(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0034042
(43) 공개일자 2025년03월10일

(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 10-2024-7043339
(22) 출원일자(국제) 2023년07월07일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년12월30일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/025216
(87) 국제공개번호 WO 2024/010077
국제공개일자 2024년01월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-109696 2022년07월07일 일본(JP)
JP-P-2023-037187 2023년03월10일 일본(JP)

(71) 출원인
이데미쓰 고산 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고
(72) 발명자
오카모토 유지
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고 이데미쓰 고산 가부시키가이샤 나이
가키누마 다카히로
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고 이데미쓰 고산 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

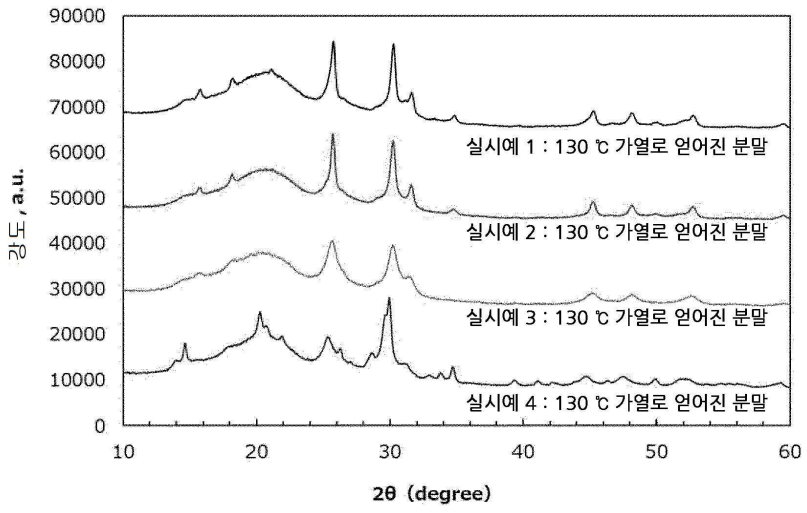
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **황화물 고체 전해질의 제조 방법**

(57) 요 약

용매 중에서, 리튬 원자, 인 원자, 황 원자 및 할로겐 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 포함하는 원료를 복수종 포함하는 원료 함유물을 혼합하는 것, 이어서, 가열하는 것을 포함하고, 상기 원료 함유물이, 단체 황 및 황화리튬을 포함하고, 상기 단체 황의 사용량이, 상기 황화리튬 1.0 몰에 대해, 1.0 몰 초과인, 황화물 고체 전해질의 제조 방법이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 2300/0068 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

용매 중에서, 리튬 원자, 인 원자, 황 원자 및 할로겐 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 포함하는 원료를 복수종 포함하는 원료 함유물을 혼합하는 것,

이어서, 가열하는 것을 포함하고,

상기 원료 함유물이, 단체 황 및 황화리튬을 포함하고,

상기 단체 황의 사용량이, 상기 황화리튬 1.0 몰에 대해, 1.0 몰 초과인, 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 할로겐 원자가, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자인, 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 용매가, 산소 원자 및 질소 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 포함하는 유기 용매인, 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매가, 알코올 용매, 에테르 용매 및 니트릴 용매에서 선택되는 적어도 1 종의 유기 용매인, 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매가, 알코올 용매를 포함하는 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매가, 알코올 용매와, 에테르 용매 및 니트릴 용매에서 선택되는 적어도 1 종의 유기 용매를 포함하는 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매가, 알코올 용매, 에테르 용매 및 니트릴 용매를 포함하는 유기 용매인, 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 알코올 용매의 사용량이, 상기 황화리튬 1.0 몰에 대해 0.005 몰 이상 20.0 몰 이하인 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 9

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에테르 용매 및 상기 니트릴 용매의 합계 사용량이, 알코올 용매의 사용량 1.0 용량부에 대해, 2.0 용량부 이상 10000.0 용량부 이하인 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가열하는 것에 있어서의 가열 온도가, 20 ℃ 이상 500 ℃ 이하인 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가열하는 것에 있어서의 가열이, 가열 온도 20 ℃ 이상 150 ℃ 미만인 제 1 가열과, 가열 온도 150 ℃ 이상 500 ℃ 이하인 제 2 가열에 의해 실시되는 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 혼합하는 것에 있어서, 상기 원료를 동시에 혼합하는, 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 혼합하는 것에 있어서, 상기 원료에서 선택되는 일부의 원료를 포함하는 원료군 1 을 혼합한 후, 상기 일부의 원료 이외의 원료를 포함하는 원료군 2 를 혼합하는, 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 원료군 1 이, 단체 황을 포함하는 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 원료군 1 이 리튬 원자, 인 원자 및 황 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 포함하는 원료와, 단체 황 및 황화리튬을 포함하고, 상기 원료군 2 가 할로겐 원자를 포함하는 원료를 포함하는, 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

아지로다이트형 결정 구조 또는 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조를 갖는 결정성 황화물 고체 전해질을 제조하는, 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[0002] 최근에 있어서의 퍼스널 컴퓨터, 비디오 카메라, 및 휴대 전화 등의 정보 관련 기기나 통신 기기 등의 급속한

보급에 수반하여, 그 전원으로서 이용되는 전지의 개발이 중요시되고 있다. 종래, 이와 같은 용도에 사용되는 전지에 있어서 가연성의 유기 용매를 포함하는 전해액이 사용되고 있었지만, 전지를 전고체화함으로써, 전지 내에 가연성의 유기 용매를 사용하지 않아, 안전 장치의 간소화를 도모할 수 있고, 제조 비용, 생산성이 우수한 점에서, 전해액을 고체 전해질층으로 바꾼 전지의 개발이 실시되고 있다.

[0003] 고체 전해질층에 사용되는 고체 전해질의 제조 방법으로는, 고상법과 액상법으로 대별되고, 또한 액상법에는, 고체 전해질 재료를 용매에 완전히 용해시키는 균일법과, 고체 전해질 재료를 완전히 용해시키지 않고 고액 공존의 현탁액을 거치는 불균일법이 있다. 예를 들어, 액상법 중, 균일법으로는, 고체 전해질을 용매에 용해시켜 재석출시키는 방법이 알려져 있고 (예를 들어, 특허문헌 1 참조), 또 불균일법으로는, 극성 비프로톤성 용매를 포함하는 용매 중에서 황화리튬 등의 고체 전해질 원료를 반응시키는 방법 (예를 들어, 특허문헌 2 및 3 참조), 나아가서는 아미노기를 갖는 특정한 화합물을 착화제로서 사용하는, 고체 전해질의 제조 방법 (예를 들어, 특허문헌 4 및 5 참조) 도 알려져 있다. 비특허문헌 1 에는, 테트라하이드로푸란 및 에탄올을 사용하여, Li_6PS_5Br 의 테트라하이드로푸란-에탄올 전구체 용액을 조제하고, 이것을 건조시키고, 가열함으로써, Li_6PS_5Br 의 조성을 갖는 아지로다이트형 결정 구조를 갖는 고체 전해질을 제조하는 것이 기재되어 있다.

[0004] 또, 비특허문헌 2 및 3 에는, 아세토니트릴, 테트라하이드로푸란 및 에탄올의 혼합 용매 (1 : 1 : 0.05 (용량비)) 에, Li_2S, P_2S_5, 및 S 를 (7 : 3 : x (x = 3, 5 및 7) 의 몰비) 첨가함으로써, 리튬 다황화물, 반응성이 높은 황의 라디칼을 발생시키고, 수분 교반한 후, 진공하에서 건조시키고, 270 ℃, 350 ℃ 등의 가열 온도에서 가열하여, $Li_7P_3S_{11}$ 의 조성을 갖는 결정성의 고체 전해질을 제조하는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2014-191899호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2014/192309호 팸플릿

(특허문헌 0003) 국제 공개 제2018/054709호 팸플릿

(특허문헌 0004) 국제 공개 제2020/105737호 팸플릿

(특허문헌 0005) 국제 공개 제2021/230189호 팸플릿

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 558-566

(비특허문헌 0002) 제 62 회 전지 토론회 예고집, 2021년 11월 29일 발행, 전고체 전지/황화물계 전해질, 3E01

(비특허문헌 0003) Adv. Energy Sustainability Res. 2022, 3, 2200019

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 이와 같은 상황을 감안하여 이루어진 것으로, 이온 전도도가 향상된 황화물 고체 전해질을 효율적으로 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은,

[0009] 용매 중에서, 리튬 원자, 인 원자, 황 원자 및 할로겐 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 포함하는 원료

를 복수종 포함하는 원료 함유물을 혼합하는 것,

[0010] 이어서, 가열하는 것을 포함하고,

[0011] 상기 원료 함유물이, 단체 황 및 황화리튬을 포함하고,

[0012] 상기 단체 황의 사용량이, 상기 황화리튬 1.0 몰에 대해, 1.0 몰 초과인, 황화물 고체 전해질의 제조 방법이다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 의하면, 이온 전도도가 향상된 황화물 고체 전해질을 효율적으로 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1 은, 실시예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 2 는, 실시예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 3 은, 실시예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 4 는, 실시예 및 비교예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 5 는, 실시예 및 비교예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 6 은, 실시예 및 비교예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 7 은, 실시예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 8 은, 실시예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 9 는, 실시예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 10 은, 실시예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 11 은, 실시예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 12 는, 실시예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 13 은, 실시예 및 비교예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 14 는, 실시예 및 비교예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 15 는, 실시예 및 비교예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 16 은, 실시예 및 비교예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 17 은, 실시예 및 비교예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 18 은, 실시예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 19 는, 실시예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 20 은, 실시예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 21 은, 실시예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

도 22 는, 실시예에서 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명의 실시형태 (이하,「본 실시형태」라고 칭하는 경우가 있다.) 에 대해 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서,「이상」,「이하」,「~」의 수치 범위에 관련된 상한 및 하한의 수치는 임의로 조합할 수 있는 수치이고, 또 실시예의 수치를 상한 및 하한의 수치로서 사용할 수도 있다. 또, 바람직하다고 되어 있는 규정은 임의로 채용할 수 있다. 즉, 바람직하다고 되어 있는 하나의 규정을, 바람직하다고 되어 있는 다른 하나 또는 복수의 규정과 조합하여 채용할 수 있다. 바람직한 것끼리의 조합은 보다 바람직하다고 할 수 있다.

[0016] (본 발명에 이르기 위해 본 발명자들이 얻은 지견)

[0017] 본 발명자는, 상기의 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 하기의 사항을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0018] 최근의 전고체 전지의 실용화를 목표로, 범용성 및 응용성에 더하여, 간편하게 또한 대량으로 합성할 수 있는 방법으로서, 액상법이 주목되게 되었다. 고상법은, 메커니컬 밀링법으로 대표되는, 고체 전해질 원료를 분쇄기로 분쇄 혼합하고 반응시켜, 고체 전해질을 얻는 방법을 들 수 있지만, 기기의 비용이 높아, 다대한 초기 투자를 요하는 점에서, 저비용화가 어렵기 때문이다.

[0019] 한편, 액상법에 대해서는, 예를 들어 특허문헌 1 에 기재되는 방법은, Li_2S 및 P_2S_5 (80 : 20) 를 20 시간의 메커니컬 밀링을 실시한 후, N-메틸포름아미드 (NMF) 용해시키고, 건조시켜 고체 전해질이 얻어진다는 것이며, 20 시간의 메커니컬 밀링이 필요해진다. 특허문헌 2 에 기재되는 방법은, 탄화수소 용매 (톨루엔) 및 극성 비프로톤성 용매 (테트라하이드로푸란) 의 혼합 용매 중에서 Li_2S 와 P_2S_5 를 24 시간 접촉시켜 반응시키고 있고, 특허문헌 3 에 기재되는 방법은, 디메톡시에탄 (DME) 중에서 $Li_3PS_4 \cdot DME$ (전해질 전구체 ; 착물) 를 제조할 때에 10 일간 정도의 교반이 실시되고 있다. 또, 특허문헌 4 및 5 에 기재되는 착화제를 사용한 방법에서는, 고체 전해질 원료를 착화제와 함께 12 ~ 72 시간, 나아가서는 그 이상의 교반을 실시함으로써 반응을 진행시키고 있고, 또 비특허문헌 1 에 기재되는 방법에서도, 하룻밤 반응시키고 있는, 즉 12 시간 정도의 반응을 실시하고 있다. 이와 같이, 종래 기술에 의한 제조 방법에서는, 반응 시간이 긴 점에서, 보다 우수한 생산 효율이 요구되고 있다.

[0020] 또, 비특허문헌 1 에 기재되는 방법에서는, 테트라하이드로푸란 및 에탄올을 제거하기 위해 3 시간의 건조를 실시하고 있다. 그러나, 일부 잔류한 에탄올과 고체 전해질의 반응에 의해 불순물로서 산화물이 생성되는 경우가 있다. 고체 전해질의 원료로서 범용되는 Li_2S 는, 그 일부가 에탄올 등의 알코올 용매와 반응하여 리튬에톡시드 등의 리튬알콕시드가 생성되어, Li_2S 와 함께 범용되는 황화인 (예를 들어 오황화이인 (P_2S_5)) 등의 원료와의 반응에 기여하지 않게 된다. 그 때문에, 황화물 고체 전해질의 순도가 저하되고, 이온 전도도가 저하되는 경우가 있고, 품질의 향상도 요구되고 있다.

[0021] 비특허문헌 2 및 3 에 기재되는 방법에서는, 수분의 교반, 1 시간의 건조 및 1 시간의 가열에 의해 결정성의 황화물 고체 전해질이 얻어지고 있어, 우수한 생산 효율을 갖는 것이라고 할 수 있다. 그러나, 할로겐 원자를 포함하고 있지 않기 때문에, 이온 전도도는 0.9 ~ 1.3 mS/㎝ 정도로, 높은 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질이라고는 할 수 없는 것이다. 그리고, 이들 비특허문헌에는, 리튬 다황화물의 리튬에 에탄올이 작용함으로써, 반응성이 높은 황의 라디칼이 발생한다고 서술되어 있다. 그 때문에, Li_2S 와 동일하게 Li 를 포함하는 할로겐화리튬 등을 원료로서 사용하면, 황의 라디칼의 발생 기구가 저해되어, 효율적인 반응이 진행되지 않는 경우도 상정된다.

[0022] 이와 같이, 종래 기술에는 일장일단이 있으며, 높은 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질을, 높은 생산 효율로 제조하는 것에는, 개선의 여지가 있다.

[0023] 그래서, 본 발명자들은, 원료로서의 단체 황에 주목하였다. 원료로서 단체 황을 사용하고, 또한 이온 전도도의 향상을 위해 할로겐 원자를 포함하는 원료를 사용하는 것에 대해 검토한 결과, 단체 황을 과잉으로 사용함으로써, 매우 단시간에 이온 전도도가 향상된 황화물 고체 전해질이 얻어지는 것을 알아냈다.

[0024] (본 실시형태의 각종 형태에 대해)

[0025] 본 실시형태의 제 1 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은,

[0026] 용매 중에서, 리튬 원자, 인 원자, 황 원자 및 할로겐 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 포함하는 원료를 복수종 포함하는 원료 함유물을 혼합하는 것,

[0027] 이어서, 가열하는 것을 포함하고,

[0028] 상기 원료 함유물이, 단체 황 및 황화리튬을 포함하고,

[0029] 상기 단체 황의 사용량이, 상기 황화리튬 1.0 몰에 대해, 1.0 몰 초과인, 황화물 고체 전해질의 제조 방법이다.

[0030] 본 실시형태의 황화물 고체 전해질의 제조 방법에 있어서, 원료로서 단체 황 및 황화리튬을 조합하여 사용할 것

을 요한다. 용매 중에서 단체 황은, 황화리튬과 반응함으로써, 리튬의 다황화물이 되어, 황의 라디칼이 생성되는 것으로 생각된다. 황의 라디칼은 반응성이 높아, 다른 원료인, 예를 들어 오황화이인, 그 밖의 할로겐 원자를 포함하는 원료와의 반응이 촉진됨으로써 황화물 고체 전해질의 전구체 (이하,「전해질 전구체」라고도 칭한다.) 인 가용성의 다황화물 (이하, 간단히「다황화물」이라고도 칭한다.) 이 생성된다. 이 다황화물을 가열 등에 의해 분해시킴으로써, 이온 전도도가 향상된 황화물 고체 전해질을 효율적으로 제조할 수 있는 것으로 생각된다.

[0031] 또, 단체 황의 사용량은, 황화리튬 1.0 몰에 대해, 1.0 몰 초과로 과잉의 사용량으로 사용한다. 이 사용량은, 상세는 후술하지만, 얻고자 하는 황화물 고체 전해질에 요하는 황 원자에 비해 과잉의 사용량이 되기도 한다. 이와 같이, 단체 황을 과잉으로 사용함으로써, 상기 황의 라디칼의 생성이 촉진되기 때문에, 결과적으로 이온 전도도가 향상된 황화물 고체 전해질을 효율적으로 제조할 수 있다.

[0032] 상기 원료 함유물을 혼합하는 것에 의해, 주로, 추가로 가열하는 것에 의해 황화물 고체 전해질을 생성하는 전구체, 비정성 황화물 고체 전해질, 나아가서는 결정성 황화물 고체 전해질이 생성될 수 있다. 혼합하는 것에 의해 전해질 전구체인 가용성의 다황화물이 생성되고, 이어서 가열하는 것에 의해, 다황화물의 분해를 거쳐, 비정성 황화물 고체 전해질, 또는 결정성 황화물 고체 전해질이 되고, 결정성 황화물 고체 전해질은 그 결정화도가 향상된다. 또, 용매의 제거도 실시된다. 따라서, 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 가열하는 것은, 주로 다황화물의 분해, 용매의 제거 및 결정화를 위해 실시되는 것이라고 할 수 있다. 또, 다황화물의 분해에 의해 생성되는 단체 황의 제거도, 가열에 의한 증발로 실시하는 것이 가능하지만, 이것은 용매 세정, 수소화 탈황 등, 가열 이외의 방법을 적용해도 된다.

[0033] 본 실시형태의 제 2 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 형태에 있어서,

[0034] 상기 할로겐 원자가, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자라는 것이다.

[0035] 황화물 고체 전해질이 할로겐 원자를 포함하면, 높은 이온 전도도를 갖는 것이 된다. 그 중에서도, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 중 어느 것을 함유함으로써, 특히 높은 이온 전도도를 발현하는, 아지로다이트형 결정 구조, 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조를 형성하기 쉬워진다.

[0036] 본 실시형태의 제 3 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 또는 제 2 형태에 있어서,

[0037] 상기 용매가, 산소 원자 및 질소 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 포함하는 유기 용매라는 것이고,

[0038] 본 실시형태의 제 4 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 제 3 형태에 있어서,

[0039] 상기 용매가, 알코올 용매, 에테르 용매 및 니트릴 용매에서 선택되는 적어도 1 종의 유기 용매라는 것이다.

[0040] 용매로서, 헤테로 원자를 포함하는 용매를 사용하면, 단체 황과 황화리튬의 반응에 의한 리튬의 다황화물을 거쳐, 황의 라디칼의 생성이 촉진된다. 황의 라디칼은 반응성이 높기 때문에, 다른 원료인, 예를 들어 오황화이인, 그 밖의 할로겐 원자를 포함하는 원료에 작용하여, 황화리튬 혹은 다황화리튬과 반응함으로써, 가용성의 다황화물의 생성을 촉진시킨다. 이 가용성의 다황화물은 황화물 고체 전해질의 전구체이고, 가열함으로써 다황화물의 분해를 거쳐, 신속하게 비정성 황화물 고체 전해질, 또는 결정성 황화물 고체 전해질이 되고, 결정성 황화물 고체 전해질은 그 결정화도가 향상된다. 그 결과, 불순물이 적고, 높은 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질이 효율적으로 얻어진다.

[0041] 또, 이와 같은 헤테로 원자를 포함하는 용매로는, 알코올 용매, 에테르 용매 및 니트릴 용매 중 적어도 어느 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 용매를 사용함으로써, 상기 헤테로 원자를 포함하는 용매를 사용하는 것에 의한 효과, 즉 황의 라디칼의 생성 및 전해질 전구체 (다황화물) 의 형성이 촉진된다. 또, 알코올 용매, 에테르 용매 및 니트릴 용매를 병용함으로써, 황의 라디칼의 생성 및 전해질 전구체 (다황화물) 의 형성이 양호한 밸런스로 촉진된다. 그 결과, 불순물이 적고, 높은 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질이 효율적으로 얻어진다.

[0042] 본 실시형태의 제 5 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 제 4 형태에 있어서,

[0043] 상기 용매가, 알코올 용매를 포함한다는 것이고,

[0044] 제 6 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 제 5 형태에 있어서,

[0045] 상기 용매가, 알코올 용매와, 에테르 용매 및 니트릴 용매에서 선택되는 적어도 1 종의 유기 용매를 포함한다는

것이다.

[0046] 헤테로 원자를 포함하는 용매 중에서도, 상기 알코올 용매, 에테르 용매 및 니트릴 용매는, 황의 라디칼의 생성 및 전해질 전구체 (다황화물) 의 형성에 있어서 유효하지만, 그 중에서도 알코올 용매는 특히 황의 라디칼의 생성 및 전해질 전구체 (다황화물) 의 형성을 촉진시키는 용매이다. 알코올 용매를 사용함으로써, 불순물이 적고, 높은 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질을 보다 효율적으로 제조할 수 있다.

[0047] 또, 상기 알코올 용매, 에테르 용매 및 니트릴 용매에 대해, 알코올 용매를 사용하고, 또한 에테르 용매 및 니트릴 용매의 적어도 일방을 사용하는 것도 유효하다. 이로써, 황의 라디칼의 생성 및 전해질 전구체 (다황화물) 의 형성이 양호한 밸런스로 촉진되기 쉽게 할 수 있다.

[0048] 본 실시형태의 제 7 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 제 6 형태에 있어서,

[0049] 상기 용매가, 알코올 용매, 에테르 용매 및 니트릴 용매를 포함하는 유기 용매라는 것이다.

[0050] 본 실시형태의 제 8 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 5 ~ 제 7 중 어느 하나의 형태에 있어서,

[0051] 상기 알코올 용매의 사용량이, 상기 황화리튬 1.0 몰에 대해 0.005 몰 이상 20.0 몰 이하라는 것이고,

[0052] 제 9 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 6 ~ 제 8 형태에 있어서,

[0053] 상기 에테르 용매 및 상기 니트릴 용매의 합계 사용량이, 알코올 용매의 사용량 1.0 용량부에 대해, 2.0 용량부 이상 10000.0 용량부 이하라는 것이다.

[0054] 이미 서술한 바와 같이, 헤테로 원자를 포함하는 용매를 사용함으로써, 황의 라디칼의 생성 및 전해질 전구체 (다황화물) 의 형성이 촉진되고, 그 중에서도 알코올 용매를 사용함으로써, 전해질 전구체 (다황화물) 의 형성의 효과가 향상된다. 이 경우, 알코올 용매의 사용량을 상기 범위로 함으로써, 황의 라디칼의 생성 및 전해질 전구체 (다황화물) 의 형성이 보다 촉진된다. 또, 에테르 용매 및 니트릴 용매의 합계 사용량을 상기 범위로 함으로써, 황의 라디칼의 생성 및 전해질 전구체 (다황화물) 의 형성이 보다 촉진된다.

[0055] 본 실시형태의 제 10 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 제 9 형태에 있어서,

[0056] 상기 가열하는 것에 있어서의 가열 온도가, 20 ℃ 이상 500 ℃ 이하라는 것이고,

[0057] 제 11 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 제 10 형태에 있어서,

[0058] 상기 가열하는 것에 있어서의 가열이, 가열 온도 20 ℃ 이상 150 ℃ 미만인 제 1 가열과, 가열 온도 150 ℃ 이상 500 ℃ 이하인 제 2 가열에 의해 실시된다는 것이다.

[0059] 이미 서술한 바와 같이, 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 가열하는 것은, 주로 전해질 전구체 (다황화물) 의 분해, 용매의 제거 및 결정화를 위해 실시되는 것이다. 가열하는 것에 있어서의 가열 온도가 상기 범위 내이면, 보다 효율적이고 또한 확실한 용매의 제거와 함께 결정화를 실시하는 것이 가능해진다.

[0060] 또, 제 1 가열 및 제 2 가열로 다단계로 가열을 실시하는 것에 의해, 다황화물의 분해, 용매의 제거 및 결정화를 더욱 효율적으로 실시하는 것이 가능해진다. 또한, 가열하는 것에 의해, 다황화물의 분해에 의해 생성되는 단체 황의 제거도 실시할 수 있다. 단체 황의 제거에 대해서는, 가열에 한정되지 않고, 용매 세정, 및 수소화 탈황 등, 그 밖의 방법으로도 실시할 수 있다.

[0061] 본 실시형태의 제 12 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 제 11 형태에 있어서,

[0062] 상기 혼합하는 것에 있어서, 상기 원료를 동시에 혼합한다는 것이고,

[0063] 제 13 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 제 11 형태에 있어서,

[0064] 상기 혼합하는 것에 있어서, 상기 원료에서 선택되는 일부의 원료를 포함하는 원료군 1 을 혼합한 후, 상기 일부의 원료 이외의 원료를 포함하는 원료군 2 를 혼합한다는 것이다.

[0065] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 원료의 공급 순서는 특별히 제한되지 않지만, 보다 용이하게 작업을 실시하는 관점에서, 모든 원료를 동시에 혼합하는 (「일괄 혼합」이라고도 칭할 수 있다.) 것은 바람직한 양태가 된다. 또, 보다 높은 원료의 용해성 및 이온 전도도를 얻는 것을 고려하면, 후술하는 2 개의 원료군으로 나누어, 차례차례 혼합하는 (「분할 혼합」이라고도 칭할 수 있다.) 것이 바람직하다.

[0066] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 일괄 혼합으로 할지, 분할 혼합으로 할지에 대해서는, 작업의 용이성, 이온 전도도 중 어느 쪽을 중시할지에 따라, 적절히 선택하면 된다.

[0067] 본 실시형태의 제 14 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 13 형태에 있어서,

[0068] 상기 원료군 1 이, 단체 황을 포함한다는 것이고,

[0069] 제 15 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 13 또는 제 14 형태에 있어서,

[0070] 상기 원료군 1 이 리튬 원자, 인 원자 및 황 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 포함하는 원료와, 단체 황 및 황화리튬을 포함하고, 상기 원료군 2 가 할로겐 원자를 포함하는 원료를 포함한다는 것이다.

[0071] 2 단계로 나누어 원료를 혼합하는 경우, 원료군 1 은 단체 황을 포함하는, 즉 단체 황을 먼저 혼합하는 것이 바람직하다. 황의 라디칼을 먼저 형성할 수 있는 점에서, 이온 전도도가 향상된 황화물 고체 전해질을 효율적으로 제조할 수 있다.

[0072] 또, 원료의 잔존량을 저감시켜, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 리튬 원자, 인 원자 및 황 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 포함하는 원료와, 할로겐 원자를 포함하는 원료를 원료군 1 및 2 중 어느 것에 할당하는 것이 바람직하다.

[0073] 리튬의 다황화물을 거쳐 황의 라디칼의 형성을, 또 전해질 전구체의 형성을 보다 촉진시켜, 이온 전도도가 향상된 황화물 고체 전해질을 효율적으로 제조하는 관점에서, 원료군 1 이 리튬 원자, 인 원자 및 황 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 포함하는 원료와, 단체 황 및 황화리튬을 포함하고, 상기 원료군 2 가 할로겐 원자를 포함하는 원료를 포함하는 것으로 하는 것이 특히 바람직하다.

[0074] 본 실시형태의 제 16 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 제 15 형태에 있어서,

[0075] 아지로다이트형 결정 구조 또는 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조를 갖는 결정성 황화물 고체 전해질을 제조한다는 것이다.

[0076] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 원료 함유물에 포함되는 고체 전해질 원료의 종류 및 배합비를 바꿈으로써, 원하는 황화물 고체 전해질을 제조하는 것이 가능하다. 아지로다이트형 결정 구조를 갖는 결정성 황화물 고체 전해질, 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조를 갖는 결정성 황화물 고체 전해질은, 이온 전도도가 매우 높은 황화물 고체 전해질로서 알려져 있어, 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻고자 하는 황화물 고체 전해질로서 바람직한 것이다.

[0077] (황화물 고체 전해질)

[0078] 본 명세서에 있어서,「고체 전해질」이란, 질소 분위기하 25 ℃ 에서 고체를 유지하는 전해질을 의미한다. 본 실시형태에 있어서의 황화물 고체 전해질은, 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자를 포함하고, 리튬 원자에서 기인하는 이온 전도도를 갖는 고체 전해질이다.

[0079] 「황화물 고체 전해질」에는, 비정성 황화물 고체 전해질과, 결정성 황화물 고체 전해질의 양방이 포함된다.

[0080] 본 명세서에 있어서, 결정성 황화물 고체 전해질이란, X 선 회절 측정에 있어서의 X 선 회절 패턴에 있어서, 고체 전해질 유래의 피크가 관측되는 황화물 고체 전해질로서, 이들에 있어서의 황화물 고체 전해질의 원료 유래의 피크의 유무는 불문하는 것이다. 즉, 결정성 황화물 고체 전해질은, 고체 전해질에서 유래하는 결정 구조를 포함하고, 그 일부가 그 고체 전해질에서 유래하는 결정 구조여도 되고, 그 전부가 그 고체 전해질에서 유래하는 결정 구조여도 된다. 그리고, 결정성 황화물 고체 전해질은, 상기와 같은 X 선 회절 패턴을 갖고 있으면, 그 일부에 비정성 황화물 고체 전해질이 포함되어 있어도 된다. 따라서, 결정성 황화물 고체 전해질에는, 비정질 황화물 고체 전해질을 결정화 온도 이상으로 가열하여 얻어지는, 이른바 유리 세라믹스가 포함된다.

[0081] 또, 본 명세서에 있어서, 비정성 황화물 고체 전해질이란, X 선 회절 측정에 있어서의 X 선 회절 패턴에 있어서, 재료 유래의 피크 이외의 피크가 실질적으로 관측되지 않는 헤일로 패턴인 것을 말하며, 황화물 고체 전해질의 원료 유래의 피크의 유무는 불문하는 것이다.

[0082] [황화물 고체 전해질의 제조 방법]

[0083] 본 실시형태의 황화물 고체 전해질의 제조 방법은,

[0084] 용매 중에서, 리튬 원자, 인 원자, 황 원자 및 할로겐 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 포함하는 원료를 복수종 포함하는 원료 함유물을 혼합하는 것,

[0085] 이어서, 가열하는 것을 포함하고,

[0086] 상기 원료 함유물이, 단체 황 및 황화리튬을 포함하고,

[0087] 상기 단체 황의 사용량이, 상기 황화리튬 1.0 몰에 대해, 1.0 몰 초과인, 황화물 고체 전해질의 제조 방법이다.

[0088] 〔원료 함유물을 혼합하는 것〕

[0089] 본 실시형태의 제조 방법은, 용매 중에서, 리튬 원자, 인 원자, 황 원자 및 할로겐 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 포함하는 원료를 복수종 포함하는 원료 함유물을 혼합하는 것을 포함한다.

[0090] 본 실시형태의 제조 방법에 대해, 먼저 원료 함유물부터 설명한다.

[0091] (원료 함유물)

[0092] 본 실시형태에서 사용되는 원료 함유물은, 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 포함하는 원료를 복수종 포함하는 함유물이고, 단체 황 및 황화리튬을 포함하는 것이다. 즉, 원료 함유물은, 적어도 단체 황 및 황화리튬을 포함하고, 또한 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 포함하는 원료를 복수종 포함하는 함유물이다.

[0093] 원료 함유물에 포함되는 원료로는, 예를 들어 황화리튬 ; 불화리튬, 염화리튬, 브롬화리튬, 요오드화리튬 등의 할로겐화리튬 ; 삼황화이인 (P_2S_3), 오황화이인 (P_2S_5) 등의 황화인 ; 각종 불화인 (PF_3, PF_5), 각종 염화인 (PCl_3, PCl_5, P_2Cl_4), 각종 브롬화인 (PBr_3, PBr_5), 각종 요오드화인 (PI_3, P_2I_4) 등의 할로겐화인 ; 불화티오포스포릴 (PSF_3), 염화티오포스포릴 ($PSCl_3$), 브롬화티오포스포릴 ($PSBr_3$), 요오드화티오포스포릴 (PSI_3), 이염화불화티오포스포릴 ($PSCl_2F$), 이브롬화불화티오포스포릴 ($PSBr_2F$) 등의 할로겐화티오포스포릴 ; 등의 상기 4 종의 원자에서 선택되는 적어도 2 종의 원자로 이루어지는 원료, 불소 (F_2), 염소 (Cl_2), 브롬 (Br_2), 요오드 (I_2) 등의 할로겐 단체, 바람직하게는 염소 (Cl_2), 브롬 (Br_2), 요오드 (I_2) 를 대표적으로 들 수 있다.

[0094] 상기 이외의 원료로서 사용할 수 있는 것으로는, 예를 들어, 상기 4 종의 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 포함하고, 또한 그 4 종의 원자 이외의 원자를 포함하는 원료, 보다 구체적으로는, 산화리튬, 수산화리튬, 탄산리튬 등의 리튬 화합물 ; 황화나트륨, 황화칼륨, 황화루비듐, 황화세슘 등의 황화 알칼리 금속 ; 황화규소, 황화게르마늄, 황화붕소, 황화갈륨, 황화주석 (SnS, SnS_2), 황화알루미늄, 황화아연 등의 황화 금속 ; 인산나트륨, 인산리튬 등의 인산 화합물 ; 요오드화나트륨, 불화나트륨, 염화나트륨, 브롬화나트륨 등의 할로겐화나트륨 등의 리튬 이외의 알칼리 금속의 할로겐화물 ; 할로겐화알루미늄, 할로겐화규소, 할로겐화게르마늄, 할로겐화비소, 할로겐화셀렌, 할로겐화주석, 할로겐화안티몬, 할로겐화텔루르, 할로겐화비스무트 등의 할로겐화 금속 ; 옥시염화인 ($POCl_3$), 옥시브롬화인 ($POBr_3$) 등의 옥시할로겐화인 ; 등을 들 수 있다.

[0095] 상기 중에서도, 황화리튬, 삼황화이인 (P_2S_3), 오황화이인 (P_2S_5) 등의 황화인, 불소 (F_2), 염소 (Cl_2), 브롬 (Br_2), 요오드 (I_2) 등의 할로겐 단체, 불화리튬, 염화리튬, 브롬화리튬, 요오드화리튬 등의 할로겐화리튬이 바람직하다. 또, 산소 원자를 고체 전해질에 도입하는 경우, 산화리튬, 수산화리튬 및 인산리튬 등의 인산 화합물이 바람직하다.

[0096] 할로겐 원자로는, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자가 바람직하고, 이들 중에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다.

[0097] 따라서, 상기 할로겐화리튬으로는, 염화리튬, 브롬화리튬, 요오드화리튬이 바람직하고, 할로겐 단체로는, 염소 (Cl_2), 브롬 (Br_2), 요오드 (I_2) 가 바람직하다. 또, 이들을 단독으로, 또는 복수종을 조합하여 사용할 수 있다.

[0098] 원료의 조합으로는, 예를 들어, 황화리튬, 단체 황, 오황화이인 및 할로겐화리튬의 조합, 황화리튬, 단체 황, 오황화이인 및 할로겐 단체의 조합을 바람직하게 들 수 있고, 할로겐화리튬으로는 염화리튬, 브롬화리튬, 요오드화리튬이 바람직하고, 할로겐 단체로는 염소, 브롬 및 요오드가 바람직하다.

[0099] 본 실시형태에 있어서는, PS_4 구조를 포함하는 Li_3PS_4 를 원료의 일부로서 사용할 수도 있다. 구체적으로는, 먼저 Li_3PS_4 를 제조하거나 하여 준비하고, 이것을 원료로서 사용한다.

[0100] 원료의 합계에 대한 Li_3PS_4 의 함유량은, 60 ~ 100 mol% 가 바람직하고, 65 ~ 90 mol% 가 보다 바람직하고, 70 ~ 80 mol% 가 더욱 바람직하다.

[0101] 또, Li_3PS_4 와 할로겐 단체를 사용하는 경우, Li_3PS_4 에 대한 할로겐 단체의 함유량은, 1 ~ 50 mol% 가 바람직하고, 10 ~ 40 mol% 가 보다 바람직하고, 20 ~ 30 mol% 가 더욱 바람직하고, 22 ~ 28 mol% 가 보다 더욱 바람직하다.

[0102] 본 실시형태에서 사용되는 황화리튬은, 입자인 것이 바람직하다.

[0103] 황화리튬 입자의 평균 입경 (D_{50}) 은, 0.1 ㎛ 이상 1000 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 0.5 ㎛ 이상 100 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하고, 1 ㎛ 이상 20 ㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 본 명세서에 있어서, 평균 입경 (D_{50}) 은, 입자경 분포 적산 곡선을 그렸을 때에 입자경이 가장 작은 입자부터 순차 적산하여 전체의 50 % (체적 기준) 에 도달하는 시점의 입자경이고, 체적 분포는, 예를 들어, 레이저 회절/산란식 입자경 분포 측정 장치를 사용하여 측정할 수 있는 평균 입경을 말한다. 또, 상기의 원료로서 예시한 것 중 고체의 원료에 대해서는, 상기 황화리튬 입자와 동일한 정도의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다. 즉 상기 황화리튬 입자의 평균 입경과 동일한 범위 내에 있는 것이 바람직하다.

[0104] (원료의 배합비에 대해)

[0105] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 단체 황의 사용량은, 황화리튬 1.0 몰에 대해, 1.0 몰 초과이다. 이와 같이 단체 황을 과잉으로 사용함으로써, 황의 라디칼의 생성이 촉진되기 때문에, 결과적으로 이온 전도도가 향상된 황화물 고체 전해질을 효율적으로 제조할 수 있다. 단체 황의 사용량은, 보다 효율적으로 이온 전도도가 향상된 황화물 고체 전해질을 제조하는 관점에서, 바람직하게는 1.2 몰 이상, 보다 바람직하게는 1.5 몰 이상, 더욱 바람직하게는 1.7 몰 이상이다. 상한으로는 특별히 제한은 없지만, 보다 효율적으로 황화물 고체 전해질을 얻는 관점에서, 4.0 몰 이하 정도로 하면 되고, 바람직하게는 3.0 몰 이하이다.

[0106] 또, 단체 황의 사용량은, 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻고자 하는 황화물 고체 전해질의 조성으로 하기 위해 요하는 황 원자에 대해, 바람직하게는 140 % 이상, 보다 바람직하게는 150 % 이상, 더욱 바람직하게는 160 % 이상, 보다 더욱 바람직하게는 170 % 이상이다. 또 상한으로는 특별히 제한은 없지만, 보다 효율적으로 황화물 고체 전해질을 얻는 관점에서, 300 % 이하 정도로 하면 되고, 바람직하게는 280 % 이하, 보다 바람직하게는 250 % 이하, 더욱 바람직하게는 230 % 이하이다.

[0107] 원료로서, 황화리튬, 단체 황, 오황화이인 및 할로겐화리튬을 사용하는 경우, 황화리튬 및 오황화이인의 합계에 대한 황화리튬의 비율은, 보다 높은 화학적 안정성 및 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 65 ~ 85 mol% 가 바람직하고, 70 ~ 82 mol% 가 보다 바람직하고, 74 ~ 80 mol% 가 더욱 바람직하다.

[0108] 황화리튬, 단체 황, 오황화이인, 할로겐화리튬 및 필요에 따라 사용되는 다른 원료를 사용하는 경우, 이들 합계에 대한 황화리튬 및 오황화이인의 함유량은, 50 ~ 99 mol% 가 바람직하고, 55 ~ 90 mol% 가 보다 바람직하고, 60 ~ 85 mol% 가 더욱 바람직하다.

[0109] 할로겐화리튬으로서, 브롬화리튬과 요오드화리튬을 조합하여 사용하는 경우, 이온 전도도를 향상시키는 관점에서, 브롬화리튬 및 요오드화리튬의 합계에 대한 브롬화리튬의 비율은, 1 ~ 99 mol% 가 바람직하고, 20 ~ 80 mol% 가 보다 바람직하고, 35 ~ 80 mol% 가 더욱 바람직하고, 45 ~ 70 mol% 가 특히 바람직하다.

[0110] 또, 할로겐화리튬으로서, 브롬화리튬과 염화리튬을 조합하여 사용하는 경우, 이온 전도도를 향상시키는 관점에서, 브롬화리튬 및 염화리튬의 합계에 대한 브롬화리튬의 비율은, 1 ~ 99 mol% 가 바람직하고, 15 ~ 75 mol% 가 보다 바람직하고, 25 ~ 60 mol% 가 더욱 바람직하고, 35 ~ 45 mol% 가 특히 바람직하다.

[0111] 원료로서 할로겐 단체를 사용하는 경우로서, 황화리튬, 단체 황, 오황화이인을 사용하는 경우, 할로겐 단체의 몰수와 동일 몰수의 황화리튬을 제외한 황화리튬 및 오황화이인의 합계 몰수에 대한, 할로겐 단체의 몰수와 동일 몰수의 황화리튬을 제외한 황화리튬의 몰수의 비율은, 60 ~ 90 % 의 범위 내인 것이 바람직하고, 65 ~ 85 % 의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 68 ~ 82 % 의 범위 내인 것이 더욱 바람직하고, 72 ~ 78 % 의 범위 내인 것이 보다 더욱 바람직하고, 73 ~ 77 % 의 범위 내인 것이 특히 바람직하다. 이들 비율이면, 보다

높은 이온 전도도가 얻어지기 때문이다.

[0112] 또, 이와 동일한 관점에서, 황화리튬, 단체 황, 오황화이인 및 할로겐 단체를 사용하는 경우, 황화리튬, 오황화이인 및 할로겐 단체의 합계량에 대한 할로겐 단체의 함유량은, 1 ~ 50 mol% 가 바람직하고, 2 ~ 40 mol% 가 보다 바람직하고, 3 ~ 25 mol% 가 더욱 바람직하고, 3 ~ 15 mol% 가 보다 더욱 바람직하다.

[0113] 황화리튬, 단체 황, 오황화이인, 할로겐 단체 및 할로겐화리튬을 사용하는 경우에는, 황화리튬, 오황화이인, 할로겐 단체 및 할로겐화리튬의 합계량에 대한 할로겐 단체의 함유량 (α mol%), 및 할로겐화리튬의 함유량 (β mol%) 은, 하기 식 (2) 를 만족하는 것이 바람직하고, 하기 식 (3) 을 만족하는 것이 보다 바람직하고, 하기 식 (4) 를 만족하는 것이 더욱 바람직하고, 하기 식 (5) 를 만족하는 것이 보다 더욱 바람직하다.

[0114] $2 \leq 2\alpha + \beta \leq 100$ …(2)

[0115] $4 \leq 2\alpha + \beta \leq 80$ …(3)

[0116] $6 \leq 2\alpha + \beta \leq 50$ …(4)

[0117] $6 \leq 2\alpha + \beta \leq 30$ …(5)

[0118] 2 종의 할로겐을 단체로서 사용하는 경우에는, 일방의 할로겐 원자의 물질 중의 몰수를 A1 로 하고, 다른 일방의 할로겐 원자의 물질 중의 몰수를 A2 로 하면, A1 : A2 가 1 : 99 ~ 99 : 1 이 바람직하고, 10 : 90 ~ 90 : 10 인 것이 보다 바람직하고, 20 : 80 ~ 80 : 20 이 더욱 바람직하고, 30 : 70 ~ 70 : 30 이 보다 더욱 바람직하다.

[0119] 2 종의 할로겐 단체를 사용하는 경우로서, 2 종의 할로겐 단체가 브롬과 요오드인 경우, 브롬의 몰수를 A1 로 하고, 요오드의 몰수를 A2 로 하면, A1 : A2 가 1 : 99 ~ 99 : 1 이 바람직하고, 20 : 80 ~ 80 : 20 인 것이 보다 바람직하고, 35 : 65 ~ 80 : 20 이 더욱 바람직하고, 45 : 55 ~ 70 : 30 이 보다 더욱 바람직하다.

[0120] 또, 2 종의 할로겐 단체가, 브롬과 염소인 경우, 브롬의 몰수를 B1 로 하고, 염소의 몰수를 B2 로 하면, B1 : B2 가 1 : 99 ~ 99 : 1 이 바람직하고, 15 : 85 ~ 75 : 25 인 것이 보다 바람직하고, 25 : 75 ~ 60 : 40 이 더욱 바람직하고, 35 : 45 ~ 65 : 55 가 보다 더욱 바람직하다.

[0121] (용매)

[0122] 상기 원료의 혼합을 실시할 때에 사용되는 용매로는, 유기 용매가 바람직하게 사용되고, 그 중에서도 헤테로 원자를 포함하는 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 용매에 포함되는 헤테로 원자로는, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 염소 원자, 인 원자 등을 바람직하게 들 수 있고, 그 중에서도 산소 원자, 질소 원자가 바람직하다. 헤테로 원자를 포함하는 용매로는, 이들 헤테로 원자를 1 종 포함하는 것이어도 되고, 복수종 포함하는 것이어도 된다.

[0123] 이와 같은 헤테로 원자를 포함하는 용매로는, 예를 들어 알코올 용매, 에테르 용매, 에스테르 용매, 알데히드 용매, 케톤 용매 등의 산소 원자를 포함하는 용매 ; 아민 용매, 니트릴 용매 등의 질소 원자를 포함하는 용매 ; 아미드 용매 등의 산소 원자 및 질소 원자를 포함하는 용매 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 산소 원자를 포함하는 용매로는, 알코올 용매, 에테르 용매가 바람직하고, 질소 원자를 포함하는 용매로는 니트릴 용매가 바람직하다. 이들 용매를 사용하면, 황의 라디칼의 생성 및 전해질 전구체 (다황화물) 의 형성이 촉진되어, 불순물이 적고, 높은 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질이 효율적으로 얻어진다.

[0124] 이들 용매는, 1 종 단독으로, 또 복수종을 조합하여 사용해도 되고, 상기 중에서도 알코올 용매를 포함하는 것이 바람직하다. 알코올 용매를 사용함으로써, 황의 라디칼의 생성 및 전해질 전구체 (다황화물) 의 형성의 촉진 효과가 특히 향상된다. 또, 황의 라디칼의 생성 및 전해질 전구체 (다황화물) 의 형성의 촉진 효과를 양호한 밸런스로 향상시키기 위해, 알코올 용매와, 다른 용매를 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0125] 다른 용매로는, 알코올 용매 이외의 산소 원자를 갖는 용매 및 질소 원자를 갖는 용매에서 선택되는 1 종의 용매를 사용하는 것이 바람직하고, 알코올 용매 이외의 산소 원자를 갖는 용매로는 에테르 용매가 바람직하고, 질소 원자를 갖는 용매로는 니트릴 용매가 바람직하다. 즉, 용매는, 알코올 용매와, 에테르 용매 및 니트릴 용매에서 선택되는 적어도 1 종의 유기 용매를 포함하는 것이 바람직하다. 특히 알코올 용매, 에테르 용매 및 니트릴 용매를 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 황의 라디칼의 생성 및 전해질 전구체 (다황화물) 의 형성이 양호한 밸런스로 촉진되기 때문에, 불순물이 적고, 높은 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질이 효율적으로 얻어진다.

[0126] (알코올 용매)

[0127] 알코올 용매로는, 예를 들어 지방족 알코올, 지환식 알코올, 복소 고리형 알코올, 방향족 알코올을 들 수 있고, 입수의 용이성, 비용의 점을 고려하면, 지방족 알코올, 지환식 알코올, 방향족 알코올이 바람직하고, 지방족 알코올이 보다 바람직하다.

[0128] 지방족 알코올로는, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 각종 프로판올, 알릴알코올, 각종 부탄올, 각종 부텐올 등의 포화 또는 불포화의 1 가 지방족 알코올 ; 각종 프로판디올, 각종 프로펜디올, 각종 부탄디올, 각종 부텐디올, 각종 헥산디올, 각종 헥센디올, 각종 부탄트리올, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 등의 포화 또는 불포화의 다가 지방족 알코올 ; 등을 대표적으로 바람직하게 들 수 있다.

[0129] 본 명세서에 있어서「각종」은, 예를 들어 각종 부탄올이면, 1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 1,1-디메틸에탄올과 같이, 상정되는 모든 이성체를 포함하는 것을 의미한다. 또,「각종」이 붙지 않아도, 치환 위치 번호가 규정되어 있지 않은 형식으로 기재되는 화합물에는, 상정되는 모든 이성체가 포함된다.

[0130] 지방족 알코올 중의 지방족 탄화수소기는, 직사슬형이어도 되고 분기형이어도 되며, 포화여도 되고 불포화여도 된다.

[0131] 지방족 알코올의 탄소수로는, 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 2 이상, 상한으로서 바람직하게는 12 이하, 보다 바람직하게는 8 이하, 더욱 바람직하게는 4 이하이다.

[0132] 지방족 알코올은, 그 일부가 치환된 것이어도 되고, 예를 들어 에탄올아민, 프로판올아민, 디메틸에탄올아민 등의 일부가 아미노기로 치환된 알칸올아민, 또 플루오로알코올 등의 일부가 할로겐 원자로 치환된 알코올 등도 바람직하게 들 수 있다.

[0133] 지환식 알코올로는, 시클로프로판올, 메틸시클로프로판올, 시클로프로판메탄올, 시클로부탄올, 시클로부텐올, 시클로펜탄올, 시클로펜텐올, 시클로헥산올, 메틸시클로헥산올, 시클로헥센올, 시클로헥산디올, 시클로헥산트리올 등의 1 가 또는 다가의 포화 또는 불포화의 단고리 지환식 알코올 ; 시클로펜틸시클로펜탄올, 시클로헥실시클로헥산올, 시클로헥실페닐시클로헥산올, 비시클로헥산올 등의 1 가 또는 다가의 다고리 지환식 알코올 ; 등을 대표적으로 바람직하게 들 수 있다.

[0134] 지환식 알코올의 탄소수로는, 바람직하게는 3 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 12 이하, 보다 바람직하게는 10 이하, 더욱 바람직하게는 8 이하이다.

[0135] 지환식 알코올은, 그 일부가 치환된 것이어도 되고, 알킬기, 알케닐기 등의 포화 또는 불포화의 탄화수소기 (직사슬형 및 분기형의 것을 포함한다.) 로 그 일부가 치환된 것, 예를 들어 아미노메틸시클로프로판올과 같이 그 일부가 아미노기로 치환된 것, 또 할로겐 원자로 그 일부가 치환된 것 등도 바람직하게 들 수 있다. 그 밖에, 아미드기, 시아노기 등의 치환기에 의해 치환된 것이어도 된다.

[0136] 복소 고리형 알코올로는, 옥세탄올, 옥세탄메탄올, 푸르푸릴알코올, 테트라하이드로푸르푸릴알코올, 테트라하이드로피란메탄올, 모르폴린에탄올, 피리딘메탄올 등의 단고리 복소 고리형 알코올 ; 벤조푸란메탄올, 디하이드로벤조푸란메탄올 등의 다고리 축합 복소 고리형 알코올 ; 등을 대표적으로 바람직하게 들 수 있다.

[0137] 복소 고리형 알코올의 탄소수로는, 바람직하게는 3 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 24 이하, 보다 바람직하게는 18 이하, 더욱 바람직하게는 12 이하이다.

[0138] 복소 고리형 알코올은, 상기 지환식 알코올과 동일하게 그 일부가 치환된 것이어도 된다.

[0139] 방향족 알코올로는, 벤질알코올, 살리실알코올, 벤젠디메탄올, 메톡시페닐메탄올, 트리메톡시페닐메탄올, 페네틸알코올 등의 단고리 방향족 알코올 ; 디페닐메탄올, 트리페닐메탄올 등의 다고리 방향족 알코올 ; 또 나프탈렌메탄올, 안트라센메탄올, 벤조푸란메탄올, 디하이드로벤조푸란메탄올 등의 축합 다고리 방향족 알코올 ; 등을 대표적으로 바람직하게 들 수 있다.

[0140] 방향족 알코올의 탄소수로는, 바람직하게는 7 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 24 이하, 보다 바람직하게는 20 이하, 더욱 바람직하게는 16 이하이다.

[0141] 방향족 알코올은, 상기 지환식 알코올과 동일하게 그 일부가 치환된 것이어도 된다.

[0142] 상기 예시는 어디까지나 바람직한 알코올 용매를 대표적으로 예시한 것이며, 본 실시형태의 제조 방법에서 사용될 수 있는 용매는, 상기 예시의 것에 한정되는 것은 아니다.

[0143] 알코올 용매는, 제 1 급 알코올, 제 2 급 알코올, 제 3 급 알코올 중 어느 것이어도 되고, 바람직하게는 제 1 급 알코올이다. 또, 알코올 용매는, 1 개의 수산기를 갖는 1 가 알코올이어도 되고, 2 이상의 수산기를 갖는 다가 알코올이어도 되고, 바람직하게는 1 가 알코올이다.

[0144] (에테르 용매)

[0145] 에테르 용매로는, 예를 들어 지방족 에테르, 지환식 에테르, 복소 고리형 에테르, 방향족 에테르 등을 들 수 있고, 입수의 용이성, 비용의 점을 고려하면, 지방족 에테르, 지환식 에테르, 방향족 에테르가 바람직하고, 지방족 에테르, 지환식 에테르가 보다 바람직하고, 지환식 에테르가 더욱 바람직하다.

[0146] 지방족 에테르로는, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, tert-부틸메틸에테르 등의 모노에테르 ; 디메톡시메탄, 디메톡시에탄, 디에톡시메탄, 디에톡시에탄 등의 디에테르 ; 디에틸렌글리콜디메틸에테르 (디글라임), 트리에틸렌옥사이드글리콜디메틸에테르 (트리글라임) 등의 에테르기를 3 개 이상 갖는 폴리에테르 ; 또 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 등의 수산기를 함유하는 에테르 등을 대표적으로 바람직하게 들 수 있다.

[0147] 지방족 에테르의 탄소수는, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 더욱 바람직하게는 4 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 8 이하, 더욱 바람직하게는 6 이하이다.

[0148] 또, 지방족 알코올은, 직사슬형이어도 되고 분기형이어도 된다.

[0149] 지환식 에테르로는, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 푸란, 테트라하이드로푸란, 피란, 테트라하이드로피란, 디메톡시테트라하이드로푸란, 시클로펜틸메틸에테르, 디옥산, 디옥센, 디옥신, 디옥솔란 등의 단고리 지환식 에테르 ; 디시클로펜틸에테르, 디시클로헥실에테르 등의 다고리 지환식 에테르 등을 대표적으로 바람직하게 들 수 있다.

[0150] 복소 고리형 에테르로는, 모르폴린, 하이드록시메틸디메톡시피리딘 등의 단고리 복소 고리형 에테르 ; 벤조푸란, 벤조피란, 디벤조푸란, 메톡시인돌 등의 다고리 축합 복소 고리형 에테르 ; 등을 대표적으로 바람직하게 들 수 있다.

[0151] 지환식 에테르, 복소 고리형 에테르의 탄소수는, 바람직하게는 3 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 16 이하, 보다 바람직하게는 14 이하, 더욱 바람직하게는 10 이하이다.

[0152] 또, 방향족 에테르로는, 메틸페닐에테르 (아니솔), 에틸페닐에테르 등의 단고리형 방향족 에테르 ; 디벤질에테르, 디페닐에테르, 벤질페닐에테르 등의 다고리 방향족 에테르 ; 벤질나프틸에테르, 비스나프틸에테르 등의 축합 다고리 방향족 에테르 등을 대표적으로 바람직하게 들 수 있다.

[0153] 방향족 에테르의 탄소수는, 바람직하게는 7 이상, 보다 바람직하게는 8 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 16 이하, 보다 바람직하게는 14 이하, 더욱 바람직하게는 12 이하이다.

[0154] 본 실시형태에서 사용되는 에테르 화합물은, 알킬기, 알케닐기 등의 직사슬형 또는 분기형의 탄화수소기, 알콕실기 (알킬기는 직사슬형 또는 분기형 중 어느 것이어도 된다.), 수산기, 아미노기, 아미드기, 시아노기 등의 치환기, 할로겐 원자에 의해 치환된 것이어도 된다.

[0155] 상기의 에테르 화합물 중에서도, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 지환식 에테르가 바람직하고, 단고리의 지환식 에테르가 보다 바람직하고, 특히 테트라하이드로푸란이 보다 바람직하다.

[0156] (니트릴 용매)

[0157] 니트릴 용매로는, 예를 들어 지방족 니트릴, 지환식 니트릴, 복소 고리형 니트릴, 방향족 니트릴 등을 들 수 있고, 입수의 용이성, 비용의 점을 고려하면, 지방족 니트릴이 바람직하다.

[0158] 지방족 니트릴로는, 아세토니트릴, 아크릴로니트릴, 메톡시아세토니트릴, 프로피오니트릴, 메톡시프로피오니트릴, 부티로니트릴 등의 1 개의 니트릴기를 갖는 포화 또는 불포화의 지방족 니트릴 ; 프로판디니트릴, 프로판트리카르보니트릴, 부탄디니트릴, 부텐디니트릴, 부탄트리카르보니트릴, 펜탄디니트릴, 펜탄트리카르보니트릴, 헥산디니트릴, 헥센디니트릴, 헥산트리카르보니트릴, 메틸렌펜탄디니트릴 등의 2 개 이상의 니트릴기를 갖는 포화 또는 불포화의 지방족 니트릴을 대표적으로 바람직하게 들 수 있다.

[0159] 지방족 니트릴의 탄소수는, 바람직하게는 2 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 8 이하, 더욱 바람직하게는 4 이하이다. 또, 지방족 니트릴 중의 지방족 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게

는 1 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 8 이하, 보다 바람직하게는 6 이하, 더욱 바람직하게는 2 이하이다.

[0160] 또, 지방족 니트릴 중의 지방족 탄화수소기는, 직사슬형이어도 되고 분기형이어도 된다.

[0161] 지환식 니트릴로는, 시아노시클로프로판, 시클로부탄카르보니트릴, 하이드록시시클로부탄카르보니트릴, 옥소시클로부탄카르보니트릴, 시클로펜탄카르보니트릴, 푸란카르보니트릴, 테트라하이드로피란카르보니트릴, 시클로헥산카르보니트릴, 비시클로부탄카르보니트릴 등의 1 개의 니트릴기를 갖는 단고리 또는 다고리의 지환식 니트릴 ; 푸란디카르보니트릴, 시클로부탄디카르보니트릴, 시클로펜탄디카르보니트릴, 시클로헥산디카르보니트릴, 시클로헥산트리카르보니트릴 등의 2 개 이상의 니트릴기를 갖는 지환식 니트릴 ; 등을 대표적으로 바람직하게 들 수 있다.

[0162] 복소 고리형 니트릴로는, 모르폴린카르보니트릴, 테트라하이드로푸르푸릴카르보니트릴, 시아노피리딘, 피리딘디카르보니트릴, 피리딘트리카르보니트릴, 푸르푸릴말로노니트릴 등의 1 개 또는 2 개 이상의 니트릴기를 갖는 단고리 복소 고리형 니트릴 ; 벤조푸란카르보니트릴, 디벤조푸란디카르보니트릴, 디시아노비피리딘 등의 1 개 또는 2 개 이상의 니트릴기를 갖는 다고리 또는 다고리 축합의 복소 고리형 니트릴 ; 등을 대표적으로 바람직하게 들 수 있다.

[0163] 지환식 니트릴, 복소 고리형 니트릴의 탄소수는, 바람직하게는 3 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 16 이하, 보다 바람직하게는 14 이하, 더욱 바람직하게는 10 이하이다.

[0164] 방향족 니트릴로는, 페닐아세토니트릴, 시아노톨루엔, 벤조니트릴, 벤젠디카르보니트릴, 벤젠트리카르보니트릴 등의 1 개 또는 2 개 이상의 니트릴기를 갖는 단고리 방향족 니트릴 ; 비페닐디카르보니트릴, 페닐시클로부탄카르보니트릴, 나프탈렌카르보니트릴, 나프탈렌디카르보니트릴, 나프탈렌트리카르보니트릴, 안트라센카르보니트릴, 시클로펜틸벤조니트릴 등의 1 개 또는 2 개 이상의 니트릴기를 갖는 다고리 또는 축합 다고리의 방향족 니트릴 ; 등을 대표적으로 바람직하게 들 수 있다.

[0165] 방향족 니트릴의 탄소수는, 바람직하게는 7 이상, 보다 바람직하게는 8 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 16 이하, 보다 바람직하게는 14 이하, 더욱 바람직하게는 12 이하이다.

[0166] 본 실시형태에서 사용되는 에테르 화합물은, 알킬기, 알케닐기 등의 직사슬형 또는 분기형의 탄화수소기, 알콕실기 (알킬기는 직사슬형 또는 분기형 중 어느 것이어도 된다.), 수산기, 아미노기, 아미드기, 시아노기 등의 치환기, 할로겐 원자에 의해 치환된 것이어도 된다.

[0167] (그 밖의 헤테로 원자를 갖는 용매)

[0168] 또, 상기 알코올 용매, 에테르 용매, 니트릴 용매 이외의 헤테로 원자를 갖는 용매로서 예시한 아민 용매, 아미드 용매에 대해서는, 예를 들어 피리딘 등의 복소 고리형 방향족계의 아민 용매 ; 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 헥사메틸포스포르아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드 용매 ; 등도 바람직하게 들 수 있다.

[0169] (그 밖의 용매)

[0170] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 용매로는 상기 용매 이외의 그 밖의 용매로서, 예를 들어 헥산, 펜탄, 2-에틸헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 운데칸, 도데칸, 트리데칸 등의 지방족 탄화수소 용매 ; 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지환족 탄화수소 용매 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 에틸벤젠, tert-부틸벤젠 등의 방향족 탄화수소 용매를 사용해도 된다.

[0171] 이 경우, 그 밖의 용매의 사용량은, 적으면 적을수록 바람직하고, 예를 들어, 상기 용매 (즉 헤테로 원자를 포함하는 용매) 의 사용량 100.0 용량부에 대해, 바람직하게는 50.0 용량부 이하, 보다 바람직하게는 30.0 용량부 이하, 더욱 바람직하게는 15.0 용량부 이하이다. 또, 그 밖의 용매를 사용하지 않고, 상기 용매 (즉 헤테로 원자를 포함하는 용매) 만을 사용하는 것이 바람직한 것은 물론이다.

[0172] (용매의 사용량)

[0173] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 알코올 용매를 사용하는 경우, 알코올 용매의 사용량은, 원료로서 사용하는 황화리튬 1.0 몰에 대해, 바람직하게는 0.005 몰 이상, 보다 바람직하게는 0.010 몰 이상, 더욱 바람직하게는 0.015 몰 이상, 보다 더욱 바람직하게는 0.020 몰 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 20.0 몰 이하, 보다 바람직하게는 16.0 몰 이하, 더욱 바람직하게는 10.0 몰 이하이다.

[0174] 또, 알코올 용매, 에테르 용매 및 니트릴 용매에서 선택되는 적어도 1 종의 유기 용매를 사용하고, 또한 알코올

용매를 사용하는 경우, 에테르 용매 및 니트릴 용매의 합계 사용량은, 알코올 용매의 사용량 1.0 용량부에 대해, 바람직하게는 2.0 용량부 이상, 보다 바람직하게는 5.0 용량부 이상, 더욱 바람직하게는 15.0 용량부 이상, 보다 더욱 바람직하고 50.0 용량부 이상, 특히 바람직하게는 150.0 용량부 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 10000.0 용량부 이하, 보다 바람직하게는 9000.0 용량부 이하, 더욱 바람직하게는 8000.0 용량부 이하, 보다 더욱 바람직하게는 7800.0 용량부 이하이다.

[0175] (혼합)

[0176] 본 실시형태의 제조 방법은, 상기 용매 중에서, 원료를 포함하는 원료 함유물을 혼합한다. 용매 중에서 원료 함유물을 혼합함으로써, 황의 라디칼의 생성 및 전해질 전구체의 형성이 촉진되어, 불순물이 적고, 높은 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질이 효율적으로 얻어진다.

[0177] 용매 중에 있어서 원료 함유물을 혼합하는 방법에는 특별한 제한은 없고, 용매 중에서 원료 함유물을 혼합할 수 있는 장치에, 용매 및 원료 함유물을 투입하여 혼합하면 된다. 예를 들어, 용매를 조 내에 공급하고, 교반 날개를 작동시킨 후에, 원료 함유물을 서서히 첨가해 가는 것이 바람직하다. 또, 원료 함유물을 조 내에 공급하고, 교반 날개를 작동시킨 후에, 용매를 서서히 첨가해 가는 것도 바람직하다. 원료 함유물의 양호한 혼합 상태가 얻어지므로, 원료의 분산성이 향상되어, 황의 라디칼의 생성 및 전해질 전구체 (다황화물) 의 형성이 촉진된다.

[0178] 단, 원료로서 할로겐 단체를 사용하는 경우, 원료가 고체가 아닌 경우가 있으며, 구체적으로는 상온 상압하에 있어서, 불소 및 염소는 기체, 브롬은 액체가 된다. 이와 같은 경우, 예를 들어 원료가 액체인 경우에는, 다른 고체의 원료와는 별도로 용매와 함께 조 내에 공급하면 되고, 또 원료가 기체인 경우에는, 용매 중에 고체의 원료를 첨가한 것에 불어 넣듯이 공급하면 된다.

[0179] 원료 함유물의 원료를 투입하여 혼합하는 순서에 대해서는 특별히 제한은 없고, 작업 효율을 고려하면, 모든 원료를 동시에 투입하여 혼합하는, 일괄 혼합이 바람직하다.

[0180] 또, 원료의 용해성을 향상시켜, 불순물의 생성을 보다 억제하고, 높은 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질을 보다 효율적으로 얻는 것을 고려하면, 원료를 원료군 1 및 2 의 2 개의 원료군으로 나누어, 원료군 1 을 혼합한 후, 원료군 2 를 혼합하는, 분할 혼합이 바람직하다.

[0181] 분할 혼합을 실시하는 경우, 이미 서술한 바와 같이 원료군 1 은 단체 황을 포함하는 것이 바람직하다. 황의 라디칼의 형성을 촉진시켜, 높은 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질을 보다 효율적으로 얻을 수 있다.

[0182] 이와 동일한 관점에서, 이미 서술한 바와 같이, 리튬 원자, 인 원자 및 황 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 포함하는 원료와 단체 황 및 황화리튬을 포함하는 원료군 1 과, 할로겐 원자를 포함하는 원료를 포함하는 원료군 2 의 조합이 바람직하다. 원료군 1 에는, 단체 황 및 황화리튬이 포함되기 때문에, 이들 반응에 의해 리튬의 다황화물을 거쳐, 황의 라디칼의 형성이 촉진되기 때문이다. 또, 이와 동일한 관점에서, 할로겐 원자를 포함하는 원료, 단체 황 및 황화리튬을 포함하는 원료군 1 과, 인 원자 및 황 원자를 포함하는 원료를 포함하는 원료군 2 의 조합도 바람직하다.

[0183] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 원료를 투입하여 혼합하는 순서에 대해서는, 작업 효율을 중요시할지, 황화물 고체 전해질의 이온 전도도를 중요시할지에 따라 선택하면 된다.

[0184] 또, 이미 서술한 바와 같이, 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 원료 함유물에 포함되는 원료로서, PS_4 구조를 포함하는 Li_3PS_4 를 먼저 제조하거나 하여 준비하고, 사용할 수 있다. Li_3PS_4 는, 예를 들어 황화리튬과 오황화이인을, 각각 75 : 25 의 몰비로 배합하여 제조할 수 있는 것이다. 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 원료로서 황화리튬에 더하여 오황화이인을 사용하는 경우, 원료군 1 로서 황화리튬과 오황화이인을 75 : 25 등의 소정의 몰비로 포함하고, 또한 단체 황을 포함하는 원료군을 용매 중에서 혼합하고, 이어서, 원료군 2 로서 할로겐화리튬 등의 할로겐 원자를 포함하는 원료, 그 밖의 원하는 황화물 고체 전해질의 제조에 요하는 나머지 원료, 예를 들어 황화리튬의 부족분을 포함하는 원료군을 첨가하여 혼합할 수도 있다. 미리, Li_3PS_4 의 기본 구조를 포함하는 전해질 전구체 (다황화물) 를 형성함으로써, 보다 효율적으로 황화물 고체 전해질이 얻어진다.

[0185] 여기서, 상기의 황화리튬과 오황화이인의 소정의 몰비로는, 바람직하게는 55 ~ 85 : 15 ~ 45, 보다 바람직하게는 60 ~ 80 : 20 ~ 40, 더욱 바람직하게는 65 ~ 75 : 25 ~ 35 이다.

[0186] 본 실시형태의 제조 방법은, 용매 중에서 원료 함유물을 혼합하는 것을 포함하는 것을 특징으로 한다. 즉,

원료 함유물은 혼합하면 충분하고, 분쇄까지는 요하지 않기 때문에, 볼 밀, 비드 밀 등의 매체식 분쇄기 등의, 일반적으로 분쇄기라고 칭해지는 고체 전해질 원료의 분쇄를 목적으로 하여 사용되는 기기를 사용하지 않는 방법으로도 제조할 수 있다. 본 실시형태의 제조 방법에서는, 용매 중에서 원료 함유물을 단순히 혼합하는 것만으로, 용매와 원료가 혼합되어, 전해질 전구체인 다황화물이 생성되고, 이것을 가열 등에 의해 분해시키면, 비정성 황화물 고체 전해질, 나아가서는 결정성 황화물 고체 전해질을 형성할 수 있다.

[0187] 또한, 전해질 전구체를 얻기 위한 혼합 시간을 단축시키거나, 미분화하거나 하기 위해, 용매 중에 있어서의 원료의 혼합물을 분쇄기에 의해 분쇄해도 되지만, 이미 서술한 바와 같이 분쇄기는 사용하지 않는 것이 바람직하다.

[0188] 용매 중에서, 원료 함유물을 혼합하는 장치로는, 예를 들어 조 내에 교반 날개를 구비하는 기계 교반식 혼합기를 들 수 있다. 기계 교반식 혼합기는, 고속 교반형 혼합기, 쌍완형 혼합기 등을 들 수 있고, 원료 함유물의 혼합물 중에 있어서, 원료의 균일성을 높여, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 고속 교반형 혼합기가 바람직하게 사용된다. 또, 고속 교반형 혼합기로는, 수직축 회전형 혼합기, 수평축 회전형 혼합기 등을 들 수 있고, 어느 타입의 혼합기를 사용해도 된다.

[0189] 기계 교반식 혼합기에 있어서 사용되는 교반 날개의 형상으로는, 앵커형, 블레이드형, 아암형, 리본형, 다단 블레이드형, 2 연 아암형, 셔블형, 2 축 날개형, 플랫 날개형, C 형 날개형 등을 들 수 있고, 고체 전해질 원료의 균일성을 높여, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 셔블형, 플랫 날개형, C 형 날개형 등이 바람직하다.
또, 기계 교반식 혼합기에 있어서는 교반 대상을 혼합기 외부로 배출하고 나서 다시 혼합기 내부로 되돌리는 순환 라인을 설치하는 것이 바람직하다. 이로써, 할로겐화리튬 등의 비중이 무거운 원료가 침강, 또 체류하지 않고 교반되어, 보다 균일한 혼합이 가능해진다.

[0190] 순환 라인의 설치 지점은 특별히 한정되지 않지만, 혼합기의 바닥으로부터 배출하여 혼합기의 상부로 되돌리는 지점에 설치되는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써, 침강하기 쉬운 고체 전해질 원료를 순환에 의한 대류에 실어 균일하게 교반하기 쉬워진다. 또한, 복귀구가 교반 대상의 액면 아래에 위치하고 있는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써, 교반 대상이 액이 튀어 혼합기 내부의 벽면에 부착되는 것을 억제할 수 있다.

[0191] 용매 중에서, 원료 함유물을 혼합할 때의 혼합 시간은, 상한으로는 특별히 제한은 없지만, 효율을 고려하면, 바람직하게는 240 분 이하, 보다 바람직하게는 60 분 이하, 더욱 바람직하게는 30 분 이하, 보다 더욱 바람직하게는 15 분 이하이고, 하한으로는, 통상적으로 0.1 분 이상, 바람직하게는 1 분 이상, 더욱 바람직하게는 3 분 이상이다.

[0192] 또, 용매 중에서, 원료 함유물을 혼합할 때의 온도 조건으로는, 특별히 제한은 없고, 예를 들어 -30 ~ 100 ℃, 바람직하게는 -10 ~ 50 ℃, 보다 바람직하게는 실온 (23 ℃) 정도 (예를 들어 실온 ± 5 ℃ 정도) 이다.

[0193] 〔가열하는 것〕

[0194] 본 실시형태의 제조 방법은, 상기의 원료 함유물을 혼합하는 것에 이어서, 가열하는 것을 포함한다. 가열하는 것에 의해, 생성된 다황화물의 분해, 용매의 제거, 다황화물의 분해에 의해 생성된 단체 황의 제거 및 결정화를 실시할 수 있다. 또, 가열에 의해 단체 황의 제거도 실시할 수 있지만, 단체 황의 제거에 대해서는, 용매 세정, 수소화 탈황 등의 상이한 방법을 사용해도 된다.

[0195] 가열 온도는, 실온 이상이면 특별히 제한은 없고, 실온은 바뀔 수 있기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 통상적으로 바람직하게는 20 ℃ 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 500 ℃ 이하이다. 가열 온도가 상기 범위 내이면, 보다 효율적으로 다황화물의 분해, 용매의 제거 및 단체 황의 제거와 함께, 결정화를 실시할 수 있다.

[0196] 또, 가열하는 것에 있어서, 다단계로 실시하는 것이 바람직하고, 예를 들어 주로 생성된 다황화물의 분해, 용매의 제거 및 단체 황의 제거를 실시하기 위한 가열 (제 1 가열) 을 실시하고, 이어서 결정화를 실시하기 위한 가열 (제 2 가열) 을 실시하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 가열 온도 20 ℃ 이상 150 ℃ 미만인 제 1 가열과, 가열 온도 150 ℃ 이상 500 ℃ 이하인 제 2 가열에 의해 실시하는 것이 바람직하다.

[0197] 제 1 가열에 있어서의 가열 온도로는, 20 ℃ 이상 150 ℃ 미만이면 되고, 예를 들어 보다 저온에서 가열한 후, 보다 고온에서 가열해도 되는, 즉 제 1 가열을 더욱 다단계의 가열에 의해 실시해도 된다.

[0198] 통상적으로 20 ℃ 이상에서 용매의 제거가 개시되고, 60 ℃ 이상에서 다황화물의 분해가 개시되고, 100 ℃ 이상에서 황의 제거가 개시된다. 이들 목적에 따른 가열 온도에서 다단계의 가열을 실시함으로써, 각각의 목적

을 보다 효율적으로 실시할 수 있기 때문에, 이온 전도도가 향상된 황화물 고체 전해질이 얻어지기 쉬워진다.

특히, 단체 황의 제거에 대해서는, 이것을 확실하게 실시함으로써 단체 황의 잔존에 의한 불순물 생성을 보다 억제할 수 있기 때문에, 이온 전도도가 향상된 황화물 고체 전해질이 얻어지기 쉬워진다.

[0199] 예를 들어, 보다 저온에서 가열 (제 1 가열-1) 하는 경우의 가열 온도는, 바람직하게는 20 ℃ 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 60 ℃ 미만, 보다 바람직하게는 50 ℃ 이하이다. 이와 같은 온도 범위로 함으로써, 용매의 제거를 실시하는 것이 가능해진다.

[0200] 이어서, 보다 고온에서 가열 (제 1 가열-2) 하는 경우의 가열 온도는, 바람직하게는 60 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 65 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 75 ℃ 이상, 보다 더욱 바람직하게는 95 ℃ 이상, 특히 바람직하게는 110 ℃ 이상이고, 상한으로는 150 ℃ 미만, 보다 바람직하게는 145 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 135 ℃ 이하, 보다 더욱 바람직하게는 130 ℃ 이하이다. 이와 같은 온도 범위로 함으로써, 주로 다황화물의 분해 및 황의 제거를 실시하는 것이 가능해진다.

[0201] 제 1 가열에 대해서는, 이미 서술한 바와 같이 가열 온도에 따라, 용매의 제거, 다황화물의 분해 및 황의 제거 중 어느 것을 실시할 수 있기 때문에, 가열 온도를 조정함으로써 다양한 양태를 취할 수 있다. 예를 들어, 제 1 가열의 가열 온도를 60 ℃ 이상 (100 ℃ 미만) 으로 하면, 용매의 제거 및 다황화물의 분해까지가 가능해지기 때문에, 이것을 제 1 가열-1 로 하고, 제 1 가열-2 로서 100 ℃ 이상 (150 ℃ 미만) 에서 가열을 실시함으로써 황의 제거까지가 가능해진다. 이 경우, 제 1 가열-2 를 실시하지 않고, 이미 서술한 바와 같이, 황의 제거는 가열 이외의 방법, 즉 용매 세정, 수소화 탈황 등의 방법에 의해 실시할 수도 있으며, 그 후에 제 2 가열을 실시해도 된다. 또한, 황의 제거를 실시하는 용매 세정, 수소화 탈황 등의 방법에 대해서는 후술한다.

[0202] 또 예를 들어, 제 1 가열의 가열 온도를 20 ℃ 이상 (60 ℃ 미만) 으로 하면, 용매의 제거가 가능해지기 때문에, 이것을 제 1 가열-1 로 하고, 제 1 가열-2 로서 60 ℃ 이상 (100 ℃ 미만) 에서 가열하면, 다황화물의 분해가 가능해지고, 또한 제 1 가열-3 으로서 100 ℃ 이상 (150 ℃ 미만) 에서 가열하여, 황의 제거를 실시하는 것과 같이 3 단계의 가열을 실시할 수도 있다. 이 경우, 제 1 가열-3 대신에 이미 서술한 바와 같이 가열 이외의 방법에 의해 황의 제거를 실시할 수도 있고, 또 제 1 가열-2 의 가열 온도를 100 ℃ 이상 (150 ℃ 미만) 으로 함으로써, 다황화물의 분해 및 황의 제거를 동시에 실시할 수도 있다.

[0203] 이상, 제 1 가열을 다단계의 가열에 의해 실시하는 것에 대해 설명했지만, 예를 들어 제 1 가열의 가열 온도를 100 ℃ 이상으로 하면, 용매의 제거, 다황화물의 분해 및 황의 제거를 실시할 수 있기 때문에, 다단계의 가열을 실시하지 않아도 된다.

[0204] 제 1 가열의 가열 시간은, 적어도 용매를 제거할 수 있을 정도의 시간이면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어, 10 분 이상이 바람직하고, 30 분 이상이 보다 바람직하고, 45 분 이상이 더욱 바람직하고, 1 시간 이상이 보다 더욱 바람직하다. 또, 가열 시간의 상한은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 24 시간 이하가 바람직하고, 10 시간 이하가 보다 바람직하고, 5 시간 이하가 더욱 바람직하고, 3 시간 이하가 보다 더욱 바람직하다.

[0205] 제 1 가열시의 압력 조건으로는, 상압하 또는 감압하로 하는 것이 바람직하고, 감압하로 하는 경우에는, 구체적으로는, 바람직하게는 85 ㎪ 이하, 보다 바람직하게는 80 ㎪ 이하, 더욱 바람직하게는 70 ㎪ 이하이고, 하한으로는 진공 (0 ㎪) 이어도 되고, 압력의 조정의 용이함을 고려하면, 바람직하게는 1 ㎪ 이상, 보다 바람직하게는 2 ㎪ 이상, 더욱 바람직하게는 3 ㎪ 이상이다.

[0206] 또, 가열은, 불활성 가스 분위기 (예를 들어, 질소 분위기, 아르곤 분위기), 또는 감압 분위기 (특히 진공 중) 에서 실시하는 것이 바람직하다. 예를 들어 일정 농도의 수소를 포함하는 불활성 가스 분위기여도 된다. 황화물 고체 전해질의 열화 (예를 들어, 산화) 를 방지할 수 있기 때문이다.

[0207] 제 2 가열에 있어서의 가열 온도로는, 제조하고자 하는 황화물 고체 전해질에 따라 바뀔 수 있기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 제 1 가열과의 관계 등을 고려하면, 150 ℃ 이상 500 ℃ 이하이면 되고, 바람직하게는 160 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 200 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 240 ℃ 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 480 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 460 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 440 ℃ 이하이다.

[0208] 제 2 가열도, 상기 제 1 가열과 동일하게, 다단계의 가열을 실시해도 된다. 제 2 가열로서 다단계의 가열을 실시함으로써, 보다 확실한 결정화를 도모할 수 있다.

[0209] 다단계의 가열을 실시하는 경우, 예를 들어 보다 저온의 가열 온도에서 가열 (제 2 가열-1) 하는 경우의 가열

온도는, 150 ℃ 이상 270 ℃ 미만으로 하고, 보다 고온의 가열 온도에서 가열 (제 2 가열-2) 하는 경우의 가열 온도는, 270 ℃ 이상 500 ℃ 이하로 하면 된다. 제 2 가열-1 의 하한으로는, 상기 제 2 가열의 하한의 온도로 하는 것이 바람직하고, 상한으로는 바람직하게는 265 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 255 ℃ 이하이다. 또, 제 2 가열-2 의 상한으로는, 상기 제 2 가열의 상한의 온도로 하는 것이 바람직하고, 하한으로는 바람직하게는 290 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 340 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 375 ℃ 이상이다.

[0210] 제 2 가열에 있어서의 가열 시간, 압력 조건은, 상기 제 1 가열의 가열 시간, 압력 조건과 동일하다. 또, 불활성 가스 분위기에서 실시하는 것이 바람직한 것도 동일하다.

[0211] 가열의 방법은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어, 핫 플레이트, 진공 가열 장치, 아르곤 가스 분위기로, 소성로, 진공 소성로 등의 각종 가열 기기를 사용하는 방법 등을 들 수 있다. 또, 공업적으로는, 가열 수단과 이송 기구를 갖는 횡형 건조기, 횡형 진동 유동 건조기 등을 사용할 수도 있으며, 가열하는 처리량에 따라 선택하면 된다.

[0212] (황의 제거)

[0213] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 이미 서술한 바와 같이 가열하는 것 이외의 방법에 의해, 황의 제거를 실시해도 된다. 예를 들어, 제 1 가열의 온도를 100 ℃ 미만으로 하여 실시하는 경우에는, 가열하는 것 이외의 방법에 의해 황의 제거를 실시하는 것이 바람직하다. 황을 제거하는 방법으로는, 예를 들어 용매 세정, 수소화 탈황 등의 방법을 들 수 있다.

[0214] 용매 세정에 의한 방법으로는, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 용매 ; 이황화탄소 등의 함황 유기 용매 ; 등의 황을 용해시키는 용매를 사용하여 제 1 가열을 실시한 분말을 세정하여, 황을 제거하는 방법이다.

[0215] 수소화 탈황에 의한 방법으로는, 제 1 가열을 실시한 분말과, 수소화 탈황 촉매를 혼합하고, 300 ~ 450 ℃ 에서 가열하면서 수소를 유통시켜, 수소화 탈황 반응에 의해 황을 제거하는 방법이다. 여기서, 수소화 탈황 촉매로는, NiMo 촉매, CoMo 촉매, NiW 촉매 등의, 활성 금속 원소로서 니켈, 몰리브덴, 코발트, 텅스텐 등을 포함하는 다공질체의 촉매를 바람직하게 들 수 있다.

[0216] (비정성 황화물 고체 전해질)

[0217] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 상기의 원료 함유물을 혼합하는 것 또는 상기의 주로 용매를 제거하기 위한 제 1 가열을 실시하는 것에 의해, 비정성 황화물 고체 전해질이 생성된다.

[0218] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서 생성되는 비정성 황화물 고체 전해질은, 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자를 포함하는 것이고, 대표적인 것으로는, 예를 들어, Li_2S-P_2S_5-LiI, Li_2S-P_2S_5-LiCl, Li_2S-P_2S_5-LiBr, Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr 등의, 황화리튬과 황화인과 할로겐화리튬으로 구성되는 고체 전해질 ; 추가로 산소 원자, 규소 원자 등의 다른 원자를 포함하는, 예를 들어, Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI, Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI 등의 고체 전해질을 바람직하게 들 수 있다. 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, Li_2S-P_2S_5-LiI, Li_2S-P_2S_5-LiCl, Li_2S-P_2S_5-LiBr, Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr 등의, 황화리튬과 황화인과 할로겐화리튬으로 구성되는 고체 전해질이 바람직하다.

[0219] 비정성 황화물 고체 전해질을 구성하는 원자의 종류는, 예를 들어, ICP 발광 분광 분석 장치에 의해 확인할 수 있다.

[0220] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서 생성되는 비정성 황화물 고체 전해질이, 적어도 Li_2S-P_2S_5 를 갖는 것인 경우, Li_2S 와 P_2S_5 의 몰비는, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 65 ~ 85 : 15 ~ 35 가 바람직하고, 70 ~ 82 : 18 ~ 30 이 보다 바람직하고, 74 ~ 80 : 20 ~ 26 이 더욱 바람직하다.

[0221] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서 생성되는 비정성 황화물 고체 전해질이, 예를 들어, Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr 인 경우, 황화리튬 및 오황화이인의 함유량의 합계는, 60 ~ 95 몰% 가 바람직하고, 65 ~ 90 몰% 가 보다 바람직하고, 70 ~ 85 몰% 가 더욱 바람직하다. 또, 브롬화리튬과 요오드화리튬의 합계에 대한 브롬화리튬의 비율은, 1 ~ 99 몰% 가 바람직하고, 20 ~ 90 몰% 가 보다 바람직하고, 40 ~ 75 몰% 가 더욱 바람직하고, 45 ~ 60 몰% 가 특히 바람직하다.

[0222] 또, 본 실시형태의 제조 방법에 있어서 생성되는 비정성 황화물 고체 전해질이, 예를 들어, Li_2S-P_2S_5-LiCl-LiBr

인 경우, 황화리튬 및 오황화이인의 함유량의 합계는, 45 ~ 80 몰% 가 바람직하고, 50 ~ 75 몰% 가 보다 바람직하고, 55 ~ 70 몰% 가 더욱 바람직하다. 또, 브롬화리튬과 염화리튬의 합계에 대한 브롬화리튬의 비율은, 1 ~ 99 몰% 가 바람직하고, 15 ~ 75 몰% 가 보다 바람직하고, 25 ~ 60 몰% 가 더욱 바람직하고, 35 ~ 45 몰% 가 특히 바람직하다.

[0223] 비정성 황화물 고체 전해질의 형상으로는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 입자상을 들 수 있다.

[0224] 입자상의 비정성 황화물 고체 전해질의 평균 입경 (D_{50}) 으로는, 예를 들어, 0.01 ㎛ 이상, 나아가서는 0.03 ㎛ 이상, 0.05 ㎛ 이상, 0.1 ㎛ 이상이고, 상한으로는 200.0 ㎛ 이하, 나아가서는 100.0 ㎛ 이하, 10.0 ㎛ 이하, 1.0 ㎛ 이하, 0.5 ㎛ 이하이다.

[0225] (결정성 황화물 고체 전해질)

[0226] 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 결정성 황화물 고체 전해질은, 비정질 황화물 고체 전해질을 결정화 온도 이상으로 가열하여 얻어지는, 이른바 유리 세라믹스여도 되고, 그 결정 구조로는, Li_3PS_4 결정 구조, $Li_4P_2S_6$ 결정 구조, Li_7PS_6 결정 구조, $Li_7P_3S_{11}$ 결정 구조, 2Θ = 20.2° 근방 및 23.6° 근방에 피크를 갖는 결정 구조 (예를 들어, 일본 공개특허공보 2013-16423호) 등을 들 수 있다.

[0227] $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형 결정 구조 (Kanno 등, Journal of The Electrochemical Society, 148 (7) A742-746 (2001) 참조), $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형과 유사한 결정 구조 (Solid State Ionics, 177 (2006), 2721-2725 참조) 등도 들 수 있다. 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 결정성 황화물 고체 전해질의 결정 구조는, 보다 높은 이온 전도도가 얻어지는 점에서, 상기 중에서도 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조인 것이 바람직하다. 여기서,「티오리시콘 리전 II 형 결정 구조」는, $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형 결정 구조, $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형과 유사한 결정 구조 중 어느 것인 것을 나타낸다.

[0228] 본 실시형태의 제조 방법으로 얻어지는 결정성 황화물 고체 전해질은, 상기 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조를 포함하는 것이어도 되고, 주결정으로서 포함하는 것이어도 되지만, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 주결정으로서 포함하는 것인 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서,「주결정으로서 포함한다」란, 결정 구조 중 대상이 되는 결정 구조의 비율이 80 % 이상인 것을 의미하며, 90 % 이상인 것이 바람직하고, 95 % 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 결정성 황화물 고체 전해질은, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 결정성 Li_3PS_4 (β-Li_3PS_4) 를 포함하지 않는 것인 것이 바람직하다.

[0229] CuKα 선을 사용한 X 선 회절 측정에 있어서, Li_3PS_4 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 2Θ = 17.5° , 18.3° , 26.1° , 27.3° , 30.0° 부근에 나타나고, $Li_4P_2S_6$ 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 2Θ = 16.9° , 27.1° , 32.5° 부근에 나타나고, Li_7PS_6 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 2Θ = 15.3° , 25.2° , 29.6° , 31.0° 부근에 나타나고, $Li_7P_3S_{11}$ 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 2Θ = 17.8° , 18.5° , 19.7° , 21.8° , 23.7° , 25.9° , 29.6° , 30.0° 부근에 나타나고, $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 2Θ = 20.1° , 23.9° , 29.5° 부근에 나타나고, $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형과 유사한 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 2Θ = 20.2° , 23.6° 부근에 나타난다. 또한, 이들 피크 위치에 대해서는, ±0.5° 의 범위 내에서 전후하고 있어도 된다.

[0230] 상기의 Li_7PS_6 의 구조 골격을 갖고, P 의 일부를 Si 로 치환하여 이루어지는 아지로다이트형 결정 구조를 갖는 결정성 황화물 고체 전해질도 바람직하게 들 수 있다.

[0231] 아지로다이트형 결정 구조의 조성식으로는, 예를 들어 조성식 $Li_{7-x}P_{1-y}Si_yS_6$ 및 $Li_{7+x}P_{1-y}Si_yS_6$ (x 는 -0.6 ~ 0.6, y 는 0.1 ~ 0.6) 으로 나타내는 결정 구조를 들 수 있다. 이 조성식으로 나타내는 아지로다이트형 결정 구조는, 입방정 또는 사방정, 바람직하게는 입방정이고, CuKα 선을 사용한 X 선 회절 측정에 있어서, 주로 2Θ = 15.5° , 18.0° , 25.0° , 30.0° , 31.4° , 45.3° , 47.0° , 및 52.0° 의 위치에 나타나는 피크를 갖는다.

[0232] 아지로다이트형 결정 구조의 조성식으로는, 조성식 $Li_{7-x-2y}PS_{6-x-y}Cl_x$ ($0.8 \leq x \leq 1.7$, $0 < y \leq -0.25x + 0.5$)

도 들 수 있다. 이 조성식으로 나타내는 아지로다이트형 결정 구조는, 바람직하게는 입방정이고, CuKα 선을 사용한 X 선 회절 측정에 있어서, 주로 2Θ = 15.5°, 18.0°, 25.0°, 30.0°, 31.4°, 45.3°, 47.0°, 및 52.0° 의 위치에 나타나는 피크를 갖는다.

[0233] 또, 아지로다이트형 결정 구조의 조성식으로는, 조성식 $Li_{7-x}PS_{6-x}Ha_x$ (Ha 는 Cl 혹은 Br, x 가 바람직하게는 0.2 ~ 1.8) 도 들 수 있다. 이 조성식으로 나타내는 아지로다이트형 결정 구조는, 바람직하게는 입방정이고, CuKα 선을 사용한 X 선 회절 측정에 있어서, 주로 2Θ = 15.5°, 18.0°, 25.0°, 30.0°, 31.4°, 45.3°, 47.0°, 및 52.0° 의 위치에 나타나는 피크를 갖는다.

[0234] 또한, 이들 피크 위치에 대해서는, ±0.5° 의 범위 내에서 전후하고 있어도 된다.

[0235] 결정성 황화물 고체 전해질의 형상으로는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 입자상을 들 수 있다.

[0236] 입자상의 결정성 황화물 고체 전해질의 평균 입경 (D_{50}) 으로는, 예를 들어, 0.01 ㎛ 이상, 나아가서는 0.03 ㎛ 이상, 0.05 ㎛ 이상, 0.1 ㎛ 이상이고, 상한으로는 200.0 ㎛ 이하, 나아가서는 100.0 ㎛ 이하, 10.0 ㎛ 이하, 1.0 ㎛ 이하, 0.5 ㎛ 이하이다.

[0237] (용도)

[0238] 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 황화물 고체 전해질은, 이온 전도도가 높아, 우수한 전지 성능을 갖고 있기 때문에, 전지에 바람직하게 사용된다.

[0239] 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 황화물 고체 전해질은, 정극층에 사용해도 되고, 부극층에 사용해도 되고, 전해질층에 사용해도 된다. 또한, 각 층은, 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0240] 또, 상기 전지는, 정극층, 전해질층 및 부극층 외에 집전체를 사용하는 것이 바람직하고, 집전체는 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, Au, Pt, Al, Ti, 또는, Cu 등과 같이, 상기의 고체 전해질과 반응하는 것을 Au 등으로 피복한 층을 사용할 수 있다.

[0241] 실시예

[0242] 다음으로 실시예에 의해, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 이들 예에 의해 전혀 제한되는 것은 아니다.

[0243] (분말 XRD 회절의 측정)

[0244] 분말 X 선 회절 (XRD) 측정은 이하와 같이 하여 실시하였다.

[0245] 실시예 및 비교예에서 얻어진 황화물 고체 전해질의 분말을, 직경 20 ㎜, 깊이 0.2 ㎜ 의 홈에 충전하고, 유리로 고르게 하여 시료로 하였다. 이 시료를, XRD 용 캡톤 필름으로 밀폐하고, 공기에 접촉시키지 않고, 이하의 조건에서 측정하였다.

[0246] 측정 장치 : D2 PHASER, 브루커 (주) 제조

[0247] 관 전압 : 30 kV

[0248] 관 전류 : 10 ㎃

[0249] X 선 파장 : Cu-Kα 선 (1.5418 Å)

[0250] 광학계 : 집중법

[0251] 슬릿 구성 : 솔러 슬릿 4°, 발산 슬릿 1 ㎜, Kβ 필터 (Ni 판) 사용

[0252] 검출기 : 반도체 검출기

[0253] 측정 범위 : 2Θ = 10-60 deg

[0254] 스텝 폭, 스캔 스피드 : 0.05 deg, 0.05 deg/초

[0255] (이온 전도도의 측정)

[0256] 본 실시예에 있어서, 이온 전도도의 측정은, 이하와 같이 하여 실시하였다.

[0257] 실시예 및 비교예에서 얻어진 결정성 황화물 고체 전해질로부터, 직경 10 ㎜ (단면적 S : 0.785 ㎠), 높이 (L)

0.1 ~ 0.3 ㎝ 의 원형 펠릿을 성형하여 시료로 하였다. 그 시료의 상하로부터 전극 단자를 취하고, 25 ℃ 에 있어서 교류 임피던스법에 의해 측정하여 (주파수 범위 : 5 ㎒ ~ 0.5 ㎐, 진폭 : 10 ㎷), Cole-Cole 플롯을 얻었다. 고주파측 영역에서 관측되는 원호의 우단 부근에서, -Z'' (Ω) 가 최소가 되는 점에서의 실수부 Z' (Ω) 를 전해질의 벌크 저항 R (Ω) 로 하고, 이하 식에 따라, 이온 전도도 σ (S/㎝) 를 계산하였다.

[0258] $R = \rho(L/S)$

[0259] $\sigma = 1/\rho$

[0260] (실시예 1)

[0261] 아르곤 분위기하의 글로브 박스 내에서, 황화리튬 0.2546 g, 오황화이인 0.3241 g 및 단체 황 0.3554 g 을, 유발을 사용하여 혼합하고, 교반자와 함께 100 밀리리터의 반응조에 도입하였다 (반응조 1). 마찬가지로, 염화리튬 0.1236 g, 브롬화리튬 0.1520 g 을, 유발을 사용하여 혼합하고, 교반자와 함께 상기와는 다른 100 밀리리터의 반응조에 도입하였다 (반응조 2). 질소 분위기하에서 반응조 1 에, 에탄올 (EtOH), 테트라하이드로푸란 (THF) 및 아세토니트릴 (ACN) 의 혼합 용매 60 mL (에탄올 (EtOH) 1.0 용량부에 대한 테트라하이드로푸란 (THF) 및 아세토니트릴 (ACN) 의 합계량은 40.1 용량부, 에탄올 : 테트라하이드로푸란 : 아세토니트릴 = 0.050 : 1 : 1 (체적비)) 를 첨가하고, 마그네틱 스터러로 10 분간의 교반에 의한 혼합을 실시하였다. 이어서, 반응조 2 에 반응조 1 의 용액을 첨가하고, 추가로 마그네틱 스터러로 10 분간의 교반에 의한 혼합을 실시하였다.

[0262] 다음으로, 진공 펌프와 오일 배스를 사용하여, 실온 (20 ℃) 에서 감압하에 있어서의 가열을 1 시간 (제 1 가열-1), 130 ℃ 에서 감압하에 있어서의 가열을 1 시간 실시하였다 (제 1 가열-2). 또한, 제 1 가열로 얻어진 분말을, 250 ℃ 에서 아르곤 분위기하에 있어서의 가열을 1 시간 (제 2 가열-1), 추가로 430 ℃ 에서 질소 분위기하에 있어서의 가열을 8 시간 실시하여 (제 2 가열-2), 분말을 얻었다.

[0263] 제 1 가열의 실온 (20 ℃) 및 130 ℃ 의 가열 그리고 제 2 가열의 250 ℃ 및 430 ℃ 에서 얻어진 분말에 대해, 분말 XRD 회절의 측정을 실시하였다. 130 ℃ 의 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 1 및 4 에, 250 ℃ 의 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 2 및 5 에, 430 ℃ 의 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 3 및 6 에 나타낸다.

[0264] 또, 실시예 1 의 430 ℃ 의 가열로 얻어진 분말에 대해, 이온 전도도를 측정한 결과, 4.8 ㎳/㎝ 가 되었다.

[0265] (실시예 2, 3, 4 및 7)

[0266] 실시예 1 에 있어서, 용매의 구성 비율 및 공급량을 제 1A 표에 나타내는 조건으로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 2, 3, 4 및 7 의 분말을 얻었다.

[0267] 실시예 2, 3, 4 및 7 에서 얻어진 분말에 대해, 분말 XRD 회절의 측정을 실시하였다. 실시예 2, 3 및 4 의 130 ℃ 의 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 1 에, 실시예 2, 3 및 4 의 250 ℃ 의 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 2 에, 실시예 2, 3 및 4 의 430 ℃ 의 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 3 에, 실시예 2 및 7 의 130 ℃, 250 ℃, 및 430 ℃ 의 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 각각 도 10, 11, 및 12 에 나타낸다.

[0268] 또, 실시예 2, 3, 4 및 7 의 430 ℃ 의 가열로 얻어진 분말에 대해, 이온 전도도를 측정하였다. 그 결과를 제 1A 표에 나타낸다.

[0269] (실시예 5)

[0270] 실시예 2 에 있어서, 모든 원료를 동시에 유발 혼합하여 반응조에 도입하고, 용매와 10 분의 교반에 의한 혼합을 실시한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여, 분말을 얻었다.

[0271] (실시예 6)

[0272] 실시예 2 에 있어서, 반응조에 염화리튬 0.1236 g, 브롬화리튬 0.1520 g, 황화리튬 0.2546 g, 및 황 0.3554 g 을 도입하고, 용매와 10 분의 교반에 의한 혼합을 실시하고 (반응조 1), 이어서 오황화이인 0.3241 g 을 도입한 반응조 2 에 반응조 1 의 용액을 첨가하고, 10 분간의 교반에 의한 혼합을 실시한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여, 분말을 얻었다.

[0273] 실시예 2, 5 및 6 의 130 ℃ 의 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 7 에, 실시예 2, 5 및 6 의 250 ℃ 의 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 8 에, 실시예 2, 5 및 6 의 430 ℃ 의 가열로 얻어진 분

말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 9 나타낸다. 또, 실시예 5 및 6 의 430 ℃ 의 가열로 얻어진 분말에 대해, 이온 전도도를 측정하였다. 그 결과를 제 1A 표에 나타낸다.

[0274] (비교예 1 및 2)

[0275] 실시예 1 에 있어서, 황 단체의 사용량을 0.3544 g 으로부터, 0.1269 g, 0.1777 g 으로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 각각 비교예 1 및 2 의 분말을 얻었다.

[0276] 비교예 1 및 2 의 130 ℃ 의 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 4 에, 비교예 1 및 2 의 250 ℃ 의 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 5 에, 비교예 1 및 2 의 430 ℃ 의 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 6 에 나타낸다. 또, 비교예 1 및 2 의 430 ℃ 의 가열로 얻어진 분말에 대해, 이온 전도도를 측정하였다. 그 결과를 제 1A 표에 나타낸다.

표 1

제 1A 표

[0277]

		실시예							비교예	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
황화리튬 (Li_2S)	g	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546
오황화이인 (P_2S_5)	g	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241
염화리튬 (LiCl)	g	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236
브롬화리튬 (LiBr)	g	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520
단체 황 (S)	g	0.3554	0.3554	0.3554	0.3554	0.3554	0.3554	0.3554	0.1269	0.1777
합계량	g	1.2097	1.2097	1.2097	1.2097	1.2097	1.2097	1.2097	0.9812	1.0320
EtOH	mL	1.460	1.000	0.250	0.008	1.000	1.000	1.000	1.460	1.460
THF	mL	29.270	29.500	29.875	29.996	29.500	29.500	7.000	29.270	29.270
ACN	mL	29.270	29.500	29.875	29.996	29.500	29.500	7.000	29.270	29.270
합계량	mL	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	15.000	60.000	60.000
단체 황 사용량 (S/Li_2S)	mol/mol	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	0.71	1.00
S	mol	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.004	0.006
Li2S	mol	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055
에탄올/Li2S	mol/mol	4.512	3.091	0.773	0.024	3.091	3.091	3.091	4.512	4.512
에탄올	mol	0.0250	0.0171	0.0043	0.00013	0.0171	0.0171	0.0171	0.025	0.025
(THF+ACN)/EtOH	mL/mL	40.1	59.0	239.0	7691.3	59.0	59.0	14.0	40.1	40.1
원료/용매	g/mL	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.081	0.016	0.017
원료 공급 방법 *1	-	A	A	A	A	B	C	A	A	A
제 1 가열 가열 온도	℃	20/130	20/130	20/130	20/130	20/130	20/130	20/130	20/130	20/130
제 2 가열 가열 온도	℃	250/430	250/430	250/430	250/430	250/430	250/430	250/430	250/430	250/430
이온 전도도	mS/cm	4.8	5.3	6.7	8.4	4.3	4.3	4.5	3.5	3.6

[0278] *1, 원료 공급 방법의 A ~ C 는 이하와 같다.

[0279] A : 황화리튬, 오황화이인 및 단체 황을 혼합한 후, 염화리튬 및 브롬화리튬을 혼합하였다.

[0280] B : 황화리튬, 오황화이인, 단체 황, 염화리튬 및 브롬화리튬을 동시에 혼합하였다.

[0281] C : 염화리튬, 브롬화리튬, 황화리튬 및 단체 황을 혼합한 후, 오황화이인을 혼합하였다.

[0282] (실시예 8 ~ 11)

[0283] 실시예 1 에 있어서, 황 원자의 사용량, 용매의 구성 비율 및 공급량을 제 1B 표에 나타내는 조건으로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 8 의 분말을 얻었다. 또, 실시예 1 에 있어서, 용매의 구성 비율 및 공급량을 제 1B 표에 나타내는 조건으로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 9 ~ 11 의 분말을 얻었다.

[0284] 실시예 8 ~ 11 에서 얻어진 분말에 대해, 분말 XRD 회절의 측정을 실시하였다. 실시예 8 의 130 ℃, 250 ℃ 및 430 ℃ 의 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 15 ~ 17 에 나타낸다 (이들 도면의 X 선 회절 스펙트럼에서는, 상기 실시예 1, 비교예 1 및 2 도 병기한다.). 실시예 9 ~ 11 의 130 ℃, 250 ℃ 및 430 ℃ 의 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 18 ~ 20 에 나타낸다 (이들 도면의 X 선 회절 스펙트럼에서는, 상기 실시예 2 도 병기한다.). 또, 실시예 8 ~ 11 의 430 ℃ 의 가열로 얻어진 분말에 대해, 이온 전도도를 측정하였다. 그 결과를 제 1B 표에 나타낸다.

표 2

제 1B 표

		실시예			
		8	9	10	11
황화리튬 (Li_2S)	g	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546
오황화이인 (P_2S_5)	g	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241
염화리튬 (LiCl)	g	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236
브롬화리튬 (LiBr)	g	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520
단체 황 (S)	g	0.2666	0.3554	0.3554	0.3554
합계량	g	1.1209	1.2097	1.2097	1.2097
EtOH	mL	1.460	1.000	1.000	1.000
THF	mL	29.27	59.00	14.75	0.00
ACN	mL	29.27	0.00	44.25	59.00
합계량	mL	60.00	60.00	60.00	60.00
단체 황 사용량 (S/Li_2S)	mol/mol	1.50	2.00	2.00	2.00
S	mol	0.008	0.011	0.011	0.011
Li2S	mol	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055
에탄올/Li2S	mol/mol	4.512	3.091	3.091	3.091
에탄올	mol	0.0250	0.0171	0.0171	0.0171
(THF+ACN)/EtOH	mL/mL	40.1	59.0	59.0	59.0
원료/용매	g/mL	0.019	0.020	0.020	0.020
원료 공급 방법 *1	-	A	A	A	A
제 1 가열 가열 온도	℃	20/130	20/130	20/130	20/130
제 2 가열 가열 온도	℃	250/430	250/430	250/430	250/430
이온 전도도	mS/cm	3.8	5.0	5.0	4.3

[0285]

[0286] 도 2, 3, 5, 6, 8, 9, 11 및 12 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 ~ 7 의 250 ℃ 및 430 ℃ 에서 가열하여 얻어진 분말은, 2Θ = 15.5° , 18.0° , 25.0° , 30.0° , 31.4° , 45.3° , 47.0° , 및 52.0° 에 피크를 갖고 있는 점에서, 아지로다이트형 결정 구조를 갖는 결정성 황화물 고체 전해질인 것이 확인되었다. 또, 도 16, 17, 19 및 20 에 나타내는 바와 같이, 실시예 8 ~ 11 의 250 ℃ 및 430 ℃ 에서 가열하여 얻어지는 분말도, 실시예 1 ~ 7 과 동일하게 아지로다이트형 결정 구조를 갖는 결정성 황화물 고체 전해질인 것이 확인되었다.

[0287] 실시예 1 ~ 7 의 130 ℃ 의 가열을 실시하여 얻어진 분말, 또 실시예 8 ~ 11 의 130 ℃ 의 가열을 실시하여 얻어진 분말에 대해서도, 도 1, 4, 7 및 10, 또 도 15 및 18 에 나타내는 바와 같이, 일부 불순물의 피크는 보이지만, 상기 아지로다이트형 결정 구조에서 기인하는 피크가 확인되고 있어, 아지로다이트형 결정 구조를 갖는 결정성 황화물 고체 전해질인 것이 확인되었다. 실시예 5 및 6 에 있어서, 황화리튬에서 기인하는 것으로 보이는 피크가 2Θ = 27.0° 에 확인되고, 실시예 1, 2, 5, 6 및 7 에 있어서, 염화리튬에서 기인하는 것으로 보이는 피크가 2Θ = 34.9° 에 확인되었다. 또, 아지로다이트형 결정 구조에서 기인하는 피크 강도는, 250 ℃ 및 430 ℃ 의 가열을 실시한 후의 결정성 황화물 고체 전해질의 피크 강도보다 약한 것을 알 수 있었다. 도 3, 6, 9 및 12 와, 도 1, 4, 7 및 10 의 대비로부터, 보다 고온의 가열 온도의 가열 (제 2 가열에 해당하는 가열) 을 실시함으로써, 황화리튬 및 염화리튬 등의 원료에서 기인하는 피크는 확인되지 않게 되고, 또한 결정화도가 향상되는 것이 확인되었다.

[0288] 도 3 에 나타내는 바와 같이, 실시예 3 및 4 의 430 ℃ 의 가열을 실시하여 얻어진 분말은, 실시예 1 및 2 의 분말보다, 2Θ = 22.1° 및 23.0° 의 P_2O_5 에서 유래하는 피크 강도가 작고, 아지로다이트형 결정 구조에서 기인하는 피크 강도가 크다. 용매 중의 알코올 용매 (에탄올) 의 양이 적음으로써, 에탄올 중의 산소에서 유래하는 산화물의 생성이 억제되어, 아지로다이트형 결정 구조를 갖는 결정성 황화물 고체 전해질의 결정화도가 향상된 것으로 생각된다. 실시예 1, 2, 3 및 4 의 분말의 이온 전도도는 각각 4.8 mS/cm, 5.3 mS/cm, 6.7 mS/cm 및 8.4 mS/cm 로, 용매 중의 에탄올량이 적을수록, 또 황화리튬에 대한 알코올 용매 (에탄올) 의 사용량이 적을수록, 높은 전도도가 얻어졌다.

[0289] 도 7 에 나타내는 바와 같이, 실시예 2, 5 및 6 의 130 ℃ 의 가열을 실시하여 얻어진 분말에 있어서, 실시예 5 및 6 만 황화리튬에서 기인하는 것으로 보이는 피크가 2Θ = 27.0° 에 확인되었다. 이 점에서, 원료의 공급 방법에 상관없이 아지로다이트형 결정 구조를 갖는 결정성 황화물 고체 전해질을 얻는 것은 가능하지만, 공급 방법 A 가 가장 효율적으로 반응을 진행시킬 수 있는 것을 알 수 있었다. 도 9 에 나타내는 바와 같이, 공급 방법이 A 이외인 실시예 5 및 6 의 430 ℃ 의 가열을 실시하여 얻어진 분말에 있어서는, 가열에 의해 반응이

진행된 것에 의해, 황화리튬에서 기인하는 피크는 소실되었다. 그러나, 예를 들어 실시예 2, 5 및 6 의 분말의 이온 전도도는 각각 5.3 mS/cm, 4.3 mS/cm, 및 4.3 mS/cm 인 점에서, 공급 방법 A 에서 가장 높은 이온 전도도가 얻어지는 것을 알 수 있었다.

[0290] 이상의 결과로부터, 공급 방법은 어느 것으로 해도 충분히 높은 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질은 얻어지지만, 보다 높은 이온 전도도를 얻으려면, 원료를 일괄 혼합하는 것보다, 원료군 1 및 2 로 나누어 공급하는 분할 공급, 특히 리튬 원자, 인 원자 및 황 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 포함하는 원료와 단체 황 및 황화리튬을 포함하는 원료군 1 과, 할로겐 원자를 포함하는 원료를 포함하는 원료군 2 로 나누어 공급하는 것이 유효한 것이 확인되었다.

[0291] 비교예 1 및 2 의 130 ℃ 및 250 ℃ 에서 가열하여 얻어진 분말은, 도 4 및 5 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 의 분말과 동일하게, 아지로다이트형 결정 구조에서 기인하는 피크도 확인되고는 있지만, 2Θ = 27.0° 에 황화리튬에서 기인하는 큰 피크도 확인되고 있어, 효율적으로 반응이 진행되어 있지 않은 것을 알 수 있었다. 도 6 에 나타내는 바와 같이, 비교예 1 및 2 의 430 ℃ 의 가열에 의해 얻어진 분말에 있어서는, 가열에 의해 반응이 진행된 것에 의해, 황화리튬에서 기인하는 피크는 소실되었다. 그러나, 예를 들어 실시예 1, 비교예 1 및 2 의 분말의 이온 전도도는 각각 4.8 mS/cm, 3.5 mS/cm 및 3.6 mS/cm 로, 실시예 1 의 분말에 비해 낮은 결과가 되었다. 또, 실시예 8 은, 황 원자의 사용량으로서 황화리튬 1.0 몰에 대해, 1.5 몰 사용한 예이고, 이온 전도도는 3.8 mS/cm 인 점에서, 2.0 몰 사용한 실시예와 동일하게, 비교예의 분말의 이온 전도도에 비해 높은 이온 전도도가 얻어지는 것이 확인되었다. 실시예 8 의 분말은, 이미 서술한 바와 같이 실시예 1 과 동일하게 아지로다이트형 결정 구조에서 기인하는 피크가 확인되고 있어, 황 원자의 사용량으로서 황화리튬 1.0 몰에 대해 1.0 몰 초과의 단체 황을 사용함으로써, 높은 이온 전도도를 갖는 것으로 생각된다.

[0292] 이상의 결과로부터, 단체 황을 과잉으로 사용하고, 리튬의 다황화물을 거쳐 황 라디칼을 생성시키는 것에 의해, 모든 원료끼리의 반응에 의한 가용성의 다황화물 (즉, 전해질 전구체) 이 생성됨으로써, 결과적으로 이온 전도도가 향상된 황화물 고체 전해질이 얻어지는 것이 확인되었다. 한편, 비교예 1 및 2 에서는, 황화리튬에서 기인하는 피크는 소실됐지만, 모든 원료끼리의 반응이 양호하게 진행되지 않은 것에 의해, 황화물 고체 전해질로서의 구성이 충분히 형성되지 않아, 높은 이온 전도도가 얻어지지 않는 것이 확인되었다.

[0293] 도 10, 11 및 12 에 나타내는 바와 같이, 실시예 2 및 7 의 130 ℃, 250 ℃ 및 430 ℃ 에서 가열하여 얻어진 분말에 큰 차이는 보이지 않는 점에서, 에탄올량을 유지한 경우, 용매의 사용량을 바꿔도 얻어지는 분말에 큰 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었다. 이온 전도도에 있어서도, 실시예 2 및 실시예 7 의 분말의 이온 전도도는 각각 5.3 mS/cm 및 4.5 mS/cm 로, 동등한 값이 얻어졌다. 이상의 결과로부터, 산소 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 갖는 용매인 알코올 용매, 에테르 용매, 니트릴 용매 중에서도, 알코올 용매의 양을 유지하는 것이 특히 유효한 것을 알 수 있었다.

[0294] 실시예 9 및 11 에 의하면, 원료 함유물을 혼합하는 것에 있어서의 용매로서, 실시예 1 ~ 8 과 같이 알코올 용매, 에테르 용매 및 니트릴 용매를 병용하지 않아도, 아지로다이트형 결정 구조를 갖는 결정성 황화물 고체 전해질을 얻는 것이 가능한 것이 확인되었다.

[0295] 또, 실시예 9 ~ 11 에 의하면, 용매로서 알코올 용매를 사용하는 경우, 알코올 용매의 사용량은 넓게 채용할 수 있고, 또 에테르 용매 및 니트릴 용매를 사용하는 경우, 이들 용매의 사용 비율도 하나의 비율에 한정되지 않고, 넓게 채용할 수 있는 것도 알 수 있었다.

[0296] (실시예 12)

[0297] 질소 분위기하의 글로브 박스 내에서, 황화리튬 0.2590 g, 오황화이인 0.4177 g 및 단체 황 0.3616 g 을, 유발을 사용하여 혼합하고, 교반자와 함께 100 밀리리터의 반응조에 도입하였다 (반응조 1). 마찬가지로, 요오드화리튬 0.1776 g 을 칭량하고, 교반자와 함께 상기와는 다른 100 밀리리터의 반응조에 도입하였다 (반응조 2). 질소 분위기하에서 반응조 1 에, 에탄올 (EtOH), 테트라하이드로푸란 (THF) 및 아세토니트릴 (ACN) 의 혼합 용매 32.62 mL (에탄올 (EtOH) 1.0 용량부에 대한 테트라하이드로푸란 (THF) 및 아세토니트릴 (ACN) 의 합계량은 512.7 용량부, 에탄올 : 테트라하이드로푸란 : 아세토니트릴 = 0.0039 : 1 : 1 (체적비)) 를 첨가하고, 마그네틱 스터러로 10 분간의 교반에 의한 혼합을 실시하였다. 이어서, 반응조 2 에 반응조 1 의 용액을 첨가하고, 추가로 마그네틱 스터러로 10 분간의 교반에 의한 혼합을 실시하였다.

[0298] 다음으로, 진공 펌프와 오일 배스를 사용하여, 실온 (20 ℃) 에서 감압하에 있어서의 가열을 1 시간 (제 1 가열-1), 130 ℃ 에서 감압하에 있어서의 가열을 1 시간 실시하였다 (제 1 가열-2). 또한, 제 1 가열로 얻어진

분말을, 170 ℃ 에서 감압하에 있어서의 가열을 2 시간 (제 2 가열-1) 실시하여, 분말을 얻었다.

[0299] 제 1 가열의 130 ℃ 가열, 제 2 가열의 170 ℃ 가열로 얻어진 분말에 대해, 분말 XRD 회절의 측정을 실시하였다. 130 ℃ 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 13 및 21 에, 170 ℃ 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 14 및 22 에 나타낸다.

[0300] (실시예 13)

[0301] 질소 분위기하의 글로브 박스 내에서, 황화리튬 0.6294 g, 오황화이인 1.0149 g, 단체 황 0.6589 g, 브롬화리튬 0.1400 g 및 요오드화리튬 0.2157 g 을, 유발을 사용하여 혼합하고, 교반자와 함께 100 밀리리터의 반응조에 도입하고, 에탄올 (EtOH) 및 테트라하이드로푸란 (THF) 의 혼합 용매 79.29 mL (에탄올 (EtOH) 1.0 용량부에 대한 테트라하이드로푸란 (THF) 및 아세토니트릴 (ACN) 의 사용량은 510.5 용량부 (아세토니트릴 (ACN) 은 미사용이다.), 에탄올 : 테트라하이드로푸란 : 아세토니트릴 = 0.00196 : 1 : 0 (체적비)) 를 첨가하고, 마그네틱 스터러로 10 분간의 교반에 의한 혼합을 실시하였다.

[0302] 다음으로, 진공 펌프와 오일 배스를 사용하여, 실온 (20 ℃) 에서 감압하에 있어서의 가열을 1 시간 (제 1 가열-1), 130 ℃ 에서 감압하에 있어서의 가열을 1 시간 실시하였다 (제 1 가열-2). 또한, 제 1 가열로 얻어진 분말을, 200 ℃ 에서 감압하에 있어서의 가열을 2 시간 (제 2 가열-1) 실시하여, 분말을 얻었다.

[0303] 제 1 가열의 130 ℃ 가열, 제 2 가열의 200 ℃ 가열로 얻어진 분말에 대해, 분말 XRD 회절의 측정을 실시하였다. 130 ℃ 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 21 에, 200 ℃ 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 22 에 나타낸다 (이들 도면의 X 선 회절 스펙트럼에서는, 상기 실시예 12 및 비교예 3 도 병기한다.). 또, 실시예 13 의 200 ℃ 의 가열로 얻어진 분말에 대해, 이온 전도도를 측정하였다. 그 결과를 제 2 표에 나타낸다.

[0304] (실시예 14)

[0305] 실시예 13 에 있어서, 용매의 사용량을 제 2 표에 나타내는 양으로 한 것 이외에는, 실시예 13 과 동일하게 하여 분말을 얻었다.

[0306] 제 1 가열의 130 ℃ 가열, 제 2 가열의 200 ℃ 가열로 얻어진 분말에 대해, 분말 XRD 회절의 측정을 실시하였다. 130 ℃ 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 21 에, 200 ℃ 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 22 에 나타낸다 (이들 도면의 X 선 회절 스펙트럼에서는, 상기 실시예 12 및 비교예 3 도 병기한다.). 또, 실시예 14 의 200 ℃ 의 가열로 얻어진 분말에 대해, 이온 전도도를 측정하였다. 그 결과를 제 2 표에 나타낸다.

[0307] (비교예 3)

[0308] 실시예 12 에 있어서, 황 단체의 사용량을 0.3616 g 으로부터, 0.1808 g 으로 한 것 이외에는, 실시예 12 와 동일하게 하여, 비교예 3 의 분말을 얻었다. 비교예 3 의 130 ℃ 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 13 및 21 에, 170 ℃ 가열로 얻어진 분말의 X 선 회절 스펙트럼을 도 14 및 22 에 나타낸다.

[0309] 또, 실시예 12 및 비교예 3 에 대해, 사용한 원료 및 용매, 또 단체 황의 사용량에 대해, 이하 제 2 표에 정리하여 나타낸다.

표 3

제 2 표

		실시예			비교예
		12	13	14	3
황화리튬 (Li_2S)	g	0.2590	0.6294	0.6294	0.2590
오황화이인 (P_2S_5)	g	0.4177	1.0149	1.0149	0.4177
요오드화리튬(LiI)	g	0.1776	0.2157	0.2157	0.1776
브롬화리튬 (LiBr)	g	0.0000	0.1400	0.1400	0.0000
단체 황 (S)	g	0.3616	0.6589	0.6589	0.1808
합계량	g	1.2159	2.6589	2.6589	1.0351
EtOH	mL	0.064	0.155	0.077	0.064
THF	mL	16.278	79.130	79.200	16.278
ACN	mL	16.278	0.000	0.000	16.278
합계량	mL	32.62	79.29	79.28	32.620
단체 황 사용량(S/Li_2S)	mol/mol	2.00	1.50	1.50	1.00
S	mol	0.011	0.021	0.021	0.006
Li2S	mol	0.0056	0.0137	0.0137	0.0056
에탄올/Li2S	mol/mol	0.193	0.194	0.096	0.193
에탄올	mol	0.0011	0.0027	0.0013	0.001
(THF+ACN)/EtOH	mL/mL	512.7	510.5	1028.6	512.7
원료/용매	g/mL	0.037	0.034	0.034	0.032
원료 공급 방법 *1	-	D	E	E	D
제 1 가열 가열 온도	℃	20/130	20/130	20/130	20/130
제 2 가열 가열 온도	℃	170	200	200	170
이온 전도도	mS/cm	0.5	1.2	1.3	-

[0310]

[0311] *1, 원료 공급 방법의 D 및 E 는 이하와 같다.

[0312] D : 황화리튬, 오황화이인 및 단체 황을 혼합한 후, 요오드화리튬을 혼합하였다.

[0313] E : 황화리튬, 오황화이인, 단체 황, 요오드화리튬 및 브롬화리튬을 동시에 혼합하였다.

[0314] 도 13 및 14 (또 도 21 및 22) 에 나타내는 바와 같이, 실시예 12 에서 얻어진 분말은, 2Θ = 20.3° , 23.9° 에 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조에서 유래하는 피크를 갖고 있는 점에서, 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조를 갖는 황화물 고체 전해질인 것이 확인되었다. 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조를 갖는 황화물 고체 전해질은, 상기 아지로다이트형 결정 구조를 갖는 황화물 고체 전해질과 동일하게 높은 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질인 것이 알려져 있어, 실시예 12 에서 얻어진 분말은, 이온 전도도가 높은 황화물 고체 전해질인 것으로 생각된다.

[0315] 도 13 및 14 (또 도 21 및 22) 에 나타내는 바와 같이, 비교예 3 에서 얻어진 분말은, 2Θ = 20.3° , 23.9° 에 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조에서 유래하는 피크는 보이지 않고, 2Θ = 20.8° , 27.9° 에 $Li_7P_2S_8I$ 또는 Li_4PS_4I 에서 유래하는 것으로 생각되는 피크가 관측되었다. 또 2Θ = 27.0° 에 황화리튬에서 기인하는 피크도 확인되고 있어, 효율적으로 반응이 진행되어 있지 않은 것을 알 수 있었다.

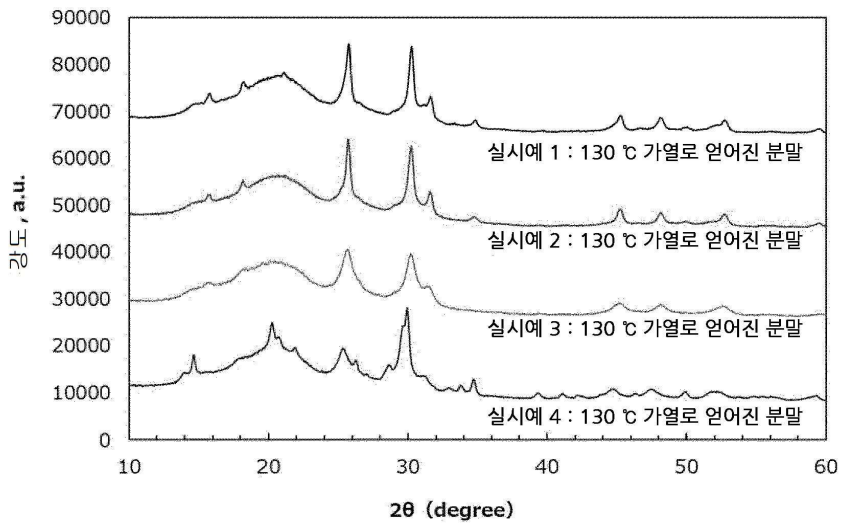
[0316] 실시예 13 및 14 는 용매로서 알코올 용매 및 에테르 용매를 사용하는 예이다. 이들 실시예에서 얻어진 분말은, 도 21 및 22 에 나타내는 바와 같이, 실시예 12 에서 얻어진 분말과 동일하게, 2Θ = 20.3° , 23.9° 에 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조에서 유래하는 피크를 갖고 있어, 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조를 갖는 황화물 고체 전해질인 것, 또 높은 이온 전도도를 갖는 것인 것이 확인되었다.

[0317] 산업상 이용가능성

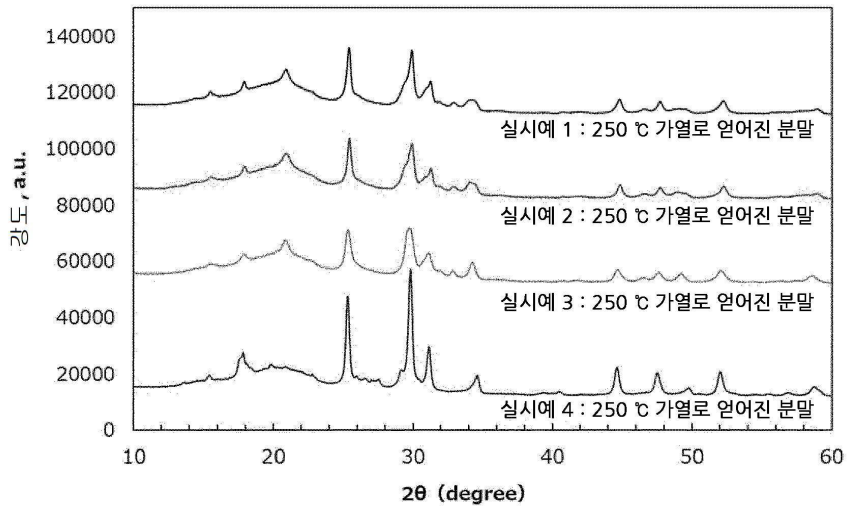
[0318] 본 실시형태의 황화물 고체 전해질의 제조 방법에 의하면, 이온 전도도가 향상된 황화물 고체 전해질을 효율적으로 제공할 수 있다. 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 황화물 고체 전해질은, 전지에, 특히, 퍼스널 컴퓨터, 비디오 카메라, 및 휴대 전화 등의 정보 관련 기기나 통신 기기 등에 사용되는 전지에 바람직하게 사용된다.

도면

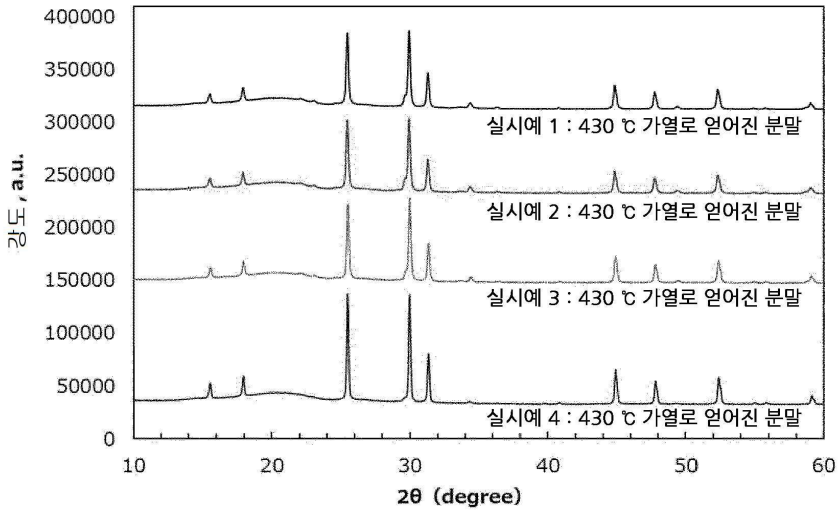
도면1


90000
80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
강도, a.u.
실시예 1 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 2 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 3 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 4 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

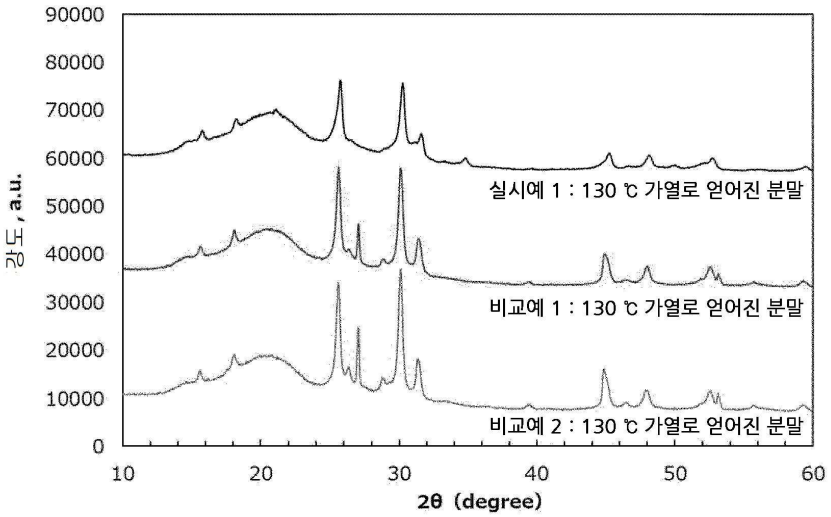
도면2


140000
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
강도, a.u.
실시예 1 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 2 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 3 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 4 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

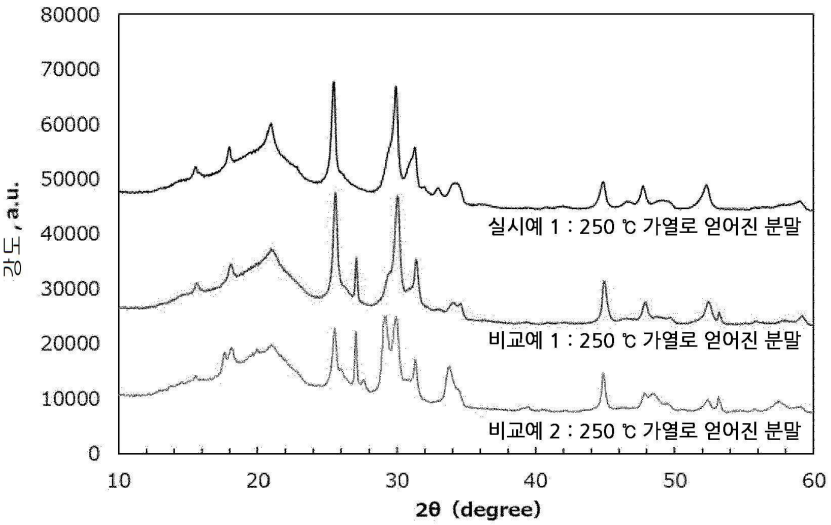
도면3


400000
350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
강도, a.u.
실시예 1 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 2 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 3 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 4 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

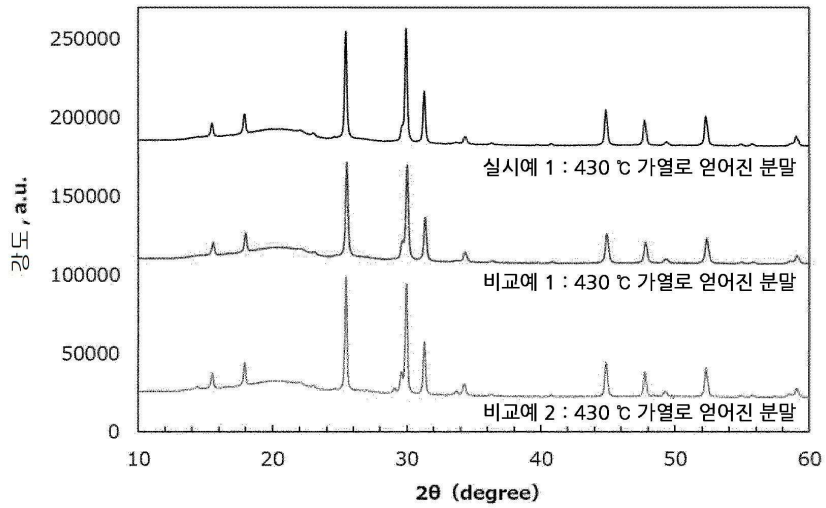
도면4


90000
80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
강도, a.u.
실시예 1 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
비교예 1 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
비교예 2 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

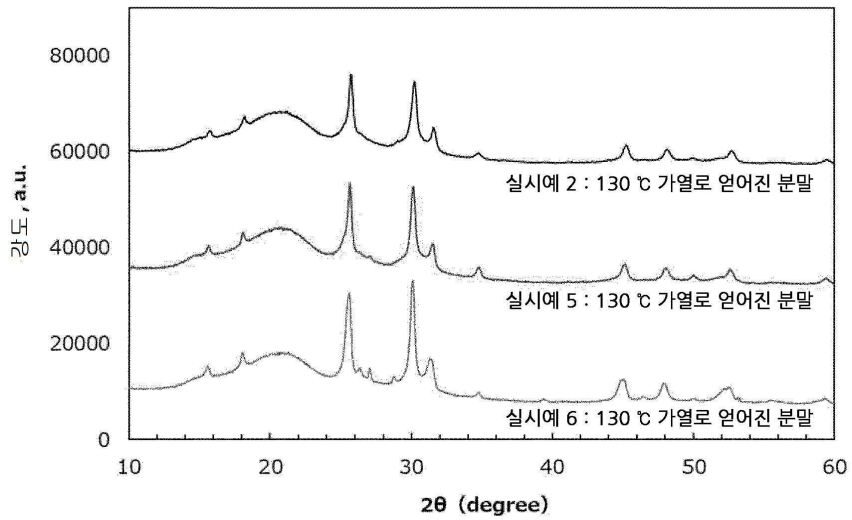
도면5


80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
강도, a.u.
실시예 1 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
비교예 1 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
비교예 2 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

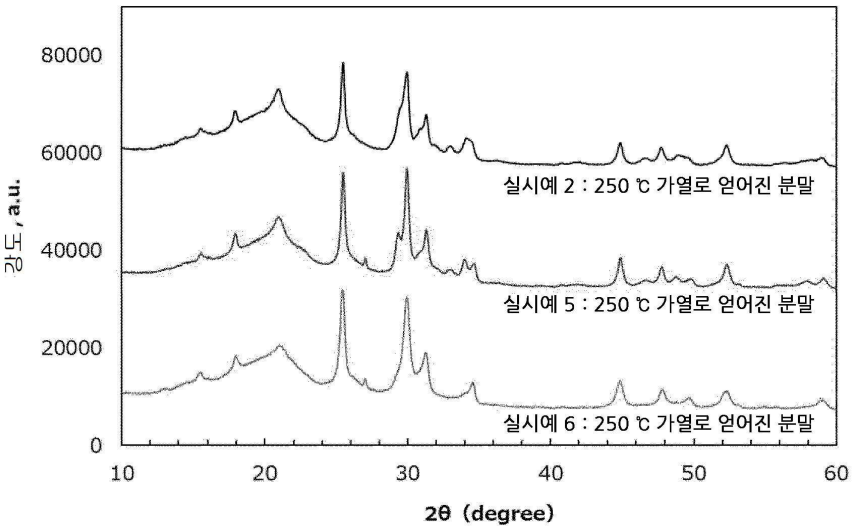
도면6


250000
200000
150000
100000
50000
0
강도, a.u.
실시예 1 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
비교예 1 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
비교예 2 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

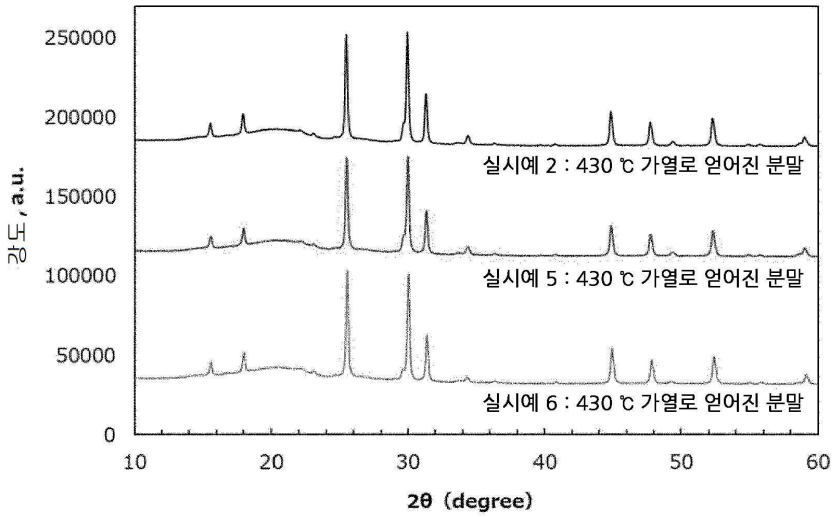
도면7


80000
60000
40000
20000
0
강도, a.u.
실시예 2 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 5 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 6 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

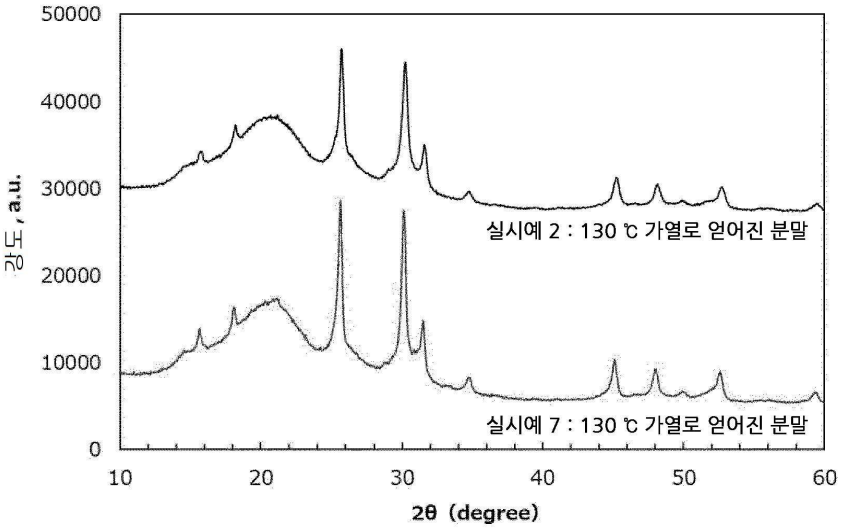
도면8


80000
60000
40000
20000
0
강도, a.u.
실시예 2 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 5 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 6 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

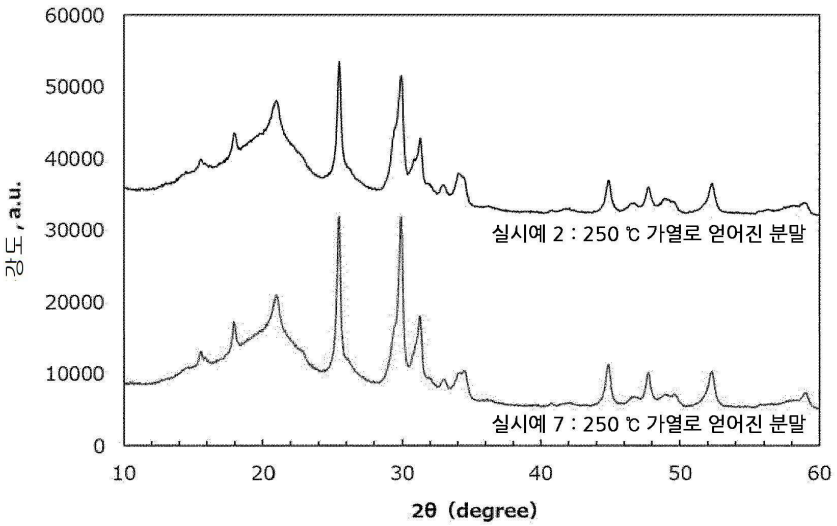
도면9


250000
200000
150000
100000
50000
0
강도, a.u.
실시예 2 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 5 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 6 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

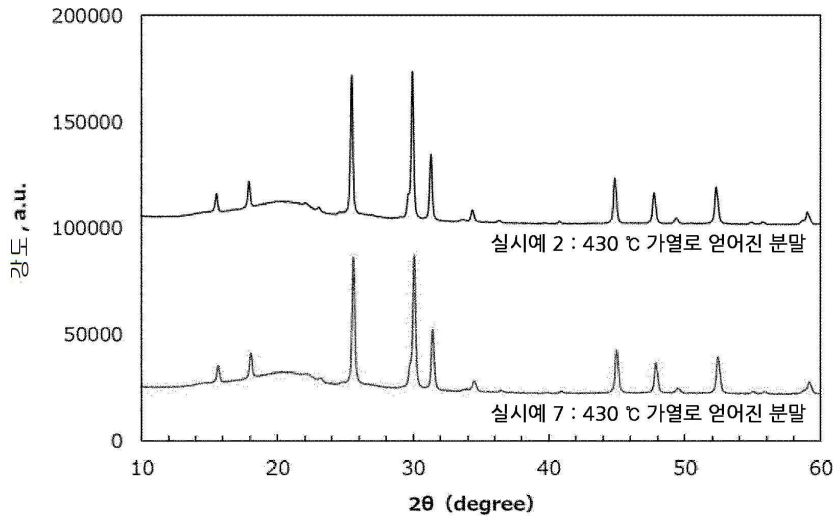
도면10


50000
40000
30000
20000
10000
0
강도, a.u.
실시예 2 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 7 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

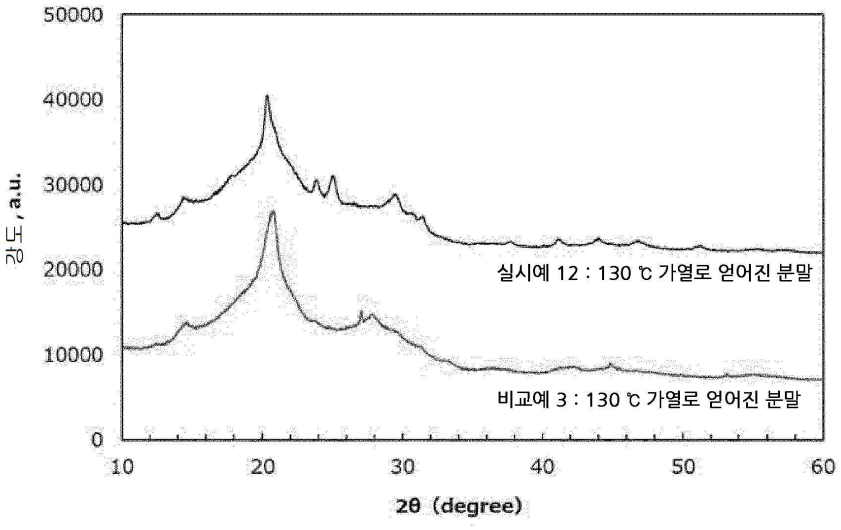
도면11


60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
강도, a.u.
실시예 2 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 7 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

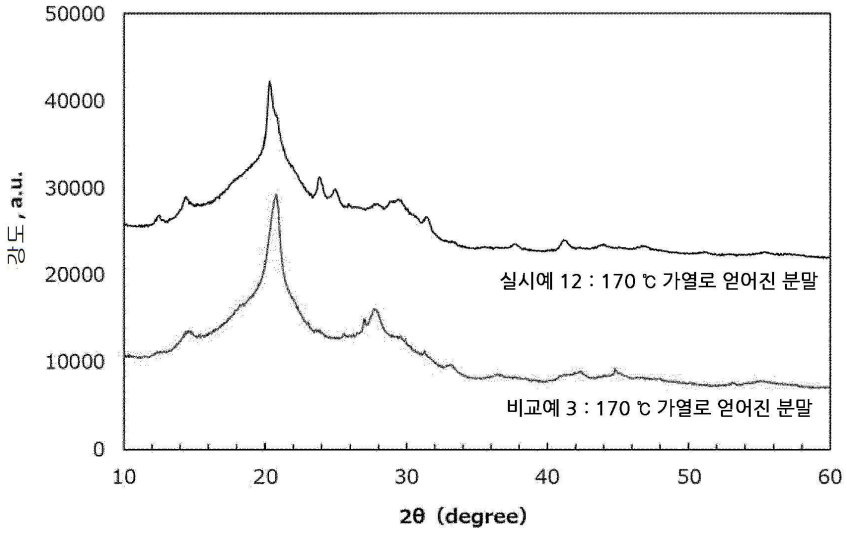
도면12


200000
150000
100000
50000
0
강도, a.u.
실시예 2 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 7 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

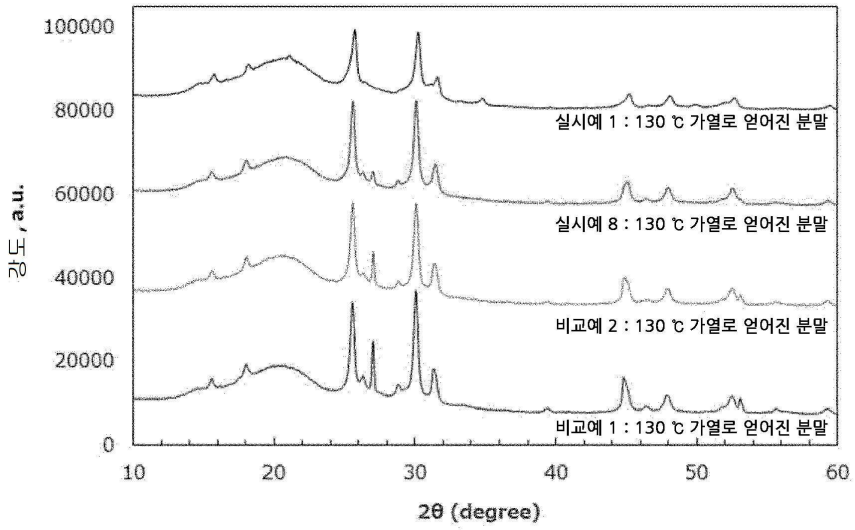
도면13


50000
40000
30000
20000
10000
0
강도, a.u.
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)
실시예 12 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
비교예 3 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말

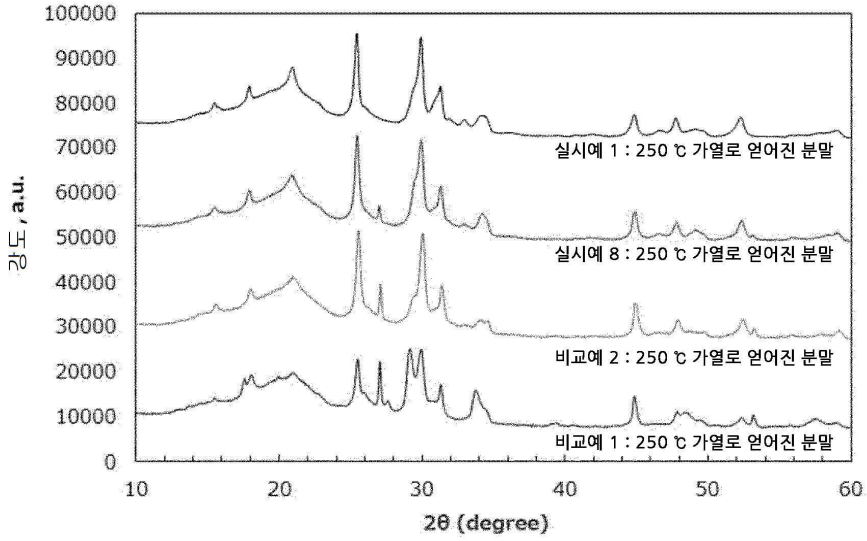
도면14


50000
40000
30000
20000
10000
0
강도, a.u.
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)
실시예 12 : 170 ℃ 가열로 얻어진 분말
비교예 3 : 170 ℃ 가열로 얻어진 분말

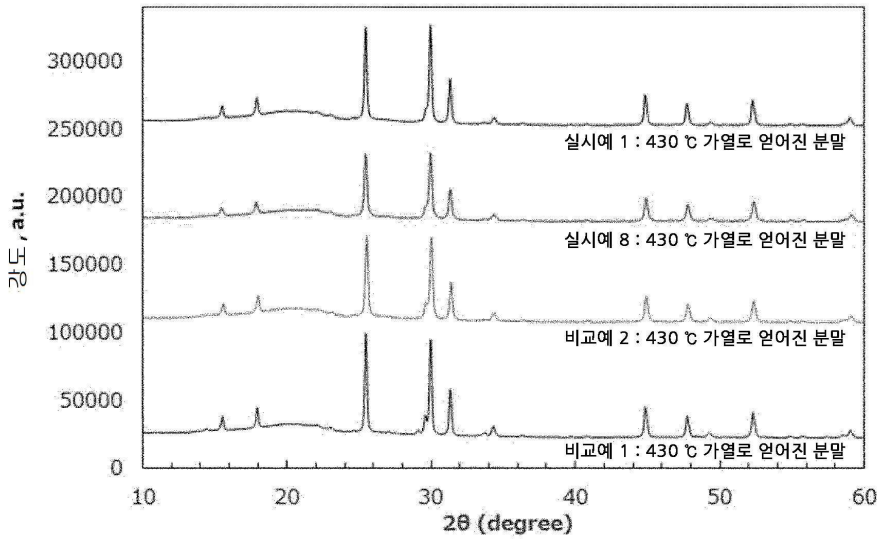
도면15


100000
80000
60000
40000
20000
0
강도, a.u.
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)
실시예 1 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 8 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
비교예 2 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
비교예 1 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말

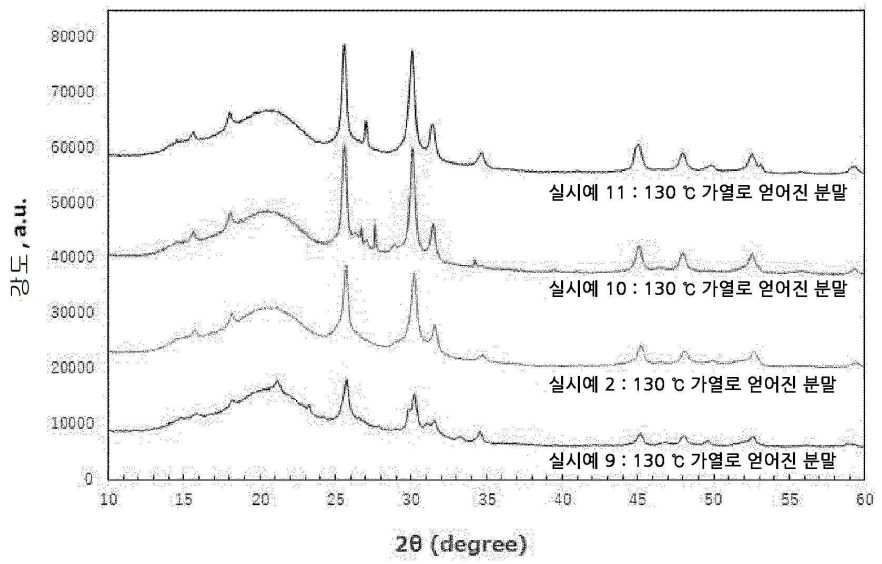
도면16


100000
90000
80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
강도, a.u.
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)
실시예 1 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 8 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
비교예 2 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
비교예 1 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말

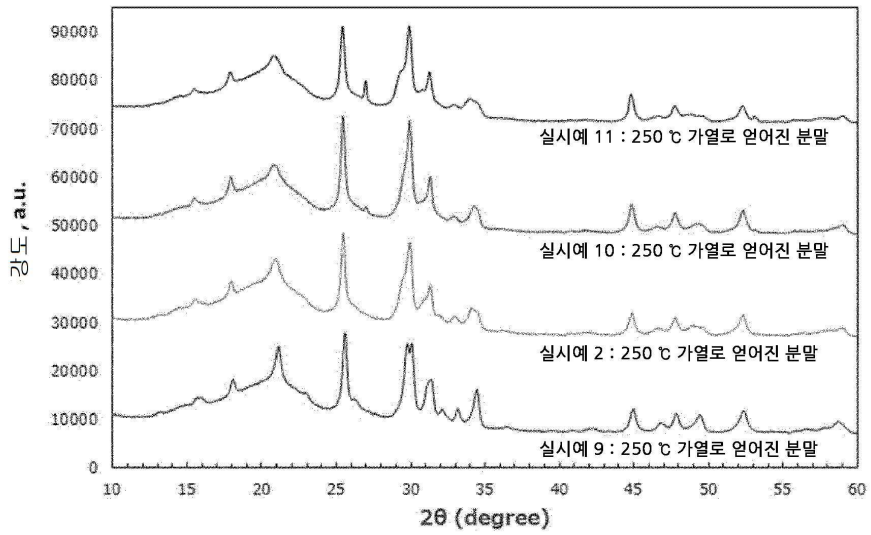
도면17


300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
강도, a.u.
실시예 1 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 8 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
비교예 2 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
비교예 1 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

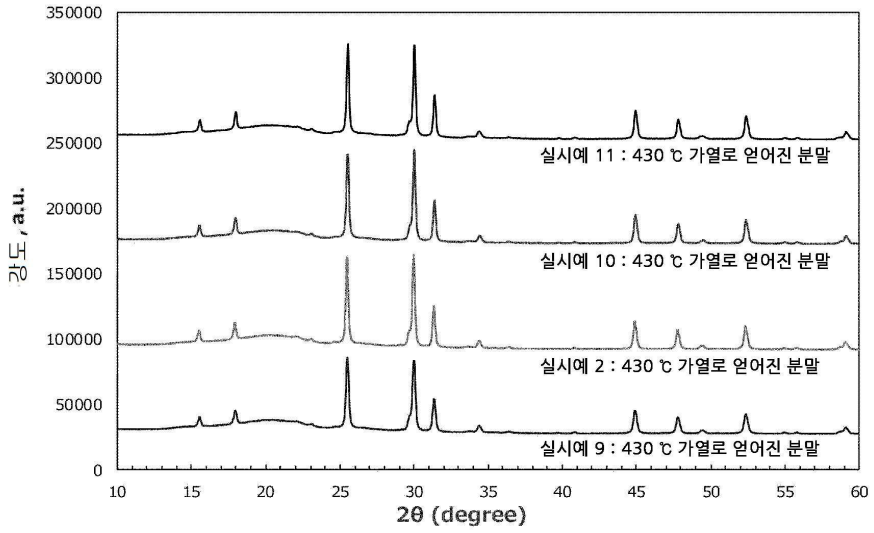
도면18


80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
강도, a.u.
실시예 11 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 10 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 2 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 9 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ (degree)

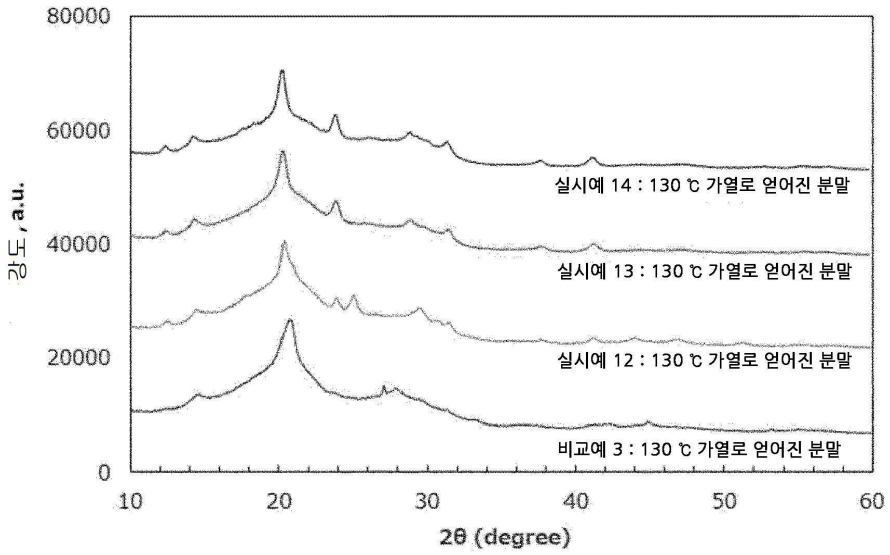
도면19


90000
80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
강도, a.u.
실시예 11 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 10 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 2 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 9 : 250 ℃ 가열로 얻어진 분말
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ (degree)

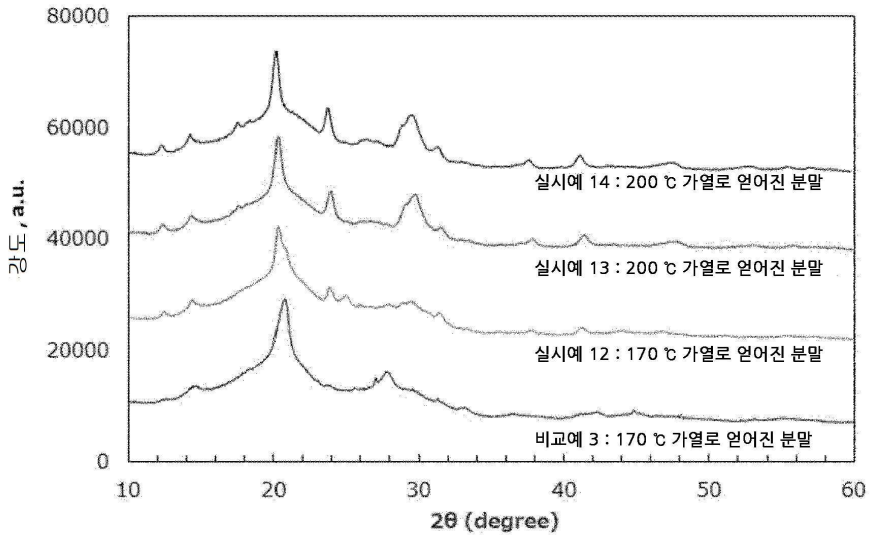
도면20


350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
강도, a.u.
실시예 11 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 10 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 2 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 9 : 430 ℃ 가열로 얻어진 분말
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ (degree)

도면21


80000
60000
40000
20000
0
강도, a.u.
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)
실시예 14 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 13 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 12 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말
비교예 3 : 130 ℃ 가열로 얻어진 분말

도면22


80000
60000
40000
20000
0
강도, a.u.
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)
실시예 14 : 200 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 13 : 200 ℃ 가열로 얻어진 분말
실시예 12 : 170 ℃ 가열로 얻어진 분말
비교예 3 : 170 ℃ 가열로 얻어진 분말