



(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 I879866 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：110101026

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 01 月 12 日

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

C01D15/00 (2006.01)

C01G19/00 (2006.01)

H01B1/10 (2006.01)

H01B13/00 (2006.01)

H01M10/0562(2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2020/01/17 日本

2020-005850

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本)MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：伊藤智裕 ITO, TOMOHIRO (JP)

(74)代理人：周良吉；鄭昕怡

(56)參考文獻：

CN 105098228A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：3 共 34 頁

(54)名稱

含錫之硫化物系固體電解質之製造方法

(57)摘要

根據本發明，可提供一種硫化物系固體電解質之製造方法，其特徵為包含下列步驟：

溶液化步驟，製備在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、磷(P)元素、及硫(S)元素之均勻溶液；

乾燥步驟，從該均勻溶液將該有機溶劑除去並獲得前驅體；及

加熱處理步驟，將該前驅體進行加熱處理並獲得硫化物系固體電解質。



I879866

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 含錫之硫化物系固體電解質之製造方法

【中文】

根據本發明，可提供一種硫化物系固體電解質之製造方法，其特徵為包含下列步驟：

溶液化步驟，製備在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、磷(P)元素、及硫(S)元素之均勻溶液；

乾燥步驟，從該均勻溶液將該有機溶劑除去並獲得前驅體；及

加熱處理步驟，將該前驅體進行加熱處理並獲得硫化物系固體電解質。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 含錫之硫化物系固體電解質之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明關於含Sn之硫化物系固體電解質之製造方法。

【先前技術】

【0002】

近年，在行動資訊終端、行動電子設備、電動汽車、油電混合車、以及固定式蓄電系統等用途中，鋰離子二次電池的需求增加。然而，目前的鋰離子二次電池，係使用可燃性的有機溶劑作為電解液，為了不使有機溶劑洩漏而必須要有牢固的外裝。又，在攜帶型個人電腦等方面，以防萬一，有必要採取對電解液洩漏時的風險有所準備的結構等，亦產生對於設備結構的限制。

【0003】

又，其用途擴展至汽車、飛機等移動體中，在固定式鋰離子二次電池的方面係尋求大容量。在此種狀況下，有比以往更重視安全性的傾向，致力於不使用有機溶劑等有害物質之全固體鋰離子二次電池的開發。

【0004】

例如，就全固體鋰離子二次電池中之固體電解質而言，有人進行使用氧化物、磷氧化物、有機高分子、及硫化物等的研究。

這些固體電解質中，硫化物具有離子傳導度高且會較溫和地形成固體-固體間界面的特徵。就活性物質而言係穩定，進展著實用之固體電解質的開發。

在硫化物系固體電解質中，已知含Sn之硫化物系固體電解質可獲得良好的離子傳導度及高耐水性，對實用化有高度期待(非專利文獻1)。

#### 【0005】

就製造固體電解質的方法而言，使用球磨機、振動研磨機等一邊使原料粉碎並一邊使其反應的方法係為已知。又，最近有人開發在溶劑中合成固體電解質的方法(專利文獻1)。在溶劑中的合成係生產性優異，備受期待。

習知的含Sn之硫化物系固體電解質，多使用係Sn之硫化物的 $\text{SnS}_2$ 作為原料。但， $\text{SnS}_2$ 缺乏對溶劑的溶解性。因此，在溶劑中的合成中，於合成時將Sn在固體電解質中均勻地分散係困難，係有難以獲得會展現穩定性能的固體電解質的課題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

#### 【0006】

[專利文獻1]日本特開2019-169459

[非專利文獻]

#### 【0007】

[非專利文獻1]J.Am.Chem.Soc.2013,135,15694-15697

#### 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

#### 【0008】

在此種狀況下，期望提供生產性優異、雜質少並展現穩定性能的硫化物系固體電解質的製造方法。

[解決課題之手段]

## 【0009】

因此，本案發明人們鑑於上述課題進行努力研究之後，獲得了藉由製備在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、及硫(S)元素之Li-Sn-S均勻溶液並將其作為原料來使用，便能製造穩定且雜質少的硫化物系固體電解質之意料以外的發現。

## 【0010】

亦即，本發明係如下所述。

<1>一種硫化物系固體電解質之製造方法，其特徵為包含下列步驟：

溶液化步驟，製備在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、磷(P)元素、及硫(S)元素之均勻溶液；

乾燥步驟，從該均勻溶液將該有機溶劑除去並獲得前驅體；及

加熱處理步驟，將該前驅體進行加熱處理並獲得硫化物系固體電解質。

<2>如<1>之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，

該溶液化步驟包含將 $\text{Li}_2\text{S}$ 與 $\text{P}_2\text{S}_5$ 在該有機溶劑中進行混合來製備Li-P-S均勻溶液的溶液化步驟1、及製備在該有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、及硫(S)元素之Li-Sn-S均勻溶液的溶液化步驟2；

並且包含將該Li-P-S均勻溶液、及該Li-Sn-S均勻溶液進行混合並製備均勻溶液的步驟。

<3>如<1>之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，

該溶液化步驟包含將 $\text{Li}_2\text{S}$ 與 $\text{P}_2\text{S}_5$ 在該有機溶劑中進行混合來製備Li-P-S均勻溶液的溶液化步驟1、製備在該有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、及硫(S)元素之Li-Sn-S均勻溶液的溶液化步驟2、及將 $\text{Li}_2\text{S}$ 與S在該有機溶劑中進行混合來製備Li-S均勻溶液的溶液化步驟3；

並且包含將該Li-P-S均勻溶液、該Li-Sn-S均勻溶液、及該Li-S均勻溶液進行混合並製備均勻溶液的步驟。

<4>如<1>之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，

該溶液化步驟包含將 $\text{Li}_2\text{S}$ 與 $\text{P}_2\text{S}_5$ 在該有機溶劑中進行混合來製備Li-P-S均勻溶液的溶液化步驟1、製備在該有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、及硫(S)元素之Li-Sn-S均勻溶液的溶液化步驟2、將 $\text{Li}_2\text{S}$ 與S在該有機溶劑中進行混合來製備Li-S均勻溶液的溶液化步驟3、及製備在該有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、矽(Si)元素、及硫(S)元素之Li-Si-S均勻溶液的溶液化步驟4；

並且包含將該Li-P-S均勻溶液、該Li-Sn-S均勻溶液、該Li-S均勻溶液、及該Li-Si-S均勻溶液進行混合並製備均勻溶液的步驟。

<5>如<2>至<4>中任一項之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該溶液化步驟2包含將 $\text{Li}_2\text{S}$ 、SnS、及S在該有機溶劑中進行混合來製備Li-Sn-S均勻溶液的步驟。

<6>如<4>之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該溶液化步驟4包含將 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ 、及S在該有機溶劑中進行混合來製備Li-Si-S均勻溶液的步驟。

<7>一種硫化物系固體電解質之製造方法，其特徵為包含下列步驟：

漿料化步驟1，製備含 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 之漿料液；

溶液化步驟，製備在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、及硫(S)元素之Li-Sn-S均勻溶液；

漿料化步驟2，將該含 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 之漿料液、及該Li-Sn-S均勻溶液進行混合，並製備混合漿料液；

乾燥步驟，從該混合漿料液將該有機溶劑除去並獲得前驅體；及

加熱處理步驟，將該前驅體進行加熱處理並獲得硫化物系固體電解質。

<8>如<7>之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該溶液化步驟包含在該有機溶劑中添加並混合 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SnS}$ 、及 $\text{S}$ 來製備 $\text{Li-Sn-S}$ 均勻溶液的步驟。

<9>如<1>至<8>中任一項之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該有機溶劑為選自於由醚系溶劑、腈系溶劑、及酯系溶劑構成之群組中之至少1種。

<10>如<1>至<9>中任一項之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該有機溶劑為選自於由四氫呋喃、乙腈、乙酸乙酯、及乙酸甲酯構成之群組中之至少1種。

<11>如<1>至<10>中任一項之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該乾燥步驟中之溫度為 $60\sim 280^\circ\text{C}$ 。

<12>如<1>至<11>中任一項之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該加熱處理步驟中之溫度為 $200^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ 。

<13>如<1>至<12>中任一項之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該硫化物系固體電解質含有LGPS系固體電解質，且在X射線繞射( $\text{CuK}\alpha:\lambda=1.5405\text{\AA}$ )中至少在 $2\theta=19.90^\circ\pm 0.50^\circ$ 、 $20.20^\circ\pm 0.50^\circ$ 、 $26.70^\circ\pm 0.50^\circ$ 、及 $29.20^\circ\pm 0.50^\circ$ 的位置具有峰部。

[發明之效果]

### 【0011】

根據本發明，可提供生產性優異、雜質少並展現穩定性能的硫化物系固體電解質的製造方法。尤其，與使用係不會溶解的原料之 $\text{SnS}_2$ 的情況相比，若使用 $\text{Li-Sn-S}$ 均勻溶液進行合成，可製造會展現高離子傳導度的硫化物系固體電解質。又，根據本發明，可提供將該硫化物系固體電解質進行加熱成形所成之成形體、包含該硫化物系固體電解質的全固體電池。又，若為此製造方法，亦可應用於大量製造中。

**【圖式簡單說明】****【0012】**

[圖1]係顯示本發明之一實施形態之硫化物系固體電解質之結晶結構的概略圖。

[圖2]係本發明之一實施形態之全固體電池的概略剖面圖。

[圖3]係顯示在實施例1~4及比較例1~2獲得之硫化物系固體電解質之X射線繞射測定之結果的圖譜。

**【實施方式】****【0013】**

以下，針對本發明進行詳細說明。另外，以下說明之材料及構成等並不對本發明造成限定，在本發明之要旨的範圍內可進行各種改變。

本發明之第1實施形態，係一種硫化物系固體電解質之製造方法，其特徵為包含下列步驟：

溶液化步驟，製備在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、磷(P)元素、及硫(S)元素之均勻溶液；

乾燥步驟，從該均勻溶液將該有機溶劑除去並獲得前驅體；及

加熱處理步驟，將該前驅體進行加熱處理並獲得硫化物系固體電解質。

本發明中，所謂在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、磷(P)元素、及硫(S)元素之均勻溶液，係定義為在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、磷(P)元素、及硫(S)元素，且沒有未溶解之沉澱的溶液。

**【0014】**

本發明之第1實施形態中，該溶液化步驟包含將 $\text{Li}_2\text{S}$ 與 $\text{P}_2\text{S}_5$ 在該有機溶劑中進行混合來製備Li-P-S均勻溶液的溶液化步驟1、及製備在該有機溶劑中至少含

有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、及硫(S)元素之Li-Sn-S均勻溶液的溶液化步驟2；並且包含將該Li-P-S均勻溶液、及該Li-Sn-S均勻溶液進行混合並製備均勻溶液的步驟較為理想。

又，本發明之第1實施形態中，該溶液化步驟除了包含該溶液化步驟1及2以外，更包含將Li<sub>2</sub>S與S在該有機溶劑中進行混合來製備Li-S均勻溶液的溶液化步驟3；並且包含將該Li-P-S均勻溶液、該Li-Sn-S均勻溶液、及該Li-S均勻溶液進行混合並製備均勻溶液的步驟亦較為理想。

然後，本發明之第1實施形態中，該溶液化步驟除了包含該溶液化步驟1~3以外，更包含製備在該有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、矽(Si)元素、及硫(S)元素之Li-Si-S均勻溶液的溶液化步驟4；並且包含將該Li-P-S均勻溶液、該Li-Sn-S均勻溶液、該Li-S均勻溶液、及該Li-Si-S均勻溶液進行混合並製備均勻溶液的步驟亦較為理想。

#### 【0015】

以下，針對溶液化步驟1~4、乾燥步驟、及加熱處理步驟進行詳細說明。

本發明中，所謂「Li-P-S均勻溶液」，係定義為在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、磷(P)元素、及硫(S)元素，且沒有未溶解之沉澱的溶液。同樣地，所謂「Li-Sn-S均勻溶液」，係定義為在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、及硫(S)元素，且沒有未溶解之沉澱的溶液。又，所謂「Li-S均勻溶液」，係定義為在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、及硫(S)元素，且沒有未溶解之沉澱的溶液。然後，所謂「Li-Si-S均勻溶液」，係定義為在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、矽(Si)元素、及硫(S)元素，且沒有未溶解之沉澱的溶液。

#### 【0016】

<溶液化步驟1>

溶液化步驟1，係藉由將 $\text{Li}_2\text{S}$ 與 $\text{P}_2\text{S}_5$ 在有機溶劑中進行混合來製備 $\text{Li-P-S}$ 均勻溶液的步驟。藉由以使 $\text{Li}_2\text{S}$ 及 $\text{P}_2\text{S}_5$ 成為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=0.7\sim 1.5$ 之莫耳比的方式而在有機溶劑中進行混合來製備 $\text{Li-P-S}$ 均勻溶液較為理想。

在溶液化步驟1中之混合時基質係分散的漿料狀態，但很快會進行反應。不需要將粒子粉碎的特別的攪拌操作，只要提供能使漿料懸浮分散的攪拌動力便足夠。

溶液化步驟1中之反應溫度，雖然反應在室溫下也會緩慢地進行，但亦可為了提高反應速度而進行加熱。進行加熱時，藉由在有機溶劑的沸點以下來進行便足夠，雖然會根據使用的有機溶劑而不同，但通常係未達 $120^\circ\text{C}$ 。亦可使用高壓釜等而在加壓狀態下進行，但若在 $120^\circ\text{C}$ 以上的高溫進行混合，會有副反應進行的疑慮。

#### 【0017】

就溶液化步驟1中之反應時間而言，雖然會根據有機溶劑的種類、原料的粒徑、濃度而不同，但可例如藉由進行 $0.1\sim 24$ 小時使反應結束來進行溶液化。

#### 【0018】

$\text{Li-P-S}$ 均勻溶液，藉由以使 $\text{Li}_2\text{S}$ 及 $\text{P}_2\text{S}_5$ 成為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=0.7\sim 1.5$ 之莫耳比的方式而在有機溶劑中進行混合並進行反應來生成較為理想，為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=0.75\sim 1.4$ 更為理想，為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=0.8\sim 1.35$ 特別理想。若落在 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=0.7\sim 1.5$ 之莫耳比的範圍內，可在室溫中使 $\text{Li}_2\text{S}$ 及 $\text{P}_2\text{S}_5$ 進行溶液化。若落在上述莫耳比之範圍外，有時會產生沉澱。

此溶液中，亦可含有未反應之 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 。又，亦可含有來自於 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 而混入之雜質。因為雜質在溶劑中幾乎不溶解而大部分會沉澱，所以對獲得之溶液進行過濾、離心分離來將沉澱除去而使溶液分離，藉此獲得高純度的 $\text{Li-P-S}$ 的均勻溶液較為理想。

## 【0019】

Li<sub>2</sub>S可使用合成品，亦可使用市售品。因為水分的混入會使其他原料、前驅體劣化，所以水分為低較為理想，為300ppm以下更為理想，為50ppm以下特別理想。Li<sub>2</sub>S的粒徑若小則反應速度會變快所以較為理想。就粒子的直徑而言，落在10nm~100μm的範圍較為理想，落在100nm~30μm的範圍更為理想，落在300nm~10μm的範圍特別理想。粒徑可藉由利用SEM之測定、利用雷射散射之粒度分布測定裝置等而測得。另外，在下述之溶液化步驟2~4中使用的Li<sub>2</sub>S亦可較理想地使用與上述相同者。

## 【0020】

P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>可使用合成品，亦可使用市售品。若P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>的純度高，考量固體電解質中混入的雜質會變少的觀點較為理想。P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>的粒徑若小則反應速度會變快所以較為理想。就粒子的直徑而言，落在10nm~100μm的範圍較為理想，落在100nm~30μm的範圍更為理想，落在300nm~10μm的範圍特別理想。因為水分的混入會使其他原料、前驅體劣化，所以水分為低較為理想，為300ppm以下更為理想，為50ppm以下特別理想。

## 【0021】

有機溶劑，只要是不與Li<sub>2</sub>S及P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>進行反應的有機溶劑便無特別限制。可列舉如醚系溶劑、酯系溶劑、烴系溶劑、腈系溶劑等。具體而言，可列舉如四氫呋喃、環戊基甲醚、二異丙醚、二乙醚、二甲醚、二噁烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙腈等。這些當中，以選自於由四氫呋喃、乙腈、乙酸乙酯、及乙酸甲酯構成之群組中之至少1種較為理想，為乙腈特別理想。因為乙腈在結構中不含有氧原子，所以不易使氧導入原料組成物中，會抑制變質。又，為了防止原料組成物發生劣化，預先除去有機溶劑中的氧及水較為理想，尤其是就

水分而言，為100ppm以下較為理想，為50ppm以下更為理想。另外，在下述之溶液化步驟2~4中使用的有機溶劑亦可較理想地使用與上述相同者。

### 【0022】

#### <溶液化步驟2>

溶液化步驟2，係製備在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、及硫(S)元素之Li-Sn-S均勻溶液的步驟。溶液化步驟2，藉由將Li<sub>2</sub>S、SnS、及S(單質硫)在有機溶劑中進行混合來製備Li-Sn-S均勻溶液較為理想。

習知的含Sn之硫化物系固體電解質，大多會在原料中使用係Sn之硫化物的SnS<sub>2</sub>。但，SnS<sub>2</sub>缺乏對溶劑的溶解性。因此，在溶劑中進行的合成中，有難以在合成時將Sn於固體電解質中均勻地分散，且難以獲得會展現穩定性能之固體電解質的課題。本案發明人們，發現藉由使用Li<sub>2</sub>S、SnS、及S的組合，可製備將它們溶解在有機溶劑中而成之Li-Sn-S均勻溶液。

### 【0023】

溶液化步驟2，藉由以使Li<sub>2</sub>S、SnS、及S成為Li<sub>2</sub>S : SnS : S = 2 : 1 : 12~6 : 1 : 36之莫耳比的方式而在有機溶劑中進行混合來製備Li-Sn-S均勻溶液更為理想，藉由以使Li<sub>2</sub>S、SnS、及S成為Li<sub>2</sub>S : SnS : S = 3 : 1 : 18~5 : 1 : 30之莫耳比的方式特別理想。

在溶液化步驟2中之混合時基質係分散的漿料狀態，但很快會進行反應。不需要將粒子粉碎的特別的攪拌操作，只要提供能使漿料懸浮分散的攪拌動力便足夠。

溶液化步驟2中之反應溫度，藉由在有機溶劑的沸點以下進行便足夠，雖然會根據使用的有機溶劑而不同，但通常係未達120°C。較理想的反應溫度為50~100°C，更理想為60~90°C。亦可使用高壓釜等而在加壓狀態下進行，但若在120°C以上的高溫進行混合，會有副反應進行的疑慮。

## 【0024】

就溶液化步驟2中之反應時間而言，雖然會根據有機溶劑的種類、原料的粒徑、濃度而不同，但可例如藉由進行0.1~24小時使反應結束來進行溶液化。

此溶液中，亦可含有未反應之 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SnS}$ 、 $\text{S}$ 。又，亦可含有來自於 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SnS}$ 、 $\text{S}$ 而混入之雜質。因為雜質在溶劑中幾乎不溶解而大部分會沉澱，所以對獲得之溶液進行過濾、離心分離來將沉澱除去而使溶液分離，藉此獲得高純度的 $\text{Li-Sn-S}$ 的均勻溶液較為理想。

利用ICP分析獲得之均勻溶液之各元素的濃度，為 $\text{Li} : \text{Sn} : \text{S} = 4 : 1 : 15 \sim 12 : 1 : 43$ 之莫耳比較為理想，為 $\text{Li} : \text{Sn} : \text{S} = 5 : 1 : 18 \sim 11 : 1 : 40$ 更為理想，為 $\text{Li} : \text{Sn} : \text{S} = 6 : 1 : 22 \sim 10 : 1 : 36$ 特別理想。

## 【0025】

$\text{SnS}$ 可使用合成品，亦可使用市售品。若 $\text{SnS}$ 的純度高，考量固體電解質中混入的雜質會變少的觀點較為理想。 $\text{SnS}$ 的粒徑若小則反應速度會變快所以較為理想。就粒子的直徑而言，落在 $10\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ 的範圍較為理想，落在 $100\text{nm} \sim 30\mu\text{m}$ 的範圍更為理想，落在 $300\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ 的範圍特別理想。粒徑可藉由利用SEM之測定、利用雷射散射之粒度分布測定裝置等而測得。另外，即便上述原料的一部分係非晶質仍可毫無問題地使用。因為水分的混入會使其他原料、前驅體劣化，所以水分為低較為理想，為 $300\text{ppm}$ 以下更為理想，為 $50\text{ppm}$ 以下特別理想。

## 【0026】

單質硫可使用合成品，亦可使用市售品，一般而言，係使用環狀的 $\text{S}_8$ 硫。因為水分的混入會使其他原料、前驅體劣化，所以水分為低較為理想，為 $300\text{ppm}$ 以下更為理想，為 $50\text{ppm}$ 以下特別理想。單質硫的粒徑若小則反應速度會變快所以較為理想。就粒子的直徑而言，落在 $10\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ 的範圍較為理想，落在

100nm~30 $\mu$ m的範圍更為理想，落在300nm~10 $\mu$ m的範圍特別理想。另外，在上述之溶液化步驟3及4中使用的S(單質硫)亦可較理想地使用與上述相同者。

### 【0027】

#### <溶液化步驟3>

溶液化步驟3，係藉由將Li<sub>2</sub>S與S(單質硫)在有機溶劑中進行混合來製備Li-S均勻溶液的步驟。

溶液化步驟3，藉由以使Li<sub>2</sub>S及S成為Li<sub>2</sub>S：S=1：4~1：10之莫耳比的方式而在有機溶劑中進行混合來製備Li-S均勻溶液較為理想，藉由以使Li<sub>2</sub>S及S成為Li<sub>2</sub>S：S=1：5~1：8之莫耳比的方式更為理想。

在溶液化步驟3中之混合時基質係分散的漿料狀態，但很快會進行反應。不需要將粒子粉碎的特別的攪拌操作，只要提供能使漿料懸浮分散的攪拌動力便足夠。

溶液化步驟3中之反應溫度，藉由在有機溶劑的沸點以下進行便足夠，雖然會根據使用的有機溶劑而不同，但通常係未達120°C。較理想的反應溫度為50~100°C，更理想為60~90°C。亦可使用高壓釜等而在加壓狀態下進行，但若在120°C以上的高溫進行混合，會有副反應進行的疑慮。

### 【0028】

就溶液化步驟3中之反應時間而言，雖然會根據有機溶劑的種類、原料的粒徑、濃度而不同，但可例如藉由進行0.1~24小時使反應結束來進行溶液化。

此溶液中，亦可含有未反應之Li<sub>2</sub>S、S。又，亦可含有來自於Li<sub>2</sub>S、S而混入之雜質。因為雜質在溶劑中幾乎不溶解而大部分會沉澱，所以對獲得之溶液進行過濾、離心分離來將沉澱除去而使溶液分離，藉此獲得高純度的Li-S的均勻溶液較為理想。

### 【0029】

## &lt;溶液化步驟4&gt;

溶液化步驟4，係製備在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、矽(Si)元素、及硫(S)元素之Li-Si-S均勻溶液的步驟。藉由使用Li-Si-S均勻溶液，可穩定並獲得雜質少且具有高離子傳導度的硫化物系固體電解質。使用SiS<sub>2</sub>作為起始原料時，係難以在合成時使Si在固體電解質中均勻地分散。又，因為SiS<sub>2</sub>與大氣的反應性高且含有含氧化合物、通常含有係未反應原料之Si等原因，所以難以製備不含雜質的SiS<sub>2</sub>。又，從SiS<sub>2</sub>中將這些雜質除去係困難。

另一方面，Li-Si-S均勻溶液，據認為因為在合成時容易使Si在固體電解質中均勻地分散，且因為經由之後的沉澱除去操作會使雜質降低而不易發生副反應，所以可製造穩定並具有高離子傳導度的硫化物系固體電解質。

## 【0030】

Li-Si-S均勻溶液，藉由使Li<sub>2</sub>S、SiS<sub>2</sub>及S(單質硫)在有機溶劑中混合並反應而製成溶解有Li、Si及S的溶液較為理想。此溶液中，亦可含有未反應之Li<sub>2</sub>S、SiS<sub>2</sub>、S。又，亦可含有來自於Li<sub>2</sub>S、SiS<sub>2</sub>、S而混入之雜質。

對獲得之溶液進行過濾、離心分離來將沉澱除去而使溶液分離藉此獲得Li-Si-S之均勻溶液更為理想。利用ICP分析獲得之均勻溶液之各元素的濃度，為Li/Si=0.6~2.0之莫耳比較為理想。在此，上述莫耳比為Li/Si=0.7~1.6更為理想，為Li/Si=0.8~1.4特別理想。

## 【0031】

沉澱之除去，可藉由過濾、離心分離來進行。進行使用濾材的過濾時，希望濾材之孔徑為10μm以下。為5μm以下更為理想，為2μm以下特別理想。

## 【0032】

獲得的沉澱係未反應的Li<sub>2</sub>S、SiS<sub>2</sub>原料、來自於SiS<sub>2</sub>而混入之雜質。就雜質而言，可列舉如Si、SiS<sub>2</sub>之含氧化合物、及SiO<sub>2</sub>等。

## 【0033】

SiS<sub>2</sub>可使用合成品，亦可使用市售品。若SiS<sub>2</sub>的純度高，考量固體電解質中混入的雜質會變少的觀點較為理想。SiS<sub>2</sub>的粒徑若小則反應速度會變快所以較為理想。就粒子的直徑而言，落在10nm~100μm的範圍較為理想，落在100nm~30μm的範圍更為理想，落在300nm~10μm的範圍特別理想。粒徑可藉由利用SEM之測定、利用雷射散射之粒度分布測定裝置等而測得。另外，即便上述原料的一部分為非晶質仍可毫無問題地使用。因為水分的混入會使其他原料、前驅體劣化，所以水分為低較為理想，為300ppm以下更為理想，為50ppm以下特別理想。

## 【0034】

有機溶劑中之Li、Si及S的合計濃度為0.5~20質量%較為理想，為1~15質量%更為理想，為2~10質量%特別理想。有機溶劑中之Li、Si及S的合計濃度若高於20質量%，會因為固體的析出而使均勻溶液化變困難。另一方面，有機溶劑中之Li、Si及S的合計濃度低於0.5質量%時，將使用大量的有機溶劑，在使溶劑回收的負荷增大的同時，也成了反應器的大小會過度變大的原因。

## 【0035】

## &lt;均勻混合溶液之製備&gt;

本發明之第1實施形態中，(i)將在溶液化步驟1獲得之Li-P-S均勻溶液、及在溶液化步驟2獲得之Li-Sn-S均勻溶液進行混合；或(ii)將在溶液化步驟1獲得之Li-P-S均勻溶液、在溶液化步驟2獲得之Li-Sn-S均勻溶液、及在溶液化步驟3獲得之Li-S均勻溶液進行混合；或(iii)將在溶液化步驟1獲得之Li-P-S均勻溶液、在溶液化步驟2獲得之Li-Sn-S均勻溶液、在溶液化步驟3獲得之Li-S均勻溶液、及在溶液化步驟4獲得之Li-Si-S均勻溶液進行混合，來製備均勻混合溶液較為理想。

構成在上述(i)獲得之均勻混合溶液的元素濃度為Li：Sn：P=8：1：1~15：1：4之莫耳比較為理想，為Li：Sn：P=10：1：2~13：1：3更為理想。

又，構成在上述(ii)獲得之均勻混合溶液的元素之濃度為Li : Sn : P = 8 : 1 : 1~15 : 1 : 4之莫耳比較為理想，為Li : Sn : P = 10 : 1 : 2~13 : 1 : 3更為理想。

然後，構成在上述(iii)獲得之均勻混合溶液的元素之濃度為Li : Sn : Si : P = 32 : 1 : 2 : 4~44 : 1 : 6 : 8之莫耳比較為理想，為Li : Sn : Si : P = 35 : 1 : 3 : 5~41 : 1 : 5 : 7更為理想。

### 【0036】

元素之種類、濃度，例如可利用ICP發光分析裝置進行確認。硫化物系固體電解質，因為些微的組成偏差便會導致性能很大地變化，所以藉由對均勻溶液進行ICP發光分析來精密地控制元素組成較為理想。

另外，在此亦可添加鹵化合物。此時，鹵化合物亦溶解於有機溶劑中較為理想。就鹵化合物而言，具體來說可較理想地列舉如LiCl、LiBr、LiI、PCl<sub>5</sub>、PCl<sub>3</sub>、PBr<sub>5</sub>及PBr<sub>3</sub>，為LiCl、LiBr及LiI更為理想。這些可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

### 【0037】

#### <乾燥步驟>

乾燥步驟，係將獲得之均勻溶液進行乾燥而除去有機溶劑藉此獲得前驅體的步驟。乾燥為鈍性氣體環境中的加熱乾燥、真空乾燥較為理想。

乾燥溫度，落在60~280°C的範圍內較為理想，落在100~250°C的範圍更為理想。最適合的範圍係根據有機溶劑的種類而多少有所差異，但溫度的範圍係重要。若在有機溶劑存在的狀態下使乾燥溫度過高，則在幾乎所有的情況中前驅體都會變質。又，在乾燥溫度過低的情況中殘存溶劑會變多，若直接以原狀態進行後續的加熱處理步驟則有機溶劑會碳化，獲得之硫化物系固體電解質的電子傳導性會變高。根據固體電解質的使用方法，有時候具有電子傳導性較為理

想，但要求在圖2的2的部分中使用之固體電解質的電子傳導性要充分地低。使用於此種用途時，需要盡可能地使殘存溶劑為少。

#### 【0038】

乾燥時間係根據有機溶劑的種類及乾燥溫度而多少有所差異，但藉由實施1~24小時便可充分地將有機溶劑除去。另外，如真空乾燥般在減壓下將有機溶劑除去、藉由使水分足夠少的氮、氫等鈍性氣體流過等方式，可以使將有機溶劑除去時的溫度降低，亦可縮短所需要的時間。

另外，亦可同時進行後段的加熱處理步驟及乾燥步驟。

#### 【0039】

<加熱處理步驟>

加熱處理步驟，係將在乾燥步驟獲得之前驅體進行加熱處理而獲得硫化物系固體電解質的步驟。

加熱溫度，通常為200~700°C的範圍較為理想，為350~650°C的範圍更為理想，為400~600°C的範圍特別理想。若溫度比上述範圍更低，會難以生成所期望的結晶，另一方面，即便溫度比上述範圍更高，仍有可能生成目標以外的結晶。

#### 【0040】

加熱時間，雖然會因加熱溫度的關係而有若干變化，但通常在0.1~24小時的範圍內便能充分地結晶化。考量以高溫超過上述範圍進行長時間加熱，會有硫化物系固體電解質變質之疑慮的觀點，較不理想。

加熱，可在真空或鈍性氣體環境下進行，在鈍性氣體環境下較為理想。就鈍性氣體而言，可使用氮、氫、氫等，其中尤以氫較為理想。氧、水分為少較為理想，其條件與在漿料化步驟之混合時相同。

#### 【0041】

本發明之第2實施形態，係硫化物系固體電解質之製造方法，其特徵為包含下列步驟：

漿料化步驟1，製備含 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 之漿料液；

溶液化步驟，製備在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、及硫(S)元素之Li-Sn-S均勻溶液；

漿料化步驟2，將上述含 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 之漿料液、及上述Li-Sn-S均勻溶液進行混合，並製備混合漿料液；

乾燥步驟，從上述混合漿料液將上述有機溶劑除去並獲得前驅體；及

加熱處理步驟，將上述前驅體進行加熱處理並獲得硫化物系固體電解質。

第2實施形態中之漿料化步驟1，只要是能製備含 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 之漿料液者並無特別限制，但藉由以使 $\text{Li}_2\text{S}$ 及 $\text{P}_2\text{S}_5$ 成為 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5 = 2\sim 4$ 之莫耳比的方式而在有機溶劑中進行混合來製備含 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 之漿料液較為理想。

第2實施形態中之其他步驟，可依循在第1實施形態中已說明之步驟來進行。

#### 【0042】

LGPS型結晶結構，具有由Li元素及S元素構成之八面體O；以選自於由P、Ge、Si及Sn構成之群組中之一種以上的元素及S元素構成之四面體T1；以及由P元素及S元素構成之四面體T2( $\text{PS}_4^{3-}$ 陰離子)，係四面體T1及八面體O共有稜邊且四面體T2及八面體O共有頂點的結晶結構。具有LGPS型結晶結構之固體電解質，由於其離子傳導度特別高，係更為理想。含Si之LGPS系固體電解質，若接觸到水的話會容易產生硫化氫，但Sn即便接觸到水也不會產生硫化氫，具有安全性高、及製造容易的優點。

#### 【0043】

係本發明之較佳態樣之具有LGPS型結晶結構的固體電解質，在X射線繞射測定 ( $\text{CuK}\alpha$  :  $\lambda = 1.5405\text{\AA}$ ) 中至少在  $2\theta = 19.90^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $20.20^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $26.70^\circ \pm 0.50^\circ$ 、及 $29.20^\circ \pm 0.50^\circ$ 的位置具有峰部較為理想。

#### 【0044】

以上述方式獲得之本發明的硫化物系固體電解質，可藉由各種手段來形成期望的成形體，並使用於以如下記載之全固體電池為首的各種用途。成形方法並無特別限定。例如，可使用與下述<全固體電池>中所述之構成全固體電池之各層的成形方法同樣的方法。

#### 【0045】

##### <全固體電池>

本發明之硫化物系固體電解質，例如，可作為全固體電池用之固體電解質來使用。又，根據本發明之又一實施形態，提供包含上述全固體電池用之固體電解質的全固體電池。

#### 【0046】

在此所謂「全固體電池」，係指全固體鋰離子二次電池。圖2，係本發明之一實施形態之全固體電池的概略剖面圖。全固體電池10，具有在正極層1及負極層3之間配置有固體電解質層2的結構。全固體電池10，可使用於以行動電話、個人電腦、及汽車等為首之各種設備中。

本發明之硫化物系固體電解質，可作為固體電解質而包含在正極層1、負極層3及固體電解質層2中之至少一層以上中。正極層1或負極層3中包含本發明之硫化物系固體電解質時，係將本發明之硫化物系固體電解質與公知的鋰離子二次電池用之正極活性物質或負極活性物質予以組合使用。正極層1或負極層3中包含之本發明之硫化物系固體電解質的量比，並無特別限制。

本發明之硫化物系固體電解質可單獨地構成，視需要，亦可適當地將氧化物固體電解質(例如 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ )、硫化物系固體電解質(例如 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ )、其他錯合物氫化物固體電解質(例如 $\text{LiBH}_4$ 、 $3\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ )等予以組合使用。

#### 【0047】

全固體電池，係藉由將上述各層予以成形並疊層來製作，但有關各層之成形方法及疊層方法，並無特別限制。

例如，有將固體電解質及/或電極活性物質分散於溶劑中並將形成漿料狀者藉由刮刀或旋轉塗覆等予以塗佈，再將其進行壓延藉此製膜的方法；使用真空蒸鍍法、離子鍍膜法、濺鍍法、雷射消蝕法等進行製膜及疊層的氣相法；藉由熱壓或不施加溫度的冷壓將粉末予以成形，並將其進行疊層的加壓成形法等。

#### 【0048】

考量本發明之硫化物系固體電解質係比較柔軟的觀點，藉由加壓成形法將各層予以成形及疊層來製作全固體電池係特別理想。就加壓成形法而言，雖有加溫而進行的熱壓及不加溫的冷壓，但以冷壓就能充分地進行成形。

另外，本發明中，包含將本發明之硫化物系固體電解質進行加熱成形而成的成形體。該成形體，可理想地使用作為全固體電池。又，本發明中，包含將本發明之硫化物系固體電解質進行加熱成形的步驟，並包含全固體電池的製造方法。

#### [實施例]

#### 【0049】

以下，根據實施例對本實施形態進行更詳細的說明，但本實施形態並不限定於這些實施例中。

#### 【0050】

#### (實施例1)

## &lt;溶液化步驟1&gt;

在氬氣環境下的手套箱內，以使莫耳比成為 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 1 : 1$ 的方式，量取 $\text{Li}_2\text{S}$ (Sigma-Aldrich公司製、純度99.8%)101mg、及 $\text{P}_2\text{S}_5$ (Sigma-Aldrich公司製、純度99%)487mg。然後，以使 $(\text{Li}_2\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5)$ 的濃度成為約10質量%的方式對乙腈(和光純藥工業公司製、超脫水級)6.0g按順序添加 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ ，並在室溫下混合3小時。使混合物緩慢地溶解，獲得Li-P-S均勻溶液。

## 【0051】

## &lt;溶液化步驟2&gt;

在氬氣環境下的手套箱內，以使莫耳比成為 $\text{Li}_2\text{S} : \text{SnS} : \text{S} = 3 : 1 : 18$ 的方式，量取 $\text{Li}_2\text{S}$ (Sigma-Aldrich公司製、純度99.8%)1.0g、 $\text{SnS}$ (高純度化學公司製)1.0g、及 $\text{S}$ (高純度化學公司製)3.7g。然後，以使 $(\text{Li}_2\text{S} + \text{SnS} + \text{S})$ 的濃度成為約6質量%的方式添加乙腈(和光純藥工業公司製、超脫水級)100g，並以80°C混合24小時。混合物係緩慢地溶解，但此階段會殘存有不溶物。

使用膜濾器(PTFE、孔徑1.0 $\mu\text{m}$ )對獲得之溶液進行過濾，藉此獲得濾渣300mg、及濾液(Li-Sn-S均勻溶液)100g。進行Li-Sn-S均勻溶液之ICP分析後的結果為 $\text{Li} : \text{Sn} : \text{S} = 6 : 1 : 26$ (莫耳比)。又，Sn的濃度為0.76質量%。

## 【0052】

## &lt;溶液化步驟3&gt;

在氬氣環境下的手套箱內，以使莫耳比成為 $\text{Li}_2\text{S} : \text{S} = 1 : 6$ 的方式，量取 $\text{Li}_2\text{S}$ (Sigma-Aldrich公司製、純度99.8%)1.0g、及 $\text{S}$ (高純度化學公司製)3.7g。然後，以使 $(\text{Li}_2\text{S} + \text{S})$ 的濃度成為約6質量%的方式添加乙腈(和光純藥工業公司製、超脫水級)75g，並以80°C混合24小時。混合物係緩慢地溶解，但此階段會殘存有不溶物。

使用膜濾器(PTFE、孔徑 $1.0\mu\text{m}$ )對獲得之溶液進行過濾，藉此獲得濾渣200mg、及濾液(Li-S均勻溶液)75g。進行Li-S均勻溶液之ICP分析後的結果為Li:S=1:3(莫耳比)。又，Li的濃度為0.5質量%。

### 【0053】

<均勻混合溶液之製備>

以使莫耳比成為Li:Sn:P=12:1:3的方式，將以上述方法製備之Li-P-S均勻溶液6.6g、Li-Sn-S均勻溶液25.08g、及Li-S均勻溶液7.97g進行混合，並攪拌3小時來製備均勻混合溶液。

### 【0054】

<乾燥步驟>

將獲得之均勻混合溶液在真空下以 $180^{\circ}\text{C}$ 乾燥4小時，藉此將溶劑除去。溶劑除去係一邊攪拌溶液一邊進行。之後，冷卻至室溫而獲得前驅體。

### 【0055】

<加熱處理步驟>

在手套箱內將獲得之前驅體裝入玻璃製反應管中，將前驅體以不暴露於大氣中的方式設置在電氣管狀爐中。將氬(G3級)吹送至反應管中，並花費3小時昇溫至 $550^{\circ}\text{C}$ ，之後以 $550^{\circ}\text{C}$ 煅燒8小時，藉此合成 $\text{Li}_{9.81}\text{Sn}_{0.81}\text{P}_{2.19}\text{S}_{12}$ 結晶。

### 【0056】

(實施例2)

<溶液化步驟1>

進行與實施例1同樣的操作，獲得Li-P-S均勻溶液。

<溶液化步驟2>

在氬氣環境下的手套箱內，以使莫耳比成為 $\text{Li}_2\text{S}:\text{SnS}:\text{S}=4.5:1:24$ 的方式，量取 $\text{Li}_2\text{S}$ (Sigma-Aldrich公司製、純度99.8%)1.25g、SnS(高純度化學公司

製)1g、及S(高純度化學公司製)5g。然後，以使(Li<sub>2</sub>S + SnS + S)的濃度成為約7質量%的方式添加乙腈(和光純藥工業公司製、超脫水級)100g，並以80°C混合24小時。混合物係緩慢地溶解，但此階段會殘存有不溶物。

使用膜濾器(PTFE、孔徑1.0μm)對獲得之溶液進行過濾，藉此獲得濾渣300mg、及濾液(Li-Sn-S均勻溶液)100g。進行Li-Sn-S均勻溶液之ICP分析後的結果為Li : Sn : S = 9 : 1 : 30(莫耳比)。又，Sn的濃度為0.89質量%。

#### <均勻混合溶液之製備>

以使莫耳比成為Li : Sn : P = 12 : 1 : 3的方式，將以上述方法製備之Li-P-S均勻溶液6.6g、及Li-Sn-S均勻溶液33.28g進行混合，並攪拌3小時來製備均勻混合溶液。

#### 【0057】

##### <乾燥步驟>

進行與實施例1同樣的操作，獲得前驅體。

##### <加熱處理步驟>

進行與實施例1同樣的操作，合成Li<sub>9.81</sub>Sn<sub>0.81</sub>P<sub>2.19</sub>S<sub>12</sub>結晶。

#### 【0058】

##### (比較例1)

##### <溶液化步驟>

進行與實施例1同樣的操作，獲得Li-P-S均勻溶液。

##### <漿料化步驟>

以使莫耳比成為Li : Sn : P = 12 : 1 : 3的方式，將以上述方法製備之Li-P-S均勻溶液6.6g、粉末之SnS<sub>2</sub>(高純度化學公司製)296mg、及Li<sub>2</sub>S350mg進行混合，並攪拌3小時來製備漿料溶液。在此，Sn並非完全溶解於有機溶劑中的狀態。

##### <乾燥步驟>

將獲得之漿料溶液在真空下以180°C乾燥4小時，藉此將溶劑除去。溶劑除去係一邊攪拌溶液一邊進行。之後，冷卻至室溫而獲得前驅體。

<加熱處理步驟>

進行與實施例1同樣的操作，合成 $\text{Li}_{9.81}\text{Sn}_{0.81}\text{P}_{2.19}\text{S}_{12}$ 結晶。

**【0059】**

(實施例3)

<溶液化步驟1>

進行與實施例1同樣的操作，獲得Li-P-S均勻溶液。

<溶液化步驟2>

進行與實施例1同樣的操作，獲得Li-Sn-S均勻溶液。

<溶液化步驟3>

進行與實施例1同樣的操作，獲得Li-S均勻溶液。

<溶液化步驟4>

在氬氣環境下的手套箱內，以使莫耳比成為 $\text{Li}_2\text{S} : \text{SiS}_2 : \text{S} = 0.5 : 1 : 0.4$ 的方式，量取 $\text{Li}_2\text{S}$ (Sigma-Aldrich公司製、純度99.8%)4.0g、 $\text{SiS}_2$ (HANGZHOU公司製)16.0g、及S(高純度化學公司製)2.4g。然後，以使 $(\text{Li}_2\text{S} + \text{SiS}_2 + \text{S})$ 的濃度成為約3.5質量%的方式對乙腈(和光純藥工業公司製、超脫水級)610g進行添加，並在室溫下混合24小時。混合物係緩慢地溶解，但此階段會殘存有原料中的雜質。

使用膜濾器(PTFE、孔徑1.0 $\mu\text{m}$ )對獲得之溶液進行過濾，藉此獲得濾渣2.0g、及濾液(Li-Si-S均勻溶液)578g。進行Li-Si-S均勻溶液之ICP分析後的結果為Li : Si : S(莫耳比)=1 : 1 : 3。又， $(\text{Li}_2\text{S} + \text{SiS}_2 + \text{S})$ 的濃度為3.43質量%。

**【0060】**

<均勻混合溶液之製備>

以使莫耳比成為Li : Sn : Si : P = 38 : 1 : 4 : 6的方式，將以上述方法製備之Li-P-S均勻溶液6.6g、Li-Sn-S均勻溶液11.11g、Li-Si-S均勻溶液13.48g、及Li-S均勻溶液22.93g進行混合，並攪拌3小時來製備均勻混合溶液。

### 【0061】

#### <乾燥步驟>

將獲得之均勻混合溶液在真空下以180°C乾燥4小時，藉此將溶劑除去。溶劑除去係一邊攪拌溶液一邊進行。之後，冷卻至室溫而獲得前驅體。

#### <加熱處理步驟>

在手套箱內將獲得之前驅體裝入玻璃製反應管中，將前驅體以不暴露於大氣中的方式設置在電氣管狀爐中。將氬(G3級)吹送至反應管中，並花費3小時昇溫至550°C，之後以550°C煅燒8小時，藉此合成 $\text{Li}_{10.35}\text{Sn}_{0.27}\text{Si}_{1.08}\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$ 結晶。

### 【0062】

#### (比較例2)

#### <溶液化步驟1>

進行與實施例1同樣的操作，獲得Li-P-S均勻溶液。

#### <溶液化步驟2>

進行與實施例3同樣的操作，獲得Li-Si-S均勻溶液。

#### <漿料混合步驟>

以使莫耳比成為Li : Sn : Si : P = 38 : 1 : 4 : 6的方式，將以上述方法製備之Li-P-S均勻溶液6.6g、粉末之 $\text{SnS}_2$ 131mg、Li-Si-S均勻溶液13.48g、及 $\text{Li}_2\text{S}$ 461mg進行混合，並攪拌3小時來製備漿料溶液。在此，Sn並非完全溶解於有機溶劑中的狀態。

### 【0063】

#### <乾燥步驟>

將獲得之漿料溶液在真空下以180°C乾燥4小時，藉此將溶劑除去。溶劑除去係一邊攪拌溶液一邊進行。之後，冷卻至室溫而獲得前驅體。

<加熱處理步驟>

進行與實施例3同樣的操作，合成 $\text{Li}_{10.35}\text{Sn}_{0.27}\text{Si}_{1.08}\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$ 結晶。

【0064】

(實施例4)

<漿料化步驟1>

在氬氣環境下的手套箱內，以使莫耳比成為 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 2.4 : 1$ 的方式，量取 $\text{Li}_2\text{S}$ (Sigma-Aldrich公司製、純度99.8%)236mg、及 $\text{P}_2\text{S}_5$ (Sigma-Aldrich公司製、純度99%)487mg。然後，以使 $(\text{Li}_2\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5)$ 的濃度成為約10質量%的方式對乙腈(和光純藥工業公司製、超脫水級)7.0g按順序添加 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ ，並在室溫下混合12小時。產生 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 的沉澱，獲得含 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 之漿料液。

【0065】

<溶液化步驟>

進行與實施例1同樣的操作，獲得Li-Sn-S均勻溶液。

<漿料化步驟2>

以使莫耳比成為 $\text{Li} : \text{Sn} : \text{P} = 12 : 1 : 3$ 的方式，將以上述方法製備之含 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 之漿料液7.72g、及Li-Sn-S均勻溶液20.71g進行混合，並攪拌3小時來製備漿料混合溶液。

【0066】

<乾燥步驟>

將獲得之漿料混合溶液在真空下以180°C乾燥4小時，藉此將溶劑除去。溶劑除去係一邊攪拌溶液一邊進行。之後，冷卻至室溫而獲得前驅體。

<加熱處理步驟>

進行與實施例1同樣的操作，合成 $\text{Li}_{9.81}\text{Sn}_{0.81}\text{P}_{2.19}\text{S}_{12}$ 結晶。

### 【0067】

<X射線繞射測定>

針對在實施例1~4、及比較例1~2獲得之硫化物系固體電解質的粉末，在Ar氣體環境下以室溫(25°C)實施X射線繞射測定(PANalytical公司製「X' Pert3 Powder」、 $\text{CuK}\alpha$ ： $\lambda=1.5405\text{\AA}$ )。

將在實施例1~4、及比較例1~2獲得之硫化物系固體電解質之X射線繞射測定的結果顯示於圖3。

如圖3所示，實施例1~4、及比較例1~2中，至少會在 $2\theta=19.90^\circ\pm 0.50^\circ$ 、 $20.20^\circ\pm 0.50^\circ$ 、 $26.70^\circ\pm 0.50^\circ$ 、及 $29.20^\circ\pm 0.50^\circ$ 的位置觀測到繞射峰部，此圖案與ICSD資料庫的 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 一致，可確認具有LGPS型的結晶結構。

又，會在比較例1確認到大量雜質峰部。它們被認為是因為以下原因而被確認出之雜質：因為原料之 $\text{SnS}_2$ 對溶劑的溶解性差，所以在合成時Sn不會在固體電解質中均勻地分散。

### 【0068】

<鋰離子傳導度測定>

將在實施例1~4及比較例1~2獲得之硫化物系固體電解質予以單軸成型(420MPa)，獲得厚度約1mm、直徑10mm的圓盤。使用全固體電池評價槽(Hohsen(股)公司製)在室溫(25°C)中利用四端測試法進行交流阻抗測定(Solartron公司製「SI1260 IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER」)，算出鋰離子傳導度。

具體而言，將試樣裝入設定為25°C之恆溫槽並保持30分鐘後測定鋰離子傳導度。將測定頻率範圍設為0.1Hz~1MHz、並將振幅設為50mV。將鋰離子傳導度之測定結果顯示於下記列表1中。

### 【0069】

[表1]

	組成	P 成分	Sn 成分	Si 成分	其他	傳導度
實施例 1	Li <sub>9.81</sub> Sn <sub>0.81</sub> P <sub>2.19</sub> S <sub>12</sub>	Li-P-S 均勻溶液	Li-Sn-S 均勻溶液	無	Li-S 均勻溶液	2.6mS/cm
實施例 2		Li-P-S 均勻溶液	Li-Sn-S 均勻溶液	無	無	2.8mS/cm
比較例 1		Li-P-S 均勻溶液	SnS <sub>2</sub> 粉末	無	Li <sub>2</sub> S 粉末	1.4mS/cm
實施例 3	Li <sub>10.35</sub> Sn <sub>0.27</sub> Si <sub>1.08</sub>	Li-P-S 均勻溶液	Li-Sn-S 均勻溶液	Li-Si-S 均勻溶液	Li-S 均勻溶液	4.6mS/cm
比較例 2	P <sub>1.65</sub> S <sub>12</sub>	Li-P-S 均勻溶液	SnS <sub>2</sub> 粉末	Li-Si-S 均勻溶液	Li <sub>2</sub> S 粉末	3.9mS/cm
實施例 4	Li <sub>9.81</sub> Sn <sub>0.81</sub> P <sub>2.19</sub> S <sub>12</sub>	含 Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> 之漿料液	Li-Sn-S 均勻溶液	無	無	2.0mS/cm

## 【符號說明】

## 【0070】

1:正極層

2:固體電解質層

3:負極層

10:全固體電池

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種硫化物系固體電解質之製造方法，其特徵為包含下列步驟：

溶液化步驟，製備在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、磷(P)元素、及硫(S)元素之均勻溶液；

乾燥步驟，從該均勻溶液將該有機溶劑除去並獲得前驅體；及

加熱處理步驟，將該前驅體進行加熱處理並獲得硫化物系固體電解質；

該溶液化步驟包含將 $\text{Li}_2\text{S}$ 與 $\text{P}_2\text{S}_5$ 在該有機溶劑中進行混合來製備Li-P-S均勻溶液的溶液化步驟1、及製備在該有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、及硫(S)元素之Li-Sn-S均勻溶液的溶液化步驟2；

並且包含將該Li-P-S均勻溶液、及該Li-Sn-S均勻溶液進行混合並製備均勻溶液的步驟。

### 【請求項2】

一種硫化物系固體電解質之製造方法，其特徵為包含下列步驟：

溶液化步驟，製備在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、磷(P)元素、及硫(S)元素之均勻溶液；

乾燥步驟，從該均勻溶液將該有機溶劑除去並獲得前驅體；及

加熱處理步驟，將該前驅體進行加熱處理並獲得硫化物系固體電解質；

該溶液化步驟包含將 $\text{Li}_2\text{S}$ 與 $\text{P}_2\text{S}_5$ 在該有機溶劑中進行混合來製備Li-P-S均勻溶液的溶液化步驟1、製備在該有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、及硫(S)元素之Li-Sn-S均勻溶液的溶液化步驟2、及將 $\text{Li}_2\text{S}$ 與S在該有機溶劑中進行混合來製備Li-S均勻溶液的溶液化步驟3；

並且包含將該Li-P-S均勻溶液、該Li-Sn-S均勻溶液、及該Li-S均勻溶液進行混合並製備均勻溶液的步驟。

**【請求項3】**

一種硫化物系固體電解質之製造方法，其特徵為包含下列步驟：

溶液化步驟，製備在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、磷(P)元素、及硫(S)元素之均勻溶液；

乾燥步驟，從該均勻溶液將該有機溶劑除去並獲得前驅體；及

加熱處理步驟，將該前驅體進行加熱處理並獲得硫化物系固體電解質；

該溶液化步驟包含將 $\text{Li}_2\text{S}$ 與 $\text{P}_2\text{S}_5$ 在該有機溶劑中進行混合來製備Li-P-S均勻溶液的溶液化步驟1、製備在該有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、及硫(S)元素之Li-Sn-S均勻溶液的溶液化步驟2、將 $\text{Li}_2\text{S}$ 與S在該有機溶劑中進行混合來製備Li-S均勻溶液的溶液化步驟3、及製備在該有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、矽(Si)元素、及硫(S)元素之Li-Si-S均勻溶液的溶液化步驟4；

並且包含將該Li-P-S均勻溶液、該Li-Sn-S均勻溶液、該Li-S均勻溶液、及該Li-Si-S均勻溶液進行混合並製備均勻溶液的步驟。

**【請求項4】**

如請求項1至3中任一項之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該溶液化步驟2包含將 $\text{Li}_2\text{S}$ 、SnS、及S在該有機溶劑中進行混合來製備Li-Sn-S均勻溶液的步驟。

**【請求項5】**

如請求項3之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該溶液化步驟4包含將 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ 、及S在該有機溶劑中進行混合來製備Li-Si-S均勻溶液的步驟。

**【請求項6】**

一種硫化物系固體電解質之製造方法，其特徵為包含下列步驟：

漿料化步驟1，製備含 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 之漿料液；

溶液化步驟，製備在有機溶劑中至少含有鋰(Li)元素、錫(Sn)元素、及硫(S)元素之Li-Sn-S均勻溶液；

漿料化步驟2，將該含 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 之漿料液、及該Li-Sn-S均勻溶液進行混合，並製備混合漿料液；

乾燥步驟，從該混合漿料液將該有機溶劑除去並獲得前驅體；及

加熱處理步驟，將該前驅體進行加熱處理並獲得硫化物系固體電解質。

**【請求項7】**

如請求項6之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該溶液化步驟包含在該有機溶劑中添加並混合 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SnS}$ 、及S來製備Li-Sn-S均勻溶液的步驟。

**【請求項8】**

如請求項1至3及5至7中任一項之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該有機溶劑為選自於由醚系溶劑、腈系溶劑、及酯系溶劑構成之群組中之至少1種。

**【請求項9】**

如請求項1至3及5至7中任一項之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該有機溶劑為選自於由四氫呋喃、乙腈、乙酸乙酯、及乙酸甲酯構成之群組中之至少1種。

**【請求項10】**

如請求項1至3及5至7中任一項之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該乾燥步驟中之溫度為 $60\sim 280^\circ\text{C}$ 。

**【請求項11】**

如請求項1至3及5至7中任一項之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該加熱處理步驟中之溫度為 $200^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ 。

**【請求項12】**

如請求項1至3及5至7中任一項之硫化物系固體電解質之製造方法，其中，該硫化物系固體電解質含有LGPS系固體電解質，且在X射線繞射( $\text{CuK}\alpha$ ： $\lambda=1.5405\text{\AA}$ )中至少在 $2\theta=19.90^\circ\pm 0.50^\circ$ 、 $20.20^\circ\pm 0.50^\circ$ 、 $26.70^\circ\pm 0.50^\circ$ 、及 $29.20^\circ\pm 0.50^\circ$ 的位置具有峰部。

【發明圖式】

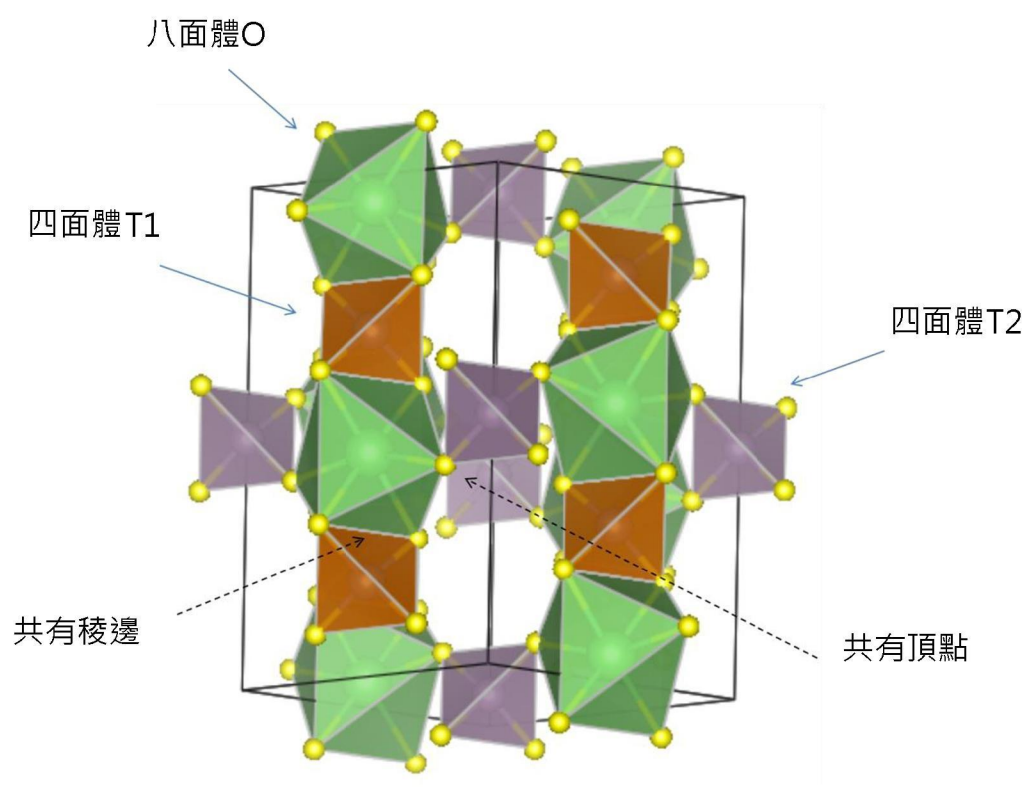


圖 1

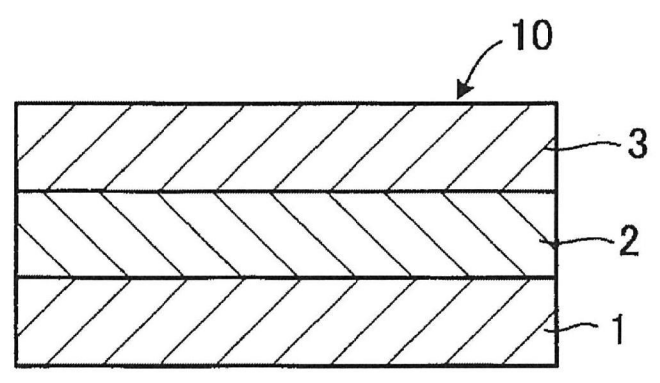


圖 2

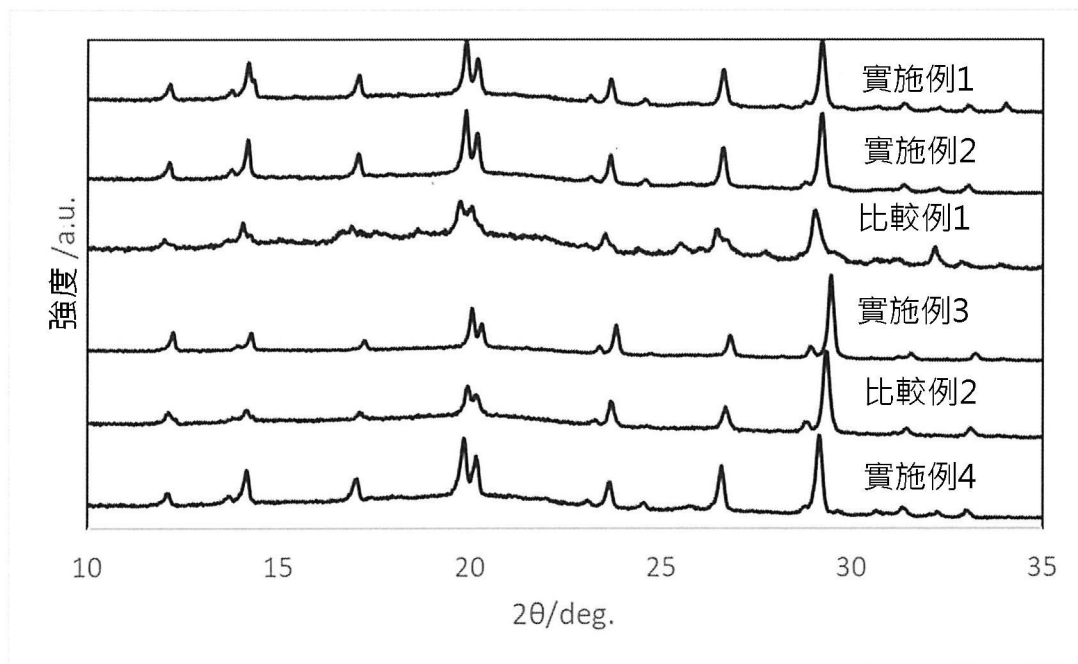


圖 3