



(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 202118129 A

(43)公開日：中華民國 110 (2021) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：109130913

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 09 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0562(2010.01)**C01G17/00 (2006.01)*

(30)優先權：2019/09/11 日本

2019-165782

(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：高橋司 TAKAHASHI, TSUKASA (JP)；筑本崇嗣 CHIKUMOTO, TAKASHI (JP)；
小形曜一郎 OGATA, YOICHIRO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 17 頁

(54)名稱

硫化物固體電解質、電極合劑、固體電池及硫化物固體電解質之製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種能夠降低與活性物質之反應電阻之硫化物固體電解質。硫化物固體電解質於以 10°C/min 之升溫速度進行之熱重量測定中，從 25°C 加熱至 400°C 時之重量減少率為 2.6% 以上 9.6% 以下。該硫化物固體電解質較佳為包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素、鹵素(X)元素及氧(O)元素。又，該硫化物固體電解質可藉由將硫化物固體電解質與具有結晶水之化合物混合而適當地製造。



202118129

【發明摘要】

【中文發明名稱】

硫化物固體電解質、電極合劑、固體電池及硫化物固體電解質之製造方法

【中文】

本發明之目的在於提供一種能夠降低與活性物質之反應電阻之硫化物固體電解質。硫化物固體電解質於以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之升溫速度進行之熱重量測定中，從 25°C 加熱至 400°C 時之重量減少率為2.6%以上9.6%以下。該硫化物固體電解質較佳為包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素、鹵素(X)元素及氧(O)元素。又，該硫化物固體電解質可藉由將硫化物固體電解質與具有結晶水之化合物混合而適當地製造。

【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】

硫化物固體電解質、電極合劑、固體電池及硫化物固體電解質之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種硫化物固體電解質。又，本發明係關於一種具有該硫化物固體電解質之電極合劑及固體電池。進而，本發明係關於一種該硫化物固體電解質之製造方法。

【先前技術】

【0002】 當前，於多數鋰離子二次電池中，使用包含可燃性有機溶劑之電解液。相對於此，使用固體電解質代替電解液而不包含可燃性有機溶劑之固體電池被期待作為兼具安全性與高能量密度之電池而實用化。

【0003】 作為固體電池所使用之固體電解質之一，研究了硫化物固體電解質。但是，包含硫化物固體電解質之固體電池存在如下問題：若對其進行充放電，則電極活性物質與硫化物固體電解質之反應電阻變高，鋰離子之移動受到限制。認為其理由係因活性物質與硫化物固體電解質反應，而於其等之界面形成電阻層。針對該問題，嘗試藉由以特定化合物被覆活性物質之表面，而抑制反應電阻之上升(專利文獻1～3)。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻1：JP2012-99323A

專利文獻2：US2014/072875A1

專利文獻3：JP2015-201388A

【發明內容】

【0005】 於上述各專利文獻所記載之技術中，採用藉由將活性物質表面改質來抑制活性物質與硫化物固體電解質之反應電阻之上升的方法。但是，於該等文獻中，未考慮於硫化物固體電解質表面改質之方法中抑制反應電阻之上升。

【0006】 因此，本發明之課題在於提供一種能夠抑制與活性物質之間的反應電阻之上升之硫化物固體電解質。

【0007】 本發明提供一種硫化物固體電解質，其於以10℃/min之升溫速度進行之熱重量測定中，從25℃加熱至400℃時之重量減少率為2.7%以上9.6%以下。

【實施方式】

【0008】 以下，針對本發明，基於其較佳實施形態加以說明。本發明係關於一種固體電解質。本發明之固體電解質含有硫化物固體電解質。硫化物固體電解質(以下亦簡稱為「固體電解質」)具有鋰離子傳導性。關於本發明之固體電解質之鋰離子傳導性之程度，將於下文加以敘述。

【0009】 本發明之固體電解質包含硫(S)元素作為其構成元素。本發明之固體電解質之鋰離子傳導性起因於硫化物固體電解質。關於具有鋰離子傳導性之硫化物固體電解質，於該技術領域內已知有多種，本發明中可無特別限制地使用該等各種硫化物固體電解質。尤其是，就降低與活性物質之間的反應電阻之方面而言，有利的是硫化物固體電解質包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素、鹵素(X)元素及氧(O)元素。就進一步降低與活性物質之反應電阻之方面而言，有利的是使用例如氟(F)元素、氯(Cl)元素、溴(Br)元素及碘(I)元素中之至少一種作為作為鹵素(X)元素。該硫化

物固體電解質亦可含有除鋰元素、磷元素、硫元素及鹵素元素以外之元素。例如，可將鋰元素之一部分置換為其他鹼金屬元素、或將磷元素之一部分置換為其他氮族元素、或將硫元素之一部分置換為其他硫族元素。

【0010】 本發明之固體電解質於對其進行熱重量測定時觀察到重量減少。具體而言，於將本發明之固體電解質從25℃加熱至400℃時觀察到重量減少。觀察到該重量減少之固體電解質與活性物質之間的反應電阻較先前之硫化物固體電解質低。藉此，包含本發明之固體電解質之固體電池的放電容量較高，且放電率特性良好。

【0011】 本發明之固體電解質可降低與活性物質之反應電阻之詳細之理由尚不明確，例如認為如下。首先，當於特定條件下觀察到重量減少時，說明於硫化物固體電解質中含有於特定條件下能夠產生重量減少之物質。作為此種物質，例如可例舉水合物。此處，對在上述溫度範圍內觀察到之重量減少源自水合物之情形進行說明。

【0012】 於在特定條件下對本發明之固體電解質進行熱重量測定時之重量減少源自水合物時、即於本發明之固體電解質含有水合物時，可降低與活性物質之反應電阻。認為其理由係因水合物或水合物之一部分與硫化物固體電解質接觸而於硫化物固體電解質表面形成被膜，藉由該被膜之形成而使硫化物固體電解質與活性物質之接觸狀態良好。再者，此處以水合物為例進行了說明，但本發明者認為即便是其他物質，亦可期待上述作用效果。

【0013】 本發明中，於以10℃/min之升溫速度進行之熱重量測定中，從25℃加熱至400℃時之重量減少率為2.7%以上9.6%以下。於在特定條件下對本發明之固體電解質進行熱重量測定時之重量減少源自水合物

時，於特定溫度區域內加熱時之重量減少率較佳為2.7%以上9.6%以下。此處，上述「特定溫度區域」較佳為水合物揮發之溫度區域，例如可為50℃以上，亦可為100℃以上。另一方面，上述「特定溫度區域」例如可為300℃以下，亦可為250℃以下，亦可為200℃以下，還可為170℃以下。再者，水合物之重量減少尤其是於從100℃加熱至170℃時變得顯著。

【0014】 本發明之固體電解質係於以10℃/min之升溫速度進行之熱重量測定中，從100℃加熱至170℃時之重量減少率較佳為1.0%以上4.7%以下。上述重量減少率例如較佳為1.5%以上，進而較佳為1.8%以上。另一方面，上述重量減少率例如更佳為4.6%以下。藉由使特定條件下之重量減少率為上述範圍內，可使本發明之效果更顯著。

【0015】 就使以上之有利之效果更顯著之觀點而言，本發明之固體電解質於熱重量測定中從25℃加熱至400℃時之重量減少率(單位為「重量%」)為2.7%以上9.6%以下。上述重量減少率例如較佳為3.0%以上，其中，較佳為4.0%以上，尤佳為5.0%以上，特別是較佳為6.0%以上。另一方面，上述重量減少率例如較佳為9.0%以下，其中，較佳為8.5%以下，尤佳為8.0%以下。藉由使上述重量減少率為上述範圍內，硫化物固體電解質與活性物質之間的反應電阻進一步降低，故而較佳。

【0016】 根據以下之式(1)算出重量減少率。

$$\text{重量減少率(重量\%)} = (W_{25} - W_{400}) / W_{25} \times 100 \quad (1)$$

式中， W_{25} 表示25℃時之試樣之重量(g)， W_{400} 表示400℃時之試樣之重量(g)。

【0017】 熱重量測定係以10℃/min之升溫速度進行。氣氛較佳為Ar氣氛。測定例如可使用MAC science股份有限公司製造之TG-

DTA2000SA(商品名)。為了抑制重量減少量增加，將測定前之硫化物固體電解質於露點-50℃以下之環境下保管。

【0018】如上所述，本發明之固體電解質較佳為包含Li元素、P元素、S元素及鹵素(X)元素。於本發明之固體電解質包含鹵化鋰之水合物時，作為硫化物固體電解質之構成元素之X元素之種類、與作為鹵化鋰之水合物之構成元素之X元素之種類可相同、或者亦可不同。作為鹵化鋰之水合物之構成元素之X元素例如較佳為F元素、Cl元素、Br元素及I元素中之一種或兩種以上。又，鹵化鋰之水合物所包含之水合水數量例如可為1、或者亦可為2以上。根據本發明者研究之結果，確認藉由使用一水合物即可獲得令人滿意之結果。

【0019】作為獲得本發明之固體電解質之方法，例如，只要為可獲得於本發明中規定之特定條件下能夠產生重量減少之硫化物固體電解質之方法即可，並無特別限定。例如，可例舉獲得包含藉由特定條件下之加熱而揮發之化合物之硫化物固體電解質的方法。具體而言，可例舉獲得包含具有結晶水之化合物之硫化物固體電解質之方法。本發明中，於添加上述化合物而獲得本發明之固體電解質之後，亦可視需要進行粉碎步驟。粉碎機構並無特別限定，粉碎例如可使用球磨機或珠磨機等公知之粉碎機構。

【0020】具有結晶水之化合物並無特別限制，只要不損害硫化物固體電解質之特性，則可使用各種具有結晶水之化合物。有機化合物之含水鹽只要是通常之有機化合物之含水鹽即可，並無特別限定。例如可例舉羧酸含水鹽。作為羧酸含水鹽，例如可例舉：甲酸含水鹽、乙酸含水鹽、丙酸含水鹽、丁酸含水鹽、戊酸含水鹽、己酸含水鹽、庚酸含水鹽、癸酸含水鹽、壬酸含水鹽、月桂酸含水鹽、肉豆蔻酸含水鹽、棕櫚酸含水鹽、硬

脂酸含水鹽、二十酸含水鹽、山萆酸含水鹽、褐煤酸含水鹽、三十酸含水鹽等直鏈飽和脂肪酸；1,2-羥基硬脂酸含水鹽等脂肪酸衍生物；草酸含水鹽、富馬酸含水鹽、馬來酸含水鹽、琥珀酸含水鹽、戊二酸含水鹽、己二酸含水鹽、庚二酸含水鹽、辛二酸含水鹽、壬二酸含水鹽、癸二酸含水鹽、十一烷二酸含水鹽、十二烷二酸含水鹽等脂肪族二羧酸；乙醇酸含水鹽、乳酸含水鹽、羥丁酸含水鹽、酒石酸含水鹽、蘋果酸含水鹽、檸檬酸含水鹽、異檸檬酸含水鹽、甲基二羥戊酸含水鹽等羥酸；苯甲酸含水鹽、對苯二甲酸含水鹽、間苯二甲酸含水鹽、鄰苯二甲酸含水鹽、均苯四甲酸含水鹽、偏苯三甲酸含水鹽、苯二甲基二羧酸含水鹽、萘二羧酸含水鹽等芳香族羧酸等。

【0021】 另一方面，無機化合物之含水鹽只要為通常之無機化合物之含水鹽即可，並無特別限定。例如可例舉：鹵化物之水合物、氧化物之水合物、氮化物之水合物、碳化物之水合物、硼化物之水合物等，其中，較佳為此等之水合物含有鹼金屬，尤佳為鹵化物之水合物含有鹼金屬。該等化合物可單獨使用1種、或組合2種以上而使用。於本發明之固體電解質含有具有結晶水之化合物時，該具有結晶水之化合物之含有比率較佳為能夠有效降低反應電阻之比率。上述含有比率例如較佳為大於0質量%，其中，較佳為5質量%以上，尤佳為10質量%以上。另一方面，上述含有比率例如較佳為未達50質量%，其中，較佳為45質量%以下，尤佳為40質量%以下。

【0022】 就進一步降低與活性物質之間的反應電阻之觀點而言，本發明中可使用之尤佳之硫化物固體電解質係包含具有硫銀鍍礦型結晶結構之晶相之材料。硫銀鍍礦型結晶結構係指源自化學式： Ag_8GeS_6 所表示之

礦物之化合物群所具有之結晶結構。就更進一步降低與活性物質之反應電阻之觀點而言，尤佳為使具有硫銀鍺礦型結晶結構之硫化物固體電解質具有屬於立方晶之結晶結構。

【0023】 包含具有硫銀鍺礦型結晶結構之晶相之硫化物固體電解質中，作為其所含之鹵素元素，例如可使用F元素、Cl元素、Br元素及I元素中之1種或2種以上之元素。就提高離子傳導性之觀點而言，尤佳為將作為鹵素元素之Cl元素及Br元素組合使用。

【0024】 就進一步提高離子傳導性之觀點而言，尤佳為包含具有硫銀鍺礦型結晶結構之晶相之硫化物固體電解質例如為組成式(I)： $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (X為氟(F)元素、氯(Cl)元素、溴(Br)元素、碘(I)元素中之至少一種)所表示之化合物。X較佳為氯(Cl)元素及溴(Br)元素中之1種或2種。

【0025】 上述組成式(I)中，表示鋰元素之莫耳比之a較佳為3.0以上6.5以下，進而較佳為3.5以上6.3以下，進而更佳為4.0以上6.0以下。若a為該範圍，則室溫(25℃)附近之立方晶系硫銀鍺礦型結晶結構穩定，可提高鋰離子之傳導性。

【0026】 上述組成式(I)中，b表示相對於化學計量組成而言 Li_2S 成分少到什麼程度之值。室溫(25℃)附近之硫銀鍺礦型結晶結構穩定，就提高鋰離子之傳導性之觀點而言，b較佳為3.5以上5.5以下，進而較佳為4.0以上5.3以下，進而更佳為4.2以上5.0以下。

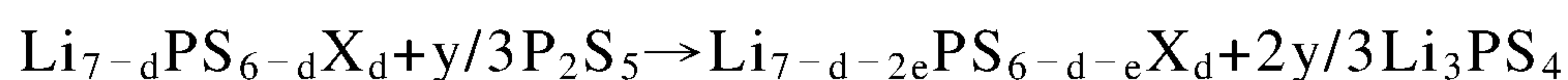
【0027】 上述組成式(I)中，c較佳為0.1以上3.0以下，進而較佳為0.5以上2.5以下，進而更佳為1.0以上1.8以下。

【0028】 又，包含具有硫銀鍺礦型結晶結構之晶相之硫化物固體電解質例如亦可為組成式(II)： $\text{Li}_{7-d}\text{PS}_{6-d}\text{X}_d$ 所表示之化合物。組成式(II)所

表示之組成係硫銀鍺礦型晶相之化學計量組成。於組成式(II)中，X與組成式(I)中之含義相同。

【0029】 上述組成式(II)中，d較佳為0.4以上2.2以下，進而較佳為0.8以上2.0以下，進而更佳為1.2以上1.8以下。

【0030】 進而，包含具有硫銀鍺礦型結晶結構之晶相之硫化物固體電解質例如亦可為組成式(III)： $\text{Li}_{7-d-2e}\text{PS}_{6-d-e}\text{X}_d$ 所表示之化合物。具有式(III)所表示之組成之硫銀鍺礦型晶相例如藉由具有式(II)所表示之組成之硫銀鍺礦型晶相與 P_2S_5 (五硫化二磷)之反應而生成。反應式如下所示。



【0031】 如上述反應式所示，生成組成式(III)所表示之硫銀鍺礦型晶相，且生成 Li_3PS_4 相。又，有時生成微量之 LiX 相(X為氟(F)元素、氯(Cl)元素、溴(Br)元素、碘(I)元素中之至少一種)。於組成式(III)中，X及d與組成式(II)中之含義相同。

【0032】 組成式(III)中，e係表示 Li_2S 成分相對於組成式(II)所表示之化學計量組成之偏差之值。e較佳為-0.9以上(-d+2)以下，進而較佳為-0.6以上(-d+1.6)以下，進而更佳為-0.3以上(-d+1.0)以下。

【0033】 組成式(I)、(II)或(III)中，P之一部分亦可由Si、Ge、Sn、Pb、B、Al、Ga、As、Sb及Bi中之至少1種或2種以上之元素置換。於該情形時，組成式(I)變為 $\text{Li}_a(\text{P}_{1-y}\text{M}_y)\text{S}_b\text{X}_c$ ，組成式(II)變為 $\text{Li}_{7-d}(\text{P}_{1-y}\text{M}_y)\text{S}_{6-d}\text{X}_d$ ，組成式(III)變為 $\text{Li}_{7-d-2e}(\text{P}_{1-y}\text{M}_y)\text{S}_{6-d-e}\text{X}_d$ 。M為選自Si、Ge、Sn、Pb、B、Al、Ga、As、Sb及Bi中之1種或2種以上之元素。y較佳為0.01以上0.7以下，進而較佳為0.02以上0.4以下，進而更佳為0.05以上0.2以下。

【0034】 硫化物固體電解質是否包含具有硫銀鍺礦型結晶結構之晶相例如可藉由XRD測定來確認。即，於藉由使用CuK α 1射線之X射線繞射裝置(XRD)進行測定之XRD測定中，硫銀鍺礦型結構之晶相於 $2\theta=15.34^{\circ}\pm 1.00^{\circ}$ 、 $17.74^{\circ}\pm 1.00^{\circ}$ 、 $25.19^{\circ}\pm 1.00^{\circ}$ 、 $29.62^{\circ}\pm 1.00^{\circ}$ 、 $30.97^{\circ}\pm 1.00^{\circ}$ 、 $44.37^{\circ}\pm 1.00^{\circ}$ 、 $47.22^{\circ}\pm 1.00^{\circ}$ 、 $51.70^{\circ}\pm 1.00^{\circ}$ 處具有特徵性峰。進而，例如於 $2\theta=54.26^{\circ}\pm 1.00^{\circ}$ 、 $58.35^{\circ}\pm 1.00^{\circ}$ 、 $60.72^{\circ}\pm 1.00^{\circ}$ 、 $61.50^{\circ}\pm 1.00^{\circ}$ 、 $70.46^{\circ}\pm 1.00^{\circ}$ 、 $72.61^{\circ}\pm 1.00^{\circ}$ 處亦具有特徵性峰。另一方面，硫化物固體電解質不包含硫銀鍺礦型結構之晶相可藉由硫銀鍺礦型結構之晶相中不具有特徵性峰而確認。

【0035】 硫化物固體電解質具有硫銀鍺礦型結晶結構意指硫化物固體電解質至少具有硫銀鍺礦型結構之晶相。於本發明中，較佳為硫化物固體電解質具有硫銀鍺礦型結構之晶相作為主相。「主相」係指相對於構成硫化物固體電解質之所有晶相之總量，比率最大之相。因此，硫化物固體電解質所包含之硫銀鍺礦型結構之晶相之含有比率係相對於構成硫化物固體電解質之所有晶相而言，例如較佳為60質量%以上，其中，進而較佳為70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上。晶相之比率例如可藉由XRD而確認。

【0036】 本發明之固體電解質包含作為粒子之集合體之粉末。關於本發明之固體電解質，就提高離子傳導性之觀點而言，藉由雷射繞射散射式粒度分佈測定法所得之累積體積50容量%中之體積累積粒徑D₅₀例如較佳為0.1 μm 以上，進而較佳為0.3 μm 以上，更佳為0.5 μm 以上。另一方面，體積累積粒徑D₅₀例如較佳為20 μm 以下，進而較佳為10 μm 以下，更佳為5 μm 以下。藉由使硫化物固體電解質之體積累積粒徑D₅₀為0.1 μm 以

上，可抑制包含硫化物固體電解質之粉末全體之表面積之過度增加，從而可有效地抑制電阻增大及與活性物質之混合變困難等不良情況之產生。另一方面，藉由使硫化物固體電解質之體積累積粒徑 D_{50} 為20 μm 以下，例如於在本發明之固體電解質中組合使用其他固體電解質時，本發明之固體電解質變得容易進入該其他固體電解質之間隙等中。因此，固體電解質彼此之接觸點增加，並且接觸面積變大，可有效地實現離子傳導性之提高。

【0037】 本發明之固體電解質之室溫(25℃)下之鋰離子傳導率表示為較高之值，較佳為4.0 mS/cm以上，進而較佳為4.5 mS/cm以上，更佳為5.0 mS/cm以上。鋰離子傳導率係使用以下所述之方法進行測定。於由充分乾燥之Ar氣體(露點-60℃以下)置換後之手套箱內，將硫化物固體電解質於陶瓷製筒(直徑10 mm)內單軸加壓成形。藉由作為電極之直徑10 mm之硬質鍍鉻之SUS(不鏽鋼)製衝頭夾著所成形之硫化物固體電解質之上下兩面，利用M6尺寸之螺栓及螺帽以緊固轉矩6 N·m固定4點，製作硫化物固體電解質之厚度0.4 mm~1.0 mm之離子導電率測定用樣品。使用Solartron公司製造之頻率應答測定裝置1260A測定樣品之離子導電率。測定係於溫度25℃、頻率0.1 Hz~1 MHz之條件下，藉由交流阻抗法進行。

【0038】 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、或構成包含活性物質之固體電解質層的電極合劑。具體而言，可用作構成包含正極活性物質之正極層的正極合劑、或構成包含負極活性物質之負極層的負極合劑。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。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。再

者，「固體電池」除了完全不包含液狀物質或凝膠狀物質作為電解質之固體電池以外，亦包含例如含有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。

【0039】 本發明之固體電解質層例如可藉由如下方法等而製造，即：將包含硫化物固體電解質、黏合劑及溶劑之漿料滴加至基體上，利用刮刀等刮平之方法；使基體與漿料接觸後利用氣刀調平之方法；利用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，亦可於將本發明之固體電解質之粉末加壓成形之後，進行適當加工而製造。於本發明之固體電解質層中，除了包含本發明之固體電解質以外，亦可包含其他固體電解質。本發明之固體電解質層之厚度典型而言較佳為5 μm 以上300 μm 以下，進而較佳為10 μm 以上100 μm 以下。

【0040】 上述固體電池具有正極層、負極層及位於正極層與負極層之間的固體電解質層，且具有本發明之固體電解質。作為電池之形狀，例如可例舉：層壓形、圓筒形及角形等。

【0041】 作為上述正極合劑所包含之活性物質，例如能夠適當使用被用作鋰二次電池之正極活性物質之活性物質。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、或具備層狀結構之鋰金屬氧化物等。正極活性物質之粒子亦可於其表面具有能夠使硫化物固體電解質與正極活性物質之反應電阻降低之被覆層。但是，根據本發明，即便不於活性物質之粒子之表面形成被覆層亦能夠使硫化物固體電解質與活性物質之間的反應電阻降低，故無需主動地於活性物質之粒子之表面形成被覆層。正極合劑除了包含正極活性物質以外，亦可包含以導電助劑為代表之其他材料。

【0042】 作為上述負極合劑所包含之活性物質，例如能夠適當使用

被用作鋰二次電池之負極活性物質之活性物質。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碳(硬碳)等碳材料、矽、矽化合物、錫、以及錫化合物等。負極合劑除了包含負極活性物質以外，亦可包含以導電助劑為代表之其他材料。

[實施例]

【0043】 以下，利用實施例，更詳細地說明本發明。然而，本發明之範圍並不受該實施例限制。

【0044】 [實施例1]

(1)固體電解質之製造

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，秤量 Li_2S 粉末、 P_2S_5 粉末、 LiCl 粉末及 LiBr 粉末且使總量成為75 g。使用球磨機將該等粉末粉碎混合而獲得混合粉末。對混合粉末進行焙燒而獲得上述組成之焙燒物。焙燒係使用管狀電爐進行。於焙燒之期間內，使純度100%之硫化氫氣體以1.0 L/min於電爐內流通。將焙燒溫度設定為 500°C ，以4小時進行焙燒。使用研鉢及研杵將焙燒物碎解，繼而利用濕式珠磨機進行粉碎，獲得固體電解質。根據XRD測定之結果，確認該固體電解質具有硫銀鍍礦型結構之晶相。

將所獲得之固體電解質與 $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 於Ar氣氛下混合，獲得目標固體電解質。 $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之添加量係相對於固體電解質與 $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之合計量為10質量%。

【0045】 [實施例2]

$\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之添加量為20質量%，除此之外與實施例1同樣地獲得固體電解質。

【0046】 [實施例3]

LiBr · H₂O之添加量為30質量%，除此之外與實施例1同樣地獲得固體電解質。

【0047】 [實施例4]

LiBr · H₂O之添加量為40質量%，除此之外與實施例1同樣地獲得固體電解質。

【0048】 [比較例1]

未添加LiBr · H₂O，除此之外與實施例1同樣地獲得固體電解質。

【0049】 [比較例2]

LiBr · H₂O之添加量為50質量%，除此之外與實施例1同樣地獲得固體電解質。

【0050】 [評估]

針對實施例及比較例中獲得之固體電解質，藉由上述方法進行熱重量測定，測定從25℃加熱至400℃時之重量減少率。表1中示出每隔50℃之重量減少率。又，表2中示出藉由上述方法進行熱重量測定，從100℃加熱至170℃時之重量減少率。進而，使用實施例及比較例中獲得之固體電解質藉由以下方法製作固體電池，測定反應電阻。將其等之結果示於表1。

【0051】 [反應電阻之測定]

使用實施例及比較例之固體電解質，按照慣例製作正極。具體而言，使用60份之LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、37份之固體電解質及3份之導電性碳材料，將其等混合而製作正極合劑，將其製成正極層。

使用47.5份之Si粉末、47.5份之固體電解質及5份之導電性碳材料，

將其等混合而製作負極合劑，將其製成負極層。

其次，將正極、實施例及比較例之固體電解質、及負極依序重疊，進行加壓成型而製作固體電池。針對該固體電池，於進行了第3次循環之充放電之後，充電至3.7 V後，進行交流阻抗測定。具體而言，針對充放電後之電池單元，使用組合SolartronAnalytical公司製造之恆電位器Solartron1280Z與頻率應答裝置Solartron1260之電化學測定系統，將電池單元之開路電壓設為直流偏壓，施加交流振幅10 mV，測定頻率 $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^{-1}$ Hz之交流阻抗。將測定所得之複阻抗曲線之圓弧之直徑作為反應電阻(Ω)。

【0052】 [表1]

	LiBr · H ₂ O 添加量 (質量%)	重量減少率(%)									反應電 阻(Ω)
		25 (°C)	50 (°C)	100 (°C)	150 (°C)	200 (°C)	250 (°C)	300 (°C)	350 (°C)	400 (°C)	
實施 例1	10	0.00	0.26	1.44	2.85	4.03	5.43	6.53	7.23	7.64	423.3
實施 例2	20	0.00	0.27	2.80	4.31	4.86	5.95	6.44	7.02	7.38	153.8
實施 例3	30	0.00	-0.05	1.46	4.04	4.52	4.93	5.73	6.23	6.42	697.1
實施 例4	40	0.00	0.04	2.03	5.90	6.68	6.92	7.93	9.18	9.46	822.1
比較 例1	0	0.00	0.09	0.33	0.75	1.18	1.53	1.98	2.43	2.66	1225.0
比較 例2	50	0.00	0.02	2.28	5.88	8.08	8.18	9.29	9.56	9.74	4741.0

【0053】 [表2]

	LiBr · H ₂ O 添加量(質量%)	重量減少率(%) 100°C ~ 170°C
實施例1	10	1.80
實施例2	20	1.82
實施例3	30	3.01
實施例4	40	4.55
比較例1	0	0.60
比較例2	50	4.80

【0054】 根據表1所示之結果可明確：與使用比較例中獲得之固體電解質所製造之固體電池相比，使用各實施例中獲得之固體電解質製造之固體電池之反應電阻較低。

[產業上之可利用性]

【0055】 根據本發明，提供一種能夠降低與活性物質之反應電阻之硫化物固體電解質。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種硫化物固體電解質，其於以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之升溫速度進行之熱重量測定中，從 25°C 加熱至 400°C 時之重量減少率為2.7%以上9.6%以下。

【請求項2】

如請求項1之硫化物固體電解質，其包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素、鹵素(X)元素及氧(O)元素。

【請求項3】

如請求項2之硫化物固體電解質，其中上述鹵素(X)元素為氯(Cl)元素、溴(Br)元素及I(碘)元素中之至少一種。

【請求項4】

一種電極合劑，其具有如請求項1至3中任一項之硫化物固體電解質及活性物質。

【請求項5】

一種固體電池，其具有正極層、負極層及位於該正極層與該負極層之間的固體電解質層，該固體電解質層含有如請求項1至3中任一項之硫化物固體電解質。