



(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 201415698 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：102123214

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/583 (2010.01)*

H01M4/13 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

H01M10/0562(2010.01)

(30)優先權：2012/06/29 日本

2012-147049

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

日本

(72)發明人：小鹿博道 KOSHIKA, HIROMICHI (JP) ；樋口弘幸 HIGUCHI, HIROYUKI (JP) ；菅原孝宜 KAMBARA, TAKAYOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：5 共 66 頁

(54)名稱

正極混合物

(57)摘要

一種正極混合物，其係包含固體電解質與硫系活性物質，前述固體電解質為包含下述元素：Li 元素或 Na 元素、S 元素、與選自由 I、Br、Cl 及 F 所成之群中之鹵元素。



(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 201415698 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：102123214

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/583 (2010.01)*

H01M4/13 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

H01M10/0562(2010.01)

(30)優先權：2012/06/29 日本

2012-147049

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

日本

(72)發明人：小鹿博道 KOSHIKA, HIROMICHI (JP)；樋口弘幸 HIGUCHI, HIROYUKI (JP)；菅原孝宜 KAMBARA, TAKAYOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：5 共 66 頁

(54)名稱

正極混合物

(57)摘要

一種正極混合物，其係包含固體電解質與硫系活性物質，前述固體電解質為包含下述元素：Li 元素或 Na 元素、S 元素、與選自由 I、Br、Cl 及 F 所成之群中之鹵元素。

發明摘要

※申請案號：102123214

※申請日：102 年 06 月 28 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

正極混合物

H01M 4/58 (2010.01)
4/13 (2006.01)
10/05 (2010.01)
10/05 (2010.01)

【中文】

一種正極混合物，其係包含固體電解質與硫系活性物質，前述固體電解質為包含下述元素：Li 元素或 Na 元素、S 元素、與選自由 I、Br、Cl 及 F 所成之群中之鹵元素。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

正極混合物

【技術領域】

[0001] 本發明為關於構成鋰離子電池之正極之正極混合物。

【先前技術】

[0002] 近年來，可攜式資訊終端機、可攜式電子機器、家庭用小型蓄電裝置、以馬達作為動力源之兩輪摩托車、電動汽車、油電混合動力汽車等中所使用的蓄電池等之需求不斷增加。特別是，作為高容量之蓄電池，鋰離子電池之需求高漲。

以往的鋰離子電池，作為電解質由於為使用包含有機溶劑之電解液，故有漏液之虞或失火之危險性。因此，檢討著使用不採用溶劑之固體電解質的鋰離子電池。

作為固體電解質，例如專利文獻 1 中所揭示的硫化物系固體電解質。此固體電解質係具有 10^{-3}S/cm 以上的高離子傳導度。固體電解質，不僅是鋰離子電池之電解質層，與活性物質等混合後亦可使用於正極層或負極層。

[0003] 然而，對電動汽車中所使用的全固體電池之性能而言，要求著高容量、高輸出。

作為正極混合物，係認為例如將上述專利文獻 1 中的硫化物系固體電解質與氧化物系正極活性物質混合者。但是，氧化物系正極活性物質之容量無法稱為高，即使可實現高輸出化，惟高容量化亦為有限。

為了高容量化，使用理論容量大的硫系活性物質為有希望者。專利文獻 2 中為使用硫來作為正極活性物質，製作將硫化物系固體電解質之一之硫化結晶鋰超離子導體（thio-LISICON） $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 混合的正極材料，並評估使用相同的 thio-LISICON $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 作為電解質之全固體鋰電池之性能。

但是，無法稱為可充分利用硫之容量，又，具有所謂的電池內部之電阻高、放電電壓低之缺點。又，由於 Ge 昂貴，故亦具有所謂的製造成本高之缺點。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0004]

[專利文獻 1] 日本國特開 2005-228570 號公報

[專利文獻 2] 日本國特開 2010-95390 號公報

【發明內容】

[0005] 為得高容量、高輸出化，必須使用容量大的硫系活性物質，且降低內部電阻並提高放電電壓。本發明之目的，以提供一種使用高容量的硫系活性物質並能提高放電電壓之正極混合物。

[0006] 藉由本發明可提供以下之正極混合物等。

1.一種正極混合物，其係包含固體電解質與硫系活性物質，前述固體電解質為包含下述元素：Li 元素或 Na 元素、S 元素、與選自由 I、Br、Cl 及 F 所成之群中之鹵元素。

2.如上述 1 之正極混合物，其中前述固體電解質為包含結晶成分。

3.一種正極混合物，其係將固體電解質前驅物與硫系活性物質作為原料而製造者，前述固體電解質前驅物為包含下述元素：Li 元素或 Na 元素、S 元素、與選自由 I、Br、Cl 及 F 所成之群中之鹵元素。

4.如上述 3 之正極混合物，其係將包含前述固體電解質前驅物與硫系活性物質之混合物加熱處理而得到者，其中所述固體電解質前驅物為包含下述元素：Li 元素或 Na 元素、S 元素、與選自由 I、Br、Cl 及 F 所成之群中之鹵元素。

5.如上述 3 或 4 之正極混合物，其中前述固體電解質前驅物進而包含 P 元素，將前述固體電解質前驅物加熱處理而得到加熱處理固體電解質，該加熱處理固體電解質之 ^{31}P -NMR 光譜於 75.0ppm 以上且 80.0ppm 以下之第一峰領域具有第一峰，位於前述第一峰領域及第二峰領域以外之領域的峰之強度比，相對於前述第一峰為 0.5 以下，而前述第二峰領域為 86.0ppm 以上且 92.0ppm 以下之領域。

6.如上述 5 之正極混合物，其中前述加熱處理固體電

解質之 ^{31}P -NMR 光譜為於前述第一峰領域及第二峰領域分別具有峰。

7.如上述 5 或 6 之正極混合物，其中位於前述第二峰領域之第二峰 (I_2) 相對於前述第一峰 (I_1) 之峰強度比 (I_2/I_1)，為 1 以上且 10 以下。

8.如上述 5~7 中任一項之正極混合物，其中前述加熱處理固體電解質之藉由水解試驗的硫化氫濃度平均值為 200ppm 以下。

9.一種正極混合物材料，其係包含下述材料：包含固體電解質之材料、與包含硫系活性物質之材料，前述固體電解質為包含下述元素：Li 元素或 Na 元素、S 元素、與選自由 I、Br、Cl 及 F 所成之群中之鹵元素。

10.一種正極，其係由上述 1~8 中任一項之正極混合物所製造。

11.一種正極，其係包含上述 1~8 中任一項之正極混合物。

12.一種鋰離子電池，其係具有上述 10 及 11 之正極。

[0007] 藉由本發明，可提供一種使用高容量的硫系活性物質並能提高放電電壓之正極混合物。

使用本發明之正極混合物的鋰離子電池，為安全性高、放電電壓高。

【圖式簡單說明】

[0008]

[圖 1]用以說明伴隨著藉由單軸壓縮裝置之彈性回復的空間率 ε_r 之測定之概略圖。

[圖 2]藉由加壓棒之加壓複合體狀態之概略圖。

[圖 3]藉由加壓棒之解除加壓狀態之概略圖。

[圖 4]硫化氫濃度平均值之測定裝置之概略構成圖。

[圖 5]圖為表示濕空氣 (wet air) 流通時間與硫化氫濃度之關係之一例。

【實施方式】

[0009]

1.正極混合物之第一樣態

本發明之正極混合物之第一樣態為包含固體電解質與硫系活性物質，前述固體電解質為包含下述元素：鋰 (Li) 或鈉 (Na)、硫 (S) 之各元素、與選自由碘 (I)、溴 (Br)、氯 (Cl) 及氟 (F) 所成之群中之鹵元素。

由於硫系活性物質為大容量，故使用本發明之正極混合物而製造的鋰離子電池可提高放電電壓。

[0010]

(1) 固體電解質

本發明之正極混合物中所包含的固體電解質，為包含下述元素：Li 元素或 Na 元素、S 元素、與選自由 I、Br、Cl 及 F 所成之群中之鹵元素。在此，本發明之正極

混合物中所包含的固體電解質，係將 Li 元素或 Na 元素、與 S 元素設定為必須成分，並進而包含選自由 I、Br、Cl 及 F 所成之群中之鹵元素。本發明之正極混合物中所包含的固體電解質，較佳為將 Li 元素與 S 元素設定為必須成分，並進而包含選自由 I、Br、Cl 及 F 所成之群中之鹵元素。本發明之正極混合物中所包含的固體電解質，又較佳為包含 P 元素。本發明之正極混合物中所包含的固體電解質，可為非晶質，亦可為具有結晶成分。較佳為在比較非晶質與結晶後，選擇離子傳導度為高之一方。又，不論結晶度為何，結晶者，當離子傳導度越高時，較佳為結晶度為高之一方。

[0011] 固體電解質較佳為具有 $0.3 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 以上之離子傳導度，又較佳為 $0.5 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 以上，更佳為 $0.7 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 以上，最佳為 $0.9 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 以上。

[0012] 固體電解質之藉由水解試驗的硫化氫濃度平均值較佳為 200ppm 以下。更具體而言，以放置於濕空氣 (wet air) 流通下 60 分鐘時，周圍環境之硫化氫濃度平均值較佳為 200 重量 ppm 以下。又較佳為 150 重量 ppm 以下，更佳為 100 重量 ppm 以下。

正極混合物之製造時，必須藉由機械研磨法等來將固體電解質與正極活性物質進行混合。專利文獻 1 中記載的固體電解質，藉由混合處理玻璃固體電解質及玻璃陶瓷固體電解質皆有變質之虞。因此，無法發揮設想之性能，有產生放電電壓之降低等問題之虞。又，即使是將已變質的

玻璃固體電解質及玻璃陶瓷固體電解質予以加熱處理等，亦無法復原，又即使是使用已加熱處理等之前述電解質來製造全固體電池，恐將只能得到放電電壓為低之電池。

本發明為使用包含鹵元素的含硫化物系固體電解質來進行混合物之製造。使用此混合物所製造的電池，可提高放電電壓。

[0013] 尚，本申請案中所謂的玻璃固體電解質，係意味著固體電解質之粉末 X 線繞射圖型為不具有起因為結晶之峰之情形。

[0014] 本發明之正極混合物中所包含的固體電解質中，鹵元素為 I、Br、Cl 或 F，較佳為 I、Br 或 Cl。

上述固體電解質較佳為具有下述式 (A) 之組成。尚，固體電解質可為複合體或混合體，其係具有下述式 (A) 之組成 2 種以上之化合物。



[0015] 式 (A) 中，L 為 Li 或 Na。L 較佳為 Li。

M 示為下述式 (B) 所示之元素。



式 (B) 中，f~s 示為各元素之分別之組成比。f、g、h、i、j、k、l、m、o、p、q、r、s 分別為 0 以上 1 以下，且， $f+g+h+i+j+k+l+m+n+o+p+q+r+s=1$ 。式 (B) 示為選自由 B、Al、Si、P、S、Ge、As、Se、Sn、Sb、Te、

Pb、Bi、Zn、Cu 及 Ga 中之 1 種元素，或 2 種以上之元素之組合。

[0016] 式 (B) 中，當 i 、 j 、 k 、 l 、 m 、 n 、 o 及 p 為 0 時，即較佳為 $B_f Al_g Si_h$ (f 、 g 、 h 為 0 以上 1 以下，且， $f+g+h=1$)。

又，較佳為 $Zn_q Si_h Ge_i$ (q 、 h 、 i 為 0 以上 1 以下，且， $q+h+i=1$)。

[0017] 式 (A) 中，X 示為下述式 (C)。



式 (C) 中， t 、 u 、 v 及 w 示為各元素之分別之組成比。 t 、 u 、 v 及 w 分別為 0 以上 1 以下，且， $t+u+v+w=1$ 。式 (C) 示為選自由 F、Cl、Br 及 I 中之 1 種鹵元素，或 2 種以上之鹵元素之組合。

較佳為 t 與 u 為 0 時，即為 $Cl_v Br_w$ (v 、 w 分別為 0 以上 1 以下， $v+w=1$)。又較佳為 t 、 u 與 v 為 0 之情形，即為 Br。

X 較佳為選自由 F、Cl、Br 及 I 中之 1 個鹵原子，特別以 I、Br 或 Cl 為較佳，又較佳為 Br。

式 (A) 中， $a \sim e$ 示為各元素之分別之組成比， $a:b:c:d:e$ 為滿足 $1 \sim 12$ ：大於 $0 \sim 0.2$ ：1：大於 $0 \sim 9$ ：0~9。

較佳為 b 為 0；又較佳為 a 、 c 、 d 及 e 之比 ($a:c:d:e$) 為 $a:c:d:e=1 \sim 9:1:3 \sim 7:0.05 \sim 3$ ；更佳為 $a:c:d:e=2 \sim 6.5:1:3.5 \sim 5:0.1 \sim 1.5$ 。最佳為 $a:c:d:$

$e=2\sim 6.5 : 1 : 3.5\sim 4.95 : 0.1\sim 1.5$ 。

[0018] 可藉由調整製造固體電解質或如後述的固體電解質前驅物之際的原料化合物之摻含量，來控制各元素之組成比。

本發明之正極混合物中所包含的固體電解質之中，具有結晶構造之物，係含有上述構成成分，且，在粉末 X 線繞射中，較佳為具有起因為結晶之峰。尚，玻璃陶瓷固體電解質之結晶度較佳為高，但亦可為低。玻璃陶瓷固體電解質可包含非晶質。使用包含含有上述構成成分的固體電解質之混合物，可提升全固體電池的放電電壓。

[0019]

(2) 硫系活性物質

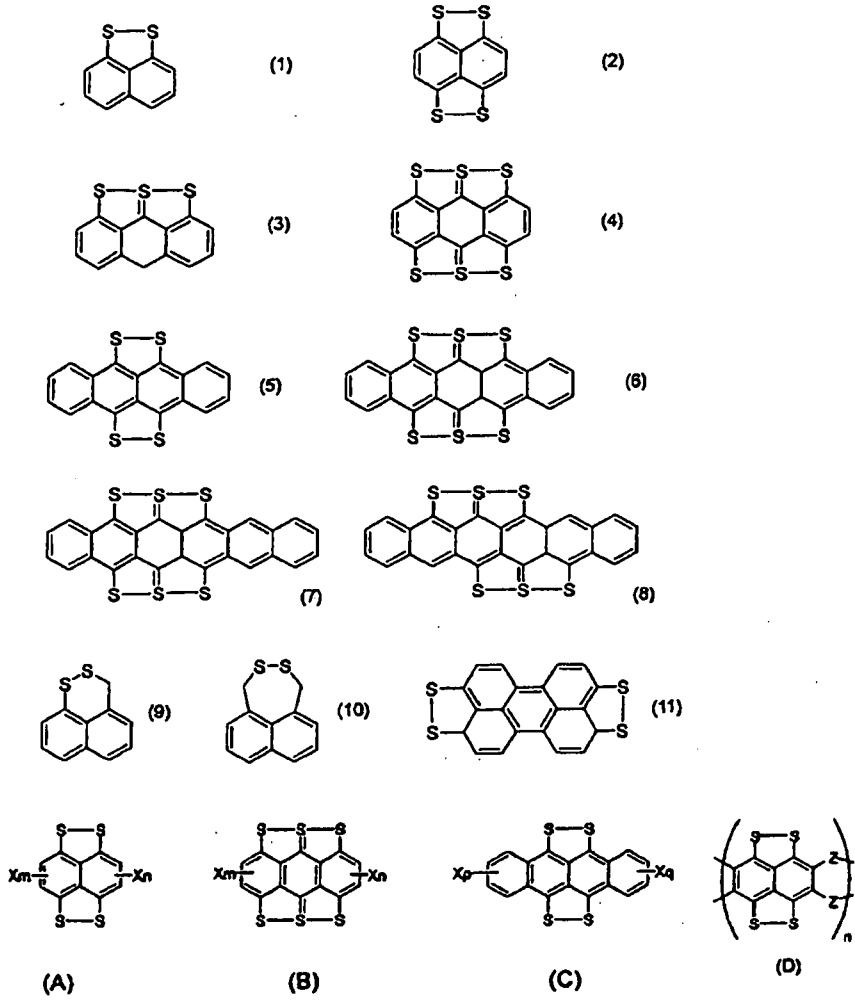
由於硫系活性物質之理論容量為大，故藉由與具有高離子傳導度的硫化物系固體電解質組合，係認為可得到適合的正極混合物。

硫系活性物質為構成要素中包含有硫元素之活性物質。

例如，可使用包含有單體硫 (S)、或硫化鈦 (TiS_2)、硫化鉬 (MoS_2)、硫化鐵 (FeS 、 FeS_2)、硫化銅 (CuS) 及硫化鎳 (Ni_3S_2)、硫化鋰、有機二硫化化合物、碳硫化物化合物等之硫元素之化合物。

[0020] 將有機二硫化化合物及碳硫化物化合物示例如下。

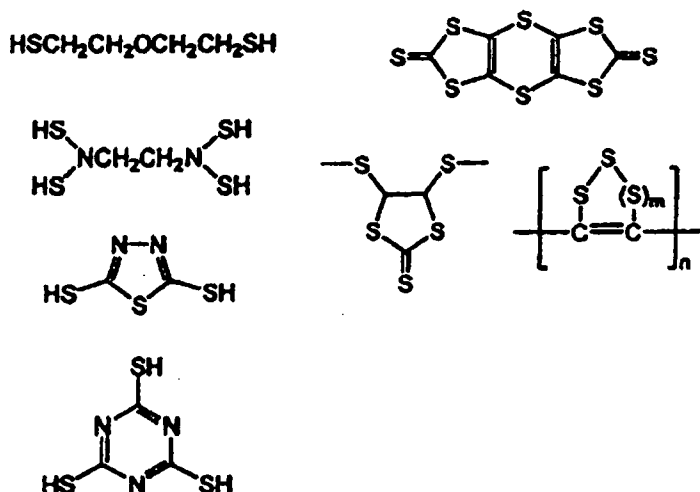
[化1]



式 (A) ~ (C) 中，X 分別為取代基，n 及 m 分別獨立為 1~2 之整數，p 及 q 分別獨立為 1~4 之整數。

式 (D) 中，Z 分別為 -S- 或 -NH-，n 為重複數 2~300 之整數。

[化2]



[0021] 上述當中，較佳為具有高理論容量的單體硫或硫化鋰。

作為硫末特別限定，較佳為純度 95 重量%以上之硫單體，又較佳為純度 96 重量%以上之硫單體，特佳為純度 97 重量%以上之硫單體。

只要硫之純度為 95 重量%以上，使用此硫所製造的電池，可減少該電池之不可逆容量。

作為硫單體之結晶系，舉例如 α 硫（斜方晶系）、 β 硫（單斜晶系）、 γ 硫（單斜晶系）、無定形硫等，此等能以單獨或 2 種以上合併使用。

[0022] 作為硫化鋰，可列舉例如 Li_2S 、 Li_2S_2 、 Li_2S_4 、 Li_2S_8 等。之中較佳為 Li_2S 。

[0023] 本發明中，只要為包含「硫」及「含硫原子化合物」之至少一種即可，有僅包含單體硫之情形、僅包含含硫原子化合物之情形、包含單體硫與含硫原子化合物之雙方之情形。

此等情形之中，可為包含 2 種以上的單體硫，亦可為包含 2 種以上的含硫原子化合物。

[0024] 本發明中，硫系活性物質較佳為與導電性物質進行混合後使用。

導電性物質為導電率 $1.0 \times 10^3 \text{ S/m}$ 以上之物質，較佳為 $1.0 \times 10^4 \text{ S/m}$ 以上之物質，又較佳為 $1.0 \times 10^5 \text{ S/m}$ 以上之物質。

上述導電性物質，較佳為具有細孔。藉由具有細孔，可使硫或硫系化合物含有於細孔內，可增加硫等與導電性物質之接觸面積之同時，可增大硫等之比表面積。

導電性物質之形狀未特別限定，可為粒子狀導電性物質，亦可為板狀導電性物質，亦可為棒狀導電性物質。例如，作為板狀導電性物質，舉例如石墨烯；作為棒狀導電性物質，舉例如奈米碳管等；作為粒子狀導電性物質，舉例如，表面積為大、細孔容量為大，且電子傳導性為高的科琴黑（Ketjen black）或活性碳。

[0025] 作為導電性物質，舉例如碳、金屬粉末、金屬化合物等，較佳舉例如碳。當本發明之電極材料為包含碳來作為導電性物質時，由於碳為高導電度且輕量，故可得到每質量之能量密度為高的電池。

又較佳的導電性物質為具有細孔的多孔質碳。

作為導電性物質之多孔質碳，舉例如科琴黑、乙炔黑、Denca Black、熱裂碳黑、槽法碳黑等之碳黑；石墨、碳纖維、活性碳等之碳。此等可單獨使用，亦可 2 種

以上合併使用。

[0026] 導電性物質，較佳為具有細孔，且該細孔容量為 0.1cc/g 以上且 5.0cc/g 以下之導電性物質。該細孔容量又較佳為 0.1cc/g 以上且 4.5cc/g 以下，特佳為 0.75cc/g 以上且 3.9cc/g 以下。又，導電性物質較佳為具有細孔，該平均細孔直徑為 100nm 以下之導電性物質。該平均細孔直徑，又較佳為 0.1nm 以上且 100nm 以下，更佳為 0.1nm 以上且 25nm 以下，最佳為 0.5nm 以上且 17nm 以下。

導電性物質為藉由具有細孔，而可使硫及/或含硫原子化合物插入於導電性物質之細孔內部，以提升導電性物質與硫及/或含硫原子化合物（以下，將「硫單體及/或含硫原子化合物」適當稱為「硫單體及/或含硫原子化合物」）之接觸狀態，可提高電極材料之電子傳導性。又，將導電性物質與硫及/或含硫原子化合物進行複合化時，藉由具有細孔，可使複合化容易，並可提高電極材料之電子傳導性。

當導電性物質之細孔容量為未滿 0.1cc/g 時，恐無法增加導電性物質內部的硫系化合物之含有量，有難以得到電容量為高的鋰離子電池之虞。另一方面，當導電性物質之細孔容量為超過 5.0cc/g 時，即使是與硫系化合物複合化，恐亦無法充分確保電子傳導性。

當導電性物質之平均細孔直徑為未滿 0.1nm 時，使硫系化合物浸透於細孔內恐變得困難。另一方面，當導電性

物質之平均細孔直徑為超過 100nm 時，浸透於細孔內的硫系化合物恐無法充分發揮活性物質之機能。

[0027] 導電性物質之比表面積較佳為 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $5000\text{m}^2/\text{g}$ 以下。例如，將硫與多孔質碳複合化的硫-多孔質碳複合體，為了確保與固體電解質之接觸面積，故多孔質碳之比表面積以大者為宜；但過大時，因為平均細孔直徑會變小，故難以使硫含有於細孔內。當多孔質碳之比表面積小時，與硫之接觸會變得不足，而無法確保電子傳導性，硫恐有無法充分發揮作為活性物質之機能。因此，多孔質碳之 BET 比表面積較佳為 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $5000\text{m}^2/\text{g}$ 以下。又較佳為 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $4500\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $70\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $4000\text{m}^2/\text{g}$ 以下，最佳為 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $3500\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0028] 導電性物質之 BET 比表面積、細孔直徑、細孔容量及平均細孔直徑，可由以下之方法來進行測定。以下為將導電性物質為多孔質碳之情形做為例子來進行說明，但下述測定方法並不限定於導電性物質為多孔質碳之情形。

BET 比表面積、細孔直徑、細孔容量及平均細孔直徑，可將多孔質碳在液體氮溫度下，使用吸附於多孔質碳之氮氣所得到的氮吸附等溫線而求得。

具體而言，使用氮吸附等溫線，藉由 Brenauer-Emmet-Telle (BET) 法可求得比表面積。又，使用氮吸附等溫線（吸附側），藉由 Barret-Joyner-Halenda (BJH)

法可求得細孔直徑、細孔容量。又，平均細孔直徑為假設細孔構造為圓筒型，由全細孔容積與 BET 比表面積所計算。

作為測定裝置，例如，可使用 Quantacrome 公司製之比表面積・細孔分布測定裝置（Autosorb-3）測定。測定之前處理，列舉例如以 200℃、3 小時之加熱真空排氣等。

[0029] 本發明中，硫系活性物質（硫系化合物）與導電性物質較佳為接觸之狀態。為了使硫系活性物質（硫系化合物）與導電性物質接觸，較佳為藉由機械研磨處理等之力學性作用使一體化，或如下述般來使硫系化合物-導電性物質複合化。又較佳成為硫系化合物-導電性物質複合體。所謂的「硫系化合物-導電性物質複合體」為如下述：使硫、及/或含硫原子化合物蒸鍍於導電性物質之表面者；使硫、及/或含硫原子化合物溶解並與導電性物質表面接觸後，使固體化者；在導電性物質之存在下合成含硫原子化合物，使與導電性物質一體化者，例如，不包含將硫及/或含硫原子化合物與導電性物質，以藉由機械研磨處理等之力學性作用而一體化者。

尚，所謂的導電性物質之表面，當導電性物質為具有細孔時，包含該細孔表面。

[0030] 將硫系化合物與導電性物質複合化的硫系化合物-導電性物質複合體中，硫系化合物之含有量，例如為 5~90wt%，較佳為 40~90wt%，又較佳為 50~80wt%。

又，硫系化合物-導電性物質複合體之伴隨著彈性回復的空間率 ε_r ，就成形性與電池性能之均衡而言，較佳為硫系化合物-多孔質碳複合體之 0.005~0.15，又較佳為 0.01~0.1，特佳為 0.01~0.05。

[0031] 本申請案中，伴隨著彈性回復的空間率 ε_r ，係以使用下述圓筒形容器及加壓棒的單軸壓縮裝置進行測定，藉由下述式 (I) 而算出。

$$\varepsilon_r = 1 - \{ m / (\rho_p SL) \} \quad (I)$$

(式中， m 為插入於圓筒形容器內的複合體之重量， ρ_p 為複合體之真密度， S 為加壓棒之面積， L 為一高度，其係使插入於圓筒形容器內的複合體之表觀密度與真密度以成為相同為止，藉由加壓棒來進行加壓，之後，將前述加壓解除之際之複合體之高度)。

圓筒形容器：外徑 43mm、內徑 13mm、高度 40mm，側面之厚度為 15mm，底面為外徑 13mm、厚度 10mm，之 SKD11 製圓筒形容器。

加壓棒：外徑 13mm、長度 50mm，之 SKD11 製棒狀體。

[0032] 圖 1~3 為用以說明伴隨著藉由單軸壓縮裝置之彈性回復的空間率 ε_r 之測定之概略圖。

單軸壓縮裝置之主要構成要素為如下述：耐加壓性圓筒形容器 1、加壓被投入於此圓筒形容器 1 之內部空間的複合體並使複合體之密度提高至真密度為止的加壓棒 2、與測定複合體 5 之高度之測定手段 (測微計) 3 及其固定

具 4。

作為圓筒形容器 1 為使用外徑 43mm、內徑 13mm、高度 40mm，側面之厚度為 15mm，底面為外徑 13mm、厚度 10mm 之 SKD11 製圓筒形容器。尚，SKD11 為大同特殊鋼公司製的模具鋼。

加壓棒 2 為滑順地插入於圓筒形容器 1 之內部者，為外徑 13mm、長度 50mm 之 SKD11 製。加壓棒 2 之上部具有用以進行加壓的押壓手段（未圖示）。又，設置有將加壓棒之位移傳達至測微器之傳達部。

[0033] 接著，對於伴隨著藉由單軸壓縮裝置之彈性回復的空間率 ε_r 之測定，進行具體說明。

首先，以未插入複合體之狀態來確認測微器之值（ l_0 ）（圖 1）。

接著，將複合體 5 0.3g（體密度大時亦可使用 0.1g 或 0.05g）投入於圓筒形容器 1 之內部，使複合體為整平狀態。

將加壓棒 2 插入於容器 1 之內部，以複合體 5 之表觀密度與真密度成為相同為止予以加壓，來進行壓縮（圖 2）。尚，所謂的複合體 5 之表觀密度與真密度為相同，意味著以加壓棒 2 將複合體壓縮至，與將複合體 5 之密度假設為真密度時之容器 1 內之複合體之高度為相同之高度為止的情形。尚，以藉由加壓棒 2 之加壓，容器 1 之側面亦有些許朝向外側膨脹之情形，係認定為測定之誤差。

接著，停止藉由加壓棒 2 之加壓，使以加壓棒 2 之壓

住複合體 5 之力量成爲 0 (圖 3)。將複合體 5 之壓縮後之壓力成爲 0 之狀態下的測微器之值設定爲 l_3 。

由以上來決定上述式 (I) 之 $L(l_0-l_3)$ 。

[0034] 複合體之真密度 ρ_p 爲藉由下述式 (II) 而求得。

$$\{(\text{複合體之硫之真密度}) \times (\text{複合體中之硫之重量}\%) + (\text{複合體之多孔質碳之真密度}) \times (\text{複合體中之多孔質碳之重量}\%) \} \div 100 \quad (\text{II})$$

尚，複合體之真密度亦可藉由下述式而求得。

$$\{(\text{製造複合體之際所使用的硫之真密度}) \times (\text{製造複合體之際所使用的硫之重量}) + (\text{製造複合體之際所使用的多孔質碳之真密度}) \times (\text{製造複合體之際所使用的多孔質碳之重量}) \} \div (\text{製造複合體之際所使用的硫之重量} + \text{製造複合體之際所使用的多孔質碳之重量})$$

[0035] 作爲使硫系活性物質 (硫系化合物) 與導電性物質接觸之方法，將硫系化合物與導電性物質，以例如行星式球磨機、轉動球磨機、振動球磨機等之球磨機；環輥研磨機等之直立型輥研磨機；鏈碎機、籠式研磨機等之高速旋轉研磨機；噴射研磨機等之氣流式研磨機等之各種研磨機來進行混合之方法以外，舉例如將硫系化合物與導電性物質之混合物以硫系化合物之融點以上來進行加熱之方法。

此等製造方法之中，較佳爲使用行星式球磨機來進行混合之方法、或將硫系化合物與導電性物質之混合物以硫

系化合物之融點以上來進行加熱之方法。

[0036] 硫系化合物-導電性物質複合體，若將硫系化合物與導電性物質之混合物以硫系化合物之融點以上之加熱來製造時，加熱氣氛可為惰性氣氛，亦可為空氣中。又，加熱時之壓力為例如常壓 $\sim 5\text{MPa}$ ，較佳為常壓 $\sim 1\text{MPa}$ ，又較佳為常壓 $\sim 0.9\text{MPa}$ 。尚，所謂的常壓，意味著大氣壓，指 101325Pa 附近之壓力。

加熱溫度，只要是硫系化合物之融點以上即可，較佳為 $112^{\circ}\text{C} \sim 440^{\circ}\text{C}$ 。加熱保持時間為例如1分 ~ 48 小時，較佳為10分 ~ 12 小時，又較佳為15分 ~ 10 小時。

[0037]

2.正極混合物之第二樣態

本發明之正極混合物之第二樣態為一種正極混合物，其係將固體電解質前驅物與硫系活性物質作為原料而製造者，前述固體電解質前驅物為包含下述元素：Li元素或Na元素、S元素、與選自由I、Br、Cl及F所成之群中之鹵元素。固體電解質前驅物為如下述：包含Li元素或Na元素、S元素、與選自由I、Br、Cl及F所成之群中之鹵元素之玻璃固體電解質；或包含Li元素或Na元素、S元素、與選自由I、Br、Cl及F所成之群中之鹵元素之玻璃陶瓷固體電解質。所謂的玻璃固體電解質，意味著非晶質之固體電解質；所謂的玻璃陶瓷固體電解質，意味著具有結晶成分之固體電解質。

在此，固體電解質前驅物較佳為包含Li元素或Na元

素、S 元素、P 元素、與選自由 I、Br、Cl 及 F 所成之群中之鹵元素。

較佳為，將包含 Li、S 及 P 之各元素與選自由 I、Br、Cl 及 F 所成之群中之鹵元素的固體電解質前驅物，與硫系活性物質混合後，經加熱處理後所得到的正極混合物。

關於固體電解質前驅物如後述。又，關於硫系活性物質，與上述第一樣態為相同。

[0038]

3.正極混合物之製造

本發明之正極混合物，例如，將具有上述式 (A) 之組成之固體電解質，或將藉由加熱等而成為上述固體電解質之固體電解質前驅物（意味著：玻璃固體電解質、玻璃固體電解質與玻璃陶瓷固體電解質、玻璃與玻璃陶瓷之混合物、或此等與原料化合物之混合物），與上述硫系活性物質以機械研磨處理等之力學性作用，使成為一體化後，再藉由進行加熱而可製造。

[0039] 作為固體電解質前驅物，若為包含鹵元素（F、Cl、Br、I）之玻璃固體電解質之情形時，將此前驅物加熱處理後所得到的固體電解質（以下適當稱為「加熱處理固體電解質」）之粉末 X 線繞射圖型，或固體電解質前驅物若為玻璃陶瓷固體電解質之情形時，以此玻璃陶瓷固體電解質之粉末 X 線繞射圖型（CuK α ： $\lambda=1.5418$ Å），至少在 $2\theta=16.3\pm0.3\text{deg}$ 、 $21.3\pm0.3\text{deg}$ 、 $33.1\pm$

0.5deg 爲具有折射峰者爲宜。

更具體而言，固體電解質前驅物之鹵元素爲 Br，玻璃固體電解質之情形時，將此前驅物加熱處理後所得到的固體電解質（以下適當稱爲「加熱處理固體電解質」）之粉末 X 線繞射圖型，或固體電解質前驅物若爲玻璃陶瓷固體電解質之情形時，以此玻璃陶瓷固體電解質之粉末 X 線繞射圖型（ $\text{CuK}\alpha$ ： $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ），以在 $2\theta=15.6\pm0.3\text{deg}$ 、 $16.3\pm0.3\text{deg}$ 、 $21.3\pm0.3\text{deg}$ 、 $29.8\pm0.3\text{deg}$ 、 $31.5\pm0.3\text{deg}$ 、 $33.1\pm0.3\text{deg}$ 爲至少具有繞射峰者爲宜。

[0040] 固體電解質前驅物之鹵元素爲 Cl，玻璃固體電解質之情形時，將此前驅物加熱處理後所得到的固體電解質（以下適當稱爲「加熱處理固體電解質」）之粉末 X 線繞射圖型，或固體電解質前驅物若爲玻璃陶瓷固體電解質之情形時，以此玻璃陶瓷固體電解質之粉末 X 線繞射圖型（ $\text{CuK}\alpha$ ： $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ），以在 $2\theta=15.6\pm0.3\text{deg}$ 、 $16.3\pm0.3\text{deg}$ 、 $21.3\pm0.3\text{deg}$ 、 $29.8\pm0.3\text{deg}$ 、 $31.5\pm0.3\text{deg}$ 、 $33.1\pm0.3\text{deg}$ 爲至少具有折射峰者爲宜。

[0041] 又，固體電解質前驅物爲玻璃固體電解質之情形時，將此前驅物加熱處理後所得到的固體電解質（以下適當稱爲「加熱處理固體電解質」）之 ^{31}P -NMR 光譜，或固體電解質前驅物若爲玻璃陶瓷固體電解質之情形時，以此玻璃陶瓷固體電解質之 ^{31}P -NMR 光譜，於 75.0ppm 以上且 80.0ppm 以下之第一峰領域具有第一峰，第二峰領域爲 86.0ppm 以上且 92.0ppm 以下之領域，位於

第一峰領域及第二峰領域以外之領域的峰之強度比，相對於第一峰較佳為 0.5 以下。

[0042] 又，上述加熱處理固體電解質或玻璃陶瓷固體電解質之 ^{31}P -NMR 光譜，於上述第一峰領域及第二峰領域較佳為分別具有峰。

更，位於第二峰領域之第二峰（ I_2 ）相對於第一峰（ I_1 ）之峰強度比（ I_2/I_1 ），較佳為 1 以上且 10 以下。

[0043] 在此，第一峰及第二峰可為肩峰。所謂的肩峰，當大小不同的 2 個以上的峰重疊時，指以成為大峰之一部份而呈現出來的小峰。無明確之極大點、無法分辨峰頂位置之情形時，肩峰之峰位置係設定為各峰領域之微分値當中，最小之絕對值。

[0044] 尚，上述前驅物之加熱處理溫度，例如，只要是前驅物中所包含的玻璃之結晶化溫度以上即可。例如， 180°C 以上且 330°C 以下，且為進行結晶化之溫度。

本申請案中，粉末 X 線繞射（ $\text{CuK}\alpha$ ： $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ）之繞射圖型，可對測定對象照射 X 線束（ $\text{CuK}\alpha$ ： $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ）而得到。上述折射圖型為將測定對象之加熱處理固體電解質試樣，以成形為例如剖面 $10\text{mm}\phi$ 、厚度 $0.1\sim 1\text{mm}$ 之形狀，將該試樣片安裝於厭氧測定用試樣治具中，將置入於治具中之試樣片放入 Rigaku 製 Smart lab 裝置，藉由照射 X 線束（ $\text{CuK}\alpha$ ： $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ）而予以測定。

尚，加熱處理固體電解質中可殘留有原料。例如，可殘留 LiCl 。

[0045] 又，本申請案中， ^{31}P -NMR 光譜之測定為將 5mmCP/MAS 探針安裝於日本電子（股）製 JNM-CMXP302NMR 裝置，以室溫下來進行。 ^{31}P -NMR 光譜為使用單脈衝法，以 90° 脈衝 $4\mu\text{s}$ 、魔角旋轉（Magic Angle Spinning）之旋轉數 8.6kHz 來進行測定。化學位移為藉由使用磷酸氫銨作為外部標準（1.3ppm）來進行測定。測定範圍為 0ppm~150ppm。

將由基線至峰頂之高度設定為峰強度。

[0046] 將固體電解質前驅物加熱處理後所得到的加熱處理固體電解質，及固體電解質前驅物之藉由水解試驗的硫化氫濃度平均值較佳為 200ppm 以下。更具體而言，以放置於濕空氣流通下 60 分鐘時，周圍環境之硫化氫濃度平均值較佳為 200 重量 ppm 以下。又較佳為 150 重量 ppm 以下，更佳為 100 重量 ppm 以下。

一般而言，當硫化物系固體電解質進行水解時，會產生硫化氫，但上述固體電解質時，由於可抑制水解，故水解時所產生的硫化氫會變少。因此，安全性高。

[0047] 本申請案為使用下述手法來進行水解試驗，並將求得的硫化氫濃度平均值設定為耐水解性之指標。

圖 4 為硫化氫濃度平均值之測定裝置之概略構成圖。

測定試樣 11 為使用在露點 -80°C 之環境的氮手套箱內以研鉢充分粉碎者。將 0.1g 的測定試樣 11 封入於 100ml 的 Schlenk 瓶 12 內。

接著，藉由使通過水槽 14，使已加濕的空氣（濕空

氣) 以 500ml/分流通於 Schlenk 瓶 12 內。尚，濕空氣之溫度設定為 25℃ 左右，濕度設定為 80~90%。又，空氣之供給量為使用流量計 13 來進行控制。

將流通開始 1 分後~1 分 45 秒後之間之由 Schlenk 瓶 12 所排出之氣體，經由氣體採集部 15 進行捕集，使成為測定用之第一試樣氣體。尚，採集時以外之氣體，係藉由水阱 (trap) 16 以氫氧化鈉水溶液來除去硫化氫。

使用三菱化學 Analytech 製 TS-100，藉由紫外螢光法來定量硫分，並算出試樣氣體之硫化氫濃度。尚，將試樣氣體使用 Agilent 6890 (附設有硫選擇檢出器 (SIEVERS355))，以氣相層析 (gas chromatography) 進行定性分析之結果，確認到硫分為其 99%以上成為硫化氫氣體。

對於流通開始 5 分後~5 分 45 秒後、流通開始 10 分後~10 分 45 秒後、流通開始 20 分後~20 分 45 秒後、流通開始 60 分後~60 分 45 秒後之由 Schlenk 瓶所排出之氣體，亦與第一試樣氣體相同地進行測定。

由硫化氫濃度與測定時間求得硫化氫濃度平均值 (ppm)。

圖 5 為表示濕空氣流通時間與硫化氫濃度之關係之一例。曲線為將各測定點平滑化 (smoothing) 者，將以此曲線及縱軸、橫軸所包圍之面積 (ppm·分) 除以時間 60 分，而求得硫化氫濃度平均值 (ppm)。

[0048] 將固體電解質前驅物以單獨加熱處理所得到

的加熱處理固體電解質，其離子傳導度較佳為 $3 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 以上。又較佳以 $5 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 以上為宜。更佳為 $7 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 以上，最佳為 $9 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 以上。

尚，雖然離子傳導度為越高越佳，但作為上限可列舉例如 $5 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ 。

[0049] 作為上述固體電解質前驅物，可列舉例如以下的電解質前驅物 1~3。

(1) 電解質前驅物 1

電解質前驅物 1 為玻璃固體電解質或玻璃陶瓷固體電解質，且為滿足下述式 (D) 之化合物。



(式 (D) 中，L、M、X、a、b、c、d 及 e 為與上述式 (A) 相同)。

[0050] 電解質前驅物 1，係藉由使下述原料 a 與包含鹵元素之化合物以指定之方法進行反應而製造。

(a) 原料 a

作為原料 a，可使用 Li_2S (硫化鋰)、 P_2S_3 (三硫化二磷)、 P_2S_5 (五硫化二磷)、 SiS_2 (硫化矽)、 Li_4SiO_4 (鄰矽酸鋰)、 Al_2S_3 (硫化鋁)、單體磷 (P)、單體之硫 (S)、矽 (Si)、 GeS_2 (硫化鍺)、 B_2S_3 (三硫化二硼)、 Li_3PO_4 (磷酸鋰)、 Li_4GeO_4 (鍺酸鋰)、 LiBO_2 (偏硼酸鋰)、 LiAlO_3 (鋰鋁酸鹽)、 Na_2S (硫化鈉)、

Na_4GeO_4 （鍺酸鈉）、 Na_4SiO_4 （鄰矽酸鈉）、 Na_3PO_4 （磷酸鈉）、 NaBO_2 （偏硼酸鈉）、 NaAlO_3 （鋁酸鈉）等。此等可混合 2 種以上使用。

作為較佳的原料 a，舉例如 Li_2S 與 P_2S_5 等之硫化磷、單體硫與單體磷、硫化磷與單體硫、硫化磷與單體硫與單體磷。

[0051] 硫化鋰，並無特別限制，例如可使用工業上為可取得者，但以高純度者為佳。硫化鋰，可藉由例如日本國特開平 7-330312 號、日本國特開平 9-283156 號、日本國特開 2010-163356、日本國特願 2009-238952 中所記載之方法來進行製造。

[0052] 具體而言，使氫氧化鋰與硫化氫在烴系有機溶劑中以 $70^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 反應，以生成氫硫化鋰，接著，藉由將此反應液進行脫硫化氫化而可合成硫化鋰（日本國特開 2010-163356）。

又，使氫氧化鋰與硫化氫在水溶劑中以 $10^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 反應，以生成氫硫化鋰，接著，藉由將此反應液進行脫硫化氫化而可合成硫化鋰（日本國特願 2009-238952）。

[0053] 硫化鋰，較佳為硫氧化物之鋰鹽之總含有量為 0.15 質量%以下，又較佳為 0.1 質量%以下，且，N-甲基胺基丁酸鋰之含有量較佳為 0.15 質量%以下，又較佳為 0.1 質量%以下。當硫氧化物之鋰鹽之總含有量為 0.15 質量%以下時，以熔融急冷法或機械研磨法所得到的固體電解質會成為玻璃狀電解質（完全非晶質）。另一方面，當

硫氧化物之鋰鹽之總含有量超過 0.15 質量%時，所得到的電解質恐自最初即有為結晶化物之虞。

[0054] 又，當 N-甲基胺基丁酸鋰之含有量為 0.15 質量%以下時，不會有 N-甲基胺基丁酸鋰之劣化物而使鋰離子電池之循環性能降低之情形。當使用如此般雜質為降低的硫化鋰時，可得到高離子傳導性電解質。

[0055] 當依據上述日本國特開平 7-330312 號及日本國特開平 9-283156 號來製造硫化鋰時，由於硫化鋰會包含硫氧化物之鋰鹽等，故較佳為進行純化。

另一方面，以日本國特開 2010-163356 記載的硫化鋰之製法所製造的硫化鋰，由於硫氧化物之鋰鹽等之含有量非常少，故不純化亦能使用。

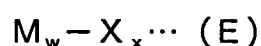
作為較佳的純化法，列舉例如國際公開 WO2005/40039 號所記載的純化法等。具體而言，使用有機溶劑，將如上述般所得到的硫化鋰以 100℃ 以上之溫度進行洗淨。

[0056] 五硫化二磷（ P_2S_5 ），無特別限制，例如可使用工業上所製造而被販售者。

[0057]

（b）包含鹵元素之化合物

包含鹵元素之化合物為下述式（E）所示之化合物，可使用 1 種化合物，亦可使用複數種化合物。



式（E）中，M 示為 Li、Na 及 K 等之鹼金屬類、B、Al、Si、P、S、Ge、As、Se、Sn、Sb、Te、Pb 或 Bi。特

佳為 P 或 Li。w 為 1~2 之任意之整數，x 為 1~10 之範圍之任意之整數。

X 為與上述式 (C) 之 X 為相同。

[0058] 作為包含鹵元素之化合物，具體而言舉例如 LiF、LiCl、LiBr、LiI、BCl₃、BBr₃、BI₃、AlF₃、AlBr₃、AlI₃、AlCl₃、SiF₄、SiCl₄、SiCl₃、Si₂Cl₆、SiBr₄、SiBrCl₃、SiBr₂Cl₂、SiI₄、PF₃、PF₅、PCl₃、PCl₅、POCl₃、PBr₃、POBr₃、PI₃、P₂Cl₄、P₂I₄、SF₂、SF₄、SF₆、S₂F₁₀、SCl₂、S₂Cl₂、S₂Br₂、GeF₄、GeCl₄、GeBr₄、GeI₄、GeF₂、GeCl₂、GeBr₂、GeI₂、AsF₃、AsCl₃、AsBr₃、AsI₃、AsF₅、SeF₄、SeF₆、SeCl₂、SeCl₄、Se₂Br₂、SeBr₄、SnF₄、SnCl₄、SnBr₄、SnI₄、SnF₂、SnCl₂、SnBr₂、SnI₂、SbF₃、SbCl₃、SbBr₃、SbI₃、SbF₅、SbCl₅、PbF₄、PbCl₄、PbF₂、PbCl₂、PbBr₂、PbI₂、BiF₃、BiCl₃、BiBr₃、BiI₃、TeF₄、Te₂F₁₀、TeF₆、TeCl₂、TeCl₄、TeBr₂、TeBr₄、TeI₄、NaI、NaF、NaCl、NaBr 等。較佳為 LiCl、LiBr、LiI、PCl₅、PCl₃、PBr₅ 及 PBr₃，又較佳為 LiCl、LiBr、LiI 及 PBr₃。

[0059] 尚，除了上述原料 a 或包含鹵元素之化合物以外，亦可添加降低玻璃轉移溫度之化合物（玻璃化促進劑）。作為玻璃化促進劑之例，舉例如 Li₃PO₄、Li₄SiO₄、Li₄GeO₄、Li₃BO₃、Li₃AlO₃、Li₃CaO₃、Li₃InO₃、Na₃PO₄、Na₄SiO₄、Na₄GeO₄、Na₃BO₃、Na₃AlO₃、Na₃CaO₃、Na₃InO₃ 等之無機化合物。

[0060]

(c) 電解質前驅物 1 之製造方法

以下為對於作為原料 a 為使用硫化鋰及五硫化二磷之電解質前驅物 1 之製造方法進行說明。

硫化鋰與五硫化二磷之比例（莫耳比）為 60 : 40~90 : 10，較佳為 65 : 35~85 : 15 或 70 : 30~90 : 10，更佳為 67 : 33~83 : 17 或 72 : 28~88 : 12，特佳為 67 : 33~80 : 20 或 74 : 26~86 : 14。特別又較佳為 70 : 30~80 : 20 或 75 : 25~85 : 15。最佳的硫化鋰與五硫化二磷之比例（莫耳比）為 72 : 28~78 : 22、或 77 : 23~83 : 17。

[0061] 另一方面，硫化鋰之莫耳量與五硫化二磷之莫耳量之合計與包含鹵元素之化合物之比例（莫耳比），較佳為 50 : 50~99 : 1，又較佳為 55 : 45~97 : 3 或 70 : 30~98 : 2，更佳為 60 : 40~96 : 4 或 80 : 10~98 : 2，特佳為 70 : 30~96 : 4 或 80 : 20~98 : 2。尚，硫化鋰之莫耳量與五硫化二磷之莫耳量之合計與包含鹵元素之化合物，較佳為藉由 MM 處理等予以混合後，再進行加熱處理。

[0062] 將硫化鋰、五硫化二磷、及包含鹵元素之化合物，以上述摻合比所混合之材料，藉由以熔融急冷法、機械研磨法（以下將「機械研磨」適當稱為「MM」）、使原料於有機溶劑中反應之泥漿法或固相法等來進行處理，製造電解質前驅物 1（玻璃固體電解質）。

[0063]

(甲) 熔融急冷法

熔融急冷法，例如日本國特開平 6-279049、WO2005/119706 中所記載之內容。具體而言，將 P_2S_5 、 Li_2S 、與包含鹵元素之化合物以指定量研鉢混合並使成為顆粒狀者，將該顆粒狀者置入於包覆碳之石英管中進行真空封入。以指定之反應溫度使反應後，藉由投入於冰中使急冷，而得到電解質前驅物 1（玻璃固體電解質）。

[0064] 反應溫度較佳為 $400^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ ，又較佳為 $800^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ 。

反應時間較佳為 0.1 小時~12 小時，又較佳為 1~12 小時。

[0065] 上述反應物之急冷溫度，通常為 $10^{\circ}C$ 以下，較佳為 $0^{\circ}C$ 以下；其冷卻速度，通常為 $1 \sim 10000 K/sec$ 左右，較佳為 $10 \sim 10000 K/sec$ 。

[0066]

(乙) 機械研磨法（MM 法）

MM 法，例如日本國特開平 11-134937、日本國特開 2004-348972、日本國特開 2004-348973 中所記載之內容。

具體而言，將 P_2S_5 、 Li_2S 、與包含鹵元素之化合物以指定量研鉢混合，藉由例如使用各種球磨機等使反應指定時間後，而得到電解質前驅物 1。

使用上述原料的 MM 法，可於室溫下使反應進行。因此，不會產生原料之熱分解，具有所謂可得到饋入組成之

電解質前驅物 1（玻璃固體電解質）之優點。

又，MM 法時，亦具有在製造電解質前驅物 1（玻璃固體電解質）之同時，可使微粉末化之優點。

[0067] MM 法為可使用旋轉球磨機、轉動球磨機、振動球磨機、行星式球磨機等各種形式。

作為 MM 法之條件，例如，使用遊星型球磨機之情形時，只要將旋轉速度設定為數十~數百旋轉/分、0.5 小時~100 小時之處理即可。

又，如日本國特開 2010-90003 中所記載般，球磨機之磨球可使用混合有不同徑的磨球。

又，如日本國特開 2009-110920 或日本國特開 2009-211950 中所記載般，可將有機溶劑添加於原料中使成為泥漿狀，再將此泥漿進行 MM 處理。

又，如日本國特開 2010-30889 中所記載般，亦可調整 MM 處理時之研磨機內之溫度。

MM 處理時之原料溫度，較佳使成為 60℃ 以上且 160℃ 以下之方式來進行設定。

[0068]

（丙）泥漿法

泥漿法，如 WO2004/093099、WO2009/047977 中所記載之內容。

具體而言，將指定量的 P_2S_5 粒子、 Li_2S 粒子、與包含鹵元素之化合物，藉由使此等於有機溶劑中反應指定時間，而得到電解質前驅物 1（玻璃固體電解質）。

包含鹵元素之化合物較佳為溶解於有機溶劑中，或為粒子。

[0069] 在此，如日本國特開 2010-140893 中所記載般，為了使反應進行，亦可將包含原料之泥漿，使循環於珠磨機與反應容器之間，並同時使反應進行。

又，如 WO2009/047977 中所記載般，將原料的硫化鋰預先粉碎，可使反應有效率的進行。

又，如日本國特開 2011-136899 中所記載般，為了增加原料的硫化鋰之比表面積，亦可以指定時間使浸漬於溶解參數為 9.0 以上之極性溶劑（例如，甲醇、碳酸二乙酯、乙腈）中。

[0070] 反應溫度較佳為 20℃ 以上且 80℃ 以下，又較佳為 20℃ 以上且 60℃ 以下。

反應時間較佳為 1 小時以上且 16 小時以下，又較佳為 2 小時以上且 14 小時以下。

[0071] 有機溶劑之量，較佳為使原料的硫化鋰、五硫化二磷、與包含鹵元素之化合物，以藉由有機溶劑之添加而可成為溶液或泥漿狀之程度。通常為相對於有機溶劑 1 升，使原料（合計量）之添加量成為 0.001kg 以上且 1kg 以下之程度。較佳為 0.005kg 以上且 0.5kg 以下，特佳為 0.01kg 以上且 0.3kg 以下。

[0072] 作為有機溶劑未特別限制，特佳為非質子性有機溶劑。

作為非質子性有機溶劑，可適當地將非質子性之非極

性有機溶劑（例如，烴系有機溶劑）、非質子性之極性有機化合物（例如，醯胺化合物、內醯胺化合物、尿素化合物、有機硫化合物、環式有機磷化合物等）作為單獨溶劑使用，或作為混合溶劑使用。

[0073] 作為烴系有機溶劑，可使用飽和烴、不飽和烴或芳香族烴。

作為飽和烴，舉例如己烷、戊烷、2-乙基己烷、庚烷、癸烷、環己烷等。

作為不飽和烴，舉例如己烯、庚烯、環己烯等。

作為芳香族烴，舉例如甲苯、二甲苯、十氫化萘、1,2,3,4-四氫奈等。

此等之中，特佳為甲苯、二甲苯。

[0074] 烴系溶劑，較佳為已預先脫水者。具體而言，水分含有量方面，較佳為 100 重量 ppm 以下，特佳為 30 重量 ppm 以下。

[0075] 尚，因應所需亦可添加烴系溶劑以外之溶劑。具體而言，舉例如丙酮、甲基乙基酮等之酮類；四氫呋喃等之醚類；乙醇、丁醇等之醇類；乙酸乙酯等之酯類等；二氯甲烷、二氯苯等之鹵化烴等。

[0076]

（丁）固相法

固相法，例如「H-J.Deiseroth, et.al., Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47,755-758」中所記載之內容。具體而言，將 P_2S_5 、 Li_2S 、與包含鹵元素之化合物以指定量研鉢混

合，藉由以 $100\sim 900^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行加熱，而得到電解質前驅物 1（玻璃固體電解質）。

[0077] 上述熔融急冷法、MM 法、泥漿法、及固相法之溫度條件、處理時間、饋入料等之製造條件，可配合所使用之設備等而予以適當調整。

作為電解質前驅物 1（玻璃固體電解質）之製造法，較佳為 MM 法、泥漿法、或固相法。就能以低成本製造之點而言，又較佳為 MM 法、泥漿法，特佳為泥漿法。

[0078] 熔融急冷法、MM 法、泥漿法、及固相法中任何方法之混合之順序，只要是最終前驅物之組成為位於上述記載之範圍即可。例如，機械研磨法時，可將原料的 Li_2S 、 P_2S_5 、及 LiBr 全部混合後再進行研磨；亦可將 Li_2S 與 P_2S_5 研磨後，再進而加入 LiBr 來進行研磨；亦可將 LiBr 與 P_2S_5 研磨後，再進而加入 Li_2S 來進行研磨；亦可將 Li_2S 與 LiBr 研磨後，再進而加入 P_2S_5 來進行研磨。又，亦可將 Li_2S 與 LiBr 為混合、研磨處理後的混合物，與 LiBr 與 P_2S_5 為混合研磨後的混合物進行混合，之後再進而進行研磨處理。

除了上述以外，當進行 2 回以上的混合處理時，可組合 2 種以上不同之方法。例如，可將 Li_2S 與 P_2S_5 以機械研磨處理後，混合 LiBr 並以固相法來進行處理；亦可將 Li_2S 與 LiBr 為以固相法進行處理者，與 P_2S_5 與 LiBr 為以熔融急冷處理進行處理者混合，藉由進行泥漿法來製造電解質前驅物。

[0079] 藉由上述，可得到作為玻璃固體電解質的電解質前驅物 1，可將本前驅物藉由加熱處理等使玻璃陶瓷化，並使用該玻璃陶瓷化者來作為電解質前驅物；又，作為固體電解質，可與硫系活性物質等混合，來製造本發明之正極混合物。玻璃陶瓷化之加熱條件，與後述的將固體電解質前驅物與硫系活性物質藉由力學性作用使一體化後之加熱條件為相同。

[0080] 當電解質前驅物 1 為玻璃固體電解質時，在示差掃描熱量計等中，較佳為觀察到 2 個的溫度峰（結晶化峰），又較佳為 2 個的結晶化峰為位於 150℃ 以上且 360℃ 以下之範圍；又，2 個的結晶化峰間之寬為 20~150℃，較佳以 20~100℃ 為宜。

結晶化溫度（峰）為使用示差熱-熱重量測定裝置（METTLER TOLEDO 公司製 TGA/DSC1），可將約 20mg 的固體電解質（玻璃）以 10℃/分進行測定而予以界定。

[0081] 又，更佳為玻璃固體電解質為具有 2 個的結晶化峰，2 個的結晶化峰為位於 170℃ 以上且 330℃ 以下之範圍；且，2 個的結晶化峰間之寬為 20~150℃。

又，更佳為 2 個的結晶化峰為位於 170℃ 以上且 330℃ 以下之範圍；又，更佳為 2 個的結晶化峰間之寬為 30~140℃。

又，特佳為玻璃固體電解質為具有 2 個的結晶化峰，2 個的結晶化峰為位於 175℃ 以上且 320℃ 以下之範圍，且，2 個的結晶化峰間之寬為 30~140℃。

又，特佳爲 2 個的結晶化峰爲位於 175℃ 以上且 320℃ 以下之範圍；又，特佳爲 2 個的結晶化峰間之寬爲 35~130℃。又，最佳爲玻璃固體電解質爲具有 2 個的結晶化峰，2 個的結晶化峰爲位於 180℃ 以上且 310℃ 以下之範圍，且，2 個的結晶化峰間之寬爲 40~120℃。

[0082]

(2) 電解質前驅物 2

電解質前驅物 2（玻璃固體電解質），係對上述電解質前驅物 1（玻璃固體電解質）更添加鹵化合物者。

電解質前驅物 1 與鹵化合物，較佳爲藉由 MM 處理等予以混合放置。作爲鹵化合物，可使用與上述第一之製造方法爲相同的包含鹵元素之化合物。

尚，電解質前驅物 2（玻璃固體電解質）中，作爲電解質前驅物 1（玻璃固體電解質）之原料而使用的包含鹵元素之化合物之量，與混合於電解質前驅物 1（玻璃固體電解質）之鹵化合物之量之合計，可與作爲第一之製造方法之電解質前驅物 1（玻璃固體電解質）之原料而使用的包含鹵元素之化合物之量爲相同。電解質前驅物 1（玻璃固體電解質）之原料之包含鹵元素之化合物，與混合於電解質前驅物 1（玻璃固體電解質）之鹵化合物之比例，未特別限定。

藉此，可得到作爲玻璃固體電解質的電解質前驅物 2，可將本前驅物藉由加熱處理等使玻璃陶瓷化，並使用該玻璃陶瓷化者來作爲電解質前驅物。

[0083]

(3) 電解質前驅物 3

電解質前驅物 3，係於滿足下述式 (F) 之組成的固體電解質中，添加鹵化合物者。本固體電解質可為玻璃，亦可為玻璃陶瓷。



(式 (F) 中，L、M、a、b、c 及 d 為與上述式 (A) 為相同)。

[0084] 電解質前驅物 3 之滿足式 (F) 的固體電解質，與電解質前驅物 1 之相異處，係在電解質前驅物 1 之原料中以未添加有包含鹵元素之化合物之點。

即，電解質前驅物 3 為僅藉由原料 a 來製造滿足式 (F) 的固體電解質，係此與包含鹵元素之化合物之混合物。因此，原料 a、包含鹵元素之化合物、電解質前驅物之製造方法、及固體電解質之製造條件與上述第一之製造方法為相同，故省略該說明。

[0085] 作為滿足式 (F) 的固體電解質之原料 a，當使用硫化鋰及五硫化二磷之情形時，硫化鋰與五硫化二磷之比例 (莫耳比) 為 60 : 40~90 : 10，較佳為 65 : 35~85 : 15 或 70 : 30~90 : 10，更佳為 67 : 33~83 : 17 或 72 : 28~88 : 12，特佳為 67 : 33~80 : 20 或 74 : 26~86 : 14。又特佳為 70 : 30~80 : 20 或 75 : 25~85 : 15。最佳為 72 : 28~78 : 22、或 77 : 23~83 : 17。

滿足式 (F) 的固體電解質與包含鹵元素之化合物之

比例（莫耳比）較佳為 50：50~99：1，又較佳為 55：45~97：3 或 70：30~98：2，更佳為 60：40~96：4 或 80：10~98：2，特佳為 70：30~96：4 或 80：20~98：2。

尚，包含滿足式（F）的固體電解質與元素之化合物，較佳為藉由 MM 處理等予以混合後再進行加熱處理。

[0086] 將上述固體電解質或固體電解質前驅物與硫系活性物質，藉由機械研磨處理等之力學性作用使一體化後，再進行加熱。具體而言，藉由混鍊機、行星式球磨機、轉動球磨機、振動球磨機等之球磨機；環輥等之直立型輥研磨機；鏈碎機、籠式研磨機等之高速旋轉研磨機；噴射研磨機等之氣流式研磨機來進行混合之方法，或以 Filmix 等之濕式混合、以機械融合（mechano-fusion）等之乾式混合等處理後，再進行加熱。

[0087] 硫系活性物質與固體電解質或固體電解質前驅物之混合比例，未特別限定。但，當活性物質過多時，難在混合物內形成離子電導路徑，而導致電壓降低或活性物質之利用率降低。另一方面，當活性物質之量少時，電容量會變小。因此，硫系活性物質與固體電解質或固體電解質前驅物之重量比（硫系活性物質：固體電解質），較佳為 20：80~90：10，又較佳為 30：70~80：20，更佳為 40：60~75：25，最佳為 50：50~70：30。

[0088] 尚，本發明之正極混合物時，除了上述的硫系活性物質與固體電解質或固體電解質前驅物以外，亦可添加黏合劑樹脂、導電性物質（導電助劑）、其他的正極

活性物質等。

作為黏合劑，可將聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏二氟乙烯（PVdF）、氟橡膠等之含氟樹脂，或是聚丙烯、聚乙烯等之熱可塑性樹脂、乙烯-丙烯-二烯單體（EPDM）、硫化 EPDM、天然丁基橡膠（NBR）等單獨使用，或作為 2 種以上之混合物使用。又，亦可使用水系黏合劑之纖維素系或苯乙烯丁二烯橡膠（SBR）之水分散體等。

作為導電助劑，可使用上述導電性物質。

[0089] 藉由力學性作用使一體化後之加熱溫度，當固體電解質前驅物為包含玻璃時，較佳為其 T_g 以上、 $(T_c+100^\circ\text{C})$ 以下（ T_g ：玻璃轉移溫度、 T_c ：結晶化溫度）。當未滿 T_g 時，結晶化恐會變得非常慢。當超過 $(T_c+100^\circ\text{C})$ 時，電解質會劣化，離子傳導度恐會降低。又較佳為 $(T_g+5^\circ\text{C})$ 以上、 $(T_c+90^\circ\text{C})$ 以下；更佳為 $(T_g+10^\circ\text{C})$ 以上、 $(T_c+80^\circ\text{C})$ 以下。

例如，加熱溫度為 150°C 以上且 360°C 以下，較佳為 160°C 以上且 350°C 以下，又較佳為 180°C 以上且 310°C 以下，更佳為 180°C 以上且 290°C 以下，特佳為 190°C 以上且 270°C 以下。

又，藉由熱物性之測定而為具有 2 個的峰之情形時，將低溫側之峰溫度設定為 T_c ，較佳為在低溫側之 T_c 與高溫側之第 2 結晶化峰（ T_{c2} ）之間來進行熱處理。

[0090] 結晶化溫度（峰），如上述般，可使用示差

熱-熱重量測定來進行界定。

尚，由於結晶化溫度等會因昇溫速度等而產生變化，故必須以接近於熱處理之昇溫速度的速度所測定的 T_c 設定為基準。因此，以實施例以外的昇溫速度來進行處理時，最佳的熱處理溫度會變化，但宜以熱處理之昇溫速度所測定的 T_c 作為基準，並以上述條件來進行熱處理。

尚，玻璃轉移溫度 (T_g) 及結晶化溫度 (T_c) 之測定，可例如藉由示差掃描熱量計裝置 (PerkinElmer 公司製 Diamond DSC)，以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 之昇溫速度來進行測定。

[0091] 加熱時間較佳為 0.005 分以上、10 小時以下。更佳為 0.005 分以上、5 小時以下；特佳為 0.01 分以上、3 小時以下。未滿 0.005 分時，恐有加熱不充份之情形。當超過 10 小時，電解質會劣化，離子傳導度恐會降低。

關於昇溫方法未特別指定。可緩慢地昇溫至指定溫度，亦可急速地進行加熱。

[0092] 加熱處理，較佳為在露點 -40°C 以下之環境下來進行，又較佳為在露點 -60°C 以下之環境下來進行為宜。

加熱時之壓力可為常壓，亦可為減壓下。

氣氛可為空氣中，亦可為惰性氣氛下。

更，如日本國特開 2010-186744 中所記載般，可於溶劑中進行加熱。

[0093] 尚，固體電解質或固體電解質前驅物之形

狀，可為粒子，亦可為板狀體，不論其形狀為何。

固體電解質前驅物之體積基準平均粒徑（Mean Volume Diameter，以下稱為「粒徑」）較佳為 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下。

[0094]

4.正極混合物材料

本發明之正極混合物材料為包含下述材料：包含固體電解質之材料、與包含硫系活性物質之材料，前述固體電解質為包含下述元素：Li 元素或 Na 元素、S 元素、與選自由 I、Br、Cl 及 F 所成之群中之鹵元素。

在此，上述固體電解質較佳為包含 P 元素。

作為包含固體電解質之材料，舉例如含有上述固體電解質或固體電解質前驅物之材料。

作為包含硫系活性物質之材料，舉例如上述的硫系活性物質等。

包含固體電解質之材料與包含硫系活性物質之材料之混合比，可配合所要求的性能而予以適當調整。

[0095]

5.正極

本發明之正極係將上述本發明之正極混合物作為原料所製造，或包含本發明之正極混合物者。本發明之正極之製造方法，可藉由公知之方法或今後所開發之方法來進行製造，例如，以通常之方法將上述本發明之正極混合物壓製成形後，藉由使成為薄片狀電極之方法等來予以形成。

又，亦可將上述本發明之正極混合物，藉由靜電法或塗布法來予以製造正極。

正極之厚度，可配合鋰離子電池所要求之性能而適當調整。

[0096]

6. 鋰離子電池

本發明之鋰離子電池，只要是具有由上述本發明之正極混合物所得到的正極即可，關於固體電解質層、負極、集電體等之其他構成，可使用公知者。

[0097] 固體電解質層為由固體電解質所成之層，較佳為固體電解質粒子相互融著之層。在此，所謂的融著，意味著固體電解質粒子之一部份溶解，而溶解之部分為與其他固體電解質粒子進行一體化之意。又，固體電解質層可為板狀體之固體電解質，該板狀體固體電解質層為包含固體電解質粒子之一部份或全部為溶解，而相互結合成為板狀體之情形。

固體電解質層之厚度較佳為 0.001mm 以上且 1mm 以下。

[0098] 作為固體電解質，可使用聚合物系固體電解質、氧化物系固體電解質、硫化物系固體電解質。

作為聚合物系固體電解質，未特別限制，如日本國特開 2010-262860 中所揭示般，可使用將氟樹脂、聚環氧乙烷、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、或此等之衍生物、共聚物等作為聚合物電解質所使用之材料。

[0099] 作為氟樹脂，列舉例如包含偏二氟乙烯（VdF）、六氟丙烯（HFP）、四氟乙烯（TFE）、或此等之衍生物等作為構成單位者。具體而言，舉例如聚偏二氟乙烯（PVdF）、聚六氟丙烯（PHFP）、聚四氟乙烯（PTFE）等之均聚合物、或 VdF 與 HFP 之共聚物（以下有將此共聚物示為「P（VdF-HFP）」之情形）等之二元共聚物或三元共聚物等。

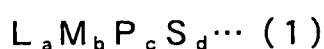
[0100] 氧化物系固體電解質，可使用具有 LiN、LISICON 類、Thio-LISICON 類、 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 等之鈣鈦礦構造之結晶、或具有 NASICON 型構造之 $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、進而使此等結晶化的電解質等。

[0101] 作為硫化物系固體電解質，較佳為將上述正極混合物中所使用的玻璃陶瓷固體電解質、固體電解質前驅物、固體電解質前驅物加熱使結晶化的玻璃陶瓷、或如 WO2007/066539A1 中所記載的玻璃陶瓷。又，亦可為滿足上述電解質前驅物 3 之式（F）的玻璃陶瓷固體電解質或玻璃固體電解質。亦可為上述專利文獻 1 之固體電解質。以下，說明具體例。

[0102]

（1）構成元素及構成元素比

可使用於電解質層之硫化物系固體電解質，可示例如滿足下述式（1）所示組成的鋰離子傳導性無機固體電解質。



式 (1) 中，L 爲 Li 或 Na，較佳爲 Li。

M 示爲選自 B、Zn、Si、Cu、Ga 或 Ge 之元素。

a~d 示爲各元素之組成比，a : b : c : d 爲滿足 1~12 : 0~0.2 : 1 : 2~9。

較佳爲，b 爲 0；又較佳爲，a、c 及 d 之比 (a : c : d) 爲 a : c : d = 1~9 : 1 : 3~7；更佳爲 a : c : d = 1.5~4 : 1 : 3.25~4.5。

各元素之組成比，如下述般，可藉由調整於製造硫化物系固體電解質之際的原料化合物之摻合量來進行控制。

[0103]

(2) 結晶化

硫化物系固體電解質可爲非結晶（玻璃化），亦可爲結晶化（玻璃陶瓷化），亦可爲僅一部份結晶化。

在此，使結晶化時，相較於玻璃，離子傳導度有變高之情形，該情形時較佳爲使結晶化。

(i) 結晶構造

作爲結晶構造，較佳例如日本國特開 2002-109955 中所揭示的 Li_7PS_6 構造、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 構造、 Li_3PS_4 構造、 Li_4SiS_4 構造、 Li_2SiS_3 構造、日本國特開 2005-228570 或 WO2007/066539 中所揭示的 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 構造。

在此， $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 構造爲在 X 線繞射（CuK α : $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ ）中，在 $2\theta = 17.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $18.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $19.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $21.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $23.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $25.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $29.5 \pm 0.3^\circ$ 、 $30.0 \pm 0.3^\circ$ 具有折射峰。

只要是上述結晶構造，即可較非晶體之離子傳導度為更高之故。

[0104] 在此，硫化物系固體電解質之結晶化部分，可為僅由 1 種的結晶構造所成，亦可為具有複數種的結晶構造。

作為結晶構造，由於離子傳導度為高，故最佳為 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 。

[0105]

(ii) 結晶度

(a) 結晶度之較佳範圍

硫化物系固體電解質之結晶度（較非晶體為更高離子傳導度之結晶構造之結晶度）較佳為 50%以上，又較佳為 60%以上。

當硫化物系固體電解質之結晶度未滿 50%時，因而所謂藉由結晶化來提高離子傳導度之效果會變少。

(b) 結晶度測定方法

結晶度，可藉由使用 NMR 光譜裝置而予以測定。具體而言，測定硫化物系固體電解質之固體 ^{31}P -NMR 光譜，並對於所得到的光譜，使用非線形最小平方法，將以 70-120ppm 所觀測到的共振線分離成高斯（Gauss）曲線，再藉由求取各曲線之面積比而可測定。

[0106] 負極層較佳為包含負極活性物質、電解質、及導電助劑。又，亦可包含黏合劑。形成法或厚度，與正極之情形為相同。

作為負極活性物質，可使用鋰離子為可插入脫離之物質、在電池領域中為作為負極活性物質所公知者。

例如，碳材料，具體而言，舉例如人造石墨、石墨碳纖維、樹脂燒成碳、熱分解氣相成長碳、煤焦、中間相微碳球（MCMB）、糠醇樹脂燒成碳、聚并苯（polyacene）、瀝青系碳纖維、氣相成長碳纖維、天然石墨及難石墨化性碳等。或亦可為其混合物。較佳為人造石墨。

又，金屬鋰、金屬鈮、金屬鋁、金屬矽等之金屬本身、或與其他元素、化合物組合之合金，可作為負極材使用。之中，較佳為具有高理論容量的矽、錫、鋰金屬。

關於電解質及導電助劑，可使用與上述正極混合物或電解質層為相同者。

[0107] 作為集電體，可使用由不鏽鋼、金、鉑、銅、鋅、鎳、錫、鋁或此等合金等所成的板狀體、箔狀體、網目狀體等。

[0108] 本發明之鋰離子電池，可藉由公知之方法予以製造，例如，可藉由塗布法、靜電法（靜電噴霧法、靜電網板法等）而予以製造。

[實施例]

[0109]

製造例 1

[硫化鋰之製造]

硫化鋰之製造及純化，與國際公開公報 WO2005/

040039A1 之實施例為相同地進行。具體而言，如同下述。

(1) 硫化鋰之製造

於附有攪拌翼之 10 升高壓釜中，饋入 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）3326.4g（33.6 莫耳）及氫氧化鋰 287.4g（12 莫耳），以 300rpm 昇溫至 130℃。昇溫後，對液中以 3 升/分之供給速度吹入硫化氫 2 小時。

接著，將此反應液在氮氣流下（200cc/分）昇溫，使已反應的硫化氫之一部份進行脫硫化氫化。隨著昇溫，藉由上述硫化氫與氫氧化鋰之反應而副生成之水開始蒸發，利用電容器將此水凝縮並排出於系外。隨著將水餾去於系外之同時反應液之溫度會上昇，當到達 180℃ 之時間點停止昇溫，並保持於一定溫度。於脫硫化氫反應結束後（約 80 分）結束反應，得到硫化鋰。

[0110]

(2) 硫化鋰之純化

將上述（1）所得到的 500mL 的泥漿反應溶液（NMP-硫化鋰泥漿）中的 NMP 傾析後，加入已脫水的 NMP100mL，以 105℃ 攪拌約 1 小時。以該溫度之狀態，將 NMP 傾析。更添加 NMP100mL，以 105℃ 攪拌約 1 小時，以該溫度之狀態，將 NMP 傾析，並重複相同之操作 4 回。傾析結束後，在氮氣流下、常壓下，以 230℃（NMP 之沸點以上之溫度）來將硫化鋰乾燥 3 小時。測定所得到的硫化鋰中之雜質含有量。

[0111] 尚，亞硫酸鋰（ Li_2SO_3 ）、硫酸鋰

(Li_2SO_4)、及硫代硫酸鋰($\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$)之各硫氧化物、及 N-甲基胺基丁酸鋰(LMAB)之含有量,係藉由離子層析法來予以定量。其結果,硫氧化物之總含有量為 0.13 質量%, LMAB 為 0.07 質量%。

[0112]

實施例 1

(1) 電解質前驅物[硫化物玻璃:莫耳比 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiI}=64.2/21.4/14.4$]及加熱處理電解質之製作

作為原料為使用以製造例 1 所製造的硫化鋰 0.306g ($6.66 \times 10^{-3} \text{mol}$)、五硫化二磷(Aldrich 公司製) 0.494g ($2.22 \times 10^{-3} \text{mol}$)、碘化鋰(Aldrich 公司製) 0.200g ($1.49 \times 10^{-3} \text{mol}$)。

將混合有此等之粉末與直徑 10mm 的氧化鋁製磨球 10 個投入於遊星型球磨機(Fritsch 公司製:型號 P-7)氧化鋁製瓶子中,使完全密閉。本操作為在露點 -80°C 以下、氬氣氛下之手套箱內進行。

[0113] 開始的數分鐘,使遊星型球磨機之旋轉以低速旋轉(85rpm)來將混合粉末充分混合。之後,徐徐地提高遊星型球磨機之旋轉數,將旋轉數提高至 370rpm 為止。使遊星型球磨機之旋轉數以 370rpm 進行 20 小時的機械研磨。將此已機械研磨處理的粉體,藉由 X 線測定進行評估之結果,確認到為玻璃化(硫化物玻璃)。

此電解質前驅物之結晶化溫度(T_c)為 189°C 。尚, T_c 為藉由 DSC(示差掃描熱量計)所測定。

[0114] 將電解質前驅物以 210℃ 熱處理 2 小時，以製作加熱處理固體電解質（玻璃陶瓷）。

所得到的玻璃陶瓷之 ^{31}P -NMR 光譜之測定結果，將離子傳導度 σ 、硫化氫濃度平均值表示於表 1 中。

[0115]

[表 1]

P-NMR峰位置(ppm)			峰強度比		離子傳導度	硫化氫濃度平均值
第一峰 (I1)	第二峰 (I2)	其他峰 (Ic)	I2/I1	Ic/I1	S/cm	ppm
78	90	102	2.3	0.12	2.4×10^{-3}	13.8

[0116] 尚，測定方法如同下述。

(A) ^{31}P -NMR 光譜

將 5mmCP/MAS 探針安裝於日本電子（股）製 JNM-CMXP302NMR 裝置，並以室溫下來進行。 ^{31}P -NMR 光譜為使用單脈衝法，以 90°脈衝 4 μs 、魔角旋轉（Magic Angle Spinning）之旋轉數 8.6kHz 來進行測定。

化學位移為藉由使用磷酸氫銨作為外部標準（1.3ppm）來進行測定。測定範圍為 0ppm~150ppm。

[0117]

(B) 離子傳導度（ σ ）

使試樣成形為剖面 10mm ϕ （剖面積 $S=0.785\text{cm}^2$ ）、高度（L）0.1~0.3cm 之形狀，由該試樣片之上下方取出電極端子，藉由交流電阻法進行測定（頻率數範圍：5MHz~0.5Hz、振幅：10mV），得到介電分析圖（cole

cole plot)。在高頻率側領域所觀測的圓弧之右端附近，將 $-Z''$ (Ω) 成爲最小之點之實數份 Z' (Ω) 設定爲電解質之體電阻 R (Ω)，依下述式而計算出離子傳導度 σ (S/cm)。

$$R = \rho (L/S)$$

$$\sigma = 1/\rho$$

在本實施例，引線之距離係以約 60cm 來進行測定。

[0118]

(C) 硫化氫濃度平均值 (ppm)

使用如圖 4 所示之測定裝置。

將測定試樣在露點 -80°C 之環境的氮手套箱內以研鉢充分粉碎。使 0.1g 的測定試樣封入於 100ml 的 Schlenk 瓶內。

接著，使一旦通過水中的空氣（濕空氣）以 500ml/分流通於 Schlenk 瓶內。濕空氣之溫度爲 25°C 、濕度爲 80~90%。

將流通開始 1 分後~1 分 45 秒後之間之由 Schlenk 瓶所排出之氣體捕集，使成爲第一試樣氣體，使用三菱化學 Analytech 製 TS-100，藉由紫外螢光法來定量硫分，並算出試樣氣體之硫化氫濃度。尚，將試樣氣體使用 Agilent 6890（附設有硫選擇檢出器（SIEVERS355）），以氣相層析（gas chromatography）進行定性分析之結果，確認到硫分爲其 99%以上成爲硫化氫氣體。

對於流通開始 5 分後~5 分 45 秒後、流通開始 10 分

後~10 分 45 秒後、流通開始 20 分後~20 分 45 秒後、流通開始 60 分後~60 分 45 秒後之由 Schlenk 瓶所排出之氣體，亦與第一試樣氣體相同地進行測定。

由硫化氫濃度與測定時間求得硫化氫濃度平均值 (ppm)。

[0119]

(2) 硫系活性物質 (硫系活性物質與多孔質碳之複合體) 之製作

將硫 (Aldrich 製、純度 99.998%) 0.500g 與多孔質碳 (科琴黑 (KB) EC600JD, Lion 公司製) 0.214g 以研鉢混合後，使混合物置入於密閉性不鏽鋼容器中，以電爐進行加熱處理。加熱條件如下，自室溫起以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 昇溫至 150°C ，以 150°C 保持 6 小時後，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 昇溫至 300°C 並保持 2.75 小時，之後進行自然冷卻而得到複合體。

使用圖 1 之裝置來測定複合體之伴隨著彈性回復的空間率 ϵ_r ，其結果為 0.013。尚，複合體之重量 m 為 0.1g，真密度 ρ_p 為 $2.01\text{g}/\text{cm}^3$ ，藉由加壓棒之解除加壓後之複合體之高度 L 為 0.38mm。

尚，科琴黑之細孔直徑為 100nm 以下且細孔之細孔容量為 $2.7\text{cc}/\text{g}$ ，科琴黑之平均細孔直徑為 12.7nm，BET 比表面積為 1365m^2 。

[0120]

(3) 正極混合物之製作

將以上述 (1) 所製作的電解質前驅物粉末 0.5g，與

以上述（2）所製作的硫系活性物質複合體 0.5g 置入研磨機瓶子中，使用遊星型球磨機（Fritsch 製：型號 P-7），以氬中、室溫（25℃），旋轉速度設定為 370rpm，來進行 5 小時的機械研磨處理。

將機械研磨處理後的混合物 0.5g 快速挾入於 2 片不鏽鋼板之間並放置 10 分鐘，其中前述 2 片不鏽鋼板為在溫度為已控制於 210℃ 的烘烤箱內，預先加熱至 210℃ 者。藉由挾入於已加熱的金屬板之間，試樣在約 2 分後即達到 210℃。之後，進行空氣冷卻而得到正極混合物。

[0121]

實施例 2

上述實施例 1（3）中，將機械研磨處理後的混合物投入於 SUS 製容器中，並安裝於已預先控制於 210℃ 的烘烤箱內。以該狀態放置 2 小時後，進行空氣冷卻而得到正極混合物。

[0122]

實施例 3

上述實施例 1（2）中，除了使用活性碳（關西熱化學、MSC30）來取代多孔質碳以外，其他與實施例 1 相同地來製作正極混合物。

尚，活性碳之細孔直徑為 100nm 以下且細孔之細孔容量為 1.6cc/g，平均細孔直徑為 2.3nm，BET 比表面積為 2841m²。

[0123]

實施例 4

上述實施例 1（2）中，除了使用活性碳（關西熱化學、MSC30）來取代多孔質碳以外，其他與實施例 2 相同地來製作正極混合物。

[0124]

實施例 5

（1）電解質前驅物[硫化物玻璃：莫耳比 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiBr} = 64.2/21.4/14.4$] 及加熱處理電解質之製作

除了作為原料為使用以製造例 1 所製造的硫化鋰 0.329g（ $7.16 \times 10^{-3} \text{mol}$ ）、五硫化二磷（Aldrich 公司製）0.532g（ $2.39 \times 10^{-3} \text{mol}$ ）、溴化鋰（Aldrich 公司製）0.140g（ $1.61 \times 10^{-3} \text{mol}$ ）以外，與實施例 1（1）相同地來進行製作。

將此電解質前驅物以 230℃ 熱處理 10 分鐘，以製作加熱處理固體電解質（玻璃陶瓷）。

將所得到的玻璃陶瓷之 ^{31}P -NMR 光譜之測定結果、離子傳導度 σ 、硫化氫濃度平均值表示於表 2 中。

[0125]

[表 2]

P-NMR峰位置(ppm)			峰強度比		離子傳導度	硫化氫濃度平均值
第一峰 (I1)	第二峰 (I2)	其他峰 (Ic)	I2/I1	Ic/I1	S/cm	ppm
77.7	88.0	107.7	2.57	0.27	2.1×10^{-3}	8.0

[0126]

(2) 正極混合物之製作

上述實施例 3 中，除了作為固體電解質前驅物為使用以上述 (1) 所製作者以外，其他與實施例 3 相同地來製作正極混合物。

[0127]

實施例 6

上述實施例 5 中，除了將機械研磨處理後之熱處理條件設定為 230℃、10 分以外，與實施例 5 相同地來製作正極混合物。

[0128]

比較例 1

(1) 玻璃陶瓷固體電解質 ($\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=70/30$) 之製作

依據國際公開公報 WO07/066539 之實施例 1 之方法來進行製造。

具體而言，除了作為原料為使用硫化鋰 0.325g (0.00707mol) 與五硫化二磷 (Aldrich 公司製) 0.675g (0.00303mol) 以外，其他與實施例 1 (1) 相同。

將已機械研磨處理的白黃色粉體，藉由 X 線測定來進行評估，其結果確認到為玻璃化 (硫化物系玻璃)。

將所得到的硫化物系玻璃 0.5g 投入於 SUS 製容器中，並安裝於已預先控制於溫度 300℃ 的烘烤箱內。以該狀態放置 2 小時後，進行空氣冷卻而得到玻璃陶瓷固體電解質。

[0129]

(2) 正極混合物之製作

將以上述 (1) 所製作的玻璃陶瓷固體電解質 0.5g，與以上述實施例 1 (2) 所製作的硫系活性物質複合體 0.5g 置入研磨機瓶子中，使用遊星型球磨機 (Fritsch 製：型號 P-7)，以氬中、室溫 (25℃)，旋轉速度設定為 370rpm，來進行 5 小時的機械研磨處理，得到正極混合物。

[0130]

比較例 2

除了使用下述玻璃固體電解質 (硫化物系玻璃： $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=75/25$) 來取代玻璃陶瓷固體電解質以外，其他與比較例 1 相同地來製作正極混合物。

· 玻璃固體電解質 (硫化物系玻璃： $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=75/25$) 之製作

除了作為原料為使用硫化鋰 0.383g (0.00833mol) 與五硫化二磷 (Aldrich 公司製) 0.618g (0.00278mol) 以外，其他與比較例 1 (1) 相同，來製造玻璃固體電解質。將白黃色粉體藉由 X 線測定來進行評估，其結果確認到為玻璃化 (硫化物玻璃)。

[0131]

比較例 3

硫系活性物質複合體之製作中，除了使用活性碳 (關西熱化學、MSC30) 來取代多孔質碳以外，其他與比較例 1 相同來製造正極混合物。

[0132]

比較例 4

硫系活性物質複合體之製作中，除了使用活性碳（關西熱化學、MSC30）來取代多孔質碳以外，其他與比較例 2 相同來製造正極混合物。

[0133]

評估例 1

使用以上述實施例及比較例所製作的正極混合物來製作鋰離子電池。

將以比較例 1（1）所製作的玻璃陶瓷固體電解質 60mg 投入於直徑 10mm 的塑膠製圓筒中，加壓成型後，進而再投入正極混合物 6.9mg，進行再次加壓成型。自與正極混合物為相反側投入鈦箔（厚度 0.3mm、9.5mm ϕ ）與鋰箔（厚度 0.2mm、9.5mm ϕ ），使成為正極、固體電解質層及負極之三層構造，而製作鋰離子電池。

[0134] 對於已製作的鋰離子電池，以充放電之電流密度 $0.500\text{mA}/\text{cm}^2$ 、充放電電位範圍 0.7-2.2V、充放電溫度 25°C ，來進行定電流充放電試驗。接著，以電流密度 $0.500\text{mA}/\text{cm}^2$ 充電至 2.2V 後，以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 相同地進行放電電流密度試驗。

以電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 進行放電之際，評估自放電開始至 10 秒後之放電電壓（ V_{10} ）。

正極混合物之原料構成、熱處理條件及 V_{10} 如表 3 中所示。

[0135]

[表3]

	硫系活性物質複合體		電解質前驅物		MM後之熱處理	V ₁₀ (V)
	硫 w t %	碳 (種類) w t %	種類	w t %		
實施例1	3 5	1 5 (KB)	A	5 0	210℃、10min	1.054
實施例2	3 5	1 5 (KB)	A	5 0	210℃、2h	1.016
實施例3	3 5	1 5 (MSC)	A	5 0	210℃、10min	1.144
實施例4	3 5	1 5 (MSC)	A	5 0	210℃、2h	1.077
實施例5	3 5	1 5 (MSC)	D	5 0	210℃、10min	1.133
實施例6	3 5	1 5 (MSC)	D	5 0	230℃、10min	1.122
比較例1	3 5	1 5 (KB)	B	5 0	無	0.910
比較例2	3 5	1 5 (KB)	C	5 0	無	0.920
比較例3	3 5	1 5 (MSC)	B	5 0	無	1.040
比較例4	3 5	1 5 (MSC)	C	5 0	無	0.980

碳之種類 KB：科琴黑；MSC：活性碳

電解質前驅物之種類

A：玻璃固體電解質 [Li₂S/P₂S₅/LiI=64.2/21.4/14.4]

B：玻璃陶瓷固體電解質 (Li₂S/P₂S₅=70/30)

C：玻璃固體電解質 (Li₂S/P₂S₅=75/25)

D：玻璃固體電解質 [Li₂S/P₂S₅/LiBr=64.2/21.4/14.4]

[0136] 由表 3 可得知，正極混合物為包含鹵素時，放電開始 10 秒後之電壓（V₁₀）會變高。此係認知為由於電池之內部電阻為減少之故，展現出關聯於電池之高能量密度化、高輸出化。使用包含活性碳來取代科琴黑時，放電開始 10 秒後之電壓（V₁₀）會變高。

尚，上述比較例不為公知者。

[產業利用性]

[0137] 本發明之正極混合物為適合作為鋰離子電池之正極。本發明之鋰離子電池可作為可攜式情報端末、可攜式電子機器、家庭用小型蓄電裝置、以馬達作為電力源之兩輪摩托車、電動汽車、油電混合電動汽車等之電池使用。

[0138] 雖上述內容已詳細說明若干本發明之實施形態及/或實施例，但所屬技術領域中具有通常知識者在實質上為不偏離本發明之新穎性教示及效果下，可對此等示例的實施形態及/或實施例加以多種變更。因此，此等多種之變更亦包含於本發明之範圍內。

本申請案係將成為巴黎公約優先權之日本專利申請說明書之全部內容援用於此。

申請專利範圍

1.一種正極混合物，其係包含固體電解質與硫系活性物質，

前述固體電解質為包含下述元素：Li 元素或 Na 元素、S 元素、與選自由 I、Br、Cl 及 F 所成之群中之鹵元素。

2.如請求項 1 之正極混合物，其中前述固體電解質為包含結晶成分。

3.一種正極混合物，其係將固體電解質前驅物與硫系活性物質作為原料而製造者，

前述固體電解質前驅物為包含下述元素：Li 元素或 Na 元素、S 元素、與選自由 I、Br、Cl 及 F 所成之群中之鹵元素。

4.如請求項 3 之正極混合物，其係將包含前述固體電解質前驅物與硫系活性物質之混合物加熱處理而得到者，

其中所述固體電解質前驅物為包含下述元素：Li 元素或 Na 元素、S 元素、與選自由 I、Br、Cl 及 F 所成之群中之鹵元素。

5.如請求項 3 或 4 之正極混合物，其中前述固體電解質前驅物進而包含 P 元素，

將前述固體電解質前驅物加熱處理而得到加熱處理固體電解質，該加熱處理固體電解質之 ^{31}P -NMR 光譜於 75.0ppm 以上且 80.0ppm 以下之第一峰領域具有第一峰，

位於前述第一峰領域及第二峰領域以外之領域的峰之

強度比，相對於前述第一峰為 0.5 以下，

而前述第二峰領域為 86.0ppm 以上且 92.0ppm 以下之領域。

6.如請求項 5 之正極混合物，其中前述加熱處理固體電解質之 ^{31}P -NMR 光譜為於前述第一峰領域及第二峰領域分別具有峰。

7.如請求項 5 之正極混合物，其中位於前述第二峰領域之第二峰（ I_2 ）相對於前述第一峰（ I_1 ）之峰強度比（ I_2/I_1 ），為 1 以上且 10 以下。

8.如請求項 5 之正極混合物，其中前述加熱處理固體電解質之藉由水解試驗的硫化氫濃度平均值為 200ppm 以下。

9.一種正極混合物材料，其係包含下述材料：包含固體電解質之材料、與包含硫系活性物質之材料，

前述固體電解質為包含下述元素：Li 元素或 Na 元素、S 元素、與選自由 I、Br、Cl 及 F 所成之群中之鹵元素。

10.一種正極，其係由請求項 1~8 中任一項之正極混合物所製造。

11.一種正極，其係包含請求項 1~8 中任一項之正極混合物。

12.一種鋰離子電池，其係具有請求項 10 及 11 之正極。

圖 式

圖 1

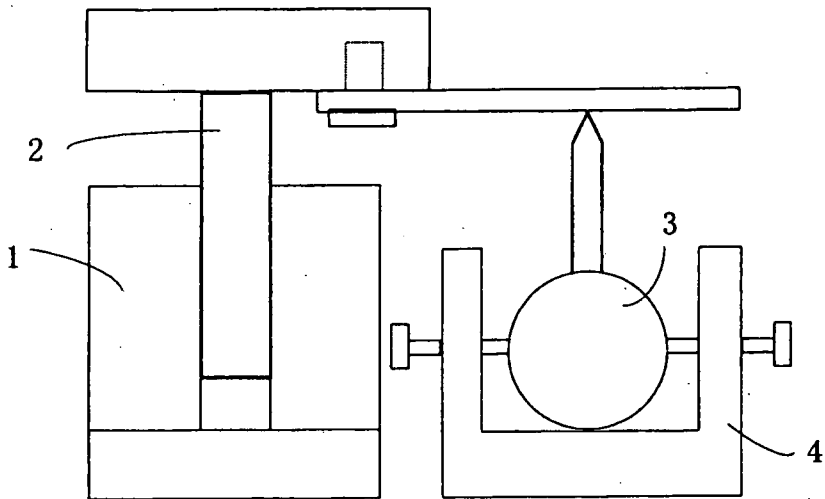


圖 2

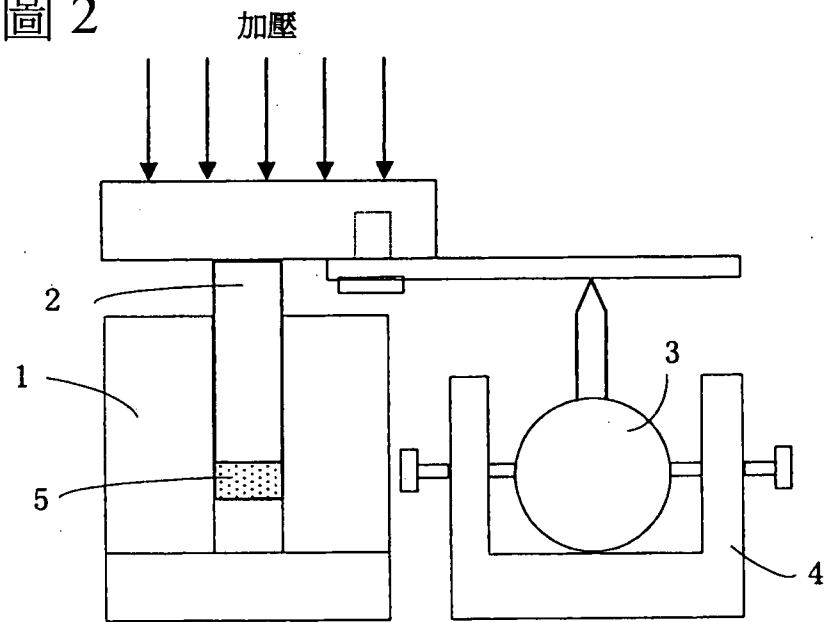


圖 3

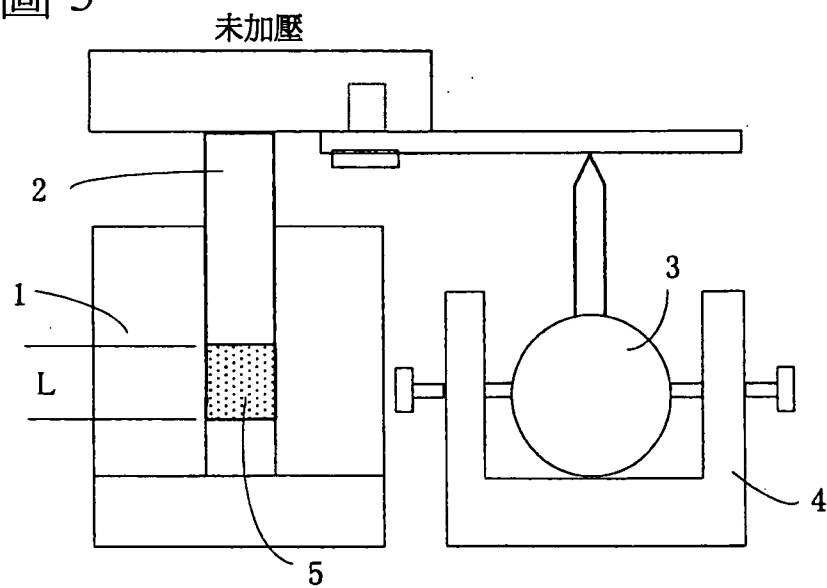


圖 4

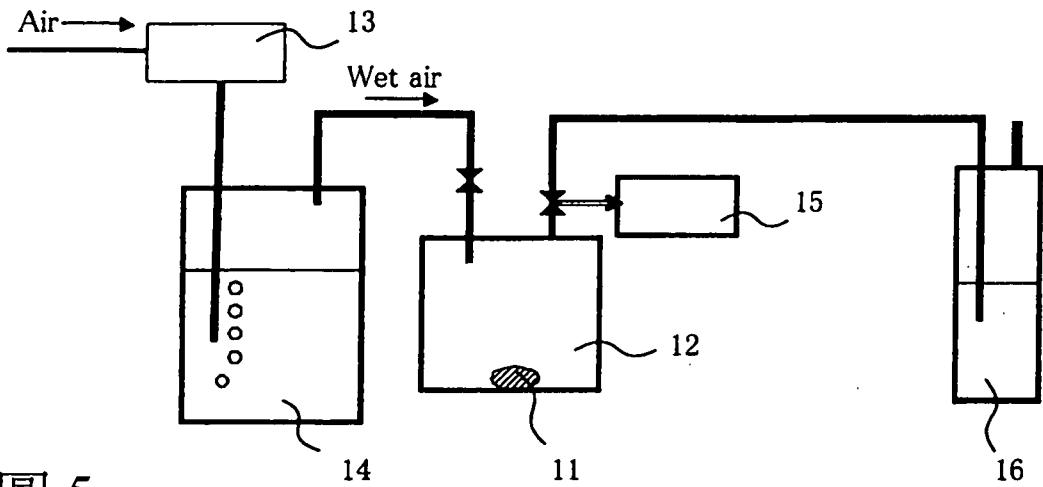


圖 5

