



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118575235 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 30

(21) 申请号 202380017955.5

(22) 申请日 2023.01.20

(30) 优先权数据

2022-009604 2022.01.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/001784 2023.01.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/145657 JA 2023.08.03

(71) 申请人 AGC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 藤井直树

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 王洋

(51) Int.Cl.

H01B 13/00 (2006.01)

C01B 25/14 (2006.01)

H01B 1/06 (2006.01)

H01B 1/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页 附图1页

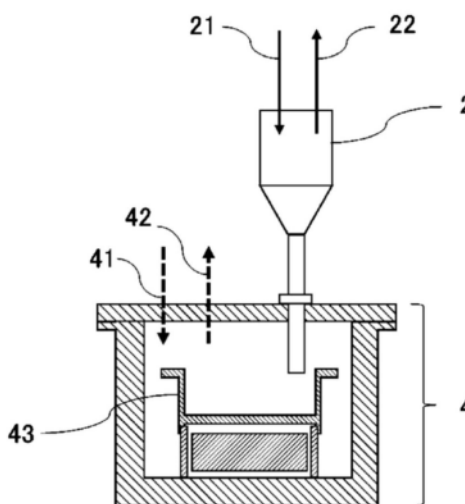
(54) 发明名称

硫化物系固体电解质的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种硫化物系固体电解质的制造方法,是使用具备导入部和加热部的制造装置的硫化物系固体电解质的制造方法,包括以下步骤:向上述制造装置的上述导入部导入原料,以及将上述原料移送至温度高于上述导入部的上述加热部进行加热熔融;上述导入部的露点为-65°C ~ -25°C。

100



1. 一种硫化物系固体电解质的制造方法,是使用具备导入部和加热部的制造装置的硫化物系固体电解质的制造方法,包括以下步骤:

向所述制造装置的所述导入部导入原料,以及

将所述原料移送至温度高于所述导入部的所述加热部进行加热熔融;

所述导入部的露点为 $-65^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$ 。

2. 根据权利要求1所述的硫化物系固体电解质的制造方法,其中,所述加热部的温度为 400°C 以上,所述导入部的温度为 300°C 以下。

3. 根据权利要求1或2所述的硫化物系固体电解质的制造方法,其中,所述加热部的温度与所述导入部的温度之差为 200°C 以上。

4. 根据权利要求1或2所述的硫化物系固体电解质的制造方法,其中,包括在所述加热熔融时补充规定的元素的步骤。

5. 一种硫化物系固体电解质块,是包含Li、P、S和Ha的硫化物系固体电解质块,

所述Ha是选自F、Cl、Br和I中的至少1种,

所述硫化物系固体电解质块中,P—O键相对于P—S键和P—O键的合计的比例小于5%,

所述硫化物系固体电解质块的厚度为10mm以下。

6. 根据权利要求5所述的硫化物系固体电解质块,其中,将所述硫化物系固体电解质块制成平均粒径 $10\mu\text{m}$ 的粉末状并在 380MPa 的压力下制成压粉体时,在 25°C 测定的锂离子电导率为 2.0mS/cm 以上。

硫化物系固体电解质的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及硫化物系固体电解质的制造方法。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池被广泛用于移动电话、笔记本电脑等便携式电子设备。

[0003] 以往,在锂离子二次电池中一直使用液体的电解质,但担心漏液、起火等,为了安全设计,需要使壳体大型化。另外,对于电池寿命短、工作温度范围窄的问题也期望得到改善。

[0004] 对此,从可以期待安全性的提高、高速充放电、壳体的小型化等方面出发,使用固体电解质作为锂离子二次电池的电解质的全固体型锂离子二次电池备受关注。

[0005] 固体电解质大致分为硫化物系固体电解质和氧化物系固体电解质。构成硫化物系固体电解质的硫化物离子与构成氧化物系固体电解质的氧化物离子相比,极化率大,显示高的离子传导性。作为硫化物系固体电解质,例如可举出包含锂元素、硫元素和磷元素的硫化物系固体电解质,作为其制造方法,已知有玻璃封接法、机械研磨法、熔融法等。

[0006] 其中,作为熔融法的例子,专利文献1中公开了一种锂离子传导性材料的制造方法,其特征在于,包括(1)将包含锂、磷和硫作为组成的复合化合物熔融而玻璃化的工序、以及(2)通过将熔融玻璃骤冷而得到硫化物玻璃的工序。

[0007] 另外,专利文献2中公开了以下方法:在合成硫化物系锂离子导电性固体电解质时,使用包含100ppm以下的水分的非活性气体,在该气流中加热、熔融后冷却,得到硫化物系锂离子导电性固体电解质。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2012—43654号公报

[0011] 专利文献2:日本特开平6—279050号公报

发明内容

[0012] 然而,成为硫化物系固体电解质的原料的硫化物等化合物容易与氧反应。可知氧容易吸附并存在于该原料的表面,当在该状态下将原料加热熔融时,吸附氧与原料中的其他成分反应,得到的硫化物系固体电解质的锂离子电导率有时降低。

[0013] 因此,本发明的目的在于提供一种硫化物系固体电解质的制造方法,其可以在加热熔融时抑制吸附于原料的氧与原料中的其他成分的反应,由此可以抑制所得到的硫化物系固体电解质的锂离子电导率的降低。

[0014] 本发明人反复进行了深入研究,结果发现,将原料导入至露点被调整到规定范围的导入部,然后将该原料移送至加热部进行加热熔融,由此可以解决上述问题,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明涉及以下1~6。

[0016] 1.一种硫化物系固体电解质的制造方法,是使用具备导入部和加热部的制造装置的硫化物系固体电解质的制造方法,包括以下步骤:

[0017] 向上述制造装置的上述导入部导入原料,以及

[0018] 将上述原料移送至温度高于上述导入部的上述加热部进行加热熔融;

[0019] 上述导入部的露点为 $-65^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$ 。

[0020] 2.根据上述1所述的硫化物系固体电解质的制造方法,其中,上述加热部的温度为 400°C 以上,上述导入部的温度为 300°C 以下。

[0021] 3.根据上述1或2所述的硫化物系固体电解质的制造方法,其中,上述加热部的温度与上述导入部的温度之差为 200°C 以上。

[0022] 4.根据上述1或2所述的硫化物系固体电解质的制造方法,其中,包括在上述加热熔融时补充规定的元素的步骤。

[0023] 5.一种硫化物系固体电解质块,是包含Li、P、S和Ha的硫化物系固体电解质块,

[0024] 上述Ha是选自F、Cl、Br和I中的至少1种,

[0025] 上述硫化物系固体电解质块中,P—O键相对于P—S键和P—O键的合计的比例小于5%,

[0026] 上述硫化物系固体电解质块的厚度为10mm以下。

[0027] 6.根据上述5所述的硫化物系固体电解质块,其中,将上述硫化物系固体电解质块制成平均粒径 $10\mu\text{m}$ 的粉末状并在380MPa的压力下制成压粉体时,在 25°C 测定的锂离子电导率为 2.0mS/cm 以上。

[0028] 根据本发明的硫化物系固体电解质的制造方法,可以在加热熔融时抑制吸附于原料的氧与原料中的其他成分的反应,因此能够制造锂离子传导性优异的硫化物系固体电解质。

附图说明

[0029] 图1是示意性地表示本发明的实施方式的制造方法中使用的制造装置的一个例子的图。

[0030] 图2是例示本发明的实施方式的制造方法的流程图。

具体实施方式

[0031] 以下,详细说明本发明,但本发明不限于以下实施方式,在不脱离本发明主旨的范围内,可以任意地变形实施。另外,表示数值范围的“~”以包含其前后所记载的数值作为下限值和上限值的含义使用。

[0032] 本实施方式的硫化物系固体电解质的制造方法(以下也称为本制造方法)是使用具备导入部和加热部的制造装置的硫化物系固体电解质的制造方法,包括以下步骤:向上述制造装置的上述导入部导入原料,以及将上述原料移送至温度高于上述导入部的上述加热部进行加热熔融;上述导入部的露点为 $-65^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$ 。

[0033] 即,如图2所例示,本制造方法包括向制造装置的导入部导入原料的步骤S11以及将原料移送至温度高于导入部的加热部进行加热熔融的步骤S12。

[0034] (硫化物系固体电解质)

[0035] 本制造方法中,制造的硫化物系固体电解质的种类、组成没有特别限定,可以根据用途、所期望的物性等适当地选择。作为硫化物系固体电解质,例如可举出包含Li、P和S的硫化物系固体电解质、包含Li、P、S和Ha的硫化物系固体电解质等。这里,Ha表示选自卤素元素中的至少1种元素。具体而言,Ha例如是选自F、Cl、Br和I中的至少1种元素。为了得到硫银锗矿型的晶体结构,作为Ha,更优选包含Cl和Br中的至少一者,进一步优选包含Cl,更进一步优选Cl单质或Cl和Br的混合物。

[0036] 硫化物系固体电解质根据其目的可以是非晶质的硫化物系固体电解质,也可以是具有特定的晶体结构的硫化物系固体电解质,也可以是包含晶相和非晶相的硫化物系固体电解质。

[0037] 从提高锂离子传导性的观点出发,硫化物系固体电解质优选包含晶体结构。在硫化物系固体电解质包含晶体结构的情况下,硫化物系固体电解质中含有的晶体优选为离子传导性晶体。具体而言,离子传导性晶体是指锂离子电导率优选大于 10^{-4} S/cm、更优选大于 10^{-3} S/cm的晶体。

[0038] 作为硫化物系固体电解质,更具体而言,可举出包含 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等LGPS型的晶体的硫化物系固体电解质、包含 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_1$ 等硫银锗矿型的晶体的硫化物系固体电解质、Li—P—S—Ha系的微晶玻璃、以及 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 等LPS微晶玻璃等。硫化物系固体电解质也可以是组合有它们的物质、含有组成、晶体结构不同的多种晶体的物质。从锂离子传导性优异的观点出发,优选包含硫银锗矿型的晶体的硫化物系固体电解质作为硫化物系固体电解质。

[0039] 在硫化物系固体电解质包含晶体的情况下,从晶体结构的对称性的观点出发,其晶体结构优选包含硫银锗矿型。对于对称性高的晶体,锂离子传导的路径容易在三维上扩展,在成型粉体时优选。

[0040] 为了得到硫银锗矿型的晶体结构,晶相除了Li、P和S之外还包含Ha。Ha更优选包含Cl和Br中的至少一者,进一步优选包含Cl,更进一步优选Cl单质或Cl和Br的混合物。

[0041] 硫银锗矿型的晶体可以定义为包含Li、P、S和Ha,且在X射线粉末衍射(XRD)图案中在 $2\theta = 15.7 \pm 0.5^\circ$ 和 $30.2 \pm 0.5^\circ$ 的位置具有峰。XRD图案除上述之外,优选进一步在 $2\theta = 18.0 \pm 0.5^\circ$ 的位置也具有峰,更优选进一步在 $2\theta = 25.7 \pm 0.5^\circ$ 的位置也具有峰。

[0042] 硫化物系固体电解质的组成例如通过使用ICP发射光谱法、原子吸收光谱法、离子色谱法等组成分析来求出。另外,硫化物系固体电解质中含有的晶体的种类可以根据X射线粉末衍射(XRD)图案进行分析。

[0043] (原料)

[0044] 本制造方法中使用的原料可以使用作为上述各种硫化物系固体电解质的原料公知的原料。例如,在硫化物系固体电解质包含Li、P和S的情况下,原料包含锂元素(Li)、硫元素(S)和磷元素(P)。作为这样的原料,可以适当地组合使用Li单质、包含Li的化合物之类的包含Li的物质(成分)、S单质、包含S的化合物之类的包含S的物质(成分)、P单质、包含P的化合物之类的包含P的物质(成分)等。包含Li的化合物、包含S的化合物和包含P的化合物可以是同时包含选自Li、S和P中的2种以上的化合物。例如,作为兼作包含S的化合物和包含P的化合物的化合物,可举出五硫化二磷(P_2S_5)等。

[0045] 作为包含Li的物质,例如可举出硫化锂(Li_2S)、碳酸锂(Li_2CO_3)、硫酸锂(Li_2SO_4)、氧化锂(Li_2O)和氢氧化锂(LiOH)等锂化合物、金属锂等。从处理容易性的观点出发,优选使

用硫化锂。

[0046] 另一方面,由于硫化锂昂贵,所以从抑制硫化物系固体电解质的制造成本的观点出发,优选使用硫化锂以外的锂化合物、金属锂等。具体而言,在这种情况下,原料优选包含选自金属锂、碳酸锂(Li_2CO_3)、硫酸锂(Li_2SO_4)、氧化锂(Li_2O)和氢氧化锂(LiOH)中的1种以上作为包含Li的物质。这些物质可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0047] 作为包含S的物质,例如可举出三硫化二磷(P_2S_3)、五硫化二磷(P_2S_5)等硫化磷、含有磷的其他硫化物和单质硫、包含硫的化合物等。作为包含硫的化合物,可举出 H_2S 、 CS_2 、硫化铁(FeS 、 Fe_2S_3 、 FeS_2 、 Fe_{1-x}S 等)、硫化铋(Bi_2S_3)、硫化铜(CuS 、 Cu_2S 、 Cu_{1-x}S 等)。从抑制含有除构成目标硫化物系固体电解质的元素以外的元素的观点出发,包含S的物质优选硫化磷,更优选五硫化二磷(P_2S_5)。这些物质可以单独使用,也可以组合使用2种以上。应予说明,硫化磷被认为是兼作包含S的物质和包含P的物质的化合物。

[0048] 作为包含P的物质,例如可举出三硫化二磷(P_2S_3)、五硫化二磷(P_2S_5)等硫化磷、磷酸钠(Na_3PO_4)等磷化合物和单质磷等。从抑制含有除构成目标硫化物系固体电解质的元素以外的元素的观点出发,包含P的物质优选硫化磷,更优选五硫化二磷(P_2S_5)。

[0049] 这些物质可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0050] 本制造方法中,原料例如是将上述物质根据目标硫化物系固体电解质的组成适当地进行混合而得到的。混合比率没有特别限定,例如,原料中的Li与P的摩尔比Li/P优选为65/35以上,更优选为70/30以上。

[0051] 作为上述化合物的优选组合的一个例子,可举出 Li_2S 和 P_2S_5 的组合。在组合 Li_2S 和 P_2S_5 时,Li与P的摩尔比Li/P优选为65/35~88/12,更优选为70/30~88/12。通过以 P_2S_5 相对于 Li_2S 较少的方式调整混合比,由此容易抑制由于 P_2S_5 的沸点比 Li_2S 的熔点低而在加热处理时的硫成分和磷成分的脱离。

[0052] 本制造方法的原料根据目标硫化物系固体电解质的组成,或者作为添加剂等,除上述物质以外,还可以包含其他物质(化合物等)。

[0053] 例如,在制造包含F、Cl、Br或I等卤素元素的硫化物系固体电解质的情况下,原料优选含有卤素元素(Ha)。在这种情况下,原料优选包含含有卤素元素的化合物。作为含有卤素元素的化合物,可举出氟化锂(LiF)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、碘化锂(LiI)等卤化锂、卤化磷、磷酸卤、卤化硫、卤化钠、卤化硼等。作为含有卤素元素的化合物,从抑制含有除构成目标硫化物系固体电解质的元素以外的元素的观点出发,优选卤化锂,更优选 LiCl 、 LiBr 、 LiI 。这些化合物可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0054] 应予说明,卤化锂也是包含Li的化合物。在原料包含卤化锂的情况下,原料中的Li的一部分或全部可以来源于卤化锂。

[0055] 在原料包含卤素元素的情况下,从将原料加热熔融时降低熔点的观点出发,原料中的Ha相对于P的摩尔当量优选为0.2摩尔当量以上,更优选为0.5摩尔当量以上。另外,从提高所得到的硫化物系固体电解质的稳定性的观点出发,Ha的摩尔当量优选为4摩尔当量以下,更优选为3摩尔当量以下。

[0056] 从改善所得到的硫化物系固体电解质的玻璃形成状态的观点出发,还优选原料包含 SiS_2 、 B_2S_3 、 GeS_2 、 Al_2S_3 等硫化物。通过容易形成玻璃,即使在通过骤冷而得到玻璃时降低冷却速度,也能够得到玻璃,能够减轻设备负荷。另外,从赋予硫化物固体电解质的耐湿性

等观点出发,还优选包含 SiO_2 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 等氧化物。

[0057] 这些化合物可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0058] 相对于原料的总量,这些化合物的添加量优选为0.1重量%以上,更优选为0.5重量%以上。另外,添加量优选为50重量%以下,更优选为40重量%以下。

[0059] 作为原料,可以组合使用上述各种物质。在组合多个物质作为原料的情况下,例如可以使用公知的混合机等混合原料。作为混合机,例如可以使用V型混合机、W型混合机、螺带型混合机等。

[0060] 本制造方法中,通过将原料加热熔融而得到硫化物系固体电解质,但也可以在加热熔融之前预先对原料进行热处理。通过经过热处理,可以将原料的组成从更接近目标组成的状态加热熔融,因此容易控制组成。应予说明,也可以对原料的一部分进行热处理,然后与剩余的原料混合来使用。经过热处理的原料例如可以包含 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 Li_3PS_4 等包含Li、P和S的化合物。热处理的条件没有特别限定,例如优选在温度 $100 \sim 500^\circ\text{C}$ 下保持 $0.1 \sim 5$ 小时。

[0061] (硫化物系固体电解质的制造方法)

[0062] 本制造方法中使用的制造装置具备导入部和加热部。本制造方法包括以下步骤:向制造装置的导入部导入原料(导入工序),以及将上述原料移送至温度高于上述导入部的上述加热部进行加热熔融(加热熔融工序)。这里,导入部的露点为 $-65^\circ\text{C} \sim -25^\circ\text{C}$ 。

[0063] 如上所述,成为硫化物系固体电解质的原料的化合物、特别是硫化物等容易与氧反应。根据本发明人可知,氧容易吸附并存在于该原料的表面,当在原料的表面吸附有氧的状态下进行加热熔融时,有时吸附氧与原料中的其他成分反应,得到的硫化物系固体电解质的离子电导率降低。

[0064] 对此,本发明人发现,将原料导入至露点被调整为规定范围的导入部,然后将该原料移送至加热部进行加热熔融,由此可以抑制吸附于原料的氧与原料中的其他成分的反应,从而完成了本发明。其原因被认为如下。即,在本制造方法中,使导入部的露点为规定范围,使导入部内为水分较多的气氛。可以认为通过在加热熔融前将原料暴露于水分较多的气氛,在原料表面吸附适量的水分,氧的吸附力减弱。其结果,推测在之后的加热熔融时吸附氧容易从原料脱离,可以抑制吸附氧与原料中的其他成分的反应。

[0065] 图1是示意性地表示本制造方法中使用的制造装置的一个例子的图。制造装置100具备导入部2和加热部4。导入部2内的露点为 $-65^\circ\text{C} \sim -25^\circ\text{C}$,加热部4内的温度高于导入部2内的温度。导入部2和加热部4优选分别具备向内部供给气体、另外从内部排出气体的机构。图1中,向导入部2供给供给气体21,从导入部2排出排出气体22。同样地,向加热部4供给供给气体41,从加热部4排出排出气体42。通过具备该机构,容易将导入部、加热部内的气氛调整为适当的气氛。

[0066] (导入工序)

[0067] 本制造方法中,首先,向导入部2导入上述原料。向导入部导入原料时,只要能够将露点优选维持在 $-65^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$,则导入的方法没有特别限定。作为导入的方法,例如可举出以下方法:在开放导入部之前用聚乙烯制的袋等覆盖原料和导入部的开口部,将被覆盖的空间内的露点调整为上述优选范围,然后打开开口部并投入。

[0068] 从抑制由原料产生硫化氢的观点出发,向导入部2导入原料时的气氛的露点更优选为 -25°C 以下,进一步优选为 -30°C 以下。如果是较短时间、例如合计10分钟以下左右,

则露点可以高于 -25°C ,例如最高可以是 -10°C 左右。另外,从使原料表面充分吸附水分的观点出发,露点优选为 -65°C 以上,更优选为 -55°C 以上。即,向导入部2导入原料时的气氛的露点优选为 $-65^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$,更优选为 $-65^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $-55^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ 。向导入部导入原料时的气氛优选为非活性气体气氛,具体而言,可举出氮气、氩气、氦气等气氛。非活性气体气氛中,氧浓度优选为10000ppm以下,更优选为1000ppm以下。应予说明,对于氧浓度,ppm是指体积基准的比例(体积ppm)。

[0069] (导入部)

[0070] 导入部的露点为 $-65^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$ 。导入部的露点为 -65°C 以上,优选为 -60°C 以上,更优选为 -55°C 以上。通过露点为上述值以上,在导入部内容易存在适当的量的水分,容易抑制加热熔融时的吸附氧与原料中的其他成分的反应。另一方面,导入部的露点为 -25°C 以下,优选为 -30°C 以下,更优选为 -40°C 以下。通过露点为上述值以下,可以抑制导入部内的水分变得过量而原料劣化。即,导入部的露点为 $-65^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$,优选为 $-60^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$,更优选为 $-55^{\circ}\text{C} \sim -40^{\circ}\text{C}$ 。露点例如可以通过选择并使用适当纯度的气体或者以适当的比率混合并使用气体来调整。

[0071] 导入部的气氛优选为非活性气体气氛,具体而言,可举出氮气、氩气等气氛。非活性气体气氛中,氧浓度优选为1000ppm以下,更优选为300ppm以下。

[0072] 导入部优选以规定的置换率供给气体。供给的气体的优选方式与构成上述导入部内的气氛的气体同样。

[0073] 本说明书中,置换率表示每分钟的(供给气体的量)/(供给气体的空间的容积的量)。例如,1分钟供给与导入部的容积相同量的气体时,置换率为 $1(\text{min}^{-1})$ 。导入部中,优选以置换率 $1/10000(\text{min}^{-1}) \sim 100(\text{min}^{-1})$ 供给气体,更优选为 $1/100(\text{min}^{-1}) \sim 10(\text{min}^{-1})$,进一步优选为 $1/10(\text{min}^{-1}) \sim 5(\text{min}^{-1})$ 。置换率优选为 $1/10000(\text{min}^{-1})$ 以上,更优选为 $1/100(\text{min}^{-1})$ 以上,进一步优选为 $1/10(\text{min}^{-1})$ 以上。通过置换率为上述值以上,可以抑制水分浓度局部变高,成为适当地持续供给水分的状态,因此优选。另外,置换率优选为 $100(\text{min}^{-1})$ 以下,更优选为 $10(\text{min}^{-1})$ 以下,进一步优选为 $5(\text{min}^{-1})$ 以下。通过置换率为上述值以下,可以抑制原料因气流而飞散,因此优选。

[0074] 导入部的温度优选为 $0^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$,更优选为 $20^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。温度优选为 0°C 以上,更优选为 20°C 以上,进一步优选为 50°C 以上。通过温度为上述值以上,促进水分向原料的吸附,因此优选。导入部的温度优选为 500°C 以下,更优选为 300°C 以下,进一步优选为 200°C 以下。通过温度为上述值以下,可以抑制原料的固定,因此优选。

[0075] 在导入部保持原料的时间优选为1分钟~6小时,更优选为10分钟~3小时,进一步优选为30分钟~1小时。从生产的观点出发,该保持时间优选较短,但从使原料更有效地吸附水分的观点出发,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。通过保持时间为上述值以上,容易使加热熔融时抑制吸附氧与原料中的其他成分的反应的效果更充分。在导入部保持原料的时间优选为6小时以下,更优选为3小时以下,进一步优选为1小时以下。通过保持时间为上述值以下,可以抑制原料因气氛中的水分而劣化。

[0076] (加热熔融工序)

[0077] 在加热熔融工序中,首先,将导入到导入部2的原料移送至温度高于导入部2的加

热部4。加热部4只要是能够将原料加热熔融的装置等就没有特别限定,例如为加热炉。根据加热部4的构成,可以直接将原料移送至加热部4的内部,也可以在加热部4的内部设置容器等并向其中移送原料。图1的构成中,在加热部4的内部配置耐热容器43,向耐热容器43中移送原料。移送的方法没有特别限定,例如可举出从导入部2落下原料的方法、利用气流输送的方法等。

[0078] 作为耐热容器43,没有特别限定,可举出碳制的耐热容器、含有石英、石英玻璃、硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃、氧化铝、氧化锆、莫来石等氧化物的耐热容器、含有氮化硅、氮化硼等氮化物的耐热容器、含有碳化硅等碳化物的耐热容器等。另外,这些耐热性容器可以由上述材质形成块体,也可以是形成有碳、氧化物、氮化物、碳化物等的层的容器。耐热容器的形状没有特别限定,可以是棱柱型、圆柱型、圆锥型等任意形状。

[0079] 原料从导入部2向加热部4的移送可以是连续移送定量的方法,也可以是间歇移送规定量的方法。

[0080] 接着,将移送至加热部4的原料加热熔融。

[0081] 加热部的温度高于导入部的温度,优选为 $300^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$,更优选为 $400^{\circ}\text{C} \sim 950^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $500^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 。加热部的温度优选为 300°C 以上,更优选为 400°C 以上,进一步优选为 500°C 以上。通过加热部的温度为上述值以上,成为原料容易熔融的温度,因此优选。加热部的温度优选为 1000°C 以下,更优选为 950°C 以下,进一步优选为 900°C 以下。通过加热部的温度为上述值以下,加热熔融时从原料脱离的成分量不易变得过量,因此优选。

[0082] 作为加热部和导入部的更优选的温度,可举出加热部的温度为 400°C 以上且导入部的温度为 300°C 以下。通过加热部和导入部分别在上述温度范围,能够促进导入部中的原料表面的水分吸附,促进加热部中的氧的脱离,因此优选。

[0083] 另外,加热部的温度与导入部的温度之差优选为 200°C 以上,更优选为 400°C 以上,进一步优选为 500°C 以上。通过温度之差为上述值以上,在导入部抑制原料的水分所引起的劣化的同时使表面吸附水分,在加热部迅速达到熔融温度,因此认为是氧脱离的优选条件。考虑到加热部和导入部各自的优选温度,该温度之差优选为 1000°C 以下,更优选为 900°C 以下,进一步优选为 800°C 以下。加热部的温度与导入部的温度之差可以为 $200^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$,也可以为 $400^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$,也可以为 $500^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 。应予说明,在本说明书中,加热部的温度与导入部的温度之差是指(加热部的温度) - (导入部的温度)。

[0084] 对加热部进行加热的方法没有特别限定,例如可以是使用外热式的加热装置等公知的加热方法。

[0085] 加热部的露点优选为 $-75^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$,更优选为 $-70^{\circ}\text{C} \sim -35^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $-40^{\circ}\text{C} \sim -65^{\circ}\text{C}$ 。加热部的露点优选为 -25°C 以下,更优选为 -35°C 以下,进一步优选为 -40°C 以下。通过露点为上述值以下,可以抑制在加热熔融时水分与熔融物成分反应而劣化。加热部的露点优选为 -75°C 以上,更优选为 -70°C 以上,进一步优选为 -65°C 以上。通过露点为上述值以上,容易抑制制造成本。

[0086] 加热部的气氛优选为非活性气体气氛,具体而言,可举出氮气、氩气等气氛。非活性气体气氛中,氧浓度优选为 1000ppm 以下,更优选为 300ppm 以下。

[0087] 另外,加热部的气氛也优选为包含容易与氧反应的气体的气氛。作为容易与氧反应的气体,具体而言,可举出包含硫元素的气体、一氧化碳等。在加热熔融工序中,由于将硫

化物等包含硫元素的原料熔融,所以从含有元素共同、容易抑制不需要的成分混入熔体中的观点出发,优选包含硫元素的气体。作为包含硫元素的气体,例如可举出硫气体、硫化氢气体、二硫化碳气体、二氧化硫等包含含有硫元素的化合物或硫单质的气体。从与氧的反应性的观点出发,包含硫元素的气体优选硫气体、硫化氢气体。

[0088] 由于加热部的气氛是包含容易与氧反应的气体的气氛,因此将原料加热熔融时,从原料中释放出的吸附氧与容易与氧反应的气体反应,可以形成其他化合物。由此,可以进一步抑制因吸附氧而导致的离子电导率的降低。另外,加热部除了吸附于原料的氧以外还可以包含微量的氧。通过在包含容易与氧反应的气体的气氛中加热熔融,也能够抑制该氧与原料中成分的反应。

[0089] 包含硫元素的气体是加热硫源而得到的。因此,硫源只要是通过加热而得到包含硫元素的气体的单质硫或硫化物就没有特别限定,例如可举出单质硫、硫化氢、二硫化碳等有机硫化物、硫化铁(FeS 、 Fe_2S_3 、 FeS_2 、 Fe_{1-x}S 等)、硫化铋(Bi_2S_3)、硫化铜(CuS 、 Cu_2S 、 Cu_{1-x}S 等)、多硫化锂、多硫化钠等多硫化物、聚硫化物、实施了硫磺硫化处理的橡胶等。

[0090] 例如,将这些硫源在另外设置的硫源加热部加热,产生含有硫元素的气体,将 N_2 气、氩气、氦气等非活性气体作为载气输送至加热部,由此得到含有硫元素的气体气氛。

[0091] 加热硫源的温度可以根据所使用的硫源的种类适当选择。例如,使用单质硫作为硫源时,加热温度优选为 250°C 以上,优选为 750°C 以下。

[0092] 或者,也可以通过将上述硫源中的单质硫、 H_2S 、 Bi_2S_3 、硫化铁、硫化铜、 CS_2 等固体的硫源以粉末等微细的状态利用载气向加热部进行气流输送来得到包含硫元素的气体气氛。

[0093] (补充规定的元素的工序)

[0094] 本制造方法中,可以包括在加热熔融时补充规定的元素的工序。本制造方法中,在加热熔融时,吸附于原料的吸附氧容易脱离。此时,原料中包含的氧以外的元素成分也有时与氧一起脱离。另外,由于原料中包含沸点之差大的多种化合物等原因,有时规定的元素、化合物容易脱离。由于这些原因,在加热熔融时,规定的元素成分相对于硫化物系固体电解质的目标组成有时不足。本制造方法中,可以进一步包括补充这样可能不足的元素元素的工序。

[0095] 例如,不足的元素可以是选自硫元素、锂元素、磷元素等硫化物系固体电解质中可包含的元素中的1种以上。作为补充这些元素的方法,例如可举出将包含该元素的化合物进一步导入至加热部的方法。导入的化合物可以是固体、非晶质、液体和气体中的任一种状态,也可以经过导入部导入至加热部,也可以作为供给气体导入至加热部。作为导入的化合物,例如可以是选自上述原料中使用的物质中的1种或2种以上的混合物。

[0096] 另外,在不足的元素为硫元素的情况下,也可以通过在包含上述硫元素的气体气氛下将原料加热熔融,向熔体导入硫。由此,可以导入足够量的硫以得到目标组成的硫化物系固体电解质,并且可以补充硫元素。

[0097] 通过在使原料熔融的液相状态下导入硫,容易向整个熔体均匀地导入硫,得到的硫化物系固体电解质的组成容易变得均匀。熔体由于固体的流动化而粘度下降,成为高均匀化的状态。由此,熔体对于包含硫元素的气体的溶解性、扩散性大。如果一边搅拌熔体、包含硫元素的气体一边进行加热熔融,则更容易得到上述效果,因此更优选。

[0098] 从提高熔体或得到的硫化物系固体电解质的均匀性的观点出发,加热熔融的时间

优选为0.1小时以上,更优选为0.5小时以上,进一步优选为0.7小时以上,更进一步优选为1小时以上。另外,只要熔体中的成分的加热所导致的劣化、分解在可允许的范围,则加热熔融的时间的上限没有特别限定,可以较长。作为现实的范围,优选为100小时以下,更优选为50小时以下,进一步优选为24小时以下。

[0099] 加热熔融时的压力没有特别限定,优选常压或微加压,更优选常压。另外,在为了补充硫元素而在包含硫元素的气体气氛下进行加热熔融的情况下,优选使硫分压为 10^{-3} ~ 10^0 atm。通过设定这样的硫分压,装置不会变得复杂,能够以低成本高效地导入硫。

[0100] (冷却工序)

[0101] 本制造方法优选进一步包括将通过加热熔融而得到的熔体冷却来得到固体的工序。冷却可以用公知的方法进行,其方法没有特别限定。加热熔融工序后,可以继续加热部4进行冷却,也可以从加热部4中取出熔体进行冷却。

[0102] 作为冷却的更具体的方法,例如可举出将熔体流出到碳制等的板状体上进行冷却的方法、流入到狭窄的间隙而薄薄地成型的方法等。在将熔体流出到板状体上进行冷却的情况下,从提高冷却效率的观点出发,流出后的熔体和得到的固体的厚度优选较薄。具体而言,厚度优选为10mm以下,更优选为5mm以下。厚度的下限没有特别限定,可以为0.01mm以上,也可以为0.02mm以上。在流入到狭窄的间隙而薄薄地成型的情况下,冷却效率优异,可以得到薄片状的固体、纤维状的固体、粉末状的固体等。将得到的固体粉碎成容易处理的大小等,可以以任意形状得到。其中,以块状的固体得到的情况更容易回收而优选。块状也包括板状、薄片状或纤维状的情况。

[0103] 从维持通过加热熔融工序得到的组成的观点出发,冷却速度优选为 $0.01^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上,更优选为 $0.05^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上,进一步优选为 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上。另外,冷却速度的上限值没有特别限定,一般认为骤冷速度最快的双辊的冷却速度为 $1000000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下。

[0104] 这里,在想要使所得到的固体为非晶质的硫化物系固体电解质的情况下,优选将通过加热熔融而得到的熔体骤冷来得到固体。具体而言,骤冷时的冷却速度优选为 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上,更优选为 $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上,进一步优选为 $500^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上,更进一步优选为 $700^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上。另外,冷却速度的上限值没有特别限定,一般认为骤冷速度最快的双辊的冷却速度为 $1000000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下。

[0105] 另一方面,也可以在冷却工序时缓慢冷却,使固体的至少一部分结晶化,得到具有特定的晶体结构的硫化物系固体电解质、由晶相和非晶相构成的硫化物系固体电解质。缓慢冷却时的冷却速度优选为 $0.01^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上,更优选为 $0.05^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上。另外,冷却速度优选为 $500^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下,更优选为 $450^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下。冷却速度可以小于 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$,也可以为 $5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下。应予说明,可以根据结晶化的条件而适当调整冷却速度。

[0106] 这里硫化物系固体电解质中含有的晶体优选为离子传导性晶体。具体而言,离子传导性晶体是锂离子电导率大于 $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 、更优选大于 $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 的晶体。

[0107] 在想要使冷却后得到的固体为包含晶相的硫化物系固体电解质的情况下,优选在加热熔融工序中得到的熔体中含有成为晶核的化合物。由此,在冷却工序中容易析出晶体。使熔体中含有成为晶核的化合物的方法没有特别限定,例如可举出在原料、原料加热物中添加成为晶核的化合物、在加热熔融中的熔体中添加成为晶核的化合物等方法。

[0108] 作为成为晶核的化合物,可举出氧化物、氮氧化物、氮化物、碳化物、其他硫属化合

物、卤化物等。成为晶核的化合物优选为与熔体具有一定程度的相容性的化合物。应予说明,与熔体完全不相容的化合物不能成为晶核。

[0109] 在想要使冷却后得到的固体为包含晶相的硫化物系固体电解质的情况下,熔体中的成为晶核的化合物的含量优选为0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,进一步优选为1质量%以上。另一方面,从抑制锂离子电导率的降低的观点出发,熔体中的成为晶核的化合物的含量优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下。

[0110] 在想要使冷却后得到的固体为非晶质的硫化物系固体电解质的情况下,优选熔体不含有成为晶核的化合物,或者其含量为规定量以下。具体而言,熔体中的成为晶核的化合物的含量优选为1质量%以下,更优选为0.1质量%以下。熔体中的成为晶核的化合物的含量可以小于0.01质量%。

[0111] (再加热工序)

[0112] 非晶质的硫化物系固体电解质或包含非晶相的硫化物系固体电解质可以通过进行加热处理(后退火)来促进高温结晶化。在冷却工序中得到的固体为非晶质的硫化物系固体电解质或包含非晶相的硫化物系固体电解质的情况下,本制造方法可以进一步包括对固体进行再加热处理。另外,通过对包含硫化物系固体电解质晶体的硫化物系固体电解质进行再加热处理,也能够使晶体结构内的离子重排,提高锂离子电导率。应予说明,本工序中的再加热处理是指为了结晶化而对冷却工序中冷却而得到的固体进行加热处理、以及使晶体结构内的离子重排中的至少一者。以下,将这些非晶质的硫化物系固体电解质或包含非晶相的硫化物系固体电解质的热处理也包括结晶化处理在内,称为再加热处理。

[0113] 通过控制再加热处理的温度、时间,能够控制非晶相与晶相的比率,因此能够控制锂离子电导率,因而优选。为了提高锂离子电导率,优选增大晶相的比例。具体而言,晶相的比例优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上。从机械强度的观点出发,晶相的比例优选为99.9质量%以下,更优选为99质量%以下。晶相的比例可以通过X射线衍射(XRD)测定来测定。

[0114] 再加热处理的具体的条件只要根据硫化物系固体电解质的组成等进行调节即可,没有特别限定。再加热处理优选在氮气、氩气、氦气等非活性气体气氛下进行。再加热处理也可以在包含硫元素的气体气氛中实施。另外,氧浓度优选较低,氧浓度优选为1000ppm以下,更优选为300ppm以下。

[0115] 作为一个例子,再加热处理的温度优选为硫化物系固体电解质的玻璃化转变温度以上,具体而言,优选为200°C以上,更优选为250°C以上。另外,温度的上限只要在能够抑制硫化物系固体电解质因加热而热劣化、热分解、不阻碍本发明效果的范围内,就没有特别限定,例如优选为650°C以下,更优选为550°C以下。

[0116] 另外,为了更可靠地进行晶体析出,再加热处理的时间优选为0.1小时以上,更优选为0.2小时以上。从抑制由于加热而引起的热劣化的观点出发,再加热处理的时间优选为3小时以下,更优选为2小时以下。

[0117] 通过本制造方法得到的硫化物系固体电解质的形状没有特别限定,例如可以是上述的块状(硫化物系固体电解质块)、粉末状(硫化物系固体电解质粉末)。从在用于锂离子二次电池时提高与活性物质粒子等的密合性、提高电池特性的观点出发,优选粉末状。本制造方法可以包括为了使硫化物系固体电解质为粉末状而进行粉碎的粉碎工序。通过粉碎工

序,可以将块状的硫化物系固体电解质粉碎而制成粉末状,也可以进一步减小粉末状的硫化物系固体电解质的粒径。

[0118] 粉末的平均粒径没有特别限定,例如从在用于锂离子二次电池时提高电池特性的观点出发,优选为 $5\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $2\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以下。另一方面,从粉体的处理容易性的观点出发,平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上。在本说明书中,平均粒径是指使用Microtrac公司制激光衍射粒度分布分析仪MT3300EXII测定粒度分布并由得到的体积基准粒度分布的图求出的中值粒径(D50)。

[0119] 根据本制造方法,加热熔融时原料的吸附氧容易脱离,因此在得到的硫化物系固体电解质中抑制吸附氧的影响。更具体而言,在假设硫化物系固体电解质在加热熔融时完全不受吸附氧的影响的情况下,认为硫化物系固体电解质中的P的键合对象几乎为S。与此相对,当吸附氧的影响大时,硫化物系固体电解质中容易存在P—O键,P的键合对象中的O的比例增加。即,通过本制造方法得到的硫化物系固体电解质中,P—O键相对于P—S键和P—O键的总量的比例较少。该P—O键的比例优选小于5%,更优选为3%以下,进一步优选为2%以下。P—O键的比例根据 ^{31}P -NMR测定的结果通过实施例记载的方法求出。作为通过本制造方法得到的优选的硫化物系固体电解质的一个例子,可举出硫化物系固体电解质块,是包含Li、P、S和Ha的硫化物系固体电解质块,Ha是选自F、Cl、Br和I中的至少1种,在硫化物系固体电解质块中,P—O键相对于P—S键和P—O键的合计的比例小于5%,上述硫化物系固体电解质块厚度为10mm以下。

[0120] 通过本制造方法得到的硫化物系固体电解质的锂离子电导率根据其组成而不同,因此没有特别限定,但从在用于锂离子二次电池时使电池特性良好的观点出发,在 25°C 优选为 $2.0 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 以上,更优选为 $3.0 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 以上,进一步优选为 $4.0 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 以上。更优选地,将测定对象的硫化物系固体电解质制成平均粒径 $10\mu\text{m}$ 的粉末并在380MPa的压力下制成压粉体时,在 25°C 测定的锂离子电导率为上述范围。

[0121] 根据本制造方法,由于在将原料加热熔融时抑制了吸附于原料的氧的影响,所以能够制造锂离子电导率优异的硫化物系固体电解质。通过本制造方法得到的硫化物系固体电解质例如适合用作锂离子二次电池中使用的固体电解质材料。

[0122] 实施例

[0123] 以下举出实施例来具体说明本发明,但本发明不限于于此。例2~例5为实施例,例1为比较例。

[0124] (制造例1)

[0125] 以包含硫银锗矿型的晶体、组成为 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$ 的硫化物系固体电解质为目标材料,将 Li_2S (Sigma公司制,纯度99.98%)、 P_2S_5 (Sigma公司制,纯度99%)、 LiCl (Sigma公司制,纯度99.99%)的各粉末配制为1.9:0.5:1.6(mol比)。将该粉末100g放入耐热性的容器中,放入试验炉中,在露点 -50°C 的氮气氛下、压力:1气压、温度: 300°C (升温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$)的条件下保持1小时,进行加热处理,得到的加热原料在室温下在露点 -50°C 的干燥空气气氛下保存一天以上,将其作为各例中的原料。对得到的原料,在大气非暴露环境下在 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 的范围内进行加热产生气体分析(EGA—MS法),调查是否检测到氧分子。

[0126] EGA—MS法的测定条件如下。

[0127] <热分解条件>

[0128] 装置:双喷射热解器(Frontier Lab公司,PY-3030D)

[0129] 样品量:使用10~20mg

[0130] 加热条件:在40°C下保持5min,以5°C/min升温至200°C,使200°C下的保持时间为0min。

[0131] 气氛:He

[0132] <GC/MS条件>

[0133] 装置:Agilent公司7890A/JEOL公司JMS-T100GC

[0134] 柱:Ultra ALLOY-DTM(2.5m,I.D.0.15mm ϕ)

[0135] 烘箱温度:300°C

[0136] 进样口温度:300°C

[0137] 分流比:50:1

[0138] 检测器电压:2100V

[0139] 电离方式:EI

[0140] (例1~例4)

[0141] 在各例中,将制造例1中得到的原料100g导入至调整为表1所示的露点和温度的导入部。导入时,在手套箱内,在保持为露点-30°C以下、氧浓度100ppm以下的状态下开放导入部并投入原料。导入部的容积为500cm³,在置换率0.2(min⁻¹)的条件向导入部内供给氮气。导入部内的氧浓度为10ppm以下。

[0142] 接着,在导入部内将原料保持20分钟后,落下到调整为表1所示的露点和温度的加热部内的耐热容器而移送。在加热部内流动3L/分钟的N₂气体,从另一气体管线以流速1L/分钟供给包含0.05vol%的硫气体的N₂气体。通过将原料在加热部内保持1小时,将原料加热熔融。导入至加热部内的气体的氧浓度为10ppm以下。

[0143] 加热熔融后,熔融物以成为厚度5mm的方式流出至碳制的板,进行冷却。然后,通过将得到的固体粉碎成适当的大小,得到块状的硫化物系固体电解质。对得到的硫化物系固体电解质进行以下评价。

[0144] (例5)

[0145] 将Li₂S(Sigma公司制,纯度99.98%)、P₂S₅(Sigma公司制,纯度99%)、LiCl(Sigma公司制,纯度99.99%)的各粉末在室温下在露点-50°C的干燥空气气氛下保存一天以上,将各粉末配制成1.9:0.5:1.6(mol比)。对于所配制的原料,与制造例1同样地进行加热产生气体分析(EGA-MS法),调查是否检测到氧分子。将配制的原料100g导入至调整为表1所示的露点和温度的导入部。导入时,在手套箱内,在保持为露点-30°C以下、氧浓度100ppm以下的状态下开放导入部并投入原料。导入部的容积为500cm³,在置换率0.2(min⁻¹)的条件向导入部内供给氮气。导入部内的氧浓度为10ppm以下。

[0146] 接着,在导入部内将原料保持20分钟后,落下至调整为表1所示的露点和温度的加热部内的耐热容器而进行移送。在加热部内流动3L/分钟的N₂气体,在例5中不流动包含硫气体的N₂气体。通过将原料在加热部内保持1小时,将原料加热熔融。导入至加热部内的气体的氧浓度为10ppm以下。

[0147] 加热熔融后,以与例1~4同样的方法将熔融物冷却,将得到的固体粉碎成适当的

大小,由此得到块状的硫化物系固体电解质。对得到的硫化物系固体电解质进行以下评价。

[0148] (评价)

[0149] (P—O键比例评价)

[0150] 对于各例中得到的硫化物系固体电解质,测定P—O键的比例,评价原料的吸附氧的影响。在假设硫化物系固体电解质在加热熔融时完全不受吸附氧的影响的情况下,认为硫化物系固体电解质中的P的键合对象几乎为S。因此,测定P—S键和P—O键的量,可以说P—O键相对于他们的合计的比例越少,越能够抑制加热熔融时的原料的吸附氧的影响。

[0151] 各键含量的测定通过 ^{31}P -NMR测定进行。具体的测定条件如下。

[0152] 装置名:Bruker公司制AVANCE—III—HD400

[0153] 在通过 ^{31}P -NMR测定得到的NMR光谱中,在0~20ppm的范围观测到峰的谱带来自 PO_4^{3-} ,在30~50ppm的范围观测到峰的谱带来自 PO_3S^{3-} ,在60~75ppm的范围观测到峰的谱带来自 $\text{PO}_2\text{S}_2^{3-}$,在75~78ppm的范围观测到峰的谱带来自 POS_3^{3-} ,在78~100ppm的范围观测到峰的谱带来自 PS_4^{3-} ,利用各谱带的面积强度,通过 $(4 \times [\text{PO}_4^{3-}] + 3 \times [\text{POS}_3^{3-}] + 2 \times [\text{PO}_2\text{S}_2^{3-}] + [\text{PO}_3\text{S}^{3-}]) / \{4 \times ([\text{PO}_4^{3-}] + [\text{POS}_3^{3-}] + [\text{PO}_2\text{S}_2^{3-}] + [\text{PO}_3\text{S}^{3-}] + [\text{PS}_4^{3-}])\} \times 100(\%)$ 求出P—O键比例。

[0154] 将各例的硫化物系固体电解质粉碎,制成平均粒径10~100 μm 的硫化物系固体电解质粉末,作为样品。在大气非暴露环境下进行取样,测定磷酸氢二铵作为外标,为1.6ppm。

[0155] (锂离子电导率评价)

[0156] 将各例的硫化物系固体电解质粉碎,得到平均粒径10 μm 的硫化物系固体电解质粉末。将该硫化物系固体电解质粉末在380MPa的压力下制成压粉体作为测定样品,使用交流阻抗测定装置(Bio—Logic Sciences Instruments公司制,恒电位仪/恒电流仪VSP)进行测定。

[0157] 测定条件为测定频率:100Hz~1MHz、测定电压:100mV、测定温度:25 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0158] 对于各例的制造条件和评价结果,如表1所示。

[0159]

[表1]

例	目标材料	吸附氧	导入部 / N ₂ 气氛			加热部 / N ₂ 气氛			P-O键	锂离子电导率
			露点	置换率	温度	露点	流速	温度		
例 1	Li _{5.4} PS _{4.4} Cl _{1.6} Argyrodite	检测到	-70°C	0.2/min	80°C	-70°C	3L/min	750°C	5%	1.7mS/cm
例 2	Li _{5.4} PS _{4.4} Cl _{1.6} Argyrodite	检测到	-55°C	0.2/min	80°C	-60°C	3L/min	750°C	2%	4.2mS/cm
例 3	Li _{5.4} PS _{4.4} Cl _{1.6} Argyrodite	检测到	-45°C	0.2/min	80°C	-60°C	3L/min	750°C	<1%	4.7mS/cm
例 4	Li _{5.4} PS _{4.4} Cl _{1.6} Argyrodite	检测到	-30°C	0.2/min	80°C	-60°C	3L/min	750°C	3%	3.1mS/cm
例 5	Li _{5.4} PS _{4.4} Cl _{1.6} Argyrodite	检测到	-45°C	0.2/min	80°C	-60°C	3L/min	750°C	1%	3.2mS/cm

[0160] 例1~5中,原料中均存在吸附氧,但在向露点为-65°C~-25°C的范围内的导入部放入原料,然后移送至加热部的例2~5中,得到的硫化物系固体电解质的P-O键比例少,

锂离子电导率较大。另一方面,导入部的露点为 -70°C 的例1中,得到的硫化物系固体电解质的P—O键比例较多,锂离子电导率也较小。即,确认了根据本制造方法,可以在加热熔融时抑制吸附于原料的氧与原料中的其他成分的反应,能够制造锂离子传导性优异的硫化物系固体电解质。

[0161] 如以所述,本说明书公开了以下事项。

[0162] 1.一种硫化物系固体电解质的制造方法,是使用具备导入部和加热部的制造装置的硫化物系固体电解质的制造方法,包括以下步骤:

[0163] 向上述制造装置的上述导入部导入原料,以及

[0164] 将上述原料移送至温度高于上述导入部的上述加热部进行加热熔融,上述导入部的露点为 $-65^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$ 。

[0165] 2.根据上述1所述的硫化物系固体电解质的制造方法,其中,上述加热部的温度为 400°C 以上,上述导入部的温度为 300°C 以下。

[0166] 3.根据上述1或2所述的硫化物系固体电解质的制造方法,其中,上述加热部的温度与上述导入部的温度之差为 200°C 以上。

[0167] 4.根据上述1~3中任一项所述的硫化物系固体电解质的制造方法,其中,包括在上述加热熔融时补充规定的元素的步骤。

[0168] 5.一种硫化物系固体电解质块,是包含Li、P、S和Ha的硫化物系固体电解质块,

[0169] 上述Ha是选自F、Cl、Br和I中的至少1种,

[0170] 上述硫化物系固体电解质块中,P—O键相对于P—S键和P—O键的合计的比例小于5%,

[0171] 上述硫化物系固体电解质块的厚度为10mm以下。

[0172] 6.根据上述5所述的硫化物系固体电解质块,其中,将上述硫化物系固体电解质块制成平均粒径 $10\mu\text{m}$ 的粉末状并在380MPa的压力下制成压粉体时,在 25°C 测定的锂离子电导率为 2.0mS/cm 以上。

[0173] 虽然参照特定的实施方式详细地对本发明进行了详细说明,但对于本领域技术人员来说,明显可以在不脱离本发明的精神和范围的情况下进行各种变更、修正。本申请基于2022年1月25日申请的日本专利申请(日本特愿2022—009604),其内容作为参照被并入本说明书中。

[0174] 符号说明

[0175] 100 制造装置

[0176] 2 导入部

[0177] 21 供给气体

[0178] 22 排出气体

[0179] 4 加热部

[0180] 41 供给气体

[0181] 42 排出气体

[0182] 43 耐热容器

100

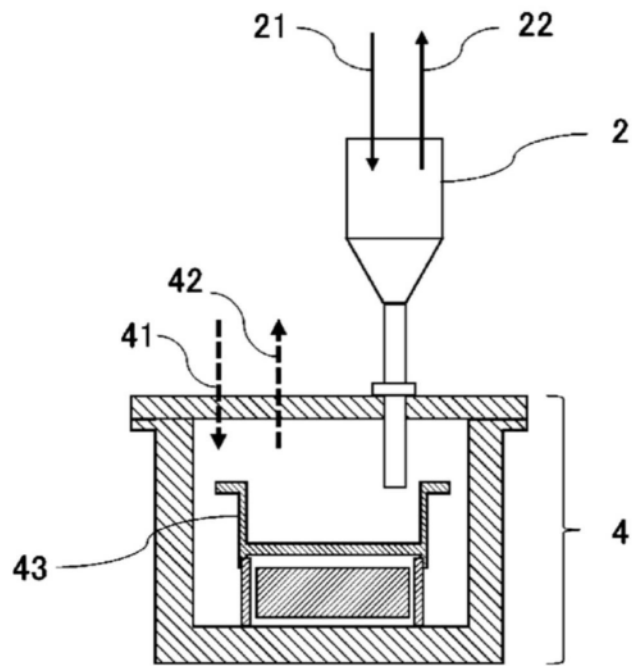


图1

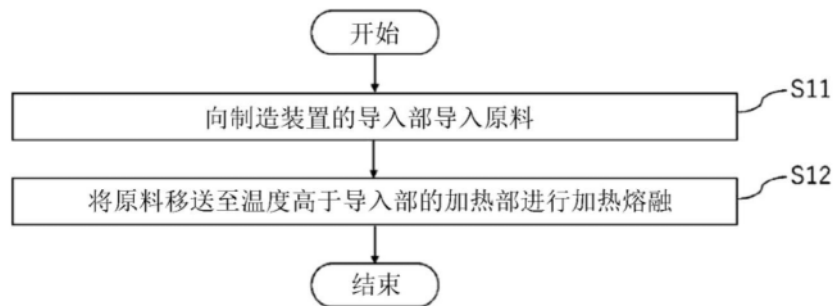


图2