



(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 202124266 A

(43) 公開日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：109137197

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 27 日

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

H01M10/0562(2010.01)

(30) 優先權：2019/10/29 日本

2019-196778

(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：星裕二 HOSHI, YUJI (JP)；松嶋英明 MATSUSHIMA, HIDEAKI (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 22 頁

(54) 名稱

固體電解質、及使用其之電極合劑、固體電解質層、固體電池

(57) 摘要

本發明之固體電解質包含：化合物 A，其包含具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相，且由 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (X 為至少一種鹵族元素；a 表示 3.0 以上 6.0 以下之數；b 表示 3.5 以上 4.8 以下之數；c 表示 0.1 以上 3.0 以下之數) 表示；及化合物 B，其由 LiX (式中，X 之定義與上述相同) 表示。化合物 B 之微晶尺寸為 25 nm 以上。固體電解質之 BET 比表面積較佳為 $14.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。



202124266

【發明摘要】

【中文發明名稱】

固體電解質、及使用其之電極合劑、固體電解質層、固體電池

【中文】

本發明之固體電解質包含：化合物A，其包含具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相，且由 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (X為至少一種鹵族元素；a表示3.0以上6.0以下之數；b表示3.5以上4.8以下之數；c表示0.1以上3.0以下之數)表示；及化合物B，其由 LiX (式中，X之定義與上述相同)表示。化合物B之微晶尺寸為25 nm以上。固體電解質之BET比表面積較佳為 $14.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

【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】

固體電解質、及使用其之電極合劑、固體電解質層、固體電池

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種固體電解質、及使用其之電極合劑、固體電解質層、固體電池。

【先前技術】

【0002】 近年來，作為大多數液體電池中使用之電解液之替代品，固體電解質受到關注。使用此種固體電解質之固體電池作為與使用可燃性有機溶劑之液體電池相比安全性更高，進而兼具高能量密度之電池，其實用化備受期待。

【0003】 作為與固體電解質相關之先前技術，例如已知專利文獻1中記載之技術。專利文獻1中對鋰離子電池中使用之固體電解質之一種硫化物固體電解質有所記載。作為硫化物固體電解質之晶體結構，已知各種晶體結構，其中之一是硫銀鍍礦型晶體結構。據專利文獻1記載：關於含有化合物且該化合物包含具有硫銀鍍礦型晶體結構之晶相的固體電解質，理想的是不含鹵化鋰，或者儘管包含鹵化鋰但其量較少。又，專利文獻1中亦記載了如下內容：硫化物固體電解質存在可能與大氣中之水分發生反應而生成硫化氫之問題。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻1：US2019/305371A1

【發明內容】

【0005】 先前認為，含有化合物且該化合物包含具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相之固體電解質中所含之作為異相之鹵化鋰會對該固體電解質之鋰離子傳導率產生不良影響。然而，迄今為止，尚未對鹵化鋰如何對自固體電解質生成硫化氫產生影響進行過研究。因此，本發明之課題在於提供一種可抑制硫化氫生成之固體電解質。

【0006】 為了解決上述課題，本發明人進行了銳意研究，結果出人意料地發現：若固體電解質中存在具有特定結構之鹵化鋰，則可抑制自固體電解質生成硫化氫。本發明係基於該見解而完成者，藉由提供一種固體電解質來解決上述課題，該固體電解質包含：化合物A，其包含具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相，且由 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (X為至少一種鹵族元素；a表示3.0以上6.0以下之數；b表示3.5以上4.8以下之數；c表示0.1以上3.0以下之數)表示；及

化合物B，其由 LiX (式中，X之定義與上述相同)表示；且

上述化合物B之微晶尺寸為25 nm以上。

【實施方式】

【0007】 以下，基於本發明之較佳實施方式對其進行說明。本發明之固體電解質包含 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (X為至少一種鹵族元素；a表示3.0以上6.0以下之數；b表示3.5以上4.8以下之數；c表示0.1以上3.0以下之數)所表示之化合物A。化合物A於室溫(25°C)下為固體，且具有鋰離子傳導性。本發明之固體電解質除化合物A以外，亦包含 LiX (式中，X之定義與上述相同)所表示之化合物B。

【0008】 本發明中之化合物A係包含具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相之晶質材料。不過，化合物A亦可包含玻璃成分、即非晶質成分。所謂

化合物A「包含具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相」，意指化合物A只要至少包含具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相即可，亦可包含與該具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相不同之晶相(亦稱作「異相」)。當然，亦可不含該異相。作為構成該異相之化合物，例如可例舉 Li_3PS_4 。

【0009】 於化合物A中，相對於構成化合物A之全部晶相，具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相的比率例如可為10質量%以上，亦可為20質量%以上，亦可為50質量%以上。其中較佳為化合物A包含具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相作為主相。

此處，「主相」係指相對於構成本發明之固體電解質之全部晶相之總量的比率最大之相。故而，化合物A相對於構成本發明之固體電解質之全部晶相之含有比率例如較佳為60質量%以上，其中更佳為70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上。

另一方面，「異相」係指相對於構成本發明之固體電解質之全部晶相之總量的比率小於上述主相之相。故而，化合物B相對於構成本發明之固體電解質之全部晶相之含有比率例如較佳為40質量%以下，其中更佳為30質量%以下、20質量%以下、10質量%以下。

再者，晶相之比率例如可藉由X射線繞射測定算出含有比率而進行判定。

【0010】 所謂具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相，意指具有來自化學式： Ag_8GeS_6 所表示之礦物之化合物群所具有之晶相。就提高鋰離子傳導性之觀點而言，包含具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相之化合物A尤佳為具有屬於立方晶之晶體結構。

【0011】 關於本發明之固體電解質中是否含有化合物且該化合物包

含具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相，例如可藉由XRD(x-ray diffraction，X射線繞射)測定進行確認。即，於藉由使用CuK α 1射線之X射線繞射裝置所測得之X射線繞射圖案中，硫銀鍺礦型晶體結構之晶相於 $2\theta = 15.34^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $17.74^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $25.19^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $29.62^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $30.97^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $44.37^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $47.22^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $51.70^\circ \pm 1.00^\circ$ 具有特徵峰。進而，例如亦於 $2\theta = 54.26^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $58.35^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $60.72^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $61.50^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $70.46^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $72.61^\circ \pm 1.00^\circ$ 具有特徵峰。再者，本說明書中之「波峰」意指波峰之頂點。又，上述波峰較佳為分別獨立存在而不與其他波峰重疊。

【0012】 於本發明之固體電解質中，構成化合物A之硫銀鍺礦型晶體結構之晶相較佳為相對於全部晶相構成主相。另一方面，化合物B較佳為於本發明之固體電解質中構成副相，並且是與硫銀鍺礦型晶體結構之晶相不同相之物質。因此，若對本發明之固體電解質進行X射線繞射測定，則至少觀察到硫銀鍺礦型晶體結構之晶相與來自化合物B之晶相。

【0013】 本發明之固體電解質較佳為化合物B之微晶尺寸得到控制。藉此，本發明之固體電解質可抑制硫化氫生成。本發明人認為其原因如下所述。

【0014】 如上所述，本發明之固體電解質含有化合物A。若製造化合物A，則有產物中不可避免地共存有化合物B之情形。通常認為化合物B為具有較強之吸濕性，可吸附空氣中之水分之化合物。本發明人著眼於該點進一步推進研究，結果發現：若化合物A中存在作為異相之具有大於特定值之微晶尺寸之化合物B，則化合物B之吸濕作用變得更強。並且，由此不易發生化合物A與空氣中之水分之反應，本發明之固體電解質可抑制

硫化氫生成。

【0015】 就使上述有利效果更加顯著之觀點而言，於本發明之固體電解質中，較佳為將化合物B之微晶尺寸設為25 nm以上，更佳為設為26 nm以上，進而較佳為設為27 nm以上。

【0016】 於本發明之固體電解質中，藉由對化合物B之微晶尺寸進行控制，亦可提高鋰離子傳導率。本發明人認為其原因如下所述。就提高固體電解質之鋰離子傳導性之方面而言，期望化合物B之存在量儘可能地少，更理想為不存在化合物B。然而，於化合物A之目前主流的製造方法中，難以使產物中不存在化合物B。因此，本發明人針對即便於包含具有硫銀鍍型晶體結構之晶相之化合物A中共存有作為異相之化合物B之情形時，亦可提高鋰離子傳導性之方法進行了各種研究。結果發現：若將作為異相之化合物B之微晶尺寸控制為較小之值，則固體電解質中之鋰離子之傳導路徑不會受到阻礙，從而固體電解質之鋰離子傳導性提高。

【0017】 就使上述有利效果更加顯著之觀點而言，於本發明之固體電解質中，較佳為將化合物B之微晶尺寸設為70 nm以下，更佳為設為未達68 nm，進而較佳為設為67 nm以下。

【0018】 本發明之固體電解質中所含之化合物B之微晶尺寸可藉由X射線繞射測定求出。具體方法將於下述實施例中進行詳述。

【0019】 本發明之固體電解質藉由對其中所含之化合物B之微晶尺寸進行控制，而使室溫(25°C)下之鋰離子傳導率表現為較佳為4.0 mS/cm以上、更佳為4.2 mS/cm以上、進而較佳為4.5 mS/cm以上之較高值。固體電解質之鋰離子傳導率可藉由下述實施例中記載之方法進行測定。

【0020】 如上所述，本發明之固體電解質中所含之作為異相之化合

物B為LiX所表示者。X表示至少一種鹵族元素。作為X，例如可例舉氟、氯、溴及碘。於X為一種之情形時，化合物B可例舉LiF、LiCl、LiBr或LiI等。於X為兩種之情形時，化合物B由 $\text{LiX}^1_y\text{X}^2_z$ 表示。X¹及X²表示互不相同之鹵族元素。又，y及z表示滿足 $y+z=1$ 之超過0之數。作為X¹與X²之組合，例如可例舉：Cl與Br之組合(即 LiCl_yBr_z)、Cl與I之組合、及Br與I之組合等。於X為三種之情形時，化合物B由 $\text{LiX}^1_y\text{X}^2_z\text{X}^3_v$ 表示。X¹、X²及X³表示互不相同之鹵族元素。又，y、z及v表示滿足 $y+z+v=1$ 之超過0之數。作為X¹、X²及X³之組合，例如可例舉Cl、Br及I之組合。本發明之固體電解質中有時包含僅一種上述化合物B，或者亦有時包含兩種以上之化合物B。於本發明之固體電解質中包含僅一種化合物B之情形時，較佳為該化合物B之微晶尺寸滿足上述範圍。另一方面，於本發明之固體電解質中包含兩種以上化合物B之情形時，較佳為至少一種化合物B之微晶尺寸滿足上述範圍，更佳為所有化合物B之微晶尺寸均滿足上述範圍。

【0021】如上所述，本發明之固體電解質中所含之化合物A為 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ 所表示者。此處，所謂「化合物A由 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ 表示」，包括以成為 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ 之方式饋入化合物A之情況。該組成式中，表示鋰(Li)元素之莫耳比之a例如較佳為3.0以上6.0以下之數，更佳為3.2以上5.8以下之數，進而較佳為3.4以上5.4以下之數。再者，a亦可未達5.4。

又，上述組成式中，表示硫(S)元素之莫耳比之b例如較佳為3.5以上4.8以下之數，更佳為3.8以上4.6以下之數，進而較佳為4.0以上4.4以下之數。再者，b亦可未達4.4。

進而，上述組成式中，c例如較佳為0.1以上3.0以下之數，更佳為0.2以上2.5以下之數，進而較佳為0.4以上2.0以下之數。a、b及c為該範圍內

之化合物A之鋰離子傳導性變得足夠高。上述組成式中，X表示至少一種鹵族元素。於X為一種之情形時，化合物A可例舉 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{F}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{Cl}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{Br}_c$ 及 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{I}_c$ 等。於X為兩種之情形時，化合物A由 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}^1_y\text{X}^2_z$ 表示。X¹及X²表示互不相同之鹵族元素。又，y及z表示滿足 $c = y + z$ 之超過0之數。作為X¹與X²之組合，例如可例舉Cl與Br之組合、Cl與I之組合、及Br與I之組合等。於X為三種之情形時，化合物A由 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}^1_y\text{X}^2_z\text{X}^3_v$ 表示。X¹、X²及X³表示互不相同之鹵族元素。又，y、z及v表示超過 $c = y + z + v$ 之超過0之數。作為X¹、X²及X³之組合，例如可例舉Cl、Br及I之組合。本發明之固體電解質中有時包含僅一種上述化合物A，或者亦有時包含兩種以上之化合物A。

【0022】於本發明中，以加料量成為 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ 之方式獲得之化合物A亦可包含鋰(Li)元素、磷(P)元素、硫(S)元素及鹵族(X)元素以外之元素。例如，存在可將鋰(Li)元素之一部分置換為其他鹼金屬元素，或將磷(P)元素之一部分置換為其他氮族元素，或將硫(S)元素之一部分置換為其他硫族元素之可能性。

【0023】於本發明中，亦較佳為除了對化合物B之微晶尺寸進行控制以外，亦對化合物A之微晶尺寸進行控制。藉此，本發明之固體電解質之鋰離子傳導率進一步提高。就使該有利效果更加顯著之觀點而言，於本發明之固體電解質中，較佳為將化合物A之微晶尺寸設為例如50 nm以上，更佳為設為100 nm以上，尤佳為設為300 nm以上。另一方面，化合物A之微晶尺寸例如可為800 nm以下，亦可為600 nm以下，亦可為400 nm以下。藉由使化合物A之微晶尺寸為上述範圍內，可充分提高本發明之固體電解質之鋰離子傳導性。

【0024】於本發明之固體電解質中包含僅一種化合物A之情形時，較佳為該化合物A之微晶尺寸滿足上述範圍。另一方面，於本發明之固體電解質中包含兩種以上化合物A之情形時，較佳為所有化合物A之微晶尺寸均滿足上述範圍。

【0025】本發明之固體電解質中所含之化合物A之微晶尺寸可藉由X射線繞射測定求出。具體方法將於下述實施例中進行詳述。

【0026】本發明之固體電解質除化合物A及化合物B以外，例如亦可含有雜質。就對性能之影響較低之觀點而言，雜質之含量例如可設為未達5 mol%、較佳為未達3 mol%、尤佳為未達1 mol%。

【0027】就進一步抑制硫化氫生成之觀點而言，本發明之固體電解質之BET比表面積較佳為 $14.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $13.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，進而較佳為 $13.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。就抑制硫化氫生成之觀點而言，BET比表面積越小越佳，但若為 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特別是 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、尤其是 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，則能夠充分抑制硫化氫生成。此種範圍之BET比表面積例如可藉由對固體電解質之粒徑進行控制而達成。BET比表面積之測定方法將於下述實施例中進行詳述。

【0028】本發明之固體電解質包含作為粒子集合體之粉末。本發明之固體電解質之粒徑由藉由雷射繞射散射式粒度分佈測定法所測得之累積體積50體積%下之體積累積粒徑 D_{50} 表示，例如較佳為 $0.7 \text{ }\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.75 \text{ }\mu\text{m}$ 以上，尤佳為 $0.79 \text{ }\mu\text{m}$ 以上。另一方面，上述體積累積粒徑 D_{50} 例如較佳為 $10.0 \text{ }\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $8.5 \text{ }\mu\text{m}$ 以下，尤佳為 $7.0 \text{ }\mu\text{m}$ 以下。藉由使本發明之固體電解質之體積累積粒徑 D_{50} 具有上述下限，可有效地抑制自該固體電解質生成硫化氫。此外，亦可抑制固體電解質之粉末整體之表

面積增加，從而抑制產生電阻增大及與活性物質之混合變困難等不良情況。另一方面，藉由使本發明之固體電解質之體積累積粒徑 D_{50} 具有上述上限，而使固體電解質彼此之接觸點及接觸面積增大，可有效地實現鋰離子傳導性之提高。此外，亦具有如下優點：於將本發明之固體電解質與其他固體電解質組合使用時，本發明之固體電解質容易進入該其他固體電解質之間隙等。

【0029】 出於與上述 D_{50} 之關係，本發明之固體電解質之藉由雷射繞射散射式粒度分佈測定法所測得之累積體積10體積%下之體積累積粒徑 D_{10} 較佳為 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $3.5\ \mu\text{m}$ 以下，尤佳為 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下。另一方面，上述體積累積粒徑 D_{10} 例如較佳為 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上，尤佳為 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上。

又，本發明之固體電解質之藉由雷射繞射散射式粒度分佈測定法所測得之累積體積95體積%下之體積累積粒徑 D_{95} 較佳為 $40\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $30\ \mu\text{m}$ 以下，尤佳為 $20\ \mu\text{m}$ 以下。另一方面，上述體積累積粒徑 D_{95} 例如較佳為 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $2.0\ \mu\text{m}$ 以上，尤佳為 $2.5\ \mu\text{m}$ 以上。

藉由將上述體積累積粒徑 D_{10} 及 D_{95} 設定為上述範圍，可更有效地抑制自固體電解質生成硫化氫，且使固體電解質彼此之接觸點及接觸面積增大，可更有效地提高鋰離子傳導性，故較佳。

【0030】 本發明之固體電解質可適當地藉由以下所述之方法製造。作為原料，使用鋰源化合物、磷源化合物、硫源化合物及鹵素源化合物。作為鋰源化合物，例如可使用硫化鋰(Li_2S)。作為磷源化合物，例如可使用五硫化二磷(P_2S_5)。作為硫源化合物，於鋰源化合物及/或磷源化合物為硫化物之情形時，可將該硫化物用作硫源化合物。作為鹵素源化合物，可

使用化合物B(LiX)。將該等原料以鋰元素、磷元素、硫元素及鹵族元素成為規定之莫耳比之方式加以混合。並且，於惰性氣氛下對經混合之原料進行燒成，或者於含有硫化氫氣體之氣氛下對經混合之原料進行燒成，藉此獲得由 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{A}_c$ 表示且包含具有硫銀鍍礦型晶體結構之晶相之化合物。含有硫化氫氣體之氣氛可為硫化氫氣體100%，或者亦可為硫化氫氣體與氫氣等惰性氣體之混合氣體。燒成溫度例如較佳為 350°C 以上 550°C 以下。該溫度下之保持時間例如較佳為0.5小時以上20小時以下。

【0031】藉由上述方法獲得包含化合物A之固體電解質。該固體電解質中共存有少量化合物B。藉由進行控制該化合物B之微晶尺寸之操作，可抑制自固體電解質生成硫化氫。本發明人之研究結果判明：對固體電解質進行規定之粉碎處理有助於控制化合物B之微晶尺寸。

【0032】粉碎處理能夠以濕式或乾式進行。粉碎處理時可使用各種介質研磨機。作為介質研磨機，可使用球磨機、珠磨機、塗料振盪機、均質機等。作為介質研磨機所使用之分散介質，使用以各氧化鋁或氧化鋯為代表之各種陶瓷製球或珠粒。分散介質之直徑例如可設為0.1 mm以上50 mm以下。

【0033】於以濕式進行粉碎處理之情形時，就可抑制由於固體電解質與水反應而生成硫化氫之方面而言，較佳為使用有機溶劑作為分散介質。作為有機溶劑，例如可例舉：甲苯、二甲苯、苯、溶劑石腦油等芳香族有機溶劑；或庚烷、癸烷、正己烷、環己烷、礦油精等脂肪族有機溶劑。該等有機溶劑可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合而使用。

【0034】將上述有機溶劑與固體電解質混合而製成漿料，並對該漿料進行濕式粉碎。關於漿料中所含之固體電解質之濃度，就順利地獲得鋰

離子傳導性較高之固體電解質之方面而言，較佳為設定為例如5質量%以上50質量%以下。於使用介質研磨機之濕式粉碎中，關於分散介質與漿料之比率，就容易獲得鋰離子傳導性較高之固體電解質之方面而言，較佳為相對於100質量份之漿料而使用5質量份以上50質量份以下之分散介質。關於利用介質研磨機之分散時間，就容易獲得鋰離子傳導性較高之固體電解質之方面而言，較佳為通常設定為0.5小時以上60小時以下。

【0035】於進行濕式粉碎之情形時，就使固體電解質中所含之化合物B之微晶尺寸足夠大，從而抑制自固體電解質生成硫化氫之觀點而言，較佳為以濕式粉碎後之固體電解質之體積累積粒徑 D_{50} 較佳為成為 $0.45\ \mu\text{m}$ 以上，更佳為成為 $0.50\ \mu\text{m}$ 以上，進而較佳為成為 $0.55\ \mu\text{m}$ 以上之方式調整粉碎之程度。又，就提高固體電解質之鋰離子傳導性之觀點而言，較佳為以濕式粉碎後之固體電解質之體積累積粒徑 D_{50} 較佳為成為 $10\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為成為 $8.5\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為成為 $7.0\ \mu\text{m}$ 以下之方式調整粉碎之程度。就對固體電解質中所含之化合物A之微晶尺寸進行控制而提高固體電解質之鋰離子傳導性之觀點而言，亦較佳為以濕式粉碎後之固體電解質之體積累積粒徑 D_{50} 成為 $10\ \mu\text{m}$ 以下之方式調整粉碎之程度。

【0036】以此方式獲得之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、或包含活性物質之電極合劑中所含之材料。具體而言，可製成包含正極活性物質之構成正極層之正極合劑、或包含負極活性物質之構成負極層之負極合劑而使用。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、即所謂之固體電池中。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。所謂「固體電池」，除了完全不含液狀物質或凝膠狀物質作為電

解質之固體電池以外，亦包括例如包含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形態。

【0037】 固體電池中之固體電解質層例如可藉由如下方法製造：將包含本發明之固體電解質、黏合劑及溶劑之漿料滴加至基體上，並利用刮刀等刮除之方法；使基體與漿料接觸後，利用氣刀切割之方法；利用網版印刷法等形成塗膜，其後經由加熱乾燥將溶劑去除之方法等。或者，亦可在對本發明之固體電解質之粉末進行加壓成形後，適當地進行加工而製造。於固體電解質層中，除本發明之固體電解質以外，亦可包含其他固體電解質。典型而言，本發明之固體電解質層之厚度較佳為5 μm以上300 μm以下，更佳為10 μm以上100 μm以下。

【0038】 就提高鋰離子傳導性之觀點而言，較佳為將包含本發明之固體電解質之固體電解質層之空隙率設為例如50%以下，更佳為設為30%以下，進而較佳為設為20%以下。固體電解質層之空隙率例如可藉由將成為粉末狀之本發明之固體電解質製成加壓粉體時之加壓壓力進行調整。上述加壓壓力例如較佳為20 MPa以上。

空隙率例如可根據利用液相法(阿基米德法)求出之固體電解質層之真密度與視密度，利用以下所示之關係式算出。

$$\text{空隙率(\%)} = (\text{真密度} - \text{視密度}) \div \text{真密度} \times 100$$

【0039】 再者，亦可將本發明之固體電解質與其他固體電解質之混合物用作固體電解質層。於將本發明之固體電解質與其他固體電解質混合時，本發明之固體電解質例如可與非晶質(玻璃)、玻璃陶瓷、晶質材料之任一者組合使用。與本發明之固體電解質混合之其他固體電解質為硫化物固體電解質時，作為該硫化物固體電解質，具體而言可例舉 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$

系、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 等。又，所組合之固體電解質亦可為非硫化物，例如可為氧化物系固體電解質。

【0040】 固體電池具有正極層、負極層、及正極層及負極層間之固體電解質層，較佳為使固體電解質層含有本發明之固體電解質。作為固體電池之形狀，例如可例舉層壓型、圓筒型及角型等。

【0041】 包含本發明之固體電解質之固體電池中之正極合劑包含正極活性物質。作為正極活性物質，例如可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、或具有層狀結構之鋰金屬氧化物等。正極合劑除了正極活性物質以外，亦可包含以導電助劑為代表之其他材料。

【0042】 包含本發明之固體電解質之固體電池中之負極合劑包含負極活性物質。作為負極活性物質，例如可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性碳(硬碳)等碳材料；鈦酸鋰、鈦鋁複合氧化物；矽、矽化合物；錫以及錫化合物等。負極合劑除了負極活性物質以外，亦可包含以導電助劑為代表之其他材料。

[實施例]

【0043】 以下，藉由實施例對本發明進行更詳細之說明。但本發明之範圍並不限定於該實施例。

【0044】 [實施例1]

以成為 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{0.8}\text{Br}_{0.8}$ 之組成之方式稱量 Li_2S 粉末、 P_2S_5 粉末、 LiCl 粉末、及 LiBr 粉末。使用球磨機對該等粉末進行粉碎混合而獲得混合粉末。對混合粉末進行燒成而獲得包含鋰離子傳導性硫化物之燒成物。燒

成係使用管狀電爐進行。於燒成期間，使純度100%之硫化氫氣體以1.0 L/min於電爐內流通。燒成溫度設定為490°C，歷時4小時進行燒成。進行XRD測定，結果確認到該燒成物具有硫銀銻礦型晶體結構之晶相及 $\text{LiCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 之晶相。

【0045】 利用研鉢及杵將燒成物粗壓碎後，利用錘碎機壓碎，將壓碎物與溶劑混合而製成濃度10質量%之漿料。將該漿料供至珠磨機裝置(直徑0.2 mm之氧化鋯製珠粒)進行濕式粉碎。漿料之溶劑使用甲苯。於濕式粉碎後，對漿料進行固液分離，並使固形物成分乾燥。利用網眼53 μm 之篩網對乾燥後之燒成物進行篩分，獲得目標固體電解質。又，關於粉碎時間或能量等其他各條件，根據目標固體電解質適當選擇。

【0046】 [實施例2]

於實施例1中，將燒成溫度、粉碎裝置、漿料濃度、及介質直徑變更為以下表1所示之值。除此以外，以與實施例1相同之方式獲得固體電解質。

【0047】 [實施例3]

於實施例1中，將粉碎裝置、漿料濃度、及介質直徑變更為以下表1所示之值。除此以外，以與實施例1相同之方式獲得固體電解質。

【0048】 [比較例1]

於實施例1中，將漿料濃度、及介質直徑變更為以下表1所示之值。除此以外，以與實施例1相同之方式獲得固體電解質。

【0049】 [比較例2]

於實施例1中，將漿料濃度、及介質直徑變更為以下表1所示之值。除此以外，以與實施例1相同之方式獲得固體電解質。

【0050】 [評價1]

針對實施例及比較例中所獲得之固體電解質，藉由以下所述之方法求出 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{0.8}\text{Br}_{0.8}$ 之晶相之微晶尺寸、及 $\text{LiCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 之晶相之微晶尺寸。又，藉由以下所述之方法測定體積累積粒徑 D_{10} 、 D_{50} 及 D_{95} 以及BET比表面積。將該等結果示於以下表1。

【0051】 [微晶尺寸之測定]

使用Rigaku股份有限公司製造之SmartLab進行測定。光學系統為集中法，於入射側使用約翰生式(Johansson-type)單色器，檢測器使用D/teX Ultra 250。入射側與受光側平行狹縫使用5 deg索勒狹縫。使用不暴露於大氣中的保持器，將掃描軸設為 $2\theta/\theta$ ，將掃描範圍設為20 deg ~ 140 deg，將步進寬度設為0.01 deg，並以最大波峰高度成為10000 Counts以上之方式設定掃描速度。

又，以同樣條件對NIST(National Institute of Standards and Technology)製造之SRM660a(化合物名： LaB_6)進行測定而作為寬度標準。

使用Rigaku股份有限公司製造之PDXL2進行解析。解析步驟如下所示。首先，進行鑑定。讀取以下記述之CIF檔案(Crystallographic Information File，晶體資訊檔案)而確定該物質。CIF檔案係自ICSD(The Inorganic Crystal Structure Database，無機晶體結構資料庫)獲取。化合物A之ICSD集合代碼為418490，化合物B使用53818之CIF檔案。

繼而，藉由WPPF(whole powder pattern fitting，全譜擬合)實施強度分解。選擇寬度標準資料檔案作為寬度修正。該檔案相當於利用 LaB_6 對測定SRM660a所得之XRD資料進行鑑定，藉由與以下所示之方法相同

之方法進行解析並保存之檔案。使用外部標準試樣對波峰之角度及寬度進行修正。波峰形狀之模型函數使用「分割型PearsonVII函數」。繼而，藉由「精密化參數設定」-「方法」自「基本」欄標選擇「強度分解」。又，由於化合物B中之X(鹵素原子)之組合會導致晶格常數變化，故而調整化合物B之晶格常數之初始值以使XRD資料與計算值之位置變得大致吻合。繼而實施精密化。於精密化中，調整各種參數直至充分收斂。例如，S值以1.5以下為基準。自「顯示」-「解析結果」獲得所解析之微晶尺寸。

【0052】 [D₁₀、D₅₀及D₉₅之測定]

使用雷射繞射粒徑分佈測定裝置用自動試樣供給機(MicrotracBEL股份有限公司製造之「Microtrac SDC」)將樣品(粉體)投入至有機溶劑中，於50%之流速下，於60秒內照射複數次30 W之超音波，其後，使用MicrotracBEL股份有限公司製造之雷射繞射粒度分佈測定機「MT3000II」測定粒度分佈，根據所獲得之體積基準粒度分佈之圖測定D₁₀、D₅₀及D₉₅。再者，有機溶劑使用甲苯。

【0053】 [BET比表面積之測定]

使用作為預處理裝置之MicrotracBEL股份有限公司製造之「BELPREP-vacII」，將樣品(粉體)於真空中且120°C下加熱1小時。其後，使用作為比表面積測定裝置之MicrotracBEL股份有限公司製造之「BELSORP-miniII」，並利用BET(Brunauer-Emmett-Teller)法根據液氮溫度下(77K)之氮氣吸附量進行計算而求出比表面積。

【0054】 [評價2]

針對實施例及比較例中所獲得之固體電解質，藉由以下所述之方法測定硫化氫之生成量。將其結果示於以下表1。

於利用充分乾燥之氫氣(露點為 -60°C 以下)進行了置換之手套箱內稱量50 mg各固體電解質，並放入至利用層壓膜密閉之袋中。

將容量 1500 cm^3 之玻璃製可分離式燒瓶載置於保持為室溫(25°C)的藉由將乾燥空氣與大氣混合而調整出之露點為 -30°C 之氣氛之恆溫恆濕槽中，並保持至可分離式燒瓶之內部變得與恆溫恆濕槽內之環境相同。繼而，將放入有固體電解質之密閉袋於恆溫恆濕槽中開封，並迅速地將樣品配置於可分離式燒瓶中。將固體電解質配置於可分離式燒瓶中，針對剛將上述燒瓶密閉後至經過60分鐘為止所生成之硫化氫，於60分鐘後使用硫化氫感測器(理研計器製造之GX-2009)測定硫化氫濃度。並且，自經過60分鐘後之硫化氫濃度算出硫化氫之體積，求出經過60分鐘後之硫化氫生成量。

【0055】 [評價3]

針對實施例及比較例中所獲得之固體電解質，藉由以下所述之方法測定鋰離子傳導率。將其結果示於以下之表1。

於利用充分乾燥之氫氣(露點為 -60°C 以下)進行了置換之手套箱內對固體電解質進行單軸加壓成形。進而，利用冷均壓加壓裝置以200 MPa使之成形，製作出直徑10 mm、厚度約4 mm~5 mm之顆粒。於顆粒之上下兩面塗佈作為電極之碳漿後，於 180°C 下進行30分鐘之熱處理，製作出離子導電率測定用樣品。使用東陽技術股份有限公司之Solartron 1255B測定樣品之鋰離子傳導率。於溫度 25°C 、頻率0.1 Hz~1 MHz之條件下藉由交流阻抗法進行測定。

【0056】 [表1]

	燒成溫度 (°C)	粉碎裝置	漿料濃度 (質量%)	介質直徑 (mm)	微晶尺寸(nm)		D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₅ (μm)	BET比表 面積 (m ² /g)	硫化氫生 成量 (cm ³ /g)	鋰離子傳 導率 (mS/cm)
					化合物B	化合物A						
實施例1	490	珠磨機	10	0.2	27.2	67.3	0.43	0.79	3.15	12.9	0.4	5.3
實施例2	450	球磨機	25	10	62.4	358.0	1.59	6.26	17.40	2.7	0.3	4.6
實施例3	490	球磨機	25	10	66.1	372.0	1.19	2.76	7.16	3.1	0.4	4.8
比較例1	490	珠磨機	9	0.3	15.8	56.6	0.39	0.69	3.86	15.1	0.5	6.6
比較例2	490	珠磨機	15	0.3	20.3	47.6	0.37	0.63	1.71	14.6	0.7	5.0

【0057】 根據表1所示之結果判明：各實施例中所獲得之固體電解質具有與比較例之固體電解質大致同等之鋰離子傳導性，並且硫化氫之生成得到抑制。

[產業上之可利用性]

【0058】 根據本發明，可提供一種硫化氫之生成得到抑制之固體電解質。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種固體電解質，其包含：化合物A，其包含具有硫銀鍺礦型晶體結構之晶相，且由 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (X為至少一種鹵族元素；a表示3.0以上6.0以下之數；b表示3.5以上4.8以下之數；c表示0.1以上3.0以下之數)表示；及化合物B，其由 LiX (式中，X之定義與上述相同)表示；且上述化合物B之微晶尺寸為25 nm以上。

【請求項2】

如請求項1之固體電解質，其BET比表面積為 $14.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

【請求項3】

如請求項1之固體電解質，其中上述化合物B之微晶尺寸為70 nm以下。

【請求項4】

如請求項1之固體電解質，其於 25°C 下之鋰離子傳導率為 4.0 mS/cm 以上。

【請求項5】

如請求項1之固體電解質，其中上述化合物A之微晶尺寸為50 nm以上。

【請求項6】

如請求項1之固體電解質，其中上述化合物B為 LiCl_yBr_z (式中，y及z為滿足 $y+z=1$ 之數)。

【請求項7】

一種電極合劑，其含有如請求項1至6中任一項之固體電解質、及活

性物質。

【請求項8】

一種固體電解質層，其含有如請求項1至6中任一項之固體電解質。

【請求項9】

一種固體電池，其含有如請求項1至6中任一項之固體電解質。