



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I843811 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：109105956

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 25 日

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

(30)優先權：2019/03/05 日本

2019-039496

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：伊藤智裕 ITO, TOMOHIRO (JP)

(74)代理人：周良吉；周良謀

(56)參考文獻：

TW 201840469A

CN 108511791A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：4 共 34 頁

(54)名稱

硫化物系固體電解質之製造方法

(57)摘要

根據本發明可提供一種硫化物系固體電解質之製造方法，其特徵為包含：溶液化步驟1，藉由將 Li_2S 與 P_2S_5 以成為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=0.7\sim1.5$ 之莫耳比的方式在有機溶劑中進行混合來調製 Li-P-S 均勻溶液；溶液化步驟2，調製在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、矽(Si)元素、及硫(S)元素之 Li-Si-S 均勻溶液；溶液混合步驟，將該 Li-P-S 均勻溶液與該 Li-Si-S 均勻溶液進行混合來調製均勻混合溶液；漿體化步驟，將該均勻混合溶液與 Li_2S 進行混合並調製漿液；乾燥步驟，從該漿液去除該有機溶劑來獲得前驅物；及加熱處理步驟，將該前驅物以 $200\sim700^\circ\text{C}$ 進行加熱處理來獲得硫化物系固體電解質。



I843811

【發明摘要】

【中文發明名稱】 硫化物系固體電解質之製造方法

【中文】

根據本發明可提供一種硫化物系固體電解質之製造方法，其特徵為包含：溶液化步驟1，藉由將 Li_2S 與 P_2S_5 以成為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=0.7\sim 1.5$ 之莫耳比的方式在有機溶劑中進行混合來調製 Li-P-S 均勻溶液；溶液化步驟2，調製在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、矽(Si)元素、及硫(S)元素之 Li-Si-S 均勻溶液；溶液混合步驟，將該 Li-P-S 均勻溶液與該 Li-Si-S 均勻溶液進行混合來調製均勻混合溶液；漿體化步驟，將該均勻混合溶液與 Li_2S 進行混合並調製漿液；乾燥步驟，從該漿液去除該有機溶劑來獲得前驅物；及加熱處理步驟，將該前驅物以 $200\sim 700^\circ\text{C}$ 進行加熱處理來獲得硫化物系固體電解質。

【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】 硫化物系固體電解質之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明關於硫化物系固體電解質之製造方法。

【先前技術】

【0002】

近年，在攜帶資訊終端、攜帶電子設備、電動汽車、混合油電汽車，此外在定置型蓄電系統等用途中，鋰離子二次電池的需求增加。但是，現階段的鋰離子二次電池使用可燃性有機溶劑作為電解液，為了不使有機溶劑洩漏而需要牢固的外裝。又，在攜帶型個人電腦等中，必須要採取防備萬一電解液漏出時的風險之結構等，對設備的結構亦出現限制。

【0003】

此外，其用途擴及汽車、飛機等移動體，並對定置型鋰離子二次電池要求較大的容量。在如此的狀況之下，會有較以往更重視安全性的傾向，並對不使用有機溶劑等有害的物質之全固體鋰離子二次電池的開發傾注全力。

【0004】

例如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中的固體電解質。

這些固體電解質之中，硫化物具有離子傳導度高，相對柔軟且易於形成固體-固體間之界面的特徵。對於活性物質亦為安定，已作為實用的固體電解質而進行開發。

已知硫化物系固體電解質之中，含有Si之硫化物系固體電解質可獲得良好的離子傳導度(非專利文獻1、非專利文獻2)，實用化之期待高。

【0005】

以往含Si之硫化物系固體電解質常於原料使用Si之硫化物即SiS₂。但是，SiS₂和大氣之反應性高且常有含有含氧化合物、或含有未反應之原料即Si的情況等，準備不含雜質的SiS₂係為困難。

因此，在以往含Si之硫化物系固體電解質的製造法中，使用容易含有雜質之SiS₂作為原料時，會有不易獲得展現安定的性能之固體電解質之課題。

[先前技術文獻]

[非專利文獻]

【0006】

[非專利文獻1]Acta Cryst.(2015). B71, 727-736

[非專利文獻2]Nature Energy 1, Article number : 16030 (2016)

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】

在如此的狀況下，希望提供生產性優良、雜質少且展現安定的性能之硫化物系固體電解質的製造法。

[解決課題之手段]

【0008】

於是，本發明人們鑑於上述課題進行深入研究後，得到如下之預想之外的見解：藉由在原料使用將有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、矽(Si)元素、及硫(S)元素之Li-Si-S均勻溶液，可製造安定且雜質少的硫化物系固體電解質。

【0009】

亦即，本發明如下所述。

<1>一種硫化物系固體電解質之製造方法，其特徵為包含：

溶液化步驟1，藉由將 Li_2S 與 P_2S_5 以成為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=0.7\sim 1.5$ 之莫耳比的方式在有機溶劑中進行混合來調製Li-P-S均勻溶液；

溶液化步驟2，調製在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、矽(Si)元素、及硫(S)元素之Li-Si-S均勻溶液；

溶液混合步驟，將前述Li-P-S均勻溶液與前述Li-Si-S均勻溶液進行混合來調製均勻混合溶液；

漿體化步驟，將前述均勻混合溶液與 Li_2S 進行混合並調製漿液；

乾燥步驟，從前述漿液去除前述有機溶劑來獲得前驅物；及

加熱處理步驟，將前述前驅物以 $200\sim 700^\circ\text{C}$ 進行加熱處理來獲得硫化物系固體電解質。

<2>如上述<1>所記載之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，前述溶液化步驟2包含：

在有機溶劑中添加 Li_2S 及 SiS_2 並進行混合來調製Li-Si-S均勻溶液。

<3>如上述<1>或<2>所記載之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，前述溶液化步驟2包含：

藉由在有機溶劑中添加 Li_2S 及 SiS_2 並進行混合，再將該混合物進行過濾來調製 Li-Si-S 均勻溶液。

<4>如上述<1>至<3>中任一項所記載之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，前述溶液化步驟1及前述溶液化步驟2中的有機溶劑係選自於由四氫呋喃、乙腈、乙酸乙酯、及乙酸甲酯構成之群組中之至少1種。

<5>如上述<1>至<4>中任一項所記載之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，前述溶液混合步驟更包含：

添加鹵化鋰來調製均勻混合溶液。

<6>一種硫化物系固體電解質之製造方法，其特徵為包含：

漿體化步驟1，調製含有 Li_3PS_4 之漿液；

溶液化步驟，調製在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、矽(Si)元素、及硫(S)元素之 Li-Si-S 均勻溶液；

漿體化步驟2，將前述含有 Li_3PS_4 之漿液與前述 Li-Si-S 均勻溶液進行混合來調製混合漿液；

漿體化步驟3，將前述混合漿液與 Li_2S 進行混合並調製漿液；

乾燥步驟，從前述漿體化步驟3所得到的漿液去除前述有機溶劑來獲得前驅物；及

加熱處理步驟，將前述前驅物以 $200\sim 700^\circ\text{C}$ 進行加熱處理來獲得硫化物系固體電解質。

<7>如上述<6>所記載之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，前述漿體化步驟1包含：

藉由將 Li_2S 與 P_2S_5 以成為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=0.7\sim 1.5$ 之莫耳比的方式在有機溶劑中進行混合來調製Li-P-S均勻溶液，並將該Li-P-S均勻溶液與 Li_2S 進行混合來調製含有 Li_3PS_4 之漿液。

<8>如上述<6>或<7>所記載之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，前述溶液化步驟包含：

在有機溶劑中添加 Li_2S 及 SiS_2 並進行混合來調製Li-Si-S均勻溶液。

<9>如上述<6>至<8>中任一項所記載之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，前述溶液化步驟包含：

藉由在有機溶劑中添加 Li_2S 及 SiS_2 並進行混合，再將該混合物進行過濾來調製Li-Si-S均勻溶液。

<10>如上述<6>至<9>中任一項所記載之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，前述溶液化步驟中的有機溶劑係選自於由四氫呋喃、乙腈、乙酸乙酯、及乙酸甲酯構成之群組中之至少1種。

<11>如上述<6>至<10>中任一項所記載之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，前述漿體化步驟2更包含：

添加鹵化鋰來調製混合漿液。

<12>如上述<1>至<11>中任一項所記載之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，前述乾燥步驟中的溫度為 $60\sim 280^\circ\text{C}$ 。

<13>如上述<1>至<12>中任一項所記載之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，前述硫化物系固體電解質含有LGPS系固體電解質，並於X射線繞射

(CuK α : $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$)中，至少在 $2\theta=20.18^\circ\pm 0.50^\circ$ 、 $20.44^\circ\pm 0.50^\circ$ 、 $26.96^\circ\pm 0.50^\circ$ 、及 $29.58^\circ\pm 0.50^\circ$ 的位置具有峰部。

[發明之效果]

【0010】

根據本發明可提供生產性優良、雜質少且展現安定的性能之硫化物系固體電解質的製造法。又，根據本發明可提供將該硫化物系固體電解質進行加熱成形而成的成形體、含有該硫化物系固體電解質之全固體電池。而且若為該製造方法，亦可應用於大量製造。

【圖式簡單說明】

【0011】

[圖1]係顯示本發明之一實施形態之硫化物系固體電解質的結晶結構之概略圖。

[圖2]係本發明之一實施形態之全固體電池的概略剖面圖。

[圖3]係顯示實施例1~3及比較例1得到的硫化物系固體電解之X射線繞射測定的結果之圖表。

[圖4]係顯示實施例1中的<溶液化步驟2>得到的濾餅與白色固體之X射線繞射測定的結果之圖表。

【實施方式】

【0012】

以下，詳細地說明本發明。另外，下列所說明的材料及構成等並非對本發明進行限定，在本發明之概念範圍內可有各種變化。

本發明之第1實施形態係一種硫化物系固體電解質之製造方法，其特徵為包含：

溶液化步驟1，藉由將 Li_2S 與 P_2S_5 以成為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=0.7\sim 1.5$ 之莫耳比的方式在有機溶劑中進行混合來調製 Li-P-S 均勻溶液；

溶液化步驟2，調製在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、矽(Si)元素、及硫(S)元素之 Li-Si-S 均勻溶液；

溶液混合步驟，將前述 Li-P-S 均勻溶液與前述 Li-Si-S 均勻溶液進行混合來調製均勻混合溶液；

漿體化步驟，將前述均勻混合溶液與 Li_2S 進行混合並調製漿液；

乾燥步驟，從前述漿液去除前述有機溶劑來獲得前驅物；及

加熱處理步驟，將前述前驅物以 $200\sim 700^\circ\text{C}$ 進行加熱處理來獲得硫化物系固體電解質。

本發明中， Li-P-S 均勻溶液係定義為在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、磷(P)元素、及硫(S)元素且無未溶解之沉澱的溶液， Li-Si-S 均勻溶液係定義為在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、矽(Si)元素、及硫(S)元素且無未溶解之沉澱的溶液。

【0013】

<溶液化步驟1>

溶液化步驟1係藉由將 Li_2S 與 P_2S_5 以成為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=0.7\sim 1.5$ 之莫耳比的方式在有機溶劑中進行混合來調製 Li-P-S 均勻溶液之步驟。

在溶液化步驟1中的混合時，基質為分散之漿體狀態，隨後進行反應。不需要將粒子破碎之特別的攪拌操作，若給予可讓漿體懸浮分散之程度的攪拌動力即為足夠。

就溶液化步驟1中的反應溫度而言，雖然在室溫下反應仍會緩慢進行，但也可為了提高反應速度而加熱。加熱時，在有機溶劑之沸點以下實施即為足夠，雖然取決於所使用的有機溶劑而有所不同，但通常為未達120°C。也可使用高溫高壓釜(*autoclave*)等於加壓狀態下實施，但在120°C以上之高溫度下實施混合的話，會存有發生副反應之顧慮。

【0014】

溶液化步驟1中的反應時間雖然取決於有機溶劑之種類、原料之粒徑、濃度而有所不同，但例如可藉由實施0.1~24小時使反應完結並溶液化。

【0015】

Li-P-S均勻溶液係藉由將 Li_2S 及 P_2S_5 以成為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=0.7\sim1.5$ 之莫耳比的方式在有機溶劑中進行混合並使其反應而生成。在此，上述莫耳比宜為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=0.75\sim1.4$ ，為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=0.8\sim1.35$ 更佳。為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=0.7\sim1.5$ 之莫耳比的範圍的話，可在室溫中將 Li_2S 及 P_2S_5 溶液化。為上述莫耳比之範圍外的話，有時會有產生沉澱的情況。

該溶液中也可含有未反應之 Li_2S 、 P_2S_5 。又，也可含有來自 Li_2S 、 P_2S_5 而混入之雜質。由於雜質在溶劑中幾乎不會溶解且大多會沉澱，故宜藉由對得到的溶液實施過濾、離心分離、去除沉澱，並將溶液分離，來獲得高純度的Li-P-S之均勻溶液。

【0016】

P_2S_5 可使用合成品，也可使用市售品。 P_2S_5 之純度高者，混入固體電解質中之雜質會變少，故較理想。 P_2S_5 之粒徑小者，反應速度會變快，故較理想。粒子的直徑宜為 $10\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$ 之範圍，為 $100\text{nm}\sim 30\mu\text{m}$ 更佳，為 $300\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 之範圍特佳。水分的混入會使其它原料、前驅體劣化，故低者較理想，為 300ppm 以下更佳，為 50ppm 以下特佳。

【0017】

<溶液化步驟2>

溶液化步驟2係調製在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、矽(Si)元素、及硫(S)元素之Li-Si-S均勻溶液之步驟。藉由使用Li-Si-S均勻溶液，可安定地獲得雜質少且具有高離子傳導度之硫化物系固體電解質。將 SiS_2 使用於起始物質時，在合成時使Si均勻地分散於固體電解質中係為困難。又， SiS_2 和大氣之反應性高且常有含有含氧化合物、或含有未反應之原料即Si的情況等，準備不含雜質的 SiS_2 係為困難。而且，從 SiS_2 中去除這些雜質係為困難。

另一方面，由於Li-Si-S均勻溶液在合成時Si容易均勻地分散於固體電解質中且雜質少，故不易發生副反應，因此據認為可製造安定且具有高離子傳導度之硫化物系固體電解質。

【0018】

Li-Si-S均勻溶液宜藉由將 Li_2S 及 SiS_2 以成為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{SiS}_2=0.3\sim 1.0$ 之莫耳比的方式在有機溶劑中進行混合並使其反應來製成溶解有Li、Si、及S之溶液。在此，上述莫耳比為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{SiS}_2=0.35\sim 0.8$ 更佳，為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{SiS}_2=0.4\sim 0.7$ 特佳。

該溶液中也可含有未反應之 Li_2S 、 SiS_2 。又，也可含有來自 Li_2S 、 SiS_2 而混入之雜質。

更理想為藉由將得到的溶液利用過濾、離心分離來去除沉澱，並將溶液分離，可獲得Li-Si-S之均勻溶液。得到的均勻溶液之各元素的濃度利用ICP進行分析，宜為Li/Si=0.6~2.0之莫耳比。在此，上述莫耳比為Li/Si=0.7~1.6更佳，為Li/Si=0.8~1.4特佳。

【0019】

沉澱的去除可利用過濾、離心分離來實施。實施使用了過濾器之過濾時，過濾器的孔徑宜為10 μ m以下。為5 μ m以下更佳，為2 μ m以下特佳。

【0020】

以沉澱的形式獲得的即為未反應之Li₂S、SiS₂等原料、或來自SiS₂而混入之雜質。雜質可列舉Si、SiS₂之含氧化合物、SiO₂等。

【0021】

Li₂S可使用合成品，也可使用市售品。水分的混入會使其它原料、前驅體劣化，故宜為水分低者，為300ppm以下更佳，為50ppm以下特佳。Li₂S之粒徑小者，反應速度會變快，故較理想。粒子的直徑宜為10nm~100 μ m之範圍，為100nm~30 μ m更佳，為300nm~10 μ m之範圍特佳。另外，粒徑可利用SEM所為之測定、雷射散射所為之粒度分佈測定裝置等進行測定。

【0022】

SiS₂可使用合成品，也可使用市售品。SiS₂的純度高者，由於會混入到固體電解質中之雜質變少，故較理想。SiS₂之粒徑小者，反應速度會變快，故較理想。粒子的直徑宜為10nm~100 μ m之範圍，為100nm~30 μ m更佳，為300nm~10 μ m之範圍特佳。粒徑可利用SEM所為之測定、雷射散射所為之粒度分佈測定裝置等進行測定。另外，即使上述原料之一部分為非晶態仍可毫無問題地使用。水分的

混入會使其它原料、前驅體劣化，故低者較理想，為300ppm以下更佳，為50ppm以下特佳。

【0023】

有機溶劑若為不和 Li_2S 及 SiS_2 反應之有機溶劑，則無特別限制。例如可列舉：醚系溶劑、酯系溶劑、烴系溶劑、腈系溶劑等。具體而言，可列舉：四氫呋喃、環戊基甲基醚、二異丙醚、二乙醚、二甲醚、二噁烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙腈等。它們之中，宜為選自於由四氫呋喃、乙腈、乙酸乙酯、及乙酸甲酯構成之群組中之至少1種，為乙腈特佳。為了防止原料組成物劣化，宜事先將有機溶劑中的氧及水去除，尤其是水分，宜為100ppm以下，為50ppm以下更佳。另外，溶液化步驟1所使用的有機溶劑也可理想地使用和上述同樣者。

【0024】

有機溶劑中的Li、Si及S之合計的濃度宜為0.5~20重量%，為1~15重量%更佳，為2~10重量%特佳。有機溶劑中的Li、Si及S之合計的濃度高於20重量%的話，因固體的析出會導致均勻溶液化變得困難。另一方面，有機溶劑中的Li、Si及S之合計的濃度低於0.5重量%時，乃造成會使用大量的有機溶劑、溶劑回收的負擔增加，同時造成反應器的大小變得過大的原因。

【0025】

<溶液混合步驟>

溶液混合步驟係將Li-P-S均勻溶液與Li-Si-S均勻溶液進行混合來調製均勻混合溶液之步驟。

藉由對Li-Si-S均勻溶液添加Li-P-S均勻溶液，可調製均勻混合溶液。構成得到的均勻混合溶液之元素的濃度宜為 $\text{P/Si}=0.7\sim1.5$ 之莫耳比。為 $\text{P/Si}=0.8\sim1.4$ 更

佳，為 $P/Si=0.9\sim1.3$ 特佳。為該莫耳比時，容易獲得展現高離子傳導度之硫化物系固體電解質。

元素的種類、濃度例如可利用ICP發光分析裝置來確認。硫化物系固體電解質會因為些微的組成偏差而導致性能大幅變化，故宜藉由對均勻溶液實施ICP發光分析來精密地控制元素組成。

另外，也可於此添加鹵素化合物。此時，鹵素化合物亦宜溶解於有機溶劑中。鹵素化合物具體宜列舉： $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 PCl_5 、 PCl_3 、 PBr_5 及 PBr_3 ，為 $LiCl$ 、 $LiBr$ 及 LiI 更佳。它們可單獨使用1種，也可將2種以上合併使用。

【0026】

<漿體化步驟>

漿體化步驟係將溶液混合步驟得到的均勻混合溶液與 Li_2S 進行混合並調製漿液之步驟。

混合方法以使用通常的攪拌葉片之混合即為足夠。為了將添加的 Li_2S 之粒子破碎，宜利用攪拌使其破碎。還可使用均質機或超音波分散機。

【0027】

在均勻混合溶液中追加添加 Li_2S 的量基本上宜為添加至系統內之總量的原料比成為 $Li_2S : P_2S_5 : SiS_2=6.3 : 1 : 1.6$ 之莫耳比。理想的範圍為 $Li_2S : P_2S_5 : SiS_2=5.67 : 1 : 1.33\sim8.71 : 1 : 2.86$ 之莫耳比。為 $Li_2S : P_2S_5 : SiS_2=5.86 : 1 : 1.43\sim8.00 : 1 : 2.50$ 更佳，為 $Li_2S : P_2S_5 : SiS_2=6.08 : 1 : 1.54\sim7.44 : 1 : 2.22$ 特佳。取決於使用的元素，各別元素組成比有其幅度同時也可為含有鹵素之組成，若為可形成LGPS結晶之組成更佳。含有Si之LGPS系固體電解質已知有例如：

$\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、 $\text{Li}_{10}(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}(\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10.35}\text{Si}_{1.35}\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.42}\text{Si}_{1.02}\text{P}_{2.1}\text{S}_{9.96}\text{O}_{2.04}$ 等。

【0028】

LGPS型結晶結構係具有由Li元素及S元素構成的八面體O、由選自於由P、Ge、Si及Sn構成之群組中之一種以上的元素及S元素構成的四面體 T_1 、以及由P元素及S元素構成的四面體 $T_2(\text{PS}_4^{3-}$ 陰離子)，且四面體 T_1 及八面體O共稜，四面體 T_2 及八面體O共頂點之結晶結構。具有LGPS型結晶結構之固體電解質的離子傳導度特別高，故更理想。

【0029】

本發明使用的具有LGPS型結晶結構之固體電解質，其在X射線繞射測定($\text{CuK}\alpha$ ： $\lambda=1.5405\text{ \AA}$)中，至少宜在 $2\theta=20.18^\circ\pm0.50^\circ$ 、 $20.44^\circ\pm0.50^\circ$ 、 $26.96^\circ\pm0.50^\circ$ 及 $29.58^\circ\pm0.50^\circ$ 的位置具有峰部。

【0030】

追加添加 Li_2S 後的混合時間宜為0.1~24小時，為4~12小時更佳。另外，追加添加的 Li_2S 會和溶液狀態之 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 反應，並生成 Li_3PS_4 ，但反應時間長的話， Li_3PS_4 會大量生成，並於最終產物中生成雜質層。

【0031】

混合時的溫度可在室溫下實施。進行加溫也毫無問題，但過度地將溫度提昇過高的話，會存有發生副反應之顧慮。加熱時，在有機溶劑之沸點以下實施即為足夠，雖然取決於使用的有機溶劑而有所不同，但通常為未達 120°C 。

【0032】

漿體化步驟中的混合宜在鈍性氣體環境下實施。就鈍性氣體而言，可列舉氮氣、氦氣、氬氣等，為氬氣特佳。藉由亦將鈍性氣體中之氧及水分去除，可抑制原料組成物之劣化。鈍性氣體中之氧及水分中之任一者的濃度皆宜為1000ppm以下，為100ppm以下更佳，為10ppm以下特佳。

【0033】

<乾燥步驟>

乾燥步驟係藉由將得到的漿液進行乾燥來去除有機溶劑而獲得前驅體之步驟。乾燥宜為鈍性氣體環境下的加熱乾燥、真空乾燥。

乾燥溫度宜為60~280°C之範圍，為100~250°C更佳。最適的範圍取決於有機溶劑之種類而稍有不同，但溫度的範圍很重要。在有機溶劑存在的狀態下將乾燥溫度提昇過高的話，在大多數的情況下前驅體會變質。又，乾燥溫度過低時，殘存溶劑會變多，若直接實施後續的加熱處理步驟的話，有機溶劑會碳化，得到的硫化物系固體電解質之電子傳導性會變高。雖然取決於固體電解質的使用方法，有時宜具有電子傳導性，但圖2中符號2的部分所使用的固體電解質要求電子傳導性要夠低。使用於如此的用途時，必須要使殘存溶劑盡量減少。

【0034】

乾燥時間取決於有機溶劑的種類與乾燥溫度而稍有不同，但藉由實施1~24小時可充分地去除有機溶劑。另外，藉由如真空乾燥般在減壓下去除有機溶劑、或充分地流通水分少的氮氣、氬氣等鈍性氣體，可降低去除有機溶劑時的溫度，同時縮短所需要的時間。

另外，也可同時實施後段的加熱處理步驟與乾燥步驟。

【0035】

<加熱處理步驟>

加熱處理步驟係將乾燥步驟得到的前驅物以200~700°C進行加熱處理來獲得硫化物系固體電解質之步驟。

加熱溫度取決於種類而有所不同，含有Ge、Si或Sn者通常宜在200~700°C之範圍內，為350~650°C之範圍更佳，為400~600°C之範圍特佳。溫度低於上述範圍的話，不易產生期望的結晶，另一方面，溫度高於上述範圍有時也會有生成目的之外的結晶之情況。

【0036】

加熱時間雖然與加熱溫度相關而有些許變化，但通常在0.1~24小時之範圍內即可充分地結晶化。若在高溫度以超過上述範圍進行長時間加熱的話，會存有硫化物系固體電解質變質的顧慮，故較不理想。

加熱可在真空或鈍性氣體環境下實施，宜為鈍性氣體環境下。就鈍性氣體而言，可使用氮氣、氬氣、氫氣等，其中氬氣較理想。宜為氧、水分低者，其條件與漿體化步驟之混合時相同。

【0037】

本發明之第2實施形態係一種硫化物系固體電解質之製造方法，其特徵為包含：

漿體化步驟1，調製含有 Li_3PS_4 之漿液；

溶液化步驟，調製在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、矽(Si)元素、及硫(S)元素之Li-Si-S均勻溶液；

漿體化步驟2，將前述含有 Li_3PS_4 之漿液與前述Li-Si-S均勻溶液進行混合來調製混合漿液；

漿體化步驟3，將前述混合漿液與 Li_2S 進行混合並調製漿液；

乾燥步驟，從前述漿體化步驟3所得到的漿液去除前述有機溶劑來獲得前驅物；及

加熱處理步驟，將前述前驅物以 $200\sim 700^\circ\text{C}$ 進行加熱處理來獲得硫化物系固體電解質。

第2實施形態中的漿體化步驟1只要為可調製含有 Li_3PS_4 之漿液者，即無特別限制，但宜為藉由將 Li_2S 與 P_2S_5 以成為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=0.7\sim 1.5$ 之莫耳比的方式在有機溶劑中進行混合來調製 Li-P-S 均勻溶液，並將該 Li-P-S 均勻溶液與 Li_2S 進行混合來調製含有 Li_3PS_4 之漿液。

第2實施形態中的其它步驟可依據第1實施形態說明的步驟來實施。

【0038】

本實施形態之製造法只要使用 Li-Si-S 均勻溶液即可，針對反應裝置、條件並無特別限制。從原料製造硫化物系固體電解質之方法可利用例如使用了行星式球磨機之機械研磨法所為之固相合成、在有機溶劑的存在下使原料組成物進行反應之液相合成、日本專利第5187703號公報所記載之熔融混合等來製造。

【0039】

如上述般進行而獲得的本發明之硫化物系固體電解質，可利用各種方法製成期望的成形體，並使用於如以下所記載之全固體電池為代表之各種用途。成形方法並無特別限制。例如可使用和後述<全固體電池>中所述之構成全固體電池之各層的成形方法同樣之方法。

【0040】

<全固體電池>

本發明之硫化物系固體電解質，例如可使用作為全固體電池用之固體電解質。又，根據本發明之進一步的實施形態，可提供含有上述全固體電池用固體電解質之全固體電池。

【0041】

在此，「全固體電池」係指全固體鋰離子二次電池。圖2係本發明之一實施形態之全固體電池的概略剖面圖。全固體電池10具有在正極層1與負極層3之間配置有固體電解質層2之結構。全固體電池10可使用於以行動電話、個人電腦、汽車等為代表之各種設備中。

本發明之硫化物系固體電解質含於正極層1、負極層3及固體電解質層2中之任一層以上作為固體電解質即可。正極層1或負極層3含有本發明之硫化物系固體電解質時，係將本發明之硫化物系固體電解質與公知的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。正極層1或負極層3所含的本發明之硫化物系固體電解質之量比並無特別限制。

本發明之硫化物系固體電解質可單獨構成，也可因應需要適當地組合氧化物固體電解質(例如 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)、硫化物系固體電解質(例如 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$)、或其它錯合物氫化物固體電解質(例如 LiBH_4 、 $3\text{LiBH}_4\text{-LiI}$)等來使用。

【0042】

全固體電池係將上述各層成形後進行疊層而製得，針對各層之成形方法及疊層方法並無特別限制。

例如有：將使固體電解質及/或電極活性物質分散於溶劑而製成漿狀者，利用刮刀或旋塗等予以塗佈並將其壓延而進行製膜之方法；使用真空蒸鍍法、離

子電鍍法、濺鍍法、雷射消融(laser ablation)法等來實施製膜及疊層之氣相法；利用熱壓製或不加溫之冷壓製來形成粉末，並將其進行疊層之加壓成形法等。

【0043】

本發明之硫化物系固體電解質較柔軟，故利用加壓成形法來將各層進行成形及疊層而製得全固體電池特佳。就加壓成形法而言，有進行加溫而實施之熱壓製與不進行加溫之冷壓製，但即使冷壓製也可充分地成形。

另外，本發明包含將本發明之硫化物系固體電解質進行加熱成形而成的成形體。該成形體可適當地使用來製成全固體電池。又，本發明包含含有將本發明之硫化物系固體電解質進行加熱成形之步驟之全固體電池之製造方法。

[實施例]

【0044】

以下，利用實施例更詳細地說明本實施形態，但本實施形態不限於這些實施例。

【0045】

(實施例1)

<溶液化步驟1>

於氬氣環境下之手套式操作箱內以成為 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 1 : 1$ 之莫耳比的方式量取 Li_2S (Sigma·Aldrich公司製，純度99.8%)152mg、及 P_2S_5 (Sigma·Aldrich公司製，純度99%)734mg。然後，以 $(\text{Li}_2\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5)$ 的濃度成為10wt%的方式對乙腈(和光純藥工業公司製，超脫水等級)8.0g按順序添加 Li_2S 、 P_2S_5 ，並於室溫下混合3小時。混合物緩緩地溶解並獲得Li-P-S均勻溶液。

【0046】

<溶液化步驟2>

於氬氣環境下之手套式操作箱內以成為 $\text{Li}_2\text{S} : \text{SiS}_2 = 0.5 : 1$ 之莫耳比的方式量取 Li_2S (Sigma·Aldrich公司製，純度99.8%)4g、及 SiS_2 (三津和化學公司製)16g。然後，以 $(\text{Li}_2\text{S} + \text{SiS}_2)$ 的濃度成為3wt%的方式對乙腈(和光純藥工業公司製，超脫水等級)610g添加 Li_2S 、 SiS_2 ，並於室溫下混合24小時。混合物緩緩地溶解，於此階段，原料中的雜質會殘存。

將得到的溶液使用膜過濾器(PTFE，孔徑 $1.0\mu\text{m}$)進行過濾，藉此得到濾餅2.0g、濾液(Li-Si-S均勻溶液)578g。實施Li-Si-S均勻溶液之ICP分析的結果，Li/Si(莫耳比)為50.6/49.4。又， $(\text{Li}_2\text{S} + \text{SiS}_2)$ 之濃度為3.07wt%。

【0047】

<溶液混合步驟>

以成為 $\text{Si} : \text{P} = 9 : 11$ 之莫耳比的方式混合Li-P-S均勻溶液8.85g、Li-Si-S均勻溶液20.34g，攪拌3小時調製均勻混合溶液。

【0048】

<漿體化步驟>

將672mg之 Li_2S 邊攪拌邊添加於得到的均勻混合溶液中，俾使其相對於 P_2S_5 成為6.27倍莫耳，於室溫下混合12小時來調製漿液。一系列的操作皆於氬氣環境下之手套式操作箱內實施。另外，系統內添加的全部原料之莫耳比為 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 : \text{SiS}_2 = 6.27 : 1 : 1.64$ 。

【0049】

<乾燥步驟>

藉由使得到的漿液於真空下、180°C之條件乾燥4小時來去除溶劑。溶劑去除係邊攪拌溶液邊實施。其後，冷卻至室溫而獲得前驅物。

【0050】

<加熱處理步驟>

在手套式操作箱內將得到的前驅體放入玻璃製反應管中，並以前驅體不會暴露於大氣的方式設置於電氣管狀爐。將氬氣(G3等級)吹送進反應管中，歷時3小時昇溫至550°C，其後於550°C煅燒8小時，藉此合成 $\text{Li}_{3.45}\text{Si}_{0.45}\text{P}_{0.55}\text{S}_4$ 結晶。

【0051】

(實施例2)

<溶液化步驟1>

於氬氣環境下之手套式操作箱內以成為 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 1 : 1$ 之莫耳比的方式量取 Li_2S (Sigma·Aldrich公司製，純度99.8%)142mg、及 P_2S_5 (Sigma·Aldrich公司製，純度99%)687mg。然後，以 $(\text{Li}_2\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5)$ 的濃度成為10wt%的方式對乙腈(和光純藥工業公司製，超脫水等級)7.5g按順序添加 Li_2S 、 P_2S_5 ，並於室溫下混合3小時。混合物緩緩地溶解並獲得Li-P-S均勻溶液。

【0052】

<溶液化步驟2>

和實施例1同樣地實施，獲得Li-Si-S均勻溶液。

【0053】

<溶液混合步驟>

以成為 $\text{Si} : \text{P} = 1 : 1$ 之莫耳比的方式混合Li-P-S均勻溶液8.29g、Li-Si-S均勻溶液23.30g來調製均勻混合溶液。此外，邊攪拌邊添加相對於得到的均勻混合溶液

中之 P_2S_5 為0.40倍莫耳之 $LiCl$ (Sigma·Aldrich公司製，純度99.99%)51.9mg，並於室溫下混合3小時。

【0054】

<漿體化步驟>

將627mg之 Li_2S 邊攪拌邊添加於得到的均勻混合溶液中，俾使其相對於 P_2S_5 成為6.45倍莫耳，於室溫下混合12小時來調製漿液。一系列的操作皆於氬氣環境下之手套式操作箱內實施。另外，系統內添加的全部原料之莫耳比為 $Li_2S : P_2S_5 : SiS_2 : LiCl = 6.45 : 1 : 2 : 0.40$ 。

【0055】

<乾燥步驟>

藉由使得到的漿液於真空下、 $180^{\circ}C$ 之條件乾燥4小時來去除溶劑。溶劑去除係邊攪拌溶液邊實施。其後，冷卻至室溫而獲得前驅體。

【0056】

<加熱處理步驟>

於手套式操作箱內將得到的前驅體放入玻璃製反應管中，並以前驅體不會暴露於大氣的方式設置於電氣管狀爐。將氬氣(G3等級)吹送進反應管中，歷時3小時昇溫至 $475^{\circ}C$ ，其後於 $475^{\circ}C$ 煅燒8小時，藉此合成 $Li_{3.355}Si_{0.505}P_{0.505}S_{3.9}Cl_{0.1}$ 結晶。

【0057】

(實施例3)

<漿體化步驟1>

於氬氣環境下之手套式操作箱內以成為 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 1 : 1$ 之莫耳比的方式量取 Li_2S (Sigma·Aldrich公司製，純度99.8%)142mg、及 P_2S_5 (Sigma·Aldrich公司製，純度99%)687mg。然後，以 $(\text{Li}_2\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5)$ 的濃度成為10wt%的方式對乙腈(和光純藥工業公司製，超脫水等級)7.5g按順序添加 Li_2S 、 P_2S_5 ，並於室溫下混合3小時。混合物緩緩地溶解並獲得Li-P-S均勻溶液。然後，添加相對於 P_2S_5 為2倍莫耳之 Li_2S 並攪拌6小時，使 Li_3PS_4 之沉澱產生，獲得含有 Li_3PS_4 之漿液。

【0058】

<溶液化步驟>

和實施例1之溶液化步驟2同樣地實施，獲得Li-Si-S均勻溶液。

【0059】

<漿體化步驟2>

以成為 $\text{Si} : \text{P} = 1 : 1$ 之莫耳比的方式混合含有 Li_3PS_4 之漿液8.57g、Li-Si-S均勻溶液23.30g混合來調製混合漿液。此外，邊攪拌邊添加相對於得到的混合漿液中之 P_2S_5 為0.40倍莫耳之 LiCl (Sigma·Aldrich公司製，純度99.99%)51.9mg，並於室溫下混合3小時。

【0060】

<漿體化步驟3>

將343mg之 Li_2S 邊攪拌邊添加於得到的混合漿液中，俾使其相對於 P_2S_5 成為6.45倍莫耳，於室溫下混合12小時來調製漿液。一系列的操作皆於氬氣環境下之手套式操作箱內實施。另外，系統內添加的全部原料之莫耳比為 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 : \text{SiS}_2 : \text{LiCl} = 6.45 : 1 : 2 : 0.40$ 。

【0061】

<乾燥步驟>

藉由使得到的漿液於真空下、180°C之條件乾燥4小時來去除溶劑。溶劑去除係邊攪拌溶液邊實施。其後，冷卻至室溫而獲得前驅體。

【0062】

<加熱處理步驟>

於手套式操作箱內將得到的前驅體放入玻璃製反應管中，並以前驅體不會暴露於大氣的方式設置於電氣管狀爐。將氬氣(G3等級)吹送進反應管中，歷時3小時昇溫至475°C，其後於475°C煅燒8小時，藉此合成 $\text{Li}_{3.355}\text{Si}_{0.505}\text{P}_{0.505}\text{S}_{3.9}\text{Cl}_{0.1}$ 結晶。

【0063】

(比較例1)

<溶液化步驟>

和實施例1之溶液化步驟1同樣地實施，獲得Li-P-S均勻溶液。

【0064】

<漿體化步驟>

邊攪拌邊添加498mg之 SiS_2 (三津和化學公司製)，俾使其相對於得到的Li-P-S均勻溶液中之 P_2S_5 成為1.64倍莫耳，於室溫下混合12小時。再邊攪拌邊添加799mg之 Li_2S ，俾使其相對於上述均勻溶液中之 P_2S_5 成為6.27倍莫耳，於室溫下混合24小時來獲得漿液。一系列的操作皆於氬氣環境下之手套式操作箱內實施。另外，系統內添加的全部原料之莫耳比為 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 : \text{SiS}_2 = 6.27 : 1 : 1.64$ 。

【0065】

<乾燥步驟>

藉由使得到的漿液於真空下、180°C之條件乾燥2小時來去除溶劑。溶劑去除係邊攪拌溶液邊實施。其後，冷卻至室溫而獲得前驅物。

【0066】

<加熱處理步驟>

在手套式操作箱內將得到的前驅體放入玻璃製反應管中，並以前驅體不會暴露於大氣的方式設置於電氣管狀爐。將氫氣(G3等級)吹送進反應管中，歷時3小時昇溫至550°C，其後於550°C煅燒8小時，藉此合成 $\text{Li}_{3.45}\text{Si}_{0.45}\text{P}_{0.55}\text{S}_4$ 結晶。

【0067】

<X射線繞射測定>

針對實施例1~3、比較例1得到的硫化物系固體電解質之粉末，以氫氣環境下、室溫(25°C)的條件，實施X射線繞射測定(PANalytical公司製「X'Pert3 Powder」， $\text{CuK}\alpha$ ： $\lambda=1.5405\text{ \AA}$)。

實施例1~3、比較例1得到的硫化物系固體電解質之X射線繞射測定的結果如圖3所示。

如圖3所示，實施例1~3至少於 $2\theta=20.18^\circ\pm0.50^\circ$ 、 $20.44^\circ\pm0.50^\circ$ 、 $26.96^\circ\pm0.50^\circ$ 、及 $29.58^\circ\pm0.50^\circ$ 處觀測到繞射峰部，該圖案與ICSD資料庫的 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 一致。

【0068】

<鋰離子傳導度測定>

將實施例1~3及比較例1得到的硫化物系固體電解質供於單軸成型(420MPa)，獲得厚度約1mm、直徑10mm之圓盤。使用全固體電池評價槽(寶泉股份有限公司製)，於室溫(25°C)實施使用銬電極之四端量測法所為之交流阻抗

測定(Solartron公司製「SI1260 IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER」)，算出鋰離子傳導度。

具體而言，將樣本放入已設定為25°C之恆溫槽並保持30分鐘後，測定鋰離子傳導度。測定頻率範圍設定在0.1Hz~1MHz，振幅設定在50mV。鋰離子傳導度的測定結果如下表1所示。

【0069】

[表1]

	離子傳導度(S/cm)
實施例1	0.0054
實施例2	0.0079
實施例3	0.0060
比較例1	0.0006

【0070】

以下針對實施例1之<溶液化步驟2>所實施的過濾後之濾餅與濾液(Li-Si-S均勻溶液)，確認雜質是否被去除。

針對濾液，將<溶液化步驟2>得到的Li-Si-S均勻溶液之一部分予以收集，並於真空下、200°C之條件乾燥2小時，藉此去除溶劑而獲得白色的固體並進行分析。

【0071】

<SEM-EDX測定>

針對得到的濾餅及白色固體，以真空條件下、室溫(25°C)的條件，實施SEM-EDX測定(日立先端科技公司製掃描電子顯微鏡「S-3400N」加速電壓：表面觀察時5.0kV，EDX時15.0 kV)。測定結果如表2、表3所示。如表2、表3所示，

比起濾餅，濾液乾燥品之白色固體的氧量變少，據認為利用過濾已去除含氧化合物。

【0072】

[表2]

得自於Li-Si-S均勻溶液之白色固體(濾液乾燥品)

元素	重量%	原子數%	Net強度
Si	25.0	26.0	2289.3
S	68.6	62.4	4098.7
O	6.4	11.7	138.6

【0073】

[表3]

濾餅

元素	重量%	原子數%	Net強度
Si	31.9	23.9	2193.5
S	20.5	13.5	941.4
O	47.6	62.6	1257.7

【0074】

<X射線繞射測定>

針對得到的濾餅及白色固體，以氫氣環境下、室溫(25°C)的條件，實施X射線繞射測定(PANalytical公司製「X’Pert3 Powder」，CuK α ： λ =1.5405 Å)。

得到的濾餅及白色固體之X射線繞射測定的結果如圖4所示。如圖4所示，濾餅可觀察到雜質之金屬Si的峰部。另一方面，濾液乾燥品之白色固體無法觀察到雜質峰部，故據認為利用過濾已去除金屬Si。

【符號說明】

【0075】

- 1:正極層
- 2:固體電解質層
- 3:負極層
- 10:全固體電池

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種硫化物系固體電解質之製造方法，其特徵為包含：

溶液化步驟1，藉由將 Li_2S 與 P_2S_5 以成為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=0.7\sim 1.5$ 之莫耳比的方式在有機溶劑中進行混合來調製 Li-P-S 均勻溶液；

溶液化步驟2，調製在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、矽(Si)元素、及硫(S)元素之 Li-Si-S 均勻溶液；

溶液混合步驟，將該 Li-P-S 均勻溶液與該 Li-Si-S 均勻溶液進行混合來調製均勻混合溶液；

漿體化步驟，將該均勻混合溶液與 Li_2S 進行混合並調製漿液；

乾燥步驟，從該漿液去除該有機溶劑來獲得前驅物；及

加熱處理步驟，將該前驅物以 $200\sim 700^\circ\text{C}$ 進行加熱處理來獲得硫化物系固體電解質。

【請求項2】

如請求項1之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該溶液化步驟2包含：

在有機溶劑中添加 Li_2S 及 SiS_2 並進行混合來調製 Li-Si-S 均勻溶液。

【請求項3】

如請求項1或2之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該溶液化步驟2包含：

藉由在有機溶劑中添加 Li_2S 及 SiS_2 並進行混合，再將該混合物進行過濾來調製 Li-Si-S 均勻溶液。

【請求項4】

如請求項1或2之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該溶液化步驟1及該溶液化步驟2中的有機溶劑係選自於由四氫呋喃、乙腈、乙酸乙酯、及乙酸甲酯構成之群組中之至少1種。

【請求項5】

如請求項1或2之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該溶液混合步驟更包含：

添加鹵化鋰來調製均勻混合溶液。

【請求項6】

一種硫化物系固體電解質之製造方法，其特徵為包含：

漿體化步驟1，調製含有 Li_3PS_4 之漿液；

溶液化步驟，調製在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、矽(Si)元素、及硫(S)元素之Li-Si-S均勻溶液；

漿體化步驟2，將該含有 Li_3PS_4 之漿液與該Li-Si-S均勻溶液進行混合來調製混合漿液；

漿體化步驟3，將該混合漿液與 Li_2S 進行混合並調製漿液；

乾燥步驟，從該漿體化步驟3所得到的漿液去除該有機溶劑來獲得前驅物；及

加熱處理步驟，將該前驅物以 $200\sim 700^\circ\text{C}$ 進行加熱處理來獲得硫化物系固體電解質。

【請求項7】

如請求項6之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該漿體化步驟1包含：

藉由將 Li_2S 與 P_2S_5 以成為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=0.7\sim 1.5$ 之莫耳比的方式在有機溶劑中進行混合來調製 Li-P-S 均勻溶液，並將該 Li-P-S 均勻溶液與 Li_2S 進行混合來調製含有 Li_3PS_4 之漿液。

【請求項8】

如請求項6或7之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該溶液化步驟包含：在有機溶劑中添加 Li_2S 及 SiS_2 並進行混合來調製 Li-Si-S 均勻溶液。

【請求項9】

如請求項6或7之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該溶液化步驟包含：藉由在有機溶劑中添加 Li_2S 及 SiS_2 並進行混合，再將該混合物進行過濾來調製 Li-Si-S 均勻溶液。

【請求項10】

如請求項6或7之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該溶液化步驟中的有機溶劑係選自於由四氫呋喃、乙腈、乙酸乙酯、及乙酸甲酯構成之群組中之至少1種。

【請求項11】

如請求項6或7之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該漿體化步驟2更包含：添加鹵化鋰來調製混合漿液。

【請求項12】

如請求項1、2、6及7中任一項之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該乾燥步驟中的溫度為 $60\sim 280^\circ\text{C}$ 。

【請求項13】

如請求項1、2、6及7中任一項之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該硫化物系固體電解質具有LGPS型結晶結構，並於X射線繞射($\text{CuK}\alpha$ ： $\lambda=1.5405\text{\AA}$)中，至少在 $2\theta=20.18^\circ\pm0.50^\circ$ 、 $20.44^\circ\pm0.50^\circ$ 、 $26.96^\circ\pm0.50^\circ$ 、及 $29.58^\circ\pm0.50^\circ$ 的位置具有峰部。

【發明圖式】

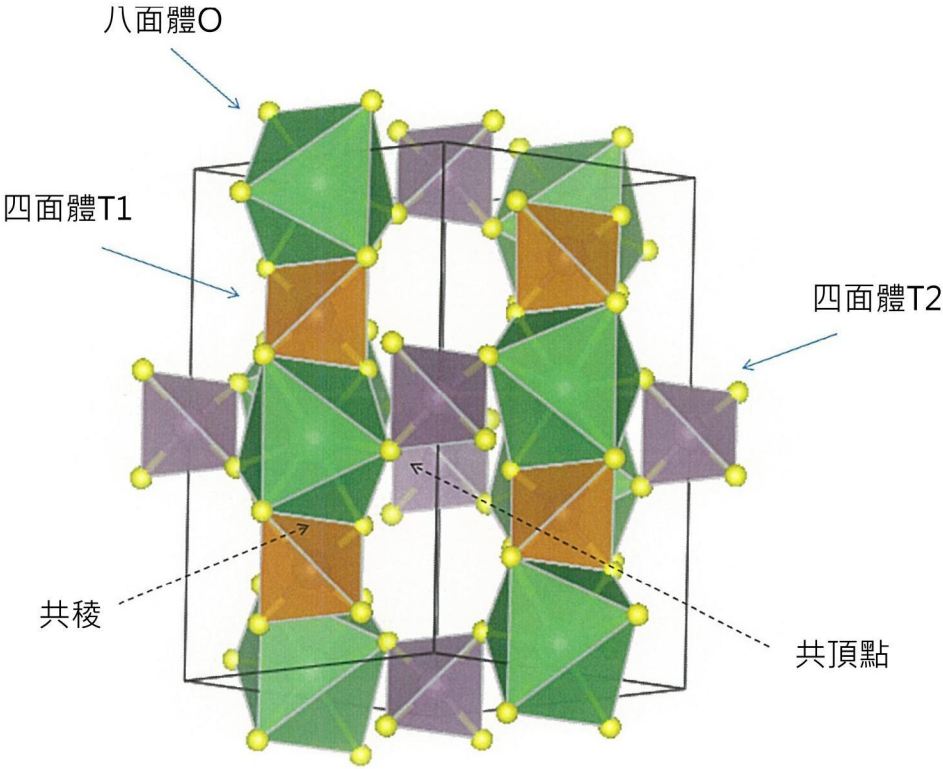


圖 1

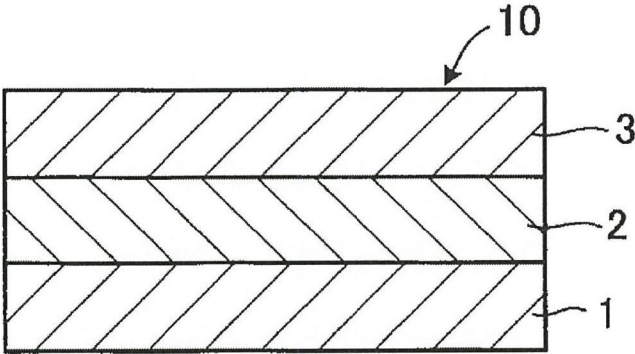


圖 2

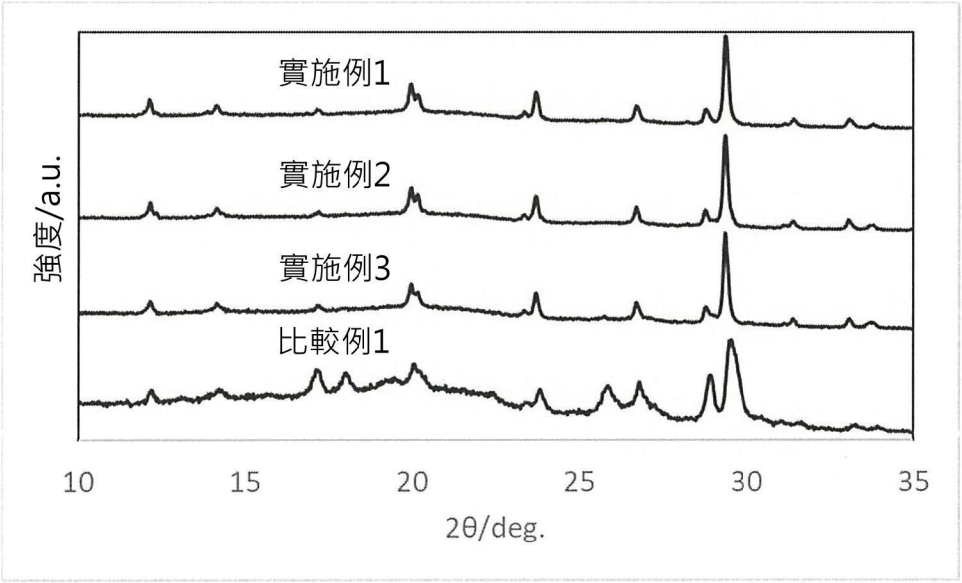


圖 3

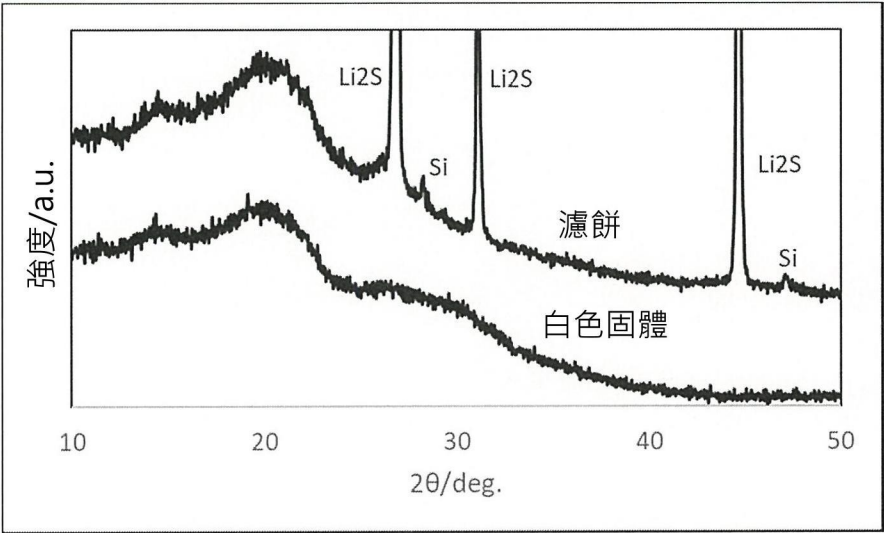


圖 4