(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118805227 A
(43)申请公布日 2024.10.18

(21)申请号 202380025093.0
(22)申请日 2023.03.01
(30)优先权数据
2022-033859 2022.03.04 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.02
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/007580 2023.03.01
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/167237 JA 2023.09.07
(71)申请人 出光兴产株式会社
地址 日本国东京都
(72)发明人 井关勇介 山田拓明
(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.
H01B 1/06(2006.01)
C01B 25/14(2006.01)
H01B 1/10(2006.01)
H01B 13/00(2006.01)
H01G 11/56(2006.01)

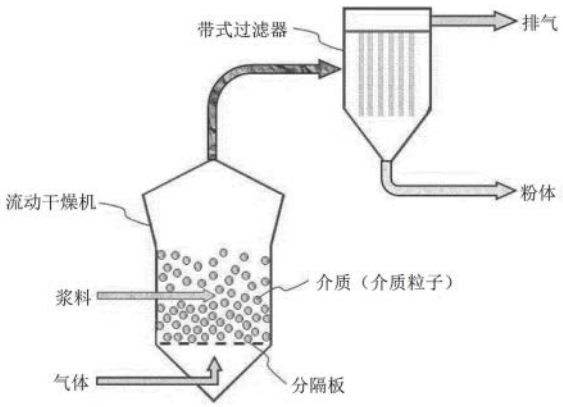
权利要求书2页 说明书30页 附图2页

(54)发明名称

结晶性硫化物固体电解质及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种结晶性硫化物固体电解质以及使用规定的络合剂进行混合并具有瞬间干燥工序的结晶性硫化物固体电解质的制造方法，其在采用液相法的同时，离子电导率得以提高，所述结晶性硫化物固体电解质包含规定的原子，在使用规定的CuKα射线进行的X射线衍射测量中，具有硫化结晶锂超离子导体区域I I型晶体结构的衍射峰作为基本结构。



CN 118805227 A

1.一种结晶性硫化物固体电解质,其特征在于,

包含锂原子、磷原子、硫原子以及溴原子及碘原子中的至少一种卤素原子,

在使用CuKα射线进行的X射线衍射测量中,在2θ=25.0±0.5°处具有衍射峰,并具有硫化结晶锂超离子导体区域I I型晶体结构作为基本结构。

2.如权利要求1所述的结晶性硫化物固体电解质,其特征在于,不包含氯原子。

3.如权利要求1或2所述的结晶性硫化物固体电解质,其特征在于,所述卤素原子包含碘原子。

4.如权利要求1~3的任一项所述的结晶性硫化物固体电解质,其特征在于,所述卤素原子包含溴原子及碘原子。

5.如权利要求1~4的任一项所述的结晶性硫化物固体电解质,其特征在于,在所述2θ=25.0±0.5°处的衍射峰的半宽值$\Delta 2\theta_{25.0}$大于在2θ=23.5±0.5°处的衍射峰的半宽值$\Delta 2\theta_{23.5}$°。

6.一种结晶性硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,具有:

将包含锂原子、磷原子、硫原子以及溴原子及碘原子中的至少一种卤素原子的原料含有物与下述(1)的络合剂1混合的第一混合;

接下来与下述(2)的络合剂2混合的第二混合;以及

与介质接触而进行干燥的瞬间干燥工序,

(1)可形成包含Li_3PS_4及所述卤素原子的络合物的络合剂1;

(2)可形成包含Li_3PS_4的络合物的所述络合剂1以外的络合剂2。

7.如权利要求6所述的结晶性硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,通过从使用介质粒子作为介质的流动干燥、利用喷雾干燥机的干燥、及气流干燥中选择的至少一种干燥来进行所述与介质接触而进行干燥的工序。

8.如权利要求6或7所述的结晶性硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述络合剂1是包含氮原子的溶剂。

9.如权利要求6~8的任一项所述的结晶性硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述络合剂2是包含氧原子的溶剂。

10.如权利要求6~9的任一项所述的结晶性硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,相对于所述原料含有物所包含的锂原子的合计摩尔数,所述络合剂1的使用量的摩尔数为0.1以上2.0以下。

11.如权利要求6~10的任一项所述的结晶性硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,相对于从所述原料含有物生成的Li_3PS_4的合计摩尔数,所述络合剂2的使用量的摩尔数为0.1以上5.0以下。

12.如权利要求6~11的任一项所述的结晶性硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述原料含有物包含硫化锂及五硫化二磷。

13.如权利要求6~12的任一项所述的结晶性硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述原料含有物包含从溴、碘、溴化锂及碘化锂中选择的至少一种。

14.如权利要求6~13的任一项所述的结晶性硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述结晶性硫化物固体电解质包含锂原子、磷原子、硫原子以及溴原子及碘原子中的至少一种卤素原子,在使用CuKα射线进行的X射线衍射测量中,在2θ=25.0±0.5°处具有衍射

峰,并具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构作为基本结构。

结晶性硫化物固体电解质及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及结晶性硫化物固体电解质及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着个人计算机、摄像机及移动电话等信息相关设备或通讯设备等的迅速普及,作为其电源而利用的电池的开发也被重视起来。以往,在用于这样的用途的电池中,使用了包含可燃性的有机溶剂的电解液,但由于电解液为液体且为可燃性,因此在作为电池使用的情况下,担心与泄漏、起火等相关的安全性。特别地,在车载用途中,追求高容量化、高输出化而对使用了以往的电解液的电池中的安全性的担忧变得越来越严重。于是,由于通过使电池全固体化、在电池内不使用可燃性的有机溶剂可实现安全装置的简化,且制造成本、生产性优异,因此进行了将电解液替换为固体电解质层的电池的开发。

[0003] 作为用于固体电解质层的固体电解质的制造方法,大致分为固相法与液相法,进而液相法有使固体电解质材料完全溶解于溶剂的均匀法、与不使固体电解质材料完全溶解而经固液共存的悬浮液的不均匀法。例如,作为液相法中的均匀法,已知有将固体电解质溶解于溶剂中使其再析出的方法(例如参照专利文献1),并且作为不均匀法,已知有在包含极性非质子性溶剂的溶剂中使硫化锂等固体电解质原料反应的方法(例如参照专利文献2及3、非专利文献1)。此外,还已知有使用2种络合剂的方法(专利文献4)。

[0004] 并且,作为干燥方法,还已知有通过流动干燥对包含固体电解质或其前体和极性溶剂的浆料进行干燥的方法等(例如,参照专利文献5)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2014-191899号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第2014/192309号册子

[0009] 专利文献3:国际公开第2018/054709号册子

[0010] 专利文献4:国际公开第2021/230189号册子

[0011] 专利文献5:国际公开第2021/230281号册子

[0012] 非专利文献

[0013] 非专利文献1:Chemistry Of Materials(《材料化学》),2017年,第29号,第1830-1835页

发明内容

[0014] 发明要解决的技术问题

[0015] 本发明是鉴于这样的状况而完成的,提供一种在采用液相法的同时离子电导率得以提高的结晶性硫化物固体电解质。

[0016] 用于解决上述技术问题的方案

[0017] 本发明的结晶性硫化物固体电解质是如下的结晶性硫化物固体电解质:

[0018] 包含锂原子、磷原子、硫原子以及溴原子及碘原子中的至少一种卤素原子，

[0019] 在使用CuKα射线进行的X射线衍射测量中，在2θ＝25.0±0.5°处具有衍射峰，并具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构作为基本结构。

[0020] 此外，本发明的结晶性硫化物固体电解质的制造方法具有：

[0021] 将包含锂原子、磷原子、硫原子以及溴原子及碘原子中的至少一种卤素原子的原料含有物与下述(1)的络合剂1混合的第一混合；

[0022] 接下来与下述(2)的络合剂2混合的第二混合；以及

[0023] 与介质接触而进行干燥的瞬间干燥工序。

[0024] (1)可形成包含Li_3PS_4及所述卤素原子的络合物的络合剂1；

[0025] (2)可形成包含Li_3PS_4的络合物的所述络合剂1以外的络合剂2。

[0026] 发明效果

[0027] 根据本发明，能够提供一种在采用液相法的同时离子电导率得以提高的结晶性硫化物固体电解质。

附图说明

[0028] 图1是说明在本实施方式的制造方法中使用的干燥机(介质流动干燥机)的一例的流程图。

[0029] 图2是说明在本实施方式的制造方法中使用的干燥机(喷雾干燥机)的一例的流程图。

[0030] 图3是在实施例中得到的结晶性硫化物固体电解质及在比较例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0031] 图4是在实施例中得到的结晶性硫化物固体电解质及在比较例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

具体实施方式

[0032] 以下，对本发明的实施方式(以下有时称为“本实施方式”)进行说明。另外，在本说明书中，“以上”、“以下”、“~”的数值范围所涉及的上限及下限的数值是能够任意组合的数值，此外也能够使用实施例的数值作为上限及下限的数值。此外，能够任意采用优选的规定。即，能够将优选的一个规定与优选的另一个或多个规定组合而采用。可以说，优选的物质彼此的组合更为优选。

[0033] (本发明人等为了完成本发明而得到的发现)

[0034] 本发明人等为了解决上述技术问题而进行了深入研究，结果发现下述事项，从而完成了本发明。

[0035] 近年来，以全固体电池的实用化为目标，液相法备受瞩目。这是因为，在液相法中，除了通用性及应用性以外，还具有能够简便且大量地合成的优点。另一方面，为了使固体电解质溶解，从析出时产生固体电解质成分的一部分的分解、缺损等理由出发，与固相法相比，存在难以实现高离子电导率的问题。例如，在均匀法中，由于使原料及固体电解质暂时完全溶解，因此能够使这些原料及固体电解质等各成分均匀地分散在液体中。但是，在之后的析出工序中，按照各成分所固有的溶解度进行析出，因此在保持成分的分散状态的状态

下使其析出是极其困难的。其结果是,各成分分离而析出。此外,在均匀法中,溶剂与锂的亲和性变得过强,因此即使在析出后进行干燥,也不易使溶剂脱离。由此,在均匀法中,还存在固体电解质的离子电导率大幅降低的问题。

[0036] 此外,在固液共存的不均匀法中,由于固体电解质的一部分溶解,因此存在因特定成分的洗脱而产生分离,难以得到所期望的固体电解质的问题。

[0037] 在这样的状况下,本发明人等着眼于使用性状不同的2种络合剂。为以下的络合剂1及2。

[0038] (1)可形成包含Li_3PS_4及所述卤素原子的络合物的络合剂1;

[0039] (2)可形成包含Li_3PS_4的络合物的所述络合剂1以外的络合剂2。

[0040] 首先,通过使用具有上述性状的络合剂1,利用包含固体电解质原料的原料含有物的反应,形成成为固体电解质的基本骨架的Li_3PS_4,并且形成还包含卤素原子的络合物。由此,在络合剂中,固体电解质原料、进而包含Li_3PS_4及卤素原子的络合物等的分散状态被均匀地保持,可得到均匀地分散有固体电解质原料、进而包含Li_3PS_4、卤素原子的络合物等的流体。因此,接下来若与络合剂2混合,并在这之后去除络合剂,则形成保持各成分均匀地分散的状态的固体电解质的前体(以下,也称为“固体电解质的前体”、“电解质前体”),其结果为,认为可得到离子电导率高的结晶性硫化物固体电解质。

[0041] 其中,得到了基于络合剂1的Li_3PS_4的形成反应在进行到一定程度时容易停滞的发现。因此,考虑在开始基于络合剂1的反应后,通过使用能够形成包含Li_3PS_4的络合物的络合剂2,能否使基于络合剂1的Li_3PS_4的形成反应不停滞地进行。

[0042] 本发明人等进一步着眼于从包含络合物的流体中去除络合剂1及2时的干燥的方法,该络合物是通过固体电解质原料与络合剂1及2的混合而得到的包含Li_3PS_4、还包含卤素原子的络合物以及包含Li_3PS_4的络合物等。

[0043] 可知通过使用络合剂而得到的优点大,另一方面,容易洗脱至络合剂的成分会从固体电解质原料、包含由固体电解质原料反应而得到的Li_3PS_4、还包含卤素原子的络合物及包含Li_3PS_4的络合物等中洗脱。并且,该洗脱是由通过干燥施加的热带来的影响而引起的,特别是以通常的速度进行干燥时该影响变得更大。根据该发现,发掘出作为从经过第一混合及第二混合而得到的流体中去除络合剂1及2时的干燥的方法,重要的是采用从该流体瞬间地去除络合剂的瞬间干燥,作为瞬间干燥的方法使其与介质接触而进行干燥的方法极其优异。

[0044] 基于以上的研究,发现了通过使用具有特定性状的络合剂1及2,并采用与介质接触而进行干燥的瞬间干燥作为去除络合剂1及2时的干燥方法,可得到在采用液相法的同时,离子电导率得以提高的结晶性硫化物固体电解质。

[0045] 此外,本发明人等对结晶性硫化物固体电解质的结构进行了研究,该结晶性硫化物固体电解质是使用为了得到具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质而掺混的包含固体电解质原料的原料含有物,并利用上述方法得到的,结果可知,在使用CuKα射线进行的X射线衍射测量中,在具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质本来不应该具有的$2\theta=25.0\pm0.5^\circ$处确认到衍射峰。

[0046] 作为在$2\theta=25.0\pm0.5^\circ$处具有衍射峰的包含卤素原子的结晶性硫化物固体电解质,代表性地可例举具有硫银锗矿型晶体结构的固体电解质。

[0047] 因此,认为利用上述的方法得到的结晶性硫化物固体电解质具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构作为基本结构,同时在其一部分具有硫银锗矿型晶体结构。

[0048] (关于本实施方式的各种方式)

[0049] 本实施方式的第一方式的结晶性硫化物固体电解质是如下的结晶性硫化物固体电解质:

[0050] 包含锂原子、磷原子、硫原子以及溴原子及碘原子中的至少一种卤素原子,

[0051] 在使用CuKα射线进行的X射线衍射测量中,在2θ=25.0±0.5°处具有衍射峰,并具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构作为基本结构。

[0052] 如上所述,2θ=25.0±0.5°处的衍射峰作为具有硫银锗矿型晶体结构的衍射峰而公知,其包含卤素原子。认为本实施方式的结晶性硫化物固体电解质所具有的在2θ=25.0±0.5°处具有衍射峰的晶体结构具体而言为包含溴原子及碘原子中的至少一种卤素原子的硫银锗矿型晶体结构。已知具有硫银锗矿型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质与具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质同样地为具有高离子电导率的硫化物固体电解质。因此,可认为本实施方式的结晶性硫化物固体电解质具有高离子电导率。

[0053] 本实施方式的结晶性硫化物固体电解质具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构作为基本结构,同时在其一部分具有硫银锗矿型晶体结构的理由尚不明确,但可认为如下。

[0054] 在使包含含有锂原子、磷原子、硫原子以及溴原子及碘原子中的至少一种卤素原子的固体电解质原料的原料含有物的反应进行时,例如典型的是,在使用硫化锂、五硫化二磷、作为包含卤素原子的原料的卤化锂的情况下,根据这些固体电解质原料的混合情况,有时各原料局部地存在。此时,若局部地存在硫化锂,则通过下述反应式(1)的进行而与残留的卤化锂、由硫化锂与五硫化二磷的反应而生成的Li_3PS_4发生反应,从而容易进行硫银锗矿化。并且,各原料的局部存在特别是在基于液相法(不均匀系)的硫化物固体电解质的制备中极其容易产生。

[0055] $Li_3PS_4+Li_2S+LiX\rightarrow Li_6PS_5X$ (1)

[0056] (X:卤素原子)

[0057] 如此,认为本实施方式的结晶性硫化物固体电解质具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构作为基本结构,同时在其一部分具有硫银锗矿型晶体结构,由于硫银锗矿型晶体结构的存在,在2θ=25.0±0.5°处具有衍射峰。

[0058] 本实施方式的第二方式的硫化物固体电解质在上述第一方式的硫化物固体电解质中,

[0059] 不包含氯原子。

[0060] 本实施方式的硫化物固体电解质如上所述,具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构作为基本结构,同时在其一部分具有包含溴原子及碘原子中的至少一种原子作为卤素原子的硫银锗矿型晶体结构。

[0061] 本实施方式的第三方式的硫化物固体电解质在上述第一或第二方式的硫化物固体电解质中,

[0062] 所述卤素原子包含碘原子,

[0063] 第四方式的硫化物固体电解质在上述第一～第三的任一方式中，

[0064] 所述卤素原子包含溴原子及碘原子。

[0065] 本实施方式的硫化物固体电解质如上所述，具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构作为基本结构，通过包含碘原子作为卤素原子、进而包含溴原子及碘原子作为卤素原子，能够成为离子电导率得以提高的结晶性硫化物固体电解质。

[0066] 本实施方式的第五方式的硫化物固体电解质在上述第一～第四的任一方式的硫化物固体电解质中，

[0067] 在所述2θ＝25.0±0.5°处的衍射峰的半宽值$\Delta 2\theta_{25.0}$大于在2θ＝23.5±0.5°处的衍射峰的半宽值$\Delta 2\theta_{23.5}$。

[0068] 本实施方式的硫化物固体电解质具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构作为基本结构，因此具有源自硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的衍射峰。其中，在2θ＝23.5±0.5°处的衍射峰的半宽值$\Delta 2\theta_{23.5}$和源自与上述硫银锗矿型晶体结构类似的晶体结构的2θ＝25.0±0.5°处的衍射峰的半宽值$\Delta 2\theta_{25.0}$的关系中，若半宽值$\Delta 2\theta_{25.0}$比半宽值$\Delta 2\theta_{23.5}$大，则通过硫银锗矿型晶体结构的效果，容易得到高离子电导率。

[0069] 本实施方式的第六方式的结晶性硫化物固体电解质的制造方法具有：

[0070] 将包含锂原子、磷原子、硫原子以及溴原子及碘原子中的至少一种卤素原子的原料含有物与下述(1)的络合剂1混合的第一混合；

[0071] 接下来与下述(2)的络合剂2混合的第二混合；以及

[0072] 与介质接触而进行干燥的瞬间干燥工序。

[0073] (1)可形成包含Li_3PS_4及所述卤素原子的络合物的络合剂1；

[0074] (2)可形成包含Li_3PS_4的络合物的所述络合剂1以外的络合剂2。

[0075] 如上所述，通过采用上述络合剂1及2作为2种络合剂，不仅使Li_3PS_4的形成反应不停滞地进行，也使固体电解质原料、进而包含Li_3PS_4及所述卤素原子的络合物等的分散状态被均匀地保持。因此，经过第一混合及第二混合而得到的流体成为均匀地分散有包含Li_3PS_4、卤素原子的络合物、包含Li_3PS_4的络合物等络合物的流体，从该流体去除络合剂而得到的固体电解质的前体也变得均匀。此外，作为使用络合剂的弊端，能够例举容易洗脱至络合剂的成分会从上述流体所包含的络合物等中洗脱，从而存在离子电导率降低的情况。因此，作为去除络合剂1及2时的干燥的方法，为了从经过上述第一混合及第二混合而得到的包含上述络合物及络合剂等的流体中瞬间地去除络合剂，采用与介质接触而进行干燥的瞬间干燥。

[0076] 其结果为，根据本实施方式的制造方法，可得到具有高离子电导率的结晶性硫化物固体电解质。

[0077] 本实施方式的第七方式的结晶性硫化物固体电解质的制造方法在上述第六方式中，

[0078] 通过从使用介质粒子作为介质的流动干燥、利用喷雾干燥机的干燥、及气流干燥中选择的至少一种干燥来进行所述与介质接触而进行干燥的工序。

[0079] 通过进行这些干燥来进行与介质接触而进行干燥的工序，能够更容易地实现瞬间干燥。

[0080] 本实施方式的第八方式的结晶性硫化物固体电解质的制造方法在上述第六或第

七方式中，

[0081] 所述络合剂1为包含氮原子的溶剂，

[0082] 此外，第九方式的结晶性硫化物固体电解质的制造方法在上述第六～第八的任一方式中，

[0083] 所述络合剂2是包含氧原子的溶剂。

[0084] 如上所述，本实施方式的制造方法通过采用络合剂1及2这2种络合剂，不仅使Li_3PS_4的形成反应不停滞地进行，也使固体电解质原料、进而包含Li_3PS_4及所述卤素原子的络合物等的分散状态被均匀地保持。因此，经过第一混合及第二混合而得到的流体成为均匀地分散有包含Li_3PS_4、卤素原子的络合物、包含Li_3PS_4的络合物等络合物的流体，从该流体去除络合剂而得到的固体电解质的前体也变得均匀。作为其结果，可得到具有高离子电导率的结晶性硫化物固体电解质。

[0085] 包含氮原子的溶剂容易表现出络合剂1所具有的能够形成包含Li_3PS_4及所述卤素原子的络合物这样的性状，容易与能够形成包含Li_3PS_4的络合物的所述络合剂1以外的络合剂2这样的络合剂2所具有的性状进行区别，因此适合作为络合剂1。

[0086] 此外，包含氧原子的溶剂容易表现出能够形成包含Li_3PS_4的络合物的所述络合剂1以外的络合剂2的性状，此外，与络合剂1相比，在难以形成包含卤素原子的络合物的方面，也适合作为络合剂2。

[0087] 本实施方式的第十方式的结晶性硫化物固体电解质的制造方法在上述第六～第九的任一方式中，

[0088] 相对于所述原料含有物所包含的锂原子的合计摩尔数，所述络合剂1的使用量的摩尔数为0.1以上2.0以下，

[0089] 第十一方式的结晶性硫化物固体电解质的制造方法在上述第六～第十的任一方式中，

[0090] 相对于从所述原料含有物生成的Li_3PS_4的合计摩尔数，所述络合剂2的使用量的摩尔数为0.1以上5.0以下。

[0091] 上述第十方式及第十一方式分别在上述第六～第九的任一方式及上述第六～第十的任一方式中，规定络合剂1及2的优选使用量。若络合剂的使用量在上述范围内，则可更有效地得到使用这些络合剂的效果。

[0092] 本实施方式的第十二方式的结晶性硫化物固体电解质的制造方法在上述第六～第十一的任一方式中，

[0093] 所述原料含有物包含硫化锂及五硫化二磷，

[0094] 本实施方式的第十三方式的结晶性硫化物固体电解质的制造方法在上述第六～第十二的任一方式中，

[0095] 所述原料含有物包含从溴、碘、溴化锂及碘化锂中选择的至少一种。

[0096] 上述第十二方式及第十三方式规定作为原料含有物所包含的固体电解质原料优选的原料。若使用硫化锂及五硫化二磷作为固体电解质原料，则由使用络合剂1及2引起的Li_3PS_4的形成反应不会过量或不足而容易进行。此外，溴、碘、溴化锂及碘化锂容易供给溴原子及碘原子作为卤素原子，因此适合作为固体电解质原料。

[0097] 本实施方式的第十四方式的结晶性硫化物固体电解质的制造方法在上述第六～

第十三的任一方式中，

[0098] 所述结晶性硫化物固体电解质包含锂原子、磷原子、硫原子以及溴原子及碘原子中的至少一种卤素原子，在使用CuKα射线进行的X射线衍射测量中，在2θ＝25.0±0.5°处具有衍射峰，并具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构作为基本结构。

[0099] 上述本实施方式的结晶性硫化物固体电解质是指容易通过本实施方式的结晶性硫化物固体电解质的制造方法得到的结晶性硫化物固体电解质。

[0100] 以下，与上述实施方式相对应地对本实施方式的结晶性硫化物固体电解质更详细地进行说明。

[0101] 在本说明书中，“固体电解质”是指在氮气气氛下在25℃下维持固体的电解质。本实施方式的硫化物固体电解质是包含锂原子、磷原子、硫原子以及溴原子及碘原子中的至少一种卤素原子，并以锂原子作为传导物质，具有由锂原子引起的离子电导率的固体电解质。

[0102] “硫化物固体电解质”中包含本实施方式的具有晶体结构的结晶性硫化物固体电解质与非晶性硫化物固体电解质双方。

[0103] 在本说明书中，结晶性硫化物固体电解质是指，在X射线衍射测量中的X射线衍射图案中，观测到源自硫化物固体电解质的峰的硫化物固体电解质，且为与其中有无源自硫化物固体电解质的原料的峰无关的材料。即，结晶性硫化物固体电解质包含源自硫化物固体电解质的晶体结构，可以是其一部分为源自该硫化物固体电解质的晶体结构，也可以是其全部为源自该硫化物固体电解质的晶体结构。并且，结晶性硫化物固体电解质只要具有上述这样的X射线衍射图案，则也可以在其一部分中包含非晶性硫化物固体电解质。因此，在结晶性硫化物固体电解质中，包含将非晶性硫化物固体电解质加热至结晶化温度以上而得到的所谓的玻璃陶瓷。

[0104] 此外，在本说明书中，非晶性硫化物固体电解质是指，在X射线衍射测量中X射线衍射图案为实质上未观测到源自材料的峰以外的峰的晕圈图案，与有无源自硫化物固体电解质的原料的峰无关。

[0105] 〔结晶性硫化物固体电解质〕

[0106] 本实施方式的结晶性硫化物固体电解质是如下的结晶性硫化物固体电解质：

[0107] 包含锂原子、磷原子、硫原子以及溴原子及碘原子中的至少一种卤素原子，

[0108] 在使用CuKα射线进行的X射线衍射测量中，在2θ＝25.0±0.5°处具有衍射峰，并具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构作为基本结构。

[0109] (硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构)

[0110] 本实施方式的结晶性硫化物固体电解质具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构作为基本结构。“基本结构”是指主要的晶体结构，更具体而言，是指硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构在全部晶体中所占的比例为80.0％以上。本实施方式的硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构在结晶性硫化物固体电解质的全部晶体中所占的比例优选为90.0％以上，更优选为95.0％以上，进一步优选为96.0％以上。

[0111] 对于硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构在全部晶体中所占的比例，根据由固体^{31}P-NMR测量得到的NMR(固体^{31}P NMR)谱，设为硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构(峰：77-79ppm、89-91ppm)的各峰的面积的合计相对于整体面积的比例。另外，作为固体

^{31}P-NMR测量的方法,按照常规方法即可,例如使用核磁共振装置,通过以下的条件进行测量即可。

[0112] 观测核:^{31}P

[0113] 共振频率:400MHz

[0114] 磁场:9.4T

[0115] 探针:4mm Mas探针

[0116] MAS速度:15kMz

[0117] 测量温度:室温(23℃)

[0118] n/2脉冲宽度:3.11μs

[0119] 累计次数:32次

[0120] 测量范围:350ppm～-250ppm

[0121] 参考:85%H_3PO_4

[0122] 作为硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构,可代表性地例举$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型晶体结构(参照Kanno等,Journal of The Electrochemical Society(《电化学会志》),148(7)A742-746(2001))、与$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型类似的晶体结构(参照Solid State Ionics(《固态离子》),177(2006),2721-2725)等。

[0123] 上述$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型晶体结构的衍射峰例如出现在2θ=20.1°、23.9°、29.5°附近。此外,与$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型类似的晶体结构的衍射峰例如出现在2θ=20.2、23.6°附近。另外,关于这些峰位置,可以在±0.5°的范围内浮动。

[0124] 这样,具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质在2θ=25.0±0.5°处不具有衍射峰。因此,如上所述,认为本实施方式的结晶性硫化物固体电解质具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构,并且具有硫银锗矿型晶体结构作为其他晶体结构。

[0125] 此外,本实施方式的结晶性硫化物固体电解质优选不包含结晶性Li_3PS_4(β-Li_3PS_4),即优选不具有可在结晶性Li_3PS_4观察到的2θ=17.5°、26.1°的衍射峰。这是因为,若包含结晶性Li_3PS_4(β-Li_3PS_4),则离子电导率降低。

[0126] (构成结晶性硫化物固体电解质的原子)

[0127] 在本实施方式的结晶性硫化物固体电解质中,作为构成其的原子,只要包含上述锂原子、磷原子、硫原子以及溴原子及碘原子中的至少一种卤素原子即可,从提高离子电导率的观点出发,作为卤素原子,优选同时包含溴原子和碘原子。

[0128] 此外,作为卤素原子,优选不包含氯原子。这是因为,本实施方式的结晶性硫化物固体电解质如上所述,通过具有包含溴原子及碘原子中的至少一种原子作为卤素原子的硫银锗矿型晶体结构,可得到高离子电导率。

[0129] 作为本实施方式的结晶性硫化物固体电解质所包含的锂原子、磷原子、硫原子以及溴原子及碘原子中的至少一种卤素原子的比例,作为锂原子:磷原子:硫原子:卤素原子合计的掺混比(摩尔比),优选为1.0～1.8:0.1～0.8:1.0～2.0:0.01～0.8,更优选为1.1～1.7:0.2～0.6:1.2～1.9:0.05～0.7,进一步优选为1.2～1.6:0.25～0.5:1.3～1.8:0.08

～0.6。

[0130] 此外,在并用溴原子及碘原子作为卤素原子的情况下,锂原子:磷原子:硫原子:溴原子:碘原子的掺混比(摩尔比)优选为1.0～1.8:0.1～0.8:1.0～2.0:0.01～0.4:0.01～0.4,更优选为1.1～1.7:0.2～0.6:1.2～1.9:0.02～0.35:0.02～0.35,进一步优选为1.2～1.6:0.25～0.5:1.3～1.8:0.03～0.3:0.03～0.3,更进一步优选为1.3～1.55:0.3～0.5:1.4～1.8:0.05～0.2:0.05～0.2。

[0131] 通过将锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子的掺混比(摩尔比)设在上述范围内,容易得到具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的离子电导率更高的结晶性硫化物固体电解质。

[0132] (2θ＝25.0±0.5°处的衍射峰)

[0133] 本实施方式的结晶性硫化物固体电解质在使用CuKα射线进行的X射线衍射测量中,在2θ＝25.0±0.5°处具有衍射峰。如上所述,认为2θ＝25.0±0.5°处的衍射峰为硫银锗矿型晶体结构。

[0134] 硫银锗矿型晶体结构是基本上具有Li_7PS_6的结构骨架且P的一部分被Si取代而成的晶体结构。

[0135] 作为硫银锗矿型晶体结构的组成式,例如可例举$Li_{7-x}P_{1-y}Si_yS_6$、$Li_{7+x}P_{1-y}Si_yS_6$(x为-0.6～0.6,y为0.1～0.6)。由这些组成式表示的硫银锗矿型晶体结构为立方晶或斜方晶,优选为立方晶,在使用CuKα射线进行的X射线衍射测量中,主要具有在2θ＝15.5°、18.0°、25.0°、30.0°、31.4°、45.3°、47.0°及52.0°的位置出现的峰。

[0136] 作为硫银锗矿型晶体结构的组成式,可例举$Li_{7-x-2y}PS_{6-x-y}Cl_x$(0.8≤x≤1.7,0＜y≤-0.25x+0.5)。由这些组成式表示的硫银锗矿型晶体结构优选为立方晶,在使用CuKα射线进行的X射线衍射测量中,主要具有在2θ＝15.5°、18.0°、25.0°、30.0°、31.4°、45.3°、47.0°及52.0°的位置出现的峰。

[0137] 此外,作为硫银锗矿型晶体结构的组成式,还可例举$Li_{7-x}PS_{6-x}Ha_x$(Ha为Cl或Br,x优选为0.2～1.8)。由这些组成式表示的硫银锗矿型晶体结构优选为立方晶,在使用CuKα射线进行的X射线衍射测量中,主要具有在2θ＝15.5°、18.0°、25.0°、30.0°、31.4°、45.3°、47.0°及52.0°的位置出现的峰。

[0138] 这样,硫银锗矿型晶体结构在2θ＝25.0°处具有衍射峰。本实施方式的结晶性硫化物固体电解质所具有的硫银锗矿型晶体结构具有卤素原子,因此认为具有上述组成式中的包含氯原子的$Li_{7-x-2y}PS_{6-x-y}Cl_x$(0.8≤x≤1.7,0＜y≤-0.25x+0.5)、$Li_{7-x}PS_{6-x}Ha_x$(Ha为Cl或Br,x优选为0.2～1.8)中的任一结构。

[0139] 在本实施方式的结晶性硫化物固体电解质中,优选源自上述硫银锗矿型晶体结构的2θ＝25.0±0.5°处的衍射峰的半宽值$\Delta 2\theta_{25.0}$大于源自上述硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的2θ＝23.5±0.5°处的衍射峰的半宽值$\Delta 2\theta_{23.5}$。若半宽值$\Delta 2\theta_{25.0}$比半宽值$\Delta 2\theta_{23.5}$大,则通过本实施方式的结晶性硫化物固体电解质中的硫银锗矿型晶体结构的效果,容易得到高离子电导率。

[0140] 根据与其同样的理由,源自上述硫银锗矿型晶体结构的2θ＝25.0±0.5°处的衍射峰的半宽值$\Delta 2\theta_{25.0}$优选为0.3°以上,更优选为0.5°以上,进一步优选为0.8°以上,作为上限优选为1.5°以下,更优选为1.4°以下,进一步优选为1.25°以下。

[0141] 此外,作为$\Delta 2\theta_{25.0}$与$\Delta 2\theta_{23.5}$的比例($\Delta 2\theta_{25.0}/\Delta 2\theta_{23.5}$),优选为1.1以上,更优选为1.4以上,进一步优选为1.7以上,更进一步优选为1.85以上,作为上限优选为2.5以下,更优选为2.4以下,进一步优选为2.2以下,更进一步优选为2.05以下。

[0142] 在本说明书中,上述半宽值是如下所述地求出的数值。

[0143] 使用作为对象的最大峰(衍射峰)±2°的范围。若设洛伦兹函数的比例为A(0≤A≤1)、峰强度校正值为B、2θ最大峰为C、用于计算的范围(C±2°)的峰位置为D、半宽值为E、背景为F、用于计算的峰范围的各峰强度为G,在将变量设为A、B、C、D、E、F时,在各峰位置计算以下。

[0144] $H=G-\{B\times\{A/(1+(D-C)^2/E^2)+(1-A)\times\exp(-1\times(D-C)^2$

[0145] $/E^2)\}+F\}$

[0146] 在计算的上述峰C±2°范围内对H进行合计,通过表格计算软件Excel(微软)的解算机功能,将合计值以GRG非线性方式最小化,能够求出半宽值。

[0147] 此外,作为2θ=23.5±0.5°处的衍射峰的强度($I_{23.5}$)与2θ=25.0±0.5°处的衍射峰的强度($I_{25.0}$)的强度比($I_{25.0}/I_{23.5}$),优选为0.01以上,更优选为0.025以上,进一步优选为0.04以上,作为上限优选为0.1以下,更优选为0.085以下,进一步优选为0.06以下。若衍射峰的峰强度在上述范围内,则通过硫银锗矿型晶体结构的效果,容易得到高离子电导率。

[0148] 上述硫银锗矿型晶体结构在本实施方式的结晶性硫化物固体电解质的全部晶体中所占的比例优选为5.0%以下,作为下限优选为0.01%以上。若硫银锗矿型晶体结构的比例在上述范围内,则通过硫银锗矿型晶体结构的效果,容易得到高离子电导率。

[0149] 作为本实施方式的结晶性硫化物固体电解质的形状,并没有特别限制,但例如能够例举粒子状。

[0150] 粒子状的硫化物固体电解质的平均粒径(D_{50})例如能够例示0.01μm~500μm、0.1~200μm的范围内。在本说明书中,平均粒径(D_{50})是在描绘粒径分布累计曲线时从粒径最小的粒子依次累计而达到整体的50%时的粒径,体积分布例如为能够使用激光衍射/散射式粒径分布测量装置测量的平均粒径。

[0151] 〔结晶性硫化物固体电解质的制造方法〕

[0152] 本实施方式的结晶性硫化物固体电解质的制造方法具有:

[0153] 将包含锂原子、磷原子、硫原子以及溴原子及碘原子中的至少一种卤素原子的原料含有物与下述(1)的络合剂1混合的第一混合;

[0154] 接下来与下述(2)的络合剂2混合的第二混合;以及

[0155] 与介质接触而进行干燥的瞬间干燥工序。

[0156] (原料含有物)

[0157] 本实施方式中使用的原料含有物包含锂原子、磷原子、硫原子以及溴原子及碘原子中的至少一种卤素原子,优选含有2种以上的包含选自这些原子中的至少一种以上的原子的固体电解质原料(化合物)。

[0158] 作为原料含有物所包含的固体电解质原料(化合物),例如可代表性地例举:硫化锂;氟化锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂等卤化锂;三硫化二磷(P_2S_3)、五硫化二磷(P_2S_5)等硫化磷;各种氟化磷(PF_3、PF_5)、各种氯化磷(PCl_3、PCl_5、P_2Cl_4)、各种溴化磷(PBr_3、PBr_5)、各种碘化磷(PI_3、P_2I_4)等卤化磷;硫代磷酰氟(PSF_3)、硫代磷酰氯($PSCl_3$)、硫代磷酰溴($PSBr_3$)、硫

代磷酰碘(PSI_3)、硫代磷酰氟二氯($PSCl_2F$)、硫代磷酰氟二溴($PSBr_2F$)等卤化硫代磷酰;等由从上述四种或五种原子中选择的至少两种原子构成的原料、氟(F_2)、氯(Cl_2)、溴(Br_2)、碘(I_2)等卤素单体,优选溴(Br_2)、碘(I_2)。

[0159] 作为能够用作上述以外的原料的物质,例如可例举包含从上述四种或五种原子中选择的至少一种原子且包含该四种或五种原子以外的原子的原料,更具体而言,可例举:氧化锂、氢氧化锂、碳酸锂等锂化合物;硫化钠、硫化钾、硫化铷、硫化铯等硫化碱金属;硫化硅、硫化锗、硫化硼、硫化镓、硫化锡(SnS、SnS_2)、硫化铝、硫化锌等硫化金属;磷酸钠、磷酸锂等磷酸化合物;碘化钠、氟化钠、氯化钠、溴化钠等卤化钠等锂以外的碱金属的卤化物;卤化铝、卤化硅、卤化锗、卤化砷、卤化硒、卤化锡、卤化锑、卤化碲、卤化铋等卤化金属;三氯氧化磷($POCl_3$)、三溴氧化磷($POBr_3$)等卤素氧化磷;等。

[0160] 上述之中,优选硫化锂;三硫化二磷(P_2S_3)、五硫化二磷(P_2S_5)等硫化磷;氟(F_2)、氯(Cl_2)、溴(Br_2)、碘(I_2)等卤素单体;氟化锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂等卤化锂。此外,在将氧原子导入到固体电解质的情况下,优选氧化锂、氢氧化锂及磷酸锂等磷酸化合物。

[0161] 作为原料的组合,例如可优选地例举硫化锂、五硫化二磷及卤化锂的组合、以及硫化锂、五硫化二磷及卤素单体的组合,优选溴化锂、碘化锂作为卤化锂,优选溴及碘作为卤素单体。

[0162] 此外,例如也能够使用卤素单体作为原料,使卤素单体与硫化锂反应而制成卤化锂后,进而与硫化锂及五硫化二磷反应。

[0163] 在本实施方式中,能够使用包含PS_4结构的Li_3PS_4作为原料的一部分。具体而言,先制造Li_3PS_4等而准备,将其作为原料使用。

[0164] Li_3PS_4相对于原料的合计的含量优选为60~100mol%,更优选为65~90mol%,进一步优选为70~80mol%。

[0165] 此外,在使用Li_3PS_4和卤素单体的情况下,卤素单体相对于Li_3PS_4的含量优选为1~50mol%,更优选为10~40mol%,进一步优选为20~30mol%,更进一步优选为22~28mol%。

[0166] 在实施方式中使用的硫化锂优选为粒子。

[0167] 硫化锂粒子的平均粒径(D_{50})优选为0.1μm以上1000μm以下,更优选为0.5μm以上100μm以下,进一步优选为1μm以上20μm以下。此外,在作为上述原料而例示的物质中,对于固体的原料优选具有与上述硫化锂粒子相同程度的平均粒径,即,优选平均粒径在与上述硫化锂粒子的平均粒径相同的范围内。

[0168] 在使用硫化锂、五硫化二磷及卤化锂作为原料的情况下,从得到更高的化学稳定性及更高的离子电导率的观点出发,硫化锂相对于硫化锂及五硫化二磷的合计的比例优选为70~80mol%,更优选为72~78mol%,进一步优选为74~78mol%。

[0169] 在使用硫化锂、五硫化二磷、卤化锂及根据需要使用的其他原料的情况下,硫化锂及五硫化二磷相对于这些原料的合计的含量优选为60~95mol%,更优选为65~90mol%,进一步优选为70~85mol%。

[0170] 此外,在组合使用溴化锂与碘化锂作为卤化锂的情况下,从提高离子电导率的观点出发,溴化锂相对于溴化锂及碘化锂的合计的比例优选为1~99mol%,更优选为20~90mol%,进一步优选为40~80mol%,更进一步优选为45~70mol%。

[0171] 在使用卤素单体作为原料且使用硫化锂、五硫化二磷的情况下,去除与卤素单体的摩尔数相同摩尔数的硫化锂而得的硫化锂的摩尔数相对于去除与卤素单体的摩尔数相同摩尔数的硫化锂而得的硫化锂及五硫化二磷的合计摩尔数的比例优选为60~90%的范围内,更优选为65~85%的范围内,进一步优选为68~82%的范围内,更进一步优选为72~78%的范围内,特别优选为73~77%的范围内。这是因为,如果是这些比例,则可得到更高的离子电导率。

[0172] 此外,从同样的观点出发,在使用硫化锂、五硫化二磷和卤素单体的情况下,卤素单体相对于硫化锂、五硫化二磷和卤素单体的合计量的含量优选为1~50mol%,更优选为2~40mol%,进一步优选为3~25mol%,更进一步优选为3~15mol%。

[0173] 在使用硫化锂、五硫化二磷、卤素单体与卤化锂的情况下,卤素单体相对于这些的合计量的含量(αmol%)及卤化锂相对于这些的合计量的含量(βmol%)优选满足下述式(2),更优选满足下述式(3),进一步优选满足下述式(4),更进一步优选满足下述式(5)。

[0174] $2\leqslant 2\alpha+\beta\leqslant 100\cdots(2)$

[0175] $4\leqslant 2\alpha+\beta\leqslant 80\cdots(3)$

[0176] $6\leqslant 2\alpha+\beta\leqslant 50\cdots(4)$

[0177] $6\leqslant 2\alpha+\beta\leqslant 30\cdots(5)$

[0178] 此外,在使用两种卤素单体,即使用溴与碘的情况下,若将溴的摩尔数设为B1,将碘的摩尔数设为B2,则B1:B2优选为1~99:99~1,更优选为15:85~90:10,进一步优选为20:80~80:20,更进一步优选为30:70~75:25,特别优选为35:65~75:25。

[0179] (满足(1)的络合剂1)

[0180] 本实施方式的制造方法中使用的络合剂1是能够满足上述(1)的络合剂,即能够形成从优选用作固体电解质原料的Li_2S及P_2S_5、以及包含卤素原子的固体电解质原料得到的包含Li_3PS_4及卤素原子的络合物的络合剂。

[0181] 作为络合剂1,只要具有上述性能,就能够没有特别限制地使用,特别是可优选地例举包含与锂原子的亲和性较高的原子例如氮原子、氧原子、氯原子等杂原子的化合物,可更优选地例举具有包含这些杂原子的基团的化合物。这是因为这些杂原子、包含该杂原子的基团能够与锂原子配位(键合)。

[0182] 络合剂1的分子中存在的杂原子与锂原子的亲和性较高,认为其具有如下性能:容易与作为通过本实施方式制造的结晶性硫化物固体电解质的基本结构的硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的主骨架即包含PS_4结构的Li_3PS_4以及卤化锂等包含锂原子及卤素原子的固体电解质原料键合而形成络合物。在第一混合中,通过将上述固体电解质原料与络合剂1混合而形成包含Li_3PS_4、卤素原子的络合物,进而通过与后述的络合剂2的第二混合而形成包含Li_3PS_4的络合物,由此能够良好地保持各成分的分散状态。并且,通过从经过第一混合及第二混合而得到的流体中去除络合剂,可得到卤素原子更均匀地分散及固定的电解质前体,其结果为,可得到离子电导率高的固体电解质。

[0183] 关于络合剂1能够形成包含Li_3PS_4及卤素原子的络合物,例如能够通过利用FT-IR分析(扩散反射法)测量的红外线吸收光谱来直接确认。

[0184] 例如,在实施例中,对于将络合剂1(四甲基乙二胺,以下也简称为“TMEDA”)和碘化锂(LiI)搅拌而得到的粉体、及络合剂1本身,通过FT-IR分析(扩散反射法)进行分析,由此

能够确认到将络合剂1和碘化锂搅拌而得到的粉体特别是在1000～1250cm^{-1}处的源自C-N伸缩振动的峰中与TMEDA本身的光谱不同。此外,已知通过搅拌、混合TMEDA和碘化锂而形成LiI-TMEDA络合物(例如Aust.J.Chem.(《澳大利亚化学杂志》),1988,41,1925-34的特别是图2等),因此可认为形成了LiI-TMEDA络合物。

[0185] 另一方面,对于将络合剂1(四甲基乙二胺,TMEDA)和Li_3PS_4搅拌而得到的粉体,如果与上述同样地通过FT-IR分析(扩散反射法)进行分析,则能够确认到在1000～1250cm^{-1}处的源自C-N伸缩振动的峰中与TMEDA本身的光谱不同,另一方面,也能够确认到与LiI-TMEDA络合物的光谱类似。由此,可认为形成了Li_3PS_4-TMEDA络合物。

[0186] 这样,络合剂1所满足的上述(1)、即能够形成包含Li_3PS_4及卤素原子的络合物的性状例如是能够通过FT-IR分析(扩散反射法)等具体确认到的性状。

[0187] 因此,优选络合剂1在分子中具有至少两个能够配位(键合)的杂原子,更优选在分子中具有至少两个包含杂原子的基团。通过在分子中具有至少两个包含杂原子的基团,能够使Li_3PS_4以及卤化锂等包含锂原子及卤素原子的固体电解质原料经由分子中的至少两个杂原子键合。此外,杂原子中,优选氮原子,作为包含氮原子的基团,优选氨基。即,优选胺化合物作为络合剂。

[0188] 作为胺化合物,只要在分子中具有氨基就能够促进络合物的形成,因此没有特别限制,但优选分子中具有至少两个氨基的化合物。通过具有这样的结构,能够使Li_3PS_4以及卤化锂等包含锂原子及卤素原子的固体电解质原料经由分子中的至少两个氮原子键合。

[0189] 作为这样的胺化合物,例如可例举脂肪族胺、脂环式胺、杂环式胺、芳香族胺等胺化合物,能够单独使用或组合多种使用。

[0190] 更具体而言,作为脂肪族胺,可代表性地优选地例举:乙二胺、二氨基丙烷、二氨基丁烷等脂肪族伯二胺;N,N'-二甲基乙二胺、N,N'-二乙基乙二胺、N,N'-二甲基二氨基丙烷、N,N'-二乙基二氨基丙烷等脂肪族仲二胺;N,N,N',N'-四甲基二氨基甲烷、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四乙基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基二氨基丙烷、N,N,N',N'-四乙基二氨基丙烷、N,N,N',N'-四甲基二氨基丁烷、N,N,N',N'-四甲基二氨基戊烷、N,N,N',N'-四甲基二氨基已烷等脂肪族叔二胺;等脂肪族二胺。在此,在本说明书中的例示中,例如如果是二氨基丁烷,则只要没有特别说明,则除了1,2-二氨基丁烷、1,3-二氨基丁烷、1,4-二氨基丁烷等与氨基的位置有关的异构体之外,关于丁烷,也包含直链状、支链状的异构体等全部的异构体。

[0191] 脂肪族胺的碳数优选为2以上,更优选为4以上,进一步优选为6以上,作为上限优选为10以下,更优选为8以下,进一步优选为7以下。此外,脂肪族胺中的脂肪族烃基的碳数优选为2以上,作为上限优选为6以下,更优选为4以下,进一步优选为3以下。

[0192] 作为脂环式胺,可代表性地优选地例举:环丙二胺、环已二胺等脂环式伯二胺;双氨基甲基环已烷等脂环式仲二胺;N,N,N',N'-四甲基-环已二胺、双(乙基甲基氨基)环已烷等脂环式叔二胺;等脂环式二胺,此外,作为杂环式胺,可代表性地优选地例举:异佛尔酮二胺等杂环式伯二胺;哌嗪、二哌啶基丙烷等杂环式仲二胺;N,N-二甲基哌嗪、双甲基哌啶基丙烷等杂环式叔二胺;等杂环式二胺。

[0193] 脂环式胺、杂环式胺的碳数优选为3以上,更优选为4以上,作为上限优选为16以下,更优选为14以下。

[0194] 此外,作为芳香族胺,可代表性地优选地例举:苯二胺、甲苯二胺、萘二胺等芳香族伯二胺;N-甲基苯二胺、N,N’-二甲基苯二胺、N,N’-双甲基苯基苯二胺、N,N’-二甲基萘二胺、N-萘基乙二胺等芳香族仲二胺;N,N-二甲基苯二胺、N,N,N’,N’-四甲基苯二胺、N,N,N’,N’-四甲基二氨基二苯基甲烷、N,N,N’,N’-四甲基萘二胺等芳香族叔二胺;等芳香族二胺。

[0195] 作为芳香族胺的碳数优选为6以上,更优选为7以上,进一步优选为8以上,作为上限优选为16以下,更优选为14以下,进一步优选为12以下。

[0196] 本实施方式中使用的胺化合物可以被烷基、烯基、烷氧基、羟基、氰基等取代基、卤素原子取代。

[0197] 另外,虽然例示了二胺作为具体例,但作为能够在本实施方式中使用的胺化合物,显而易见地并不限于二胺,例如还能够使用:三甲胺、三乙胺、乙基二甲胺、与上述脂肪族二胺等各种二胺对应的脂肪族单胺、或哌啶、甲基哌啶、四甲基哌啶等哌啶化合物、吡啶、甲基吡啶等吡啶化合物、吗啉、甲基吗啉、硫代吗啉等吗啉化合物、咪唑、甲基咪唑等咪唑化合物、与上述脂环式二胺对应的单胺等脂环式单胺、与上述杂环式二胺对应的杂环式单胺、与上述芳香族二胺对应的芳香族单胺等单胺,除此之外,例如还能够使用:二亚乙基三胺、N,N’,N”-三甲基二亚乙基三胺、N,N,N’,N”,N”-五甲基二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、N,N’-双[(二甲基氨基)乙基]-N,N’-二甲基乙二胺、六亚甲基四胺、四亚乙基五胺等具有3个以上氨基的多胺。

[0198] 在上述中,从得到更高的离子电导率的观点出发,优选具有叔氨基作为氨基的叔胺,更优选具有两个叔氨基的叔二胺,进一步优选在两末端具有两个叔氨基的叔二胺,更进一步优选在两末端具有叔氨基的脂肪族叔二胺。在上述胺化合物中,作为在两末端具有叔氨基的脂肪族叔二胺,优选四甲基乙二胺、四乙基乙二胺、四甲基二氨基丙烷、四乙基二氨基丙烷,若还考虑易获得性等,则优选四甲基乙二胺、四甲基二氨基丙烷。

[0199] 此外,包含氮原子作为杂原子的、具有氨基以外的基团例如硝基、酰胺基等基团的化合物也可得到与胺化合物同样的效果。

[0200] 从高效地形成络合物的观点出发,络合剂1的添加量为,相对于上述固体电解质原料所包含的Li原子的合计摩尔量,络合剂1的添加量的摩尔比优选为0.1以上2.0以下,更优选为0.5以上1.5以下,进一步优选为0.8以上1.2以下,最优选为1.0。

[0201] (满足(2)的络合剂2)

[0202] 在本实施方式的制造方法中使用的络合剂2是能够满足上述(2)的络合剂,即能够形成从优选用作固体电解质原料的Li_2S及P_2S_5等得到的包含Li_3PS_4的络合物的络合剂1以外的络合剂。

[0203] 特别优选与络合剂1相比形成Li_3PS_4的速度快的络合剂。这是因为,通过在混合络合剂1后进一步混合络合剂2,能够使得仅将络合剂1混合的话就会停滞的Li_3PS_4的形成反应不停滞地进行。

[0204] 能够这样的理由尚不明确,但可考虑以下的假说。

[0205] 络合剂1虽然形成Li_3PS_4的能力以及形成包含Li_3PS_4及卤素原子的络合物的能力的平衡优异,但与络合剂2相比,Li_3PS_4形成能力较差,因此若Li_3PS_4的形成反应进行而使存在于体系中的Li_2S等的浓度下降,则Li_3PS_4形成反应的速度钝化,并缓慢地停滞。但是,将络合剂1混合后,进一步混合与络合剂1相比形成Li_3PS_4的能力优异的络合剂2,由此即使存在

于反应场的Li_2S等的浓度低，也能够使Li_3PS_4形成反应再次加速。此时，由于与络合剂2相比形成包含Li_3PS_4及卤素原子的络合物的能力优异的络合剂1的存在，能够有效地活用络合剂1及络合剂2双方的特性，因此Li_3PS_4形成反应得以进行，且形成的包含Li_3PS_4及卤素原子的络合物不停滞地形成。

[0206] 关于络合剂2所具有的上述(2)能够形成包含Li_3PS_4的络合物的性状，已知作为络合剂2而后述的例如二甲氧基乙烷(DME)形成包含Li_3PS_4的络合物(例如，参照Chem.Mater.(《材料化学》)2017,29,1830-1835及其辅助信息的图S4)，此外，已知有例如四氢呋喃(THF)形成包含Li_3PS_4的络合物(例如，参照J.Am.Chem.Soc.(《美国化学会志》)2013,135,975-978的特别是第976页的“Li_3PS_4·3THF分解形成β-Li_3PS_4”及其辅助信息的图S1)。

[0207] 这样，络合剂2所满足的上述(2)、即能够形成包含Li_3PS_4的络合物的性状是能够具体确认到的性状。

[0208] 作为络合剂2，只要具有上述性能，就能够没有特别限制地使用，特别是可优选地例举包含与锂原子的亲和性较高的原子例如氮原子、氧原子、氯原子等杂原子的化合物，可更优选地例举具有包含这些杂原子的基团的化合物。这是因为这些杂原子、包含该杂原子的基团能够与锂原子配位(键合)。

[0209] 络合剂2的分子中存在的杂原子与锂原子的亲和性较高，可认为其具有如下性能：容易与作为通过本实施方式制造的结晶性硫化物固体电解质的基本结构的硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的主骨架即包含PS_4结构的Li_3PS_4键合而形成络合物。因此，认为通过混合上述原料和络合剂2，从而包含Li_3PS_4的络合物的形成得以加速。

[0210] 此外，杂原子中，优选氧原子，作为包含氧原子的基团，优选具有选自醚基及酯基中的1种以上的官能团，其中特别优选具有醚基。即，作为络合剂2，特别优选醚化合物。此外，在与络合剂1的关系中，优选络合剂2中不包含氮原子作为杂原子。因此，在本实施方式中，作为络合剂1，优选采用包含氮原子作为杂原子的络合剂，作为络合剂2，优选采用不包含氮原子而包含氧原子作为杂原子的络合剂。由此，能够有效地活用已述的络合剂1和络合剂2的功能，因此能够提高所得到的结晶性硫化物固体电解质的离子电导率。

[0211] 作为这样的醚化合物，例如可例举脂肪族醚、脂环式醚、杂环式醚、芳香族醚等醚化合物，能够单独使用或者组合多种使用。

[0212] 更具体而言，作为脂肪族醚，可例举二甲醚、二乙醚、二异丙醚、二丁醚、叔丁基甲醚等单醚；二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、二乙氧基甲烷、二乙氧基乙烷等二醚；二乙二醇二甲醚(二甘醇二甲醚)、三乙二醇二甲醚(三甘醇二甲醚)等具有3个以上的醚基的聚醚；还有二乙二醇、三乙二醇等含有羟基的醚等。

[0213] 作为脂肪族醚的碳数，优选为2以上，更优选为3以上，进一步优选为4以上，作为上限优选为10以下，更优选为8以下，进一步优选为6以下。

[0214] 此外，脂肪族醚中的脂肪族烃基的碳数优选为1以上，作为上限优选为6以下，更优选为4以下，进一步优选为3以下。

[0215] 作为脂环式醚，可例举环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、四氢吡喃、二甲氧基四氢呋喃、环戊基甲基醚、二氧六环、二氧戊环等，此外，作为杂环式醚，可例举呋喃、苯并呋喃、苯并吡喃、二恶烯、二恶英、吗啉、甲氧基吲哚、羟基甲基二甲氧基吡啶等。

[0216] 脂环式醚、杂环式醚的碳数优选为3以上，更优选为4以上，作为上限优选为16以

下,更优选为14以下。

[0217] 此外,作为芳香族醚,可例举甲基苯基醚(苯甲醚)、乙基苯基醚、二苄基醚、二苯基醚、苄基苯基醚、萘基醚等。

[0218] 芳香族醚的碳数优选为7以上,更优选为8以上,作为上限优选为16以下,更优选为14以下,进一步优选为12以下。

[0219] 本实施方式中使用的醚化合物可以被烷基、烯基、烷氧基、羟基、氰基等取代基、卤素原子取代。

[0220] 从得到更高的离子电导率的观点出发,本实施方式中使用的醚化合物优选为脂肪族醚,更优选为二甲氧基乙烷、四氢呋喃。

[0221] 此外,作为酯化合物,例如可例举脂肪族酯、脂环式酯、杂环式酯、芳香族酯等酯化合物,能够单独使用或者组合多种使用。

[0222] 更具体而言,作为脂肪族酯,可例举甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸三乙酯等甲酸酯;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯等乙酸酯;丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯等丙酸酯;草酸二甲酯、草酸二乙酯等草酸酯;丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯等丙二酸酯;琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯等琥珀酸酯。

[0223] 作为脂肪族酯的碳数,优选为2以上,更优选为3以上,进一步优选为4以上,作为上限优选为10以下,更优选为8以下,进一步优选为7以下。此外,作为脂肪族酯中的脂肪族烃基的碳数,优选为1以上,更优选为2以上,作为上限优选为6以下,更优选为4以下,进一步优选为3以下。

[0224] 作为脂环式酯,可例举环己烷羧酸甲酯、环己烷羧酸乙酯、环己烷二羧酸二甲酯、环己烷二羧酸二丁酯、环己烯二羧酸二丁酯等,此外,作为杂环式酯,可例举吡啶羧酸甲酯、吡啶羧酸乙酯、吡啶羧酸丙酯、嘧啶羧酸甲酯、嘧啶羧酸乙酯、还有乙酰内酯、丙内酯、丁内酯、戊内酯等内酯类等。

[0225] 作为脂环式酯、杂环式酯的碳数,优选为3以上,更优选为4以上,作为上限优选为16以下,更优选为14以下。

[0226] 作为芳香族酯,可例举苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯等苯甲酸酯;邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁酯苄酯、邻苯二甲酸二环己酯等邻苯二甲酸酯;偏苯三酸三甲酯、偏苯三酸三乙酯、偏苯三酸三丙酯、偏苯三酸三丁酯、偏苯三酸三辛酯等偏苯三酸酯等。

[0227] 作为芳香族酯的碳数,优选为8以上,更优选为9以上,作为上限优选为16以下,更优选为14以下,进一步优选为12以下。

[0228] 本实施方式中使用的酯化合物可以被烷基、烯基、烷氧基、羟基、氰基等取代基、卤素原子取代。

[0229] 从得到更高的离子电导率的观点出发,本实施方式中使用的酯化合物优选为脂肪族酯,更优选为乙酸酯,特别优选为乙酸乙酯。

[0230] 此外,在本实施方式中,优选由络合剂1引起的络合物形成反应进行到一定程度后再混合络合剂2。

[0231] 对添加络合剂2的适当的时机进行测量的方法虽然没有特别限定,但例如在使用硫化锂作为固体电解质原料之一的情况下,通过在体系中存在的硫化锂的残留量下降到一

定值的时机添加络合剂2,从而能够发挥更高的效果。

[0232] 具体而言,通过在硫化锂的残留量相对于投入量优选为下降到35摩尔%以下、更优选为下降到30摩尔%以下、进一步优选为下降到25摩尔%以下后,添加络合剂2,从而能够进一步加速络合物形成反应。另外,体系中残留的硫化锂的量能够通过实施例中记载的方法测量。

[0233] 从高效地形成络合物的观点出发,络合剂2的添加量为,相对于从原料含有物生成的Li_3PS_4的合计摩尔数,络合剂2的使用量的摩尔数优选为0.1以上5.0以下,更优选为0.2以上4.0以下,进一步优选为0.5以上3.5以下。

[0234] 此外,从与其同样的观点出发,相对于上述固体原料所包含的Li原子的合计摩尔量,络合剂2的使用量的摩尔数优选为0.01以上5.0以下,更优选为0.05以上3.0以下,进一步优选为0.1以上2.0以下。

[0235] (溶剂)

[0236] 在本实施方式中,在混合固体电解质原料及络合剂时,能够进一步添加溶剂。

[0237] 在作为液体的络合剂中形成作为固体的络合物时,若络合物容易溶解于络合剂,则有时会产生成分的分离。因此,通过使用不溶解络合物的溶剂,从而能够抑制电解质前体中的成分的洗脱。此外,通过使用溶剂混合原料及络合剂,能够促进络合物形成,使各主成分更为遍布地存在,可得到卤素原子更分散地固定的电解质前体,其结果为,容易发挥可得到高离子电导率的效果。

[0238] 本实施方式的结晶性硫化物固体电解质的制造方法为所谓的不均匀法,优选络合物相对于作为液体的络合剂不完全溶解而析出。通过添加溶剂,能够调整络合物的溶解性。特别是卤素原子容易从络合物中洗脱,因此通过添加溶剂而抑制卤素原子的洗脱,可得到所期望的络合物。其结果为,经由分散有卤素原子等成分的电解质前体,能够得到具有高离子电导率的结晶性硫化物固体电解质。

[0239] 作为具有这样的性状的溶剂,可优选地例举溶解度参数为10以下的溶剂。在本说明书中,溶解度参数记载在各种文献中,例如《化学便览》(2004年发行,第5修订版,丸善株式会社)等中,是由以下的数学式(1)计算出的值$\delta((cal/cm^3)^{1/2})$,也被称为希尔德布兰德参数、SP值。

[0240] [数1]

[0241] $$\delta=\sqrt{(\Delta H-RT)/V} \qquad (1)$$

[0242] (数学式(1)中,ΔH为摩尔蒸发热,R为气体常数,T为温度,V为摩尔体积。)

[0243] 通过使用溶解度参数为10以下的溶剂,能够设为与上述络合剂相比,相对来说卤素原子、卤化锂等包含卤素原子的原料、以及络合物所包含的构成共晶的包含卤素原子的成分(例如,卤化锂与络合剂键合而得的集合体)等难以溶解的状态,容易使卤素原子固定于络合物中。因此,在得到的电解质前体、进而结晶性硫化物固体电解质中,卤素原子以良好的分散状态存在,容易得到具有高离子电导率的结晶性硫化物固体电解质。即,本实施方式中使用的溶剂优选具有不溶解络合物的性质。从与其同样的观点出发,溶剂的溶解度参数优选为9.5以下,更优选为9.0以下,进一步优选为8.5以下。

[0244] 作为在本实施方式中使用的溶剂,更具体而言,能够广泛采用在固体电解质的制造中一直以来使用的溶剂,例如可例举脂肪族烃溶剂、脂环族烃溶剂、芳香族烃溶剂等烃溶

剂;醇类溶剂、酯类溶剂、醛类溶剂、酮类溶剂、单侧的碳数为4以上的醚类溶剂、包含碳原子与杂原子的溶剂等包含碳原子的溶剂;等,这些之中,优选从溶解度参数为上述范围的溶剂中适当选择使用即可。

[0245] 更具体而言,可例举己烷(7.3)、戊烷(7.0)、2-乙基己烷、庚烷(7.4)、辛烷(7.5)、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷等脂肪族烃溶剂;环己烷(8.2)、甲基环己烷等脂环族烃溶剂;苯、甲苯(8.8)、二甲苯(8.8)、均三甲苯、乙苯(8.8)、叔丁基苯、三氟甲基苯、硝基苯、氯苯(9.5)、氯甲苯(8.8)、溴苯等芳香族烃溶剂;乙醇(12.7)、丁醇(11.4)等醇类溶剂;甲醛、乙醛(10.3)、二甲基甲酰胺(12.1)等醛类溶剂;丙酮(9.9)、甲基乙基酮等酮类溶剂;二丁醚、环戊基甲基醚(8.4)、叔丁基甲醚、苯甲醚等醚类溶剂;乙腈(11.9)、二甲基亚砜、二硫化碳等包含碳原子与杂原子的溶剂等。另外,上述例示中的括号内的数值为SP值。

[0246] 在这些溶剂之中,优选脂肪族烃溶剂、脂环族烃溶剂、芳香族烃溶剂、醚类溶剂,从更稳定地得到高离子电导率的观点出发,更优选庚烷、环己烷、甲苯、乙苯、二乙醚、二异丙醚、二丁醚、二甲氧基乙烷、环戊基甲基醚、叔丁基甲醚、苯甲醚,进一步优选二乙醚、二异丙醚、二丁醚,更进一步优选二异丙醚、二丁醚,特别优选环己烷。作为在本实施方式中使用的溶剂,优选为上述例示的有机溶剂且与上述络合剂不同的有机溶剂。在本实施方式中,这些溶剂能够单独使用或组合多种使用。

[0247] (混合)

[0248] 在本实施方式中,包括将原料含有物与络合剂1混合的第一混合、接下来与络合剂2混合的第二混合。在本实施方式中,混合原料含有物及络合剂的形态可以为固体状、液态中的任一种,但通常原料含有物所包含的固体电解质原料包含固体,而络合剂为液态,因此通常以固体原料存在于液态的络合剂中的形态进行混合。此外,在混合固体电解质原料与络合剂时,可以根据需要进一步混合溶剂。

[0249] 以下,在关于固体电解质原料及络合剂的混合的说明中,在没有特别说明的情况下,络合剂中也包含根据需要而添加的溶剂。

[0250] 第一混合及第二混合中的原料含有物与络合剂1、络合剂2的混合方法没有特别限制,只要在能够将原料含有物所包含的固体电解质原料与络合剂混合的装置中投入固体电解质原料及络合剂并进行混合即可。例如,若在向槽内供给络合剂并使搅拌叶片工作后,逐渐添加固体电解质原料,则可得到固体电解质原料的良好的混合状态,固体电解质原料的分散性提高,因此优选。

[0251] 但是,在使用卤素单体作为固体电解质原料的情况下,有时固体电解质原料不是固体,具体而言,在常温常压下,氟及氯成为气体,溴成为液体。在这样的情况下,例如在固体电解质原料为液体的情况下,与其他固体的固体电解质原料分开地与络合剂一起供给至槽内即可,此外,在固体电解质原料为气体的情况下,以吹入到在络合剂中添加了固体原料而得的物质的方式供给即可。

[0252] 在本实施方式的制造方法中,其特征在于包括将原料含有物与络合剂混合,通过不使用球磨机、珠磨机等介质式粉碎机等通常被称为粉碎机的以粉碎固体的固体电解质原料为目的而使用的设备的方法也能够制造。即,仅通过第一混合及第二混合对原料含有物与络合剂进行混合,就可将原料含有物所包含的固体电解质原料与络合剂混合,从而能够形成包含Li_3PS_4、还包含卤素原子的络合物、包含Li_3PS_4的络合物等络合物。另外,为了缩短

用于得到络合物的混合时间或进行微粉化,可以通过粉碎机粉碎原料含有物与络合剂的混合物,但从提高生产性的观点出发,优选至少在第一混合中不使用粉碎机,即优选在第一混合中不进行粉碎混合。

[0253] 作为将原料含有物与络合剂混合的装置,只要是一般的混合机就能够没有特别限制地使用,例如可例举在槽内具备搅拌叶片的机械搅拌式混合机。机械搅拌式混合机可例举高速搅拌型混合机、双臂型混合机等,从提高原料含有物与络合剂的混合物中的原料的均匀性、得到更高的离子电导率的观点出发,优选使用高速搅拌型混合机。此外,作为高速搅拌型混合机,可例举垂直轴旋转型混合机、水平轴旋转型混合机等,也可以使用任一种类型的混合机。

[0254] 作为在机械搅拌式混合机中使用的搅拌叶片的形状,可例举锚型、刀片型、臂型、带型、多级刀片型、二联臂型、铲斗型、双轴叶片型、平板叶片型、C型叶片型等,从提高原料中的原料的均匀性、得到更高的离子电导率的观点出发,优选使用铲斗型、平板叶片型、C型叶片型。此外,在机械搅拌式混合机中,优选设置将搅拌对象排出到混合机外部后再次返回混合机内部的循环管线。由此,卤化锂等比重较重的原料不会沉淀、滞留地被搅拌,能够进行更均匀的混合。

[0255] 循环管线的设置部位虽然没有特别限定,但优选设置于从混合机的底部排出并返回到混合机的上部这样的部位。由此,容易使容易沉淀的原料随着循环的对流而被均匀地搅拌。进而,优选返回口位于搅拌对象的液面下。由此,能够抑制液体飞溅而使得搅拌对象附着于混合机内部的壁面。

[0256] 作为将原料含有物与络合剂混合时的温度条件,没有特别限制,例如为-30～100℃,优选为-10～50℃,更优选为室温(23℃)左右(例如室温±5℃左右)。此外,混合时间根据所使用的搅拌机的种类等而可能改变,因此不能一概而论,但通常为0.1～150小时左右,从更均匀地混合而得到更高的离子电导率的观点出发,优选为1～120小时,更优选为4～100小时,进一步优选为8～80小时。

[0257] (络合物)

[0258] 通过将原料含有物与络合剂混合,利用原料含有物所包含的锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子与络合剂的作用,可得到例如包含卤素原子的络合物、以及包含Li_3PS_4的络合物等这些原子经由络合剂及/或不经由络合剂而直接相互键合的络合物。即,在本实施方式的制造方法中,将原料含有物与络合剂混合而得到的络合物包含由络合剂、锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子构成的络合物。本实施方式中得到的络合物不完全溶解于作为液体的络合剂,而是通常为固体,因此经过第一混合及第二混合而得到的流体成为络合物及根据需要而添加的溶剂中悬浮有络合物的悬浮液。因此,可以说本实施方式的制造方法相当于所谓的液相法中的不均匀系。

[0259] 推定共晶由络合剂、锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子构成,典型的是形成锂原子与其他原子经由络合剂及/或不经由络合剂而直接键合而成的络合物结构。

[0260] 此处,络合剂构成共晶例如能够通过气相色谱分析来确认。具体而言,使络合物的粉末溶解于甲醇,通过对所得到的甲醇溶液进行气相色谱分析,从而能够对共晶所包含的络合剂进行定量。

[0261] 络合物中的络合剂的含量根据络合剂的分子量而不同,通常为10质量%以上70质

量%以下左右,优选为15质量%以上65质量%以下。

[0262] 在本实施方式的制造方法中,从提高离子电导率的观点出发,优选形成包含卤素原子的共晶。通过使用络合剂1,Li_3PS_4以及卤化锂等包含锂原子及卤素原子的固体电解质原料经由络合剂1键合(配位),从而容易得到卤素原子更分散地固定的共晶,离子电导率得以提高。

[0263] 即使进行经过上述第二混合而得到的流体的固液分离,在络合物中也包含有规定量的卤素原子,由此能够确认到络合物中的卤素原子构成了共晶。这是因为,与构成共晶的卤素原子相比,未构成共晶的卤素原子容易洗脱并被排出到固液分离的液体中。此外,也能够通过基于络合物或固体电解质的ICP分析(电感耦合等离子体发光分光分析)的组成分析,该络合物或固体电解质中的卤素原子的比例与由原料供给的卤素原子的比例相比并未显著降低来进行确认。

[0264] 留在络合物的卤素原子的量相对于投料组成优选为30质量%以上,更优选为35质量%以上,进一步优选为40质量%以上。留在络合物的卤素原子的量的上限为100质量%。

[0265] (Li_2S余量)

[0266] 在本实施方式中,上述第一混合结束的时刻的Li_2S的余量优选为1.0%以上,更优选为3.0%以上,进一步优选为5.0%以上,作为上限优选为35.0%以下,更优选为30.0%以下,进一步优选为25.0%以下。通过将Li_2S余量设在上述范围内,从而容易更高效地得到具有高离子电导率的结晶性硫化物固体电解质。

[0267] 在本说明书中,“Li_2S余量”是指通过实施例中记载的方法求出的、在使用Li_2S作为原料时的反应场中未反应的Li_2S的量,是在掌握反应的进行程度方面成为指标的数值。

[0268] 此外,第二混合结束的时刻的Li_2S余量越少越优选,具体而言,优选为20.0%以下,更优选为15.0%以下,进一步优选为10.0%以下,更进一步优选为5.0%以下,特别优选为2.5%以下。

[0269] 根据本实施方式的制造方法,通过依次使用两种不同的络合剂1及2,能够如上述那样将Li_2S余量抑制为极少量,因此能够高效地得到具有高离子电导率的结晶性硫化物固体电解质。

[0270] (瞬间干燥工序)

[0271] 本实施方式的结晶性硫化物固体电解质的制造方法具有在第二混合后与介质接触而进行干燥的瞬间干燥工序。通过本工序,从经过上述第二混合而得到的包含络合物以及络合剂的流体中去除络合剂,可得到电解质前体的粉末,进而可得到硫化物固体电解质的粉末,该络合物是包含Li_3PS_4、还包含卤素原子的络合物及包含Li_3PS_4的络合物等络合物。

[0272] 此外,通过使该流体与介质接触而进行干燥,能够瞬间从该流体去除络合剂,因此能够抑制容易洗脱至络合剂的成分从包含Li_3PS_4、还包含卤素原子的络合物及包含Li_3PS_4的络合物等络合物等中洗脱,其结果为,可得到具有高离子电导率的结晶性硫化物固体电解质。

[0273] 在本说明书中,“瞬间干燥工序”是指能够瞬间进行干燥的工序,根据采用的方法能够改变而无法一概而论,但“瞬间”是指作为从经过上述第一混合及第二混合而得到的流体(通常为浆料)到成为电解质前体等粉末的状态为止的时间(即,该流体被加热的时间),

为1分钟以下,优选为45秒以下,更优选为30秒以下,进一步优选为15秒以下。

[0274] 作为与介质接触而进行干燥的瞬间干燥,只要能够通过与介质接触而使上述流体干燥、即能够从上述流体中去除络合剂,则其方法没有特别限制,例如可优选地例举使用介质粒子作为介质的流动干燥、利用喷雾干燥机的干燥、气流干燥等方法。在本实施方式的制造方法中,优选为通过从这些使用介质粒子作为介质的流动干燥、利用喷雾干燥机的干燥、气流干燥中选择的至少一种干燥来进行。在此,喷雾干燥机如后所述使用气体作为介质,因此成为与介质接触而进行干燥的方法。气流干燥也同样。

[0275] 在使用了介质的流动干燥中,使成为干燥对象物的经过上述第二混合而得到的流体(浆料)流动,从而该流体的传热面积增加,迅速且均匀地促进热的传导,因此能够瞬间进行干燥。因此,能够极力抑制卤素原子等容易洗脱至络合剂的成分发生洗脱,能够抑制离子电导率的降低等品质的劣化。

[0276] 此外,由于使用介质使上述流体流动,因此几乎不受流体的粘度影响而能够均匀地干燥,因此能够应对具有广泛粘度的流体。

[0277] (流动干燥)

[0278] 关于使用介质粒子作为介质的流动干燥,在使介质粒子在干燥机内流动的同时进行流动干燥的情况下,在该干燥机内介质已经被加热而成为具有热量的状态。成为干燥对象物的流体随着介质粒子的流动接触分解催化剂而流动,从而传热面积增加,除此之外,还进行基于介质的热量的加热,因此能够进一步缩短去除络合剂并干燥的时间。

[0279] 通过进行这样的干燥,作为上述瞬间干燥的优点,能够抑制由卤素原子等容易洗脱至络合剂中的成分的洗脱而引起的离子电导率的降低,并且还能够抑制由以往采用的干燥、例如真空干燥等间歇式的干燥引起的均匀性低的干燥状态所导致的凝聚,从而抑制品质的劣化。进而,使用介质的流动干燥能够采用流通式,因此也可得到优异的生产性。

[0280] 作为能够进行使用介质的流动干燥的干燥机(也称为“介质流动干燥机”),只要是能够利用作为介质的介质粒子使作为干燥对象物的流体流动的同时进行干燥的干燥机即可,能够没有特别限制地使用,也能够使用具有作为介质的介质粒子被装入干燥机内、使该介质粒子流动的同时进行干燥的形式的、作为流动层干燥装置而市售的干燥机。

[0281] 使用图1对本实施方式中能够使用的能够进行使用介质的流动干燥的干燥装置的优选的一个方式进行说明。图1所示的干燥装置具备介质流动干燥机和袋式过滤器,介质流动干燥机将介质粒子作为介质并使该介质流动而能够进行流动干燥,袋式过滤器用于回收从该干燥机排出的、流体所包含的固体(粉末)、从包含卤素原子的络合物及包含Li_3PS_4的络合物等络合物中去除了络合剂后的电解质前体等粉末。

[0282] 图1所示的介质流动干燥机是使用介质粒子作为介质的形式,是通过气体使处于干燥机内的介质粒子流动,向介质粒子的流动层中供给流体,从该流体中去除络合剂而进行干燥的设备。若向介质粒子的流动层中供给流体,则该流体流动,传热面积增加,由此能够进行更短时间的干燥。

[0283] 在干燥机内具有分隔板,该分隔板具有用于供给气体的优选为多个的通气口。通过具有分隔板,作为介质的介质粒子不会滞留在底部,利用通过该通气口供给到干燥机内的气体,在干燥机内对流而形成流动层。

[0284] 在介质流动干燥机的上方具备排出口,该排出口排出包含从下方供给的气体和通

过上述第二混合而得到的流体所包含的粉末即电解质前体等粉末的流体,从该排出口排出的该流体被供给到袋式过滤器。袋式过滤器以多级的方式具备过滤器,用该过滤器捕集该流体中的粉末,作为电解质前体等回收,该流体中的气体从袋式过滤器的上方的排出口被排气。

[0285] 在介质流动干燥机中,使用介质粒子作为介质,如图1所示,该介质粒子通过气体保持流动状态的形式是有效的。作为气体,从抑制由氧化引起的电解质前体等的劣化的观点出发,优选使用氮、氩等惰性气体,若考虑成本,则更优选采用氮。

[0286] 作为介质粒子,若考虑干燥效率、流动性等,则优选使用陶瓷球。作为介质粒子的粒径,根据流动干燥机的大小等而改变,因此不能一概地进行规定,但通常使用0.5mm以上5.0mm以下左右的粒子即可,若考虑干燥效率、流动性等,则优选为1.0mm以上3.0mm以下。此外,若介质粒子的粒径在上述范围内,则能够抑制伴随着包含用于流动干燥的气体和干燥后的流体所包含的电解质前体等的流体而向干燥机外排气,因此能够减少袋式过滤器中的捕集量。

[0287] 在为了使介质流动而使用气体的情况下,优选气体被加热。在图1所示的形式的介质流动干燥机的情况下,气体也成为用于使流体干燥的热源,因此使用被加热的气体。

[0288] 此外,优选介质粒子也被加热。在图1所示的形式的介质流动干燥机的情况下,介质粒子成为被加热后的气体加热的状态,对成为干燥对象物的流体利用气体进行加热、利用被气体加热的介质粒子进行加热,能够在极短时间内使其干燥。

[0289] 作为本干燥中的干燥温度,能够在与流体所包含的络合剂、或根据需要使用的络合剂以外的溶剂的种类对应的温度下进行。例如,能够在络合剂、或根据需要使用的络合剂以外的溶剂的沸点以上的温度下进行。这样,干燥温度根据所使用的络合剂的沸点等而改变,因此不能一概地进行规定,但通常在50~150℃左右进行即可,优选为55~130℃,更优选为60~100℃,更进一步优选为65~80℃。

[0290] 例如,在使用图1所示的形式的介质流动干燥机的情况下,作为气体的供给温度,通常设为60~200℃左右即可,从在更短时间内使其干燥的观点出发,优选设为70~180℃、更优选设为80~160℃、进一步优选设为90~150℃,并且作为该气体的供给量,以供给温度为基准,通常设为0.5~10.0m/s左右即可,从维持介质粒子的良好流动性的观点出发,优选设为1.0~8.0m/s、更优选设为1.5~5.0m/s、进一步优选设为2.0~3.5m/s。另外,气体的供给量是相对于作为介质的介质粒子的流动层的与该气体的流通方向垂直的方向的截面的面积(也可以说是干燥机内的收纳该介质粒子的容器的、与该气体的流通方向垂直的方向的截面的面积)的线速度。

[0291] 流动干燥机的排出口的流体、即包含作为热介质供给的气体及成为干燥对象物的流体所包含的电解质前体等粉体的流体的温度通常设为50~120℃左右,从同样的观点出发,优选为55~100℃,更优选为60~90℃,进一步优选为65~80℃。若在上述范围内,则容易将流动干燥机内的干燥温度设为上述优选的干燥温度的范围。流体的温度能够通过气体的供给量及温度、以及成为干燥对象物的流体的供给量等进行调整,容易根据流体的供给量进行调整。

[0292] 在本实施方式的制造方法中,从有效地捕集通过干燥得到的粉末、即电解质前体等的观点出发,如图1所示,优选使用袋式过滤器。

[0293] 作为袋式过滤器所使用的过滤器,能够没有特别限制地使用,可例举由聚丙烯、尼龙、丙烯酸、聚酯、木棉、羊毛、耐热尼龙、聚酰胺-聚酰亚胺、PPS(聚苯硫醚)、玻璃纤维、PTFE(聚四氟乙烯)等原材料构成的过滤器,此外,也能够使用静电过滤器那样的带功能过滤器。其中,优选由耐热尼龙、聚酰胺-聚酰亚胺、PPS(聚苯硫醚)、玻璃纤维、PTFE(聚四氟乙烯)构成的过滤器,更优选由耐热尼龙、PPS(聚苯硫醚)、PTFE(聚四氟乙烯)构成的过滤器,特别优选由PTFE(聚四氟乙烯)构成的过滤器。

[0294] 此外,袋式过滤器也可以具有除尘单元,例如可优选地例举脉动逆压方式、脉冲喷射方式的单元,其中优选脉冲喷射方式的单元。

[0295] 为了对从袋式过滤器的排气口排气的气体强制地进行排气,也可以在来自该排气口的管线上设置诱导通风机。通过利用诱导通风机等对气体进行排气,袋式过滤器中的过滤顺畅地进行,可得到流动干燥机内的介质粒子的稳定的流动层,因此能够在更短时间内使浆料干燥。

[0296] (喷雾干燥机)

[0297] 作为能够在瞬间干燥工序中使用的喷雾干燥机,可例举使经过上述第二混合而得到的流体与加热后的气体(也可以是未加热的气体)一起从喷雾喷嘴喷射,根据需要与另行加热的气体(也可以是未加热的气体)接触而使其干燥的方式。将具有作为喷雾干燥机的优选方式的装置示出在图2。

[0298] 图2所示的喷雾干燥机使用气体从喷雾喷嘴喷射浆料,与从其他管线供给的加热后的气体接触而使其干燥。

[0299] 喷雾干燥机可以具备多个投入管线,此外,作为投入管线的形式,没有特别限制,可以是能够从一个喷嘴喷射多个流体的形式,例如可优选地例举具备被称为4流体喷嘴的喷嘴的形式,其中,具备2个喷出浆料的喷嘴、具备2个喷出气体的喷嘴。

[0300] 关于使用喷雾干燥机的情况下的使用条件,根据成为干燥对象物的流体所包含的络合剂的种类适当决定即可,即根据该络合剂及根据需要使用的溶剂的沸点等而改变,因此不能一概地进行规定,但作为气体向喷雾干燥机的供给温度,通常优选设为60~200℃左右,从在更短时间内使其干燥的观点出发,优选为80~190℃,更优选为90~175℃,进一步优选为100~160℃。

[0301] 此外,从与其同样的观点出发,作为该气体的供给量,以供给温度及喷雾干燥机的截面为基准,通常为0.001~1.0m/s左右即可,优选为0.005~0.5m/s,更优选为0.01~0.1m/s,进一步优选为0.015~0.05m/s。另外,如上所述,气体的供给量能够根据供给温度及喷雾干燥机的截面而大幅改变,因此供给量的数值范围可以以供给温度100℃、喷雾干燥机的截面的直径1000mm为基准,根据供给温度及喷雾干燥机的直径来决定。

[0302] 关于使用喷雾干燥机的情况下的使用条件,进而,作为向喷嘴供给的气体的供给量,只要能够从该喷嘴将流体以喷雾状喷出就没有特别限制,通常设为5~100NL/分钟左右即可,从在更短时间内进行干燥的观点出发,优选为10~80NL/分钟,更优选为20~70NL/分钟,进一步优选为30~60NL/分钟,更进一步优选为35~45NL/分钟。

[0303] 此外,经过第二混合而得到的流体向喷嘴的供给量能够根据喷雾干燥机的规模改变,因此不能一概地进行设定,根据该规模适当决定即可,通常设为1~50g/分钟左右即可,从在更短时间内进行干燥的观点出发,优选为3~40g/分钟,更优选为5~30g/分钟,进一步

优选为10～20g/分钟。

[0304] 通过了喷雾干燥机的、包含作为热介质等供给的气体及成为干燥对象物的流体所包含的电解质前体等粉体的流体与上述流动干燥同样地供给到袋式过滤器，并回收电解质前体等粉末即可。作为袋式过滤器，只要采用作为能够在上述流动干燥中使用的袋式过滤器而说明的袋式过滤器即可。

[0305] (气流干燥)

[0306] 在瞬间干燥工序中，也能够采用气流干燥。气流干燥使用作为气流干燥装置市售的装置即可，例如可例举将加热后的气体向干燥管(也可以是圆筒形状的槽)供给，并向该干燥管供给成为干燥对象物的上述流体的方式的装置。具备圆筒形状的槽的气流干燥装置是在上述的流动干燥中不具备流动层(不进行基于介质粒子的流动)的方式，因此也能够使用图1所示那样的流动干燥装置来进行。

[0307] 关于采用气流干燥的情况下的使用条件，干燥温度、为了干燥而供给的气流(气体)的条件只要根据成为干燥对象物的流体所包含的络合剂的种类适当决定即可，即根据该络合剂及根据需要使用的溶剂的沸点等而改变，因此不能一概地进行规定，但从上述流动干燥中的干燥温度、气体的供给温度、供给量的条件来决定即可。

[0308] 此外，将进行了气流干燥后的、包含作为热介质等供给的气体及成为干燥对象物的流体所包含的电解质前体等粉体的流体与上述流动干燥同样地供给到袋式过滤器，并回收电解质前体等粉末即可。作为袋式过滤器，只要采用作为能够在上述流动干燥中使用的袋式过滤器而说明的袋式过滤器即可。

[0309] 此外，除了上述的瞬间干燥以外，还可以通过使用玻璃过滤器等的过滤、利用倾析的固液分离、或者使用离心分离机的固液分离来进行干燥。例如，通过预先利用固液分离等去除络合剂的一部分后，进行基于上述的瞬间干燥的干燥，能够削减消耗能量。

[0310] 作为固液分离，具体而言，将经过上述第二混合而得到的流体(浆料)转移到容器中，在固体沉淀后，去除成为上清液的络合剂及根据需要添加的溶剂的倾析或者使用例如孔尺寸为10～200μm左右、优选为20～150μm的玻璃过滤器的过滤较为容易。

[0311] (加热)

[0312] 本实施方式的结晶性硫化物固体电解质的制造方法也可以进一步包括加热。通过上述瞬间干燥工序而得到的粉末如上所述包含结晶性硫化物固体电解质，但除此以外，还能够包含电解质前体、非晶性硫化物固体电解质等。

[0313] 因此，通过包括加热，能够使电解质前体、非晶性硫化物固体电解质等结晶性硫化物类固体电解质以外所包含的物质结晶化，提高结晶性硫化物固体电解质的纯度。此外，也能够将通过上述瞬间干燥工序得到的粉末所包含的结晶性硫化物固体电解质的结晶度提高。作为以上的结果，可得到结晶性硫化物固体电解质的纯度高、品质优异的结晶性硫化物固体电解质。

[0314] 在本实施方式的制造方法中，结晶性硫化物固体电解质是通过上述瞬间干燥工序，从经过上述第二混合而得到的包含络合物和络合剂的流体中去除络合剂而得到电解质前体等，进而根据需要进行加热使其结晶化从而得到的，所述络合物是包含Li_3PS_4、还包含卤素原子的络合物及包含Li_3PS_4的络合物等络合物。结晶性硫化物固体电解质中的络合剂越少越优选，但也可以以不损害其性能的程度包含络合剂。结晶性硫化物固体电解质中的

络合剂的含量通常为10质量%以下即可,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%以下。

[0315] 以往,为了得到离子电导率高的具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质,需要在通过机械研磨等机械粉碎处理、其他熔融淬火处理等制作非晶性固体电解质后将该非晶性固体电解质加热而得到。但是,在本实施方式的制造方法中,通过不进行机械粉碎处理、其他熔融淬火处理等的方法,也可得到具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的结晶性固体电解质,在这一点上,可以说与以往的基于机械研磨处理等的制造方法相比具有优势。

[0316] 在本实施方式的结晶性硫化物固体电解质的制造方法中,通过上述瞬间干燥工序而得到的流体中能够包含电解质前体、非晶性硫化物固体电解质及结晶性硫化物固体电解质等固体(粉末)。关于加热中的加热温度,无论该流体所包含的固体(粉末)是哪一种,均优选设为以下的温度范围。

[0317] 加热温度只要以想要得到的结晶性硫化物固体电解质的结晶化温度(例如为,对上述流体所包含的电解质前体使用差示热分析装置(DTA装置),在10℃/分钟的升温条件下进行差示热分析(DTA),在最低温侧观测到的放热峰的峰顶的温度)为起点,优选设为5℃以上、更优选设为10℃以上、进一步优选设为20℃以上的范围即可,作为上限,没有特别限制,设为40℃以下左右即可。通过设为这样的温度范围,可更高效且可靠地得到结晶性固体电解质。

[0318] 在本实施方式的制造方法中,作为用于得到结晶性硫化物固体电解质的加热温度,由于根据想要得到的结晶性固体电解质的结构而决定,如上所述根据结晶化温度而改变,因此不能一概地进行规定,但例如在得到上述的本实施方式的结晶性固体电解质的情况下,本实施方式的结晶性硫化物固体电解质具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构作为基本结构,因此能够考虑硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的结晶化温度来设定。该情况下的加热温度通常优选为130℃以上,更优选为135℃以上,进一步优选为140℃以上,作为上限没有特别限制,但优选为300℃以下,更优选为280℃以下,进一步优选为250℃以下。

[0319] 此外,也可以在通过加热电解质前体等得到非晶性硫化物固体电解质后,对得到的非晶性硫化物固体电解质进行加热,从而得到结晶性硫化物固体电解质。可得到品质更优异的结晶性硫化物固体电解质。

[0320] 得到非晶性固体电解质的情况下的加热温度以上述想要得到的结晶性硫化物固体电解质的结晶化温度为起点,优选设为5℃以下、更优选设为10℃以下、进一步优选设为20℃以下的范围即可,作为下限没有特别限制,但设为在最低温侧观测到的放热峰的峰顶的温度-40℃以上左右即可。通过设为这样的温度范围,可更高效且可靠地得到非晶性固体电解质。

[0321] 作为用于得到非晶性固体电解质的加热温度,根据得到的结晶性固体电解质的结构而改变,因此不能一概地进行规定,但例如在得到上述本实施方式的结晶性固体电解质的情况下,通常优选为135℃以下,更优选为130℃以下,进一步优选为125℃以下,作为下限没有特别限制,但优选为50℃以上,更优选为70℃以上,进一步优选为80℃以上,更进一步优选为100℃以上,特别优选为110℃以上。

[0322] 加热时间只要是可得到期望的结晶性硫化物固体电解质、或非晶性硫化物固体电解质的时间,则没有特别限制,但例如优选为1分钟以上,更优选为10分钟以上,进一步优选为30分钟以上,更进一步优选为1小时以上。此外,加热时间的上限并没有特别限制,但优选为24小时以下,更优选为10小时以下,进一步优选为5小时以下,更进一步优选为3小时以下。

[0323] 此外,加热优选在惰性气体气氛(例如,氮气气氛、氩气气氛)或在减压气氛(特别是在真空中)下进行。这是因为能够防止结晶性固体电解质的劣化(例如氧化)。加热的方法并没有特别限制,但例如能够例举使用加热板、真空加热装置、氩气气氛炉、烧制炉的方法等。此外,在工业上,也能够使用具有加热单元与进给机构的卧式干燥机、卧式振动流动干燥机等,根据加热的处理量选择即可。

[0324] (非晶性硫化物固体电解质)

[0325] 在本实施方式的制造方法中,作为可作为中间体而得到的非晶性硫化物固体电解质,包含锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子,作为代表性的非晶性硫化物固体电解质,例如可优选地例举:Li_2S-P_2S_5-LiI、Li_2S-P_2S_5-LiBr、Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr等由硫化锂、硫化磷和卤化锂构成的固体电解质;进一步包含氧原子、硅原子等其他原子的例如Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI、Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI等固体电解质。从得到更高的离子电导率的观点出发,可优选地例举Li_2S-P_2S_5-LiI、Li_2S-P_2S_5-LiBr、Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr等由硫化锂、硫化磷和卤化锂构成的固体电解质。

[0326] 构成非晶性固体电解质的原子的种类例如能够通过ICP发光分光分析装置来确认。

[0327] (结晶性硫化物固体电解质)

[0328] 作为通过本实施方式的制造方法得到的结晶性硫化物固体电解质,可例举上述的本实施方式的具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构作为基本结构的结晶性硫化物固体电解质。即,本实施方式的结晶性硫化物固体电解质可通过本实施方式的制造方法适宜地得到。

[0329] 此外,通过本实施方式的制造方法得到的结晶性固体电解质可以是将非晶质固体电解质加热至结晶化温度以上而得到的所谓的玻璃陶瓷,作为其晶体结构,可例举Li_3PS_4晶体结构、$Li_4P_2S_6$晶体结构、Li_7PS_6晶体结构、$Li_7P_3S_{11}$晶体结构、在$2\theta=20.2°$附近及23.6°附近具有峰的晶体结构(例如日本特开2013-16423号公报)等。

[0330] 作为结晶性硫化物固体电解质的形状,并没有特别限制,但例如能够例举粒子状。粒子状的结晶性固体电解质的平均粒径(D_{50})例如能够例示0.01μm~500μm、进而0.1~200μm的范围内。

[0331] 实施例

[0332] 接下来,通过实施例具体地说明本发明,但本发明不受这些例子的任何限制。

[0333] (粉末XRD衍射)

[0334] 如下所述地实施粉末X射线衍射(XRD)测量。

[0335] 将各例中的固体电解质的粉末盛满直径25mm、深度1mm的槽中并用玻璃刮平作为试样。使用气密试样盒,以不与空气接触的方式在下述的条件下对该试样进行测量。

[0336] 测量装置:D2 PHASER,Bruker(株)制

[0337] 管电压:30kV

[0338] 管电流:10mA

[0339] X射线波长:Cu-Kα射线(1.5418Å)

[0340] 光学系统:集中法

[0341] 狭缝构成:索拉狭缝4°、发散狭缝1mm、使用Kβ滤波器(Ni板)

[0342] 检测器:半导体检测器

[0343] 测量范围:2θ=10-60deg

[0344] 步宽、扫描速度:0.02deg、0.02deg/秒

[0345] 关于峰强度、半宽值,通过以下的方法计算出。

[0346] 使用最大峰±0.5°的范围。若设洛伦兹函数的比例为A(0≤A≤1)、校正了背景的峰强度为B、2θ最大峰为C、用于计算的范围(C±0.5°)的峰位置为D、半宽值参数为E、背景为F、用于计算的峰范围的各峰强度为G,则在将变量设为A、B、C、D、E、F时,按每个峰位置计算以下。

[0347] $H=G-\{B\times\{A/(1+(D-C)^2/E^2)+(1-A)\times\exp(-1\times(D-C)^2/E^2)\}+F\}$

[0348] 在计算的上述峰C±0.5°范围内对H进行合计,使用表格计算软件Excel(微软)的解算机功能,将合计值以GRG非线性方式最小化,求出峰强度。

[0349] 半宽值是作为高斯函数而计算出的。

[0350] (离子电导率的测量)

[0351] 在本实施例中,如下所述地进行离子电导率的测量。

[0352] 由实施例及比较例中得到的结晶性固体电解质成形为直径10mm(截面积S:0.785cm^2)、高度(L)0.1~0.3cm的圆形颗粒从而制成试样。将该试样的上下取作电极端子,在25℃下通过交流阻抗法进行测量(频率范围:5MHz~0.5Hz,振幅:10mV),得到科尔-科尔(Cole-Cole)图。在高频侧区域中观测到的圆弧的右端附近,将-Z”(Ω)为最小的点处的实数部Z’(Ω)作为电解质的体电阻R(Ω),按照以下公式计算离子电导率σ(S/cm)。

[0353] $R=\rho(L/S)$

[0354] $\sigma=1/\rho$

[0355] (制造例1)

[0356] 在装有搅拌子的施兰克瓶(容量:5000mL)中,在氮气气氛下导入478.5g作为固体电解质原料的硫化锂(Li_2S)。使搅拌子旋转后,添加4000mL环己烷,接下来添加188.8g碘(I_2)作为固体电解质原料,在室温下搅拌2小时。然后,添加118.9g溴(Br_2)作为固体电解质原料,在室温下搅拌12小时后,进一步在60℃下搅拌3小时。静置该浆料,使固体成分沉淀,去除2000mL上清液后,添加2000mL环己烷。实施3次该倾析,得到包含硫化锂、碘化锂及溴化锂的环己烷浆料。

[0357] (制造例2:Li_3PS_4-TMEDA络合物的制造)

[0358] 在手套箱的惰性气体气氛下,将硫化锂(Li_2S)和五硫化二磷(P_2S_5)以摩尔比成为3:1的方式,向装有搅拌子的施兰克瓶中称量共计10g,用丙酮-液氮混合液进行冷却。冷却30分钟后,在使用搅拌子进行搅拌的状态下,在流通惰性气体的条件下投入100mL四氢呋喃(THF),进一步搅拌3天。将得到的浆料过滤,将得到的固体反复进行5次利用THF的清洗,将溶剂真空干燥,从而得到Li_3PS_4-3THF络合物。将该络合物在90℃下真空干燥5小时,从而得

到非晶质的g-Li_3PS_4。在手套箱中,在惰性气体气氛下,在装有搅拌子的施兰克瓶中称量5g所述g-Li_3PS_4,在流通惰性气体的条件下,投入20mL的N,N,N,N-四甲基乙烷-1,2-二胺(四甲基乙二胺、TMEDA)并搅拌。反应3天后,将溶剂真空干燥(室温),从而得到Li_3PS_4-TMEDA络合物。

[0359] (制造例3:LiI-TMEDA络合物的制造)

[0360] 在上述制造例2中,称量5g的LiI来代替g-Li_3PS_4,将溶剂真空干燥(室温)后,以100℃进行干燥处理,除此以外,与上述制造例2同样地制作LiI-TMEDA络合物。

[0361] (实施例1)

[0362] 向通过制造例1得到的包含硫化锂、碘化锂及溴化锂的浆料中添加661.4g五硫化二磷(P_2S_5)和24L环己烷,并转移到具备旋转叶片的带有循环管线的35L反应釜。然后,添加3.1L四甲基乙二胺(络合剂1),以旋转叶片的转速80rpm、泵流量3L/分钟在室温下开始利用循环搅拌进行的混合(第一混合)。经过72小时后,添加1.8L的1,2-二甲氧基乙烷(络合剂2,以下也称为"DME")(相对于由上述原料得到的Li_3PS_4的假定量为摩尔比3的量),进一步持续48小时的循环搅拌而进行混合(第二混合),得到流体(浆料)。

[0363] 接下来,使用具有图1所示的构成的具备介质流动干燥机及袋式过滤器的流动干燥装置,将气体向流动干燥机的供给温度设为90℃,将供给量设为2.4m/s(介质(介质粒子)的流动层的截面(直径:98mm)、90℃下的供给量),以包含从介质流动干燥机的上方抽出的气体和粉末的流体的温度成为70℃的方式供给通过上述第二混合而得到的流体(浆料)。另外,作为介质的介质粒子使用粒径2mm的陶瓷粒子,陶瓷粒子的填充率相对于介质流动干燥机的容积设为30容量%。此外,作为用于使作为介质的介质粒子流动的气体,使用了氮。

[0364] 在介质流动干燥机的运转进入稳定状态后,持续48小时进行干燥,回收由袋式过滤器捕集的粉末(电解质前体)。将回收的粉末在真空下以110℃的加热温度进行2小时加热,得到非晶性硫化物固体电解质。进而,将非晶性硫化物固体电解质在真空下以180℃进行2小时加热,得到结晶性硫化物固体电解质。

[0365] 针对得到的结晶性硫化物固体电解质进行XRD测量。将其结果示出在图3。此外,在图4示出以2θ=25.0°为中心放大的图。在结晶性固体电解质的X射线衍射光谱中,主要在2θ=20.2°、23.6°处检测到结晶化峰,因此确认到具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构作为基本骨架。此外,还确认到在2θ=25.0°具有衍射峰,并且不具有2θ=17.5°、26.1°的衍射峰(即,不具有结晶性Li_3PS_4(β-Li_3PS_4))。

[0366] 测量离子电导率的结果为4.4×10^{-3}(S/cm),确认到具有高离子电导率。此外,由上述XRD测量的结果得到的2θ=23.5°及25.0°处的峰强度与其比率、及它们的衍射峰的半宽值示出在表1。

[0367] (实施例2)

[0368] 除了在实施例1中,将第一混合中使用的环己烷替换为正庚烷以外,与实施例1同样地得到结晶性硫化物固体电解质。

[0369] 针对得到的结晶性硫化物固体电解质进行XRD测量。将其结果示出在图3。此外,在图4示出以2θ=25.0°为中心放大的图。在结晶性固体电解质的X射线衍射光谱中,主要在2θ=20.2°、23.6°处检测到结晶化峰,因此确认到具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构作为基本骨架。此外,还确认到在2θ=25.0°具有衍射峰,并且不具有2θ=17.5°、26.1°

的衍射峰(即,不具有结晶性Li_3PS_4(β-Li_3PS_4))。

[0370] 测量离子电导率的结果为4.1×10^{-3}(S/cm),确认到具有高离子电导率。将结果示出在表1。此外,由上述XRD测量的结果得到的2θ=23.5°及25.0°处的峰强度与其比率、及它们的衍射峰的半宽值示出在表1。

[0371] (比较例1)

[0372] 在实施例1中,进行第一混合后,将通过第一混合得到的流体(浆料)与珠磨机(“LME4(型号)”,Ashizawa Finetech公司制,填充8.7kg直径为0.5mm的氧化锆制珠粒)连接,在泵流量:2L/min、珠磨机周速:12m/sec的条件下,利用珠磨机进行4小时的粉碎混合,得到流体(浆料)。接下来,使用具有图1所示的构成的具备介质流动干燥机及袋式过滤器的流动干燥装置,与实施例1同样地得到粉末。

[0373] 针对得到的粉末进行XRD测量。将其结果示出在图3。此外,在图4示出以2θ=25.0°为中心放大的图。在比较例1的粉末的X射线衍射光谱中,主要在2θ=20.2°、23.6°处检测到结晶化峰,因此确认到具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构作为基本骨架。但是,确认到在2θ=25.0°处不具有衍射峰,并不具有硫银锗矿型晶体结构。此外,还确认到不具有2θ=17.5°、26.1°的衍射峰(即,不具有结晶性Li_3PS_4(β-Li_3PS_4))。

[0374] 测量离子电导率的结果为4.0×10^{-3}(S/cm),确认到比实施例的结晶性硫化物固体电解质差。将结果示出在表1。此外,由上述XRD测量的结果得到的2θ=23.5°及25.0°处的峰强度与其比率、及它们的衍射峰的半宽值示出在表1。

[0375] [表1]

[0376] 表1

[0377]

		实施例		比较例
		1	2	1
第一混合	络合剂1	TMEDA	TMEDA	TMEDA
	溶剂	cyc-HEX	n-HEP	cyc-HEX
第二混合	络合剂2	DME	DME	–
有无粉碎	–	无	无	有
干燥方法	–	流动干燥	流动干燥	流动干燥
离子电导率	mS/cm	4.4	4.1	4.0
半宽值$\Delta2\theta_{23.5}$	°	0.56	0.56	0.50
半宽值$\Delta2\theta_{25.0}$	°	1.1	1.1	–
XRD峰强度$I_{23.5}$	–	4508	4528	5708
XRD峰强度$I_{25.0}$	–	228	257	–
峰强度比率$I_{25.0}/I_{23.5}$	–	0.0506	0.0568	–

[0378] *表中的缩写如下。

[0379] TMEDA:四甲基乙二胺

[0380] cyc-HEX:环己烷

[0381] n-HEP:庚烷

[0382] DME:二甲氧基乙烷

[0383] 工业实用性

[0384] 本实施方式的结晶性硫化物固体电解质的离子电导率高。因此,可适宜地用于电

池,特别是在个人计算机、摄像机及移动电话等信息相关设备或通讯设备等中使用的电池。

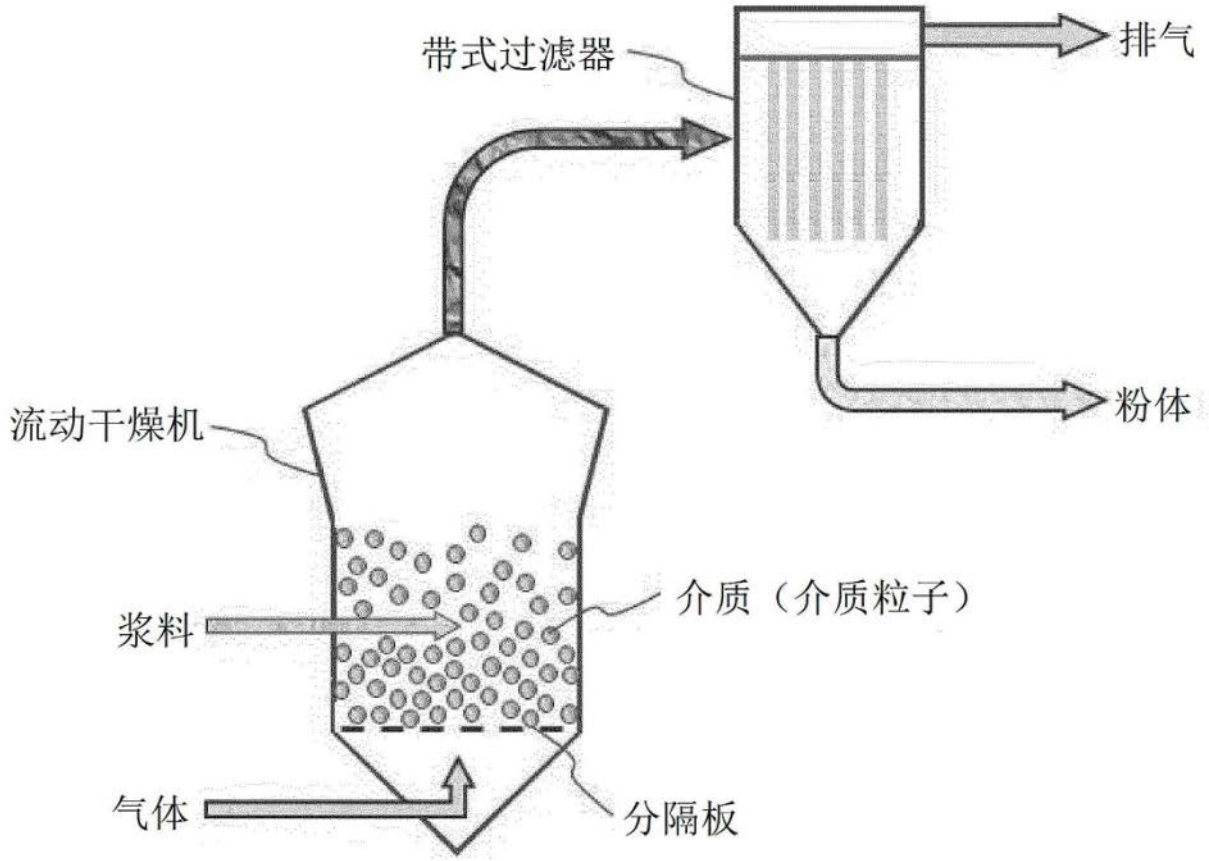

带式过滤器
排气
流动干燥机
粉体
介质（介质粒子）
浆料
气体
分隔板

图1

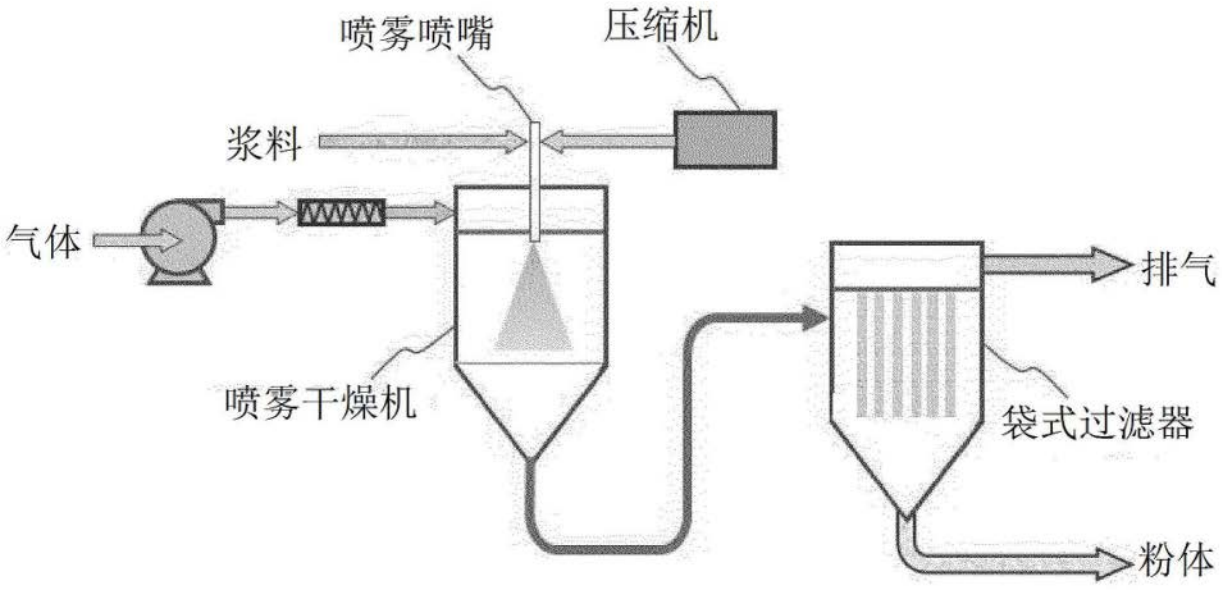

喷雾喷嘴
压缩机
浆料
气体
排气
喷雾干燥机
袋式过滤器
粉体

图2

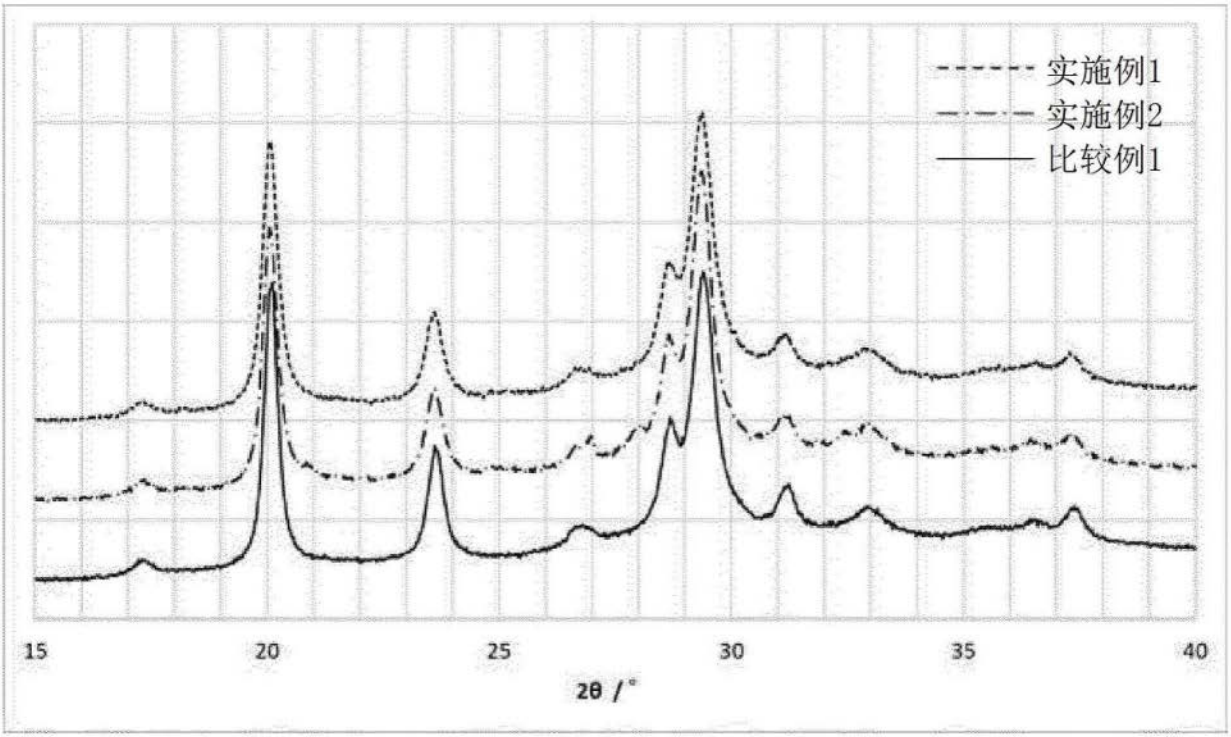

实施例1
实施例2
比较例1
15
20
25
30
35
40
2θ /°

图3

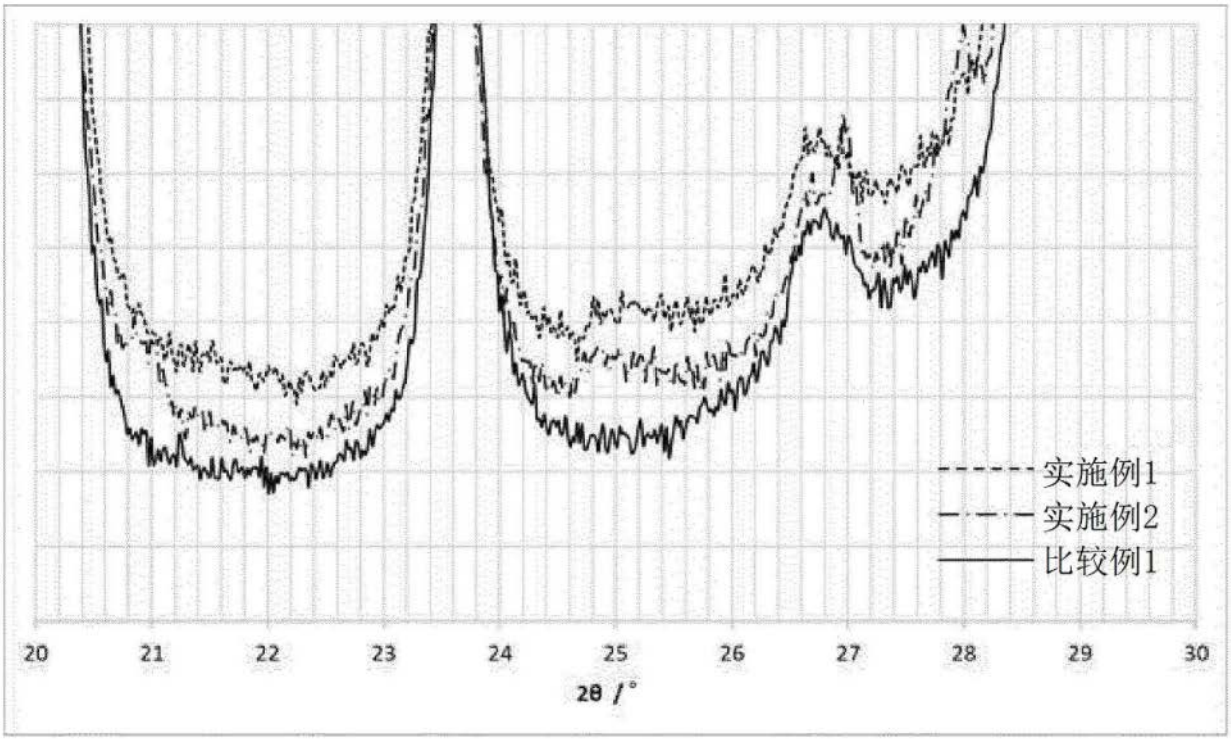

实施例1
实施例2
比较例1
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
2θ /°

图4