



(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 I602341 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：104119594 (22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 17 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/58 (2010.01)* *C01F15/00 (2006.01)*

(30)優先權：2014/06/25 日本 2014-130282  
2015/03/06 日本 2015-045213

(71)申請人：國立大學法人東京工業大學 (日本) TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY (JP)  
日本  
豐田自動車股份有限公司 (日本) TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA (JP)  
日本

(72)發明人：菅野了次 KANNO, RYOJI (JP)；平山雅章 HIRAYAMA, MASAOKI (JP)；鈴木耕太 SUZUKI, KOTA (JP)；堀智 HORI, SATOSHI (JP)；加藤祐樹 KATO, YUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：  
TW 201405911A CN 103003890A

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：14 共 39 頁

## (54)名稱

硫化物固體電解質材料、電池及硫化物固體電解質材料之製造方法

SULFIDE SOLID ELECTROLYTE MATERIAL, BATTERY, AND PRODUCING METHOD OF  
SULFIDE SOLID ELECTROLYTE MATERIAL

## (57)摘要

本發明之課題係提供一種離子傳導性及耐還原性良好之硫化物固體電解質材料。

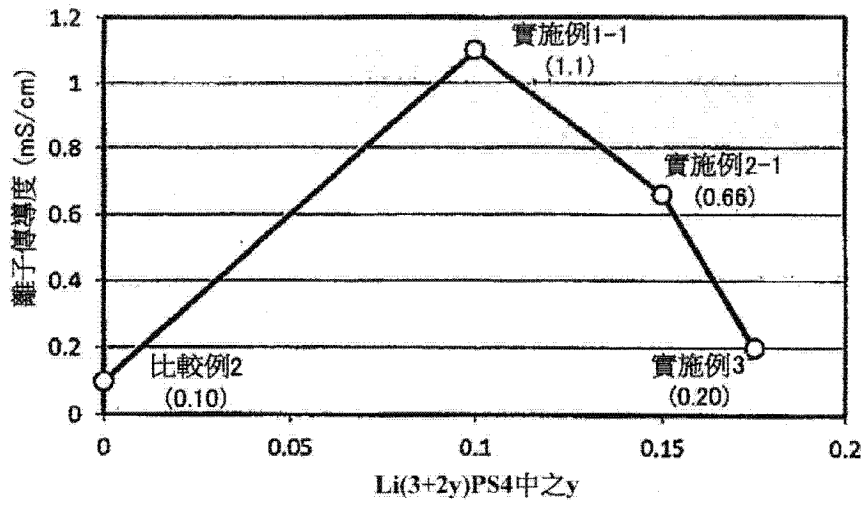
本發明藉由提供一種硫化物固體電解質材料而解決上述課題，該硫化物固體電解質材料之特徵，係使用 CuK $\alpha$  線之 X 射線繞射測定中之  $2\theta=29.86^\circ\pm 1.00^\circ$  之位置具有波峰，且具有 Li<sub>2y+3</sub>PS<sub>4</sub> ( $0.1\leq y\leq 0.175$ ) 之組成。

An object of the present invention is to provide a sulfide solid electrolyte material having satisfactory reduction-resistance and ion conductivity.

The object is attained by providing a sulfide solid electrolyte material having a peak at the position of  $2\theta = 29.86^\circ \pm 1.00^\circ$  measured by X-ray diffractometry using CuK $\alpha$  ray and having a composition of Li<sub>2y+3</sub>PS<sub>4</sub> ( $0.1 \leq y \leq 0.175$ ).

指定代表圖：

圖 9



# 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)

硫化物固體電解質材料、電池及硫化物固體電解質材料之製造方法

Sulfide solid electrolyte material, battery, and producing method of

sulfide solid electrolyte material

## 【技術領域】

[0001] 本發明係關於離子傳導性及耐還原性良好之硫化物固體電解質材料。

## 【先前技術】

[0002] 隨著近年來個人電腦、攝影機及行動電話等資訊相關機器或通訊機器等急速普及，作為其電源而利用之電池的開發受到重視。此外，於汽車產業界等，電動車用或油電混合車用之高輸出且高電容電池之開發正在進展。目前，各種電池中，基於能量密度高之觀點，鋰電池受到矚目。

[0003] 目前市售之鋰電池由於使用含可燃性有機溶劑之電解液，故需要抑制短路時之溫度上升之安全裝置或用以防止短路之構造。相對於此，將電解液變更為固體電解質層，使電池全固體化之鋰電池，在電池內不使用可燃性之有機溶劑，故認為實現了安全裝置之簡化，製造成本或生產性優異。

[0004] 全固體鋰電池中使用之固體電解質材料已知有硫化物固體電解質材料。專利文獻 1 中揭示 X 射線繞射測定中具有特定波峰之硫化物固體電解質材料，尤其藉由使用 Si 元素而提高耐還原性。專利文獻 2 中揭示 X 射線繞射測定中具有特定波峰之硫化物固體電解質材料，特別是揭示了 LiGePS 系之硫化物固體電解質材料。專利文獻 3 中揭示含有 X 射線繞射測定中具有特定波峰之硫化物固體電解質材料之電池。尤其，藉由設置控制負極活性物質層之電位之控制部，而防止硫化物固體電解質材料之還原分解，提高充放電效率。專利文獻 4 中揭示一種硫化物固體電解質材料之製造方法，其具有調整原料組成物中之  $\text{Li}_2\text{S}$  之比例，形成不具有  $\text{Li}_2\text{S}$  之中間體之第一玻璃化步驟。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0005]

[專利文獻 1] 日本特開 2013-177288 號公報

[專利文獻 2] 國際公開第 2011/118801 號

[專利文獻 3] 日本特開 2013-120700 號公報

[專利文獻 4] 日本特開 2011-129312 號公報

**【發明內容】**

[發明欲解決之課題]

[0006] 基於電池之高輸出化之觀點，要求離子傳導性良好之固體電解質材料。專利文獻 1~3 中揭示 X 射線

[0016] 依據本發明，以機械研磨法合成不具有  $\text{Li}_2\text{S}$  之離子傳導性材料，隨後，可藉由進行加熱步驟，獲得具備在  $2\theta=29.86^\circ$ 附近具有波峰之結晶相之硫化物固體電解質材料。據此，可獲得離子傳導性良好之硫化物固體電解質材料。此外，硫化物固體電解質材料由於通常由  $\text{Li}$ 、 $\text{P}$  及  $\text{S}$  構成，故可獲得耐還原性良好之硫化物固體電解質材料。

[0017] 上述發明中之上述加熱步驟之加熱溫度較佳在  $230^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  之範圍內。

#### [發明效果]

[0018] 本發明發揮可獲得離子傳導性及耐還原性良好之硫化物固體電解質材料之效果。

#### 【圖式簡單說明】

[0019]

圖 1 為說明本發明之硫化物固體電解質材料之結晶構造之一例之立體圖。

圖 2 為顯示本發明之電池之一例之概略剖面圖。

圖 3 為顯示本發明之硫化物固體電解質材料之製造方法之一例之說明圖。

圖 4 為顯示實施例 1-1~1-4、2-1~2-3、3 中之組成域之三元圖。

圖 5 為對實施例 1-1 及參考例所得之硫化物固體電解

質材料之 XRD 測定之結果。

圖 6 為對實施例 1-1 及比較例 1 所得之硫化物固體電解質材料之 XRD 測定之結果。

圖 7 為對實施例 1-1 及比較例 1 中之加熱處理前之樣品（非晶質化之離子傳導性材料）之 XRD 測定之結果。

圖 8 為對實施例 1-1、2-1、3 及比較例 2 所得之硫化物固體電解質材料之 XRD 測定之結果。

圖 9 為對實施例 1-1、2-1、3 及比較例 2 所得之硫化物固體電解質材料之 Li 離子傳導度測定之結果。

圖 10 為對實施例 1-1~1-4 所得之硫化物固體電解質材料之 XRD 測定之結果。

圖 11 為對實施例 2-1~2-3 所得之硫化物固體電解質材料之 XRD 測定之結果。

圖 12 為對實施例 1-1~1-4、2-1~2-3 所得之硫化物固體電解質材料之 Li 離子傳導度測定之結果。

圖 13 為對實施例 1-1 及參考例所得之硫化物固體電解質材料之 CV 測定之結果。

圖 14 為對使用實施例 1-1 及參考例所得之硫化物固體電解質材料之評價用電池之充放電測定之結果。

### 【實施方式】

[0020] 以下，針對本發明之硫化物固體電解質材料、電池及硫化物固體電解質材料之製造方法加以詳細說明。

[0021]

A. 硫化物固體電解質材料

首先，針對本發明之硫化物固體電解質材料加以說明。本發明之硫化物固體電解質材料可大致分為 2 個實施樣態。因此，針對本發明之硫化物固體電解質材料，分成第一實施樣態及第二實施樣態加以說明。

[0022]

1. 第一實施樣態

第一實施樣態之硫化物固體電解質材料之特徵為於使用  $\text{CuK}\alpha$  線之 X 射線繞射測定中之  $2\theta=29.86^\circ\pm 1.00^\circ$  之位置具有波峰，且具有  $\text{Li}_{2y+3}\text{PS}_4$  ( $0.1\leq y\leq 0.175$ ) 之組成。

[0023] 依據第一實施樣態，由於具備在  $2\theta=29.86^\circ$  附近具有波峰之結晶相，故可成為離子傳導性良好之硫化物固體電解質材料。另外，上述結晶相由於通常係由 Li、P 及 S 構成，故相較於例如含有 Ge、Si、Sn 等金屬元素之情況，可成為耐還原性良好之硫化物固體電解質材料。例如，專利文獻 1~3 所記載之 LiGePS 系硫化物固體電解質材料由於含有 Ge，故與如碳活性物質之電位低的負極活性物質共用時，容易產生還原分解。相對於此，第一實施樣態中，由於不含容易使上述結晶相還原之金屬元素，故耐還原性提高。

[0024] 此處，專利文獻 1~3 所記載之硫化物固體電解質材料為具有 Li 離子傳導性高之結晶構造。將具有該

結晶構造之結晶相設為結晶相 A'。結晶相 A'通常於  $2\theta=17.38^\circ$ 、 $20.18^\circ$ 、 $20.44^\circ$ 、 $23.56^\circ$ 、 $23.96^\circ$ 、 $24.93^\circ$ 、 $26.96^\circ$ 、 $29.07^\circ$ 、 $29.58^\circ$ 、 $31.71^\circ$ 、 $32.66^\circ$ 、 $33.39^\circ$ 之位置具有波峰。又，該等波峰位置根據材料組成而結晶晶格有若干變化，會有在 $\pm 0.50^\circ$ 之範圍前後之情況。

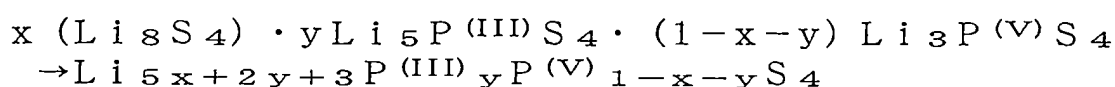
[0025] 第一實施樣態之硫化物固體電解質材料具有與結晶相 A'相同之結晶相 A。結晶相 A 通常在  $2\theta=12.28^\circ$ 、 $14.33^\circ$ 、 $20.40^\circ$ 、 $24.01^\circ$ 、 $27.01^\circ$ 、 $29.22^\circ$ 、 $29.86^\circ$ 、 $31.27^\circ$ 、 $33.81^\circ$ 之位置具有波峰。又，該等波峰位置亦有在 $\pm 1.00^\circ$ 之範圍前後之可能性，較佳為 $\pm 0.50^\circ$ 之範圍。又，結晶相 A 及結晶相 A'之波峰位置之傾向雖一致，但亦見到若干差異。其理由係認為 P 元素之離子半徑比 Ge 元素之離子半徑小，因其影響而使晶格常數變小所致。又，專利文獻 1~3 所記載之硫化物固體電解質材料中之結晶相 A'係藉由於結晶構造之空間部傳導金屬離子（Li 離子）而發揮高的離子傳導性。第一實施樣態之硫化物固體電解質材料中之結晶相 A 亦具有與結晶相 A'相同之結晶構造，故發揮高的離子傳導性。

[0026] 此外，專利文獻 1~3 所記載之 LiGePS 系之硫化物固體電解質材料在  $2\theta=27.33^\circ$ 附近具有波峰。具有該波峰之結晶相 B'為離子傳導性低於上述結晶相 A'之結晶相。又，結晶相 B'通常認為在  $2\theta=17.46^\circ$ 、 $18.12^\circ$ 、 $19.99^\circ$ 、 $22.73^\circ$ 、 $25.72^\circ$ 、 $27.33^\circ$ 、 $29.16^\circ$ 、 $29.78^\circ$ 具有波峰。又，該等波峰位置亦有在 $\pm 0.50^\circ$ 之範圍前後之情況。

[0027] 第一實施樣態之硫化物固體電解質材料存在具有與結晶相 B' 同樣之結晶相 B 之可能性。結晶相 B 認為相對於結晶相 B' 之上述波峰位置，落在  $\pm 1.0^\circ$  之範圍。又，結晶相 A、B 雖均為顯示離子傳導性之結晶相，但其離子傳導性有差異，結晶相 B 相較於結晶相 A，認為離子傳導性較低。因此，較佳減少結晶相 B 之比例。第一實施樣態中，將  $2\theta = 29.86^\circ$  附近之波峰繞射強度設為  $I_A$ ，將  $2\theta = 27.33^\circ$  附近之波峰之繞射強度設為  $I_B$  時， $I_B/I_A$  之值為例如未達 0.50，較佳為 0.45 以下，更佳為 0.25 以下，又更佳為 0.15 以下，特佳為 0.07 以下。又， $I_B/I_A$  之值較佳為 0。換言之，第一實施樣態之硫化物固體電解質材料較佳在  $2\theta = 27.33^\circ$  附近不具有波峰。

[0028] 第一實施樣態之硫化物固體電解質材料通常具有  $\text{Li}_{2y+3}\text{PS}_4$  ( $0.1 \leq y \leq 0.175$ ) 之組成。該組成相當於  $\text{Li}_{5x+2y+3}\text{P}_{1-x}\text{S}_4$  中之  $x=0$  之組成。該組成更嚴格而言，亦可表示為  $\text{Li}_{5x+2y+3}\text{P}^{(\text{III})}_y\text{P}^{(\text{V})}_{1-x-y}\text{S}_4$ 。P<sup>(III)</sup> 及 P<sup>(V)</sup> 分別為三價及五價之磷。又，上述組成為偏離  $\text{Li}_2\text{S}$  及  $\text{P}_2\text{S}_5$  之連結線 (tie line) 之組成，例如為使用  $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$  及 P 時所得之組成。且，上述組成係假設  $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_5\text{PS}_4$  (使用三價磷之原 (ortho) 組成)、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$  (使用五價磷之原組成) 之擬三成分系而決定者。

亦即



[0029] 上述組成中之  $x$  通常為 0。且，上述組成中之

y 通常滿足  $0.1 \leq y$ 。另一方面，上述組成中之 y 通常滿足  $y \leq 0.175$ 。

[0030] 第一實施樣態之硫化物固體電解質材料通常為具有結晶性之硫化物固體電解質材料。且，第一實施樣態之硫化物固體電解質材料較佳為離子傳導性高者，且在  $25^\circ\text{C}$  下之硫化物固體電解質材料之離子傳導性較佳為  $6.0 \times 10^{-4} \text{S/cm}$  以上，更佳為  $1.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$  以上。又，第一實施樣態之硫化物固體電解質材料之形狀並未特別限制，但可列舉為例如粉末狀。另外，粉末狀之硫化物固體電解質材料之平均粒徑較佳為例如  $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$  之範圍內。

[0031] 第一實施樣態之硫化物固體電解質材料由於係具有良好離子傳導性者，故可使用於需要離子傳導性之任意用途中。其中，第一實施樣態之硫化物固體電解質材料較佳為使用於電池者。其理由係因大為有助於電池之高輸出化之故。此外，針對第一實施樣態之硫化物固體電解質材料之製造方法，在後述之「C. 硫化物固體電解質材料之製造方法」中詳細說明。又，第一實施樣態之硫化物固體電解質材料亦可為兼具後述之第二實施樣態之特徵者。

[0032]

## 2. 第二實施樣態

接著，針對本發明之硫化物固體電解質材料之第二實施樣態加以說明。

圖 1 為說明第二實施樣態之硫化物固體電解質材料之

結晶構造之一例之立體圖。圖 1 所示之結晶構造中，八面體 O 為具有 Li 作為中心元素，且八面體之頂點具有 6 個 S 之  $\text{LiS}_6$  八面體。四面體  $T_1$  為具有 P 作為中心元素，且四面體之頂點具有 4 個 S 之  $\text{PS}_4$  四面體。四面體  $T_2$  為具有 P 作為中心元素，且四面體之頂點具有 4 個 S 之  $\text{PS}_4$  四面體。第二實施樣態中，四面體  $T_1$  與八面體 O 共有稜邊，且四面體  $T_2$  與八面體 O 共有頂點。

[0033] 依據第二實施樣態，由於八面體 O、四面體  $T_1$  及四面體  $T_2$  具有特定的結晶構造（三次元構造），故可成為離子傳導性良好之硫化物固體電解質材料。再者，上述結晶構造由於由 Li、P 及 S 構成，故相較於例如含有 Ge、Si、Sn 等金屬元素之情況，可成為耐還原性良好之硫化物固體電解質材料。

[0034] 第二實施樣態之硫化物固體電解質材料只要為具有上述結晶構造者即無特別限制。且，第二實施樣態之硫化物固體電解質材料較佳含有上述結晶構造作為主體。所謂「含有上述結晶構造作為主體」係指相對於硫化物固體電解質材料中所含之全部結晶相，上述結晶構造之比例為最大。上述結晶構造之比例為例如 50wt% 以上，較佳為 70wt% 以上，更佳為 90wt% 以上。又，上述結晶構造之比例可藉由例如放射光 XRD 而測定。尤其，第二實施樣態之硫化物固體電解質材料較佳為上述結晶構造之單相材料。其係因可進一步提高離子傳導性之故。且，第二實施樣態之硫化物固體電解質材料亦可為兼具上述第一實施

樣態之特徵者。

[0035]

## B. 電池

接著，針對本發明之電池加以說明。

圖 2 為顯示本發明之一例之概略剖面圖。圖 2 中之電池 10 為具有含有正極活性物質之正極活性物質層 1、含有負極活性物質之負極活性物質層 2、在正極活性物質層 1 及負極活性物質層 2 之間形成之電解質層 3、進行正極活性物質層 1 之集電之正極集電體 4、進行負極活性物質層 2 之集電之負極集電體 5、收納該等構件之電池外殼 6 者。本發明之較大特徵為正極活性物質層 1、負極活性物質層 2 及電解質層 3 之至少一者含有如上述「A. 硫化物固體電解質材料」所記載之硫化物固體電解質材料。

[0036] 依據本發明，藉由使用上述硫化物固體電解質材料，可成為高輸出且耐還原性高之電池。

以下，針對本發明之電池之各構成加以說明。

[0037]

### 1. 負極活性物質層

本發明中之負極活性物質層為至少含有負極活性物質之層，亦可視需要含有固體電解質材料、導電化材及黏著材之至少一種。尤其，本發明中，負極活性物質層含有固體電解質材料，其固體電解質材料較佳為上述硫化物固體電解質材料。其理由為上述硫化物固體電解質材料之耐還原性高。負極活性物質層中所含之上述硫化物固體電解質

材料之比例雖隨著電池之種類而異，但為例如 0.1 體積%~80 體積%之範圍內，其中以 1 體積%~60 體積%之範圍內較佳，尤其以 10 體積%~50 體積%之範圍內較佳。又，負極活性物質可列舉為例如金屬活性物質及碳活性物質。金屬活性物質可列舉為例如 In、Al、Si 及 Sn 等。另一方面，碳活性物質可藉列舉例如介相碳微球（MesoCarbon MicroBeads）（MCMB）、高配向性石墨（HOPG）、硬質碳、軟質碳等。

[0038] 負極活性物質層亦可進一步含有導電化材。藉由添加導電化材，可提高負極活性物質層之導電性。導電化材可列舉為例如乙炔黑、科琴黑、碳纖維等。且，負極活性物質層亦可含有黏著材。黏著材之種類可列舉為例如聚偏二氟乙烯（PVDF）等含氟之黏著材等。此外，負極活性物質層之厚度較佳為例如  $0.1\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$  之範圍內。

[0039]

## 2. 電解質層

本發明中之電解質層為在正極活性物質層及負極活性物質層之間形成之層。電解質層只要係可進行離子傳導之層即無特別限制，但較佳為由固體電解質材料構成之固體電解質層。其係因為相較於使用電解液之電池，可獲得安全性較高之電池之故。此外，本發明中，固體電解質層較佳含有上述硫化物固體電解質材料。固體電解質層中所含之上述硫化物固體電解質材料之比例為例如 10 體積

%~100 體積%之範圍內，其中以 50 體積%~100 體積%之範圍內較佳。固體電解質層之厚度為例如  $0.1\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$  之範圍內，其中以  $0.1\mu\text{m}$ ~ $300\mu\text{m}$  之範圍內較佳。又，固體電解質之形成方法可列舉為例如使固體電解質材料壓縮成形之方法。

[0040] 又，本發明中之電解質層亦可為由電解液構成之層。使用電解液時，相較於使用固體電解質層之情況需要更擔心安全性，但可獲得更高輸出之電池。又，該情況下，通常正極活性物質層及負極活性物質層之至少一者含有上述硫化物固體電解質材料。電解液通常含有鋰鹽及有機溶劑（非水溶劑）。鋰鹽可列舉為例如  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$  等無機鋰鹽，及  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  等有機鋰鹽等。上述有機溶劑可列舉為例如碳酸伸乙酯（EC）、碳酸伸丙酯（PC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸乙基甲酯（EMC）、碳酸伸丁酯（BC）等。

[0041]

### 3. 正極活性物質層

本發明中之正極活性物質層為至少含有正極活性物質之層，亦可視需要含有固體電解質材料、導電化材及黏著材之至少一者。尤其，本發明中之正極活性物質層含有固體電解質材料，其固體電解質材料較佳為上述硫化物固體電解質材料。正極活性物質層中所含之上述硫化物固體電

解質材料之比例雖隨著電池之種類而異，但可為例如 0.1 體積%~80 體積%之範圍內，其中以 1 體積%~60 體積%之範圍內，尤其以 10 體積%~50 體積%之範圍內較佳。又，正極活性物質可列舉為例如  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiVO}_2$ 、 $\text{LiCrO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  等。又，正極活性物質層所用之導電化材及黏著材與上述負極活性物質層中之情況相同。且，正極活性物質層之厚度較佳為例如  $0.1\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$  之範圍內。

[0042]

#### 4. 其他構成

本發明之電池係至少具有上述負極活性物質層、電解質層及正極活性物質層者。更通常為具有進行正極活性物質層之集電之正極集電體、及進行負極活性物質層之集電之負極集電體。正極集電體之材料可列舉為例如 SUS、鋁、鎳、鐵、鈦及碳等。另一方面，負極集電體之材料可列舉為例如 SUS、銅、鎳及碳等。又，正極集電體及負極集電體之厚度或形狀等較佳依據電池之用途等適當選擇。又，本發明所用之電池外殼可使用一般電池之電池外殼。電池外殼可列舉為例如 SUS 製之電池外殼。

[0043]

#### 5. 電池

本發明之電池可為一次電池，亦可為蓄電池，其中以蓄電池較佳。其係因可重複充放電，而有用於作為例如車

載用電池之故。本發明之電池形狀可列舉為例如硬幣型、層合型、圓筒型及方形等。又，本發明之電池之製造方法只要是可獲得上述電池之方法即無特別限制，可使用與一般電池之製造方法相同之方法。例如，本發明之電池為全固體電池時，其製造方法之一例為藉由依序壓製構成正極活性物質層之材料、構成固體電解質層之材料、及構成負極活性物質層之材料，而製作發電要素，且將該發電要素收納於電池外殼之內部，且鉚合電池外殼之方法等。

[0044]

#### C. 硫化物固體電解質材料之製造方法

以下對本發明之硫化物固體電解質材料之製造方法加以說明。

圖 3 為例示本發明之硫化物固體電解質材料之製造方法之一例之說明圖。圖 3 中之硫化物固體電解質材料之製造方法係首先混合  $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{P}$ ，而製作原料組成物。此時，為防止因空氣中之水分使原料組成物劣化，較佳在惰性氣體氛圍下製作原料組成物。接著，使用原料組成物藉由機械研磨法，獲得不具有  $\text{Li}_2\text{S}$  之離子傳導性材料。接著，藉由加熱離子傳導性材料，提高結晶性，獲得硫化物固體電解質材料。

[0045] 依據本發明，以機械研磨法合成不具有  $\text{Li}_2\text{S}$  之離子傳導性材料，隨後，藉由進行加熱步驟，可獲得具備在  $2\theta=29.86^\circ$  附近具有波峰之結晶相之硫化物固體電解質材料。據此，可獲得離子傳導性良好之硫化物固體電解

質材料。另外，硫化物固體電解質材料由於通常由 Li、P 及 S 構成，故可獲得耐還原性良好之硫化物固體電解質材料。

以下，針對本發明之硫化物固體電解質材料之製造方法中之每步驟加以說明。

[0046]

#### 1. 離子傳導性材料合成步驟

首先，針對本發明之離子傳性材料合成步驟加以說明。本發明之離子傳導性材料合成步驟係使用含有上述硫化物固體電解質材料之構成成分之原料組成物，利用機械研磨法，合成不具有  $\text{Li}_2\text{S}$  之離子傳導性材料之步驟。

[0047] 本發明之原料組成物含有 Li 元素、P 元素及 S 元素。含有 Li 元素之化合物可列舉為例如 Li 之硫化物。Li 之硫化物具體可列舉為  $\text{Li}_2\text{S}$ 。又，含有 P 元素之化合物可列舉為例如 P 之單質、P 之硫化物等。P 之硫化物具體可列舉為  $\text{P}_2\text{S}_5$  等。含有 S 元素之化合物並無特別限制，可為單質，亦可為硫化物、硫化物可列舉為含有上述元素之硫化物。

[0048] 機械研磨係一邊對試料賦予機械能，同時粉碎之方法。本發明中，藉由對原料組成物賦予機械能，而合成非晶質化之離子傳導性材料。該機械研磨列舉為例如振動研磨、球磨、微粉碎機、機械融合 (mechano-fusion)、盤式研磨等，其中以球磨及振動研磨較佳。

[0049] 又，本發明中合成不具有  $\text{Li}_2\text{S}$  之離子傳導性

材料。所謂「不具有  $\text{Li}_2\text{S}$ 」係指在可獲得結晶相 A（ $2\theta=29.86^\circ$ 附近具有波峰之結晶相）之程度下不具有  $\text{Li}_2\text{S}$ 。具體而言，在後述條件下之 XRD 測定中，源自  $\text{Li}_2\text{S}$  之波峰（ $2\theta=26.6^\circ$ 附近之波峰）之強度  $I_1$  為 110cps 以下，或完全未觀察到該波峰。又，亦可代替強度  $I_1$  而以後述之強度  $I_2$  規定。強度  $I_1$  及強度  $I_2$  較小較佳。又，本發明中，藉由儘可能地減少離子傳導性材料中所含之  $\text{Li}_2\text{S}$ ，而成為容易產生結晶相 A 之環境。殘留  $\text{Li}_2\text{S}$  時，由於  $\text{Li}_2\text{S}$  結晶安定，故認為在隨後之熱處理中不會反應。結果，有全體組成偏離而未獲得結晶相 A 之可能性。相對於此，推測可藉由儘可能減少離子傳導性材料中所含  $\text{Li}_2\text{S}$ ，而成為容易產生結晶相 A 之環境。

[0050] 球磨之條件只要是可獲得期望之離子傳導性者即無特別限制。一般而言，轉數愈大，離子傳導性材料之生成速度愈快，處理時間愈長，自原料組成物轉化為離子傳導性材料之轉化率變高。進行行星型球磨時之轉盤轉數係在例如 200rpm~500rpm 之範圍內，其中以 250rpm~400rpm 之範圍內較佳。又，進行行星型球磨時之處理時間為例如 1 小時~100 小時之範圍內，其中以 1 小時~70 小時之範圍內較佳。

[0051] 振動研磨之條件只要是可獲得期望之離子傳導性材料者即無特別限制。振動研磨之振動振幅為例如 5mm~15mm 之範圍內，其中以 6mm~10mm 之範圍內較佳。振動研磨之振動頻率為例如 500rpm~2000rpm 之範圍

內，其中以 1000rpm~1800rpm 之範圍內較佳。振動研磨之試料填充率為例如 1 體積%~80 體積%之範圍內，其中以 5 體積%~60 體積%之範圍內，尤其以 10 體積%~50 體積%之範圍內較佳。又，振動研磨較佳使用振動子（例如氧化鋁製之振動子）。本發明中亦可組合球磨及振動研磨。

[0052]

## 2. 加熱步驟

本發明中之加熱步驟為藉由加熱上述離子傳導性材料，獲得上述硫化物固體電解質材料之步驟。

[0053] 本發明中之加熱溫度只要是可獲得結晶相 A（ $2\theta=29.86^\circ$ 附近具有波峰之結晶相）之溫度即無特別限制。具體而言，上述加熱溫度較佳為  $230^\circ\text{C}$  以上，更佳為  $240^\circ\text{C}$  以上，又更佳為  $250^\circ\text{C}$  以上。另一方面，上述加熱溫度較佳為  $300^\circ\text{C}$  以下，更佳為  $280^\circ\text{C}$  以下，又更佳為  $260^\circ\text{C}$  以下。又，加熱時間較佳以獲得期望之硫化物固體電解質材料之方式適當調整，例如較佳為 30 分鐘~10 小時之範圍內。又，本發明中之加熱基於防止氧化之觀點，較佳在惰性氣體氛圍下或真空中進行。又，關於本發明所得之硫化物固體電解質材料由於與上述「A. 硫化物固體電解質材料」所記載之內容相同，故此處省略記載。

[0054] 又，本發明並不限於上述實施形態。上述實施形態為例示，凡具有與本發明之申請專利範圍所記載之技術想法實質上相同之構成，且發揮同樣作用效果者，任

一種均包含於本發明之技術範圍。

[實施例]

[0055] 以下列示實施例更具體說明本發明。

[0056]

[實施例 1-1]

使用硫化鋰 ( $\text{Li}_2\text{S}$ , 日本化學工業公司製)、五硫化二磷 ( $\text{P}_2\text{S}_5$ , Aldrich 公司製) 與紅磷 (P, 高純度化學研究所製) 作為起始原料。在氬氣氛圍下之手套箱內以表 1 所示之重量比例混合該等粉末, 獲得原料組成物。接著, 將原料組成物 1g 與氧化鋯球 ( $10\text{mm } \phi$ , 10 個) 一起放入氧化鋯製之缸 (45ml) 中, 將該缸完全密閉 (氬氣氛圍)。將該缸安裝於行星型球磨機 (FRISCH 製 P7) 中, 以轉盤轉數 370rpm, 進行 40 小時之機械研磨。接著, 打開缸, 回收附著於壁面之試料, 使用振動研磨 (CMT 公司製) 粉碎 2 小時後, 再放回缸中 (均勻化處理)。機械研磨及均勻化處理合計重複 3 次。藉此獲得非晶質化之離子傳導性材料。

[0057] 將所得離子傳導性材料真空封入經碳塗覆之石英管中。真空封入之石英管之壓力約為 30Pa。接著, 將石英管設置於燒成爐中, 花費 6 小時自室溫升溫至  $260^\circ\text{C}$ , 且於  $260^\circ\text{C}$  維持 4 小時, 隨後緩慢冷卻至室溫。藉此, 獲得具有  $\text{Li}_{3.2}\text{PS}_4$  之組成之硫化物固體電解質材料。該組成相當於  $\text{Li}_{5x+2y+3}\text{P}_{1-x}\text{S}_4$  中之  $x=0$ 、 $y=0.1$ 。

[0058]

[實施例 1-2~1-4]

除了將加熱溫度變更為 230°C、250°C、300°C 以外，餘與實施例 1-1 同樣，獲得硫化物固體電解質材料。

[0059]

[比較例 1]

除了將機械研磨及均勻化處理之次數變更為 2 次（80 小時）以外，餘與實施例 1-1 同樣，獲得硫化物固體電解質材料。

[0060]

[實施例 2-1]

除了將起始原料之比例變更為表 1 所示之重量比例以外，餘與實施例 1-1 同樣，獲得硫化物固體電解質材料。所得硫化物固體電解質材料之組成為  $\text{Li}_{3.3}\text{PS}_4$ ，相當於  $\text{Li}_{5x+2y+3}\text{P}_{1-x}\text{S}_4$  中之  $x=0$ 、 $y=0.15$ 。

[0061]

[實施例 2-2、2-3]

除了將加熱溫度變更為 230°C、300°C 以外，餘與實施例 2-1 同樣，獲得硫化物固體電解質材料。

[0062]

[實施例 3]

除了將起始原料之比例變更為表 1 所示之重量比例以外，餘與實施例 1-1 同樣，獲得硫化物固體電解質材料。所得硫化物固體電解質材料之組成為  $\text{Li}_{3.35}\text{PS}_4$ ，相當於

$\text{Li}_{5x+2y+3}\text{P}_{1-x}\text{S}_4$  中之  $x=0$ 、 $y=0.175$ 。且實施例 1-1~1-4、2-1~2-3、3 中之組成域示於圖 4。

[0063]

[比較例 2]

除了將起始原料之比例變更為表 1 所示之重量比例以外，餘與實施例 1-1 同樣，獲得硫化物固體電解質材料。所得硫化物固體電解質材料之組成為  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ，相當於  $\text{Li}_{5x+2y+3}\text{P}_{1-x}\text{S}_4$  中之  $x=0$ 、 $y=0$ 。

[0064]

[表1]

	實施例 1-1~1-4 比較例 1	實施例 2-1~2-3	實施例 3	比較例 2
組成	$\text{Li}_{3.2}\text{PS}_4$	$\text{Li}_{3.3}\text{PS}_4$	$\text{Li}_{3.35}\text{PS}_4$	$\text{Li}_3\text{PS}_4$
x	0	0	0	0
y	0.1	0.15	0.175	0
$\text{Li}_2\text{S}$	0.4058	0.4161	0.4217	0.3828
$\text{P}_2\text{S}_5$	0.5872	0.5737	0.5663	0.6172
P	0.0070	0.0102	0.0119	0

[參考例]

使用硫化鋰 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ，日本化學工業公司製)、五硫化二磷 ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ，Aldrich 公司製) 與硫化鍺 ( $\text{GeS}_2$ ，高純度化學公司製) 作為起始原料。在氫氣氛圍下之手套箱內以  $\text{Li}_2\text{S}$  為 0.390529g、 $\text{P}_2\text{S}_5$  為 0.366564g、 $\text{GeS}_2$  為 0.242907g 之比例混合該等粉末，獲得原料組成物。接著，將原料組成物 1g 與氧化鋯球 (10mm  $\phi$ ，10 個) 一起放入氧化鋯

$2\theta=17.38^\circ$ 、 $20.18^\circ$ 、 $20.44^\circ$ 、 $23.56^\circ$ 、 $23.96^\circ$ 、 $24.93^\circ$ 、 $26.96^\circ$ 、 $29.07^\circ$ 、 $29.58^\circ$ 、 $31.71^\circ$ 、 $32.66^\circ$ 、 $33.39^\circ$ 之位置具有波峰。

[0070] 接著，對實施例 1-1 及比較例 1 所得之硫化物固體電解質材料進行 XRD 測定之結果示於圖 6。如圖 6 所示，比較例 1 未確認到結晶相 A 之波峰。因此，對實施例 1-1 及比較例 1 中之加熱處理前之樣品（非晶質化離子傳導性材料）進行 XRD 測定。其結果示於圖 7。如圖 7（a）所示，比較例 1 觀察到源自  $\text{Li}_2\text{S}$  之波峰（ $2\theta=26.6^\circ$  附近之波峰）。該波峰之強度  $I_1$  約為 145cps。又，距該波峰底部之強度  $I_2$  約為 90cps。另一方面，如圖 7（b）所示，實施例 1-1 中幾乎未觀察到源自  $\text{Li}_2\text{S}$  之波峰（ $2\theta=26.6^\circ$  附近之波峰）。該波峰之強度  $I_1$  約為 110cps。又，距該波峰之底部之強度  $I_2$  約為 60cps。

[0071] 接著，對實施例 1-1、2-1、3 及比較例 2 所得之硫化物固體電解質材料進行 XRD 測定之結果示於圖 8。如圖 8 所示，實施例 1-1、2-1、3 雖獲得結晶相 A，但比較例 2 未獲得結晶相 A。又，如圖 9 所示，實施例 1-1、2-1、3 顯示較比較例 2 高之 Li 離子傳導性。且，尤其實施例 1-1 獲得  $1\times 10^{-3}\text{S/cm}$  以上之極高 Li 離子傳導度。

[0072] 接著，對實施例 1-1~1-4、2-1~2-3 所得之硫化物固體電解質材料進行 XRD 測定之結果示於圖 10、11。如圖 10、圖 11 所示，任一實施例均獲得結晶相 A。且，如圖 12 所示，加熱溫度為  $250^\circ\text{C}$  ~  $260^\circ\text{C}$  之範圍內

時，獲得特別高的 Li 離子傳導度。推測係因加熱溫度太低時，結晶性變低，使 Li 離子傳導性下降，加熱溫度太高時，因析出其他結晶相，使 Li 離子傳導性下降。

[0073] 另外，使用實施例 1-1 及參考例所得之硫化物固體電解質材料，進行循環伏安法（cyclic voltammetry）測定。具體而言，製作 Li/硫化物固體電解質材料/Au 之樣品，在掃描速度 1mV/sec 下測定。其結果示於圖 13。如圖 13 所示，實施例 1-1 相較於參考例，在 0V 附近之電流變化少，確認耐還原性較高。

[0074] 又，使用實施例 1-1 及參考例所得之硫化物固體電解質材料，製作評價用電池，進行充放電試驗。評價用電池之構成為 Li/硫化物固體電解質材料/LiCoO<sub>2</sub>，且在 1/20C（=7.25mA/g）進行充放電。其結果示於圖 14。如圖 14 所示，實施例 1-1 相較於參考例，實現高電容化，循環特性亦優異。因此，實施例 1-1 所得之硫化物固體電解質材料相對於 Li 金屬為安定，亦即，確認耐還原性高。

### 【符號說明】

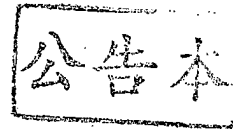
[0075]

- 1：正極活性物質層
- 2：負極活性物質層
- 3：電解質層
- 4：正極集電體

5 : 負極集電體

6 : 電池外殼

10 : 電池



## 發明摘要

※申請案號：104119594

※申請日：104年06月17日

※IPC分類：

H01M 48 (2010.01)  
C01F 15/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

硫化物固體電解質材料、電池及硫化物固體電解質材料之製造方法

Sulfide solid electrolyte material, battery, and producing method of sulfide solid electrolyte material

【中文】

本發明之課題係提供一種離子傳導性及耐還原性良好之硫化物固體電解質材料。

本發明藉由提供一種硫化物固體電解質材料而解決上述課題，該硫化物固體電解質材料之特徵，係使用 CuK $\alpha$  線之 X 射線繞射測定中之  $2\theta=29.86^{\circ}\pm 1.00^{\circ}$  之位置具有波峰，且具有  $\text{Li}_{2y+3}\text{PS}_4$  ( $0.1 \leq y \leq 0.175$ ) 之組成。

【英文】

An object of the present invention is to provide a sulfide solid electrolyte material having satisfactory reduction-resistance and ion conductivity.

The object is attained by providing a sulfide solid electrolyte material having a peak at the position of  $2\theta = 29.86^{\circ} \pm 1.00^{\circ}$  measured by X-ray diffractometry using CuK $\alpha$  ray and having a composition of  $\text{Li}_{2y+3}\text{PS}_4$  ( $0.1 \leq y \leq 0.175$ ).

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(9)圖。

【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

繞射測定中具有特定波峰之硫化物固體電解質材料具有良好的離子傳導性。另一方面，專利文獻 1~3 所記載之硫化物固體電解質材料（尤其 LiGePS）具有耐還原性低的問題。

[0007] 本發明係鑑於上述問題點而完成者，其主要目的係提供一種離子傳導性及耐還原性良好之硫化物固體電解質材料。

[用以解決課題之手段]

[0008] 為解決上述課題，本發明提供一種硫化物固體電解質材料，其特徵為於使用 CuK $\alpha$  線之 X 射線繞射測定中之  $2\theta=29.86^\circ \pm 1.00^\circ$  之位置具有波峰，且具有 Li<sub>2y+3</sub>PS<sub>4</sub> ( $0.1 \leq y \leq 0.175$ ) 之組成。

[0009] 依據本發明，由於具備在  $2\theta=29.86^\circ$  附近具有波峰之結晶相，故可成為離子傳導性良好之硫化物固體電解質材料。此外，由於上述結晶相通常由 Li、P 及 S 構成，故相較於含有例如 Ge、Si、Sn 等之金屬元素之情況，可成為耐還原性良好之硫化物固體電解質材料。

[0010] 上述發明中，較佳於在  $2\theta=24.01^\circ \pm 1.00^\circ$  之位置進一步具有波峰。

[0011] 又，本發明提供一種硫化物固體電解質材料，其特徵為含有結晶構造，且具有 Li<sub>2y+3</sub>PS<sub>4</sub> ( $0.1 \leq y \leq 0.175$ ) 之組成，該結晶構造具有由 Li 元素及 S 元素構成之八面體 O、由 P 元素及 S 元素構成之四面體

$T_1$ 、與由 P 元素及 S 元素構成之四面體  $T_2$ ，且上述四面體  $T_1$  及上述八面體 O 共有稜邊，上述四面體  $T_2$  及上述八面體 O 共有頂點。

[0012] 依據本發明，由於八面體 O、四面體  $T_1$  及四面體  $T_2$  具有特定之結晶構造（三次元構造），故可成為離子傳導性良好之硫化物固體電解質材料。再者，上述結晶構造由於由 Li、P 及 S 構成，故相較於例如含有 Ge、Si、Sn 等金屬元素之情況，可成為耐還原性良好之硫化物固體電解質材料。

[0013] 此外，本發明提供一種電池，其係含有：含有正極活性物質之正極活性物質層、含有負極活性物質之負極活性物質層、與在上述正極活性物質層及上述負極活性物質層之間形成之電解質層之電池，其特徵為上述正極活性物質層、上述負極活性物質層及上述電解質層之至少一者含有如上述之硫化物固體電解質材料。

[0014] 依據本發明，藉由使用上述硫化物固體電解質材料，可成為高輸出且耐還原性高之電池。

[0015] 又，本發明係提供一種硫化物固體電解質材料之製造方法，其係如上述之硫化物固體電解質材料之製造方法，其特徵為具有下列步驟：使用含有上述硫化物固體電解質材料之構成成分之原料組成物，利用機械研磨法，合成不具有  $Li_2S$  之離子傳導性材料之離子傳導性材料合成步驟，與藉由加熱上述離子傳導性材料，得到上述硫化物固體電解質材料之加熱步驟。

製之缸（45ml）中，將該缸完全密閉（氬氣氛圍）。將該缸安裝於行星型球磨機（FRISCH 製 P7）中，以轉盤轉數 370rpm，進行 40 小時之機械研磨。藉此，獲得非晶質化之離子傳導性材料。

[0066] 接著，將所得離子傳導性材料之粉末真空封入經碳塗覆之石英管中。真空封入之石英管之壓力約為 30Pa。接著，將石英管設置於燒成爐中，花費 6 小時自室溫升溫至 550°C，且在 550°C 維持 8 小時，隨後緩慢冷卻至室溫。藉此，獲得具有  $\text{Li}_{3.35}\text{Ge}_{0.35}\text{P}_{0.65}\text{S}_4$  之組成之硫化物固體電解質材料。

[0067]

[X 射線繞射測定]

X 射線繞射測定（XRD）係對試料粉末，在惰性氛圍下，於使用  $\text{CuK}\alpha$  線之條件下進行。測定條件如下。

〈測定條件〉

- 測定裝置：RIGAKU 公司製之 XRD 裝置（Smart Lab）
- 檢測器：導體檢測器（D/teX Ultra）
- X 射線波長： $\text{CuK}\alpha$
- 測定步進： $0.01^\circ$
- 速度計數時間：5
- IS（入射縫隙）：1/3
- RS（受光縫隙）1：8mm

- RS (受光縫隙) 2 : 13mm
- 管電壓 : 45kV
- 管電流 : 200mA

[0068]

[Li 離子傳導度測定]

Li 離子傳導度係如下求得。首先，秤量 200mg 之硫化物固體電解質材料，放入陶瓷製之圓筒中，以 4 噸/cm<sup>2</sup> 之壓力壓製。以 SUS 製之銷夾住所得顆粒之兩端，且螺栓鎖緊對顆粒施加拘束壓，獲得評價用胞 (cell)。將評價用胞保持在 25°C 之狀態下，以交流阻抗法算出 Li 離子傳導度。測定係使用 Solartron 1260，施加電壓 5mV，測定頻率域 0.01~1MHz。

[0069]

[評價]

對實施例 1-1 及參考例所得之硫化物固體電解質材料進行 XRD 測定之結果示於圖 5。如圖 5 (a) 所示，實施例 1-1 係在  $2\theta=20.40^\circ$ 、 $24.01^\circ$ 、 $27.01^\circ$ 、 $29.22^\circ$ 、 $29.86^\circ$ 、 $31.27^\circ$ 、 $33.81^\circ$  之位置出現波峰。該等波峰為離子傳導性高的結晶相 A 之波峰。又，圖 5 (a) 中雖未圖示，但  $2\theta=12.28^\circ$ 、 $14.33^\circ$  之波峰亦為離子傳導性高之結晶相 A 之波峰。又，未確認到離子傳導性低的結晶相 B 之波峰。另一方面，圖 5 (b) 為對參考例所得之硫化物固體電解質材料進行 XRD 測定之結果，獲得與結晶相 A 大致上一致之結晶相 A' 之波峰。具體而言為在

## 申請專利範圍

1. 一種硫化物固體電解質材料，其特徵為  
於使用  $\text{CuK}\alpha$  線之 X 射線繞射測定中之  $2\theta=29.86^\circ$   
 $\pm 1.00^\circ$  之位置具有波峰，且  
具有  $\text{Li}_{2y+3}\text{PS}_4$  ( $0.1 \leq y \leq 0.175$ ) 之組成。
2. 如請求項 1 之硫化物固體電解質材料，其中在  
 $2\theta=24.01^\circ \pm 1.00^\circ$  之位置進一步具有波峰。
3. 一種硫化物固體電解質材料，其特徵為含有結晶  
構造，且具有  $\text{Li}_{2y+3}\text{PS}_4$  ( $0.1 \leq y \leq 0.175$ ) 之組成；該結  
晶構造具有由 Li 元素及 S 元素構成之八面體 O、由 P 元  
素及 S 元素構成之四面體  $T_1$ 、與由 P 元素及 S 元素構成  
之四面體  $T_2$ ，且前述四面體  $T_1$  及前述八面體 O 共有稜  
邊，前述四面體  $T_2$  及前述八面體 O 共有頂點。
4. 一種電池，其係含有：含有正極活性物質之正極  
活性物質層、含有負極活性物質之負極活性物質層、與在  
前述正極活性物質層及前述負極活性物質層之間形成之電  
解質層之電池，其特徵為  
前述正極活性物質層、前述負極活性物質層及前述電  
解質層之至少一者含有如請求項 1 至 3 中任一項之硫化物  
固體電解質材料。
5. 一種硫化物固體電解質材料之製造方法，其係如  
請求項 1 至 3 中任一項之硫化物固體電解質材料之製造方  
法，其特徵為具有下列步驟：  
使用含有前述硫化物固體電解質材料之構成成分之原

料組成物，利用機械研磨法，合成不具有  $\text{Li}_2\text{S}$  之離子傳導性材料之離子傳導性材料合成步驟，與

藉由加熱前述離子傳導性材料，得到前述硫化物固體電解質材料之加熱步驟；

前述「不具有  $\text{Li}_2\text{S}$ 」，係指以下述測定條件進行 XRD 測定時，源自  $\text{Li}_2\text{S}$  之波峰的強度  $I_1$  為 110cps 以下，或完全未觀察到該波峰；

測定裝置：RIGAKU 公司製之 XRD 裝置（Smart Lab）、

檢測器：導體檢測器（D/teX Ultra）、

X 射線波長： $\text{CuK}\alpha$ 、

測定步進： $0.01^\circ$ 、

速度計數時間：5、

IS（入射縫隙）： $1/3$ 、

RS（受光縫隙）1： $8\text{mm}$ 、

RS（受光縫隙）2： $13\text{mm}$ 、

管電壓： $45\text{kV}$ 、

管電流： $200\text{mA}$ 。

6. 如請求項 5 之硫化物固體電解質材料之製造方法，其中前述加熱步驟之加熱溫度為  $230^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  之範圍內。