



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0037746
(43) 공개일자 2025년03월18일

(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 10-2025-7000089
(22) 출원일자(국제) 2023년07월10일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년01월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/025368
(87) 국제공개번호 WO 2024/014418
국제공개일자 2024년01월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-112224 2022년07월13일 일본(JP)

(71) 출원인
이데미쓰 고산 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2방 1코
(72) 발명자
가고타 야스히토
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2방 1코 이
데미쓰 고산 가부시키키가이샤 나이
가사타니 유이치
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2방 1코 이
데미쓰 고산 가부시키키가이샤 나이
이세키 유스케
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2방 1코 이
데미쓰 고산 가부시키키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

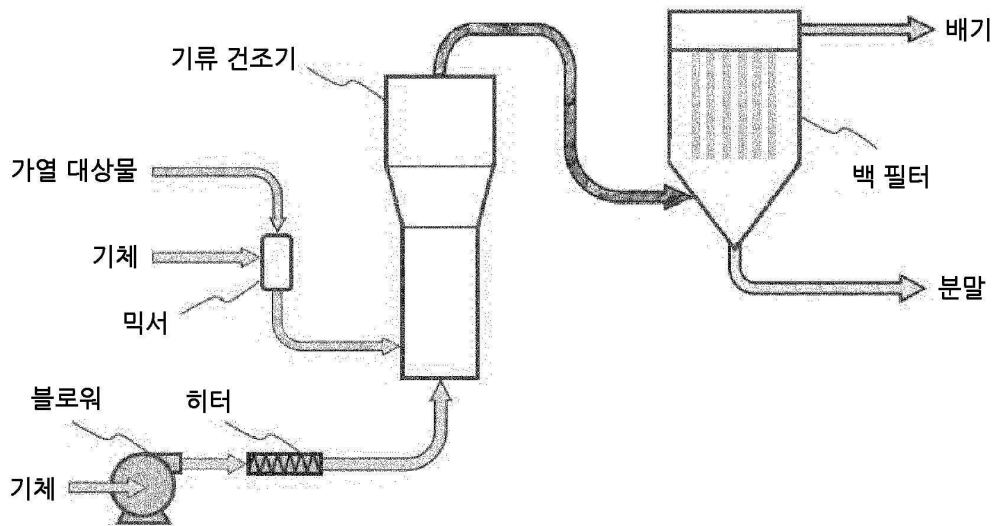
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 황화물 고체 전해질의 제조 방법

(57) 요약

액상법을 채용하면서, 높은 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질을 효율적으로 제조하고, 또 양산화가 용이한, 리튬 원자, 인 원자, 황 원자 및 할로겐 원자를 포함하는 원료 함유물과, 착화제를 혼합하여, 전해질 전구체의 분말을 포함하는 전해질 전구체 함유물을 얻는 것, 이어서 가열 기류 중에서 가열하는 것을 포함하는 황화물 고체 전해질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0068 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 원자, 인 원자, 황 원자 및 할로젠 원자를 포함하는 원료 함유물과, 착화제를 혼합하여, 전해질 전구체 함유물을 얻는 것,

이어서 가열 기류 중에서 가열하는 것을 포함하는 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전해질 전구체 함유물을 건조시키는 것을 포함하는 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 가열 기류의 온도가, 100 °C 이상 180 °C 이하인 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가열 기류의 공급량이, 0.1 m³/분 이상 500 m³/분 이하인 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가열 기류의 유속이, 5 m/s 이상 35 m/s 이하인 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가열 기류 중에서 가열하는 것을, 0.1 초 이상 1 분 이하로 실시하는 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 7

제 2 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 건조시키는 것을, 상압하 또는 감압하에서, 5 °C 이상 110 °C 이하에서 실시하는 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가열 기류 중에서 가열하는 것 후, 추가로 가열하는 것을 포함하는, 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 착화제가, 아미노기를 갖는 화합물인 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 착화제가, 분자 중에 적어도 2 개의 제 3 급 아미노기를 갖는 화합물인 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가열 기류 중에서 가열하는 것에 있어서, 미디어 입자를 사용하지 않는 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 황화물 고체 전해질이, 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조를 갖는, 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 최근에 있어서의 퍼스널 컴퓨터, 비디오 카메라, 및 휴대 전화 등의 정보 관련 기기나 통신 기기 등의 급속한 보급에 수반하여, 그 전원으로써 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 않고, 안전 장치의 간소화가 도모되고, 제조 비용, 생산성이 우수한 점에 있어서, 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 알려지고 (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, 비 특허문헌 1 참조) 이 알려져 있다.

[0004] 또한, 아미노기를 갖는 특정한 화합물을 착화제로서 사용하여, 착화제와 고체 전해질 원료를 혼합하여 전해질 전구체를 조제하는 것을 포함하는 고체 전해질의 제조 방법 (예를 들어, 특허문헌 4 참조), 또 착화제 및 전해질 전구체를 포함하는 슬러리를, 미디어 입자를 사용한 유동 건조에 의해 건조시키는 것을 포함하는 고체 전해질의 제조 방법 (예를 들어, 특허문헌 5 참조) 등도 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2014-191899호
- (특허문헌 0002) 국제공개 제2014/192309호 팜플렛
- (특허문헌 0003) 국제공개 제2018/054709호 팜플렛
- (특허문헌 0004) 국제공개 제2020/105737호 팜플렛
- (특허문헌 0005) 국제공개 제2021/230189호 팜플렛

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) "CHEMISTRY OF MATERIALS", 2017년, 제29호, 1830-1835페이지

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 이와 같은 상황을 감안하여 이루어진 것으로, 액상법을 채용하면서, 높은 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질을 효율적으로 제조하고, 또 양산화가 용이한 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은,
 [0009] 리튬 원자, 인 원자, 황 원자 및 할로겐 원자를 포함하는 원료 함유물과, 착화제를 혼합하여, 전해질 전구체 함유물을 얻는 것,
 [0010] 이어서 가열 기류 중에서 가열하는 것,
 [0011] 을 포함하는 황화물 고체 전해질의 제조 방법,
 [0012] 이다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 의하면, 액상법을 채용하면서, 높은 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질을 효율적으로 제조하고, 또 양산화가 용이한 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1 은, 실시예 1 에서 사용한 기류 건조기 및 백 필터를 구비하는 장치의 플로도이다.
 도 2 는, 실시예 3 에서 얻어진 결정성 황화물 고체 전해질의 X 선 회절 스펙트럼이다.
 도 3 은, 실시예 3 ~ 8 에서 얻어진 결정성 황화물 고체 전해질의 X 선 회절 스펙트럼이다.
 도 4 는, 비교예 1 및 2 에서 얻어진 결정성 황화물 고체 전해질의 X 선 회절 스펙트럼이다.
 도 5 는, 비교예 3 에서 사용한 유동층 건조기 및 백 필터를 구비하는 장치의 플로도이다.
 도 6 은, 비교예 3, 실시예 3 및 6 에서 얻어진 결정성 황화물 고체 전해질의 X 선 회절 스펙트럼이다.
 도 7 은, 실시예 9 ~ 15 에서 얻어진 결정성 황화물 고체 전해질의 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 위해서 본 발명자들이 얻은 지견)

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

[0018] 최근의 전고체 전지의 실용화를 위해, 범용성 및 응용성에 더하여, 간편하고 또한 대량으로 합성할 수 있는 방법으로서, 액상법이 주목받게 되어 있다.

[0019] 액상법에서는, 상기와 같은 장점이 있는 한편, 고체 전해질을 용해시키기 위해, 석출시에 고체 전해질성분의 일부의 분해, 결손이 발생하는 등의 이유로부터, 고상법과 비교하여 높은 이온 전도도를 실현하는 것이 어렵다는 문제가 있다. 예를 들어, 균일법에서는, 원료 및 고체 전해질을 일단 완전 용해시키기 위해, 액 중에 성분을 균일하게 분산시킬 수 있다. 그러나, 그 후의 석출 공정에서는, 각 성분 고유의 용해도에 따라서 석출

이 진행되기 때문에, 성분의 분산 상태를 유지한 채로 석출시키는 것이 매우 곤란하였다. 그 결과, 각 성분이 분리되어 석출되어 버린다. 또 균일법에서는, 용매와 리튬의 친화성이 지나치게 강해 지기 때문에, 석출 후에 건조시켜도 용매가 빠지기 어렵다. 이러한 점에서, 균일법에서는, 고체 전해질의 이온 전도도가 대폭 저하되어 버린다는 문제가 있다. 그리고, 고액 공존의 불균일법에 있어서도, 고체 전해질의 일부가 용해되기 때문에, 특정 성분의 용출에 의해 분리가 발생하여, 원하는 고체 전해질을 얻는 것이 어렵다는 문제가 있다.

[0020] 또, 액상법 (불균일법) 에 대해, 예를 들어 특허문헌 4 에 기재되는 착화제를 사용하여 전해질 전구체를 거쳐 황화물 고체 전해질을 제조하는 방법에 있어서는, 착화제를 제거하는 공정이 필요해진다. 본 발명자들은, 착화제를 사용하는 전해질 전구체를 거쳐 황화물 고체 전해질을 제조하는 방법에 있어서의, 착화제를 제거하는 방법에 주목하였다.

[0021] 특허문헌 4 에 기재된 제조 방법에 있어서, 착화제의 제거는, 슬러리의 전해질 전구체 함유물을 진공하 및 실온에서 건조시켜 분말의 전해질 전구체로 한 후, 전해질 전구체를 진공하에서 120 ℃ 의 가열을 함으로써 실시하고 있고 (실시에 1 등), 구체적으로는 진공하에 있어서 재킷형의 히터 (진동 건조기 등) 를 사용하여 실시하고 있다. 이와 같이, 착화제를 사용한 경우에는, 단순한 건조로는 전해질 전구체로부터 착화제를 제거할 수 없어, 재킷형의 히터 (진동 건조기 등) 를 사용하여 가열을 하게 된다. 그러나, 이와 같은 히터에서는, 착화제의 제거는 할 수 있어도, 히터 내측의 벽면이 국소적으로 고온이 되므로, 고체 전해질에 포함되는 할로겐 화합물의 응집이 발생하여, 고체 전해질의 열화가 발생하는 경우가 있었다. 그 때문에, 착화제를 제거할 때의 온도 조건에 제한이 발생하고 있어, 효율적으로 고체 전해질을 제조하는 점에서 개선할 여지가 있다.

[0022] 또한, 황화물 고체 전해질의 수요가 높아짐에 따라, 양산화에 대한 요구가 있다. 그러나, 종래의 방법에서는, 진공하에서 가열을 하기 때문에, 재킷형의 히터의 내측의 벽면 (전열면) 에 분말이 접하는 것으로 밖에 열이 전달되지 않는 환경하에서, 착화제의 제거를 실시하게 되므로, 장치의 대형화에 대한 영향이 커, 충분히 대응할 수 없게 된다는 염려도 있었다.

[0023] 착화제의 제거에 대해, 특허문헌 1 ~ 3 에서는 착화제는 사용되고 있지 않다. 또, 고체 전해질 원료의 반응시에 용매를 사용하는 것에 대해 상정되어 있지만, 용매를 제거하는 방법에 대해서는 전혀 검토도 되어 있지 않다.

[0024] 특허문헌 5 에 기재된 제조 방법에 있어서는, 미디어 입자를 사용한 유동 건조에 의해 착화제 및 전해질 전구체를 포함하는 슬러리의 건조가 실시되고 있다. 그러나, 특허문헌 5 에 기재된 제조 방법에 있어서도, 슬러리의 건조에서는 전해질 전구체로부터 착화제를 제거하는 것은 실시하고 있지 않으므로, 당해 건조시켜 얻어진 전해질 전구체로부터의 착화제의 제거는, 상기 특허문헌 4 에 기재된 제조 방법과 동일하게, 진공하에서 110 ℃ 의 가열을 함으로써 실시하고 있고 (실시에 1 등), 구체적으로는 진공하에 있어서 재킷형의 히터 (진동 건조기 등) 를 사용하여 실시하고 있다. 그 때문에, 상기 특허문헌 4 에 기재된 제조 방법과 동일한 문제가 발생하고 있다.

[0025] 그래서, 본 발명자들은, 특히 착화제와 고체 전해질 원료에 의해 형성하는 전해질 전구체로부터, 착화제를 제거하는 방법에 대해 검토한 결과, 전해질 전구체 함유물을, 가열 기류 중에 공급함으로써, 상기 전해질 전구체 함유물에 포함되는 전해질 전구체로부터 착화제를 제거할 수 있는 것을 알아내었다. 가열 기류 중에서 가열하여, 전해질 전구체로부터 착화제를 제거하면, 고체 전해질의 분말과 재킷형의 히터 (진동 건조기 등) 의 국소적으로 고온이 되는 벽면이 접하는 것에 의한 고체 전해질의 열화의 억제가 가능해진다.

[0026] 또, 가열 기류를 사용하여 가열하므로, 가열 기류의 공급량, 특히 유속을 일정 범위에서 유지하면, 규모에 상관없이 전해질 전구체 함유물로부터 착화제를 제거할 수 있는 것을 기대할 수 있다. 그 때문에, 장치의 대형화에 대한 대응이 용이하다는 장점도 있다.

[0027] 이상의 지견에 기초하여, 착화제와 고체 전해질 원료를 반응시키는 액상법 (불균일법) 에 의한 황화물 고체 전해질의 제조 방법에 있어서, 전해질 전구체의 분말로부터 착화제의 제거를, 가열 기류 중에서 가열하여 실시함으로써, 액상법을 채용하면서, 이온 전도도가 높은 황화물 고체 전해질이 효율적으로 얻어지고, 또 양산화가 용이해지는 것을 알아내기에 이르렀다.

[0028] (본 실시형태의 각종 형태에 대해)

[0029] 본 실시형태의 제 1 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은,

[0030] 리튬 원자, 인 원자, 황 원자 및 할로겐 원자를 포함하는 원료 함유물과, 착화제를 혼합하여, 전해질 전구체 함

유물을 얻는 것,

- [0031] 이어서 가열 기류 중에서 가열하는 것,
- [0032] 을 포함하는 황화물 고체 전해질의 제조 방법,
- [0033] 이다.
- [0034] 본 실시형태의 황화물 고체 전해질의 제조 방법에 있어서, 고체 전해질 원료와 착화제를 혼합하여 얻어지는 전해질 전구체 함유물에는, 전해질 전구체와 함께, 전해질 전구체의 형성에 기여하지 않았던 착화제 및 고체 전해질 원료, 그리고 용매가 포함될 수 있다. 본 실시형태의 황화물 고체 전해질의 제조 방법에 있어서는, 가열 기류 중에서 가열함으로써, 전해질 전구체로부터 착화제를 제거할 수 있다. 또, 전해질 전구체의 형성에 기여하지 않고 잔존하는 착화제, 용매를 포함하는 경우에는, 이들도 제거할 수 있다.
- [0035] 전해질 전구체는, 본 실시형태의 제조 방법으로 얻어지는 황화물 고체 전해질의 전구체이고, 착화제를 제거함으로써 황화물 고체 전해질이 될 수 있을 말한다. 여기서, 착화제는, 착화되는 제, 즉 착물을 형성할 수 있는 제를 말하고, 원료 함유물에 포함되는 고체 전해질 원료와 착물을 형성하기 쉬운 화합물을 의미한다. 따라서, 전해질 전구체는, 원료 함유물과 착화제를 혼합함으로써 얻어지는 것이므로, 보다 구체적으로는 고체 전해질 원료가 착화제를 통하여 형성한 착물이라고 할 수 있다.
- [0036] 본 실시형태의 제조 방법은, 전해질 전구체 함유물을 얻는 것에 이어서, 가열 기류 중에서 가열하는 것을 포함한다. 가열하는 것은, 전해질 전구체 함유물을 얻는 것에 이어서 실시되면 되고, 가열하는 것에 있어서의 가열 대상은, 전해질 전구체 함유물이고, 또 후술하는 건조시키는 것을 실시하는 경우에는, 전해질 전구체가 된다 (이하, 전해질 전구체 함유물, 및 전해질 전구체를 아울러 「가열 대상물」 이라고 칭하는 경우가 있다.).
- [0037] 전해질 전구체 함유물을 가열하여, 전해질 전구체로부터 착화제를 제거할 때, 전해질 전구체 함유물, 특히 전해질 전구체 함유물에 포함되는 전해질 전구체를, 가열 기류 중에서 가열하는 것이 간요하다. 가열 기류는, 온도 (열) 및 기류에 의한 건조, 그리고 기류에 의한 가열 대상물의 분산 및 착화제의 제거라는 기능을 가지고 있고, 이들 기능에 의해, 효율적으로 전해질 전구체로부터 착화제를 제거할 수 있는 것이라고 생각된다. 전해질 전구체 함유물 등의 가열 대상물이 가열 기류와 직접적으로 접촉함으로써 가열 기류 중에서 분산되므로, 전해질 전구체와 가열 기류의 접촉 면적이 커진다. 그 때문에, 전해질 전구체에 포함되는 착화제를, 효율적으로 가열할 수 있다. 또한, 가열 기류의 기류에 의해, 착화제가 신속하게 분리되어, 제거하는 것이 가능해진다. 그리고, 전해질 전구체로부터 착화제가 제거된 것과 착화제의 착물의 재생성 (이하, 간단히 「착물의 재생성」 이라고도 칭한다.), 또 전해질 전구체와 착화제에 의한 불순물의 생성 (이하, 간단히 「불순물의 생성」 이라고도 칭한다.) 이 억제되게 되므로, 불순물이 적어 품질이 높고, 이온 전도도가 높은 황화물 고체 전해질이 얻어진다.
- [0038] 본 실시형태의 제 2 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 형태에 있어서,
- [0039] 상기 전해질 전구체 함유물을 건조시키는 것을 포함한다,
- [0040] 는 것이다.
- [0041] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 전해질 전구체에 포함되는 착화제를 제거하는 것을 고려하면, 가열 기류 중에서 어떻게 전해질 전구체를 직접적으로 가열할 수 있는지가 중요하다. 가열 기류 중에서의 가열의 전단층으로서, 전해질 전구체 함유물을 건조시킴으로써, 전해질 전구체의 형성에 기여하지 않고 잔존하는 착화제, 필요에 따라 사용되는 용매를 제거하여 전해질 전구체를 분말로서 단리하고, 이것을 가열 기류 중에서 가열할 수 있다. 건조시킴으로써, 전해질 전구체에 포함되는 착화제를 보다 직접적으로 가열할 수 있기 때문에, 보다 효율적으로 착화제를 분리하여, 제거하는 것이 가능해진다.
- [0042] 그 결과, 착물의 재생성, 불순물의 생성이 억제되게 되어, 보다 효율적으로, 불순물이 적어 품질이 높고, 이온 전도도가 높은 황화물 고체 전해질이 얻어지기 쉬워진다.
- [0043] 한편, 종래 방법에 있어서의 재킷형 히터에 의한 진공하에서의 가열에서는, 전해질 전구체가 히터 내측의 벽면과 접하는 것으로 밖에 열이 전달되지 않기 때문에, 접촉 효율이 나쁘고, 열전도 효율이 낮은 것은 명백하다. 따라서, 본 실시형태의 제조 방법에 의하면, 종래 방법에 비해, 보다 효율적으로 황화물 고체 전해질이 얻어지기 쉬워진다고 할 수 있다.
- [0044] 이와 같이, 본 실시형태의 제조 방법에 있어서 건조시키는 것은, 전해질 전구체 함유물로부터, 전해질 전구체의

형성에 기여하지 않고 잔존하는 착화제, 필요에 따라 사용되는 용매를 제거하는 것을 주목적으로 하는 것이다.

그 때문에, 전해질 전구체로부터의 착화제의 제거는, 건조시킴으로써 실시되는 것은 아니며, 어디까지나 가열 기류 중에 있어서의 가열에 의해 실시되는 것이다. 한편, 잔존하는 착화제, 필요에 따라 사용되는 용매는, 가열 기류 중에 있어서의 가열에 의해 제거될 수 있다. 또, 전해질 전구체로부터의 착화제의 제거가, 전해질 전구체 함유물을 가열 기류 중에서 가열해도 실시할 수 있는 것은, 말할 필요도 없는 것이다.

- [0045] 본 실시형태의 제 3 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 또는 제 2 형태에 있어서,
- [0046] 상기 가열 기류의 온도가, 100 ℃ 이상 180 ℃ 이하이다,
- [0047] 라는 것이다.
- [0048] 이미 서술한 바와 같이, 전해질 전구체에 포함되는 착화제는, 가열 기류가 갖는 온도 (열) 및 기류의 작용에 의해, 전해질 전구체로부터 분리되어, 제거되기 쉬워진다. 여기서, 가열 기류의 온도를, 상기 온도 범위로 함으로써, 특히 가열 기류의 온도 (열) 의 작용에 의한 가열이 촉진되기 때문에, 전해질 전구체로부터 착화제가 분리되어, 제거되기 쉬워진다. 또한, 분리된 가스상의 착화제는 가열 기류와 함께 계 외로 배출되기 쉬워지므로, 분리된 착화제에 의한, 착물의 재생성, 불순물의 생성이 억제되게 되어, 불순물이 적어 품질이 높고, 이온 전도도가 높은 황화물 고체 전해질이 얻어지기 쉬워진다.
- [0049] 본 실시형태의 제 4 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 제 3 형태에 있어서,
- [0050] 상기 가열 기류의 공급량이, 0.1 m³/분 이상 500 m³/분 이하이다,
- [0051] 라는 것이다.
- [0052] 가열 기류를, 상기 범위 내의 공급량으로 사용함으로써, 가열 기류가 갖는 기류의 작용에 의해, 보다 효율적인 가열 대상물의 분산, 또 착화제의 분리 및 제거가 가능해진다. 그 때문에, 착물의 재생성, 불순물의 생성이 억제되게 되어, 보다 효율적으로, 불순물이 적어 품질이 높고, 이온 전도도가 높은 황화물 고체 전해질이 얻어지기 쉬워진다.
- [0053] 또, 가열 기류의 공급량을 일정량의 범위로 억제함으로써, 양산화에도 보다 용이하게 대응하는 것이 가능해진다.
- [0054] 본 실시형태의 제 5 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 제 4 형태에 있어서,
- [0055] 상기 가열 기류의 유속이, 5 m/s 이상 35 m/s 이하이다,
- [0056] 라는 것이다.
- [0057] 이미 서술한 바와 같이, 전해질 전구체에 포함되는 착화제는, 가열 기류가 갖는 온도 (열) 및 기류의 작용에 의해, 전해질 전구체로부터 분리되어, 제거되기 쉬워진다. 여기서, 가열 기류의 유속을 상기 온도 범위로 함으로써, 특히 가열 기류의 작용에 의한 착화제의 분리 및 제거를, 보다 효율적으로 촉진시킬 수 있다. 그리고, 분리된 가스상의 착화제는 가열 기류와 함께 계 외로 배출되기 쉬워지므로, 분리된 착화제에 의한, 착물의 재생성, 불순물의 생성이 억제되게 되어, 불순물이 적어 품질이 높고, 이온 전도도가 높은 황화물 고체 전해질이 얻어지기 쉬워진다.
- [0058] 본 실시형태의 제 6 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 제 5 형태에 있어서,
- [0059] 상기 가열 기류 중에서 가열하는 것을, 0.1 초 이상 1 분 이하로 실시한다,
- [0060] 는 것이다.
- [0061] 본 실시형태의 제조 방법에서는, 가열 기류를 사용하여 가열함으로써, 전해질 전구체에 포함되는 착화제를, 효율적으로 제거하는 것이 가능하다. 그 때문에, 가열 기류에 의한 가열은, 0.1 초 이상 1 분 이하라는 짧은 시간에 실시하는 것이 가능해진다.
- [0062] 본 실시형태의 제 7 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 2 ~ 제 6 형태에 있어서,
- [0063] 상기 건조시키는 것을, 상압하 또는 감압하에서, 5 ℃ 이상 110 ℃ 이하에서 실시한다,
- [0064] 는 것이다.
- [0065] 전해질 전구체 함유물을 건조시킬 때의 조건으로서, 압력 조건을 상압으로부터 감압으로 하고, 온도 조건을 5

℃ 이상 110 ℃ 이하로 함으로써, 보다 효율적으로 전해질 전구체 함유물을 건조시켜, 전해질 전구체가 얻어진다.

- [0066] 본 실시형태의 제 8 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 2 ~ 제 7 형태에 있어서,
- [0067] 상기 가열 기류 중에서 가열하는 것 후, 추가로 가열하는 것을 포함한다,
- [0068] 는 것이다.
- [0069] 상기 가열 기류 중에서 가열함으로써, 전해질 전구체로부터 착화제가 제거되어, 비정성의 황화물 고체 전해질이 얻어진다. 이것을, 상기 가열 기류 중에서 가열하는 것과는 별도로, 추가로 가열함으로써, 결정성의 황화물 고체 전해질이 얻어지게 된다.
- [0070] 본 실시형태의 제조 방법에서는, 원하는 바에 따라 비정성의 황화물 고체 전해질, 결정성의 황화물 고체 전해질을 제조하는 것이 가능하다.
- [0071] 본 실시형태의 제 9 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 제 8 형태에 있어서,
- [0072] 상기 착화제가, 아미노기를 갖는 화합물이다,
- [0073] 는 것이고, 또 본 실시형태의 제 10 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 제 9 형태에 있어서,
- [0074] 상기 착화제가, 분자 중에 적어도 2 개의 제 3 급 아미노기를 갖는 화합물이다,
- [0075] 라는 것이다.
- [0076] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 착화제는, 이미 서술한 바와 같이 원료 함유물에 포함되는 고체 전해질 원료와 착물을 형성한다는 성질을 갖는 용매이다. 착화제는, 후술하는 바와 같이, 헤테로 원자를 갖는 화합물은 고체 전해질 원료와 착물을 형성한다는 성질을 갖기 쉬워, 착화제로서 바람직한 화합물이다. 그 중에서도, 헤테로 원자로서 질소 원자, 또한 질소 원자를 아미노기로서 갖는 화합물이면, 보다 착물을 형성하기 쉬워 질 뿐만 아니라, 착물의 형성에 있어서 도입되기 어려운 할로겐 원자가 도입되기 쉬워져, 고체 전해질 원료의 분산 상태가 균일하게 유지되기 쉬워진다. 그 때문에, 보다 높은 이온 전도도가 얻어지기 쉬워진다.
- [0077] 또, 아미노기를 갖는 화합물을 착화제로서 사용하면, 상기의 성질에 더하여, 추가로 전해질 전구체로부터 분리하기 쉬워, 제거하기 쉽다는 성질도 갖는다. 따라서, 착물의 재생성, 불순물의 생성이 억제되게 되어, 매우 효율적으로, 불순물이 적어 품질이 높고, 이온 전도도가 높은 황화물 고체 전해질이 얻어지기 쉬워진다.
- [0078] 본 실시형태의 제 11 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 제 10 형태에 있어서,
- [0079] 상기 가열 기류 중에서 가열하는 것에 있어서, 미디어 입자를 사용하지 않는다,
- [0080] 는 것이다.
- [0081] 본 실시형태의 제조 방법은, 이미 서술한 바와 같이, 전해질 전구체를, 가열 기류 중에서 가열하는 것이 간요하고, 미디어 입자를 사용하지 않는 것이 바람직하다. 전해질 전구체의 미디어 입자에 대한 부착에 의한 가열 기류와의 파잉인 접촉을 억제할 수 있어, 전해질 전구체의 열화에 의한 비정성 황화물 고체 전해질의 열화를 억제할 수 있기 때문에, 높은 이온 전도도가 얻어지기 쉬워진다.
- [0082] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서의, 가열 기류 중에서 가열하는 것은, 어디까지나 가열 기류에 의해 가열하는 것을 의미하고 있고, 이로써 전해질 전구체로부터 착화제를 효율적으로 제거할 수 있어, 높은 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질을 효율적으로 제조하는 것이 가능해진다.
- [0083] 본 실시형태의 제 12 형태에 관련된 황화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 제 11 형태에 있어서,
- [0084] 상기 황화물 고체 전해질이, 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조를 갖는다,
- [0085] 는 것이다.
- [0086] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 원료 함유물에 포함되는 고체 전해질 원료의 종류 및 배합비를 바꿈으로써, 원하는 황화물 고체 전해질을 제조하는 것이 가능하다. 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조를 갖는 황화물 고체 전해질은, 이온 전도도가 매우 높은 황화물 고체 전해질로서 알려져 있고, 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻고자 하는 황화물 고체 전해질로서 바람직한 것이다.

- [0087] (고체 전해질)
- [0088] 본 명세서에 있어서, 「고체 전해질」 이란, 질소 분위기하 25 °C 에서 고체를 유지하는 전해질을 의미한다.
본 실시형태에 있어서의 고체 전해질은, 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자를 포함하고, 리튬 원자에서 기인하는 이온 전도도를 갖는 고체 전해질이다.
- [0089] 「고체 전해질」 에는, 비정성 고체 전해질과, 결정성 고체 전해질의 양방이 포함된다.
- [0090] 본 명세서에 있어서, 결정성 고체 전해질이란, X 선 회절 측정에 있어서의 X 선 회절 패턴에 있어서, 고체 전해질 유래의 피크가 관측되는 고체 전해질로서, 이들에 있어서의 고체 전해질의 원료 유래의 피크의 유무는 불문하는 것이다. 즉, 결정성 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 고체 전해질은, 상기와 같은 X 선 회절 패턴을 가지고 있으면, 그 일부에 비정성 고체 전해질이 포함되어 있어도 된다. 따라서, 결정성 고체 전해질에는, 비정질 고체 전해질을 결정화 온도 이상으로 가열하여 얻어지는, 이른바 유리 세라믹스가 포함된다.
- [0091] 또, 본 명세서에 있어서, 비정성 고체 전해질이란, X 선 회절 측정에 있어서의 X 선 회절 패턴에 있어서, 재료 유래의 피크 이외의 피크가 실질적으로 관측되지 않는 할로 패턴인 것을 말하고, 고체 전해질의 원료 유래의 피크의 유무는 불문하는 것이다.
- [0092] [황화물 고체 전해질의 제조 방법]
- [0093] 본 실시형태의 황화물 고체 전해질의 제조 방법은,
- [0094] 리튬 원자, 인 원자, 황 원자 및 할로겐 원자를 포함하는 원료 함유물과, 착화제를 혼합하여, 전해질 전구체 함유물을 얻는 것,
- [0095] 이어서 가열 기류 중에서 가열하는 것,
- [0096] 을 포함하는 황화물 고체 전해질의 제조 방법,
- [0097] 이다.
- [0098] [전해질 전구체 함유물을 얻는 것]
- [0099] 본 실시형태의 제조 방법은, 리튬 원자, 인 원자, 황 원자 및 할로겐 원자를 포함하는 원료 함유물과, 착화제를 혼합하여, 전해질 전구체 함유물을 얻는 것을 포함한다.
- [0100] 본 실시형태의 제조 방법에 대해, 먼저 원료 함유물로부터 설명한다.
- [0101] (원료 함유물)
- [0102] 본 실시형태에서 사용되는 원료 함유물은, 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자를 포함하는 것이고, 보다 구체적으로는 이들 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 화합물 (이하, 「고체 전해질 원료」 라고도 칭한다.) 을 포함하는 함유물이다. 본 실시형태에서 사용되는 원료 함유물은, 고체 전해질 원료를 2 종 이상 함유하는 것인 것이 바람직하다.
- [0103] 원료 함유물에 포함되는 고체 전해질 원료로는, 예를 들어 황화리튬 ; 불화리튬, 염화리튬, 브롬화리튬, 요오드화리튬 등의 할로겐화리튬 ; 삼황화이인 (P₂S₃), 오황화이인 (P₂S₅) 등의 황화인 ; 각종 불화인 (PF₃, PF₅), 각종 염화인 (PCl₃, PCl₅, P₂Cl₄), 각종 브롬화인 (PBr₃, PBr₅), 각종 요오드화인 (PI₃, P₂I₄) 등의 할로겐화인 ; 불화티오포스포릴 (PSF₃), 염화티오포스포릴 (PSCl₃), 브롬화티오포스포릴 (PSBr₃), 요오드화티오포스포릴 (PSI₃), 이염화불화티오포스포릴 (PSCl₂F), 이브롬화불화티오포스포릴 (PSBr₂F) 등의 할로겐화티오포스포릴 ; 등의 상기 4 종의 원자에서 선택되는 적어도 2 종의 원자로 이루어지는 원료, 불소 (F₂), 염소 (Cl₂), 브롬 (Br₂), 요오드 (I₂) 등의 할로겐 단체, 바람직하게는 브롬 (Br₂), 요오드 (I₂) 를 대표적으로 들 수 있다.
- [0104] 상기 이외의 고체 전해질 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 고체 전해질 원료, 보다 구체적으로는, 산화리튬, 수산화리튬, 탄산리튬 등의 리튬 화합물 ; 황화나트륨, 황화칼륨, 황화루비듐, 황화세슘 등의 황화알칼리 금속 ; 황화규소, 황화게르마늄, 황화붕소, 황화갈륨, 황화주석 (SnS, SnS₂), 황화알루미늄, 황화아연

등의 황화금속 ; 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 (POCl₃), 옥시브롬화인 (POBr₃) 등의 옥시할로겐화인 ; 등을 들 수 있다.

[0105] 상기 중에서도, 황화리튬, 삼황화이인 (P₂S₃), 오황화이인 (P₂S₅) 등의 황화인, 불소 (F₂), 염소 (Cl₂), 브롬 (Br₂), 요오드 (I₂) 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. 고체 전해질 원료의 조합으로는, 예를 들어, 황화리튬, 오황화이인 및 할로겐화리튬의 조합, 황화리튬, 오황화이인 및 할로겐 단체의 조합을 바람직하게 들 수 있고, 할로겐화리튬으로는 브롬화리튬, 요오드화리튬이 바람직하고, 할로겐 단체로는 브롬 및 요오드가 바람직하다.

[0106] 본 실시형태에 있어서는, PS₄ 구조를 포함하는 Li₃PS₄ 를 원료의 일부로서 사용할 수도 있다. 구체적으로는, 먼저 Li₃PS₄ 를 제조하는 등을 하여 준비하고, 이것을 원료로서 사용한다.

[0107] 원료의 합계에 대한 Li₃PS₄ 의 함유량은, 60 ~ 100 mol% 가 바람직하고, 65 ~ 90 mol% 가 보다 바람직하고, 70 ~ 80 mol% 가 더욱 바람직하다.

[0108] 또, Li₃PS₄ 와 할로겐 단체를 사용하는 경우, Li₃PS₄ 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 더욱 더 바람직하다.

[0109] 본 실시형태에서 사용되는 황화리튬은, 입자인 것이 바람직하다.

[0110] 황화리튬 입자의 평균 입경 (D₅₀) 은, 0.1 μm 이상 1000 μm 이하인 것이 바람직하고, 0.5 μm 이상 100 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 1 μm 이상 20 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 본 명세서에 있어서, 평균 입경 (D₅₀) 은, 입자경 분포 적산 곡선을 그렸을 때에 입자경이 가장 작은 입자에서부터 순차적으로 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 바람직하고, 즉 상기 황화리튬 입자의 평균 입경과 동일한 범위 내에 있는 것이 바람직하다.

[0111] 고체 전해질 원료로서, 황화리튬, 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.

[0112] 황화리튬, 오황화이인, 할로겐화리튬 및 필요에 따라 사용되는 다른 고체 전해질 원료를 사용하는 경우, 이들 합계에 대한 황화리튬 및 오황화이인의 함유량은, 50 ~ 99 mol% 가 바람직하고, 55 ~ 85 mol% 가 보다 바람직하고, 60 ~ 80 mol% 가 더욱 바람직하다.

[0113] 또, 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.

[0114] 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.

[0115] 고체 전해질 원료로서 할로겐 단체를 사용하는 경우로서, 황화리튬, 오황화이인을 사용하는 경우, 할로겐 단체의 몰수와 동 몰수의 황화리튬을 제외한 황화리튬 및 오황화이인의 합계 몰수에 대한, 할로겐 단체의 몰수와 동 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 더욱 더 바람직하고, 73 ~ 77 % 의 범위 내인 것이 특히 바람직하다. 이들 비율이면, 보다 높은 이온 전도도가 얻어지기 때문이다.

- [0116] 또, 이것과 동일한 관점에서, 황화리튬과 오흡화이인과 할로겐 단체를 사용하는 경우, 황화리튬과 오흡화이인과 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 더욱 더 바람직하다.
- [0117] 황화리튬과 오흡화이인과 할로겐 단체와 할로겐화리튬을 사용하는 경우에는, 이들 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 더욱 더 바람직하다.
- [0118] $2 \leq 2\alpha + \beta \leq 100 \dots (2)$
- [0119] $4 \leq 2\alpha + \beta \leq 80 \dots (3)$
- [0120] $6 \leq 2\alpha + \beta \leq 50 \dots (4)$
- [0121] $6 \leq 2\alpha + \beta \leq 30 \dots (5)$
- [0122] 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 더욱 더 바람직하다.
- [0123] 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 더욱 더 바람직하다.
- [0124] 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 더욱 더 바람직하다.
- [0125] (착화제)
- [0126] 착화제는, 이미 서술한 바와 같이, 원료 함유물에 포함되는 고체 전해질 원료와 착물을 형성하기 쉬운 화합물이고, 예를 들어 고체 전해질 원료로서 바람직하게 사용되는 황화리튬, 오흡화이인, 또 이들을 사용한 경우에 얻어지는 Li_3PS_4 , 또한 할로겐 원자를 포함하는 고체 전해질 원료 (이하, 이들을 합쳐서 「고체 전해질 원료 등」 이라고도 칭한다.) 와 착물을 형성 가능한 화합물이다.
- [0127] 착화제로는, 상기의 성상을 갖는 것이면 특별히 제한없이 사용할 수 있고, 특히 리튬 원자와의 친화성이 높은 원자, 예를 들어 질소 원자, 산소 원자, 염소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 화합물이 바람직하고, 이들 헤테로 원자를 포함하는 기를 갖는 화합물을 보다 바람직하게 들 수 있다. 이들 헤테로 원자, 그 헤테로 원자를 포함하는 기는, 리튬과 배위 (결합) 할 수 있기 때문이다.
- [0128] 착화제의 분자 중에 존재하는 헤테로 원자는 리튬 원자와의 친화성이 높고, 고체 전해질 원료 등과 결합하여 착물 (이하, 간단히 「착물」 이라고도 칭한다.) 을 형성하기 쉬운 성상을 갖는 것이 된다고 생각된다. 그 때문에, 상기 고체 전해질 원료와, 착화제를 혼합함으로써 착물이 형성되고, 고체 전해질 원료의 분산 상태, 특히 할로겐 원자의 분산 상태가 균일하게 유지되기 쉬워지므로, 결과적으로 이온 전도도가 높은 황화물 고체 전해질이 얻어지는 것으로 생각된다.
- [0129] 착화제가, 고체 전해질 원료 등과 착물을 형성 가능한 것에 대해서는, 예를 들어 FT-IR 분석 (확산 반사법) 에 의해 측정되는 적외선 흡수 스펙트럼에 의해, 직접적으로 확인할 수 있다.
- [0130] 착화제로서, 바람직한 착화제의 하나인 테트라메틸에틸렌디아민 (이하, 간단히 「TMEDA」 라고도 칭한다.) 과 요오드화리튬 (LiI) 을 교반하여 얻어진 분말, 및 착화제 자체에 대해 FT-IR 분석 (확산 반사법) 에 의해 분석하면, TMEDA 자체의 스펙트럼과, 특히 $1000 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 에 있어서의 C-N 신축 진동에서 유래하는 피크에 있어서 상이한 것이 된다. 또, TMEDA 와 요오드화리튬을 교반, 혼합함으로써 LiI-TMEDA 착물을 형성하는 것이 알려져 있는 것 (예를 들어, Aust J. Chem., 1988, 41, 1925-34 의 특히 Fig. 2 등) 등을 고려해도, LiI-TMEDA 착물이 형성되어 있는 것으로 생각하는 것은 타당하다.

- [0131] 또, 예를 들어 착화제 (TMEDA) 와, Li_3PS_4 를 교반하여 얻어진 분말에 대해서도, 상기와 동일하게 FT-IR 분석 (확산 반사법) 에 의해 분석하면, TMEDA 자체의 스펙트럼이란, $1000 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 에 있어서의 C-N 신축 진동에서 유래하는 피크에 있어서 상이한 것인 것을 확인할 수 있는 한편으로, LiI-TMEDA 착물의 스펙트럼과는 유사한 것도 확인할 수 있다. 이 점에서, Li_3PS_4 -TMEDA 착물이 형성되어 있는 것으로 생각해도 된다.
- [0132] 그리고, 본 실시형태의 제조 방법에서는, 원료 함유물과 착화제를 혼합하여 얻어지는 이들 착물을 전해질 전구체로 하고, 가열 기류 중에서, 전해질 전구체의 분말로부터 착화제를 제거함으로써, 황화물 고체 전해질을 제조하는 것이다.
- [0133] 착화제는, 분자 중에 적어도 2 개의 배위 (결합) 가능한 헤테로 원자를 갖는 것이 바람직하고, 분자 중에 적어도 2 개 헤테로 원자를 포함하는 기를 갖는 것이 보다 바람직하다. 분자 중에 적어도 2 개의 헤테로 원자를 포함하는 기를 가짐으로써, 고체 전해질 원료 등을, 분자 중의 적어도 2 개의 헤테로 원자를 통하여 결합시킬 수 있다. 또, 헤테로 원자 중에서도, 질소 원자가 바람직하고, 질소 원자를 포함하는 기로는 아미노기가 바람직하다. 즉 착화제로는 아민 화합물이 바람직하다.
- [0134] 아민 화합물로는, 분자 중에 아미노기를 갖는 것이면, 착물의 형성을 촉진할 수 있으므로 특별히 제한은 없지만, 분자 중에 적어도 2 개의 아미노기를 갖는 화합물이 바람직하다. 이와 같은 구조를 가짐으로써, 고체 전해질 원료 등을, 분자 중의 적어도 2 개의 질소 원자를 통하여 결합시켜, 착물을 형성할 수 있다.
- [0135] 이와 같은 아민 화합물로는, 예를 들어, 지방족 아민, 지환식 아민, 복소 고리형 아민, 방향족 아민 등의 아민 화합물을 들 수 있고, 단독으로, 또는 복수종을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0136] 보다 구체적으로는, 지방족 아민으로는, 에틸렌디아민, 디아미노프로판, 디아미노부탄 등의 지방족 1 급 디아민 ; N,N'-디메틸에틸렌디아민, N,N'-디에틸에틸렌디아민, N,N'-디메틸디아미노프로판, N,N'-디에틸디아미노프로판 등의 지방족 2 급 디아민 ; N,N,N',N'-테트라메틸디아미노메탄, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라에틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노프로판, N,N,N',N'-테트라에틸디아미노프로판, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노부탄, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노펜탄, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노헥산 등의 지방족 3 급 디아민 ; 등의 지방족 디아민을 대표적으로 바람직하게 들 수 있다. 여기서, 본 명세서에 있어서의 예시에 있어서, 예를 들어 디아미노부탄이면, 특별히 언급이 없는 한, 1,2-디아미노부탄, 1,3-디아미노부탄, 1,4-디아미노부탄 등의 아미노기의 위치에 관한 이성체 외에, 부탄에 대해서는 직사슬형, 분기형의 이성체 등의, 모든 이성체가 포함되는 것으로 한다.
- [0137] 지방족 아민의 탄소수는, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 4 이상, 더욱 바람직하게는 6 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 8 이하, 더욱 바람직하게는 7 이하이다. 또, 지방족 아민 중의 지방족 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는 2 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 6 이하, 보다 바람직하게는 4 이하, 더욱 바람직하게는 3 이하이다.
- [0138] 지환식 아민으로는, 시클로프로판디아민, 시클로헥산디아민 등의 지환식 1 급 디아민 ; 비스아미노메틸시클로헥산 등의 지환식 2 급 디아민 ; N,N,N',N'-테트라메틸-시클로헥산디아민, 비스(에틸메틸아미노)시클로헥산 등의 지환식 3 급 디아민 ; 등의 지환식 디아민을 대표적으로 바람직하게 들 수 있고, 또, 복소 고리형 아민으로는, 이소포론디아민 등의 복소 고리형 1 급 디아민 ; 피페라진, 디피페리딜프로판 등의 복소 고리형 2 급 디아민 ; N,N-디메틸피페라진, 비스메틸피페리딜프로판 등의 복소 고리형 3 급 디아민 ; 등의 복소 고리형 디아민을 대표적으로 바람직하게 들 수 있다.
- [0139] 지환식 아민, 복소 고리형 아민의 탄소수는, 바람직하게는 3 이상, 보다 바람직하게는 4 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 16 이하, 보다 바람직하게는 14 이하이다.
- [0140] 또, 방향족 아민으로는, 페닐디아민, 톨릴렌디아민, 나프탈렌디아민 등의 방향족 1 급 디아민 ; N-메틸페닐렌디아민, N,N'-디메틸페닐렌디아민, N,N'-비스메틸페닐페닐렌디아민, N,N'-디메틸나프탈렌디아민, N-나프틸에틸렌디아민 등의 방향족 2 급 디아민 ; N,N-디메틸페닐렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸페닐렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노디페닐메탄, N,N,N',N'-테트라메틸나프탈렌디아민 등의 방향족 3 급 디아민 ; 등의 방향족 디아민을 대표적으로 바람직하게 들 수 있다.
- [0141] 방향족 아민의 탄소수는, 바람직하게는 6 이상, 보다 바람직하게는 7 이상, 더욱 바람직하게는 8 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 16 이하, 보다 바람직하게는 14 이하, 더욱 바람직하게는 12 이하이다.

- [0142] 본 실시형태에서 사용되는 아민 화합물은, 알킬기, 알케닐기, 알콕실기, 수산기, 시아노기 등의 치환기, 할로겐 원자에 의해 치환된 것이어도 된다.
- [0143] 또한, 구체예로서 디아민을 예시했지만, 본 실시형태에서 사용될 수 있는 아민 화합물로는, 디아민에 한정되지 않는 것은 말할 필요도 없고, 예를 들어, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 에틸디메틸아민, 상기 지방족 디아민 등의 각종 디아민에 대응하는 지방족 모노아민, 또 피페리딘, 메틸피페리딘, 테트라메틸피페리딘 등의 피페리딘 화합물, 피리딘, 피콜린 등의 피리딘 화합물, 모르폴린, 메틸모르폴린, 티오모르폴린 등의 모르폴린 화합물, 이미다졸, 메틸이미다졸 등의 이미다졸 화합물, 상기 지환식 디아민에 대응하는 모노아민 등의 지환식 모노아민, 상기 복소 고리형 디아민에 대응하는 복소 고리형 모노아민, 상기 방향족 디아민에 대응하는 방향족 모노아민 등의 모노아민 외에, 예를 들어, 디에틸렌트리아민, N,N',N''-트리메틸디에틸렌트리아민, N,N,N',N'',N''-펜타메틸디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, N,N'-비스[(디메틸아미노)에틸]-N,N'-디메틸에틸렌디아민, 헥사메틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민 등의 아미노기를 3 개 이상 갖는 폴리아민도 사용할 수 있다.
- [0144] 상기 중에서도, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 아미노기로서 제 3 급 아미노기를 갖는 3 급 아민인 것이 바람직하고, 2 개의 제 3 급 아미노기를 갖는 3 급 디아민인 것이 보다 바람직하고, 2 개의 제 3 급 아미노기를 양 말단에 갖는 3 급 디아민이 더욱 바람직하고, 제 3 급 아미노기를 양 말단에 갖는 지방족 3 급 디아민이 보다 더욱 바람직하다. 상기의 아민 화합물에 있어서, 3 급 아미노기를 양 말단에 갖는 지방족 3 급 디아민으로는, 테트라메틸에틸렌디아민, 테트라에틸에틸렌디아민, 테트라메틸디아미노프로판, 테트라에틸디아미노프로판이 바람직하고, 입수의 용이성 등도 고려하면, 테트라메틸에틸렌디아민, 테트라메틸디아미노프로판이 바람직하다.
- [0145] 또, 헤테로 원자로서 질소 원자를 포함하는, 아미노기 이외의 기, 예를 들어 니트로기, 아미드기 등의 기를 갖는 화합물도, 이것과 동일한 효과가 얻어진다.
- [0146] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 착화제로는 헤테로 원자로서 상기의 질소 원자를 포함하는 화합물 외에, 산소 원자를 포함하는 화합물도 바람직하다.
- [0147] 산소 원자를 포함하는 화합물로는, 산소 원자를 포함하는 기로서 에테르기 및 에스테르기에서 선택되는 1 종 이상의 관능기를 갖는 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 특히 에테르기를 갖는 화합물이 바람직하다. 즉, 산소 원자를 포함하는 착화제로는, 에테르 화합물이 특히 바람직하다.
- [0148] 에테르 화합물로는, 예를 들어, 지방족 에테르, 지환식 에테르, 복소 고리형 에테르, 방향족 에테르 등의 에테르 화합물을 들 수 있고, 단독으로, 또는 복수종을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0149] 보다 구체적으로는, 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 등도 들 수 있다.
- [0150] 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.
- [0151] 또, 지방족 에테르 중의 지방족 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는 1 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 6 이하, 보다 바람직하게는 4 이하, 더욱 바람직하게는 3 이하이다.
- [0152] 지환식 에테르로는, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 디메톡시테트라하이드로푸란, 시클로헥실메틸에테르, 디옥산, 디옥솔란 등을 들 수 있고, 또, 복소 고리형 에테르로는, 푸란, 벤조푸란, 벤조피란, 디옥센, 디옥신, 모르폴린, 메톡시인돌, 하이드록시메틸디메톡시피리딘 등을 들 수 있다.
- [0153] 지환식 에테르, 복소 고리형 에테르의 탄소수는, 바람직하게는 3 이상, 보다 바람직하게는 4 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 16 이하, 보다 바람직하게는 14 이하이다.
- [0154] 또, 방향족 에테르로는, 메틸페닐에테르(아니솔), 에틸페닐에테르, 디벤질에테르, 디페닐에테르, 벤질페닐에테르, 나프틸에테르 등을 들 수 있다.
- [0155] 방향족 에테르의 탄소수는, 바람직하게는 7 이상, 보다 바람직하게는 8 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 16

이하, 보다 바람직하게는 14 이하, 더욱 바람직하게는 12 이하이다.

- [0156] 본 실시형태에서 사용되는 에테르 화합물은, 알킬기, 알케닐기, 알콕실기, 수산기, 시아노기 등의 치환기, 할로겐 원자에 의해 치환된 것이어도 된다.
- [0157] 상기의 에테르 화합물 중에서도, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 지방족 에테르가 바람직하고, 디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란이 보다 바람직하다.
- [0158] 에스테르 화합물로는, 예를 들어, 지방족 에스테르, 지환식 에스테르, 복소 고리형 에스테르, 방향족 에스테르 등의 에스테르 화합물을 들 수 있고, 단독으로, 또는 복수종을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0159] 보다 구체적으로는, 지방족 에스테르로는, 포름산메틸, 포름산에틸, 포름산트리에틸 등의 포름산에스테르, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산이소프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸 등의 아세트산에스테르 ; 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 프로피온산부틸 등의 프로피온산에스테르, 옥살산디메틸, 옥살산디에틸 등의 옥살산에스테르 ; 말론산디메틸, 말론산디에틸 등의 말론산에스테르 ; 숙신산디메틸, 숙신산디에틸 등의 숙신산에스테르를 들 수 있다.
- [0160] 지방족 에스테르의 탄소수는, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 더욱 바람직하게는 4 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 8 이하, 더욱 바람직하게는 7 이하이다. 또, 지방족 에스테르 중의 지방족 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 2 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 6 이하, 보다 바람직하게는 4 이하, 더욱 바람직하게는 3 이하이다.
- [0161] 지환식 에스테르로는, 시클로헥산카르복실산메틸, 시클로헥산카르복실산에틸, 시클로헥산디카르복실산디메틸, 시클로헥산디카르복실산디부틸, 시클로헥센디카르복실산디부틸 등을 들 수 있고, 또, 복소 고리형 에스테르로는, 피리딘카르복실산메틸, 피리딘카르복실산에틸, 피리딘카르복실산프로필, 피리미딘카르복실산메틸, 피리미딘카르복실산에틸, 또 아세토락톤, 프로피오락톤, 부티로락톤, 발레로락톤 등의 락톤류 등을 들 수 있다.
- [0162] 지환식 에스테르, 복소 고리형 에스테르의 탄소수는, 바람직하게는 3 이상, 보다 바람직하게는 4 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 16 이하, 보다 바람직하게는 14 이하이다.
- [0163] 방향족 에스테르로는, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산프로필, 벤조산부틸 등의 벤조산에스테르 ; 디메틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 부틸벤질프탈레이트, 디시클로헥실프탈레이트 등의 프탈산에스테르 ; 트리메틸트리멜리테이트, 트리에틸트리멜리테이트, 트리프로필트리멜리테이트, 트리부틸트리멜리테이트, 트리옥틸트리멜리테이트 등의 트리멜리트산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0164] 방향족 에스테르의 탄소수는, 바람직하게는 8 이상, 보다 바람직하게는 9 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 16 이하, 보다 바람직하게는 14 이하, 더욱 바람직하게는 12 이하이다.
- [0165] 본 실시형태에서 사용되는 에스테르 화합물은, 알킬기, 알케닐기, 알콕실기, 수산기, 시아노기 등의 치환기, 할로겐 원자에 의해 치환된 것이어도 된다.
- [0166] 상기의 에스테르 화합물 중에서도, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 지방족 에스테르가 바람직하고, 아세트산에스테르가 보다 바람직하고, 특히 아세트산에틸이 바람직하다.
- [0167] 착화제의 첨가량은, 착물을 효율적으로 형성시키는 관점에서, 원료 함유물에 포함되는 리튬 원자의 합계 몰량에 대한, 착화제의 첨가량의 몰비가, 바람직하게는 0.1 이상 2.0 이하이고, 보다 바람직하게는 0.5 이상 1.5 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.8 이상 1.2 이하이고, 가장 바람직하게는 1.0 이다.
- [0168] (혼합)
- [0169] 본 실시형태의 제조 방법은, 상기의 고체 전해질 원료와, 착화제를 혼합한다.
- [0170] 본 실시형태에 있어서, 고체 전해질 원료 및 착화제를 혼합하는 형태는 고체상, 액상 중 어느 것이어도 되지만, 고체 전해질 원료는 고체를 포함하고 있고, 착화제는 액상이기 때문에, 통상적으로 액상의 착화제 중에 고체의 고체 전해질 원료가 존재하는 형태로 혼합한다. 또, 원료와 착화제를 혼합할 때, 필요에 따라 추가로 용매를 혼합해도 된다. 이하, 원료 및 착화제의 혼합에 대해 설명하는 부분에 있어서는, 특별히 언급이 없는 경우, 착화제에는, 필요에 따라 사용되는 용매도 포함되는 것으로 한다.
- [0171] 고체 전해질 원료와 착화제를 혼합하는 방법에 특별한 제한은 없고, 고체 전해질 원료 및 착화제를 혼합할 수 있는 장치에, 고체 전해질 원료 및 착화제를 투입하여 혼합하면 된다. 예를 들어, 착화제를 조 내에 공급하

고, 교반 날개를 작동시킨 후에, 고체 전해질 원료를 서서히 첨가해 가면, 고체 전해질 원료의 양호한 혼합 상태가 얻어지고, 원료의 분산성이 향상되기 때문에 바람직하다.

[0172] 단, 고체 전해질 원료로서 할로겐 단체를 사용하는 경우, 고체 전해질 원료가 고체가 아닌 경우가 있고, 구체적으로는 상온 상압하에 있어서, 불소 및 염소는 기체, 브롬은 액체가 된다. 이와 같은 경우, 예를 들어 고체 전해질 원료가 액체인 경우에는, 다른 고체의 고체 전해질 원료와는 별도로 착화제와 함께 조 내에 공급하면 되고, 또 고체 전해질 원료가 기체인 경우에는, 착화제에 고체의 고체 전해질 원료를 첨가한 것에 붙여넣듯이 공급하면 된다.

[0173] 본 실시형태의 제조 방법은, 고체 전해질 원료와 착화제를 혼합하는 것을 포함하는 것을 특징으로 한다. 즉, 고체 전해질 원료와 착화제는 혼합하면 충분하고, 분쇄까지는 필요로 하지 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, 고체 전해질 원료와 착화제를 단순히 혼합하는 것만으로, 원료 함유물에 포함되는 고체 전해질 원료와 착화제가 혼합되어, 착물, 즉 전해질 전구체가 형성될 수 있다. 또한, 착물을 얻기 위한 혼합 시간을 단축하거나, 미분화하거나 하기 위해서, 원료와 착화제의 혼합물을 분쇄기에 의해 분쇄해도 되지만, 이미 서술한 바와 같이 분쇄기는 사용하지 않는 것이 바람직하다.

[0174] 한편, 전해질 전구체는 분쇄기에 의해 분쇄해도 된다.

[0175] 고체 전해질 원료와 착화제를 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, 고체 전해질 원료와 착화제의 혼합물 중의 고체 전해질 원료의 균일성을 높이고, 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.

[0176] 기계 교반식 혼합기에 있어서 사용되는 교반 날개의 형상으로는, 앵커형, 블레이드형, 아암형, 리본형, 다단 블레이드형, 2 연 아암형, 서블형, 2 축 날개형, 플랫 날개형, C 형 날개형 등을 들 수 있고, 고체 전해질 원료의 균일성을 높이고, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 서블형, 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.

[0177] 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.

[0178] 고체 전해질 원료와 착화제를 혼합할 때의 온도 조건으로는, 특별히 제한은 없고, 예를 들어 -30 ~ 100 °C, 바람직하게는 -10 ~ 50 °C, 보다 바람직하게는 실온 (23 °C) 정도 (예를 들어 실온 ± 5 °C 정도) 이다. 또 혼합 시간은, 0.1 ~ 150 시간 정도, 보다 균일하게 혼합하여, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 바람직하게는 1 ~ 120 시간, 보다 바람직하게는 4 ~ 100 시간, 더욱 바람직하게는 8 ~ 80 시간이다.

[0179] 고체 전해질 원료와 착화제를 혼합함으로써, 상기의 고체 전해질 원료 등과 착화제에 의해 착물이 형성된다. 착물은, 보다 구체적으로는, 고체 전해질 원료에 포함되는 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자와 착화제의 작용에 의해, 이들 원자가 착화제를 통하여 및/또는 통하지 않고 직접 서로 결합한 것으로 생각된다. 즉, 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 고체 전해질 원료와 착화제를 혼합하여 얻어지는 착물은, 착화제, 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자에 의해 구성되는 것이라고도 할 수 있다.

[0180] 본 실시형태에 있어서 얻어지는 착물은, 액체인 착화제에 대해 완전히 용해되는 것은 아니며, 통상적으로, 고체이기 때문에, 착화제 및 필요에 따라 사용되는 용매 중에 착물이 현탁된 현탁액이 얻어진다. 따라서, 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법은, 이른바 액상법에 있어서의 불균일계에 상당한다.

[0181] (용매)

[0182] 본 실시형태에 있어서, 고체 전해질 원료 및 착화제를 혼합할 때, 추가로 용매를 첨가해도 된다.

[0183] 액체인 착화제 중에 있어서 고체인 착물이 형성될 때, 착물이 착화제에 용해되기 쉬운 것이면, 성분의 분리가

발생하는 경우가 있다. 그래서, 작물이 용해되지 않는 용매를 사용함으로써, 전해질 전구체 중의 성분의 용출을 억제할 수 있다. 또, 용매를 사용하여 고체 전해질 원료 및 착화제를 혼합함으로써, 작물 형성이 촉진되어, 각 주성분을 보다 고르게 존재시킬 수 있고, 고체 전해질 원료의 분산 상태, 특히 할로겐 원자의 분산 상태가 균일하게 유지된 전해질 전구체가 얻어지므로, 결과적으로 높은 이온 전도도가 얻어진다는 효과가 발휘되기 쉬워진다.

[0184] 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법은, 이른바 불균일법이고, 작물은, 액체인 착화제에 대해 완전히 용해되지 않고 석출되는 것이 바람직하다. 용매를 첨가함으로써 작물의 용해성을 조정할 수 있다. 특히 할로겐 원자는 작물로부터 용출되기 쉽기 때문에, 용매를 첨가함으로써 할로겐 원자의 용출을 억제하여 원하는 작물이 얻어진다. 그 결과, 고체 전해질 원료, 특히 할로겐 원자를 포함하는 고체 전해질 원료 등의 성분이 균일하게 분산된 전해질 전구체를 거쳐, 높은 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질이 얻어지기 쉬워진다.

[0185] 이와 같은 성상을 갖는 용매로는, 용해도 파라미터가 10 이하인 용매를 바람직하게 들 수 있다. 본 명세서에 있어서, 용해도 파라미터는, 각종 문헌, 예를 들어 「화학 편람」(2004년 발행, 개정 5 판, 마루젠 주식회사) 등에 기재되어 있고, 이하의 수학적 (1)에 의해 산출되는 값 δ ((cal/cm³)^{1/2}) 이고, 힐데브란트 파라미터, SP 값이라고도 칭해진다.

수학적 1

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

[0186]

(수학적 (1) 중, ΔH 는 몰 발열이고, R 은 기체 정수 (定數) 이고, T 는 온도이고, V 는 몰 체적이다.)

[0187]

[0188] 용해도 파라미터가 10 이하인 용매를 사용함으로써, 상기의 착화제에 비해 상대적으로 고체 전해질 원료, 그 중에서도 할로겐 원자, 할로겐화리튬 등의 할로겐 원자를 포함하는 원료, 나아가서는 작물을 구성하는 할로겐 원자를 포함하는 성분 (예를 들어, 할로겐화리튬과 착화제가 결합한 집합체) 등이 용해되기 어려운 상태로 할 수 있다. 그 때문에, 작물 중에 있어서 특히 할로겐 원자를 정착시키기 쉬워져, 얻어지는 전해질 전구체, 나아가서는 고체 전해질 중에 양호한 분산 상태로 할로겐 원자가 존재하게 되어, 높은 이온 전도도를 갖는 고체 전해질이 얻어지기 쉬워진다. 즉, 본 실시형태에서 사용되는 용매는, 작물이 용해되지 않는 성질을 갖는 것이 바람직하다. 이것과 동일한 관점에서, 용매의 용해도 파라미터는, 바람직하게는 9.5 이하, 보다 바람직하게는 9.0 이하, 더욱 바람직하게는 8.5 이하이다.

[0189] 본 실시형태에서 사용되는 용매로는, 보다 구체적으로는, 고체 전해질의 제조에 있어서 종래 사용되어 온 용매를 널리 채용하는 것이 가능하고, 예를 들어, 지방족 탄화수소 용매, 지환족 탄화수소 용매, 방향족 탄화수소 용매 등의 탄화수소 용매 ; 알코올계 용매, 에스테르계 용매, 알데히드계 용매, 케톤계 용매, 편측의 탄소수가 4 이상인 에테르계 용매, 탄소 원자와 헤테로 원자를 포함하는 용매 등의 탄소 원자 포함하는 용매 ; 등을 들 수 있고, 이들 중에서, 바람직하게는 용해도 파라미터가 상기 범위인 것에서, 적절히 선택하여 사용하면 된다.

[0190] 보다 구체적으로는, 헥산 (7.3), 펜탄 (7.0), 2-에틸헥산, 헵탄 (7.4), 옥탄 (7.5), 데칸, 운데칸, 도데칸, 트리데칸 등의 지방족 탄화수소 용매 ; 시클로헥산 (8.2), 메틸시클로헥산 등의 지환족 탄화수소 용매 ; 벤젠, 톨루엔 (8.8), 자일렌 (8.8), 메시틸렌, 에틸벤젠 (8.8), tert-부틸벤젠, 트리플루오로메틸벤젠, 니트로벤젠, 클로로벤젠 (9.5), 클로로톨루엔 (8.8), 브로모벤젠 등의 방향족 탄화수소 용매 ; 에탄올 (12.7), 부탄올 (11.4) 등의 알코올계 용매 ; 포름알데히드, 아세트알데히드 (10.3), 디메틸포름아미드 (12.1) 등의 알데히드계 용매, 아세톤 (9.9), 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매 ; 디부틸에테르, 시클로펜틸메틸에테르 (8.4), tert-부틸메틸에테르, 아니솔 등의 에테르계 용매 ; 아세토니트릴 (11.9), 디메틸술폰사이드, 이황화탄소 등의 탄소 원자와 헤테로 원자를 포함하는 용매 등을 들 수 있다. 또한, 상기 예시에 있어서의 괄호 안의 수치는 SP 값이다.

[0191] 또, 상기 예시는 어디까지나 일례이고, 예를 들어 이성체를 갖는 것은 모든 이성체도 포함할 수 있다. 또, 할로겐 원자로 치환된 것, 지환족 탄화수소 용매, 방향족 탄화수소 용매이면, 예를 들어 알킬기 등의 지방족기 등으로 치환된 것 등도 포함할 수 있다.

[0192] 이들 용매 중에서도, 지방족 탄화수소 용매, 지환족 탄화수소 용매, 방향족 탄화수소 용매, 에테르계 용매가 바람직하고, 보다 안정적으로 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 헵탄, 시클로헥산, 톨루엔, 에틸벤젠, 디에틸에

테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 디메톡시에탄, 시클로헥실메틸에테르, tert-부틸메틸에테르, 아니솔이 보다 바람직하고, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르가 더욱 바람직하고, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르가 보다 더욱 바람직하고, 특히 시클로헥산이 바람직하다. 본 실시형태에서 사용되는 용매는, 바람직하게는 상기 예시한 유기 용매이고, 상기의 착화제와 상이한 유기 용매이다. 본 실시형태에 있어서는, 이들 용매를 단독으로, 또는 복수종을 조합하여 사용해도 된다.

- [0193] [건조시키는 것]
- [0194] 본 실시형태의 제조 방법은, 상기의 전해질 전구체 함유물을 얻는 것 후, 전해질 전구체 함유물을 건조시키는 것을 포함해도 된다.
- [0195] 착화제를 제거하는 것에 있어서, 전해질 전구체 함유물을 건조시켜 얻어지는 전해질 전구체를, 가열 기류 중에서 가열함으로써, 보다 직접적으로 전해질 전구체를 가열할 수 있기 때문에, 착화제를 보다 효율적으로 분리하여, 제거하는 것이 가능해진다.
- [0196] 건조의 방법으로는, 유리 필터 등을 사용한 여과, 데칸테이션에 의한 고액 분리, 또 원심 분리기 등을 사용한 고액 분리를 들 수 있다. 고액 분리는, 구체적으로는, 상기 현탁액을 용기에 옮기고, 고체가 침전된 후에, 상청이 되는 착화제 및 필요에 따라 사용되는 용매를 제거하는 데칸테이션, 또 예를 들어 포어 사이즈가 10 ~ 200 μm 정도, 바람직하게는 20 ~ 150 μm 의 유리 필터를 사용한 여과가 용이하다.
- [0197] 또, 건조기 등을 사용하여, 가열에 의해 건조시킬 수도 있다. 전해질 전구체 함유물의 건조는, 가압하, 상압하 및 감압하 중 어느 압력 조건에 의해 실시해도 되고, 상압하 또는 감압하에서 실시하는 것이 바람직하다. 특히 보다 저온에서 건조시키는 것을 고려하면, 진공 펌프 등을 사용하여 감압하, 나아가서는 진공하에서 건조시키는 것이 바람직하다.
- [0198] 건조를 위한 온도 조건으로는, 잔존하는 착화제, 또는 필요에 따라 사용되는 용매의 비점 이상의 온도에서 실시하면 된다. 사용하는 착화제, 용매의 종류에 따라 변할 수 있기 때문에, 구체적인 온도 조건에 대해서는 일률적으로는 말할 수 없지만, 바람직하게는 5 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 보다 바람직하게는 10 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 더욱 바람직하게는 15 $^{\circ}\text{C}$ 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 110 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 보다 바람직하게는 85 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 더욱 바람직하게는 70 $^{\circ}\text{C}$ 이하이다.
- [0199] 또, 압력 조건으로는, 이미 서술한 바와 같이 상압하 또는 감압하로 하는 것이 바람직하고, 감압하로 하는 경우에는, 구체적으로는, 바람직하게는 85 kPa 이하, 보다 바람직하게는 80 kPa 이하, 더욱 바람직하게는 70 kPa 이하이고, 하한으로는 진공 (0 KPa) 이어도 되고, 압력의 조정의 용이함을 고려하면, 바람직하게는 1 kPa 이상, 보다 바람직하게는 2 kPa 이상, 더욱 바람직하게는 3 kPa 이상이다.
- [0200] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 건조를 실시하는 경우, 상기 고액 분리를 실시한 후, 가열하면서 건조를 실시해도 된다.
- [0201] 또, 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 건조시키는 것은 실시해도 되고, 실시하지 않아도 된다. 즉, 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 가열 기류 중에서 가열하는 것의 가열 대상은, 전해질 전구체 함유물이어도 되고, 건조시킴으로써 얻어지는 전해질 전구체여도 된다. 그리고, 이미 서술한 바와 같이, 보다 직접적으로 전해질 전구체를 가열할 수 있으므로, 가열 대상으로서는 전해질 전구체가 바람직하다.
- [0202] [가열 기류 중에서 가열하는 것]
- [0203] 본 실시형태의 제조 방법은,
- [0204] 상기 전해질 전구체 함유물을 얻는 것에 이어서, 가열 기류 중에서 가열하는 것,
- [0205] 을 포함한다.
- [0206] 전해질 전구체 함유물을 얻는 것에 있어서 얻어지는 전해질 전구체 함유물, 나아가서는 상기 건조를 실시한 경우에는 전해질 전구체 (이하, 전해질 전구체 함유물, 전해질 전구체를 총칭하여 「가열 대상물」 이라고 칭하는 경우가 있다.) 를, 가열 기류 중에서 가열함으로써, 전해질 전구체로부터 착화제를 제거하는, 즉 고체 전해질 원료 등과 착화제에 의해 형성한 착물로부터 착화제를 제거함으로써, 황화물 고체 전해질이 얻어진다.
- [0207] 가열 기류 중에서 가열하는 것은, 보다 구체적으로는, 가열 대상물을, 가열한 기체가 흐르는 기류 중에 공급하여 실시할 수 있고, 예를 들어 기류 건조기로서 시판되는 기기를 사용할 수 있다. 기류 건조기는, 가열 기

류가 공급되는 배관 내에, 가열 대상물을 공급함으로써, 당해 가열 대상물을 가열 기류에 의해 가열할 수 있는 기기이고, 가열 기류와 가열 대상물이 직접적으로 접촉하는, 직접 열풍 방식의 기류 건조기가 바람직하다.

[0208] 기류 건조기로는, 예를 들어 도 1에 나타내는 바와 같은, 원통 용기상의 가열 부분을 구비하는 기류 건조기(「원통 용기식 기류 건조기」라고도 칭해진다.)를 바람직하게 들 수 있다. 가열 부분이 원통 용기이면, 가열 대상물 및 가열 기류의 유로의 단면적이 넓어지기 때문에, 내벽면에 대한 가열 대상물의 부착 및 고화(固化), 당해 부착 및 고화에 의한 유로의 단면적이 축소된 경우에도, 유동의 흐트러짐, 폐색에 의한 변동에 대한 영향을 억제할 수 있다. 그 결과로서, 안정적인 건조를 실시하기 쉬워진다. 또, 후술하는 다른 형식에 비해 대량 처리에 적합하고, 또 장기 운전의 계속을 실시하기 쉬워지고, 또한 육안 검사 및 개방 청소를 하기 쉬우므로, 메인テナンス성도 우수하다.

[0209] 기류 건조기로는, 가열 기류를 선회시키면서 가열 대상물을 가열할 수 있는 구조를 갖는 것, 예를 들어 상기 배관 내를 가열 기류가 선회하도록 분산관이 형성된 것, 상기 배관의 적어도 일부가 원환 형상, 반원 형상을 가지고 있는 것(각각 「원환식의 기류 건조기」, 「반원식의 기류 건조기」라고도 칭해진다.)등을 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 구조의 것을 채용하면, 전해질 전구체의 내벽에 대한 부착을 억제할 수 있고, 또 전해질 전구체로부터 착화제를 제거한 것과 착화제가 잔존하는 전해질 전구체의 질량차를 이용하여, 원심력에 의해 분급할 수 있기 때문에, 보다 효율적으로 착화제의 제거가 가능해진다. 또, 기류 건조기를 보다 소형화할 수 있어, 공간 절약화를 도모할 수도 있다.

[0210] 또, 기류 건조기로는, 예를 들어 가열에 필요한 길이를 유지하는 수직 장관을 사용하고, 상기 수직 장관의 하방으로부터 가열 기류를 도입하여 가열 대상물과 병류시키면서 가열하는 형식의 기류 건조기(「수직 장관식의 기류 건조기」라고도 칭해진다.)를 바람직하게 들 수 있다. 수직 장관식의 기류 건조기를 사용하면, 가열 대상물 및 가열 기류의 흐름 방향을 상향으로 한정할 수 있으므로, 가열 대상물의 유량, 입경 및 밀도 등의 변화에 대응할 수 있어, 안정적으로 건조시키기 쉬워진다. 또, 구조가 심플하므로, 내벽에 가열 대상물이 부착되었다고 해도, 박리 작업을 용이하게 실시할 수 있기 때문에, 장기 운전에 대응하기 쉬워진다. 또한, 처리량 및 건조 능력의 증가에 대해, 수직 방향의 치수를 연장함으로써 대응하는 방식이기 때문에, 다른 형식에 비해 설치 면적을 작게 억제할 수 있어, 기기 설치상의 우위성이 있다.

[0211] 수직 장관식의 기류 건조기에 있어서, 수직 장관 부분의 환경은, 동일해도 되고, 또 가열 대상물에 대한 가열의 상태를 조정하기 위해서 동일하지 않고, 일부가 넓거나, 또는 좁은 부분을 갖는 것이어도 된다.

[0212] 이상의 기류 건조기는, 주로 유통계에서 바람직하게 사용되는 것이지만, 예를 들어 용기형의 기류 건조기를 사용하여, 배치식에 의한 기류 건조를 실시하는 것도 가능하다. 예를 들어, 용기의 하부로부터 가열 기류를 도입하여, 가열 대상물을 가열하면 된다. 이 경우, 가열 기류의 도입부에 노즐 상의 조임부가 형성되어 있으면, 유속을 증가시켜 가열 기류를 도입함으로써, 가열 대상물을 혼합 교반하면서 가열할 수 있기 때문에, 건조 효율을 향상시킬 수 있다. 배치식으로 하는 경우, 기류 건조기의 형식에 제한은 없고, 어떠한 기류 건조기를 사용하는 것도 가능하고, 예를 들어 상기의 원통 용기식 기류 건조기를 사용하면 된다.

[0213] 배치식의 경우, 배치당의 가열 대상물, 가열 기류의 도입량 및 온도, 그리고 가열 시간을 임의로 설정하는 것이 가능하다. 그 때문에, 가열 대상물의 상태, 가열 대상물(전해질 전구체)로부터의 착화제의 제거도 등에 따라 운전 조건을 임의로 설정하는 것이 가능해진다. 또, 기류 건조기로부터 배출되는 가열 기류 중에 포함되는 착화제의 농도의 변화를 모니터링함으로써, 건조의 종료 가부의 판정을 실시한다는 운전 조정을 용이하게 할 수 있기 때문에, 운전 컨트롤성이 우수하다.

[0214] 가열 기류 중에서 가열하는 것에 있어서, 미디어 입자를 사용하지 않는 것이 바람직하다. 세라믹스 볼, 지르코니아 비드 등의 미디어 입자를 사용하지 않음으로써, 전해질 전구체의 미디어 입자에 대한 부착에 의한 가열 기류와의 과잉인 접촉을 억제할 수 있고, 전해질 전구체의 열화에 의한 비정성 황화물 고체 전해질의 열화를 억제하는 것이 가능해진다. 그 때문에, 이온 전도도가 향상된다.

[0215] (가열 기류)

[0216] 가열 기류에 사용되는 기체로는, 기체이면 특별히 제한없이 채용할 수 있고, 예를 들어 질소, 아르곤 등의 불활성 가스, 또 공기 등의 각종 기체를 채용할 수 있다. 비용을 고려하면, 질소, 공기를 사용하면 되고, 이온 전도도를 향상시키는 것을 고려하면, 질소를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 기체는, 단독으로 또는 복수종을 혼합하여 사용해도 된다.

[0217] 또, 기체의 노점 온도로는, 기체에 포함되는 수분에 의한 황화물 고체 전해질의 품질 저하를 억제하는

관점에서, 바람직하게는 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하, 보다 바람직하게는 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하이다.

- [0218] 가열 기류의 온도로는, 전해질 전구체로부터 착화제를 제거할 수 있을 정도로 가열할 수 있으면 특별히 제한은 없고, 착화제의 종류에 따라 변할 수 있기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 바람직하게는 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상, 보다 바람직하게는 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하, 보다 바람직하게는 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하, 보다 더욱 바람직하게는 $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하이다. 여기서, 가열 기류의 온도는, 가열 기류의 공급 온도이고, 예를 들어 상기의 기류 건조기를 사용하는 경우에는 기류 건조기에 대한 공급 온도이다. 상기 범위 내이면, 보다 효율적으로 착화제의 제거가 가능해진다.
- [0219] 가열 기류는, 전해질 전구체를 가열할 때에 온도는 저하되기 때문에, 예를 들어 상기의 기류 건조기를 사용하는 경우, 기류 건조기로부터의 출구 온도는, 기류 건조기에 대한 공급 온도 (가열 기류의 온도) 보다 저하된다. 출구 온도는, 공급 온도에 대해, 기류 건조기의 규모 등에 따라 변할 수 있기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 통상적으로 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상 낮고, 또한 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상 낮고, $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상 낮아질 수 있다.
- [0220] 또, 전해질 전구체의 온도는, 가열 기류 중에서 가열하는 시간이 짧고, 통상적으로 가열 기류의 온도에 도달하는 일은 없기 때문에, 가열 기류의 온도보다 낮아진다. 가열 기류 중의 가열에 의한 전해질 전구체의 온도는, 가열 기류 중의 가열 후의 온도 (즉, 전해질 전구체로부터 착화제가 제거된 황화물 고체 전해질의 온도이기도 하다.) 로서, 바람직하게는 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상, 보다 바람직하게는 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하, 보다 바람직하게는 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하이다.
- [0221] 가열 기류의 공급량으로는, 전해질 전구체로부터 착화제를 제거할 수 있을 정도로 공급하면 특별히 제한은 없고, 착화제의 종류, 사용하는 기류 건조기의 규모 등에 따라 변할 수 있기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 바람직하게는 $0.1\text{ m}^3/\text{분}$ 이상, 보다 바람직하게는 $0.3\text{ m}^3/\text{분}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $0.5\text{ m}^3/\text{분}$ 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 $500\text{ m}^3/\text{분}$ 이하, 보다 바람직하게는 $475\text{ m}^3/\text{분}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $450\text{ m}^3/\text{분}$ 이하이다. 상기 범위 내이면, 보다 효율적으로 착화제의 제거가 가능해진다.
- [0222] 가열 기류의 공급량으로는, 전해질 전구체로부터 착화제를 제거할 수 있을 정도로 공급하면 특별히 제한은 없고, 착화제의 종류, 사용하는 기류 건조기의 규모 등에 따라 변할 수 있기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 전해질 전구체의 공급량 ($\text{g}/\text{분}$)/가열 기류의 공급량 ($\text{m}^3/\text{분}$) 으로서, 바람직하게는 $1.0\text{ g}/\text{m}^3$ 이상, 보다 바람직하게는 $1.5\text{ g}/\text{m}^3$ 이상, 더욱 바람직하게는 $2.0\text{ g}/\text{m}^3$ 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 $50.0\text{ g}/\text{m}^3$ 이하이다.
- [0223] 가열 기류의 유속으로는, 전해질 전구체로부터 착화제를 제거할 수 있을 정도로 공급하면 특별히 제한은 없고, 착화제의 종류, 사용하는 기류 건조기의 규모 등에 따라 변할 수 있기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 바람직하게는 $5\text{ m}/\text{s}$ 이상, 보다 바람직하게는 $7.5\text{ m}/\text{s}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $9\text{ m}/\text{s}$ 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 $35\text{ m}/\text{s}$ 이하, 보다 바람직하게는 $30\text{ m}/\text{s}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $25\text{ m}/\text{s}$ 이하이다. 상기 범위 내이면, 보다 효율적으로 착화제의 제거가 가능해진다.
- [0224] 가열 기류 중에서 가열하는 것에 있어서의 가열 시간은, 전해질 전구체로부터 착화제를 제거할 수 있을 정도로 공급하면 특별히 제한은 없고, 착화제의 종류, 사용하는 기류 건조기의 규모 등에 따라 변할 수 있기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 상한으로서 바람직하게는 1 분 이하, 보다 바람직하게는 50 초 이하, 더욱 바람직하게는 40 초 이하, 보다 더욱 바람직하게는 15 초 이하, 특히 바람직하게는 5 초 이하이다. 또, 하한으로는 통상적으로 0.05 초 이상, 바람직하게는 0.1 초 이상, 보다 바람직하게는 0.2 초 이상이다.
- [0225] 이와 같이, 가열 기류 중에 있어서의 가열 시간은 매우 짧은 시간이 된다. 그 때문에, 예를 들어 전해질 전구체가 장시간 고온 조건하에 노출되는 일이 없어, 열에 의한 열화를 억제할 수 있고, 높은 이온 전도도를 갖는 황화물 고체 전해질이 얻어진다.
- [0226] (착화제의 함유량)
- [0227] 상기 가열 기류 중에서 가열함으로써, 전해질 전구체로부터 착화제를 제거할 수 있어, 전해질 전구체는 비정성 황화물 고체 전해질이 되지만, 전해질 전구체로부터 모든 착화제가 제거되지 않아, 결과적으로 비정성 황화물 고체 전해질에 착화제가 잔존하는 경우가 있다. 이 경우, 황화물 고체 전해질에 포함되는 착화제의 함유량은, 0 질량%, 즉 착화제는 전혀 포함되지 않는 것이 바람직하지만, 효율적으로 이온 전도도가 높은 황화물 고체 전해질을 얻는 관점에서, 통상적으로 50 질량% 이하, 나아가서는 45 질량% 이하, 35 질량% 이하, 25 질량%

% 이하, 15 질량% 이하, 10 질량% 이하, 5 질량% 이하이고, 하한으로는 0.1 질량% 이상 정도이다.

- [0228] 또, 착화제와 동일하게, 용매를 사용하는 경우에는 용매도 잔존할 수 있다. 이 경우의 용매의 함유량도, 상기 착화제의 함유량의 수치 범위와 동일하다.
- [0229] 본 명세서에 있어서, 황화물 고체 전해질에 포함되는 착화제, 필요에 따라 사용되는 용매의 함유량은, 실시예 등에서 얻어진 분말을, 물 및 펜탄올의 혼합액에 용해시킨 것을, 가스 크로마토그래피 장치 (GC) 를 사용하여 측정하고, 착화제 및 고비점 용매를 절대 검량선으로 정량하였다 (GC 검량선법).
- [0230] (분말의 회수)
- [0231] 본 실시형태의 제조 방법은, 상기 가열 기류 중에서 가열하는 것 후, 당해 가열함으로써 얻어지는 분말을 회수하는 것을 포함하는 것이 바람직하다. 가열 대상물은, 가열 기류 중에서 가열함으로써, 전해질 전구체로부터 착화제가 제거된 분말, 즉 비정성 황화물 고체 전해질의 분말이 된다. 이 전해질 전구체로부터 착화제가 제거된 분말 (비정성 황화물 고체 전해질의 분말) 은, 가열 기류 중에서 가열하는 것 후, 가열 기류 중에 부유하여 존재한다. 그 때문에, 가열 기류 중에 부유하여 존재하는 분말을 회수하고 나서, 후술하는 가열하는 것에 의한 결정화를 실시하는 것이 제조 공정상 바람직하다.
- [0232] 가열 기류 중에 부유하여 존재하는 분말의 회수에는, 효율적으로 포집하는 관점에서, 백 필터가 바람직하게 사용된다. 가열 기류 중에서 가열한 후의, 전해질 전구체로부터 착화제가 제거된 분말 (비정성 황화물 고체 전해질의 분말) 을 포함하는 가열 기류를, 백 필터에 공급함으로써, 전해질 전구체로부터 착화제가 제거된 분말 (비정성 황화물 고체 전해질의 분말) 을 회수할 수 있다. 예를 들어, 기류 건조기를 사용하는 경우에는, 기류 건조기의 하류에 백 필터를 접속함으로써, 분말의 회수가 가능해진다.
- [0233] 백 필터에 사용되는 필터로는, 특별히 제한없이 사용하는 것이 가능하고, 폴리프로필렌, 나일론, 아크릴, 폴리에스테르, 목면, 양모, 내열 나일론, 폴리아미드·폴리이미드, PPS (폴리페닐렌술폰과이드), 유리 섬유, PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌) 등의 소재에 의해 구성되는 필터를 들 수 있고, 또 정전 필터와 같은 기능이 형성된 필터를 사용할 수도 있다. 그 중에서도 내열 나일론, 폴리아미드·폴리이미드, PPS (폴리페닐렌술폰과이드), 유리 섬유, PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌) 에 의해 구성되는 필터가 바람직하고, 내열 나일론, PPS (폴리페닐렌술폰과이드), PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌) 에 의해 구성되는 필터가 보다 바람직하고, 특히 PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌) 에 의해 구성되는 필터가 바람직하다.
- [0234] 또, 백 필터는, 털어내기 수단을 가지고 있어도 되고, 예를 들어 맥동 역압 방식, 펄스 제트 방식에 의한 수단을 바람직하게 들 수 있고, 그 중에서도 펄스 제트 방식에 의한 수단이 바람직하다.
- [0235] 백 필터의 배기구로부터의 라인에는, 당해 배기구로부터 배기되는 기체를 강제적으로 배기하기 위해, 유인 통풍기를 형성해도 된다. 유인 통풍기 등에 의해 기체를 배기함으로써, 백 필터에 있어서의 여과가 원활하게 진행되어, 보다 단시간에 슬러리를 건조시킬 수 있다.
- [0236] [가열하는 것]
- [0237] 본 실시형태의 제조 방법은, 상기의 가열 기류 중에서 가열하는 것 후, 추가로 가열하는 것을 포함할 수 있다. 상기의 가열 기류 중에서 가열함으로써, 전해질 전구체로부터 비정성의 황화물 고체 전해질이 얻어진다. 결정성 황화물 고체 전해질을 얻고자 하는 경우에는, 가열 기류 중에서 가열하는 것과는 별도로, 추가로 가열 (이하, 「후가열」 이라고도 칭한다.) 함으로써 비정성 황화물 고체 전해질을 결정성 황화물 고체 전해질로 할 수 있다.
- [0238] 또, 상기의 가열 기류 중에서 가열함으로써 얻어지는 비정성 황화물 고체 전해질에는, 착화제 및 필요에 따라 사용되는 용매가 잔존할 수 있다. 또한 후가열함으로써, 비정성 황화물 고체 전해질에 잔존하는 착화제 및 용매의 함유량이 저하되기 때문에, 황화물계 고체 전해질의 품질이 향상되어, 높은 이온 전도도가 얻어지기 쉬워진다. 그 밖에, 상기 가열 기류 중에서 가열함으로써, 비정성 황화물 고체 전해질이 되지 않고, 전해질 전구체인 채로 잔존하는 경우도 있다. 이 경우, 후가열함으로써, 전해질 전구체로부터, 착화제를 제거할 수 있고, 비정성 황화물 고체 전해질을 거쳐 결정성 황화물 고체 전해질이 얻어진다.
- [0239] 후가열의 가열 온도는, 상기의 가열 기류 중에서 가열함으로써 전해질 전구체로부터 착화제가 제거된 것 (즉, 황화물 고체 전해질) 의 온도보다 높은 온도로 하면 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 전해질 전구체로부터 착화제를 제거하여 얻어진 비정성 황화물 고체 전해질을 가열하여 얻어지는 결정성 고체 전해질의 구조에 따라 가열 온도를 결정하면 된다. 여기서, 「가열 기류 중에서 가열함으로써 전해질 전구체로부터 착화제가 제거된 것

(즉, 황화물 고체 전해질)의 온도」는, 예를 들어 기류 건조기를 사용하는 경우에는, 기류 건조기의 출구에 있어서의 황화물 고체 전해질의 온도를 의미한다.

- [0240] 후가열의 가열 온도는, 보다 구체적으로는, 당해 비정성 고체 전해질을, 시차열 분석 장치 (DTA 장치) 를 사용하여, 10 ℃/분의 승온 조건에서 시차열 분석 (DTA) 을 실시하고, 가장 저온측에서 관측되는 발열 피크의 피크 톱의 온도를 기점으로, 바람직하게는 5 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 10 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 20 ℃ 이상의 범위로 하면 되고, 상한으로는 특별히 제한은 없지만, 40 ℃ 이하 정도로 하면 된다. 이와 같은 온도 범위로 함으로써, 보다 효율적으로 또한 확실하게 결정성 고체 전해질이 얻어질 뿐만 아니라, 황화물 고체 전해질에 잔존하는 착화제 및 필요에 따라 사용되는 용매의 함유량을 저감시킬 수 있고, 또한 전해질 전구체의 함유량을 저감시킴으로써, 황화물 고체 전해질의 순도를 향상시킬 수도 있다.
- [0241] 후가열의 가열 온도로는, 얻어지는 결정성 고체 전해질의 구조에 따라 변하기 때문에 일률적으로는 규정할 수는 없지만, 통상적으로, 130 ℃ 이상이 바람직하고, 140 ℃ 이상이 보다 바람직하고, 150 ℃ 이상이 더욱 바람직하고, 상한으로는 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 300 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 280 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 250 ℃ 이하이다.
- [0242] 후가열의 가열 시간은, 원하는 결정성 고체 전해질이 얻어지는 시간이면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어, 1 분간 이상이 바람직하고, 10 분 이상이 보다 바람직하고, 30 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.
- [0243] 후가열은, 상압에서 실시할 수도 있지만, 가열 온도를 저감시키기 위해, 감압 분위기하, 나아가서는 진공 분위기하에서 실시할 수도 있다.
- [0244] 압력 조건으로는, 감압 분위기하에서 가열하는 경우에는, 바람직하게는 85 kPa 이하, 보다 바람직하게는 80 kPa 이하, 더욱 바람직하게는 70 kPa 이하이고, 하한으로는 진공 (0 KPa) 이어도 되고, 압력의 조정의 용이성을 고려하면, 바람직하게는 1 kPa 이상, 보다 바람직하게는 2 kPa 이상, 더욱 바람직하게는 3 kPa 이상이다. 압력 조건이 상기 범위 내이면, 가열 조건을 마일드하게 할 수 있어, 장치의 대형화를 억제할 수 있다.
- [0245] 또, 후가열은, 불활성 가스 분위기 (예를 들어, 질소 분위기, 아르곤 분위기) 에서 실시하는 것이 바람직하다. 결정성 고체 전해질의 열화 (예를 들어, 산화) 를 방지할 수 있기 때문이다.
- [0246] 후가열의 방법은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어, 핫 플레이트, 진공 가열 장치, 아르곤 가스 분위기로, 소성로를 사용하는 방법 등을 들 수 있다. 또, 공업적으로는, 가열 수단과 이송 기구를 갖는 횡형 건조기, 횡형 진동 유동 건조기 등을 사용할 수도 있고, 가열하는 처리량에 따라 선택하면 된다.
- [0247] (비정성 황화물 고체 전해질)
- [0248] 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 황화물 고체 전해질은, 원하는 바에 따라 비정성 황화물 고체 전해질, 결정성 황화물 고체 전해질 중 어느 것으로 할 수 있다. 즉, 후가열을 실시하지 않으면 비정성 황화물 고체 전해질이 얻어지고, 후가열을 실시하면 결정성 황화물 고체 전해질이 얻어진다.
- [0249] 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 비정성 황화물 고체 전해질로는, 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로젠 원자를 포함하고 있고, 대표적인 것으로는, 예를 들어, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 등의, 황화리튬과 황화인과 할로젠화리튬으로 구성되는 고체 전해질 ; 또한 산소 원자, 규소 원자 등의 다른 원자를 포함하는, 예를 들어, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 등의 고체 전해질을 바람직하게 들 수 있다. 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 등의, 황화리튬과 황화인과 할로젠화리튬으로 구성되는 고체 전해질이 바람직하다.
- [0250] 비정성 황화물 고체 전해질을 구성하는 원자의 종류는, 예를 들어, ICP 발광 분광 분석 장치에 의해 확인할 수 있다.
- [0251] 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 비정성 황화물 고체 전해질이, 적어도 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 를 갖는 경우, Li_2S 와 P_2S_5 의 몰비는, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 65 ~ 85 : 15 ~ 35 가 바람직하고, 70 ~ 80 : 20 ~ 30 이 보다 바람직하고, 72 ~ 78 : 22 ~ 28 이 더욱 바람직하다.

- [0252] 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 비정성 황화물 고체 전해질이, 예를 들어, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 인 경우, 황화리튬 및 오흡화이인의 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 ~ 80 몰% 가 더욱 바람직하고, 50 ~ 70 몰% 가 특히 바람직하다.
- [0253] 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 비정성 황화물 고체 전해질에 있어서, 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자의 배합비 (몰비) 는, 1.0 ~ 1.8 : 1.0 ~ 2.0 : 0.1 ~ 0.8 : 0.01 ~ 0.6 이 바람직하고, 1.1 ~ 1.7 : 1.2 ~ 1.8 : 0.2 ~ 0.6 : 0.05 ~ 0.5 가 보다 바람직하고, 1.2 ~ 1.6 : 1.3 ~ 1.7 : 0.25 ~ 0.5 : 0.08 ~ 0.4 가 더욱 바람직하다. 또, 할로겐 원자로서, 브롬 및 요오드를 병용하는 경우, 리튬 원자, 황 원자, 인 원자, 브롬, 및 요오드의 배합비 (몰비) 는, 1.0 ~ 1.8 : 1.0 ~ 2.0 : 0.1 ~ 0.8 : 0.01 ~ 0.3 : 0.01 ~ 0.3 이 바람직하고, 1.1 ~ 1.7 : 1.2 ~ 1.8 : 0.2 ~ 0.6 : 0.02 ~ 0.25 : 0.02 ~ 0.25 가 보다 바람직하고, 1.2 ~ 1.6 : 1.3 ~ 1.7 : 0.25 ~ 0.5 : 0.03 ~ 0.2 : 0.03 ~ 0.2 가 보다 바람직하고, 1.35 ~ 1.45 : 1.4 ~ 1.7 : 0.3 ~ 0.45 : 0.04 ~ 0.18 : 0.04 ~ 0.18 이 더욱 바람직하다. 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자의 배합비 (몰비) 를 상기 범위 내로 함으로써, 후술하는 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조를 갖는, 보다 높은 이온 전도도의 고체 전해질이 얻어지기 쉬워진다.
- [0254] 비정성 황화물 고체 전해질의 형상으로는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 입자상을 들 수 있다.
- [0255] 입자상의 비정성 황화물 고체 전해질의 평균 입경 (D_{50}) 으로는, 예를 들어, 0.01 μm 이상, 나아가서는 0.03 μm 이상, 0.05 μm 이상, 0.1 μm 이상이고, 상한으로는 5 μm 이하, 나아가서는 3.0 μm 이하, 1.5 μm 이하, 1.0 μm 이하, 0.5 μm 이하이다. 이와 같이, 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 황화물 고체 전해질은, 종래 착화제의 제거시에 사용되고 있던 재킷형의 히터 (진동 건조기 등) 를 사용하고 있지 않으므로, 일차 입자의 응집에 의한 이차 입자의 생성이 억제되기 때문에, 평균 입자경은 상기 범위의 작은 것이 된다.
- [0256] 따라서, 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 분쇄 (미립화) 처리를 실시하지 않아도 된다.
- [0257] (결정성 황화물 고체 전해질)
- [0258] 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, $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 결정 구조, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 결정 구조, $2\theta = 20.2^\circ$ 근방 및 23.6° 근방에 피크를 갖는 결정 구조 (예를 들어, 일본 공개특허공보 2013-16423 호) 등을 들 수 있다.
- [0259] $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형 결정 구조 (Kanno 들, Journal of The Electrochemical Society, 148(7)A742-746(2001) 참조), $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 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, $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형 결정 구조, $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형과 유사한 결정 구조 중 어느 것인 것을 나타낸다.
- [0260] 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 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서, 「주결정으로서 포함하는」 이란, 결정 구조 중 대상이 되는 결정 구조의 비율이 80 % 이상인 것을 의미하고, 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 $\text{Li}_3\text{PS}_4(\beta-\text{Li}_3\text{PS}_4)$ 를 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0261] $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용한 X 선 회절 측정에 있어서, Li_3PS_4 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 $2\theta = 17.5^\circ$, 18.3° , 26.1° , 27.3° , 30.0° 부근에 나타나고, $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 $2\theta = 16.9^\circ$, 27.1°

$^{\circ}$, 32.5° 부근에 나타나고, Li_7PS_6 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 $2\theta = 15.3^{\circ}$, 25.2° , 29.6° , 31.0° 부근에 나타나고, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 $2\theta = 17.8^{\circ}$, 18.5° , 19.7° , 21.8° , 23.7° , 25.9° , 29.6° , 30.0° 부근에 나타나고, $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 $2\theta = 20.1^{\circ}$, 23.9° , 29.5° 부근에 나타나고, $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형과 유사한 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 $2\theta = 20.2^{\circ}$, 23.6° 부근에 나타난다. 또한, 이들 피크 위치에 대해서는, $\pm 0.5^{\circ}$ 의 범위 내에서 전후하고 있어도 된다.

[0262] 상기의 Li_7PS_6 의 구조 골격을 갖고, P 의 일부를 Si 로 치환하여 이루어지는 아지로드ایت형 결정 구조를 갖는 결정성 황화물 고체 전해질도 바람직하게 들 수 있다.

[0263] 아지로드ایت형 결정 구조의 조성식으로는, 예를 들어 조성식 $\text{Li}_{7-x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y\text{S}_6$ 및 $\text{Li}_{7-x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y\text{S}_6$ (x 는 $-0.6 \sim 0.6$, y 는 $0.1 \sim 0.6$) 으로 나타내는 결정 구조를 들 수 있다. 이 조성식으로 나타내는 아지로드ایت형 결정 구조는, 입방정 또는 사방정, 바람직하게는 입방정이고, $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용한 X 선 회절 측정에 있어서, 주로 $2\theta = 15.5^{\circ}$, 18.0° , 25.0° , 30.0° , 31.4° , 45.3° , 47.0° , 및 52.0° 의 위치에 나타나는 피크를 갖는다.

[0264] 아지로드ایت형 결정 구조의 조성식으로는, 조성식 $\text{Li}_{7-x-2y}\text{PS}_{6-x-y}\text{Cl}_x$ ($0.8 \leq x \leq 1.7$, $0 < y \leq -0.25x + 0.5$) 도 들 수 있다. 이 조성식으로 나타내는 아지로드ایت형 결정 구조는, 바람직하게는 입방정이고, $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용한 X 선 회절 측정에 있어서, 주로 $2\theta = 15.5^{\circ}$, 18.0° , 25.0° , 30.0° , 31.4° , 45.3° , 47.0° , 및 52.0° 의 위치에 나타나는 피크를 갖는다.

[0265] 또, 아지로드ایت형 결정 구조의 조성식으로는, 조성식 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Ha}_x$ (Ha 는 Cl 혹은 Br, x 가 바람직하게는 $0.2 \sim 1.8$) 도 들 수 있다. 이 조성식으로 나타내는 아지로드ایت형 결정 구조는, 바람직하게는 입방정이고, $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용한 X 선 회절 측정에 있어서, 주로 $2\theta = 15.5^{\circ}$, 18.0° , 25.0° , 30.0° , 31.4° , 45.3° , 47.0° , 및 52.0° 의 위치에 나타나는 피크를 갖는다.

[0266] 또한, 이들 피크 위치에 대해서는, $\pm 0.5^{\circ}$ 의 범위 내에서 전후하고 있어도 된다.

[0267] (착화제의 함유량)

[0268] 상기 제거하는 것 후, 또한 가열함으로써 결정성 황화물 고체 전해질에 포함되는 착화제의 함유량은, 상기 비정성 황화물 고체 전해질에 포함되는 착화제의 함유량보다 감소한다.

[0269] 결정성 황화물 고체 전해질에 포함되는 착화제의 함유량은, 0 질량%, 즉 착화제는 전혀 포함되지 않는 것이 바람직하지만, 효율적으로 이온 전도도가 높은 황화물 고체 전해질을 얻는 관점에서, 통상적으로 10 질량% 이하, 나아가서는 8 질량% 이하, 5 질량% 이하, 3 질량% 이하, 1 질량% 이하이고, 하한으로는 0.01 질량% 이상 정도이다.

[0270] 또, 착화제와 동일하게, 용매를 사용하는 경우에는 용매도 잔존할 수 있다. 이 경우의 용매의 함유량도, 상기 착화제의 함유량의 수치 범위와 동일하다.

[0271] 결정성 황화물 고체 전해질의 형상으로는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 입자상을 들 수 있다.

[0272] 입자상의 결정성 황화물 고체 전해질의 평균 입경 (D_{50}) 으로는, 예를 들어, $0.01 \mu\text{m}$ 이상, 나아가서는 $0.03 \mu\text{m}$ 이상, $0.05 \mu\text{m}$ 이상, $0.1 \mu\text{m}$ 이상이고, 상한으로는 $5 \mu\text{m}$ 이하, 나아가서는 $3.0 \mu\text{m}$ 이하, $1.5 \mu\text{m}$ 이하, $1.0 \mu\text{m}$ 이하, $0.5 \mu\text{m}$ 이하이다. 이와 같이, 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 황화물 고체 전해질은, 종래 착화제의 제거시에 사용되고 있던 재킷형의 히터 (진동 건조기 등) 를 사용하고 있지 않으므로, 일차 입자의 응집에 의한 이차 입자의 생성이 억제되기 때문에, 평균 입자경은 상기 범위의 작은 것이 된다.

[0273] 따라서, 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 분쇄 (미립화) 처리를 실시하지 않아도 된다.

[0274] 또, 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 황화물 고체 전해질의 비표면적은, 통상적으로 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 나아가서는 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이 된다. 상한으로는 특별히 제한은 없고, 예를 들어 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하 정도이다. 본 명세서에 있어서, 비표면적은, BET 법 (기체 흡착법) 에 의해 측정되는 값이고, 기체로서 질소를 사용해도 되고 (질소법), 크립톤을 사용해도 되고 (크립톤법), 비표면적의 크기에 따라 적절히 선택하여 측정된다.

- [0275] (용도)
- [0276] 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 황화물 고체 전해질은, 이온 전도도가 높고, 우수한 전지 성능을 가지고 있기 때문에, 전지에 바람직하게 사용된다.
- [0277] 본 실시형태의 황화물 고체 전해질은, 정극층에 사용해도 되고, 부극층에 사용해도 되고, 전해질층에 사용해도 된다. 또한, 각 층은, 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0278] 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.
- [0279] 실시예
- [0280] 다음으로 실시예에 의해, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 이들 예에 의해 전혀 제한되는 것은 아니다.
- [0281] (분말 XRD 회절의 측정)
- [0282] 분말 X 선 회절 (XRD) 측정은 이하와 같이 하여 실시하였다.
- [0283] 실시예 및 비교예에서 얻어진 황화물 고체 전해질의 분말을, 직경 20 mm, 깊이 0.2 mm 의 홈에 충전하고, 유리 로 고르게 하여 시료로 하였다. 이 시료를, XRD 용 캡톤 필름으로 밀폐하여, 공기에 접촉시키지 않고, 이하의 조건에서 측정하였다.
- [0284] 측정 장치 : D2 PHASER, 브루커 (주) 제조
- [0285] 관 전압 : 30 kV
- [0286] 관 전류 : 10 mA
- [0287] X 선 파장 : Cu-K α 선 (1.5418 Å)
- [0288] 광학계 : 집중법
- [0289] 슬릿 구성 : 슬러 슬릿 4°, 발산 슬릿 1 mm, K β 필터 (Ni 판) 사용
- [0290] 검출기 : 반도체 검출기
- [0291] 측정 범위 : 2 θ = 10 - 60 deg
- [0292] 스텝 폭, 스캔 스피드 : 0.05 deg, 0.05 deg/초
- [0293] (이온 전도도의 측정)
- [0294] 본 실시예에 있어서, 이온 전도도의 측정은, 이하와 같이 하여 실시하였다.
- [0295] 실시예 및 비교예에서 얻어진 결정성 고체 전해질로부터, 직경 10 mm (단면적 S : 0.785 cm²), 높이 (L) 0.1 ~ 0.3 cm 의 원형 펠릿을 성형하여 시료로 하였다. 그 시료의 상하로부터 전극 단자를 취하고, 25 °C 에서 있어서 교류 임피던스법에 의해 측정하여 (주파수 범위 : 5 MHz ~ 0.5 Hz, 진폭 : 10 mV), Cole-Cole 플롯을 얻었다. 고주파측 영역에 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/cm) 를 계산하였다.
- [0296] $R = \rho(L/S)$
- [0297] $\sigma = 1/\rho$
- [0298] (황화물 고체 전해질에 포함되는 착화제의 함유량의 측정)
- [0299] 황화물 고체 전해질에 포함되는 착화제의 함유량은, 가스 크로마토그래피 장치 (GC) 를 사용하여 측정하였다. 측정의 개요는, 물 및 펜탄올의 혼합물 (혼합물 중의 펜탄올의 함유량 : 90 용량%) 로 분해된 황화물 고체 전해질 등의 분말을 GC 로 측정하고, 착화제를 절대 검량선으로 정량한다, 는 것이다.
- [0300] 먼저, 시료 0.1 g 을 정밀 칭량하여 바이알병에 넣는다. 바이알병에 물 및 펜탄올의 혼합물을 10 ml 넣고, 시료를 완전히 분해하여 용해시킨다. 용해된 시료를 GC 용 바이알병에 약 1.5 ml 넣고, 덮개를 씌워 크럼퍼

로 잠근다. GC 의 오토 샘플러에 세트하여 측정한다. 검량선은, 사용하는 착화제를 0.5 g 칭량하고, 물 및 펜탄올의 혼합물 50 ml (10000 µg/ml 상당) 로 정용(定容) 한다. 이것을 희석하고, 2500, 1000, 250, 25, 2.5 µg/ml 로 조정하여 (표준액) GC 측정하고, 피크 면적과 표준액의 농도로부터, 최소 이송법에 의해 검량선을 작성한다. 시료액의 GC 피크 면적값을 검량선에 적용시켜, 하기 식에 따라, 시료액 중의 농도를 산출하였다.

[0301] 황화물 고체 전해질 등의 분말 중의 착화제의 함유량 (질량%) = [검량선으로부터 구한 농도 (µg/ml) × 시료 용해에 사용한 물 및 펜탄올의 혼합물량 (10 ml)] ÷ 시료량 (g)

[0302] (조제예 : 전해질 전구체의 조제)

[0303] 실시예 및 비교예에서 사용하는 전해질 전구체는, 이하의 방법에 의해 조제하였다. 여기서, 고체 전해질 원료, 착화제 등의 사용량은, 이하의 방법으로 기재되는 사용량의 비율을 동일하게 하면서, 각 실시예 및 비교예에 있어서의 필요량이 되도록 하였다.

[0304] 1 리터의 교반 날개가 부착된 반응조에, 질소 분위기하에서 황화리튬 13.19 g, 오황화이인 21.26 g, 브롬화리튬 4.15 g 및 요오드화리튬 6.40 g (고체 전해질 원료의 합계량 : 45 g) 을 도입하였다. 이것에, 착화제로서 테트라메틸에틸렌디아민 (TMEDA) 100 mL, 용매로서 시클로헥산 800 mL 를 첨가하고, 교반 날개를 작동시키고, 30 °C, 72 시간 교반에 의한 혼합을 실시하였다. 순환 운전 가능한 비드 밀 (「라보스타 미니 LMZ015 (상품명)」, 아시자와·파인텍 주식회사 제조) 에, 지르코니아 볼 (직경 : 0.5 mm φ) 을 456 g (분쇄실에 대한 비드 충전율 : 80 %) 주입하고, 상기 반응조와 분쇄실 사이를, 펌프 유량 : 550 mL/min, 주속 : 8 m/s, 밀 재킷 온도 : 20 °C 의 조건에서 순환시키면서, 60 분의 분쇄를 실시하여, 전해질 전구체 (착물) 의 슬러리를 얻었다. 이어서, 얻어진 슬러리를, 즉시 진공하에서 실온 (23 °C) 에서 건조시켜, 전해질 전구체 (착물) 의 분말을 얻었다. 얻어진 전해질 전구체 (착물) 의 분말에 포함되는 착화제의 함유량은 55 질량% 였다.

[0305] (기류 건조기)

[0306] 상기 조제예에서 얻어진 전해질 전구체의 분말의 가열 기류 중에서의 가열은, 도 1 의 가열 기류 중의 가열에 사용되는 장치의 모식도에 나타내는 구성을 구비하는 장치를 사용하였다. 도 1 에 나타내는 장치는, 주로 기류 건조기 (원통 용기식 기류 건조기이다.) 및 백 필터를 구비하는 장치이고, 가열 기류를 공급하기 위한 블로어 및 히터가, 그리고 가열 대상물을 기체에 의해 공송(空送) 하기 위한 믹서가 구비되어 있다. 또, 도시하고 있지 않지만, 가열 대상물을, 분말 또는 슬러리의 상태에서 공급할 수 있는 피더가 형성되어 있어도 된다 (도시 생략).

[0307] 도 1 에 나타내는 장치에서는, 전해질 전구체 (가열 대상물) 는 기체에 의해 기류 건조기의 하부에 공송되고, 기체를 히터로 가열한 가열 기류는 기류 건조기의 바닥부로부터 공급된다. 기류 건조기에 있어서 가열 기류 중에서 가열된 가열 대상물은, 전해질 전구체로부터 착화제가 제거된 분말 (비정성 황화물의 분말) 이 되고, 이것을 포함하는 가열 기류는, 하류의 백 필터에 공급된다. 그리고, 전해질 전구체로부터 착화제가 제거된 분말 (비정성 황화물의 분말) 은, 백 필터로 회수되고, 분말이 회수된 후의 가열 기류는, 그대로 배기된다.

[0308] (실시예 1)

[0309] 기류 건조기에, 115 °C 에서 가열한 질소를 가열 기류로 하고, 1 m³/분으로 기류 건조기에 공급을 개시하고, 이어서 테이블 피더를 사용하여 4.2 g/분의 공급량으로, 얻어진 전해질 전구체의 분말을, 10.5 L/분의 질소를 사용하여 기류 건조기에 공송하였다. 가열 대상물 (전해질 전구체의 분말) 을, 기류 건조기를 사용하여, 가열 기류 중에서 가열하고, 기류 건조기로부터 배출된 가열 기류를 백 필터에 공급하고, 당해 가열 기류에 포함되는, 전해질 전구체로부터 착화제가 제거된 분말 (비정질 황화물 고체 전해질) 을 회수하였다. 이것을 50 분 계속하였다 (즉, 운전 시간은 50 분이었다.). 기류 건조기의 출구에 있어서의 가열 기류의 온도는 109 °C 이고, 백 필터 입구의 가열 기류의 온도는 61 °C 이었다. 또, 회수된 분말 (비정질 황화물 고체 전해질) 에 포함되는 착화제의 함유량은 43 질량% 였다.

[0310] 얻어진 전해질 전구체로부터 착화제가 제거된 분말 (비정질 황화물 고체 전해질) 을, 슈링크관 내에서, 110 °C 에서 2 시간, 추가로 160 °C 에서 2 시간의 가열 (후가열) 을 실시하여, 결정성 황화물 고체 전해질을 얻었다.

[0311] (실시예 2 및 3)

[0312] 실시예 1 에 있어서, 기류 건조기에 공급하는 가열 기류의 온도 및 공급량, 운전 시간, 그리고 전해질 전구체의 분말의 공급량을, 제 1 표에 나타내는 수치로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 분말을 회수하였다.

기류 건조기의 출구 온도, 백 필터 입구 온도, 회수된 분말 (비정질 황화물 고체 전해질) 에 포함되는 착화제의 함유량을 제 1 표에 나타낸다.

[0313] 실시예 3 에서 얻어진 결정성 황화물 고체 전해질에 대해, 이온 전도도를 측정한 결과, 4.0 (mS/cm) 이었다. 또, 실시예 3 에서 얻어진 결정성 황화물 고체 전해질에 대해, 분말 XRD 회절의 측정을 실시하였다. X 선 회절 스펙트럼을 도 2 및 3 에 나타낸다. 도 2 및 3 에 나타내는 바와 같이, X 선 회절 스펙트럼에서는 주로 $2\theta = 20.2^\circ$, 23.6° 에 결정화 피크가 검출되고, 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조를 갖는 결정성 황화물 고체 전해질인 것이 확인되었다.

[0314] (실시예 4 ~ 8)

[0315] 실시예 1 에 있어서, 기류 건조기에 공급하는 가열 기류의 온도 및 공급량, 운전 시간, 그리고 전해질 전구체의 분말의 공급량을, 제 1 표에 나타내는 수치로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 분말을 회수하였다. 기류 건조기의 출구 온도, 백 필터 입구 온도, 회수된 분말 (비정질 황화물 고체 전해질) 에 포함되는 착화제의 함유량을 제 1 표에 나타낸다.

[0316] 또, 실시예 4 ~ 8 에서 얻어진 결정성 황화물 고체 전해질에 대해, 분말 XRD 회절의 측정을 실시하였다. X 선 회절 스펙트럼을 도 3 에 나타낸다. 도 3 에 나타내는 바와 같이, X 선 회절 스펙트럼에서는 주로 $2\theta = 20.2^\circ$, 23.6° 에 결정화 피크가 검출되고, 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조를 갖는 결정성 황화물 고체 전해질인 것이 확인되었다.

표 1

		실시예							
		1	2	3	4	5	6	7	8
전해질 전구체 공급량:W ₁	g/분	4.2	4.4	5.1	1.1	3.2	1.2	5.0	3.1
가열 기류									
공급량:W ₂	m ³ /분	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5
공급 온도	℃	115	125	150	130	130	140	140	140
출구 온도	℃	109	119	140	120	120	130	132	130
기류 건조기 내 유속	m/s	2.9	3.0	3.2	1.5	1.5	1.6	3.1	3.1
가열 시간	초	0.4	0.4	0.4	0.8	0.8	0.8	0.4	0.4
백 필터 입구 온도	℃	61	67	75	57	58	62	52	62
운전 시간	분	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
전해질 전구체 합계 공급량	g	208	199	196	103	200	97	205	200
착화제 함유량									
기류 건조기 입구	질량%	55	55	55	55	55	55	55	55
기류 건조기 출구	질량%	43	39	23	24	33	18	22	27

[0317]

[0318] 실시예의 결과로부터, 가열 기류 중에서 가열함으로써, 매우 단시간에 기류 건조기 출구에 있어서의 착화제의 함유량을 저감시킬 수 있고, 불순물이 적고, 높은 이온 전도도를 갖는 품질이 높은 황화물 고체 전해질이 얻어지는 것이 확인되었다.

[0319] 또, 가열 기류의 공급 온도를 높게 할수록 기류 건조기 출구에 있어서의 착화제의 함유량은 적어지는 것, 또 전해질 전구체에 대해 가열 기류의 공급량을 많게 할수록 기류 건조기 출구에 있어서의 착화제의 함유량은 적어지는 것이 확인되었다. 이것을 기준으로, 황화물 고체 전해질에 대한 요구 성능에 따라, 운전 조건을 조정할 수 있다.

[0320] (비교예 1)

[0321] 상기 조제예에서 얻어진 전해질 전구체의 분말 350 g 을, 진동 건조기 (「VH-10 (형번)」, 중앙 화공기 주식회사 제조) 를 사용하여, 진공하에 있어서 110 ℃ 에서 가열을 7 시간 실시하여, 비정성 황화물 고체 전해질로 하고, 또한 진공하에 있어서 170 ℃ 에서 가열을 2 시간 실시하여, 결정성 황화물 고체 전해질을 얻었다. 얻어진 결정성 황화물 고체 전해질에 대해, 분말 XRD 회절의 측정을 실시하였다. X 선 회절 스펙트럼을 도 4

에 나타낸다.

[0322] (비교예 2)

[0323] 비교예 1 에 있어서, 전해질 전구체의 분말 350 g 을 550 g 으로 한 것 이외에는, 비교예 1 과 동일하게 하여 결정성 황화물 고체 전해질을 얻었다. 얻어진 결정성 황화물 고체 전해질에 대해, 분말 XRD 회절의 측정을 실시하였다. X 선 회절 스펙트럼을 도 4 에 나타낸다.

[0324] 도 4 의 결과에 의하면, 비교예 1 및 2 에서 얻어진 결정성 황화물 고체 전해질은, $2\theta = 20.2^\circ$, 23.6° 에 결정화 피크가 검출되었기 때문에, 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조를 갖는다고 할 수 있는 것이었다. 그러나, $2\theta = 28^\circ$ 에 할로겐 원자 (브롬화리튬) 에서 기인하는 결정화 피크가 검출되어 있고, 불순물이 많아, 품질이 우수한 고체 전해질이라고는 할 수 없는 것이었다. 또, 비교예 1 의 것의 이온 전도도는, 3.7 (mS/cm) 이고, 불순물이 많은 점에서 이온 전도도가 저하되어 있는 것이 확인되었다. 또한, 비교예 2 의 것은, X 선 회절 스펙트럼으로부터 불순물이 많아, 낮은 것은 분명하기 때문에, 이온 전도도의 측정은 실시하지 않았다.

[0325] 또, 전해질 전구체의 양이 많은 비교예 2 쪽이 $2\theta = 28^\circ$ 의 결정화 피크가 많은 점에서, 본 실시형태의 제조 방법으로 채용되는 가열 기류 중에서의 가열을 실시하지 않는 경우, 양산화에 대응하기 어려운 것도 확인되었다.

[0326] (비교예 3)

[0327] 실시예 1 에 있어서, 조제예에서 얻어진 슬러리를 사용하여, 도 1 에 나타내는 유동 건조기 및 백 필터를 구비하는 장치를, 도 5 에 나타내는 미디어 입자를 사용한 유동층 건조기 및 백 필터를 구비하는 장치로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 결정성 황화물 고체 전해질을 얻었다.

[0328] 여기서, 유동층 건조기에 대한 질소의 공급 온도는 147°C , 공급량을 2.4 m/s (직경 98 mm 의 매체 (미디어 입자) 의 유동층의 단면, 147°C 에서 있어서의 유속이다.) 로 하고, 유동층 건조기의 상방으로부터 배출되는 기체와 분말을 포함하는 유체의 온도가 110°C 가 되도록 슬러리를 공급하였다. 또한, 매체의 미디어 입자로서 입경 2 mm 의 세라믹 입자를 사용하고, 세라믹 입자의 충전율은, 유동층 건조기의 용적에 대해 30 용량\% 로 하였다. 유동층 건조기의 운전이 정상 상태에 들어가고 나서, 48 시간 계속해서 건조를 실시하고, 백 필터로 회수된 분말을, 진공하에서 110°C 에서 가열을 2 시간 실시하고, 또한 진공하에서 180°C 에서 가열을 2 시간 실시하여, 결정성 고체 전해질을 얻었다. 얻어진 결정성 황화물 고체 전해질에 대해, 분말 XRD 회절의 측정을 실시하였다. X 선 회절 스펙트럼을 도 6 에 나타낸다. 또, 도 6 에는 비교 참고용으로, 실시예 3 및 6 의 X 선 회절 스펙트럼도 게재한다.

[0329] (실시예 9 ~ 15)

[0330] 실시예 1 에 있어서, 기류 건조기에 공급하는 가열 기류의 온도 및 공급량, 운전 시간, 그리고 전해질 전구체의 분말의 공급량을, 제 2 표에 나타내는 수치로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 분말을 회수하였다. 기류 건조기의 출구 온도, 백 필터 입구 온도, 회수된 분말 (비정질 황화물 고체 전해질) 에 포함되는 착화제의 함유량을 제 2 표에 나타낸다.

[0331] 또, 실시예 9 ~ 15 에서 얻어진 결정성 황화물 고체 전해질에 대해, 분말 XRD 회절의 측정을 실시하였다. X 선 회절 스펙트럼을 도 7 에 나타낸다. 도 7 에 나타내는 바와 같이, X 선 회절 스펙트럼에서는 주로 $2\theta = 20.2^\circ$, 23.6° 에 결정화 피크가 검출되고, 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조를 갖는 결정성 황화물 고체 전해질인 것이 확인되었다.

표 2

		실시에						
		9	10	11	12	13	14	15
전해질 전구체 공급량: W_1	g/분	25.1	66.9	71.2	36.0	105.6	108.7	49.9
가열 기류								
공급량: W_2	m^3 /분	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
공급 온도	°C	140	140	135	135	142	140	140
출구 온도	°C	131	127	125	127	127	125	129
기류 건조기 내 유속	m/s	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
가열 시간	초	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
백 필터 입구 온도	°C	115	113	113	114	112	110	120
운전 시간	분	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
전해질 전구체 합계 공급량	g	2260	4010	4985	3780	5800	5980	3500
착화제 함유량								
기류 건조기 입구	질량%	55	55	55	55	55	55	55
기류 건조기 출구	질량%	19	24	33	28	36	28	17

[0332]

[0333]

실시에 9 ~ 15 는, 실시에 1 ~ 8 에 비해 전해질 전구체의 공급량을 많게 한 예이다. 실시예 9 ~ 15 의 결과로부터, 규모를 크게 해도, 가열 기류의 공급량, 특히 유속을 일정 범위에서 유지하면서, 가열 기류 중에서 가열함으로써, 매우 단시간에 기류 건조기 출구에 있어서의 착화제의 함유량을 저감시킬 수 있고, 불순물이 적고, 높은 이온 전도도를 갖는 품질이 높은 황화물 고체 전해질이 얻어지는 것이 확인되었다.

[0334]

산업상 이용가능성

[0335]

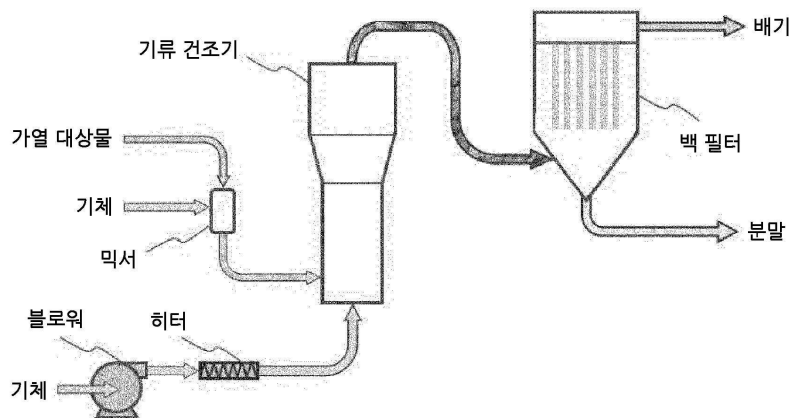
본 실시형태의 황화물 고체 전해질의 제조 방법에 의하면, 이온 전도도가 높은 황화물 고체 전해질을 효율적으로 제조할 수 있다. 또, 가열 기류를 사용하여 가열하므로, 가열 기류의 공급량, 특히 유속을 일정 범위에서 유지하면, 규모에 상관없이 전해질 전구체 함유물로부터 착화제를 제거할 수 있기 때문에, 용이하게 대응할 수도 있다.

[0336]

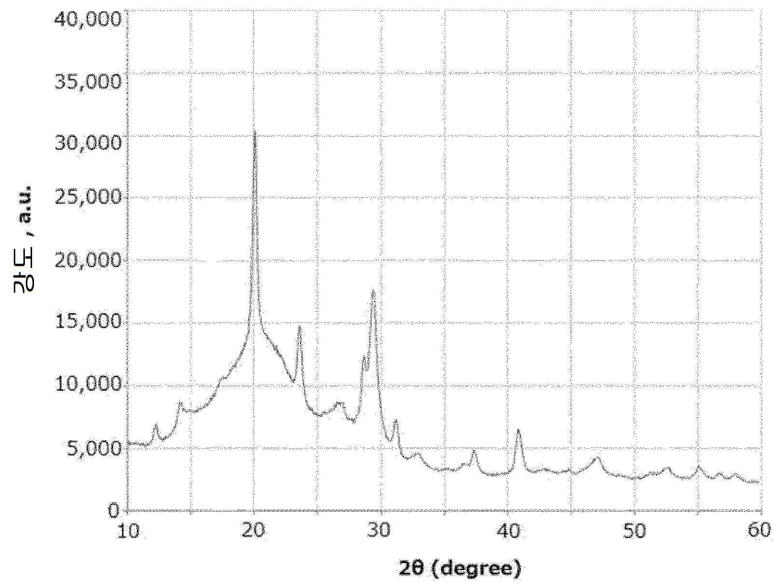
본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는, 본 실시형태의 황화물 고체 전해질은, 전지에, 특히, 퍼스널 컴퓨터, 비디오 카메라, 및 휴대 전화 등의 정보 관련 기기나 통신 기기 등에 사용되는 전지에 바람직하게 사용된다.

도면

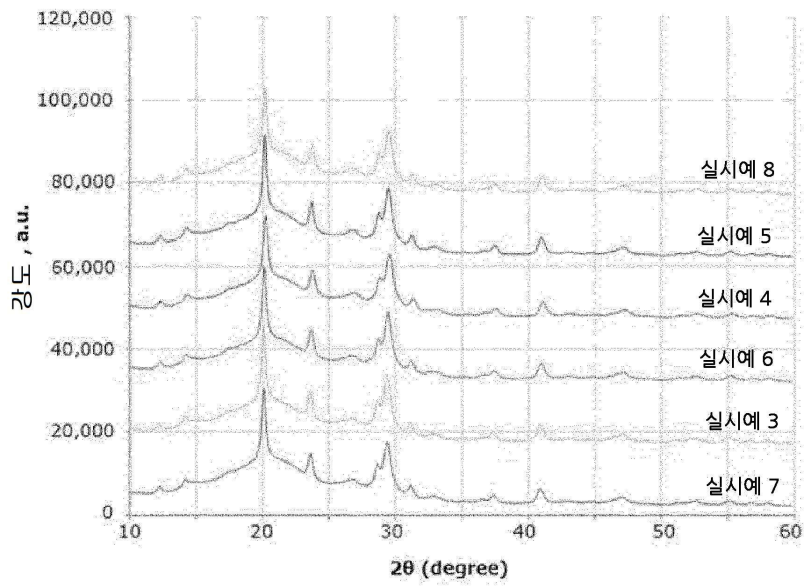
도면1



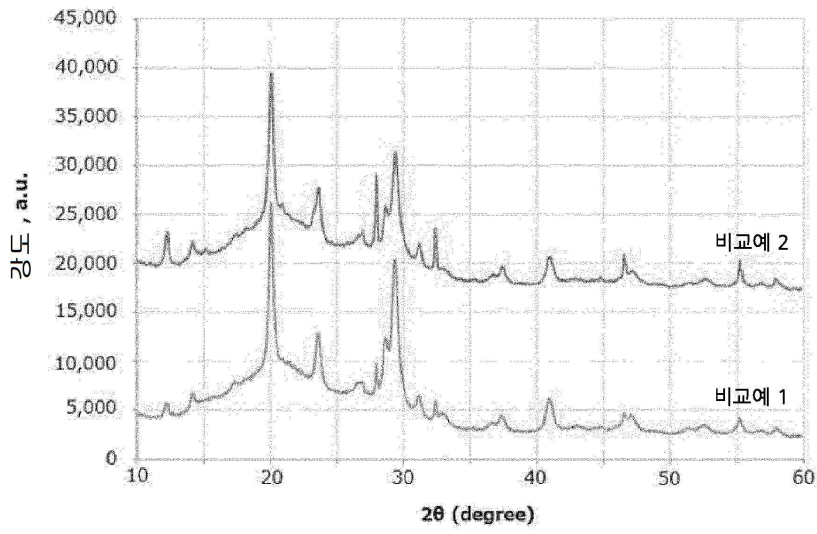
도면2



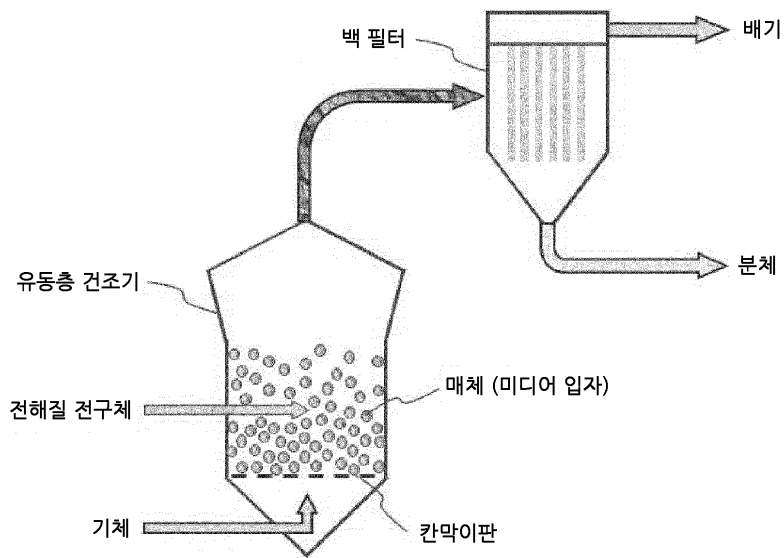
도면3



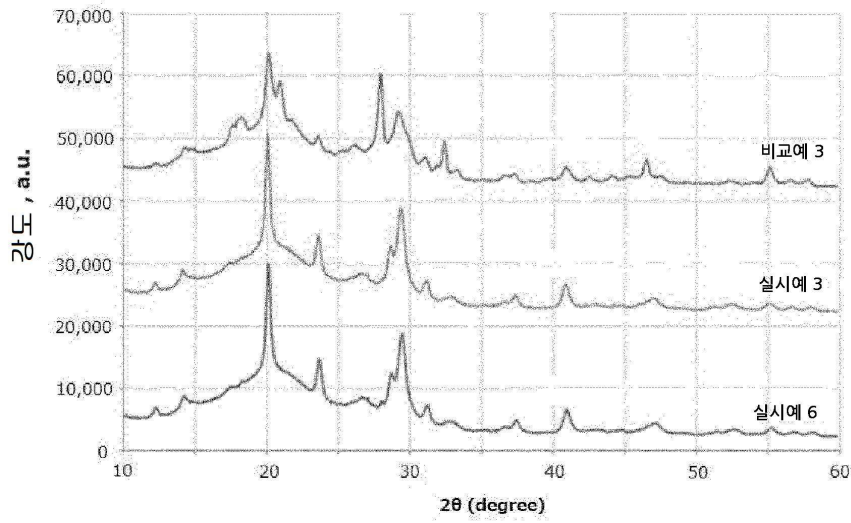
도면4



도면5



도면6



도면7

