



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115458802 A

(43) 申请公布日 2022.12.09

(21) 申请号 202211232327.2

H01M 4/13 (2010.01)

(22) 申请日 2017.08.08

H01M 10/0525 (2010.01)

(30) 优先权数据

G01D 15/00 (2006.01)

2016-222931 2016.11.16 JP

(62) 分案原申请数据

201780070493.8 2017.08.08

(71) 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 宇都野太 中田明子 寺井恒太

中川将

(74) 专利代理机构 上海立群专利代理事务所

(普通合伙) 31291

专利代理师 毛立群

(51) Int. Cl.

H01M 10/0562 (2010.01)

权利要求书1页 说明书20页 附图2页

(54) 发明名称

硫化物固体电解质

(57) 摘要

一种硫化物固体电解质,包含锂、磷、硫以及氯,氯相对于磷的摩尔比 $c$  (Cl/P) 大于1.0且在1.9以下,该硫化物固体电解质具有硫银锗矿型晶体结构,硫银锗矿型晶体结构的晶格常数为 $9.820\text{\AA}$ 以下。

1. 一种硫化物固体电解质,其特征在于,在固体<sup>31</sup>P-NMR测量中,分别在80.3~81.7ppm、82.4~83.7ppm以及84.0~85.6ppm具有峰,在80.3~81.7ppm的峰的面积相对于在78~92ppm的所有峰的合计面积的比为40%以上。

2. 如权利要求1所述的硫化物固体电解质,其特征在于,在所述84.0~85.6ppm的峰的面积相对于所述合计面积的比为30%以下。

3. 如权利要求1所述的硫化物固体电解质,其特征在于,在所述82.4~83.7ppm的峰的面积相对于所述合计面积的比为20%以上35%以下。

4. 如权利要求1所述的硫化物固体电解质,其特征在于,包含锂、磷、硫以及氯。

5. 如权利要求1所述的硫化物固体电解质,其特征在于,具有硫银锗矿型晶体结构。

6. 如权利要求4所述的硫化物固体电解质,其特征在于,所述锂相对于所述磷的摩尔比a(Li/P)、所述硫相对于所述磷的摩尔比b(S/P)以及所述氯相对于所述磷的摩尔比c(Cl/P)满足下述式(A)~(C),

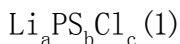
$$5.0 \leq a \leq 6.5 \cdots (A)$$

$$6.1 \leq a+c \leq 7.5 \cdots (B)$$

$$0.5 \leq a-b \leq 1.5 \cdots (C)$$

式中,满足 $b>0$ 且 $c>1.0$ 。

7. 如权利要求4所述的硫化物固体电解质,其特征在于,具有以下述式(1)表示的组成,



式(1)中,a~c满足下述式(A)~(C),

$$5.0 \leq a \leq 6.5 \cdots (A)$$

$$6.1 \leq a+c \leq 7.5 \cdots (B)$$

$$0.5 \leq a-b \leq 1.5 \cdots (C)$$

式中,满足 $b>0$ 且 $c>1.0$ 。

8. 一种电极复合材料,其特征在于,包括如权利要求1~7的任一项所述的硫化物固体电解质以及活性物质。

9. 一种锂离子电池,其特征在于,包含如权利要求1~7的任一项所述的硫化物固体电解质以及如权利要求8所述的电极复合材料中的至少一种。

10. 一种电极复合材料,其特征在于,由权利要求1~7的任一项所述的硫化物固体电解质制造而成。

11. 一种锂离子电池,其特征在于,由权利要求1~7的任一项所述的硫化物固体电解质、权利要求8所述的电极复合材料以及权利要求10所述的电极复合材料中的至少一种制造而成。

## 硫化物固体电解质

[0001] 本发明申请是基于出光兴产株式会社的PCT申请号为PCT/JP2017/028791、主题为“硫化物固体电解质”的国际申请进入中国国家阶段的中国发明申请递交的分案申请，中国发明申请的申请号为201780070493.8，申请日为2017年8月8日。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及硫化物固体电解质。

### 背景技术

[0003] 近年来，随着计算机、摄像机以及移动电话等信息相关设备或者通讯设备等迅速地普及，作为其电源而利用的电池的开发也被重视起来。从高能量密度的观点来看，在该电池中，锂离子电池备受瞩目。

[0004] 由于目前市售的锂离子电池使用了包含可燃性的有机溶剂的电解液，所以需要安装抑制短路时温度上升的安全装置或者在用于防止短路的结构、材料方面进行改善。与之相对地，由于将电解液变为固体电解质从而将电池全固体化的锂离子电池在电池内不使用可燃性有机溶剂，所以被认为可以实现安全装置的简化，且制造成本及生产性优秀。

[0005] 作为锂离子电池所采用的固体电解质，公知有硫化物固体电解质。作为硫化物固体电解质的晶体结构，公知有各种各样的结构。其中之一为硫银锗矿 (Argyrodite) 型晶体结构 (专利文献1~5、非专利文献1~4)。

[0006] 硫银锗矿型晶体结构是稳定性较高的晶体，此外，还存在离子传导率较高的硫银锗矿型晶体结构。然而，需要进一步改善离子传导率。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1：日本特表2010-540396号公报

[0010] 专利文献2：国际公开W02015/011937

[0011] 专利文献3：国际公开W02015/012042

[0012] 专利文献4：日本特开2016-24874号公报

[0013] 专利文献5：国际公开W02016/104702

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献1：《德国应用化学 (Angewandte Chemie International Edition)》第47期 (2008)，第4号，第755-758页

[0016] 非专利文献2：《凝聚态物理 Physica Status Solidi》第208期 (2011)，第8号，第1804-1807页

[0017] 非专利文献3：《固态离子学 (Solid State Ionics)》第221期 (2012)，第1-5页

[0018] 非专利文献4：《固态电化学杂志 (Journal of Solid State Electrochemistry)》第16期 (2012)，第1807-1813页

## 发明内容

[0019] 本发明的目的之一在于提供一种离子传导率较高的新型硫化物固体电解质。

[0020] 根据本发明的一实施方式,提供一种硫化物固体电解质,该硫化物固体电解质包含锂、磷、硫以及氯,所述氯相对于所述磷的摩尔比 $c$  (Cl/P) 大于1.0且在1.9以下,所述硫化物固体电解质具有硫银锗矿型晶体结构,所述硫银锗矿型晶体结构的晶格常数为9.750Å以上9.820Å以下。

[0021] 此外,根据本发明的一实施方式,提供一种包含上述硫化物固体电解质与活性物质的电极复合材料。

[0022] 此外,根据本发明的一实施方式,提供一种锂离子电池,其包含上述硫化物固体电解质以及上述电极复合材料中的至少一种。

[0023] 发明效果

[0024] 根据本发明的一实施方式,能够提供一种离子传导率较高的新型硫化物固体电解质。

## 附图说明

[0025] 图1是在实施例1中得到的硫化物固体电解质的X射线衍射(XRD)图谱。

[0026] 图2是在实施例1中得到的硫化物固体电解质的固体<sup>31</sup>P-NMR光谱。

[0027] 图3是在实施例4中得到的中间体的XRD图谱。

[0028] 图4是在比较例5中得到的混合粉末的XRD图谱。

## 具体实施方式

[0029] 本发明的硫化物固体电解质的第1方案的特征在于,包含锂、磷、硫以及氯,氯相对于磷的摩尔比 $c$  (Cl/P) 大于1.0且在1.9以下。并且,该硫化物固体电解质具有硫银锗矿型晶体结构,该硫银锗矿型晶体结构的晶格常数为9.750Å以上9.820Å以下。

[0030] 本方案的硫化物固体电解质的氯相对于磷的摩尔比 $c$  (Cl/P) 大于1.0,硫化物固体电解质所包含的硫银锗矿型晶体结构的晶格常数为9.820Å以下。

[0031] 能够认为硫银锗矿型晶体结构的晶格常数小意味着该晶体结构中所含的氯的量较多。通常在硫化物固体电解质中混合存在多种晶体成分以及非晶体成分。作为硫化物固体电解质的构成元素而投入的氯的一部分形成硫银锗矿型晶体结构,其他的氯形成除硫银锗矿型晶体结构以外的晶体结构以及非晶体成分。此外,还能够想到氯包含在残留原料中的情况。本发明人发现,通过增加硫银锗矿型晶体结构中所含的氯的量,从而使硫银锗矿型晶体结构的晶格常数变小,能够提高硫化物固体电解质的离子传导率。

[0032] 在本方案的硫化物固体电解质中优选为在摩尔比 $c$ 为1.2以上时,硫化物固体电解质所包含的硫银锗矿型晶体结构的晶格常数为9.818Å以下。此外,优选为,在摩尔比 $c$ 为1.4以上时,硫化物固体电解质所含的硫银锗矿型晶体结构的晶格常数为9.815Å以下。另外,摩尔比 $c$ 通常为1.9以下,但也可以为1.8以下。此外,硫银锗矿型晶体结构的晶格常数为9.750Å以上、9.820Å以下,但优选为9.795Å以上、9.820Å以下,更优选为9.795Å以上、9.815Å以下。

[0033] 硫化物固体电解质中的各元素的摩尔比或者组成除了分析困难等特别的情况以外,均使用利用ICP发光分析法测量的值。另外,ICP发光分析法的测量方法记载于实施例。

[0034] 各元素的摩尔比能够通过调整原料中的各元素的含量进行控制。

[0035] 根据通过X射线衍射测量(XRD)得到的XRD图谱,通过晶体结构解析软件进行全谱拟合(WPF)解析,由此计算出硫银锗矿型晶体结构的晶格常数。测量的详细情况示出在实施例。

[0036] 本方案的硫化物固体电解质包含硫银锗矿型晶体结构。例如能够根据在使用CuK $\alpha$ 射线的粉末X射线衍射测量中,在 $2\theta = 25.5 \pm 0.5\text{deg}$ 以及 $30.0 \pm 0.5\text{deg}$ 上具有衍射峰,由此确认出包含硫银锗矿型晶体结构。该衍射峰是源自硫银锗矿型晶体结构的峰。

[0037] 硫银锗矿型晶体结构的衍射峰也会出现在例如 $2\theta = 15.6 \pm 0.5\text{deg}$ 、 $18.0 \pm 0.5\text{deg}$ 、 $31.4 \pm 0.5\text{deg}$ 、 $45.0 \pm 0.5\text{deg}$ 、 $47.9 \pm 0.5\text{deg}$ 。本发明的硫化物固体电解质也可以具有这些峰。

[0038] 另外,在将中央值设为A的情况下,虽然在本申请中衍射峰的位置被判定为在 $A \pm 0.5\text{deg}$ 或者 $A \pm 0.4\text{deg}$ ,但是优选为 $A \pm 0.3\text{deg}$ 。例如,在上述的 $2\theta = 25.5 \pm 0.5\text{deg}$ 的衍射峰的情况下,中央值A为 $25.5\text{deg}$ ,优选为存在于 $2\theta = 25.5 \pm 0.3\text{deg}$ 的范围内。在本申请中对其他所有的衍射峰位置的判定也是同样如此。

[0039] 作为硫银锗矿型晶体结构,例如能够列举非专利文献1~3、日本特表2010-540396号公报、日本特开2011-096630号公报、日本特开2013-211171号公报所公开的晶体结构。

[0040] 本发明的硫化物固体电解质的第2方案包含锂、磷、硫以及氯,氯相对于磷的摩尔比c(Cl/P)为大于1.0且在1.9以下,硫化物固体电解质具有硫银锗矿型晶体结构。并且,其特征在于,在固体 $^{31}\text{P}$ -NMR测量中,分别在 $80.3 \sim 81.7\text{ppm}$ 、 $82.4 \sim 83.7\text{ppm}$ 以及 $84.0 \sim 85.6\text{ppm}$ 具有峰,在 $80.3 \sim 81.7\text{ppm}$ 的峰相对于在 $78 \sim 92\text{ppm}$ 的所有峰的合计面积的面积比为40%以上。

[0041] 在本方案的硫化物固体电解质中,对于构成元素、氯相对于磷的摩尔比c(Cl/P)以及硫银锗矿型晶体结构与上述的第1方案相同。

[0042] 在固体 $^{31}\text{P}$ -NMR测量中,本方案的硫化物固体电解质在 $80.3 \sim 81.7\text{ppm}$ (以下称为第1区域)、 $82.4 \sim 83.7\text{ppm}$ (以下称为第2区域)以及 $84.0 \sim 85.6\text{ppm}$ (以下称为第3区域)分别具有峰。以下,将处于第1区域的峰称为第1峰( $P_1$ ),将处于第2区域的峰称为第2峰( $P_2$ ),将处于第3区域的峰称为第3峰( $P_3$ )。在区域中存在峰意味着在区域内存在具有峰顶的峰,或者在基于非线性最小二乘法进行分离时在该区域存在峰。

[0043] 在本方案中,第1峰的面积( $S_{P_1}$ )相对于 $78 \sim 92\text{ppm}$ 的全部峰的合计面积( $S_{\text{all}}$ )的比( $S_{P_1} \times 100 / S_{\text{all}}$ )为40%以上。推测第1峰的面积比高表示并入在硫银锗矿型晶体结构中的氯的量多。其结果为,固体电解质的离子传导率变高。

[0044] 本方案的硫化物固体电解质优选为,在摩尔比c为1.2以上时,第1峰的面积比为45%以上。此外,优选为在摩尔比c为1.4以上时,第1峰的面积比为50%以上。另外,摩尔比c通常为1.9以下,但也可以为1.8以下。并且,第1峰的面积比通常为65%以下。

[0045] 公知在卤素为氯的硫银锗矿型晶体结构( $\text{Li}_6\text{P}_5\text{Cl}$ )中存在氯和硫的占有率不同的两种游离元素位点(非专利文献4)。在本申请中,游离元素是指在硫银锗矿型晶体结构中被锂包围的硫或卤素。此外,报道有由于晶体中的 $\text{PS}_4^{3-}$ 结构周围的游离氯(Cl)与游离硫(S)的

分布状态的差异,在该固体<sup>31</sup>P-NMR光谱中观察到化学位移不同的多个磷的共振线重叠(非专利文献1)。本发明人等基于这些见解,对游离C1与游离S的比率不同的硫银锗矿晶体的固体<sup>31</sup>P-NMR光谱进行了研究。其结果发现,在78~92ppm的区域观察到的NMR信号能够分离为周围的游离S与游离C1的分布状态不同的3种PS<sub>4</sub><sup>3-</sup>结构的峰。此外发现,在3种峰中,在最高磁场一侧的峰(上述第1峰)的面积比高的情况下,固体电解质的离子传导率高。另外,根据本事实,推测第1峰是周围的游离元素全部为C1的PS<sub>4</sub><sup>3-</sup>结构的峰。

[0046] 在本方案中,优选在84.0~85.6ppm的峰(P<sub>3</sub>)的面积(S<sub>P3</sub>)相对于合计面积(S<sub>all</sub>)的比(S<sub>P3</sub>×100/S<sub>all</sub>)为30%以下。认为只要在该范围内,则成为被靠近PS<sub>4</sub><sup>3-</sup>结构的Li包围的游离S的数量较小的结构。

[0047] 优选为,在摩尔比c为1.2以上时,第3峰的面积比为25%以下。此外,优选为,在摩尔比c为1.4以上时,第3峰的面积比为20%以下。另外,第3峰的面积比通常为15%以上。

[0048] 此外,在82.4~83.7ppm的峰(P<sub>2</sub>)的面积(S<sub>P2</sub>)相对于合计面积(S<sub>all</sub>)的比(S<sub>P2</sub>×100/S<sub>all</sub>)优选为20%以上35%以下。推测只要在该范围内,则靠近PS<sub>4</sub><sup>3-</sup>结构的游离C1比游离S的数量多,因此认为能够得到高离子传导相。第2峰的面积比更优选为21%以上32%以下,进一步优选为22%以上30%以下。

[0049] 由固体<sup>31</sup>P-NMR测量得到的上述第1峰、第2峰以及第3峰的确以及面积是通过非线性最小二乘法将由固体<sup>31</sup>P-NMR测量得到的光谱的在78~92ppm观察到的信号分离成各峰,测量出各峰的面积从而计算出来的。详细内容记载于后述的实施例中。各峰面积表示周边环境相同下的磷的存在量。

[0050] 本发明的硫化物固体电解质只要具有上述的第1方案的构成或者第2方案的构成即可。此外,也可以具有第1方案以及第2方案中限定的全部构成。

[0051] 以下,将本发明的第1方案以及第2方案的硫化物固体电解质统称为“本发明的硫化物固体电解质”。

[0052] 本发明的硫化物固体电解质在将锂相对于磷的摩尔比设为a(Li/P)、硫相对于磷的摩尔比设为b(S/P)以及氯相对于磷的摩尔比设为c(Cl/P)的情况下,优选满足下述式(A)~(C)。

$$[0053] \quad 5.0 \leq a \leq 6.5 \cdots (A)$$

$$[0054] \quad 6.1 \leq a+c \leq 7.5 \cdots (B)$$

$$[0055] \quad 0.5 \leq a-b \leq 1.5 \cdots (C)$$

[0056] (式中,满足b>0且c>1.0。)

[0057] 通过满足上述式(A)~(C),容易形成硫银锗矿型晶体结构。

[0058] 上述式(A)优选为5.1≤a≤6.4,更优选为5.2≤a≤6.3。

[0059] 上述式(B)优选为6.2≤a+c≤7.4,更优选为6.3≤a+c≤7.3。

[0060] 上述式(C)优选为0.6≤a-b≤1.3,更优选为0.7≤a-b≤1.3。

[0061] 在不损害本发明的效果的范围内,除了上述锂、磷、硫及氯以外,还可以包含Si、Ge、Sn、Pb、B、Al、Ga、As、Sb、Bi等元素。在硫化物固体电解质包含从Si、Ge、Sn、Pb、B、Al、Ga、As、Sb及Bi构成的组中选择的1种以上的元素M的情况下,上述(A)~(C)中的各元素的摩尔比是相对于元素M与磷的合计的摩尔比。例如,锂相对于磷的摩尔比a(Li/P)变为Li/(P+M)。

[0062] 此外,在不损害本发明的效果的范围内,也可以包含除氯以外的卤素元素、氧族元

素(氧(O)、硒(Se)、碲(Te)等)。

[0063] 本发明的硫化物固体电解质例如优选满足以下述式(1)表示的组成,  $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{Cl}_c$  (1)

[0064] (式(1)中,  $a \sim c$ 满足下述式(A)~(C))

[0065]  $5.0 \leq a \leq 6.5 \cdots$  (A)

[0066]  $6.1 \leq a+c \leq 7.5 \cdots$  (B)

[0067]  $0.5 \leq a-b \leq 1.5 \cdots$  (C)

[0068] (式中, 满足 $b > 0$ 且 $c > 1.0$ )。

[0069] 上述式(A)优选为 $5.1 \leq a \leq 6.4$ , 更优选为 $5.2 \leq a \leq 6.3$ 。

[0070] 上述式(B)优选为 $6.2 \leq a+c \leq 7.4$ , 更优选为 $6.3 \leq a+c \leq 7.3$ 。

[0071] 上述式(C)优选为 $0.6 \leq a-b \leq 1.3$ , 更优选为 $0.7 \leq a-b \leq 1.3$ 。

[0072] 上述各元素的摩尔比或者组成并非制造中使用的投入原料中的摩尔比或者组成, 而是作为生成物的硫化物固体电解质中的摩尔比或者组成。各元素的摩尔比例如能够通过调整原料中的各元素的含量进行控制。

[0073] 本发明的硫化物固体电解质, 在使用了CuK $\alpha$ 射线的粉末X射线衍射中, 在 $2\theta = 50.3 \pm 0.5 \text{deg}$ 不具有衍射峰或者在具有衍射峰的情况下优选为满足下述式(2),

[0074]  $0 < I_A/I_B < 0.05$  (2)

[0075] (式中,  $I_A$ 表示 $2\theta = 50.3 \pm 0.5 \text{deg}$ 的衍射峰强度,  $I_B$ 表示 $2\theta = 25.5 \pm 0.5 \text{deg}$ 的衍射峰强度)。

[0076] 上述式(2)表示与硫银锗矿型晶体结构相比, LiCl的量相对较少。存在LiCl意味着由于有时原料中的氯含量较多等原因, 在固体电解质内存在过剩的氯。式(2)更优选为 $0 < I_A/I_B < 0.04$ , 进一步优选为 $0 < I_A/I_B < 0.03$ 。

[0077] 此外, 在使用了CuK $\alpha$ 射线的粉末X射线衍射中, 本发明的硫化物固体电解质在 $2\theta = 17.6 \pm 0.4 \text{deg}$ 以及 $2\theta = 18.1 \pm 0.4 \text{deg}$ 不具有衍射峰(由硫银锗矿型晶体结构以外的因素引起的衍射峰), 或者在具有衍射峰的情况下优选为满足下述式(3),

[0078]  $0 < I_C/I_D < 0.05$  (3),

[0079] (式中,  $I_C$ 表示 $2\theta = 17.6 \pm 0.4 \text{deg}$ 以及 $2\theta = 18.1 \pm 0.4 \text{deg}$ 中的由硫银锗矿型晶体结构以外的因素的衍射峰的衍射峰强度,  $I_D$ 表示 $2\theta = 30.0 \pm 0.5 \text{deg}$ 的衍射峰强度)。

[0080] 由于以 $I_C$ 限定的晶体结构(以下称为 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 晶体结构)的离子传导性较低, 所以固体电解质的离子传导率降低。上述式(3)表示与硫银锗矿型晶体结构相比,  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 晶体结构的量相对较少。式(3)更优选为 $0 < I_C/I_D < 0.03$ , 进一步优选为 $0 < I_C/I_D < 0.02$ 。

[0081] 另外, 通常由于 $2\theta = 17.6 \pm 0.4 \text{deg}$ 以及 $2\theta = 18.1 \pm 0.4 \text{deg}$ 的任一个可能与峰强度较强的硫银锗矿型晶体结构的衍射峰重合, 从而可能无法进行测量。因此,  $2\theta = 17.6 \pm 0.4 \text{deg}$ 以及 $2\theta = 18.1 \pm 0.4 \text{deg}$ 中由硫银锗矿型晶体结构以外的因素引起的衍射峰通常是指观测到的这两个峰中强度较弱的峰。另外, 也可能会观察到像峰一样的测量强度S/N的比的背景或者噪声。在上述情况下, 即便将这些像峰一样的背景或者噪声的强度假定为 $I_D$ , 当然也满足式(3)。

[0082] 此外, 本发明的硫化物固体电解质, 在使用了CuK $\alpha$ 射线的粉末X射线衍射中, 不具有硫银锗矿型晶体结构的衍射峰以外的衍射峰, 或者在具有硫银锗矿型晶体结构的衍射峰以外的衍射峰的情况下优选为满足下述式,

[0083]  $0 < I_E/I_D < 0.1$ ,

[0084] (式中,  $I_E$ 表示硫银锗矿型晶体结构的衍射峰以外的衍射峰强度,  $I_D$ 表示 $2\theta = 30.0 \pm 0.5\text{deg}$ 的衍射峰强度)。

[0085] 上述式更优选为 $0 < I_E/I_D < 0.05$ ,进一步优选为 $0 < I_E/I_D < 0.03$ 。

[0086] 硫银锗矿型晶体结构的衍射峰例如能够列举位于 $2\theta = 15.6 \pm 0.5\text{deg}$ 、 $18.0 \pm 0.5\text{deg}$ 、 $2\theta = 25.5 \pm 0.5\text{deg}$ 、 $30.0 \pm 0.5\text{deg}$ 、 $31.4 \pm 0.5\text{deg}$ 、 $45.0 \pm 0.5\text{deg}$ 、 $47.9 \pm 0.5\text{deg}$ 的衍射峰。但是,并不限于此,例如还有的峰是通过无机晶体结构数据库(ICSD)上的结构信息而被识别为是硫银锗矿型晶体结构的衍射峰。

[0087] 本发明的硫化物固体电解质例如能够通过具有以下工序的制造方法进行制作:通过向后述的原料的混合物施加机械应力而使混合物发生反应从而制作中间体的工序;以及对中间体进行热处理从而晶体化的工序。

[0088] 使用的原料是2种以上的化合物或者单体组合地使用,其整体包含所要制造的硫化物固体电解质必须包含的元素,即锂、磷、硫以及氯。

[0089] 作为包含锂的原料,例如能够列举硫化锂( $\text{Li}_2\text{S}$ )、氧化锂( $\text{Li}_2\text{O}$ )、碳酸锂( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )等的锂化合物以及锂金属单体等。其中,优选为锂化合物,更优选为硫化锂。

[0090] 虽然使用上述硫化锂并无特别限制,但是优选为高纯度的硫化锂。例如能够利用日本特开平7-330312号公报、日本特开平9-283156号公报、日本特开2010-163356号公报、日本特开2011-84438号公报所记载的方法制造硫化锂。

[0091] 具体而言,在烃类有机溶剂中,使氢氧化锂与硫化氢在 $70^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 下发生反应而生成硫化锂,接着通过将该反应液脱硫化氢处理,能够合成硫化锂(日本特开2010-163356号公报)。

[0092] 此外,在水溶剂中使氢氧化锂与硫化氢在 $10^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 下发生反应而产生硫化锂,接着通过将该反应液脱硫化氢处理,能够合成硫化锂(日本特开2011-84438号公报)。

[0093] 作为含磷的原料,例如能够列举三硫化二磷( $\text{P}_2\text{S}_3$ )、五硫化二磷( $\text{P}_2\text{S}_5$ )等硫化磷、磷酸钠( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )等磷化合物以及磷单体等。其中,优选为硫化磷,更优选为五硫化二磷( $\text{P}_2\text{S}_5$ )。五硫化二磷( $\text{P}_2\text{S}_5$ )等的磷化合物、磷单体只要是工业制造并销售的,就可以没有特别的限制地进行使用。

[0094] 作为含氯的原料,例如优选为以下述式(4)表示的氯化物,

[0095]  $\text{M}_1-\text{Cl}_m$  (4)

[0096] 式(4)中,M表示钠(Na)、锂(Li)、硼(B)、铝(Al)、硅(Si)、磷(P)、硫(S)、锗(Ge)、砷(As)、硒(Se)、锡(Sn)、锑(Sb)、碲(Te)、铅(Pb)、铋(Bi),或者氧元素、硫元素与这些元素结合而得到的物质,优选为锂(Li)或者磷(P),更优选为锂(Li)。

[0097] 1为1或者2的整数,m为1~10的整数。

[0098] 具体而言,氯化物例如能够列举 $\text{NaCl}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiCl}_3$ 、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{SiBrCl}_3$ 、 $\text{SiBr}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{PCl}_3$ 、 $\text{PCl}_5$ 、 $\text{POCl}_3$ 、 $\text{P}_2\text{Cl}_4$ 、 $\text{SCl}_2$ 、 $\text{S}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{GeCl}_4$ 、 $\text{GeCl}_2$ 、 $\text{AsCl}_3$ 、 $\text{SeCl}_2$ 、 $\text{SeCl}_4$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_5$ 、 $\text{TeCl}_2$ 、 $\text{TeCl}_4$ 、 $\text{PbCl}_4$ 、 $\text{PbCl}_2$ 、 $\text{BiCl}_3$ 等。

[0099] 其中,优选为氯化磷( $\text{LiCl}$ )、五氯化磷( $\text{PCl}_5$ )、三氯化磷( $\text{PCl}_3$ )。

[0100] 作为氯化物,可以单独地使用上述化合物中的一种,也可以将两种以上的上述化合物组合使用。即能够使用上述化合物中的至少一种。

[0101] 在本发明中,原料包含锂化合物、磷化合物以及氯化合物,优选为,该锂化合物以及磷化合物的至少一方含有硫元素,更优选为硫化锂与硫化磷与氯化锂的组合,进一步优选为硫化锂、五硫化二磷与氯化锂的组合。

[0102] 例如,在将硫化锂、五硫化二磷以及氯化锂用作本发明的硫化物固体电解质的原料的情况下,能够使投入原料的摩尔比为硫化锂:五硫化二磷:氯化锂=40~60:10~20:25~50。

[0103] 在本实施方式中,向上述原料施加机械应力使其发生反应从而成为中间体。在此,“施加机械应力”是指机械地施加剪切力、冲击力等。作为施加机械应力的方式,例如能够列举行星式球磨机、振动磨机、转动磨机等粉碎机或者混炼机等。

[0104] 在现有技术(例如专利文献2等)中,粉碎混合至仍能够维持原料粉末的结晶态的程度。另一方面,在本实施方式中,优选为对原料施加机械应力并使其发生反应,从而成为包含玻璃成分的中间体。即,利用相比于现有技术更强的机械应力,进行粉碎混合直到原料粉末的至少一部分不能够维持结晶态的程度。由此,能够在中间体的阶段产生硫银锗矿型晶体结构的基本骨架即 $PS_4$ 结构,并且能够使卤素高度分散。其结果是,在下一工序的热处理时,在成为稳定相的硫银锗矿型晶体结构时,卤素变得容易并入至硫银锗矿型晶体结构。此外,由于在每个区域的相都相同,所以推测难以产生 $Li_3PS_4$ 晶体结构等的离子传导率低的相。由此,推测出本发明的硫化物固体电解质表现出了较高的离子传导率。

[0105] 另外,在XRD测量中,能够根据存在非晶体成分导致的宽峰(晕圈图案 halopattern)来确认中间体包含玻璃(非晶体)成分。

[0106] 此外,本实施方式的硫化物固体电解质由于无需像专利文献1那样地将原料在550℃下加热6天,因此量产性高。

[0107] 在不经过包含玻璃成分的中间体,而从原料直接制造包含硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的情况下,难以得到离子传导率高的硫化物固体电解质。这是由于,卤素容易停留在稳定的相中,在从原料直接制造硫化物固体电解质的情况下,在硫化物固体电解质中生成硫银锗矿型晶体结构的过程中,卤素会并入到其他稳定的相中,或不分散而发生凝聚或再凝聚。

[0108] 通过制造包含玻璃成分的中间体而以原子级别将材料成分进行混合,在对包含玻璃成分的中间体进行热处理中,卤素可以顺畅地进入硫银锗矿型晶体结构的位点。

[0109] 例如在使用行星球磨机作为粉碎机的情况下,作为粉碎混合的条件,只要使旋转速度为几十~几百转/分钟进行0.5~100小时的处理即可。更具体而言,在本申请的实施例中所使用的行星式球磨机(FRITSCH公司制造,型号P-7)的情况下,行星式球磨机的转速优选为350rpm以上400rpm以下,更优选为360rpm以上380rpm以下。

[0110] 例如使用了氧化锆制的球的情况下,优选作为粉碎手段的球的直径为0.2~20mm。

[0111] 对通过粉碎混合制作的中间体进行热处理。热处理温度优选为350~650℃,更优选为360~500℃,进一步优选为380~450℃。虽然热处理温度与以往相比略低,但包含于硫银锗矿型晶体结构的氯具有增加的倾向。

[0112] 虽然热处理的气氛没有特别地限定,但优选为不在硫化氢气流下,而是在氮气、氩气等惰性气体气氛下进行热处理。通过抑制晶体结构中的游离氯被硫取代,能够提高晶体结构中的氯的量,其结果是,能够推测出得到的硫化物固体电解质的离子传导率提高。

[0113] 为了增加硫银锗矿型晶体结构所含的氯的量,例如能够想到增加原料的氯含量。然而,由于存在于硫化物固体电解质的其他部分的氯的量以及在原料(例如氯化锂)的状态下残留的氯的量也增加,所以硫化物固体电解质的性能可能会降低。

[0114] 除了增加原料的氯含量的方法以外,例如如上所述地,充分地实施原料的粉碎混合、调整热处理(烧制)气氛、调整热处理温度,这些方式对于增加硫银锗矿型晶体结构所含的氯的量而言也是有效的。通过调整这些条件,能够抑制存在于硫化物固体电介质的除硫银锗矿型晶体结构以外的部分的氯的量的增加,从而高效地增加硫银锗矿型晶体结构所含的氯的量。

[0115] 在本发明中,通过调整硫化物固体电解质的制造条件,能够得到硫银锗矿型晶体结构所含的氯的量比以往多的硫化物固体电解质。

[0116] 例如,在本发明中摩尔比 $c$ 为1.2以上1.4以下时能够使晶格常数为 $9.815\text{\AA}$ 以上 $9.820\text{\AA}$ 以下。此外,在摩尔比 $c$ 大于1.4且在1.8以下时,能够使晶格常数为 $9.800\text{\AA}$ 以上 $9.810\text{\AA}$ 以下。

[0117] 本实施方式的硫化物固体电解质,能够用于锂离子二次电池等的固体电解质层、正极、负极等。

[0118] [电极复合材料]

[0119] 本发明的一实施方式的电极复合材料包含上述的本发明的硫化物固体电解质与活性物质。或者,是由本发明的硫化物固体电解质制造的。若使用负极活性物质作为活性物质则成为负极复合材料。另一方面,若使用正极活性物质则成为正极复合材料。

[0120] • 负极复合材料

[0121] 通过将负极活性物质掺混到本发明的硫化物固体电解质从而得到负极复合材料。

[0122] 作为负极活性物质,例如能够使用碳材料、金属材料等。还能够使用由这些材料中的2种以上构成的复合体。此外,还能够使用今后开发的负极活性物质。

[0123] 此外,优选为,负极活性物质具有电子传导性。

[0124] 作为碳材料,能够列举石墨(例如人造石墨)、石墨碳纤维、树脂烧制碳、热分解气相生长碳、焦炭、中间相碳微球(MCMB)、糠醇树脂烧制碳、多并苯、沥青基碳纤维、气相生长碳纤维、天然石墨以及难石墨化碳等。

[0125] 作为金属材料,能够列举金属单体、合金、金属化合物。作为该金属单体,能够列举金属硅、金属锡、金属锂、金属镉、金属铝。作为该合金,能够列举含有硅、锡、锂、镉以及铝中的至少一种的合金。作为该金属化合物,能够列举金属氧化物。金属氧化物例如是氧化硅、氧化锡、氧化铝。

[0126] 负极活性物质与固体电解质的掺混比例优选为负极活性物质:固体电解质=95重量%:5重量%~5重量%:95重量%,更优选为90重量%:10重量%~10重量%:90重量%,进一步优选为85重量%:15重量%~15重量%:85重量%。

[0127] 若负极复合材料中的负极活性物质的含量过少,则电容变小。此外,在负极活性物质具有电子传导性,且不包含导电助剂或者仅包含少量的导电助剂的情况下,认为可能会导致负极内的电子传导性(电子传导路径)下降而倍率性能变低,或者负极活性物质的利用率下降而电容降低。另一方面,若负极复合材料中的负极活性物质的含量过多,则认为可能会导致负极内的离子传导性(离子传导路径)下降而倍率性能变低,或者负极活性物质的利

用率下降而电容降低。

[0128] 负极复合材料还能够含有导电助剂。

[0129] 优选为,在负极活性物质的电子传导性低的情况下,添加导电助剂。导电助剂只要具有导电性即可,其电子传导率优选为 $1 \times 10^3 \text{S/cm}$ 以上,更优选为 $1 \times 10^5 \text{S/cm}$ 以上。

[0130] 作为导电助剂的具体例,优选是包含从碳材料、镍、铜、铝、镉、银、钴、镁、锂、铬、金、钨、铂、铍、铋、钼、铌、钨、铈、钨以及锌构成的组中选择的至少一种元素的物质,更优选是导电性高的碳单体、除碳单体以外的碳材料;包含镍、铜、银、钴、镁、锂、钨、金、铂、铌、钨或铈的金属单体、混合物或者化合物。

[0131] 另外,作为碳材料的具体例,能够列举科琴黑、乙炔黑、超导电乙炔黑(Denka Black)、热裂炭黑、槽法炭黑等炭黑;石墨、碳纤维、活性炭等,可以将它们单独地使用或者并用2种以上。其中,优选电子传导性高的乙炔黑、超导电乙炔黑、科琴黑。

[0132] 在负极复合材料包含导电助剂的情况下,导电助剂在复合材料中的含量优选为1~40质量%,更优选为2~20质量%。若导电助剂的含量过少,则认为有可能会造成负极的电子传导性下降而倍率性能变低,或者负极活性物质的利用率下降而电容降低。另一方面,若导电助剂的含量过多,则负极活性物质的量以及/或者固体电解质的量变少。推测若负极活性物质的量变少则电容降低。此外,认为若固体电解质的量变少则可能会导致负极的离子传导性下降而倍率性能变低,或者有可能造成负极活性物质的利用率下降而电容降低。

[0133] 为了使负极活性物质与固体电解质相互紧密地粘接,还可以包含粘接剂。

[0134] 作为粘接剂,能够将聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、氟橡胶等含氟树脂或者聚丙烯、聚乙烯等热塑性树脂、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、磺化EPDM、天然丁基橡胶(NBR)等单独地使用,或者作为2种以上的混合物使用。此外,还能够使用作为水系粘合剂的纤维素系或者苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)的水分散体等。

[0135] 能够通过将固体电解质与负极活性物质,与任意的导电助剂以及/或者粘接剂进行混合从而制造负极复合材料。

[0136] 混合方法没有特别地限制,例如能够应用以下的方法:干式混合,使用乳钵、球磨机、珠磨机、喷射磨机、行星式球磨机、振动球磨机、砂磨机、切碎机进行混合;湿式混合,使原料在有机溶剂中分散后,使用乳钵、球磨机、珠磨机、行星式球磨机、振动球磨机、砂磨机、薄膜旋回搅拌机(Filmix)进行混合,然后除去溶剂。其中,为了不破坏负极活性物质粒子,优选为湿式混合。

[0137] • 正极复合材料

[0138] 通过将正极活性物质掺混到本发明的固体电解质中,能够得到正极复合材料。

[0139] 正极活性物质是能够进行锂离子的嵌入与脱嵌的物质,能够使用在电池领域中作为正极活性物质而公知的物质。此外,也能够使用今后开发出来的正极活性物质。

[0140] 作为正极活性物质,例如能够列举金属氧化物、硫化物等。在硫化物中包括金属硫化物、非金属硫化物。

[0141] 金属氧化物例如是过渡金属氧化物。具体地能够例举 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ (在此, $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a+b+c=1$ )、 $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (在此, $0 \leq Y < 1$ )、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ (在此, $0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a+b+c=2$ )、 $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Co}_Z\text{O}_4$ (在此, $0 < Z < 2$ )、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Al}_c)\text{O}_2$ (在此,

$0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a + b + c = 1$ ) 等。

[0142] 作为金属硫化物,能够列举硫化钛( $TiS_2$ )、硫化钼( $MoS_2$ )、硫化铁( $FeS, FeS_2$ )、硫化铜( $CuS$ )以及硫化镍( $Ni_3S_2$ )等。

[0143] 另外,作为金属氧化物,能够列举氧化铋( $Bi_2O_3$ )、铅酸铋( $Bi_2Pb_2O_5$ )等。

[0144] 作为非金属硫化物,能够列举有机二硫化物化合物、碳硫化物化合物等。

[0145] 除上述外,硒化铌( $NbSe_3$ )、金属铟、硫也能够用作正极活性物质。

[0146] 正极复合材料也可以还包含导电助剂。

[0147] 导电助剂与负极复合材料所使用的导电助剂相同。

[0148] 正极复合材料中的固体电解质以及正极活性物质的掺混比例、导电助剂的含量以及正极复合材料的制造方法与上述的负极复合材料的情况相同。

[0149] [锂离子电池]

[0150] 本发明的一实施方式的锂离子电池包含上述的本发明的硫化物固体电解质以及电极复合材料的至少一种。或者,是由本发明的硫化物固体电解质以及电极复合材料中的至少一种制造的。

[0151] 虽然锂离子电池的构成没有特别地限制,但是通常具有按照顺序将负极层、电解质层以及正极层进行叠层的结构。以下对锂离子电池的各层进行说明。

[0152] (1) 负极层

[0153] 负极层优选是由本发明的负极复合材料制造的层。

[0154] 或者,负极层优选是包含本发明的负极复合材料的层。

[0155] 负极层的厚度优选为100nm以上5mm以下,更优选为1 $\mu$ m以上3mm以下,进一步优选为5 $\mu$ m以上1mm以下。

[0156] 负极层能够利用公知的方法进行制造,例如能够利用涂布法、静电法(静电喷雾法、静电丝网法等)进行制造。

[0157] (2) 电解质层

[0158] 电解质层是包含固体电解质的层或者由固体电解质制造的层。该固体电解质没有特别地限制,优选为本发明的硫化物固体电解质。

[0159] 电解质层可以是仅由固体电解质构成的,也可以还包含粘合剂。作为该粘合剂,能够使用与本发明的负极复合材料的粘接剂相同的粘接剂。

[0160] 电解质层的厚度优选为0.001mm以上1mm以下。

[0161] 电解质层的固体电解质可以是融合的。融合是指,固体电解质粒子的一部分溶解,溶解的部分与其他的固体电解质粒子一体化。此外,电解质层可以是固体电解质的板状体,该板状体也包括固体电解质粒子的一部分或者全部溶解并成为板状体的情况。

[0162] 电解质层能够利用公知的方法进行制造,例如能够利用涂布法、静电法(静电喷雾法、静电丝网法等)进行制造。

[0163] (3) 正极层

[0164] 正极层是包含正极活性物质的层,优选为包含本发明的正极复合材料的层或者由本发明的正极复合材料制造的层。

[0165] 正极层的厚度优选为0.01mm以上10mm以下。

[0166] 正极层能够利用公知的方法进行制造,例如能够利用涂布法、静电法(静电喷雾

法、静电丝网法等)进行制造。

[0167] (4)集电体

[0168] 优选为,本实施方式的锂离子电池还具备集电体。例如负极集电体设置在负极层的电解质层一侧的相反侧,正极集电体设置在正极层的电解质层一侧的相反侧。

[0169] 作为集电体,能够使用由铜、镁、不锈钢、钛、铁、钴、镍、锌、铝、锆、铟、锂或者它们的合金等构成的板状体或者箔状体等。

[0170] 本实施方式的锂离子电池能够通过使上述各部件贴合、接合来制造。作为接合的方法,有叠层各部材并进行加压、压接的方法或者通过两个辊之间并加压的方法(辊对辊)等。

[0171] 此外,也可以是经由具有离子传导性的活性物质或者不阻碍离子传导性的粘接物质在接合面进行接合。

[0172] 也可以是,在接合中,在固体电解质的晶体结构不改变的范围内进行加热融合。

[0173] 此外,本实施方式的锂离子电池还能够通过依次形成上述各部件来制造。能够利用公知的方法进行制造,例如能够利用涂布法、静电法(静电喷雾法、静电丝网法等)进行制造。

[0174] 实施例

[0175] 以下根据实施例对本发明更详细地进行说明。

[0176] 另外,评价方法如下所述。

[0177] (1)离子传导率测量与电子传导性测量

[0178] 将在各例中制造的硫化物固体电解质填充于片剂成形机,并使用小型压力机施加407MPa(压力显示值22Mpa)的压力并做成成形体。将碳作为电极载置在成形体的两面,并再次通过片剂成形机施加压力,从而制作出测量用的成形体(直径约10mm、厚度0.1~0.2cm)。利用交流阻抗测量对该成形体的离子传导率进行了测量。离子传导率的值采用了在25℃下的数值。

[0179] 另外,在本实施例中使用的离子传导率的测量方法中,在离子传导率不足 $1.0 \times 10^{-6}$ S/cm的情况下,由于不能够正确地测量离子传导率,所以无法进行测量。

[0180] 此外,通过直流电测量的方式对该成形体的电子传导率进行了测量。电子传导率的值采用了在25℃下的数值。另外,在施加了5V电压时的电子传导率不足 $1.0 \times 10^{-6}$ S/cm的情况下,无法测量电子传导性。

[0181] (2)X射线衍射(XRD)测量

[0182] 由在各例中制造的硫化物固体电解质的粉末成形为直径10mm、高度0.1~0.3cm的圆形颗粒从而制成试样。使用XRD用气密样品台,以不与空气接触的方式对该试样进行了测量。使用XRD解析程序JADE、通过重心法确定了衍射峰的2 $\theta$ 位置。

[0183] 使用株式会社理学的粉末X射线衍射测量装置SmartLab,在以下的条件下实施了测量。另外,在试样测量前,根据Si粉末的标准试样而实施了装置的角度校正。

[0184] 管电压:45kV

[0185] 管电流:200mA

[0186] X射线波长:Cu-K $\alpha$ 射线(1.5418Å)

[0187] 光学系统:平行光束法

[0188] 狭缝构成:索拉狭缝 $5^\circ$ 、入射狭缝1mm、受光狭缝1mm

[0189] 检测器:闪烁计数器

[0190] 测量范围: $2\theta=10-60\text{deg}$

[0191] 步宽、扫描速度: $0.02\text{deg}$ 、 $1\text{deg/分钟}$

[0192] 在根据测量结果对用于确认晶体结构的存在的峰位置进行解析的过程中,使用XRD解析程序JADE,利用3次方程式拟合划出基线,从而求出峰位置。

[0193] 在峰强度中,对存在于 $2\theta=30.0\pm 0.5\text{deg}$ 的硫银锗矿型晶体结构的1个峰强度、存在于 $2\theta=17.6\pm 0.4\text{deg}$ 并且存在于 $2\theta=18.1\pm 0.4\text{deg}$ 的 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 晶体结构的2个峰强度,按以下的顺序进行解析,并计算出强度比。

[0194] 根据移动平均对实测数据的5个点的数据进行平滑处理,将 $17.5\sim 18.5\text{deg}$ 之间的最低强度点作为背景并从实测数据中扣除。然后,计算出 $17.0\sim 17.8\text{deg}$ 以及 $17.9\sim 18.5\text{deg}$ 的实测数据的最大值之间的实测数据的最大值,并将较小的峰强度作为 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 晶体结构的峰强度。此外,硫银锗矿型晶体结构的峰强度是将 $29.0\sim 32.0\text{deg}$ 的实测数据的最大值作为峰强度而计算出来的。

[0195] (3) ICP测量

[0196] 对在各例中制造的硫化物固体电解质的粉末进行称量,并在氩气气氛下采集到烧瓶中。向烧瓶加入KOH碱性水溶液,一边注意捕获硫成分一边使样品溶解,适当地进行稀释从而制成测量溶液。通过帕邢-龙格型ICP-OES装置(德国斯派克公司制造的等离子体发射光谱仪(SPECTRO ARCOS))对测量溶液进行测量,从而确定其组成。

[0197] Li、P、S的标准曲线溶液,是使用ICP测量用 $1000\text{mg/L}$ 标准溶液来调制,C1的标准曲线溶液,是使用离子色谱仪用 $1000\text{mg/L}$ 标准溶液来调制。

[0198] 针对各试样,调制2组测量溶液,并对各测量溶液进行5次测量,计算出平均值。由该2组测量溶液的测量值的平均来确定组成。

[0199] (4) 硫银锗矿型晶体结构的晶格常数

[0200] 在与上述(2)同样的条件下测量XRD。使用MDI公司制造的晶体结构解析软件JADE ver6,对得到的XRD图谱进行全谱拟合(WPF)解析,确定出XRD图谱所含的各晶体成分,并算出各成分的晶格常数。

[0201] • 除去XRD图谱的背景

[0202] 在测量后的XRD图谱中,在低角度一侧存在源自聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)制的密封电解池的信号。为了除去这样的信号,根据XRD图谱,利用3次方程式拟合计算出从低角度一侧衰减的基线。

[0203] • 峰成分的鉴定

[0204] 对于试样中所含的各成分,通过在XRD图谱上叠加根据无机晶体结构数据库(ICSD)上的结构信息计算出的图谱,鉴定峰成分。表1中示出所使用的结构信息。

[0205] [表1]

成分	ICSD	晶系	晶格常数 (Å)
硫化锂	#657596	立方晶系 Fm-3m(225)	a=5.723
氯化锂	#418525	立方晶系 Fm-3m(225)	a=5.146
硫银锗矿 (有氯)	#418490	立方晶系 F-43m(216)	a=9.859
硫银锗矿 (无氯)	#421130	立方晶系 F-43m(216)	a=9.9926

[0207] • WPF解析

[0208] WPF解析的主要参数设定如下所示。

[0209] X射线波长:CuK $\alpha$ 射线( $\lambda = 1.54184\text{\AA}$ )

[0210] 拟合参数:峰形状近似为对称峰。将温度因子从拟合排除。在Li<sub>2</sub>S等晶相作为微细峰而残留的情况下,有时拟合不会收敛。在这种情况下,将硫银锗矿相与氯化锂相以外的结构从拟合对象中去除,并手动输入半宽度与强度,进行拟合并计算出硫银锗矿型晶体结构的晶格常数。

[0211] 关于晶格常数,确认了进行评价的晶体结构的峰位置与拟合结果高度一致。关于面积比,将R值为10%以下作为判断结果正确性的标准。作为拟合精度的标准的R值,在不明峰较多或者残留有非晶峰时,R值可能会变高。

[0212] (5) 固体<sup>31</sup>P-NMR测量

[0213] 将粉末试样约60mg填充至NMR试样管,通过下述的装置以及条件得到了固体<sup>31</sup>P-NMR光谱。

[0214] 装置:ECZ400R装置(日本电子株式会社制造)

[0215] 观测核:<sup>31</sup>P

[0216] 观测频率:161.944MHz

[0217] 测量温度:室温

[0218] 脉冲序列:单脉冲(使用90°脉冲)

[0219] 90°脉冲宽度:3.8 $\mu$ m

[0220] FID测量后,直到施加下一次脉冲的等待时间:300s

[0221] 魔角旋转的转速:12kHz

[0222] 累计次数:16次

[0223] 测量范围:250ppm~-150ppm

[0224] 在固体<sup>31</sup>P-NMR光谱的测量中,通过使用(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(化学位移1.33ppm)作为外部基准而得到化学位移。

[0225] 利用非线性最小二乘法将在固体<sup>31</sup>P-NMR光谱的78~92ppm的范围的NMR信号分离为高斯函数或Pseudo-Voigt函数(高斯函数与洛伦兹函数的线性和)。在上述范围内,除了包含氯的硫银锗矿型晶体结构引起的峰以外,还可能观察到在88.5~90.5ppm由Li<sub>7</sub>PS<sub>6</sub>引起

的峰与在86~87.6ppm由 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 的 $\beta$ 晶引起的峰重叠。因此,在未观察到这两个峰的情况下与观察到的情况下,通过不同的方法进行波形分离。

[0226] (1) 未观察到由 $\text{Li}_7\text{PS}_6$ 以及 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 的 $\beta$ 晶引起的峰的情况

[0227] 利用非线性最小二乘法将78ppm~92ppm的范围的NMR信号分离为表2所示的位置与半宽度的范围这3个高斯函数或Pseudo-Voigt函数(高斯函数和洛伦兹函数的线性和)。根据得到的A~C的峰的各面积 $S_1\sim S_3$ 及其合计 $S_{\text{all}} (=S_1+S_2+S_3)$ ,计算出各峰的面积比(%)。

[0228] [表2]

	化学位移 (ppm)	半宽度 (Hz)	分离所使用的 函数	面积
[0229] 第3峰 ( $P_3$ )	84.0-85.6	150-800	Pseudo-Voigt	$S_3$
第2峰 ( $P_2$ )	82.4-83.7	150-800	高斯	$S_2$
第1峰 ( $P_1$ )	80.3-81.7	150-500	Pseudo-Voigt	$S_1$

[0230] (2) 观察到由 $\text{Li}_7\text{PS}_6$ 以及 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 的 $\beta$ 晶引起的峰的情况

[0231] 如表3所示,除了由包含氯的硫银锗矿型晶体结构引起的3个峰以外,还使用由 $\text{Li}_7\text{PS}_6$ (峰I)或 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ (峰II)引起的峰,利用非线性最小二乘法将78~92ppm的NMR信号分离,根据得到的峰A~C的面积 $S_1\sim S_3$ 、峰I及II的面积 $b_1$ 及 $b_2$ 与它们的合计 $S_{\text{all}+b} (=S_1+S_2+S_3+b_1+b_2)$ 算出各峰的面积比(%)。

[0232] [表3]

	化学位移 (ppm)	半宽度 (Hz)	分离所使用的 函数	面积
[0233] 第3峰 ( $P_3$ )	84.0-85.6	150-800	Pseudo-Voigt	$S_3$
第2峰 ( $P_2$ )	82.4-83.7	150-800	高斯	$S_2$
第1峰 ( $P_1$ )	80.3-81.7	150-500	Pseudo-Voigt	$S_1$
峰I	88.5-90.5	150-800	Pseudo-Voigt	$b_1$
峰II	86.0-87.6	150-500	Pseudo-Voigt	$b_2$

[0234] 制造例1

[0235] (硫化锂( $\text{Li}_2\text{S}$ )的制造)

[0236] 向带有搅拌机的500ml可分离烧瓶中装入200g在惰性气体下干燥后的 $\text{LiOH}$ 无水物(本庄化学株式会社制)。在氮气流下升温并将内部温度保持为200℃。将氮气切换为硫化氢气体(住友精化株式会社制),以500mL/min的流量使 $\text{LiOH}$ 无水物与硫化氢发生反应。

[0237] 通过冷凝器冷凝并回收由反应产生的水分。在反应进行了6个小时后的时间点回收了144ml水。进而继续反应3个小时,但是并未观察到水的产生。

[0238] 对生成物粉末进行回收并测量了纯度以及XRD。其结果是,纯度为98.5%,在XRD中能够确认到 $\text{Li}_2\text{S}$ 的峰图谱。

[0239] 实施例1

[0240] 将制造例1中制造的硫化锂(纯度98.5%)、五硫化二磷(天富(Thermphos)公司制造,纯度99.9%以上)以及氯化锂(西格玛奥德里奇公司制造,纯度99%)用于起始原料(以下在所有的实施例中,各起始原料的纯度均相同)。以使硫化锂( $\text{Li}_2\text{S}$ )、五硫化二磷( $\text{P}_2\text{S}_5$ )以及氯化锂( $\text{LiCl}$ )的摩尔比( $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{LiCl}$ )为1.9:0.5:1.6的方式混合各原料。具体而言,将0.492g硫化锂、0.626g五硫化二磷、0.382g氯化锂进行混合从而制成原料混合物。

[0241] 将原料混合物与30g直径10mm的氧化锆制的球放入行星式球磨机(FRITSCH公司制:型号P-7)氧化锆制的罐(45mL)中,并完全密封。使罐内为氩气气氛。将行星式球磨机的转速设为370rpm进行72小时的处理(机械研磨),从而得到了玻璃状的粉末(中间体)。

[0242] 在氩气(Ar)气氛下的手套箱内将大约1.5g的上述中间体的粉末填充至碳粒发热管(PT2,东京硝子器械株式会社制)内,并用石英棉堵住碳粒发热管的管口,进而以SUS制的密封容器进行密封,以使大气不能够进入。然后,将密封容器放入电炉(FUW243PA,研华公司制造)内而进行热处理。具体而言,以 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升温至 $430^\circ\text{C}$ ,并以 $430^\circ\text{C}$ 保持8小时。然后,缓慢冷却并得到硫化物固体电解质。

[0243] 硫化物固体电解质的离子传导率( $\sigma$ )为 $10.6\text{mS}/\text{cm}$ 。另外,电子传导率不足 $10^{-6}\text{S}/\text{cm}$ 。

[0244] 硫化物固体电解质的XRD图谱示出在图1。在 $2\theta = 15.64、18.06、25.66、30.20、31.58、40.04、41.12、45.24、49.16、52.74、55.36、56.22、59.56\text{deg}$ 观测到了源自硫银锆矿型晶体结构的峰。另一方面,未观测到源自 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 晶体结构的峰。

[0245] 对硫化物固体电解质进行了ICP分析,并对各元素的摩尔比进行了测量。此外,对硫化物固体电解质所含的硫银锆矿型晶体结构的晶格常数、XRD中 $\text{LiCl}$ 以及 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 晶体结构的峰的峰强度比以及离子传导率 $\sigma$ 进行了测量。结果示出在表4。此外,对硫化物固体电解质的固体 $^{31}\text{P}$ -NMR光谱中的各峰的面积比进行了测量。结果示出在表5。

[0246] 此外,图2示出了在实施例1中得到的硫化物固体电解质的固体 $^{31}\text{P}$ -NMR光谱。

[0247] [表4]

[0248]

各元素相对于磷的摩尔比	晶格常数			LiCl 峰的 强度比( $I_A/I_D$ )*	Li <sub>2</sub> PS <sub>4</sub> 峰的 强度比( $I_C/I_D$ )*	离子传导率 (mS/cm)		
	a	b	c					
	(Li/P)	(S/P)	(Cl/P)					
实施例1	5.3	4.3	1.7	7.0	9.809	0.015	0	10.6
实施例2	5.3	4.3	1.7	7.0	9.810	0.022	0	9.4
实施例3	5.7	4.5	1.4	7.1	9.815	0.024	0	7.3
实施例4	5.3	4.2	1.7	7.0	9.810	0.018	0	8.5
比较例1	6.2	5.2	0.9	7.1	9.910	0.000	0	3.5
比较例2	5.3	4.2	1.9	7.2	9.821	0.054	0.034	5.6

[0249] \* $I_A$ 为 $2\theta=50.3\pm 0.5\text{deg}$ 的衍射峰强度, $I_B$ 为 $2\theta=25.5\pm 0.5\text{deg}$ 的衍射峰强度。 $I_C$ 为 $2\theta=17.6\pm 0.4\text{deg}$ 以及 $2\theta=18.1\pm 0.4\text{deg}$ 中的由硫银锗矿型晶体结构以外的因素引起的衍射峰的衍射峰强度。 $I_D$ 为 $2\theta=30.0\pm 0.5\text{deg}$ 的衍射峰强度。

[0250] [表5]

[0251]

	第1峰的面积比 (%)	第2峰的面积比 (%)	第3峰的面积比 (%)	P <sub>1</sub> 的面积比 (%)	P <sub>11</sub> 的面积比 (%)
实施例1	54.3	26.7	19.0	0.0	0.0
实施例2	57.2	23.3	19.5	0.0	0.0
实施例3	49.4	30.7	19.9	0.0	0.0
实施例4	56.2	27.0	16.8	0.0	0.0
比较例1	5.4	36.2	57.9	0.5	0.0
比较例2	22.4	38.1	38.8	0.0	10.7

[0252] 实施例2~4、比较例1、2

[0253] 除了将原料组成以及制作条件变更为如表6所示以外,与实施例1同样地制作硫化物固体电解质并进行了评价。将结果示出在表4以及表5。

[0254] 另外,所有的硫化物固体电解质的电子传导率均不足 $10^{-6}\text{S/cm}$ 。

[0255] 在实施例4中得到的中间体的XRD图谱示出在图3。通过行星式球磨机的处理,能够确认到表示原料已玻璃化的晕圈图案。虽然原料残留有一部分,但大部分都已变为玻璃。

[0256] [表6]

[0257]

	原料掺混量 (mol比)			MM处理条件		热处理条件		
	Li <sub>2</sub> S	P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	LiCl	转数 (rpm)	时间 (H)	H <sub>2</sub> S 有无	温度(°C)	时间 (H)
实施例1	1.9	0.5	1.6	370	72	无	430	8
实施例2	1.9	0.5	1.6	370	36	无	420	48
实施例3	2.1	0.5	1.4	370	72	无	430	4
实施例4	1.9	0.5	1.5	370	72	无	500	8
比较例1	2.6	0.5	0.9	370	8	无	430	8
比较例2	1.6	0.5	1.9	370	8	无	500	10

[0258] 实施例5~12、比较例3~9

[0259] 除了将原料组成以及制作条件变更为如表7所示以外,与实施例1同样地制作硫化物固体电解质并进行了评价。将结果示出在表8以及表9。

[0260] 另外,所有的硫化物固体电解质的电子传导率均不足 $10^{-6}$ S/cm。

[0261] 关于比较例5的原料粉末的处理,用行星式球磨机将原料粉末混合至仍能够维持原料粉末的结晶态的程度,从而制成混合粉末。

[0262] 得到的混合粉末的XRD图谱如图4所示。从XRD图谱中能够确认到作为原料的Li<sub>2</sub>S、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、LiCl的峰,维持了原料粉末的结晶态。

[0263] 在Ar气氛下的手套箱内将大约1.5g的上述混合粉末填充至带密封功能的玻璃管内,用专用夹具密封玻璃管的前端,以使大气不能够进入。然后,将玻璃管放置在电炉内。将专用夹具插入到位于电炉内的接头中,连接气体流通管,一边以20mL/min使硫化氢流通一

边进行热处理。具体而言,以2.5°C/min从室温升温至500°C (3小时升温至500°C),在500°C下保持4小时。然后,缓慢冷却得到硫化物固体电解质。

[0264] [表7]

	原料混掺量 (mol比)			MM处理条件		热处理条件		
	Li <sub>2</sub> S	P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	LiCl	转速 (rpm)	时间 (H)	有无 H <sub>2</sub> S	温度 (°C)	时间 (H)
实施例5	1.85	0.5	1.6	370	72	无	430	8
实施例6	1.9	0.5	1.6	370	15	无	430	8
实施例7	1.9	0.5	1.6	370	15	无	500	8
实施例8	1.85	0.5	1.6	370	15	无	500	8
实施例9	1.82	0.5	1.6	370	15	无	430	8
实施例10	1.9	0.5	1.65	370	15	无	500	8
实施例11	2.0	0.5	1.5	370	15	无	430	8
实施例12	1.8	0.5	1.6	370	15	无	430	8
比较例3	1.5	0.5	2.0	370	15	无	430	8
比较例4	2.3	0.5	1.2	370	15	无	500	8
比较例5	1.9	0.5	1.6	*	*	有	500	4
比较例6	2.3	0.5	1.2	370	15	无	430	8
比较例7	2.4	0.5	1.1	370	15	无	430	8
比较例8	2.5	0.5	1.0	370	15	无	430	8
比较例9	1.7	0.5	1.8	370	15	无	430	8

[0266] [表8]

[0267]

	各元素相对于磷的摩尔比			a-b	a+c	晶格常数 (Å)	LiCl 峰的 强度比 ( $I_N/I_P$ )*	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> 峰的 强度比 ( $I_C/I_D$ )*	离子电导率 (mS/cm)
	a (Li/P)	b (S/P)	c (Cl/P)						
实施例 5	5.3	4.3	1.7	1.0	7.0	9.795	0.007	0	10.7
实施例 6	5.3	4.3	1.6	1.0	6.9	9.807	0.015	0	9.6
实施例 7	5.3	4.3	1.7	1.0	7.0	9.810	0.018	0	9.2
实施例 8	5.4	4.2	1.7	1.2	7.1	9.812	0.017	0	8.9
实施例 9	5.3	4.2	1.7	1.1	7.0	9.813	0.019	0	8.8
实施例 10	5.2	4.3	1.7	1.0	6.9	9.817	0.014	0	8.2
实施例 11	5.7	4.6	1.5	1.0	7.1	9.819	0.022	0	8.0
实施例 12	5.3	4.1	1.7	1.2	7.0	9.819	0.023	0	7.9
比较例 3	5.5	4.2	2.0	1.3	7.4	9.822	0.101	0.060	5.3
比较例 4	5.8	4.7	1.3	1.1	7.1	9.831	0	0	6.4
比较例 5	5.5	4.4	1.7	1.1	7.2	9.832	0.055	0	2.7
比较例 6	5.8	4.7	1.3	1.1	7.1	9.846	0	0	4.3
比较例 7	5.9	4.9	1.1	1.0	7.0	9.848	0	0	4.0
比较例 8	6.0	4.9	1.0	1.1	7.0	9.855	0	0	3.2
比较例 9	5.2	4.2	1.8	1.0	7.0	9.825	0.083	0.020	6.5

[0268] \* $I_A$ 为 $2\theta=50.3\pm 0.5\text{deg}$ 的衍射峰的强度, $I_B$ 为 $2\theta=25.5\pm 0.5\text{deg}$ 的衍射峰的强度。 $I_C$ 为 $2\theta=17.6\pm 0.4\text{deg}$ 以及 $2\theta=18.1\pm 0.4\text{deg}$ 中的由硫银锗矿型晶体结构以外的因素引起的衍射峰的衍射峰强度。 $I_D$ 为 $2\theta=30.0\pm 0.5\text{deg}$ 的衍射峰强度。

[0269] [表9]

[0270]

	第1峰的 面积比 (%)	第2峰的 面积比 (%)	第3峰的 面积比 (%)	P <sub>I</sub> 的 面积比 (%)	P <sub>II</sub> 的 面积比 (%)
实施例 5	63.2	24.3	12.5	0	0
实施例 6	61.2	26.6	12.2	0	0
实施例 7	57.0	30.2	12.8	0	0
实施例 8	56.1	26.1	17.8	0	0
实施例 9	55.2	27.2	17.6	0	0
实施例 10	52.1	30.1	17.8	0	0
实施例 11	51.1	26.6	22.3	0	0
实施例 12	51.0	25.3	23.7	0	0
比较例 3	0.0	0.0	0.0	0	14.1
比较例 4	8.9	40.2	50.9	0	0
比较例 5	33.0	36.2	30.8	0	0
比较例 6	32.2	35.1	32.7	0	0
比较例 7	23.0	36.2	40.8	0	0
比较例 8	7.0	35.0	58.0	0	0
比较例 9	12.2	13.2	21.2	0	3.2

[0271] 虽然在上述内容中详细地说明了本发明的几个实施方式以及/或者实施例,但是本领域的技术人员在实质上不脱离本发明的新的教导以及效果的情况下,容易对这些例示的实施方式以及/或者实施例进行较多的变更。因此,这些较多的变更也包含在本发明的范围内。

[0272] 在此引用作为本申请的巴黎公约优先权基础的日本申请说明书的全部内容。

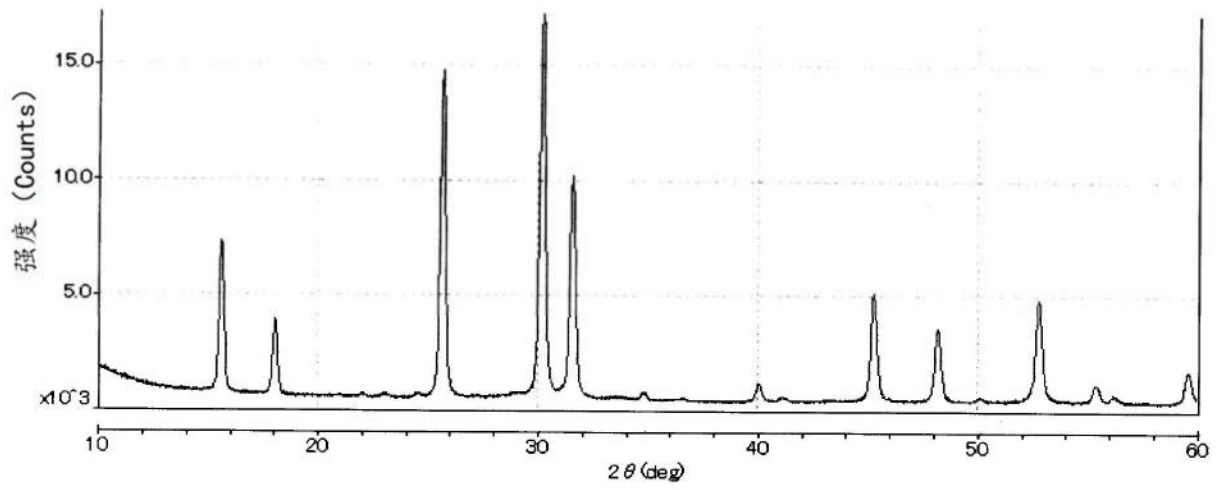


图1

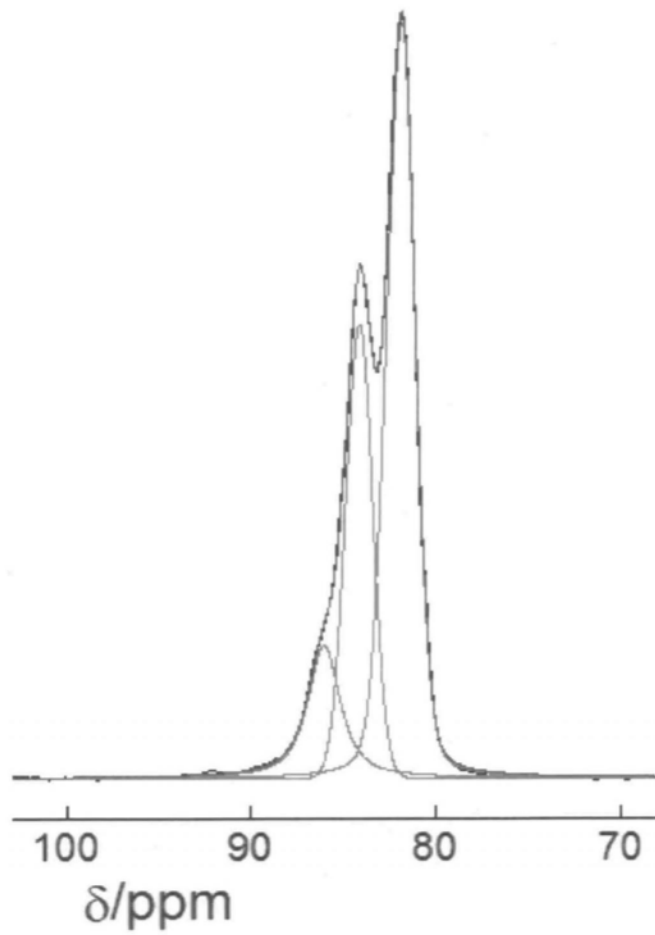


图2

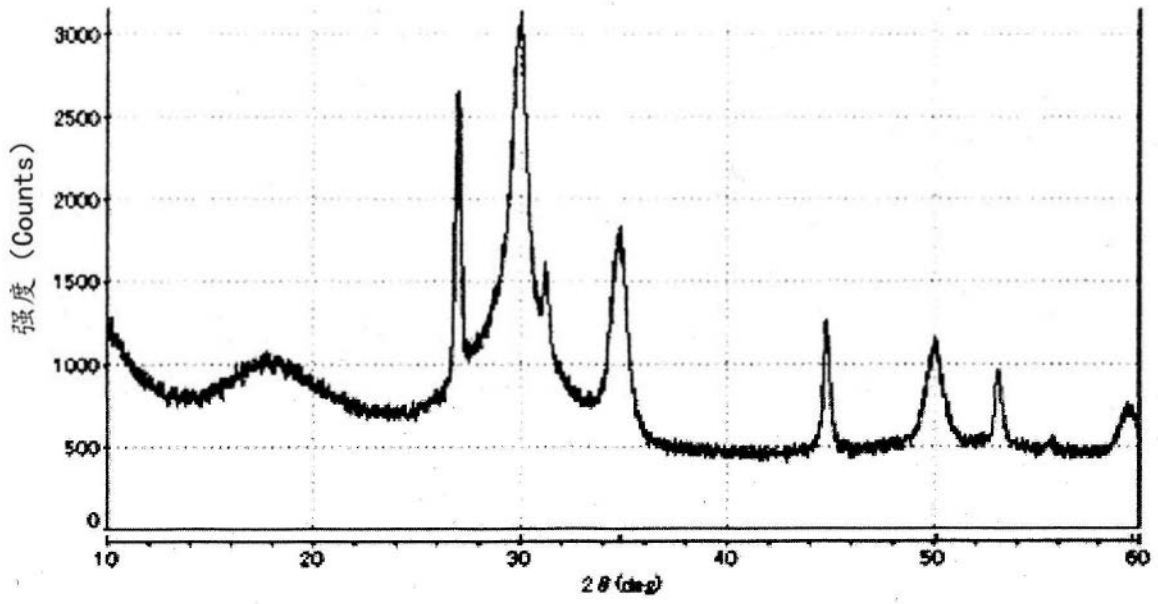


图3

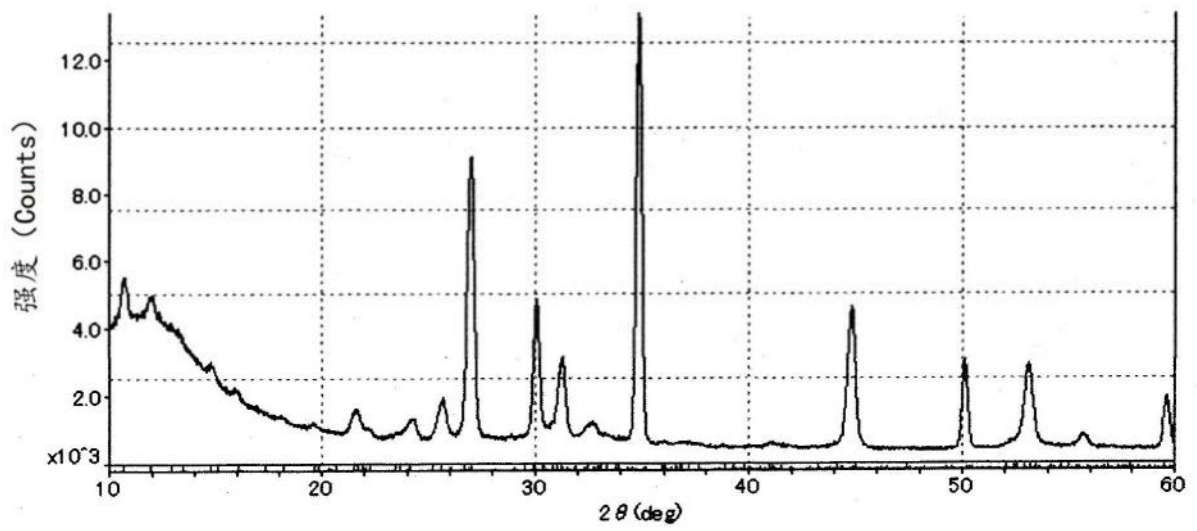


图4