



(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 I869474 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：109137195

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 27 日

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

H01B1/10 (2006.01)

H01M10/0525(2010.01)

H01M10/0562(2010.01)

(30)優先權：2019/10/29 日本

2019-196777

(71)申請人：日商三井金屬鑛業股份有限公司(日本)MITSUI MINING & SMELTING COMPANY, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：星裕二 HOSHI, YUJI (JP)；松嶋英明 MATSUSHIMA, HIDEAKI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 2019-179731A

WO 2019/009228A1

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 18 頁

(54)名稱

硫化物固體電解質、及使用其之電極合劑、固體電解質層、固體電池

(57)摘要

本發明之硫化物固體電解質含有如下之化合物，該化合物包含具有硫銀鍍礦型晶體結構之晶相，且由 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (X 為至少一種鹵族元素；a 表示 3.0 以上 6.0 以下之數；b 表示 3.5 以上 4.8 以下之數；c 表示 0.1 以上 3.0 以下之數) 表示。於將自藉由 X 射線光電子光譜法所測得之 Li 之 1s 波峰定量出之鋰量記為 A_{Li} ，將自 P 之 2p 波峰定量出之磷量記為 A_{P} ，將自 S 之 2p 波峰定量出之硫量記為 A_{S} ，且將自鹵素之波峰定量出之鹵素量記為 A_{X} 時， $A_{\text{Li}}/(A_{\text{Li}} + A_{\text{P}} + A_{\text{S}} + A_{\text{X}})$ 相對於比表面積 (m^2g^{-1}) 之值為 $3.40(\text{m}^2\text{g})$ 以上。



I869474

公告本
【發明摘要】

【中文發明名稱】

硫化物固體電解質、及使用其之電極合劑、固體電解質層、固體電池

【中文】

本發明之硫化物固體電解質含有如下之化合物，該化合物包含具有硫銀鍍礦型晶體結構之晶相，且由 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (X為至少一種鹵族元素；a表示3.0以上6.0以下之數；b表示3.5以上4.8以下之數；c表示0.1以上3.0以下之數)表示。於將自藉由X射線光電子光譜法所測得之Li之1s波峰定量出之鋰量記為 A_{Li} ，將自P之2p波峰定量出之磷量記為 A_{P} ，將自S之2p波峰定量出之硫量記為 A_{S} ，且將自鹵素之波峰定量出之鹵素量記為 A_{X} 時， $A_{\text{Li}}/(A_{\text{Li}} + A_{\text{P}} + A_{\text{S}} + A_{\text{X}})$ 相對於比表面積(m^2g^{-1})之值為 $3.40(\text{m}^{-2}\text{g})$ 以上。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

硫化物固體電解質、及使用其之電極合劑、固體電解質層、固體電池

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種硫化物固體電解質、及使用其之電極合劑、固體電解質層、固體電池。

【先前技術】

【0002】 近年來，作為大多數液體電池中使用之電解液之替代品，固體電解質受到關注。使用此種固體電解質之固體電池作為與使用可燃性有機溶劑之液體電池相比安全性更高，進而兼具高能量密度之電池，其實用化備受期待。

【0003】 作為與固體電解質相關之先前技術，例如已知專利文獻1中記載之技術等。專利文獻1中記載了一種硫化物固體電解質，其係包含鋰、磷、硫及鹵素且具有硫銀鍍礦型晶體結構之化合物之表面由包含鋰、磷及硫且具有非硫銀鍍礦型晶體結構之化合物被覆。專利文獻1中，藉由對硫化物固體電解質之表面進行控制，而抑制自固體電解質生成硫化氫，或確保固體電解質之鋰離子傳導性。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻1：US2019/312304A1

【發明內容】

【0005】 然而，專利文獻1中記載之技術主要解決抑制硫化氫生成

之課題，關於鋰離子傳導率，要求進一步之提高。因此，本發明之課題在於提供一種鋰離子傳導率較高之固體電解質。

【0006】 本發明提供一種硫化物固體電解質，其含有如下之化合物，該化合物包含具有硫銀鍍礦型晶體結構之晶相，且由 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (X為至少一種鹵族元素；a表示3.0以上6.0以下之數；b表示3.5以上4.8以下之數；c表示0.1以上3.0以下之數)表示，

於將自藉由X射線光電子光譜法(XPS)所測得之Li之1s波峰定量出之鋰量(原子%)記為 A_{Li} ，將自P之2p波峰定量出之磷量(原子%)記為 A_{P} ，將自S之2p波峰定量出之硫量(原子%)記為 A_{S} ，且將自鹵素之波峰定量出之鹵素量(原子%)記為 A_{X} 時， $A_{\text{Li}}/(A_{\text{Li}} + A_{\text{P}} + A_{\text{S}} + A_{\text{X}})$ 相對於比表面積(m^2g^{-1})之值為 $3.40(\text{m}^2\text{g})$ 以上。

【實施方式】

【0007】 以下，基於本發明之較佳實施方式對其進行說明。本發明之硫化物固體電解質(以下，亦簡稱為「固體電解質」)含有 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (X為至少一種鹵族元素；a表示3.0以上6.0以下之數；b表示3.5以上4.8以下之數；c表示0.1以上3.0以下之數)所表示之化合物。該化合物於室溫(25°C)下為固體，且具有鋰離子傳導性。於以下說明中，為了方便起見，亦將該化合物稱為「化合物A」。

【0008】 本發明中之化合物A係包含具有硫銀鍍礦型晶體結構之晶相之晶質材料。不過，化合物A亦可包含玻璃成分、即非晶質成分。所謂化合物A「包含具有硫銀鍍礦型晶體結構之晶相」，意指化合物A只要至少包含具有硫銀鍍礦型晶體結構之晶相即可，亦可包含與該具有硫銀鍍礦型晶體結構之晶相不同之晶相(亦稱作「異相」)。當然，亦可不含該異相。

作為構成該異相之化合物，例如可例舉 Li_3PS_4 。

【0009】 於化合物A中，相對於構成化合物A之全部晶相，具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相的比率例如可為10質量%以上，亦可為20質量%以上，亦可為50質量%以上。其中較佳為化合物A包含具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相作為主相。

此處，「主相」係指相對於構成本發明之固體電解質之全部晶相之總量的比率最大之相。故而，化合物A相對於構成本發明之固體電解質之全部晶相之含有比率例如較佳為60質量%以上，其中更佳為70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上。

另一方面，「異相」係指相對於構成本發明之固體電解質之全部晶相之總量的比率小於上述主相之相。

再者，晶相之比率例如可藉由X射線繞射測定算出含有比率而進行判定。

【0010】 所謂具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相，意指具有來自化學式： Ag_8GeS_6 所表示之礦物之化合物群所具有之晶相。就提高鋰離子傳導性之觀點而言，具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相之上述化合物尤佳為具有屬於立方晶之晶體結構。

【0011】 關於本發明之固體電解質中是否含有具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相之化合物，例如可藉由XRD(x-ray diffraction，X射線繞射)測定進行確認。即，於藉由使用 $\text{CuK}\alpha 1$ 射線之X射線繞射裝置所測得之X射線繞射圖案中，硫銀鍺礦型晶體結構之晶相於 $2\theta = 15.34^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $17.74^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $25.19^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $29.62^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $30.97^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $44.37^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $47.22^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $51.70^\circ \pm 1.00^\circ$ 具有特徵峰。進而，例如亦於 $2\theta = 54.26^\circ \pm$

1.00°、58.35°±1.00°、60.72°±1.00°、61.50°±1.00°、70.46°±1.00°、72.61°±1.00°具有特徵峰。再者，本說明書中之「波峰」意指波峰之頂點。又，上述波峰較佳為分別獨立存在而不與其他波峰重疊。

【0012】於本發明之固體電解質中，構成化合物A之硫銀鋳礦型晶體結構之晶相較佳為相對於全部晶相構成主相。本發明之固體電解質可僅由化合物A構成，或者，亦可於無損本發明之效果之範圍內進而含有與硫銀鋳礦型晶體結構之晶相不同相之物質。作為此種不同相之物質，例如可例舉鹵化鋰。

【0013】如上所述，本發明之固體電解質含有化合物A。並且，本發明之固體電解質較佳為該固體電解質之粒子之表面狀態得到控制。詳細而言，本發明之固體電解質之粒子較佳為該粒子表面之鋰元素之存在比率被控制為較高值，藉此，本發明之固體電解質之鋰離子傳導率提高。本發明人認為其原因如下所述。

【0014】本發明之固體電解質中，鋰離子於該固體電解質之粒子彼此接觸之狀態下傳導。作為鋰離子傳導時之電阻成分之一，已知粒子間之接觸電阻即粒界電阻。本發明人對用以降低粒界電阻之方法進行了銳意研究，結果發現：藉由使固體電解質之粒子表面存在大量鋰元素，可使粒子間之鋰離子之傳導順利進行。其結果，根據本發明之固體電解質，粒子彼此之接觸界面中之粒界電阻降低，鋰離子傳導性提高。

【0015】就使上述有利效果更加顯著之觀點而言，於本發明之固體電解質中，用 $A_{Li}/(A_{Li} + A_P + A_S + A_X)$ 相對於比表面積 $A(m^2g^{-1})$ 之值評價固體電解質之粒子表面之鋰元素之量。 A_{Li} 、 A_P 、 A_S 及 A_X 之定義分別如下所述。

A_{Li} 為自藉由X射線光電子光譜法(以下，亦稱作「XPS」)所測得之Li(鋰原子)之1s波峰定量出之鋰量(原子%)。

A_P 為自藉由XPS所測得之P(磷原子)之2p波峰定量出之磷量(原子%)。

A_S 為自藉由XPS所測得之S(硫原子)之2p波峰定量出之硫量(原子%)。

A_X 為自鹵素之波峰定量出之鹵素量(原子%)。根據鹵素之具體種類決定鹵素之電子軌道。例如，於鹵素為氟之情形時，採用1s電子軌道。於鹵素為氯之情形時，採用2p電子軌道。於鹵素為溴之情形時，採用3p電子軌道。於鹵素為碘之情形時，採用3d電子軌道。

【0016】 於本發明中， $A_{Li}/(A_{Li} + A_P + A_S + A_X)$ 相對於比表面積 $A(m^2g^{-1})$ 之值即 $\{A_{Li}/(A_{Li} + A_P + A_S + A_X)\}/A$ 較佳為 $3.40(m^2g)$ 以上，更佳為 $3.43(m^2g)$ 以上，進而較佳為 $3.45(m^2g)$ 以上。於以下說明中，亦將 $\{A_{Li}/(A_{Li} + A_P + A_S + A_X)\}/A$ 稱作「鋰存在率」。若固體電解質之粒子表面之鋰存在率之量為該值以上，則粒子彼此之接觸界面中之粒界電阻降低，鋰離子傳導性提高。鋰存在率之值越高越佳。以目前之技術水準所能達到之鋰存在率為 $3.63(m^2g)$ 左右。藉由鋰存在率較高，而固體電解質之鋰離子傳導性變得足夠高。

【0017】 如上所述，本發明之固體電解質表面之鋰存在率可藉由XPS求出。具體方法將於下述實施例中進行詳述。

【0018】 關於用於算出鋰存在率之比表面積 A 之值，較佳為 $5.0 m^2g^{-1}$ 以上，更佳為 $8.0 m^2g^{-1}$ 以上，進而較佳為 $10.0 m^2g^{-1}$ 以上。又，比表面積 A 之值較佳為 $13.1 m^2g^{-1}$ 以下，更佳為 $13.0 m^2g^{-1}$ 以下，進而較佳為 $12.9 m^2g^{-1}$ 以下。比表面積 A 之具體方法將於下述實施例中進行詳述。

【0019】 本發明之固體電解質藉由對其表面之鋰存在率進行控制，

而使室溫(25°C)下之鋰離子傳導率表現為較佳為4.8 mS/cm以上、更佳為4.9 mS/cm以上、進而較佳為5.0 mS/cm以上之較高值。固體電解質之鋰離子傳導率可藉由下述實施例中記載之方法進行測定。

【0020】如上所述，本發明之固體電解質中所含之化合物A為 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ 所表示者。此處，所謂「化合物A由 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ 表示」，包括以成為 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ 之方式饋入化合物A之情況。該組成式中，表示鋰(Li)元素之莫耳比之a例如較佳為3.0以上6.0以下之數，更佳為3.2以上5.8以下之數，進而較佳為3.4以上5.4以下之數。再者，a亦可未達5.4。

又，上述組成式中，表示硫(S)元素之莫耳比之b例如較佳為3.5以上4.8以下之數，更佳為3.8以上4.6以下之數，進而較佳為4.0以上4.4以下之數。再者，b亦可未達4.4。

進而，上述組成式中，c例如較佳為0.1以上3.0以下之數，更佳為0.2以上2.5以下之數，進而較佳為0.4以上2.0以下之數。a、b及c為該範圍內之化合物A之鋰離子傳導性變得足夠高。上述組成式中，X表示至少一種鹵族元素。於X為一種之情形時，化合物A可例舉 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{F}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{Cl}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{Br}_c$ 及 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{I}_c$ 等。於X為兩種之情形時，化合物A由 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}^1_y\text{X}^2_z$ 表示。X¹及X²表示互不相同之鹵族元素。又，y及z表示滿足 $c = y + z$ 之超過0之數。作為X¹與X²之組合，例如可例舉Cl與Br之組合、Cl與I之組合、及Br與I之組合等。於X為三種之情形時，化合物A由 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}^1_y\text{X}^2_z\text{X}^3_v$ 表示。X¹、X²及X³表示互不相同之鹵族元素。又，y、z及v表示超過 $c = y + z + v$ 之超過0之數。作為X¹、X²及X³之組合，例如可例舉Cl、Br及I之組合。本發明之固體電解質中有時包含僅一種上述化合物A，或者亦有時包含兩種以上之化合物A。

【0021】於本發明中，以加料量成為 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ 之方式獲得之化合物A亦可包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素及鹵族(X)元素以外之元素。例如，存在可將鋰(Li)元素之一部分置換為其他鹼金屬元素，或將磷(P)元素之一部分置換為其他氮族元素，或將硫(S)元素之一部分置換為其他硫族元素之可能性。

【0022】本發明之固體電解質除化合物A以外，例如亦可含有雜質。就對性能之影響較低之觀點而言，雜質之含量例如可設為未達5 mol%、較佳為未達3 mol%、尤佳為未達1 mol%。

【0023】本發明之固體電解質包含作為粒子集合體之粉末。本發明之固體電解質之粒徑由藉由雷射繞射散射式粒度分佈測定法所測得之累積體積50體積%下之體積累積粒徑 D_{50} 表示，例如較佳為1.0 μm 以下，更佳為0.95 μm 以下，尤佳為0.90 μm 以下。另一方面，上述體積累積粒徑 D_{50} 例如較佳為0.40 μm 以上，更佳為0.45 μm 以上，尤佳為0.50 μm 以上。藉由本發明之固體電解質之體積累積粒徑 D_{50} 具有上述上限，而該固體電解質之比表面積增大，粒子表面存在之鋰元素之量增加，藉此，可充分提高固體電解質之鋰離子傳導性。此外，亦具有如下優點：於將本發明之固體電解質與其他固體電解質組合使用時，本發明之固體電解質容易進入該其他固體電解質之間隙等。因此，固體電解質彼此之接觸點及接觸面積變大，可有效地實現鋰離子傳導性之提高。另一方面，藉由使本發明之固體電解質之體積累積粒徑 D_{50} 具有上述下限，可抑制該固體電解質之粉末整體之表面積增加，從而抑制產生電阻增大及與活性物質之混合變困難等不良情況。

【0024】本發明之固體電解質可適當地藉由以下所述之方法製造。

作為原料，使用鋰源化合物、磷源化合物、硫源化合物及鹵素源化合物。作為鋰源化合物，例如可使用硫化鋰(Li_2S)。作為磷源化合物，例如可使用五硫化二磷(P_2S_5)。作為硫源化合物，於鋰源化合物及/或磷源化合物為硫化物之情形時，可將該硫化物用作硫源化合物。作為鹵素源化合物，可使用鹵化鋰(LiX)。將該等原料以鋰元素、磷元素、硫元素及鹵族元素成為規定之莫耳比之方式加以混合。並且，於惰性氣氛下對經混合之原料進行燒成，或者於含有硫化氫氣體之氣氛下對經混合之原料進行燒成，藉此獲得由 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ 表示且具有硫銀鍍礦型晶體結構之晶相之化合物A。含有硫化氫氣體之氣氛可為硫化氫氣體100%，或者亦可為硫化氫氣體與氫氣等惰性氣體之混合氣體。燒成溫度例如較佳為 350°C 以上 550°C 以下。該溫度下之保持時間例如較佳為0.5小時以上20小時以下。

【0025】 藉由上述方法獲得含有化合物A之固體電解質。藉由對該固體電解質之粒子之粒徑進行控制，可提高該粒子表面之鋰存在率。本發明人之研究結果判明：對固體電解質進行規定之粉碎處理有助於控制固體電解質之粒子表面之鋰存在率。

【0026】 粉碎處理能夠以濕式或乾式進行。粉碎處理時可使用各種介質研磨機。作為介質研磨機，可使用球磨機、珠磨機、塗料振盪機、均質機等。作為介質研磨機所使用之分散介質，使用以各氧化鋁或氧化鋯為代表之各種陶瓷製球或珠粒。分散介質之直徑例如可設為0.1 mm以上50 mm以下。

【0027】 於以濕式進行粉碎處理之情形時，就可抑制由於固體電解質與水反應而生成硫化氫之方面而言，較佳為使用有機溶劑作為分散介質。作為有機溶劑，例如可例舉：甲苯、二甲苯、苯、溶劑石腦油等芳香

族有機溶劑；或庚烷、癸烷、正己烷、環己烷、礦油精等脂肪族有機溶劑。該等有機溶劑可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合而使用。

【0028】 將上述有機溶劑與固體電解質混合而製成漿料，並對該漿料進行濕式粉碎。關於漿料中所含之固體電解質之濃度，就順利地獲得鋰離子傳導性較高之固體電解質之方面而言，較佳為設定為例如5質量%以上50質量%以下。於使用介質研磨機之濕式粉碎中，關於分散介質與漿料之比率，就容易獲得鋰離子傳導性較高之固體電解質之方面而言，較佳為相對於100質量份之漿料而使用5質量份以上50質量份以下之分散介質。關於利用介質研磨機之分散時間，就容易獲得鋰離子傳導性較高之固體電解質之方面而言，較佳為通常設定為0.5小時以上60小時以下。

【0029】 於進行濕式粉碎之情形時，就提高固體電解質之粒子表面之鋰元素之比率而提高固體電解質之鋰離子傳導性之觀點而言，較佳為以濕式粉碎後之固體電解質之體積累積粒徑 D_{50} 較佳為成為 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為成為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為成為 $0.8\ \mu\text{m}$ 以下之方式調整粉碎之程度。

【0030】 以此方式獲得之本發明之固體電解質例如可用作構成固體電解質層之材料、或包含活性物質之電極合劑中所含之材料。具體而言，可製成包含正極活性物質之構成正極層之正極合劑、或包含負極活性物質之構成負極層之負極合劑而使用。因此，本發明之固體電解質可用於具有固體電解質層之電池、即所謂之固體電池中。更具體而言，可用於鋰固體電池。鋰固體電池可為一次電池，亦可為二次電池，其中較佳為用於鋰二次電池。所謂「固體電池」，除了完全不含液狀物質或凝膠狀物質作為電解質之固體電池以外，亦包括例如包含50質量%以下、30質量%以下、10

質量%以下之液狀物質或凝膠狀物質作為電解質之形態。

【0031】 固體電池中之固體電解質層例如可藉由如下方法製造：將包含本發明之固體電解質、黏合劑及溶劑之漿料滴加至基體上，並利用刮刀等刮除之方法；使基體與漿料接觸後，利用氣刀切割之方法；利用網版印刷法等形成塗膜，其後經由加熱乾燥將溶劑去除之方法等。或者，亦可在對本發明之固體電解質之粉末進行加壓成形後，適當地進行加工而製造。於固體電解質層中，除本發明之固體電解質以外，亦可包含其他固體電解質。典型而言，本發明之固體電解質層之厚度較佳為5 μm 以上300 μm 以下，更佳為10 μm 以上100 μm 以下。

【0032】 固體電池具有正極層、負極層、及正極層及負極層間之固體電解質層，較佳為使固體電解質層含有本發明之固體電解質。作為固體電池之形狀，例如可例舉層壓型、圓筒型及角型等。

【0033】 包含本發明之固體電解質之固體電池中之正極合劑包含正極活性物質。作為正極活性物質，例如可適當使用被用作鋰二次電池之正極活性物質者。作為正極活性物質，例如可例舉尖晶石型鋰過渡金屬化合物、或具有層狀結構之鋰金屬氧化物等。正極合劑除了正極活性物質以外，亦可包含以導電助劑為代表之其他材料。

【0034】 包含本發明之固體電解質之固體電池中之負極合劑包含負極活性物質。作為負極活性物質，例如可適當使用被用作鋰二次電池之負極活性物質之負極合劑。作為負極活性物質，例如可例舉：鋰金屬；人造石墨、天然石墨及難石墨化性碳(硬碳)等碳材料；鈦酸鋰、鈦鋰複合氧化物；矽、矽化合物；錫以及錫化合物等。負極合劑除了負極活性物質以外，亦可包含以導電助劑為代表之其他材料。

[實施例]

【0035】 以下，藉由實施例對本發明進行更詳細之說明。但本發明之範圍並不限定於該實施例。

【0036】 [實施例1]

以成為 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{0.8}\text{Br}_{0.8}$ 之組成之方式稱量 Li_2S 粉末、 P_2S_5 粉末、 LiCl 粉末、及 LiBr 粉末。使用球磨機對該等粉末進行粉碎混合而獲得混合粉末。對混合粉末進行燒成而獲得包含鋰離子傳導性硫化物之燒成物。燒成係使用管狀電爐進行。於燒成期間，使純度100%之硫化氫氣體以1.0 L/min於電爐內流通。燒成溫度設定為 450°C ，歷時4小時進行燒成。進行XRD測定，結果確認到該燒成物具有硫銀鍍礦型晶體結構之晶相及 $\text{LiCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 之晶相。

【0037】 利用研鉢及杵將燒成物粗壓碎後，利用錘碎機壓碎，將壓碎物與溶劑混合而製成濃度12質量%之漿料。將該漿料供至珠磨機裝置(直徑0.3 mm之氧化鋯製珠粒)進行濕式粉碎。漿料之溶劑使用甲苯。相對於100質量份之漿料使用15質量份之珠粒，歷時3小時進行濕式粉碎。於濕式粉碎後，對漿料進行固液分離，並使固形物成分乾燥。利用網眼 $53\ \mu\text{m}$ 之篩網對乾燥後之燒成物進行篩分，獲得目標固體電解質。

【0038】 [實施例2及3、以及比較例1]

於實施例1中，將燒成溫度及漿料濃度變更為以下表1所示之值。除此以外，以與實施例1相同之方式獲得固體電解質。

【0039】 [比較例2]

於實施例1中，以成為 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}\text{Br}_{0.0}$ 之組成之方式製造燒成物。又，於實施例1中，將燒成溫度及漿料濃度變更為以下表1所示之值。除此

以外，以與實施例1相同之方式獲得固體電解質。

【0040】 [比較例3]

於實施例1中，以成為 $\text{Li}_{5.8}\text{PS}_{4.8}\text{Cl}_{1.2}\text{Br}_{0.0}$ 之組成之方式製造燒成物。
又，於實施例1中，將燒成溫度及漿料濃度變更為以下表1所示之值。除此以外，以與實施例1相同之方式獲得固體電解質。

【0041】 [評價1]

針對實施例及比較例中所獲得之固體電解質，藉由以下所述之方法測定體積累積粒徑 D_{50} 。將該等結果示於以下表1。

【0042】 [D_{50} 之測定]

使用雷射繞射粒徑分佈測定裝置用自動試樣供給機(MicrotracBEL股份有限公司製造之「Microtrac SDC」)將樣品(粉體)投入至有機溶劑中，於50%之流速下，於60秒內照射複數次30 W之超音波，其後，使用MicrotracBEL股份有限公司製造之雷射繞射粒度分佈測定機「MT3000II」測定粒度分佈，根據所獲得之體積基準粒度分佈之圖測定 D_{50} 。再者，有機水溶性溶劑使用甲苯。

【0043】 [評價2]

針對實施例及比較例中所獲得之固體電解質，藉由以下所述之方法測定固體電解質之表面之鋰存在率。將其結果示於以下表1。

使用ULVAC-PHI股份有限公司製造之VersaProbeIII對固體電解質之粒子表面進行解析。測定所使用之條件等如下所述。

激發X射線：單色化Al射線(1486.7 eV)

輸出：50 W

加速電壓：15 kV

X射線照射直徑：200 $\mu\text{m}\phi$

測定面積：1000 $\mu\text{m}\times 1000 \mu\text{m}$

掠出角：45°

通過能量：26.0 eV

能階：0.1 eV

【0044】 使用資料解析軟體(ULVAC-PHI公司製造之「MultiPack Ver9.0」)對XPS資料進行解析。後台模式使用Iterated Shirley。如下所示般針對每種元素決定用於計算之軌道。

Li：1s

P：2s

S：2s

Cl：2p

Br：3p

【0045】 更具體而言，針對固體電解質，利用XPS以上述條件對固體電解質之表面進行解析，根據所獲得之X射線光電子光譜求出波峰面積，針對上文記載之所有元素計算原子組成百分率。

【0046】 [評價3]

對實施例及比較例中所獲得之固體電解質測定比表面積A。具體而言，使用作為預處理裝置之MicrotracBEL股份有限公司製造之「BELPREP-vacII」，將樣品(粉體)於真空中且120°C下加熱1小時。其後，使用作為比表面積測定裝置之MicrotracBEL股份有限公司製造之「BELSORP-miniII」，並利用布厄特(Brunauer-Emmett-Teller)法根據液氮溫度下(77K)之氮氣吸附量進行計算而求出比表面積A。將測定結果示

於以下表1。

【0047】 [評價4]

針對實施例及比較例中所獲得之固體電解質，藉由以下所述之方法測定鋰離子傳導率。將其結果示於以下之表1。

於利用充分乾燥之氬氣(露點為 -60°C 以下)進行了置換之手套箱內對固體電解質進行單軸加壓成形。進而，利用冷均壓加壓裝置以200 MPa使之成形，製作出直徑10 mm、厚度約4 mm~5 mm之顆粒。於顆粒之上下兩面塗佈作為電極之碳漿後，於 180°C 下進行30分鐘之熱處理，製作出離子導電率測定用樣品。使用東陽技術股份有限公司之Solartron 1255B測定樣品之鋰離子傳導率。於溫度 25°C 、頻率0.1 Hz~1 MHz之條件下藉由交流阻抗法進行測定。

【0048】 [表1]

	組成	燒成溫度 (°C)	漿料濃度 (質量%)	XPS(原子%)					比表面積A (m ² g ⁻¹)	鋰存在率 (%/m ² /g)	D ₅₀ (μm)	鋰離子傳 導率 (mS/cm)
				Li 1s	P 2s	S 2s	Cl 2p	Br 3p				
實施例1	Li _{5.4} PS _{4.4} Cl _{0.8} Br _{0.8}	450	12	30.0	5.8	24.2	5.9	4.7	12.2	3.48	0.69	5.1
實施例2	Li _{5.4} PS _{4.4} Cl _{0.8} Br _{0.8}	490	15	31.6	5.7	24.2	5.5	4.8	12.2	3.61	0.69	6.4
實施例3	Li _{5.4} PS _{4.4} Cl _{0.8} Br _{0.8}	490	5	28.5	4.4	19.2	4.7	4.0	12.9	3.63	0.79	5.3
比較例1	Li _{5.4} PS _{4.4} Cl _{0.8} Br _{0.8}	430	2	29.8	5.2	22.0	5.3	4.5	13.2	3.38	0.73	4.7
比較例2	Li _{5.4} PS _{4.4} Cl _{1.6} Br _{0.0}	490	15	29.3	5.0	21.7	8.8	0.0	13.5	3.34	0.77	3.8
比較例3	Li _{5.8} PS _{4.8} Cl _{1.2} Br _{0.0}	490	15	27.1	4.3	19.8	6.0	0.0	14.8	3.19	0.71	1.8

【0049】 根據表1所示之結果判明：與比較例之固體電解質相比而言，各實施例中所獲得之固體電解質之鋰離子傳導率更高。

[產業上之可利用性]

【0050】 根據本發明，可提供一種鋰離子傳導率較高之硫化物固體電解質。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種硫化物固體電解質，其含有如下之化合物，該化合物包含具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相，且由 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (X為至少一種鹵族元素；a表示3.0以上6.0以下之數；b表示3.5以上4.8以下之數；c表示0.1以上3.0以下之數)表示，

於將自藉由X射線光電子光譜法(XPS)所測得之Li之1s波峰定量出之鋰量(原子%)記為 A_{Li} ，將自P之2p波峰定量出之磷量(原子%)記為 A_{P} ，將自S之2p波峰定量出之硫量(原子%)記為 A_{S} ，且將自鹵素之波峰定量出之鹵素量(原子%)記為 A_{X} 時， $A_{\text{Li}}/(A_{\text{Li}} + A_{\text{P}} + A_{\text{S}} + A_{\text{X}})$ 相對於比表面積(m^2g^{-1})之值為 $3.40(\text{m}^2\text{g})$ 以上，且

上述比表面積為 $13.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 以下。

【請求項2】

一種電極合劑，其含有如請求項1之硫化物固體電解質、及活性物質。

【請求項3】

一種固體電解質層，其含有如請求項1之硫化物固體電解質。

【請求項4】

一種固體電池，其含有如請求項1之硫化物固體電解質。