



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119365938 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 24

(21) 申请号 202380047142.0

(22) 申请日 2023.06.29

(30) 优先权数据

2022-110807 2022.07.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/024147 2023.06.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/009879 JA 2024.01.11

(71) 申请人 三井金属矿业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 小林安贵 中山祐辉 高桥司

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

H01B 13/00 (2006.01)

C01B 25/14 (2006.01)

H01B 1/06 (2006.01)

H01B 1/10 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

权利要求书3页 说明书15页

(54) 发明名称

硫化化合物的粉碎方法、固体电解质的粉碎方法、固体电解质的制造方法和固体电解质

(57) 摘要

一种对硫化化合物进行粉碎的粉碎方法,该方法满足以下式(1)所示的关系。 $D2/D1 < 0.49$ (1) (式中,D1在所述粉碎方法仅具有一次粉碎工序的情况下表示未粉碎的硫化化合物的中值粒径。另外,D1在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序中进行该粉碎工序前的硫化化合物的中值粒径。D2在所述粉碎方法仅具有一次粉碎工序的情况下表示粉碎后的硫化化合物的中值粒径。D2在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序中进行该粉碎工序后的硫化化合物的中值粒径)。

1. 一种硫化合物的粉碎方法,其为对硫化合物进行粉碎的粉碎方法,所述方法满足以下式(1)所示的关系,

$$D2/D1 < 0.49 \quad (1)$$

式(1)中,D1在所述粉碎方法仅具有一次粉碎工序的情况下表示未粉碎的硫化合物的中值粒径,另外,D1在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序中进行该粉碎工序前的硫化合物的中值粒径,

D2在所述粉碎方法仅具有一次粉碎工序的情况下表示粉碎后的硫化合物的中值粒径,D2在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序中进行该粉碎工序后的硫化合物的中值粒径。

2. 根据权利要求1所述的硫化合物的粉碎方法,其中,将所述硫化合物的粉碎时间设为 t (分钟),将所述硫化合物的重量设为 m (g)时, t (分钟)相对于所述 m (g)的值为大于0且小于2.3。

3. 一种硫化合物的粉碎方法,其为对硫化合物进行粉碎的粉碎方法,所述方法满足以下式(2)所示的关系,

$$A/B < 3.6 \times 10^{-3} \quad (2)$$

式(2)中, A (S/cm)在所述粉碎方法仅具有一次粉碎工序的情况下表示该粉碎工序后的硫化合物的离子电导率(S/cm)与未粉碎的硫化合物的离子电导率(S/cm)之差,另外, A (S/cm)在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序前的硫化合物的离子电导率(S/cm)与进行该任意粉碎工序后的硫化合物的离子电导率(S/cm)之差,

B (μm) 在所述粉碎方法仅具有一次粉碎工序的情况下表示未粉碎的硫化合物的粒径(μm) 与该粉碎工序后的硫化合物的中值粒径(μm) 之差,另外, B (μm) 在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序前的硫化合物的中值粒径(μm) 与进行该任意粉碎工序后的硫化合物的中值粒径(μm) 之差。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的硫化合物的粉碎方法,其中,所述硫化合物具有锂离子传导性。

5. 一种固体电解质的粉碎方法,其具有:

准备固体电解质的准备工序;以及,

对所述固体电解质进行粉碎的粉碎工序,

所述粉碎工序满足以下式(3)所示的关系,

$$D4/D3 < 0.49 \quad (3)$$

式(3)中,D3在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示未粉碎的固体电解质的中值粒径,另外,D3在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序中进行该粉碎工序前的固体电解质的中值粒径,

D4在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示粉碎后的固体电解质的中值粒径,D4在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序中进行该粉碎工序后的固体电解质的中值粒径。

6. 根据权利要求5所述的固体电解质的粉碎方法,其中,将所述固体电解质的粉碎时间设为 t (分钟),将所述固体电解质的重量设为 m (g)时, t (分钟)相对于所述 m (g)的值为大于0且小于2.3。

7.一种固体电解质的粉碎方法,其具有:
准备固体电解质的准备工序;以及,
对所述固体电解质进行粉碎的粉碎工序,
所述粉碎工序满足以下式(4)所示的关系,
 $C/D < 3.6 \times 10^{-3}$ (4)

式(4)中,C(S/cm)在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示该粉碎工序后的固体电解质的离子电导率(S/cm)与未粉碎的固体电解质的离子电导率(S/cm)之差,另外,C(S/cm)在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序前的固体电解质的离子电导率(S/cm)与该任意粉碎工序后的固体电解质的离子电导率(S/cm)之差,

D(μm) 在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示未粉碎的固体电解质的中值粒径(μm)与该粉碎工序后的固体电解质的中值粒径(μm)之差,另外,D(μm)在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序前的固体电解质的中值粒径(μm)与进行该任意粉碎工序后的固体电解质的中值粒径(μm)之差。

8.根据权利要求5至7中任一项所述的固体电解质的粉碎方法,其中,所述准备工序包括:将构成所述固体电解质的原料混合从而获得原料混合物的混合工序;以及对所述原料混合物进行焙烧的焙烧工序。

9.一种固体电解质的制造方法,所述固体电解质的制造方法具有对固体电解质母粉进行粉碎的工序,

所述粉碎工序满足以下式(5)所示的关系,
 $D_6/D_5 < 0.49$ (5)

式(5)中,D5在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示所述母粉的中值粒径,另外,D5在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序前的固体电解质的中值粒径,

D6在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示该粉碎工序后的固体电解质的中值粒径,D6在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序后的固体电解质的中值粒径。

10.根据权利要求9所述的固体电解质的制造方法,其中,将所述粉碎工序的粉碎时间设为t(分钟),将所述固体电解质的重量设为m(g)时,t(分钟)相对于所述m(g)的值为大于0且小于2.3。

11.一种固体电解质的制造方法,所述固体电解质的制造方法具有对固体电解质母粉进行粉碎的工序,

所述粉碎工序满足以下式(6)所示的关系,
 $E/F < 3.6 \times 10^{-3}$ (6)

式(6)中,E(S/cm)在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示该粉碎工序后的固体电解质的离子电导率(S/cm)与未粉碎的固体电解质的离子电导率(S/cm)之差,另外,E(S/cm)在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序前的固体电解质的离子电导率(S/cm)与该任意粉碎工序后的固体电解质的离子电导率(S/cm)之差,

F(μm) 在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示未粉碎的固体电解质的中值粒径(μm)与该粉碎工序后的固体电解质的中值粒径(μm)之差,另外,F(μm)在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序前的固体电解质的中值粒径(μm)与进行该任意粉碎

工序后的固体电解质的中值粒径(μm)之差。

12. 一种固体电解质,其中,将利用BET法测定的比表面积设为 S_1 (m^2/g),将由粒度分布和真密度求出的比表面积设为 S_2 (m^2/g)时,所述 S_1 相对于所述 S_2 的值小于4.5。

13. 根据权利要求12所述的固体电解质,其中,基于激光衍射散射式粒度分布测定法的累积体积90容量%处的体积累积粒径 D_{90} 小于 $40\mu\text{m}$ 。

14. 根据权利要求12或13所述的固体电解质,其中,离子电导率(S/cm)相对于基于激光衍射散射式粒度分布测定法的累积体积50容量%处的体积累积粒径 D_{50} (μm)的值大于 1.3×10^{-3} 。

15. 根据权利要求12或13所述的固体电解质,其中,微晶尺寸($\text{\AA}$)相对于基于激光衍射散射式粒度分布测定法的累积体积50容量%处的体积累积粒径 D_{50} (μm)的值为325以上。

16. 根据权利要求12或13所述的固体电解质,其中,所述固体电解质包含锂(Li)元素、磷(P)元素以及硫(S)元素。

硫化合物的粉碎方法、固体电解质的粉碎方法、固体电解质的制造方法和固体电解质

技术领域

[0001] 本发明涉及硫化合物的粉碎方法、固体电解质的粉碎方法、固体电解质的制造方法以及固体电解质。

背景技术

[0002] 目前,许多锂离子二次电池中使用含有易燃有机溶剂的电解液。与此相对,使用固体电解质代替电解液、并且不含易燃有机溶剂的固态电池,作为兼顾安全性和高能量密度的电池,有望投入实际使用。

[0003] 为了实现固态电池,正在积极进行固体电解质的开发。固体电解质与有机系电解液相比通常离子电导率较小,使其难以投入实际使用。固体电解质可以通过将规定的原料混合、焙烧从而得到结晶性固体电解质的原料粉末后,使用珠磨机等粉碎来获得(专利文献1~3)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2009-211950号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2010-140893号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2008-004459号公报

发明内容

[0009] 然而,使用现有的粉碎方法对固体电解质进行粉碎时,离子电导率较粉碎前下降,并且存在不能充分发挥作为固态电池的特性的问题。

[0010] 因此,本发明的技术问题在于提供一种离子传导性优异的固体电解质粉。

[0011] 为了解决上述问题,本发明人等进行了深入研究,结果发现了一种粉碎方法,通过进行该粉碎,使得固体电解质的粉碎前和粉碎后的粒径满足规定的关系,可以得到目标固体电解质粉。

[0012] 即,本发明提供一种硫化合物的粉碎方法,其为对硫化合物进行粉碎的粉碎方法,

[0013] 所述方法满足以下式(1)所示的关系。

[0014] $D2/D1 < 0.49$ (1)

[0015] (式中,D1在所述粉碎方法仅具有一次粉碎工序的情况下表示未粉碎的硫化合物的中值粒径。另外,D1在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序中进行该粉碎工序前的硫化合物的中值粒径。

[0016] D2在所述粉碎方法仅具有一次粉碎工序的情况下表示粉碎后的硫化合物的中值粒径。D2在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序中进行该粉碎工序后的硫化合物的中值粒径。)

[0017] 另外,本发明提供一种硫化合物的粉碎方法,其为对硫化合物进行粉碎的粉碎方

法,

[0018] 所述方法满足以下式 (2) 所示的关系。

[0019] $A/B < 3.6 \times 10^{-3}$ (2)

[0020] (式中,A(S/cm)在所述粉碎方法仅具有一次粉碎工序的情况下表示该粉碎工序后的硫化化合物的离子电导率(S/cm)与未粉碎的硫化化合物的离子电导率(S/cm)之差。另外,A(S/cm)在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序前的硫化化合物的离子电导率与进行该任意粉碎工序后的硫化化合物的离子电导率之差。)

[0021] B(μm)在所述粉碎方法仅具有一次粉碎工序的情况下表示未粉碎的硫化化合物的中值粒径(μm)与该粉碎工序后的硫化化合物的中值粒径(μm)之差。另外,B(μm)在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序前的硫化化合物的中值粒径(μm)与进行该任意粉碎工序后的硫化化合物的中值粒径(μm)之差。)

[0022] 进而,本发明提供一种固体电解质的粉碎方法,其具有:

[0023] 准备固体电解质的准备工序;以及,

[0024] 对所述固体电解质进行粉碎的粉碎工序,

[0025] 所述粉碎工序满足以下式 (3) 所示的关系。

[0026] $D4/D3 < 0.49$ (3)

[0027] (式中,D3在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示未粉碎的固体电解质的中值粒径。另外,D3在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序中进行该粉碎工序前的固体电解质的中值粒径。)

[0028] D4在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示粉碎后的固体电解质的中值粒径。D4在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序中进行该粉碎工序后的固体电解质的中值粒径。)

[0029] 另外,本发明提供一种固体电解质的粉碎方法,其具有:

[0030] 准备固体电解质的准备工序;以及,

[0031] 对所述固体电解质进行粉碎的粉碎工序,

[0032] 所述粉碎工序满足以下式 (4) 所述的关系。

[0033] $C/D < 3.6 \times 10^{-3}$ (4)

[0034] (式中,C(S/cm)在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示该粉碎工序后的固体电解质的离子电导率(S/cm)与未粉碎的固体电解质的离子电导率(S/cm)之差。另外,C(S/cm)在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序前的固体电解质的离子电导率(S/cm)与该任意粉碎工序后的固体电解质的离子电导率(S/cm)之差。)

[0035] D(μm)在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示未粉碎的固体电解质的中值粒径(μm)与该粉碎工序后的固体电解质的中值粒径(μm)之差。另外,D(μm)在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序前的固体电解质的中值粒径(μm)与进行该任意粉碎工序后的固体电解质的中值粒径(μm)之差。)

[0036] 进而,本发明提供一种固体电解质的制造方法,所述固体电解质的制造方法具有对固体电解质母粉进行粉碎的工序,

[0037] 所述粉碎工序满足以下式 (5) 所示的关系。

[0038] $D6/D5 < 0.49$ (5)

[0039] (式中,D5在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示所述母粉的中值粒径。另外,D5在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序前的固体电解质的中值粒径。

[0040] D6在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示该粉碎工序后的固体电解质的中值粒径。D6在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序后的固体电解质的中值粒径。)

[0041] 另外,本发明提供一种固体电解质的制造方法,所述固体电解质的制造方法具有对固体电解质母粉进行粉碎的工序,

[0042] 所述粉碎工序满足以下式(6)所示的关系。

[0043] $E/F < 3.6 \times 10^{-3}$ (6)

[0044] (式中,E(S/cm)在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示该粉碎工序后的固体电解质的离子电导率(S/cm)与未粉碎的固体电解质的离子电导率(S/cm)之差。另外,E(S/cm)在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序前的固体电解质的离子电导率(S/cm)与该任意粉碎工序后的固体电解质的离子电导率(S/cm)之差。

[0045] F(μm) 在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示未粉碎的固体电解质的中值粒径(μm) 与该粉碎工序后的固体电解质的中值粒径(μm) 之差。另外,F(μm) 在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序前的固体电解质的中值粒径(μm) 与进行该任意粉碎工序后的固体电解质的中值粒径(μm) 之差。)

[0046] 进而,本发明提供一种固体电解质,其中,将利用BET法测定的比表面积设为S1(m^2/g),将由粒度分布计算得到的比表面积设为S2(m^2/g)时,所述S1相对于所述S2的值小于4.5。

具体实施方式

[0047] 以下,基于优选的实施方式对本发明进行说明。

[0048] 首先,对本发明的固体电解质的粉碎方法进行说明。本发明的粉碎方法的特征在于,具有:准备固体电解质的准备工序;以及对所述固体电解质进行粉碎的粉碎工序,所述粉碎工序满足以下式(3)所示的关系。

[0049] $D4/D3 < 0.49$ (3)

[0050] (式中,D3在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示未粉碎的固体电解质的中值粒径(μm)。另外,D3在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序中进行该粉碎工序前的固体电解质的中值粒径(μm)。)

[0051] D4在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示粉碎后的固体电解质的中值粒径(μm)。D4在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序中刚进行了该粉碎工序后的固体电解质的中值粒径(μm)。)

[0052] 以下,对本发明的粉碎方法进行说明。

[0053] 首先,准备固体电解质。作为固体电解质,可列举出硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、氮化物固体电解质和卤化物固体电解质等。其中,优选作为含有硫(S)元素的固体电解质的硫化物固体电解质。

[0054] 硫化物固体电解质例如可以为含有锂(Li)元素和硫(S)元素并且具有锂离子传导性的硫化物固体电解质,或者也可以为含有锂(Li)元素、磷(P)元素和硫(S)元素并且具有

锂离子传导性的硫化物固体电解质。

[0055] 硫化物固体电解质可以任选是结晶性材料、玻璃陶瓷、玻璃。

[0056] 硫化物固体电解质可以具有硫银锗矿型晶体结构。

[0057] 作为硫化物固体电解质,例如可列举出由 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ (X表示一种以上的卤素元素。)、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (X表示至少一种卤素元素。a表示3.0以上且6.0以下的数。b表示3.5以上且4.8以下的数。c表示0.1以上且3.0以下的数。)所示的化合物等。

[0058] 另外,例如可列举出国际公开第2013/099834号小册子和国际公开第2015/001818号小册子中记载的硫化物固体电解质。

[0059] 使用硫化物固体电解质作为固体电解质时,作为原料,优选使用Li元素源的化合物、P元素源的化合物、S元素源以及根据需要的X元素源的化合物。

[0060] 作为Li元素源化合物,例如可以使用硫化锂(Li_2S)。

[0061] 作为P元素源化合物,例如可以使用五硫化二磷(P_2S_5)。

[0062] 作为S元素源化合物,在Li元素源化合物和/或P元素源化合物为硫化物的情况下,可以使用该硫化物作为S元素源化合物。

[0063] 作为X元素源化合物,例如可以使用LiX。

[0064] 将以上原料混合使得Li元素、P元素、S元素以及根据需要的X元素为规定的摩尔比。

[0065] 混合使用喷射磨机、球磨机、棒磨机、振动球磨机、行星磨机、盘磨机等进行。

[0066] 接着,将混合得到的原料组合物例如在氮气气氛、氩气气氛等非活性气体气氛中进行焙烧。需要说明的是,原料组合物为硫化物时,可以在硫化氢气体气氛中进行焙烧。

[0067] 焙烧温度例如优选为300℃以上,更优选为350℃以上,进一步优选为400℃以上。另一方面,焙烧温度例如优选为700℃以下,更优选为600℃以下,进一步优选为550℃以下。

[0068] 焙烧时间例如优选为0.5小时以上,更优选为2小时以上,进一步优选为3小时以上。另一方面,焙烧时间例如优选为20小时以下,更优选为10小时以下,进一步优选为5小时以下。

[0069] 通过在前述条件下进行原料组合物的焙烧,容易得到离子电导率更高的固体电解质。

[0070] 接着,使用研钵、杵、球磨机等将焙烧物破碎,得到破碎物。接下来,优选地,在将破碎物供于正式粉碎之前进行预粉碎,以预先形成规定尺寸(中值粒径D3)的固体电解质粉。不过,破碎物的中值粒径和通过预粉碎获得的固体电解质粉的中值粒径满足以下所示的式(3),并且还满足后面所述的式(4)的情况下,可以将预粉碎视为正式粉碎,省略预粉碎。在本说明书中的“中值粒径”是指基于激光衍射散射式粒度分布测定法的累积体积50容量%处的体积累积粒径 D_{50} 。

[0071] 预粉碎可以利用湿式或干式进行。预粉碎中可以使用各种介质磨机。作为介质磨机,可以使用球磨机、珠磨机、涂料搅拌机、均化器等。作为介质磨机中使用的粉碎介质,使用以氧化铝、氧化锆为首的各种陶瓷制成的球、珠。粉碎介质的直径例如可以设为0.1mm以上且50mm以下。

[0072] 利用湿式进行粉碎处理时,从能够抑制由固体电解质与水的反应引起的硫化氢气体的产生的角度出发,优选使用有机溶剂作为分散介质。作为有机溶剂,可列举出例如甲苯、二甲苯、苯和溶剂石脑油等芳香族有机溶剂;以及庚烷、癸烷、正己烷、环己烷和矿物油精等脂肪族有机溶剂。这些有机溶剂可以单独使用1种或组合使用两种以上。

[0073] 接下来,优选将进行预粉碎而获得的中值粒径 $D3(\mu\text{m})$ 的固体电解质粉通过湿式粉碎来进行粉碎处理(正式粉碎)直至中值粒径 $D4(\mu\text{m})$ 。该粉碎处理需要以满足以下所示式(3)的方式进行。

[0074] $D4/D3 < 0.49$ (3)

[0075] 对于 $D4/D3$,例如优选满足关系 $D4/D3 \leq 0.45$,更优选满足关系 $D4/D3 \leq 0.4$,进一步优选满足关系 $D4/D3 \leq 0.3$ 。另一方面,对于 $D4/D3$,例如优选满足关系 $0.05 \leq D4/D3$,更优选满足关系 $0.1 \leq D4/D3$,进一步优选满足关系 $0.15 \leq D4/D3$ 。由此,能够提供离子传导性优异的固体电解质粉。

[0076] 正式粉碎中的粉碎处理可以通过改变粉碎介质的直径等,以满足上述粉碎条件和后面所述的粉碎条件的方式进行多次。因此, $D3$ 在仅具有一次粉碎工序的情况下表示未粉碎的固体电解质的中值粒径。另外, $D3$ 在具有两次以上粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序中进行该粉碎工序前的固体电解质的中值粒径。 $D4$ 在仅具有一次粉碎工序的情况下表示粉碎刚刚结束后的固体电解质的中值粒径。 $D4$ 在具有两次以上粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序中刚进行了该粉碎工序后的固体电解质的中值粒径。

[0077] 将粉碎中的粉碎时间设为 t (分钟),将所述固体电解质粉的重量设为 m (g)的情况下,粉碎时间 t (分钟)相对于重量 m (g)的值 t/m 例如优选大于0。另一方面, t/m 例如优选小于2.3,更优选为1.5以下,进一步优选为0.7以下。由此,能够提供离子传导性更优异的固体电解质粉。

[0078] 正式粉碎可以以满足以下式(4)所示的关系的方式进行。

[0079] $C/D < 3.6 \times 10^{-3}$ (4)

[0080] (式中, $C(\text{S/cm})$ 在仅具有一次粉碎工序的情况下表示该粉碎工序刚刚结束后的固体电解质的离子电导率 $\sigma_{c1}(\text{S/cm})$ 与未粉碎的固体电解质的离子电导率 $\sigma_{c2}(\text{S/cm})$ 的差值 $(\sigma_{c1} - \sigma_{c2})$ 。另外, $C(\text{S/cm})$ 在具有两次以上粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序前的固体电解质的离子电导率 $\sigma_{c3}(\text{S/cm})$ 与该任意粉碎工序刚刚结束后的固体电解质的离子电导率 $\sigma_{c4}(\text{S/cm})$ 的差值 $(\sigma_{c3} - \sigma_{c4})$ 。

[0081] $D(\mu\text{m})$ 在仅具有一次粉碎工序的情况下表示未粉碎的固体电解质的中值粒径 $d_{d1}(\mu\text{m})$ 与该粉碎工序刚刚结束后的固体电解质的中值粒径 $d_{d2}(\mu\text{m})$ 的差值 $(d_{d1} - d_{d2})$ 。另外, $D(\mu\text{m})$ 在具有两次以上粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序前的固体电解质的中值粒径 $d_{d3}(\mu\text{m})$ 与刚进行了该任意粉碎工序后的固体电解质的中值粒径 $d_{d4}(\mu\text{m})$ 的差值 $(d_{d3} - d_{d4})$ 。

[0082] 在本说明书中,“离子电导率”是指该离子电导率在 25°C 下测定的值。

[0083] 式(3)是着眼于作为直接粉碎条件的中值粒径来限定固体电解质的正式粉碎的条件,而式(4)不仅着眼于中值粒径,还着眼于作为目标物理特性的离子电导率来限定固体电解质的正式粉碎的条件。

[0084] 式(4)中的 C/D 例如优选满足 $0 \leq C/D$ 的关系。另一方面, C/D 例如更优选满足 $C/D \leq 3.0 \times 10^{-3}$ 的关系,进一步优选满足 $C/D \leq 2.5 \times 10^{-3}$ 的关系。由此,能够提供离子传导性更优

异的固体电解质粉。

[0085] 采用前述粉碎条件、即式(3)和式(4)而使固体电解质粉的离子电导率提高的原因是,固体电解质粉被细粒化,从而该固体电解质粉之间的接触面积增大,离子的体积电导率提高,并且对这种体积电导率没有贡献的微粉的比例减少,从而抑制了离子电导率下降的原因即固体电解质粉的界面的增大。

[0086] 从这种角度出发,粉碎例如优选以25℃以下进行,更优选以15℃以下进行,进一步优选以5℃以下进行。另一方面,粉碎优选以-15℃以上进行,更优选以-10℃以上进行。由此,能够抑制固体电解质粉的聚集,固体电解质粉被细粒化从而由体积电导率增大导致的离子电导率进一步提高,能够抑制离子电导率下降的原因即固体电解质粉的界面的增大。所述温度是流经粉碎机的夹套部分的制冷剂的温度。

[0087] 正式粉碎中使用的粉碎介质的直径例如优选为0.1mm以上。另一方面,粉碎介质的直径例如优选为50mm以下,更优选为10mm以下,进一步优选为1.0mm以下。

[0088] 利用湿式粉碎进行正式粉碎时,将有机溶剂和固体电解质粉混合制备成浆料,将该浆料供于湿式粉碎。从成功地获得锂离子传导性高的固体电解质粉的角度出发,浆料中所含的固体电解质粉的浓度例如优选设为5质量%以上且50质量%以下。

[0089] 在使用介质磨机的湿式粉碎中,对于粉碎介质与浆料的比例,从容易获得构成锂离子传导性高的固体电解质的固体电解质粉的角度出发,例如相对于100质量份浆料使用5质量份以上且50质量份以下的粉碎介质是优选的。

[0090] 利用介质磨机的分散时间通常为0.1小时以上且60小时以下,从容易获得锂离子传导性高的固体电解质粉的角度出发,特别优选设定为0.5小时以上且60小时以下。

[0091] 通过以上方式获得的粉碎后的固体电解质(以下有时称为“固体电解质粉”),将通过BET法测定的比表面积设为 $S1(m^2/g)$,将由粒度分布计算得到的比表面积设为 $S2(m^2/g)$ 时,比 $S1/S2$ 小于4.5。

[0092] 比 $S1/S2$ 例如优选为4.2以下,更优选为3.9以下,进一步优选为3.5以下。另一方面,比 $S1/S2$ 例如可以大于0,可以为0.5以上,也可以为1.0以上。通过BET法测定的比表面积 $S1$ 是表示包括上述固体电解质粉的主体以及对离子电导率没有贡献的微粉在内的整个表面积的物理量。与此相对,由粒度分布计算出的比表面积是表示不含所述微粉的固体电解质粉的比表面积的物理量。因此, $S1/S2$ 的值小意味着对离子电导率没有贡献的微粉的比例小。因此,对于由上述粉碎方法得到的固体电解质粉,从其物性值也可以理解,体积电导率占主导地位,且表现出高离子电导率。

[0093] 固体电解质粉中,基于激光衍射散射式粒度分布测定法的累积体积90容量%处的体积累积粒径 D_{90} 例如优选小于 $40\mu m$,更优选为 $30\mu m$ 以下,进一步优选小于 $5.9\mu m$,更进一步优选为 $5.0\mu m$ 以下,再进一步优选为 $4.0\mu m$ 以下。

[0094] 另一方面,体积累积粒径 D_{90} 例如优选为 $0.7\mu m$ 以上,更优选为 $1.0\mu m$ 以上。

[0095] 通过固体电解质粉具有这样的粒径,固体电解质粉彼此紧密接触,体积电导率变得占主导地位,从而使得可以提供离子电导率高的固体电解质。

[0096] 固体电解质粉的离子电导率(S/cm)相对于中值粒径 $D_{50}(\mu m)$ 的比例如优选大于 1.3×10^{-3} ,更优选为 2.0×10^{-3} 以上,进一步优选为 2.5×10^{-3} 以上,更进一步优选为 3.0×10^{-3} 以上。另一方面,离子电导率(S/cm)相对于中值粒径 $D_{50}(\mu m)$ 的比例如优选为1.0以下,更优选

为0.1以下。通过固体电解质粉满足该关系,表现出高离子电导率。

[0097] 固体电解质的微晶尺寸($\text{\AA}$)相对于固体电解质粉的中值粒径 D_{50} (μm)的比例如优选为325以上,更优选为330以上,进一步优选为400以上,更进一步优选为750以上。另一方面,固体电解质的微晶尺寸($\text{\AA}$)相对于固体电解质粉的中值粒径 D_{50} (μm)的比例如可以为1200以下,可以为900以下。通过固体电解质的微晶尺寸较大,晶粒的界面减少,因此体积电导率进一步提高,能够提供具有高离子电导率的固体电解质粉。

[0098] 通过这种方式得到的本发明的固体电解质粉,例如可以作为构成固体电解质层的材料、包含在含有活性物质的电极合剂中的材料使用。具体而言,可以作为构成包含正极活性物质的正极层、或作为构成包含负极活性物质的负极层的负极合剂使用。因此,本发明的固体电解质粉可以用于具有固体电解质层的电池,即所谓的固态电池。更具体而言,其可用于锂固态电池。锂固态电池可以是一次电池,也可以是二次电池,但其中优选用于锂二次电池。“固态电池”是指除了不含有任何液态物质或凝胶状物质作为电解质的固态电池,还包括作为电解质含有例如50质量%以下、30质量%以下、10质量%以下的液态物质或凝胶状物质的方式。

[0099] 固态电池中的固体电解质层可以通过如下方法制造:例如将含有本发明的固体电解质粉、粘结剂和溶剂的浆料滴到基板上,用刮刀等将其刮掉的方法;使基板和浆料接触后用气刀切割的方法;利用丝网印刷法等形成涂膜,然后经过加热干燥除去溶剂的方法等。或者,也可以将本发明的固体电解质粉压制成型后,进行适当加工来制造。除了本发明的固体电解质粉外,固体电解质层还可以包含其他固体电解质粉。本发明中的固体电解质层的厚度典型的优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0100] 从提高锂离子传导性的角度出发,含有本发明的固体电解质粉的固体电解质层中,孔隙率例如优选设为50%以下,其中优选设为30%以下,进一步优选设为20%以下。固体电解质层的孔隙率例如可以通过将本发明的固体电解质粉制成压粉体时的压制压力来调整。所述压制压力例如优选为20MPa以上。

[0101] 孔隙率可以例如由通过液相法(阿基米德法)求出的固体电解质层的真密度和表观密度,利用下述所示的关系式来算出。

[0102] $\text{孔隙率}(\%) = (\text{真密度} - \text{表观密度}) \div \text{真密度} \times 100$

[0103] 固态电池具有正极层、负极层、以及正极层与负极层之间的固体电解质层,优选使固体电解质层中含有本发明的固体电解质。作为固态电池的形状,例如可列举出层叠型、圆筒型和方型等。

[0104] 含有本发明的固体电解质粉的固态电池中的正极合剂包含正极活性物质。作为正极活性物质,例如可以适当使用作为锂二次电池的正极活性物质使用的物质。作为正极活性物质,例如可列举出尖晶石型锂过渡金属化合物、具有层状结构的锂金属氧化物等。正极合剂除了正极活性物质以外,还可以包含以导电助剂为首的其他材料。

[0105] 含有本发明的固体电解质粉的固态电池中的负极合剂包含负极活性物质。作为负极活性物质,例如可以适当使用作为锂二次电池的负极活性物质使用的负极合剂。作为负极活性物质,例如可列举出锂金属、人造石墨、天然石墨和难石墨化碳(硬碳)等碳材料、钛酸锂、钛铌复合氧化物、硅、硅化合物、锡、以及锡化合物等。负极合剂除了负极活性物质以外,还可以包含以导电助剂为首的其他材料。

[0106] 需要说明的是,以上通过固体电解质的粉碎方法这一概念进行了说明,但是本发明也可以应用于不限于固体电解质(即无论是否具有离子传导性)的硫化合物的粉碎方法。作为硫化合物,只要是含硫(S)元素的化合物即可,其中,优选为至少包含锂(Li)元素、磷(P)元素和卤素(X)元素中的至少一种的化合物。X元素可以设为氟(F)元素、氯(Cl)元素、溴(Br)元素和碘(I)元素中的至少一种。将本发明应用于硫化合物的粉碎方法时,上述式(3)和式(4)由下述式(1)和式(2)表示。

[0107] $D2/D1 < 0.49$ (1)

[0108] (式中,D1在所述粉碎方法仅具有一次粉碎工序的情况下表示未粉碎的硫化合物的中值粒径(μm)。另外,D1在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序中进行该粉碎工序前的硫化合物的中值粒径(μm)。)

[0109] D2在所述粉碎方法仅具有一次粉碎工序的情况下表示刚刚粉碎后的硫化合物的中值粒径(μm)。D2在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序中刚进行了该粉碎工序后的硫化合物的中值粒径(μm)。)

[0110] $A/B < 3.6 \times 10^{-3}$ (2)

[0111] (式中,A(S/cm)在所述粉碎方法仅具有一次粉碎工序的情况下表示该粉碎工序刚刚结束后的硫化合物的离子电导率 σ_{A1} (S/cm)与未粉碎的硫化合物的离子电导率 σ_{A2} (S/cm)的差值($\sigma_{A1} - \sigma_{A2}$)。另外,A(S/cm)在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序前的硫化合物的离子电导率 σ_{A3} (S/cm)与刚进行了该任意粉碎工序后的硫化合物的离子电导率 σ_{A4} (S/cm)的差值($\sigma_{A3} - \sigma_{A4}$)。)

[0112] B在所述粉碎方法仅具有一次粉碎工序的情况下表示未粉碎的硫化合物的中值粒径 d_{B1} (μm)与该粉碎工序刚刚结束后的硫化合物的中值粒径 d_{B2} (μm)的差值($d_{B1} - d_{B2}$)。另外,B在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序前的硫化合物的中值粒径 d_{B3} (μm)与刚进行了该任意粉碎工序后的硫化合物的中值粒径 d_{B4} (μm)的差值($d_{B3} - d_{B4}$)。)

[0113] 另外,本发明中,还可以将上述固体电解质的粉碎方法应用于固体电解质的制造方法。固体电解质的制造方法具有使用规定原料制造固体电解质母粉,并对该固体电解质母粉进行粉碎的工序。在该制造方法中,上述固体电解质的粉碎方法中的式(3)和式(4)由下式(5)和式(6)表示。

[0114] $D6/D5 < 0.49$ (5)

[0115] (式中,D5在仅具有一次所述粉碎的情况下表示所述母粉的中值粒径(μm)。另外,D5在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示任意粉碎中进行该粉碎前的固体电解质的中值粒径(μm)。)

[0116] D6在仅具有一次所述粉碎的情况下表示刚刚粉碎后的固体电解质的中值粒径(μm)。D6在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎中刚进行了该粉碎后的固体电解质的中值粒径(μm)。)

[0117] $E/F < 3.6 \times 10^{-3}$ (6)

[0118] (式中,E(S/cm)在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示该粉碎工序刚刚结束后的固体电解质的离子电导率 σ_{E1} (S/cm)与未粉碎的固体电解质的离子电导率 σ_{E2} (S/cm)的差值($\sigma_{E1} - \sigma_{E2}$)。另外,E(S/cm)在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序前的

固体电解质的离子电导率 σ_{E3} (S/cm) 与该任意粉碎工序刚刚结束后的固体电解质的离子电导率 σ_{E4} (S/cm) 的差值 ($\sigma_{E3}-\sigma_{E4}$)。

[0119] F在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示未粉碎的固体电解质的中值粒径 d_{F1} (μm) 与该粉碎工序刚刚结束后的固体电解质的中值粒径 d_{F2} (μm) 的差值 ($d_{F1}-d_{F2}$)。另外,F在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序前的固体电解质的中值粒径 d_{F3} (μm) 与刚进行了该任意粉碎工序后的固体电解质的中值粒径 d_{F4} (μm) 的差值 ($d_{F3}-d_{F4}$)。

[0120] 硫化合物优选具有锂离子传导性。在本说明书中,锂离子传导性是指具有作为锂离子电池中使用的电解质的功能。作为硫化合物的锂离子传导性,例如优选具有室温即25℃下的4.0mS/cm以上的锂离子传导性,其中,优选具有4.2mS/cm以上的锂离子传导性,特别优选具有5.0mS/cm以上的锂离子传导性,进一步优选5.5mS/cm以上、6.0mS/cm以上。锂离子传导性可以使用后述实施例中记载的方法来测定。

[0121] 本发明包含以下实施方式。

[0122] [1]一种硫化合物的粉碎方法,其为对硫化合物进行粉碎的粉碎方法,

[0123] 所述方法满足以下式(1)所示的关系。

[0124] $D2/D1 < 0.49$ (1)

[0125] (式中,D1在所述粉碎方法仅具有一次粉碎工序的情况下表示未粉碎的硫化合物的中值粒径。另外,D1在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序中进行该粉碎工序前的硫化合物的中值粒径。

[0126] D2在所述粉碎方法仅具有一次粉碎工序的情况下表示粉碎后的硫化合物的中值粒径。D2在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序中进行该粉碎工序后的硫化合物的中值粒径。)

[0127] [2]根据[1]所述的硫化合物的粉碎方法,其中,将所述硫化合物的粉碎时间设为t(分钟),将所述硫化合物的重量设为m(g)时,t(分钟)相对于所述m(g)的值为大于0且小于2.3。

[0128] [3]一种硫化合物的粉碎方法,其为对硫化合物进行粉碎的粉碎方法,

[0129] 所述方法满足以下式(2)所示的关系。

[0130] $A/B < 3.6 \times 10^{-3}$ (2)

[0131] (式中,A(S/cm)在所述粉碎方法仅具有一次粉碎工序的情况下表示该粉碎工序后的硫化合物的离子电导率(S/cm)与未粉碎的硫化合物的离子电导率(S/cm)之差。另外,A(S/cm)在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序前的硫化合物的离子电导率(S/cm)与进行该任意粉碎工序后的硫化合物的离子电导率(S/cm)之差。

[0132] B(μm) 在所述粉碎方法仅具有一次粉碎工序的情况下表示未粉碎的硫化合物的粒径(μm) 与该粉碎工序后的硫化合物的中值粒径(μm) 之差。另外,B(μm) 在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序前的硫化合物的中值粒径(μm) 与进行该任意粉碎工序后的硫化合物的中值粒径(μm) 之差。)

[0133] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的硫化合物的粉碎方法,其中,所述硫化合物具有锂离子传导性。

[0134] [5]一种固体电解质的粉碎方法,其具有:

[0135] 准备固体电解质的准备工序;以及,

[0136] 对所述固体电解质进行粉碎的粉碎工序,

[0137] 所述粉碎工序满足以下式 (3) 所示的关系。

[0138] $D4/D3 < 0.49$ (3)

[0139] (式中,D3在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示未粉碎的固体电解质的中值粒径。另外,D3在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序中进行该粉碎工序前的固体电解质的中值粒径。

[0140] D4在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示粉碎后的固体电解质的中值粒径。D4在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序中进行该粉碎工序后的固体电解质的中值粒径。)

[0141] [6]根据[5]所述的固体电解质的粉碎方法,其中,将所述固体电解质的粉碎时间设为 t (分钟),将所述固体电解质的重量设为 m (g)时, t (分钟)相对于所述 m (g)的值为大于0且小于2.3。

[0142] [7]一种固体电解质的粉碎方法,其具有:

[0143] 准备固体电解质的准备工序;以及,

[0144] 对所述固体电解质进行粉碎的粉碎工序,

[0145] 所述粉碎工序满足以下式 (4) 所示的关系。

[0146] $C/D < 3.6 \times 10^{-3}$ (4)

[0147] (式中, C (S/cm)在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示该粉碎工序后的固体电解质的离子电导率(S/cm)与未粉碎的固体电解质的离子电导率(S/cm)之差。另外, C (S/cm)在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序前的固体电解质的离子电导率(S/cm)与该任意粉碎工序后的固体电解质的离子电导率(S/cm)之差。

[0148] D (μm) 在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示未粉碎的固体电解质的中值粒径(μm) 与该粉碎工序后的固体电解质的中值粒径(μm) 之差。另外, D (μm) 在所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序前的固体电解质的中值粒径(μm) 与进行该任意粉碎工序后的固体电解质的中值粒径(μm) 之差。)

[0149] [8]根据[5]至[7]中任一项所述的固体电解质的粉碎方法,其中,所述准备工序包括:将构成所述固体电解质的原料混合从而获得原料混合物的混合工序;以及对所述原料混合物进行焙烧的焙烧工序。

[0150] [9]一种固体电解质的制造方法,所述固体电解质的制造方法具有对固体电解质母粉进行粉碎的工序,

[0151] 所述粉碎工序满足以下式 (5) 所示的关系。

[0152] $D6/D5 < 0.49$ (5)

[0153] (式中,D5在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示所述母粉的中值粒径。另外,D5在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序前的固体电解质的中值粒径。

[0154] D6在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示该粉碎工序后的固体电解质的中值粒径。D6在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序后的固体电解质的中值粒径。)

[0155] [10]根据[9]所述的固体电解质的制造方法,其中,将所述粉碎工序的粉碎时间设

为 t (分钟),将所述固体电解质的重量设为 m (g) 时, t (分钟) 相对于所述 m (g) 的值为大于0且小于2.3。

[0156] [11]一种固体电解质的制造方法,所述固体电解质的制造方法具有对固体电解质母粉进行粉碎的工序,

[0157] 所述粉碎工序满足以下式 (6) 所示的关系。

[0158] $E/F < 3.6 \times 10^{-3}$ (6)

[0159] (式中, E (S/cm) 在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示该粉碎工序后的固体电解质的离子电导率 (S/cm) 与未粉碎的固体电解质的离子电导率 (S/cm) 之差。另外, E (S/cm) 在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示任意粉碎工序前的固体电解质的离子电导率 (S/cm) 与该任意粉碎工序后的固体电解质的离子电导率 (S/cm) 之差。

[0160] F (μm) 在仅具有一次所述粉碎工序的情况下表示未粉碎的固体电解质的中值粒径 (μm) 与该粉碎工序后的固体电解质的中值粒径 (μm) 之差。另外, F (μm) 在具有两次以上所述粉碎工序的情况下表示所述任意粉碎工序前的固体电解质的中值粒径 (μm) 与进行该任意粉碎工序后的固体电解质的中值粒径 (μm) 之差。)

[0161] [12]一种固体电解质,其中,将利用BET法测定的比表面积设为 $S1$ (m^2/g),将由粒度分布和真密度求出的比表面积设为 $S2$ (m^2/g) 时,所述 $S1$ 相对于所述 $S2$ 的值小于4.5。

[0162] [13]根据[12]所述的固体电解质,其中,基于激光衍射散射式粒度分布测定法的累积体积90容量%处的体积累积粒径 D_{90} 小于 $5.9\mu\text{m}$ 。

[0163] [14]根据[12]或[13]所述的固体电解质,其中,电导率 (S/cm) 相对于基于激光衍射散射式粒度分布测定法的累积体积50容量%处的体积累积粒径 D_{50} (μm) 的值大于 1.3×10^{-3} 。

[0164] [15]根据[12]至[14]中任一项所述的固体电解质,其中,微晶尺寸($\text{\AA}$)相对于基于激光衍射散射式粒度分布测定法的累积体积50容量%处的体积累积粒径 D_{50} (μm) 的值为325以上。

[0165] [16]根据[12]至[15]中任一项所述的固体电解质,其中,所述固体电解质包含锂 (Li) 元素、磷 (P) 元素和硫 (S) 元素。

[0166] 实施例

[0167] (实施例1)

[0168] 称量 Li_2S 粉末、 P_2S_5 粉末、 LiCl 粉末和 LiBr 粉末,使得组成为 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{0.8}\text{Br}_{0.8}$ 。使用球磨机将这些粉末粉碎并混合从而获得混合粉末。对混合粉末进行焙烧,得到由锂离子传导性硫化物形成的焙烧物。使用管式电炉进行焙烧。焙烧时,向电炉内以 $3.0\text{L}/\text{min}$ 通入纯度100%的硫化氢气体。焙烧温度设定为 490°C ,焙烧4小时。XRD测定的结果确认该焙烧物具有硫银锗矿型晶体结构的晶相。

[0169] 将焙烧物通过一般方法进行预粉碎从而得到中值粒径 D_{50} 为约 $3\mu\text{m}$ 的固体电解质,然后将粉碎物与有机溶剂混合从而形成浓度15质量%的浆料。将该浆料供于珠磨机装置 (Ashizawa Finetech Ltd.制“First Mil”),进行湿式粉碎 (正式粉碎)。珠磨机装置中使用的珠为直径 0.2mm 的氧化铝制,向该装置的夹套通入 0°C 的制冷剂。另外,有机溶剂使用甲苯。相对于浆料100质量份,使用31质量份的珠进行10分钟湿式粉碎。此时,预粉碎后的固体电解质粉的中值粒径 $D1$ 与正式粉碎后的固体电解质粉的中值粒径 $D2$ 之比 $D2/D1$ 设为0.27,

每1g的粉碎时间(t/m)设为0.67min/g。

[0170] 湿式粉碎后,将浆料固液分离,并将固体成分干燥。将干燥后的焙烧物用孔径53 μm 的筛子进行筛分,得到目标固体电解质粉。另外,对于能量等其他各条件,根据目标固体电解质粉进行适当选择。

[0171] 将其他特性示于表1。

[0172] 在以下条件下测定固体电解质粉的中值粒径 D_{50} 和粒径 D_{90} 、比表面积、微晶尺寸、离子电导率和粒径变化。

[0173] <中值粒径 D_{50} 和 D_{90} >

[0174] 使用激光衍射粒径分布测定装置用自动进样器(MicrotracBEL公司制“Microtrac SDC”),将样品(粉末)放入有机溶剂中,以50%的流速多次照射60秒30W的超声波后,使用MicrotracBEL公司制造的激光衍射粒度分布测定机“MT3000II”测定粒度分布,并由得到的体积基准粒度分布图测定 D_{50} 和 D_{90} 。作为有机溶剂使用甲苯。

[0175] 利用激光衍射散射式粒度分布测定法的固体电解质的粒度分布的测定通过以下步骤进行。使用激光衍射粒径分布测定装置用自动进样器(MicrotracBEL公司制“Microtrac SDC”),将含有固体电解质的测定用试样的流速设为50%,对含有固体电解质的测定用试样照射60秒30W的超声波。然后,使用MicrotracBEL公司制的激光衍射粒度分布测定机“MT3000II”测定粒度分布,由得到的体积基准粒度分布图求出累积体积为50体积%和90体积%时的粒径,分别作为 D_{50} 和 D_{90} 。需要说明的是,测定 D_{50} 和 D_{90} 时,使有机溶剂通过60 μm 过滤器,将溶剂折射率设为1.50,将颗粒透过性条件设为“透过”,将颗粒折射率设为1.59,将形状设为“非球形”,将测定范围设为0.133 μm ~704.0 μm ,测定时间设为10秒,测定两次,将所得测定值的平均值分别作为 D_{50} 和 D_{90} 。

[0176] 按照如下方式制备含有固体电解质的测定用试样。首先,通过手动混合0.3g固体电解质和5.7g含分散剂的液体(甲苯的质量:分散剂(SAN NOPCO Ltd.制SN Dispersant 9228)的质量=19:1(质量比)),制备含固体电解质的浆料。接下来,通过将6ml含固体电解质的浆料倒入有机溶剂(甲苯)中来制备含固体电解质的测定用试样。

[0177] 固体电解质的原料粉末的 D_{50} 和 D_{90} 的测定,除了使用包含原料粉末的测定用试样以外,与上述同样地进行。按照如下方式制备包含原料粉末的测定用试样。首先,如后面所述,制备包含原料粉末的浆料(原料浆料)。接下来,将几滴分散剂(SAN NOPCO Ltd.制SN Dispersant 9228)滴加到有机溶剂(甲苯)中,然后滴加几滴包含原料粉末的浆料,由此制备包含原料粉末的测定用试样。

[0178] <比表面积>

[0179] (BET比表面积的测定)

[0180] 使用MicrotracBEL公司制“BELPREP-vacII”的预处理装置将样品(粉末)在120 $^{\circ}\text{C}$ 下真空加热1小时。然后,使用比表面积测定装置MicrotracBEL公司制“BELSORP-miniII”,通过BET(Brunauer-Emmett-Teller)法由液氮温度(77K)下的氮气吸附量进行计算并求出比表面积。在减压环境下以120 $^{\circ}\text{C}$ 实施30分钟以上预处理。使用He作为吹扫气体,使用 N_2 作为吸附物质。将通过该BET法测定的比表面积作为 $S_1(\text{m}^2/\text{g})$ 。

[0181] (由粒度分布和真密度计算出的比表面积)

[0182] (CS值)

[0183] 对于某种粉末,该粉末的CS值是假设构成该粉末的颗粒的形状为球形时的该粉末的每单位体积的表面积,单位为 m^2/cm^3 。对于粉末的CS值,基于通过激光衍射散射式粒度分布测定法测定的该粉末的体积基准的粒度分布,由下式:CS值(m^2/cm^3)= $6/\text{MA}$ 求出。需要说明的是,MA为面积平均粒径(μm),由下式:MA(μm)= $\sum V_i/\sum (V_i/d_i)$ [式中, V_i 为频率, d_i 为粒径分级的中值。]求出。CS值的测定,以与 D_{50} 和 D_{90} 的测定同样的方式,使用MicrotracBEL公司制激光衍射粒度分布测定机“MT3000II”测定粒度分布,由得到的体积基准粒度分布图算出CS值。

[0184] (真密度)

[0185] 使用MicrotracBEL公司制真密度评价装置“BELPycno”,通过气体置换法算出真密度。通过吹扫实施5次预处理。测定使用10cc孔的氧化铝,填充试样至孔的约70%。由此求出的真密度的单位为 g/cm^3 。

[0186] $\langle S_2=X/Y \rangle$

[0187] 对于某种粉末,基于下述式:

[0188] $S_2=X/Y$

[0189] [式中,X表示该粉末的真密度(g/cm^3),Y表示该粉末的CS值(m^2/cm^3)]算出的值是根据粒度分布测定,用假设颗粒为球形而求出的CS值(m^2/cm^3)除真密度(g/cm^3)而算出的表面积,将其作为由粒度分布计算出的比表面积 $S_2(\text{m}^2/\text{g})$ 。

[0190] <微晶尺寸>

[0191] 使用Rigaku Co.,Ltd.的粉末X射线衍射装置“SmartLab SE”在不暴露于大气的情况下进行测定。测定条件如下所示。

[0192] • 管电压:40kV

[0193] • 管电流:50mA

[0194] • X射线:Cu $K\alpha$ 射线(以2:1的强度比包含Cu $K\alpha_1$ 射线和Cu $K\alpha_2$ 射线) • 光学系统:聚焦光束法

[0195] • 检测器:一维检测器

[0196] • 测定角范围: $2\theta=10-120^\circ$

[0197] • 步长: 0.02°

[0198] • 扫描速度: $1^\circ/\text{分钟}$

[0199] 另外,在相同条件下测定NIST(美国国家标准技术研究所)制的SRM660c(化合物名:LaB6),并作为宽度标准,在相同条件下测定SRM640f(化合物名:Si),并作为角度标准。

[0200] 使用Rigaku Co.,Ltd.的SmartLab Studio II进行分析。分析步骤如下。首先,进行鉴定。读取下述CIF文件(晶体信息文件)并确定物质。CIF文件是从ICSD(无机晶体结构数据库)获得的。硫化物固体电解质的分析中,ICSD收集代码使用418488。接下来,利用WPPF进行Rietveld分析。作为宽度校正,选择宽度标准数据文件。该文件对应于使用LaB6对测定SRM660c而得到的XRD数据进行鉴定,通过与下面所示方法类似的方法进行分析并保存的文件。另外,作为角度校正,选择角度标准数据文件。该文件对应于将测定SRM640f而得到的XRD数据用Si鉴定,通过与下面所示方法类似的方法进行分析并保存的文件。使用外部标准试样校正峰的角度和宽度。使用“分裂型伪Voigt函数”作为峰形状的模式函数。接下来,从“基本”选项卡中选择“精细参数设置”-“方法”,然后选择“Rietveld/d-1模式”。

[0201] 接下来,实施细化。在细化过程中,调整各种参数直到实现充分的收敛。例如,S值的情况下,大致为1.5以下。被分析的微晶尺寸从“显示”-“分析结果”中获得。

[0202] <离子电导率>

[0203] 将实施例和比较例中得到的固体电解质粉末在用充分干燥的Ar气(露点-60°C以下)置换的手套箱中施加约6t/cm²的负荷并进行单轴加压成型,制备由直径10mm、厚度约1mm~8mm的粒料形成的锂离子传导率的测定用试样。使用Solartron Analytical制的Solartron1255B电化学测定系统(1280C)和阻抗/增益相位分析仪(SI 1260)进行锂离子传导率的测定。测定条件设为温度25°C、频率100Hz~1MHz、振幅100mV的交流阻抗法。

[0204] <粒径变化>

[0205] 仅具有一次粉碎工序的情况下,算出未粉碎的硫化合物的粒径 d_{B1} (μm)与该粉碎工序后的硫化合物的粒径 d_{B2} (μm)的差值($d_{B1}-d_{B2}$)(μm)。另外,所述粉碎方法具有两次以上粉碎工序的情况下,算出所述任意粉碎工序前的硫化合物的粒径 d_{B3} (μm)与刚进行了该任意粉碎工序后的硫化合物的粒径 d_{B4} (μm)的差值($d_{B3}-d_{B4}$)(μm)。

[0206] (实施例2)

[0207] 将珠径设为0.5mm,正式粉碎的粉碎时间设为35分钟,预粉碎后的固体电解质粉的中值粒径D1与正式粉碎后的固体电解质粉的中值粒径D2的比D2/D1设为0.37,每1g的粉碎时间(t/m)设为2.3min/g,除此以外,以与实施例1相同的方式得到固体电解质粉。将结果示于表1。

[0208] (比较例1)

[0209] 将珠径设为0.3mm,正式粉碎的粉碎时间设为35分钟,在珠磨机装置的夹套中通入10°C的制冷剂,将预粉碎后的固体电解质粉的中值粒径D1与正式粉碎后的固体电解质粉的中值粒径D2的比D2/D1设为0.49,每1g的粉碎时间(t/m)设为2.3min/g,除此以外,以与实施例1相同的方式得到固体电解质粉。将结果示于表1。

[0210] [表1]

		实施例 1	实施例 2	比较例 1
[0211] 固体电解质的粉碎条件	珠径(mm)	0.2	0.5	0.3
	正式粉碎的时间(分钟)	10	35	35
	制冷剂温度(°C)	0	0	10
	D6/D5 (D4/D3, D2/D1)	0.27	0.37	0.49
	每1g的粉碎时间 t/m (分钟/g)	0.67	2.3	2.3
	离子电导率变化/粒径变化 (E/F (C/D, A/B))	2.16×10^{-3}	2.76×10^{-3}	3.61×10^{-3}
固体电解质粉的特性	BET比表面积S1/粒径分布比表面积 S2	3.0	3.9	4.5
	D ₉₀ (μm)	2.0	4.9	5.9
	离子电导率/D ₅₀	3.4×10^{-3}	2.0×10^{-3}	1.3×10^{-3}
	微晶尺寸/D ₅₀ ($\text{\AA}/\mu\text{m}$)	776	423	325

[0212] 根据实施例可知,由于满足上述式(1)和式(2)、进而满足式(3)和式(4),因此粉碎得到的固体电解质的离子电导率(具体而言,离子电导率(S/cm)相对于体积累积粒径D₅₀(μm)的值(离子电导率/D₅₀))高于 1.3×10^{-3} 。另一方面,在不满足上述式(1)和式(2)、进而而不满足式(3)和式(4)的比较例中,可知(离子电导率/D₅₀)为 1.3×10^{-3} ,与实施例相比,该值变低。

[0213] 产业上的可利用性

[0214] 根据本发明,可以提供构成离子传导性优异的固体电解质的固体电解质粉。