



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0134910  
(43) 공개일자 2024년09월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/0562 (2010.01) C01B 25/14 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 10/0562 (2013.01)  
C01B 25/14 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7024662
- (22) 출원일자(국제) 2023년01월20일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년07월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/001784
- (87) 국제공개번호 WO 2023/145657  
국제공개일자 2023년08월03일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2022-009604 2022년01월25일 일본(JP)

- (71) 출원인  
에이지씨 가부시킴가이사  
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1코
- (72) 발명자  
후지이 나오키  
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1코 에이지씨 가부시킴가이사 내
- (74) 대리인  
한상욱, 최희준, 이석재

전체 청구항 수 : 총 6 항

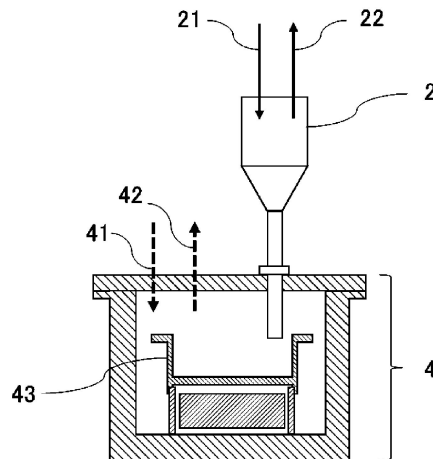
(54) 발명의 명칭 황화물계 고체 전해질의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 도입부와 가열부를 구비하는 제조 장치를 사용한 황화물계 고체 전해질의 제조 방법이며, 상기 제조 장치의 상기 도입부에 원료를 도입하는 것과, 상기 원료를, 상기 도입부보다도 고온인 상기 가열부로 이송하여 가열 용융하는 것을 포함하고, 상기 도입부의 노점은 -65℃ 내지 -25℃인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1

100



(52) CPC특허분류

*H01M 2300/0068* (2013.01)

*Y02E 60/10* (2020.08)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

도입부와 가열부를 구비하는 제조 장치를 사용한 황화물계 고체 전해질의 제조 방법이며,  
 상기 제조 장치의 상기 도입부에 원료를 도입하는 것과,  
 상기 원료를, 상기 도입부보다도 고온인 상기 가열부로 이송하여 가열 용융하는 것을 포함하고,  
 상기 도입부의 노점은  $-65^{\circ}\text{C}$  내지  $-25^{\circ}\text{C}$ 인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 가열부의 온도가  $400^{\circ}\text{C}$  이상이고, 상기 도입부의 온도가  $300^{\circ}\text{C}$  이하인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 가열부의 온도와, 상기 도입부의 온도의 차가  $200^{\circ}\text{C}$  이상인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 가열 용융 시에, 소정의 원소를 보충하는 것을 포함하는, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

#### 청구항 5

Li, P, S 및 Ha를 포함하는 황화물계 고체 전해질 블록이며,  
 상기 Ha은 F, Cl, Br 및 I으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이고,  
 상기 황화물계 고체 전해질 블록에 있어서, P-S 결합 및 P-O 결합의 합계에 대한 P-O 결합의 비율이 5% 미만이고,  
 두께가 10mm 이하인, 황화물계 고체 전해질 블록.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 황화물계 고체 전해질 블록을 평균 입자경  $10\mu\text{m}$ 의 분말상으로 하고, 380MPa의 압력으로 압분체로 했을 때,  $25^{\circ}\text{C}$ 에서 측정되는 리튬 이온 전도율이  $2.0\text{mS/cm}$  이상인, 황화물계 고체 전해질 블록.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 황화물계 고체 전해질의 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 리튬 이온 이차 전지는, 휴대 전화나 노트북 퍼스널 컴퓨터 등의 휴대형 전자 기기에 널리 사용되고 있다.

[0003] 종래, 리튬 이온 이차 전지에 있어서는 액체의 전해질이 사용되어 왔지만, 누액이나 발화 등이 염려되어, 안전 설계를 위해 케이스를 대형화할 필요가 있었다. 또한, 전지 수명의 짧음, 동작 온도 범위의 좁음에 대해서도 개선이 요망되고 있었다.

[0004] 이에 반해, 안전성의 향상이나 고속 충전, 케이스의 소형화 등을 기대할 수 있는 점에서, 고체 전해질을 리튬

이온 이차 전지의 전해질로서 사용하는 전고체형 리튬 이온 이차 전지가 주목받고 있다.

- [0005] 고체 전해질은, 황화물계 고체 전해질과 산화물계 고체 전해질로 크게 구별된다. 황화물계 고체 전해질을 구성하는 황화물 이온은, 산화물계 고체 전해질을 구성하는 산화물 이온에 비해 분극률이 크고, 높은 이온 전도성을 나타낸다. 황화물계 고체 전해질로서는, 예를 들어 리튬 원소, 황 원소 및 인 원소를 포함하는 황화물계 고체 전해질을 들 수 있고, 그 제조 방법으로서, 유리 봉관법, 메커니컬 밀링법, 용융법 등이 알려져 있다.
- [0006] 그 중에서도, 용융법의 예로서, 특허문헌 1에는, (1) 조성으로서 리튬, 인 및 황을 함유하는 복합 화합물을 용융하여 유리화시키는 공정 및 (2) 용융 유리를 급랭함으로써 황화물 유리를 얻는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전도성 재료의 제조 방법이 개시되어 있다.
- [0007] 또한, 특허문헌 2에는, 황화물계 리튬 이온 도전성 고체 전해질을 합성할 때, 100ppm 이하이고 수분을 포함한 불활성 가스를 사용하여, 해당 기류 중에 있어서 가열, 용융한 후에 냉각하여 황화물계 리튬 이온 도전성 고체 전해질을 얻는 방법이 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2012-43654호 공보  
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 평6-279050호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0009] 그러나, 황화물계 고체 전해질의 원료가 되는 황화물 등의 화합물은, 산소와 반응하기 쉽다. 이러한 원료의 표면에는, 산소가 흡착하여 존재하기 쉽고, 그 상태에서 원료를 가열 용융하면, 흡착 산소와 원료 중의 다른 성분이 반응하여, 얻어지는 황화물계 고체 전해질의 리튬 이온 전도율이 저하되는 경우가 있는 것을 알 수 있었다.
- [0010] 따라서 본 발명은, 가열 용융 시에, 원료에 흡착한 산소와 원료 중의 다른 성분의 반응을 억제할 수 있고, 그것에 의해 얻어지는 황화물계 고체 전해질의 리튬 이온 전도율이 저하를 억제할 수 있는, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법의 제공을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명자는, 예의 검토를 거듭한 결과, 원료를 노점이 소정 범위로 조정된 도입부에 도입하고, 그 후, 해당 원료를 가열부로 이송하여 가열 용융함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하는데 이르렀다.
- [0012] 즉, 본 발명은 이하의 1 내지 6에 관한 것이다.
- [0013] 1. 도입부와 가열부를 구비하는 제조 장치를 사용한 황화물계 고체 전해질의 제조 방법이며,
- [0014] 상기 제조 장치의 상기 도입부에 원료를 도입하는 것과,
- [0015] 상기 원료를, 상기 도입부보다도 고온인 상기 가열부로 이송하여 가열 용융하는 것을 포함하고,
- [0016] 상기 도입부의 노점은 -65℃ 내지 -25℃인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.
- [0017] 2. 상기 가열부의 온도가 400℃ 이상이고, 상기 도입부의 온도가 300℃ 이하인, 상기 1에 기재된 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.
- [0018] 3. 상기 가열부의 온도와, 상기 도입부의 온도의 차가 200℃ 이상인, 상기 1 또는 2에 기재된 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.
- [0019] 4. 상기 가열 용융 시에, 소정의 원소를 보충하는 것을 포함하는, 상기 1 또는 2에 기재된 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

- [0020] 5. Li, P, S 및 Ha을 포함하는 황화물계 고체 전해질 블록이며,
- [0021] 상기 Ha은 F, Cl, Br 및 I으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이고,
- [0022] 상기 황화물계 고체 전해질 블록에 있어서, P-S 결합 및 P-O 결합의 합계에 대한 P-O 결합의 비율이 5% 미만이고,
- [0023] 두께가 10mm 이하인, 황화물계 고체 전해질 블록.
- [0024] 6. 상기 황화물계 고체 전해질 블록을 평균 입자경  $10\mu\text{m}$ 의 분말상으로 하고, 380MPa의 압력으로 압분체로 했을 때, 25°C에서 측정되는 리튬 이온 전도율이  $2.0\text{mS/cm}$  이상인, 상기 5에 기재된 황화물계 고체 전해질 블록.

**발명의 효과**

- [0025] 본 발명의 황화물계 고체 전해질의 제조 방법에 의하면, 가열 용융 시에, 원료에 흡착한 산소와 원료 중의 다른 성분의 반응을 억제할 수 있으므로, 리튬 이온 전도성이 우수한 황화물계 고체 전해질을 제조할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0026] 도 1은 본 발명의 실시 형태에 관한 제조 방법에 사용되는 제조 장치의 일례를 모식적으로 나타내는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 실시 형태에 관한 제조 방법을 예시하는 흐름도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0027] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시 형태에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에 있어서, 임의로 변형하여 실시할 수 있다. 또한, 수치 범위를 나타내는 「내지」란, 그 전후에 기재된 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.

- [0028] 본 실시 형태에 관한 황화물계 고체 전해질의 제조 방법(이하, 본 제조 방법이라고도 한다.)은, 도입부와 가열 부를 구비하는 제조 장치를 사용한 황화물계 고체 전해질의 제조 방법이며, 상기 제조 장치의 상기 도입부에 원료를 도입하는 것과, 상기 원료를, 상기 도입부보다도 고온인 상기 가열부로 이송하여 가열 용융하는 것을 포함하고, 상기 도입부의 노점은  $-65^\circ\text{C}$  내지  $-25^\circ\text{C}$ 이다.

- [0029] 즉, 본 제조 방법은, 도 2에 예시한 바와 같이, 제조 장치의 도입부에 원료를 도입하는 스텝 S11과, 원료를, 도입부보다도 고온인 가열부로 이송하여 가열 용융하는 스텝 S12를 포함한다.

[0030] (황화물계 고체 전해질)

- [0031] 본 제조 방법에 있어서, 제조되는 황화물계 고체 전해질의 종류나 조성은 특별히 한정되지 않고, 용도나 원하는 물성 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 황화물계 고체 전해질로서는, 예를 들어 Li, P 및 S을 포함하는 황화물계 고체 전해질, Li, P, S 및 Ha을 포함하는 황화물계 고체 전해질 등을 들 수 있다. 여기서, Ha은 할로젠 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. Ha은, 구체적으로는, 예를 들어 F, Cl, Br 및 I으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이다. 아기로다이트형의 결정 구조를 취하기 위해서는, Ha으로서, Cl 및 Br의 적어도 한쪽을 포함하는 것이 보다 바람직하고, Cl을 포함하는 것이 더욱 바람직하고, Cl 단체 또는 Cl 및 Br의 혼합체가 보다 더 바람직하다.

- [0032] 황화물계 고체 전해질은, 그 목적에 따라, 비정질의 황화물계 고체 전해질이어도 되고, 특정한 결정 구조를 갖는 황화물계 고체 전해질이어도 되고, 결정상과 비정질상을 포함하는 황화물계 고체 전해질이어도 된다.

- [0033] 황화물계 고체 전해질은, 리튬 이온 전도성을 향상시키는 관점에서 결정 구조를 포함하는 것이 바람직하다. 황화물계 고체 전해질이 결정 구조를 포함하는 경우, 황화물계 고체 전해질에 함유되는 결정은, 바람직하게는 이온 전도성 결정이다. 이온 전도성 결정이란, 구체적으로는, 리튬 이온 전도율이 바람직하게는  $10^{-4}\text{S/cm}$ 보다 크고, 보다 바람직하게는  $10^{-3}\text{S/cm}$ 보다 큰 결정이다.

- [0034] 황화물계 고체 전해질로서, 더 구체적으로는  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  등의 LGPS형의 결정을 포함하는 황화물계 고체 전해질,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_1$  등의 아기로다이트형의 결정을 포함하는 황화물계 고체 전해질, Li-P-S-Ha계의 결정화 유리, 그리고  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  등의 LPS 결정화 유리 등을 들 수 있다. 황화물계 고체 전해질은 이것들을 조합한 것이나, 조성이나

결정 구조가 다른 복수종의 결정을 함유하는 것이어도 된다. 리튬 이온 전도성이 우수한 점에서, 황화물계 고체 전해질로서는 아기로다이트형의 결정을 포함하는 황화물계 고체 전해질이 바람직하다.

- [0035] 황화물계 고체 전해질이 결정을 포함하는 경우, 그 결정 구조는, 아기로다이트형을 포함하는 것이 결정 구조의 대칭성의 관점에서 바람직하다. 대칭성이 높은 결정은, 리튬 이온 전도의 패스가 3차원으로 넓어지기 쉬워, 본체를 성형했을 때 바람직하다.
- [0036] 아기로다이트형의 결정 구조를 취하기 위해서는, 결정상은 Li, P 및 S에 대하여 Ha을 포함한다. Ha은, Cl 및 Br의 적어도 한쪽을 포함하는 것이 보다 바람직하고, Cl을 포함하는 것이 더욱 바람직하고, Cl 단체 또는 Cl 및 Br의 혼합체가 보다 더 바람직하다.
- [0037] 아기로다이트형의 결정은, Li, P, S 및 Ha을 포함하고, X선 분말 회절(XRD) 패턴에 있어서,  $2\theta=15.7\pm 0.5^\circ$  및  $30.2\pm 0.5^\circ$  의 위치에 피크를 갖는 것이라고 정의할 수 있다. XRD 패턴은 상기에 더하여, 추가로  $2\theta=18.0\pm 0.5^\circ$  의 위치에도 피크를 갖는 것이 바람직하고, 추가로  $2\theta=25.7\pm 0.5^\circ$  의 위치에도 피크를 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0038] 황화물계 고체 전해질의 조성은, 예를 들어 ICP 발광 분석, 원자 흡광법, 이온 크로마토그래피법 등을 사용한 조성 분석에 의해 구해진다. 또한, 황화물계 고체 전해질에 함유되는 결정의 종류는, X선 분말 회절(XRD) 패턴으로부터 해석할 수 있다.
- [0039] (원료)
- [0040] 본 제조 방법에 사용되는 원료는, 상술한 다양한 황화물계 고체 전해질의 원료로서 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 황화물계 고체 전해질이 Li, P 및 S을 포함하는 경우에는, 원료는 리튬 원소(Li), 황 원소(S) 및 인 원소(P)를 포함한다. 이러한 원료로서는, Li 단체나 Li을 포함하는 화합물과 같은 Li을 포함하는 물질(성분), S 단체나 S을 포함하는 화합물과 같은 S을 포함하는 물질(성분), P 단체나 P을 포함하는 화합물과 같은 P을 포함하는 물질(성분) 등을 적절히 조합하여 사용할 수 있다. Li을 포함하는 화합물, S을 포함하는 화합물 및 P을 포함하는 화합물은, Li, S 및 P으로부터 선택되는 2 이상을 모두 포함하는 화합물이어도 된다. 예를 들어, S을 포함하는 화합물 및 P을 포함하는 화합물을 겸하는 화합물로서, 오황화이인( $P_2S_5$ ) 등을 들 수 있다.
- [0041] Li을 포함하는 물질로서는, 예를 들어 황화리튬( $Li_2S$ ), 탄산리튬( $Li_2CO_3$ ), 황산리튬( $Li_2SO_4$ ), 산화리튬( $Li_2O$ ) 및 수산화리튬(LiOH) 등의 리튬 화합물이나, 금속 리튬 등을 들 수 있다. 취급 용이성의 관점에서는, 황화리튬을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0042] 한편, 황화리튬은 고가이기 때문에, 황화물계 고체 전해질의 제조 비용을 억제하는 관점에서는, 황화리튬 이외의 리튬 화합물이나, 금속 리튬 등을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 이 경우, 원료는 Li을 포함하는 물질로서, 금속 리튬, 탄산리튬( $Li_2CO_3$ ), 황산리튬( $Li_2SO_4$ ), 산화리튬( $Li_2O$ ) 및 수산화리튬(LiOH)으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 이들 물질은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0043] S을 포함하는 물질로서는, 예를 들어 삼황화이인( $P_2S_3$ ), 오황화이인( $P_2S_5$ ) 등의 황화인, 인을 함유하는 기타의 황 화합물 및 단체 황, 황을 포함하는 화합물 등을 들 수 있다. 황을 포함하는 화합물로서는,  $H_2S$ ,  $CS_2$ , 황화철( $FeS$ ,  $Fe_2S_3$ ,  $FeS_2$ ,  $Fe_{1-x}S$  등), 황화비스무트( $Bi_2S_3$ ), 황화구리( $CuS$ ,  $Cu_2S$ ,  $Cu_{1-x}S$  등)를 들 수 있다. S을 포함하는 물질은, 목적으로 하는 황화물계 고체 전해질을 구성하는 원소 이외의 원소의 함유를 억제하는 관점에서, 황화인이 바람직하고, 오황화이인( $P_2S_5$ )이 보다 바람직하다. 이들 물질은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 황화인은 S을 포함하는 물질과 P을 포함하는 물질을 겸하는 화합물로서 생각할 수 있다.
- [0044] P을 포함하는 물질로서는, 예를 들어 삼황화이인( $P_2S_3$ ), 오황화이인( $P_2S_5$ ) 등의 황화인, 인산나트륨( $Na_3PO_4$ ) 등의 인 화합물 및 단체 인 등을 들 수 있다. P을 포함하는 물질은, 목적의 황화물계 고체 전해질을 구성하는 원소 이외의 원소의 함유를 억제하는 관점에서, 황화인이 바람직하고, 오황화이인( $P_2S_5$ )이 보다 바람직하다.
- [0045] 이들 물질은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0046] 본 제조 방법에 있어서, 원료는, 예를 들어 상기한 물질을, 목적으로 하는 황화물계 고체 전해질의 조성에 따라

적절히 혼합하여 얻어진다. 혼합 비율은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 원료 중의 P에 대한 Li의 몰비 Li/P은, 65/35 이상이 바람직하고, 70/30 이상이 보다 바람직하다.

- [0047] 상기 화합물의 바람직한 조합의 일례로서,  $\text{Li}_2\text{S}$ 와  $\text{P}_2\text{S}_5$ 의 조합을 들 수 있다.  $\text{Li}_2\text{S}$ 와  $\text{P}_2\text{S}_5$ 을 조합하는 경우는, Li과 P의 몰비 Li/P은 65/35 내지 88/12가 바람직하고, 70/30 내지 88/12가 보다 바람직하다.  $\text{P}_2\text{S}_5$ 이  $\text{Li}_2\text{S}$ 에 비하여 비교적 적어지도록 혼합비를 조정함으로써,  $\text{Li}_2\text{S}$ 의 용점에 대하여  $\text{P}_2\text{S}_5$ 의 비점이 작은 것에 의한, 가열 처리 시의 황 성분과 인 성분의 탈리를 억제하기 쉬워진다.
- [0048] 본 제조 방법의 원료는, 목적으로 하는 황화물계 고체 전해질의 조성에 따라, 또는 첨가제 등으로서, 상기한 물질 이외에 더한층의 물질(화합물 등)을 포함해도 된다.
- [0049] 예를 들어, F, Cl, Br 또는 I 등의 할로젠 원소를 포함하는 황화물계 고체 전해질을 제조하는 경우, 원료는 할로젠 원소(Ha)를 포함하는 것이 바람직하다. 이 경우, 원료는 할로젠 원소를 포함하는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 할로젠 원소를 포함하는 화합물로서는 불화리튬(LiF), 염화리튬(LiCl), 브롬화리튬(LiBr), 요오드화리튬(LiI) 등의 할로겐화리튬, 할로겐화인, 할로겐화포스포릴, 할로겐화황, 할로겐화나트륨, 할로겐화붕소 등을 들 수 있다. 할로젠 원소를 포함하는 화합물로서는, 목적의 황화물계 고체 전해질을 구성하는 원소 이외의 원소의 함유를 억제하는 관점에서는, 할로겐화리튬이 바람직하고, LiCl, LiBr, LiI이 보다 바람직하다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0050] 또한, 할로겐화리튬은, Li을 포함하는 화합물이기도 하다. 원료가 할로겐화리튬을 포함하는 경우, 원료에 있어서의 Li의 일부 또는 전부가 할로겐화리튬에서 유래되는 것이어도 된다.
- [0051] 원료가 할로젠 원소를 포함하는 경우, 원료 중의 P에 대한 Ha의 몰 당량은, 원료를 가열 용융할 때 용점을 낮추는 관점에서는, 0.2몰 당량 이상이 바람직하고, 0.5몰 당량 이상이 보다 바람직하다. 또한, 얻어지는 황화물계 고체 전해질의 안정성을 향상시키는 관점에서는, Ha의 몰 당량은 4몰 당량 이하가 바람직하고, 3몰 당량 이하가 보다 바람직하다.
- [0052] 얻어지는 황화물계 고체 전해질의 유리 형성 상태를 개선하는 관점에서는, 원료가  $\text{SiS}_2$ ,  $\text{B}_2\text{S}_3$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$  등의 황화물을 포함하는 것도 바람직하다. 유리 형성을 하기 쉽게 함으로써, 급랭에 의해 유리를 얻는 경우에 냉각 속도를 저하시켜도 유리를 얻을 수 있어, 설비 부하를 경감할 수 있다. 또한 황화물 고체 전해질의 내습성 부여 등의 관점에서는,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  등의 산화물을 포함하는 것도 바람직하다.
- [0053] 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0054] 이들 화합물의 첨가량은, 원료의 전량에 대하여 0.1중량% 이상이 바람직하고, 0.5중량% 이상이 보다 바람직하다. 또한 첨가량은, 50중량% 이하가 바람직하고, 40중량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0055] 원료로서는, 상술한 각종 물질을 조합하여 사용할 수 있다. 원료로서 복수의 물질을 조합하는 경우, 예를 들어 공지된 혼합기 등을 사용하여 원료를 혼합해도 된다. 혼합기로서는, 예를 들어 V형 혼합기, W형 혼합기, 리본형 혼합기 등을 사용할 수 있다.
- [0056] 본 제조 방법에서는 원료를 가열 용융함으로써 황화물계 고체 전해질이 얻어지지만, 가열 용융 전에, 미리 원료에 대하여 열처리를 행해도 된다. 열처리를 거침으로써, 원료의 조성을 더 목적 조성에 접근시킨 상태로부터 가열 용융할 수 있기 때문에, 조성 제어하기 쉬워진다. 또한, 열처리를 원료의 일부에 대하여 행하고, 그 후, 나머지 원료와 혼합하여 사용해도 된다. 열처리를 거친 원료는, 예를 들어  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  등의 Li, P 및 S을 포함하는 화합물을 포함하고 있어도 된다. 열처리의 조건은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 온도 100 내지 500°C에서 0.1 내지 5시간 유지하는 것이 바람직하다.
- [0057] (황화물계 고체 전해질의 제조 방법)
- [0058] 본 제조 방법에 사용되는 제조 장치는, 도입부와 가열부를 구비한다. 본 제조 방법은, 제조 장치의 도입부에 원료를 도입하는 것과(도입 공정), 상기 원료를, 상기 도입부보다도 고온인 상기 가열부로 이송하여 가열 용융하는 것(가열 용융 공정)을 포함한다. 여기서, 도입부의 노점은 -65°C 내지 -25°C이다.
- [0059] 상술한 바와 같이, 황화물계 고체 전해질의 원료가 되는 화합물, 그 중에서도 황화물 등은 산소와 반응하기 쉽다. 본 발명자에 의하면, 이러한 원료의 표면에는 산소가 흡착하여 존재하기 쉽고, 원료의 표면에 산소가 흡착된 상태에서 가열 용융하면, 흡착 산소와 원료 중의 다른 성분이 반응하여, 얻어지는 황화물계 고체 전해질의

이온 전도율이 저하되는 경우가 있는 것을 알 수 있었다.

[0060] 이에 반해, 본 발명자는, 원료를 노점이 소정 범위로 조정된 도입부에 도입하고, 그 후, 해당 원료를 가열부로 이송하여 가열 용융함으로써, 원료에 흡착한 산소와 원료 중의 다른 성분의 반응을 억제할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하는 데 이르렀다. 이 이유로서는 다음과 같이 생각된다. 즉, 본 제조 방법에 있어서는, 도입부의 노점을 소정 범위로 하고, 도입부 내를 비교적 수분이 많은 분위기로 하고 있다. 가열 용융 전에 원료를 비교적 수분이 많은 분위기에 노출시킴으로써, 원료 표면에 적량의 수분이 흡착하여, 산소의 흡착력이 약해진다고 생각된다. 그 결과, 그 후의 가열 용융 시에 흡착 산소가 원료로부터 탈리되기 쉬워져, 흡착 산소와 원료 중의 다른 성분의 반응을 억제할 수 있다고 추측된다.

[0061] 도 1은, 본 제조 방법에 사용되는 제조 장치의 일례를 모식적으로 나타내는 도면이다. 제조 장치(100)는 도입부(2) 및 가열부(4)를 구비한다. 도입부(2) 내의 노점은  $-65^{\circ}\text{C}$  내지  $-25^{\circ}\text{C}$ 이고, 가열부(4) 내의 온도는 도입부(2) 내의 온도보다도 고온이다. 도입부(2) 및 가열부(4)는 각각, 내부에 기체를 공급하고, 또한 내부로부터 기체를 배출하는 기구를 구비하는 것이 바람직하다. 도 1에 있어서, 도입부(2)에는 공급 기체(21)가 공급되고, 도입부(2)로부터 배출 기체(22)가 배출되어 있다. 마찬가지로, 가열부(4)에는 공급 기체(41)가 공급되고, 가열부(4)로부터 배출 기체(42)가 배출되어 있다. 이러한 기구를 구비함으로써, 도입부나 가열부 내의 분위기를 적합한 것으로 조정하기 쉽다.

[0062] (도입 공정)

[0063] 본 제조 방법에 있어서, 먼저, 도입부(2)에 상술한 원료를 도입한다. 도입부에 원료를 도입할 때, 노점을 바람직하게는  $-65^{\circ}\text{C}$  내지  $-10^{\circ}\text{C}$ 로 유지할 수 있으면, 도입의 방법은 특별히 한정되지 않는다. 도입의 방법으로서, 예를 들어 도입부를 개방하기 전에 원료와, 도입부의 개구부를, 폴리에틸렌제의 주머니 등으로 덮고, 덮인 공간 내의 노점을 상술한 적합 범위로 조정한 후, 개구부를 개방하여 투입하는 방법을 들 수 있다.

[0064] 도입부(2)에 원료를 도입할 때의 분위기는, 원료로부터의 황화수소 발생을 억제하는 관점에서, 노점은  $-25^{\circ}\text{C}$  이하가 보다 바람직하고,  $-30^{\circ}\text{C}$  이하가 더욱 바람직하다. 비교적 단시간, 예를 들어 함께 10분 이하 정도이면, 노점이  $-25^{\circ}\text{C}$ 보다도 높아져도 되고, 예를 들어 최고로  $-10^{\circ}\text{C}$  정도가 되어도 된다. 또한, 원료 표면에 충분히 수분을 흡착시키는 관점에서, 노점은  $-65^{\circ}\text{C}$  이상이 바람직하고,  $-55^{\circ}\text{C}$  이상이 보다 바람직하다. 즉, 도입부(2)에 원료를 도입할 때의 분위기의 노점은, 바람직하게는  $-65^{\circ}\text{C}$  내지  $-10^{\circ}\text{C}$ 이고,  $-65^{\circ}\text{C}$  내지  $-25^{\circ}\text{C}$ 가 더욱 바람직하고,  $-55^{\circ}\text{C}$  내지  $-30^{\circ}\text{C}$ 가 더욱 바람직하다. 도입부에 원료를 도입할 때의 분위기는, 불활성 가스 분위기가 바람직하고, 구체적으로는 질소 가스, 아르곤 가스, 헬륨 가스 등의 분위기를 들 수 있다. 불활성 가스 분위기에 있어서, 산소 농도는 10000ppm 이하가 바람직하고, 1000ppm 이하가 보다 바람직하다. 또한, 산소 농도에 대하여, ppm이란 체적 기준의 비율(체적ppm)을 의미한다.

[0065] (도입부)

[0066] 도입부의 노점은  $-65^{\circ}\text{C}$  내지  $-25^{\circ}\text{C}$ 이다. 도입부의 노점은  $-65^{\circ}\text{C}$  이상이고,  $-60^{\circ}\text{C}$  이상이 바람직하고,  $-55^{\circ}\text{C}$  이상이 보다 바람직하다. 노점이 상기 값 이상인 점에서, 도입부 내에 수분이 적절한 양 존재하기 쉽고, 가열 용융 시의 흡착 산소와 원료 중의 다른 성분의 반응을 억제하기 쉽다. 한편, 도입부의 노점은  $-25^{\circ}\text{C}$  이하이고,  $-30^{\circ}\text{C}$  이하가 바람직하고,  $-40^{\circ}\text{C}$  이하가 보다 바람직하다. 노점이 상기 값 이하인 점에서, 도입부 내의 수분량이 과잉이 되어 원료가 열화되는 것을 억제할 수 있다. 즉, 도입부의 노점은  $-65^{\circ}\text{C}$  내지  $-25^{\circ}\text{C}$ 이고,  $-60^{\circ}\text{C}$  내지  $-30^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하고,  $-55^{\circ}\text{C}$  내지  $-40^{\circ}\text{C}$ 가 보다 바람직하다. 노점은, 예를 들어 적절한 순도의 기체를 선택하여 사용하는 것이나, 적절한 비율로 기체를 혼합하여 사용함으로써 조정할 수 있다.

[0067] 도입부의 분위기는 불활성 가스 분위기가 바람직하고, 구체적으로는 질소 가스, 아르곤 가스 등의 분위기를 들 수 있다. 불활성 가스 분위기에 있어서, 산소 농도는 1000ppm 이하가 바람직하고, 300ppm 이하가 보다 바람직하다.

[0068] 도입부는, 소정의 치환율로 기체가 공급되는 것이 바람직하다. 공급되는 기체의 바람직한 형태는, 상기 도입부 내의 분위기를 구성하는 기체와 마찬가지로이다.

[0069] 본 명세서에 있어서, 치환율은, 1분당, (공급 기체의 양)/(기체가 공급되는 공간의 용적 양)을 나타낸다. 예를 들어, 1분간에 도입부의 용적과 동일한 양의 기체가 공급되는 경우, 치환율은  $1(\text{min}^{-1})$ 이다. 도입부에 있어서는, 치환율  $1/10000(\text{min}^{-1})$  내지  $100(\text{min}^{-1})$ 으로 기체가 공급되는 것이 바람직하고,  $1/100(\text{min}^{-1})$  내지  $10(\text{min}^{-1})$ 이 보다 바람직하고,  $1/10(\text{min}^{-1})$  내지  $5(\text{min}^{-1})$ 가 더욱 바람직하다. 치환율은  $1/10000(\text{min}^{-1})$  이상이

바람직하고,  $1/100(\text{min}^{-1})$  이상이 보다 바람직하고,  $1/10(\text{min}^{-1})$  이상이 더욱 바람직하다. 치환율이 상기 값 이상인 점에서, 수분 농도가 국소적으로 높아지는 것을 억제할 수 있어, 수분이 적절하게 계속해서 공급되는 상태가 되기 때문에 바람직하다. 또한, 치환율은  $100(\text{min}^{-1})$  이하가 바람직하고,  $10(\text{min}^{-1})$  이하가 보다 바람직하고,  $5(\text{min}^{-1})$  이하가 더욱 바람직하다. 치환율이 상기 값 이하인 점에서, 원료가 기류에 의해 비산되는 것을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0070] 도입부의 온도는  $0^{\circ}\text{C}$  내지  $500^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하고,  $20^{\circ}\text{C}$  내지  $300^{\circ}\text{C}$ 가 더욱 바람직하고,  $50^{\circ}\text{C}$  내지  $200^{\circ}\text{C}$ 가 더욱 바람직하다. 온도는  $0^{\circ}\text{C}$  이상이 바람직하고,  $20^{\circ}\text{C}$  이상이 보다 바람직하고,  $50^{\circ}\text{C}$  이상이 더욱 바람직하다. 온도가 상기 값 이상인 점에서, 원료에 대한 수분의 흡착이 촉진되기 때문에 바람직하다. 도입부의 온도는  $500^{\circ}\text{C}$  이하가 바람직하고,  $300^{\circ}\text{C}$  이하가 보다 바람직하고,  $200^{\circ}\text{C}$  이하가 더욱 바람직하다. 온도가 상기 값 이하인 점에서, 원료의 고착을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0071] 도입부에서 원료가 유지되는 시간은, 1분 내지 6시간이 바람직하고, 10분 내지 3시간이 보다 바람직하고, 30분 내지 1시간이 더욱 바람직하다. 이러한 유지 시간은 비교적 짧은 쪽이 생산의 관점에서는 바람직하지만, 원료에 수분을 더 효과적으로 흡착시키는 관점에서, 1분 이상이 바람직하고, 10분 이상이 보다 바람직하고, 30분 이상이 더욱 바람직하다. 유지 시간이 상기 값 이상인 점에서, 가열 용융 시에 흡착 산소와 원료 중의 다른 성분의 반응을 억제하는 효과를 더 충분한 것으로 하기 쉽다. 도입부에서 원료가 유지되는 시간은, 6시간 이하가 바람직하고, 3시간 이하가 보다 바람직하고, 1시간 이하가 더욱 바람직하다. 유지 시간이 상기 값 이하인 점에서, 분위기 중의 수분에 의해 원료가 열화되는 것을 억제할 수 있다.

[0072] (가열 용융 공정)

[0073] 가열 용융 공정에서는, 먼저, 도입부(2)에 도입된 원료를, 도입부(2)보다도 고온인 가열부(4)로 이송한다. 가열부(4)는 원료를 가열 용융할 수 있는 장치 등이려면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 가열로이다. 가열부(4)의 구성에 따라, 가열부(4)의 내부로 직접 원료를 이송해도 되고, 가열부(4)의 내부에 용기 등을 마련하고, 그 속으로 원료를 이송해도 된다. 도 1의 구성에 있어서는, 가열부(4)의 내부에 내열 용기(43)가 배치되고, 내열 용기(43) 속으로 원료가 이송된다. 이송의 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 도입부(2)로부터 원료를 낙하시키는 방법, 기류로 반송하는 방법 등을 들 수 있다.

[0074] 내열 용기(43)로서는, 특별히 한정되지 않지만, 카본제의 내열 용기, 석영, 석영 유리, 붕규산염 유리, 알루미늄 노실리케이트 유리, 알루미늄, 지르코니아, 밀라이트 등의 산화물을 함유한 내열 용기, 질화규소, 질화붕소 등의 질화물을 함유한 내열 용기, 탄화규소 등의 탄화물을 함유한 내열 용기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 내열 용기는, 상기한 재질로 벌크가 형성되어 있어도 되고, 카본, 산화물, 질화물, 탄화물 등의 층이 형성된 용기여도 된다. 내열 용기의 형상은 특별히 한정되지 않고, 각기둥형, 원기둥형, 원추형 등, 임의의 형상이어도 된다.

[0075] 도입부(2)로부터 가열부(4)로의 원료의 이송은, 연속적으로 정량을 이송하는 방법이어도 되고, 간헐적으로 소정량을 이송하는 방법이어도 된다.

[0076] 이어서, 가열부(4)로 이송된 원료를 가열 용융한다.

[0077] 가열부의 온도는, 도입부의 온도보다 고온이고, 바람직하게는  $300^{\circ}\text{C}$  내지  $1000^{\circ}\text{C}$ 이고, 보다 바람직하게는  $400^{\circ}\text{C}$  내지  $950^{\circ}\text{C}$ 이고, 더욱 바람직하게는  $500^{\circ}\text{C}$  내지  $900^{\circ}\text{C}$ 이다. 가열부의 온도는  $300^{\circ}\text{C}$  이상이 바람직하고,  $400^{\circ}\text{C}$  이상이 보다 바람직하고,  $500^{\circ}\text{C}$  이상이 더욱 바람직하다. 가열부의 온도가 상기 값 이상인 점에서, 원료가 용융되기 쉬운 온도가 되기 때문에 바람직하다. 가열부의 온도는,  $1000^{\circ}\text{C}$  이하가 바람직하고,  $950^{\circ}\text{C}$  이하가 보다 바람직하고,  $900^{\circ}\text{C}$  이하가 더욱 바람직하다. 가열부의 온도가 상기 값 이하인 점에서, 가열 용융 시에 원료로부터 탈리되는 성분량이 과잉이 되기 어렵기 때문에 바람직하다.

[0078] 가열부 및 도입부의 보다 바람직한 온도로서, 가열부의 온도가  $400^{\circ}\text{C}$  이상이고, 도입부의 온도가  $300^{\circ}\text{C}$  이하인 것을 들 수 있다. 가열부 및 도입부가 각각 상기 온도 범위에 있는 점에서, 도입부에서의 원료 표면의 수분 흡착을 재촉하여, 가열부에서의 산소의 탈리를 촉진할 수 있기 때문에, 바람직하다.

[0079] 또한, 가열부의 온도와 도입부의 온도의 차는  $200^{\circ}\text{C}$  이상인 것이 바람직하고,  $400^{\circ}\text{C}$  이상이 보다 바람직하고,  $500^{\circ}\text{C}$  이상이 더욱 바람직하다. 온도의 차가 상기 값 이상인 점에서, 도입부에서 원료의 수분에 의한 열화를 억제하면서 표면에 수분 흡착시켜, 가열부에서 급속하게 용융 온도에 도달되기 때문에, 산소 탈리에 바람직한 조건이 된다고 생각된다. 이러한 온도의 차는, 가열부 및 도입부의 각각의 적합 온도를 고려하면,  $1000^{\circ}\text{C}$  이하

가 바람직하고, 900℃ 이하가 보다 바람직하고, 800℃ 이하가 더욱 바람직하다. 가열부의 온도와 도입부의 온도의 차는, 200℃ 내지 1000℃여도 되고, 400℃ 내지 900℃여도 되고, 500℃ 내지 800℃여도 된다. 또한, 본 명세서에 있어서, 가열부의 온도와 도입부의 온도의 차란, (가열부의 온도)-(도입부의 온도)를 의미한다.

- [0080] 가열부를 가열하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 외열식의 가열 장치를 사용하는 등, 공지된 가열 방법이면 된다.
- [0081] 가열부는, 노점이 -75℃ 내지 -25℃인 것이 바람직하고, -70℃ 내지 -35℃가 더욱 바람직하고, -40℃ 내지 -65℃가 더욱 바람직하다. 가열부의 노점은 -25℃ 이하가 바람직하고, -35℃ 이하가 보다 바람직하고, -40℃ 이하가 더욱 바람직하다. 노점이 상기 값 이하인 점에서, 가열 용융 시에 수분과 용융물 성분이 반응하여, 열화되는 것을 억제할 수 있다. 가열부의 노점은 -75℃ 이상이 바람직하고, -70℃ 이상이 보다 바람직하고, -65℃ 이상이 더욱 바람직하다. 노점이 상기 값 이상인 점에서, 제조 비용을 억제하기 쉽다.
- [0082] 가열부의 분위기는 불활성 가스 분위기가 바람직하고, 구체적으로는 질소 가스, 아르곤 가스 등의 분위기를 들 수 있다. 불활성 가스 분위기에 있어서, 산소 농도는 1000ppm 이하가 바람직하고, 300ppm 이하가 보다 바람직하다.
- [0083] 또한, 가열부의 분위기는, 산소와 반응하기 쉬운 가스를 포함하는 분위기인 것도 바람직하다. 산소와 반응하기 쉬운 가스로서, 구체적으로는 황 원소를 포함하는 가스, 일산화탄소 등을 들 수 있다. 가열 용융 공정에서는 황화물 등, 황 원소를 포함하는 원료를 용융하므로, 함유 원소가 공통되어, 용액으로의 불필요한 성분의 혼입을 억제하기 쉬운 점에서 황 원소를 포함하는 가스가 바람직하다. 황 원소를 포함하는 가스로서, 예를 들어 황 가스, 황화수소 가스, 이황화탄소 가스, 이산화황 등의, 황 원소를 포함하는 화합물 또는 황 단체를 포함하는 가스를 들 수 있다. 황 원소를 포함하는 가스는, 산소와의 반응성의 관점에서 황 가스, 황화수소 가스가 바람직하다.
- [0084] 가열부의 분위기가 산소와 반응하기 쉬운 가스를 포함하는 분위기인 점에서, 원료를 가열 용융할 때 원료로부터 빠진 흡착 산소와 산소와 반응하기 쉬운 가스가 반응하여, 다른 화합물을 형성할 수 있다. 이에 의해, 흡착 산소에 의한 이온 전도율의 저하를 더 억제할 수 있다. 또한, 가열부는, 원료에 흡착한 산소 외에도 미량의 산소를 포함할 수 있다. 산소와 반응하기 쉬운 가스를 포함하는 분위기에서 가열 용융함으로써, 이러한 산소와 원료 중 성분의 반응도 억제할 수 있다.
- [0085] 황 원소를 포함하는 가스는, 황원을 가열하여 얻어진다. 따라서, 황원은 가열에 의해 황 원소를 포함하는 가스가 얻어지는 단체 황 또는 황 화합물이라면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 단체 황, 황화수소, 이황화탄소 등의 유기 황 화합물, 황화철(FeS, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, FeS<sub>2</sub>, Fe<sub>1-x</sub>S 등), 황화 비스무트(Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), 황화구리(CuS, Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>1-x</sub>S 등), 다황화리튬, 다황화나트륨 등의 다황화물, 폴리술피드, 황 가황 처리가 실시된 고무 등을 들 수 있다.
- [0086] 예를 들어, 이들 황원을 별도 마련되는 황원 가열부에서 가열하고, 황 원소를 포함하는 가스를 발생시켜, N<sub>2</sub> 가스, 아르곤 가스, 헬륨 가스 등의 불활성 가스를 캐리어 가스로서 가열부로 반송함으로써, 황 원소를 포함하는 가스 분위기가 얻어진다.
- [0087] 황원을 가열하는 온도는 사용하는 황원의 종류에 따라 적절히 선택하면 된다. 예를 들어 황원으로서 단체 황을 사용하는 경우에는, 가열 온도는 250℃ 이상이 바람직하고, 750℃ 이하가 바람직하다.
- [0088] 또는, 상기 황원 중, 단체 황, H<sub>2</sub>S, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 황화철, 황화구리, CS<sub>2</sub> 등의 고체의 황원을, 분말 등의 미세한 상태에서 캐리어 가스에 의해 가열부로 기류 반송함으로써 황 원소를 포함하는 가스 분위기를 얻어도 된다.
- [0089] (소정의 원소를 보충하는 공정)
- [0090] 본 제조 방법에 있어서, 가열 용융 시에 소정의 원소를 보충하는 공정을 포함해도 된다. 본 제조 방법에 있어서는, 가열 용융 시에, 원료에 흡착한 흡착 산소가 탈리되기 쉽다. 이때, 원료에 포함되는 산소 이외의 원소 성분도 산소와 함께 탈리되는 경우가 있다. 또한, 원료 중에 비점의 차가 큰 복수의 화합물이 포함되는 등의 이유로 소정의 원소나 화합물이 탈리되기 쉬운 경우가 있다. 이러한 이유에 의해, 가열 용융 시에, 소정의 원소 성분이 황화물계 고체 전해질의 목적 조성에 대하여 부족한 경우가 있다. 본 제조 방법에 있어서는, 이와 같이 부족할 수 있는 원소를 보충하는 공정을 더 포함해도 된다.
- [0091] 예를 들어, 부족한 원소는 황 원소, 리튬 원소, 인 원소 등, 황화물계 고체 전해질에 포함될 수 있는 원소로부터 선택되는 1 이상일 수 있다. 이들 원소를 보충하는 방법으로서, 예를 들어 당해 원소를 포함하는 화합물을

가열부에 추가로 도입하는 방법을 들 수 있다. 도입되는 화합물은 고체, 비정질, 액체 및 기체의 어느 상태여도 되고, 도입부를 거쳐서 가열부에 도입되어도 되고, 공급 기체로서 가열부에 도입되어도 된다. 도입되는 화합물로서는, 예를 들어 상술한 원료에 사용되는 물질로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물이어도 된다.

[0092] 또한, 부족한 원소가 황 원소인 경우, 상술한 황 원소를 포함하는 가스 분위기 하에서 원료를 가열 용융함으로써, 용액에 황을 도입할 수도 있다. 이에 의해, 목적 조성의 황화물계 고체 전해질을 얻기 위한 충분한 양의 황을 도입할 수 있어, 황 원소를 보충할 수 있다.

[0093] 원료를 용융시킨 액상 상태에서 황을 도입함으로써, 용액 전체에 균질하게 황을 도입하기 쉽고, 얻어지는 황화물계 고체 전해질의 조성이 균질한 것이 되기 쉽다. 용액은, 고체의 용융에 의해 점도가 낮아져, 고균일화된 상태로 되어 있다. 이에 의해, 용액은 황 원소를 포함하는 가스의 용해성, 확산성이 크다. 용액이나 황 원소를 포함하는 가스를 교반하면서 가열 용융을 행하면, 상술한 효과를 더 얻기 쉽기 때문에 보다 바람직하다.

[0094] 가열 용융의 시간은, 용액이나 얻어지는 황화물계 고체 전해질의 균질성을 향상시키는 관점에서 0.1시간 이상이 바람직하고, 0.5시간 이상이 보다 바람직하고, 0.7시간 이상이 더욱 바람직하고, 1시간 이상이 보다 더 바람직하다. 또한, 용액 중의 성분의 가열에 의한 열화나 분해를 허용할 수 있는 범위이면, 가열 용융의 시간의 상한은 특별히 한정되지 않고, 비교적 길어도 된다. 현실적인 범위로서는, 100시간 이하가 바람직하고, 50시간 이하가 보다 바람직하고, 24시간 이하가 더욱 바람직하다.

[0095] 가열 용융 시의 압력은 특별히 한정되지 않지만, 상압 또는 미가압이 바람직하고, 상압이 보다 바람직하다. 또한, 황 원소를 보충하기 위해 황 원소를 포함하는 가스 분위기 하에서 가열 용융하는 경우, 황 분압을  $10^{-3}$  내지  $10^0$  atm으로 하는 것이 바람직하다. 이러한 황 분압으로 함으로써, 장치가 복잡해지지 않고 저비용이고 효율적으로 황 도입을 할 수 있다.

[0096] (냉각 공정)

[0097] 본 제조 방법은, 가열 용융에 의해 얻어진 용액을 냉각하여 고체를 얻는 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다. 냉각은 공지된 방법으로 행하면 되고, 그 방법은 특별히 한정되지 않는다. 가열 용융 공정 후, 가열부(4)에서 계속해서 냉각을 행해도 되고, 가열부(4)로부터 용액을 취출하여 냉각을 행해도 된다.

[0098] 냉각의 더 구체적인 방법으로서, 예를 들어 용액을 카본제 등의 판상체 상에 흘려 보내어 냉각하는 방법이나, 좁은 간극에 유입시켜 얇게 성형하는 방법 등을 들 수 있다. 용액을 판상체 상에 흘려 보내어 냉각하는 경우, 냉각 효율을 향상시키는 관점에서, 흘려 보낸 후의 용액 및 얻어지는 고체의 두께는 비교적 얇은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 두께는 10mm 이하가 바람직하고, 5mm 이하가 보다 바람직하다. 두께의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 0.01mm 이상이어도 되고, 0.02mm 이상이어도 된다. 좁은 간극에 유입시켜 얇게 성형하는 경우에는, 냉각 효율이 우수하고, 박편상의 것, 섬유상의 것, 분말상의 것 등을 얻을 수 있다. 얻어진 고체는, 취급하기 쉬운 크기로 깨뜨리거나 하여, 임의의 형상으로 얻을 수 있다. 그 중에서도, 블록상의 고체로 얻은 쪽이 회수하기 쉬워 바람직하다. 블록상이란, 판상, 박편상 또는 섬유상인 경우도 포함한다.

[0099] 냉각 속도는 가열 용융 공정에 의해 얻어진 조성을 유지하는 관점에서,  $0.01^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  이상이 바람직하고,  $0.05^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  이상이 보다 바람직하고,  $0.1^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  이상이 더욱 바람직하다. 또한, 냉각 속도의 상한값은 특별히 정하지 않지만, 일반적으로 급랭 속도가 가장 빠른 것으로 되어 있는 쌍 롤러의 냉각 속도는  $1000000^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  이하이다.

[0100] 여기서, 얻어지는 고체를 비정질의 황화물계 고체 전해질로 하고 싶은 경우에는, 가열 용융에 의해 얻어진 용액을 급랭하여 고체를 얻는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 급랭하는 경우의 냉각 속도는  $10^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  이상이 바람직하고,  $100^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  이상이 보다 바람직하고,  $500^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  이상이 더욱 바람직하고,  $700^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  이상이 보다 더 바람직하다. 또한, 냉각 속도의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로 급랭 속도가 가장 빠른 것으로 되어 있는 쌍 롤러의 냉각 속도는  $1000000^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  이하이다.

[0101] 한편, 냉각 공정 시에 서랭하여, 고체의 적어도 일부를 결정화하고, 특정한 결정 구조를 갖는 황화물계 고체 전해질이나 결정상과 비정질상으로 구성되는 황화물계 고체 전해질로서 얻을 수도 있다. 서랭하는 경우의 냉각 속도는  $0.01^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  이상이 바람직하고,  $0.05^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  이상이 보다 바람직하다. 또한, 냉각 속도는  $500^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  이하가 바람직하고,  $450^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  이하가 보다 바람직하다. 냉각 속도는  $10^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  미만이어도 되고,  $5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  이하여도 된다. 또한, 결정화의 조건에 따라 적절히 냉각 속도를 조절해도 된다.

[0102] 여기서 황화물계 고체 전해질에 함유되는 결정이란, 바람직하게는 이온 전도성 결정이다. 이온 전도성 결정이

란, 구체적으로는, 리튬 이온 전도율이  $10^{-4}$  S/cm보다 크고, 보다 바람직하게는  $10^{-3}$  S/cm보다 큰 결정이다.

- [0103] 냉각 후에 얻어지는 고체를, 결정상을 포함하는 황화물계 고체 전해질로 하고 싶은 경우에는, 가열 용융 공정에서 얻어지는 용액에 결정핵이 되는 화합물을 함유시키는 것이 바람직하다. 이에 의해, 냉각 공정에 있어서 결정이 석출되기 쉬워진다. 용액에 결정핵이 되는 화합물을 함유시키는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 원료나 원료 가열물에 결정핵이 되는 화합물을 첨가하거나, 가열 용융 중의 용액에 결정핵이 되는 화합물을 첨가하는 등의 방법을 들 수 있다.
- [0104] 결정핵이 되는 화합물로서는, 산화물, 산질화물, 질화물, 탄화물, 다른 칼코겐 화합물, 할로겐화물 등을 들 수 있다. 결정핵이 되는 화합물은, 용액과 어느 정도의 상용성을 가진 화합물이 바람직하다. 또한, 용액과 전혀 상용되지 않는 화합물은 결정핵이 될 수 없다.
- [0105] 냉각 후에 얻어지는 고체를, 결정상을 포함하는 황화물계 고체 전해질로 하고 싶은 경우에는, 용액에 있어서의 결정핵이 되는 화합물의 함유량은 0.01질량% 이상이 바람직하고, 0.1질량% 이상이 보다 바람직하고, 1질량% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 리튬 이온 전도율의 저하를 억제하는 관점에서는, 용액에 있어서의 결정핵이 되는 화합물의 함유량은 20질량% 이하가 바람직하고, 10질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0106] 냉각 후에 얻어지는 고체를 비정질의 황화물계 고체 전해질로 하고 싶은 경우에는, 용액은 결정핵이 되는 화합물을 함유하지 않거나, 그 함유량은 소정량 이하인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 용액에 있어서의 결정핵이 되는 화합물의 함유량은 1질량% 이하가 바람직하고, 0.1질량% 이하가 보다 바람직하다. 용액에 있어서의 결정핵이 되는 화합물의 함유량은 0.01질량% 미만이어도 된다.
- [0107] (재가열 공정)
- [0108] 비정질의 황화물계 고체 전해질 또는 비정질상을 포함하는 황화물계 고체 전해질은, 가열 처리(포스트 어닐)함으로써, 고온 결정화를 촉진할 수 있다. 본 제조 방법은, 냉각 공정에 있어서 얻어진 고체가 비정질의 황화물계 고체 전해질 또는 비정질상을 포함하는 황화물계 고체 전해질인 경우, 고체를 재가열 처리하는 것을 더 포함해도 된다. 또한, 황화물계 고체 전해질 결정을 포함한 황화물계 고체 전해질을 재가열 처리함으로써, 결정 구조 내의 이온을 재배열시켜, 리튬 이온 전도율을 높일 수도 있다. 또한, 본 공정에 있어서의 재가열 처리란, 냉각 공정에서 냉각하여 얻어진 고체를 결정화를 위해 가열 처리하는 것 및 결정 구조 내의 이온을 재배열시키는 것의 적어도 한쪽을 말한다. 이하, 이들 비정질 황화물계 고체 전해질 또는 비정질상을 포함하는 황화물계 고체 전해질의 열처리를 결정화 처리도 포함하여, 재가열 처리라고 칭한다.
- [0109] 재가열 처리의 온도, 시간을 제어함으로써, 비정질상과 결정상의 비율을 제어할 수 있으므로, 리튬 이온 전도율을 제어할 수 있어 바람직하다. 리튬 이온 전도율을 높이기 위해서는, 결정상의 비율을 크게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 결정상의 비율은 10질량% 이상이 바람직하고, 20질량% 이상이 보다 바람직하다. 결정상의 비율은 기계적인 강도의 관점에서는 99.9질량% 이하가 바람직하고, 99질량% 이하가 보다 바람직하다. 결정상의 비율은 X선 회절(XRD) 측정에 의해 측정할 수 있다.
- [0110] 재가열 처리의 구체적인 조건은 황화물계 고체 전해질의 조성 등에 맞추어 조절하면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 재가열 처리는, 질소 가스, 아르곤 가스, 헬륨 가스 등의 불활성 가스 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다. 재가열 처리는, 황 원소를 포함한 가스 분위기 중에서 실시해도 된다. 또한, 산소 농도는 낮은 쪽이 바람직하고, 산소 농도는 1000ppm 이하가 바람직하고, 300ppm 이하가 보다 바람직하다.
- [0111] 일례로서, 재가열 처리의 온도는 황화물계 고체 전해질의 유리 전이 온도 이상이 바람직하고, 구체적으로는 200℃ 이상이 바람직하고, 250℃ 이상이 보다 바람직하다. 또한, 온도의 상한은 황화물계 고체 전해질이 가열에 의한 열 열화나 열분해를 억제할 수 있고, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위라면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 650℃ 이하가 바람직하고, 550℃ 이하가 보다 바람직하다.
- [0112] 또한 재가열 처리의 시간은 결정 석출을 더 확실하게 행하기 위해, 0.1시간 이상이 바람직하고, 0.2시간 이상이 보다 바람직하다. 가열에 의한 열 열화 억제의 관점에서는, 재가열 처리의 시간은 3시간 이하가 바람직하고, 2시간 이하가 보다 바람직하다.
- [0113] 본 제조 방법에 의해 얻어지는 황화물계 고체 전해질의 형상은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상술한 블록상(황화물계 고체 전해질 블록)이나, 분말상(황화물계 고체 전해질 분말)일 수 있다. 리튬 이온 이차 전지에 사용한 때에 활물질 입자 등과의 밀착성을 향상시켜, 전지 특성을 향상시키는 관점에서는 분말상이 바람직하다. 본 제조 방법은, 황화물계 고체 전해질을 분말상으로 하기 위해 분쇄하는 분쇄 공정을 포함하고 있어도 된다.

분쇄 공정에 의해, 블록상의 황화물계 고체 전해질을 분쇄하여 분말상으로 해도 되고, 분말상의 황화물계 고체 전해질의 입자경을 더 작게 해도 된다.

[0114] 분말의 평균 입자경은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 리튬 이온 이차 전지에 사용될 때에 전지 특성을 향상시키는 관점에서, 5 $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 2 $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고, 1.5 $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하고, 1.0 $\mu\text{m}$  이하가 보다 더 바람직하다. 한편, 분체의 취급 용이성의 관점에서, 평균 입자경은 0.1 $\mu\text{m}$  이상이 바람직하고, 0.2 $\mu\text{m}$  이상이 보다 바람직하고, 0.3 $\mu\text{m}$  이상이 더욱 바람직하다. 본 명세서에 있어서 평균 입자경이란, Microtrac사제 레이저 회절 입도 분포 측정기 MT3300EXII를 사용하여 입도 분포를 측정하고, 얻어진 체적 기준 입도 분포의 차트로부터 구해지는 메디안 직경(D50)을 말한다.

[0115] 본 제조 방법에 의하면, 가열 용융 시에 원료의 흡착 산소가 탈리되기 쉬우므로, 얻어지는 황화물계 고체 전해질에 있어서, 흡착 산소의 영향이 억제되어 있다. 더 구체적으로, 황화물계 고체 전해질이, 가열 용융 시에 흡착 산소의 영향을 전혀 받고 있지 않다고 가정한 경우, 황화물계 고체 전해질에 있어서의 P의 결합 상대는 대부분 S이 된다고 생각된다. 이에 반해, 흡착 산소의 영향이 크면, 황화물계 고체 전해질에 P-O 결합이 존재하기 쉽고, P의 결합 상대에 있어서의 O의 비율이 증가한다. 즉, 본 제조 방법에 의해 얻어지는 황화물계 고체 전해질은, P-S 결합과 P-O 결합의 양의 합계에 대한 P-O 결합의 비율이 비교적 적다. 이러한 P-O 결합의 비율은, 5% 미만이 바람직하고, 3% 이하가 보다 바람직하고, 2% 이하가 더욱 바람직하다. P-O 결합의 비율은, <sup>31</sup>P-NMR 측정의 결과로부터, 실시예에 기재된 방법으로 구해진다. 본 제조 방법에 의해 얻어지는 바람직한 황화물계 고체 전해질의 일례로서, Li, P, S 및 Ha를 포함하는 황화물계 고체 전해질 블록이며, Ha은 F, Cl, Br 및 I으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이고, 황화물계 고체 전해질 블록에 있어서, P-S 결합 및 P-O 결합의 합계에 대한 P-O 결합의 비율이 5% 미만이고, 두께가 10mm 이하인, 황화물계 고체 전해질 블록을 들 수 있다.

[0116] 본 제조 방법에 의해 얻어지는 황화물계 고체 전해질의 리튬 이온 전도율은, 그 구성에 따라 다르기 때문에 특별히 한정되지 않지만, 리튬 이온 이차 전지에 사용한 때에 전지 특성을 양호하게 하는 관점에서는, 25℃에 있어서 2.0×10<sup>-3</sup>S/cm 이상이 바람직하고, 3.0×10<sup>-3</sup>S/cm 이상이 보다 바람직하고, 4.0×10<sup>-3</sup>S/cm 이상이 더욱 바람직하다. 보다 바람직하게는, 측정 대상의 황화물계 고체 전해질을 평균 입자경 10 $\mu\text{m}$ 의 분말로서, 380MPa의 압력으로 압분체로 했을 때, 25℃에 있어서 측정되는 리튬 이온 전도율이 상술한 범위이다.

[0117] 본 제조 방법에 의하면, 원료를 가열 용융할 때, 원료에 흡착한 산소의 영향이 억제되어 있기 때문에, 리튬 이온 전도율이 우수한 황화물계 고체 전해질을 제조할 수 있다. 본 제조 방법에 의해 얻어지는 황화물계 고체 전해질은, 예를 들어 리튬 이온 이차 전지에 사용되는 고체 전해질 재료로서 적합하게 사용된다.

[0118] **실시예**

[0119] 이하에 실시예를 들어, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다. 예 2 내지 예 5는 실시예이고, 예 1은 비교예이다.

[0120] (제조예 1)

[0121] 아기로다이트형의 결정을 포함하고, 조성이 Li<sub>5.4</sub>PS<sub>4.4</sub>Cl<sub>1.6</sub>인 황화물계 고체 전해질을 목표 재료로 하고, Li<sub>2</sub>S(Sigma사제, 순도 99.98%), P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>(Sigma사제, 순도 99%), LiCl(Sigma사제, 순도 99.99%)의 각 분말을 1.9:0.5:1.6(mol비)이 되도록 조합했다. 이 분말 100g을 내열성의 용기에 넣고, 시험로에 넣고, 노점 -50℃의 질소 분위기 하에서, 압력: 1기압, 온도: 300℃(승온 속도 5℃/분)의 조건에서 1시간 유지함으로써 가열 처리하고, 얻어진 가열 원료는, 실온에서 노점 -50℃의 건조 공기 분위기 하에 1일 이상 보관하고, 이것을 각 예에 있어서의 원료로 했다. 얻어진 원료에 대하여, 대기 비폭로 환경 하에서, 0 내지 200℃의 범위에서 가열 발생 가스 분석(EGA-MS법)을 행하여, 산소 분자의 검지의 유무를 조사했다.

[0122] EGA-MS법의 측정 조건은 이하와 같다.

[0123] <열분해 조건>

[0124] 장치: 더블샷 파이롤라이저(프런티어라보사, PY-3030D)

[0125] 샘플양: 10 내지 20mg 사용

[0126] 가열 조건: 40℃에서 5min 유지하고, 5℃/min으로 200℃까지 승온하고, 200℃에서의 유지 시간을 0min으로 했다.

- [0127] 분위기: He
- [0128] <GC/MS 조건>
- [0129] 장치: Agilent사 7890A/JEOL사 JMS-T100GC
- [0130] 칼럼: Ultra ALLOY-DTM(2.5m, I.D. 0.15mmφ)
- [0131] 오븐 온도: 300℃
- [0132] 주입구 온도: 300℃
- [0133] 스플릿비: 50:1
- [0134] 검출기 전압: 2100V
- [0135] 이온화법: EI
- [0136] (예 1 내지 예 4)
- [0137] 각 예에 있어서, 제조예 1에서 얻어진 원료 100g을, 표 1에 나타내는 노점 및 온도로 조정된 도입부에 도입했다. 도입 시에는, 글로브 박스 내에서, 노점 -30℃ 이하, 산소 농도 100ppm 이하로 유지한 상태에서 도입부를 개방하여 원료를 투입했다. 도입부의 용적은 500cm<sup>3</sup>이고, 도입부 내에는 치환율 0.2(min<sup>-1</sup>)의 조건에서 질소 가스를 공급했다. 도입부 내의 산소 농도는 10ppm 이하였다.
- [0138] 이어서, 도입부 내에서 원료를 20분간 유지한 후, 표 1에 나타내는 노점 및 온도로 조정된 가열부 내의 내열 용기로 낙하시킴으로써 이송하였다. 가열부 내에는, 3L/분의 N<sub>2</sub> 가스가 흐르고 있고, 별도의 가스 라인으로부터 0.05vol%의 황 가스를 포함한 N<sub>2</sub> 가스를 유속 1L/분으로 공급했다. 원료를 가열부 내에서 1시간 유지함으로써, 원료를 가열 용융하였다. 가열부 내에 도입하는 가스의 산소 농도는 10ppm 이하였다.
- [0139] 가열 용융 후, 용융물을 카본제의 플레이트에 두께 5mm가 되도록 흘려 보내어, 냉각했다. 그 후, 얻어진 고체를 적절한 크기로 깨뜨림으로써, 블록상의 황화물계 고체 전해질을 얻었다. 얻어진 황화물계 고체 전해질에 대하여, 이하의 평가를 행하였다.
- [0140] (예 5)
- [0141] Li<sub>2</sub>S(Sigma사제, 순도 99.98%), P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>(Sigma사제, 순도 99%), LiCl(Sigma사제, 순도 99.99%)의 각 분말을 실온에서 노점 -50℃의 건조 공기 분위기 하에 1일 이상 보관하고, 각 분말을 1.9:0.5:1.6(mol비)이 되도록 조합했다. 조합한 원료에 대하여, 제조예 1과 마찬가지로 가열 발생 가스 분석(EGA-MS법)을 행하여, 산소 분자의 검지의 유무를 조사했다. 조합한 원료 100g을, 표 1에 나타내는 노점 및 온도로 조정된 도입부에 도입했다. 도입 시에는, 글로브 박스 내에서, 노점 -30℃ 이하, 산소 농도 100ppm 이하로 유지한 상태에서 도입부를 개방하여 원료를 투입했다. 도입부의 용적은 500cm<sup>3</sup>이고, 도입부 내에는 치환율 0.2(min<sup>-1</sup>)의 조건에서 질소 가스를 공급했다. 도입부 내의 산소 농도는 10ppm 이하였다.
- [0142] 이어서, 도입부 내에서 원료를 20분간 유지한 후, 표 1에 나타내는 노점 및 온도로 조정된 가열부 내의 내열 용기에 낙하시킴으로써 이송하였다. 가열부 내에는, 3L/분의 N<sub>2</sub> 가스가 흐르고 있고, 예 5에서는 황 가스를 포함한 N<sub>2</sub> 가스를 흘리지 않았다. 원료를 가열부 내에서 1시간 유지함으로써, 원료를 가열 용융하였다. 가열부 내에 도입하는 가스의 산소 농도는 10ppm 이하였다.
- [0143] 가열 용융 후, 예 1 내지 4와 마찬가지로 방법으로 용융물을 냉각하고, 얻어진 고체를 적절한 크기로 깨뜨림으로써, 블록상의 황화물계 고체 전해질을 얻었다. 얻어진 황화물계 고체 전해질에 대하여, 이하의 평가를 행하였다.
- [0144] (평가)
- [0145] (P-O 결합 비율 평가)
- [0146] 각 예에서 얻어진 황화물계 고체 전해질에 대하여, P-O 결합의 비율을 측정하여, 원료의 흡착 산소의 영향을 평가했다. 황화물계 고체 전해질이, 가열 용융 시에 흡착 산소의 영향을 전혀 받고 있지 않다고 가정한 경우, 황화물계 고체 전해질에 있어서의 P의 결합 상대는 대부분 S이 된다고 생각된다. 따라서, P-S 결합과 P-O 결합의

양을 측정하여, 그것들의 합계에 대한 P-O 결합의 비율이 적을수록, 가열 용융 시에 있어서의 원료의 흡착 산소의 영향을 억제할 수 있다고 할 수 있다.

- [0147] 각 결합량의 측정은,  $^{31}\text{P}$ -NMR 측정에 의해 행하였다. 구체적인 측정 조건은 이하와 같다.
- [0148] 장치명: Bruker사제 AVANCE-III-HD400
- [0149]  $^{31}\text{P}$ -NMR 측정에 의해 얻어지는 NMR 스펙트럼에 있어서, 0 내지 20ppm의 범위에 피크가 관측되는 밴드를  $\text{PO}_4^{3-}$  유래, 30 내지 50ppm의 범위에 피크가 관측되는 밴드를  $\text{PO}_3\text{S}^{3-}$  유래, 60 내지 75ppm의 범위에 피크가 관측되는 밴드를  $\text{PO}_2\text{S}_2^{3-}$  유래, 75 내지 78ppm의 범위에 피크가 관측되는 밴드를  $\text{POS}_3^{3-}$  유래, 78 내지 100ppm의 범위에 피크가 관측되는 밴드를  $\text{PS}_4^{3-}$  유래로 하고, 각 밴드의 면적 강도에서,  $(4 \times [\text{PO}_4^{3-}] + 3 \times [\text{POS}_3^{3-}] + 2 \times [\text{PO}_2\text{S}_2^{3-}] + [\text{PO}_3\text{S}^{3-}]) / \{4 \times ([\text{PO}_4^{3-}] + [\text{POS}_3^{3-}] + [\text{PO}_2\text{S}_2^{3-}] + [\text{PO}_3\text{S}^{3-}] + [\text{PS}_4^{3-}])\} \times 100(\%)$ 로, P-O 결합 비율을 구했다.
- [0150] 각 예의 황화물계 고체 전해질을 분쇄하여, 평균 입자경 10 내지 100 $\mu\text{m}$ 의 황화물계 고체 전해질 분말로 한 것을 샘플로 했다. 샘플링은 대기 비폭로 환경에서 행하고, 인산수소이암모늄을 외부 표준으로서 측정하여, 1.6ppm으로 했다.
- [0151] (리튬 이온 전도율 평가)
- [0152] 각 예의 황화물계 고체 전해질을 분쇄하여, 평균 입자경 10 $\mu\text{m}$ 의 황화물계 고체 전해질 분말을 얻었다. 이 황화물계 고체 전해질 분말을 380MPa의 압력으로 압분체로 하여 측정 샘플로 하고, 교류 임피던스 측정 장치(Bio-Logic Sciences Instruments사제, 포텐쇼스택/갈바노스택 VSP)를 사용하여 측정했다.
- [0153] 측정 조건은, 측정 주파수: 100Hz 내지 1MHz, 측정 전압: 100mV, 측정 온도: 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 했다.
- [0154] 각 예의 제조 조건 및 평가 결과에 대하여, 표 1에 나타낸다.

표 1

	목표 재료	흡착 산소	도입부/N <sub>2</sub> 분위기			가열부/N <sub>2</sub> 분위기			P-O 결합	리튬 이온 전도율
			노점	치환율	온도	노점	유속	온도		
예 1	Li <sub>5.4</sub> PS <sub>4.4</sub> Cl <sub>1.6</sub> Argyrodite	검지 있음	-70°C	0.2/min	80°C	-70°C	3L/min	750°C	5%	1.7mS/cm
예 2	Li <sub>5.4</sub> PS <sub>4.4</sub> Cl <sub>1.6</sub> Argyrodite	검지 있음	-55°C	0.2/min	80°C	-60°C	3L/min	750°C	2%	4.2mS/cm
예 3	Li <sub>5.4</sub> PS <sub>4.4</sub> Cl <sub>1.6</sub> Argyrodite	검지 있음	-45°C	0.2/min	80°C	-60°C	3L/min	750°C	<1%	4.7mS/cm
예 4	Li <sub>5.4</sub> PS <sub>4.4</sub> Cl <sub>1.6</sub> Argyrodite	검지 있음	-30°C	0.2/min	80°C	-60°C	3L/min	750°C	3%	3.1mS/cm
예 5	Li <sub>5.4</sub> PS <sub>4.4</sub> Cl <sub>1.6</sub> Argyrodite	검지 있음	-45°C	0.2/min	80°C	-60°C	3L/min	750°C	1%	3.2mS/cm

[0155]

[0156]

예 1 내지 5 모두, 원료에는 흡착 산소가 존재하고 있었지만, 노점이 -65°C 내지 -25°C의 범위 내인 도입부에 원료를 넣고, 그 후 가열부로 이송한 예 2 내지 5에서는, 얻어지는 황화물계 고체 전해질의 P-O 결합 비율이 적고, 리튬 이온 전도율이 비교적 큰 결과가 되었다. 한편, 도입부의 노점이 -70°C였던 예 1에서는, 얻어지는 황화물계 고체 전해질의 P-O 결합 비율이 비교적 많고, 리튬 이온 전도율도 비교적 작은 결과가 되었다. 즉, 본 제조 방법에 의하면, 가열 용융 시에, 원료에 흡착한 산소와 원료 중의 다른 성분의 반응을 억제할 수 있어, 리튬 이온 전도성이 우수한 황화물계 고체 전해질을 제조할 수 있는 것이 확인되었다.

[0157]

이상 설명한 바와 같이, 본 명세서에는 다음의 사항이 개시되어 있다.

[0158]

1. 도입부와 가열부를 구비하는 제조 장치를 사용한 황화물계 고체 전해질의 제조 방법이며,

[0159]

상기 제조 장치의 상기 도입부에 원료를 도입하는 것과,

- [0160] 상기 원료를, 상기 도입부보다도 고온인 상기 가열부로 이송하여 가열 용융하는 것을 포함하고,
- [0161] 상기 도입부의 노점은  $-65^{\circ}\text{C}$  내지  $-25^{\circ}\text{C}$ 인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.
- [0162] 2. 상기 가열부의 온도가  $400^{\circ}\text{C}$  이상이고, 상기 도입부의 온도가  $300^{\circ}\text{C}$  이하인, 상기 1에 기재된 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.
- [0163] 3. 상기 가열부의 온도와, 상기 도입부의 온도의 차가  $200^{\circ}\text{C}$  이상인, 상기 1 또는 2에 기재된 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.
- [0164] 4. 상기 가열 용융 시에, 소정의 원소를 보충하는 것을 포함하는, 상기 1 내지 3의 어느 하나에 기재된 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.
- [0165] 5. Li, P, S 및 Ha을 포함하는 황화물계 고체 전해질 블록이며,
- [0166] 상기 Ha은 F, Cl, Br 및 I으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이고,
- [0167] 상기 황화물계 고체 전해질 블록에 있어서, P-S 결합 및 P-O 결합의 합계에 대한 P-O 결합의 비율이 5% 미만이고,
- [0168] 두께가 10mm 이하인, 황화물계 고체 전해질 블록.
- [0169] 6. 상기 황화물계 고체 전해질 블록을 평균 입자경  $10\mu\text{m}$ 의 분말상으로 하고, 380MPa의 압력으로 압분체로 했을 때,  $25^{\circ}\text{C}$ 에서 측정되는 리튬 이온 전도율이  $2.0\text{mS/cm}$  이상인, 상기 5에 기재된 황화물계 고체 전해질 블록.
- [0170] 본 발명을 상세하게 또한 특정한 실시 양태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 이탈하지 않고 다양한 변경이나 수정을 추가할 수 있는 것은 당업자에게 있어서 명확하다. 본 출원은, 2022년 1월 25일 출원된 일본 특허 출원(특허 출원 제2022-009604)에 기초하는 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 도입된다.

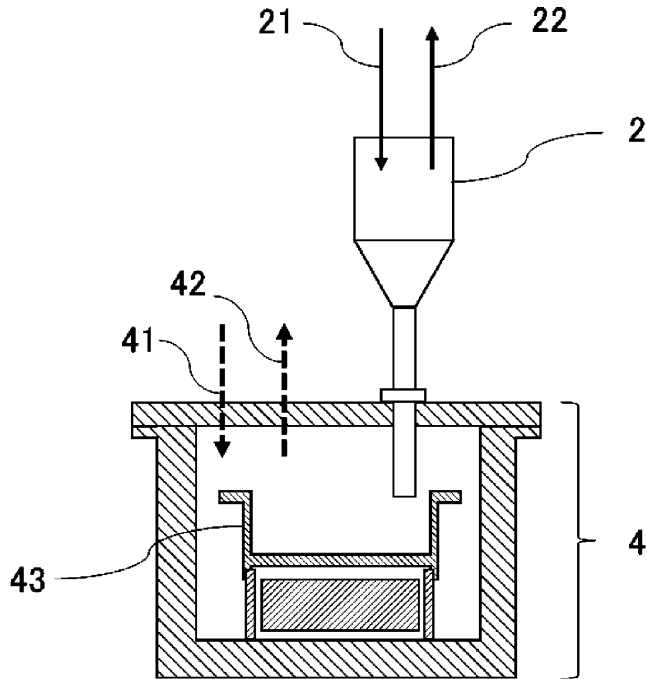
**부호의 설명**

- [0171] 100: 제조 장치
- 2: 도입부
- 21: 공급 기체
- 22: 배출 기체
- 4: 가열부
- 41: 공급 기체
- 42: 배출 기체
- 43: 내열 용기

도면

도면1

100



도면2

