(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119096308 A
(43)申请公布日 2024.12.06

(21)申请号 202380031009.6

(22)申请日 2023.03.30

(30)优先权数据
2022-061407 2022.03.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/013168 2023.03.30

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/190862 JA 2023.10.05

(71)申请人 出光兴产株式会社
地址 日本国东京都

(72)发明人 寺井恒太 冈本裕二 柳和明

(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 1/10(2006.01)
C01B 25/14(2006.01)
H01B 1/06(2006.01)
H01B 13/00(2006.01)
H01M 4/13(2006.01)
H01M 4/139(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)
H01M 10/0562(2006.01)

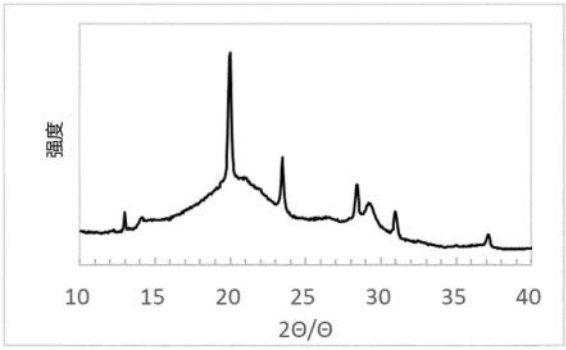
权利要求书2页 说明书32页 附图7页

(54)发明名称

硫化物固体电解质玻璃陶瓷及其制造方法

(57)摘要

提供一种硫化物固体电解质玻璃陶瓷,包含锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子,在使用了CuKα射线的X射线衍射测量中,在衍射角度(2θ)为20.2°及29.3°处具有峰,在所述2θ=20.2°出现的峰的峰强度(P_A)与在所述2θ=29.3°出现的峰的峰强度(P_B)的强度比的值(P_A/P_B)超过1.0,由此离子电导率高,耐水性提高,并且提供制造所述硫化物固体电解质玻璃陶瓷的方法。



CN 119096308 A

1.一种硫化物固体电解质玻璃陶瓷,其特征在于,

包含锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子,

在使用了CuKα射线的X射线衍射测量中,在衍射角度(2θ)为20.2°及29.3°处具有峰,在所述2θ=20.2°出现的峰的峰强度(P_A)与在所述2θ=29.3°出现的峰的峰强度(P_B)的强度比的值(P_A/P_B)超过1.0,微晶粒径为30nm以上。

2.如权利要求1所述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,其特征在于,在所述2θ=20.2°出现的峰的峰面积强度(I_A)与在所述2θ=29.3°出现的峰的峰面积强度(I_B)的强度比的值(I_A/I_B)为0.78以上。

3.如权利要求1或2所述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,其特征在于,还在2θ=23.6°具有峰。

4.如权利要求1~3的任一项所述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,其特征在于,包含碘原子作为所述卤素原子。

5.如权利要求4所述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,其特征在于,还包含溴原子作为所述卤素原子。

6.如权利要求5所述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,其特征在于,所述硫化物固体电解质玻璃陶瓷中包含的溴原子的含量(M_{Br}mol)与碘原子的含量($M_I$mol)满足$M_{Br}/M_I \leqslant 1.00$的关系。

7.如权利要求1~6的任一项所述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,其特征在于,根据固体^{31}P-NMR测量求出的$P_2S_6^{4-}$磷比率为7.5摩尔%以下。

8.如权利要求1~7的任一项所述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,其特征在于,根据原料中的各元素的含量计算出的Li_2S的摩尔分率(I 1_{Li2S})与P_2S_5的摩尔分率(I 1_{P2S5})之比(I 1_{Li2S}/I 1_{P2S5})为2.60以上3.30以下。

9.如权利要求1~8的任一项所述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,其特征在于,使用电感耦合等离子体即ICP发光分光分析装置测量的Li_2S的摩尔分率(I 2_{Li2S})与P_2S_5的摩尔分率(I 2_{P2S5})之比(I2_{Li2S}/I 2_{P2S5})为2.60以上3.30以下。

10.如权利要求1~9的任一项所述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,其特征在于,锂原子的含量(mol)、磷原子的含量(mol)、硫原子的含量(mol)及卤素原子的含量(mol)之比即含量比为,锂原子:磷原子:硫原子:卤素原子=(3.20~3.70):(0.70~1.30):(3.00~5.00):(0.20~0.70)。

11.如权利要求1~10的任一项所述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,其特征在于,包含硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构。

12.一种硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法,是权利要求1~11的任一项所述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法,其特征在于,包括:

通过从搅拌、混合及粉碎中选择的至少一种对硫化锂(Li_2S)及硫化磷(P_2S_5)进行处理,得到固体电解质(A);

通过从搅拌、混合及粉碎中选择的至少一种对所述固体电解质(A)及卤化锂进行处理,得到固体电解质(B)。

13.如权利要求12所述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法,其特征在于,还包括加热固体电解质(A)。

14.如权利要求12或13所述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法,其特征在于,还包括加热固体电解质(B)。

15.如权利要求12～14的任一项所述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法,其特征在于,所述固体电解质(B)的根据固体^{31}P-NMR测量求出的$P_2S_6^{4-}$磷比率为15.0摩尔%以下。

16.一种电极复合材料,其特征在于,包含权利要求1～11的任一项所述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷与电极活性物质。

17.一种锂离子电池,其特征在于,包含权利要求1～11的任一项所述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷及权利要求16所述的电极复合材料中的至少一种。

硫化物固体电解质玻璃陶瓷及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及硫化物固体电解质玻璃陶瓷及其制造方法。

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信设备等的迅速普及,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] 作为在固体电解质层中使用的固体电解质,以往已知有硫化物固体电解质,对于该硫化物固体电解质期望进一步提高离子电导率。

[0004] 离子电导率由固体电解质的制造中使用的原料的种类、组成比、制造出的固体电解质的晶型等确定。例如为了改善硫化物固体电解质的离子传导性,研究了其晶型的最佳化(专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2014-89971号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的技术问题

[0009] 本发明是鉴于这样的实际情况而完成的,其目的在于提供一种离子电导率高的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,并提供使用了该硫化物固体电解质玻璃陶瓷的电极复合材料及锂离子电池、以及制造所述硫化物固体电解质玻璃陶瓷的方法。

[0010] 用于解决上述技术问题的方案

[0011] 本发明的硫化物固体电解质玻璃陶瓷为

[0012] 一种硫化物固体电解质玻璃陶瓷,包含锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子,

[0013] 在使用了CuKα射线的X射线衍射测量中,在衍射角度(2θ)为20.2°及29.3°处具有峰,在所述2θ=20.2°出现的峰的峰强度(P_A)与在所述2θ=29.3°出现的峰的峰强度(P_B)的强度比的值(P_A/P_B)超过1.0。

[0014] 本发明的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法为

[0015] 一种硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法,包括:

[0016] 通过从搅拌、混合及粉碎中选择的至少一种对硫化锂(Li_2S)及硫化磷(P_2S_5)进行处理,得到固体电解质(A);

[0017] 通过从搅拌、混合及粉碎中选择的至少一种对所述固体电解质(A)及卤化锂进行处理,得到固体电解质(B)。

[0018] 本发明的电极复合材料为

[0019] 一种电极复合材料,包含所述硫化物固体电解质玻璃陶瓷与电极活性物质。

[0020] 本发明的锂离子电池为

[0021] 一种锂离子电池,包含所述硫化物固体电解质玻璃陶瓷及所述电极复合材料中的至少一种。

[0022] 在本说明书中,峰位置可以在±0.5°的范围内浮动。

[0023] 发明效果

[0024] 根据本发明,能够提供离子电导率高的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,并能够提供使用了该硫化物固体电解质玻璃陶瓷的电极复合材料及锂离子电池、以及制造所述硫化物固体电解质玻璃陶瓷的方法。

附图说明

[0025] 图1是说明本实施方式的制造方法的方案的一例的流程图。

[0026] 图2是说明实施例1的X射线衍射(XRD)的20.2°峰的背景去除和面积计算方法的图。

[0027] 图3是说明实施例1的X射线衍射(XRD)的29.3°峰的背景去除和面积计算方法的图。

[0028] 图4是说明比较例1的X射线衍射(XRD)的20.2°峰的背景去除和面积计算方法的图。

[0029] 图5是说明比较例1的X射线衍射(XRD)的29.3°峰的背景去除和面积计算方法的图。

[0030] 图6是说明微晶粒径的计算方法的图(X射线衍射(XRD)测量)。

[0031] 图7是说明微晶粒径的计算方法的图(X射线衍射(XRD)测量)。

[0032] 图8是用于耐水性评价的暴露试验装置。

[0033] 图9是在实施例1的工序(A)中得到的固体电解质(A1)的X射线衍射(XRD)测量结果。

[0034] 图10是在实施例1的工序(A)中得到的结晶性固体电解质(A2)的X射线衍射(XRD)测量结果。

[0035] 图11是在实施例1的工序(B)中得到的非晶质固体电解质(B1)的X射线衍射(XRD)测量结果。

[0036] 图12是在实施例1的工序(B)中得到的硫化物固体电解质玻璃陶瓷(1)的X射线衍射(XRD)测量结果。

[0037] 图13是在比较例1中得到的硫化物固体电解质玻璃陶瓷(C1)的X射线衍射(XRD)测量结果。

具体实施方式

[0038] 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。

[0039] (本发明人等为了完成本发明而得到的发现)

[0040] 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。

[0041] 如专利文献1所记载的那样,确认了硫化物固体电解质具有PS_4^{3-}作为主骨架,通过XRD测量在特定的位置观测到峰。但是,由此得到的硫化物固体电解质的离子电导率需要进一步改善。

[0042] 本发明人等发现,硫化物固体电解质玻璃陶瓷在通过X射线衍射(XRD)测量得到的特定的位置具有峰,若在2θ=20.2°出现的峰的峰强度(P_A)与在上述2θ=29.3°出现的峰的峰强度(P_B)的强度比的值(P_A/P_B)为特定的范围,则离子电导率变大。

[0043] 而且,可知使用了这些硫化物固体电解质玻璃陶瓷的电极复合材料及锂离子电池具有优异的特性,且发现通过上述制造方法能够简便且高收率地得到所述硫化物固体电解质玻璃陶瓷。

[0044] 所述硫化物固体电解质玻璃陶瓷在X射线衍射(XRD)测量中,在特定位置具有峰,具有特定的微晶粒径,若所述P_A/P_B的值处于特定的范围,则具有优异的离子电导率,这是迄今为止完全未被认知到的现象。此外,可知所述硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法仅通过改变一直以来使用的原料的添加方法,就提高了硫化物固体电解质玻璃陶瓷的离子电导率。此外,耐水性也提高,由此得到的电池的不可逆容量优异,本实施方式是极其优异的制造方法。

[0045] 以下对本实施方式的第一方案至第十一方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷、本实施方式的第十二方案至第十三方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法、本实施方式的第十四方案的电极复合材料、本实施方式的第十五方案的锂离子电池进行说明。

[0046] 本实施方式的第一方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷为

[0047] 一种硫化物固体电解质玻璃陶瓷,包含锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子,

[0048] 在使用了CuKα射线的X射线衍射测量中,在衍射角度(2θ)为20.2°及29.3°处具有峰,在所述2θ=20.2°出现的峰的峰强度(P_A)与在所述2θ=29.3°出现的峰的峰强度(P_B)的强度比的值(P_A/P_B)超过1.0,微晶粒径为30nm以上。

[0049] 基于使用CuKα射线的XRD的峰强度的测量例如能够通过实施例中记载的方法等来实施。

[0050] 上述专利文献1中记载的发明的硫化物固体电解质玻璃陶瓷着眼于通过X射线衍射(XRD)测量在特定的位置具有峰这一情况,但在2θ=29.3°不具有峰这一点上与第一方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷不同。这意味着本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷包含与专利文献1中记载的固体电解质不同的晶体结构。可知第一方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷在特定的位置具有峰,进而后述的峰强度的强度比的值(P_A/P_B)超过1.0,由此具有高离子电导率。

[0051] 第一方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷具有优异的离子电导率的理由尚不确定,但可认为,即使构成硫化物固体电解质玻璃陶瓷的原子相同,根据其含量、制造方法也会成为具有不同的晶体结构的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,其中在XRD测量中在特定的峰位置具有峰,若其峰强度的强度比处于特定的范围,则成为包含大量离子电导率高的晶体结构的硫化物固体电解质玻璃陶瓷。

[0052] 通过使微晶粒径大至30nm以上,晶界的比例降低。在晶界处锂离子的扩散被抑制,

因此若晶界的比例变小,则硫化物固体电解质玻璃陶瓷的离子电导率变高。

[0053] 微晶粒径例如能够通过实施例记载的方法进行测量。

[0054] 本实施方式的第二方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷为,在上述的第一方案中,

[0055] 在所述2θ=20.2°出现的峰的峰面积强度(I_A)与在所述2θ=29.3°出现的峰的峰面积强度(I_B)的强度比的值(I_A/I_B)为0.78以上。

[0056] 峰面积强度测量能够通过使用CuKα射线的XRD来确定,例如能够通过实施例中记载的方法等来实施。

[0057] 在上述的第一方案的基础上,若在本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷中,峰面积强度的强度比的值(I_A/I_B)进而为0.78以上,则成为离子电导率提高的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,因此优选。

[0058] 本实施方式的第三方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷为,在上述第一或第二方案中,

[0059] 还在2θ=23.6°具有峰。

[0060] 在上述的第一方案的基础上,在2θ=23.6°具有峰的硫化物固体电解质玻璃陶瓷成为离子电导率提高的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,因此优选。

[0061] 本实施方式的第四方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷为,在上述第一~第三方案的任一方案中,

[0062] 包含碘原子作为所述卤素原子。

[0063] 在上述的第一方案的基础上,若硫化物固体电解质玻璃陶瓷包含碘原子,则离子电导率进一步提高,因此优选。此外,通过包含卤素原子,后述的耐水性也提高,因此优选。

[0064] 本实施方式的第五方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷为,在上述第四方案中,

[0065] 还包含溴原子作为所述卤素原子。

[0066] 在上述的第四方案的基础上,若硫化物固体电解质玻璃陶瓷还包含溴原子,则晶体结构容易形成后述的硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构,因此优选。

[0067] 本实施方式的第六方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷为,在上述的第五方案中,

[0068] 所述硫化物固体电解质玻璃陶瓷中包含的溴原子的含量(M_{Br}mol)与碘原子的含量($M_I$mol)满足$M_{Br}/M_I \leqslant 1.00$的关系。

[0069] 在上述的第一方案的基础上,在硫化物固体电解质玻璃陶瓷包含溴原子及碘原子的情况下,通过满足$M_{Br}/M_I \leqslant 1.00$的关系,离子电导率进一步提高,并且后述的耐水性也提高,因此优选。

[0070] 溴原子的含量(M_{Br}mol)及碘原子的含量($M_I$mol)例如能够通过实施例记载的方法测量。

[0071] 本实施方式的第七方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷为,在上述第一~第六方案的任一方案中,

[0072] 根据固体^{31}P-NMR测量求出的$P_2S_6^{4-}$磷比率为7.5摩尔%以下。

[0073] 根据发明人等的研究得知$P_2S_6^{4-}$成分容易被水解。此外,$P_2S_6^{4-}$成分自身阻碍Li离子的离子传导,并且作为阻碍固体电解质的晶体生长的主要原因而发挥作用,若该成分多,则微晶粒径有可能不会变得充分大。因此,若使硫化物固体电解质玻璃陶瓷的$P_2S_6^{4-}$磷比率为7.5摩尔%以下,则后述的耐水性与后述的离子电导率提高,因此优选。进而,$P_2S_6^{4-}$成分有

可能捕获固体电解质中的Li离子,促进电池的劣化,通过使硫化物固体电解质玻璃陶瓷的$P_2S_6^{4-}$成分的磷比率为7.5摩尔%以下,还能够期待制成电池时的氧化特性的提高,因此优选。

[0074] 根据固体^{31}P-NMR测量求出的$P_2S_6^{4-}$磷比率的确定例如能够通过实施例中记载的方法等来实施。

[0075] 本实施方式的第八方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷为,在上述第一~第七方案的任一方案中,

[0076] 根据原料中的各元素的含量计算出的Li_2S的摩尔分率($I1_{Li2S}$)与P_2S_5的摩尔分率($I1_{P2S5}$)之比($I1_{Li2S}/I_{P2S5}$)为2.60以上3.30以下。

[0077] 在上述第一方案的基础上,通过使上述Li_2S的摩尔分率($I1_{Li2S}$)与P_2S_5的摩尔分率($I1_{P2S5}$)之比($I1_{Li2S}/I1_{P2S5}$)在特定的范围内,成为作为固体电解质的杂质的$P_2S_6^{4-}$成分的含量低的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,离子电导率及耐水性提高,因此优选。此外,Li_2S的残留量少,这也会使得游离的硫原子减少,后述的耐水性提高,进而在制成电池时可抑制不可逆容量,因此优选。

[0078] Li_2S的摩尔分率($I1_{Li2S}$)及P_2S_5的摩尔分率($I1_{P2S5}$)例如能够通过实施例记载的方法来确定。

[0079] 本实施方式的第九方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷为,在上述第一~第八方案的任一方案中,

[0080] 使用电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析装置测量的Li_2S的摩尔分率($I2_{Li2S}$)与P_2S_5的摩尔分率($I2_{P2S5}$)之比($I2_{Li2S}/I2_{P2S5}$)为2.60以上3.30以下。

[0081] 通过使得使用电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析装置测量的Li_2S的摩尔分率($I2_{Li2S}$)与P_2S_5的摩尔分率($I2_{P2S5}$)之比($I2_{Li2S}/I2_{P2S5}$)在特定的范围内,与上述第八方案同样地,成为作为固体电解质的杂质的$P_2S_6^{4-}$成分的含量低的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,离子电导率及耐水性提高,因此优选。此外,Li_2S的残留量少,这也会使得游离的硫原子减少,后述的耐水性提高,进而在制成电池时可抑制不可逆容量,因此优选。

[0082] 本实施方式的第十方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷为,在上述第一~第九方案的任一方案中,

[0083] 锂原子的含量(mol)、磷原子的含量(mol)、硫原子的含量(mol)及卤素原子的含量(mol)之比(含量比)为,锂原子:磷原子:硫原子:卤素原子=(3.20~3.70):(0.70~1.30):(3.00~5.00):(0.20~0.70)。

[0084] 通过在上述第一方案的基础上,以特定的含量包含锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子,离子电导率进一步提高,因此优选。

[0085] 锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子的含量例如能够通过实施例记载的方法来确定。

[0086] 本实施方式的第十一方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷为,在上述第一~第十方案的任一方案中,

[0087] 包含硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构。

[0088] 在上述的第一方案的基础上,硫化物固体电解质玻璃陶瓷通过包含硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构,离子电导率进一步提高,因此优选。

[0089] 本实施方式的第十二方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法为,

[0090] 一种硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法,包括:通过从搅拌、混合及粉碎中选择的至少一种对硫化锂(Li_2S)及硫化磷(P_2S_5)进行处理,得到固体电解质(A);通过从搅拌、混合及粉碎中选择的至少一种对所述固体电解质(A)及卤化锂进行处理,得到固体电解质(B)。

[0091] 通过第十二方案,可高效率地得到上述第一方案至第十一方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷。

[0092] 即,通过第十二方案,能够制造离子电导率得以提高的硫化物固体电解质玻璃陶瓷。

[0093] 在专利文献1所记载的将原料全部一次性投入而合成硫化物固体电解质的以往的制造方法中,无法制造出高结晶性且示出高离子传导的、在2θ=20.2°及29.3°具有峰的硫化物固体电解质玻璃陶瓷。

[0094] 在第十二方案中,若将得到固体电解质(A)设为工序(A),将由固体电解质(A)得到固体电解质(B)设为工序(B),则通过像这样分为至少2个阶段来合成硫化物固体电解质玻璃陶瓷,成为高结晶性且示出高传导性的、在2θ=20.2°及29.3°具有峰的硫化物固体电解质玻璃陶瓷。

[0095] 结晶性提高的理由考虑如下。可认为通过在工序(A)的合成中使原料充分反应,减少杂质或与性能降低相关的不需要的骨架,通过工序(B)合成杂质少的固体电解质,由此能够减少杂质,并通过之后的加热晶化使得结晶性提高,电导率也提高。

[0096] 在本实施方式中,结晶性是指在硫化物固体电解质中生成微晶的性质以及/或者硫化物固体电解质所含的微晶生长、微晶变大的性质。

[0097] 本实施方式的第十三方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法为,在上述第十二方案中,还包括加热固体电解质(A)。

[0098] 通过在对固体电解质(A)进行后述的加热后进行上述工序(B),硫化物固体电解质玻璃陶瓷的微晶粒径变大,因此优选。如上所述,通过增大微晶粒径,离子电导率增大,因此优选。

[0099] 本实施方式的第十四方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法为,在上述第十二或第十三方案中,还包括加热固体电解质(B)。

[0100] 通过对固体电解质(B)进行后述的加热,硫化物固体电解质玻璃陶瓷的微晶粒径变大,因此优选。

[0101] 本实施方式的第十五方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法为,在上述第十二~十四方案中,

[0102] 所述固体电解质(B)的根据固体^{31}P-NMR测量求出的$P_2S_6^{4-}$磷比率为15.0摩尔%以下。

[0103] 如上所述,硫化物固体电解质玻璃陶瓷除了作为主骨架的PS_4^{3-}以外,还含有$P_2S_6^{4-}$或$P_2S_7^{4-}$等副骨架。固体电解质(B)中的$P_2S_6^{4-}$使离子电导率变差,因此为了提高硫化物固体电解质玻璃陶瓷的离子电导率,优选使$P_2S_6^{4-}$磷比率较小。

[0104] 固体电解质(A)及固体电解质(B)是制造硫化物固体电解质玻璃陶瓷时的中间体,详情后述。

[0105] 所述固体电解质(A)中也包含$P_2S_6^{4-}$、$P_2S_7^{4-}$等,而副骨架优选作为$P_2S_7^{4-}$存在。这是由于通过在工序(B)中如后述那样根据需要进一步添加Li_2S,$P_2S_7^{4-}$与Li_2S反应而容易变换为作为主骨架的PS_4^{3-}。与此相比,$P_2S_6^{4-}$向PS_4^{3-}的分解反应较慢,为了减少使固体电解质(B)中的离子电导率变差的$P_2S_6^{4-}$,优选固体电解质(A)中的$P_2S_6^{4-}$含量较少。此外,$P_2S_6^{4-}$也会使耐水性恶化,因此优选$P_2S_6^{4-}$含量较少。

[0106] 鉴于上述机制进行了深入研究,结果得到如下硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法作为本实施方式的第十三方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法:所述固体电解质(A)含有$Li_4P_2S_7$,所述固体电解质(A)中的根据^{31}P-NMR测量的$P_2S_7^{4-}$磷比率为20.0摩尔%以上。

[0107] $P_2S_6^{4-}$磷比率例如由实施例中记载的固体^{31}P-NMR测量求出。

[0108] 本实施方式的第十六方案的电极复合材料为,

[0109] 一种电极复合材料,包含第一方案至第十一方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷与电极活性物质。

[0110] 第一方案至第十一方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷具有高离子电导率,因此使用其的电极复合材料具有优异的离子电导率。

[0111] 本实施方式的第十七方案的锂离子电池为,

[0112] 一种锂离子电池,包含第一方案至第十一方案的硫化物固体电解质玻璃陶瓷及第十六方案的电极复合材料中的至少一种。

[0113] 所述硫化物固体电解质玻璃陶瓷及所述电极复合材料如上所述具有优异的特性,因此使用其的电极复合材料的电池特性优异。

[0114] 以下,基于上述的实施方案对本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷、硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法、电极复合材料及锂离子电池更详细地进行说明。

[0115] [硫化物固体电解质玻璃陶瓷]

[0116] 对本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷有如下要求:包含锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子,在使用了CuKα射线的X射线衍射(XRD)测量中,在20.2°及29.3°具有峰,在2θ=20.2°出现的峰的峰强度(P_A)与在所述2θ=29.3°出现的峰的峰强度(P_B)的强度比的值(P_A/P_B)超过1.0,微晶粒径为30nm以上。

[0117] 若P_A/P_B为1.0以下,则得不到所期望的离子电导率。此外,微晶粒径小于30nm也得不到期望的离子电导率。

[0118] 本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷优选为通过对非晶质的硫化物固体电解质进行后述的加热而得到的硫化物固体电解质玻璃陶瓷。

[0119] 在本说明书中,“硫化物固体电解质”是指在25℃氮气气氛下维持固体的电解质,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硫化物固体电解质。

[0120] “硫化物固体电解质”中包含具有晶体结构的结晶性硫化物固体电解质与非晶质硫化物固体电解质双方。在本说明书中,结晶性硫化物固体电解质是指在X射线衍射测量中的X射线衍射图案中观测到源自硫化物固体电解质的峰的硫化物固体电解质,且为与其中有无源自硫化物固体电解质的原料的峰无关的材料。即,结晶性硫化物固体电解质包含源自硫化物固体电解质的晶体结构,可以是其一部分为源自该硫化物固体电解质的晶体结

构,也可以是其全部为源自该硫化物固体电解质的晶体结构。并且,结晶性硫化物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质硫化物固体电解质,也可以不包含非晶质硫化物固体电解质。而包含非晶质成分更容易加工成电池,因而优选。因此,结晶性硫化物固体电解质中包含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的玻璃陶瓷。

[0121] 本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷是可以包含非晶质成分的结晶性硫化物固体电解质。

[0122] 在本说明书中,非晶质硫化物固体电解质是指,在X射线衍射测量中X射线衍射图案为实质上未观测到峰的晕圈图案,与有无源自硫化物固体电解质的原料的峰、或者有无在分离非晶质硫化物固体电解质时的操作中不可避免地生成的稍许晶体无关。

[0123] 此外,硫化物固体电解质玻璃陶瓷是指在X射线衍射测量中在X射线衍射图案中观测到源自硫化物固体电解质的晶体结构的峰和源自非晶质硫化物固体电解质的晕圈图案的硫化物固体电解质。

[0124] 本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷在使用了CuKα射线的X射线衍射测量中,在衍射角度(2θ)为20.2°及29.3°处具有峰,优选还在2θ=23.6°具有峰。

[0125] 本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷除了上述以外,在2θ=17.5°、18.3°、26.1°、27.3°、30.0°附近也出现峰,确认到特别是在20.2°及29.3°出现的峰的峰强度与离子电导率的相关性强。

[0126] 基于使用CuKα射线的X射线衍射(XRD)测量的峰位置及微晶粒径例如能够通过实施例中记载的方法来确定。

[0127] 所述峰强度是基于XRD测量的X射线衍射图案的、峰顶距基线的高度(衍射强度),能够通过实施例记载的方法来确定。能够通过峰顶的2θ处的高度来确定峰位置及解析强度。

[0128] $\langle P_A/P_B \rangle$

[0129] 可知本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷在其结构内包含卤素原子,但根据其卤素种类及其量,成为在2θ=20.2°出现的峰的峰强度(P_A)与在上述2θ=29.3°出现的峰的峰强度(P_B)不同的晶体结构。可知P_B越小,离子电导率越高。但是,峰强度是根据测量条件等而变化的值。发明人等着眼于强度比的值(P_A/P_B)。发现强度比的值不易受到由测量条件等的差异带来的影响,P_A/P_B超过1.0的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的锂离子迁移数高,离子电导率高。在2θ=20.2°出现的晶体结构以碘多的组成出现,在本专利的制造法中结晶性及离子电导率也高。另一方面,在2θ=29.3°出现的晶体结构以溴多的组成出现,峰的半宽值较宽,结晶性低。此外,若该相增加,则2θ=20.2°的晶体的结晶性降低。可设想通过改变所包含的卤素的比率,两个晶体的比率发生变化,若P_A/P_B超过1.0,则高传导的2θ=20.2°结晶相的比率增加,结晶性也提高,结果离子电导率也提高。

[0130] 若P_A/P_B为1.0以下,则得不到所期望的离子电导率。

[0131] 为了提高离子电导率,P_A/P_B的下限值更优选为1.1以上,进一步优选为1.5以上。P_A/P_B越大越优选,因此上限值没有特别限定,能够制造的硫化物固体电解质玻璃陶瓷通常为20.0以下。

[0132] P_A/P_B例如能够通过实施例记载的方法进行计算。

[0133] (I_A/I_B)

[0134] 为了提高离子电导率,本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的在上述2θ＝20.2°出现的峰的峰面积强度(I_A)与在上述2θ＝29.3°出现的峰的峰面积强度(I_B)的强度比的值(I_A/I_B)优选为0.78以上,更优选为0.85以上,进一步优选为0.93以上。作为上限值,没有特别限定,能够制造的硫化物固体电解质玻璃陶瓷通常为10.0以下。

[0135] I_A/I_B例如能够通过实施例记载的方法进行计算。

[0136] 本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷包含在2θ＝20.2°附近及29.3°附近具有峰的晶体结构作为主晶体,但也可以包含Li_3PS_4晶体结构、$Li_4P_2S_6$晶体结构、Li_7PS_6晶体结构、$Li_7P_3S_{11}$晶体结构、$Li_7P_2S_8X$晶体结构、Li_4PS_4X晶体结构等(X为卤素元素)作为其他晶体结构。

[0137] 在此,附近是指包含测量误差、测量装置引起的测量值的偏差,且是指±0.5°的范围。即,2θ＝20.2°是指19.7°以上20.7°以下。

[0138] 从得到更高的离子电导率的方面来看,本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷优选包含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$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型晶体结构、与$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$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。此外,本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷只要是包含所述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玻璃陶瓷即可,但从得到更高的离子电导率的观点出发,优选作为主晶而具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构。在本说明书中,“作为主晶体而具有”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,本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷优选不含结晶性Li_3PS_4(β-Li_3PS_4)。

[0139] 在使用CuKα射线的X射线衍射测量中,Li_3PS_4晶体结构的衍射峰例如出现在2θ＝17.5°、18.3°、26.1°、27.3°、30.0°附近,$Li_4P_2S_6$晶体结构的衍射峰例如出现在2θ＝16.9°、27.1°、32.5°附近,Li_7PS_6晶体结构的衍射峰例如出现在2θ＝15.3°、25.2°、29.6°、31.0°附近,$Li_7P_3S_{11}$晶体结构的衍射峰例如出现在2θ＝17.8°、18.5°、19.7°、21.8°、23.7°、25.9°、29.6°、30.0°附近,$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$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2θ＝20.1°、23.9°、29.5°附近,与$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$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2θ＝20.2、23.6°。另外,关于这些峰位置,可以在±0.5°的范围内浮动。

[0140] 如上所述,本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷优选不含结晶性Li_3PS_4(β-Li_3PS_4)。在图7示出本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的X射线衍射测量例。本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷不具有可在结晶性Li_3PS_4观察到的2θ＝17.5°、26.1°的衍射峰,或者即便在具有的情况下也只具有检测到与硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的衍射峰相比极小的峰的水平。

[0141] 上述的具有Li_7PS_6的结构骨架且P的一部分被Si取代而成的以组成式$Li_{7-x}P_{1-y}Si_yS_6$及$Li_{7+x}P_{1-y}Si_yS_6$(x为-0.6～0.6,y为0.1～0.6)表示的晶体结构为立方晶或斜方晶,优选为立方晶且在使用CuKα射线的X射线衍射测量中主要具有在2θ＝15.5°、18.0°、25.0°、

30.0°、31.4°、45.3°、47.0°及52.0°的位置出现的峰。上述的以组成式$Li_{7-x-2y}PS_{6-x-y}Cl_x$(0.8≤x≤1.7,0<y≤-0.25x+0.5)表示的晶体结构优选为立方晶且在使用CuKα射线的X射线衍射测量中主要具有在2θ＝15.5°、18.0°、25.0°、30.0°、31.4°、45.3°、47.0°及52.0°的位置出现的峰。此外,上述的以组成式$Li_{7-x}PS_{6-x}Ha_x$(Ha为Cl或Br,x优选为0.2～1.8)表示的晶体结构优选为立方晶且在使用CuKα射线的X射线衍射测量中主要具有在2θ＝15.5°、18.0°、25.0°、30.0°、31.4°、45.3°、47.0°及52.0°的位置出现的峰。

[0142] (微晶粒径)

[0143] 要求本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的微晶粒径为30nm以上。如上所述,这是由于无法得到高离子电导率。从提高离子电导率及耐水性的观点出发,优选为32nm以上,更优选为33nm以上,进一步优选为35nm以上,更进一步优选为40nm以上,更尤其优选为70nm以上,更进一步尤其优选为76nm以上。且如后所述,通过在工序(A)之后进行晶化,能够进一步增大硫化物固体电解质玻璃陶瓷的微晶粒径,这种情况下,特别优选为90nm以上。

[0144] 上限值没有特别限制,但从制造的容易性、供应的容易性及电池等的制造的容易性出发,优选为300nm以下,更优选为250nm以下,进一步优选为200nm以下,更进一步优选为180nm以下,更尤其优选为160nm以下。

[0145] 本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷包含锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子,所述卤素原子优选为从氯原子、溴原子及碘原子中选择的至少1种。

[0146] 在仅包含1种作为卤素原子的情况下,优选为溴原子或碘原子,更优选为碘原子。

[0147] 在包含2种作为卤素原子的情况下,优选氯原子及溴原子的组合、氯原子及溴原子的组合、或溴原子及碘原子的组合中的任一者,进一步优选溴原子及碘原子的组合。

[0148] 由此,离子电导率变高,因此优选。此外,硫化物固体电解质玻璃陶瓷通过包含碘原子,耐水性提高,因此优选。

[0149] 为了提高离子电导率及耐水性,本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷优选至少包含碘原子,更优选还包含溴原子。

[0150] (M_{Br}/M_I)

[0151] 通过使所述硫化物固体电解质玻璃陶瓷中包含的溴原子的含量(M_{Br}mol)与碘原子的含量($M_I$mol)满足M_{Br}/M_I≤1.00的关系,能够提高离子电导率,因此优选。

[0152] M_{Br}依赖于在制造硫化物固体电解质玻璃陶瓷时使用的原料中包含的溴原子的合计的摩尔数,M_I依赖于在制造硫化物固体电解质玻璃陶瓷时使用的原料中包含的碘原子的合计的摩尔数。可知通过调整M_{Br}/M_I,上述的离子电导率大幅变化,且可知若减小M_{Br}/M_I,则P_A/P_B变大。且若M_{Br}/M_I较小,则结晶性高,微晶粒径变大,离子电导率变高,因此优选,进而随着结晶性变高,后述的耐水性提高,因此优选。出于这些原因,M_{Br}/M_I更优选为0.80以下,进一步优选为0.50以下,更进一步优选为0.40以下。

[0153] 此外,为了增大离子电导率,优选M_{Br}/M_I较小,但若硫化物固体电解质玻璃陶瓷包含少量的溴原子,则由于在晶体中存在比碘原子小的溴原子,在晶体结构中产生局部性变形,由此观察到认为离子传导路径的一部分的传导概率提高的现象,是优选的。因此,M_{Br}/M_I优选为0以上,更优选大于0,进一步优选为0.05以上,更进一步优选为0.08以上。

[0154] M_{Br}及M_I能够由原料中的各元素的含量计算出。

[0155] 本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的根据固体^{31}P-NMR测量求出的$P_2S_6^{4-}$磷

比率优选为7.5摩尔%以下。如上所述，$P_2S_6^{4-}$容易被水解，若$P_2S_6^{4-}$磷比率小则耐水性提高，因此优选。为了提高离子电导率及耐水性，优选为5.5摩尔%以下，更优选为4.0摩尔%以下，进一步优选为2.0摩尔%以下，更进一步优选为1.5摩尔%以下，更尤其优选为1.0摩尔%以下，更进一步尤其优选为0.8摩尔%以下。$P_2S_6^{4-}$磷比率越小越优选，下限值没有特别限制，实质上为0摩尔%以上即可。实质上是指在0摩尔%中也包括检测极限以下。

[0156] 在本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷中，$P_2S_7^{4-}$磷比率越小从硫化物固体电解质的离子电导率的方面出发越优选，优选为20.0%以下，更优选为10.0%以下，进一步优选为8.0%以下，下限值优选接近0%。

[0157] 在本说明书中，“主骨架”是指PS_4^{3-}单元的磷比率(PS_4^{3-}磷比率)超过50.0%，从硫化物固体电解质的高离子电导率化的观点出发，PS_4^{3-}磷比率优选为60.0%以上，更优选为70.0%以上，进一步优选为80.0%以上，上限值没有特别限制，可以接近100%。

[0158] 此外，在本说明书中，PS_4^{3-}单元的比例(PS_4^{3-}磷比率)、$P_2S_7^{4-}$单元的比例($P_2S_7^{4-}$磷比率)及$P_2S_6^{4-}$单元的比例($P_2S_6^{4-}$磷比率)是指测量^{31}P MAS NMR谱(固体^{31}P NMR谱)并进行波形分离而得到的、各PS_4^{3-}单元、$P_2S_7^{4-}$单元及$P_2S_6^{4-}$单元的相对于峰的面积的整体的比例。另外，固体^{31}P NMR谱的测量的详细条件没有特别限制，例如基于实施例中记载的各条件进行测量即可。

[0159] ($I1_{Li2S}/I1_{P2S5}$)

[0160] 在本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷中，若根据原料中的各元素的含量计算的Li_2S的摩尔分率($I1_{Li2S}$)与P_2S_5的摩尔分率($I1_{P2S5}$)之比($I1_{Li2S}/I1_{P2S5}$)为2.60以上3.30以下，则提高离子电导率及耐水性，因此优选，从提高离子电导率及耐水性的观点出发，更优选为2.70以上3.20以下，进一步优选为2.90以上3.10以下。

[0161] ($I2_{Li2S}/I2_{P2S5}$)

[0162] 在本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷中，若基于使用后述的电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析装置确定的组成的Li_2S的摩尔分率($I2_{Li2S}$)与P_2S_5的摩尔分率($I2_{P2S5}$)之比($I2_{Li2S}/I2_{P2S5}$)为2.60以上3.30以下，则提高离子电导率及耐水性，因此优选，从提高离子电导率及耐水性的观点出发，更优选为2.70以上3.20以下，进一步优选为2.90以上3.10以下。

[0163] 根据后述的实施例的结果，以上述原料为基准的比($I1_{Li2S}/I1_{P2S5}$)与以使用电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析装置得到的测量值为基准的比($I2_{Li2S}/I2_{P2S5}$)的偏差为10%以下，进而为9.5%以下、7.5%以下、5%以下、3%以下、1.5%以下、1%以下，大致一致。因此可知，根据后述的本实施方式的制造方法，能够有效地利用硫化锂(Li_2S)及硫化磷(P_2S_5)、以及由包含它们的原料得到的固体电解质(A)及(B)，并且得到具有高离子电导率的硫化物固体电解质玻璃陶瓷。

[0164] 若本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的锂原子的含量(mol)、磷原子的含量(mol)、硫原子的含量(mol)及卤素原子的含量(mol)之比(含量比)为，锂原子:磷原子:硫原子:卤素原子＝(3.20～3.70):(0.70～1.30):(3.00～5.00):(0.20～0.70)，则容易成为硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构，因此优选，更优选为(3.30～3.60):(0.80～1.20):(3.50～4.50):(0.30～0.60)，进一步优选为(3.40～3.55):(0.90～1.10):(3.70～4.30):(0.40～0.55)。

[0165] 这些含量能够根据原料中的各元素的含量计算出。

[0166] 作为本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的形状,并没有特别限制,例如能够例举粒子状。粒子状的本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的平均粒径(D_{50})例如能够例示0.01μm～500μm、0.1～200μm的范围内。

[0167] 平均粒径(D_{50})例如能够利用激光衍射/散射式粒径分布测量装置(例如HORIBA制,LA-950V2型号LA-950W2)进行测量。

[0168] (离子电导率)

[0169] 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玻璃陶瓷的离子电导率由于PS_4^{3-}磷比率高而极高,通常可以为0.01mS/cm以上。更优选为5.0mS/cm以上,进一步优选为5.4mS/cm以上,更进一步优选为5.8mS/cm以上,尤其优选为6.0mS/cm以上,更尤其优选为6.8mS/cm以上,特别优选为7.2mS/cm以上。

[0170] 耐水性(H_2S产生量)

[0171] 本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷示出高离子电导率,并且上述耐水性优异,因此优选。

[0172] 硫化物固体电解质出于通过与空气中的湿气等水分接触而进行水解反应等理由,有时产生硫化氢(H_2S)。“耐水性”是指即使与空气中的湿气等接触也可抑制H_2S的产生的性质。

[0173] 优选H_2S产生量较少。在通过实施例中记载的方法求出的H_2S产生量中,如果小于2.0cc/g,则实用上没有问题。更优选为1.5cc/g以下,进一步优选为1.0cc/g以下,更进一步优选为0.8cc/g以下,尤其优选为0.5cc/g以下。下限值没有特别限定。

[0174] 以下,基于上述实施方案对本实施方式的制造方法更详细地进行说明。

[0175] [硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法]

[0176] 要求本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法如图1图示的那样,包括:

[0177] 通过从搅拌、混合及粉碎中选择的至少一种对硫化锂(Li_2S)及硫化磷(P_2S_5)进行处理,得到固体电解质(A);

[0178] 通过从搅拌、混合及粉碎中选择的至少一种对所述固体电解质(A)及卤化锂进行处理,得到固体电解质(B)。

[0179] 根据本实施方式的制造方法,能够通过简易的制造方法制造离子电导率高的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,进而所制造的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的耐水性高,使用其的锂离子电池具有优异的电池特性,因此优选。

[0180] 〈工序(A)〉

[0181] 本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法需要通过从搅拌、混合及粉碎中选择的至少一种对硫化锂(Li_2S)及硫化磷(P_2S_5)进行处理,得到固体电解质(A)(有时也记载为工序(A)),更优选进一步加热固体电解质(A)使其晶化。

[0182] 本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法不同于上述的专利文献1所记载的制造方法,而是制造所述固体电解质(A)。这是因为,通过像这样经由固体电解质(A),能够降低成为固体电解质中的杂质的$P_2S_6^{4-}$磷比率,进而能够根据需要通过加热固体电解质(A)进一步降低$P_2S_6^{4-}$磷比率,能够制造结晶性提高的固体电解质(B)。另外,该工序

只要是能够降低$P_2S_6^{4-}$磷比率的制法即可,并不特别限定制法。

[0183] <工序(B)>

[0184] 本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法需要通过从搅拌、混合及粉碎中选择的至少一种对所述固体电解质(A)及卤化锂进行处理,得到固体电解质(B)(有时也记载为工序(B))。

[0185] 本实施方式的工序(B)通过从后述的搅拌、混合及粉碎中选择的至少一种对在工序(A)中得到的固体电解质(A)、卤化锂以及根据需要添加的Li_2S进行处理,得到固体电解质(B)。

[0186] 对于工序(B),可以在工序(A)结束后取出固体电解质(A),在得到的固体电解质(A)中加入卤化锂进行处理,也可以在工序(A)结束后加入卤化锂进行处理。从不使制造工序变得繁杂的观点出发,优选在工序(A)结束后在进行了工序(A)的处理装置中加入卤化锂进行处理。在使用Li_2S的情况下,优选与卤化锂同时或在其前后添加。

[0187] 作为所述卤化锂,优选至少包含碘化锂(LiI),优选还包含溴化锂(LiBr)。

[0188] <处理>

[0189] 本实施方式的工序(A)及工序(B)的处理需要是从搅拌、混合及粉碎中选择的至少一种。搅拌、混合及粉碎可以单独进行任一种,也可以组合进行,从使硫化物固体电解质的粒径为后述的范围的观点出发,优选粉碎。

[0190] 工序(A)及工序(B)的处理可以相同也可以不同,优选相同,从不使制造工序变得繁杂的观点出发,更优选使用同一处理装置连续地进行。

[0191] 本实施方式的处理能够使用混合机、搅拌机、粉碎机等来进行。这是由于即使使用搅拌机也可以发生原料的混合,而在粉碎机中发生原料的粉碎的同时还发生混合。

[0192] 作为搅拌机、混合机,例如可例举在反应槽内具备搅拌叶片而能够进行搅拌(也可称为搅拌带来的混合、搅拌混合)的机械搅拌式混合机。作为机械搅拌式混合机,可例举高速搅拌型混合机、双臂型混合机等。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。

[0193] 作为在机械搅拌式混合机中使用的搅拌叶片的形状,可例举刀片型、臂型、锚型、桨型、搅拌桨型、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,从更高效地促进原料的反应的观点出发,优选铲斗型、平板叶片型、C型叶片型、锚型、桨型、搅拌桨型,更优选锚型、桨型、搅拌桨型。

[0194] 在使用机械搅拌式混合机的情况下,搅拌叶片的转速只要根据反应槽内的流体的容量、温度、搅拌叶片的形状等适当调整即可,没有特别限制,通常设为5rpm以上400rpm以下左右即可,从更高效地促进原料的反应的观点出发,优选为10rpm以上300rpm以下,更优选为15rpm以上250rpm以下,进一步优选为20rpm以上200rpm以下。

[0195] 作为使用混合机混合时的温度条件,没有特别限制,例如通常为-30~120℃,优选为-10~100℃,更优选为0~80℃,进一步优选为10~60℃。此外,混合时间通常为0.1~500小时,从使原料的分散状态更加均匀、促进反应的观点出发,优选为1~450小时,更优选为10~425小时,进一步优选为20~400小时,更进一步优选为30~375小时。

[0196] 使用粉碎机进行伴随着粉碎的混合的方法是以往作为机械研磨法而采用的方法。作为粉碎机,例如能够使用利用了粉碎介质的介质式粉碎机。

[0197] 介质式粉碎机大致分为容器驱动式粉碎机、介质搅拌式粉碎机。作为容器驱动式粉碎机,可例举搅拌槽、粉碎槽、或将这些组合的球磨机、珠磨机等。此外,作为介质搅拌式粉碎机,能够例举:切碎磨机、锤式磨机、针磨机等冲击式粉碎机;塔式磨机等塔型粉碎机;磨碎机、湿式砂磨机(aquamizer)、砂磨机等搅拌槽型粉碎机;粘胶磨机、粗碎机等流通槽型粉碎机;流通管型粉碎机;联合球磨机等环型粉碎机;连续式的动态型粉碎机;单轴或多轴捏合机等各种粉碎机。其中,若考虑所得到的硫化物的粒径的调整的容易程度等,优选作为容器驱动式粉碎机而例示的球磨机或珠磨机。

[0198] 这些粉碎机能够根据所期望的规模等适当选择,如果是比较小的规模,则能够使用球磨机、珠磨机等容器驱动式粉碎机,此外,在大规模或批量生产化的情况下,也可以使用其他形式的粉碎机。

[0199] 此外,如后所述,在混合时呈伴随有溶剂等液体的液体状态或呈浆料状态的情况下,优选为能够应对湿式粉碎的湿式粉碎机。

[0200] 作为湿式粉碎机,可代表性地例举湿式珠磨机、湿式球磨机、湿式振动磨机等,从能够自由地调整粉碎操作的条件、容易应对更小粒径的物质的方面来看,优选使用珠粒作为粉碎介质的湿式珠磨机。此外,也能够使用干式珠磨机、干式球磨机、干式行星式球磨机、干式振动磨机等干式介质式粉碎机、喷射磨机等干式非介质粉碎机等干式粉碎机。

[0201] 此外,在混合的对象物为液体状态、浆料状态的情况下,也能够使用流通式的粉碎机,所述流通式的粉碎机能够进行根据需要循环的循环运转。具体而言,可例举在粉碎浆料的粉碎机(粉碎混合机)与温度保持槽(反应容器)之间循环的形态的粉碎机。

[0202] 在所述球磨机、珠磨机中使用的珠粒、球的尺寸根据所期望的粒径、处理量等适当选择即可,例如作为珠粒的直径,通常为0.05mmφ以上,优选为0.1mmφ以上,更优选为0.3mmφ以上,作为上限通常为5.0mmφ以下,优选为3.0mmφ以下,更优选为2.0mmφ以下。此外,作为球的直径,通常为2.0mmφ以上,优选为2.5mmφ以上,更优选为3.0mmφ以上,作为上限通常为30.0mmφ以下,优选为20.0mmφ以下,更优选为15.0mmφ以下。

[0203] 此外,作为材质,例如可例举不锈钢、铬钢、碳化钨等金属;氧化锆、氮化硅等陶瓷;玛瑙等矿物。

[0204] 此外,在使用球磨机、珠磨机的情况下,作为转速,由于与其处理的规模对应地改变而无法一概而言,但通常为10rpm以上,优选为20rpm以上,更优选为50rpm以上,作为上限通常为1,000rpm以下,优选为900rpm以下,更优选为800rpm以下,进一步优选为700rpm以下。

[0205] 此外,作为该情况下的粉碎时间,由于与其处理的规模对应地改变而无法一概而言,但通常为5小时以上,优选为10小时以上,更优选为20小时以上,进一步优选为30小时以上,作为上限通常为300小时以下,优选为200小时以下,更优选为100小时以下。

[0206] 通过选定所使用的介质(珠粒、球)的尺寸、材质或转子的转速及时间等,能够进行混合、搅拌、粉碎、将它们组合的处理,能够对得到的硫化物的粒径等进行调整。

[0207] (溶剂)

[0208] 在上述的混合时,能够在上述的原料中加入溶剂从而进行混合。作为溶剂,能够广泛使用被称为有机溶剂的各种溶剂等。

[0209] 作为溶剂,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。

[0210] 作为脂肪族烃,例如可例举己烷、戊烷、2-乙基己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷等,作为脂环族烃,可例举环己烷、甲基环己烷等,作为芳香族烃溶剂,可例举苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、乙苯、叔丁基苯、三氟甲基苯、硝基苯等。

[0211] 此外,除了所述烃溶剂之外,还可例举包含碳元素、氢元素以外的元素、例如氮元素、氧元素、硫元素、卤素元素等杂元素的溶剂。作为这样的溶剂,除了包含氧元素作为杂元素的例如醚溶剂、酯溶剂之外,还可优选地例举醇类溶剂、醛类溶剂、酮类溶剂。

[0212] 作为醚溶剂,例如可优选地例举二甲醚、二乙醚、叔丁基甲醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、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)或二乙二醇、三乙二醇等脂肪族醚;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、二恶烷等脂环式醚;呋喃、苯并呋喃、苯并吡喃等杂环式醚;甲基苯基醚(苯甲醚)、乙基苯基醚、二苄基醚、二苯基醚等芳香族醚。

[0213] 作为酯溶剂,例如可优选地例举甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯;丙酸甲酯、丙酸乙酯、草酸二甲酯、草酸二乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯等脂肪族酯;环己烷羧酸甲酯、环己烷羧酸乙酯、环己烷二羧酸二甲酯等脂环式酯;吡啶羧酸甲酯、嘧啶羧酸甲酯、乙酰内酯、丙内酯、丁内酯、戊内酯等杂环式酯;苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二环己酯、偏苯三酸三甲酯、偏苯三酸三乙酯等芳香族酯。

[0214] 此外,可优选地例举乙醇、丁醇等醇类溶剂;甲醛、乙醛、二甲基甲酰胺等醛类溶剂;丙酮、甲乙酮等酮类溶剂等。

[0215] 作为包含氮元素作为杂元素的溶剂,可例举具有氨基、酰胺基、硝基、腈基等包含氮元素的基团的溶剂。这些也能够作为用于使固体电解质成为络合物的络合剂使用。

[0216] 例如,作为具有氨基的溶剂,可优选地例举乙二胺、二氨基丙烷、二甲基乙二胺、二乙基乙二胺、二甲基二氨基丙烷、四甲基二氨基甲烷、四甲基乙二胺(TMEDA)、四甲基二氨基丙烷(TMPDA)等脂肪族胺;环丙烷二胺、环己烷二胺、双氨基甲基环己烷等脂环式胺;异佛尔酮二胺、哌嗪、二哌啶基丙烷、二甲基哌嗪等杂环式胺;苯二胺、甲苯二胺、萘二胺、甲基苯二胺、二甲基萘二胺、二甲基苯二胺、四甲基苯二胺、四甲基萘二胺等芳香族胺。

[0217] 还可优选地例举二甲基甲酰胺、乙腈、丙烯腈、硝基苯等包含氮元素的溶剂。

[0218] 作为包含卤素元素作为杂元素的溶剂,可优选地例举二氯甲烷、氯苯、三氟甲苯、氯苯、氯甲苯、溴苯等。

[0219] 此外,作为包含硫元素的溶剂,可优选地例举二甲亚砜、二硫化碳等。

[0220] 在使用溶剂的情况下,溶剂的使用量相对于原料的合计量1kg优选为100mL以上,更优选为500mL以上,进一步优选为1L以上,更进一步优选为2L以上,更进一步优选为4L以上,作为上限优选为50L以下,更优选为20L以下,进一步优选为15L以下,更进一步优选为12L以下。若溶剂的使用量在上述范围内,则能够高效地使原料反应。

[0221] (干燥)

[0222] 在使用溶剂进行混合的情况下,可以包括在进行混合后,将通过混合得到的流体(通常为浆料)干燥。在使用络合剂作为溶剂的情况下,通过从包含络合剂的络合物中去除该络合剂,在并用络合剂和溶剂的情况下,通过从包含络合剂的络合物中去除该络合剂,并

且去除溶剂,以及在使用络合剂以外的溶剂的情况下,通过去除该溶剂,从而可得到硫化物。得到的硫化物具有PS_4^{3-}单元等固体电解质所具有的结构,体现出由锂元素、钠元素等碱金属元素引起的离子电导率。

[0223] 能够在与溶剂的种类对应的温度下对通过混合得到的流体进行干燥。例如,能够在络合剂的沸点以上的温度下进行。

[0224] 此外,能够在通常为5~100℃、优选为10~85℃、更优选为15~70℃、更进一步优选为室温(23℃)左右(例如室温±5℃左右)下使用真空泵等减压干燥(真空干燥)而使络合剂及根据需要使用的溶剂挥发从而进行干燥。

[0225] 也可以通过使用玻璃过滤器等的过滤、利用倾析的固液分离、或者使用离心分离机等的固液分离对流体进行干燥。在使用络合剂以外的溶剂的情况下,可通过固液分离得到硫化物。此外,在使用络合剂作为溶剂的情况下,在进行固液分离后,进行基于上述温度条件的干燥,去除导入络合物内的络合剂即可。

[0226] 具体而言,作为固液分离,将流体转移到容器中,在硫化物(或在包含络合剂的情况下为络合物(可被称作硫化物的前体的物质))沉淀后,去除成为上清液的络合剂、溶剂的倾析或者使用例如孔尺寸为10~200μm左右、优选为20~150μm的玻璃过滤器的过滤较为容易。

[0227] 干燥可以在进行混合后、进行后述的氢处理前进行,也可以在进行氢处理后进行。

[0228] (Li_2S及P_2S_5)

[0229] 在本实施方式的制造方法中,需要使用Li_2S(硫化锂)及P_2S_5(五硫化二磷)。

[0230] 在本实施方式中使用的Li_2S优选为粒子。

[0231] Li_2S粒子的平均粒径(D_{50})优选为10μm以上2000μm以下,更优选为30μm以上1500μm以下,进一步优选为50μm以上1000μm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%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,对于P_2S_5,也优选具有与所述Li_2S粒子相同程度的平均粒径,即优选处于与所述Li_2S粒子的平均粒径相同的范围内。

[0232] 在本实施方式中,Li_2S在工序(A)及工序(B)中添加,P_2S_5在工序(A)中添加。

[0233] 在工序(A)中,从使固体电解质(A)中的$P_2S_7^{4-}$的含量最佳化、制备离子电导率高的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的观点出发,相对于1.00摩尔Li_2S,优选使用0.34摩尔以上的P_2S_5,更优选使用0.38摩尔以上,进一步优选使用0.40摩尔以上,且优选使用0.70摩尔以下,更优选使用0.60摩尔以下,进一步优选使用0.55摩尔以下。

[0234] 在本实施方式中,在将工序(A)和上述工序(B)加起来的全部工序中,从使得硫化物固体电解质玻璃陶瓷以PS_4^{3-}为主骨架,且硫化物固体电解质中的$P_2S_6^{4-}$磷比率得以降低、成为高离子电导率的观点出发,相对于1.00摩尔所使用的Li_2S,优选使用0.10摩尔以上的P_2S_5,更优选使用0.20摩尔以上,进一步优选使用0.30摩尔以上,且优选使用0.50摩尔以下,更优选使用0.40摩尔以下,进一步优选使用0.35摩尔以下。

[0235] 在本实施方式中,至少在工序(A)和工序(B)中添加Li_2S。从使得硫化物固体电解质中的$P_2S_6^{4-}$磷比率得以降低、成为高离子电导率的观点出发,相对于1.00摩尔在工序(A)中使用的Li_2S,优选使用0.10摩尔以上的工序(B)的Li_2S,更优选使用0.20摩尔以上,进一步优选使用0.25摩尔以上,且优选使用0.80摩尔以下,更优选使用0.70摩尔以下,进一步优选

使用0.65摩尔以下。

[0236] Li_2S及P_2S_5能够使用通常可获得的市售品,也能够使用通过实施例中记载的方法制备的Li_2S及P_2S_5。

[0237] 从提高硫化物固体电解质玻璃陶瓷的离子电导率的观点出发,Li_2S的纯度优选为95质量%以上,更优选为98质量%以上,从以P_4S_{10}为基准提高硫化物固体电解质的离子电导率的观点出发,P_2S_5的纯度优选为95质量%以上,更优选为98质量%以上。

[0238] (卤化锂)

[0239] 在本实施方式中,从得到离子电导率高的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的观点出发,为了向硫化物固体电解质中导入卤素原子,在工序(B)中需要进一步添加卤化锂。

[0240] 作为卤化锂,更优选为从氯化锂、溴化锂及碘化锂中选择的至少1种,进一步优选为氯化锂及溴化锂的组合、或者溴化锂及碘化锂的组合。

[0241] 卤化锂的使用量只要满足上述的锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子的优选掺混比(摩尔比)即可。

[0242] (固体电解质(A))

[0243] 固体电解质(A)为在工序(A)中得到的固体电解质,优选为以PS_4^{3-}或$P_2S_7^{4-}$为主骨架的硫化物固体电解质,进一步优选为以PS_4^{3-}为主骨架的硫化物固体电解质。

[0244] 在本说明书中,“主骨架”是指PS_4^{3-}单元的磷比率(PS_4^{3-}磷比率)超过50.0%,从硫化物固体电解质的高离子电导率化的观点出发,PS_4^{3-}分率优选为60.0%以上,更优选为70.0%以上,进一步优选为80.0%以上,上限值没有特别限制,接近100%为宜,但从兼顾制造的容易性与离子电导率的观点出发,优选为99.5%以下,更优选为98.0%以下,进一步优选为95.0%以下。

[0245] 固体电解质(A)优选包含$P_2S_7^{4-}$。还可以进一步包含少量的作为原料使用的Li_2S及P_2S_5、作为目标物的PS_4^{3-}、以及$P_2S_6^{4-}$。其中,$P_2S_6^{4-}$在硫化物固体电解质中的含量增加时,会导致离子电导率的降低,因此优选降低其含量。

[0246] 在工序(B)中,通过在包含$Li_4P_2S_7$的固体电解质(A)中进一步追加Li_2S及卤化锂而得到硫化物固体电解质,能够降低硫化物固体电解质玻璃陶瓷中包含的$P_2S_6^{4-}$磷比率,提高离子电导率。因此,从提高硫化物固体电解质玻璃陶瓷的离子电导率的观点出发,固体电解质(A)中的通过^{31}P-NMR测量的$P_2S_7^{4-}$磷比率以固体电解质(A)的总量基准计优选为20.0摩尔%以上,更优选为30.0摩尔%以上,进一步优选为35.0摩尔%以上,上限值没有特别限制,但由于进行工序(A)的处理时会产生PS_4^{3-},因此优选为95.0摩尔%以下,更优选为90.0摩尔%以下,进一步优选为80.0摩尔%以下。

[0247] 固体电解质(A)可以是非晶质硫化物固体电解质,也可以是结晶性硫化物固体电解质,但若为结晶性的硫化物固体电解质,则硫化物固体电解质玻璃陶瓷的微晶粒径变大,因此优选。

[0248] (固体电解质(B))

[0249] 通过本实施方式得到的固体电解质(B)是所述工序(B)的生成物,是硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造中间体,包含锂原子、硫原子及磷原子,优选以PS_4^{3-}为主骨架。

[0250] 固体电解质(B)可以是结晶性硫化物固体电解质,也可以是非晶质硫化物固体电解质。

[0251] 若固体电解质(B)为结晶性硫化物固体电解质,则也能够作为硫化物固体电解质玻璃陶瓷使用,但也能够进一步加热而推进晶化。

[0252] 若固体电解质(B)为非晶质硫化物固体电解质,则能够通过后述的加热(晶化)制成硫化物固体电解质玻璃陶瓷。

[0253] 固体电解质(B)包含卤素原子,作为代表性的包含卤素原子的固体电解质,例如可优选地例举Li_2S-P_2S_5-LiI、Li_2S-P_2S_5-LiCl、Li_2S-P_2S_5-LiBr、Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr等由硫化锂、硫化磷与卤化锂构成的固体电解质;进而包含氧原子、硅原子等其他原子的例如Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI、Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI等固体电解质。从得到更高的离子电导率的观点出发,优选Li_2S-P_2S_5-LiI、Li_2S-P_2S_5-LiCl、Li_2S-P_2S_5-LiBr、Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr等由硫化锂、硫化磷与卤化锂构成的固体电解质。

[0254] 构成固体电解质(B)的原子的种类例如能够通过ICP发光分光分析装置来确认。

[0255] 在本实施方式的固体电解质(B)为非晶质硫化物固体电解质的情况下,若由固体电解质(B)的固体^{31}P-NMR测量求出的$P_2S_6^{4-}$磷比率为15.0摩尔%以下,则提高离子电导率及耐水性,因此优选,从提高离子电导率及耐水性的观点出发,更优选为10.0摩尔%以下,进一步优选为7.0摩尔%以下,为了提高离子电导率及耐水性,优选不含有$P_2S_6^{4-}$,因此下限值没有特别限定。

[0256] 也可以根据需要加热本实施方式的固体电解质(B)。

[0257] 加热后的固体电解质(B)的根据固体^{31}P-NMR测量求出的$P_2S_6^{4-}$磷比率优选为7.5摩尔%以下。如上所述,$P_2S_6^{4-}$容易被水解,若$P_2S_6^{4-}$磷比率小则耐水性提高,因此优选。为了提高离子电导率及耐水性,优选为5.5摩尔%以下,更优选为4.0摩尔%以下,进一步优选为2.0摩尔%以下,更进一步优选为1.5摩尔%以下,更尤其优选为1.0摩尔%以下,更进一步尤其优选为0.8摩尔%以下。$P_2S_6^{4-}$磷比率越小越优选,下限值没有特别限制,实质上为0摩尔%以上即可。实质上是指在0摩尔%中也包括检测极限以下。

[0258] 加热后的固体电解质(B)可以为本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷,也可以进一步根据需要进行粉碎等制成硫化物固体电解质玻璃陶瓷。

[0259] 在本实施方式中得到的固体电解质(B)至少具有Li_2S-P_2S_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。

[0260] 在本实施方式中得到的固体电解质(B)例如为Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr的情况下,Li_2S及P_2S_5的含有率的合计优选为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%。

[0261] 在本实施方式中得到的固体电解质(B)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硫化物固体电解质玻璃陶瓷。

[0262] 此外,作为固体电解质(B)的形状,并没有特别限制,例如能够例举粒子状。粒子状的固体电解质(B)的平均粒径(D_{50})例如能够例示0.01μm~500μm、0.1~200μm的范围内。

[0263] 本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的发热峰优选为120℃以上300℃以下,更优选为150℃以上250℃以下,进一步优选为170℃以上220℃以下。

[0264] 本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷在作为制造中间体的固体电解质(B)的差示热分析(DTA)中,若升温过程中在130℃以上的温度下最初出现的发热峰的半宽值为8.0℃以下,则离子电导率及耐水性提高,因此优选,更优选为7.0℃以下,进一步优选为6.5℃以下。

[0265] (加热)

[0266] 在本实施方式的制造方法中,优选包括进一步加热固体电解质(A)及进一步加热固体电解质(B)的至少一方。

[0267] 为了得到作为结晶性硫化物固体电解质的固体电解质(A)(以下也记载为结晶性固体电解质(A))或硫化物固体电解质玻璃陶瓷,可以在得到作为非晶质硫化物固体电解质的固体电解质(A)(以下也记载为非晶质固体电解质(A))或作为非晶质硫化物固体电解质的固体电解质(B)(以下也记载为非晶质固体电解质(B))后进行加热。

[0268] 更具体而言,可以将通过工序(A)得到的固体电解质(A)加热,制成结晶性固体电解质(A)后,用作工序(B)的原料,还可以在工序(B)后将通过工序(B)得到的固体电解质(B)加热,制成硫化物固体电解质玻璃陶瓷。

[0269] 通过将在工序(A)中得到的固体电解质(A)加热,制成结晶性的固体电解质(A)后进行上述的工序(B),硫化物固体电解质玻璃陶瓷的微晶粒径变大,因此优选。

[0270] 在加热非晶质固体电解质(B)而得到硫化物固体电解质玻璃陶瓷的情况下,根据硫化物固体电解质玻璃陶瓷的结构而决定加热温度即可,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质固体电解质(B)进行差示热分析(DTA),以在130℃以上在最低温侧观测到的发热峰的峰顶的温度为起点,优选设为低5℃以上的温度,更优选设为低7℃以上的温度,进一步优选设为低10℃以上的温度即可,作为下限没有特别限制,优选设为低温侧30℃以内的温度,更优选设为低温侧25℃以内的温度。通过设为这样的温度范围,可更高效且可靠地得到硫化物固体电解质玻璃陶瓷。

[0271] 在加热非晶质固体电解质(A)而得到结晶性固体电解质(A)的情况下,使用差示热分析装置(DTA装置)在10℃/分钟的升温条件下进行差示热分析(DTA),在发热峰的峰顶附近的温度下进行加热处理。优选的加热处理温度为以发热峰顶的温度为起点的-50℃~100℃的范围,优选为以发热峰顶的温度为起点的-30℃~80℃的范围,进一步优选为以发热峰顶的温度为起点的-15℃~65℃的范围。

[0272] 作为用于得到结晶性硫化物固体电解质(A)或硫化物固体电解质玻璃陶瓷的加热温度,由于根据所得到的结晶性硫化物固体电解质(A)或硫化物固体电解质玻璃陶瓷的结构而变化,因此无法一概地进行规定,但通常优选为130℃以上,更优选为135℃以上,进一步优选为140℃以上,作为上限没有特别限制,优选为350℃以下,更优选为330℃以下,进一

步优选为320℃以下。

[0273] 加热时间只要是可得到期望的结晶性固体电解质(A)或硫化物固体电解质玻璃陶瓷的时间,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。

[0274] 此外,加热优选在惰性气体气氛(例如,氮气气氛、氩气气氛)或在减压气氛(特别是在真空中)下进行。这是由于能够防止生成物的劣化(例如氧化)。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。

[0275] (粉碎)

[0276] 本实施方式优选进一步包括将固体电解质(A)、固体电解质(B)或硫化物固体电解质玻璃陶瓷粉碎,还优选包括多个粉碎工序。通过将固体电解质(A)、固体电解质(B)或硫化物固体电解质玻璃陶瓷粉碎,可得到抑制离子电导率的降低且粒径小的硫化物固体电解质玻璃陶瓷。

[0277] 作为在本实施方式的粉碎中使用的粉碎机,只要能够粉碎粒子则没有特别限制,例如能够使用利用了粉碎介质的介质式粉碎机。

[0278] 作为粉碎机,能够使用干式珠磨机、干式球磨机、干式振动磨机等干式介质式粉碎机、喷射磨机等干式非介质粉碎机等干式粉碎机,在为包含溶剂的浆料的情况下,可代表性地例举湿式珠磨机、湿式球磨机、湿式振动磨机等,从能够自由地调整粉碎操作的条件、容易应对更小粒径的物质的方面来看,优选使用珠粒作为粉碎介质的干式珠磨机或湿式珠磨机。

[0279] 在所述粉碎机中使用的珠粒的尺寸根据所期望的粒径、处理量等适当选择即可,例如作为珠粒的直径,通常设为0.05mmφ以上5.0mmφ以下左右,优选为0.1mmφ以上3.0mmφ以下,更优选为0.3mmφ以上1.5mmφ以下。

[0280] 作为在本实施方式的粉碎中使用的粉碎机,能够使用可利用超声波粉碎对象物的机械,例如被称为超声波粉碎机、超声波均化器、探头超声波粉碎机等的机械。

[0281] 该情况下,超声波的频率等各条件根据所期望的络合物的平均粒径等适当选择即可,频率例如设为1kHz以上100kHz以下左右即可,从更有效地粉碎络合物的观点考虑,优选为3kHz以上50kHz以下,更优选为5kHz以上40kHz以下,进一步优选为10kHz以上30kHz以下。

[0282] 此外,作为超声波粉碎机所具有的功率,通常为500~16,000W左右,优选为600~10,000W,更优选为750~5,000W,进一步优选为900~1,500W。

[0283] 通过粉碎得到的络合物的平均粒径(D_{50})可以根据期望适当决定,通常为0.01μm以上50μm以下,优选为0.03μm以上5μm以下,更优选为0.05μm以上3μm以下。通过设为这样的平均粒径,能够应对平均粒径为1μm以下的小粒径的固体电解质的要求。

[0284] 作为粉碎的时间,只要是络合物达到期望的平均粒径的时间就没有特别限制,通常为0.1小时以上100小时以内,从有效地使粒径成为期望的尺寸的观点出发,优选为0.3小时以上72小时以下,更优选为0.5小时以上48小时以下,进一步优选为1小时以上24小时以下。

[0285] (硫化物固体电解质玻璃陶瓷的用途)

[0286] 本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷具有规定的平均粒径及比表面积且离子电导率高、具有优异的电池性能,还难以产生H_2S,因此适宜用于锂离子电池用的电极复合材料及锂离子电池。

[0287] 在采用锂元素作为导电种的情况下特别适宜。本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷可以用于正极层,也可以用于负极层,还可以用于电解质层。

[0288] 此外,所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、将与上述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷反应的物质用Au等包覆而得的层。

[0289] [电极复合材料]

[0290] 本实施方式的电极复合材料需要包含上述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷与后述的电极活性物质。

[0291] (电极活性物质)

[0292] 作为电极活性物质,根据电极复合材料用于正极、负极中的哪一个,分别采用正极活性物质、负极活性物质。

[0293] 作为正极活性物质,只要是能够通过与负极活性物质的关系来促进电池化学反应的正极活性物质,就能够没有特别限制地使用,所述电池化学反应伴随着作为体现离子电导率的原子而采用的原子、优选锂原子引起的锂离子的移动。作为像这样的能够供锂离子嵌入脱出的正极活性物质,可例举氧化物类正极活性物质、硫化物类正极活性物质等。

[0294] 作为氧化物类正极活性物质,可优选地例举LMO(锰酸锂)、LCO(钴酸锂)、NMC(镍锰钴酸锂)、NCA(镍钴铝酸锂)、LNCO(镍钴酸锂)、橄榄石型化合物($LiMeNPO_4$、Me=Fe、Co、Ni、Mn)等含锂过渡金属复合氧化物。

[0295] 作为硫化物类正极活性物质,可例举硫化钛(TiS_2)、硫化钼(MoS_2)、硫化铁(FeS、FeS_2)、硫化铜(CuS)、硫化镍(Ni_3S_2)等。

[0296] 此外,除了所述正极活性物质以外,还能够使用硒化铌($NbSe_3$)等。

[0297] 正极活性物质能够单独使用一种或者组合多种使用。

[0298] 作为负极活性物质,只要是能够促进电池化学反应的负极活性物质,就能够没有特别限制地使用,所述电池化学反应伴随着由作为体现离子电导率的原子而采用的原子、优选能够与锂原子形成合金的金属、其氧化物、该金属与锂原子的合金等、优选锂原子引起的锂离子的移动。作为这样的能够供锂离子嵌入脱出的负极活性物质,能够没有限制地采用在电池领域中作为负极活性物质而公知的物质。

[0299] 作为这样的负极活性物质,例如可例举金属锂、金属铟、金属铝、金属硅、金属锡等金属锂或者能够与金属锂形成合金的金属、这些金属的氧化物、以及这些金属与金属锂的合金等。

[0300] 在本实施方式中使用的电极活性物质可以具有其表面被涂布而得的包覆层。

[0301] 作为形成包覆层的材料,可例举在硫化物固体电解质中体现离子电导率的原子、优选锂原子的氮化物、氧化物、或它们的复合物等离子传导体。具体而言,可例举氮化锂(Li_3N)、以Li_4GeO_4为主结构的例如$Li_{4-2x}Zn_xGeO_4$等具有LISICON型晶体结构的传导体、具有Li_3PO_4型的骨架结构的例如$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$等具有硫代LISICON型晶体结构的传导体、$La_{2/3-}$

$_{x}Li_{3x}TiO_3$等具有钙钛矿型晶体结构的传导体、$LiTi_2(PO_4)_3$等具有NASICON型晶体结构的传导体等。

[0302] 此外,可例举$Li_yTi_{3-y}O_4$(0<y<3)、$Li_4Ti_5O_{12}$(LTO)等钛酸锂、$LiNbO_3$、$LiTaO_3$等属于周期表的第5族的金属的金属酸锂、以及Li_2O-B_2O_3-P_2O_5类、Li_2O-B_2O_3-ZnO类、Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2类等氧化物类的传导体等。

[0303] 具有包覆层的电极活性物质例如通过使包含构成形成包覆层的材料的各种原子的溶液附着于电极活性物质的表面,并优选以200℃以上400℃以下对附着后的电极活性物质进行烧制而得到。

[0304] 在此,作为包含各种原子的溶液,例如使用包含乙醇锂、异丙醇钛、异丙醇铌、异丙醇钽等各种金属的醇盐的溶液即可。此时,作为溶剂,使用乙醇、丁醇等醇类溶剂;己烷、庚烷、辛烷等脂肪族烃溶剂;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃溶剂等即可。

[0305] 此外,上述附着通过浸渍、喷涂等进行即可。

[0306] 作为烧制温度,从提高制造效率及电池性能的观点出发,优选为上述200℃以上400℃以下,更优选为250℃以上390℃以下,作为烧制时间,通常为1分钟~10小时左右,优选为10分钟~4小时。

[0307] 作为包覆层的包覆率,以电极活性物质的表面积为基准,优选为90%以上,更优选为95%以上,进一步优选为100%,即优选整面被包覆。此外,作为包覆层的厚度,优选为1nm以上,更优选为2nm以上,作为上限优选为30nm以下,更优选为25nm以下。

[0308] 对于包覆层的厚度,能够通过利用透射型电子显微镜(TEM)的截面观察来测量包覆层的厚度,包覆率能够根据包覆层的厚度与元素分析值、BET比表面积来计算。

[0309] (其他成分)

[0310] 本实施方式的电极复合材料除了上述硫化物固体电解质玻璃陶瓷、电极活性物质以外,还可以包含例如导电材料、粘结剂等其他成分。即,本实施方式的电极复合材料的制造方法除了使用上述的硫化物固体电解质玻璃陶瓷、电极活性物质以外,还可以使用例如导电材料、粘结剂等其他成分。对于导电剂、粘结剂等其他成分,在将上述硫化物固体电解质玻璃陶瓷与电极活性物质混合时,在这些硫化物固体电解质玻璃陶瓷及电极活性物质中进一步加入并混合使用即可。

[0311] 作为导电材料,从通过提高电子传导性来提高电池性能的观点出发,可例举人造石墨、石墨碳纤维、树脂烧制碳、热解气相生长碳、焦炭、中间相碳微珠、糠醇树脂烧制碳、多并苯、沥青类碳纤维、气相生长碳纤维、天然石墨、难石墨化碳等碳类材料。

[0312] 通过使用粘结剂,制作正极、负极时的强度提高。

[0313] 作为粘结剂,只要能够赋予粘结性、柔软性等功能就没有特别限制,例如可例示聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等氟类聚合物、丁烯橡胶、丁苯橡胶等热塑性弹性体、丙烯酸树脂、丙烯酸多元醇树脂、聚乙烯醇缩乙醛树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、有机硅树脂等各种树脂。

[0314] 作为电极复合材料中的电极活性物质与硫化物固体电解质玻璃陶瓷的掺混比(质量比),若提高电池性能且考虑制造效率,则优选为99.5:0.5~40:60,更优选为99:1~50:50,进一步优选为98:2~60:40。

[0315] 在含有导电材料的情况下,电极复合材料中的导电材料的含量没有特别限制,若提高电池性能且考虑制造效率,则优选为0.5质量%以上,更优选为1质量%以上,进一步优

选为1.5质量%以上,作为上限,优选为10质量%以下,优选为8质量%以下,进一步优选为5质量%以下。

[0316] 此外,在含有粘结剂的情况下,电极复合材料中的粘结剂的含量没有特别限制,若提高电池性能且考虑制造效率,则优选为1质量%以上,更优选为3质量%以上,进一步优选为5质量%以上,作为上限,优选为20质量%以下,优选为15质量%以下,进一步优选为10质量%以下。

[0317] 〔锂离子电池〕

[0318] 本实施方式的锂离子电池需要包含从上述本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷及上述电极复合材料中选择的至少一种。

[0319] 本实施方式的锂离子电池只要是包含上述本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷、包含该硫化物固体电解质玻璃陶瓷的电极复合材料中的任一种的锂离子电池,则对其构成没有特别限制,只要具有通用的锂离子电池的构成即可。

[0320] 作为本实施方式的锂离子电池,例如优选具备正极层、负极层、电解质层及集电体的锂离子电池。作为正极层及负极层,优选使用了本实施方式的电极复合材料的正极层及负极层,此外,作为电解质层,优选使用了本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的电解质层。

[0321] 此外,集电体使用公知的集电体即可。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。

[0322] 实施例

[0323] 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。

[0324] (1)对测量方法进行说明。

[0325] (1-1)X射线衍射(XRD)测量(XRD图案)

[0326] 通过XRD测量对得到的固体电解质进行测量。

[0327] 将各例中制造的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薄膜密封以不与空气接触的方式对该试样进行测量。

[0328] 使用株式会社BRUKER的粉末X射线衍射测量装置D2 PHASER在以下的条件下实施。

[0329] 管电压:30kV

[0330] 管电流:10mA

[0331] X射线波长:Cu-Kα射线(1.5418Å)

[0332] 光学类统:集中法

[0333] 狭缝构成:索拉狭缝4°(入射侧与受光侧同样)、发散狭缝1mm、使用Kβ滤波器(Ni板0.5%)、空气散射屏(使用3mm)

[0334] 检测器:半导体检测器

[0335] 测量范围:2θ=10-60deg

[0336] 步宽、扫描速度:0.05deg、0.05deg/秒

[0337] 从得到的XRD图案中确定了在2θ=20.2°出现的峰及在2θ=29.3°出现的峰。

[0338] 即,对通过XRD的测量得到的峰形状设定直线的基线,取得各点的强度与基线的差分,制成XRD曲线。对于在2θ=20.2°出现的峰,在19.2~20.7°的范围内设定并减去直线的基线,将自此20.2±0.3°的范围的峰最大值作为峰强度,对于被基线和XRD图案的曲线包围

的区域,在20.2±0.2°设定后述函数的峰并进行曲线拟合,将由此求出的峰的面积作为峰面积强度(参照图2及图4)。此外,对于在2θ=29.3°出现的峰,在27.8~30.6°的范围内设定并减去直线的基线,将自此29.3°±0.3°的范围的峰最大值作为峰强度,在28.7±0.2°和29.3±0.2°设定后述的函数的2个峰并进行曲线拟合,将其中的29.3°峰的面积作为峰面积强度(参照图3及图5)。

[0339] 求出在2θ=20.2°出现的峰的峰强度(P_A)及峰面积强度(I_A)、在2θ=29.3°出现的峰的峰强度(P_B)及峰面积强度(I_B),根据这些值计算P_A/P_B及I_A/I_B。

[0340] (1-2)X射线衍射(XRD)测量(微晶粒径)

[0341] 微晶粒径(L)按照P.Scherrer等人的方法求出。具体而言,使用与(1-1)同样地测量的结果并通过下述式进行计算从而求出。

[0342] 微晶粒径(L)=Kλ/(β·cosθ)

[0343] K:使用作为常数的0.9。

[0344] λ:1.5418Å(Cu-Kα射线)

[0345] β:根据β=w-B计算。

[0346] w:通过测量得到的23.6°峰的半宽值

[0347] B:装置常数(与(1-1)同样地测量标准物质(硅),根据2θ=28.5°的峰求出B=0.1497°)

[0348] w(通过测量得到的半宽值)如下求出。即,对通过XRD的测量得到的峰形状设定直线的基线(参照图6),取得各点的强度与基线的差分,制成XRD曲线(参照图7)。将XRD曲线设为由洛伦兹函数L(x)和高斯函数G(x)构成的式(f(x)=(1-α)×L(x)+α×G(x)),通过曲线拟合来确定参数A、w、x_0及α。

[0349] [数1]

$$L(x) = A\frac{w^2}{4(x-x_0)^2+w^2}$$

[0350]

$$G(x) = A\ \exp\left(-4\ln 2\frac{(x-x_0)^2}{w^2}\right)$$

[0351] (1-3)固体^{31}P-NMR测量

[0352] 装置:ECZ400R(日本电子株式会社制)

[0353] 观测核:^{31}P

[0354] 观测频率:161.994MHz

[0355] 测量温度:室温

[0356] 脉冲序列:单脉冲

[0357] 90°脉冲宽度:3.2μs

[0358] FID测量后直到施加下一次脉冲的等待时间:60s

[0359] MAS(魔角旋转)的转速:11kHz

[0360] 累计次数:64次

[0361] 测量范围:250ppm～-150ppm

[0362] 试样量:100mg

[0363] 外部基准:$NH_4H_2PO_4$(化学位移1.00ppm)

[0364] (1-3-1)非晶质硫化物固体电解质的情况

[0365] 根据^{31}P-NMR谱通过使用非线性最小二乘法进行波形分离,提取源自各含磷结构的峰信号。测量所有磷中各含磷结构中包含的磷的比率(磷比率,mol%)。另外,各含磷结构的化学位移如表1所示进行了波形分离。表中的面积(Sp1、Sp2等)表示波形分离后的峰的面积。

[0366] [表1]

[0367] 表1

[0368]

归属	化学位移(ppm)	用于最佳化的函数	面积
PS_4^{3-}玻璃	82-85	高斯函数	Sp1
$P_2S_6^{4-}$玻璃	102-108	高斯函数	Sp2
$P_2S_7^{4-}$玻璃	91.4	高斯函数	Sp3

[0369] PS_4^{3-}磷比率(%):100×Sp1/(Sp1+Sp2+Sp3)

[0370] $P_2S_6^{4-}$磷比率(%):100×Sp2/(Sp1+Sp2+Sp3)

[0371] $P_2S_7^{4-}$磷比率(%):100×Sp3/(Sp1+Sp2+Sp3)

[0372] (1-3-2)结晶性固体电解质(A)的情况

[0373] 作为各含磷结构的化学位移,使用表2,除此之外用依据(1-3-1)的方法求出了磷比率。

[0374] [表2]

[0375] 表2

[0376]

归属	化学位移(ppm)	用于最佳化的函数	面积
$P_2S_7^{4-}$玻璃	91.4	高斯函数	Sp1
$P_2S_7^{4-}$晶体	90-91	高斯函数	Sp2
PS_4^{3-}晶体	86-87.5	伪福格特函数	Sp3

[0377] 另外,$P_2S_7^{4-}$磷比率定义为$P_2S_7^{4-}$玻璃磷的比率与$P_2S_7^{4-}$晶体磷的比率之和。

[0378] 此外,在无法用1个伪福格特函数充分最佳化PS_4^{3-}晶体的峰的情况下,使用2个伪福格特函数进行分离。

[0379] (1-3-3)本发明的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的情况

[0380] 作为各含磷结构的化学位移,使用表3,除此之外用依据(1-3-1)的方法求出了磷比率。

[0381] [表3]

[0382] 表3

[0383]

归属	化学位移(ppm)	用于最佳化的函数	面积
$P_2S_6^{4-}$玻璃	102-108	高斯函数	Sp1
RII类似晶体①	固定在88.5-91.7的峰位置	高斯函数	Sp2
β类似晶体	86-87	高斯函数	Sp3

[0384] (1-4)离子电导率测量

[0385] 在本实施例中,如下所述地进行离子电导率的测量。

[0386] 由硫化物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℃下通过交流阻抗法进行测量(频率范围:1MHz～100Hz,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)。

[0387] $R=\rho(L/S)$

[0388] $\sigma=1/\rho$

[0389] (1-5)耐水性评价(H_2S产生量)

[0390] 暴露试验装置(参照图8)构成为,将以下部件作为主要构成元件并通过管(未图示)将它们连接:对氮进行加湿的烧瓶10、将加湿后的氮与未加湿的氮混合的静态混合器20、对混合后的氮的水分进行测量的露点计30(VAISALA公司制M170/DMT152)、设置测量试样的双重反应管40、对从双重反应管40排出的氮的水分进行测量的露点计50、以及对排出的氮中包含的硫化氢浓度进行测量的硫化氢测量器60(AMI公司制型号3000RS)。通过冷却槽11将烧瓶10的温度设定为10℃。

[0391] 另外,连接各构成元件的管使用直径6mm的特氟龙(注册商标)管。在本图8中省略了管的标记,取而代之用箭头示出氮的流动。

[0392] 评价的步骤如下所述。

[0393] 在将露点设为-80℃的氮手套箱内,称量约0.15g粉末试样41,以用石英棉42夹着的方式设置于反应管40内部并密封。

[0394] 从氮源(未图示)以0.02MPa向装置1内供给氮。所供给的氮通过二通分支管BP,一部分被供给至烧瓶10而被加湿。其他部分作为未加湿的氮直接供给至静态混合器20。另外,氮向烧瓶10的供给量通过针阀V调整。

[0395] 通过用带针阀的流量计FM调整未加湿的氮及加湿后的氮的流量来控制露点。具体而言,将未加湿的氮的流量设为800mL/分钟,将加湿后的氮的流量设为10～30mL/分钟,供给至静态混合器20进行混合,利用露点计30确认混合气体(未加湿的氮及加湿后的氮的混合物)的露点。

[0396] 将露点调整为-20℃后,旋转三通旋塞43,使混合气体在反应管40内部流通2小时。用硫化氢测量器60测量通过了试样41的混合气体中包含的硫化氢量。将该期间产生的硫化氢量换算为每1g样品的量而求出(单位:cc/g)。另外,为了去除硫化氢,使测量后的气体通过碱性捕集器70。

[0397] 使试样暴露规定时间后,停止供给加湿后的氮,用未加湿的氮密闭反应管40。

[0398] (1-6)使用电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析装置确定组成

[0399] 称量硫化物固体电解质的粉末,在氩气气氛中采集到小瓶中。向小瓶中加入KOH碱水溶液,一边注意硫成分的捕集一边溶解样品,适当稀释,制成测量溶液。利用帕邢龙格型ICP-OES装置(SPECTRO公司制SPECTROARCOS)对得到的测量溶液进行测量,确定组成。

[0400] 对于标准曲线溶液,Li、P、S使用ICP测量用1000mg/L标准溶液、Br使用离子色谱用1000mg/L标准溶液、I使用碘化钾(特级试剂)来制备。

[0401] 各硫化物固体电解质均制备2份测量溶液,用各测量溶液进行4次测量,计算出平均值。由该2份测量溶液的测量值的平均值确定组成。由得到的元素比计算Li_2S的摩尔分率($I2Li_2S$)与P_2S_5的摩尔分率($I2P_2S_5$)之比($I2Li_2S/I2P_2S_5$)。

[0402] (2)硫化锂(Li_2S)及五硫化二磷(P_2S_5)的制作例

[0403] (2-1)硫化锂(Li_2S)的制作例

[0404] (2-1-1)Li_2S的制作

[0405] 作为非水溶性介质,将对甲苯(住友商事株式会社制)进行脱水处理(通过卡尔费休水分计进行测量,确认到水分量为100ppm以下)得到的303.8kg在氮气流下加入500L(升)不锈钢制反应釜中,接着投入33.8kg的无水氢氧化锂(本庄化学株式会社制),在95℃下用双头(twinstir)搅拌叶片以131rpm搅拌2小时,制成浆料。

[0406] 进而持续进行搅拌,以100L/分钟的供给速度向浆料中吹入硫化氢(住友精化株式会社制),并且升温至104℃。从反应釜连续地排出水与甲苯的共沸气体。利用系统外的冷凝器使该共沸气体冷凝从而脱水。在此期间,连续地供给与蒸馏出的甲苯等量的甲苯,将反应液液面保持为恒定。

[0407] 冷凝液中的水分量逐渐减少,在导入硫化氢后24小时变得确认不到蒸馏出的水。另外,反应期间处于使固体分散于甲苯中而进行搅拌的状态,不存在与甲苯分层的水分。

[0408] 然后,将硫化氢切换为氮,以100L/分钟流通1小时。

[0409] 对得到的固体成分进行过滤及干燥,得到作为白色粉末的Li_2S。Li_2S的D_{50}为412μm。

[0410] (2-1-2)Li_2S的粉碎

[0411] 将在上述(2-1-1)中得到的Li_2S在氮气气氛下用具有定量供给机的针磨机(细川密克朗株式会社制100UPZ)进行粉碎。投入速度为80g/分钟,圆板的转速为18000rpm。

[0412] 粉碎处理后的Li_2S的D_{50}为7.7μm。

[0413] (2-2)五硫化二磷(P_2S_5)的制作例

[0414] (2-2-1)P_2S_5的粉碎

[0415] 在(2-1-2)中,使用P_2S_5(Thermofos公司制,D_{50}=125μm)代替在(2-1-1)中得到的Li_2S以外,同样地进行粉碎。

[0416] 粉碎处理后的P_2S_5的D_{50}为8.7μm。

[0417] (实施例1)

[0418] 工序(A)

[0419] 将0.488g(45.947g/mol,0.01062mol)在(2-1-2)中制造的Li_2S、1.012g(222.272g/mol,0.00455mol)在(2-2-1)中制造的P_2S_5及10个(约32g)直径10mm的氧化锆制球加入行星式球磨机(飞驰(FRITSCH)公司制:型号P-7)的氧化锆制罐(45mL)中,完全密封,使罐内为氩气气氛。在不进行加热冷却的情况下,将行星式球磨机的转速设为370rpm进行40小时处理(机械研磨),得到粉末(固体电解质(A1))。

[0420] 对于得到的粉末(固体电解质(A1)),通过X射线衍射(XRD)测量(参照图9)能够确认为非晶质固体电解质。

[0421] 加热(晶化)工序(第1次)

[0422] 将全部量的在工序(A)中得到的固体电解质(A1)在设为氩气气氛的手套箱内通过

电炉以300℃加热3小时。

[0423] 然后,缓慢冷却,在氩气气氛下的手套箱内用研钵粉碎而得到粉末(结晶性固体电解质(A2))。X射线衍射(XRD)测量的结果示出在图10。

[0424] 工序(B)

[0425] 量取1.001g在工序(A)中得到的固体电解质(A2),在其中添加0.093g(0.00202mol)Li_2S、进而添加0.406g(133.845g/mol,0.00304mol)作为卤化锂的LiI,除此之外与上述工序(A)同样地得到非晶质固体电解质(B1)。将非晶质固体电解质(B1)的X射线衍射(XRD)测量的结果示出在图11。此外,通过固体^{31}P-NMR测量评价$P_2S_6^{4-}$磷比率(参照表5)。

[0426] 加热(晶化)工序

[0427] 将全部量的在工序(B)中得到的非晶质固体电解质(B1)在设为氩气气氛的手套箱内用加热板以180℃加热2小时。

[0428] 然后,缓慢冷却,在氩气气氛下的手套箱内用研钵粉碎而得到粉末(硫化物固体电解质玻璃陶瓷(1))。

[0429] 对于所得到的粉末,通过X射线衍射(XRD)测量(参照图12),在2θ=20.2°、23.6°及29.3°处观测到源自与硫化结晶锂超离子导体区域II型类似的晶体结构的峰。此外,由图12确认到Li_2S及LiI的原料被消耗,可知得到作为杂质的这些原料少的硫化物固体电解质玻璃陶瓷。

[0430] (比较例1)

[0431] 将在(2-1-2)中制造的Li_2S添加0.451g(0.00981mol)、将在(2-2-1)中制造的P_2S_5添加0.727g(0.00327mol)、将作为卤化锂的LiI添加0.109g(0.00082mol)、以及将LiBr添加0.213g(86.845g/mol,0.00245mol),除此以外,与实施例1的上述工序(B)同样地得到非晶质固体电解质(C1)。

[0432] 晶化工序

[0433] 将全部量的所得到的非晶质硫化物固体电解质(C1)在设为氩气气氛的手套箱内用加热板以190℃加热2小时。

[0434] 然后,缓慢冷却,在氩气气氛下的手套箱内用研钵粉碎而得到粉末(硫化物固体电解质玻璃陶瓷(C1))。

[0435] 对于得到的粉末,通过X射线衍射(XRD)测量(参照图13),观测到源自与硫化结晶锂超离子导体区域II型类似的晶体结构的峰,确认到为硫化物固体电解质玻璃陶瓷。

[0436] (比较例2)

[0437] 量取1.070g加热在工序(A)中得到的固体电解质(A1)而得的固体电解质(A2),向其中添加0.100g(0.00218mol)Li_2S、进而添加0.109g(0.00082mol)作为卤化锂的LiI、进而添加0.213g(86.845g/mol、0.00245mol)LiBr,除此以外,与实施例1的上述工序(B)同样地得到非晶质固体电解质(C2)2。

[0438] 将全部量的得到的非晶质硫化物固体电解质(C2)在设为氩气气氛的手套箱内用加热板以180℃加热2小时,得到硫化物固体电解质玻璃陶瓷(C2)。

[0439] 对于所得到的粉末,进行X射线衍射(XRD)测量,观测到源自与硫化结晶锂超离子导体区域II型类似的晶体结构的峰。

[0440] (比较例3)

[0441] 将0.440g(0.00958mol)在(2-1-2)中制造的Li_2S、0.709g(0.00319mol)在(2-2-1)中制造的P_2S_5、0.213g(0.00159mol)作为卤化锂的LiI、0.138g(0.00159mol)LiBr及53g直径为2mm的氧化锆制球、溶剂乙苯(5mL)加入行星式球磨机(飞驰(FRITSCH)公司制:型号P-7)的氧化锆制罐(45mL)中,完全密封,使罐内为氩气气氛。在不进行加热冷却的情况下,将行星式球磨机的转速设为500rpm进行40小时的处理(机械研磨),将得到的浆料在真空下室温干燥后,进行80℃的加热而得到粉末(非晶质固体电解质(C3))。

[0442] 对于得到的粉末,通过X射线衍射(XRD)测量能够确认其为非晶质固体电解质。

[0443] 晶化工序

[0444] 将全部量的所得到的非晶质硫化物固体电解质(C3)在设为氩气气氛的手套箱内用加热板以203℃加热2小时。

[0445] 然后,缓慢冷却,在氩气气氛下的手套箱内用研钵粉碎而得到粉末(硫化物固体电解质玻璃陶瓷(C3))。

[0446] 对于所得到的粉末,进行X射线衍射(XRD)测量,观测到源自与硫化结晶锂超离子导体区域II型类似的晶体结构的峰。

[0447] (实施例2～10)

[0448] 除了将实施例1的工序(B)中使用的固体电解质(A2)、Li_2S、LiI、LiBr及其量、晶化工序中的加热温度设为表4中记载的内容以外,与实施例1同样地得到硫化物固体电解质玻璃陶瓷(2)～(10)。表4中,电解质A2是指工序(B)中使用的结晶性固体电解质(A2)的使用量(g),在比较例1及3中不使用结晶性固体电解质(A2),对Li_2S、P_2S_5及卤化锂统一进行处理,因此作为电解质A2的使用量,记载为“-”。表4中的P_2S_5表示此时使用的P_2S_5的量。在实施例1～10及比较例2中,工序(B)中未使用P_2S_5,因此记载为“-”。

[0449] 对于这些,也与硫化物固体电解质玻璃陶瓷(1)同样地,在2θ＝20.2°、23.6°及29.3°观测到源自与硫化结晶锂超离子导体区域II型类似的晶体结构的峰。

[0450] [表4]

[0451] 表4

[0452]

	电解质A2	Li_2S	P_2S_5	LiI	LiBr	加热温度
实施例 1	1.001g	0.093g (0.00202mol)	–	0.406g (0.003046mol)	–	175℃
实施例 2	1.013g	0.094g (0.00205mol)	–	0.360g (0.00269mol)	0.033g (0.00038mol)	180℃
实施例 3	1.025g	0.095g (0.00207mol)	–	0.312g (0.00233mol)	0.068g (0.00078mol)	180℃
实施例 4	1.035g	0.096g (0.00209mol)	–	0.369g (0.00276mol)	–	180℃
实施例 5	1.046g	0.097g (0.00212mol)	–	0.326g (0.00244mol)	0.030g (0.00035mol)	175℃
实施例 6	1.058g	0.098g (0.00214mol)	–	0.283g (0.00211mol)	0.061g (0.00070mol)	180℃
实施例 7	1.081g	0.101g (0.00219mol)	–	0.193g (0.00144mol)	0.125g (0.00144mol)	180℃
实施例 8	1.087g	0.101g (0.00220mol)	–	0.312g (0.00233mol)	–	195℃
实施例 9	0.980g	0.091g (0.00198mol)	–	0.393g (0.00294mol)	0.036g (0.00042mol)	175℃
实施例 10	0.993g	0.092g (0.00201mol)	–	0.341g (0.00255mol)	0.074g (0.00085mol)	175℃
比较例 1	–	0.451g (0.00981mol)	0.727g (0.003271mol)	0.109g (0.00082mol)	0.213g (0.00245mol)	190℃
比较例2	1.077g	0.100g (0.00218mol)	–	0.109g (0.00082mol)	0.213g (0.00245mol)	190℃
比较例3	–	0.440g (0.00958mol)	0.709g (0.00319mol)	0.213g (0.00159mol)	0.138g (0.00159mol)	203℃

[0453] 将实施例1～10及比较例1～3中得到的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的、根据原料中的各元素的含量计算出的相对于锂原子的含量(mol)的硫原子、磷原子及卤素原子的含量(mol)示出在表4。

[0454] 此外，P_A/P_B、I_A/I_B、M_{Br}/M_I、$P_2S_6^{4-}$磷比率及$I1_{Li2S}/I1_{P2S5}$示出在表5，微晶粒径、离子电导率及H_2S产生量示出在表6。表5及表6的空栏部分为未测量。

[0455] [表5]

[0456] 表5

[0457]

	P_A/P_B	I_A/I_B	M_{Br}/M_I	$P_2S_6^{4-}$ 磷比率	$I1_{Li2S}/I1_{P2S5}$	$I2_{Li2S}/I2_{P2S5}$
实施例1	6.7	1.68	–	0.4	3.0	2.75
实施例2	2.7	1.08	0.143	1.3	3.0	2.99
实施例3	1.6	0.94	0.333	1.6	3.0	3.03
实施例4	6.3	1.94	–	0.0	3.0	2.98
实施例5	3.2	0.99	0.143	2.0	3.0	3.00
实施例6	2.0	0.8	0.333	1.4	3.0	2.96
实施例7	1.2	0.79	1.000	1.2	3.0	3.00
实施例8	5.5	1.19	–	1.0	3.0	2.84
实施例9	2.7	1.08	0.143	0.8	3.0	2.94
实施例10	1.6	0.92	0.333		3.0	3.05
比较例1	0.8	0.57	3.000	6.2	3.0	2.98
比较例2	0.7	0.51	3.000	1.7	3.0	2.98
比较例3	1.0	0.77	1.000	5.6	3.0	3.01

[0458] [表6]

[0459] 表6

[0460]

	微晶粒径 (nm)	离子电导率 (mS/cm)	H_2S产生量 (cc/g)
实施例 1	133	7.9	0.2
实施例 2	79	8.4	0.3
实施例 3	38	7.6	0.4
实施例 4	94	7.7	
实施例 5	74	7.8	
实施例 6	56	7.6	
实施例 7	38	6.3	
实施例 8	77	6.0	
实施例 9	57	7.6	
实施例 10	40	7.5	
比较例 1	29	4.3	
比较例 2	34	4.8	
比较例 3	22	5.4	2.1

[0461] 可知实施例1～10的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的离子电导率高,适宜作为锂离子电池等的材料。此外,由原料中的各元素的含量计算的比$I1Li_2S/I1P_2S_5$、和使用电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析装置测量的比$I2Li_2S/I2P_2S_5$在实施例1及8中分别有9.1%及5.6%的组成的偏差,但其他的实施例中为2%左右的偏差,确认到大致与原料中的比率一致。因此,确认到根据本实施方式的制造方法,能够有效地利用硫化锂(Li_2S)及硫化磷(P_2S_5)、以及由包含它们的原料得到的固体电解质(A)及(B),并且可得到具有高离子电导率的硫化物固体电解质玻璃陶瓷。

[0462] 比较例1的硫化物固体电解质玻璃陶瓷(C1)与本实施方式的硫化物固体电解质玻璃陶瓷的制造方法不同,其为通过不包括工序(A)的制造方法制造的,P_A/P_B为0.8。该硫化物固体电解质玻璃陶瓷(C1)与实施例的硫化物固体电解质玻璃陶瓷相比离子电导率低,可知若P_A/P_B为1.0以下,则不体现出本申请发明的效果。

[0463] 比较例2的硫化物固体电解质玻璃陶瓷(C2)通过改变LiI和LiBr的使用量,P_A/P_B成为0.7,确定到该硫化物固体电解质玻璃陶瓷(C2)与实施例的硫化物固体电解质玻璃陶瓷相比,离子电导率低。此外,可知在比较例2中,虽然包括工序(A),但P_A/P_B为1.0以下,因此微晶粒径也没有变大。

[0464] 比较例3的硫化物固体电解质玻璃陶瓷(C3)由于调整了LiI及LiBr的使用量,因此P_A/P_B为1.0,由于P_A/P_B不超过1,因此离子电导率低。此外,比较例3的硫化物固体电解质玻璃陶瓷(C3)与实施例2~4的硫化物固体电解质玻璃陶瓷相比,$P_2S_6^{4-}$磷比率高,H_2S的产生量方面较差。

[0465] 此外,确认到实施例1~10的硫化物固体电解质玻璃陶瓷与比较例1~3的硫化物固体电解质玻璃陶瓷相比较小,抑制了H_2S的产生。

[0466] 工业实用性

[0467] 根据本实施方式,能够制造离子电导率高、电池性能优异的结晶性硫化物固体电解质。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适宜用于锂离子电池,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。

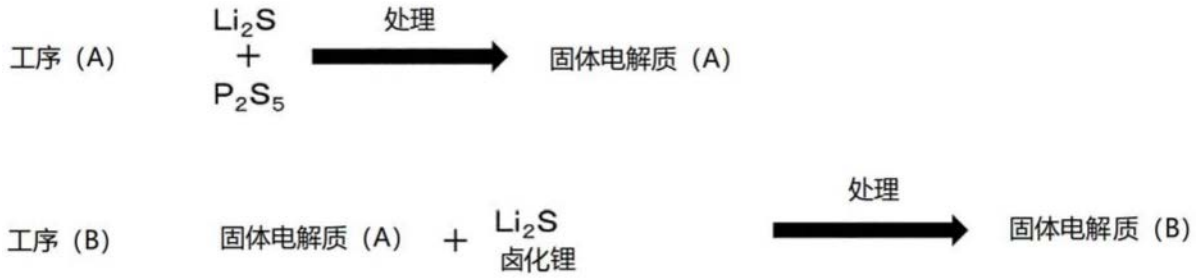

工序（A）
Li_2S
+
P_2S_5
处理
固体电解质（A）
工序（B）
固体电解质（A）
+
Li_2S
卤化锂
处理
固体电解质（B）

图1

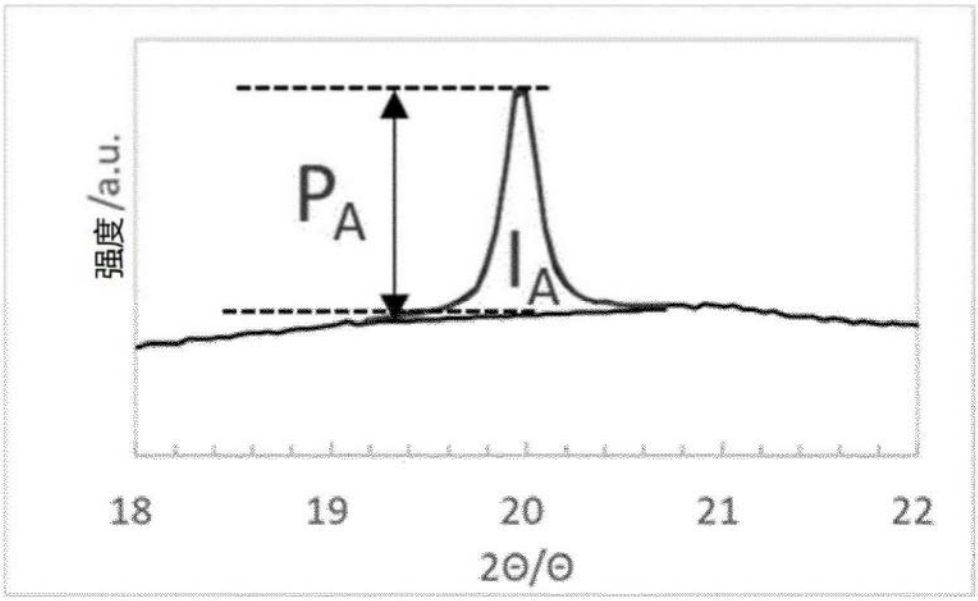

强度/a.u.
P_A
I_A
18
19
20
21
22
2Θ/Θ

图2

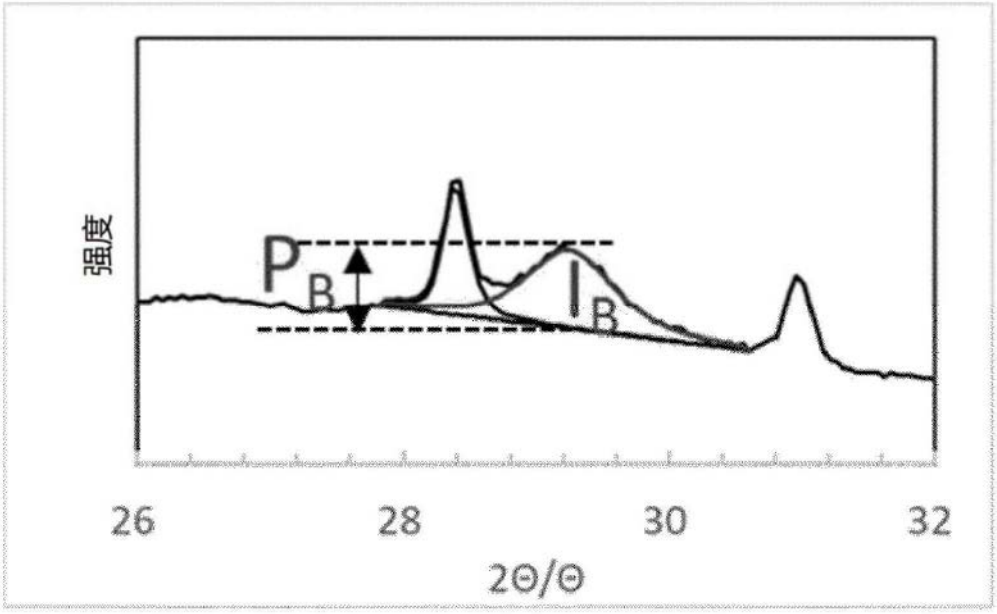


图3

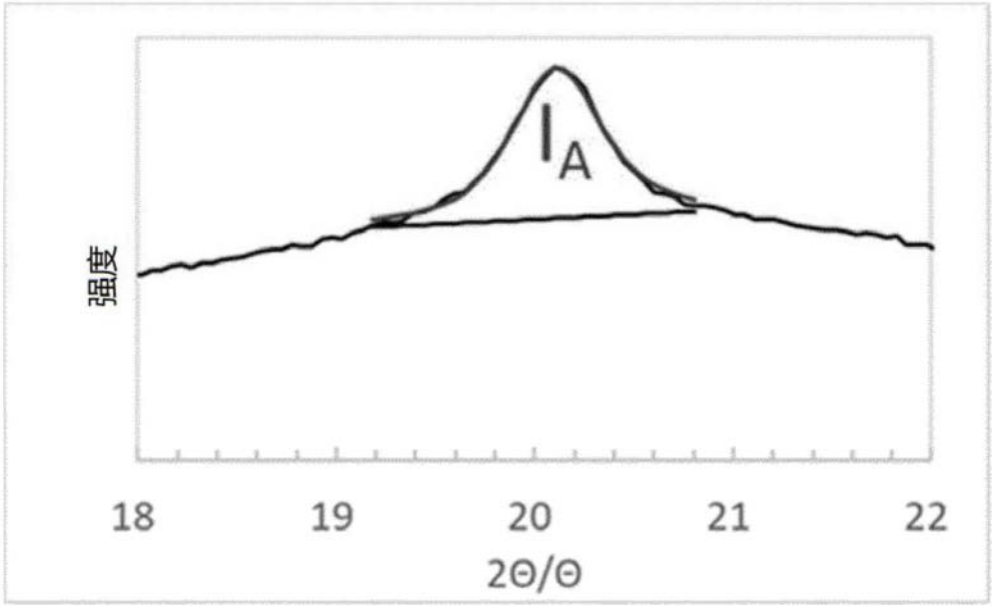


图4

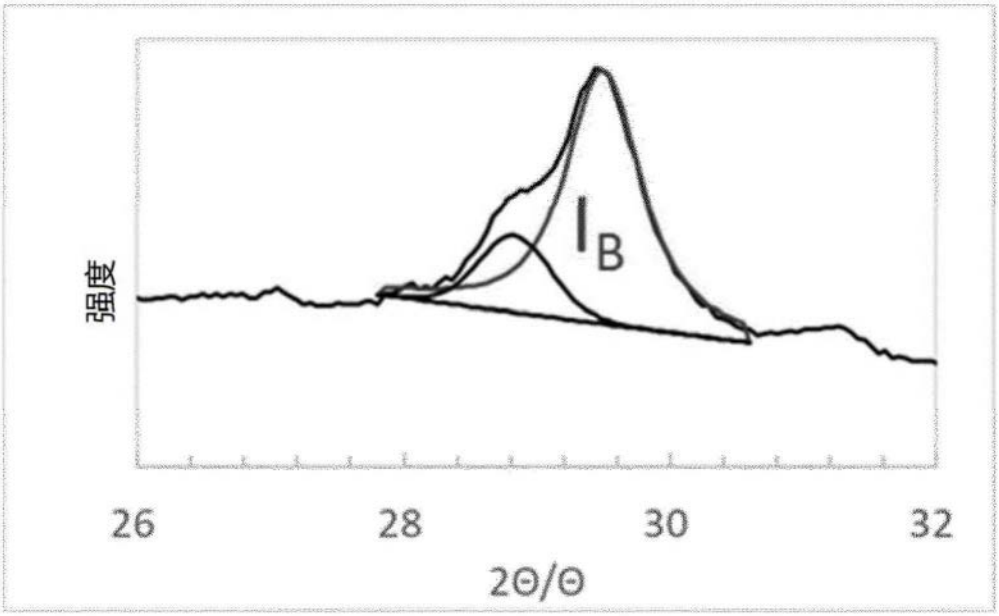

强度
I_B
26
28
30
32
2Θ/Θ

图5


25000
20000
15000
10000
5000
0
22.00
22.50
23.00
23.50
24.00
24.50
25.00
设定基线

图6

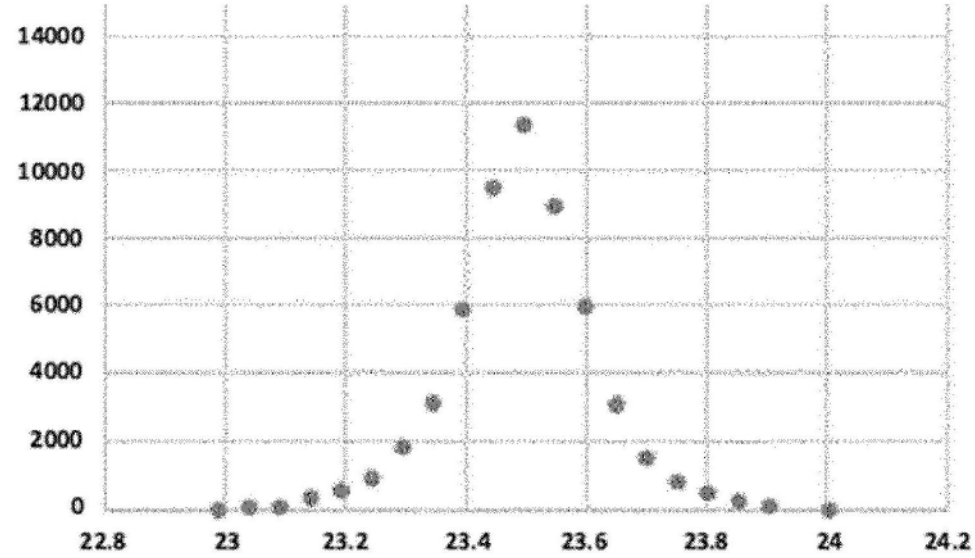

14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
22.8
23
23.2
23.4
23.6
23.8
24
24.2

图7

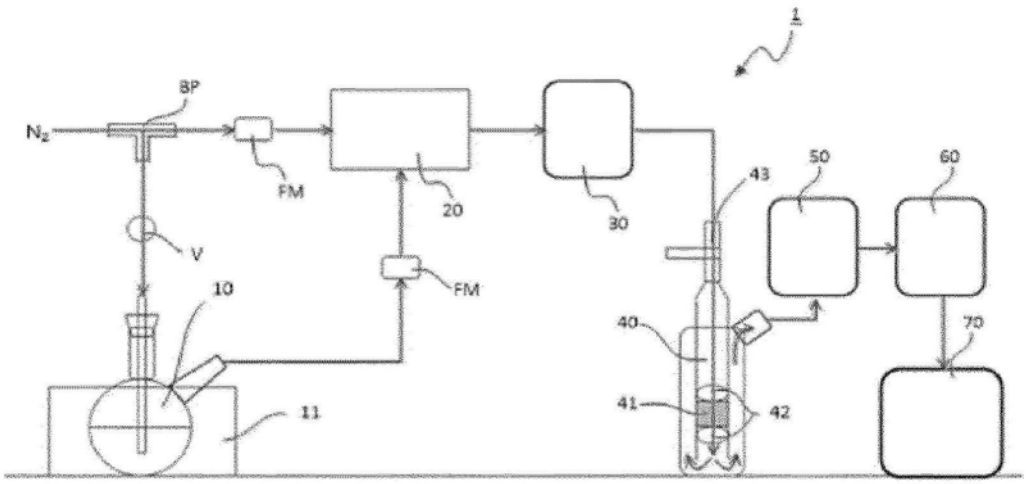

1
BP
N_2
FM
20
30
43
50
60
V
10
FM
40
70
41
42
11

图8

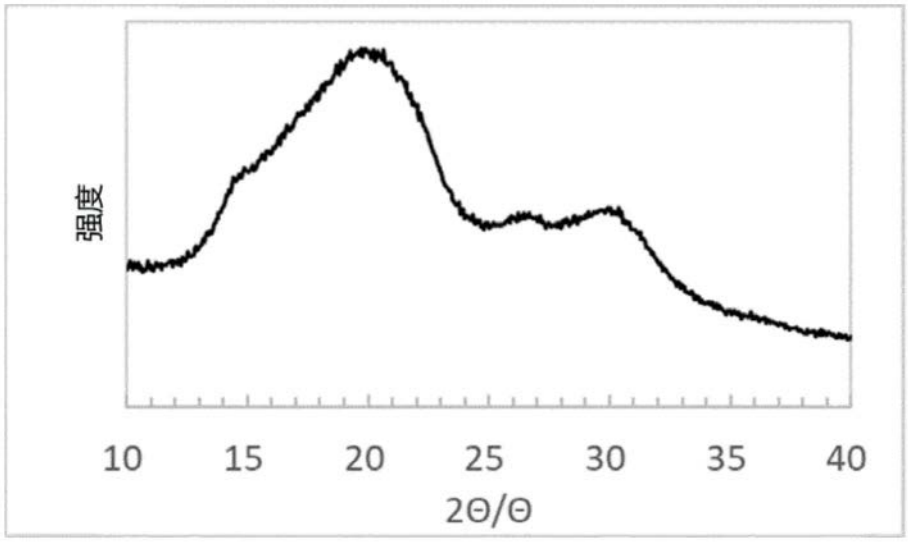


图9

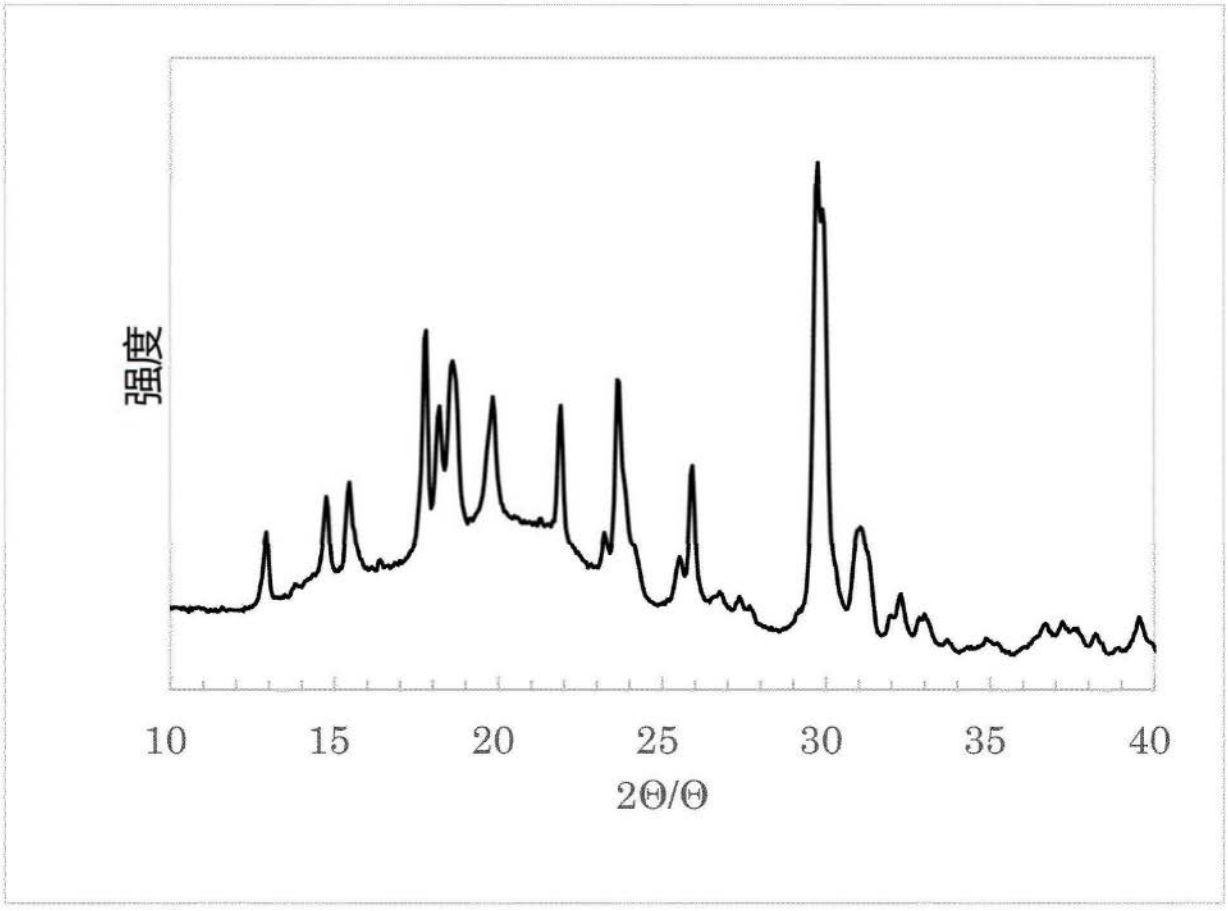


图10

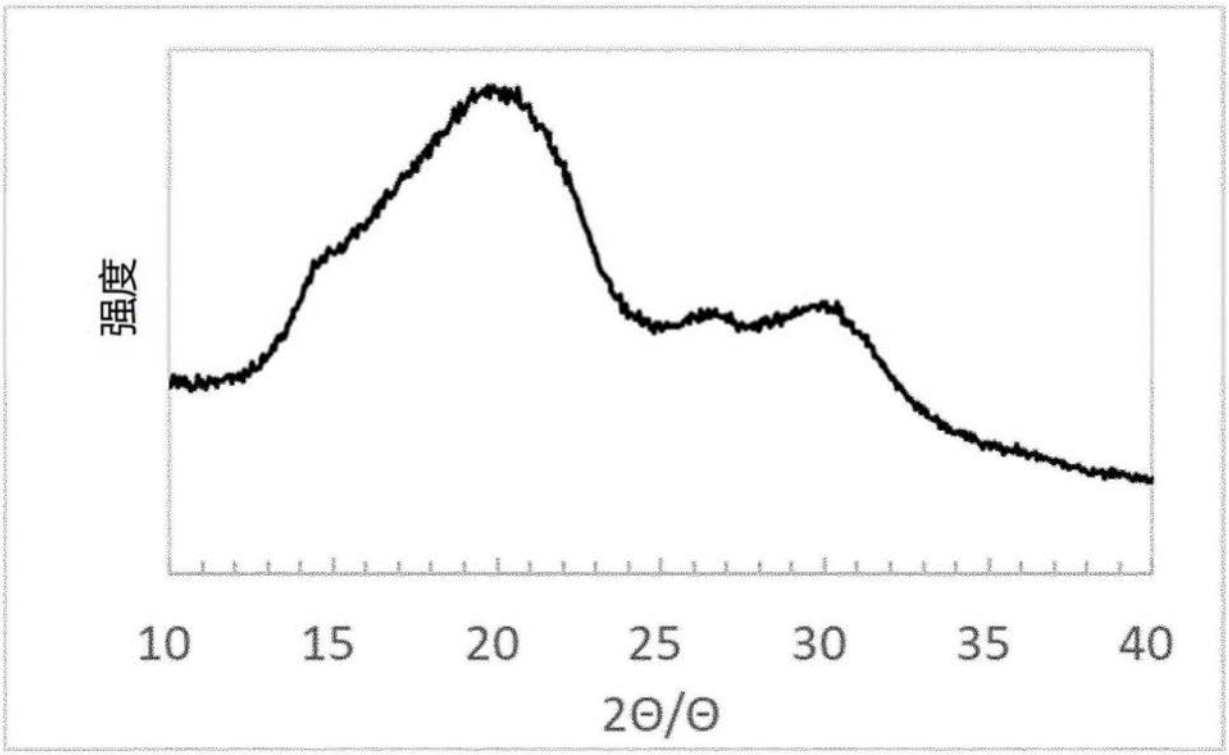


图11

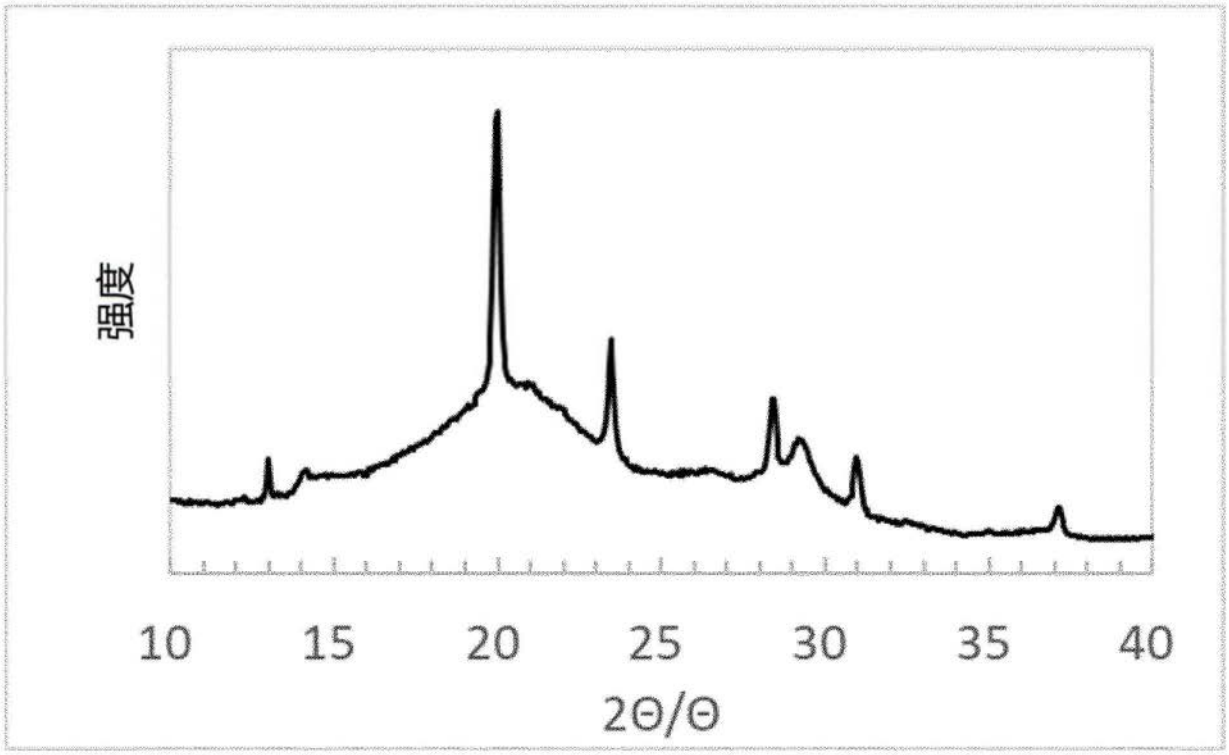


图12

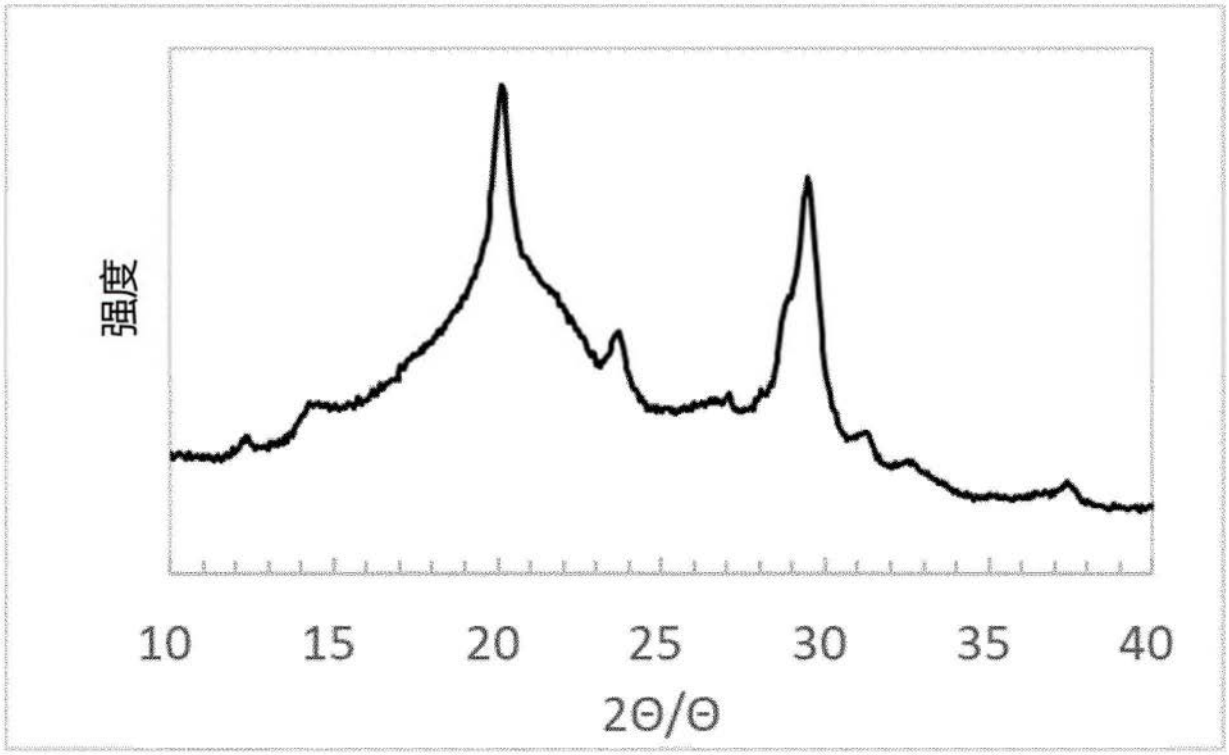


图13