



(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 I748052 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：107103580

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 01 日

(51)Int. Cl. : C01B17/22 (2006.01)

C01B17/20 (2006.01)

C01D15/02 (2006.01)

(30)優先權：2017/02/03 德國

DE 102017201772.4

(71)申請人：德商亞比馬利德國有限公司 (德國) ALBEMARLE GERMANY GMBH (DE)
德國(72)發明人：尼可 維拉 NICKEL, VERA (DE)；蘭格 謝巴斯汀 LANG, SEBASTIAN (DE)；
慕勒 馬可克里斯丁 MUELLER, MARC-CHRISTIAN (DE)；皮納 謝巴斯汀
PIETZNER, SEBASTIAN (DE)；普雷思 亞敏尼 PLATH, ARMINE (DE)；維茲
漢尼斯 VITZE, HANNES (DE)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

TW 201336797A

EP 0802575AA2

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

高反應性、無塵且自由流動的硫化鋰及其生產方法

(57)摘要

本發明係關於一種高反應性、高純度、自由流動且無塵的硫化鋰粉末，其具有在 250 與 1500 μ m 之間的平均粒徑及在 1 與 100m²/g 之間的 BET 表面積。本發明進一步係關於一種生產該硫化鋰粉末之方法，其中在第一步驟中，將氫氧化鋰一水合物在可加熱設備中在排除空氣的情況下加熱至 150°C 與 450°C 之間的反應溫度，並且使惰性氣體流流過或穿過該氫氧化鋰一水合物，直到所形成的氫氧化鋰的結晶內含物的殘餘水小於 5 重量%，並且在第二步驟中，將在第一步驟中形成的該無水氫氧化鋰與來自硫化氫、元素硫、二硫化碳、硫醇或硫氮化物之群組的氣態硫源混合，或者使該硫源流過或穿過該無水氫氧化鋰。

The invention relates to a highly reactive, high-purity, free-flowing and dust-free lithium sulfide powder, which has a mean particle size of between 250 and 1500 μ m and a BET surface area of between 1 and 100 m²/g. The invention further relates to a method for production thereof, wherein in a first step, lithium hydroxide monohydrate is heated to a reaction temperature of between 150°C and 450°C with exclusion of air in a heatable apparatus and has a stream of inert gas flowing over or through it until the residual water of crystallization content of the lithium hydroxide formed is less than 5 wt.-%, and in a second step, the anhydrous lithium hydroxide formed in the first step is mixed with a gaseous source of sulfur from the group of hydrogen sulfide, elemental sulfur, carbon disulfide, mercaptans or sulfur nitrides or has said source flowing over or through it.

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

高反應性、無塵且自由流動的硫化鋰及其生產方法

HIGHLY REACTIVE, DUST-FREE AND FREE-FLOWING
LITHIUM SULFIDE AND METHOD FOR PRODUCING IT

【中文】

本發明係關於一種高反應性、高純度、自由流動且無塵的硫化鋰粉末，其具有在 250 與 1500 μm 之間的平均粒徑及在 1 與 100 m^2/g 之間的 BET 表面積。本發明進一步係關於一種生產該硫化鋰粉末之方法，其中在第一步驟中，將氫氧化鋰一水合物在可加熱設備中在排除空氣的情況下加熱至 150°C 與 450°C 之間的反應溫度，並且使惰性氣體流流過或穿過該氫氧化鋰一水合物，直到所形成的氫氧化鋰的結晶內含物的殘餘水小於 5 重量%，並且在第二步驟中，將在第一步驟中形成的該無水氫氧化鋰與來自硫化氫、元素硫、二硫化碳、硫醇或硫氮化物之群組的氣態硫源混合，或者使該硫源流過或穿過該無水氫氧化鋰。

【英文】

The invention relates to a highly reactive, high-purity, free-flowing and dust-free lithium sulfide powder, which has a mean particle size of between 250 and 1500 μm and a BET surface area of between 1 and 100 m^2/g . The invention further relates to a method for production thereof, wherein in a first step, lithium hydroxide monohydrate is heated to a reaction temperature of between 150°C and 450°C with exclusion of air in a heatable apparatus and has a stream of inert gas flowing over or through it until the residual water of crystallization content of the lithium hydroxide formed is less than 5 wt.-%, and in a second step, the anhydrous lithium hydroxide formed in the first step is mixed with a gaseous source of sulfur from the group of hydrogen sulfide, elemental sulfur, carbon disulfide, mercaptans or sulfur nitrides or has said source flowing over or through it.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【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。

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)

高反應性、無塵且自由流動的硫化鋰及其生產方法

HIGHLY REACTIVE, DUST-FREE AND FREE-FLOWING
LITHIUM SULFIDE AND METHOD FOR PRODUCING IT

【技術領域】

【0001】本發明涉及一種高反應性、高純度、自由流動且無塵的硫化鋰粉末及其生產方法。

【先前技術】

【0002】硫化鋰目前被用作硫化物固體電解質的原料。未來，此類型之固體電解質有望替代鋰基電池系統中的液體電解質。這是爲了提高電池系統的安全性。目前使用的液體或聚合物電解質使用 LiPF_6 作爲導電鹽，其在 70°C 以上分解，由此引發與其他電池組件的二次反應。該些至少放熱進行的反應可以導致自發熱並最終完全破壞電化學電池，導致所用有機溶劑的燃燒。

【0003】硫化鋰亦可用作鋰硫電池中的活性物質。爲此目的，使用放電結構，其中使用諸如習知石墨的無鋰材料作爲陽極，硫化鋰作爲陰極(B. Scrosati, Angew. Chem. 2010, 122, 2421-4)。

【0004】爲了在製造上述 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 I) 等硫化物固體電解質的方法中獲得最佳的時空產率，必須提高各原料的反應性(WO2009047254)。這可以藉由研磨或藉由使用昂貴的用於生產硫化鋰的特殊方法來擴大表

面積而實現 (Y.K. Sun, J. Power Sources, 2016, 323, 174-188)。然而，研磨的硫化鋰難以處理，因為粉末不再是自由流動的。此種粉末的計量是費力的，並且與增加的潛在危險性有關。

【0005】除了所需的反應性增加以及易於處理這種產品之外，硫化鋰應該是高純度的，即盡可能不應含有外來元素或其他雜質。在此，特別注意多硫化物和硫氧化物的雜質，因為它們會降低賈法尼電池的循環穩定性。此外由於相同的原因，應當避免氧化還原活性物質，例如過渡金屬陽離子。

【發明內容】

【0006】本發明之目的是提供一種自由流動且仍然具有高度反應性的硫化鋰及更容易且成本低廉地製造該硫化鋰的方法。

【0007】該目的係由多孔硫化鋰實現，該硫化鋰由於其粒徑和窄的分佈函數而自由流動且無塵，其中平均粒徑為 250 與 1500 μm 之間，BET 表面積為 1 與 100 m^2/g 之間。本發明特徵還在於，其轉化成硫化物固體電解質的轉化率為至少 90 重量%，並且含有在 0.01-100 ppm 的範圍內之來自鹼金屬、鹼土金屬、及過渡金屬陽離子之群組的陽離子雜質，及濃度 1-1000 ppm 之來自碳和硫的含氧陰離子、及鹵化物之群組的陰離子雜質。

【0008】平均粒徑根據本發明量測為體積分佈函數，其藉由相應固體在惰性介質中的懸浮液的雷射繞射粒子分析來測定。

【0009】有利地，根據本發明的硫化鋰是如下硫化鋰，其中鐵、鎳及/或鉻的過渡金屬陽離子以 0.01-10 ppm 的濃度存在並且碳酸根、硫酸根、亞硫酸根、硫代硫酸根、氯化物、溴化物及/或碘化物陰離子的濃度範圍為 1-1000 ppm。

【0010】根據本發明的硫化鋰的特徵還在於它是自由流動的，其中在具有 45mm 漏斗體直徑、5mm 漏斗頸直徑、3mm 漏斗頸長度、55°打開角度的金屬漏斗裝載有 3.5g 硫化鋰粉末的情況下，在打開金屬漏斗的出口時，除了 0.0005g 的最大殘餘量以外，硫化鋰粉末從金屬漏斗中流出。

【0011】根據本發明的方法由以下事實組成：在第一步驟中，將平均粒徑為 150-2000 μm 的氫氧化鋰一水合物在溫控單元中在排除空氣並且使惰性氣體流過或穿過該氫氧化鋰一水合物的情況下加熱至 150°C 至 450°C 之間的反應溫度，直到所形成的氫氧化鋰的結晶內含物的殘餘水小於 5 重量%，並且在第二步驟中，將來自第一步驟的無水氫氧化鋰與來自硫化氫、元素硫、二硫化碳、硫醇或硫氮化物之群組的硫源混合，或者使該硫源流過或穿過該無水氫氧化鋰。在這種情況下排除空氣被定義為載氣流中氧、 CO_2 、CO 及/或 COS 的殘餘含量小於 300 ppm。

【0012】用此種方法生產的產品的形態特徵藉由中間產物氫氧化鋰的生產來調節，並且向硫化鋰的進一步轉化得以保持。藉由此方法之執行，該方法進一步保證獲得非常高純度的硫化鋰。

【0013】根據本發明的產品較佳藉由兩步一鍋製程來生產。在第一方法步驟中，排出結晶水，其中產生高反應性但自由流動的氫氧化鋰粉末，其在第二方法步驟中用硫源轉化為高反應性和自由流動的硫化鋰。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0014】術語高純度在此處定義如下：來自鹼金屬、鹼土金屬及過渡金屬陽離子之群組的陽離子雜質在 0.01-100ppm 範圍內。特別地，過渡金屬陽離子鐵、鎳和鉻在此處以 0.01-10ppm 的濃度範圍存在。來自碳(碳酸根)與硫(硫酸根、亞硫酸根、硫代硫酸根)的含氧陰離子之群組的陰離子雜質以及鹵化物(氯化物、溴化物、碘化物)具有 1-1000ppm 的濃度。

【0015】根據本發明的產品的高純度藉由使用特別純的原材料，從引入到去除的惰性氣體鏈的保持以及材料的選擇來達成。

步驟 1-生產高反應性、自由流動的 LiOH 粉末

【0016】首先，將粉末狀的氫氧化鋰一水合物作為原料放入可加熱單元中。所用氫氧化鋰一水合物的平均粒徑較佳在 150-2000 μ m 的範圍內。用於產生根據本發明的產品的溫控單元較佳為流化床乾燥機、旋轉圓筒形爐、攪拌或非攪拌反應器或靜態箱式爐，並且特別較佳流化床反應器，因為在流化床反應器中之製程控制對顆粒形態的影響特別小，並且可以在非常溫和的條件下以

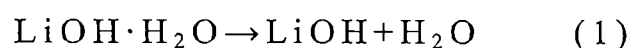
高通量率進行操作。另外，此種反應器設計是容易擴展的。

【0017】反應器材料的選擇直接影響所生產產品的純度，因此較佳涉及標準反應器材料，例如氧化鋁、氧化鋯、石英玻璃、不銹鋼或在此處所述條件下不會受到藉由原料或產品對陽離子之任何浸出之影響的其他金屬材料。

【0018】所使用的氫氧化鋰一水合物的純度較佳對應於電池等級，即，典型的陰離子雜質如碳酸根或硫酸根應當以小於 1000ppm 存在，陽離子雜質例如鐵、鉻和鎳應該以小於 20ppm 存在。此外，原料的流動特性使得可使用自由流動和無結塊的氫氧化鋰一水合物。

【0019】就本發明而言，自由流動是指在具有 45mm 漏斗體直徑、5mm 漏斗頸直徑、3mm 漏斗頸長度和 55° 打開角度的金屬漏斗中具有約 3.5g 固體之載荷時，在打開容器的出口時(參見實例 1-18)，材料將無殘留地流出(殘餘量最大為 0.0005 g)。

【0020】根據本發明的方法的第一步驟是根據方程式 1，在精確限定的條件下將初始氫氧化鋰一水合物乾燥至無水氫氧化鋰，以便系統地建立無水氫氧化鋰的所需顆粒形態和尺寸分佈。



【0021】為此，在排除空氣的情況下將氫氧化鋰一水合物粉末加熱，其中該設備具有以 1 至 10,000 l/h 的流速流過或穿過其的惰性載氣。氮或氬較佳用作惰性載

氣。惰性載氣的流速較佳為 10-1000 l/h，特別是 100-1000 l/h 範圍內的流速。流速被設定為使得具有小於 50 μ m 的顆粒的原料的細小部分可與氣流一起被抽出並藉由合適的設備收集。以此方式生產的氫氧化鋰就本發明而言是無塵的。

【0022】就本發明而言，無塵是指材料的全部顆粒中的 90%具有 250-2000 μ m 範圍內的平均粒徑，藉由相應固體在惰性介質中之懸浮液的雷射繞射顆粒分析來測定，該平均粒徑量測為體積分佈函數。

【0023】反應溫度在 20 $^{\circ}$ C 至 450 $^{\circ}$ C 的範圍內，其中該操作較佳在 200 $^{\circ}$ C 至 400 $^{\circ}$ C 的溫度下進行。達到設備最終溫度的加熱速率在 1 $^{\circ}$ C/min 和 100 $^{\circ}$ C/min 之間。

【0024】當氫氧化鋰中結晶內含物的殘餘水低於 5 重量%時，認為上述第一方法步驟完成。

【0025】所使用的溫度和所設定的加熱速率直接影響顆粒形態並由此影響氫氧化鋰的性質，如下文所示。

【0026】如若結晶水在低溫下從氫氧化鋰一水合物中排出，則在低於 100 $^{\circ}$ C 的溫度下不會發生完全乾燥；在此，所釋放的水之逆反應與乾燥反應是平衡的；在此種情況下完全乾燥需要非常高的惰性氣體通量率及/或較長的乾燥時間。通常，在高於 100 $^{\circ}$ C 的溫度下，正向和逆向乾燥反應的平衡移向無水氫氧化鋰一側，因此該製程步驟的時空產率更為正性。

【0027】然而令人驚奇的是，所產生的無水(結晶內含物的殘餘水小於 5 重量%)氫氧化鋰的形態取決於所選

擇的乾燥條件而顯著不同。如若在 100°C 和 200°C 之間的低溫下進行乾燥，則與 200°C 和 400°C 之間的相對高溫下乾燥的氫氧化鋰相比，所產生的氫氧化鋰通常對於在下一方法步驟(實例 1 和 5)中用於硫化的硫源的反應性較低。該性質與多孔氫氧化鋰顆粒的 BET 表面積相關，與在高於 200°C 之溫度下獲得之 BET 表面積相比，在較低乾燥溫度下獲得之 BET 表面積較低(實例 1、2、5 及 6)。掃描電子顯微照相影像亦支援此種假設，對於較高的反應溫度，該等影像顯示更精細和更均勻分佈之孔結構。在不同的加熱速率下觀察到類似的但是不明顯的效果。緩慢加熱的樣品的掃描電子顯微照片在顆粒表面上顯示明顯更多的環形坑和裂縫，而快速加熱的氫氧化鋰顆粒展現明顯較少的粗糙表面結構(實例 1-4 及 5-8)。

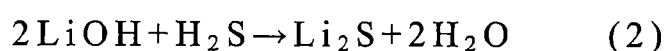
【0028】顆粒形態變化的影響亦體現在粒徑上。在 100°C 與 200°C 之間的溫度下乾燥的氫氧化鋰粉末展現比在 200°C 與 400°C 之間的溫度乾燥的彼等氫氧化鋰粉末更小的平均粒徑(將實例 1 及 5 與 2-4 及 6-8 進行比較)。

【0029】對於不同的加熱速率亦可觀察到此種趨勢。通常，可判定隨著溫度的升高以及加熱速率的升高(實例 1 及 5 以及 2-4 及 6-8)，可實現更高的 BET 表面積、更大的平均粒徑和更高的反應性。根據本發明的氫氧化鋰粉末的流動性取決於粒徑分佈，因此較高的乾燥溫度對於實現良好的流動特性(實例 1 及 5 以及 2-4 及 6-8)亦為有利的。在 20 l/h 到 2000 l/h 範圍內的氣體流量實現了無塵。

【0030】令人驚訝和有趣的觀察結果涉及在 450°C 下脫水的氫氧化鋰粉末。與其他樣品的趨勢相比，轉化成硫化鋰的反應性不再明顯增加，而是停滯。相應地，在氫氧化鋰熔點 ($T_m=450^\circ\text{C}$) 附近的乾燥製程不再對孔結構和反應性具有明顯的正面效應(實例 3、4、7 及 8)。平均粒徑亦遵循這一趨勢。另一方面，BET 表面積只有一半大；此係令人驚訝的，因為除了表面積之外，另一個重要的參數亦決定反應性。BET 表面積以及孔隙率下降的原因在於乾燥溫度，其導致材料軟化並因此堵塞孔隙。

【0031】為研究單獨的氫氧化鋰的反應性，在化學計量的 H_2S 添加之後中斷硫化。然而，由於過量的 H_2S ，樣品隨後完全轉化為硫化鋰以保證可比性及資訊價值。
步驟 2-生產高反應性、自由流動的 Li_2S 粉末

【0032】生產根據本發明的產品的第二製程步驟涉及用硫源(例如硫化氫、氣態元素硫、二硫化碳、硫醇或硫氮化物)處理步驟 1 中產生的自由流動、無塵且高反應性的氫氧化鋰粉末。較佳使用可能最高純度的氣態 H_2S (參見方程式 2)。所使用的 H_2S 應該只含有數量為 $<300\text{ppm}$ 的可與氫氧化鋰或硫化鋰反應的氣體雜質，例如 CO_2 、 CO 或 COS 。



【0033】由於該反應涉及輕微放熱的酸鹼反應 ($\Delta H^\circ_R = -17\text{kJ/mol}$)，在此種情況下，可能在下文解釋的非常溫和之條件下運作，從而導致獲得在步驟 1 中建立的形態以及相應的性質，如將在下文所解釋的。

【0034】通常，要選擇第二方法步驟的較佳條件，使得在該步驟中產生的顆粒形態得以保持，因為此產生了根據本發明的性質。該些性質為有利於正向流動特性的粒徑及粒徑分佈，以及有利於提高反應性的 BET 表面積及孔結構(將實例 1-8(LiOH)與實例 9-16(Li₂S)比較)。

【0035】為了生產高反應性、無塵且自由流動的硫化鋰，將恆定的硫化氫流引入填充有步驟 1 中所述的無水氫氧化鋰的反應器中，該流由純 H₂S 或 H₂S 與惰性載氣之混合物組成。混合比率為在 100 體積 %H₂S 中之 0 體積 %惰性氣體與 99 體積 %惰性氣體及 1 體積 %H₂S 之間。惰性載氣較佳為氮氣或氬氣。

【0036】反應氣體引入開始時的反應器溫度在 20℃ 至 450℃ 的範圍內，其中較佳使用 200℃ 至 400℃ 的溫度。達到設備最終溫度的加熱速率在 1℃/min 和 100℃/min 之間。或者，可省去步驟 1(氫氧化鋰一水合物的乾燥)和步驟 2(形成硫化鋰的反應)之間的冷卻及加熱步驟。在設備的廢氣流中能夠更長地檢測到 <4g/m³ 的反應水時，前述第二個方法步驟被認為完成[譯者注：顯然一個詞在原文中缺失，可能應該是「不再可檢測到」]。水測定方法可隨意選擇，但必須足夠準確。

【0037】為了研究所製備的硫化鋰粉末的反應性，從文獻[Solid State Ionics, 2014, 262, 183-187]中獲取組合物 Li₆PS₅Br 的硫化物固體電解質的生產方法。此涉及在高功率行星式球磨機中進行反應性研磨，隨後進行熱處理以提高結晶度。

【0038】用於形成在文獻中已知的硫化物固體電解質的在步驟 2 中生產的硫化鋰樣品的反應性與步驟 1 達成之顆粒的微觀結構直接相關，該微觀結構在步驟 2 中進行的方法步驟中得以維持。據此，當 BET 表面積和孔結構增大時，硫化鋰粉末的反應性增加。如在步驟 1 中已經解釋，此為對於高溫而言的情況，並且對於高加熱速率亦如此，即使不太明顯(實例 9、10、15、16)。根據本發明的硫化鋰粉末至固體電解質的轉化率為至少 90 重量%，而市售硫化鋰粉末僅表現出 30 至 50 重量%之間的轉化率(實例 17 和 18)。

【0039】令人驚奇的是，與本發明的所有硫化鋰樣品相比，在此市售樣品的粒徑減小並不導致更高的表面積或更高的反應性。令人驚奇的是，與在化學上或多或少相同的市售對照樣品相比，甚至具有最低反應性的樣品(實例 10 及 15)在轉化成硫化物固體電解質方面明顯更具反應性。

【0040】藉由在步驟 1 中之模板效應可以建立流動特性及無塵性。粒徑分佈和形態仍然藉由係根據本發明的方法步驟 2 來達成。以此種方式產生自由流動但仍具有高度反應性的硫化鋰粉末。市售硫化鋰粉末由於其小的粒徑而明顯更難以處理和分配。此舉藉由流動性實例而變得非常清楚，因為市售的非常細的硫化鋰粉末在上述流出實驗(實例 17 及 18)中不展現任何流動性或可傾倒性。

【0041】從脫水氫氧化鋰粉末轉移到硫化鋰粉末中的根據本發明的模板效應亦表現於在 LiOH 熔點附近乾燥的樣品中。

【0042】對於 LiOH 已經證明的氫氧化鋰與硫化鋰的可比反應性亦同樣適用於硫化鋰及其對 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 的反應性(實例 12 及 16)。在此同樣觀察到恆定反應性下 BET 表面積的驚人降低(實例 12 及 16)。

【0043】爲了生產具有在 0.01-100 ppm 範圍內的來自鹼金屬、鹼土金屬及過渡金屬陽離子之群組的陽離子雜質的本發明的硫化鋰，本發明的方法省去了與原材料、中間產物及產物接觸的反應器部件中的金屬材料，並且只選擇具有上述陽離子雜質分佈的原材料。由於陽離子雜質之電化學活性，其對硫化鋰的後續產物(例如硫化物固體電解質或陰極材料)的性能具有負面影響。

【0044】陰離子雜質對硫化鋰的反應性具有負面影響，因此使用根據本發明的措施應加以避免。除選擇具有上述範圍內雜質的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 外，亦選擇以下解釋的製程條件，以使得不能形成不需要的陰離子副產物。

【0045】爲在實驗上證實對硫化鋰的反應性的負面影響，在實例 19 至 21 中，將氫氧化鋰一水合物粉末以各種量的碳酸鋰來系統地污染。在此，碳酸鋰作爲所有陰離子雜質的代表，以表明對反應性的影響。首先類似於步驟 1 將以該方式污染的原料脫水，且隨後類似於步驟 2，將其轉化爲硫化鋰。爲了研究單獨的氫氧化鋰的反應性，此處亦在化學計量的 H_2S 添加之後停止硫化。

隨後，使用過量的 H_2S ，將樣品完全轉化為硫化鋰，以保證可比性和資訊價值。

【0046】隨著 LiOH 中碳酸根部分的增加(1%、5%及 10%)， Li_2S 的轉化率顯著下降。此亦類似地適用於由其得到的 Li_2CO_3 污染的硫化鋰，其轉化成 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 之轉化率與碳酸根部分成比例地減少(實例 19-21)。

【0047】為減少碳酸根和硫氧化物的雜質，必須特別注意在整個製程中維持完整的保護氣體鏈。氫氧化鋰一水合物及其脫水類似物與空氣中的 CO_2 非常迅速地反應並形成碳酸鋰，該碳酸鋰在根據本發明之溫度下在與 H_2S 的反應中反應緩慢，因此作為雜質保留在產物中。

【0048】此舉對 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 等固體電解質的轉化有負面影響(參見實例 19-21)。當氧氣在 LiOH 硫化期間進入反應室時，或者由在升高的溫度下 Li_2S 與氧氣反應來形成硫氧化物雜質，如硫酸根、亞硫酸根、硫代硫酸根或由氧和硫構成的類似陰離子。

【0049】本發明將藉助於下表中所示的實例進一步詳細解釋。

實例

步驟 1-生產用於步驟 2 的高反應性、自由流動的 LiOH 粉末

實例	乾燥條件*				產物特性					
	惰性氣體之體積流量 [l/h]	加熱速率 [°C/min]	溫度 [°C]	時間 [min]	可流動性**	d ₅₀ [µm]	無塵***	BET 表面積 [m ² /g]	孔結構****	Li ₂ S 之轉化率*****[%]
原料 LiOH·H ₂ O	---	---	---	---	中	450	否	0.7	無	0
1	400	4	150	180	中	246	是	1.5	粗糙；不規則	50
2	400	4	250	180	高	310	是	9.2	粗糙及精細；有規則	60
3	400	4	350	180	高	359	是	7.3	粗糙及精細；有規則	90
4	400	4	450	180	高	359	是	4.8	粗糙；有規則	92
5	400	60	150	180	中	265	是	5.1	粗糙及精細；不規則	50
6	400	60	250	180	高	319	是	7.1	粗糙及精細；有規則	70
7	400	60	350	180	高	327	是	7.6	粗糙及精細；有規則	90
8	400	60	450	180	高	321	是	3.8	粗糙及精細；有規則	90

*在 4 cm 直徑及 0.1 kg 起始量之 LiOH·H₂O 的石英玻璃反應器中乾燥

*漏斗中的固體殘渣<0.0005 g

***沒有顆粒<150 µm

****來源於掃描電子顯微照片

*****在化學計量的 H₂S 添加之後藉由樣品的 X 射線粉末繞射測定法測定的轉化率

步驟 2-從步驟 1 的產物生產高反應性、自由流動的 Li₂S 粉末

	反應條件**					產物特性					
實例	惰性氣體 N2 之體積流量 [l/h]	反應氣體 H2S 之體積流量 [l/h]	加熱速率 [°C/min]	溫度 [°C]	時間 [min]	可流動性**	D50 [μm]	無塵***	BET 表面積 [m2/g]	孔結構****	Li ₆ PS ₃ Br 之轉化率*****
09	300	100	4	150	60	高	267	是	4.4	粗糙；不規則	0
10	300	100	4	250	60	高	375	是	8.6	粗糙及精細；有規則	93
11	300	100	4	350	60	高	341	是	14.3	粗糙及精細；有規則	n.d.
12	300	100	4	450	60	高	438	是	7.4	粗糙；有規則	n.d.
13	300	100	60	150	60	高	367	是	5.4	粗糙及精細；不規則	n.d.
14	300	100	60	250	60	高	392	是	15.01	粗糙及精細；有規則	n.d.
15	300	100	60	350	60	高	311	是	14.6	粗糙及精細；有規則	94
16	300	100	60	450	60	高	361	是	6.6	粗糙及精細；有規則	100
17	市售 Li ₂ S					無	15	否	3.6	無	48
18	市售 Li ₂ S					無	<75	否	3.7	無	37

*在 4 cm 直徑和 0.1 kg 起始量之 LiOH·H₂O 的石英玻璃反應器中進行反應
**漏斗中的固體殘渣<0.0005 g
***沒有顆粒<150 µm
****來源於掃描電子顯微照片
*****根據文獻已知的合成路線藉由樣品的 X 射線粉末繞射測定法測定的轉化率

雜質對反應性的影響

	反應條件，乾燥*					反應性	反應條件，硫化*					反應性
	w _i (Li ₂ CO ₃) [wt.-%]	加熱速率 [°C/min]	溫度 [°C]	時間 [min]	惰性氣體之體積流量 [l/h]		惰性氣體 N2 之體積流量 [l/h]	反應氣體 H2S 之體積流量 [l/h]	加熱速率 [°C/min]	溫度 [°C]	時間 [min]	
實例						LiOH 至 Li ₂ S 之轉化率** [%]						Li ₂ S 至 Li ₆ PS ₅ Br 之轉化率*** [%]
19	1	60	350	180	400	51	300	100	60	350	60	97
20	5	60	350	180	400	50	300	100	60	350	60	82
21	10	60	350	180	400	44	300	100	60	350	60	80

*在具有 4 cm 直徑、0.1 kg 起始量之 LiOH·H₂O 的石英玻璃反應器中進行反應，乾燥條件如實例 7，反應條件如實例 15

**在化學計量的 H₂S 添加後藉由樣品的 X 射線粉末繞射測定法測定的轉化率

***根據文獻已知的合成路線藉由樣品的 X 射線粉末繞射測定法測定的轉化率

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種硫化鋰粉末，其特徵在於該硫化鋰粉末具有 250 與 $1500\mu\text{m}$ 之間的一平均粒徑和 1 與 $100\text{m}^2/\text{g}$ 之間的一 BET 表面積，且含有 0.01-100 ppm 範圍內的來自鹼金屬、鹼土金屬及過渡金屬陽離子之群組的陽離子雜質、與 1-1000 ppm 濃度之來自碳及硫的含氧陰離子、以及鹵化物之群組的陰離子雜質。
2. 如請求項 1 之硫化鋰粉末，其中存在 0.01-10ppm 之一濃度範圍內的鐵、鎳及/或鉻的過渡金屬陽離子以及 1 至 1000ppm 之一濃度範圍內的碳酸根、硫酸根、亞硫酸根、硫代硫酸根、氯化物、溴化物及/或碘化物陰離子。
3. 如請求項 1 或 2 之硫化鋰粉末，其中該硫化鋰粉末是自由流動的，其中當具有一 45mm 漏斗體直徑、一 5mm 漏斗頸直徑、一 3mm 漏斗頸長度及一 55° 打開角度的一金屬漏斗填充有 3.5g 該硫化鋰粉末時，在打開出口時，除了 0.0005g 的一最大殘餘量以外，該硫化鋰粉末從該金屬漏斗中流出。
4. 一種生產如請求項 1 至 3 中任一項之硫化鋰粉末的方法，其特徵在於在一第一步驟中，將一平均粒徑為 $150\text{-}2000\mu\text{m}$ 的氫氧化鋰一水合物在一溫控單元中在排除空氣的情況下加熱至 150°C 至 450°C 之間的一反應溫度，並且使一惰性氣體流過或穿過該氫氧化鋰一水合物，直到所形成的氫氧化鋰的結晶內含物的殘餘水小於 5 重量%，其中加熱到達反應溫度的加熱速率介於

- 1°C/min 和 100°C/min 之間，並且在一第二步驟中，將在該第一步驟中形成的無水氫氧化鋰與來自硫化氫、元素硫、二硫化碳、硫醇或硫氮化物之群組的一硫源混合，或者使該硫源流過或穿過該無水氫氧化鋰。
- 5.如請求項 4 之方法，其中該硫化鋰粉末轉化為硫化物固體電解質，且其中至少 90 重量%的該硫化鋰粉末轉化為硫化物固體電解質。
- 6.如請求項 4 之方法，其中步驟 1 中的該反應溫度在 200 與 400°C 之間。
- 7.如請求項 6 之方法，其中步驟 1 中的該反應溫度在 300 與 400°C 之間。
- 8.如請求項 4 至 7 中任一項之方法，其中在步驟 2 中，將一恆定的硫化氫流引入填充有步驟 1 中形成的氫氧化鋰的該反應器中，該硫化氫流由純 H₂S 或 H₂S 與惰性載氣之一混合物組成，其中該混合比率為在 100 體積% H₂S 中之 0 體積% 惰性氣體與 99 體積% 惰性氣體及 1 體積% H₂S 之間。
- 9.如請求項 8 之方法，其中該載氣在該反應設備中以 1 至 10000 l/h 的一流速流過或穿過該氫氧化鋰。
- 10.如請求項 9 之方法，其中該流速為 10-1000 l/h。
- 11.如請求項 8 之方法，其中使用氬氣或氮氣作為該載氣。
- 12.如請求項 4 之方法，其中使用 1-1000°C/min 的一加熱速率來達到該反應溫度。
- 13.如請求項 4 之方法，其中步驟 2 中的該反應溫度在 20°C 與 450°C 之間。

14. 一種如請求項 4 之方法獲得的氫氧化鋰，其特徵在於
步驟 1 中形成的顆粒具有在 250 與 1500 μm 之間的一平
均粒徑及在 1 與 100 m^2/g 之間的一 BET 表面積。