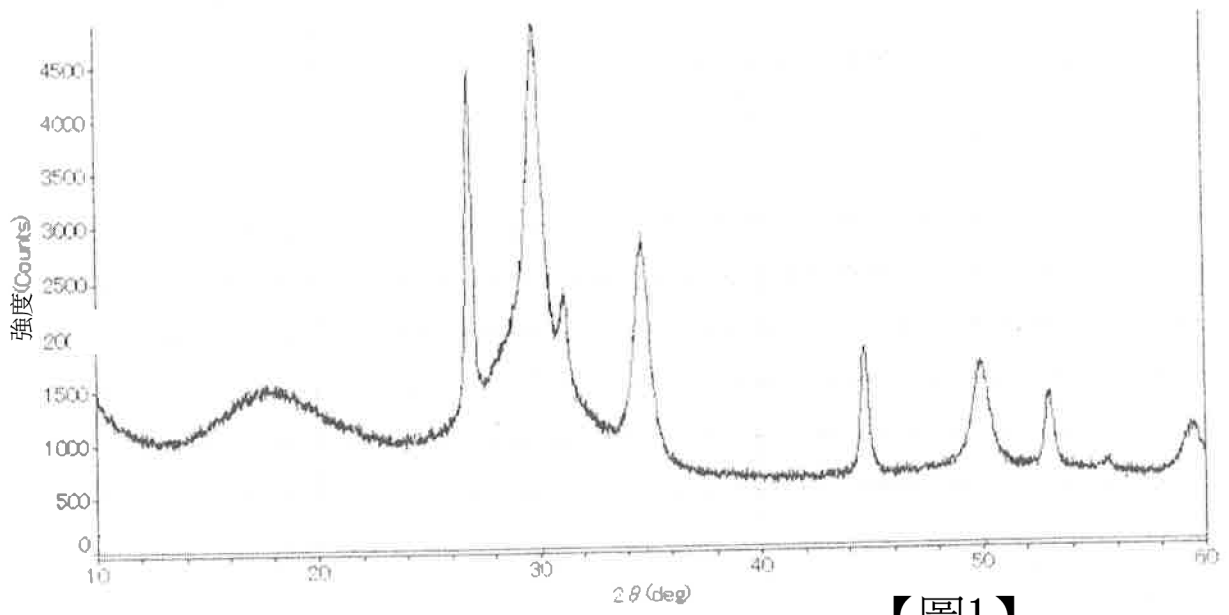
中任一項之硫化物固體電解質及活性物質。

【第6項】 一種鋰離子電池，包含如請求項1至4中任一項之硫化物固體電解質及如請求項8之電極混合材料中之至少一者。

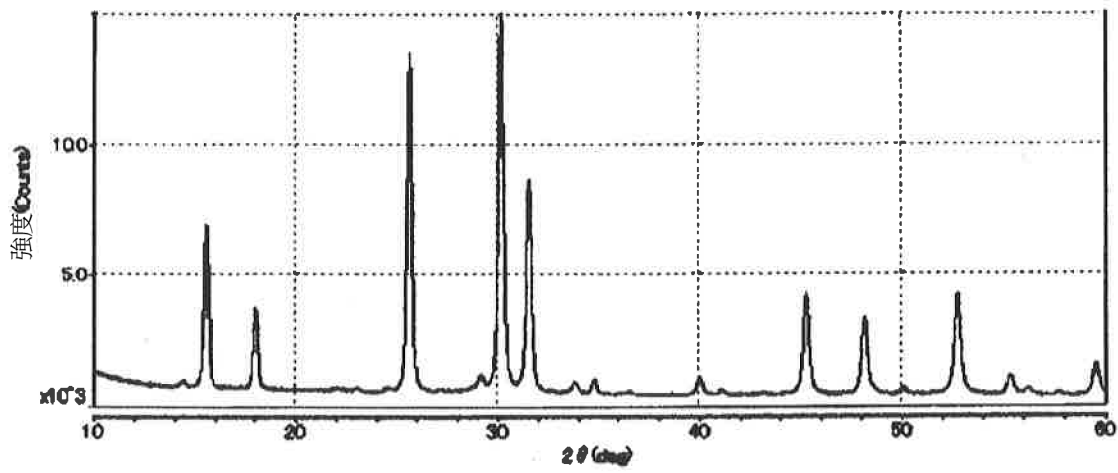
【第7項】 一種電極混合材料，係以如請求項1至4中任一項之硫化物固體電解質製成。

【第8項】 一種鋰離子電池，係以如請求項1至4中任一項之硫化物固體電解質、如請求項6之電極混合材料及如請求項7之電極混合材料中之至少一者製成。

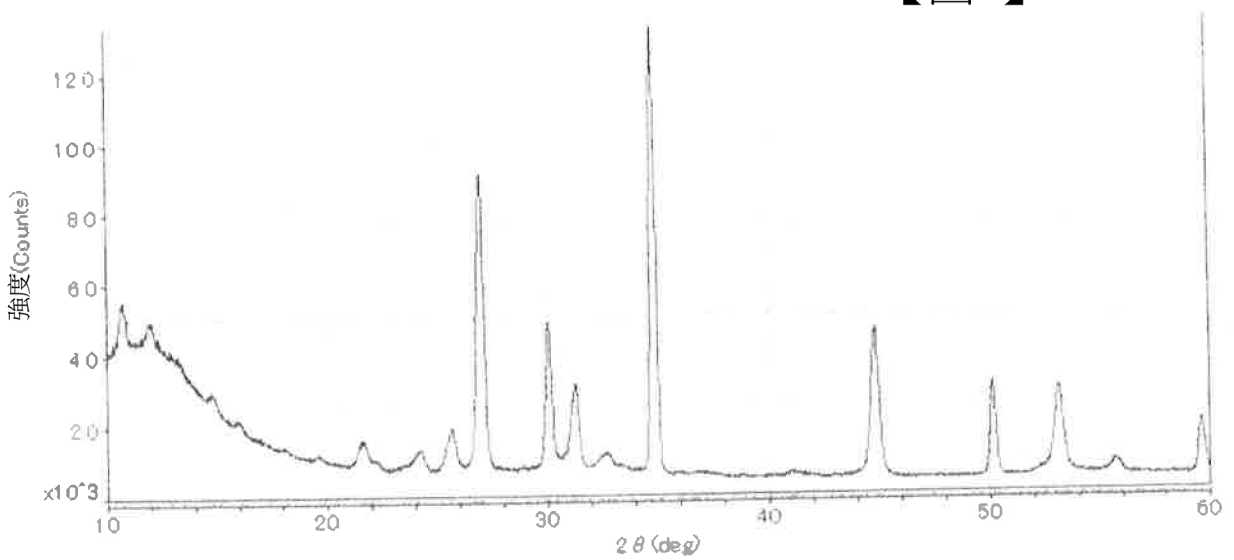
【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【圖3】