



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119497896 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 21

(21) 申请号 202380052014.5

(22) 申请日 2023.07.10

(30) 优先权数据

2022-112224 2022.07.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/025368 2023.07.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/014418 JA 2024.01.18

(71) 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 笼田康人 笠谷裕一 井关勇介

(74) 专利代理机构 上海立群专利代理事务所

(普通合伙) 31291

专利代理师 毛立群

(51) Int.Cl.

H01B 13/00 (2006.01)

H01G 9/00 (2006.01)

H01G 9/025 (2006.01)

H01G 11/56 (2006.01)

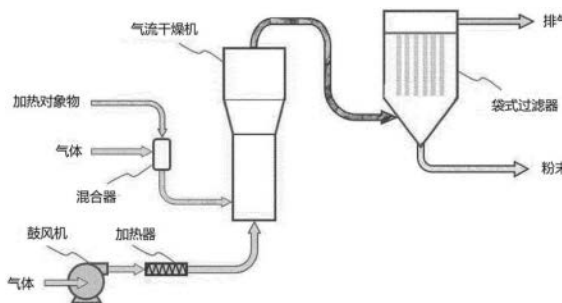
权利要求书1页 说明书28页 附图5页

(54) 发明名称

硫化物固体电解质的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种硫化物固体电解质的制造方法,采用液相法且容易高效地制造或量产具有高离子电导率的硫化物固体电解质,包括:将包含锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子的原料含有物与络合剂混合,得到包含电解质前体的粉末的电解质前体含有物;接着在加热气流中进行加热。



1. 一种硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,包括:
将包含锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子的原料含有物与络合剂混合,得到电解质前体含有物;以及
接着在加热气流中进行加热。
2. 如权利要求1所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,包括将所述电解质前体含有物干燥。
3. 如权利要求1或2所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述加热气流的温度为100℃以上180℃以下。
4. 如权利要求1~3的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述加热气流的供给量为0.1m³/分钟以上500m³/分钟以下。
5. 如权利要求1~4的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述加热气流的流速为5m/s以上35m/s以下。
6. 如权利要求1~5的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,以0.1秒以上1分钟以下进行所述加热气流中的加热。
7. 如权利要求2~6的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,在常压下或减压下、以5℃以上110℃以下进行所述干燥。
8. 如权利要求1~7的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,包括:在所述加热气流中进行加热之后,进一步进行加热。
9. 如权利要求1~8的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述络合剂为具有氨基的化合物。
10. 如权利要求1~9的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述络合剂为在分子中具有至少两个叔氨基的化合物。
11. 如权利要求1~10的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,在所述加热气流中进行加热时,不使用介质粒子。
12. 如权利要求1~11的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述硫化物固体电解质具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构。

硫化物固体电解质的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及硫化物固体电解质的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着个人计算机、摄像机及移动电话等信息相关设备或通讯设备等的迅速普及,作为其电源而利用的电池的开发也被重视起来。以往,在用于这样的用途的电池中,使用包含可燃性的有机溶剂的电解液,但通过使电池全固体化,由于在电池内不使用可燃性的有机溶剂而实现安全装置的简化,且制造成本、生产性优异,因此进行了将电解液替换为固体电解质层的电池的开发。

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

[0004] 进而,还已知有包括将具有氨基的特定的化合物用作络合剂,并将络合剂与固体电解质原料混合来制备电解质前体的固体电解质的制造方法(例如参照专利文献4)、以及包括通过使用了介质粒子的流动干燥对包含络合剂及电解质前体的浆料进行干燥的固体电解质的制造方法(例如参照专利文献5)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2014-191899号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第2014/192309号册子

[0009] 专利文献3:国际公开第2018/054709号册子

[0010] 专利文献4:国际公开第2020/105737号册子

[0011] 专利文献5:国际公开第2021/230189号册子

[0012] 非专利文献

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

发明内容

[0014] 发明要解决的技术问题

[0015] 本发明是鉴于这样的状况而完成的,其目的在于提供一种采用液相法且容易高效地制造或量产具有高离子电导率的硫化物固体电解质的制造方法。

[0016] 用于解决上述技术问题的方案

[0017] 本发明的硫化物固体电解质的制造方法包括:

[0018] 将包含锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子的原料含有物与络合剂混合,得到电解质前体含有物;以及

[0019] 接着在加热气流中进行加热。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明,能够提供一种采用液相法且容易高效地制造或量产具有高离子电导率的硫化物固体电解质的制造方法。

附图说明

[0022] 图1是在实施例1中使用的具备气流干燥机及袋式过滤器的装置的流程图。

[0023] 图2是在实施例3中得到的结晶性硫化物固体电解质的X射线衍射光谱。

[0024] 图3是在实施例3~8中得到的结晶性硫化物固体电解质的X射线衍射光谱。

[0025] 图4是在比较例1及2中得到的结晶性硫化物固体电解质的X射线衍射光谱。

[0026] 图5是在比较例3中使用的具备流动层干燥机及袋式过滤器的装置的流程图。

[0027] 图6是在比较例3、实施例3及6中得到的结晶性硫化物固体电解质的X射线衍射光谱。

[0028] 图7是在实施例9~15中得到的结晶性硫化物固体电解质的X射线衍射光谱。

具体实施方式

[0029] 以下,对本发明的实施方式(以下有时称为“本实施方式”)进行说明。另外,在本说明书中,“以上”、“以下”、“~”的数值范围所涉及的上限及下限的数值是能够任意组合的数值,此外也能够使用实施例的数值作为上限及下限的数值。此外,能够任意采用优选的规定。即,能够将优选的一个规定与优选的另一个或多个规定组合而采用。可以说,优选的规定彼此的组合更为优选。

[0030] (本发明人等为了完成本发明而得到的发现)

[0031] 本发明人等为了解决上述技术问题而进行了深入研究,结果发现下述事项,从而完成了本发明。

[0032] 近年来以全固体电池的实用化为目标,作为除了通用性及应用性以外,还能够简便且大量地进行合成的方法,液相法受到关注。

[0033] 液相法具有上述那样的优点,而另一方面,从由于使固体电解质溶解,而在析出时产生固体电解质成分的一部分的分解、缺损等理由出发,与固相法相比,存在难以实现高离子电导率的问题。例如,在均匀法中,由于使原料及固体电解质暂时完全溶解,因此能够使成分均匀地分散在液体中。但是,在之后的析出工序中,按照各成分所固有的溶解度进行析出,因此在保持成分的分散状态的状态下使其析出是极其困难的。其结果是,各成分分离而析出。此外,在均匀法中,溶剂与锂的亲合性变得过强,因此即使在析出后进行干燥,也不易使溶剂脱离。由此,在均匀法中,存在固体电解质的离子电导率大幅降低的问题。此外,在固液共存的不均匀法中,由于固体电解质的一部分溶解,因此也存在因特定成分的洗脱而产生分离,难以得到所期望的固体电解质的问题。

[0034] 此外,关于液相法(不均匀法),例如在专利文献4所记载的使用络合剂经由电解质前体制造硫化物固体电解质的方法中,需要去除络合剂的工序。本发明人等着眼于使用络

合剂经由电解质前体制造硫化物固体电解质的方法中的、去除络合剂的方法。

[0035] 在专利文献4所记载的制造方法中,络合剂的去除通过如下方式进行:将浆料状的电解质前体含有物在真空下及室温下干燥而制成粉末的电解质前体后,将电解质前体在真空下进行120℃的加热(实施例1等),具体而言,在真空下使用夹套型的加热器(振动干燥机等)来进行络合剂的去除。如此,在使用络合剂的情况下,仅通过干燥无法从电解质前体中去除络合剂,而是使用夹套型的加热器(振动干燥机等)进行加热。但是,在这样的加热器中,即使能够去除络合剂,但由于加热器内侧的壁面局部地成为高温,有时也会产生固体电解质中包含的卤素化合物的凝聚,产生固体电解质的劣化。因此,去除络合剂时的温度条件受到限制,在高效地制造固体电解质的方面存在改善的空间。

[0036] 进而,随着硫化物固体电解质的需求的提高,存在对于量产化的需求。但是,在以往的方法中,由于在真空下进行加热,因此在仅通过粉末与夹套型的加热器的内侧的壁面(传热面)接触来传递热的环境下,进行络合剂的去除,因此对装置的大型化的影响大,有可能无法充分应对。

[0037] 关于络合剂的去除,在专利文献1~3中未使用络合剂。此外,虽然设想了在固体电解质原料的反应时使用溶剂,但对于去除溶剂的方法没有任何研究。

[0038] 在专利文献5所记载的制造方法中,通过使用了介质粒子的流动干燥来进行包含络合剂及电解质前体的浆料的干燥。但是,在专利文献5所记载的制造方法中,在浆料的干燥中也没有进行从电解质前体中去除络合剂的操作,因此从进行该干燥得到的电解质前体中去除络合剂与上述专利文献4所记载的制造方法同样地通过在真空下进行110℃的加热来进行(实施例1等),具体而言,在真空下使用夹套型的加热器(振动干燥机等)来进行。因此,产生与上述专利文献4所记载的制造方法同样的问题。

[0039] 于是,本发明人等特别是对从由络合剂和固体电解质原料形成的电解质前体中去除络合剂的方法进行了研究,结果发现,通过在加热气流中供给电解质前体含有物,能够从所述电解质前体含有物中包含的电解质前体中去除络合剂。若在加热气流中进行加热而从电解质前体中去除络合剂,则能够抑制因固体电解质的粉末与夹套型的加热器(振动干燥机等)的局部成为高温的壁面接触而导致的固体电解质的劣化。

[0040] 此外,由于使用加热气流进行加热,因此能够期待只要将加热气流的供给量、特别是流速维持在一定范围,则无论规模如何均能够从电解质前体含有物中去除络合剂。因此,还具有容易应对装置的大型化的优点。

[0041] 基于以上的见解,发现在基于使络合剂与固体电解质原料反应的液相法(不均匀法)的硫化物固体电解质的制造方法中,通过在加热气流中进行加热从而进行从电解质前体的粉末中去除络合剂,能够在采用液相法的同时高效地得到离子电导率高的硫化物固体电解质,且量产化变得容易。

[0042] (关于本实施方式的各种方案)

[0043] 本实施方式的第一方案的硫化物固体电解质的制造方法为,

[0044] 一种硫化物固体电解质的制造方法,包括:

[0045] 将包含锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子的原料含有物与络合剂混合,得到电解质前体含有物;以及

[0046] 接着在加热气流中进行加热。

[0047] 在本实施方式的硫化物固体电解质的制造方法中,在将固体电解质原料与络合剂混合而得到的电解质前体含有物中,可以与电解质前体一起包含无助于电解质前体的形成的络合剂及固体电解质原料、以及溶剂。在本实施方式的硫化物固体电解质的制造方法中,能够通过加热气流中进行加热而从电解质前体去除络合剂。此外,在包含对电解质前体的形成没有帮助而残留的络合剂、溶剂的情况下,也能够将它们去除。

[0048] 电解质前体是通过本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质的前体,是能够通过去除络合剂而成为硫化物固体电解质的物质。此处,络合剂是指进行络合的试剂、即能够形成络合物的试剂,是指容易与原料含有物中包含的固体电解质原料形成络合物的化合物。因此,电解质前体是通过将原料含有物与络合剂混合而得到的,所以更具体而言,可以说是固体电解质原料经由络合剂而形成的络合物。

[0049] 本实施方式的制造方法包括:得到电解质前体含有物之后,在加热气流中进行加热。加热只要在得到电解质前体含有物之后进行即可,加热时的加热对象为电解质前体含有物,且在进行后述的干燥的情况下,为电解质前体(以下,有时将电解质前体含有物及电解质前体统称为“加热对象物”)。

[0050] 在加热电解质前体含有物、从电解质前体中去除络合剂时,要点在于在加热气流中加热电解质前体含有物、特别是电解质前体含有物中包含的电解质前体。认为加热气流具有利用温度(热)及气流进行干燥、以及利用气流分散加热对象物及去除络合剂这样的功能,通过这些功能,能够高效地从电解质前体去除络合剂。电解质前体含有物等加热对象物通过与加热气流直接接触而在加热气流中分散,因此电解质前体与加热气流的接触面积变大。因此,能够高效地加热电解质前体中包含的络合剂。进而,通过加热气流的气流,能够将络合剂迅速地分离、去除。而且,从电解质前体中去除了络合剂而得的物质与络合剂之间的络合物的再生成(以下,也简称为“络合物的再生成”)、以及由电解质前体和络合剂引起的杂质的生成(以下,也简称为“杂质的生成”)得以抑制,因此可得到杂质少、品质高、离子电导率高的硫化物固体电解质。

[0051] 本实施方式的第二方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一方案中,

[0052] 包括将所述电解质前体含有物干燥。

[0053] 在本实施方式的制造方法中,若考虑去除电解质前体中包含的络合剂,则如何能够在加热气流中直接加热电解质前体至关重要。作为加热气流中的加热的前阶段,通过将电解质前体含有物干燥,能够去除对电解质前体的形成没有帮助而残留的络合剂、根据需要使用的溶剂,从而将电解质前体作为粉末分离出,并将其在加热气流中加热。通过干燥,能够更直接地加热电解质前体中包含的络合剂,因此能够更高效地分离、去除络合剂。

[0054] 其结果为,络合物的再生成、杂质的生成得以抑制,容易更高效地得到杂质少、品质高、离子电导率高的硫化物固体电解质。

[0055] 另一方面,显而易见地,在以往方法中的利用夹套型加热器进行的真空下的加热中,仅通过电解质前体与加热器内侧的壁面接触来传递热,因此接触效率差,热传导效率低。因此,可以说根据本实施方式的制造方法,与以往方法相比,容易更高效地得到硫化物固体电解质。

[0056] 如此,在本实施方式的制造方法中进行干燥的主要目的在于,从电解质前体含有物中去除对电解质前体的形成没有帮助而残留的络合剂、根据需要使用的溶剂。因此,从电

解质前体去除络合剂并不是通过干燥来进行的,而是通过加热气流中的加热来进行的。另一方面,残留的络合剂、根据需要使用的溶剂可通过加热气流中的加热而去除。此外,从电解质前体中去除络合剂当然也可以在加热气流中加热电解质前体含有物来进行。

[0057] 本实施方式的第三方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一或第二方案中,

[0058] 所述加热气流的温度为100℃以上180℃以下。

[0059] 如上所述,通过加热气流所具有的温度(热)及气流的作用,电解质前体中包含的络合剂从电解质前体中分离而变得容易被去除。在此,通过将加热气流的温度设为上述温度范围,特别是由于促进了利用加热气流的温度(热)的作用进行的加热,容易从电解质前体分离并去除络合剂。进而,容易将分离出的气体状的络合剂与加热气流一起排出至系统外,分离出的络合剂引起的络合物的再生成、杂质的生成得以抑制,从而容易得到杂质少、品质高、离子电导率高的硫化物固体电解质。

[0060] 本实施方式的第四方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一~第三方案中,

[0061] 所述加热气流的供给量为0.1m³/分钟以上500m³/分钟以下。

[0062] 通过上述范围内的供给量使用加热气流,能够利用加热气流所具有的气流的作用,实现更高效的加热对象物的分散、以及络合剂的分离及去除。因此,络合物的再生成、杂质的生成得以抑制,容易更高效地得到杂质少、品质高、离子电导率高的硫化物固体电解质。

[0063] 此外,通过将加热气流的供给量抑制在一定量的范围内,也能够更容易地应对量产化。

[0064] 本实施方式的第五方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一~第四方案中,

[0065] 所述加热气流的流速为5m/s以上35m/s以下。

[0066] 如上所述,通过加热气流所具有的温度(热)及气流的作用,电解质前体中包含的络合剂从电解质前体中分离而变得容易被去除。在此,通过将加热气流的流速设为上述范围,特别是能够更高效地促进利用加热气流的作用进行的络合剂的分离及去除。并且,容易将分离出的气体状的络合剂与加热气流一起排出至系统外,分离出的络合剂引起的络合物的再生成、杂质的生成得以抑制,从而容易得到杂质少、品质高、离子电导率高的硫化物固体电解质。

[0067] 本实施方式的第六方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一~第五方案中,

[0068] 以0.1秒以上1分钟以下进行所述加热气流中的加热。

[0069] 在本实施方式的制造方法中,通过使用加热气流进行加热,能够高效地去除电解质前体中包含的络合剂。因此,能够以0.1秒以上1分钟以下这样的短时间进行利用加热气流的加热。

[0070] 本实施方式的第七方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第二~第六方案中,

[0071] 在常压下或减压下、以5℃以上110℃以下进行所述干燥。

[0072] 作为干燥电解质前体含有物时的条件,通过将压力条件设为从常压到减压、将温度条件设为5℃以上110℃以下,可更高效地干燥电解质前体含有物,得到电解质前体。

[0073] 本实施方式的第八方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第二~第七方案中,包括:

[0074] 在所述加热气流中进行加热之后,进一步进行加热。

[0075] 通过在所述加热气流中进行加热,从电解质前体中去除络合剂,得到非晶性的硫化物固体电解质。在所述加热气流中进行加热之外,对其进一步进行加热,可得到结晶性的硫化物固体电解质。

[0076] 在本实施方式的制造方法中,能够根据需要制造非晶性的硫化物固体电解质、结晶性的硫化物固体电解质。

[0077] 本实施方式的第九方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一~第八方案中,

[0078] 所述络合剂为具有氨基的化合物,

[0079] 且本实施方式的第十方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一~第九方案中,

[0080] 所述络合剂为在分子中具有至少两个叔氨基的化合物。

[0081] 在本实施方式的制造方法中,如上所述,络合剂是具有与原料含有物中包含的固体电解质原料形成络合物的性质的溶剂。关于络合剂,如后所述,具有杂原子的化合物容易具有与固体电解质原料形成络合物的性质,是作为络合剂优选的化合物。其中,若为具有氮原子作为杂原子、进而以氨基的形式具有氮原子的化合物,则不仅更容易形成络合物,而且在络合物的形成中容易导入难以导入的卤素原子,容易均匀地保持固体电解质原料的分散状态。因此,容易得到更高的离子电导率。

[0082] 此外,若使用具有氨基的化合物作为络合剂,则除了上述性质以外,还具有容易从电解质前体分离、容易去除的性质。由此,络合物的再生成、杂质的生成得以抑制,容易极其高效地得到杂质少、品质高、离子电导率高的硫化物固体电解质。

[0083] 本实施方式的第十一方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一~第十方案中,

[0084] 在所述加热气流中进行加热时,不使用介质粒子。

[0085] 本实施方式的制造方法如上所述,在加热气流中加热电解质前体至关重要,优选不使用介质粒子。能够抑制由电解质前体向介质粒子的附着引起的与加热气流的过度接触,能够抑制由电解质前体的劣化引起的非晶性硫化物固体电解质的劣化,因此容易得到高离子电导率。

[0086] 本实施方式的制造方法中的在加热气流中进行加热仅仅指利用加热气流进行加热,由此能够从电解质前体中高效地去除络合剂,且能够高效地制造具有高离子电导率的硫化物固体电解质。

[0087] 本实施方式的第十二方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一~第十一方案中,

[0088] 所述硫化物固体电解质具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构。

[0089] 在本实施方式的制造方法中,通过改变原料含有物中包含的固体电解质原料的种

类及掺混比,能够制造期望的硫化物固体电解质。已知具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的硫化物固体电解质为离子电导率极高的硫化物固体电解质,优选作为通过本实施方式的制造方法意向得到的硫化物固体电解质。

[0090] (固体电解质)

[0091] 在本说明书中,“固体电解质”是指在氮气气氛下在25℃下维持固体的电解质。本实施方式中的固体电解质是包含锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子,且具有由锂原子引起的离子电导率的固体电解质。

[0092] “固体电解质”中包含非晶性固体电解质与结晶性固体电解质双方。

[0093] 在本说明书中,结晶性固体电解质是指在X射线衍射测量中的X射线衍射图案中,观测到源自固体电解质的峰的固体电解质,且为与其中有无源自固体电解质的原料的峰无关的固体电解质。即,结晶性固体电解质包含源自固体电解质的晶体结构,可以是其一部分为源自该固体电解质的晶体结构,也可以是其全部为源自该固体电解质的晶体结构。并且,结晶性固体电解质只要具有上述这样的X射线衍射图案,则也可以在其一部分中包含非晶性固体电解质。因此,结晶性固体电解质中包含将非晶质固体电解质加热至晶化温度以上而得到的所谓的玻璃陶瓷。

[0094] 此外,在本说明书中,非晶性固体电解质是指,在X射线衍射测量中X射线衍射图案为实质上未观测到源自材料的峰以外的峰的晕圈图案,与有无源自固体电解质的原料的峰无关。

[0095] [硫化物固体电解质的制造方法]

[0096] 本实施方式的硫化物固体电解质的制造方法包括:

[0097] 将包含锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子的原料含有物与络合剂混合,得到电解质前体含有物;以及

[0098] 接着在加热气流中进行加热。

[0099] (得到电解质前体含有物)

[0100] 本实施方式的制造方法包括:将包含锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子的原料含有物与络合剂混合,得到电解质前体含有物。

[0101] 首先从原料含有物起对本实施方式的制造方法进行说明。

[0102] (原料含有物)

[0103] 本实施方式中使用的原料含有物包含锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子,更具体而言,是包含如下化合物(以下也称为“固体电解质原料”)的含有物:包含从由这些原子构成的组中选择的1种以上的化合物。本实施方式中使用的原料含有物优选含有2种以上的固体电解质原料。

[0104] 作为原料含有物中包含的固体电解质原料,例如可代表性地例举:硫化锂;氟化锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂等卤化锂;三硫化二磷(P_2S_3)、五硫化二磷(P_2S_5)等硫化磷;各种氟化磷(PF_3 、 PF_5)、各种氯化磷(PCl_3 、 PCl_5 、 P_2Cl_4)、各种溴化磷(PBr_3 、 PBr_5)、各种碘化磷(PI_3 、 P_2I_4)等卤化磷;硫代磷酰氟(PSF_3)、硫代磷酰氯($PSCl_3$)、硫代磷酰溴($PSBr_3$)、硫代磷酰碘(PSI_3)、硫代磷酰氟二氯($PSCl_2F$)、硫代磷酰氟二溴($PSBr_2F$)等卤化硫代磷酰;等由从上述四种原子中选择的至少两种原子构成的原料、氟(F_2)、氯(Cl_2)、溴(Br_2)、碘(I_2)等卤素单体,优选溴(Br_2)、碘(I_2)。

[0105] 作为可用作上述以外的固体电解质原料的原料,例如为包含从上述四种原子中选择的至少一种原子且包含该四种原子以外的原子的固体电解质原料,更具体而言,可例举:氧化锂、氢氧化锂、碳酸锂等锂化合物;硫化钠、硫化钾、硫化铷、硫化铯等碱金属硫化物;硫化硅、硫化锗、硫化硼、硫化镓、硫化锡(SnS 、 SnS_2)、硫化铝、硫化锌等硫化金属;磷酸钠、磷酸锂等磷酸化合物;碘化钠、氟化钠、氯化钠、溴化钠等卤化钠等锂以外的碱金属的卤化物;卤化铝、卤化硅、卤化锗、卤化砷、卤化硒、卤化锡、卤化锑、卤化碲、卤化铋等卤化金属;三氯化磷(POCl_3)、三溴氧化磷(POBr_3)等卤素氧化磷;等。

[0106] 在上述中优选:硫化锂;三硫化二磷(P_2S_3)、五硫化二磷(P_2S_5)等硫化磷;氟(F_2)、氯(Cl_2)、溴(Br_2)、碘(I_2)等卤素单体;氟化锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂等卤化锂。此外,在将氧原子导入至固体电解质的情况下,优选氧化锂、氢氧化锂、及磷酸锂等磷酸化合物。作为固体电解质原料的组合,例如可优选地例举硫化锂、五硫化二磷及卤化锂的组合、硫化锂、五硫化二磷及卤素单体的组合,优选溴化锂、碘化锂作为卤化锂,优选溴及碘作为卤素单体。

[0107] 在本实施方式中,也能够使用包含 PS_4 结构的 Li_3PS_4 作为原料的一部分。具体而言,先制造 Li_3PS_4 等进行准备,将其作为原料使用。

[0108] Li_3PS_4 相对于原料的合计的含量优选为60~100mol%,更优选为65~90mol%,进一步优选为70~80mol%。

[0109] 此外,在使用 Li_3PS_4 和卤素单体的情况下,卤素单体相对于 Li_3PS_4 的含量优选为1~50mol%,更优选为10~40mol%,进一步优选为20~30mol%,更进一步优选为22~28mol%。

[0110] 在本实施方式中使用的硫化锂优选为粒子。

[0111] 硫化锂粒子的平均粒径(D_{50})优选为0.1 μm 以上1000 μm 以下,更优选为0.5 μm 以上100 μm 以下,进一步优选为1 μm 以上20 μm 以下。在本说明书中,平均粒径(D_{50})是在描绘粒径分布累计曲线时从粒径最小的粒子依次累计而达到整体的50%(体积基准)时的粒径,体积分布例如为能够使用激光衍射/散射式粒径分布测量装置测量的平均粒径。此外,在作为上述原料而例示的原料中,对于固体的原料优选具有与上述硫化锂粒子相同程度的平均粒径,即,优选平均粒径在与上述硫化锂粒子的平均粒径相同的范围内。

[0112] 在使用硫化锂、五硫化二磷及卤化锂作为固体电解质原料的情况下,从得到更高的化学稳定性及更高的离子电导率的观点出发,硫化锂相对于硫化锂及五硫化二磷的合计的比例优选为65~85mol%,更优选为70~82mol%,进一步优选为74~80mol%。

[0113] 在使用硫化锂、五硫化二磷、卤化锂及根据需要使用的其它固体电解质原料的情况下,硫化锂及五硫化二磷相对于这些原料的合计的含量优选为50~99mol%,更优选为55~85mol%,进一步优选为60~80mol%。

[0114] 此外,在将溴化锂与碘化锂组合使用而作为卤化锂的情况下,从提高离子电导率的观点出发,溴化锂相对于溴化锂及碘化锂的合计的比例优选为1~99mol%,更优选为20~80mol%,进一步优选为35~80mol%,特别优选为45~70mol%。

[0115] 此外,在将溴化锂与氯化锂组合使用而作为卤化锂的情况下,从提高离子电导率的观点出发,溴化锂相对于溴化锂及氯化锂的合计的比例优选为1~99mol%,更优选为15~75mol%,进一步优选为25~60mol%,特别优选为35~45mol%。

[0116] 在使用卤素单体作为固体电解质原料且使用硫化锂、五硫化二磷的情况下,去除

与卤素单体的摩尔数相同摩尔数的硫化锂而得的硫化锂的摩尔数相对于去除与卤素单体的摩尔数相同摩尔数的硫化锂而得的硫化锂及五硫化二磷的合计摩尔数的比例优选为60~90%的范围内,更优选为65~85%的范围内,进一步优选为68~82%的范围内,更进一步优选为72~78%的范围内,特别优选为73~77%的范围内。这是由于若为这些比例则可得更高的离子电导率。

[0117] 此外,从与其相同的观点出发,在使用硫化锂、五硫化二磷与卤素单体的情况下,卤素单体相对于硫化锂、五硫化二磷与卤素单体的合计量的含量优选为1~50mol%,更优选为2~40mol%,进一步优选为3~25mol%,更进一步优选为3~15mol%。

[0118] 在使用硫化锂、五硫化二磷、卤素单体与卤化锂的情况下,卤素单体相对于这些的合计量的含量(α mol%)及卤化锂相对于这些的合计量的含量(β mol%)优选满足下述式(2),更优选满足下述式(3),进一步优选满足下述式(4),更进一步优选满足下述式(5)。

$$[0119] \quad 2 \leq 2\alpha + \beta \leq 100 \cdots (2)$$

$$[0120] \quad 4 \leq 2\alpha + \beta \leq 80 \cdots (3)$$

$$[0121] \quad 6 \leq 2\alpha + \beta \leq 50 \cdots (4)$$

$$[0122] \quad 6 \leq 2\alpha + \beta \leq 30 \cdots (5)$$

[0123] 在将两种卤素作为单体使用的情况下,若将一种卤素原子的物质中的摩尔数设为A1,将另一种卤素原子的物质中的摩尔数设为A2,则A1:A2优选为1~99:99~1,更优选为10:90~90:10,进一步优选为20:80~80:20,更进一步优选为30:70~70:30。

[0124] 在使用两种卤素单体且两种卤素单体为溴和碘的情况下,若将溴的摩尔数设为A1,将碘的摩尔数设为A2,则A1:A2优选为1:99~99:1,更优选为20:80~80:20,进一步优选为35:65~80:20,更进一步优选为45:55~70:30。

[0125] 此外,在两种卤素单体为溴和氯的情况下,若将溴的摩尔数设为B1,将氯的摩尔数设为B2,则B1:B2优选为1:99~99:1,更优选为15:85~75:25,进一步优选为25:75~60:40,更进一步优选为35:45~65:55。

[0126] (络合剂)

[0127] 如上所述,络合剂为容易与原料含有物中包含的固体电解质原料形成络合物的化合物,例如为能够与优选用作固体电解质原料的硫化锂、五硫化二磷、或者使用这些的情况下得到的 Li_3PS_4 、以及包含卤素原子的固体电解质原料(以下将这些统称为“固体电解质原料等”)形成络合物的化合物。

[0128] 作为络合剂,只要具有上述性状,就能够没有特别限制地使用,特别是可优选地例举包含与锂原子的亲和性较高的原子例如氮原子、氧原子、氯原子等杂原子的化合物,可更优选地例举具有包含这些杂原子的基团的化合物。这是由于这些杂原子、包含这些杂原子的基团能够与锂配位(键合)。

[0129] 认为络合剂的分子中存在的杂原子与锂原子的亲和性高,具有容易与固体电解质原料等键合而形成络合物(以下也简称为“络合物”)的性状。因此,可认为通过将上述固体电解质原料与络合剂混合而形成络合物,容易均匀地保持固体电解质原料的分散状态、特别是卤素原子的分散状态,因此结果为可得到离子电导率高的硫化物固体电解质。

[0130] 关于络合剂能够与固体电解质原料等形成络合物,例如能够通过利用FT-IR分析(扩散反射法)测量的红外线吸收光谱来直接确认。

[0131] 对于将优选的络合剂之一的四甲基乙二胺(以下,也简称为“TMEDA”)作为络合剂与碘化锂(LiI)搅拌而得到的粉末及络合剂本身,通过FT-IR分析(扩散反射法)进行分析时,特别是在 $1000 \sim 1250\text{cm}^{-1}$ 处的源自C-N伸缩振动的峰中与TMEDA本身的光谱不同。此外,考虑到通过搅拌、混合TMEDA与碘化锂而形成LiI-TMEDA络合物是已知的(例如Aust.J.Chem.《澳大利亚化学杂志》,1988,41,1925-34的特别是图2等)等,认为形成了LiI-TMEDA络合物也并无不妥。

[0132] 此外,例如对于将络合剂(TMEDA)和 Li_3PS_4 搅拌而得到的粉末,也与上述同样地通过FT-IR分析(扩散反射法)进行分析时,能够确认到在 $1000 \sim 1250\text{cm}^{-1}$ 处的源自C-N伸缩振动的峰中与TMEDA本身的光谱不同,另一方面,也能够确认到与LiI-TMEDA络合物的光谱类似。由此,也可以认为形成了 Li_3PS_4 -TMEDA络合物。

[0133] 而且,在本实施方式的制造方法中,将混合原料含有物与络合剂而得到的这些络合物作为电解质前体,在加热气流中从电解质前体的粉末中去除络合剂,从而制造硫化物固体电解质。

[0134] 优选络合剂在分子中具有至少两个能够配位(键合)的杂原子,更优选在分子中具有至少两个包含杂原子的基团。通过在分子中具有至少两个包含杂原子的基团,能够使固体电解质原料等经由分子中的至少两个杂原子而键合。此外,杂原子中,优选氮原子,作为包含氮原子的基团优选氨基。即,作为络合剂优选胺化合物。

[0135] 作为胺化合物,只要在分子中具有氨基就能够促进络合物的形成,因此没有特别限制,优选分子中具有至少两个氨基的化合物。通过具有这样的结构,能够使固体电解质原料等经由分子中的至少两个氮原子而键合,形成络合物。

[0136] 作为这样的胺化合物,例如可例举脂肪族胺、脂环式胺、杂环式胺、芳香族胺等胺化合物,能够单独使用或者将多种组合使用。

[0137] 更具体而言,作为脂肪族胺,可代表性地优选地例举:乙二胺、二氨基丙烷、二氨基丁烷等脂肪族伯二胺; $\text{N,N}'$ -二甲基乙二胺、 $\text{N,N}'$ -二乙基乙二胺、 $\text{N,N}'$ -二甲基二氨基丙烷、 $\text{N,N}'$ -二乙基二氨基丙烷等脂肪族仲二胺; $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -四甲基二氨基甲烷、 $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -四甲基乙二胺、 $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -四乙基乙二胺、 $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -四甲基二氨基丙烷、 $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -四乙基二氨基丙烷、 $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -四甲基二氨基丁烷、 $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -四甲基二氨基戊烷、 $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -四甲基二氨基己烷等脂肪族叔二胺;等脂肪族二胺。在此,在本说明书的例示中,例如若为二氨基丁烷,则只要没有特别说明,除了1,2-二氨基丁烷、1,3-二氨基丁烷、1,4-二氨基丁烷等与氨基位置有关的异构体以外,还包括关于丁烷为直链状、支链状的异构体等全部的异构体。

[0138] 脂肪族胺的碳数优选为2以上,更优选为4以上,进一步优选为6以上,作为上限优选为10以下,更优选为8以下,进一步优选为7以下。此外,脂肪族胺中的脂肪族烃基的碳数优选为2以上,作为上限优选为6以下,更优选为4以下,进一步优选为3以下。

[0139] 作为脂环式胺,可代表性地优选地例举:环丙二胺、环己二胺等脂环式伯二胺;双氨基甲基环己烷等脂环式仲二胺; $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -四甲基-环己二胺、双(乙基甲基氨基)环己烷等脂环式叔二胺;等脂环式二胺,此外,作为杂环式胺,可代表性地优选地例举:异佛尔酮二胺等杂环式伯二胺;哌嗪、二哌啶基丙烷等杂环式仲二胺; N,N -二甲基哌嗪、双甲基哌啶基丙烷等杂环式叔二胺;等杂环式二胺。

[0140] 脂环式胺、杂环式胺的碳数优选为3以上,更优选为4以上,作为上限优选为16以下,更优选为14以下。

[0141] 此外,作为芳香族胺,可代表性地优选地例举:苯二胺、甲苯二胺、萘二胺等芳香族伯二胺;N-甲基苯二胺、N,N'-二甲基苯二胺、N,N'-双甲基苯基苯二胺、N,N'-二甲基萘二胺、N-萘基乙二胺等芳香族仲二胺;N,N-二甲基苯二胺、N,N,N',N'-四甲基苯二胺、N,N,N',N'-四甲基二氨基二苯甲烷、N,N,N',N'-四甲基萘二胺等芳香族叔二胺;等芳香族二胺。

[0142] 芳香族胺的碳数优选为6以上,更优选为7以上,进一步优选为8以上,作为上限优选为16以下,更优选为14以下,进一步优选为12以下。

[0143] 本实施方式中使用的胺化合物也可以是被烷基、烯基、烷氧基、羟基、氰基等取代基、卤素原子取代而得的胺化合物。

[0144] 另外,作为具体例而例示了二胺,但作为能够在本实施方式中使用的胺化合物,显而易见地并不限于二胺,例如能够使用三甲胺、三乙胺、乙基二甲胺、与上述脂肪族二胺等各种二胺对应的脂肪族单胺;及哌啶、甲基哌啶、四甲基哌啶等哌啶化合物;吡啶、甲基吡啶等吡啶化合物;吗啉、甲基吗啉、硫代吗啉等吗啉化合物;咪唑、甲基咪唑等咪唑化合物;与上述脂环式二胺对应的单胺等脂环式单胺;与上述杂环式二胺对应的杂环式单胺;与上述芳香族二胺对应的芳香族单胺等单胺,除此之外,例如还能够使用二亚乙基三胺、N,N',N''-三甲基二亚乙基三胺、N,N,N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、N,N'-双[(二甲基氨基)乙基]-N,N'-二甲基乙二胺、六亚甲基四胺、四亚乙基五胺等具有3个以上氨基的多胺。

[0145] 在上述中,从得到更高的离子电导率的观点出发,优选具有叔氨基作为氨基的叔胺,更优选具有两个叔氨基的叔二胺,进一步优选在两末端具有两个叔氨基的叔二胺,更进一步优选在两末端具有叔氨基的脂肪族叔二胺。在上述胺化合物中,作为在两末端具有叔氨基的脂肪族叔二胺,优选四甲基乙二胺、四乙基乙二胺、四甲基二氨基丙烷、四乙基二氨基丙烷,若还考虑易获得性等,则优选四甲基乙二胺、四甲基二氨基丙烷。

[0146] 此外,具有包含氮原子作为杂原子的氨基以外的基团的化合物、例如具有硝基、酰胺基等基团的化合物也可得到与其相同的效果。

[0147] 在本实施方式的制造方法中,作为络合剂,除了包含上述的氮原子作为杂原子的化合物以外,还优选包含氧原子的化合物。

[0148] 作为包含氧原子的化合物,优选具有从醚基及酯基中选择的1种以上的官能团作为具有氧原子的基团的化合物,其中特别优选具有醚基的化合物。即,作为包含氧原子的络合剂,特别优选醚化合物。

[0149] 作为醚化合物,例如可例举脂肪族醚、脂环式醚、杂环式醚、芳香族醚等醚化合物,能够单独使用或者组合多种使用。

[0150] 更具体而言,作为脂肪族醚,可例举二甲醚、二乙醚、二异丙醚、二丁醚、叔丁基甲醚等单醚;二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、二乙氧基甲烷、二乙氧基乙烷等二醚;二乙二醇二甲醚(二甘醇二甲醚)、三乙二醇二甲醚(三甘醇二甲醚)等具有三个以上醚基的聚醚;还有二乙二醇、三乙二醇等含有羟基的醚等。

[0151] 脂肪族醚的碳数优选为2以上,更优选为3以上,进一步优选为4以上,作为上限优选为10以下,更优选为8以下,进一步优选为6以下。

[0152] 此外,脂肪族醚中的脂肪族烃基的碳数优选为1以上,作为上限优选为6以下,更优选为4以下,进一步优选为3以下。

[0153] 作为脂环式醚,可例举环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、四氢吡喃、二甲氧基四氢呋喃、环戊基甲基醚、二恶烷、二氧戊环等,此外作为杂环式醚,可例举呋喃、苯并呋喃、苯并吡喃、二氧杂环己烯、二氧杂芑、吗啉、甲氧基吡啶、羟甲基二甲氧基吡啶等。

[0154] 脂环式醚、杂环式醚的碳数优选为3以上,更优选为4以上,作为上限优选为16以下,更优选为14以下。

[0155] 此外,作为芳香族醚,可例举甲基苯基醚(苯甲醚)、乙基苯基醚、二苄基醚、二苯基醚、苄基苯基醚、萘基醚等。

[0156] 芳香族醚的碳数优选为7以上,更优选为8以上,作为上限优选为16以下,更优选为14以下,进一步优选为12以下。

[0157] 本实施方式中使用的醚化合物也可以是被烷基、烯基、烷氧基、羟基、氰基等取代基、卤素原子取代而得的醚化合物。

[0158] 从得到更高的离子电导率的观点出发,上述醚化合物中优选脂肪族醚,更优选二甲氧基乙烷、四氢呋喃。

[0159] 作为酯化合物,例如可例举脂肪族酯、脂环式酯、杂环式酯、芳香族酯等酯化合物,能够单独使用或者组合多种使用。

[0160] 更具体而言,作为脂肪族酯,可例举甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸三乙酯等甲酸酯;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯等乙酸酯;丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯等丙酸酯;草酸二甲酯、草酸二乙酯等草酸酯;丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯等丙二酸酯;琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯等琥珀酸酯。

[0161] 脂肪族酯的碳数优选为2以上,更优选为3以上,进一步优选为4以上,作为上限优选为10以下,更优选为8以下,进一步优选为7以下。此外,脂肪族酯中的脂肪族烃基的碳数优选为1以上,更优选为2以上,作为上限优选为6以下,更优选为4以下,进一步优选为3以下。

[0162] 作为脂环式酯,可例举环己烷羧酸甲酯、环己烷羧酸乙酯、环己烷二羧酸二甲酯、环己烷二羧酸二丁酯、环己烯二甲酸二丁酯等,此外作为杂环式酯,可例举吡啶羧酸甲酯、吡啶羧酸乙酯、吡啶羧酸丙酯、嘧啶羧酸甲酯、嘧啶羧酸乙酯、或乙酰内酯、丙内酯、丁内酯、戊内酯等内酯类等。

[0163] 脂环式酯、杂环式酯的碳数优选为3以上,更优选为4以上,作为上限优选为16以下,更优选为14以下。

[0164] 作为芳香族酯,可例举苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯等苯甲酸酯;邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二环己酯等邻苯二甲酸酯;偏苯三酸三甲酯、偏苯三酸三乙酯、偏苯三酸三丙酯、偏苯三酸三丁酯、偏苯三酸三辛酯等偏苯三酸酯等。

[0165] 芳香族酯的碳数优选为8以上,更优选为9以上,作为上限优选为16以下,更优选为14以下,进一步优选为12以下。

[0166] 本实施方式中使用的酯化合物也可以是被烷基、烯基、烷氧基、羟基、氰基等取代基、卤素原子取代而得的酯化合物。

[0167] 从得到更高的离子电导率的观点出发,上述酯化合物中优选脂肪族酯,更优选乙酸酯,特别优选乙酸乙酯。

[0168] 关于络合剂的添加量,从高效地形成络合物的观点出发,络合剂的添加量相对于原料含有物中包含的锂原子的合计摩尔量的摩尔比优选为0.1以上2.0以下,更优选为0.5以上1.5以下,进一步优选为0.8以上1.2以下,最优选为1.0。

[0169] (混合)

[0170] 在本实施方式的制造方法中,混合上述的固体电解质原料与络合剂。

[0171] 在本实施方式中,混合固体电解质原料及络合剂的形态可以为固体状、液态中的任一种,但通常固体电解质原料包含固体而络合剂为液态,因此通常以固体的固体电解质原料存在于液态的络合剂中的形态进行混合。此外,在混合原料与络合剂时,可以根据需要进一步混合溶剂。以下,在关于原料及络合剂的混合的说明中,在没有特别说明的情况下,络合剂中也包含根据需要而使用的溶剂。

[0172] 混合固体电解质原料与络合剂的方法没有特别限制,只要在能够将固体电解质原料及络合剂混合的装置中投入固体电解质原料及络合剂并进行混合即可。例如,若在向槽内供给络合剂并使搅拌叶片工作后,逐渐添加固体电解质原料,则可得到固体电解质原料的良好的混合状态,原料的分散性提高,因此优选。

[0173] 但是,在使用卤素单体作为固体电解质原料的情况下,有时固体电解质原料不是固体,具体而言,在常温常压下,氟及氯成为气体,溴成为液体。在这样的情况下,例如在固体电解质原料为液体的情况下,与其它固体的固体电解质原料分开地与络合剂一起供给至槽内即可,此外,在固体电解质原料为气体的情况下,以吹入到在络合剂中添加了固体的固体电解质原料而得的物质的方式供给即可。

[0174] 本实施方式的制造方法的特征在于包括混合固体电解质原料与络合剂。即,将固体电解质原料与络合剂混合即可,无需粉碎,因此通过不使用球磨机、珠磨机等介质式粉碎机等通常被称为粉碎机的以粉碎固体电解质原料为目的而使用的设备的方法也能够进行制造。在本实施方式的制造方法中,只需要单纯将固体电解质原料与络合剂混合,原料含有物中包含的固体电解质原料与络合剂便得以混合,能够形成络合物即电解质前体。另外,为了缩短用于得到络合物的混合时间或进行微粉化,也可以通过粉碎机粉碎原料与络合剂的混合物,但如上所述优选不使用粉碎机。

[0175] 另一方面,也可以通过粉碎机粉碎电解质前体。

[0176] 作为将固体电解质原料与络合剂混合的装置,例如可例举在槽内具备搅拌叶片的机械搅拌式混合机。机械搅拌式混合机可例举高速搅拌型混合机、双臂型混合机等,从提高固体电解质原料与络合剂的混合物中的固体电解质原料的均匀性、得到更高的离子电导率的观点出发,优选使用高速搅拌型混合机。此外,作为高速搅拌型混合机,可例举垂直轴旋转型混合机、水平轴旋转型混合机等,也可以使用任一种类型的混合机。

[0177] 作为在机械搅拌式混合机中使用的搅拌叶片的形状,可例举锚型、刀片型、臂型、带型、多级刀片型、二联臂型、铲斗型、双轴叶片型、平板叶片型、C型叶片型等,从提高固体电解质原料的均匀性、得到更高的离子电导率的观点出发,优选使用铲斗型、平板叶片型、C型叶片型。此外,在机械搅拌式混合机中,优选设置将搅拌对象排出到混合机外部后再次返回混合机内部的循环管线。由此,卤化锂等比重较重的原料不会沉淀且不会滞留地被搅拌,

能够进行更均匀的混合。

[0178] 循环管线的设置部位虽然没有特别限定,但优选设置于从混合机的底部排出并返回到混合机的上部这样的部位。由此,容易使容易沉淀的固体电解质原料随着循环的对流而被均匀地搅拌。进而,优选返回口位于搅拌对象的液面下。由此,能够抑制液体飞溅而使得搅拌对象附着于混合机内部的壁面。

[0179] 作为将固体电解质原料与络合剂混合时的温度条件,没有特别限制,例如为-30~100℃,优选为-10~50℃,更优选为室温(23℃)左右(例如室温±5℃左右)。此外,混合时间为0.1~150小时左右,从更均匀地混合、得到更高的离子电导率的观点出发,优选为1~120小时,更优选为4~100小时,进一步优选为8~80小时。

[0180] 通过将固体电解质原料与络合剂混合,由上述的固体电解质原料等和络合剂形成络合物。更具体而言,可认为络合物是通过固体电解质原料中包含的锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子与络合剂的作用,这些原子经由络合剂键合以及/或者不经由络合剂而直接相互键合而得的。即,在本实施方式的制造方法中,将固体电解质原料与络合剂混合而得到的络合物也可以说是由络合剂、锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子构成的。

[0181] 本实施方式中得到的络合物不是完全溶解于作为液体的络合剂的络合物,通常为固体,因此可得到络合物悬浮于络合剂及根据需要使用的溶剂中的悬浮液。因此,本实施方式的固体电解质的制造方法相当于所谓的液相法中的不均匀系。

[0182] (溶剂)

[0183] 在本实施方式中,在将固体电解质原料及络合剂混合时,可以进一步加入溶剂。

[0184] 在作为液体的络合剂中形成作为固体的络合物时,如果络合物容易溶解在络合剂中,则有时会发生成分的分。因此,通过使用不溶解络合物的溶剂,能够抑制电解质前体中的成分的分。此外,通过使用溶剂将固体电解质原料及络合剂混合,能够促进络合物形成,使各主成分更为遍布地存在,可得到固体电解质原料的分散状态、特别是卤素原子的分散状态保持均匀的电解质前体,因此结果为容易发挥可得到高离子电导率这一效果。

[0185] 本实施方式的固体电解质的制造方法是所谓的不均匀法,优选络合物相对于作为液体的络合剂不完全溶解而析出。通过添加溶剂,能够调整络合物的溶解性。特别是由于卤素原子容易从络合物洗脱,因此通过添加溶剂,可抑制卤素原子的洗脱从而得到所期望的络合物。其结果为,经由固体电解质原料、特别是包含卤素原子的固体电解质原料等成分均匀分散的电解质前体,容易得到具有高离子电导率的硫化物固体电解质。

[0186] 作为具有这样的性状的溶剂,可优选地例举溶解度参数为10以下的溶剂。在本说明书中,溶解度参数记载在各种文献中,例如《化学便览》(2004年发行,第5修订版,丸善株式会社)等中,是由以下的数学式(1)计算出的值 $\delta((\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$,也被称为希尔德布兰德参数、SP值。

[0187] [数1]

$$[0188] \quad \delta = \sqrt{(\Delta H - RT)/V} \quad (1)$$

[0189] (数学式(1)中, ΔH 为摩尔蒸发热, R 为气体常数, T 为温度, V 为摩尔体积。)

[0190] 通过使用溶解度参数为10以下的溶剂,能够设为与上述络合剂相比,相对来说固体电解质原料、特别是卤素原子、卤化锂等包含卤素原子的原料、以及构成络合物的包含卤素原子的成分(例如,卤化锂与络合剂键合而得的集合体)等难以溶解的状态。因此,在络合

物中特别容易使卤素原子固定,卤素原子以良好的分散状态存在于得到的电解质前体、进而存在于固体电解质中,容易得到具有高离子电导率的固体电解质。即,在本实施方式中使用的溶剂优选为具有不溶解络合物的性质。从与此相同的观点来看,溶剂的溶解度参数优选为9.5以下,更优选为9.0以下,进一步优选为8.5以下。

[0191] 作为在本实施方式中使用的溶剂,更具体而言,能够广泛采用在固体电解质的制造中一直以来使用的溶剂,例如可例举脂肪族烃溶剂、脂环族烃溶剂、芳香族烃溶剂等烃溶剂;醇类溶剂、酯类溶剂、醛类溶剂、酮类溶剂、单侧的碳数为4以上的醚类溶剂、包含碳原子与杂原子的溶剂等包含碳原子的溶剂;等,这些之中,优选从溶解度参数为上述范围的溶剂中适当选择使用即可。

[0192] 更具体而言,可例举己烷(7.3)、戊烷(7.0)、2-乙基己烷、庚烷(7.4)、辛烷(7.5)、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷等脂肪族烃溶剂;环己烷(8.2)、甲基环己烷等脂环族烃溶剂;苯、甲苯(8.8)、二甲苯(8.8)、均三甲苯、乙苯(8.8)、叔丁基苯、三氟甲基苯、硝基苯、氯苯(9.5)、氯甲苯(8.8)、溴苯等芳香族烃溶剂;乙醇(12.7)、丁醇(11.4)等醇类溶剂;甲醛、乙醛(10.3)、二甲基甲酰胺(12.1)等醛类溶剂;丙酮(9.9)、甲乙酮等酮类溶剂;二丁醚、环戊基甲基醚(8.4)、叔丁基甲基醚、苯甲醚等醚类溶剂;乙腈(11.9)、二甲亚砜、二硫化碳等包含碳原子与杂原子的溶剂等。另外,上述例示中的括号内的数值为SP值。

[0193] 此外,上述例示只不过是一例,例如具有异构体的溶剂也可以包含全部异构体。此外,如果是被卤素原子取代而得的溶剂、脂环族烃溶剂、芳香族烃溶剂,则也可以包含例如被烷基等脂肪族基等取代而得的溶剂等。

[0194] 在这些溶剂中,优选脂肪族烃溶剂、脂环族烃溶剂、芳香族烃溶剂、醚类溶剂,从更稳定地得到高离子电导率的观点出发,更优选庚烷、环己烷、甲苯、乙苯、二乙醚、二异丙醚、二丁醚、二甲氧基乙烷、环戊基甲基醚、叔丁基甲基醚、苯甲醚,进一步优选二乙醚、二异丙醚、二丁醚,更进一步优选二异丙醚、二丁醚,特别优选环己烷。在本实施方式中使用的溶剂优选为上述例示的有机溶剂且为与上述络合剂不同的有机溶剂。在本实施方式中,这些溶剂可以单独使用或组合多种使用。

[0195] (干燥)

[0196] 本实施方式的制造方法可以包括:在得到上述的电解质前体含有物之后,将电解质前体含有物干燥。

[0197] 在去除络合剂时,通过在加热气流中加热将电解质前体含有物干燥而得到的电解质前体,能够更直接地加热电解质前体,因此能够更高效地分离、去除络合剂。

[0198] 作为干燥的方法,可例举使用玻璃过滤器等的过滤、利用倾析的固液分离、以及使用离心分离机等固液分离。具体而言,在固液分离中,将所述悬浮液转移到容器中,在固体沉淀后,去除成为上清液的络合剂及根据需要使用的溶剂的倾析或者使用例如孔尺寸为10~200 μm 左右、优选为20~150 μm 的玻璃过滤器进行的过滤较为容易。

[0199] 此外,也能够使用干燥机等通过加热进行干燥。电解质前体含有物的干燥可以在加压下、常压下及减压下的任意压力条件下进行,优选在常压下或减压下进行。特别是若考虑到在更低的温度下进行干燥,则优选使用真空泵等在减压下、进一步在真空下进行干燥。

[0200] 作为用于干燥的温度条件,在残留的络合剂、或根据需要使用的溶剂的沸点以上的温度下进行即可。由于具体的温度条件可以根据所使用的络合剂、溶剂的种类而改变,因

此无法一概而论,但优选为5℃以上,更优选为10℃以上,进一步优选为15℃以上,作为上限优选为110℃以下,更优选为85℃以下,进一步优选为70℃以下。

[0201] 此外,作为压力条件,如上所述,优选设为常压下或减压下,在设为减压下的情况下,具体而言,优选为85kPa以下,更优选为80kPa以下,进一步优选为70kPa以下,作为下限可以为真空(0kPa),若考虑压力的调整的容易性,则优选为1kPa以上,更优选为2kPa以上,进一步优选为3kPa以上。

[0202] 在本实施方式的制造方法中,在进行干燥的情况下,可以在进行上述固液分离后,一边加热一边进行干燥。

[0203] 此外,在本实施方式的制造方法中,可以进行干燥,也可以不进行干燥。即,在本实施方式的制造方法中,在加热气流中进行加热的加热对象可以是电解质前体含有物,也可以是通过干燥而得到的电解质前体。而且,如上所述,由于能够更直接地加热电解质前体,因此作为加热对象优选电解质前体。

[0204] (在加热气流中进行加热)

[0205] 本实施方式的制造方法包括:

[0206] 在得到电解质前体含有物之后,在加热气流中进行加热。

[0207] 将在得到电解质前体含有物的过程中得到的电解质前体含有物、进而在进行了上述干燥的情况下将电解质前体(以下有时将电解质前体含有物、电解质前体统称为“加热对象物”) 在加热气流中进行加热,由此从电解质前体中去除络合剂,即从由固体电解质原料等和络合剂形成的络合物中去除络合剂,从而得到硫化物固体电解质。

[0208] 更具体而言,在加热气流中进行加热可以通过将加热对象物供给至加热后的气体流动的气流中来进行,例如能够使用市售的设备作为气流干燥机。气流干燥机是能够通过向供给有加热气流的管道内供给加热对象物而利用加热气流对该加热对象物进行加热的设备,优选加热气流与加热对象物直接接触的直接热风方式的气流干燥机。

[0209] 作为气流干燥机,可优选地例举例如如图1所示那样的具备圆筒容器状的加热部分的气流干燥机(也称为“圆筒容器式气流干燥机”)。若加热部分为圆筒容器,则加热对象物及加热气流的流路的截面积变大,因此即使在加热对象物向内壁面的附着及固化、该附着及固化使得流路的截面积缩小的情况下,也能够抑制流动的紊乱、闭塞对变动的的影响。作为其结果,容易进行稳定的干燥。此外,与后述的其它形式相比,适于大量处理,并且容易持续长期运转以及容易进行目视检查及开放清扫,因此维护性也优异。

[0210] 作为气流干燥机,优选使用具有能够一边使加热气流回旋一边对加热对象物进行加热的结构的气流干燥机,例如设置有分散板以使加热气流在上述管道内回旋的气流干燥机、上述管道的至少一部分具有圆环形状、半圆形状的气流干燥机(也分别称为“圆环状的气流干燥机”、“半圆式的气流干燥机”)等。若采用这样的结构,则能够抑制电解质前体向内壁的附着,且能够利用从电解质前体去除络合剂后的物质与残留有络合剂的电解质前体的质量差,通过离心力进行分级,因此能够更高效地去除络合剂。此外,能够使气流干燥机进一步小型化,还能够实现省空间化。

[0211] 此外,作为气流干燥机,例如可优选地例举使用保持加热所需的长度的垂直长管,从所述垂直长管的下方导入加热气流,一边使其与加热对象物并流一边进行加热的形式的气流干燥机(也称为“垂直长管式的气流干燥机”)。若使用垂直长管式的气流干燥机,则能

够将加热对象物及加热气流的流动方向限定为向上,因此能够应对加热对象物的流量、粒径及密度等的变化,容易稳定地进行干燥。此外,由于结构简单,因此即使加热对象物附着于内壁,也能够容易地进行剥离作业,因此变得容易应对长期运转。进而,相对于处理量及干燥能力的增加,由于是通过延长垂直方向的尺寸而进行应对的方式,所以与其它形式相比能够将设置面积抑制得较小,还具有设备设置上的优越性。

[0212] 在垂直长管式的气流干燥机中,垂直长管部分的管径可以相同,且为了调整对加热对象物的加热的状态,也可以不相同而一部分具有宽或窄的部分。

[0213] 以上的气流干燥机主要适用于流通系统,但例如也能够使用容器型的气流干燥机,进行间歇式的气流干燥。例如,从容器的下部导入加热气流,对加热对象物进行加热即可。在该情况下,若在加热气流的导入部设置有喷嘴上的缩小部,则通过增加流速而导入加热气流,能够一边对加热对象物进行混合搅拌一边加热,因此能够提高干燥效率。在采用间歇式的情况下,气流干燥机的形式没有限制,可使用任何气流干燥机,例如可以使用上述圆筒容器式气流干燥机。

[0214] 在间歇式的情况下,可任意设定每批次的加热对象物、加热气流的导入量及温度、以及加热时间。因此,能够根据加热对象物的状态、从加热对象物(电解质前体)去除络合剂的去除程度等任意设定运转条件。此外,通过监控从气流干燥机排出的加热气流中包含的络合剂的浓度的变化,能够使进行干燥可否结束的判定这样的运转调整变得容易,因此运转控制性优异。

[0215] 在加热气流中进行加热时,优选不使用介质粒子。通过不使用陶瓷球、氧化锆珠等介质粒子,能够抑制由电解质前体向介质粒子的附着引起的与加热气流的过度接触,能够抑制由电解质前体的劣化引起的非晶性硫化物固体电解质的劣化。因此,离子电导率提高。

[0216] (加热气流)

[0217] 作为用于加热气流的气体,只要为气体就能够没有特别限制地采用,例如能够采用氮、氩等惰性气体或空气等各种气体。若考虑成本,则可以使用氮、空气,若考虑提高离子电导率,则优选使用氮。这些气体可以单独使用或混合使用多种。

[0218] 此外,从抑制由气体中包含的水分导致的硫化物固体电解质的品质降低的观点出发,作为气体的露点温度,优选为 -10°C 以下,更优选为 -20°C 以下,进一步优选为 -30°C 以下。

[0219] 作为加热气流的温度,只要能够加热至能够从电解质前体中去除络合剂的程度就没有特别限制,可以根据络合剂的种类而改变,因此不能一概而论,优选为 100°C 以上,更优选为 105°C 以上,进一步优选为 110°C 以上,作为上限优选为 180°C 以下,更优选为 170°C 以下,进一步优选为 160°C 以下,更进一步优选为 155°C 以下。在此,加热气流的温度是加热气流的供给温度,例如在使用上述气流干燥机的情况下是向气流干燥机的供给温度。若在上述范围内,则能够更高效地去除络合剂。

[0220] 加热气流在加热电解质前体时温度降低,因此例如在使用上述的气流干燥机的情况下,来自气流干燥机的出口温度低于向气流干燥机的供给温度(加热气流的温度)。出口温度根据气流干燥机的规模等而改变,因此不能一概而论,通常相对于供给温度低 3°C 以上,进而可以低 5°C 以上、低 10°C 以上。

[0221] 此外,由于在加热气流中进行加热的时间较短而通常不会达到加热气流的温度,

因此电解质前体的温度低于加热气流的温度。基于加热气流中的加热的电解质前体的温度作为加热气流中的加热后的温度(即,也是从电解质前体去除了络合剂的硫化物固体电解质的温度)优选为80℃以上,更优选为90℃以上,进一步优选为100℃以上,作为上限优选为130℃以下,更优选为125℃以下,进一步优选为120℃以下。

[0222] 作为加热气流的供给量,只要以能够从电解质前体中去除络合剂的程度供给就没有特别限制,可以根据络合剂的种类、使用的气流干燥机的规模等而改变,因此不能一概而论,优选为0.1m³/分钟以上,更优选为0.3m³/分钟以上,进一步优选为0.5m³/分钟以上,作为上限优选为500m³/分钟以下,更优选为475m³/分钟以下,进一步优选为450m³/分钟以下。若在上述范围内,则能够更高效地去除络合剂。

[0223] 作为加热气流的供给量,只要以能够从电解质前体中去除络合剂的程度供给就没有特别限制,可以根据络合剂的种类、使用的气流干燥机的规模等而改变,因此不能一概而论,但作为电解质前体的供给量(g/分钟)/加热气流的供给量(m³/分钟),优选为1.0g/m³以上,更优选为1.5g/m³以上,进一步优选为2.0g/m³以上,作为上限优选为50.0g/m³以下。

[0224] 作为加热气流的流速,只要以能够从电解质前体中去除络合剂的程度供给就没有特别限制,可以根据络合剂的种类、使用的气流干燥机的规模等而改变,因此不能一概而论,优选为5m/s以上,更优选为7.5m/s以上,进一步优选为9m/s以上,作为上限优选为35m/s以下,更优选为30m/s以下,进一步优选为25m/s以下。若在上述范围内,则能够更高效地去除络合剂。

[0225] 至于在加热气流中进行加热的加热时间,只要以能够从电解质前体中去除络合剂的程度供给就没有特别限制,可以根据络合剂的种类、使用的气流干燥机的规模等而改变,因此不能一概而论,作为上限优选为1分钟以下,更优选为50秒以下,进一步优选为40秒以下,更进一步优选为15秒以下,特别优选为5秒以下。此外,作为下限,通常为0.05秒以上,优选为0.1秒以上,更优选为0.2秒以上。

[0226] 这样,加热气流中的加热时间成为极短的时间。因此,例如电解质前体不会长时间暴露于高温条件下,能够抑制由热导致的劣化,可得到具有高离子电导率的硫化物固体电解质。

[0227] (络合剂的含量)

[0228] 通过在上述加热气流中进行加热,能够从电解质前体中去除络合剂,电解质前体成为非晶性硫化物固体电解质,但无法从电解质前体中去除全部络合剂,结果为有时在非晶性硫化物固体电解质中残留有络合剂。在该情况下,硫化物固体电解质中包含的络合剂的含量优选为0质量%、即完全不含络合剂,但从高效地得到离子电导率高的硫化物固体电解质的观点出发,通常为50质量%以下、进而为45质量%以下、35质量%以下、25质量%以下、15质量%以下、10质量%以下、5质量%以下,作为下限为0.1质量%以上左右。

[0229] 此外,与络合剂同样,在使用溶剂的情况下,溶剂也可能残留。该情况下的溶剂的含量也与上述络合剂的含量的数值范围相同。

[0230] 在本说明书中,关于硫化物固体电解质中包含的络合剂、根据需要使用的溶剂的含量,使用气相色谱装置(GC)对使实施例等中得到的粉末溶解于水及戊醇的混合液而得到的溶液进行测量,用绝对标准曲线对络合剂及高沸点溶剂进行定量(GC标准曲线法)。

[0231] (粉末的回收)

[0232] 本实施方式的制造方法优选包括:在上述加热气流中进行加热后,回收通过该加热得到的粉末。加热对象物通过在加热气流中进行加热,成为从电解质前体去除了络合剂的粉末、即非晶性硫化物固体电解质的粉末。该从电解质前体中去除了络合剂的粉末(非晶性硫化物固体电解质的粉末)在加热气流中进行加热后,悬浮在加热气流中而存在。因此,在制造工序上优选在回收悬浮于加热气流中而存在的粉末之后进行后述的通过加热实现的晶化。

[0233] 从高效地进行捕集的观点出发,在悬浮于加热气流中而存在的粉末的回收中,优选使用袋式过滤器。通过将包含在加热气流中进行加热后的从电解质前体去除了络合剂的粉末(非晶性硫化物固体电解质的粉末)的加热气流供给到袋式过滤器,能够回收从电解质前体去除了络合剂的粉末(非晶性硫化物固体电解质的粉末)。例如,在使用气流干燥机的情况下,通过在气流干燥机的下游连接袋式过滤器,能够回收粉末。

[0234] 作为袋式过滤器所使用的过滤器,能够没有特别限制地使用,可例举由聚丙烯、尼龙、丙烯酸、聚酯、木棉、羊毛、耐热尼龙、聚酰胺-聚酰亚胺、PPS(聚苯硫醚)、玻璃纤维、PTFE(聚四氟乙烯)等原材料构成的过滤器,此外,也能够使用静电过滤器那样的带功能的过滤器。其中,优选由耐热尼龙、聚酰胺-聚酰亚胺、PPS(聚苯硫醚)、玻璃纤维、PTFE(聚四氟乙烯)构成的过滤器,更优选由耐热尼龙、PPS(聚苯硫醚)、PTFE(聚四氟乙烯)构成的过滤器,特别优选由PTFE(聚四氟乙烯)构成的过滤器。

[0235] 此外,袋式过滤器也可以具有除尘单元,例如可优选地例举脉动逆压方式、脉冲喷射方式的单元,其中优选脉冲喷射方式的单元。

[0236] 在来自袋式过滤器的排气口的管线上,为了对从该排气口排气的液体强制地进行排气,也可以设置诱导通风机。通过利用诱导通风机等对液体进行排气,袋式过滤器中的过滤顺利地进行,能够在更短时间内干燥浆料。

[0237] (加热)

[0238] 本实施方式的制造方法能够包括:在上述的加热气流中进行加热之后,进一步进行加热。通过在上述的加热气流中进行加热,由电解质前体得到非晶性的硫化物固体电解质。在想要得到结晶性硫化物固体电解质的情况下,通过在加热气流中进行加热之外进一步进行加热(以下,也称为“后加热”),能够将非晶性硫化物固体电解质制成结晶性硫化物固体电解质。

[0239] 此外,在通过在上述加热气流中进行加热而得到的非晶性硫化物固体电解质中,可能残留络合剂及根据需要使用的溶剂。通过进一步进行后加热,非晶性硫化物固体电解质中残留的络合剂及溶剂的含量降低,因此硫化物类固体电解质的品质提高,容易得到高离子电导率。此外,通过在上述加热气流中进行加热,有时不会成为非晶性硫化物固体电解质,而是以电解质前体的状态残留。在该情况下,通过进行后加热,能够从电解质前体中去除络合剂,经由非晶性硫化物固体电解质而得到结晶性硫化物固体电解质。

[0240] 后加热的加热温度只要是比通过在上述的加热气流中进行加热而从电解质前体去除了络合剂的物质(即,硫化物固体电解质)的温度高的温度就没有特别限制,例如根据对从电解质前体去除络合剂而得到的非晶性硫化物固体电解质进行加热而得到的结晶性固体电解质的结构来确定加热温度即可。在此,“通过在加热气流中进行加热而从电解质前体去除了络合剂的物质(即,硫化物固体电解质)的温度”例如在使用气流干燥机的情况下

是指气流干燥机的出口处的硫化物固体电解质的温度。

[0241] 作为后加热的温度,更具体而言,使用差示热分析装置(DTA装置)在10℃/分钟的升温条件下对该非晶性固体电解质进行差示热分析(DTA),以在最低温侧观测到的发热峰的峰顶的温度为起点,优选设为5℃以上、更优选设为10℃以上、进一步优选设为20℃以上的范围即可,作为上限没有特别限制,设为40℃以下左右即可。通过设为这样的温度范围,不仅能够更高效且可靠地得到结晶性固体电解质,而且能够降低硫化物固体电解质中残留的络合剂及根据需要使用溶剂的含量,并且通过降低电解质前体的含量,还能够提高硫化物固体电解质的纯度。

[0242] 作为后加热的加热温度,由于根据得到的结晶性固体电解质的结构而改变,因此无法一概地进行规定,但通常优选为130℃以上,更优选为140℃以上,进一步优选为150℃以上,作为上限没有特别限制,优选为300℃以下,更优选为280℃以下,进一步优选为250℃以下。

[0243] 后加热的加热时间只要是可得到期望的结晶性固体电解质的时间则没有特别限制,例如优选为1分钟以上,更优选为10分钟以上,进一步优选为30分钟以上,更进一步优选为1小时以上。此外,加热时间的上限并没有特别限制,优选为24小时以下,更优选为10小时以下,进一步优选为5小时以下,更进一步优选为3小时以下。

[0244] 后加热也能够常在常压下进行,但为了降低加热温度,也能够减压气氛下、进而在真空气氛下进行。

[0245] 作为压力条件,在减压气氛下进行加热的情况下,优选为85kPa以下,更优选为80kPa以下,进一步优选为70kPa以下,作为下限可以为真空(0kPa),若考虑压力的调整容易性,则优选为1kPa以上,更优选为2kPa以上,进一步优选为3kPa以上。若压力条件在上述范围内,则能够使加热条件温和,能够抑制装置的大型化。

[0246] 此外,后加热优选在惰性气体气氛(例如,氮气气氛、氩气气氛)下进行。这是由于能够防止结晶性固体电解质的劣化(例如氧化)。

[0247] 后加热的方法并没有特别限制,例如能够例举使用加热板、真空加热装置、氩气气氛炉、烧制炉的方法等。此外,在工业上,也能够使用具有加热单元与进给机构的卧式干燥机、卧式振动流动干燥机等,根据加热的处理量选择即可。

[0248] (非晶性硫化物固体电解质)

[0249] 通过本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质能够根据期望制成非晶性硫化物固体电解质、结晶性硫化物固体电解质的任一种。即,如果不进行后加热,则可得到非晶性硫化物固体电解质,如果进行后加热,则可得到结晶性硫化物固体电解质。

[0250] 作为通过本实施方式的制造方法得到的非晶性硫化物固体电解质,包含锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子,作为代表性的非晶性硫化物固体电解质,例如可优选地例举 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 等由硫化锂、硫化磷和卤化锂构成的固体电解质;还包含氧原子、硅原子等其它原子的固体电解质,例如 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 等固体电解质。从得到更高的离子电导率的观点来看,优选 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 等由硫化锂、硫化磷和卤化锂构成的固体电解质。

[0251] 构成非晶性硫化物固体电解质的原子的种类例如能够通过ICP发光分光分析装置

来确认。

[0252] 在通过本实施方式的制造方法得到的非晶性硫化物固体电解质至少具有 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 的情况下,从得到更高的离子电导率的观点出发, Li_2S 与 P_2S_5 的摩尔比优选为65~85:15~35,更优选为70~80:20~30,进一步优选为72~78:22~28。

[0253] 例如在通过本实施方式的制造方法得到的非晶性硫化物固体电解质为 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 的情况下,硫化锂及五硫化二磷的含量的合计优选为60~95摩尔%,更优选为65~90摩尔%,进一步优选为70~85摩尔%。此外,溴化锂相对于溴化锂和碘化锂的合计的比例优选为1~99摩尔%,更优选为20~90摩尔%,进一步优选为40~80摩尔%,特别优选为50~70摩尔%。

[0254] 在通过本实施方式的制造方法得到的非晶性硫化物固体电解质中,锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子的掺混比(摩尔比)优选为1.0~1.8:1.0~2.0:0.1~0.8:0.01~0.6,更优选为1.1~1.7:1.2~1.8:0.2~0.6:0.05~0.5,进一步优选为1.2~1.6:1.3~1.7:0.25~0.5:0.08~0.4。此外,在并用溴及碘作为卤素原子的情况下,锂原子、硫原子、磷原子、溴及碘的掺混比(摩尔比)优选为1.0~1.8:1.0~2.0:0.1~0.8:0.01~0.3:0.01~0.3,更优选为1.1~1.7:1.2~1.8:0.2~0.6:0.02~0.25:0.02~0.25,更优选为1.2~1.6:1.3~1.7:0.25~0.5:0.03~0.2:0.03~0.2,进一步优选为1.35~1.45:1.4~1.7:0.3~0.45:0.04~0.18:0.04~0.18。通过将锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子的掺混比(摩尔比)设在上述范围内,可以容易地得到具有后述的硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的、更高的离子电导率的固体电解质。

[0255] 作为非晶性硫化物固体电解质的形状,并没有特别限制,例如能够例举粒子状。

[0256] 作为粒子状的非晶性硫化物固体电解质的平均粒径(D_{50}),例如为0.01 μm 以上,进一步为0.03 μm 以上、0.05 μm 以上、0.1 μm 以上,作为上限为5 μm 以下,进一步为3.0 μm 以下、1.5 μm 以下、1.0 μm 以下、0.5 μm 以下。如此,通过本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质不使用以往在络合剂的去除时使用的夹套型的加热器(振动干燥机等),因此由一次粒子的凝聚导致的二次粒子的生成得以抑制,从而平均粒径成为上述范围的较小的粒径。

[0257] 因此,在本实施方式的制造方法中,也可以不进行粉碎(微粒化)处理。

[0258] (结晶性硫化物固体电解质)

[0259] 通过本实施方式的制造方法得到的结晶性硫化物固体电解质可以是将非晶质硫化物固体电解质加热至晶化温度以上而得到的所谓玻璃陶瓷,作为其晶体结构,可例举 Li_3PS_4 晶体结构、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 晶体结构、 Li_7PS_6 晶体结构、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 晶体结构、在 $2\theta=20.2^\circ$ 附近及 23.6° 附近具有峰的晶体结构(例如日本特开2013-16423号公报)等。

[0260] 还可例举 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型晶体结构(参照Kanno等,Journal of The Electrochemical Society(《电化学会志》),148(7)A742-746(2001))、与 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型类似的晶体结构(参照Solid State Ionics(《固态离子》),177(2006),2721-2725)等。从得到更高的离子电导率的方面来看,通过本实施方式的制造方法得到的结晶性硫化物固体电解质的晶体结构在上述之中优选为硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构。在此,“硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构”表示 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型晶体结构、与 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 类硫

化结晶锂超离子导体区域II (thio-LISICON Region II) 型类似的晶体结构中的任一种晶体结构。

[0261] 通过本实施方式的制造方法得到的结晶性硫化物固体电解质可以是包含上述硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质,也可以是作为主晶而包含硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构,从得到更高的离子电导率的观点出发,优选作为主晶而包含硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构。在本说明书中,“作为主晶而包含”是指晶体结构中作为对象的晶体结构的比例为80%以上,优选为90%以上,更优选为95%以上。此外,从得到更高的离子电导率的观点出发,通过本实施方式的制造方法得到的结晶性硫化物固体电解质优选为不包含结晶性 Li_3PS_4 ($\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$)。

[0262] 在使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线进行的X射线衍射测量中, Li_3PS_4 晶体结构的衍射峰例如出现在 $2\theta = 17.5^\circ$ 、 18.3° 、 26.1° 、 27.3° 、 30.0° 附近, $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 晶体结构的衍射峰例如出现在 $2\theta = 16.9^\circ$ 、 27.1° 、 32.5° 附近, Li_7PS_6 晶体结构的衍射峰例如出现在 $2\theta = 15.3^\circ$ 、 25.2° 、 29.6° 、 31.0° 附近, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 晶体结构的衍射峰例如出现在 $2\theta = 17.8^\circ$ 、 18.5° 、 19.7° 、 21.8° 、 23.7° 、 25.9° 、 29.6° 、 30.0° 附近, $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 类硫化结晶锂超离子导体区域II (thio-LISICON Region II) 型晶体结构的衍射峰例如出现在 $2\theta = 20.1^\circ$ 、 23.9° 、 29.5° 附近,与 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 类硫化结晶锂超离子导体区域II (thio-LISICON Region II) 型类似的晶体结构的衍射峰例如出现在 $2\theta = 20.2^\circ$ 、 23.6° 附近。另外,这些峰位置可以在 $\pm 0.5^\circ$ 的范围内浮动。

[0263] 也可优选地例举具有如下晶体结构的结晶性硫化物固体电解质:具有上述的 Li_7PS_6 的结构骨架,且将P的一部分用Si取代而成的硫银锗矿型晶体结构。

[0264] 作为硫银锗矿型晶体结构的组成式,例如可例举以组成式 $\text{Li}_{7-x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y\text{S}_6$ 及 $\text{Li}_{7+x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y\text{S}_6$ (x 为 $-0.6 \sim 0.6$, y 为 $0.1 \sim 0.6$)表示的晶体结构。由该组成式表示的硫银锗矿型晶体结构为立方晶或斜方晶,优选为立方晶,在使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线进行的X射线衍射测量中,主要具有在 $2\theta = 15.5^\circ$ 、 18.0° 、 25.0° 、 30.0° 、 31.4° 、 45.3° 、 47.0° 及 52.0° 的位置出现的峰。

[0265] 作为硫银锗矿型晶体结构的组成式,还可例举组成式 $\text{Li}_{7-x-2y}\text{PS}_{6-x-y}\text{Cl}_x$ ($0.8 \leq x \leq 1.7$, $0 < y \leq -0.25x + 0.5$)。由该组成式表示的硫银锗矿型晶体结构优选为立方晶,在使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线进行的X射线衍射测量中,主要具有在 $2\theta = 15.5^\circ$ 、 18.0° 、 25.0° 、 30.0° 、 31.4° 、 45.3° 、 47.0° 及 52.0° 的位置出现的峰。

[0266] 此外,作为硫银锗矿型晶体结构的组成式,还可例举组成式 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Ha}_x$ (Ha为Cl或Br, x 优选为 $0.2 \sim 1.8$)。由该组成式表示的硫银锗矿型晶体结构优选为立方晶,在使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线进行的X射线衍射测量中,主要具有在 $2\theta = 15.5^\circ$ 、 18.0° 、 25.0° 、 30.0° 、 31.4° 、 45.3° 、 47.0° 及 52.0° 的位置出现的峰。

[0267] 另外,这些峰位置可以在 $\pm 0.5^\circ$ 的范围内浮动。

[0268] (络合剂的含量)

[0269] 在进行上述去除后,通过进一步进行加热,结晶性硫化物固体电解质中包含的络合剂的含量与上述非晶性硫化物固体电解质中包含的络合剂的含量相比更加减少。

[0270] 结晶性硫化物固体电解质中包含的络合剂的含量优选为0质量%、即完全不含络合剂,但从高效地得到离子电导率高的硫化物固体电解质的观点出发,通常为10质量%以下,进一步为8质量%以下、5质量%以下、3质量%以下、1质量%以下,作为下限为0.01质量%以上左右。

[0271] 此外,与络合剂同样,在使用溶剂的情况下,溶剂也可能残留。该情况下的溶剂的含量也与上述络合剂的含量的数值范围相同。

[0272] 作为结晶性硫化物固体电解质的形状,并没有特别限制,例如能够例举粒子状。

[0273] 作为粒子状的结晶性硫化物固体电解质的平均粒径(D_{50}),例如为 $0.01\mu\text{m}$ 以上,进一步为 $0.03\mu\text{m}$ 以上、 $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $0.1\mu\text{m}$ 以上,作为上限为 $5\mu\text{m}$ 以下,进一步为 $3.0\mu\text{m}$ 以下、 $1.5\mu\text{m}$ 以下、 $1.0\mu\text{m}$ 以下、 $0.5\mu\text{m}$ 以下。如此,通过本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质不使用以往在络合剂的去除时使用的夹套型的加热器(振动干燥机等),因此由一次粒子的凝聚导致的二次粒子的生成得以抑制,从而平均粒径成为上述范围的较小的粒径。

[0274] 因此,在本实施方式的制造方法中,也可以不进行粉碎(微粒化)处理。

[0275] 此外,通过本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质的比表面积通常为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进而为 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $25\text{m}^2/\text{g}$ 以上。作为上限没有特别限制,例如为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下左右。在本说明书中,比表面积是通过BET法(气体吸附法)测量的值,作为气体可以使用氮(氮法),也可以使用氩(氩法),根据比表面积的大小适当选择来测量。

[0276] (用途)

[0277] 通过本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质的离子电导率高,具有优异的电池性能,因此适宜用于电池。

[0278] 本实施方式的硫化物固体电解质可以用于正极层,也可以用于负极层,还可以用于电解质层。另外,各层能够通过公知的方法来制造。

[0279] 此外,上述电池优选除正极层、电解质层及负极层之外还使用集电体,集电体能够使用公知的集电体。例如,能够使用如Au、Pt、Al、Ti或Cu等那样的、将与上述固体电解质反应的物质用Au等包覆而得的层。

[0280] 实施例

[0281] 接下来,通过实施例具体地说明本发明,但本发明不受这些例子的任何限制。

[0282] (粉末XRD衍射的测量)

[0283] 如下所述地实施粉末X射线衍射(XRD)测量。

[0284] 将在实施例及比较例中得到的硫化物固体电解质的粉末填充至直径 20mm 、深度 0.2mm 的槽中,利用玻璃整平而制成试样。利用XRD用kapton薄膜对该试样进行密闭,以不与空气接触的方式进行以下条件下的测量。

[0285] 测量装置:D2 PHASER,Bruker(株)制

[0286] 管电压:30kV

[0287] 管电流:10mA

[0288] X射线波长:Cu-K α 射线(1.5418 \AA)

[0289] 光学系统:集中法

[0290] 狭缝构成:索拉狭缝 4° 、发散狭缝 1mm 、使用K β 滤波器(Ni板)

[0291] 检测器:半导体检测器

[0292] 测量范围: $2\theta=10-60\text{deg}$

[0293] 步宽、扫描速度: 0.05deg 、 0.05deg/秒钟

[0294] (离子电导率的测量)

[0295] 在本实施例中,如下所述地进行离子电导率的测量。

[0296] 由在实施例及比较例中得到的结晶性固体电解质成形为直径10mm(截面积S: 0.785cm^2)、高度(L)0.1~0.3cm的圆形颗粒从而制成试样。将该试样的上下取作电极端子,在25°C下通过交流阻抗法进行测量(频率范围:5MHz~0.5Hz,振幅:10mV),得到科尔-科尔(Cole-Cole)图。在高频侧区域中观测到的圆弧的右端附近,将 $-Z''$ (Ω)为最小的点处的实数部 Z' (Ω)作为电解质的体电阻R(Ω),按照以下公式计算离子电导率 σ (S/cm)。

$$[0297] \quad R = \rho(L/S)$$

$$[0298] \quad \sigma = 1/\rho$$

[0299] (硫化物固体电解质中包含的络合剂的含量的测量)

[0300] 硫化物固体电解质中包含的络合剂的含量使用气相色谱装置(GC)进行测量。测量的概要如下:利用GC测量被水及戊醇的混合物(混合物中的戊醇的含量:90容量%)分解后的硫化物固体电解质等粉末,利用绝对标准曲线对络合剂进行定量。

[0301] 首先,精确称量0.1g试样并放入至小瓶中。在小瓶中加入10ml水及戊醇的混合物,使试样完全分解并溶解。将约1.5ml溶解后的试样加入至GC用小瓶中,盖上盖子并用压接器(crimper)固定。设置至GC的自动取样器进行测量。作为标准曲线,称量0.5g使用的络合剂,用50ml水及戊醇的混合物(相当于10000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)定容。将其稀释,调整为2500、1000、250、25、2.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (标准液)进行GC测量,根据峰面积及标准液的浓度,通过最小二乘法制作标准曲线。将试样液的GC峰面积值代入标准曲线,按照下式计算出试样液中的浓度。

[0302] 硫化物固体电解质等粉末中的络合剂的含量(质量%) = [根据标准曲线求出的浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$) \times 用于试样溶解的水及戊醇的混合物量(10ml)] \div 试样量(g)

[0303] (制备例:电解质前体的制备)

[0304] 在实施例及比较例中使用的电解质前体通过以下的方法制备。在此,关于固体电解质原料、络合剂等的使用量,使以下的方法中记载的使用量的比率相同,并且设为各实施例及比较例中的必要量。

[0305] 在1升的带搅拌叶片的反应槽中,在氮气气氛下导入13.19g硫化锂、21.26g五硫化二磷、4.15g溴化锂及6.40g碘化锂(固体电解质原料的合计量:45g)。向其中加入100mL作为络合剂的四甲基乙二胺(TMEDA)、800mL作为溶剂的环己烷,使搅拌叶片工作,进行30°C、72小时搅拌下的混合。在能够循环运转的珠磨机("LABSTAR Mini LMZ015(商品名)", Ashizawa Finetech株式会社制)中装入氧化锆球(直径:0.5mm ϕ) 456g(相对于粉碎室的珠粒填充率:80%),在泵流量:550mL/min、周速:8m/s、磨机夹套温度:20°C的条件下使其在上述反应槽与粉碎室之间循环并进行60分钟的粉碎,得到电解质前体(络合物)的浆料。接着,将得到的浆料立即在真空下以室温(23°C)干燥,得到电解质前体(络合物)的粉末。得到的电解质前体(络合物)的粉末中包含的络合剂的含量为55质量%。

[0306] (气流干燥机)

[0307] 上述制备例中得到的电解质前体的粉末在加热气流中的加热使用具备图1的加热气流中的加热所使用的装置的示意图所示的构成的装置。图1所示的装置是主要具备气流干燥机(圆筒容器式气流干燥机)及袋式过滤器的装置,且具备用于供给加热气流的鼓风机及加热器、以及用于通过气体对加热对象物进行空气输送的混合器。此外,虽未图示,但也可以设置能够将加热对象物以粉末或浆料的状态供给的送料器(未图示)。

[0308] 在图1所示的装置中,利用气体将电解质前体(加热对象物)空气输送至气流干燥

机的下部,由加热器加热气体后的加热气流从气流干燥机的底部供给。在气流干燥机中在加热气流中被加热的加热对象物成为从电解质前体去除了络合剂的粉末(非晶性硫化物的粉末),包含其的加热气流被供给至下游的袋式过滤器。然后,从电解质前体去除了络合剂的粉末(非晶性硫化物的粉末)被袋式过滤器回收,粉末被回收后的加热气流直接原样被排气。

[0309] (实施例1)

[0310] 在气流干燥机中,将加热至115℃的氮气作为加热气流,以1m³/分钟开始向气流干燥机供给,接着使用台式进料器以4.2g/分钟的供给量,使用10.5L/分钟的氮气将得到的电解质前体的粉末空气输送至气流干燥机。使用气流干燥机,在加热气流中对加热对象物(电解质前体的粉末)进行加热,将从气流干燥机排出的加热气流供给至袋式过滤器,回收该加热气流中包含的、从电解质前体去除了络合剂的粉末(非晶质硫化物固体电解质)。将其持续50分钟(即,运转时间为50分钟)。气流干燥机的出口处的加热气流的温度为109℃,袋式过滤器入口的加热气流的温度为61℃。此外,回收的粉末(非晶质硫化物固体电解质)中包含的络合剂的含量为43质量%。

[0311] 将从得到的电解质前体中去除了络合剂的粉末(非晶质硫化物固体电解质)在施兰克管内以110℃进行2小时的加热,并进一步以160℃进行2小时的加热(后加热),得到结晶性硫化物固体电解质。

[0312] (实施例2及3)

[0313] 除了在实施例1中,将向气流干燥机供给的加热气流的温度及供给量、运转时间、以及电解质前体的粉末的供给量设为第1表所示的数值以外,与实施例1同样地回收粉末。将气流干燥机的出口温度、袋式过滤器入口温度、回收的粉末(非晶质硫化物固体电解质)中包含的络合剂的含量示于第1表。

[0314] 对于在实施例3中得到的结晶性硫化物固体电解质,测量离子电导率,结果为4.0(mS/cm)。此外,针对在实施例3中得到的结晶性硫化物固体电解质进行粉末XRD衍射的测量。将X射线衍射光谱示于图2及3。如图2及3所示,在X射线衍射光谱中主要在 $2\theta=20.2^\circ$ 、 23.6° 处检测到晶化峰,确认为具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质。

[0315] (实施例4~8)

[0316] 除了在实施例1中,将向气流干燥机供给的加热气流的温度及供给量、运转时间、以及电解质前体的粉末的供给量设为第1表所示的数值以外,与实施例1同样地回收粉末。将气流干燥机的出口温度、袋式过滤器入口温度、回收的粉末(非晶质硫化物固体电解质)中包含的络合剂的含量示于第1表。

[0317] 此外,针对在实施例4~8中得到的结晶性硫化物固体电解质进行粉末XRD衍射的测量。将X射线衍射光谱示于图3。如图3所示,在X射线衍射光谱中主要在 $2\theta=20.2^\circ$ 、 23.6° 处检测到晶化峰,确认为具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质。

[0318] [表1]

[0319] 第1表

[0320]

		实施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
电解质前体供给量: W_1	g/分钟	4.2	4.4	5.1	1.1	3.2	1.2	5.0	3.1
加热气流									
供给量: W_2	m^3 /分钟	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5
供给温度	$^{\circ}C$	115	125	150	130	130	140	140	140
出口温度	$^{\circ}C$	109	119	140	120	120	130	132	130
气流干燥机内流速	m/s	2.9	3.0	3.2	1.5	1.5	1.6	3.1	3.1
加热时间	秒	0.4	0.4	0.4	0.8	0.8	0.8	0.4	0.4
袋式过滤器入口温度	$^{\circ}C$	61	67	75	57	58	62	52	62
运转时间	分钟	50	45	38	98	62	80	41	64
W_1/W_2	g/m^3	4.2	4.4	5.1	2.2	6.4	2.4	5.0	6.2
电解质前体 合计供给量	g	208	199	196	103	200	97	205	200
络合剂含量									
气流干燥机入口	质量%	55	55	55	55	55	55	55	55
气流干燥机出口	质量%	43	39	23	24	33	18	22	27

[0321] 根据实施例的结果确认到,通过在加热气流中进行加热,能够在极短时间内降低气流干燥机出口处的络合剂的含量,可得到杂质少、具有高离子电导率的品质高的硫化物固体电解质。

[0322] 此外,确认到加热气流的供给温度越高,气流干燥机出口处的络合剂的含量越少,且相对于电解质前体,加热气流的供给量越多,气流干燥机出口处的络合剂的含量越少。能够以此为基准根据对硫化物固体电解质的要求性能来调整运转条件。

[0323] (比较例1)

[0324] 使用振动干燥机(“VH-10(型号)”,中央化工机株式会社制),将350g在上述制备例中得到的电解质前体的粉末在真空下以 $110^{\circ}C$ 进行7小时加热,制成非晶性硫化物固体电解质,进而在真空下以 $170^{\circ}C$ 进行2小时加热,得到结晶性硫化物固体电解质。针对得到的结晶性硫化物固体电解质进行粉末XRD衍射的测量。将X射线衍射光谱示于图4。

[0325] (比较例2)

[0326] 除了比较例1中将350g电解质前体的粉末设为550g以外,与比较例1同样地得到结晶性硫化物固体电解质。针对得到的结晶性硫化物固体电解质进行粉末XRD衍射的测量。将X射线衍射光谱示于图4。

[0327] 根据图4的结果,在比较例1及2中得到的结晶性硫化物固体电解质在 $2\theta=20.2^{\circ}$ 、 23.6° 处检测到晶化峰,因此可以说是具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质。但是,在 $2\theta=28^{\circ}$ 检测到由卤素原子(溴化锂)引起的晶化峰,杂质较多而不能说是品质优异的固体电解质。此外,比较例1的结晶性硫化物固体电解质的离子电导率为 $3.7(mS/cm)$,确定到由于杂质较多而离子电导率降低。另外,比较例2的结晶性硫化物固体电解质根据X射线衍射光谱明确可知杂质多、品质低,因此未进行离子电导率的测量。

[0328] 此外,在电解质前体的量较多的比较例2中, $2\theta=28^{\circ}$ 的晶化峰多,因此还确认到在不进行本实施方式的制造方法中采用的加热气流中的加热的情况下,难以应对量产化。

[0329] (比较例3)

[0330] 除了在实施例1中,使用在制备例中得到的浆料,将图1所示的具备流动干燥机及袋式过滤器的装置替换为图5所示的具备使用了介质粒子的流动层干燥机及袋式过滤器的装置以外,与实施例1同样地得到结晶性硫化物固体电解质。

[0331] 在此,通过以下方式供给浆料:向流动层干燥机的氮的供给温度为147℃,供给量设为2.4m/s(直径98mm的介质(介质粒子)的流动层的截面、147℃下的流速),使得从流动层干燥机的上方抽出的包含气体和粉末的流体的温度为110℃。另外,作为介质的介质粒子使用粒径2mm的陶瓷粒子,陶瓷粒子的填充率相对于流动层干燥机的容积设为30容量%。流动层干燥机的运转进入稳定状态后,持续进行48小时的干燥,将用袋式过滤器回收的粉末在真空下以110℃进行2小时的加热,进而在真空下以180℃进行2小时的加热,得到结晶性固体电解质。针对得到的结晶性硫化物固体电解质进行粉末XRD衍射的测量。将X射线衍射光谱示于图6。此外,图6中还记载了实施例3及6的X射线衍射光谱用于比较参考。

[0332] (实施例9~15)

[0333] 除了在实施例1中,将向气流干燥机供给的加热气流的温度及供给量、运转时间、以及电解质前体的粉末的供给量设为第2表所示的数值以外,与实施例1同样地回收粉末。将气流干燥机的出口温度、袋式过滤器入口温度、回收的粉末(非晶质硫化物固体电解质)中包含的络合剂的含量示于第2表。

[0334] 此外,针对在实施例9~15中得到的结晶性硫化物固体电解质进行粉末XRD衍射的测量。将X射线衍射光谱示于图7。如图7所示,在X射线衍射光谱中主要在 $2\theta=20.2^\circ$ 、 23.6° 处检测到晶化峰,确认为具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质。

[0335] [表2]

[0336] 第2表

[0337]

		实施例						
		9	10	11	12	13	14	15
电解质前体供给量:W ₁	g/分钟	25.1	66.9	71.2	36.0	105.6	108.7	49.9
加热气流								
供给量:W ₂	m ³ /分钟	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
供给温度	℃	140	140	135	135	142	140	140
出口温度	℃	131	127	125	127	127	125	129
气流干燥机内流速	m/s	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
加热时间	秒	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
袋式过滤器入口温度	℃	115	113	113	114	112	110	120
运转时间	分钟	90	60	70	105	55	55	70
W ₁ /W ₂	g/m ³	9.7	25.7	27.4	13.8	40.6	41.8	19.2
电解质前体 合计供给量	g	2260	4010	4985	3780	5800	5980	3500
络合剂含量								
气流干燥机入口	质量%	55	55	55	55	55	55	55
气流干燥机出口	质量%	19	24	33	28	36	28	17

[0338] 实施例9~15是与实施例1~8相比增加了电解质前体的供给量的例子。根据实施例9~15的结果确认到,即使规模增大,通过一边将加热气流的供给量、尤其是流速维持在一定范围,一边在加热气流中进行加热,也能够极短时间内降低气流干燥机出口处的络合剂的含量,可得到杂质少、具有高离子电导率的品质高的硫化物固体电解质。

[0339] 工业实用性

[0340] 根据本实施方式的硫化物固体电解质的制造方法,能够高效地制造离子电导率高的硫化物固体电解质。此外,由于使用加热气流进行加热,因此只要将加热气流的供给量、特别是流速维持在一定范围,则无论规模如何均能够从电解质前体含有物中去除络合剂,因此能够容易地进行应对。

[0341] 通过本实施方式的制造方法得到的本实施方式的硫化物固体电解质适宜用于电池,特别是在个人计算机、摄像机及移动电话等信息相关设备或通讯设备等中使用的电池。

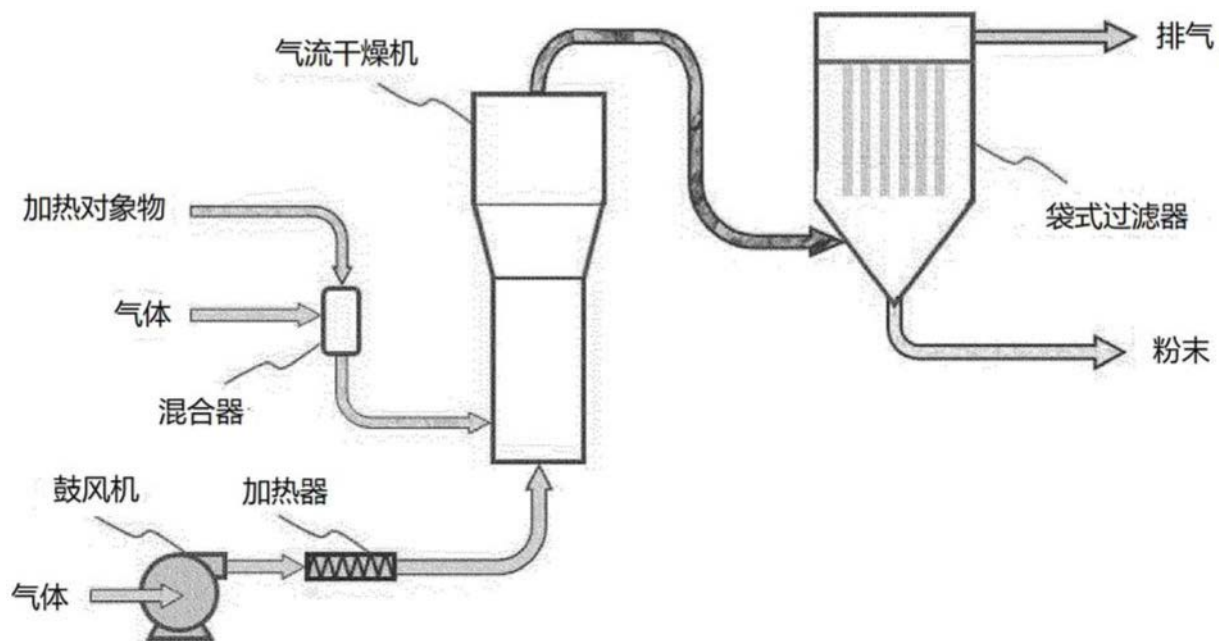


图1

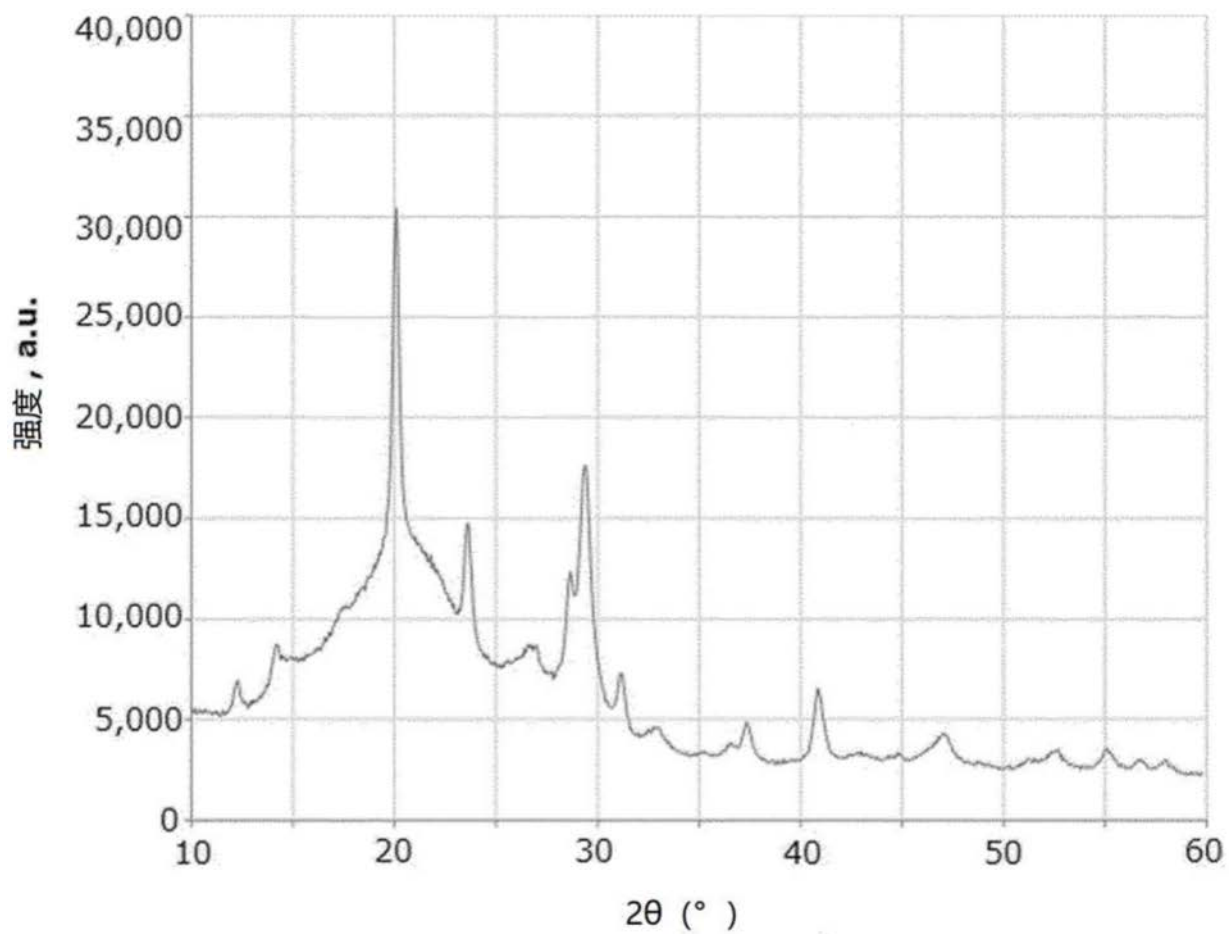


图2

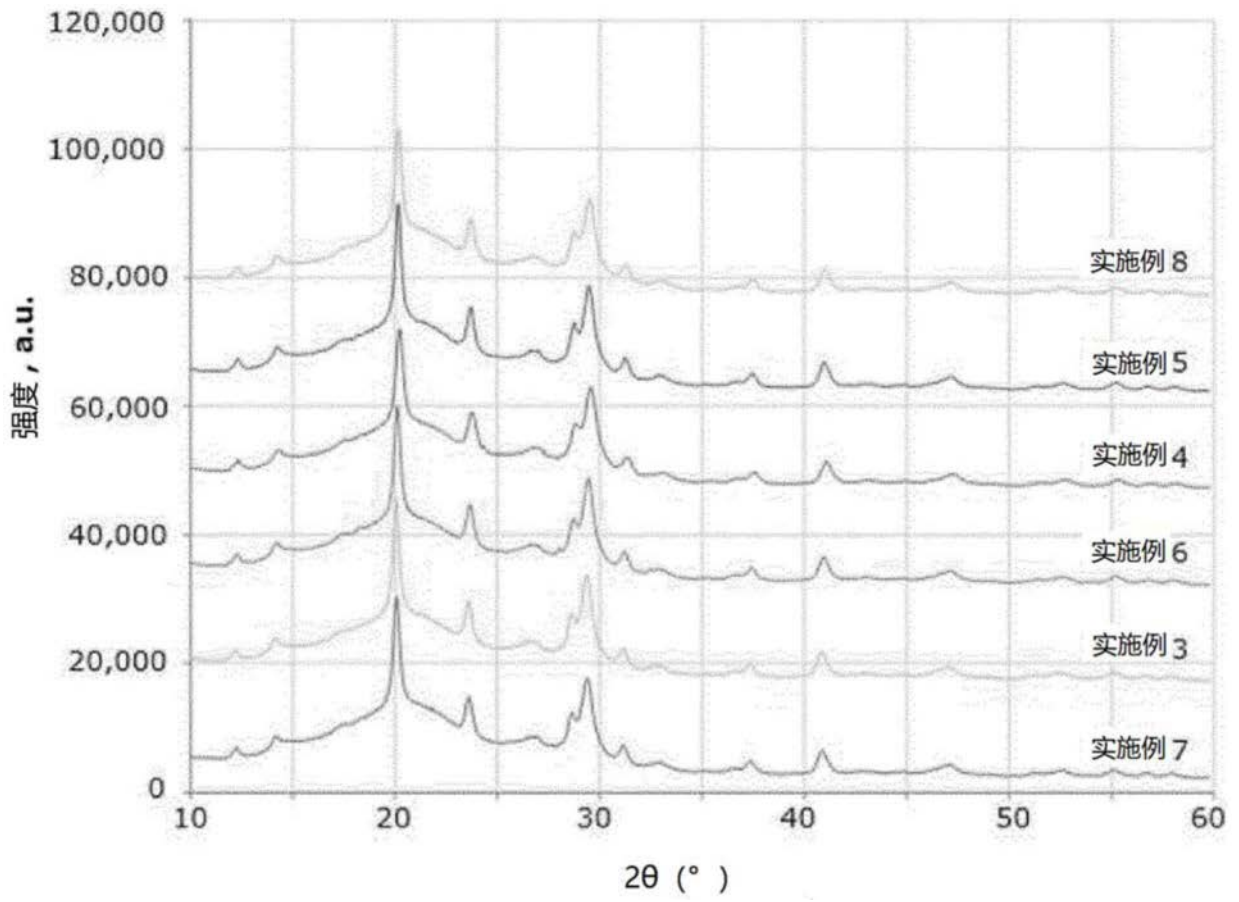


图3

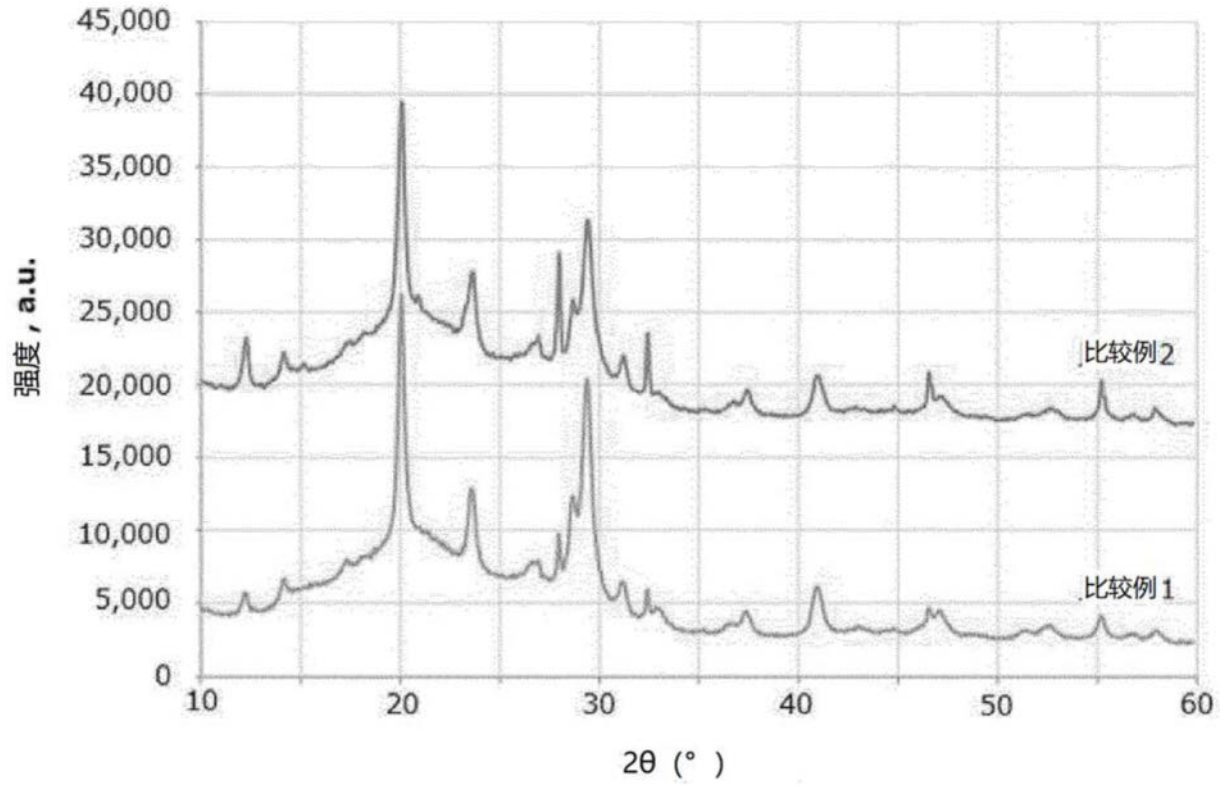


图4

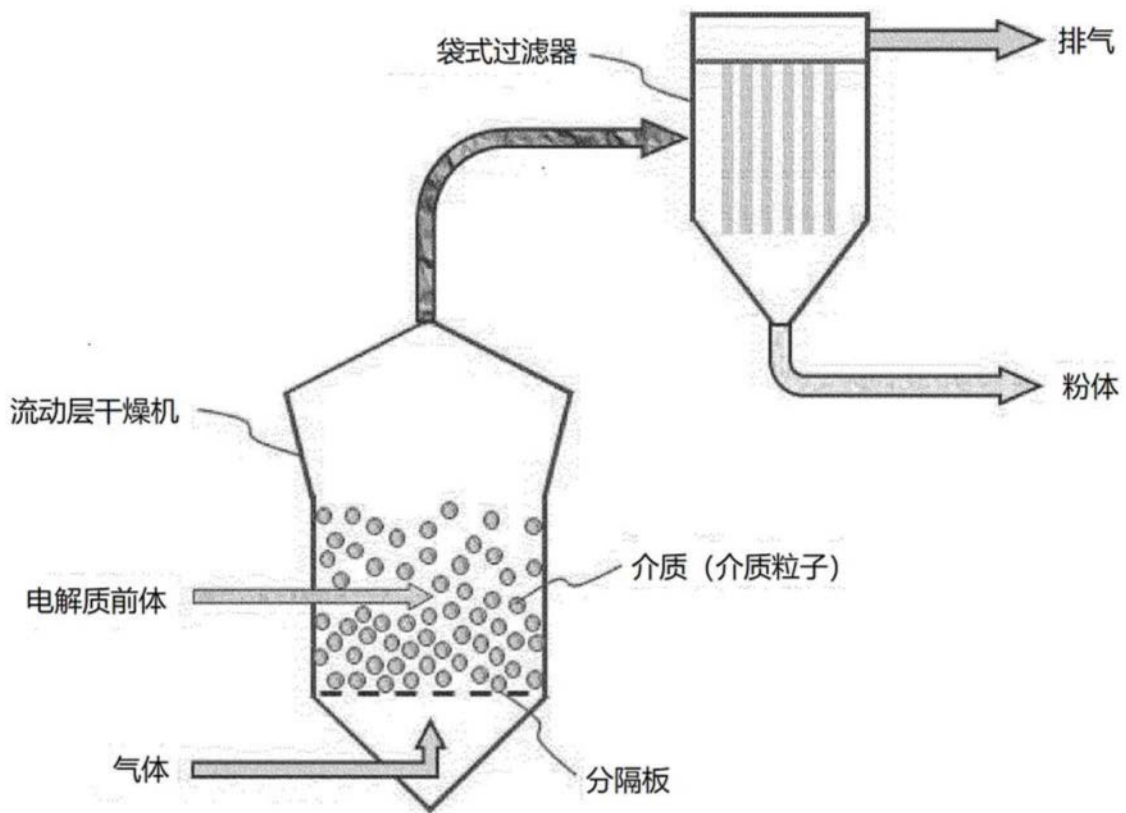


图5

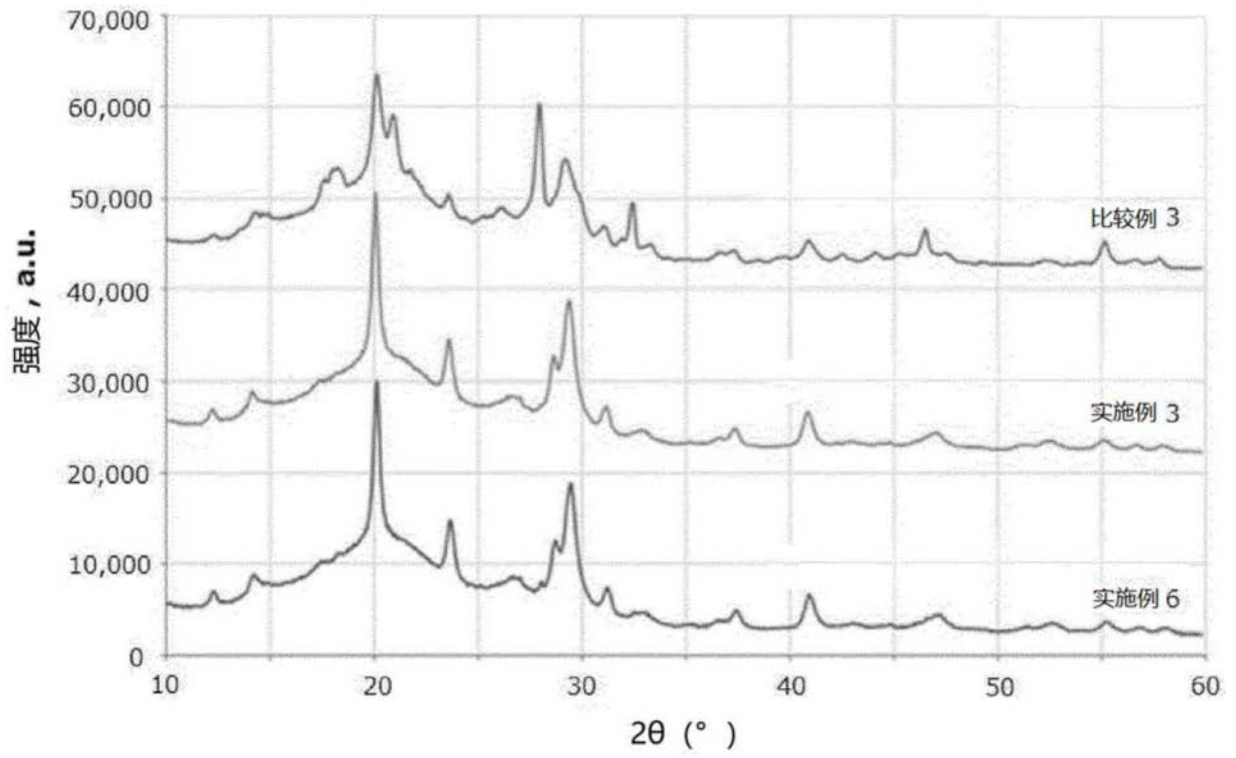


图6

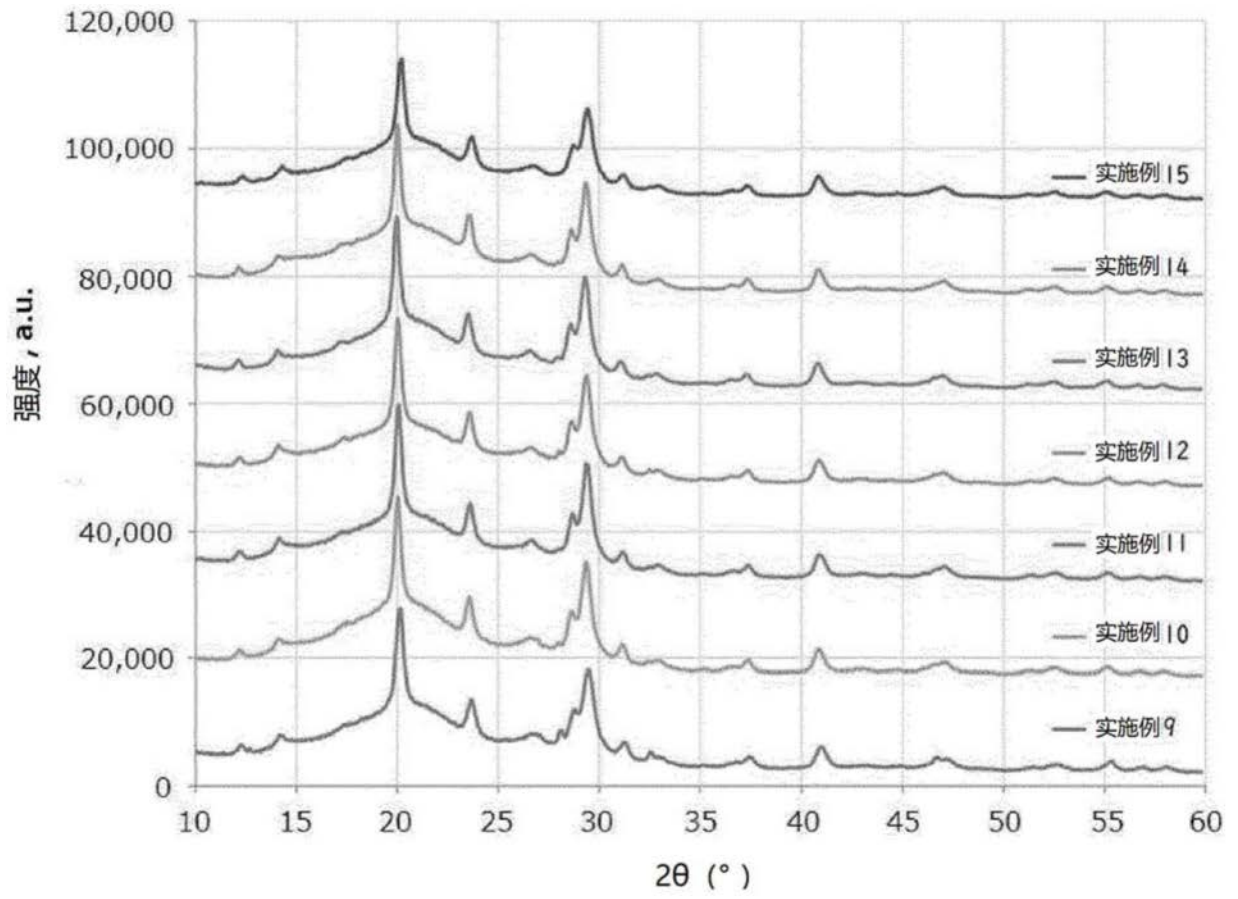


图7