



(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 I867044 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：109130914

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 09 日

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

H01B1/06 (2006.01)

H01M10/0562(2010.01)

H01M4/62 (2006.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2019/09/11 日本

2019-165781

(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

(56)參考文獻：

CN 105518923A

JP 2005-228570A

JP 2013-149599A

JP 2019-102263A

WO 2018/173940A1

WO 2019/131725A1

審查人員：賴佩琪

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：5 共 29 頁

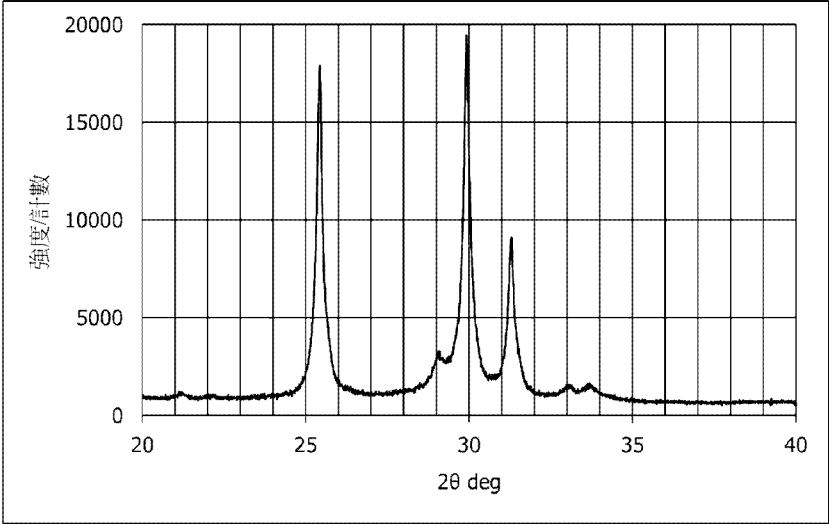
(54)名稱

硫化物固體電解質

(57)摘要

本發明提供一種硫化物固體電解質，其於使用 CuK α 1 射線之 X 射線繞射測定中，於 $2\theta = 20.0^\circ$ 以上 24.0° 以下之範圍內觀察到繞射峰 A，於 $2\theta = 24.4^\circ$ 以上 26.4° 以下之範圍內觀察到繞射峰 B，且於將上述峰 A 之強度設為 I_A ，將上述峰 B 之強度設為 I_B 時， I_A 相對於 I_B 之比即 I_A/I_B 之值為 2.0 以下。硫化物固體電解質較佳為包含鋰元素、磷元素、硫元素及鹵素元素。硫化物固體電解質亦較佳為具有硫銀鍍礦型結晶結構。硫化物固體電解質亦較佳為包含鹵化鋰之水合物。

指定代表圖：



【圖1】

I867044

【發明摘要】

【中文發明名稱】

硫化物固體電解質

【中文】

本發明提供一種硫化物固體電解質，其於使用CuK α 1射線之X射線繞射測定中，於 $2\theta = 20.0^\circ$ 以上 24.0° 以下之範圍內觀察到繞射峰A，於 $2\theta = 24.4^\circ$ 以上 26.4° 以下之範圍內觀察到繞射峰B，且於將上述峰A之強度設為 I_A ，將上述峰B之強度設為 I_B 時， I_A 相對於 I_B 之比即 I_A/I_B 之值為2.0以下。硫化物固體電解質較佳為包含鋰元素、磷元素、硫元素及鹵素元素。硫化物固體電解質亦較佳為具有硫銀鍍礦型結晶結構。硫化物固體電解質亦較佳為包含鹵化鋰之水合物。

【指定代表圖】

圖1

【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

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種硫化物固體電解質。又，本發明係關於一種含有硫化物固體電解質之電極合劑及固體電池。

【先前技術】

【0002】 由於固體電池不使用可燃性有機溶劑，故可實現安全裝置之簡化，而且可使製造成本及生產性優異，不僅如此還具有於電池單元(cell)內串聯地積層而可實現高電壓化之特徵。

【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，則活性物質與硫化物固體電解質之間的反應電阻變高，鋰離子之移動受到限制，結果電池特性降低。認為其理由係因活性物質與硫化物固體電解質反應，從而於其等之界面形成電阻層。針對該問題，例如於專利文獻1中，嘗試藉由以特定化合物被覆正極活性物質之表面，從而抑制反應電阻之上升。於專利文獻2中，嘗試於硫化物固體電解質材料之表面形成自我氧化而成之氧化物層，從而抑制高電阻部位之生成。於專利文獻3中，記載有一種離子傳導體，其具有於複數個氧化物系鋰離子傳導體粒子之間存在鹵化鋰類之區域。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻1：US2018/219229A1

專利文獻2：JP2012-94445A

專利文獻3：WO2018/131181A

【發明內容】

【0005】 但是，於專利文獻1所記載之技術中，作為被覆正極活性物質表面之化合物，使用鋰酸鋁、鈦酸鋁、鋳酸鋁、鉍酸鋁及鎢酸鋁等昂貴之物質。於專利文獻2中，於為了形成氧化層而暴露於大氣中時必須儘可能避免受到水分影響，而且亦需要乾燥步驟。因此，上述文獻所記載之技術從經濟上來說不利，且不現實。

【0006】 因此，本發明之課題在於提供一種能夠獲得良好之電池特性之硫化物固體電解質。

【0007】 本發明藉由提供一種硫化物固體電解質來解決上述問題，上述硫化物固體電解質係於使用CuK α 1射線之X射線繞射測定中，於 $2\theta = 20.0^\circ$ 以上 24.0° 以下之範圍內觀察到繞射峰A，於 $2\theta = 24.4^\circ$ 以上 26.4° 以下之範圍內觀察到繞射峰B，且

於將上述峰A之強度設為 I_A ，將上述峰B之強度設為 I_B 時， I_A 相對於 I_B 之比即 I_A/I_B 之值為2.0以下。

【0008】 又，本發明提供一種電極合劑，其包含硫化物固體電解質及活性物質，上述硫化物固體電解質係於使用CuK α 1射線之X射線繞射測定中，於 $2\theta = 20.0^\circ$ 以上 24.0° 以下之範圍內觀察到繞射峰A，於 $2\theta = 24.4^\circ$ 以上 26.4° 以下之範圍內觀察到繞射峰B，且

於將上述峰A之強度設為 I_A ，將上述峰B之強度設為 I_B 時， I_A 相對於 I_B 之比即 I_A/I_B 之值為2.0以下。

【0009】 進而，本發明提供一種固體電解質層，其包含上述固體電

解質或上述電極合劑。

【0010】 進而，本發明提供一種固體電池，其包含上述固體電解質或上述電極合劑。

【圖式簡單說明】

【0011】

圖1係表示實施例1中獲得之固體電解質之XRD測定結果之圖。

圖2係表示實施例7中獲得之固體電解質之XRD測定結果之圖。

圖3係表示實施例8中獲得之固體電解質之XRD測定結果之圖。

圖4係表示比較例4中獲得之固體電解質之XRD測定結果之圖。

圖5係表示比較例5中獲得之固體電解質之XRD測定結果之圖。

【實施方式】

【0012】 以下，針對本發明，基於其較佳實施形態加以說明。本發明之固體電解質包含硫化物固體電解質。又，本發明之固體電解質具有鋰離子傳導性。鋰離子傳導性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。

【0013】 本發明之固體電解質所包含之硫化物固體電解質包含硫作為其構成元素。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)元素及鹵素(X)元素。就進一步降低與活性物質之反應電阻之方面而言，有利的是使用氯(Cl)元素、溴(Br)元素及碘(I)元素中之至少一種作為鹵素元素。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。

【0014】 本發明之固體電解質係於將其提供至使用CuK α 1射線之X射線繞射(以下亦稱為「XRD(X-ray diffraction)」)測定時，於 $2\theta = 20.0^\circ$ 以上 24.0° 以下之範圍內觀察到繞射峰A者。本發明者研究之結果判明，於該角度範圍內觀察到繞射峰A之固體電解質與活性物質之間的反應電阻較先前之固體電解質低。因此，包含本發明之固體電解質之固體電池之放電容量變高，且放電率特性良好。XRD測定之詳細情況將於下述實施例中加以敘述。

【0015】 就使以上之有利效果更顯著之觀點而言，本發明之固體電解質於其含有鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素及氯(Cl)元素之情形時，例如較佳為於 $2\theta = 21.0^\circ$ 以上 24.0° 以下之範圍內觀察到繞射峰A，尤佳為於 21.5° 以上 23.7° 以下、特別是 22.5° 以上 23.5° 以下之範圍內觀察到繞射峰A。另一方面，於本發明之固體電解質含有鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素及溴(Br)元素之情形時，較佳為於 $2\theta = 20.0^\circ$ 以上 23.5° 以下之範圍內觀察到繞射峰A，尤佳為於 20.5° 以上 23.3° 以下、特別是 21.5° 以

上 23.0° 以下之範圍內觀察到繞射峰A。

【0016】 本發明者研究之結果判明：於上述角度範圍內觀察到之繞射峰並非源自硫化物。本發明者進一步推進研究，結果判明於上述角度範圍內觀察到之繞射峰係源自鹵化鋰之水合物。具體而言，判明繞射峰源自鹵化鋰之水合物中之(010)、(001)或(200)。就該觀點而言，本發明之固體電解質較佳為包含鹵化鋰之水合物及硫化物兩者。因此，本發明之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。

【0017】 藉由使用包含鹵化鋰之水合物及硫化物之固體電解質可獲得良好之電池特性之理由尚不完全清楚。另一方面，本發明者認為造成上述效果的原因之一是硫化物固體電解質與活性物質之反應電阻降低。具體而言，考慮可能是由於硫化物固體電解質與活性物質之間的鋰離子轉移之障壁被鹵化鋰之水合物降低了，但本發明之範圍並不受該理論之限制。

【0018】 如上所述，硫化物固體電解質較佳為包含鋰元素、磷元素、硫元素及鹵素元素，硫化物固體電解質所包含之鹵素元素之種類與鹵化鋰之水合物所包含之鹵素元素之種類可相同、或者亦可不同。鹵化鋰之水合物所包含之鹵素元素例如較佳為選自氯、溴及碘中之至少一種。又，鹵化鋰之水合物所包含之水合水數量可為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】 本發明之固體電解質亦較佳為於提供至使用 $\text{CuK}\alpha 1$ 射線之XRD測定時，除了上述角度範圍以外，還於 $2\theta = 24.4^{\circ}$ 以上 26.4° 以下之範圍內觀察到繞射峰B。此種固體電解質與活性物質之間的反應電阻更低。其結果，包含本發明之固體電解質之固體電池的放電容量更高，且放電率

特性更良好。就使該等效果更顯著之觀點而言，本發明之固體電解質例如進而較佳為於 $2\theta = 24.8^\circ$ 以上 26.2° 以下之範圍內觀察到繞射峰B，尤佳為於 25.0° 以上 25.8° 以下之範圍、特別是 25.2° 以上 25.6° 以下之範圍內觀察到繞射峰。

【0020】 於在本發明之固體電解質中觀察到繞射峰A及繞射峰B兩者之情形時，將繞射峰A之強度設為 I_A ，將繞射峰B之強度設為 I_B 時，若 I_A 相對於 I_B 之比即 I_A/I_B 之值為2.0以下，則與活性物質之間的反應電阻變低，故而較佳。就該觀點而言， I_A/I_B 之值例如較佳為大於0。又， I_A/I_B 之值例如較佳為1.5以下，進而較佳為1.0以下，更佳為0.5以下，進而更佳為0.1以下。

【0021】 為了於本發明之固體電解質中觀察到繞射峰A及繞射峰B，例如可採用將硫化物固體電解質於含水氣氛下暴露特定時間之方法。藉由採用該方法，氣氛中之水與硫化物固體電解質反應而生成鹵化鋰之水合物，其結果，可獲得包含硫化物固體電解質及鹵化鋰之水合物的固體電解質。關於硫化物固體電解質在含水氣氛下之暴露條件，於溫度為例如〔露點-30〕 $^\circ\text{C}$ 下暴露之情形時，例如較佳為15小時以上85小時以下，進而較佳為20小時以上80小時以下，更佳為24小時以上72小時以下。關於置於含水氣氛下之硫化物固體電解質，較佳為將與含水氣氛接觸之前之含水率控制在5質量%以下。

【0022】 本發明者確認出若將硫化物固體電解質暴露於含水氣氛下，則除了生成鹵化鋰之水合物以外，亦生成鹵化鋰之無水物、碳酸鋰、及未鑑定物質。本發明者確認該等產物中之鹵化鋰之水合物最有助於硫化物固體電解質與活性物質之間的反應電阻之降低。

【0023】 作為用以使本發明之固體電解質於上述角度範圍內觀察到繞射峰之另一方法，可例舉將硫化物固體電解質與具有結晶水之化合物混合之方法。根據該方法，從具有結晶水之化合物中釋出之水與硫化物固體電解質進行反應而生成鹵化鋰之水合物，結果可獲得包含硫化物固體電解質及鹵化鋰之水合物之固體電解質。就確實地生成鹵化鋰之水合物之觀點而言，有利的是硫化物固體電解質與具有結晶水之化合物之混合中伴隨粉碎。粉碎例如可使用球磨機或珠磨機等公知之粉碎機構。

【0024】 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，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羧酸；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。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。硫化物固體電解質與具有結晶水之化合物之混合比率只要以生成能夠降低反應電阻之程度之量的鹵化鋰之水合物之方式進行調整即可。再者，關於與具有結晶水之化合物混合之硫化物固體電解質，較佳為將與該化合物混合之前之含水率控制在5質量%以下。

【0025】 作為用以使本發明之固體電解質於上述角度範圍內觀察到繞射峰之另一方法，亦可採用將組合如下操作之方法：上述之使硫化物固體電解質暴露於含水氣氛下、及與具有結晶水之化合物混合。

【0026】 本發明之固體電解質如上所述包含鹵化鋰之水合物。本發明之固體電解質是否包含鹵化鋰之水合物可根據於固體電解質之熱重量測定中是否觀察到重量減少來判斷。具體而言，於從25℃加熱至400℃時觀察到重量減少之情形時，可判斷為該重量減少係由水從鹵化鋰之水合物脫離引起的。據此，判斷為固體電解質中包含鹵化鋰之水合物。於熱重量測定中，若上述溫度範圍內之重量減少率較佳為2.7%以上11.0%以下，進而較佳為4.0%以上10.0%以下，更佳為6.0%以上8.0%以下，則固體電解質與活性物質之間的反應電阻進而更低，故而較佳。熱重量測定係以10℃/min之升溫速度進行。氣氛設為Ar。測定可使用例如MAC science公司製造之TG-DTA2000SA。

【0027】 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。硫銀鍺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。

【0028】 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(X)元素，例如可使用氟(F)元素、氯(Cl)元素、溴(Br)元素及碘(I)元素中之至少一種元素。就提高離子傳導性之觀點而言，尤佳為將作為鹵素元素之氯元素及溴元素組合使用。

【0029】 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。

【0030】 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。

【0031】 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。

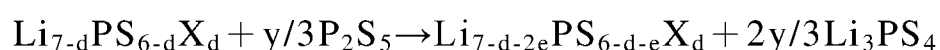
【0032】 上述組成式(I)中，c較佳為0.1以上3.0以下，進而較佳為0.5以上2.5以下，進而更佳為1.0以上1.8以下。

【0033】 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。

【0034】 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。

【0035】 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。



【0036】 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。

【0037】 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。

【0038】 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。

【0039】 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測定而確認。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上述硫銀鍺礦型結構之晶相中不具有特徵性峰而確認。

【0040】 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。

【0041】 本發明之硫化物固體電解質包含作為粒子之集合體之粉末。關於本發明之硫化物固體電解質，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

D_{50} 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，例如於在本發明之硫化物固體電解質中組合使用其他硫化物固體電解質時，本發明之硫化物固體電解質變得容易進入該其他硫化物固體電解質之間隙等中。因此，硫化物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。

【0042】 本發明之硫化物固體電解質例如可用作構成硫化物固體電解質層之材料、或構成包含活性物質之硫化物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，本發明之硫化物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。

【0043】 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，且具有本發明之硫化物固體電解質。作為電池之形狀，例如可例舉：層壓形、圓筒形及角形等。

【0044】 本發明之硫化物固體電解質層例如可藉由如下方法等而製造，即：將包含該硫化物固體電解質、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，亦可於將本發明之硫化物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，除了包含本發明之硫化物固體電解質以外，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。

【0045】 作為包含本發明之硫化物固體電解質之固體電池中之正極合劑，例如能夠適當使用被用作鋰二次電池之正極活性物質者。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。

【0046】 作為包含本發明之硫化物固體電解質之固體電池中之負極合劑，例如能夠適當使用被用作鋰二次電池之負極活性物質之負極合劑。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]

【0047】 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。只要未作特別說明，則「份」表示「質量份」。

【0048】〔實施例1至4〕**(1)硫化物固體電解質之製造**

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破碎，繼而利用濕式珠磨機進行粉碎，獲得硫化物固體電解質。將所獲得之硫化物固體電解質於〔露點-30〕 $^\circ\text{C}$ 之大氣氣氛下暴露24小時，生成 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 而獲得目標硫化物固體電解質。關於實施例2～4，除了分別將暴露時間設定為48小時、64小時及72小時以外，與實施例1同樣地進行而獲得目標硫化物固體電解質。

【0049】 將實施例1中所獲得之硫化物固體電解質之XRD測定結果示於圖1中。關於實施例2至4中獲得之硫化物固體電解質，雖未圖示，但本發明者亦確認獲得了與實施例1同樣之XRD測定結果。XRD測定之條件如下所述。

裝置：Rigaku股份有限公司製造之全自動多功能X射線繞射裝置
SmartLab

管電壓：40 kV

管電流：30 mA

X射線源： $\text{CuK}\alpha 1$

入射光學元件：共焦反射鏡(CMF)

入射側狹縫構成：準直尺寸1.4 mm×1.4 mm

受光側狹縫構成：平行狹縫分析儀0.114 deg、受光狹縫20 mm

檢測器：閃爍計數器

掃描軸：2 θ / θ

測定範圍：2 θ = 20 deg ~ 40 deg

步進寬度：0.01 deg

掃描速度：1 deg/分鐘

光學系統：集中法

入射單色器：約翰笙型

非暴露固持器

最大強度：5000計數以上

峰強度之解析係利用PDXL2(版本2.8.4.0)實施。利用PDXL2讀取XRD資料，設為「資料處理」-「自動」、「峰檢索」-「 σ 閾值3.00」而進行「計算、確定」。其後，將「峰清單」所登載之「2 θ (deg)」及「高度(counts)」分別作為「峰位置」、「峰強度」。但是，於存在於下述峰位置之峰分解為複數個峰之情形時，以成為單峰之方式進行編輯(「刪除峰」或「追加峰」)，於「資訊」-「最佳化」之對話中，取消選中「細化背景」之勾選框，「執行」最佳化。其後，採用「峰清單」所登載之結果。

【0050】 又，對所獲得之硫化物固體電解質進行熱重量測定。測定使用MAC science公司製造之TG-DTA2000SA。將升溫速度設為10℃/min，將氣氛設為Ar。

【0051】 (2)正極合劑之製造

使用60份之 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、37份之硫化物固體電解質及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。

【0052】 (3)負極合劑之製造

將64份之金屬石墨粉末與36份之硫化物固體電解質加以混合而製作負極合劑，將其製成負極層。

【0053】 (4)固體電池之製造

將正極層、固體電解質層及負極層依序重疊，進行加壓成型而製作固體電池。

【0054】 〔比較例1〕

將實施例1中製造之硫化物固體電解質本身、即未經暴露者用作硫化物固體電解質。其後，與實施例1同樣地進行。

【0055】 〔評估〕

針對實施例1至4及比較例1，藉由以下方法測定0.1C放電容量、5C放電容量及放電容量維持率。將其等之結果示於表1。

【0056】 〔0.1C放電容量、5C放電容量及放電容量維持率〕

針對實施例及比較例之固體電池，將電池放入至將對電池進行充放電之環境溫度設為25℃之環境試驗機內，進行準備以使其可進行充放電，且進行靜置以使電池溫度成為環境溫度。將1 mA設為1C而進行電池之充放電。以0.1C之電流值進行定電流定電壓充電直至4.5 V，繼而以0.1C進行定電流放電直至2.5 V，反覆進行3次循環之此種充放電，測定第3次循環之放電容量。

其次，將電池以0.2C之電流值進行定電流定電壓充電直至4.5 V，繼而以5C進行定電流放電直至2.5 V，測定此時之放電容量，將該值作為5C放電容量。將5C放電容量除以第3次循環之放電容量所得之值作為5C放電容量維持率(%)。將5C放電容量維持率作為速率特性之標準。將溫度設為

25℃。

【0057】 [表1]

	〔露點-30〕℃ 暴露時間(h)	2θ＝20.0°～ 24.0°之峰A	2θ＝24.4°～ 26.4°之峰B	峰強度比 I _A /I _B	0.1C放電容量 (mAh/g)	5C放電容量 (mAh/g)	放電容量維持率 (%)
實施例1	24	有	有	0.006	152.9	71.3	46.6
實施例2	48			0.035	153.3	80.6	52.6
實施例3	64			0.030	155.6	74.6	47.9
實施例4	72			0.042	139.0	74.8	53.8
比較例1	未暴露	無		0.000	143.8	28.2	19.6

【0058】 根據表1所示之結果可明確：與使用比較例中獲得之硫化物固體電解質之固體電池相比，使用各實施例中獲得之硫化物固體電解質之固體電池之放電容量較高，且速率特性優異。

【0059】 再者，對於比較例中獲得之硫化物固體電解質，與實施例1至4同樣地進行了XRD測定，結果於 $2\theta = 20.0^\circ$ 以上 24.0° 以下之範圍內未觀察到繞射峰A。

【0060】 [參考例1及2、實施例5及6、以及比較例2及3]

本參考例等之目的在於確認使用本發明之硫化物固體電解質之固體電池發揮與使用在粒子表面形成被覆層而實現反應電阻之降低的正極活性物質之固體電池同樣之性能。

準備包含核心粒子及被覆層之表面被覆正極活性物質，上述核心粒子包含含有鋰之複合氧化物，上述被覆層形成於上述核心粒子之表面且包含Nb。再者，核心粒子使用以 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 表示之含有鋰之複合氧化物。使用上述表面被覆正極活性物質及比較例1之硫化物固體電解質而獲得正極合劑。其後，與實施例1同樣地進行而獲得固體電池(參考例1)。

又，使用實施例1及比較例1之硫化物固體電解質、及不具有被覆層之正極活性物質而獲得正極合劑。其後，與實施例1同樣地進行而獲得固體電池(實施例5及比較例2)。

進而，於參考例1、實施例5及比較例2中，使用Si代替用作負極活性物質之石墨而獲得固體電池(參考例2、實施例6及比較例3)。詳細而言，使用47.5份之Si粉末、47.5份之硫化物固體電解質、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。

針對如此獲得之各固體電池，藉由以下方法測定0.1C放電容量、5C

放電容量及放電容量維持率。將其結果示於以下之表2。

【0061】〔0.1C放電容量、5C放電容量及放電容量維持率〕

針對參考例1、實施例5及比較例2之固體電池，與實施例1至4以及比較例1同樣地測定放電容量及放電容量維持率。針對參考例2、實施例6及比較例3之固體電池，將電池放入至將對電池進行充放電之環境溫度設為60℃之環境試驗機內，進行準備以使其可進行充放電，且進行靜置以使電池溫度成為環境溫度。將3 mA設為1C而進行電池之充放電。以0.1C之電流值進行定電流定電壓充電直至4.5 V，繼而以0.1C進行定電流放電直至2.5 V，反覆進行3次循環之充放電，測定第3次循環之放電容量。

其次，將電池以0.2C之電流值進行定電流定電壓充電直至4.3 V，繼而以5C進行定電流放電直至2.5 V，測定此時之放電容量，將該值作為5C放電容量。將5C放電容量除以第3次循環之放電容量所得之值作為5C放電容量維持率。將5C放電容量維持率作為速率特性之標準。將溫度設為60℃。

【0062】 [表2]

	XRD峰	正極活性物質	負極活性物質	0.1C放電容量 (mAh/g)	5C放電容量 (mAh/g)	放電容量維持率(%)
參考例1	無	有被覆	石墨	152.4	91.3	59.9
實施例5	有	無被覆	石墨	145.9	74.0	50.7
比較例2	無	無被覆	石墨	135.5	25.7	19.0
參考例2	無	有被覆	Si	164.8	84.7	51.4
實施例6	有	無被覆	Si	168.1	99.4	59.1
比較例3	無	無被覆	Si	162.1	29.6	18.2

【0063】 根據表2所示之結果可明確：若將實施例5與參考例1進行比較，則兩者呈現大致相同之充放電特性。又，將僅負極活性物質之種類與實施例5及參考例1不同而其他方面相同之實施例6與參考例2進行比較，兩者亦呈現大致相同之充放電特性。這意味著若使用本發明之硫化物固體電解質，則即便不使用作為昂貴材料之表面被覆正極活性物質，亦可

發揮與使用該表面被覆正極活性物質之情形同樣之高性能。

【0064】〔實施例7〕

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。將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破碎，繼而利用濕式珠磨機進行粉碎，獲得硫化物固體電解質。

【0065】將所獲得之硫化物固體電解質與 $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 於Ar氣氛下進行混合，獲得目標硫化物固體電解質。 $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之添加量係相對於硫化物固體電解質與 $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之合計量為10質量%。除該等以外，與實施例6同樣地進行而製作固體電池。

【0066】〔實施例8以及比較例4及5〕

使 $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之添加量相對於硫化物固體電解質與 $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之合計量之比率如表3所示，除此之外，與實施例7同樣地進行而製作固體電池。

【0067】將實施例7及8以及比較例4及5中獲得之硫化物固體電解質之XRD測定結果示於圖2至5中。又，測定實施例7及8以及比較例4及5中獲得之固體電池之0.1C放電容量。進而，測定實施例7及8以及比較例4及5中獲得之固體電池之5C放電容量及放電容量維持率。將其等之結果示於表3中。測定方法與上述實施例5相同。

【0068】 [表3]

	LiBr · H ₂ O 添加量(質量%)	2θ＝20.0°～ 24.0°之峰A	2θ＝24.4°～ 26.4°之峰B	峰強度比 I _A /I _B	0.1C放電容量 (mAh/g)	5C放電容量 (mAh/g)	放電容量維持率 (%)
實施例7	10	有	有	0.077	170.6	90.8	53.2
實施例8	40			0.862	152.7	32.7	21.4
比較例4	0	無		0.000	162.1	29.5	18.2
比較例5	60	有		2.381	9.6	0.0	0.3

【0069】 根據表3所示之結果可明確：與比較例4及5中獲得之固體電池相比，使用實施例7及8中獲得之硫化物固體電解質之固體電池之0.1C及5C下之放電容量較高，且放電容量維持率亦較高。

[產業上之可利用性]

【0070】 根據本發明，提供一種能夠獲得良好之電池特性的硫化物固體電解質。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種硫化物固體電解質，其於使用CuK α 1射線之X射線繞射測定中，於 $2\theta = 20.0^\circ$ 以上 24.0° 以下之範圍內觀察到繞射峰A，於 $2\theta = 24.4^\circ$ 以上 26.4° 以下之範圍內觀察到繞射峰B，且

包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素、鹵素(X)元素及氧(O)元素，

於將上述峰A之強度設為 I_A ，將上述峰B之強度設為 I_B 時， I_A 相對於 I_B 之比即 I_A/I_B 之值為0.006以上2.0以下。

【請求項2】

如請求項1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)元素及碘(I)元素中之至少一種。

【請求項3】

如請求項1之硫化物固體電解質，其包含具有硫銀鍍礦型結晶結構之晶相。

【請求項4】

如請求項1之硫化物固體電解質，其包含鹵化鋰之水合物。

【請求項5】

一種電極合劑，其包含硫化物固體電解質及活性物質，上述硫化物固體電解質於使用CuK α 1射線之X射線繞射測定中，於 $2\theta = 20.0^\circ$ 以上 24.0° 以下之範圍內觀察到繞射峰A，於 $2\theta = 24.4^\circ$ 以上 26.4° 以下之範圍內觀察到繞射峰B，且

包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素、鹵素(X)元素及氧(O)元

素，

於將上述峰A之強度設為 I_A ，將上述峰B之強度設為 I_B 時， I_A 相對於 I_B 之比即 I_A/I_B 之值為0.006以上2.0以下。

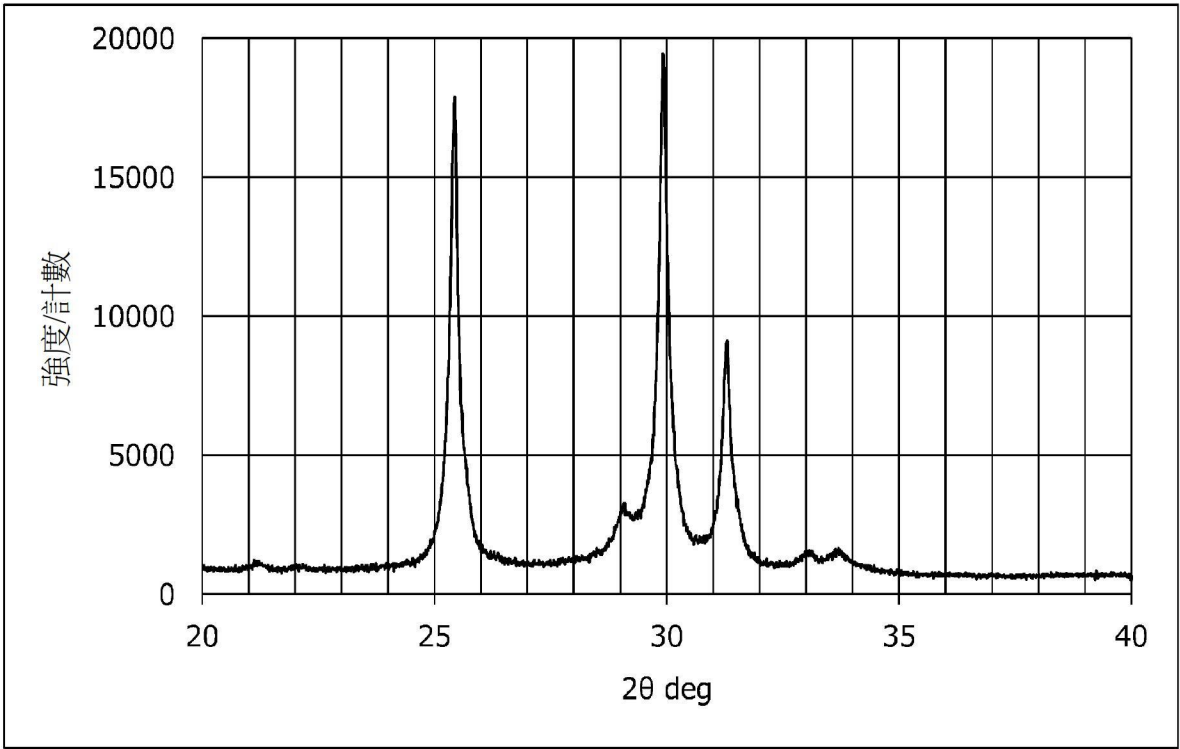
【請求項6】

一種固體電解質層，其包含如請求項1至4中任一項之固體電解質、或如請求項5之電極合劑。

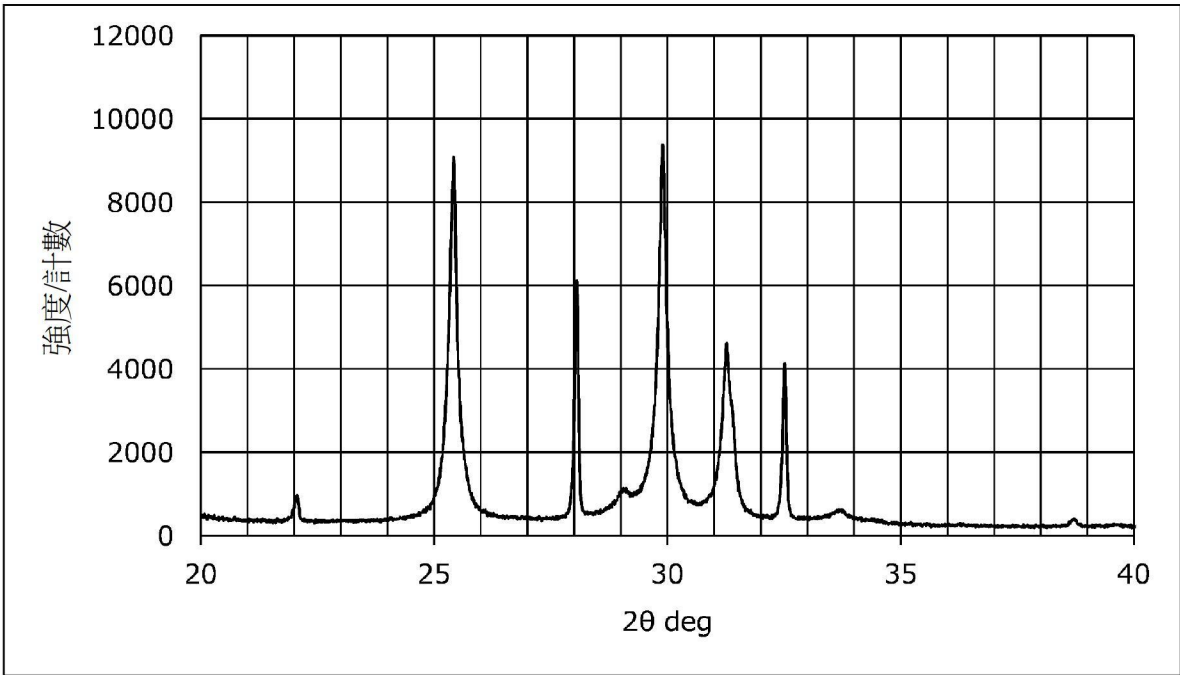
【請求項7】

一種固體電池，其包含如請求項1至4中任一項之固體電解質、或如請求項5之電極合劑。

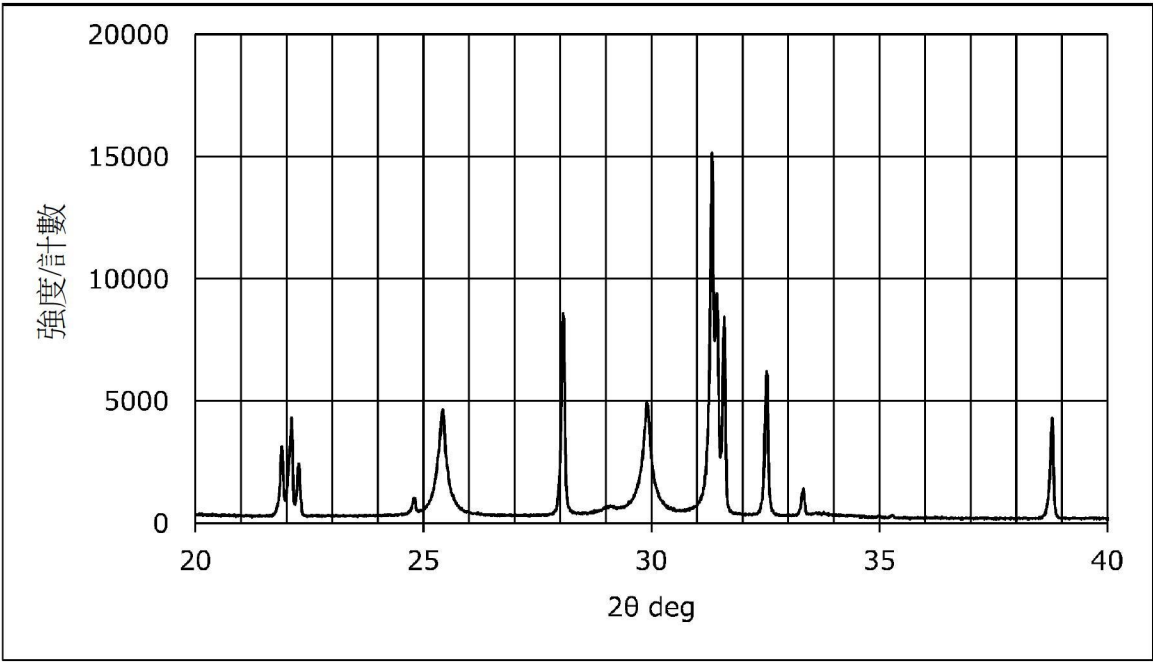
【發明圖式】



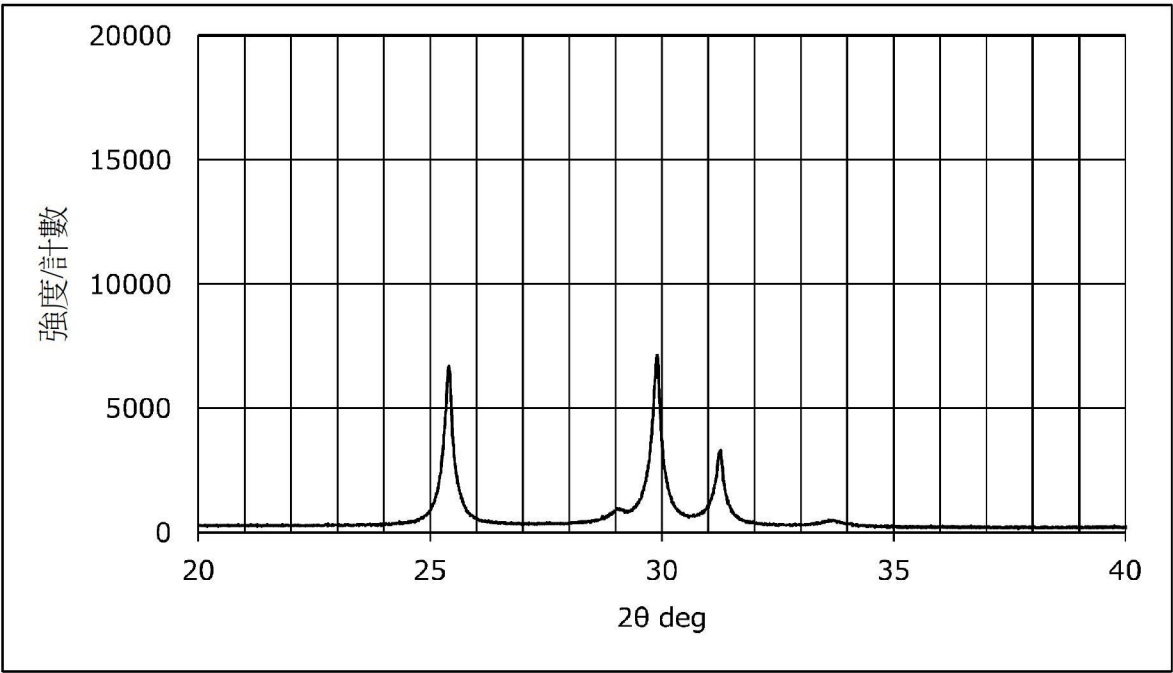
【圖1】



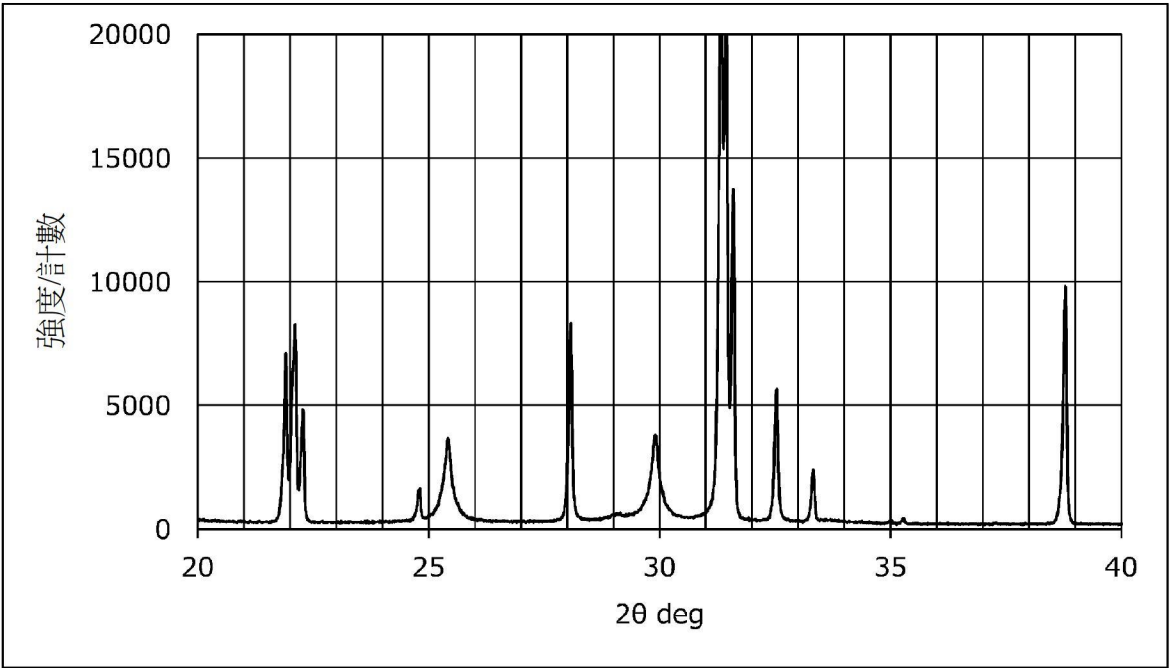
【圖2】



【圖3】



【圖4】



【圖5】