



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0039977
(43) 공개일자 2025년03월21일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 10/0562 (2010.01) C01B 25/14 (2006.01) C03C 3/32 (2006.01) H01B 1/10 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 H01M 10/0562 (2013.01) C01B 25/14 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2025-7001091 (22) 출원일자(국제) 2023년07월12일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2025년01월13일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/025802 (87) 국제공개번호 WO 2024/018976 국제공개일자 2024년01월25일 (30) 우선권주장 JP-P-2022-114970 2022년07월19일 일본(JP)</p>	<p>(71) 출원인 에이지씨 가부시키키가이샤 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고</p> <p>(72) 발명자 후지이 나오키 일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고 에이지씨 가부시키키가이샤 내 후쿠토미 유키 일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고 에이지씨 가부시키키가이샤 내 유사 데츠히토 일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고 에이지씨 가부시키키가이샤 내</p> <p>(74) 대리인 한상욱, 최희준, 이석재</p>
--	---

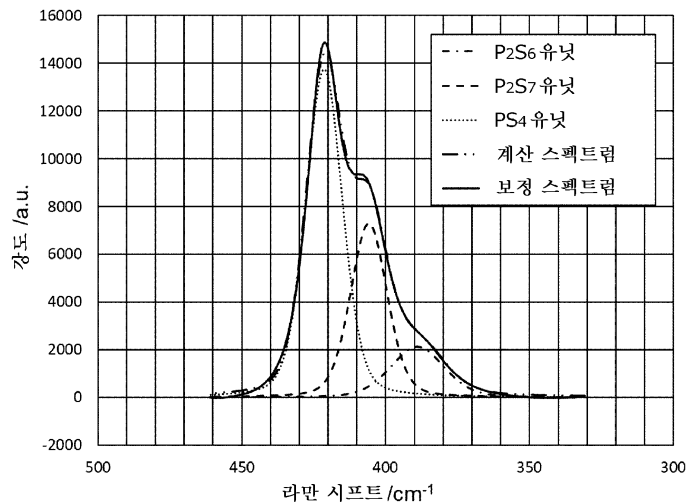
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 황화물 고체 전해질 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 황화물 유리상을 포함하고, PS₄ 유닛 및 P₂S₇ 유닛을 포함하고, 라만 스펙트럼에 있어서의 PS₄ 유닛과 P₂S₇ 유닛의 피크 강도 I의 비가 0.05<{I_{(P2S7)}/I_{(PS4)}}<1.00의 관계를 충족시키고, 구성 원소로서 Li, P, S 및 Ha를 포함하고, 상기 구성 원소의 함유량이, at% 표시로, Li: 30 내지 50%, P: 5 내지 15% 및 S: 30 내지 60%인, 황화물 고체 전해질에 관한 것이다.}

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

C03C 3/321 (2013.01)

H01B 1/10 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 2300/008 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

황화물 유리상을 포함하는 황화물 고체 전해질이며,

PS₄ 유닛 및 P₂S₇ 유닛을 포함하고,

라만 스펙트럼에 있어서의 상기 PS₄ 유닛의 피크 강도 I_(PS4)와 상기 P₂S₇ 유닛의 피크 강도 I_(P2S7)의 비가 $0.05 < \{I_{(P2S7)}/I_{(PS4)}\} < 1.00$ 의 관계를 충족시키고,

구성 원소로서 Li, P, S 및 Ha를 포함하고,

상기 Ha는 할로젠 원소이고,

상기 구성 원소의 함유량이, at% 표시로,

Li: 30 내지 50%,

P: 5 내지 15% 및

S: 30 내지 60%

인, 황화물 고체 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 Ha으로서 F, Cl, Br 및 I으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고,

상기 구성 원소의 함유량이, at% 표시로,

Li: 30 내지 50%,

P: 5 내지 12%,

S: 30 내지 50% 및

Ha: 2 내지 10%

인, 황화물 고체 전해질.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 추가로 P₂S₆ 유닛을 포함하고,

라만 스펙트럼에 있어서의 상기 P₂S₆ 유닛의 피크 강도 I_(P2S6)와 상기 P₂S₇ 유닛의 피크 강도 I_(P2S7)의 비가 $0.5 < \{I_{(P2S7)}/I_{(P2S6)}\} < 10$ 의 관계를 충족시키는, 황화물 고체 전해질.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 구성 원소 중, Li과 P의 at% 표시에 의한 함유량의 비가, $2.5 \leq (Li/P) \leq 7$ 의 관계를 충족시키는, 황화물 고체 전해질.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 라만 스펙트럼에 있어서, 파수 150 내지 180cm⁻¹의 영역에 피크를 갖고,

상기 피크의 반값 전폭이 20cm⁻¹ 이상인, 황화물 고체 전해질.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 황화물 유리상의 함유량이 50중량% 이상인, 황화물 고체 전해질.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 리튬 이온 이차 전지에 사용되는, 황화물 고체 전해질.

청구항 8

리튬 원소, 황 원소 및 인 원소를 포함하는 원재료를 혼합하여 원료 혼합물을 얻는 것,

상기 원료 혼합물을 황 원소를 포함하는 가스 분위기 하에서 가열 용융하여, 용융물을 얻는 것 및

상기 용융물을 급랭하여 고체를 얻는 것을 포함하고,

상기 원료 혼합물에 있어서의 상기 리튬 원소와 상기 인 원소의 at% 표시에 의한 함유량의 비가 $Li/P \geq 2.5$ 이고,

상기 급랭의 냉각 속도가 500°C/초 이상인, 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 추가로 할로젠 원소를 포함하는 원재료를 혼합하여, 상기 원료 혼합물을 얻는, 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 가열 용융에 있어서의 가열 온도가 600 내지 950°C인, 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 11

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 원재료를 혼합할 때의, 각 원소의 함유량이, at% 표시로,

Li: 30 내지 50%,

P: 5 내지 15% 및

S: 30 내지 60%

인, 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 12

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 원재료를 혼합할 때의, 각 원소의 함유량이, at% 표시로,

Li: 30 내지 50%,

P: 5 내지 12%,

S: 30 내지 50% 및

Ha: 2 내지 10%

인, 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 황화물 고체 전해질 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 리튬 이온 이차 전지는, 휴대 전화나 노트북형 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 충방전, 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, 황화물 고체 전해질과 산화물 고체 전해질로 크게 구별된다. 황화물 고체 전해질을 구성하는 황화물 이온은, 산화물 고체 전해질을 구성하는 산화물 이온에 비해 분극률이 크고, 높은 리튬 이온 전도성을 나타낸다. 황화물 고체 전해질로서, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 등의 LGPS형의 결정이나, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 등의 아기로다이트형의 결정, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 결정화 유리 등의 LPS 결정화 유리 등이 알려져 있다.
- [0006] Li-P-S계의 조성은, 비교적 전위창이 높고, 활물질과의 반응성도 낮기 때문에, 전기 화학 안정성이 우수한 황화물 고체 전해질로서 주목받고 있다.
- [0007] 예를 들어, 특허문헌 1에서는, 고체 ^{31}P NMR 스펙트럼에 있어서 고유의 피크를 갖는, 결정의 비율이 60mol% 내지 100mol%인 Li-P-S계의 고체 전해질이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 2에서는, 고체 ^{31}P NMR 스펙트럼에 있어서 고유의 피크를 갖는, 결정의 비율이 60mol% 내지 100mol%인 Li-P-S-Ha계의 고체 전해질이 개시되어 있다. 여기서, Ha란 할로젠 원소를 의미한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2007/066539호
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 2014-093262호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 그러나, 높은 체적 분율로 결정이 석출되어 있는 고체 전해질은, 전해질끼리의 접촉성이나 전해질과 활물질의 접촉성이 나쁘다. 또한, 결정화의 열처리 조건이 엄격하고, 약간의 처리의 차이로 상태에 차이가 생기기에 때문에, 고체 전해질로서의 품질에 변동이 크다.
- [0010] 이에 반해, 유리상을 포함하는 고체 전해질은, 전해질끼리의 접촉성이나 전해질과 활물질의 접촉성이 양호하다. 또한, 유리상을 포함하는 고체 전해질을 분쇄하여 분말상으로 사용하는 경우에 있어서도, 분쇄에 의한 전도율의 저하는 매우 작다. 나아가, 원재료를 용융하여 유리상을 포함하는 고체 전해질을 제작함으로써, 조성의 균질성도 양호하고, 임의의 형상으로도 성형할 수 있다.
- [0011] 한편, 종래 알려져 있는 Li-P-S계의 황화물 유리는, 리튬 이온 전도율이 낮다.
- [0012] 따라서 본 발명은, 리튬 이온 전도율이 높은, 황화물 유리상을 포함하는 황화물 고체 전해질과 그 제조 방법의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자들은, 예의 검토를 거듭한 결과, 황화물 유리상을 포함하는 황화물 고체 전해질은, Li, P, S에 더하여 Ha를 포함하는 특정한 조성에 있어서, P_2S_7 유닛에 대하여 PS_4 유닛을 주로 포함함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하는 데 이르렀다. 또한, 리튬 이온 전도율이 높고, 균질의 황화물 고체 전해질을 얻기 위한 하나의 방법으로서, 원재료를 용융하고, 급랭하는 제조 방법을 발견한 것이다.
- [0014] 즉, 본 발명은 하기 [1] 내지 [12]에 관한 것이다.

- [0015] [1] 황화물 유리상을 포함하는 황화물 고체 전해질이며, PS_4 유닛 및 P_2S_7 유닛을 포함하고, 라만 스펙트럼에 있어서의 상기 PS_4 유닛의 피크 강도 $I_{(PS_4)}$ 와 상기 P_2S_7 유닛의 피크 강도 $I_{(P_2S_7)}$ 의 비가 $0.05 < \{I_{(P_2S_7)}/I_{(PS_4)}\} < 1.00$ 의 관계를 충족시키고, 구성 원소로서 Li, P, S 및 Ha를 포함하고, 상기 Ha는 할로젠 원소이고, 상기 구성 원소의 함유량이, at% 표시로, Li: 30 내지 50%, P: 5 내지 15% 및 S: 30 내지 60%인, 황화물 고체 전해질.
- [0016] [2] 상기 Ha으로서 F, Cl, Br 및 I으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 상기 구성 원소의 함유량이, at% 표시로, Li: 30 내지 50%, P: 5 내지 12%, S: 30 내지 50% 및 Ha: 2 내지 10%인, 상기 [1]에 기재된 황화물 고체 전해질.
- [0017] [3] 추가로 P_2S_6 유닛을 포함하고, 라만 스펙트럼에 있어서의 상기 P_2S_6 유닛의 피크 강도 $I_{(P_2S_6)}$ 와 상기 P_2S_7 유닛의 피크 강도 $I_{(P_2S_7)}$ 의 비가 $0.5 < \{I_{(P_2S_7)}/I_{(P_2S_6)}\} < 10$ 의 관계를 충족시키는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 황화물 고체 전해질.
- [0018] [4] 상기 구성 원소 중, Li과 P의 at% 표시에 의한 함유량의 비가, $2.5 \leq (Li/P) \leq 7$ 의 관계를 충족시키는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 황화물 고체 전해질.
- [0019] [5] 라만 스펙트럼에 있어서, 파수 150 내지 180cm^{-1} 의 영역에 피크를 갖고, 상기 피크의 반값 전폭이 20cm^{-1} 이상인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 황화물 고체 전해질.
- [0020] [6] 상기 황화물 유리상의 함유량이 50중량% 이상인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 황화물 고체 전해질.
- [0021] [7] 리튬 이온 이차 전지에 사용되는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 황화물 고체 전해질.
- [0022] [8] 리튬 원소, 황 원소 및 인 원소를 포함하는 원재료를 혼합하여 원료 혼합물을 얻는 것, 상기 원료 혼합물을 황 원소를 포함하는 가스 분위기 하에서 상기 중간체를 가열 용융하여, 용융물을 얻는 것 및 상기 용융물을 급랭하여 고체를 얻는 것을 포함하고, 상기 원료 혼합물에 있어서의 상기 리튬 원소와 상기 인 원소의 at% 표시에 의한 함유량의 비가 $Li/P \geq 2.5$ 이고, 상기 급랭의 냉각 속도가 $500^\circ\text{C}/\text{초}$ 이상인, 황화물 고체 전해질의 제조 방법.
- [0023] [9] 추가로 할로젠 원소를 포함하는 원재료를 혼합하여, 상기 원료 혼합물을 얻는, 상기 [8]에 기재된 황화물 고체 전해질의 제조 방법.
- [0024] [10] 상기 가열 용융에 있어서의 가열 온도가 600 내지 950°C 인, 상기 [8] 또는 [9]에 기재된 황화물 고체 전해질의 제조 방법.
- [0025] [11] 상기 원재료를 혼합할 때의, 각 원소의 함유량이, at% 표시로, Li: 30 내지 50%, P: 5 내지 15% 및 S: 30 내지 60%인, 상기 [8] 또는 [9]에 기재된 황화물 고체 전해질의 제조 방법.
- [0026] [12] 상기 원재료를 혼합할 때의, 각 원소의 함유량이, at% 표시로, Li: 30 내지 50%, P: 5 내지 12%, S: 30 내지 50% 및 Ha: 2 내지 10%인, 상기 [8] 또는 [9]에 기재된 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 관한 황화물 고체 전해질에 의하면, 황화물 유리상을 포함함에도, 높은 리튬 이온 전도율의 실현이 가능하다. 그 때문에, 리튬 이온 이차 전지용의 고체 전해질로서 매우 유용하고, 이로써, 리튬 이온 이차 전지의 전지 특성의 향상을 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 실시 형태에 관한 황화물 고체 전해질의 제조 방법을 나타내는 흐름도이다.
- 도 2는 본 실시 형태에 관한 황화물 고체 전해질의 제조 방법을 나타내는 흐름도이다.
- 도 3은 본 실시 형태에 관한 황화물 고체 전해질의 제조 방법을 나타내는 흐름도이다.
- 도 4는 예 1의 황화물 고체 전해질의 라만 스펙트럼이다.
- 도 5는 예 1의 황화물 고체 전해질의 라만 스펙트럼과, 베이스 라인 보정한 보정 스펙트럼이다.
- 도 6은 예 1의 황화물 고체 전해질의 라만 스펙트럼에 대하여, 베이스 라인 보정한 보정 스펙트럼과, 보정 스펙

트럼으로부터 피크 분리한 3개의 스펙트럼과, 3개의 스펙트럼을 합하여 얻은 계산 스펙트럼이다.

도 7은 예 2의 황화물 고체 전해질의 라만 스펙트럼에 대하여, 베이스 라인 보정한 보정 스펙트럼과, 보정 스펙트럼으로부터 피크 분리한 3개의 스펙트럼과, 3개의 스펙트럼을 합하여 얻은 계산 스펙트럼이다.

도 8은 예 3의 황화물 고체 전해질의 라만 스펙트럼에 대하여, 베이스 라인 보정한 보정 스펙트럼과, 보정 스펙트럼으로부터 피크 분리한 3개의 스펙트럼과, 3개의 스펙트럼을 합하여 얻은 계산 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 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. 또한, 본 명세서에 있어서의 at%란, atomic%, 즉 원자%를 의미한다.
- [0030] <황화물 고체 전해질>
- [0031] 본 실시 형태에 관한 황화물 고체 전해질(이하, 간단히 「고체 전해질」이라고 칭하는 경우가 있다.)은 황화물 유리상을 포함한다.
- [0032] 황화물 고체 전해질은 PS₄ 유닛 및 P₂S₇ 유닛을 포함하고, 라만 스펙트럼에 있어서의 PS₄ 유닛의 피크 강도 I_(PS4)와 P₂S₇ 유닛의 피크 강도 I_(P2S7)의 비가 0.05<{I_(P2S7)/I_(PS4)}<1.00의 관계를 충족시킨다.
- [0033] 황화물 고체 전해질은, 구성 원소로서 Li, P, S 및 Ha를 포함하고, Ha는 할로젠 원소이다. Li, P, S의 at% 표시에 의한 함유량은, Li이 30 내지 50%, P이 5 내지 15%, S이 30 내지 60%이다.
- [0034] PS₄ 유닛이란, PS₄³⁻로 표시되는 Q0 구조를 취하는, PS₄ 4면체의 유닛이다. PS₄ 유닛은, 라만 스펙트럼에 있어서 파수 415 내지 425cm⁻¹에 피크를 갖는다.
- [0035] P₂S₇ 유닛이란, P₂S₇⁴⁻로 표시되는 Q1 구조를 취하는, 2개의 PS₄ 4면체가 연결된 이량체의 유닛이다. P₂S₇ 유닛은, 라만 스펙트럼에 있어서 파수 402 내지 412cm⁻¹에 피크를 갖는다.
- [0036] 황화물 고체 전해질은 PS₄ 유닛을 포함함으로써, 리튬 이온의 전도 경로를 형성하고, P₂S₇ 유닛을 포함함으로써, 유리화하는 범위를 넓힐 수 있다.
- [0037] 본 발명자들의 검토에 의해, Li, P, S에 더하여 Ha를 포함하는 특정한 조성에 있어서, P₂S₇ 유닛에 대하여 PS₄ 유닛을 주로 포함함으로써, 황화물 유리를 포함하는 고체 전해질이라도, 높은 리튬 이온 전도율을 실현할 수 있는 것을 알 수 있었다.
- [0038] P₂S₇ 유닛에 대하여 PS₄ 유닛을 주로 포함한다는 것은, 라만 스펙트럼에 있어서의 PS₄ 유닛의 피크 강도 I_(PS4)와 P₂S₇ 유닛의 피크 강도 I_(P2S7)의 비가 0.05<{I_(P2S7)/I_(PS4)}<1.00의 관계를 충족시키는 것을 의미한다.
- [0039] 또한, 본 실시 형태에 관한 고체 전해질에 포함되는 황화물 유리상이, Li, P, S에 더하여 Ha를 포함하는 특정한 조성에 있어서, P₂S₇ 유닛에 대하여 PS₄ 유닛을 주로 포함함으로써 본 발명의 효과를 발휘한다. 그러나, 후술하는 바와 같이, 고체 전해질은 황화물 유리상만을 포함해도 되고, 황화물 유리상에 더하여, 결정상을 포함해도 된다. 고체 전해질이 결정상을 포함하는 경우에는, 유리상을 구성하고 있는 P₂S₇ 유닛 또는 PS₄ 유닛과, 결정상을 구성하고 있는 P₂S₇ 유닛 또는 PS₄ 유닛을 구별할 수 없다. 그 때문에, 고체 전해질이 Li, P, S에 더하여 Ha를 포함하는 특정한 조성이고, P₂S₇ 유닛에 대하여 PS₄ 유닛을 주로 포함하면, 황화물 유리상도 마찬가지로의 조성이고, 또한 P₂S₇ 유닛에 대하여 PS₄ 유닛을 주로 포함하는 것이라고 간주할 수 있다.
- [0040] {I_(P2S7)/I_(PS4)}로 표시되는 비가 0.05 초과인 점에서, P₂S₇ 유닛에 의한 유리화의 효과가 얻기 쉽고, 황화물 유리상이 얻어지기 쉽다. 즉, 적당한 급랭 속도로 황화물 유리상이 얻어지기 때문에, 급랭을 위한 대규모의 설비 등이 불필요해지는 점에서 바람직하다. 또한, 후술하는 용융 급랭법에 의해 본 실시 형태에 관한 고체 전해질

을 양산하는 경우, 얻어지는 황화물 유리상은 P_2S_7 유닛을 포함할 수 있다.

- [0041] 한편, $\{I_{(P2S7)}/I_{(PS4)}\}$ 로 표시되는 비가 1.00 미만인 점에서, PS_4 유닛에 의한 리튬 이온의 전도 경로가 양호하게 형성되어, 높은 리튬 이온 전도율을 실현할 수 있다.
- [0042] 상기 비는, 예를 들어 황화물 고체 전해질을 얻을 때, P를 비롯한 원재료의 휘산을 억제하면서 원료 혼합물을 용융하고, 종래보다도 빠른 냉각 속도로 급랭함으로써 실현할 수 있다.
- [0043] $\{I_{(P2S7)}/I_{(PS4)}\}$ 로 표시되는 비는 0.05 초과 1.00 미만이면 되지만, 0.1 내지 0.9가 바람직하고, 0.12 내지 0.7이 보다 바람직하다. 여기서, 상기 비의 하한에 대하여, 0.05 초과이고, 0.1 이상이 바람직하고, 0.12 이상이 보다 바람직하다. 상기 비의 상한에 대하여, 1.00 미만이고, 0.9 이하가 바람직하고, 0.7 이하가 보다 바람직하다.
- [0044] PS_4 유닛과 P_2S_7 유닛의 라만 스펙트럼에 있어서의 피크 강도 $I_{(PS4)}$, $I_{(P2S7)}$ 의 구하는 방법은 이하와 같다.
- [0045] 먼저, 황화물 고체 전해질을 유발로 분쇄하고, $100\mu\text{m}$ 의 체를 통과시켜, 평균 입자경 $D50$ 이 $20\mu\text{m}$ 정도인 고체 전해질 분말로 한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 평균 입자경 $D50$ 이란, 레이저 회절법을 사용한 입도 분포계를 사용하여 입도 분포를 측정하고, 얻어진 체적 기준 입도 분포의 차트로부터 구해지는, 입자의 50체적%가 그 값 이하의 입자경을 의미하는 메디안 직경을 말한다.
- [0046] 얻어진 고체 전해질 분말을 펠릿상의 압분체라고 하고, 임의의 10점에 대하여 대기 비폭로 환경에서 라만 스펙트럼 측정을 행한다. 측정 조건은, 여기 파장: 532nm , 샘플 조사 시 파워: 5mW , 대물 렌즈: 10배, 개구수: 0.25, 공초점 핀홀: $200\mu\text{m}$, 그레이팅: $1200\text{gr}/\text{mm}$, 측정 시간: $3\text{초} \times 10\text{회}$, 스폿 직경: $3\mu\text{m}$ 로 한다.
- [0047] 얻어진 스펙트럼에 대하여, 베이스 라인 보정을 행한 보정 스펙트럼을 얻는다. 보정 스펙트럼에 대하여, 가우스(Gauss) 함수 및 로렌츠(Lorentz) 함수를 혼합한 함수를 사용하여 피크 분리를 행한다. 혼합한 함수란, 가우스 함수와 로렌츠 함수를 사용하여,
- [0048] $f(x)=(1-M)(\text{가우스 함수})+(M)(\text{로렌츠 함수})$
- [0049] 로 표시되고, 함수의 혼합 비율(%로렌츠 함수)을 나타내는 M의 값은 0.25로 했다.
- [0050] 피크 분리할 때의 베이스 라인은 330cm^{-1} 내지 460cm^{-1} 의 영역에서 긋는다. 그 후, 반값 전폭을, 파수 415 내지 425cm^{-1} 에 피크 톱을 갖는 피크는 15cm^{-1} , 파수 402 내지 412cm^{-1} 에 피크 톱을 갖는 피크는 15cm^{-1} , 파수 383 내지 393cm^{-1} 에 피크 톱을 갖는 피크는 22cm^{-1} 에 각각 고정하여 피크 분리를 행한다. 그 후, 베이스 라인을 그은 스펙트럼과, 피크 분리한 피크를 더한 계산 스펙트럼의 차가 최소가 되도록, 최소 제곱법으로 최적화를 행한다. 또한, 반값 전폭의 값의 고정, 금회의 측정계에 있어서는 상술한 값이지만, 스펙트럼에 따라 바꾸어 해석해도 된다.
- [0051] 피크 분리 후, 파수 415 내지 425cm^{-1} 에 피크 톱을 갖는 피크를 PS_4 유닛의 피크라고 하고, 파수 402 내지 412cm^{-1} 에 피크 톱을 갖는 피크를 P_2S_7 유닛의 피크라고 한다.
- [0052] 각 피크의 피크 강도란 피크 톱의 강도, 즉, 각 피크의 가장 높은 강도를 채용한다.
- [0053] 본 실시 형태에 관한 황화물 고체 전해질은, 추가로 P_2S_6 유닛을 포함할 수 있다. P_2S_6 유닛이란, $P_2S_6^{4-}$ 로 표시되는 S가 결손된 구조를 취하는 유닛이다. P_2S_6 유닛은, 라만 스펙트럼에 있어서 파수 383 내지 393cm^{-1} 에 피크를 갖는다.
- [0054] 황화물 고체 전해질이 P_2S_6 유닛을 포함하는 경우, 라만 스펙트럼에 있어서의 P_2S_6 유닛의 피크 강도 $I_{(P2S6)}$ 와 P_2S_7 유닛의 피크 강도 $I_{(P2S7)}$ 의 비 $\{I_{(P2S7)}/I_{(P2S6)}\}$ 는, 0.5 초과 10 미만이 바람직하고, 1.0 내지 9.0이 보다 바람직하고, 1.5 내지 8.0이 더욱 바람직하다. 여기서, P_2S_6 유닛은 리튬 이온 전도율을 낮추는 유닛인 점에서, 상기 비는 0.5 초과가 바람직하고, 1.0 이상이 보다 바람직하고, 1.5 이상이 더욱 바람직하다. 또한, P_2S_6 유닛은 유리화를 촉진하는 유닛이기도 한 점에서, 상기 비는 10 미만이 바람직하고, 9.0 이하가 보다 바람직하고, 8.0

이하가 더욱 바람직하다.

- [0055] 상기 비는, 예를 들어 황화물 고체 전해질을 얻을 때, P을 비롯한 원재료의 휘산을 억제하면서 원료 혼합물을 용융하고, 종래보다도 빠른 냉각 속도로 급랭함으로써 실현할 수 있다.
- [0056] 본 실시 형태에 관한 황화물 고체 전해질은, 라만 스펙트럼에 있어서 파수 150 내지 180 cm^{-1} 의 영역에 피크를 갖는 것이 바람직하고, 이러한 피크의 반값 전폭은 20 cm^{-1} 이상이 보다 바람직하다.
- [0057] 이 피크의 상세에 대해서는 명확하게 되어 있지는 않지만, 후술하는 실시예에 나타내는 바와 같이, 파수 150 내지 180 cm^{-1} 의 영역에, 반값 전폭이 20 cm^{-1} 이상인 피크를 갖는 고체 전해질은, 리튬 이온 전도율이 높은 결과가 얻어지고 있다. 또한, 황화물 유리상의 비율이 많은 황화물 고체 전해질은, 브로드된 피크가 강하게 나타난다. 상기 반값 전폭은, 22 cm^{-1} 이상이 보다 바람직하고, 25 cm^{-1} 이상이 보다 바람직하다. 반값 전폭의 상한은, 피크로서 인식할 수 있으면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 50 cm^{-1} 이하이다.
- [0058] 라만 스펙트럼에 있어서의 반값 전폭이란, 피크의 확대의 정도를 나타내는 지표이고, 피크 톱의 강도에 대하여, 그 절반의 강도를 나타내는 파수 사이의 폭이다. 반값 전폭이 넓은, 즉 피크가 브로드될수록, 결정화도가 낮고, 황화물 유리상의 비율이 높은 것을 나타낸다.
- [0059] 본 실시 형태에 관한 황화물 고체 전해질을 구성하는 원소로서, Li, P, S 및 Ha를 포함한다. Ha는 할로젠 원소이고, 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다.
- [0060] 구체적으로는, at% 표시에 의한 구성 원소의 함유량은, Li: 30 내지 50%, P: 5 내지 15% 및 S: 30 내지 60%를 충족시키고, Li: 30 내지 50%, P: 5 내지 12%, S: 30 내지 50% 및 Ha: 2 내지 10%를 충족시키는 것이 바람직하다.
- [0061] 각 구성 원소에 대하여, 이하에 설명한다.
- [0062] P은 유리의 네트워크를 형성하는 원소이고, P-S 결합은 황화물 중에서는 산화, 환원의 양쪽에 내성이 높다. 그 때문에, 고체 전해질로서 넓은 전위창을 갖고, 전기 화학 안정성이 우수하다. P의 함유량은, at% 표시로, 5 내지 15%이고, 6 내지 13%가 바람직하고, 7 내지 12%가 보다 바람직하다. P의 함유량은, 유리화 범위를 넓히는 관점에서, 5% 이상이고, 6% 이상이 바람직하고, 7% 이상이 보다 바람직하다. 또한, P의 함유량은, 리튬 이온 전도율을 높이는 관점에서, 15% 이하이고, 13% 이하가 바람직하고, 12% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0063] Li은 고체 전해질로서의 이온 전도를 담당하는 원소이다. Li의 함유량은, at% 표시로, 30 내지 50%이고, 35 내지 45%가 바람직하고, 37 내지 43%가 보다 바람직하다. Li의 함유량은, 리튬 이온 전도율을 높이는 관점에서, 30% 이상이고, 35% 이상이 바람직하고, 37% 이상이 보다 바람직하다. 또한, Li의 함유량은, 유리화 범위를 넓히는 관점에서, 50% 이하이고, 45% 이하가 바람직하고, 43% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0064] S은 P과 함께 P-S 결합을 형성하는 원소이고, 유리상을 형성하기 위해 필수적인 원소이다. S의 함유량은, at% 표시로 30 내지 60%이고, 33 내지 50%가 바람직하고, 35 내지 47%가 보다 바람직하다. S의 함유량은, 유리화 범위를 넓히는 관점에서, 30% 이상이고, 33% 이상이 바람직하고, 35% 이상이 보다 바람직하다. 또한, S의 함유량은, 리튬 이온 전도율을 높이는 관점에서, 60% 이하이고, 50% 이하가 바람직하고, 47% 이하가 보다 바람직하다.
- [0065] Ha은 리튬 이온 전도율이 높은 황화물 유리를 형성하기 위해 필요한 원소이다. Ha으로서, F, Cl, Br 및 I으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, Cl, Br 및 I으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0066] Ha의 합계의 함유량은, at% 표시로 2 내지 10%가 바람직하고, 3 내지 9%가 보다 바람직하고, 3.5 내지 8%가 더욱 바람직하다. Ha의 합계의 함유량은, 높은 리튬 이온 전도성을 얻는 관점에서, 2% 이상이 바람직하고, 3% 이상이 보다 바람직하고, 3.5% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, Ha의 합계의 함유량은, 할로겐화리튬의 결정의 석출을 방지하는 관점에서 10% 이하가 바람직하고, 9% 이하가 보다 바람직하고, 8% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0067] 상기 구성 원소 중, Li과 P의 at% 표시의 함유량의 비(Li/P)는, 2.5 내지 7이 바람직하고, 3.0 내지 6.5가 보다 바람직하고, 3.2 내지 6.2가 더욱 바람직하다. 상기 비는, PS_4 유닛을 상대적으로 증가시켜, 높은 리튬 이

온 전도율을 얻는 관점에서, 2.5 이상이 바람직하고, 3.0 이상이 보다 바람직하고, 3.2 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 비는, 유리화 범위를 넓히는 관점에서, 7 이하가 바람직하고, 6.5 이하가 보다 바람직하고, 6.2 이하가 더욱 바람직하다.

[0068] 본 실시 형태에 관한 황화물 고체 전해질은, 구성 원소로서, 상기 Li, P, S 및 Ha 이외의 다른 원소를 포함하고 있어도 된다. 포함할 수 있는 다른 원소로서, 예를 들어 Si, B, Ge, Al, O, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Zr, Cr, Zn, Ga, Sn, Sb 등을 들 수 있다.

[0069] 단, 상기 다른 원소가, SiO₂나 B₂O₃, P₂O₅, Al₂O₃ 등의 산화물을 구성하는 경우, 이러한 산화물은, 결정핵이 되기 위해 포함하지 않는 것이 바람직하다. 산화물의 합계의 함유량은, 산화물 기준의 몰% 표시로, 1몰% 이하가 바람직하고, 0.1몰% 이하가 보다 바람직하고, 0.05몰% 이하가 더욱 바람직하고, 포함하지 않는, 즉 0몰%여도 된다.

[0070] 한편, 산화물 중에서도, SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, Al₂O₃ 등과 같이 유리의 네트워크 포머가 되는 산화물도 있다. 이들 산화물의 함유량이 일정 이상인 경우, 얻어지는 고체 전해질에 대한 유리화 경향을 촉진하는 효과가 있다. 그 때문에, 상기 유리의 네트워크 포머가 되는 산화물을 포함하는 경우에는, 그것들의 합계의 함유량은, 산화물 기준의 몰% 표시로, 3 내지 20몰%가 바람직하고, 5 내지 18몰%가 보다 바람직하고, 7 내지 16몰%가 더욱 바람직하다. 여기서, 상기 합계의 함유량은, 유리화 경향을 촉진하는 관점에서, 3몰% 이상이 바람직하고, 5몰% 이상이 보다 바람직하고, 7몰% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 합계의 함유량은, 높은 리튬 이온 전도율을 실현하는 관점에서, 20몰% 이하가 바람직하고, 18몰% 이하가 보다 바람직하고, 16몰% 이하가 더욱 바람직하다.

[0071] 황화물 고체 전해질의 구성 원소로서 Si를 포함하는 경우, 그 함유량은, at% 표시로, 0 내지 15%가 바람직하고, 0 내지 10%가 보다 바람직하고, 0 내지 5%가 더욱 바람직하다. 여기서, Si의 함유량은, 용액의 점성을 높여 유리화를 촉진하는 효과가 있는 관점에서, 포함되어도 되지만, 전기 화학 안정성의 관점에서, Si의 함유량은 15% 이하가 바람직하고, 10% 이하가 보다 바람직하고, 5% 이하가 더욱 바람직하다.

[0072] 단, Si가 Si-O의 결합을 갖거나, SiO₂의 산화물로서 포함되는 경우에는, 상술한 바와 같이, 산화물의 합계의 함유량이 1몰% 이하가 되도록, 또는 유리의 네트워크 포머가 되는 산화물의 합계의 함유량이 3 내지 20몰%가 되도록 Si의 at% 표시에 의한 함유량을 적절히 조정한다.

[0073] 황화물 고체 전해질이 구성 원소로서 B를 포함하는 경우, 그 함유량은, at% 표시로, 0 내지 15%가 바람직하고, 0 내지 10%가 보다 바람직하고, 0 내지 5%가 더욱 바람직하다. 여기서, B의 함유량은, 용액의 점성을 높여 유리화를 촉진하는 효과가 있는 관점에서, 포함되어도 되지만, 리튬 이온 전도율의 관점에서, B의 함유량은 15% 이하가 바람직하고, 10% 이하가 보다 바람직하고, 5% 이하가 더욱 바람직하다.

[0074] 단, B가 B-O의 결합을 갖거나, B₂O₃의 산화물로서 포함되는 경우에는, 상술한 바와 같이, 산화물의 합계의 함유량이 1몰% 이하가 되도록, 또는 유리의 네트워크 포머가 되는 산화물의 합계의 함유량이 3 내지 20몰%가 되도록 B의 at% 표시에 의한 함유량을 적절히 조정한다.

[0075] 황화물 고체 전해질이 구성 원소로서 P를 포함하는 경우, 기본적으로는, P-S의 결합의 상태로 존재하지만, 일부 P-O의 결합이 포함되어 있어도 된다. P-O의 결정핵으로서의 효과는 알 수 없지만, 유리의 네트워크 포머로 될 수 있다. P의 at% 표시에 의한 함유량은, 상술한 바와 같이 5 내지 15%이지만, 그 중 일부는 P-O의 결합을 형성하고 있어도 된다.

[0076] P의 총 함유량에 대한, P-O의 결합을 형성하는 P의 비율은, 0 내지 5% 혹은 15 내지 50%가 바람직하고, 0% 초과 4% 이하 혹은 15 내지 40%가 보다 바람직하고, 0.01 내지 2% 혹은 15 내지 30%가 더욱 바람직하다. 여기서, P-O의 결합을 형성하는 P의 비율이 적을수록 좋다는 것은 결정핵이 되는 것을 피하는 것에 기인하지만, 그 함유량은 공업적으로 실현할 수 있는 범위에서 0 내지 5%가 바람직하다고 보고 있고, 동 관점에서, 0% 초과가 보다 바람직하고, 0.01% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 결정핵이 되는 것을 피하는 관점에서, 상기 함유량은 4% 이하가 보다 바람직하고, 2% 이하가 더욱 바람직하다. 네트워크 포머를 취하여 유리화를 촉진하는 관점에서는, 상기 P의 비율은 15% 이상이 바람직하다. 또한, 리튬 이온 전도율의 관점에서, 상기 P의 비율은 50% 이하가 바람직하고, 40% 이하가 보다 바람직하고, 30% 이하가 더욱 바람직하다. 또한, P의 총 함유량에 대한 P-O의 결합을 형성하는 P의 비율은, ³¹P-NMR에 의해 구해진다.

- [0077] 황화물 고체 전해질이 구성 원소로서 Al을 포함하는 경우, 그 함유량은, at% 표시로, 0 내지 15%가 바람직하고, 0 내지 10%가 보다 바람직하고, 0 내지 5%가 더욱 바람직하다. 여기서, Al의 함유량은, 용액의 점성을 높여 유리화를 촉진하는 효과가 있는 관점에서, 포함되어도 되지만, 리튬 이온 전도율의 관점에서, Al의 함유량은 15% 이하가 바람직하고, 10% 이하가 보다 바람직하고, 5% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0078] 단, Al이 Al-O의 결합을 갖거나, Al₂O₃의 산화물로서 포함되는 경우에는, 상술한 바와 같이, 산화물의 합계의 함유량이 1몰% 이하가 되도록, 또는 유리의 네트워크 포머가 되는 산화물의 합계의 함유량이 3 내지 20몰%가 되도록 Al의 at% 표시에 의한 함유량을 적절히 조정한다.
- [0079] 황화물 고체 전해질이 구성 원소로서 O를 포함하는 경우, 산화물의 합계의 함유량이 1몰% 이하가 되는 O의 함유량인 것이 바람직하고, 또는 유리의 네트워크 포머가 되는 산화물의 합계의 함유량이 3 내지 20몰%가 되는 O의 함유량인 것이 바람직하다.
- [0080] 그 때문에, O의 at% 표시에 의한 함유량은, 다른 구성 원소의 종류 등에 따라 다르긴 하지만, 산화물을 중심으로 한 결정의 형성을 억제하는 관점에서, 1% 이하가 바람직하고, 0.5% 이하가 보다 바람직하고, 0.1% 이하가 더욱 바람직하다. O의 함유량은 적을수록 바람직하고, 포함하지 않거나, 즉 0%여도 된다.
- [0081] 한편, O의 at% 표시에 의한 함유량은, 다른 구성 원소의 종류 등에 따라 다르긴 하지만, 유리의 네트워크 포머로서의 역할을 담당하는 경우, 3 내지 15%가 바람직하고, 4 내지 10%가 보다 바람직하고, 5 내지 8%가 더욱 바람직하다. 여기서, 유리화를 촉진하는 관점에서, O의 함유량은 3% 이상이 바람직하고, 4% 이상이 보다 바람직하고, 5% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 리튬 이온 전도율의 관점에서, O의 함유량은 15% 이하가 바람직하고, 10% 이하가 보다 바람직하고, 8% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0082] 황화물 고체 전해질이 구성 원소로서 Zr을 포함하는 경우, 그 함유량은, at% 표시로, 0 내지 15%가 바람직하고, 0 내지 10%가 보다 바람직하고, 0 내지 5%가 더욱 바람직하다. 여기서, Zr의 함유량은, 용액의 점성을 높여 유리화를 촉진하는 효과가 있는 관점에서, 포함되어도 되지만, 리튬 이온 전도율의 관점에서, Zr의 함유량은 15% 이하가 바람직하고, 10% 이하가 보다 바람직하고, 5% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0083] 단, Zr은 유리의 네트워크 포머는 되지 않지만 Zr-O의 결합을 갖거나, ZrO₂의 산화물로서 포함되는 경우에는, 용액의 점성을 높여 유리화를 촉진하는 효과가 있다. 상기 관점에서, 산화물의 합계의 함유량이 3 내지 20몰%가 되도록 Zr의 at% 표시에 의한 함유량을 적절히 조정한다. 또는, 상술한 바와 같이, 결정핵이 되지 않도록, 산화물의 합계의 함유량이 1몰% 이하가 되도록 Zr의 at% 표시에 의한 함유량을 적절히 조정한다.
- [0084] 상기 다른 원소, 예를 들어 Sn이나 Sb 등도 Zr과 마찬가지로, 그 합계의 함유량은, at% 표시로, 0 내지 15%가 바람직하고, 0 내지 10%가 보다 바람직하고, 0 내지 5%가 더욱 바람직하다. 여기서, 예를 들어 Sn이나 Sb 등의 다른 원소는, 용액의 점성을 높여 유리화를 촉진하는 효과가 있는 관점에서 포함되어도 되지만, 리튬 이온 전도율의 관점에서, 상기 합계의 함유량은 15% 이하가 바람직하고, 10% 이하가 보다 바람직하고, 5% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0085] 단, 다른 원소가 O와의 결합을 갖거나, 산화물로서 포함되는 경우에는, 용액의 점성을 높여 유리화를 촉진하는 효과가 있다. 상기 관점에서, 다른 원소를 포함하는 경우의 합계의 함유량은, 3% 이상이 바람직하고, 5% 이상이 보다 바람직하고, 8% 이상이 더욱 바람직하고, 산화물의 합계의 함유량이 3 내지 20몰%가 되도록, 다른 원소의 at% 표시에 의한 합계의 함유량을 적절히 조정한다. 또는, 상술한 바와 같이, 산화물이 결정핵이 되는 것을 회피하기 위해, 다른 원소를 실질적으로 포함하지 않아도 되고, 예를 들어 1at% 이하이다.
- [0086] 황화물 유리상은, 상술한 바와 같이, 구성 원소로서 Li, P, S 및 Ha를 특정한 범위에서 포함하고, P₂S₇ 유닛에 대하여 PS₄ 유닛을 주로 포함한다.
- [0087] 고체 전해질에 있어서의 황화물 유리상의 함유량은, 전해질끼리의 접촉성, 전해질과 활물질의 접촉성, 조성 균질성 등의 관점에서, 50중량% 이상이 바람직하고, 70중량% 이상이 보다 바람직하고, 80중량% 이상이 더욱 바람직하고, 100중량%, 즉 황화물 유리상만을 포함해도 된다. 한편, 제조 부하 경감이나 다음 공정에서의 결정화 속도를 촉진하는 관점에서는, 결정상을 포함해도 되고, 그 경우의 황화물 유리상의 함유량은, 99중량% 이하가 바람직하고, 95중량% 이하가 보다 바람직하고, 90중량% 이하가 더욱 바람직하다. 황화물 유리상의 함유량의 일 양태로서 50 내지 100중량%를 들 수 있고, 일 양태로서 70 내지 99중량%를 들 수 있고, 일 양태로서 80 내지 95중량%를 들 수 있다.

- [0088] 또한, 황화물 유리상의 함유량은, 얻어진 전해질을 분말상으로 하여, 내부 표준이 되는 결정 분말과 함께 분말 X선 회절(XRD) 측정을 실시하고, 리트벨트 해석을 실시함으로써 구해진다.
- [0089] 본 실시 형태에 관한 황화물 고체 전해질은 리튬 이온 이차 전지의 전해질로서 적합하다. 또한, 본 실시 형태에 관한 황화물 고체 전해질은 전위창이 넓어, 고전위측에서도 산화 분해되기 어렵다. 그 때문에, 4V급 정극이라고 불리는 작동 전위가 4V 정도인 정극이나, 5V급 정극이라고 불리는 작동 전위가 5V 정도인 정극과 함께 사용하는 것도 바람직하다.
- [0090] 본 실시 형태에 관한 황화물 고체 전해질의 리튬 이온 전도율은, 리튬 이온 이차 전지에 사용했을 때의 전지 특성의 관점에서, 1.0×10^{-4} S/cm 초과가 바람직하고, 3.0×10^{-4} S/cm 이상이 보다 바람직하고, 5.0×10^{-4} S/cm 이상이 더욱 바람직하다.
- [0091] 또한, 본 명세서에 있어서의 리튬 이온 전도율이란, 하기 방법에 의해 측정되는 값이다. 먼저, 황화물 고체 전해질을 유발로 분쇄하고, 100 μ m의 체를 통과시켜, 평균 입자경 D50이 20 μ m 정도인 고체 전해질 분말로 한다. 얻어진 고체 전해질 분말을 380kN의 압력으로 압편체로서 측정 샘플로 한다. 교류 임피던스 측정 장치를 사용하여, 측정 주파수: 100Hz 내지 1MHz, 측정 전압: 100mV, 측정 온도: 25 $^{\circ}$ C로 하여, 측정 샘플의 교류 임피던스 측정을 행하고, 얻어진 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)으로부터 구해지는 값을 리튬 이온 전도율이라고 한다.
- [0092] 황화물 고체 전해질은, 리튬 이온 이차 전지에 사용되는 데 있어서, 필요에 따라 바인더 등의 다른 성분과 함께 고체 전해질층을 형성한다. 바인더나 다른 성분은, 종래 공지的那样 사용된다.
- [0093] 고체 전해질층 전체에 대하여, 고체 전해질의 함유량은 80질량% 이상이 바람직하고, 90질량% 이상이 보다 바람직하다.
- [0094] 고체 전해질은, 정극 활물질 또는 부극 활물질과 혼합하여, 정극층 또는 부극층으로서 사용해도 된다. 정극층 또는 부극층에 사용되는 정극 활물질 또는 부극 활물질, 집전체, 바인더, 도전 보조제 등은, 종래 공지的那样 사용된다.
- [0095] 고체 전해질이 사용되는 리튬 이온 이차 전지는, 상기 고체 전해질층과, 정극층과, 부극층을 포함한다.
- [0096] 리튬 이온 이차 전지의 외장체의 재료도, 종래 공지的那样 사용할 수 있다. 리튬 이온 이차 전지의 형상도 종래 공지的那样 사용할 수 있지만, 예를 들어 코인형, 시트상(필름상), 절첩상, 권회형 바닥이 있는 원통형, 버튼형 등을 들 수 있고, 용도에 따라 적절히 선택할 수 있다.
- [0097] <황화물 고체 전해질의 제조 방법>
- [0098] 본 실시 형태에 관한 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 <황화물 고체 전해질>에 기재한 고체 전해질이 얻어지면 특별히 한정되지 않는다. 한편, 종전에는, 황화물 유리상을 포함하는 황화물 고체 전해질을 얻고자 하면, P₂S₇ 유닛에 대하여, PS₄ 유닛을 주로 포함하는 구성을 실현하는 것은 어렵고, P₂S₇ 유닛이 주가 되어 있었다. 특히, 황화물 고체 전해질을 구성하는 원소로서 할로겐 원소를 포함하는 계에 있어서는, PS₄ 유닛을 주로 함유하는 황화물 유리상을 포함하는 황화물 고체 전해질을 얻는 방법은 알려져 있지 않았다.
- [0099] 이에 반해, 본 발명자들은, 제조 방법의 일 양태로서, 원료 혼합물의 용융물을 얻은 후에 급랭함으로써, 할로겐 원소를 포함하는 경우라도, PS₄ 유닛을 주로 포함하는 균질의 황화물 유리를 포함하는 고체 전해질이 얻어지는 것을 발견하고, 높은 리튬 이온 전도율도 실현할 수 있었던 것이다.
- [0100] 즉, 본 실시 형태에 관한 황화물 고체 전해질의 제조 방법의 일 양태로서, 제조 방법 i는, 하기 공정 1 내지 3을 차례로 포함한다.
- [0101] 공정 1: 리튬 원소, 황 원소 및 인 원소를 포함하는 원재료를 혼합하여 원료 혼합물을 얻는 공정.
- [0102] 공정 2: 상기 원료 혼합물을 황 원소를 포함하는 가스 분위기 하에서 가열 용융하여, 용융물을 얻는 공정.
- [0103] 공정 3: 상기 용융물을 급랭하여 고체를 얻는 공정.
- [0104] 공정 1에서 얻어지는 원료 혼합물에 있어서의 리튬 원소와 인 원소의 at% 표시에 의한 함유량의 비율, Li/P \geq 2.5로 한다.
- [0105] 또한, 공정 3에 있어서의 급랭의 냉각 속도는 500 $^{\circ}$ C/초 이상이다.

- [0106] 즉, 도 1에 나타난 바와 같이, 공정 1은, 스텝 S1로서, 원재료의 혼합을 행하는 공정이고, 공정 2는, 스텝 S2로서, 공정 1에서 얻어진 원료 혼합물을 가열 용융하는 공정이고, 공정 3은, 스텝 S3으로서, 공정 2에서 얻어진 용융물을 급랭하는 공정이다.
- [0107] 공정 1에 있어서, 추가로 할로겐 원소를 포함하는 원재료를 포함하는 것이 바람직하다. 즉, 제조 방법 i에 있어서의 공정 1은, 하기 공정 1'이 바람직하다.
- [0108] 공정 1': 리튬 원소, 황 원소, 인 원소 및 할로겐 원소를 포함하는 원재료를 혼합하여 원료 혼합물을 얻는 공정.
- [0109] 상기 제조 방법 i의 일 양태로서, 하기 공정 a1-1, a1-2, a2 및 a3을 차례로 포함하는 제조 방법 a를 들 수 있다.
- [0110] 공정 a1-1: 리튬 원소, 황 원소 및 인 원소를 포함하는 원재료를 혼합하여 원료 혼합물을 얻는 공정.
- [0111] 공정 a1-2: 상기 원료 혼합물을 가열 처리하여 중간체를 얻는 공정.
- [0112] 공정 a2: 황 원소를 포함하는 가스 분위기 하에서 상기 중간체를 가열 용융하여, 용융물을 얻는 공정.
- [0113] 공정 a3: 상기 용융물을 급랭하여 고체를 얻는 공정.
- [0114] 여기서, 공정 a1-1에서 얻어지는 원료 혼합물에 있어서의 리튬 원소와 인 원소의 at% 표시에 의한 함유량의 비율, $Li/P \geq 2.5$ 가 되도록, 원재료의 혼합을 행한다. 또한, 상기 공정 a3에 있어서의 급랭의 냉각 속도는 $500^\circ\text{C}/\text{초}$ 이상이다.
- [0115] 제조 방법 a의 일 양태로서, 공정 a1-1의 원재료의 혼합에 있어서, 추가로 할로겐 원소를 포함하는 원재료를 혼합하여 상기 원료 혼합물을 얻거나, 또는 공정 a2에 있어서, 상기 중간체에 할로겐 원소를 포함하는 원재료를 혼합한 후에, 가열 용융하여, 상기 용융물을 얻는다.
- [0116] 또한, 상기 제조 방법 i의 일 양태로서, 하기 공정 b1-1, b1-2, b2 및 b3을 차례로 포함하는 제조 방법 b를 들 수 있다.
- [0117] 공정 b1-1: 리튬 원소, 황 원소 및 인 원소를 포함하는 원재료를 혼합하여 원료 혼합물을 얻는 공정.
- [0118] 공정 b1-2: 상기 원료 혼합물을 밀폐 용기 내에 봉입하는 공정.
- [0119] 공정 b2: 상기 밀폐 용기를 가열하고, 상기 원료 혼합물의 가열 용융에 의해 용융물을 얻는 공정.
- [0120] 공정 b3: 상기 용융물을, 상기 밀폐 용기로부터 꺼냄과 동시에 급랭하여 고체를 얻는 공정.
- [0121] 여기서, 공정 b1-1에서 얻어지는 원료 혼합물에 있어서의 리튬 원소와 인 원소의 at% 표시에 의한 함유량의 비율, $Li/P \geq 2.5$ 가 되도록, 원재료의 혼합을 행한다. 또한, 상기 공정 b3에 있어서의 급랭의 냉각 속도는 $500^\circ\text{C}/\text{초}$ 이상이다.
- [0122] 제조 방법 b의 일 양태로서, 공정 b1-1의 원재료의 혼합에 있어서, 추가로 할로겐 원소를 포함하는 원재료를 혼합하여 상기 원료 혼합물을 얻는다.
- [0123] 상기 제조 방법 i의 상세에 대하여, 제조 방법 a 및 제조 방법 b를 사용하여 상세하게 설명한다.
- [0124] 《제조 방법 a》
- [0125] · 공정 a1
- [0126] 제조 방법 a에 있어서의 공정 a1-1은, 도 2에 나타난 바와 같이, 스텝 S11a로서 원재료의 혼합을 행하는 공정이다. 구체적으로는, 리튬 원소, 황 원소 및 인 원소를 포함하는 원재료를 혼합하여 원료 혼합물을 얻는다. 또한, 상기에 더하여, 할로겐 원소를 포함하는 원재료도 혼합하여, 원재료 혼합물을 얻는 것도 바람직하다.
- [0127] 할로겐 원소를 포함하는 원재료도 사용하는 경우, 할로겐 원소를 포함하는 원재료는, 계속되는 공정 a1-2에 있어서의 가열 처리에 의해 중간체를 얻을 때, 반응하지 않고, 그대로의 상태에서 중간체에 포함되는 경우가 있다. 그 때문에, 본 실시 형태에 관한 제조 방법에 있어서는, 할로겐 원소를 포함하는 원재료를 포함하지 않는 원료 혼합물에 대하여, 계속되는 공정 a1-2의 가열 처리에 의해 중간체를 얻은 후에, 할로겐 원소를 포함하는 원재료를 중간체에 혼합하여, 공정 a2의 가열 용융에 의한 용융물을 얻어도 된다.

- [0128] 이러한 원재료로서는, Li 단체나 Li을 포함하는 화합물, S 단체나 S을 포함하는 화합물 및 P 단체나 P을 포함하는 화합물에 더하여, 원한다면 Ha을 포함하는 화합물 등을 적절히 조합하여 사용할 수 있다. 상기 화합물은, Li, S, P 및 Ha으로 이루어지는 군에서 선택되는 2종 이상을 포함하는 화합물이어도 된다. 예를 들어, S을 포함하는 화합물 및 P을 포함하는 화합물을 겸하는 화합물로서, 오황화이인(P_2S_5) 등을 들 수 있다. 또한, Li을 포함하는 화합물 및 Ha을 포함하는 화합물을 겸하는 화합물로서, 할로겐화리튬을 들 수 있다.
- [0129] Li 원소를 포함하는 원재료로서, 금속 리튬 외에, Li을 포함하는 화합물로서, 예를 들어, 황화리튬(Li_2S), 탄산리튬(Li_2CO_3), 황산리튬(Li_2SO_4), 산화리튬(Li_2O) 및 수산화리튬($LiOH$) 등의 리튬 화합물 등을 들 수 있다.
- [0130] Li 원소를 포함하는 원재료는, 후술하는 중간체의 합성의 용이함이나, 취급하기 쉬운 관점에서는, 황화리튬이 바람직하다. 한편, 황화리튬은 고가이기 때문에, 제조 비용을 억제하는 관점에서는, 황화리튬 이외의 리튬 화합물이나, 금속 리튬 등이 바람직하다. 구체적으로는, 금속 리튬, 탄산리튬(Li_2CO_3), 황산리튬(Li_2SO_4), 산화리튬(Li_2O) 및 수산화리튬($LiOH$)으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 이것들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0131] S 원소를 포함하는 원재료로서, 단체 황 외에, S을 포함하는 화합물로서, 예를 들어, 삼황화이인(P_2S_3), 오황화이인(P_2S_5) 등의 황화인, 인을 함유하는 기타의 황 화합물 및 황을 포함하는 화합물 등을 들 수 있다. 황을 포함하는 화합물로서는, H_2S , CS_2 , FeS , Fe_2S_3 , FeS_2 , $Fe_{1-x}S$ 등의 황화철, 황화비스무트(Bi_2S_3), CuS , Cu_2S , $Cu_{1-x}S$ 등의 황화구리 등을 들 수 있다.
- [0132] S 원소를 포함하는 원재료는, 후술하는 중간체를 합성할 때의 반응의 용이함이나, 목적으로 하는 황화물 고체 전해질을 구성하는 원소 이외의 원소의 함유를 방지하는 관점에서, 황화인이 바람직하고, 오황화이인(P_2S_5)이 보다 바람직하다. 이것들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 황화인은 S을 포함하는 물질과 P을 포함하는 물질을 겸하는 화합물로서 생각할 수 있다.
- [0133] P 원소를 포함하는 원재료로서, 단체 인 외에, P을 포함하는 화합물로서, 예를 들어, 삼황화이인(P_2S_3), 오황화이인(P_2S_5) 등의 황화인, 티오인산리튬($Li_3PS_{4-x}O_x$) 등의 인 화합물 등을 들 수 있다.
- [0134] P 원소를 포함하는 원재료는, 후술하는 중간체를 합성할 때의 반응의 용이함이나, 목적으로 하는 황화물 고체 전해질을 구성하는 원소 이외의 원소의 함유를 방지하는 관점에서, 황화인이 바람직하고, 오황화이인(P_2S_5)이 보다 바람직하다. 이것들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0135] 또한, P 원소를 포함하는 원재료로서, 산화물을 함유하는 경우에는, 예를 들어 P_2O_5 , Li_3PO_4 , $Li_4P_2O_7$ 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 제조의 용이함의 관점에서는, P_2O_5 이 바람직하다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0136] Ha 원소를 포함하는 원재료인 Ha을 포함하는 화합물로서는, 예를 들어 불화리튬(LiF), 염화리튬($LiCl$), 브롬화리튬($LiBr$), 요오드화리튬(LiI) 등의 할로겐화리튬, 할로겐화인, 할로겐화포스포릴, 할로겐화황, 할로겐화나트륨, 할로겐화붕소 등을 들 수 있다.
- [0137] Ha 원소를 포함하는 원재료는, 목적으로 하는 황화물 고체 전해질을 구성하는 원소 이외의 원소의 함유를 방지하는 관점에서는, 할로겐화리튬이 바람직하고, $LiCl$, $LiBr$, LiI 이 보다 바람직하다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0138] 또한, 할로겐화리튬은, Li을 포함하는 화합물이기도 하다. 원재료가 할로겐화리튬을 포함하는 경우, 원재료에 있어서의 Li의 일부 또는 전부가 할로겐화리튬에서 유래되는 것이어도 된다.
- [0139] 원재료가 할로겐 원소를 포함하는 경우, 원재료 중의 P에 대한 Ha의 몰 당량은 0.1 내지 4몰 당량이 바람직하고, 0.2 내지 3몰 당량이 보다 바람직하다. 여기서, 중간체를 가열 용융할 때 융점을 낮추는 관점에서는, 상기 Ha의 몰 당량은 0.1몰 당량 이상이 바람직하고, 0.2몰 당량 이상이 보다 바람직하다. 또한, 얻어지는 황화물 고체 전해질의 안정성의 관점에서는, Ha의 몰 당량은 4몰 당량 이하가 바람직하고, 3몰 당량 이하가 보다 바람직하다.
- [0140] 황화물 고체 전해질을 구성하는 원소로서, Li, S, P 및 Ha 이외의 다른 원소도 포함되는 경우에는, 상기 다른

원소를 포함하는 원재료도 혼합하여 원료 혼합물을 얻는다.

- [0141] 또한, 이들 다른 원소를 포함하는 원재료는, Ha 원소를 포함하는 원재료와 마찬가지로, 공정 a1-1에 있어서의 원재료의 혼합 시에, 모두 혼합하여 원료 혼합물을 얻어도 되고, 또한 공정 a2에 있어서, 중간체에 대하여 혼합하고, 중간체와 함께 용융하여 용융물을 얻어도 된다.
- [0142] 상기 다른 원소를 포함하는 원재료에 대하여 설명한다.
- [0143] Si 원소를 포함하는 원재료로서는, 예를 들어 SiO_2 , SiS_2 를 들 수 있다. 그 중에서도, 리튬 이온 전도율과 내수성의 관점에서는, SiO_2 가 보다 바람직하다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0144] B 원소를 포함하는 원재료로서는, 예를 들어 B_2O_3 , B_2S_3 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 유리의 내수성의 관점에서는, B_2O_3 가 보다 바람직하다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0145] Al 원소를 포함하는 원재료로서는, 예를 들어 Al_2S_3 , Al_2O_3 , AlCl_3 을 들 수 있다. 그 중에서도, 리튬 이온 전도율과 내수성의 관점에서는, Al_2S_3 , AlCl_3 이 바람직하고, Al_2S_3 이 보다 바람직하다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0146] O 원소를 포함하는 원재료로서는, 상기 각 원소의 산화물을 들 수 있다. 그 중에서도, 유리의 네트워크 포머가 되는 원소의 산화물이 바람직하고, 예를 들어 SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , Al_2O_3 이 바람직하고, SiO_2 가 보다 바람직하다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0147] 원재료의 혼합은, 예를 들어 유발에 의한 혼합이나, 유성 볼 밀과 같은 미디어를 사용한 혼합, 핀 밀이나 분체 교반기, 기류 혼합과 같은 미디어리스 혼합 등에 의해 행할 수 있다. 원재료는 가열 전의 혼합에 의해, 비정질화해도 된다.
- [0148] 원재료를 혼합하는 비율은, 목적으로 하는 황화물 고체 전해질이나 중간체의 조성에 따라, 적절히 조정한다.
- [0149] 그 때문에, 원재료의 혼합 비율은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 원재료 중의 P에 대한 Li의 at비인 Li/P은 2.5 이상이고, 2.5 내지 7이 바람직하고, 3.0 내지 6.5가 보다 바람직하고, 3.2 내지 6.2가 더욱 바람직하다. 여기서, Li/P은, 목적으로 하는 중간체를 고정밀도로 합성하는 관점, 및 얻어지는 황화물 고체 전해질에 있어서의 PS_4 유닛을 상대적으로 증가시켜, 높은 리튬 이온 전도율을 얻는 관점에서, 2.5 이상이고, 3.0 이상이 바람직하고, 3.2 이상이 보다 바람직하다. 또한, 상기 비는, 유리화 범위를 넓히는 관점에서, 7 이하가 바람직하고, 6.5 이하가 보다 바람직하고, 6.2 이하가 더욱 바람직하다.
- [0150] 상기 화합물의 바람직한 조합의 일례로서, Li_2S 과 P_2S_5 의 조합을 들 수 있다. Li_2S 과 P_2S_5 을 조합하는 경우에는, Li과 P의 몰비 Li/P을 상기 범위 내로 함으로써, Li_2S 의 용점에 대하여 P_2S_5 의 비점이 작은 것에 의한, 가열 처리 시의 황 성분과 인 성분의 휘산을 억제하기 쉬워지는 효과도 있다.
- [0151] 목적으로 하는 황화물 고체 전해질이나 중간체의 조성의 관점에서, 각 원소의 함유량이, at% 표시로, Li: 30 내지 50%, P: 5 내지 15% 및 S: 30 내지 60%가 되도록 원재료를 혼합하는 것이 바람직하고, Li: 30 내지 50%, P: 5 내지 12%, S: 30 내지 50% 및 Ha: 2 내지 10%가 되도록 원재료를 혼합하는 것이 보다 바람직하다.
- [0152] 계속되는 공정 a1-2에 있어서의 가열 처리에 있어서의 유지 시간을 짧게 하는 관점, 즉 중간체를 합성하기 위한 반응 시간을 짧게 하는 관점에서, 원재료의 입도를 작게 하는 것이 바람직하다. 또한, 원재료의 입도(D50)는, 너무 크면 황화물 고체 전해질의 균질성에도 영향을 미치는 경우가 있고, 이러한 관점에서도 어느 정도 작은 것이 바람직하다. 단, 본 제조 방법은 조성 제어성이 우수하므로, 예를 들어 종래의 제조 방법에 있어서는 균질성이 저하될 수 있는 입도의 원재료를 사용했다고 해도, 본 제조 방법에 있어서는 더 균질의 황화물 고체 전해질을 제조할 수 있다. 이러한 관점에서, 구체적으로는, 원재료의 입도(D50)는 1mm 이하가 바람직하고, 500 μm 이하가 보다 바람직하고, 250 μm 이하가 더욱 바람직하고, 100 μm 이하가 보다 더 바람직하고, 50 μm 이하가 특히 바람직하다.
- [0153] 입도는 작을수록 바람직하지만, 하한은 0.1 μm 정도가 실제적이고, 1 μm 이상이 바람직하고, 5 μm 이상이 보다 바람직하다. 또한, 상술한 바와 같이, 본 제조 방법에 의하면, 비교적 입도가 큰 원재료를 사용해도 균질의 황화물 고체 전해질을 얻기 쉽다. 이것을 고려하여, 예를 들어 제조 비용을 억제하는 관점 등으로부터, 원재료의

입경을 10 μ m 이상으로 하는 것도 바람직하고, 100 μ m 이상이 보다 바람직하고, 250 μ m 이상이 더욱 바람직하다.

- [0154] 이러한 점에서, 원재료의 입도(D50)는 0.1 μ m 내지 1mm가 바람직하고, 1 내지 500 μ m가 보다 바람직하고, 5 내지 250 μ m가 더욱 바람직하고, 5 내지 100 μ m가 보다 더 바람직하고, 5 내지 50 μ m가 특히 바람직하다. 또한, 제조 비용의 관점에서는, 원재료의 입도(D50)는 10 μ m 내지 1mm가 바람직하고, 100 μ m 내지 1mm가 보다 바람직하고, 250 내지 500 μ m가 더욱 바람직하다.
- [0155] 또한, 원재료는 상술한 바와 같이 복수의 화합물의 혼합물일 수 있다. 원재료는, 서로 입도가 다른 복수의 물질을 혼합한 형태여도 된다. 그 경우에는, 각 물질의 입도가 각각 상기 범위 내에 있는 것이 바람직하다.
- [0156] 또한, 본 명세서에 있어서, 원재료의 입도(D50)란, Microtrac사제 레이저 회절 입도 분포 측정기 MT3300EXII를 사용하여 입도 분포를 측정하고, 얻어진 체적 기준 입도 분포의 차트로부터 구해지는 메디안 직경(D50)을 말한다.
- [0157] · 공정 a1-2
- [0158] 도 2에 나타난 바와 같이, 공정 a1-2는, 공정 a1-1에서 얻어진 원료 혼합물에 대하여, 스텝 S11b로서 가열 처리를 행하여, 중간체를 얻는 공정이다.
- [0159] 가열 처리의 구체적인 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 내열성의 용기에 원료 혼합물을 넣고, 가열로에서 가열하는 방법을 들 수 있다. 내열성의 용기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 카본제의 내열 용기, 석영, 석영 유리, 붕규산염 유리, 알루미늄실리케이트 유리, 알루미늄나, 지르코니아, 멀라이트 등의 산화물을 함유한 내열 용기, 질화규소, 질화붕소 등의 질화물을 함유한 내열 용기, 탄화규소 등의 탄화물을 함유한 내열 용기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 내열성 용기는, 상기한 재질로 벌크가 형성되어 있어도 되고, 카본, 산화물, 질화물, 탄화물 등의 층이 형성된 용기여도 된다.
- [0160] 가열 처리에 있어서, 원료 혼합물을 가열하는 온도는 250 내지 500 $^{\circ}$ C가 바람직하고, 255 내지 450 $^{\circ}$ C가 더욱 바람직하고, 260 내지 400 $^{\circ}$ C가 더욱 바람직하다. 여기서, 중간체를 얻기 위한 합성 반응이 진행되기 쉽게 하는 관점에서, 원료 혼합물을 가열하는 온도는 250 $^{\circ}$ C 이상이 바람직하고, 255 $^{\circ}$ C 이상이 보다 바람직하고, 260 $^{\circ}$ C 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 원재료 중의 P₂S₅ 등의 비점이 낮은 성분의 휘산을 억제하여, 목적 조성의 화합물을 포함하는 중간체를 합성하는 반응을 진행시키기 쉽게 하는 관점에서, 원료 혼합물을 가열하는 온도는 500 $^{\circ}$ C 이하가 바람직하고, 450 $^{\circ}$ C 이하가 보다 바람직하고, 400 $^{\circ}$ C 이하가 더욱 바람직하다.
- [0161] 가열 처리에 의해 중간체를 얻기 위해서는, 상기 바람직한 온도의 범위 내에서 일정 시간 유지하는 것이 바람직하다. 유지할 때의 온도 범위는 일정한 온도 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 예를 들어 기준으로 하는 온도의 $\pm 15^{\circ}$ C 이내가 바람직하고, $\pm 10^{\circ}$ C 이내가 보다 바람직하다.
- [0162] 가열 처리에 있어서의 유지 시간은, 1 내지 600분이 바람직하고, 5 내지 600분이 보다 바람직하고, 10 내지 500분이 더욱 바람직하고, 15 내지 500분이 보다 더 바람직하고, 20 내지 500분이 특히 바람직하다. 여기서, 반응을 충분히 진행하여 원하는 중간체를 얻는 관점에서, 유지 시간은 1분 이상이 바람직하고, 5분 이상이 보다 바람직하고, 10분 이상이 더욱 바람직하고, 15분 이상이 보다 더 바람직하고, 20분 이상이 특히 바람직하다. 또한, 원재료 중의 P₂S₅ 등의 비점이 낮은 성분의 휘산을 억제하는 관점에서는, 상기 유지 시간은 600분 이하가 바람직하고, 500분 이하가 보다 바람직하다.
- [0163] 상기 유지 시간은, 원재료에 소정의 처리가 실시된 경우 등에 있어서, 추가로 단축할 수 있는 경우가 있다. 이러한 처리로서는, 예를 들어 원재료의 입도를 작게 하는 것, 원재료가 함유하는 입자의 표면의 산화물층을 에칭 등에 의해 가능한 한 제거하거나 혹은 개질하는 것, 입자를 다공화하는 것, 원재료의 혼합 조건을 조정하여, 원재료의 균질성을 향상시키는 것 등을 들 수 있다. 이것들에 의해, 원재료가 함유하는 입자끼리의 반응성을 높일 수 있다. 이 경우, 유지 시간은 1초 내지 10분이 바람직하고, 10초 내지 10분이 보다 바람직하고, 20초 내지 5분이 더욱 바람직하다. 여기서, 유지 시간의 하한은, 반응을 충분히 진행하여 원하는 중간체를 얻는 관점에서, 1초 이상이 바람직하고, 10초 이상이 보다 바람직하고, 20초 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 원재료 중의 P₂S₅ 등의 비점이 낮은 성분의 휘산을 억제하는 관점에서는, 유지 시간은 10분 이하가 바람직하고, 5분 이하가 보다 바람직하다.
- [0164] 가열 처리 시의 압력은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 상압 내지 미가압이 바람직하고, 상압이 보다 바람직하다.

- [0165] 중간체를 합성하기 위한 가열 처리는, 원료 혼합물과 수증기나 산소 등과의 부반응을 방지하기 위해, 불활성 가스 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 N_2 가스, 아르곤 가스, 헬륨 가스를 들 수 있다. 또한 가열 처리 시의 노점은 $-20^\circ C$ 이하가 바람직하고, 하한은 특별히 제한되지 않지만, 통상 $-80^\circ C$ 정도이다. 산소 농도는 1000ppm 이하가 바람직하다.
- [0166] 중간체의 합성에 있어서는, 원료 혼합물이 포함하는 화합물이나 그 혼합 비율의 조정, 또한 가열 처리 시의 조건을 제어함으로써, 목적에 따른 상이한 조성의 중간체가 얻어진다. 얻어진 중간체는, 내열성의 용기로부터 취출하지 않고, 중간체 합성에 사용한 가열로 내에서 그대로 가열 용융 공정에 사용해도 되고, 실온까지 냉각 후에 취출하여 일시 보관해도 된다. 취출하여 보관한, 상이한 조성의 중간체를 복수종 조합하여 가열 용융 공정에 사용하는 것도 가능하다. 가열 용융 공정에 있어서, 황 원소를 포함하는 가스 분위기 하에서 중간체로의 황 도입량을 제어함으로써, 상이한 조성, 물성, 성능을 가진 황화물 고체 전해질의 구분 제작이 용이해진다.
- [0167] 본 공정에서 얻어지는 중간체의 조성의 예로서는, $Li_4P_2S_6$, Li_3PS_4 등의 Li, P 및 S을 포함하는 화합물을 들 수 있다. 가열 용융 공정에 있어서, 황 원소를 포함하는 가스 분위기 하에서 중간체로의 황 도입량을 제어하는 관점에서는, 중간체는 $Li_4P_2S_6$ 및 Li_3PS_4 의 적어도 한쪽을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, $Li_4P_2S_6$ 이나 Li_3PS_4 은 열역학적으로 안정되기 때문에, 중간체의 일시 보관 시의 안정성의 관점에서도 바람직하다.
- [0168] 여기서, 중간체의 합성에 있어서 발생하는 반응이란, 목적으로 하는 황화물 고체 전해질의 조성에 따라 다르지만, 전형적으로는, 원재료가 포함되는 Li_2S 과 P_2S_5 이 약 $250^\circ C$ 부터 반응하기 시작하여, $Li_4P_2S_6$ 및 Li_3PS_4 의 적어도 한쪽이 형성하는 것을 특징으로 하는 반응이다. 또한, 당해 반응에 있어서, Li_2S 이나 P_2S_5 은, 각각을 얻는 전단계의, Li을 포함하는 원재료나, P을 포함하는 원재료로부터 개시되어도 된다.
- [0169] 이 반응을 본질적으로 빠르게 하기 위해서는, 상술한 바와 같이, 원재료가 함유하는 입자끼리의 반응성을 높이는 것이 바람직하다. 특히, 이 반응에 있어서는, P_2S_5 이 처음에 반응하는 상대인 Li_2S 의 입도가 중간체의 합성 반응에 영향을 미치기 쉽다. 따라서, 중간체의 합성 반응을 촉진하는 관점에서는, Li_2S 또는 Li_2S 을 얻는 전단계의 Li을 포함하는 원재료의 입도를 미세하게 하는 것이 바람직하다. 또한, Li_2S 의 표면의 결정성을 낮게 하는 것이나, 미립화 이외의 표면적을 크게 하는 처리 등도 상기 관점에서 효과가 있다고 생각된다. 또한, 황 원소를 포함한 가스 분위기 중에서 Li_2S 과 P_2S_5 을 반응시키는 것도, 중간체의 합성 반응을 촉진하는 것에 기여한다고 생각된다.
- [0170] 중간체를 얻는 공정 a1-2를 거치는 것에 의해, 원재료로부터 직접 목적으로 하는 황화물 고체 전해질을 얻는 경우에 비해, 원재료 중의 황 성분이나 인 성분의 휘산을 억제할 수 있다. 그 때문에, $Li_4P_2S_6$, Li_3PS_4 등의 Li, P 및 S을 포함하는 조성 정보가 명확한 화합물을 중간체로서 합성할 수 있다. 이러한 중간체는, 열역학적으로 안정되기 때문에, 중간체 합성 시의 가열 처리 후에 실온까지 온도를 낮추어 취출할 수 있다. 이와 같이 하여 취출한 중간체에 대하여 조성 분석을 행할 수도 있으므로, 가열 용융 공장에서 필요한 황 도입량을 알 수 있다. 또한, 원재료로부터 특정 조성의 중간체를 거침으로써, 중간체의 조성에 맞추어 가열 용융 시의 조건을 더 적절하게 설정하기 쉽다. 이에 의해, 황 원소를 포함하는 가스 분위기 하에서 황 도입량을 적절하게 제어할 수 있게 되기 때문에, 조성 어긋남이 일어나기 어렵다. 또한, 원재료보다도 목적으로 하는 황화물 고체 전해질에 가까워진 조성이 되는 중간체를 거친 후에 가열 용융함으로써, 얻어지는 황화물 고체 전해질의 조성을 균질하게 할 수 있다. 또한, 상이한 조성의 중간체를 복수종 조합하여 가열 용융하면, 상이한 조성, 물성, 성능을 가진 황화물 고체 전해질의 구분 제작이 용이해진다.
- [0171] · 공정 a2
- [0172] 도 2에 나타낸 바와 같이, 공정 a2는, 황 원소를 포함하는 가스 분위기 하에서, 공정 a1-2에서 얻어진 중간체에 대하여, 스텝 S12로서 가열 용융을 행하여, 용융물을 얻는 공정이다.
- [0173] 가열 용융되는 중간체란, 상술한 바와 같이, 필요에 따라, 복수종의 중간체가 혼합된 중간체 조성물이어도 되고, 중간체에 대하여 할로겐 원소를 포함하는 원재료 등의, 다른 원소를 포함하는 원재료를 첨가한 것을, 가열 용융해도 된다.
- [0174] 또한, 제조 방법 i에 있어서의 공정 2에서는 원료 혼합물을 가열 용융한다. 그러나, 제조 방법 i에 있어서 본 제조 방법 a를 채용하는 경우에는, 원료 혼합물이 아니라, 원료 혼합물의 가열 처리에 의해 얻어진 중간체가,

가열 용융의 대상이 된다. 또한, 상기한 바와 같이 복수종의 중간체가 혼합된 중간체 조성물이나, 중간체에 대하여 다른 원소를 포함하는 원재료를 첨가한 것을, 가열 용융의 대상으로 해도 된다.

- [0175] 가열 용융의 구체적인 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 내열성의 용기에 중간체를 넣고, 가열로에서 가열하는 방법을 들 수 있다. 내열성의 용기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 카본제의 내열 용기, 석영, 석영 유리, 붕규산업 유리, 알루미늄실리케이트 유리, 알루미늄, 지르코니아, 멀라이트 등의 산화물을 함유한 내열 용기, 질화규소, 질화붕소 등의 질화물을 함유한 내열 용기, 탄화규소 등의 탄화물을 함유한 내열 용기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 내열성 용기는, 상기의 재질로 벌크가 형성되어 있어도 되고, 카본, 산화물, 질화물, 탄화물 등의 층이 형성된 용기여도 된다.
- [0176] 가열 용융은, 황 원소를 포함하는 가스 분위기 하에서 행한다. 황 원소를 포함하는 가스는, 예를 들어 황 가스, 황화수소 가스, 이황화탄소 가스 등, 황 원소를 포함하는 화합물 또는 황 단체를 포함하는 가스이다.
- [0177] 황 원소를 포함하는 가스는, 황 가스, 황화수소 가스, 이황화탄소 가스 등의 황 원소를 포함하는 기체 화합물만으로 구성되어도 되고, 비용을 억제하는 관점, 캐리어 가스로서 황 성분의 반응에 사용하는 관점 등으로부터는 N₂ 가스, 아르곤 가스, 헬륨 가스 등의 불활성 가스를 포함하는 것도 바람직하다. 또한 황 원소를 포함하는 가스는, 본 제조 방법의 효과를 저해하지 않는 범위이면, 황원 등에서 유래되는 불순물을 포함하고 있어도 된다.
- [0178] 황 원소를 포함하는 가스가 황 가스를 포함하는 경우, 황 원소를 포함하는 가스에 있어서의 황 가스(S_x(x=2 내지 8))의 함유량은, 0.01 내지 100체적%가 바람직하고, 0.1 내지 99체적%가 보다 바람직하고, 0.2 내지 98체적%가 더욱 바람직하다. 여기서, 황 원소를 충분한 양으로 하는 관점, 황 도입의 반응을 진행시키는 관점에서, 황 가스의 함유량은 0.01체적% 이상이 바람직하고, 0.1체적% 이상이 보다 바람직하고, 0.2체적% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 황 가스의 함유량은 100체적% 이하이지만, 비용 억제의 관점이나 불활성 가스를 캐리어 가스로서 사용하는 관점에서는 99체적% 이하가 바람직하고, 98체적% 이하가 보다 바람직하다. 황 가스(S_x(x=2 내지 8))의 함유량은 질량 분석 가스 크로마토그래피에 의해 측정할 수 있다.
- [0179] 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, FeS, Fe₂S₃, FeS₂, Fe_{1-x}S 등의 황화철, 황화비스무트(Bi₂S₃), CuS, Cu₂S, Cu_{1-x}S 등의 황화구리, 다황화리튬, 다황화나트륨 등의 다황화물, 폴리설피드, 황 가황 처리가 실시된 고무 등을 들 수 있다.
- [0180] 예를 들어, 이들 황원을 별도 마련되는 황원 가열부에서 가열하고, 황 원소를 포함하는 가스를 발생시켜, N₂ 가스, 아르곤 가스, 헬륨 가스 등의 불활성 가스를 캐리어 가스로서 가열 용융로로 반응함으로써, 황 원소를 포함하는 가스 분위기가 얻어진다. 황원 가열부와 가열 용융 공정을 행하는 부분을 나눔으로써, 가열 용융로에 도입되는 가스가 산소나 수분을 포함하고 있어도, 도입 전에 황 가스와 반응시켜 제거할 수 있다. 이에 의해, 불순물이 적은 양질이고 순도가 높은 황화물 고체 전해질이 얻어지기 때문에 바람직하다.
- [0181] 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.
- [0182] 또는, 상기 황원 중, 단체 황, H₂S, Bi₂S₃, 황화철, 황화구리, CS₂ 등의 고체의 황원을, 분말 등의 미세한 상태에서 캐리어 가스에 의해 가열 용융로로 기류 반응함으로써 황 원소를 포함하는 가스 분위기를 얻어도 된다.
- [0183] 중간체의 가열 용융을 행하는 구체적인 방법은, 종래 공지된 방법을 채용할 수 있고, 예를 들어 황원을 가열하여 황 원소를 포함하는 가스를 발생시키는 부분과, 거기에서 황 원소를 포함하는 가스를 공급하고, 중간체를 가열 용융하는 부분을 별도로 마련해도 된다. 중간체의 합성 반응 중에 휘산된 P₂S₅ 등의 황 성분을 회수하여, 본 공정 a2의 황원으로서 사용해도 된다.
- [0184] 황 원소를 포함하는 가스 분위기 하에서 중간체를 가열 용융함으로써, 중간체의 용액에 황이 도입된다. 이에 의해, 목적 조성의 황화물 고체 전해질을 얻기 위한 충분한 양의 황을 도입할 수 있다.
- [0185] 또한, 중간체를 용융시킨 액상 상태에서 황을 도입함으로써, 고상 상태에서의 반응에 비해 황 도입을 위한 반응 시간을 단축할 수 있다. 추가로, 액상 상태인 점에서 용액 전체에 균질하게 황을 도입하기 쉽고, 얻어지는 황화물 고체 전해질의 조성이 균질의 것이 되기 쉽다. 또한 중간체의 용액은, 고체의 유동화에 의해 점도가 낮아지고, 고균일화된 상태로 되어 있다. 이에 의해, 중간체의 용액은 황 원소를 포함하는 가스의 용해성, 확산성

이 크다. 그 때문에, 액상 상태에서 반응시키는 것에 의한 반응 시간의 단축이나 조성의 균질화의 효과는 더 우수한 것이 된다. 또한, 용액이나 황 원소를 포함하는 가스를 교반하면서 가열 용융을 행하면, 상술한 효과를 더 얻기 쉽기 때문에 보다 바람직하다.

- [0186] 가열 용융의 온도는, 600 내지 950℃가 바람직하고, 630 내지 900℃가 더욱 바람직하고, 650 내지 850℃가 더욱 바람직하다. 여기서, 용액의 유동성을 높여 황 도입의 반응을 진행시키는 관점에서, 가열 용융의 온도는 600℃ 이상이 바람직하고, 630℃ 이상이 보다 바람직하고, 650℃ 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 용액 중의 성분의 가열에 의한 열화나 분해 억제 등의 관점에서, 가열 용융의 온도는 950℃ 이하가 바람직하고, 900℃ 이하가 보다 바람직하고, 850℃ 이하가 더욱 바람직하다.
- [0187] 가열 용융의 시간은 0.1 내지 10시간이 바람직하고, 0.5 내지 9.5시간이 보다 바람직하고, 0.7 내지 9시간이 더욱 바람직하고, 1 내지 9시간이 특히 바람직하다. 여기서, 황 도입의 반응을 진행시키는 관점에서, 가열 용융의 시간은 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 분해 억제 등의 관점에서, 가열 용융의 시간은 10시간 이하가 바람직하고, 9.5시간 이하가 보다 바람직하고, 9시간 이하가 더욱 바람직하다.
- [0188] 가열 용융은 연속적인 프로세스로서 행해져도 된다. 연속적인 프로세스란, 용해한 용액을 내열성 용기로부터 연속적으로 유하시키는 공정이다. 투입하는 것은, 중간체여도 되고, 원료 혼합물이어도 된다. 투입은 연속적이어도 되고, 간헐적이어도 된다. 가열 용융이 연속적인 프로세스로서 행해지는 경우에는, 황 도입의 반응의 진행이나 용액 중의 성분의 열화 등을 고려한 적절한 조건 하, 용액이 용융된 상태에서 장시간 유지되어도 된다. 장시간이란, 예를 들어 24시간 정도여도 된다.
- [0189] 가열 용융 시의 압력은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 상압 내지 미가압이 바람직하고, 상압이 보다 바람직하다. 또한, 황 분압을 10^{-3} 내지 10^0 atm으로 하는 것이 바람직하다. 이러한 황 분압으로 함으로써, 장치가 복잡해지지 않고 저비용으로 효율적으로 황을 도입할 수 있어, 목적으로 하는 황화물 고체 전해질을 얻기 쉽다.
- [0190] 가열 용융 시, 수증기나 산소 등과의 부반응을 방지하는 관점에서, 노점은 -20℃ 이하가 바람직하다. 하한은 특별히 제한되지 않지만, 통상 -80℃ 정도이다. 또한 산소 농도는 1000ppm 이하가 바람직하다.
- [0191] · 공정 a3
- [0192] 도 2에 나타낸 바와 같이, 공정 a3은, 공정 a2에서 얻어진 용융물에 대하여, 스텝 S13으로서 500℃/초 이상의 냉각 속도로 급랭하여, 고체를 얻는 공정이다.
- [0193] 가열 용융에 의해 얻어진 용융물을 500℃/초 이상의 냉각 속도로 급랭한다. 이에 의해, 얻어지는 황화물 유리상을 포함하는 고체는 조성 균질성이 매우 높고, 품질의 변동이 매우 양호하게 억제된다. 또한, P₂S₇ 유닛에 대하여 PS₄ 유닛을 주로 포함하는 구성을 실현할 수 있고, 높은 리튬 이온 전도율을 실현할 수 있다.
- [0194] 냉각 속도는 500℃/초 이상이면 되고, 500 내지 1000000℃/초가 바람직하고, 700 내지 100000℃/초가 보다 바람직하고, 1000 내지 10000℃/초가 더욱 바람직하다. 여기서, 얻어지는 고체의 조성 균질성과 황화물 고체 전해질로서의 높은 리튬 이온 전도율의 관점에서, 냉각 속도는 500℃/초 이상이고, 700℃/초 이상이 바람직하고, 1000℃/초 이상이 보다 바람직하다. 또한, 일반적으로 급랭 속도가 가장 빠르다고 여겨지는 쌍 롤러의 냉각 속도를 감안하여, 냉각 속도는 1000000℃/초 이하가 바람직하고, 실생산의 관점에서는, 냉각 속도는 100000℃/초 이하가 보다 바람직하고, 10000℃/초 이하가 더욱 바람직하다. 급랭 시의 분위기는 용해 시와 마찬가지로, 저수분량, 불활성 분위기가 바람직하다.
- [0195] 황화물 유리상을 포함하는 황화물 고체 전해질에 있어서의 결정화도는, 상술한 바와 같이, 원재료에 결정핵이 되는 화합물을 첨가하는 방법이나, 용융물에 결정핵이 되는 화합물을 첨가하는 방법 외에, 상기 냉각 속도에 의해서도 조절할 수 있다.
- [0196] 공정 a3에 의해 얻어진 고체는, 그대로 황화물 고체 전해질로서 사용해도 되고, 용도 등에 따라 분쇄나 건조 등을 거친 것을 황화물 고체 전해질로서 사용해도 된다.
- [0197] 《제조 방법 b》
- [0198] · 공정 b1-1
- [0199] 제조 방법 b에 있어서의 공정 b1-1은, 도 3에 나타낸 바와 같이, 스텝 S21a로서 원재료의 혼합을 행하는 공정이

다. 구체적으로는, 상술한 제조 방법 a에 있어서의 공정 a1-1에 대하여, 할로젠 원소를 포함하는 원재료의 혼합도 필수로서 원료 혼합물을 얻는 것 이외는 마찬가지이고, 바람직한 양태도 마찬가지이다. 또한, 얻어지는 황화물 고체 전해질의 구성 원소로서 할로젠이 불필요한 경우에는, 할로젠 원소를 포함하는 원재료의 혼합은 필수는 아니다.

[0200] · 공정 b1-2

[0201] 도 3에 나타낸 바와 같이, 공정 b1-2는, 공정 b1-1에서 얻어진 원료 혼합물을, 스텝 S21b로서 밀폐 용기 내에 봉입한다.

[0202] 밀폐 용기는 봉관(封管)할 수 있는 내열성의 용기라면 특별히 한정되지 않지만, 카본제의 내열 용기, 석영, 석영 유리, 봉규산업 유리, 알루미늄노실리케이트 유리, 알루미늄, 지르코니아, 멀라이트 등의 산화물을 함유한 내열 용기, 질화규소, 질화붕소 등의 질화물을 함유한 내열 용기, 탄화규소 등의 탄화물을 함유한 내열 용기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 내열성 용기는, 상기한 재질로 벌크가 형성되어 있어도 되고, 카본, 산화물, 질화물, 탄화물 등의 층이 형성된 용기여도 된다.

[0203] 밀폐 용기 내에 원료 혼합물을 봉입할 때는, 내압을 높이지 않는 관점에서 진공 분위기가 바람직하지만, 미량의 질소나 아르곤 등의 불활성 가스가 혼합되어도 된다.

[0204] 또한, 밀폐 용기 내의 압력은 용융 온도에서, 1 내지 2기압 이하라면 특별히 한정되지 않지만, 내압을 높이지 않는 관점에서, 진공이 바람직하다.

[0205] 밀폐 용기 내의 노점은, 수증기나 산소 등과의 부반응을 방지하는 관점에서 -20℃ 이하가 바람직하다. 하한은 특별히 제한되지 않지만, 통상 -80℃ 정도이다. 또한 산소 농도는 1000ppm 이하가 바람직하다.

[0206] · 공정 b2

[0207] 도 3에 나타낸 바와 같이, 공정 b2는, 공정 b1-2에서 원료 혼합물이 봉입된 밀폐 용기를 가열하고, 스텝 S22로서 원료 혼합물의 가열 용융을 행하여, 용융물을 얻는 공정이다.

[0208] 가열 용융의 온도는, 600 내지 950℃가 바람직하고, 630 내지 900℃가 보다 바람직하고, 650 내지 850℃가 더욱 바람직하다. 여기서, 용액의 유동성을 높여 황 도입의 반응을 진행시키거나, 용액을 균질화하는 관점에서, 가열 용융의 온도는 600℃ 이상이 바람직하고, 630℃ 이상이 보다 바람직하고, 650℃ 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 용액 중의 성분의 가열에 의한 열화나 분해 억제 등의 관점에서, 가열 용융의 온도는 950℃ 이하가 바람직하고, 900℃ 이하가 보다 바람직하고, 850℃ 이하가 더욱 바람직하다.

[0209] 가열 용융의 시간은 0.1 내지 10시간이 바람직하고, 0.5 내지 9.5시간이 보다 바람직하고, 0.7 내지 9시간이 더욱 바람직하고, 1 내지 9시간이 특히 바람직하다. 여기서, 황 도입의 반응을 진행시키는 관점에서, 가열 용융의 시간은 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 분해 억제 등의 관점에서, 가열 용융의 시간은 10시간 이하가 바람직하고, 9.5시간 이하가 보다 바람직하고, 9시간 이하가 더욱 바람직하다.

[0210] 가열 용융을 밀폐 용기 내에 원료 혼합물을 넣은 채 행하는 경우, 외부로부터의 황 원소를 포함하는 가스의 도입은 없다. 그러나, 밀폐 용기의 가열에 수반하여, 밀폐 용기 내에 있어서, 원재료에서 유래되거나, 혹은 황 원재료에 의한 S의 휘산이 적지 않다. 그 때문에, 제조 방법 i의 공정 2에 있어서의, 황 원소를 포함하는 가스 분위기 하에서의 가열 용융에, 본 공정 b2는 해당한다.

[0211] · 공정 b3

[0212] 도 3에 나타낸 바와 같이, 공정 b3은, 공정 b2에서 얻어진 용융물에 대하여, 스텝 S23으로서 500℃/초 이상의 냉각 속도로 급랭하여, 고체를 얻는 공정이다.

[0213] 구체적으로는, 상술한 제조 방법 a에 있어서의 공정 a3에 대하여, 밀폐 용기의 선단을 파괴함과 동시에 급랭 물 등에 의한 급랭에 제공하는 것 이외는 마찬가지이고, 바람직한 양태도 마찬가지이다.

[0214] 이상, 본 실시 형태에 관한 황화물 고체 전해질이나 그 제조 방법 등에 대하여 상세하게 설명했지만, 본 실시 형태에 관한 황화물 고체 전해질의 다른 일 양태는 이하와 같다.

[0215] [1] 황화물 유리상을 포함하는 황화물 고체 전해질이며,

- [0216] PS₄ 유닛 및 P₂S₇ 유닛을 포함하고,
- [0217] 라만 스펙트럼에 있어서의 상기 PS₄ 유닛의 피크 강도 I_(PS4)와 상기 P₂S₇ 유닛의 피크 강도 I_(P2S7)의 비가 $0.05 < \{I_{(P2S7)}/I_{(PS4)}\} < 1.00$ 의 관계를 충족시키고,
- [0218] 구성 원소로서 Li, P, S 및 Ha를 포함하고,
- [0219] 상기 Ha은 할로젠 원소이고,
- [0220] 상기 구성 원소의 함유량이, at% 표시로,
- [0221] Li: 30 내지 50%,
- [0222] P: 5 내지 15% 및
- [0223] S: 30 내지 60%인, 황화물 고체 전해질.
- [0224] [2] 상기 Ha으로서 F, Cl, Br 및 I으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고,
- [0225] 상기 구성 원소의 함유량이, at% 표시로,
- [0226] Li: 30 내지 50%,
- [0227] P: 5 내지 12%,
- [0228] S: 30 내지 50% 및
- [0229] Ha: 2 내지 10%인, 상기 [1]에 기재된 황화물 고체 전해질.
- [0230] [3] 추가로 P₂S₆ 유닛을 포함하고,
- [0231] 라만 스펙트럼에 있어서의 상기 P₂S₆ 유닛의 피크 강도 I_(P2S6)와 상기 P₂S₇ 유닛의 피크 강도 I_(P2S7)의 비가 $0.5 < \{I_{(P2S7)}/I_{(P2S6)}\} < 10$ 의 관계를 충족시키는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 황화물 고체 전해질.
- [0232] [4] 상기 구성 원소 중, Li과 P의 at% 표시에 의한 함유량의 비가, $2.5 \leq (Li/P) \leq 7$ 의 관계를 충족시키는, 상기 [1] 내지 [3]의 어느 하나에 기재된 황화물 고체 전해질.
- [0233] [5] 라만 스펙트럼에 있어서, 파수 150 내지 180cm⁻¹의 영역에 피크를 갖고,
- [0234] 상기 피크의 반값 전폭이 20cm⁻¹ 이상인, 상기 [1] 내지 [4]의 어느 하나에 기재된 황화물 고체 전해질.
- [0235] [6] 상기 황화물 유리상의 함유량이 50중량% 이상인, 상기 [1] 내지 [5]의 어느 하나에 기재된 황화물 고체 전해질.
- [0236] [7] 리튬 이온 이차 전지에 사용되는, 상기 [1] 내지 [6]의 어느 하나에 기재된 황화물 고체 전해질.
- [0237] [8] 리튬 원소, 황 원소 및 인 원소를 포함하는 원재료를 혼합하여 원료 혼합물을 얻는 것,
- [0238] 상기 원료 혼합물을 황 원소를 포함하는 가스 분위기 하에서 가열 용융하여, 용융물을 얻는 것 및
- [0239] 상기 용융물을 급랭하여 고체를 얻는 것을 포함하고,
- [0240] 상기 원료 혼합물에 있어서의 상기 리튬 원소와 상기 인 원소의 at% 표시에 의한 함유량의 비가 $Li/P \geq 2.5$ 이고,
- [0241] 상기 급랭의 냉각 속도가 500℃/초 이상인, 황화물 고체 전해질의 제조 방법.
- [0242] [9] 추가로 할로젠 원소를 포함하는 원재료를 혼합하여, 상기 원료 혼합물을 얻는, 상기 [8]에 기재된 황화물 고체 전해질의 제조 방법.
- [0243] [10] 상기 가열 용융에 있어서의 가열 온도가 600 내지 950℃인, 상기 [8] 또는 [9]에 기재된 황화물 고체 전해질의 제조 방법.
- [0244] [11] 상기 원재료를 혼합할 때의, 각 원소의 함유량, at% 표시로,

- [0245] Li: 30 내지 50%,
- [0246] P: 5 내지 15% 및
- [0247] S: 30 내지 60%인, 상기 [8] 내지 [10]의 어느 하나에 기재된 황화물 고체 전해질의 제조 방법.
- [0248] [12] 상기 원재료를 혼합할 때의, 각 원소의 함유량이, at% 표시로,
- [0249] Li: 30 내지 50%,
- [0250] P: 5 내지 12%,
- [0251] S: 30 내지 50% 및
- [0252] Ha: 2 내지 10%인, 상기 [8] 내지 [11]의 어느 하나에 기재된 황화물 고체 전해질의 제조 방법.
- [0253] **실시예**
- [0254] 이하에 실시예를 들어, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것들에 한정되지 않는다.
- [0255] 예 1 및 예 4 내지 예 10은 실시예이고, 예 2 및 예 3은 비교예이다.
- [0256] [예 1]
- [0257] 드라이 질소 분위기 하에서, 표 1에 기재된 조성(몰%)이 되도록, 황화리튬 분말(Sigma사제, 순도 99.98%), 오황화이인 분말(Sigma사제, 순도 99%) 및 브롬화리튬 분말(Sigma사제, 순도 99.995%)을 칭량하고, 동 분위기 중, 믹서(WARING사제, X-TREME(MX1100XTM))로 High 모드에서 1분간 혼합함으로써 원료 혼합물을 얻었다(공정 b1-1). 얻어진 원료 혼합물을, 카본 코팅한 석영관 내에 넣고, 진공 분위기 하에서 밀폐함으로써 봉입했다(공정 b1-2). 그대로 750℃에서 1시간 가열하여, 원료 혼합물의 용융물을 얻었다(공정 b2). 용융 상태 그대로, 카본 코팅한 석영관의 선단을 파괴하고, 급랭 물을 사용하여, 5000℃/초로 냉각하여, 황화물 고체 전해질을 얻었다(공정 b3).
- [0258] 여기서, 상기 공정 b2에서는 외부로부터 황 원소를 포함하는 가스의 도입은 행하고 있지 않다. 그러나, 원재료에서 유래되는 S의 휘산이 적지 않은 점에서, 상기 공정 b2는 황 원소를 포함하는 가스 분위기 하에서의 가열 용융에 해당한다.
- [0259] 또한, 표 1 중의 「조성(몰%)」에 있어서의 공란은, 원재료에 포함되는 불가피한 불순물을 제외하고, 적극적으로는 첨가하고 있지 않은 것을 의미한다.
- [0260] 얻어진 황화물 고체 전해질의 조성은 조성 분석에 의해 구해지지만, 투입비인 표 1의 「조성(몰%)」의 값과 대략 일치하는 것을 확인했다. 또한, 대략 일치했다는 것은, 투입 조성비와의 차가 ±5% 이내였음을 의미한다. 그 때문에, 표 1의 「조성(at%)」는, 투입비인 표 1의 「조성(몰%)」으로부터 환산한 것이지만, 얻어진 황화물 고체 전해질의 구성 원소의 함유량(at%)이라고 간주할 수 있다. 예 2 내지 예 10에 대해서도 마찬가지이다.
- [0261] [예 2]
- [0262] 드라이 질소 분위기 하에서, 표 1에 기재된 조성(몰%)이 되도록, 황화리튬 분말(Sigma사제, 순도 99.98%) 및 오황화이인 분말(Sigma사제, 순도 99%)을 칭량하고, 동 분위기 중, 믹서(WARING사제, X-TREME(MX1100XTM))로 High 모드에서 1분간 혼합함으로써 원료 혼합물을 얻었다(공정 b1-1). 얻어진 원료 혼합물을, 카본 코팅한 석영관 내에 넣고, 진공 분위기 하에서 밀폐함으로써 봉입했다(공정 b1-2). 그대로 750℃에서 1시간 가열하여, 원료 혼합물의 용융물을 얻었다(공정 b2). 이어서, 카본 코팅한 석영관인 채로 수중에서 30℃/초로 냉각하여, 황화물 고체 전해질을 얻었다.
- [0263] [예 3]
- [0264] 드라이 질소 분위기 하에서, 표 1에 기재된 조성(몰%)이 되도록, 황화리튬 분말(Sigma사제, 순도 99.98%), 오황화이인 분말(Sigma사제, 순도 99%) 및 브롬화리튬 분말(Sigma사제, 순도 99.995%)을 칭량하고, 동 분위기 중, 직경 4mm의 ZrO₂ 볼을 사용한 유성 볼 밀에 의해, 400rpm으로 20시간 메커니컬 밀링을 행하여, 황화물 고체 전해질을 얻었다. 또한, 예 3은 예 1, 예 2와 달리, 냉각에 의해 고체를 얻고 있지 않기 때문에, 표 1의 냉각 속도는 「-」라고 하고 있다.

- [0265] [예 4 내지 예 10]
- [0266] 표 1에 기재된 조성(몰%)이 되도록, 원재료로서, 브롬화리튬 분말(Sigma사제, 순도 99.995%)과 함께, 또는 브롬화리튬 분말(Sigma사제, 순도 99.995%) 대신에, 염화리튬 분말(Sigma사제, 순도 99.99%), 요오드화리튬 분말(Sigma사제, 순도 99.99%), SiO₂(애즈윈사제, 석영 시험관 SJT 시리즈를 분쇄하여 사용)를 적절히 채용한 것이외는 예 1과 마찬가지로 하여, 황화물 고체 전해질을 얻었다.
- [0267] [평가]
- [0268] 《결정화도》
- [0269] 황화물 고체 전해질을 유발로 분쇄하고, 100 μ m의 체를 통과시켜, 평균 입자경 D50이 20 μ m 정도인 고체 전해질 분말로 했다. 그 후, X선 회절 장치(리가쿠사제, SmartLab)를 사용하여, 선원: CuK α 선($\lambda=1.5418\text{\AA}$), 관구 전압: 45kV, 관구 전류: 200mA, 주사 각도: 10 내지 100°, 주사 속도: 5°/분, 스텝수: 0.01°/스텝의 조건에서, 대기 비폭로 환경 하에서 측정했다.
- [0270] 얻어진 XRD 패턴에 의해 결정 피크의 유무를 확인하여, 존재하는 결정종을 표 1에 나타냈다. 또한, XRD를 측정할 때 내부 표준으로서 실리콘 분말을 더하고, 리트벨트 해석을 함으로써 결정화도(중량%)를 구하고, 그것을 100중량%로부터 차감함으로써, 황화물 유리상의 함유량(중량%)을 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0271] 《PS₄ 유닛, P₂S₇ 유닛, P₂S₆ 유닛》
- [0272] 황화물 고체 전해질을 유발로 분쇄하고, 100 μ m의 체를 통과시켜, 평균 입자경 D50이 20 μ m 정도인 고체 전해질 분말로 했다. 얻어진 고체 전해질 분말을 직경 1cm의 펠릿상으로 하여, 임의의 10점에 대하여 대기 비폭로 환경에서 라만 스펙트럼 측정(장치명: 가부시키가이샤 호리바 세이사쿠쇼제 LabRAM HR Evolution)을 행하였다.
- [0273] 측정 조건은, 여기 파장: 532nm, 샘플 조사 시 파워: 5mW, 대물 렌즈: 10배, 개구수: 0.25, 공초점 핀홀: 200 μ m, 그레이팅: 1200gr/mm, 측정 시간: 3초 \times 10회, 스폿 직경: 3 μ m로 했다.
- [0274] 참고로서, 예 1에서 얻어진 스펙트럼을 도 4에 나타냈지만, 이러한 라만 스펙트럼에 대하여 도 5에 나타낸 바와 같이, 베이스 라인 보정을 행한 보정 스펙트럼을 얻었다. 이어서, 도 6에 나타낸 바와 같이, 보정 스펙트럼에 대하여 가우스(Gauss) 함수 및 로렌츠(Lorentz) 함수를 혼합한 함수를 사용하여 피크 분리를 행하였다. 혼합한 함수란, 가우스 함수와 로렌츠 함수를 사용하여,
- [0275] $f(x)=(1-M)(\text{가우스 함수})+(M)(\text{로렌츠 함수})$
- [0276] 로 표시되고, 함수의 혼합 비율(%로렌츠 함수)을 나타내는 M의 값은 0.25로 했다.
- [0277] 피크 분리 후, 파수 415 내지 425cm⁻¹에 피크 톱을 갖는 피크를 PS₄ 유닛의 피크라고 하고, 파수 402 내지 412cm⁻¹에 피크 톱을 갖는 피크를 P₂S₇ 유닛의 피크라고 하고, 파수 383 내지 393cm⁻¹에 피크 톱을 갖는 피크를 P₂S₆ 유닛의 피크라고 했다.
- [0278] 이들 3개의 피크로 분리하는 피크 분리를 행하는 데 있어서, 베이스 라인은 330cm⁻¹ 내지 460cm⁻¹의 영역에서 있었다. 그리고 나서, 반값 전폭을 파수 415 내지 425cm⁻¹에 피크 톱을 갖는 피크는 15cm⁻¹, 파수 402 내지 412cm⁻¹에 피크 톱을 갖는 피크는 15cm⁻¹, 파수 383 내지 393cm⁻¹에 피크 톱을 갖는 피크는 22cm⁻¹으로 고정하여 피크 분리를 행하였다. 베이스 라인을 그은 스펙트럼과, 피크 분리한 피크를 더한 계산 스펙트럼의 차가 최소로 되도록, 최소 제곱법으로 최적화를 행하였다.
- [0279] 상술한 바와 같이, 예 1에 대하여, 라만 스펙트럼을 도 4에, 라만 스펙트럼과, 베이스 라인 보정을 행한 보정 스펙트럼을 도 5에, 보정 스펙트럼과 피크 분리한 3개의 스펙트럼을 도 6에 각각 나타낸다. 또한, 도 6에서는, 피크 분리한 3개의 피크를 더한 계산 스펙트럼도 함께 나타내고 있고, 보정 스펙트럼과 계산 스펙트럼의 근사성으로부터, 피크 분리가 적절하게 행해진 것을 검증했다.
- [0280] 또한, 도 7에는, 예 2의 보정 스펙트럼, 피크 분리한 3개의 스펙트럼 및 피크 분리한 3개의 피크를 더한 계산 스펙트럼을, 도 8에는, 예 3의 보정 스펙트럼, 피크 분리한 3개의 스펙트럼 및 피크 분리한 3개의 피크를 더한 계산 스펙트럼을, 각각 나타낸다.

- [0281] 상기와 같이 피크 분리한 각 피크의 가장 높은 강도, 즉 피크 톱의 강도를 피크 강도라고 하고, PS_4 유닛의 피크 강도를 $I_{(PS4)}$, P_2S_7 유닛의 피크 강도를 $I_{(P2S7)}$, P_2S_6 유닛의 피크 강도를 $I_{(P2S6)}$ 라고 하여, $\{I_{(P2S7)}/I_{(PS4)}\}$ 및 $\{I_{(P2S7)}/I_{(P2S6)}\}$ 의 비를 구했다. 결과를 표 1에 각각 나타낸다.
- [0282] 또한, 라만 스펙트럼에 있어서, 파수 150 내지 180cm^{-1} 의 영역에 있어서의 피크의 유무를 확인함과 함께, 피크가 관찰된 경우에는, 그 반값 전폭을 구했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0283] 《리튬 이온 전도율》
- [0284] 황화물 고체 전해질을 유발로 분쇄하고, $100\mu\text{m}$ 의 체를 통과시켜, 평균 입자경 D50이 $20\mu\text{m}$ 정도인 고체 전해질 분말로 했다. 얻어진 고체 전해질 분말을 380kN 의 압력으로 압분체로서 측정 샘플로 했다. 교류 임피던스 측정 장치(Bio-Logic Sciences Instruments사제, 포텐쇼스택/갈바노스택 VSP)를 사용하여, 측정 주파수: 100Hz 내지 1MHz, 측정 전압: 100mV, 측정 온도: 25°C 로 하고, 측정 샘플의 교류 임피던스 측정을 행하였다. 얻어진 나이키스트 플롯으로부터 리튬 이온 전도율을 구했다. 결과를 표 1의 「 σ_{25} 」에 나타낸다.

표 1

	조성(무게)					조성(아%)										평균 속도 (%/초)	결정률	황화물 유리 (중량%)	I(P ₂ S ₇) /(P ₂ S ₇)	I(P ₂ S ₅) /(P ₂ S ₅)	반경 전폭(cm ⁻¹) (150-180cm ⁻¹)	σ ₂₅ (mS/cm)
	L ₂ S	P ₂ S ₅	LiCl	LiBr	LiI	SiO ₂	Li	P	S	Cl	Br	I	Si	O	Li/P							
예 1	66	21		14			38.9	11.4	45.9	0.0	3.8	0.0	0.0	0.0	3.4	5000	-	> 90%	0.53	3.42	39	0.8
예 2	70	30					33.3	14.3	52.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.3	30	-	> 90%	1.67	7.62	37	0.1
예 3	66	21		14			38.9	11.4	45.9	0.0	3.8	0.0	0.0	0.0	3.4	-	-	> 90%	< 0.03	< 0.03	11	0.05
예 4	61	21		18			38.3	11.5	45.4	0.0	4.9	0.0	0.0	0.0	3.3	5000	-	> 90%	0.42	2.12	33	0.4
예 5	58	19		23			39.4	10.8	43.3	0.0	6.5	0.0	0.0	0.0	3.7	5000	LiBr, Li ₂ P ₂ S ₆	80%	0.33	3.35	33	0.6
예 6	58	19		12	11		39.4	10.8	43.3	0.0	3.4	3.1	0.0	0.0	3.7	5000	-	> 90%	0.38	4.21	35	1.1
예 7	64	18		18			41.2	10.2	43.5	0.0	5.1	0.0	0.0	0.0	4.1	5000	-	> 90%	0.31	2.98	41	0.7
예 8	63	15		22			43.8	8.9	40.8	0.0	6.5	0.0	0.0	0.0	4.9	5000	LiBr, Li ₂ P ₂ S ₆	60%	0.12	1.96	27	0.2
예 9	57	11		23			42.3	7.0	36.2	7.0	0.0	0.0	2.8	5.6	6.0	5000	-	> 90%	0.13	4.55	32	1.1
예 10	57	11		23			42.3	7.0	36.2	0.0	7.0	0.0	0.0	2.8	6.0	5000	-	> 90%	0.12	7.27	35	1.5

[0285]

[0286]

상기 결과로부터, 본 실시 형태에 관한 황화물 고체 전해질은 황화물 유리상을 포함하고, 높은 리튬 이온 전도율을 실현할 수 있다. 이것은, 용융 상태를 거쳐서 얻어지는 유리의 균질성이 높아서 실현된 것이고, 또한 P₂S₇ 유닛에 대하여, PS₄ 유닛을 주로 포함하기 때문이다. 예 2에 관한 황화물 고체 전해질은, 황화물 유리상이 90 중량% 초과임에도, 리튬 이온 전도율이 낮았다. 이것은, 예 1이나 예 4 내지 10에 관한 황화물 고체 전해질보다도 예 2에 있어서의 P₂S₇ 유닛의 비율이 높은 것에 기인하는 것이라고 생각된다.

[0287]

또한, 참고예로서, 예 2와 동일한 방법으로 예 1의 조성이 되도록 황화물 고체 전해질을 제조했다. 그 결과, XRD 측정에 의해 결정 피크가 관측되는 것이 확인되고, 또한 리튬 이온 전도율도 0.06mS/cm로 낮은 것이 되는 것은 확인되어 있고, 원하는 황화물 유리상을 포함하는 황화물 고체 전해질이 얻어지지 않았다.

[0288]

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 7월 19일 출원된 일본 특허 출원(제2022-114970)에 기초하는 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 도입된다.

도면

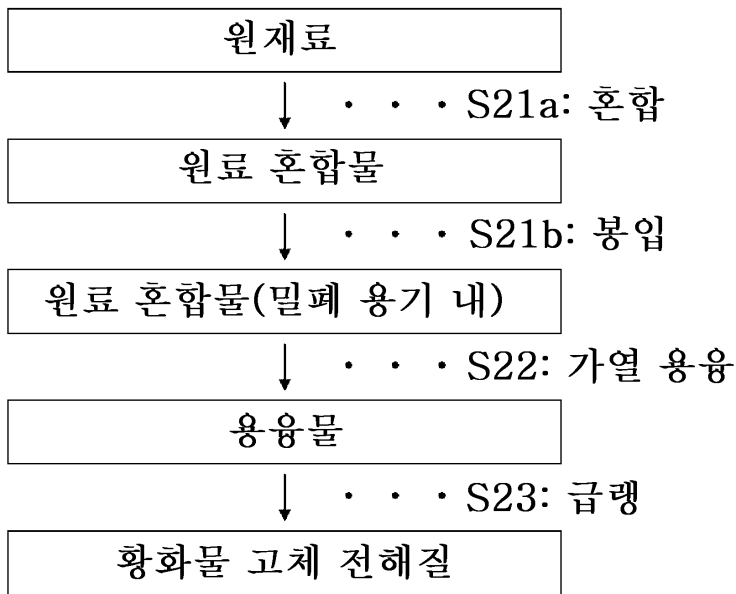
도면1



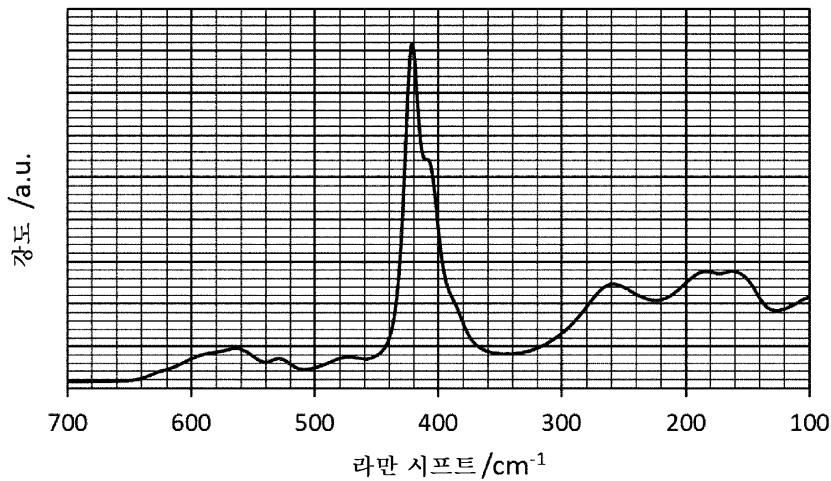
도면2



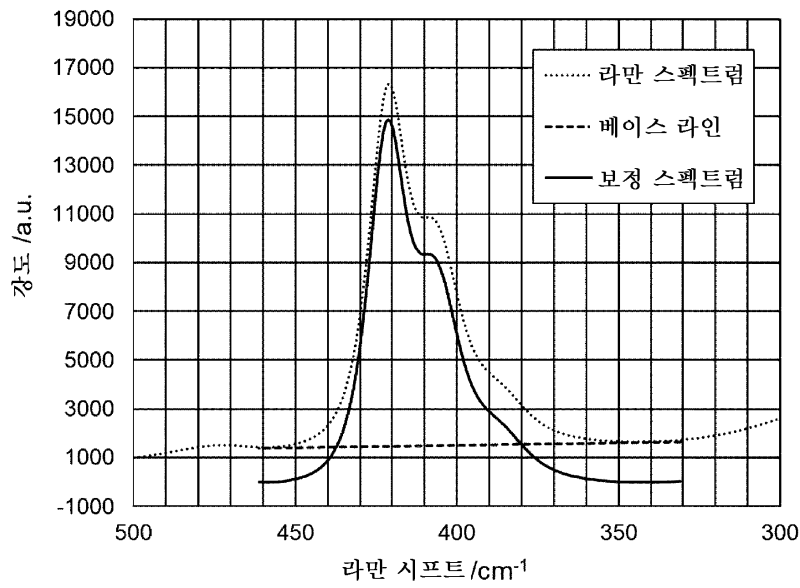
도면3



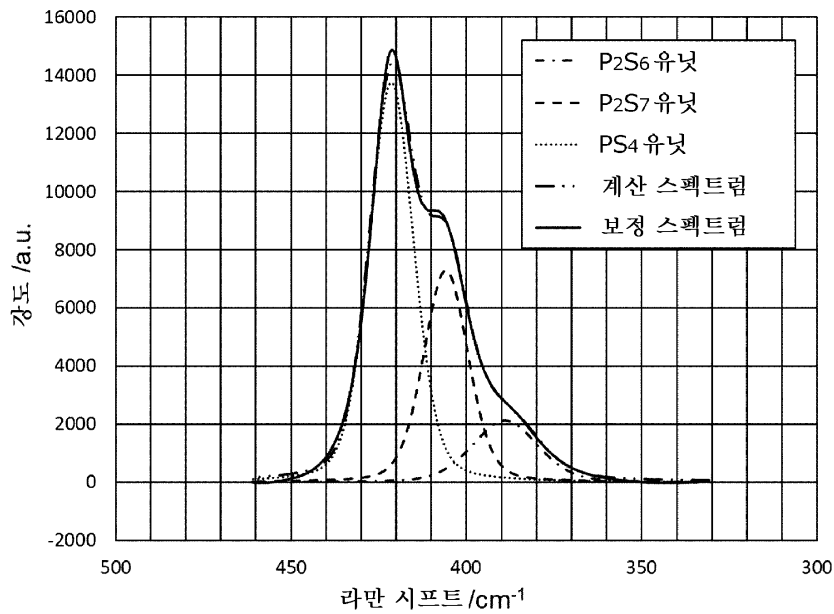
도면4



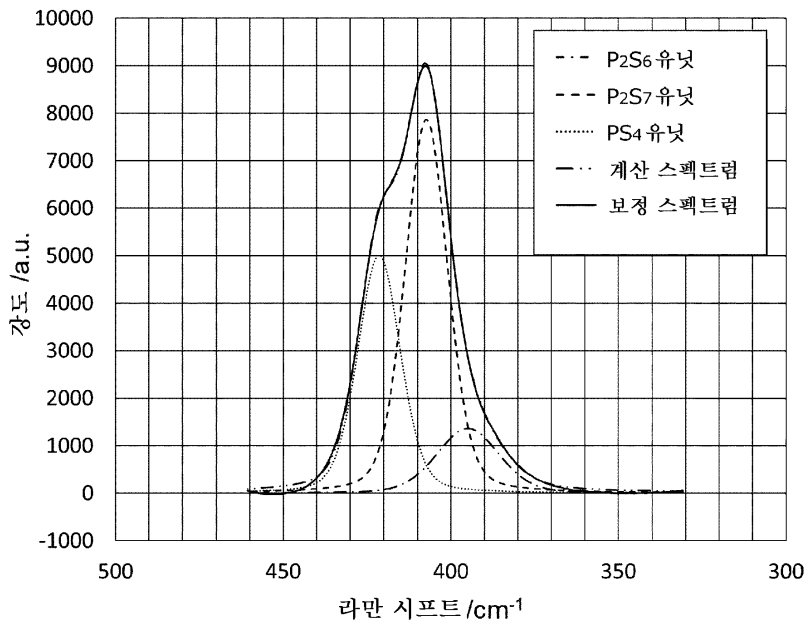
도면5



도면6



도면7



도면8

