



(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 I797909 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：110148457

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 23 日

(51)Int. Cl. : **H01M10/0562(2010.01)**(71)申請人：國立臺灣科技大學(中華民國) NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY OF SCIENCE  
AND TECHNOLOGY (TW)

臺北市大安區基隆路四段 43 號

(72)發明人：黃炳照 HWANG, BING-JOE (TW)；楊盛強 YANG, SHENG-CHIANG (TW)；蔣仕  
凱 JIANG, SHI-KAI (TW)；蘇威年 SU, WEI-NIEN (TW)

(74)代理人：王仕偉

(56)參考文獻：

CN 111244534A

CN 113363569A

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：5 共 17 頁

(54)名稱

一種硫化物固態電解質、穩定硫化物固態電解質的方法及含硫化物固態電解質的鋰電池

(57)摘要

一種穩定硫化物固態電解質的方法，其步驟包含：提供一硫化物固態電解質；該硫化物固態電解質接觸二氧化碳於特定時間後；及使該硫化物固態電解質吸附該二氧化碳；本發明利用可輕易取得以及具備價格優勢的二氧化碳吸附於硫化物固態電解質，能夠有效地穩定表面硫原子。使用該硫化物固態電解質的鋰金屬接觸後於充放電過程中，有效降低硫化物固態電解質分解反應，保有電池性能。

Present invention is related to a method for stabilizing sulfide-based solid electrolyte having steps of providing a sulfide-based solid electrolyte, contacting the sulfide-based solid electrolyte with carbon dioxide gas, and the sulfide-based solid electrolyte absorbing the CO<sub>2</sub> gas. By introducing cost efficient CO<sub>2</sub> gas, the sulfide-based solid electrolyte could have a more stable molecular structure to avoid degradation during long cycle life time.

指定代表圖：

符號簡單說明：

S1-S3:步驟

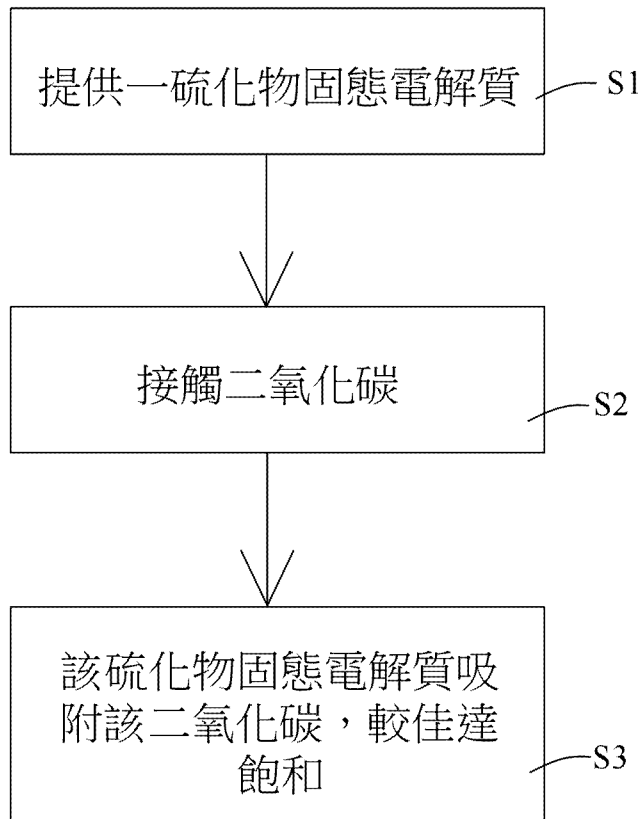


圖 1



I797909

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 一種硫化物固態電解質、穩定硫化物固態電解質的方法及含硫化物固態電解質的鋰電池

【英文發明名稱】 A Sulfide-based Solid Electrolyte, A Method for Stabilizing Sulfide-based Solid Electrolyte and A Lithium Battery of the Same

## 【中文】

一種穩定硫化物固態電解質的方法，其步驟包含：提供一硫化物固態電解質；該硫化物固態電解質接觸二氧化碳於特定時間後；及使該硫化物固態電解質吸附該二氧化碳；本發明利用可輕易取得以及具備價格優勢的二氧化碳吸附於硫化物固態電解質，能夠有效地穩定表面硫原子。使用該硫化物固態電解質的鋰金屬接觸後於充放電過程中，有效降低硫化物固態電解質分解反應，保有電池性能。

## 【英文】

Present invention is related to a method for stabilizing sulfide-based solid electrolyte having steps of providing a sulfide-based solid electrolyte, contacting the sulfide-based solid electrolyte with carbon dioxide gas, and the sulfide-based solid electrolyte absorbing the CO<sub>2</sub> gas. By introducing cost efficient CO<sub>2</sub> gas, the sulfide-based solid electrolyte could have a more stable molecular structure to avoid degradation during long cycle life time.

## 【指定代表圖】 圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

S1-S3步驟

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 一種硫化物固態電解質、穩定硫化物固態電解質的方法及含硫化物固態電解質的鋰電池

【英文發明名稱】 A Sulfide-based Solid Electrolyte, A Method for Stabilizing Sulfide-based Solid Electrolyte and A Lithium Battery of the Same

### 【技術領域】

【0001】 一種硫化物固態電解質與穩定硫化物固態電解質的方法，特別是一種利用吸附特殊氣體使該硫化物固態電解質穩定的方法。

【0002】 本發明所提供的硫化物固態電解質主要應用於鋰電池中，並且以下將以此首要應用加以敘述與說明，但本發明並不僅侷限於此單一應用中，其它能夠造成相同或等效的應用，皆應涵蓋於本發明所宣稱的範圍中。

### 【先前技術】

【0003】 開發固態電解質鋰電池是發展下一代電池的重要趨勢，當中的硫化物固態電解質，有媲美液態電解質的鋰離子導離率所以備受注目。但在這些高效能的反面，該固態電解質中的硫原子極度不穩定，相當容易與鋰金屬產生反應造成固態電解質的分解，進一步生成硫化鋰產生界面阻抗，以致電池失效。

【0004】 以目前所發展的技術而言，主要是在界面施以鍍層保護，但額外的鍍層不僅材料昂貴，同時也提升製程複雜度，無疑增加製程成本。

【0005】 有鑑於此，目前亟需提供一種新的穩定硫化物固態電解質，不僅能夠成功的穩定硫原子，且同時在成本考量上具有優勢。

### 【發明內容】

【0006】 為了解決目前硫化物固態電解質中硫原子極度不穩定，但既有鍍層技術卻額外增加成本與製程複雜度的負擔，本發明提供一種新穎的穩定硫化物固態電解質的方法，以解決前述問題，或至少提供一種替代的解決方案。

【0007】 一種穩定硫化物固態電解質的方法，其步驟包含：

提供一硫化物固態電解質；

該硫化物固態電解質接觸二氧化碳；及

使該硫化物固態電解質吸附該二氧化碳。

【0008】 其中：該硫化物固態電解質的該磷硫結構與該二氧化碳生成硫碳鍵或硫碳吸附。

【0009】 其中：使該硫化物固態電解質吸附該二氧化碳於所處之溫度壓力下達表面部分吸附或表面飽和狀態。

【0010】 其中，該硫化物固態電解質處二氧化碳的方式為將該硫化物固態電解質置於密閉腔室中後灌入二氧化碳，使該硫化物固態電解質接觸二氧化碳。

【0011】 其中，該硫化物固態電解質處二氧化碳的方式為將該硫化物固態電解質置於一中空管內並自該中空管一端灌入二氧化碳，使該硫化物固態電解質持續接觸二氧化碳所形成的氣體流。

【0012】 一種硫化物固態電解質，其分子結構中至少包含一磷硫結構，該磷硫結構包含至少一硫原子與一磷原子，其中：一二氧化碳分子吸附於該硫原子。

【0013】 其中：該硫化物固態電解質包含 $(100-x)\text{Li}_2\text{S}-x\text{P}_2\text{S}_5$ ； $(100-x)\text{Li}_2\text{S}-x\text{P}_2\text{S}_5$ 與鋰化合物的混合物製備而成； $(100-x)\text{Li}_2\text{S}-x\text{P}_2\text{S}_5$ 與硫化合物的混合物製備而成； $(100-x)\text{Li}_2\text{S}-x\text{P}_2\text{S}_5$ 與鋰化合物、硫化合物的混合物製備而成，其中前述 $x$ 皆為小於100之正整數。

【0014】 該硫化物固態電解質中，該鋰化合物包含氯化鋰、溴化鋰、碘化鋰或其任意組合；以及該硫化物包含二硫化鋅、二硫化矽、二硫化錫、二硫化鉬、硫化鋁、硫化鎳或其任意組合。

【0015】 一種鋰電池，其包含如前述的硫化物固態電解質。

【0016】 藉由上述說明可知，本發明利用可輕易取得以及具備價格優勢的二氧化碳吸附於硫化物固態電解質，能夠有效地穩定表面硫原子。使用該硫化物固態電解質的鋰金屬接觸後於充放電過程中，有效降低硫化物固態電解質分解反應，保有電池性能。

#### 【圖式簡單說明】

【0017】 本發明將以示例性實施例的方式進一步說明，這些示例性實施例將通過附圖進行詳細描述。這些實施例並非限制性的，在這些實施例中，相同的編號表示相同的結構，其中：

圖1為本發明一種穩定硫化物固態電解質的方法的步驟流程圖。

圖2為本發明硫化物固態電解質分子結構示意圖。

圖3為本發明實施例的XPS圖。

圖4為本發明實施例與對比例之不同電流密度，電壓差與阻抗關係圖。

圖5為本發明實施例與對比例之電壓差與阻抗及時間關係圖。

#### 【實施方式】

【0018】 為了更清楚地說明本發明實施例的技術方案，下面將對實施例描述中所需要使用的附圖作簡單的介紹。顯而易見地，下面描述中的附圖僅僅是本發明的一些示例或實施例，對於本領域的普通技術人員來講，在不付出創造

性勞動的前提下，還可以根據這些附圖將本發明應用於其它類似情景。除非從語言環境中顯而易見或另做說明，圖中相同標號代表相同結構或操作。

【0019】 如本發明和請求項書中所示，除非上下文明確提示例外情形，“一”、“一個”、“一種”和/或“該”等詞並非特指單數，也可包括複數。一般說來，術語“包括”與“包含”僅提示包括已明確標識的步驟和元素，而這些步驟和元素不構成一個排它性的羅列，方法或者設備也可能包含其它的步驟或元素。

【0020】 本發明中使用了流程圖用來說明根據本發明的實施例的系統所執行的操作。應當理解的是，前面或後面操作不一定按照順序來精確地執行。相反，可以按照倒序或同時處理各個步驟。同時，也可以將其他操作添加到這些過程中，或從這些過程移除某一步或數步操作。

【0021】 請參考圖1本發明提供一種穩定硫化物固態電解質的方法，其步驟包含：

步驟S1) 提供具有可導離之磷硫結構的一硫化物固態電解質；

步驟S2) 該硫化物固態電解質接觸二氧化碳於；及

步驟S3) 使該硫化物固態電解質吸附該二氧化碳。

【0022】 前述該硫化物固態電解質所包含的磷硫結構為其化學結構中包含-PS-的結構，例如 $PS_4$ ，且該磷硫結構具有可導離特性，所謂可導離為當施加該硫化物固態電解質電壓時，會使其中該磷硫結構的鋰離子移動並產生外部電流之意。本發明上述所指的接觸該硫化物固態電解質接觸二氧化碳的方法基本上包含任何只要能使該硫化物固態電解質接觸二氧化碳的方法，以下提供實施例加以說明。

【0023】 <製造方法實施例1>以 $Li_6PS_5Cl$ 為例的真空腔室吸附法

【0024】 本發明前述的穩定硫化物固態電解質的方法第一較佳實施例包含：



步驟S1) 提供一硫化物固態電解質，其具有可導離之一磷硫結構(-PS)，例如此實施例之該硫化物固態電解質為 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ；

步驟S2) 將該硫化物固態電解質置於密閉腔室中，或更佳該密閉腔室是真空狀態後灌入二氧化碳，使該硫化物固態電解質接觸二氧化碳；及

步驟S3) 使該硫化物固態電解質的該磷硫結構與該二氧化碳生成硫碳鍵或硫碳吸附。

【0025】 其中前述所謂硫碳吸附較佳為使該硫化物固態電解質吸附該二氧化碳於所處之溫度壓力下達表面部分吸附或飽和狀態。而所述的飽和狀態指表面吸附飽和狀態，所謂的表面吸附飽和代表該硫化物固態電解質的結構表面高度吸附有二氧化碳達飽和，或也可能是該硫化物固態電解質所處的壓力與溫度下所能吸附的最大量的二氧化碳。

【0026】 另一方面，前述吸附二氧化碳在本發明中達到的飽和與過程中的溫度與壓力有關，在一般常溫、常壓環境下，表面吸附達飽和可能是指該硫化物固態電解質表面的所有該磷硫結構高度或接近100%的吸附該二氧化碳；但在低溫環境下，吸附該二氧化碳的程度可能增加；反之在高溫的環境下，吸附該二氧化碳的程度下降即達到所稱之飽和，例如可能至少30%、或是至少50%、也可能是至少70%、當然可能是至少90%。

【0027】 <製造方法實施例2>以 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 為例的流體接觸吸附法

【0028】 本發明前述的穩定硫化物固態電解質的方法第二較佳實施例包含：

步驟S1) 同樣提供具有可導離之該磷硫結構的硫化物固態電解質，例如此實施例之該硫化物固態電解質為 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ；

步驟S2) 將該硫化物固態電解質置於一中空管內並自該中空管一端灌入二氧化碳，使該硫化物固態電解質持續接觸二氧化碳所形成的氣體流；及

第 5 頁，共 8 頁(發明說明書)

步驟S3) 使該硫化物固態電解質的該磷硫結構與該二氧化碳生成硫碳鍵或硫碳吸附。

【0029】 此實施例所謂之吸附為二氧化碳充滿該硫化物固態電解質達飽和狀態，同樣較佳是表面飽和狀態。

【0030】 <硫化物固態電解質>

【0031】 請參考圖2，本發明經過上述穩定硫化物固態電解質的方法所得到的硫化物固態電解質結構，特別在硫化物固態電解質結構上的該磷硫結構10上(包含-PS、-PS<sub>4</sub>、或-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>等)，所包含的一磷原子11與一硫原子12中，該硫原子12吸附二氧化碳20的示意圖，如圖中所示，該二氧化碳20吸附於該硫化物固態電解質的該磷硫結構10的該硫原子11上，因此具有可以穩定該磷硫結構10中的該硫原子避免分解的效果，維持該硫化物固態電解質的結構，以穩定維持其長效運作的導離度。

【0032】 本較佳實施例所述的硫化物固態電解介質較佳是(100-x)Li<sub>2</sub>S-xP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>，例如Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>；(100-x)Li<sub>2</sub>S-xP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>與鋰化合物(LiX)的混合物製備而成，例如Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl；(100-x)Li<sub>2</sub>S-xP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>與硫化合物(M<sub>x</sub>S<sub>y</sub>)的混合物製備而成；(100-x)Li<sub>2</sub>S-xP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>與鋰化合物(LiX)、硫化合物(M<sub>x</sub>S<sub>y</sub>)的混合物製備而成，其中前述x皆為小於100之正整數。其中，該鋰化合物(LiX)包含氯化鋰、溴化鋰、碘化鋰或其任意組合(X= Cl、Br、I或其組合)；以及該硫化合物(M<sub>x</sub>S<sub>y</sub>)包含二硫化鍺、二硫化矽、二硫化錫、二硫化鋁、硫化鋁、硫化鎳或其任意組合(M<sub>x</sub>S<sub>y</sub>= GeS<sub>2</sub>、SiS<sub>2</sub>、SnS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>或其組合)。

【0033】 <確效性測試>

【0034】 本發明將以上該硫化物固態電解質與二鋰金屬夾層後通予電流並測試其穩定度，並同時以為經二氧化碳吸附處理的純硫化物固態電解質製作相同測試樣品進行性能比較。其中，試片的製作主要是將本發明實施例所得以

及對比例的硫化物固態電解質以高壓(例如本發明舉例3頓力量)壓製為塊材後與二該鋰金屬層疊並通電進行檢測。

【0035】 表1。

| 實施/比較例 | 硫化物固態電解質                                        | 試片製作量   |
|--------|-------------------------------------------------|---------|
| 實施例1   | $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} + \text{CO}_2$ | 54.8mg  |
| 比較例1   | $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$               | 55.1 mg |

【0036】 請參考圖3，其為對應上述表1中本發明實施例1的X射線光電子能譜圖(X-ray photoelectron spectroscopy，簡稱XPS)，於163.65 e.V. 為碳-硫鍵(C-S)，代表本發明確實將二氧化碳吸附在硫化物固態電解質，且特定於硫原子所處之位置。

【0037】 請參考圖4，其為電流密度，電壓差與阻抗關係圖，自圖中可看出，在相同的電流密度，電壓差與阻抗成正比，對比例1均有較大的電壓差，代表鋰金屬容易將硫化物固態電解質分解形成阻抗較大的硫化鋰( $\text{Li}_2\text{S}$ )，而硫化物固態電解質因被分解而喪失原本的特性。由實施例1顯示的較小且穩定之電壓差來看，確實證實二氧化碳可穩定硫原子避免被分解，並使測試試片具有更穩定的充放週期。

【0038】 請參考圖5，其同樣可顯示對比例1在大約25小時產生極大的電壓差，且隨後發生短路情形，顯示在沒有吸附二氧化碳的狀態下硫化物固態電解質分解而失去效能。反觀本發明吸附二氧化碳後至200小時持續的充放電循環皆具有穩定的電壓表現，顯示硫化物固態電解質並未被分解。

【0039】 本發明所提供的該硫化物固態電解質可以應用於鋰金屬電池中，包含固態鋰金屬電池或非固態鋰金屬電池。

【0040】 前述一些實施例中使用了描述成分、屬性數量的數字，應當理解的是，此類用於實施例描述的數字，在一些示例中使用了修飾詞“大約”、“近似”

或“大體上”來修飾。除非另外說明，“大約”、“近似”或“大體上”表明所述數字允許有 $\pm 20\%$ 的變化。相應地，在一些實施例中，說明書和請求項中使用的數值參數均為近似值，該近似值根據個別實施例所需特點可以發生改變。在一些實施例中，數值參數應考慮規定的有效數位並採用一般位數保留的方法。儘管本發明一些實施例中用於確認其範圍廣度的數值域和參數為近似值，在具體實施例中，此類數值的設定在可行範圍內盡可能精確。

【0041】 最後，應當理解的是，本發明中所述實施例僅用以說明本發明實施例的原則。其他的變形也可能屬本發明的範圍。因此，作為示例而非限制，本發明實施例的替代配置可視為與本發明的教導一致。相應地，本發明的實施例不僅限於本發明明確介紹和描述的實施例。

#### 【符號說明】

#### 【0042】

10 硫化物固態電解質

11 硫原子

12 磷原子

20 二氧化碳

S1-S3 步驟

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種穩定硫化物固態電解質的方法，其步驟包含：

提供具有可導離之一磷硫結構的一硫化物固態電解質；

該硫化物固態電解質接觸二氧化碳；及

該硫化物固態電解質的該磷硫結構與該二氧化碳生成硫碳鍵或硫碳吸附，使該硫化物固態電解質吸附該二氧化碳。

【請求項2】 如請求項1所述的穩定硫化物固態電解質的方法，其中：使該硫化物固態電解質吸附該二氧化碳於所處之溫度壓力下達表面部分吸附或表面飽和狀態。

【請求項3】 如請求項1或2所述的穩定硫化物固態電解質的方法，其中：該硫化物固態電解質處二氧化碳的方式為將該硫化物固態電解質置於密閉腔室中後灌入二氧化碳，使該硫化物固態電解質接觸二氧化碳。

【請求項4】 如請求項1或2所述的穩定硫化物固態電解質的方法，其中：該硫化物固態電解質處二氧化碳的方式為將該硫化物固態電解質置於一中空管內並自該中空管一端灌入二氧化碳，使該硫化物固態電解質持續接觸二氧化碳所形成的氣體流。

【請求項5】 如請求項1或2所述的穩定硫化物固態電解質的方法，其中：該硫化物固態電解質包含 $(100-x)\text{Li}_2\text{S}-x\text{P}_2\text{S}_5$ ； $(100-x)\text{Li}_2\text{S}-x\text{P}_2\text{S}_5$ 與鋰化合物的混合物製備而成； $(100-x)\text{Li}_2\text{S}-x\text{P}_2\text{S}_5$ 與硫化合物的混合物製備而成； $(100-x)\text{Li}_2\text{S}-x\text{P}_2\text{S}_5$ 與鋰化合物、硫化合物的混合物製備而成，其中前述 $x$ 皆為小於100之正整數。

【請求項6】 如請求項5所述的穩定硫化物固態電解質的方法，其中：該硫化物固態電解質中，該鋰化合物包含氯化鋰、溴化鋰、碘化鋰或其任意組合；以及該硫化物包含二硫化鋅、二硫化矽、二硫化錫、二硫化鋁、硫化鋁、硫化鎳或其任意組合。

【請求項7】一種硫化物固態電解質，其分子結構中至少包含一磷硫結構，該磷硫結構包含至少一硫原子與一磷原子，其中：一二氧化碳分子吸附於該硫原子或與該硫原子形成硫碳鍵。

【請求項8】如請求項7所述的硫化物固態電解質，其中：該硫化物固態電解質包含 $(100-x)\text{Li}_2\text{S}-x\text{P}_2\text{S}_5$ ； $(100-x)\text{Li}_2\text{S}-x\text{P}_2\text{S}_5$ 與鋰化合物的混合物； $(100-x)\text{Li}_2\text{S}-x\text{P}_2\text{S}_5$ 與硫化合物的混合物； $(100-x)\text{Li}_2\text{S}-x\text{P}_2\text{S}_5$ 與鋰化合物、硫化合物的混合物，其中前述x皆為小於100之正整數。

【請求項9】如請求項8所述的硫化物固態電解質，其中：該硫化物固態電解質中，該鋰化合物包含氯化鋰、溴化鋰、碘化鋰或其任意組合；以及該硫化物包含二硫化鋅、二硫化矽、二硫化錫、二硫化鋁、硫化鋁、硫化鎳或其任意組合。

【請求項10】一種鋰電池，其包含如請求項7至9中任一項所述的硫化物固態電解質。

## 【發明圖式】

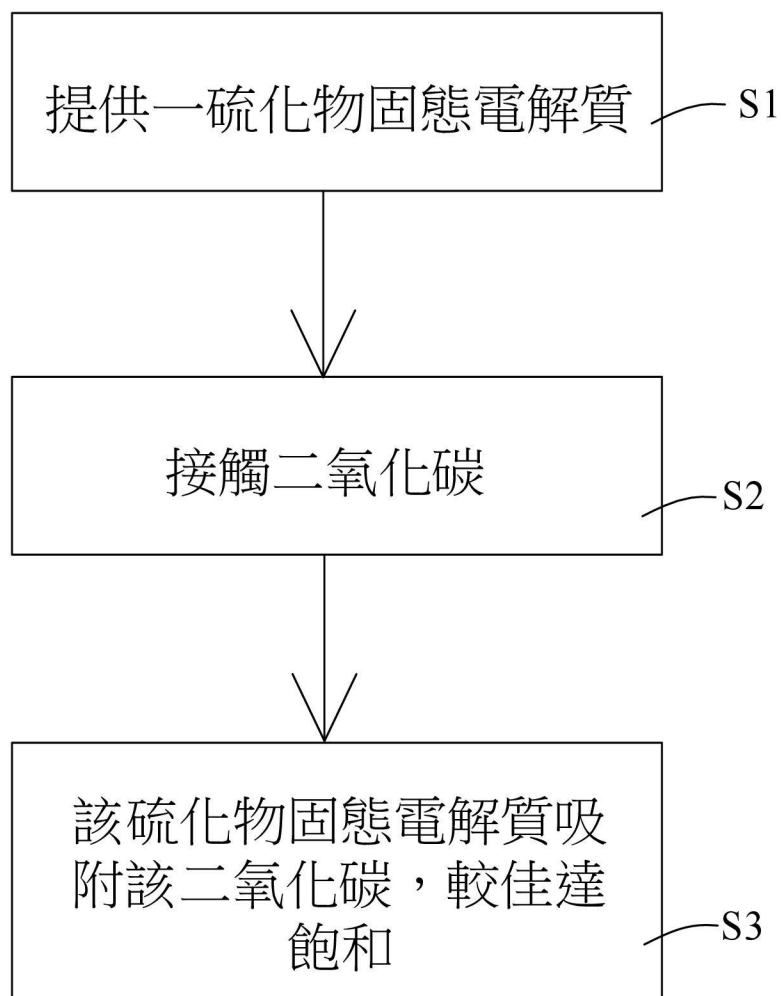


圖 1

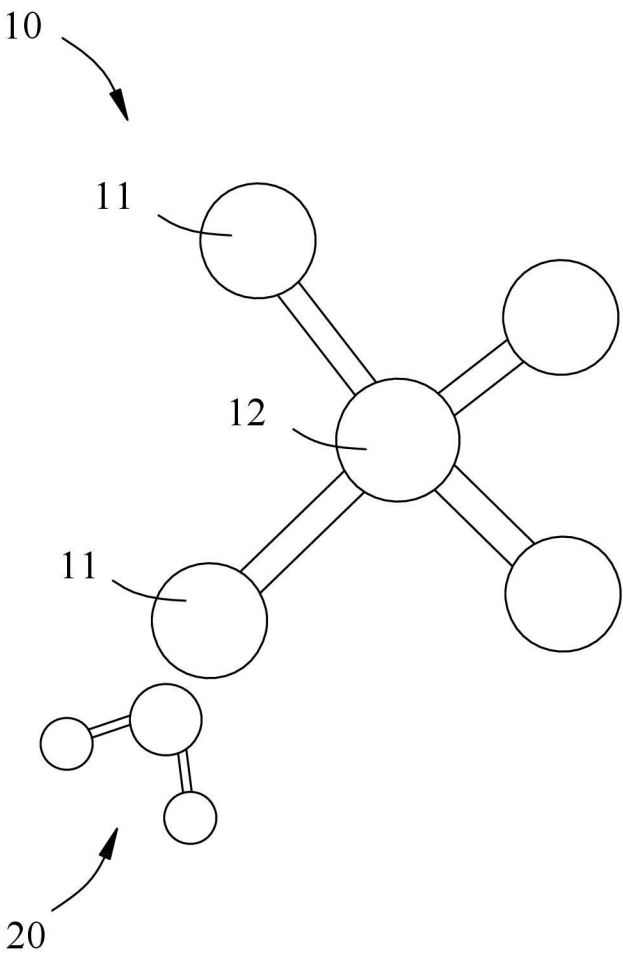


圖 2



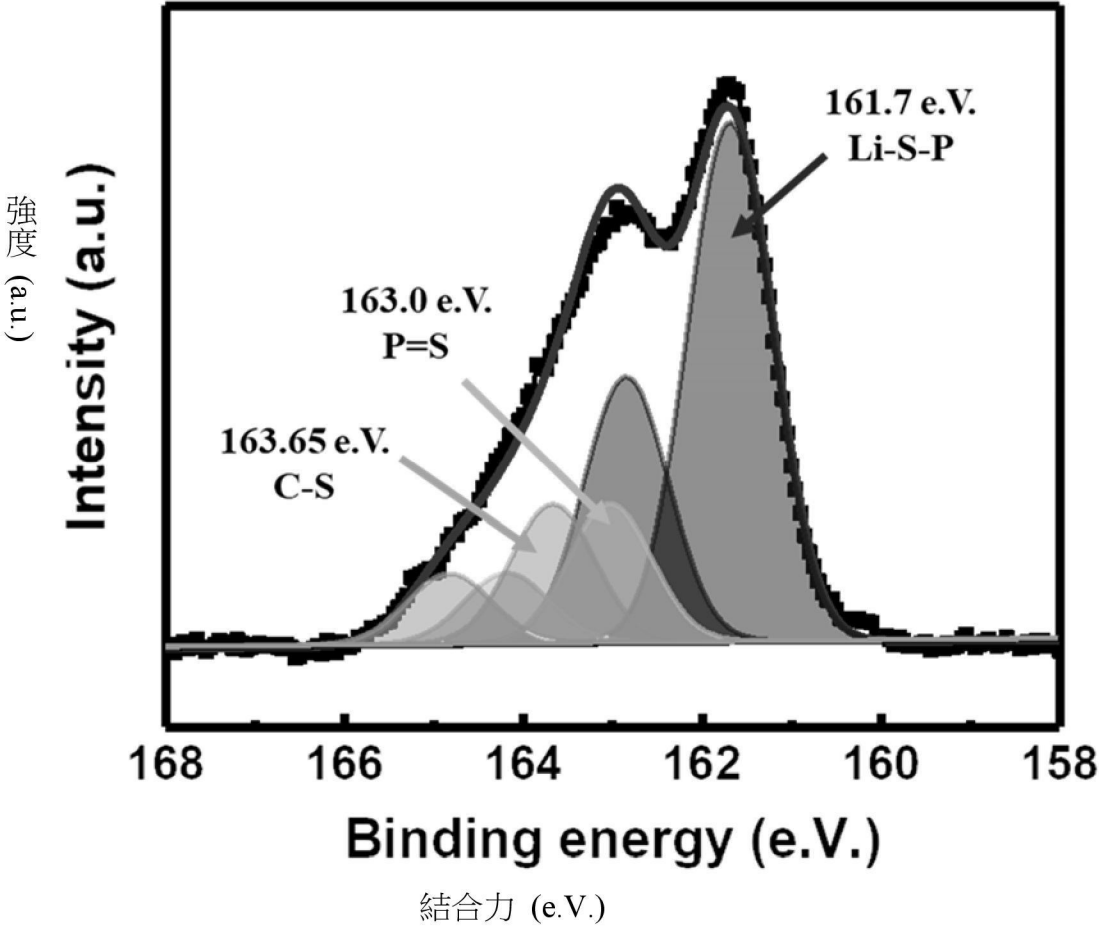


圖 3

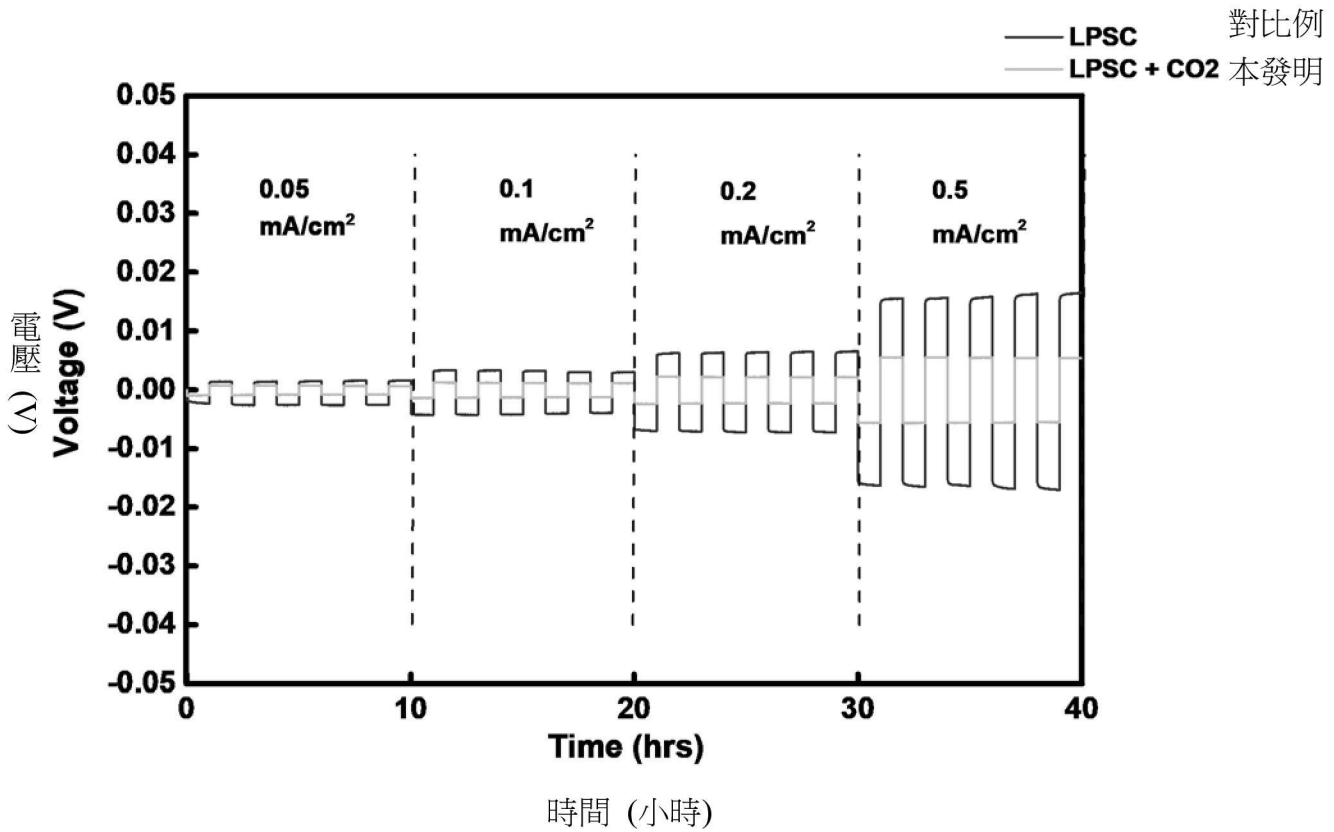


圖 4

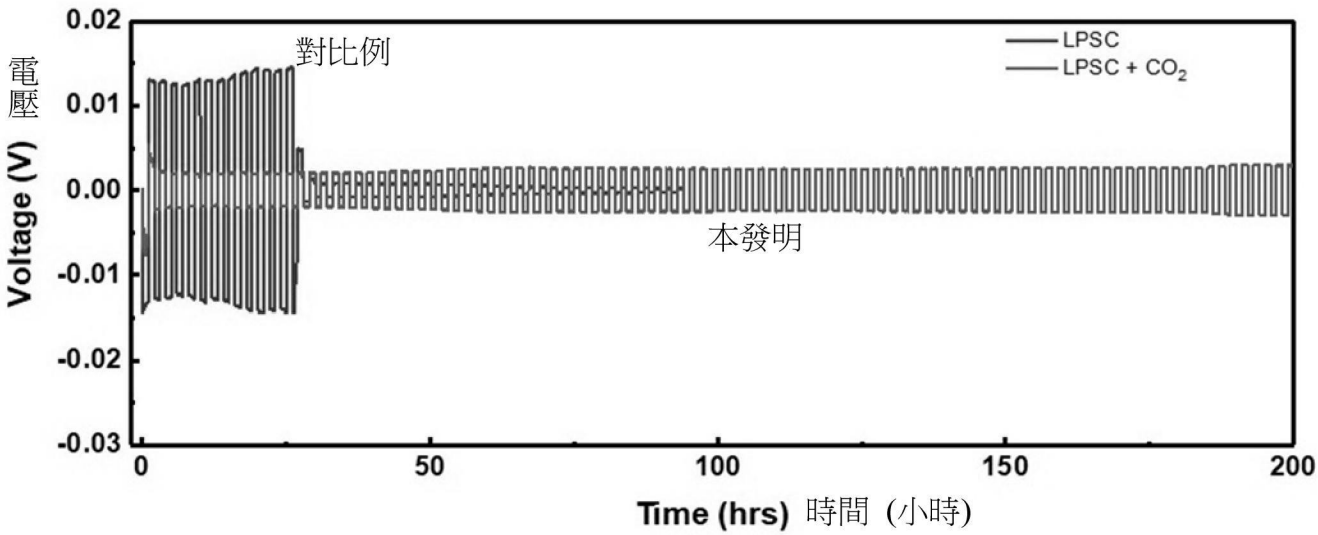


圖 5