



(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 I851842 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：109137198

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 27 日

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

H01M10/0562(2010.01)

H01M4/58 (2010.01)

(30)優先權：2019/10/29 日本

2019-196780

(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)；八木輝明 YAGI, TERUAKI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 2018-29058A

US 2017/0222257A1

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 20 頁

(54)名稱

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

本發明之固體電解質含有如下之化合物，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。相對於構成上述固體電解質之全部晶相，硫銀鍺礦型結構之晶相之比率為 97.0 wt% 以上。上述化合物之晶格應變未達 0.10%。上述固體電解質之鋰離子傳導率較佳為 4.0 mS/cm 以上。



公告本

I851842

【發明摘要】

【中文發明名稱】

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】

本發明之固體電解質含有如下之化合物，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。相對於構成上述固體電解質之全部晶相，硫銀鍺礦型結構之晶相之比率為97.0 wt%以上。上述化合物之晶格應變未達0.10%。上述固體電解質之鋰離子傳導率較佳為4.0 mS/cm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】

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及2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，其由組成式 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Ha}_x$ (Ha表示Cl或Br)表示，並且具有為立方晶且屬於空間群F-43m之晶體結構。專利文獻2中記載了一種硫化物固體電解質，其具有硫銀鍍礦型晶體結構，且包含 $\text{Li}_{7-x-2y}\text{PS}_{6-x-y}\text{Cl}_x$ 所表示之化合物。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻1：US2016/156064A1

專利文獻2：US2017/222257A1

【發明內容】

【0005】 對固體電解質要求之特性之一為高鋰離子傳導性。為了提高鋰離子傳導性，例如考慮於上述專利文獻1及2中記載之技術中將硫銀鍍

礦率控制為較高。然而，該等文獻中未揭示用以提高硫銀鍺礦率之具體方法。又，該等文獻中亦未特別提及用以提高鋰離子傳導性之其他因素。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，

相對於構成上述固體電解質之全部晶相，具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相之比率為97 wt%以上，

上述化合物之晶格應變未達0.10%。

【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。該化合物包含具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相。又，該化合物於室溫(25℃)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係包含具有硫銀鍺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「包含具有硫銀鍺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鍺礦型晶體結構之晶相即可，亦可包含與該具有硫銀鍺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。

【0009】 所謂具有硫銀鍺礦型結構之晶相，意指具有來自化學式：

Ag₈GeS₆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。

【0010】 關於本發明之固體電解質中是否含有具有硫銀鍺礦型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CuK α 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 $2\theta = 54.26^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $58.35^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $60.72^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $61.50^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $70.46^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $72.61^\circ \pm 1.00^\circ$ 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。

【0011】 於本發明之固體電解質中，構成化合物A之硫銀鍺礦型晶體結構之晶相較佳為相對於全部晶相構成主相。主相係指本發明之固體電解質之全部晶相中以莫耳數為基準之存在比率最高之晶相。本發明之固體電解質可僅由具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相構成，或者，亦可於無損本發明之效果之範圍內進而含有與具有硫銀鍺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，例如可例舉鹵化鋰或Li₃PS₄。

【0012】 如上所述，本發明之固體電解質含有化合物A且該化合物A包含具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相，該固體電解質視情況進而含有與具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相不同相之物質。並且，本發明之固體電解質之特徵之一在於該固體電解質中之硫銀鍺礦率得到控制。硫銀鍺礦率係指硫銀鍺礦型結構之晶相相對於構成本發明之固體電解質之全部晶相的質

量比率(wt%)。又，本發明之固體電解質之另一特徵在於該固體電解質中所含之化合物A之晶格應變得到控制。

【0013】 詳細而言，本發明之固體電解質中，硫銀鍺礦率被控制為較高值，且化合物A之晶格應變被控制為較小值。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包含化合物A。認為於包含化合物A之固體電解質中，具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相之存在比率越高，則固體電解質之鋰離子傳導性越高。然而，迄今為止，尚無法將固體電解質中之硫銀鍺礦率控制為較高值。對此，本發明人發現：藉由利用下述方法製造固體電解質，可將該固體電解質之硫銀鍺礦率控制為較高值。進而，本發明人還發現：藉由不僅使固體電解質之硫銀鍺礦率提高，而且亦將化合物A之晶格應變控制為較小值，可進一步提高固體電解質之鋰離子傳導性。晶格應變較小意指：於化合物A之晶體結構中，原子存在於適當之位置。認為由此鋰離子容易於化合物A中順利地傳導，從而固體電解質之鋰離子傳導性提高。

【0015】 就使上述有利效果更加顯著之觀點而言，較佳為將具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相相對於構成固體電解質之全部晶相的比率(以下，有時簡稱為「硫銀鍺礦率」)設為例如97.0 wt%以上，更佳為設為97.2 wt%以上，進而較佳為設為97.4 wt%以上。硫銀鍺礦率越高越佳，理想為100 wt%。以目前之技術水準所能達到之硫銀鍺礦率之上限值為98.6 wt%左右，若硫銀鍺礦率高到該程度，則固體電解質之鋰離子傳導性變得足夠高。

【0016】 就與上述相同之觀點而言，於本發明之固體電解質中，較

佳為將該固體電解質中所含之化合物A之晶格應變設為未達0.10%，更佳為設為0.09%以下，進而較佳為設為0.08%以下。就提高固體電解質之鋰離子傳導性之觀點而言，化合物A之晶格應變越小越佳。以目前之技術水準所能達到之晶格應變之下限值為0.04%左右。藉由進一步降低化合物A之晶格應變，可充分提高固體電解質之鋰離子傳導性。

【0017】 本發明中之硫銀鍍礦率之具體測定方法將於下述實施例中進行詳述。又，本發明之固體電解質中所含之化合物A之晶格應變可藉由X射線繞射測定求出。具體方法將於下述實施例中進行詳述。

【0018】 本發明之固體電解質藉由對該固體電解質之硫銀鍍礦率及化合物A之晶格應變進行控制，而使室溫(25℃)下之鋰離子傳導率表現為較佳為4.0 mS/cm以上、更佳為4.5 mS/cm以上、進而較佳為4.8 mS/cm以上、進而更佳為6.0 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。

【0019】 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。 X^1 及 X^2 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 X^1 與 X^2 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。 X^1 、 X^2 及 X^3 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 X^1 、 X^2 及 X^3 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。

【0020】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。

【0021】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%。

【0022】於本發明之固體電解質中包含僅一種化合物A之情形時，較佳為該化合物A之晶格應變滿足上述範圍。另一方面，於本發明之固體電解質中包含兩種以上化合物A之情形時，較佳為至少一種化合物A之晶格應變滿足上述範圍，更佳為所有化合物A之晶格應變均滿足上述範圍。

【0023】就漿料製作時之黏度抑制之觀點而言，本發明之固體電解

質之BET比表面積較佳為 $12 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，進而較佳為 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。就漿料製作時之黏度抑制之觀點而言，BET比表面積越小越佳，但若過小，則有接觸點減少導致鋰離子傳導性降低之擔憂。因此，若使BET比表面積為 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特別是 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、尤其是 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ，則可充分抑制接觸點減少所導致之鋰離子傳導性降低，且亦有助於漿料製作時之黏度抑制。此種範圍之BET比表面積例如可藉由對固體電解質之粒徑進行控制而達成。BET比表面積之測定方法將於下述實施例中進行詳述。

【0024】 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 $0.8 \text{ }\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.9 \text{ }\mu\text{m}$ 以上，尤佳為 $1.0 \text{ }\mu\text{m}$ 以上。另一方面，上述體積累積粒徑 D_{50} 例如較佳為 $15.0 \text{ }\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $10.0 \text{ }\mu\text{m}$ 以下，尤佳為 $7.0 \text{ }\mu\text{m}$ 以下。藉由使本發明之固體電解質之體積累積粒徑 D_{50} 具有上述上限，而具有如下優點：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，可抑制化合物A之晶格應變過度變大。又，可抑制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。

【0025】 出於與上述 D_{50} 之關係，本發明之固體電解質之藉由雷射繞射散射式粒度分佈測定法所測得之累積體積10體積%下之體積累積粒徑 D_{10} 較佳為 $5.0 \text{ }\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $3.5 \text{ }\mu\text{m}$ 以下，尤佳為 $2.0 \text{ }\mu\text{m}$ 以下。另一方

面，上述體積累積粒徑 D_{10} 例如較佳為 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上，尤佳為 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上。

又，本發明之固體電解質之藉由雷射繞射散射式粒度分佈測定法所測得之累積體積95體積%下之體積累積粒徑 D_{95} 較佳為 $40\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $30\ \mu\text{m}$ 以下，尤佳為 $20\ \mu\text{m}$ 以下。另一方面，上述體積累積粒徑 D_{95} 例如較佳為 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $2.0\ \mu\text{m}$ 以上，尤佳為 $2.5\ \mu\text{m}$ 以上。

藉由將上述體積累積粒徑 D_{10} 及 D_{95} 設定為上述範圍，可充分降低固體電解質中所含之化合物A之晶格應變，且可進一步抑制固體電解質之粉末整體之表面積增加，從而充分提高該固體電解質之鋰離子傳導性，故較佳。

【0026】 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。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 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ 表示且具有硫銀鍺礦型結構之晶相之化合物A。作為提高硫銀鍺礦率之方法，可例舉提高燒成時原料彼此之反應性之方法作為一例。具體而言，可例舉：將成為原料之鋰源化合物、磷源化合物、硫源化合物及鹵素源化合物粉碎成期待粒徑之方法；將原料彼此均勻地混合之方法；或長時間進行燒成之方法等。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℃以上550℃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。

【0027】藉由上述方法獲得包含化合物A之固體電解質。於該時點，固體電解質中所含之化合物A之結晶性變高且晶格應變降低。然而，由於粒徑不是期待值，故而需要調整粒徑。為此，必須對固體電解質進行粉碎處理，化合物A有時會因該粉碎處理而產生晶格應變。因此，本發明人之研究結果判明：於不使晶格應變增大般之條件下對固體電解質進行粉碎處理較為有利。

【0028】粉碎處理能夠以濕式或乾式進行。為了不使晶格應變增大，較理想為降低粉碎處理時之粉碎能量。具體而言，可例舉：減少分散介質之重量及/或個數之方法、或降低周速及/或縮短處理時間之方法。不過，用以不使晶格應變增大之方法不限定於該等方法。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。

【0029】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。

【0030】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，就抑制化合物A之晶格應變增大，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，就可抑制化合物A之晶格應變增大之方面而言，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，就可抑制化合物A之晶格應變增大之方面而言，較佳為通常設定為0.5小時以上60小時以下。

【0031】 於進行濕式粉碎之情形時，就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 $0.8\ \mu\text{m}$ 以上，更佳為成為 $0.9\ \mu\text{m}$ 以上，進而較佳為成為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上之方式調整粉碎之程度，而不使晶格應變增大。

【0032】 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。

【0033】 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。

【0034】就提高鋰離子傳導性之觀點而言，較佳為將包含本發明之固體電解質之固體電解質層之空隙率設為例如50%以下，更佳為設為30%以下，進而較佳為設為20%以下。固體電解質層之空隙率例如可藉由將成為粉末狀之本發明之固體電解質製成加壓粉體時之加壓壓力進行調整。上述加壓壓力例如較佳為20 MPa以上。

空隙率例如可根據利用液相法(阿基米德法)求出之固體電解質層之真密度與視密度，利用以下所示之關係式算出。

$$\text{空隙率}(\%) = (\text{真密度} - \text{視密度}) \div \text{真密度} \times 100$$

【0035】再者，亦可將本發明之固體電解質與其他固體電解質之混合物用作固體電解質層。於將本發明之固體電解質與其他固體電解質混合時，本發明之固體電解質例如可與非晶質(玻璃)、玻璃陶瓷、晶質材料之任一者組合使用。與本發明之固體電解質混合之其他固體電解質為硫化物固體電解質時，作為該硫化物固體電解質，具體而言可例舉 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 等。又，所組合之固體電解質亦可為非硫化物，例如可為氧化物系固體電解質。

【0036】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。

【0037】 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。

【0038】 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、鈦鋁複合氧化物；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]

【0039】 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。

【0040】 [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結構之晶相及 $\text{LiCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 之組成。

【0041】 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0.2 mm之氧化鋯製珠粒)進行濕式粉碎。漿料之溶劑使用甲苯。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 μm 之篩網對乾燥後之燒成物進行篩分，獲得目標固體電解質。

【0042】 [實施例2]

於實施例1中，將燒成溫度、粉碎裝置、漿料濃度、及介質直徑變更為以下表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。

【0043】 [實施例3]

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。

【0044】 [實施例4]

於實施例1中，將燒成溫度、粉碎裝置、漿料濃度、及介質直徑變更為以下表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。

【0045】 [比較例1]

於實施例1中，將燒成溫度、漿料濃度、及介質直徑變更為以下表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。

【0046】 [比較例2]

於實施例1中，將漿料濃度、及介質直徑變更為以下表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。

【0047】 [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求出硫銀鍺礦率。又，求出 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{0.8}\text{Br}_{0.8}$ 之晶格應變。進而求出固體電解質之 D_{10} 、 D_{50} 及 D_{95} 。將該等結果示於以下表1。

【0048】 [硫銀鍺礦率之測定]

使用Rigaku股份有限公司製造之SmartLab進行測定。光學系統為集中法，於入射側使用約翰生式(Johansson-type)單色器，檢測器使用D/teX Ultra 250。入射側與受光側平行狹縫使用5 deg索勒狹縫。使用不暴露於大氣中的保持器，將掃描軸設為 $2\theta/\theta$ ，將掃描範圍設為20 deg ~ 140 deg，將步進寬度設為0.01 deg，並以最大波峰高度成為10000 Counts以上之方式設定掃描速度。

又，以同樣條件對NIST(National Institute of Standards and Technology)製造之SRM660a(化合物名： LaB_6)進行測定而作為寬度標準。

使用Rigaku股份有限公司製造之PDXL2進行解析。解析步驟如下所示。首先，進行鑑定。讀取以下記述之CIF檔案(Crystallographic Information File，晶體資訊檔案)而確定該物質。CIF檔案係自ICSD(The Inorganic Crystal Structure Database，無機晶體結構資料庫)獲取。化合物A使用ICSD集合代碼為418490之CIF檔案，關於異相，例如於鹵化鋰之情形時，使用53818之CIF檔案，利用適當之CIF檔案進行鑑定直至不存在未鑑定波峰。

繼而，藉由WPPF(whole powder pattern fitting，全譜擬合)實施強度分解。選擇寬度標準資料檔案作為寬度修正。該檔案相當於利用 LaB_6 對測定SRM660a所得之XRD資料進行鑑定，藉由與以下所示之解析方法

相同之方法進行解析並保存之檔案。自解析結果獲得定量值，算出硫銀鍍礦率。

[解析方法]

使用外部標準試樣對波峰之角度及寬度進行修正。波峰形狀之模型函數使用「分割型PearsonVII函數」。繼而，藉由「精密化參數設定」-「方法」自「基本」欄標選擇「強度分解」。又，於包含鹵化鋰作為異相之情形時，晶格常數會根據鹵化之狀態發生變化，因此調整鹵化鋰之晶格常數之初始值以使XRD資料與計算值之位置變得大致吻合。繼而實施精密化。於精密化中，調整各種參數直至充分收斂。例如，S值以1.5以下為基準。

【0049】 [晶格應變之測定]

以與[硫銀鍍礦率之測定]相同之方式進行測定及解析，自解析結果算出晶格應變。

【0050】 [D₁₀、D₅₀及D₉₅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D₁₀、D₅₀及D₉₅。再者，有機溶劑使用甲苯。

【0051】 [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BET比表面積及鋰離子傳導率。將其結果示於以下表1。

【0052】 [BET比表面積之測定]

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℃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BET(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。

【0053】 [鋰離子傳導率之測定]

於利用充分乾燥之氬氣(露點為-60℃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℃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℃、頻率0.1 Hz~1 MHz之條件下，一面以6 Ncm束縛所成形之試樣，一面藉由交流阻抗法進行測定。

【0054】 [表1]

	燒成溫度 (℃)	粉碎裝置	漿料濃度 (wt%)	介質直徑 (mm)	硫銀鍍礦率 (wt%)	晶格應變 (%)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₅ (μm)	比表面積 (m ² g ⁻¹)	鋰離子傳導率 (mS/cm)
實施例1	450	珠磨機	12	0.2	97.6	0.07	0.96	2.08	4.49	6.3	6.0
實施例2	490	球磨機	25	10	97.9	0.05	1.19	2.76	7.16	3.1	7.2
實施例3	490	珠磨機	10	0.2	97.4	0.08	0.52	1.34	6.39	7.4	4.8
實施例4	450	球磨機	25	10	98.6	0.04	1.59	6.26	17.40	2.7	6.5
比較例1	430	珠磨機	15	0.3	95.3	0.17	0.42	0.73	2.12	13.2	3.4
比較例2	450	珠磨機	15	0.3	97.2	0.18	0.38	0.65	2.39	13.5	3.7

【0055】 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]

【0056】 根據本發明，可提供一種鋰離子傳導率較高之固體電解質。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種固體電解質，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，

相對於構成上述固體電解質之全部晶相，具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相之比率為97 wt%以上，

上述化合物之晶格應變未達0.10%。

【請求項2】

如請求項1之固體電解質，其鋰離子傳導率為4.0 mS/cm以上。

【請求項3】

一種電極合劑，其含有如請求項1或2之固體電解質、及活性物質。

【請求項4】

一種固體電解質層，其含有如請求項1或2之固體電解質。

【請求項5】

一種固體電池，其含有如請求項1或2之固體電解質。