



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202450162 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 12 月 16 日

(21) 申請案號：113111193

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 26 日

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

H01M4/13 (2010.01)

C01B25/14 (2006.01)

C01B17/22 (2006.01)

(30) 優先權：2023/03/28 日本

2023-052251

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

日本

(72) 發明人：關根恭兵 SEKINE, KYOHEI (JP)；中山祐輝 NAKAYAMA, YUKI (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 29 頁

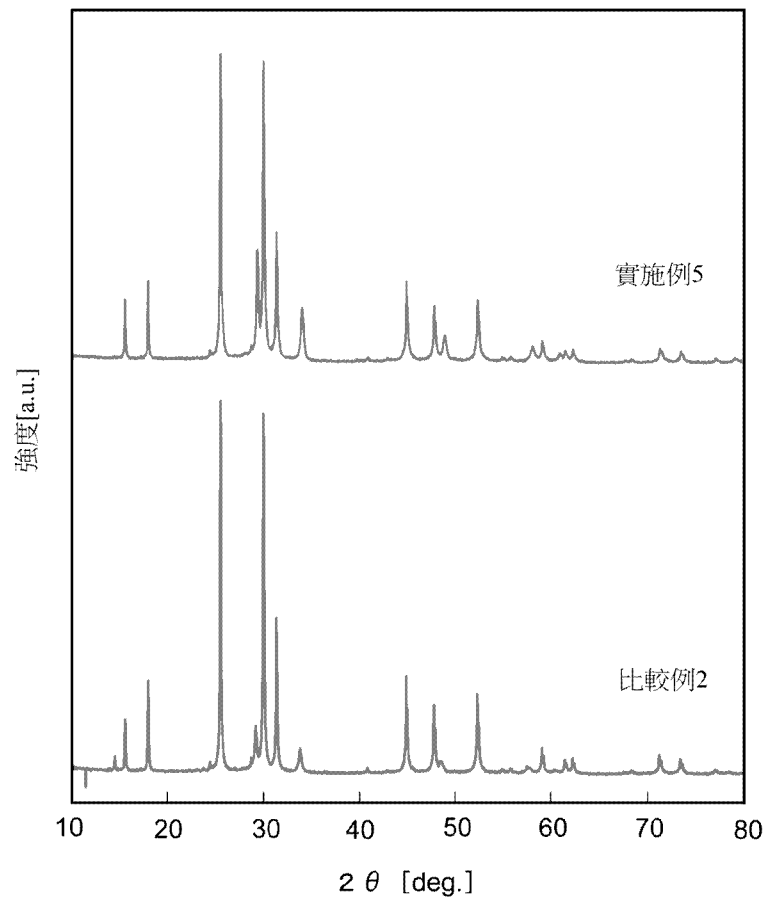
(54) 名稱

固體電解質及其製造方法

(57) 摘要

本發明之固體電解質包含鋰元素、磷元素、硫元素、鹵素元素及氮元素。較佳為鋰元素與硫元素之差相對於磷元素之莫耳比為 1.5 以上 2.2 以下。鋰元素與鹵素元素之和相對於磷元素之莫耳比為 7.1 以上 10.0 以下。亦較佳為於藉由 X 射線繞射裝置所測定之 X 射線繞射圖案中，於  $2\theta = 25.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 、 $29.8^\circ \pm 0.5^\circ$  及  $31.2^\circ \pm 1.0^\circ$  之位置具有波峰。

指定代表圖：



【圖2】

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

固體電解質及其製造方法

### 【中文】

本發明之固體電解質包含鋰元素、磷元素、硫元素、鹵素元素及氮元素。較佳為鋰元素與硫元素之差相對於磷元素之莫耳比為1.5以上2.2以下。鋰元素與鹵素元素之和相對於磷元素之莫耳比為7.1以上10.0以下。亦較佳為於藉由X射線繞射裝置所測定之X射線繞射圖案中，於 $2\theta = 25.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 、 $29.8^\circ \pm 0.5^\circ$ 及 $31.2^\circ \pm 1.0^\circ$ 之位置具有波峰。

### 【指定代表圖】

圖2

### 【代表圖之符號簡單說明】

無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

固體電解質及其製造方法

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種固體電解質及其製造方法。

## 【先前技術】

【0002】 近年來，作為用於藉由減少CO<sub>2</sub>來防止全球暖化之對策，二次電池備受關注。其中，使用以硫化鋰等作為起始原料而合成之硫化物固體電解質之全固體電池備受關注。由於使用硫化物固體電解質之全固體電池不使用可燃性之有機溶劑，故具有以下優點：可實現安全裝置之簡化，而且可使製造成本及生產性變得優異。又，此種固體電解質由於除鋰離子以外之離子種類不會在電解質內移動，故不會產生因陰離子之移動引起之副反應等，就安全性及耐久性之提昇之觀點而言亦有利。

【0003】 作為固體電解質，例如提出有一種包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素及鹵素元素之硫化物固體電解質(參照專利文獻1及2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻1：US2020/091552A1

專利文獻2：US2020/127325A1

## 【發明內容】

【0005】 由於硫化物固體電解質為包含硫之物質，故根據環境之不同，而有硫與水分反應而產生硫化氫之可能性。因此，本發明之課題在於提供一種硫化氫之產生得到抑制之固體電解質。

**【0006】** 為了解決上述課題，本發明人進行了努力研究，結果發現，藉由降低硫化物固體電解質中之硫(S)元素且含有氮(N)元素，可維持固體電解質之特性且抑制硫化氫之產生量。

本發明係基於上述見解而完成者，藉由提供一種固體電解質而解決上述課題，該固體電解質包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素、鹵素(X)元素及氮(N)元素，且

上述鋰(Li)元素與上述硫(S)元素之差相對於上述磷(P)元素之莫耳比為1.5以上2.2以下，

上述鋰(Li)元素與鹵素(X)元素之和相對於上述磷(P)元素之莫耳比為7.1以上10.0以下。

**【0007】** 又，本發明提供一種固體電解質之製造方法，其係包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素、鹵素(X)元素及氮(N)元素之固體電解質之製造方法，且

上述製造方法包括焙燒上述固體電解質之原料組合物之步驟，

上述原料組合物包含一種或兩種以上之包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素及鹵素(X)元素中之至少一種之化合物，且包含鹵化銨。

#### **【圖式簡單說明】**

**【0008】** 圖1係實施例1、實施例2、實施例3、實施例4以及比較例1及比較例3中所獲得之固體電解質之X射線繞射圖案。

圖2係實施例5及比較例2中所獲得之固體電解質之X射線繞射圖案。

圖3係實施例1中所獲得之固體電解質之X射線繞射圖案之主要部分放大圖、及比較例1中所獲得之固體電解質之X射線繞射圖案之主要部分放大圖。

圖4係表示具有實施例1及實施例2中所獲得之固體電解質之固體電池之初次充放電特性的曲線圖。

#### 【實施方式】

【0009】 以下，基於本發明之較佳之實施方式對本發明進行說明。本發明之固體電解質包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素、鹵素(X)元素及氮(N)元素。即，本發明之固體電解質係硫化物固體電解質。

【0010】 作為X元素，例如可例舉氟(F)元素、氯(Cl)元素、溴(Br)元素及碘(I)元素中之至少一種。尤其是就提高鋰離子傳導性之觀點而言，固體電解質可至少含有Cl元素或Br元素作為X元素，亦可含有Cl元素及Br元素。

【0011】 本發明之固體電解質可藉由包含N元素，而抑制硫化氫之產生。其理由並不明確，但推測如下。即，藉由使固體電解質包含N元素，而使得固體電解質中之P-S鍵之一部分被取代為P-N鍵，結果為硫元素之含量減少，可抑制硫化氫之產生。此外，於固體電解質與水接觸時，P-N鍵與水之反應會較P-S鍵與水之反應優先發生，結果認為可抑制硫化氫之產生。

【0012】 N元素可取代包含Li元素、P元素、S元素及X元素之化合物中之構成元素之一部分。或者N元素可獨立於包含Li元素、P元素、S元素及X元素之化合物而存在。於本發明中，就上述作用機理之觀點而言，較佳為N元素取代包含Li元素、P元素、S元素及X元素之化合物中之構成元素之一部分。

【0013】 在N元素獨立於包含Li元素、P元素、S元素及X元素之固體電解質而存在之情形時，N元素可作為包含N元素之化合物(以下亦稱為

「含N元素之化合物」)存在。

作為含N元素之化合物，並無特別限定，例如可例舉鹵化鉍。

作為鹵化鉍，例如可例舉：氯化鉍、溴化鉍及碘化鉍等。

含N元素之化合物可於固體電解質中僅存在1種，或者亦可存在2種以上。

就可更有效地發揮使用本發明之固體電解質之電池之性能的觀點而言，含N之化合物較佳為氯化鉍。

**【0014】** 作為包含Li元素、S元素、P元素及X元素之固體電解質，並無特別限定，只要為具備作為固體電解質之功能之材料即可，例如可例舉先前已知之硫化物固體電解質。具體而言，可例舉 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (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)所表示之化合物等。

**【0015】** 於本發明之固體電解質中，將Li元素與S元素之差相對於P元素之莫耳比表示為 $(\text{Li}-\text{S})/\text{P}$ 時，較佳為將 $(\text{Li}-\text{S})/\text{P}$ 之值設為1.5以上，進而較佳為設為1.6以上，進一步較佳為設為1.7以上。又， $(\text{Li}-\text{S})/\text{P}$ 之值例如較佳為設為2.2以下，進而較佳為設為2.0以下，進一步較佳為設為1.8以下。藉由使 $(\text{Li}-\text{S})/\text{P}$ 之值處於上述範圍內，可更有效地抑制硫化氫之產生。

再者，「Li元素與S元素之差相對於P元素之莫耳比」係指於固體電解質例如由組成式 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_x$ 表示之情形時，為 $\{(7-x)-(6-x)\}/1 = 1$ 。

**【0016】** 就更有效地抑制來自固體電解質之硫化氫之觀點而言，於

本發明之固體電解質中，將Li元素與X元素之和相對於P元素之莫耳比表示為 $(Li + X)/P$ 時，較佳為將 $(Li + X)/P$ 之值例如設為7.1以上，進而較佳為設為7.2以上，進一步較佳為設為7.25以上。就相同之觀點而言，較佳為將 $(Li + X)/P$ 之值例如設為10.0以下，進而較佳為設為8.5以下，進一步較佳為設為7.6以下。

再者「Li元素與X元素之和相對於P元素之莫耳比」係指於固體電解質例如由組成式 $Li_{7-x}PS_{6-x}X_x$ 表示之情形時，為 $\{(7-x) + x\}/1 = 7$ 。

【0017】就更有效地抑制自固體電解質產生硫化氫之觀點而言，於本發明之固體電解質中，將S元素相對於P元素之莫耳比設為 $S/P$ 時，較佳為將 $S/P$ 之值例如設為2.0以上，進而較佳為設為2.5以上，進一步較佳為設為2.9以上，更進一步較佳為設為3.1以上。藉由適當地增加S元素相對於P元素之量，可抑制與水之反應性較高、容易產生硫化氫氣體之化學結構即與P交聯之S(例如 $P_2S_7^{4-}$ 等)之生成，促進較少產生硫化氫氣體之 $PS_4^{3-}$ 單元之生成。另一方面， $S/P$ 之值例如較佳為設為4.5以下，進而較佳為設為4.0以下，進一步較佳為設為3.5以下。藉由適當地減少S元素相對於P元素之量，可抑制不與P鍵結之反應活性較高之 $S^{2-}$ 之生成，促進較少產生硫化氫氣體之 $PS_4^{3-}$ 單元之生成。

【0018】就自固體電解質更有效地抑制硫化氫之觀點而言，於本發明之固體電解質中，將X元素相對於P元素之莫耳比設為 $X/P$ 時，較佳為將 $X/P$ 之值例如設為1.5以上，進而較佳為設為1.9以上，進一步較佳為設為2.2以上。另一方面，就充分地提高固體電解質之離子鋰傳導性之觀點而言， $X/P$ 之值例如較佳為設為4.5以下，進而較佳為設為3.5以下，進一步較佳為設為2.8以下，更進一步較佳為設為2.5以下。

【0019】 如上所述，本發明之固體電解質包含N元素。藉由在固體電解質中包含N元素，可抑制自固體電解質產生硫化氫。以有效地發揮該優點為目的，關於固體電解質中所含之N元素之量，於將N元素相對於P元素之莫耳比以N/P進行表示時，較佳為將N/P之值設為0.01以上，進而較佳為設為0.05以上，進而較佳為設為0.06以上，更進一步較佳為設為0.1以上。

就充分地提高固體電解質之鋰離子傳導性之觀點而言，固體電解質中所含之N元素之量較佳為N/P之值為0.5以下，進而較佳為0.4以下，進一步較佳為0.25以下，更進一步較佳為0.2以下。

綜上所述，於本發明之固體電解質中，較佳為將N/P之值設為0.01以上0.5以下，進而較佳為設為0.05以上0.4以下，進一步較佳為設為0.06以上0.25以下，更進一步較佳為0.1以上0.2以下。

【0020】 關於以Li元素為代表之構成固體電解質之各元素(其中，N元素及S元素除外)之量，例如可藉由ICP(Inductively Coupled Plasma，感應耦合電漿)發射光譜分析來測定。N元素之量可使用氧氮氫分析裝置來測定。S元素之量可藉由硫酸鋇重量法來測定。上述莫耳比(Li-S)/P及(Li + X)/P可基於所測得之各元素之量來計算出。

【0021】 本發明之固體電解質可包含除Li元素、P元素、S元素、X元素及N元素以外之元素。例如可將Li元素之一部分取代為其他鹼金屬元素，或將P元素之一部分取代為其他氮族元素，或者將S元素之一部分取代為氧(O)元素等之其他硫族元素。本發明之固體電解質除上述元素以外，可於不損害本發明之效果之範圍內容許包含雜質。雜質之含量例如可設為未達5莫耳%、較佳為未達3莫耳%、尤其是未達1莫耳%。

【0022】 本發明之固體電解質可為結晶性材料，亦可為玻璃陶瓷或玻璃等非晶性材料。於本發明之固體電解質為結晶性材料之情形時，就可有效地提昇離子傳導性等觀點而言，例如較佳為包含具有硫銀鍺礦型晶體結構之結晶相。上述硫銀鍺礦型晶體結構係指源自化學式： $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ 所表示之礦物之化合物群所具有之晶體結構。

【0023】 先前之包含具有硫銀鍺礦型晶體結構之結晶相之固體電解質，在硫化物固體電解質中亦容易產生硫化氫，相對於此，本發明之固體電解質由於S元素之含量較少且X元素之含量較多，故與先前之固體電解質相比，可抑制硫化氫之產生。如此，即使於本發明之固體電解質包含具有硫銀鍺礦型晶體結構之結晶相之情形時，亦可使能夠抑制硫化氫之產生之效果變得更顯著。

【0024】 就進一步抑制自固體電解質產生硫化氫之觀點而言，本發明之固體電解質較佳為作為藉由使用 $\text{CuK}\alpha 1$ 射線之XRD所測定之繞射圖案，於 $2\theta = 25.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 、 $29.8^\circ \pm 0.5^\circ$ 及 $31.2^\circ \pm 1.0^\circ$ 之位置觀察到由結晶相引起之特徵繞射波峰。

【0025】 就進一步抑制自固體電解質產生硫化氫之觀點而言，較佳為除上述繞射波峰以外，於 $2\theta = 44.7^\circ \pm 1.0^\circ$ 、 $47.8^\circ \pm 1.0^\circ$ 及 $52.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 之位置亦觀察到特徵繞射波峰。

【0026】 進而，由於本發明之固體電解質於藉由使用 $\text{CuK}\alpha 1$ 射線之XRD所測定之X射線繞射圖案中，於 $2\theta = 25.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 之位置具有至少2個波峰可進一步抑制自固體電解質產生硫化氫，故尤佳。

於該情形時，由於位於 $2\theta = 25.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 之位置之複數個波峰中強度第二大之波峰處之該波峰強度相對於最大強度之波峰處之該波峰強度的比

(以下亦稱為「波峰強度比」)為0.2以上可進一步抑制自固體電解質產生硫化氫，故尤佳。

又，於在 $2\theta = 25.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 之位置具有波峰強度比為0.2以上之3個波峰之情形時，自低角度側起分別將該等波峰設為波峰A、波峰B、波峰C時，波峰B之強度相對於波峰A之強度之比即波峰B/波峰A較佳為2.0以下，進而較佳為1.6以下，進一步較佳為1.0以下，更進一步較佳為0.5以下。

**【0027】** 本發明之固體電解質之粒徑以藉由雷射繞射散射式粒度分佈測定法所測定之累積體積50體積%時之體積累積粒徑 $D_{50}$ 表示，例如較佳為10  $\mu\text{m}$ 以下，進而較佳為5  $\mu\text{m}$ 以下，進一步較佳為3  $\mu\text{m}$ 以下，更進一步較佳為1.5  $\mu\text{m}$ 以下，進而更佳為1.0  $\mu\text{m}$ 以下。藉由具有此種粒徑，而使得固體電解質與活性物質粒子彼此之接觸點及接觸面積變大，可有效地提昇電池之輸入輸出特性。

又，固體電解質之粒徑 $D_{50}$ 例如較佳為0.1  $\mu\text{m}$ 以上，進而較佳為0.3  $\mu\text{m}$ 以上，尤其進一步較佳為0.5  $\mu\text{m}$ 以上。藉由具有此種粒徑，可抑制固體電解質之表面積過度增加，可抑制電阻增大。又，與活性物質之混合變得容易。

**【0028】** 本發明之固體電解質於固體之狀態下具有鋰離子傳導性。本發明之固體電解質所具有之鋰離子傳導率例如較佳為於室溫、即25°C下為0.1 mS/cm以上，進而較佳為0.5 mS/cm以上，進一步較佳為1.0 mS/cm以上。

鋰離子傳導率例如係藉由以下方法而測定。於被經過充分乾燥之氫氣(露點-60°C以下)置換之手套箱內，對固體電解質施加約6 t/cm<sup>2</sup>之負載進行單軸加壓成形，製作包含直徑10 mm、厚度約1 mm~8 mm之顆粒之

鋰離子傳導率測定用樣品。鋰離子傳導率之測定係使用作為東陽技術股份有限公司之阻抗測量機之Solartron 1255B進行。測定條件設為溫度25°C、頻率100 Hz~1 MHz、振幅100 mV之交流阻抗法。

【0029】 繼而，對本發明之固體電解質、即包含Li元素、P元素、S元素、X元素及N元素之固體電解質之適宜之製造方法進行說明。固體電解質適宜藉由對原料組合物進行加熱燒結之固相反應而合成。上述原料組合物係包含構成固體電解質之上述各元素之原料的混合物。原料組合物包含一種或兩種以上之包含Li元素、P元素、S元素及X元素中之至少一種之化合物，且包含鹵化銨。

【0030】 上述化合物例如可為含有Li元素之化合物、含有S元素之化合物、含有P元素之化合物、及含有X元素之化合物、及含有N元素之化合物。

【0031】 又，上述化合物可於一種化合物中包含Li元素、P元素、S元素、X元素及N元素中之至少兩種以上之元素。例如作為上述化合物，可使用包含Li元素及X元素之化合物、包含P元素及S元素之化合物、包含Li元素及S元素之化合物、包含P元素及X元素之化合物、包含S元素及X元素之化合物、或包含N元素及X元素之化合物。

作為包含Li元素及X元素之化合物，例如可使用鹵化鋰。

作為包含P元素及S元素之化合物，例如可使用三硫化二磷( $P_2S_3$ )及五硫化二磷( $P_2S_5$ )等硫化磷。

作為包含Li元素及S元素之化合物，例如可使用硫化鋰( $Li_2S$ )。

作為包含P元素及X元素之化合物，例如可使用 $PX_3$ 或 $P_2X_5$ 等鹵化磷。

作為包含S元素及X元素之化合物，例如可使用 $SX_2$ 、 $SX_4$ 、 $SX_6$ 、 $S_2X_{10}$ 等鹵化硫。

作為包含N元素及X元素之化合物，可使用鹵化鉍。作為鹵化鉍，就順利地獲得目標固體電解質之觀點而言，例如較佳為使用氯化鉍、溴化鉍或碘化鉍。尤佳為使用氯化鉍。

**【0032】** 就可順利地合成包含N元素之固體電解質之方面而言，尤佳為上述原料組合物包含硫化鋰、硫化磷、鹵化鋰及鹵化鉍作為上述化合物。

**【0033】** 於製備上述原料組合物之情形時，就可抑制自固體電解質產生硫化氫之觀點而言，較佳為以除N元素以外之元素之組成式進行表示時，以如 $Li_aPS_bX_c$ 所表示之量來混合各化合物。就該觀點而言，上述組成式中，a較佳為3.0以上6.0以下，進而較佳為4.0以上5.5以下，進一步較佳為4.5以上5.2以下。

上述組成式中，b較佳為2.0以上4.8以下，進而較佳為2.5以上4.0以下，進一步較佳為3.0以上3.4以下。

上述組成式中，c較佳為1.5以上4.5以下，進而較佳為1.9以上3.5以下，進一步較佳為2.2以上2.5以下。

**【0034】** 於製備上述原料組合物之情形時，就可抑制自固體電解質產生硫化氫之觀點而言，亦較佳為以除N元素以外之元素之組成式進行表示時，以如 $Li_{7-x}PS_{6-x}X_x$ 所表示之量來混合各化合物。就該觀點而言，x較佳為大於1.0且為3.0以下，進而較佳為1.4以上2.6以下，進一步較佳為1.8以上2.2以下。

**【0035】** 將上述各化合物加以混合而製備原料組合物。混合時例如

可使用磨碎機、塗料振盪機、行星型球磨機、球磨機、珠磨機、均質機等。各原料之混合時之添加量係以滿足目標固體電解質之組成之方式進行適當調整。

**【0036】** 使所獲得之原料組合物進入焙燒步驟，產生固相反應，獲得結晶質之焙燒物。焙燒氛圍例如可使用氫氣氛圍或氮氣氛圍等惰性氣體氛圍、及硫化氫氛圍。就降低固體電解質中所含之硫元素之比率之觀點而言，較佳為採用惰性氣體氛圍。

**【0037】** 就確實地產生原料組合物之固相反應之觀點而言，焙燒溫度例如較佳為200°C以上，進而較佳為300°C以上，進一步較佳為350°C以上，更進一步較佳為400°C以上。另一方面，考慮到工業生產可能性、及經濟性，焙燒溫度例如較佳為700°C以下，進而較佳為600°C以下，進一步較佳為550°C以下。

**【0038】** 焙燒時間並非臨界，只要為可獲得目標組成之焙燒物之時間即可。具體而言，較佳為充分地產生原料組合物之固相反應之程度的焙燒時間。焙燒時間例如可為30分鐘以上，亦可為2小時以上，亦可為3小時以上。另一方面，焙燒時間例如可為10小時以下，亦可為5小時以下。

**【0039】** 再者，由於焙燒中原料組合物中所含之硫化物中之硫會與鹵化銨中之氫發生反應而產生硫化氫，故而焙燒物中所含之各元素之組成有時與原料組合物之添加之理論組成不同。

**【0040】** 於焙燒後，可視需要對焙燒物進行破碎粉碎，進而視需要進行分級。例如較佳為使用行星型球磨機、振磨機、滾動磨機等粉碎機、混練機等進行粉碎或破碎。

**【0041】** 如此獲得之固體電解質可單獨使用或與其他固體電解質混

合而使用。

**【0042】** 本發明之固體電解質可用作構成固體電解質層、正極層或負極層之材料。具體而言，可將本發明之固體電解質用於具有正極層、負極層、及位於正極層與負極層之間之固體電解質層的電池。即，固體電解質可用於所謂之固體電池。更具體而言，可用於鋰固體電池。鋰固體電池可為一次電池，或者亦可為二次電池。電池之形狀並無特別限制，例如可採用層壓型、圓筒型及方型等形狀。「固體電池」係指除不含任何液狀物質或凝膠狀物質作為電解質之固體電池以外，例如亦包括含有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態樣。

**【0043】** 於固體電解質層中包含本發明之固體電解質之情形時，該固體電解質層例如可藉由如下等方法而製造：將包含固體電解質、黏合劑及溶劑之漿料滴加至基體上，並利用刮刀等進行磨切之方法；使基體與漿料接觸後利用氣刀進行切割之方法；及藉由網版印刷法等形成塗膜，其後經由加熱乾燥而去除溶劑之方法。或者，亦可藉由加壓等將粉末狀之固體電解質製成加壓粉體後，進行適當加工而製造。

關於固體電解質層之厚度，就防止短路與體積容量密度之平衡之方面而言，典型而言較佳為5  $\mu\text{m}$ 以上300  $\mu\text{m}$ 以下，其中進而較佳為10  $\mu\text{m}$ 以上100  $\mu\text{m}$ 以下。

**【0044】** 本發明之固體電解質與活性物質一起使用而構成電極混合劑。電極混合劑中之固體電解質之比率典型而言為10質量%以上50質量%以下。電極混合劑亦可視需要包含導電材料等其他材料。

將電極混合劑、結合劑、及溶劑加以混合而製作漿料，塗佈於鋁箔

等集電體上並使其乾燥，藉此可製作正極或負極等電極。

【0045】 作為構成正極層之正極材料，能夠適當使用被用作鋰離子電池之正極活性物質之正極材料。例如可例舉包含鋰之正極活性物質、具體為尖晶石型鋰過渡金屬氧化物及具備層狀結構之鋰金屬氧化物等。藉由將高電壓系正極材料用作正極材料，可實現能量密度之提昇。正極材料可除正極活性物質以外還包含導電材料，或者亦可包含其他材料。

【0046】 作為構成負極層之負極材料，能夠適當使用被用作鋰離子電池之負極活性物質之負極材料。由於本發明之固體電解質之電化學性穩定，故而可將鋰金屬或以與鋰金屬匹敵之低電位(約0.1 V對Li<sup>+</sup>/Li)進行充放電之材料即石墨、人造石墨、天然石墨、難石墨化碳(硬碳)等碳系材料用作負極材料。藉此，可大幅提昇固體電池之能量密度。又，亦可將作為高電容材料有希望之矽或錫用作活性物質。關於負極材料，亦可除負極活性物質以外還包含導電材料，或者亦可包含其他材料。

【0047】 關於上述實施方式，本發明進而揭示以下之固體電解質、電極混合劑、電極、電池及固體電解質之製造方法。

<1>

一種固體電解質，其包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素、鹵素(X)元素及氮(N)元素，且

上述鋰(Li)元素與上述硫(S)元素之差相對於上述磷(P)元素之莫耳比為1.5以上2.2以下，

上述鋰(Li)元素與鹵素(X)元素之和相對於上述磷(P)元素之莫耳比為7.1以上10.0以下。

<2>

如<1>所記載之固體電解質，其中於藉由X射線繞射裝置所測定之X射線繞射圖案中，於 $2\theta = 25.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 、 $29.8^\circ \pm 0.5^\circ$ 及 $31.2^\circ \pm 1.0^\circ$ 之位置具有波峰。

<3>

如<1>或<2>所記載之固體電解質，其中於藉由X射線繞射裝置所測定之X射線繞射圖案中，於 $2\theta = 44.7^\circ \pm 1.0^\circ$ 、 $47.8^\circ \pm 1.0^\circ$ 及 $52.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 之位置具有波峰。

<4>

如<1>至<3>中任一項所記載之固體電解質，其中於X射線繞射圖案中，於 $25.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 之位置具有至少2個波峰。

<5>

如<1>至<4>中任一項所記載之固體電解質，其中上述氮(N)元素相對於上述磷(P)元素之莫耳比為0.01以上0.5以下。

<6>

一種電極混合劑，其包含如<1>至<5>中任一項所記載之活性物質、固體電解質、及導電材料。

<7>

一種電極，其包含如<6>所記載之電極混合劑、及結合劑。

<8>

一種電池，其係具有正極層、負極層、及位於該正極層與該負極層之間之固體電解質層者，且

含有如<1>至<5>中任一項所記載之固體電解質。

<9>

一種固體電解質之製造方法，其係包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素、鹵素(X)元素及氮(N)元素之固體電解質之製造方法，且

上述製造方法包括焙燒上述固體電解質之原料組合物之步驟，

上述原料組合物包含一種或兩種以上之包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素及鹵素(X)元素中之至少一種之化合物，且包含鹵化銨。

< 10 >

如< 9 >所記載之製造方法，其中上述原料組合物包含硫化鋰、硫化磷及鹵化鋰作為上述化合物。

< 11 >

如< 9 >或< 10 >所記載之製造方法，其中上述原料組合物包含氯化銨作為上述鹵化銨。

[實施例]

**【0048】** 以下，藉由實施例對本發明更詳細地進行說明。然而，本發明之範圍並不限於該實施例。只要無特別說明，則「%」便意指「質量%」。

**【0049】** [比較例1]

(1)原料組合物之製備

以成為以下表1所示之原料質量比之方式分別稱量硫化鋰(Li<sub>2</sub>S)粉末、五硫化二磷(P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)粉末、氯化鋰(LiCl)粉末、及溴化鋰(LiBr)粉末。向該等粉末中加入庚烷而製備漿料。將該漿料放入至氧化鋯容器中，設置於行星型球磨機裝置。作為粉碎介質使用直徑5 mm之氧化鋯製球。球磨機裝置之運轉條件設為100 rpm，歷時10小時進行濕式混合。藉由對混合後之漿料進行室溫真空乾燥而去除庚烷。如此獲得原料組合物。

**【0050】 (2)焙燒**

焙燒原料組合物而獲得焙燒物。焙燒係使用管狀電爐進行。於焙燒期間，使純度100%之氮氣流入電爐內。焙燒係以200°C/h升溫至300°C，將300°C維持4小時後，以200°C/h升溫至500°C，將500°C維持4小時，合計進行10.5小時。

**【0051】 (3)粉碎**

利用研鉢將焙燒物粉碎，使其通過250 μm之篩而獲得粉碎粉。利用行星型球磨機裝置對該粉碎粉進行粗粉碎。作為粉碎介質使用直徑5 mm之氧化鋯製球。溶劑使用庚烷。球磨機裝置之運轉條件設為100 rpm，歷時3小時進行粗粉碎。藉由在室溫下對所獲得之漿料進行真空乾燥而去除溶劑。如此獲得目標固體電解質之粉末。

**【0052】 [實施例1、2及3]**

以成為以下表1所示之原料質量比之方式分別稱量硫化鋰(Li<sub>2</sub>S)粉末、五硫化二磷(P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)粉末、氯化鋰(LiCl)粉末、溴化鋰(LiBr)粉末、及氯化銨(NH<sub>4</sub>Cl)粉末而獲得原料組合物。除此以外，以與比較例1相同之方式獲得固體電解質之粉末。

**【0053】 [實施例4]**

以成為以下表1所示之原料質量比之方式分別稱量硫化鋰(Li<sub>2</sub>S)粉末、五硫化二磷(P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)粉末、氯化鋰(LiCl)粉末、溴化鋰(LiBr)粉末、碘化鋰(LiI)粉末、及氯化銨(NH<sub>4</sub>Cl)粉末而獲得原料組合物。除此以外，以與比較例1相同之方式獲得固體電解質之粉末。

**【0054】 [比較例2]**

以成為以下表1所示之原料質量比之方式分別稱量硫化鋰(Li<sub>2</sub>S)粉

末、五硫化二磷( $P_2S_5$ )粉末、氯化鋰(LiCl)粉末、及溴化鋰(LiBr)粉末而獲得原料組合物。除此以外，以與比較例1相同之方式獲得固體電解質之粉末。

#### 【0055】 [實施例5]

以成為以下表1所示之原料質量比之方式分別稱量硫化鋰( $Li_2S$ )粉末、五硫化二磷( $P_2S_5$ )粉末、氯化鋰(LiCl)粉末、溴化鋰(LiBr)粉末、及氯化銨( $NH_4Cl$ )粉末而獲得原料組合物。除此以外，以與比較例1相同之方式獲得固體電解質之粉末。

#### 【0056】 [比較例3]

本比較例係於包含Li元素、P元素、S元素及X元素且不含N元素之固體電解質中，減小S/P之莫耳比而意圖降低硫化氫之產生之例。

以成為以下表1所示之原料質量比之方式分別稱量硫化鋰( $Li_2S$ )粉末、五硫化二磷( $P_2S_5$ )粉末、氯化鋰(LiCl)粉末、及溴化鋰(LiBr)粉末而獲得原料組合物。除此以外，以與比較例1相同之方式獲得固體電解質之粉末。

#### 【0057】 [評價]

對於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對各元素進行定量，算出表1所示之莫耳比。

關於Li、P、Br、Cl及I，使用ICP發射光譜分析裝置(HITACHI High-Tech股份有限公司製造之「SPS3520DDUV」)，對藉由鹼熔法使固體電解質之粉末溶解而成者定量出各元素。

關於S，將S氧化為硫酸根離子後，藉由硫酸鋇重量法進行定量。

關於N，使用氧氮氫分析裝置(堀場製作所股份有限公司製造之

EMGA930)，使固體電解質之粉末於石墨坩堝內溶解，使用脫CO<sub>2</sub>劑及脫H<sub>2</sub>O劑對所產生之氣體去除CO<sub>2</sub>及H<sub>2</sub>O後，利用熱導偵檢器以N<sub>2</sub>之形式進行提取，定量出N之含量。

又，藉由以下所述之方法對硫化氫之產生量及粒徑D<sub>50</sub>進行測定。

進而，藉由以下所述之方法對包含固體電解質之固體電池之特性進行評價。

將以上結果示於表1。

進而，對於實施例1至實施例5及比較例1至比較例3中所獲得之固體電解質，進行XRD測定，獲得繞射圖案。XRD測定係使用Rigaku股份有限公司製造之X射線繞射裝置「Smart Lab SE」而進行。測定條件設為：未暴露於大氣、掃描軸：2θ/θ、掃描範圍：10°以上120°以下、步長0.02°、掃描速度1°/min。X射線源設為CuKα1射線。管電壓設為40 kV，管電流設為80 mA。將測定結果示於圖1及圖2。

於實施例及比較例之固體電解質中，將位於 $2\theta = 25.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 之複數個波峰中強度第二大之波峰處之該波峰強度相對於最大強度之波峰處之該波峰強度的比即波峰強度比為0.2以上之波峰之數量示於表1。

於位於 $2\theta = 25.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 之波峰為3個之情形時，將波峰B/波峰A之值示於表1。

上述波峰強度係根據將 $2\theta = 75.5^\circ$ 至 $76.0^\circ$ 之強度之平均值作為背景之值而算出。

於圖3中，將實施例1及比較例1中在上述條件下計數之波峰以「▼」之記號示出。

於實施例5之固體電解質之XRD圖中，雖然於 $2\theta = 25.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 、

29.8°±0.5°、31.2°±1.0°、44.7°±1.0°、47.8°±1.0°及52.5°±1.0°之位置觀察到繞射波峰，但於 $2\theta = 25.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 之位置未觀察到2個以上之繞射波峰。

#### 【0058】 [硫化氫之產生量]

自固體電解質之硫化氫之產生量係使用檢測管而測定。

於被經過充分乾燥之Ar氣體(露點-60°C以下)置換之手套箱內，將固體電解質以2 mg為單位稱量至金屬容器中，放入至層壓薄膜製之袋中並密封。

於藉由將乾燥空氣與大氣混合而調整之露點-30°C氛圍下將恆溫恆濕槽保持於室溫(25°C)，將1000 ml之玻璃製之可分離式燒瓶載置於該恆溫恆濕槽中，保持至可分離式燒瓶之內部與恆溫恆濕槽內之環境相同為止。繼而，將放入了固體電解質之密封袋於恆溫恆濕槽中開封，迅速地將固體電解質配置於可分離式燒瓶中，繼而將可分離式燒瓶密封。於30分鐘後利用氣體檢測器(GASTEC製造之No.4LL)對自剛密封後經過30分鐘為止所產生之硫化氫進行測定。

#### 【0059】 [粒徑D<sub>50</sub>]

使用雷射繞射粒徑分佈測定裝置用自動試樣供給機(日機裝股份有限公司製造之「Microtorac SDC」)，將包含固體電解質之測定用試樣之流速設定為50%，對包含固體電解質之測定用試樣照射60秒鐘30 W之超音波。其後，使用日機裝股份有限公司製造之雷射繞射粒度分佈測定機「MT3000II」對粒度分佈進行測定，根據所獲得之體積基準粒度分佈之圖，求出累積體積為50體積%時之粒徑，將其值設為D<sub>50</sub>。

#### 【0060】 [電池特性]

作為正極活性物質，使用作為經鋰酸鋰被覆表面之三元系層狀化合物之 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM)粉末。作為負極活性物質，使用石墨(Gr)粉末。作為固體電解質粉末，使用藉由行星型球磨機裝置對實施例1及實施例2中所獲得之固體電解質進行微粉碎所得者( $D_{50} = 0.7 \mu\text{m}$ )。

正極混合劑係將正極活性物質粉末、固體電解質粉末及導電助劑以60：37：3之質量比進行研鉢混合而製備。將該正極混合劑以20 MPa進行單軸加壓成型，製作正極混合劑顆粒。

負極混合劑粉末係將石墨粉末及固體電解質粉末以64：36之質量比進行研鉢混合而製作。

**【0061】** 利用正極電極(SUS(Steel Use Stainless，日本不鏽鋼標準)製)將上下開口之聚丙烯製之圓筒(開口直徑10.5 mm，高度18 mm)之下側開口部進行封閉，於正極電極上放置正極混合劑顆粒。自其上方放置固體電解質粉末，以180 MPa進行單軸加壓，形成正極混合劑及固體電解質層。自其上方放置負極混合劑粉末。藉此，製作包含正極混合劑、大概300  $\mu\text{m}$ 層之固體電解質層、及大概20  $\mu\text{m}$ 層之負極混合劑之3層構造的全固體電池單元。

使用按照上述方式製作之全固體電池單元，藉由以下方法進行電池特性評價(初次充放電特性)。

將全固體電池單元放入至保持於25°C之環境試驗機內，並與充放電裝置連接，對電池特性進行評價。以1 mA為1 C進行電池之充放電。藉由CC-CV方式以0.1 C充電至4.5 V，獲得初次充電電容。放電係藉由CC方式以0.1 C進行至2.5 V，獲得初次放電電容。將實施例1及實施例2之初次充放電曲線示於圖4。

【0062】 [表1]

	原料比(質量%)						莫耳比(定量分析結果)								有 無 含N	硫化氫 之產生 量 (ppm)	D <sub>50</sub> (μm)	2θ = 25.5°±1.0°處之繞射波峰	
	Li <sub>2</sub> S	P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	LiCl	LiBr	NH <sub>4</sub> Cl	LiI	Li/P	S/P	Cl/P	Br/P	I/P	N/P	(Li - S)/P	(Li + X)/P				波峰強度比為0.2 以上之波峰之數 量	波峰B/波峰A
比較 例1	22.3	35.9	13.7	28.1	0.0	0.0	4.99	3.66	0.97	0.98	0.00	0.00	1.33	6.94	無	6	2.0	3	1.4
實施 例1	20.8	33.6	12.8	26.3	6.5	0.0	5.01	3.21	1.40	1.00	0.00	0.14	1.80	7.41	有	0	2.2	2	-
實施 例2	21.4	34.5	15.8	21.6	6.6	0.0	4.94	3.18	1.54	0.78	0.00	0.15	1.76	7.26	有	0	1.9	2	-
實施 例3	20.2	32.6	12.4	25.4	9.4	0.0	4.96	3.00	1.56	0.98	0.00	0.18	1.96	7.50	有	0	2.1	2	-
實施 例4	18.5	29.9	8.0	16.3	5.7	21.6	4.96	3.29	1.10	0.70	0.58	0.10	1.67	7.34	有	0	3.4	3	1.0
比較 例2	28.9	36.8	11.2	23.0	0.0	0.0	5.44	4.13	0.80	0.79	0.00	0.00	1.31	7.03	無	19	1.5	1	-
實施 例5	27.0	34.4	10.5	21.5	6.6	0.0	5.70	3.98	1.26	0.85	0.00	0.09	1.72	7.81	有	13	1.9	1	-
比較 例3	18.7	37.6	14.3	29.4	0.0	0.0	4.30	3.17	0.99	0.96	0.00	0.00	1.13	6.24	無	2.5	1.6	3	1.3

【0063】 根據表1所示之結果可明知，各實施例中所獲得之固體電解質係硫化氫之產生降低者。

【0064】 根據圖4所示之結果，實施例1之初次充電電容為217.4 mAh/g，初次放電電容為182.2 mAh/g。實施例2之初次充電電容為211.4 mAh/g，初次放電電容為176.8 mAh/g。

根據該等結果可知，各實施例中所獲得之固體電解質會作為固體電解質充分地發揮功能。

[產業上之可利用性]

【0065】 如上所述，根據本發明，提供一種硫化氫之產生得到抑制之固體電解質及其製造方法。

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種固體電解質，其包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素、鹵素(X)元素及氮(N)元素，且

上述鋰(Li)元素與上述硫(S)元素之差相對於上述磷(P)元素之莫耳比為1.5以上2.2以下，

上述鋰(Li)元素與鹵素(X)元素之和相對於上述磷(P)元素之莫耳比為7.1以上10.0以下。

### 【請求項2】

如請求項1之固體電解質，其中於藉由X射線繞射裝置所測定之X射線繞射圖案中，於 $2\theta = 25.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 、 $29.8^\circ \pm 0.5^\circ$ 及 $31.2^\circ \pm 1.0^\circ$ 之位置具有波峰。

### 【請求項3】

如請求項2之固體電解質，其中於藉由X射線繞射裝置所測定之X射線繞射圖案中，於 $2\theta = 44.7^\circ \pm 1.0^\circ$ 、 $47.8^\circ \pm 1.0^\circ$ 及 $52.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 之位置具有波峰。

### 【請求項4】

如請求項2之固體電解質，其中於X射線繞射圖案中，於 $25.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 之位置具有至少2個波峰。

### 【請求項5】

一種電極混合劑，其包含如請求項1至4中任一項之活性物質、固體電解質、及導電材料。

### 【請求項6】

一種電極，其包含如請求項5之電極混合劑、及結合劑。

**【請求項7】**

一種電池，其係具有正極層、負極層、及位於該正極層與該負極層之間之固體電解質層者，且

含有如請求項1至4中任一項之固體電解質。

**【請求項8】**

一種固體電解質之製造方法，其係包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素、鹵素(X)元素及氮(N)元素之固體電解質之製造方法，且

上述製造方法包括焙燒上述固體電解質之原料組合物之步驟，

上述原料組合物包含一種或兩種以上之包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素及鹵素(X)元素中之至少一種之化合物，且包含鹵化銨。

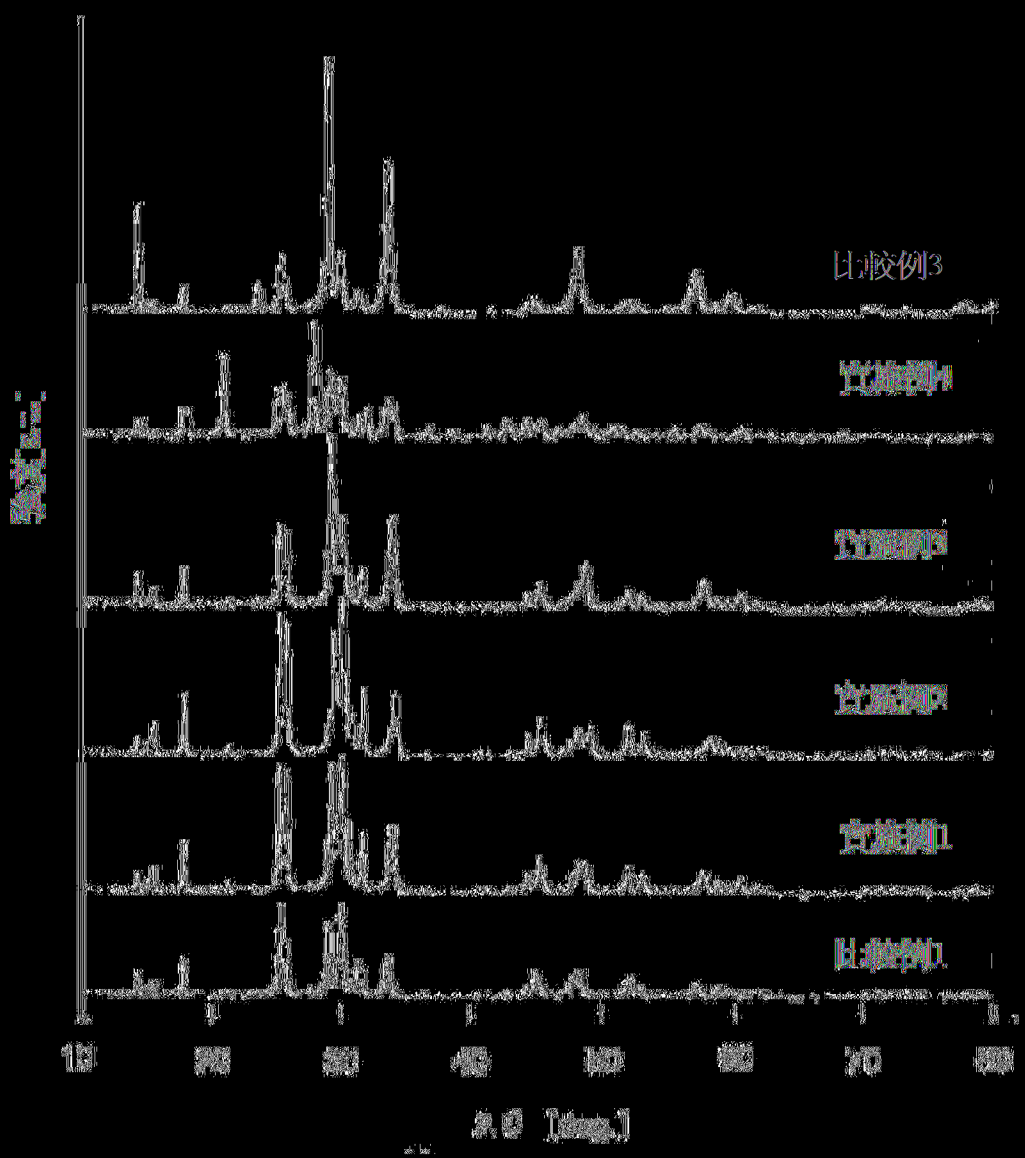
**【請求項9】**

如請求項8之製造方法，其中上述原料組合物包含硫化鋰、硫化磷及鹵化鋰作為上述化合物。

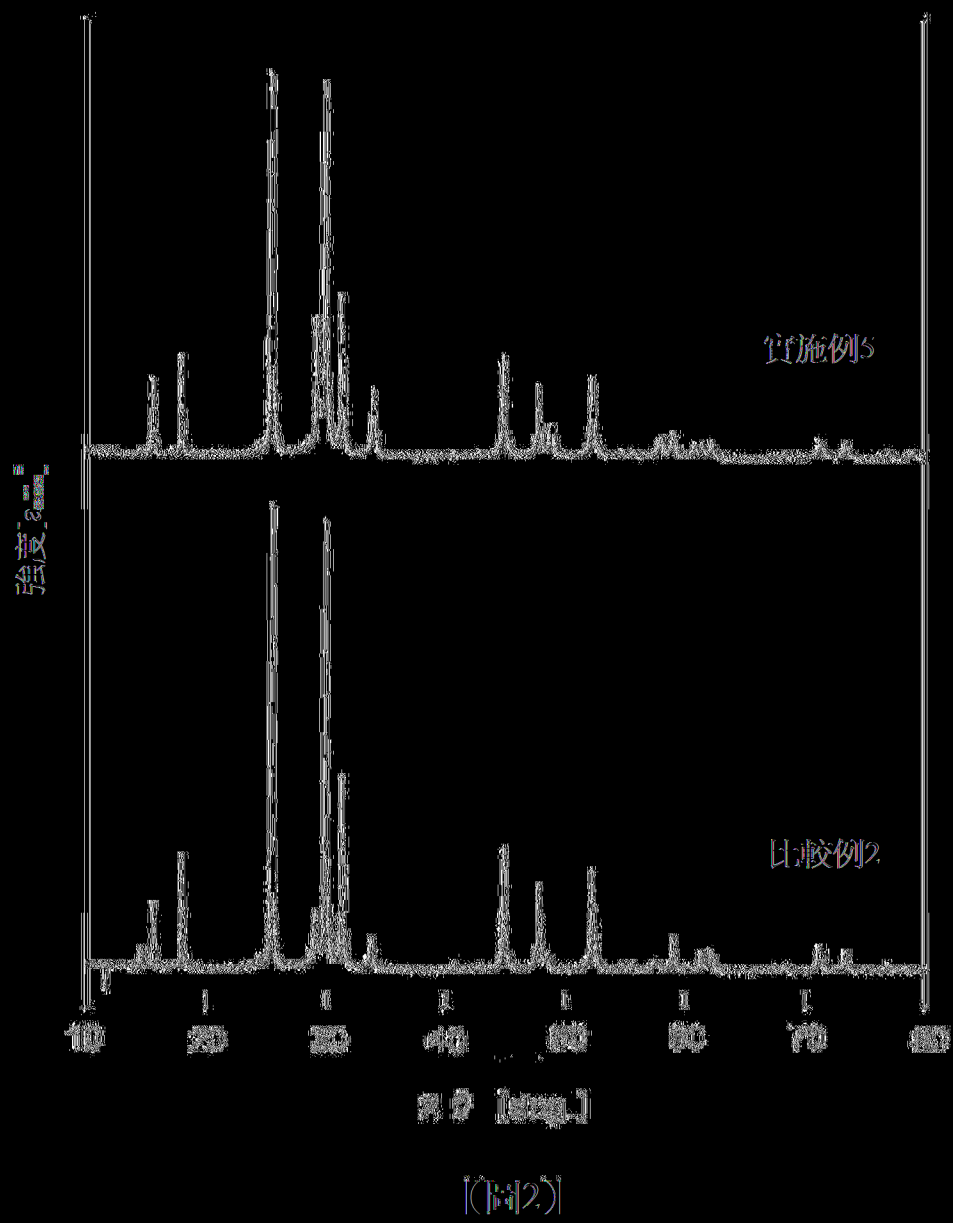
**【請求項10】**

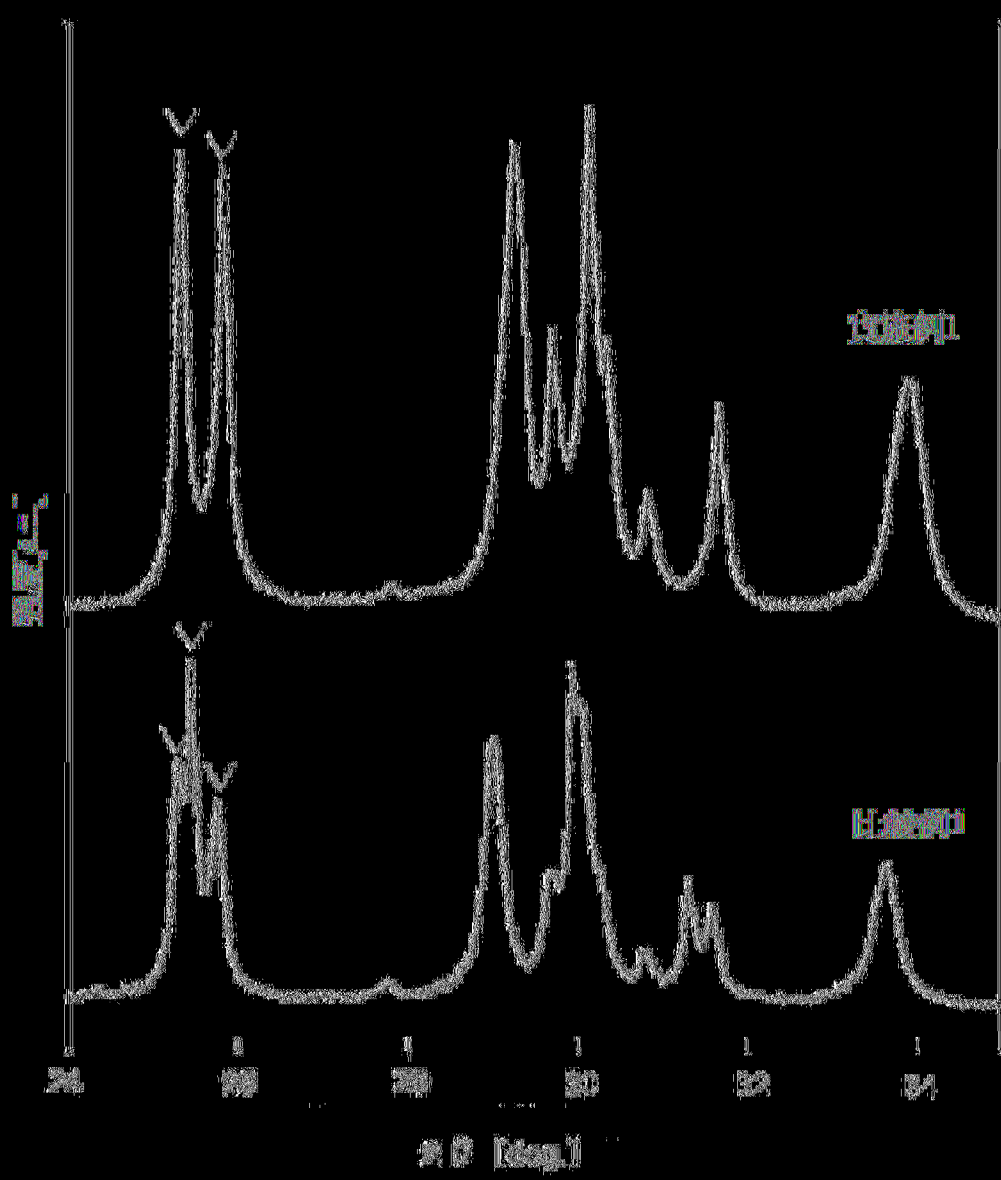
如請求項8或9之製造方法，其中上述原料組合物包含氯化銨作為上述鹵化銨。

(發明圖式)



(圖1)





(図3)

