(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119487586 A
(43)申请公布日 2025.02.18

(21)申请号 202380050875.X

(22)申请日 2023.07.07

(30)优先权数据
2022-109696 2022.07.07 JP
2023-037187 2023.03.10 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/025216 2023.07.07

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/010077 JA 2024.01.11

(71)申请人 出光兴产株式会社
地址 日本国东京都

(72)发明人 冈本裕二 柿沼卓宏

(74)专利代理机构 上海立群专利代理事务所(普通合伙) 31291
专利代理师 毛立群

(51)Int.Cl.
H01B 13/00(2006.01)
C01B 25/14(2006.01)
H01M 10/0562(2006.01)

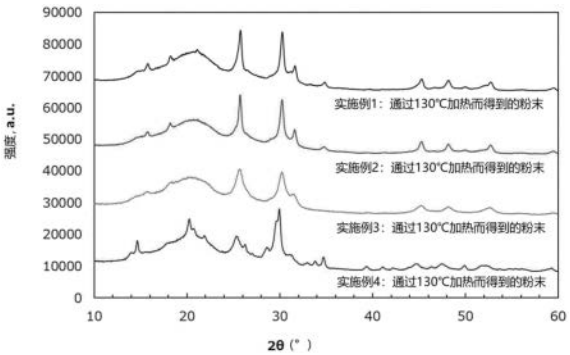
权利要求书2页 说明书27页 附图11页

(54)发明名称

硫化物固体电解质的制造方法

(57)摘要

一种硫化物固体电解质的制造方法,包括:在溶剂中将包含多种原料的原料含有物混合,所述原料包含从锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子中选择的至少一种原子;以及接着进行加热,所述原料含有物包含单质硫及硫化锂,所述单质硫的使用量相对于1.0摩尔所述硫化锂超过1.0摩尔。



CN 119487586 A

1.一种硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,包括:

在溶剂中将包含多种原料的原料含有物混合,所述原料包含从锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子中选择的至少一种原子;以及

接着进行加热,

所述原料含有物包含单质硫及硫化锂,

所述单质硫的使用量相对于1.0摩尔所述硫化锂超过1.0摩尔。

2.如权利要求1所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述卤素原子为从氯原子、溴原子及碘原子中选择的至少一种原子。

3.如权利要求1或2所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述溶剂为包含从氧原子及氮原子中选择的至少一种原子的有机溶剂。

4.如权利要求1~3的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述溶剂为从醇溶剂、醚溶剂及腈溶剂中选择的至少一种有机溶剂。

5.如权利要求1~4的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述溶剂包含醇溶剂。

6.如权利要求1~5的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述溶剂包含醇溶剂、和从醚溶剂及腈溶剂中选择的至少一种有机溶剂。

7.如权利要求1~6的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述溶剂为包含醇溶剂、醚溶剂及腈溶剂的有机溶剂。

8.如权利要求5~7的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述醇溶剂的使用量相对于1.0摩尔所述硫化锂为0.005摩尔以上20.0摩尔以下。

9.如权利要求6~8的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述醚溶剂及所述腈溶剂的合计使用量相对于1.0容量份醇溶剂的使用量为2.0容量份以上10000.0容量份以下。

10.如权利要求1~9的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,进行所述加热时的加热温度为20℃以上500℃以下。

11.如权利要求1~10的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,进行所述加热时的加热通过加热温度为20℃以上且低于150℃的第一加热和加热温度为150℃以上500℃以下的第二加热来进行。

12.如权利要求1~11的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,在进行所述混合时,将所述原料同时混合。

13.如权利要求1~11的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,在进行所述混合时,将包含从所述原料中选择的一部分原料的原料组1混合后,将包含所述一部分原料以外的原料的原料组2混合。

14.如权利要求13所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述原料组1包含单质硫。

15.如权利要求13或14所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述原料组1包含:包含从锂原子、磷原子及硫原子中选择的至少一种原子的原料和单质硫及硫化锂,所述原料组2包含:包含卤素原子的原料。

16.如权利要求1~15的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,制

造具有硫银锗矿型晶体结构或硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质。

硫化物固体电解质的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及硫化物固体电解质的制造方法。

背景技术

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

[0003] 作为用于固体电解质层的固体电解质的制造方法,大致分为固相法与液相法,进而液相法有使固体电解质材料完全溶解于溶剂的均匀法、与不使固体电解质材料完全溶解而经固液共存的悬浮液的不均匀法。例如,作为液相法中的均匀法,已知有将固体电解质溶解于溶剂中使其再析出的方法(例如参照专利文献1),并且作为不均匀法,已知有在包含极性非质子性溶剂的溶剂中使硫化锂等固体电解质原料反应的方法(例如参照专利文献2及3)、以及使用具有氨基的特定化合物作为络合剂的固体电解质的制造方法(例如参照专利文献4及5)。非专利文献1中记载了:使用四氢呋喃及乙醇,制备Li_6PS_5Br的四氢呋喃-乙醇前体溶液,将其干燥并加热,由此制作具有硫银锗矿型晶体结构且该硫银锗矿型晶体结构具有Li_6PS_5Br的组成的固体电解质。

[0004] 此外,在非专利文献2及3中记载了通过在乙腈、四氢呋喃及乙醇的混合溶剂(1:1:0.05(容量比))中加入Li_2S、P_2S_5及S(7:3:x(x=3、5及7)的摩尔比),产生锂多硫化物、反应性高的硫的自由基,搅拌数分钟后,在真空下干燥,以270℃、350℃等加热温度加热,制作具有$Li_7P_3S_{11}$的组成的结晶性的固体电解质。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2014-191899号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第2014/192309号册子

[0009] 专利文献3:国际公开第2018/054709号册子

[0010] 专利文献4:国际公开第2020/105737号册子

[0011] 专利文献5:国际公开第2021/230189号册子

[0012] 非专利文献

[0013] 非专利文献1:J.Mater.Chem.A(《材料化学A》),2019,7,558-566

[0014] 非专利文献2:第62届电池讨论会预稿集,2021年11月29日发行,全固体电池/硫化物类电解质,3E01

[0015] 非专利文献3:Adv.Energy Sustainability Res.(《先进能源与可持续性研究》),2022,3,2200019

发明内容

[0016] 发明要解决的技术问题

[0017] 本发明是鉴于这样的状况而完成的,其目的在于高效地提供一种离子电导率提高的硫化物固体电解质。

[0018] 用于解决上述技术问题的方案

[0019] 本发明的硫化物固体电解质的制造方法为,

[0020] 一种硫化物固体电解质的制造方法,包括:

[0021] 在溶剂中将包含多种原料的原料含有物混合,所述原料包含从锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子中选择的至少一种原子;以及

[0022] 接着进行加热,

[0023] 所述原料含有物包含单质硫及硫化锂,

[0024] 所述单质硫的使用量相对于1.0摩尔所述硫化锂超过1.0摩尔。

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明,能够高效地提供离子电导率提高的硫化物固体电解质。

附图说明

[0027] 图1是在实施例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0028] 图2是在实施例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0029] 图3是在实施例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0030] 图4是在实施例及比较例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0031] 图5是在实施例及比较例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0032] 图6是在实施例及比较例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0033] 图7是在实施例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0034] 图8是在实施例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0035] 图9是在实施例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0036] 图10是在实施例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0037] 图11是在实施例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0038] 图12是在实施例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0039] 图13是在实施例及比较例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0040] 图14是在实施例及比较例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0041] 图15是在实施例及比较例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0042] 图16是在实施例及比较例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0043] 图17是在实施例及比较例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0044] 图18是在实施例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0045] 图19是在实施例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0046] 图20是在实施例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0047] 图21是在实施例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

[0048] 图22是在实施例中得到的粉末的X射线衍射光谱。

具体实施方式

[0049] 以下,对本发明的实施方式(以下有时称为“本实施方式”)进行说明。另外,在本说明书中,“以上”、“以下”、“~”的数值范围所涉及的上限及下限的数值是能够任意组合的数值,此外也能够使用实施例的数值作为上限及下限的数值。此外,能够任意采用优选的规定。即,能够将优选的一个规定与优选的另一个或多个规定组合而采用。可以说,优选的规定彼此的组合更为优选。

[0050] (本发明人等为了完成本发明而得到的发现)

[0051] 本发明人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。

[0052] 近年来以全固体电池的实用化为目标,作为除了通用性及应用性以外,还能够简便且大量地进行合成的方法,液相法受到关注。作为固相法,可例举以机械研磨法为代表的、将固体电解质原料用粉碎机粉碎混合并使其反应而得到固体电解质的方法,但由于设备的成本高、需要大量的初期投资,因此难以低成本化。

[0053] 另一方面,关于液相法,例如在专利文献1所记载的方法中,将Li_2S及P_2S_5(80:20)进行20小时的机械研磨后,使其溶解于N-甲基甲酰胺(NMF),使其干燥而得到固体电解质,这需要20小时的机械研磨。在专利文献2所记载的方法中,在烃溶剂(甲苯)及极性非质子性溶剂(四氢呋喃)的混合溶剂中使Li_2S与P_2S_5接触24小时而反应,在专利文献3所记载的方法中,在二甲氧基乙烷(DME)中制造Li_3PS_4·DME(电解质前体;络合物)时进行10天左右的搅拌。此外,在专利文献4及5所记载的使用络合剂的方法中,通过将固体电解质原料与络合剂一起进行12~72小时、进而进行72小时以上的搅拌而使反应进行,此外,在非专利文献1所记载的方法中,也使其反应一晚即进行12小时左右的反应。如此,由于在现有技术的制造方法中反应时间较长,要求更优异的生产效率。

[0054] 此外,在非专利文献1所记载的方法中,为了去除四氢呋喃及乙醇而进行3小时的干燥。但是,有时由于一部分残留的乙醇与固体电解质的反应而生成作为杂质的氧化物。作为固体电解质的原料而通用的Li_2S的一部分与乙醇等醇溶剂反应而生成乙醇锂等醇锂,其无助于与和Li_2S一起通用的硫化磷(例如五硫化二磷(P_2S_5))等原料的反应。因此,存在硫化物固体电解质的纯度降低、离子电导率降低的情况,也要求品质的提高。

[0055] 在非专利文献2及3所记载的方法中,通过数分钟的搅拌、1小时的干燥及1小时的加热而得到结晶性的硫化物固体电解质,可以说具有优异的生产效率。但是,由于不含卤素原子,因此离子电导率为0.9~1.3mS/cm左右,不能说是具有高离子电导率的硫化物固体电解质。而且,在这些非专利文献中,记载了通过乙醇作用于锂多硫化物的锂,产生反应性高的硫的自由基。因此,也可设想若使用与Li_2S同样地包含Li的卤化锂等作为原料,则硫的自由基的产生机理受到阻碍,无法进行高效的反应的情况。

[0056] 如此,现有技术有利有弊,在以较高的生产效率制造具有高离子电导率的硫化物固体电解质方面存在改善的余地。

[0057] 因此,本发明人等着眼于作为原料的单质硫。对使用单质硫作为原料、且为了提高离子电导率而使用包含卤素原子的原料进行了研究,结果发现,通过过量使用单质硫,可在极短时间内得到离子电导率提高的硫化物固体电解质。

[0058] (关于本实施方式的各种方案)

[0059] 本实施方式的第一方案的硫化物固体电解质的制造方法为，

[0060] 一种硫化物固体电解质的制造方法，包括：

[0061] 在溶剂中将包含多种原料的原料含有物混合，所述原料包含从锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子中选择的至少一种原子；以及

[0062] 接着进行加热，

[0063] 所述原料含有物包含单质硫及硫化锂，

[0064] 所述单质硫的使用量相对于1.0摩尔所述硫化锂超过1.0摩尔。

[0065] 在本实施方式的硫化物固体电解质的制造方法中，需要组合使用单质硫及硫化锂作为原料。可认为在溶剂中单质硫通过与硫化锂反应而成为锂的多硫化物，并生成硫的自由基。硫的自由基的反应性高，通过促进与作为其它原料的例如五硫化二磷、其它包含卤素原子的原料的反应，生成作为硫化物固体电解质的前体(以下也称为“电解质前体”)的可溶性的多硫化物(以下也简称为“多硫化物”)。可认为通过利用加热等使该多硫化物分解，能够高效地制造离子电导率提高的硫化物固体电解质。

[0066] 此外，单质硫的使用量相对于1.0摩尔硫化锂超过1.0摩尔，以过量的使用量使用。其使用量与想要得到的硫化物固体电解质所需的硫原子相比为过量的使用量，详情后述。如此，通过过量地使用单质硫，上述硫的自由基的生成得以促进，因此结果为能够高效地制造离子电导率提高的硫化物固体电解质。

[0067] 通过将上述原料含有物混合，主要可生成通过进一步加热而生成硫化物固体电解质的前体、非晶性硫化物固体电解质、以及结晶性硫化物固体电解质。通过混合，生成作为电解质前体的可溶性的多硫化物，通过接着进行加热，经过多硫化物的分解，成为非晶性硫化物固体电解质或结晶性硫化物固体电解质，结晶性硫化物固体电解质的晶化度提高。此外，也进行溶剂的去除。因此，在本实施方式的制造方法中，可以说主要是为了多硫化物的分解、溶剂的去除及晶化而进行加热。此外，通过多硫化物的分解而生成的单质硫的去除也能够通过由加热实现的蒸发来进行，但这也可以应用溶剂清洗、加氢脱硫等加热以外的方法。

[0068] 本实施方式的第二方案的硫化物固体电解质的制造方法为，在上述第一方案中，

[0069] 所述卤素原子为从氯原子、溴原子及碘原子中选择的至少一种原子。

[0070] 若硫化物固体电解质包含卤素原子，则具有高离子电导率。其中，通过含有氯原子、溴原子、碘原子中的任一种，容易形成体现出特别高的离子电导率的硫银锗矿型晶体结构、硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构。

[0071] 本实施方式的第三方案的硫化物固体电解质的制造方法为，在上述第一或第二方案中，

[0072] 所述溶剂为包含从氧原子及氮原子中选择的至少一种原子的有机溶剂，

[0073] 且本实施方式的第四方案的硫化物固体电解质的制造方法为，在上述第一～第三方案中，

[0074] 所述溶剂为从醇溶剂、醚溶剂及腈溶剂中选择的至少一种有机溶剂。

[0075] 若使用包含杂原子的溶剂作为溶剂，则经过由单质硫与硫化锂的反应产生的锂的多硫化物，硫的自由基的生成得以促进。由于硫的自由基的反应性高，因此作用于作为其它原料的例如五硫化二磷、其它包含卤素原子的原料，与硫化锂或多硫化锂反应，从而可溶性

的多硫化物的生成得以促进。该可溶性的多硫化物是硫化物固体电解质的前体,通过加热,经过多硫化物的分解,迅速地成为非晶性硫化物固体电解质或结晶性硫化物固体电解质,结晶性硫化物固体电解质的晶化度提高。其结果为,可高效地得到杂质少、具有高离子电导率的硫化物固体电解质。

[0076] 此外,作为这样的包含杂原子的溶剂,优选使用醇溶剂、醚溶剂及腈溶剂中的至少任一种。通过使用这些溶剂,促进使用上述包含杂原子的溶剂所带来的效果、即硫的自由基的生成及电解质前体(多硫化物)的形成。此外,通过并用醇溶剂、醚溶剂及腈溶剂,平衡良好地促进硫的自由基的生成及电解质前体(多硫化物)的形成。其结果为,可高效地得到杂质少、具有高离子电导率的硫化物固体电解质。

[0077] 本实施方式的第五方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一~第四方案中,

[0078] 所述溶剂包含醇溶剂,

[0079] 且第六方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一~第五方案中,

[0080] 所述溶剂包含醇溶剂、和从醚溶剂及腈溶剂中选择的至少一种有机溶剂。

[0081] 在包含杂原子的溶剂中,上述醇溶剂、醚溶剂及腈溶剂在硫的自由基的生成及电解质前体(多硫化物)的形成中有效,其中,醇溶剂是尤其促进硫的自由基的生成及电解质前体(多硫化物)的形成的溶剂。通过使用醇溶剂,能够更高效地制造杂质少、具有高离子电导率的硫化物固体电解质。

[0082] 此外,关于上述醇溶剂、醚溶剂及腈溶剂,使用醇溶剂且使用醚溶剂及腈溶剂中的至少一方也是有效的。由此,能够容易平衡良好地促进硫的自由基的生成及电解质前体(多硫化物)的形成。

[0083] 本实施方式的第七方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一~第六方案中,

[0084] 所述溶剂为包含醇溶剂、醚溶剂及腈溶剂的有机溶剂。

[0085] 本实施方式的第八方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第五~第七的任一方案中,

[0086] 所述醇溶剂的使用量相对于1.0摩尔所述硫化锂为0.005摩尔以上20.0摩尔以下,

[0087] 且第九方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第六~第八方案中,

[0088] 所述醚溶剂及所述腈溶剂的合计使用量相对于1.0容量份醇溶剂的使用量为2.0容量份以上10000.0容量份以下。

[0089] 如上所述,通过使用包含杂原子的溶剂,硫的自由基的生成及电解质前体(多硫化物)的形成得以促进,其中,通过使用醇溶剂,电解质前体(多硫化物)的形成效果提升。在该情况下,通过将醇溶剂的使用量设为上述范围,可进一步促进硫的自由基的生成及电解质前体(多硫化物)的形成。此外,通过使醚溶剂及腈溶剂的合计使用量为上述范围,硫的自由基的生成及电解质前体(多硫化物)的形成进一步得以促进。

[0090] 本实施方式的第十方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一~第九方案中,

[0091] 进行所述加热时的加热温度为20℃以上500℃以下,

[0092] 且第十一方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一~第十方案中,

[0093] 进行所述加热时的加热通过加热温度为20℃以上且低于150℃的第一加热和加热温度为150℃以上500℃以下的第二加热来进行。

[0094] 如上所述,在本实施方式的制造方法中,加热主要是为了电解质前体(多硫化物)的分解、溶剂的去除及晶化而进行的。若加热中的加热温度在上述范围内,则能够在更高效且可靠地去除溶剂的同时进行晶化。

[0095] 此外,通过以第一加热及第二加热这样的多阶段进行加热,能够更高效地进行多硫化物的分解、溶剂的去除及晶化。进而,通过进行加热,还能够进行通过多硫化物的分解而生成的单质硫的去除。关于单质硫的去除,不限于通过加热进行,也能够通过溶剂清洗及加氢脱硫等其它方法进行。

[0096] 本实施方式的第十二方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一~第十一方案中,

[0097] 在进行所述混合时,将所述原料同时混合,

[0098] 且第十三方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一~第十一方案中,

[0099] 在进行所述混合时,将包含从所述原料中选择的一部分原料的原料组1混合后,将包含所述一部分原料以外的原料的原料组2混合。

[0100] 在本实施方式的制造方法中,原料的供给顺序没有特别限制,从更容易进行作业的观点出发,将所有原料同时混合(也可以称为“一次性混合”)为优选的方案。此外,若考虑得到更高的原料的溶解性及离子电导率,则优选后述的分为2个原料组,依次进行混合(也可以称为“分批混合”)。

[0101] 在本实施方式的制造方法中,至于是一次性混合还是分批混合,根据重视作业的容易性、离子电导率中的哪一个来适当选择即可。

[0102] 本实施方式的第十四方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第十三方案中,

[0103] 所述原料组1包含单质硫,

[0104] 且第十五方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第十三或第十四方案中,

[0105] 所述原料组1包含:包含从锂原子、磷原子及硫原子中选择的至少一种原子的原料和单质硫及硫化锂,所述原料组2包含:包含卤素原子的原料。

[0106] 在分成两个阶段混合原料的情况下,优选原料组1包含单质硫,即首先将单质硫混合。由于能够先形成硫的自由基,因此能够高效地制造离子电导率提高的硫化物固体电解质。

[0107] 此外,从降低原料的残留量、得到更高的离子电导率的观点出发,优选将包含从锂原子、磷原子及硫原子中选择的至少一种原子的原料与包含卤素原子的原料分配至原料组1及2中的任一组。

[0108] 从经由锂的多硫化物进一步促进硫的自由基的形成、并且进一步促进电解质前体的形成而高效地制造离子电导率提高的硫化物固体电解质的观点出发,特别优选使得原料组1包含:包含从锂原子、磷原子及硫原子中选择的至少一种原子的原料和单质硫及硫化锂,且使得所述原料组2包含:包含卤素原子的原料。

[0109] 本实施方式的第十六方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一~第十

五方案中，

[0110] 制造具有硫银锗矿型晶体结构或硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质。

[0111] 在本实施方式的制造方法中，通过改变原料含有物中包含的固体电解质原料的种类及掺混比，能够制造期望的硫化物固体电解质。已知具有硫银锗矿型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质、具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质为离子电导率极高的硫化物固体电解质，优选作为通过本实施方式的制造方法意向得到的硫化物固体电解质。

[0112] (硫化物固体电解质)

[0113] 在本说明书中，“固体电解质”是指在氮气气氛下在25℃下维持固体的电解质。本实施方式中的硫化物固体电解质是包含锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子，且具有由锂原子引起的离子电导率的固体电解质。

[0114] “硫化物固体电解质”中包含非晶性硫化物固体电解质与结晶性硫化物固体电解质双方。

[0115] 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固体电解质的晶体结构，可以是其一部分为源自该固体电解质的晶体结构，也可以是其全部为源自该固体电解质的晶体结构。并且，结晶性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性硫化物固体电解质。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。

[0116] 此外，在本说明书中，非晶性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源自材料的峰以外的峰的晕圈图案，与有无源自硫化物固体电解质的原料的峰无关。

[0117] [硫化物固体电解质的制造方法]

[0118] 本实施方式的硫化物固体电解质的制造方法为，

[0119] 一种硫化物固体电解质的制造方法，包括：

[0120] 在溶剂中将包含多种原料的原料含有物混合，所述原料包含从锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子中选择的至少一种原子；以及

[0121] 接着进行加热，

[0122] 所述原料含有物包含单质硫及硫化锂，

[0123] 所述单质硫的使用量相对于1.0摩尔所述硫化锂超过1.0摩尔。

[0124] 〔混合原料含有物〕

[0125] 本实施方式的制造方法包括：在溶剂中将包含多种原料的原料含有物混合，所述原料包含从锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子中选择的至少一种原子。

[0126] 首先从原料含有物起对本实施方式的制造方法进行说明。

[0127] (原料含有物)

[0128] 本实施方式中使用的原料含有物是包含多种含从锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子中选择的至少一种原子的原料的含有物，且包含单质硫及硫化锂。即，原料含有物是至

少包含单质硫及硫化锂,还包含多种含从锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子中选择的至少一种原子的原料的含有物。

[0129] 作为原料含有物中包含的原料,例如可代表性地例举:硫化锂;氟化锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂等卤化锂;三硫化二磷(P_2S_3)、五硫化二磷(P_2S_5)等硫化磷;各种氟化磷(PF_3、PF_5)、各种氯化磷(PCl_3、PCl_5、P_2Cl_4)、各种溴化磷(PBr_3、PBr_5)、各种碘化磷(PI_3、P_2I_4)等卤化磷;硫代磷酰氟(PSF_3)、硫代磷酰氯($PSCl_3$)、硫代磷酰溴($PSBr_3$)、硫代磷酰碘(PSI_3)、硫代磷酰氟二氯($PSCl_2F$)、硫代磷酰氟二溴($PSBr_2F$)等卤化硫代磷酰;等由从上述四种原子中选择的至少两种原子构成的原料、氟(F_2)、氯(Cl_2)、溴(Br_2)、碘(I_2)等卤素单质,优选氯(Cl_2)、溴(Br_2)、碘(I_2)。

[0130] 作为可用作上述以外的原料的物质,例如为包含从上述四种原子中选择的至少一种原子且包含该四种原子以外的原子的原料,更具体而言,可例举:氧化锂、氢氧化锂、碳酸锂等锂化合物;硫化钠、硫化钾、硫化铷、硫化铯等硫化碱金属;硫化硅、硫化锗、硫化硼、硫化镓、硫化锡(SnS、SnS_2)、硫化铝、硫化锌等硫化金属;磷酸钠、磷酸锂等磷酸化合物;碘化钠、氟化钠、氯化钠、溴化钠等卤化钠等锂以外的碱金属的卤化物;卤化铝、卤化硅、卤化锗、卤化砷、卤化硒、卤化锡、卤化锑、卤化碲、卤化铋等卤化金属;三氯氧化磷($POCl_3$)、三溴氧化磷($POBr_3$)等卤素氧化磷;等。

[0131] 在上述中优选:硫化锂;三硫化二磷(P_2S_3)、五硫化二磷(P_2S_5)等硫化磷;氟(F_2)、氯(Cl_2)、溴(Br_2)、碘(I_2)等卤素单质;氟化锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂等卤化锂。此外,将氧原子导入至固体电解质的情况下,优选氧化锂、氢氧化锂、及磷酸锂等磷酸化合物。

[0132] 作为卤素原子,优选氯原子、溴原子及碘原子,优选为从这些中选择的至少一种。

[0133] 因此,作为上述卤化锂,优选氯化锂、溴化锂、碘化锂,作为卤素单质,优选氯(Cl_2)、溴(Br_2)、碘(I_2)。此外,能够将它们单独使用或组合多种使用。

[0134] 作为原料的组合,例如可优选地例举硫化锂、单质硫、五硫化二磷及卤化锂的组合、硫化锂、单质硫、五硫化二磷及卤素单质的组合,作为卤化锂优选氯化锂、溴化锂、碘化锂,作为卤素单质优选氯、溴及碘。

[0135] 在本实施方式中,也能够使用包含PS_4结构的Li_3PS_4作为原料的一部分。具体而言,先制造Li_3PS_4等进行准备,将其作为原料使用。

[0136] Li_3PS_4相对于原料的合计的含量优选为60~100mol%,更优选为65~90mol%,进一步优选为70~80mol%。

[0137] 此外,在使用Li_3PS_4和卤素单质的情况下,卤素单质相对于Li_3PS_4的含量优选为1~50mol%,更优选为10~40mol%,进一步优选为20~30mol%,更进一步优选为22~28mol%。

[0138] 在本实施方式中使用的硫化锂优选为粒子。

[0139] 硫化锂粒子的平均粒径(D_{50})优选为0.1μm以上1000μm以下,更优选为0.5μm以上100μm以下,进一步优选为1μm以上20μm以下。在本说明书中,平均粒径(D_{50})是在描绘粒径分布累计曲线时从粒径最小的粒子依次累计而达到整体的50%(体积基准)时的粒径,体积分布例如为能够使用激光衍射/散射式粒径分布测量装置测量的平均粒径。此外,在作为上述原料例示的原料中,关于固体的原料,优选具有与上述硫化锂粒子相同程度的平均粒径。即,优选在与上述硫化锂粒子的平均粒径相同的范围内。

[0140] (关于原料的掺混比)

[0141] 在本实施方式的制造方法中,单质硫的使用量相对于1.0摩尔硫化锂超过1.0摩尔。通过像这样过量地使用单质硫,硫的自由基的生成得以促进,因此结果为能够高效地制造离子电导率提高的硫化物固体电解质。从更高效地制造离子电导率提高的硫化物固体电解质的观点出发,单质硫的使用量优选为1.2摩尔以上,更优选为1.5摩尔以上,进一步优选为1.7摩尔以上。作为上限没有特别限制,从更高效地得到硫化物固体电解质的观点出发,设为4.0摩尔以下左右即可,优选为3.0摩尔以下。

[0142] 此外,单质硫的使用量相对于为了成为想要通过本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质的组成所需的硫原子优选为140%以上,更优选为150%以上,进一步优选为160%以上,更进一步优选为170%以上。且作为上限没有特别限制,从更高效地得到硫化物固体电解质的观点出发,设为300%以下左右即可,优选为280%以下,更优选为250%以下,进一步优选为230%以下。

[0143] 在使用硫化锂、单质硫、五硫化二磷及卤化锂作为原料的情况下,从得到更高的化学稳定性及更高的离子电导率的观点出发,硫化锂相对于硫化锂及五硫化二磷的合计的比例优选为65~85mol%,更优选为70~82mol%,进一步优选为74~80mol%。

[0144] 在使用硫化锂、单质硫、五硫化二磷、卤化锂及根据需要使用的其它原料的情况下,硫化锂及五硫化二磷相对于这些原料的合计的含量优选为50~99mol%,更优选为55~90mol%,进一步优选为60~85mol%。

[0145] 在将溴化锂与碘化锂组合使用而作为卤化锂的情况下,从提高离子电导率的观点出发,溴化锂相对于溴化锂及碘化锂的合计的比例优选为1~99mol%,更优选为20~80mol%,进一步优选为35~80mol%,特别优选为45~70mol%。

[0146] 此外,在将溴化锂与氯化锂组合使用而作为卤化锂的情况下,从提高离子电导率的观点出发,溴化锂相对于溴化锂及氯化锂的合计的比例优选为1~99mol%,更优选为15~75mol%,进一步优选为25~60mol%,特别优选为35~45mol%。

[0147] 在使用卤素单质作为原料且使用硫化锂、单质硫、五硫化二磷的情况下,去除与卤素单质的摩尔数相同摩尔数的硫化锂而得的硫化锂的摩尔数相对于去除与卤素单质的摩尔数相同摩尔数的硫化锂而得的硫化锂及五硫化二磷的合计摩尔数的比例优选为60~90%的范围内,更优选为65~85%的范围内,进一步优选为68~82%的范围内,更进一步优选为72~78%的范围内,特别优选为73~77%的范围内。这是由于若为这些比例则可得到更高的离子电导率。

[0148] 此外,从与其相同的观点出发,在使用硫化锂、单质硫、五硫化二磷及卤素单质的情况下,卤素单质相对于硫化锂、五硫化二磷及卤素单质的合计量的含量优选为1~50mol%,更优选为2~40mol%,进一步优选为3~25mol%,更进一步优选为3~15mol%。

[0149] 在使用硫化锂、单质硫、五硫化二磷、卤素单质及卤化锂的情况下,卤素单质相对于硫化锂、五硫化二磷、卤素单质及卤化锂的合计量的含量(αmol%)及卤化锂相对于这些的合计量的含量(βmol%)优选满足下述式(2),更优选满足下述式(3),进一步优选满足下述式(4),更进一步优选满足下述式(5)。

[0150] $2\leq 2\alpha+\beta\leq 100\cdots(2)$

[0151] $4\leq 2\alpha+\beta\leq 80\cdots(3)$

[0152] $6 \leqslant 2\alpha+\beta \leqslant 50 \cdots (4)$

[0153] $6 \leqslant 2\alpha+\beta \leqslant 30 \cdots (5)$

[0154] 在将两种卤素作为单质使用的情况下,若将一种卤素原子的物质中的摩尔数设为A1,将另一种卤素原子的物质中的摩尔数设为A2,则A1:A2优选为1:99～99:1,更优选为10:90～90:10,进一步优选为20:80～80:20,更进一步优选为30:70～70:30。

[0155] 在使用两种卤素单质且两种卤素单质为溴和碘的情况下,若将溴的摩尔数设为A1,将碘的摩尔数设为A2,则A1:A2优选为1:99～99:1,更优选为20:80～80:20,进一步优选为35:65～80:20,更进一步优选为45:55～70:30。

[0156] 此外,在两种卤素单质为溴和氯的情况下,若将溴的摩尔数设为B1,将氯的摩尔数设为B2,则B1:B2优选为1:99～99:1,更优选为15:85～75:25,进一步优选为25:75～60:40,更进一步优选为35:45～65:55。

[0157] (溶剂)

[0158] 作为进行上述原料的混合时使用的溶剂,优选使用有机溶剂,其中优选使用包含杂原子的溶剂。作为溶剂中包含的杂原子,可优选地例举氧原子、氮原子、硫原子、氯原子、磷原子等,其中优选氧原子、氮原子。作为包含杂原子的溶剂,可以包含这些杂原子中的一种,也可以包含多种。

[0159] 作为这样的包含杂原子的溶剂,例如可例举:醇溶剂、醚溶剂、酯溶剂、醛溶剂、酮溶剂等包含氧原子的溶剂;胺溶剂、腈溶剂等包含氮原子的溶剂;酰胺溶剂等包含氧原子及氮原子的溶剂等。其中,作为包含氧原子的溶剂,优选醇溶剂、醚溶剂,作为包含氮原子的溶剂,优选腈溶剂。若使用这些溶剂,则硫的自由基的生成及电解质前体(多硫化物)的形成得以促进,可高效地得到杂质少、具有高离子电导率的硫化物固体电解质。

[0160] 这些溶剂可以单独使用一种,也可以组合使用多种,上述之中,优选包含醇溶剂。通过使用醇溶剂,硫的自由基的生成及电解质前体(多硫化物)的形成的促进效果特别提升。此外,为了平衡良好地提升硫的自由基的生成及电解质前体(多硫化物)的形成的促进效果,优选将醇溶剂和其它溶剂组合使用。

[0161] 作为其它溶剂,优选使用从醇溶剂以外的具有氧原子的溶剂及具有氮原子的溶剂中选择的一种溶剂,作为醇溶剂以外的具有氧原子的溶剂,优选醚溶剂,作为具有氮原子的溶剂,优选腈溶剂。即,溶剂优选包含醇溶剂和从醚溶剂及腈溶剂中选择的至少一种有机溶剂。特别优选组合使用醇溶剂、醚溶剂及腈溶剂。由于平衡良好地促进硫的自由基的生成及电解质前体(多硫化物)的形成,因此可高效地得到杂质少、具有高离子电导率的硫化物固体电解质。

[0162] (醇溶剂)

[0163] 作为醇溶剂,例如可例举脂肪族醇、脂环式醇、杂环式醇、芳香族醇,若考虑获得的容易性、费用的方面,则优选脂肪族醇、脂环式醇、芳香族醇,更优选脂肪族醇。

[0164] 作为脂肪族醇,例如可代表性地优选地例举:甲醇、乙醇、各种丙醇、烯丙醇、各种丁醇、各种丁烯醇等饱和或不饱和的一元脂肪族醇;各种丙二醇、各种丙烯二醇、各种丁二醇、各种丁烯二醇、各种己二醇、各种己烯二醇、各种丁三醇、赤藓糖醇、季戊四醇、二季戊四醇等饱和或不饱和的多元脂肪族醇等。

[0165] 在本说明书中,例如若为各种丁醇,则“各种”是指,包括如1-丁醇、2-丁醇、2-甲

基-1-丙醇、1,1-二甲基乙醇那样可设想到的全部异构体。此外,即使不标注“各种”,以未规定取代位置编号的形式记载的化合物中也包括可设想到的全部异构体。

[0166] 脂肪族醇中的脂肪族烃基可以为直链状也可以为支链状,可以为饱和也可以为不饱和。

[0167] 作为脂肪族醇的碳数,优选为1以上,更优选为2以上,作为上限优选为12以下,更优选为8以下,进一步优选为4以下。

[0168] 脂肪族醇也可以是其一部分被取代而得的脂肪族醇,例如也可优选地例举乙醇胺、丙醇胺、二甲基乙醇胺等一部分被氨基取代而得的烷醇胺;以及氟代醇等一部分被卤素原子取代而得的醇等。

[0169] 作为脂环式醇,可代表性地优选地例举:环丙醇、甲基环丙醇、环丙烷甲醇、环丁醇、环丁烯醇、环戊醇、环戊烯醇、环己醇、甲基环己醇、环己烯醇、环己二醇、环己三醇等一元或多元的饱和或不饱和的单环脂环式醇;环戊基环戊醇、环己基环己醇、环己基苯基环己醇、双环己醇等一元或多元的多环脂环式醇等。

[0170] 作为脂环式醇的碳数,优选为3以上,作为上限优选为12以下,更优选为10以下,进一步优选为8以下。

[0171] 脂环式醇也可以是其一部分被取代而得的脂环式醇,也可优选地例举其一部分被烷基、烯基等饱和或不饱和的烃基(包括直链状及支链状的烃基)取代而得的、例如氨基甲基环丙醇那样其一部分被氨基取代而得的脂环式醇;以及其一部分被卤素原子取代而得的脂环式醇等。此外,也可以是被酰胺基、氰基等取代基取代而得的脂环式醇。

[0172] 作为杂环式醇,可代表性地优选地例举:氧杂环丁烷醇、氧杂环丁烷甲醇、糠醇、四氢糠醇、四氢吡喃甲醇、吗啉乙醇、吡啶甲醇等单环杂环式醇;苯并呋喃甲醇、二氢苯并呋喃甲醇等多环稠合杂环式醇等。

[0173] 作为杂环式醇的碳数,优选为3以上,作为上限优选为24以下,更优选为18以下,进一步优选为12以下。

[0174] 杂环式醇可以与上述脂环式醇同样地将其一部分取代而得。

[0175] 作为芳香族醇,可代表性地优选地例举:苯甲醇、水杨醇、苯二甲醇、甲氧基苯基甲醇、三甲氧基苯基甲醇、苯乙醇等单环芳香族醇;二苯基甲醇、三苯基甲醇等多环芳香族醇;以及萘甲醇、蒽甲醇、苯并呋喃甲醇、二氢苯并呋喃甲醇等稠合多环芳香族醇等。

[0176] 作为芳香族醇的碳数,优选为7以上,作为上限优选为24以下,更优选为20以下,进一步优选为16以下。

[0177] 芳香族醇可以与上述脂环式醇同样地将其一部分取代而得。

[0178] 上述例示仅代表性地例示了优选的醇溶剂,本实施方式的制造方法中可使用的溶剂不限于上述例示的溶剂。

[0179] 醇溶剂可以为伯醇、仲醇、叔醇中的任一种,优选为伯醇。此外,醇溶剂可以为具有1个羟基的一元醇,也可以为具有2个以上羟基的多元醇,优选为一元醇。

[0180] (醚溶剂)

[0181] 作为醚溶剂,例如可例举脂肪族醚、脂环式醚、杂环式醚、芳香族醚等,若考虑获得的容易性、费用的方面,则优选脂肪族醚、脂环式醚、芳香族醚,更优选脂肪族醚、脂环式醚,进一步优选脂环式醚。

[0182] 作为脂肪族醚,可代表性地优选地例举:二甲醚、二乙醚、二异丙醚、二丁醚、叔丁基甲醚等单醚;二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、二乙氧基甲烷、二乙氧基乙烷等二醚;二乙二醇二甲醚(二甘醇二甲醚)、三乙二醇二甲醚(三甘醇二甲醚)等具有三个以上醚基的聚醚;以及二乙二醇、三乙二醇等含有羟基的醚等。

[0183] 脂肪族醚的碳数优选为2以上,更优选为3以上,进一步优选为4以上,作为上限优选为10以下,更优选为8以下,进一步优选为6以下。

[0184] 此外,脂肪族醇可以为直链状也可以为支链状。

[0185] 作为脂环式醚,可代表性地优选地例举环氧乙烷、环氧丙烷、呋喃、四氢呋喃、吡喃、四氢吡喃、二甲氧基四氢呋喃、环戊基甲基醚、二恶烷、二恶烯、二恶英、二氧戊环等单环脂环式醚;二环戊醚、二环己醚等多环脂环式醚等。

[0186] 作为杂环式醚,可代表性地优选地例举:吗啉、羟基甲基二甲氧基吡啶等单环杂环式醚;苯并呋喃、苯并吡喃、二苯并呋喃、甲氧基吲哚等多环稠合杂环式醚等。

[0187] 脂环式醚、杂环式醚的碳数优选为3以上,作为上限优选为16以下,更优选为14以下,进一步优选为10以下。

[0188] 此外,作为芳香族醚,可代表性地优选地例举:甲基苯基醚(苯甲醚)、乙基苯基醚等单环式芳香族醚;二苄基醚、二苯基醚、苄基苯基醚等多环芳香族醚;苄基萘醚、双萘醚等稠合多环芳香族醚等。

[0189] 芳香族醚的碳数优选为7以上,更优选为8以上,作为上限优选为16以下,更优选为14以下,进一步优选为12以下。

[0190] 本实施方式中使用的醚化合物也可以是被烷基、烯基等直链状或支链状的烃基、烷氧基(烷基可以为直链状或支链状中的任一种)、羟基、氨基、酰胺基、氰基等取代基、卤素原子取代而得的醚化合物。

[0191] 上述醚化合物中,从得到更高的离子电导率的观点出发,优选脂环式醚,更优选单环的脂环式醚,特别是更优选四氢呋喃。

[0192] (腈溶剂)

[0193] 作为腈溶剂,例如可例举:脂肪族腈、脂环式腈、杂环式腈、芳香族腈等,若考虑获得的容易性、费用的方面,则优选脂肪族腈。

[0194] 作为脂肪族腈,可代表性地优选地例举:乙腈、丙烯腈、甲氧基乙腈、丙腈、甲氧基丙腈、丁腈等具有一个腈基的饱和或不饱和的脂肪族腈;丙烷二腈、丙烷三腈、丁烷二腈、丁烯二腈、丁烷三腈、戊烷二腈、戊烷三腈、己烷二腈、己烯二腈、己烷三腈、亚甲基戊烷二腈等具有两个以上腈基的饱和或不饱和的脂肪族腈。

[0195] 脂肪族腈的碳数优选为2以上,作为上限优选为10以下,更优选为8以下,进一步优选为4以下。此外,脂肪族腈中的脂肪族烃基的碳数优选为1以上,作为上限优选为8以下,更优选为6以下,进一步优选为2以下。

[0196] 此外,脂肪族腈中的脂肪族烃基可以为直链状也可以为支链状。

[0197] 作为脂环式腈,可代表性地优选地例举:氰基环丙烷、环丁烷甲腈、羟基环丁烷甲腈、氧代环丁烷甲腈、环戊烷甲腈、呋喃甲腈、四氢吡喃甲腈、环己烷甲腈、双环丁烷甲腈等具有一个腈基的单环或多环的脂环式腈;呋喃二甲腈、环丁烷二甲腈、环戊烷二甲腈、环己烷二甲腈、环己烷三甲腈等具有两个以上腈基的脂环式腈等。

[0198] 作为杂环式腈,可代表性地优选地例举:吗啉甲腈、四氢糠腈、氰基吡啶、吡啶二甲腈、吡啶三甲腈、糠基丙二腈等具有一个或两个以上腈基的单环杂环式腈;苯并呋喃甲腈、二苯并呋喃二甲腈、二氰基联吡啶等具有一个或两个以上腈基的多环或多环稠合的杂环式腈等。

[0199] 脂环式腈、杂环式腈的碳数优选为3以上,作为上限优选为16以下,更优选为14以下,进一步优选为10以下。

[0200] 作为芳香族腈,可代表性地优选地例举苯乙腈、氰基甲苯、苯甲腈、苯二甲腈、苯三甲腈等具有一个或两个以上腈基的单环芳香族腈;联苯二甲腈、苯基环丁烷甲腈、萘甲腈、萘二甲腈、萘三甲腈、蒽甲腈、环戊基苯甲腈等具有一个或两个以上腈基的多环或稠合多环的芳香族腈等。

[0201] 芳香族腈的碳数优选为7以上,更优选为8以上,作为上限优选为16以下,更优选为14以下,进一步优选为12以下。

[0202] 本实施方式中使用的醚化合物也可以是被烷基、烯基等直链状或支链状的烃基、烷氧基(烷基可以为直链状或支链状中的任一种)、羟基、氨基、酰胺基、氰基等取代基、卤素原子取代而得的醚化合物。

[0203] (其它具有杂原子的溶剂)

[0204] 此外,关于作为上述醇溶剂、醚溶剂、腈溶剂以外的具有杂原子的溶剂而例示的胺溶剂、酰胺溶剂,例如还可优选地例举:吡啶等杂环式芳香族类的胺溶剂;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺溶剂等。

[0205] (其它溶剂)

[0206] 在本实施方式的制造方法中,作为溶剂,作为上述溶剂以外的其它溶剂,例如可以使用:己烷、戊烷、2-乙基己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷等脂肪族烃溶剂;环己烷、甲基环己烷等脂环族烃溶剂;苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、乙苯、叔丁基苯等芳香族烃溶剂。

[0207] 在该情况下,其它溶剂的使用量越少越优选,例如相对于100.0容量份上述溶剂(即包含杂原子的溶剂)的使用量优选为50.0容量份以下,更优选为30.0容量份以下,进一步优选为15.0容量份以下。此外,当然优选不使用其它溶剂而仅使用上述溶剂(即包含杂原子的溶剂)。

[0208] (溶剂的使用量)

[0209] 在本实施方式的制造方法中,在使用醇溶剂的情况下,相对于1.0摩尔用作原料的硫化锂,醇溶剂的使用量优选为0.005摩尔以上,更优选为0.010摩尔以上,进一步优选为0.015摩尔以上,更进一步优选为0.020摩尔以上,作为上限优选为20.0摩尔以下,更优选为16.0摩尔以下,进一步优选为10.0摩尔以下。

[0210] 此外,在使用从醇溶剂、醚溶剂及腈溶剂中选择的至少一种有机溶剂且使用醇溶剂的情况下,醚溶剂及腈溶剂的合计使用量相对于1.0容量份醇溶剂的使用量优选为2.0容量份以上,更优选为5.0容量份以上,进一步优选为15.0容量份以上,更进一步优选为50.0容量份以上,特别优选为150.0容量份以上,作为上限优选为10000.0容量份以下,更优选为9000.0容量份以下,进一步优选为8000.0容量份以下,更进一步优选为7800.0容量份以下。

[0211] (混合)

[0212] 本实施方式的制造方法在上述溶剂中混合包含原料的原料含有物。通过在溶剂中混合原料含有物,促进硫的自由基的生成及电解质前体的形成,可高效地得到杂质少、具有高离子电导率的硫化物固体电解质。

[0213] 在溶剂中混合原料含有物的方法没有特别限制,只要在能够在溶剂中混合原料含有物的装置中投入溶剂及原料含有物进行混合即可。例如,优选将溶剂供给至槽内,使搅拌叶片工作后,逐渐添加原料含有物。此外,还优选将原料含有物供给至槽内,使搅拌叶片工作后,逐渐添加溶剂。由于可得到原料含有物的良好的混合状态,因此原料的分散性提高,硫的自由基的生成及电解质前体(多硫化物)的形成得以促进。

[0214] 但是,在使用卤素单质作为原料的情况下,有时原料不是固体,具体而言,在常温常压下,氟及氯成为气体,溴成为液体。在这样的情况下,例如在原料为液体的情况下,与其它固体的原料分开地与溶剂一起供给至槽内即可,此外,在原料为气体的情况下,以吹入到在溶剂中添加了固体的原料而得的物质的方式供给即可。

[0215] 对于投入原料含有物的原料进行混合的顺序没有特别限制,若考虑到作业效率,则优选同时投入所有原料进行混合的一次性混合。

[0216] 此外,若考虑提高原料的溶解性,更为抑制杂质的生成,更高效地得到具有高离子电导率的硫化物固体电解质,则优选将原料分为原料组1及2这2个原料组,混合原料组1后再混合原料组2这样的分批混合。

[0217] 在进行分批混合的情况下,如上所述,原料组1优选包含单质硫。可促进硫的自由基的形成而更高效地得到具有高离子电导率的硫化物固体电解质。

[0218] 从与此同样的观点出发,如上所述,优选原料组1与原料组2的组合,所述原料组1包含:包含从锂原子、磷原子及硫原子中选择的至少一种原子的原料和单质硫及硫化锂,所述原料组2包含:包含卤素原子的原料。这是因为,在原料组1中包含单质硫及硫化锂,通过它们的反应,可经过锂的多硫化物,促进硫的自由基的形成。此外,从与此同样的观点出发,还优选原料组1与原料组2的组合,所述原料组1包含:包含卤素原子的原料、单质硫及硫化锂,所述原料组2包含:包含磷原子及硫原子的原料。

[0219] 在本实施方式的制造方法中,关于投入原料并混合的顺序,根据重视作业效率还是重视硫化物固体电解质的离子电导率来选择即可。

[0220] 此外,如上所述,在本实施方式的制造方法中,作为原料含有物中包含的原料,可以先制造包含PS_4结构的Li_3PS_4等进行准备而使用。Li_3PS_4例如能够将硫化锂及五硫化二磷分别以75:25的摩尔比掺混来制造。在本实施方式的制造方法中,在除了硫化锂以外还使用五硫化二磷作为原料的情况下,也能够在溶剂中混合以75:25等规定的摩尔比包含硫化锂和五硫化二磷、且包含单质硫的原料组作为原料组1,接着加入包含卤化锂等包含卤素原子的原料、其它制造期望的硫化物固体电解质所需的剩余的原料、例如包含硫化锂的不足部分的原料组作为原料组2,进行混合。通过预先形成包含Li_3PS_4的基本结构的电解质前体(多硫化物),可更高效地得到硫化物固体电解质。

[0221] 在此,作为上述硫化锂与五硫化二磷的规定的摩尔比,优选为55~85:15~45,更优选为60~80:20~40,进一步优选为65~75:25~35。

[0222] 本实施方式的制造方法的特征在于包括:在溶剂中混合原料含有物。即,将原料含有物混合即可,无需粉碎,因此通过不使用球磨机、珠磨机等介质式粉碎机等通常被称为粉

碎机的以粉碎固体电解质原料为目的而使用的设备的方法也能够进行制造。在本实施方式的制造方法中,仅通过在溶剂中简单地混合原料含有物,就可将溶剂与原料混合,生成作为电解质前体的多硫化物,通过加热等使其分解,则可形成非晶性硫化物固体电解质、进而形成结晶性硫化物固体电解质。

[0223] 另外,为了缩短用于得到电解质前体的混合时间或进行微粉化,也可以通过粉碎机粉碎溶剂中的原料的混合物,但如上所述优选不使用粉碎机。

[0224] 作为在溶剂中混合原料含有物的装置,例如可例举在槽内具备搅拌叶片的机械搅拌式混合机。机械搅拌式混合机可例举高速搅拌型混合机、双臂型混合机等,从提高原料含有物的混合物中的原料的均匀性、得到更高的离子电导率的观点出发,优选使用高速搅拌型混合机。此外,作为高速搅拌型混合机,可例举垂直轴旋转型混合机、水平轴旋转型混合机等,也可以使用任一种类型的混合机。

[0225] 作为在机械搅拌式混合机中使用的搅拌叶片的形状,可例举锚型、刀片型、臂型、带型、多级刀片型、二联臂型、铲斗型、双轴叶片型、平板叶片型、C型叶片型等,从提高固体电解质原料的均匀性、得到更高的离子电导率的观点出发,优选使用铲斗型、平板叶片型、C型叶片型。此外,在机械搅拌式混合机中,优选设置将搅拌对象排出到混合机外部后再次返回混合机内部的循环管线。由此,卤化锂等比重较重的原料不会沉淀且不会滞留地被搅拌,能够进行更均匀的混合。

[0226] 循环管线的设置部位虽然没有特别限定,但优选设置于从混合机的底部排出并返回到混合机的上部这样的部位。由此,容易使容易沉淀的固体电解质原料随着循环的对流而被均匀地搅拌。进而,优选返回口位于搅拌对象的液面下。由此,能够抑制液体飞溅而使得搅拌对象附着于混合机内部的壁面。

[0227] 在溶剂中混合原料含有物时的混合时间的上限没有特别限制,若考虑到效率,则优选为240分钟以下,更优选为60分钟以下,进一步优选为30分钟以下,更进一步优选为15分钟以下,作为下限通常为0.1分钟以上,优选为1分钟以上,进一步优选为3分钟以上。

[0228] 此外,作为在溶剂中混合原料含有物时的温度条件,没有特别限制,例如为-30～100℃,优选为-10～50℃,更优选为室温(23℃)左右(例如室温±5℃左右)。

[0229] 〔加热〕

[0230] 本实施方式的制造方法包括:在上述混合原料含有物之后接着进行加热。通过加热,能够进行所生成的多硫化物的分解、溶剂的去除、通过多硫化物的分解而生成的单质硫的去除及晶化。此外,虽然能够通过加热进行单质硫的去除,但关于单质硫的去除,也可以使用溶剂清洗、加氢脱硫等不同的方法。

[0231] 加热温度只要为室温以上就没有特别限制,室温可能改变,因此不能一概而论,通常优选为20℃以上,作为上限优选为500℃以下。若加热温度在上述范围内,则能够更高效地进行多硫化物的分解、溶剂的去除及单质硫的去除并且进行晶化。

[0232] 此外,在加热时,优选多阶段地进行,例如优选进行主要用于进行所生成的多硫化物的分解、溶剂的去除及单质硫的去除的加热(第一加热),接着进行用于进行晶化的加热(第二加热)。更具体而言,优选通过加热温度为20℃以上且低于150℃的第一加热和加热温度为150℃以上500℃以下的第二加热来进行。

[0233] 作为第一加热中的加热温度,只要为20℃以上且低于150℃即可,例如可以在更低

温度下加热后再在更高温度下加热,即可以通过更多阶段的加热进行第一加热。

[0234] 通常在20℃以上开始溶剂的去除,在60℃以上开始多硫化物的分解,在100℃以上开始硫的去除。通过以与这些目的相应的加热温度进行多阶段的加热,能够更高效地进行各个目的,因此容易得到离子电导率提高的硫化物固体电解质。特别是,关于单质硫的去除,通过可靠地进行该去除,能够进一步抑制由单质硫的残留导致的杂质生成,因此容易得到离子电导率提高的硫化物固体电解质。

[0235] 例如,在更低温度下进行加热(第一加热-1)时的加热温度优选为20℃以上,作为上限优选低于60℃,更优选为50℃以下。通过设为这样的温度范围,能够进行溶剂的去除。

[0236] 接着,在更高温度下进行加热(第一加热-2)时的加热温度优选为60℃以上,更优选为65℃以上,进一步优选为75℃以上,更进一步优选为95℃以上,特别优选为110℃以上,作为上限低于150℃,更优选为145℃以下,进一步优选为135℃以下,更进一步优选为130℃以下。通过设为这样的温度范围,能够主要进行多硫化物的分解及硫的去除。

[0237] 关于第一加热,如上所述,根据加热温度,能够进行溶剂的去除、多硫化物的分解及硫的去除中的任一种,因此通过调整加热温度,能够采取各种方式。例如,若将第一加热的加热温度设为60℃以上(低于100℃),则能够进行溶剂的去除及多硫化物的分解,因此将其设为第一加热-1,并通过作为第一加热-2而在100℃以上(低于150℃)进行加热,能够进行硫的去除。在该情况下,也可以不进行第一加热-2,而是也能够如上所述地通过加热以外的方法、即溶剂清洗、加氢脱硫等方法来进行硫的去除,然后再进行第二加热。另外,对于进行硫的去除的溶剂清洗、加氢脱硫等方法将后述。

[0238] 此外,例如,还能够进行如下的三阶段的加热:若将第一加热的加热温度设为20℃以上(低于60℃),则能够去除溶剂,因此将其设为第一加热-1,若作为第一加热-2以60℃以上(低于100℃)进行加热,则能够分解多硫化物,进而作为第一加热-3以100℃以上(低于150℃)进行加热而进行硫的去除。在此情况下,也能够如已述那样通过加热以外的方法进行硫的去除来代替第一加热-3,此外通过将第一加热-2的加热温度设为100℃以上(低于150℃),还能够同时进行多硫化物的分解及硫的去除。

[0239] 以上,对通过多阶段的加热进行第一加热的情况进行了说明,但例如若将第一加热的加热温度设为100℃以上,则能够进行溶剂的去除、多硫化物的分解及硫的去除,因此也可以不进行多阶段的加热。

[0240] 第一加热的加热时间只要是至少能够去除溶剂的程度的时间就没有特别限制,例如优选为10分钟以上,更优选为30分钟以上,进一步优选为45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。

[0241] 作为第一加热时的压力条件,优选设为常压下或减压下,在设为减压下的情况下,具体而言,优选为85kPa以下,更优选为80kPa以下,进一步优选为70kPa以下,作为下限可以为真空(0kPa),若考虑压力的调整的容易性,则优选为1kPa以上,更优选为2kPa以上,进一步优选为3kPa以上。

[0242] 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。例如也可以是包含一定浓度的氢的惰性气体气氛。这是由于能够防止硫化物固体电解质的劣化(例如氧化)。

[0243] 作为第二加热中的加热温度,可根据想要制造的硫化物固体电解质而改变,因此不能一概而论,但若考虑与第一加热的关系等,则为150℃以上500℃以下即可,优选为160℃以上,更优选为200℃以上,进一步优选为240℃以上,作为上限优选为480℃以下,更优选为460℃以下,进一步优选为440℃以下。

[0244] 第二加热也可以与上述第一加热同样地进行多阶段的加热。通过进行多阶段的加热作为第二加热,能够实现更可靠的晶化。

[0245] 在进行多阶段的加热的情况下,例如将以更低温的加热温度进行加热(第二加热-1)时的加热温度设为150℃以上且低于270℃、以更高温的加热温度进行加热(第二加热-2)时的加热温度设为270℃以上500℃以下即可。作为第二加热-1的下限,优选设为上述第二加热的下限的温度,作为上限优选为265℃以下,更优选为255℃以下。此外,作为第二加热-2的上限,优选设为上述第二加热的上限的温度,作为下限优选为290℃以上,更优选为340℃以上,进一步优选为375℃以上。

[0246] 第二加热中的加热时间、压力条件与上述第一加热的加热时间、压力条件相同。此外,优选在惰性气体气氛中进行这一点也相同。

[0247] 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、真空烧制炉等各种加热设备的方法等。此外,在工业上,也能够使用具有加热单元与进给机构的卧式干燥机、卧式振动流动干燥机等,根据加热的处理量选择即可。

[0248] (硫的去除)

[0249] 在本实施方式的制造方法中,也可以通过如上所述进行加热以外的方法进行硫的去除。例如,在将第一加热的温度设为低于100℃而进行的情况下,优选通过加热以外的方法进行硫的去除。作为去除硫的方法,例如可例举溶剂清洗、加氢脱硫等方法。

[0250] 作为利用溶剂清洗的方法,例如为如下方法:使用苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃溶剂;二硫化碳等含硫有机溶剂等溶解硫的溶剂对进行了第一加热的粉末进行清洗,去除硫。

[0251] 作为利用加氢脱硫的方法,为如下方法:将进行了第一加热的粉末与加氢脱硫催化剂混合,一边在300~450℃下加热一边使氢流通,从而通过加氢脱硫反应去除硫。此处,作为加氢脱硫催化剂,可优选地例举NiMo催化剂、CoMo催化剂、NiW催化剂等包含镍、钼、钴、钨等作为活性金属元素的多孔质体的催化剂。

[0252] (非晶性硫化物固体电解质)

[0253] 在本实施方式的制造方法中,通过上述混合原料含有物或者进行上述主要用于去除溶剂的第一加热,生成非晶性硫化物固体电解质。

[0254] 在本实施方式的制造方法中生成的非晶性硫化物固体电解质包含锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子,作为代表性的非晶性硫化物固体电解质,例如可优选地例举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、硫化磷和卤化锂构成的固体电解质;还包含氧原子、硅原子等其它原子的固体电解质,例如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来看,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、硫化磷和卤化锂构成的固体电解质。

[0255] 构成非晶性硫化物固体电解质的原子的种类例如能够通过ICP发光分光分析装置来确认。

[0256] 在本实施方式的制造方法中生成的非晶性硫化物固体电解质至少具有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70～82:18～30,进一步优选为74～80:20～26。

[0257] 例如在本实施方式的制造方法中生成的非晶性硫化物固体电解质为Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr的情况下,硫化锂及五硫化二磷的含量的合计优选为60～95摩尔%,更优选为65～90摩尔%,进一步优选为70～85摩尔%。此外,溴化锂相对于溴化锂和碘化锂的合计的比例优选为1～99摩尔%,更优选为20～90摩尔%,进一步优选为40～75摩尔%,特别优选为45～60摩尔%。

[0258] 此外,例如在本实施方式的制造方法中生成的非晶性硫化物固体电解质为Li_2S-P_2S_5-LiCl-LiBr的情况下,硫化锂及五硫化二磷的含量的合计优选为45～80摩尔%,更优选为50～75摩尔%,进一步优选为55～70摩尔%。此外,溴化锂相对于溴化锂和氯化锂的合计的比例优选为1～99摩尔%,更优选为15～75摩尔%,进一步优选为25～60摩尔%,特别优选为35～45摩尔%。

[0259] 作为非晶性硫化物固体电解质的形状,并没有特别限制,例如能够例举粒子状。

[0260] 作为粒子状的非晶性硫化物固体电解质的平均粒径(D_{50}),例如为0.01μm以上,进一步为0.03μm以上、0.05μm以上、0.1μm以上,作为上限为200.0μm以下,进一步为100.0μm以下、10.0μm以下、1.0μm以下、0.5μm以下。

[0261] (结晶性硫化物固体电解质)

[0262] 通过本实施方式的制造方法得到的结晶性硫化物固体电解质可以是将非晶质硫化物固体电解质加热至晶化温度以上而得到的所谓的玻璃陶瓷,作为其晶体结构,可例举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、在2θ＝20.2°附近及23.6°附近具有峰的晶体结构(例如日本特开2013-16423号公报)等。

[0263] 还可例举$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型晶体结构(参照Kanno等,Journal of The Electrochemical Society(《电化学会志》),148(7)A742-746(2001))、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(参照Solid State Ionics(《固态离子》),177(2006),2721-2725)等。从得到更高的离子电导率的方面来看,通过本实施方式的制造方法得到的结晶性硫化物固体电解质的晶体结构在上述之中优选为硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构。在此,“硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构”表示$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$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。

[0264] 通过本实施方式的制造方法得到的结晶性硫化物固体电解质可以是包含上述硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质,也可以是作为主晶而包含硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构,从得到更高的离子电导率的观点出发,优选作为主晶而包含硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构。在本说明书中,“作为主晶而包含”是指晶体结构中作为对象的晶体结构的比例为80%以上,优选为90%以上,更优选为95%以上。此外,从得到更高的离子电导率的观点出发,通过本实施方式的制造方法得到的结晶性硫化物固体电解质优选为不包含结晶性Li_3PS_4(β-Li_3PS_4)。

[0265] 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°附近。另外,这些峰位置可以在±0.5°的范围内浮动。

[0266] 也可优选地例举具有如下晶体结构的结晶性硫化物固体电解质:具有上述的Li_7PS_6的结构骨架,且将P的一部分用Si取代而成的硫银锗矿型晶体结构。

[0267] 作为硫银锗矿型晶体结构的组成式,例如可例举以组成式$Li_{7-x}P_{1-y}Si_yS_6$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。由该组成式表示的硫银锗矿型晶体结构为立方晶或斜方晶,优选为立方晶,在使用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。

[0268] 作为硫银锗矿型晶体结构的组成式,还可例举组成式$Li_{7-x-2y}PS_{6-x-y}Cl_x$($0.8\leqslant x\leqslant 1.7$,$0<y\leqslant -0.25x+0.5$)。由该组成式表示的硫银锗矿型晶体结构优选为立方晶,在使用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。

[0269] 此外,作为硫银锗矿型晶体结构的组成式,还可例举组成式$Li_{7-x}PS_{6-x}Ha_x$(Ha为Cl或Br,x优选为0.2～1.8)。由该组成式表示的硫银锗矿型晶体结构优选为立方晶,在使用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。

[0270] 另外,这些峰位置可以在±0.5°的范围内浮动。

[0271] 作为结晶性硫化物固体电解质的形状,并没有特别限制,例如能够例举粒子状。

[0272] 作为粒子状的结晶性硫化物固体电解质的平均粒径(D_{50}),例如为0.01μm以上,进一步为0.03μm以上、0.05μm以上、0.1μm以上,作为上限为200.0μm以下,进一步为100.0μm以下、10.0μm以下、1.0μm以下、0.5μm以下。

[0273] (用途)

[0274] 通过本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质的离子电导率高,具有优异的电池性能,因此适宜用于电池。

[0275] 通过本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质可以用于正极层,也可以用于负极层,还可以用于电解质层。另外,各层能够通过公知的方法来制造。

[0276] 此外,上述电池优选除正极层、电解质层及负极层之外还使用集电体,集电体能够使用公知的集电体。例如,能够使用如Au、Pt、Al、Ti或Cu等那样的、将与上述固体电解质反应的物质用Au等包覆而得的层。

[0277] 实施例

[0278] 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。

[0279] (粉末XRD衍射的测量)

[0280] 如下所述地实施粉末X射线衍射(XRD)测量。

[0281] 将在实施例及比较例中得到的硫化物固体电解质的粉末填充至直径20mm、深度0.2mm的槽中,利用玻璃整平而制成试样。利用XRD用kapton薄膜对该试样进行密闭,以不与空气接触的方式进行以下条件下的测量。

[0282] 测量装置:D2 PHASER,Bruker(株)制

[0283] 管电压:30kV

[0284] 管电流:10mA

[0285] X射线波长:Cu-Kα射线(1.5418Å)

[0286] 光学系统:集中法

[0287] 狭缝构成:索拉狭缝4°、发散狭缝1mm、使用Kβ滤波器(Ni板)

[0288] 检测器:半导体检测器

[0289] 测量范围:2θ=10-60deg

[0290] 步宽、扫描速度:0.05deg、0.05deg/秒钟

[0291] (离子电导率的测量)

[0292] 在本实施例中,如下所述地进行离子电导率的测量。

[0293] 由在实施例及比较例中得到的结晶性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:5MHz~0.5Hz,振幅:10mV),得到科尔-科尔(Cole-Cole)图。在高频侧区域中观测到的圆弧的右端附近,将-Z”(Ω)为最小的点处的实数部Z’(Ω)作为电解质的体电阻R(Ω),按照以下公式计算离子电导率σ(S/cm)。

[0294] R=ρ(L/S)

[0295] σ=1/ρ

[0296] (实施例1)

[0297] 在氩气气氛下的手套箱内,使用研钵将0.2546g硫化锂、0.3241g五硫化二磷及0.3554g单质硫混合,与搅拌子一起导入到100毫升的反应槽(反应槽1)。同样地,使用研钵将0.1236g氯化锂、0.1520g溴化锂混合,与搅拌子一起导入到与上述不同的100毫升的反应槽(反应槽2)。在氮气气氛下,向反应槽1中加入60mL乙醇(EtOH)、四氢呋喃(THF)及乙腈(ACN)的混合溶剂(相对于1.0容量份乙醇(EtOH),四氢呋喃(THF)及乙腈(ACN)的合计量为40.1容量份,乙醇:四氢呋喃:乙腈=0.050:1:1(体积比)),用磁力搅拌器搅拌10分钟进行混合。接着,在反应槽2中加入反应槽1的溶液,进一步用磁力搅拌器搅拌10分钟进行混合。

[0298] 然后,使用真空泵和油浴,在室温(20℃)下进行1小时减压下的加热(第一加热-1),在130℃下进行1小时减压下的加热(第一加热-2)。进而,将通过第一加热得到的粉末在250℃、氩气气氛下加热1小时(第二加热-1),进而在430℃、氮气气氛下加热8小时(第二加热-2),得到粉末。

[0299] 对于在第一加热的室温(20℃)及130℃的加热、以及在第二加热的250℃及430℃下得到的粉末,进行粉末XRD衍射的测量。将通过130℃的加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图1及4,将通过250℃的加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图2及5,将通过430℃的加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图3及6。

[0300] 此外,对于实施例1的通过430℃的加热得到的粉末测量了离子电导率,结果为4.8mS/cm。

[0301] (实施例2、3、4及7)

[0302] 除了在实施例1中,将溶剂的构成比例及供给量设为第1A表所示的条件以外,与实施例1同样地得到实施例2、3、4及7的粉末。

[0303] 对在实施例2、3、4及7中得到的粉末进行粉末XRD衍射的测量。将实施例2、3及4的通过130℃的加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图1,将实施例2、3及4的通过250℃的加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图2,将实施例2、3及4的通过430℃的加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图3,将实施例2及7的通过130℃、250℃及430℃的加热得到的粉末的X射线衍射光谱分别示于图10、11及12。

[0304] 此外,对于实施例2、3、4及7的通过430℃的加热得到的粉末测量了离子电导率。将其结果示出在第1A表。

[0305] (实施例5)

[0306] 除了在实施例2中,将所有原料同时进行研钵混合并导入到反应槽,与溶剂进行10分钟的搅拌混合以外,与实施例2同样地得到粉末。

[0307] (实施例6)

[0308] 除了在实施例2中,向反应槽中导入0.1236g氯化锂、0.1520g溴化锂、0.2546g硫化锂及0.3554g硫,与溶剂进行10分钟的搅拌混合(反应槽1),接着向导入了0.3241g五硫化二磷的反应槽2中加入反应槽1的溶液,进行10分钟的搅拌混合以外,与实施例2同样地得到粉末。

[0309] 将实施例2、5及6的通过130℃的加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图7,将实施例2、5及6的通过250℃的加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图8,将实施例2、5及6的通过430℃的加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图9。此外,对于实施例5及6的通过430℃的加热得到的粉末测量了离子电导率。将其结果示出在第1A表。

[0310] (比较例1及2)

[0311] 除了在实施例1中,将硫单质的使用量从0.3544g变为0.1269g、0.1777g以外,与实施例1同样地分别得到比较例1及2的粉末。

[0312] 将比较例1及2的通过130℃的加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图4,将比较例1及2的通过250℃的加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图5,将比较例1及2的通过430℃的加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图6。此外,对于比较例1及2的通过430℃的加热得到的粉末测量了离子电导率。将其结果示出在第1A表。

[0313] [表1]

[0314] 第1A表

[0315]

		实施例							比较例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
硫化锂（Li_2S）	g	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546
五硫化二磷（P_2S_5）	g	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241
氯化锂（LiCl）	g	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236
溴化锂（LiBr）	g	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520
单质硫（S）	g	0.3554	0.3554	0.3554	0.3554	0.3554	0.3554	0.3554	0.1269	0.1777
合计量	g	1.2097	1.2097	1.2097	1.2097	1.2097	1.2097	1.2097	0.9812	1.0320
EtOH	mL	1.460	1.000	0.250	0.008	1.000	1.000	1.000	1.460	1.460
THF	mL	29.270	29.500	29.875	29.996	29.500	29.500	7.000	29.270	29.270
ACN	mL	29.270	29.500	29.875	29.996	29.500	29.500	7.000	29.270	29.270
合计量	mL	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	15.000	60.000	60.000
单质硫使用量（S/Li_2S）	mol/mol	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	0.71	1.00
S	mol	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.004	0.006
Li2S	mol	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055
乙醇/Li2S	mol/mol	4.512	3.091	0.773	0.024	3.091	3.091	3.091	4.512	4.512
乙醇	mol	0.0250	0.0171	0.0043	0.00013	0.0171	0.0171	0.0171	0.025	0.025
(THF+ACN)/EtOH	mL/mL	40.1	59.0	239.0	7691.3	59.0	59.0	14.0	40.1	40.1
原料/溶剂	g/mL	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.081	0.016	0.017
原料供给方法 *1	-	A	A	A	A	B	C	A	A	A
第一加热 加热温度	℃	20/130	20/130	20/130	20/130	20/130	20/130	20/130	20/130	20/130
第二加热 加热温度	℃	250/430	250/430	250/430	250/430	250/430	250/430	250/430	250/430	250/430
离子电导率	mS/cm	4.8	5.3	6.7	8.4	4.3	4.3	4.5	3.5	3.6

[0316] *1,原料供给方法的A～C如下所述。

[0317] A:将硫化锂、五硫化二磷及单质硫混合后,将氯化锂及溴化锂混合。

[0318] B:同时混合硫化锂、五硫化二磷、单质硫、氯化锂及溴化锂。

[0319] C:将氯化锂、溴化锂、硫化锂及单质硫混合之后,混合五硫化二磷。

[0320] (实施例8～11)

[0321] 除了在实施例1中,将硫原子的使用量、溶剂的构成比例及供给量设为第1B表所示的条件以外,与实施例1同样地得到实施例8的粉末。此外,除了在实施例1中,将溶剂的构成比例及供给量设为表1B所示的条件以外,与实施例1同样地得到实施例9～11的粉末。

[0322] 对在实施例8～11中得到的粉末进行粉末XRD衍射的测量。将实施例8的通过130℃、250℃及430℃的加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图15～17(这些图的X射线衍射光谱中,也一并记载有上述实施例1、比较例1及2)。将实施例9～11的通过130℃、250℃及430℃的加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图18～20(这些图的X射线衍射光谱中,也一并记载有上述实施例2)。此外,对实施例8～11的通过430℃的加热得到的粉末测量了离子电导率。将其结果示出在第1B表。

[0323] [表2]

[0324] 第1B表

[0325]

		实施例			
		8	9	10	11
硫化锂（Li_2S）	g	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546
五硫化二磷（P_2S_5）	g	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241
氯化锂（LiCl）	g	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236
溴化锂（LiBr）	g	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520
单质硫（S）	g	0.2666	0.3554	0.3554	0.3554
合计量	g	1.1209	1.2097	1.2097	1.2097
EtOH	mL	1.460	1.000	1.000	1.000
THF	mL	29.27	59.00	14.75	0.00
ACN	mL	29.27	0.00	44.25	59.00
合计量	mL	60.00	60.00	60.00	60.00
单质硫使用量（S/Li_2S）	mol/mol	1.50	2.00	2.00	2.00
S	mol	0.008	0.011	0.011	0.011
Li2S	mol	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055
乙醇 /Li2S	mol/mol	4.512	3.091	3.091	3.091
乙醇	mol	0.0250	0.0171	0.0171	0.0171
(THF+ACN)/EtOH	mL/mL	40.1	59.0	59.0	59.0
原料/溶剂	g/mL	0.019	0.020	0.020	0.020
原料供给方法*1	-	A	A	A	A
第一加热 加热温度	℃	20/130	20/130	20/130	20/130
第二加热 加热温度	℃	250/430	250/430	250/430	250/430
离子电导率	mS/cm	3.8	5.0	5.0	4.3

[0326] 如图2、3、5、6、8、9、11及12所示，实施例1～7的在250℃及430℃下加热而得到的粉末在2θ＝15.5°、18.0°、25.0°、30.0°、31.4°、45.3°、47.0°及52.0°具有峰，因此确认为具有硫银锗矿型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质。此外，如图16、17、19及20所示，确认到实施例8～11的在250℃及430℃下加热而得到的粉末也与实施例1～7同样地为具有硫银锗矿型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质。

[0327] 对于实施例1～7的进行130℃的加热而得到的粉末、以及实施例8～11的进行130℃的加热而得到的粉末，如图1、4、7及10、以及图15及18所示，虽然观察到一部分杂质的峰，但确认到了上述由硫银锗矿型晶体结构引起的峰，确认是具有硫银锗矿型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质。在实施例5及6中，在2θ＝27.0°确认到被视为由硫化锂引起的峰，在实施例1、2、5、6及7中，在2θ＝34.9°确认到被视为由氯化锂引起的峰。此外，可知由硫银锗矿型晶体结构引起的峰强度比进行250℃及430℃的加热后的结晶性硫化物固体电解质的峰强度弱。根据图3、6、9及12与图1、4、7及10的对比，确认到通过进行更高温的加热温度的加热（相当于第二加热的加热），变得确认不到由硫化锂及氯化锂等原料引起的峰，且晶化度提高。

[0328] 如图3所示，实施例3及4的进行430℃的加热而得到的粉末与实施例1及2的粉末相比，在2θ＝22.1°及23.0°的源自P_2O_5的峰强度较小，由硫银锗矿型晶体结构引起的峰强度较大。可认为通过使得溶剂中的醇溶剂（乙醇）的量较少，源自乙醇中的氧的氧化物的生成被抑制，具有硫银锗矿型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质的晶化度提高。实施例1、2、3及4的粉末的离子电导率分别为4.8mS/cm、5.3mS/cm、6.7mS/cm及8.4mS/cm，溶剂中的乙醇量越少且醇溶剂（乙醇）相对于硫化锂的使用量越少，则得到越高的电导率。

[0329] 如图7所示，在实施例2、5及6的进行130℃的加热而得到的粉末中，仅在实施例5及6中在2θ＝27.0°确认到被视为由硫化锂引起的峰。由此可知，无论原料的供给方法如何，都

能够得到具有硫银锗矿型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质,但供给方法A能够最高效地进行反应。如图9所示,在供给方法为A以外的实施例5及6的进行430℃的加热而得到的粉末中,通过加热使反应进行,由此由硫化锂引起的峰消失。然而,例如实施例2、5及6的粉末的离子电导率分别为5.3mS/cm、4.3mS/cm及4.3mS/cm,因此可知利用供给方法A可得到最高的离子电导率。

[0330] 根据以上的结果确认到,虽然无论哪种供给方法,均可得到具有充分高的离子电导率的硫化物固体电解质,但为了得到更高的离子电导率,与将原料一次性混合相比,分为原料组1及2来供给的分批供给、特别是分为如下的原料组1及原料组2进行供给是有效的:原料组1包含:包含从锂原子、磷原子及硫原子中选择的至少一种原子的原料和单质硫及硫化锂,原料组2包含:包含卤素原子的原料。

[0331] 比较例1及2的在130℃及250℃下加热而得到的粉末如图4及5所示,与实施例1的粉末同样地,也确认到由硫银锗矿型晶体结构引起的峰,但在2θ=27.0°也确认到由硫化锂引起的较大的峰,可知反应并没有高效地进行。如图6所示,在比较例1及2的通过430℃的加热而得到的粉末中,通过加热而使反应进行,由此由硫化锂引起的峰消失。然而,例如实施例1、比较例1及2的粉末的离子电导率分别为4.8mS/cm、3.5mS/cm及3.6mS/cm,结果低于实施例1的粉末。此外,实施例8是相对于1.0摩尔硫化锂使用了1.5摩尔作为硫原子的使用量的例子,离子电导率为3.8mS/cm,因此确认到与使用了2.0摩尔的实施例同样地,与比较例的粉末的离子电导率相比可得到更高的离子电导率。如上所述,实施例8的粉末与实施例1同样地确认到由硫银锗矿型晶体结构引起的峰,认为通过使用相对于1.0摩尔硫化锂超过1.0摩尔的单质硫作为硫原子的使用量,具有高离子电导率。

[0332] 根据以上的结果确认到,通过过量地使用单质硫,经由锂的多硫化物生成硫自由基,从而生成由所有原料彼此的反应带来的可溶性的多硫化物(即,电解质前体),由此结果为可得到离子电导率提高的硫化物固体电解质。另一方面,在比较例1及2中,虽然由硫化锂引起的峰消失,但所有原料彼此的反应并未良好地进行,由此未充分地形成作为硫化物固体电解质的构成,确认到未能得到高离子电导率。

[0333] 如图10、11及12所示,实施例2及7的在130℃、250℃及430℃下加热而得到的粉末未发现较大的差异,因此可知在维持乙醇量的情况下,即使改变溶剂的使用量,也不会对得到的粉末造成较大的影响。关于离子电导率,实施例2及7的粉末的离子电导率分别为5.3mS/cm及4.5mS/cm,得到了等同的值。由以上的结果可知,在作为具有氧原子、氮原子等杂原子的溶剂的醇溶剂、醚溶剂、腈溶剂中,维持醇溶剂的量是特别有效的。

[0334] 根据实施例9及11确认到,即使不像实施例1~8那样并用醇溶剂、醚溶剂及腈溶剂作为混合原料含有物时的溶剂,也能够得到具有硫银锗矿型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质。

[0335] 此外,根据实施例9~11也可知,在使用醇溶剂作为溶剂的情况下,醇溶剂的使用量能够广泛地采用,且在使用醚溶剂及腈溶剂的情况下,这些溶剂的使用比率也不限于一种比率而能够广泛地采用。

[0336] (实施例12)

[0337] 在氮气气氛下的手套箱内,使用研钵将0.2590g硫化锂、0.4177g五硫化二磷及0.3616g单质硫混合,与搅拌子一起导入到100毫升的反应槽(反应槽1)。同样地,称量

0.1776g碘化锂,与搅拌子一起导入到与上述不同的100毫升的反应槽(反应槽2)。在氮气气氛下,向反应槽1中加入32.62mL乙醇(EtOH)、四氢呋喃(THF)及乙腈(ACN)的混合溶剂(相对于1.0容量份乙醇(EtOH),四氢呋喃(THF)及乙腈(ACN)的合计量为512.7容量份,乙醇:四氢呋喃:乙腈=0.0039:1:1(体积比)),用磁力搅拌器搅拌10分钟进行混合。接着,在反应槽2中加入反应槽1的溶液,进一步用磁力搅拌器搅拌10分钟进行混合。

[0338] 然后,使用真空泵和油浴,在室温(20℃)下进行1小时减压下的加热(第一加热-1),在130℃下进行1小时减压下的加热(第一加热-2)。进而,将通过第一加热得到的粉末在170℃下进行2小时减压下的加热(第二加热-1),得到粉末。

[0339] 对于通过第一加热的130℃加热、第二加热的170℃加热得到的粉末,进行粉末XRD衍射的测量。将通过130℃加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图13及21,将通过170℃加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图14及22。

[0340] (实施例13)

[0341] 在氮气气氛下的手套箱内,使用研钵将0.6294g硫化锂、1.0149g五硫化二磷、0.6589g单质硫、0.1400g溴化锂及0.2157g碘化锂混合,与搅拌子一起导入到100毫升的反应槽中,加入79.29mL乙醇(EtOH)及四氢呋喃(THF)的混合溶剂(四氢呋喃(THF)及乙腈(ACN)相对于1.0容量份乙醇(EtOH)的使用量为510.5容量份(不使用乙腈(ACN))、乙醇:四氢呋喃:乙腈=0.00196:1:0(体积比)),用磁力搅拌器搅拌10分钟进行混合。

[0342] 然后,使用真空泵和油浴,在室温(20℃)下进行1小时减压下的加热(第一加热-1),在130℃下进行1小时减压下的加热(第一加热-2)。进而,将通过第一加热得到的粉末在200℃下进行2小时减压下的加热(第二加热-1),得到粉末。

[0343] 对于通过第一加热的130℃加热、第二加热的200℃加热得到的粉末,进行粉末XRD衍射的测量。将通过130℃加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图21,将通过200℃加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图22(这些图的X射线衍射光谱中,也一并记载上述实施例12及比较例3)。此外,对于实施例13的通过200℃的加热得到的粉末,测量了离子电导率。将其结果示出在第2表。

[0344] (实施例14)

[0345] 除了在实施例13中,将溶剂的使用量设为第2表所示的量以外,与实施例13同样地得到粉末。

[0346] 对于通过第一加热的130℃加热、第二加热的200℃加热得到的粉末,进行粉末XRD衍射的测量。将通过130℃加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图21,将通过200℃加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图22(这些图的X射线衍射光谱中,也一并记载上述实施例12及比较例3)。此外,对于实施例14的通过200℃的加热得到的粉末,测量了离子电导率。将其结果示出在第2表。

[0347] (比较例3)

[0348] 除了在实施例12中,将硫单质的使用量从0.3616g变为0.1808g以外,与实施例12同样地得到比较例3的粉末。将比较例3的通过130℃加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图13及21,将通过170℃加热得到的粉末的X射线衍射光谱示于图14及22。

[0349] 此外,对于实施例12及比较例3,将所使用的原料及溶剂、以及单质硫的使用量汇总示于以下第2表。

[0350] [表3]

[0351] 第2表

[0352]

		实施例			比较例
		12	13	14	3
硫化锂（Li_2S）	g	0.2590	0.6294	0.6294	0.2590
五硫化二磷（P_2S_5）	g	0.4177	1.0149	1.0149	0.4177
碘化锂（LiI）	g	0.1776	0.2157	0.2157	0.1776
溴化锂（LiBr）	g	0.0000	0.1400	0.1400	0.0000
单质硫（S）	g	0.3616	0.6589	0.6589	0.1808
合计量	g	1.2159	2.6589	2.6589	1.0351
EtOH	mL	0.064	0.155	0.077	0.064
THF	mL	16.278	79.130	79.200	16.278
ACN	mL	16.278	0.000	0.000	16.278
合计量	mL	32.62	79.29	79.28	32.620
单质硫使用量（S/Li_2S）	mol/mol	2.00	1.50	1.50	1.00
S	mol	0.011	0.021	0.021	0.006
Li2S	mol	0.0056	0.0137	0.0137	0.0056
乙醇/Li2S	mol/mol	0.193	0.194	0.096	0.193
乙醇	mol	0.0011	0.0027	0.0013	0.001
(THF+ACN)/EtOH	mL/mL	512.7	510.5	1028.6	512.7
原料/溶剂	g/mL	0.037	0.034	0.034	0.032
原料供给方法*1	-	D	E	E	D
第一加热 加热温度	℃	20/130	20/130	20/130	20/130
第二加热 加热温度	℃	170	200	200	170
离子电导率	mS/cm	0.5	1.2	1.3	–

[0353] *1,原料供给方法的D及E如下所述。

[0354] D:将硫化锂、五硫化二磷及单质硫混合后,混合碘化锂。

[0355] E:同时混合硫化锂、五硫化二磷、单质硫、碘化锂及溴化锂。

[0356] 如图13及14(以及图21及22)所示,在实施例12中得到的粉末在2θ＝20.3°、23.9°具有源自硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的峰,因此确认为具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的硫化物固体电解质。已知具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的硫化物固体电解质是与上述具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质同样地具有高离子电导率的硫化物固体电解质,可认为实施例12中得到的粉末是离子电导率高的硫化物固体电解质。

[0357] 如图13及14(以及图21及22)所示,在比较例3中得到的粉末在2θ＝20.3°、23.9°未观察到源自硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的峰,在2θ＝20.8°、27.9°观测到被认为源自$Li_7P_2S_8I$或Li_4PS_4I的峰。此外在2θ＝27.0°也确认到由硫化锂引起的峰,可知反应并没有高效地进行。

[0358] 实施例13及14是使用醇溶剂及醚溶剂作为溶剂的例子。在这些实施例中得到的粉末如图21及22所示,与在实施例12中得到的粉末同样地,在2θ＝20.3°、23.9°具有源自硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的峰,确认到是具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的硫化物固体电解质,并且具有高离子电导率。

[0359] 工业实用性

[0360] 根据本实施方式的硫化物固体电解质的制造方法,能够高效地提供离子电导率提

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

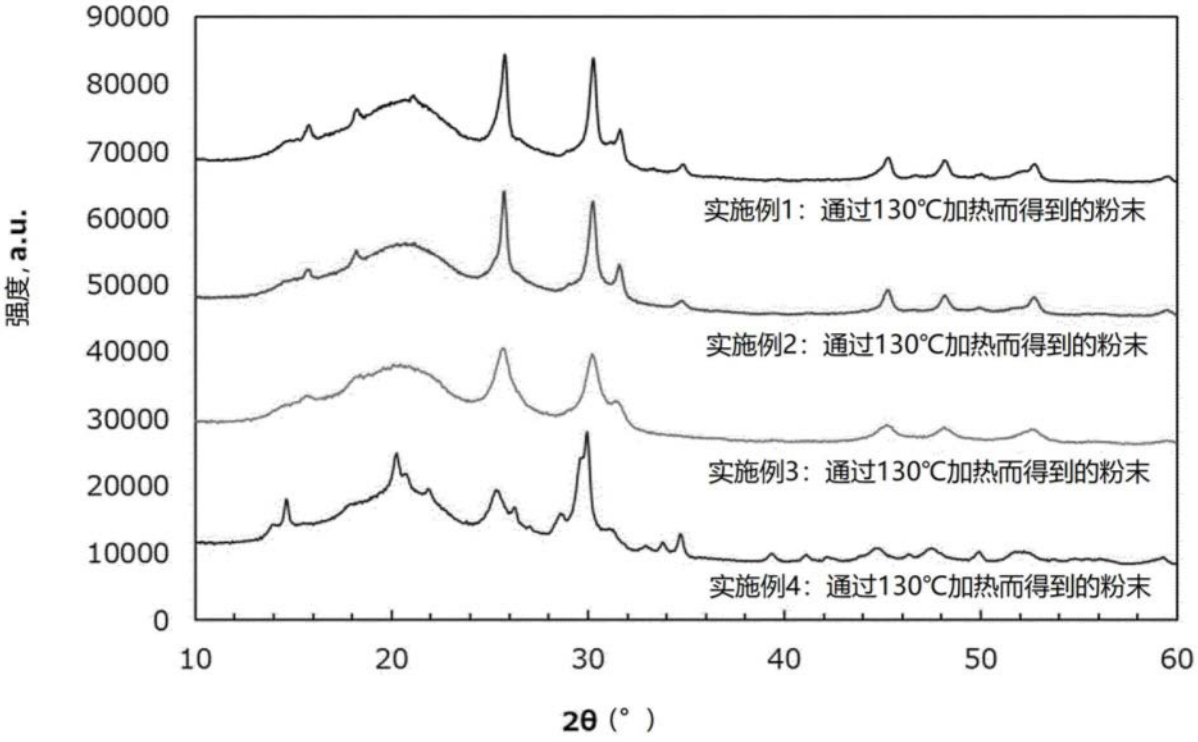

90000
80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
强度, a.u.
实施例1：通过130℃加热而得到的粉末
实施例2：通过130℃加热而得到的粉末
实施例3：通过130℃加热而得到的粉末
实施例4：通过130℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图1

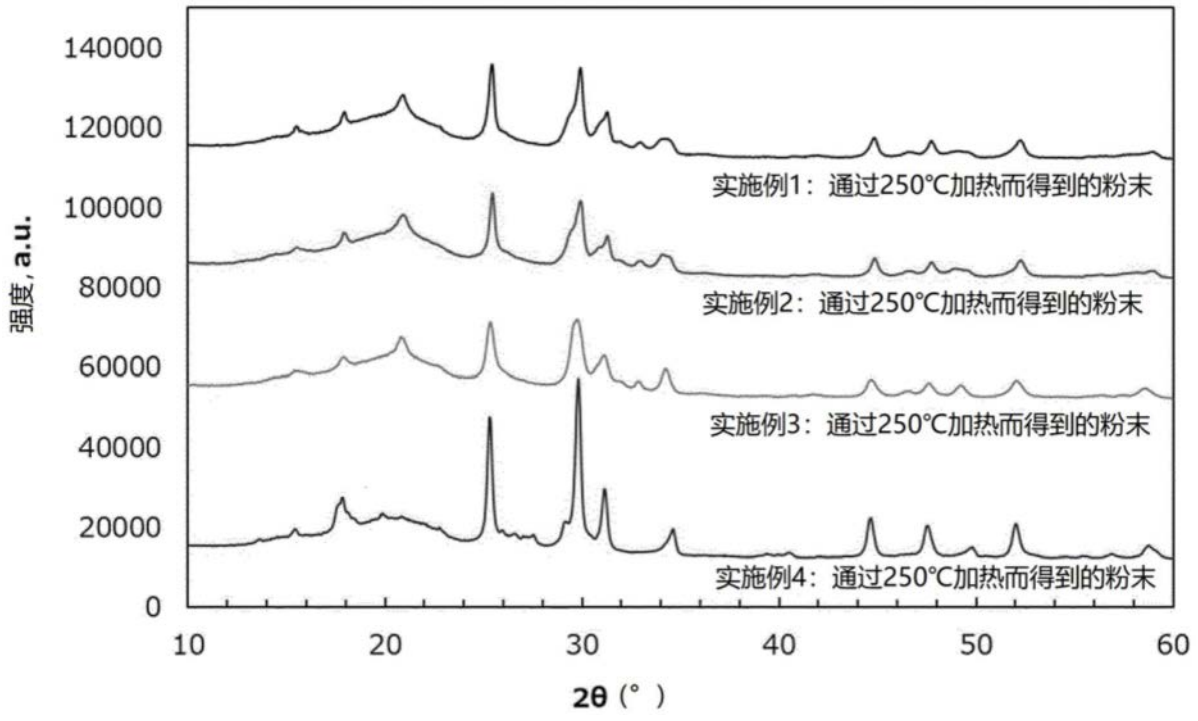

140000
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
强度, a.u.
实施例1：通过250℃加热而得到的粉末
实施例2：通过250℃加热而得到的粉末
实施例3：通过250℃加热而得到的粉末
实施例4：通过250℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图2

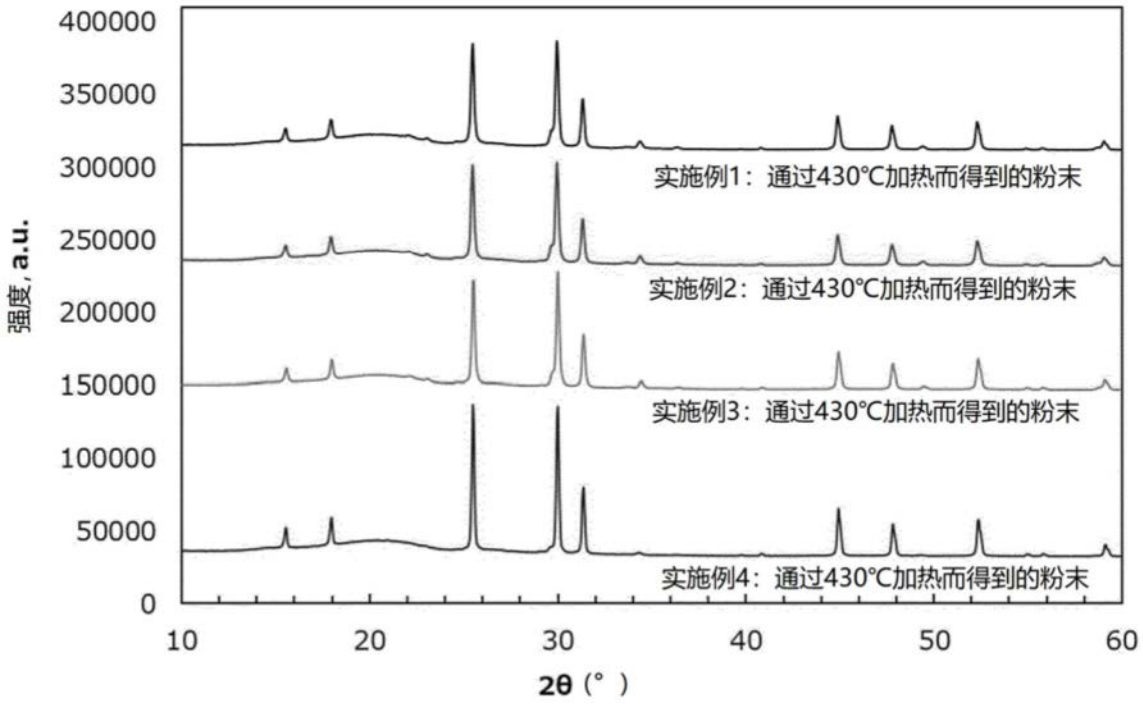

400000
350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
强度, a.u.
实施例1：通过430℃加热而得到的粉末
实施例2：通过430℃加热而得到的粉末
实施例3：通过430℃加热而得到的粉末
实施例4：通过430℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图3

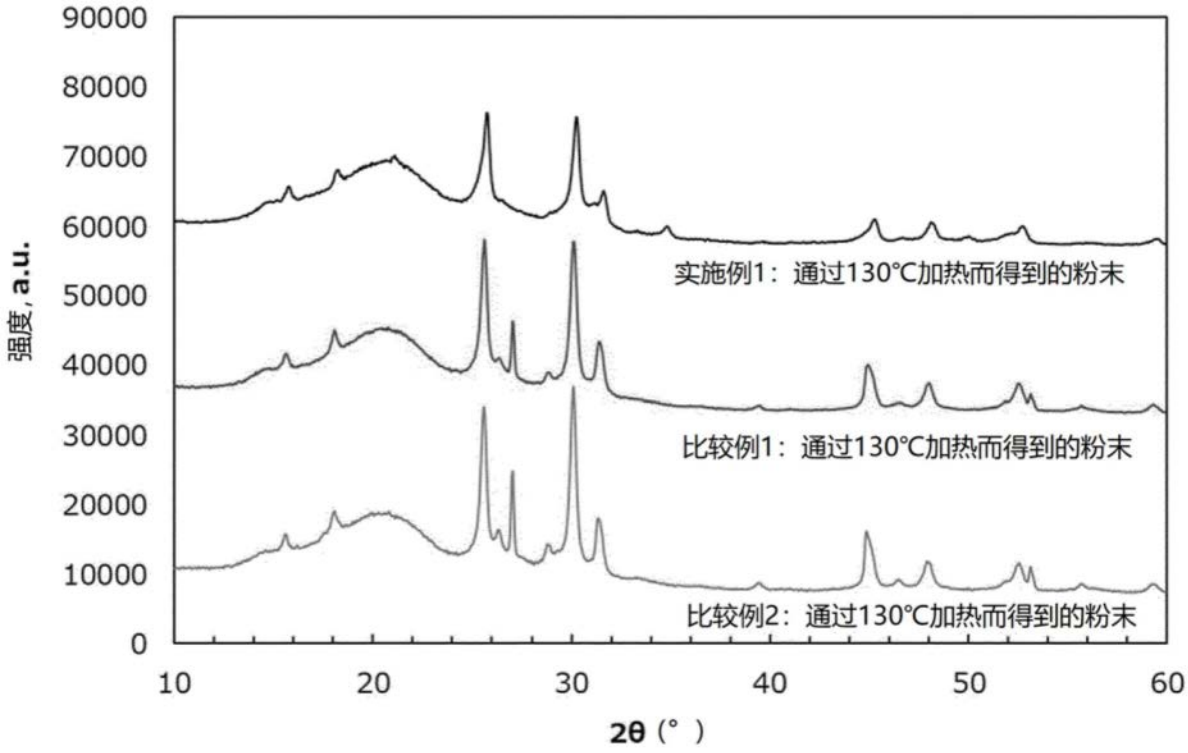

90000
80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
强度, a.u.
实施例1：通过130℃加热而得到的粉末
比较例1：通过130℃加热而得到的粉末
比较例2：通过130℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图4

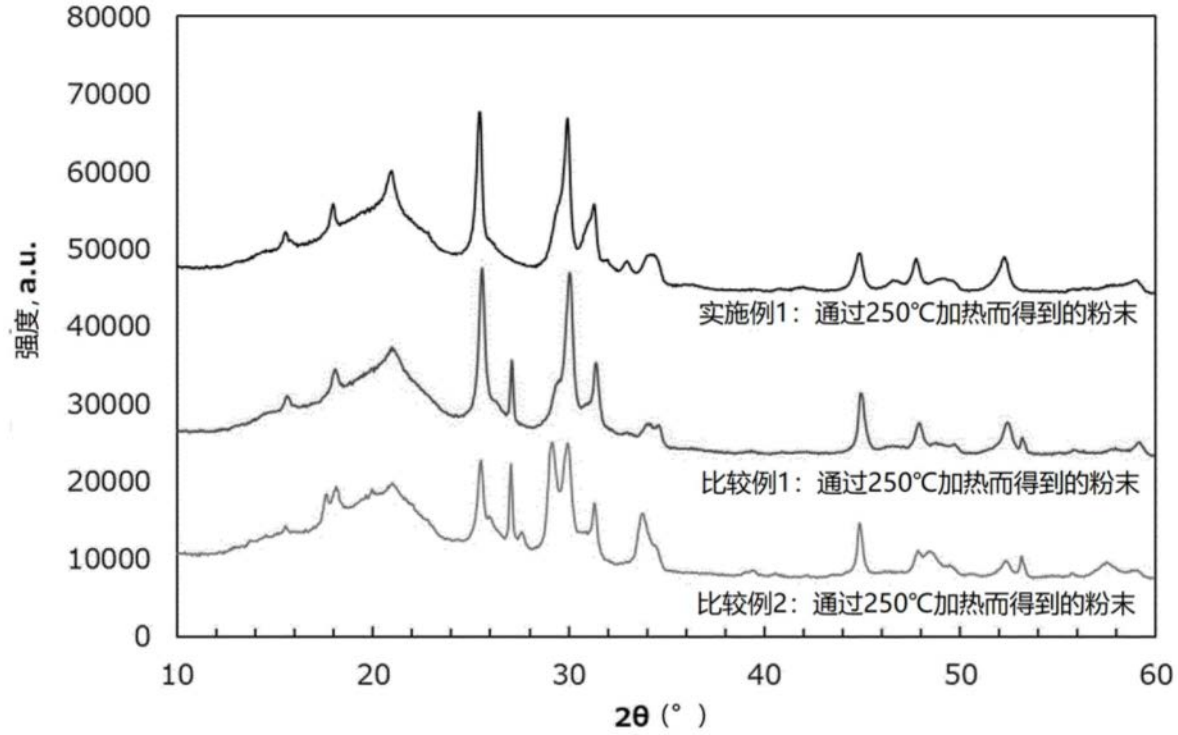

80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
强度, a.u.
实施例1：通过250℃加热而得到的粉末
比较例1：通过250℃加热而得到的粉末
比较例2：通过250℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图5

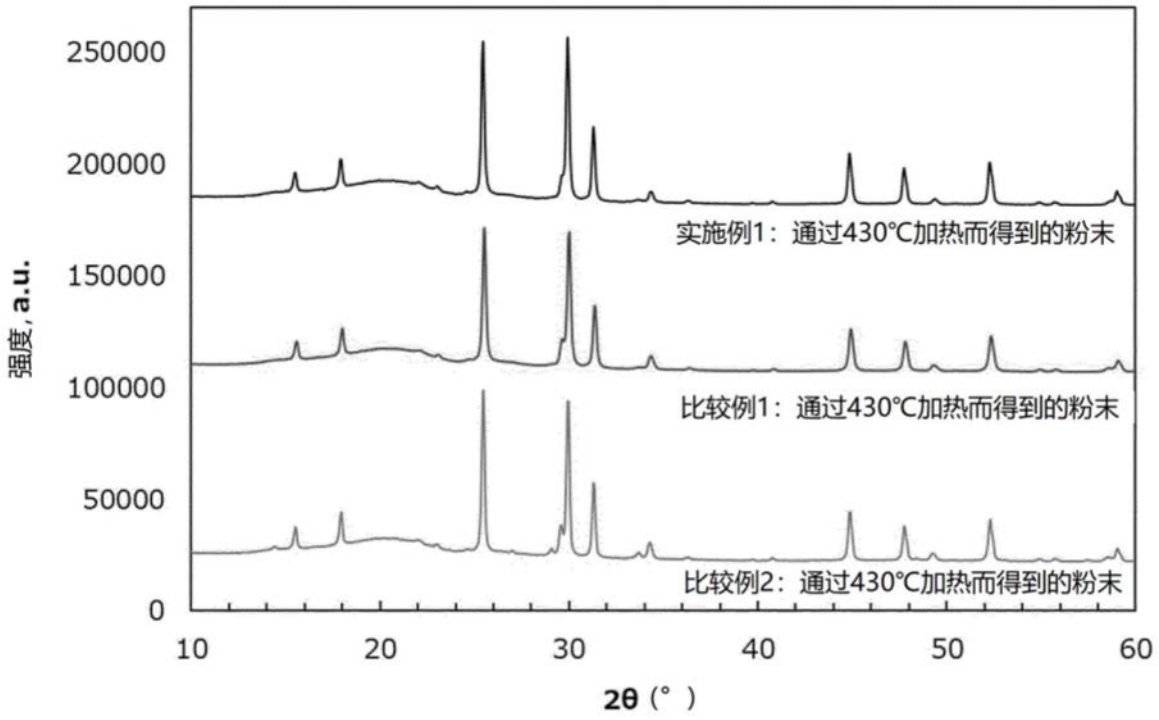

250000
200000
150000
100000
50000
0
强度, a.u.
实施例1：通过430℃加热而得到的粉末
比较例1：通过430℃加热而得到的粉末
比较例2：通过430℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图6

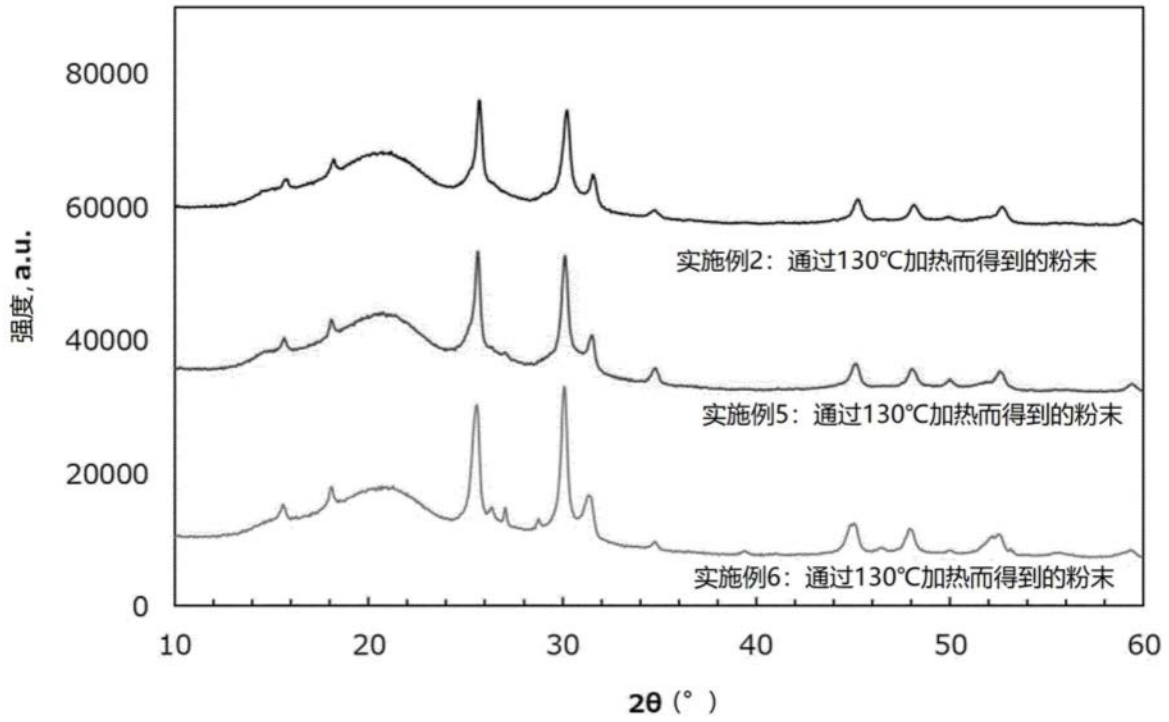

80000
60000
40000
20000
0
强度, a.u.
实施例2：通过130℃加热而得到的粉末
实施例5：通过130℃加热而得到的粉末
实施例6：通过130℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图7

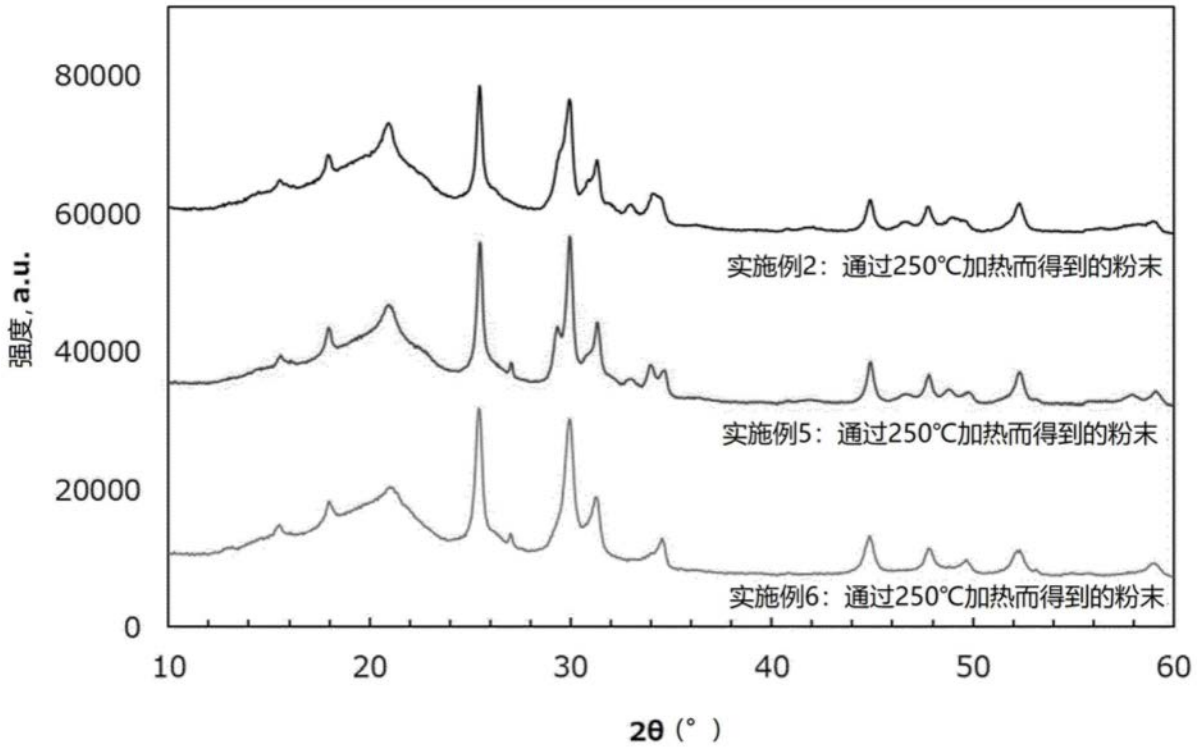

80000
60000
40000
20000
0
强度, a.u.
实施例2：通过250℃加热而得到的粉末
实施例5：通过250℃加热而得到的粉末
实施例6：通过250℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图8

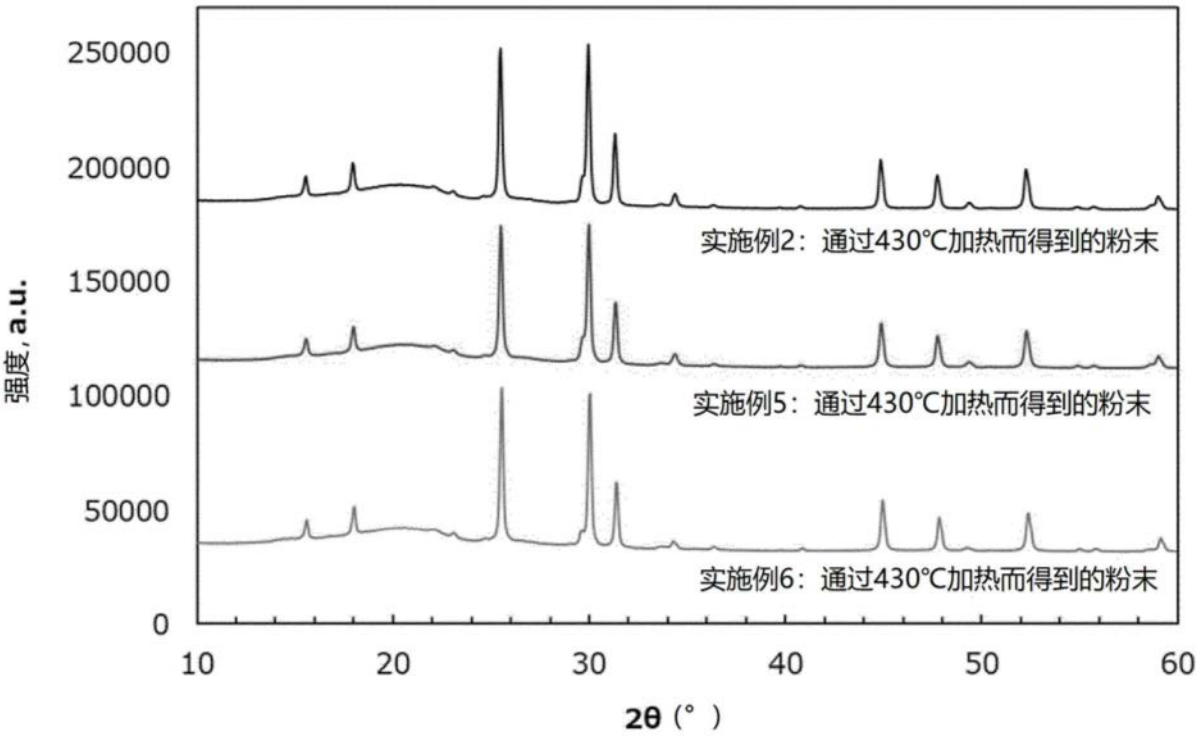

250000
200000
150000
100000
50000
0
强度, a.u.
实施例2：通过430℃加热而得到的粉末
实施例5：通过430℃加热而得到的粉末
实施例6：通过430℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图9

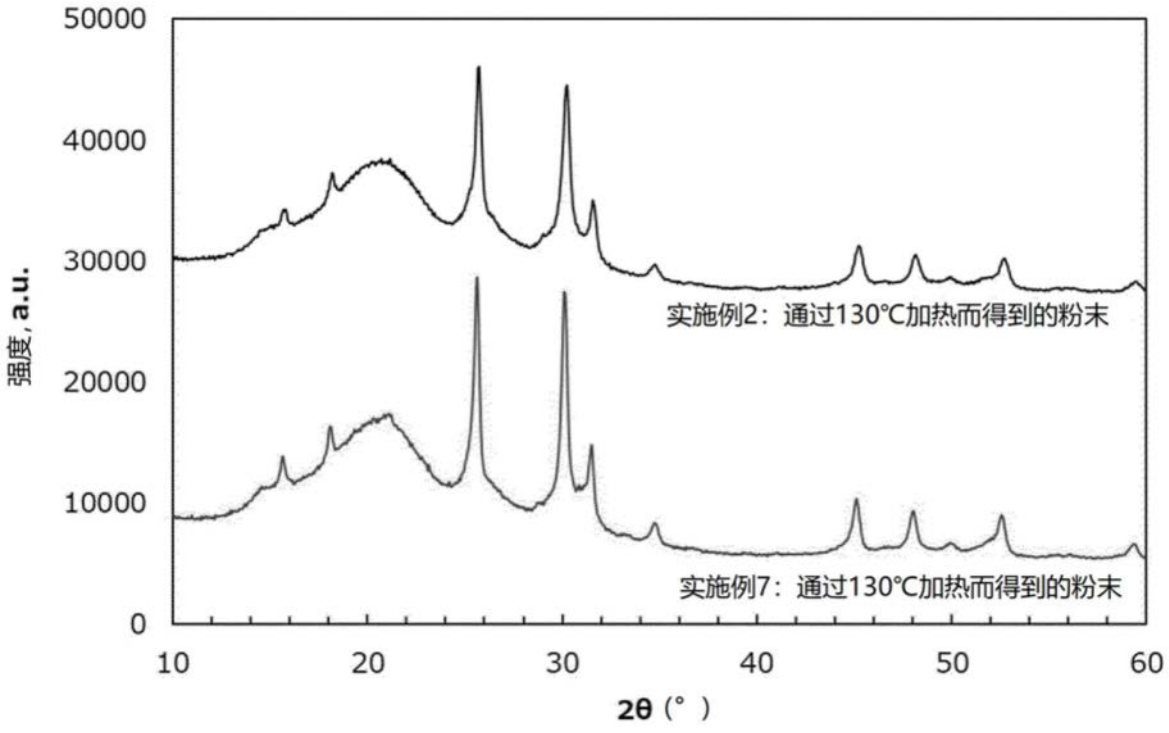

50000
40000
30000
20000
10000
0
强度, a.u.
实施例2：通过130℃加热而得到的粉末
实施例7：通过130℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图10

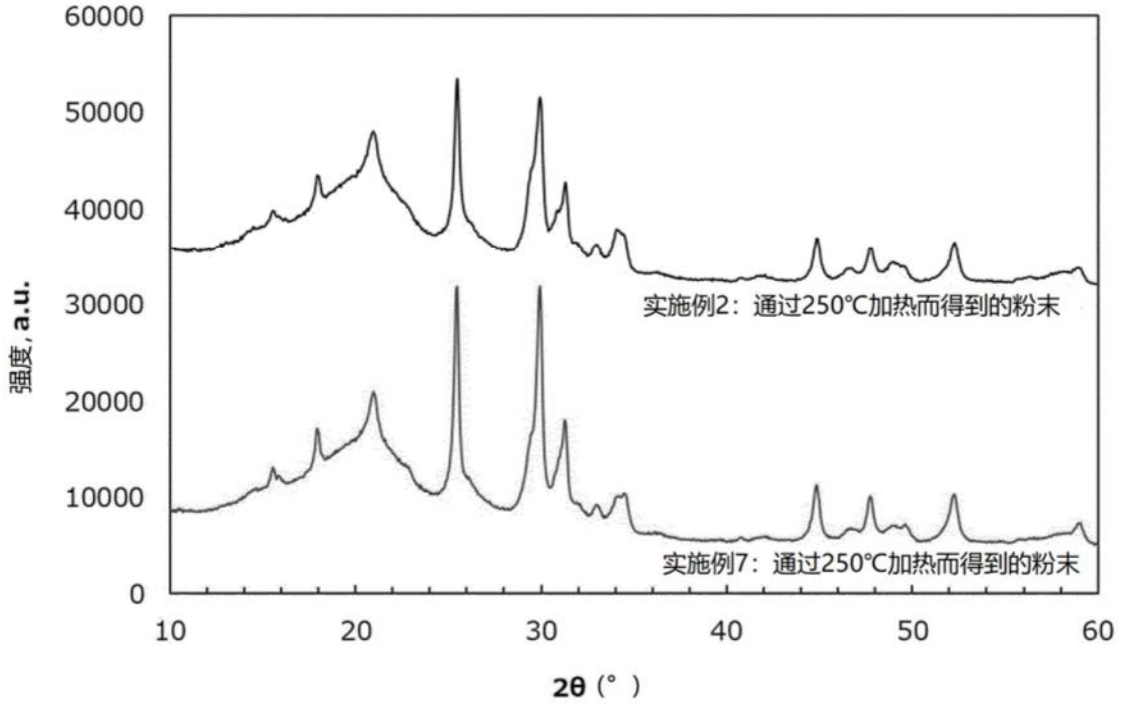

60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
强度, a.u.
实施例2：通过250℃加热而得到的粉末
实施例7：通过250℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图11

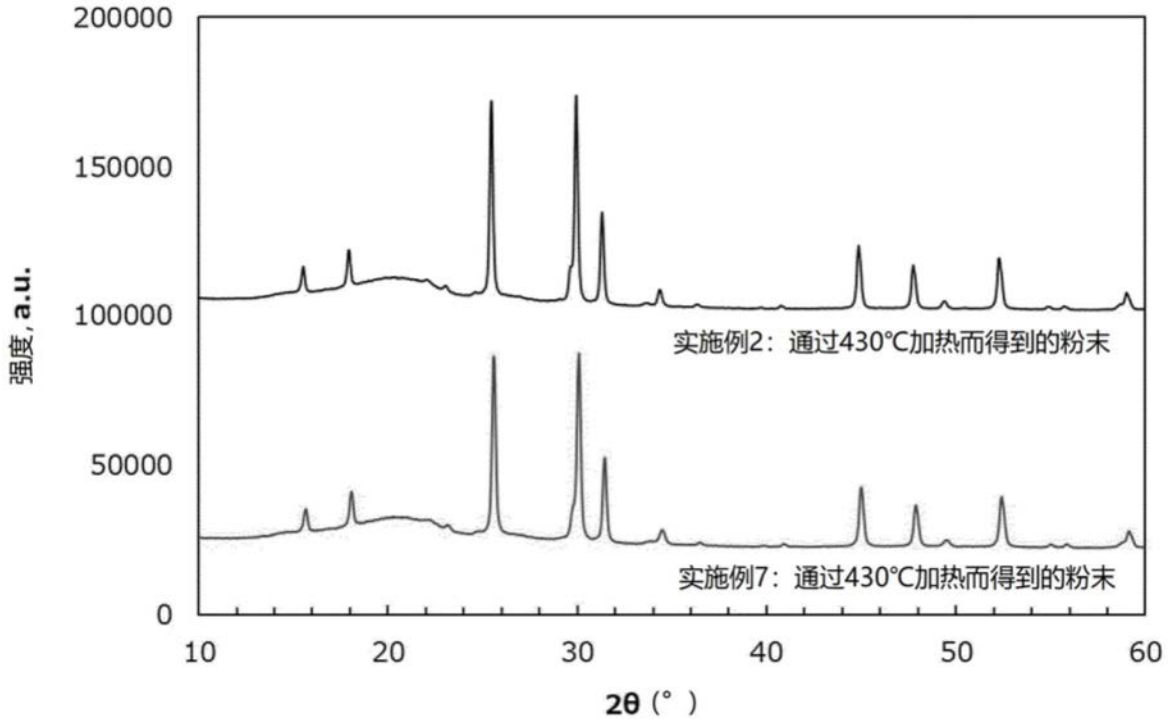

200000
150000
100000
50000
0
强度, a.u.
实施例2：通过430℃加热而得到的粉末
实施例7：通过430℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图12

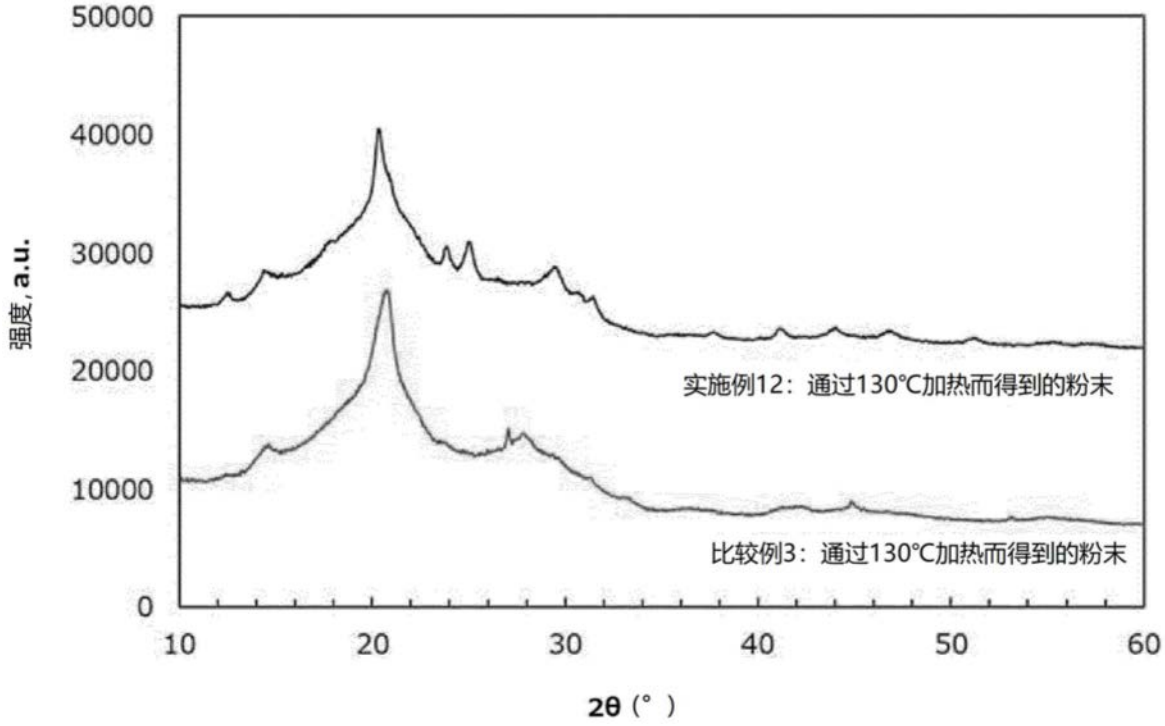

50000
40000
30000
20000
10000
0
强度, a.u.
实施例12：通过130℃加热而得到的粉末
比较例3：通过130℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图13

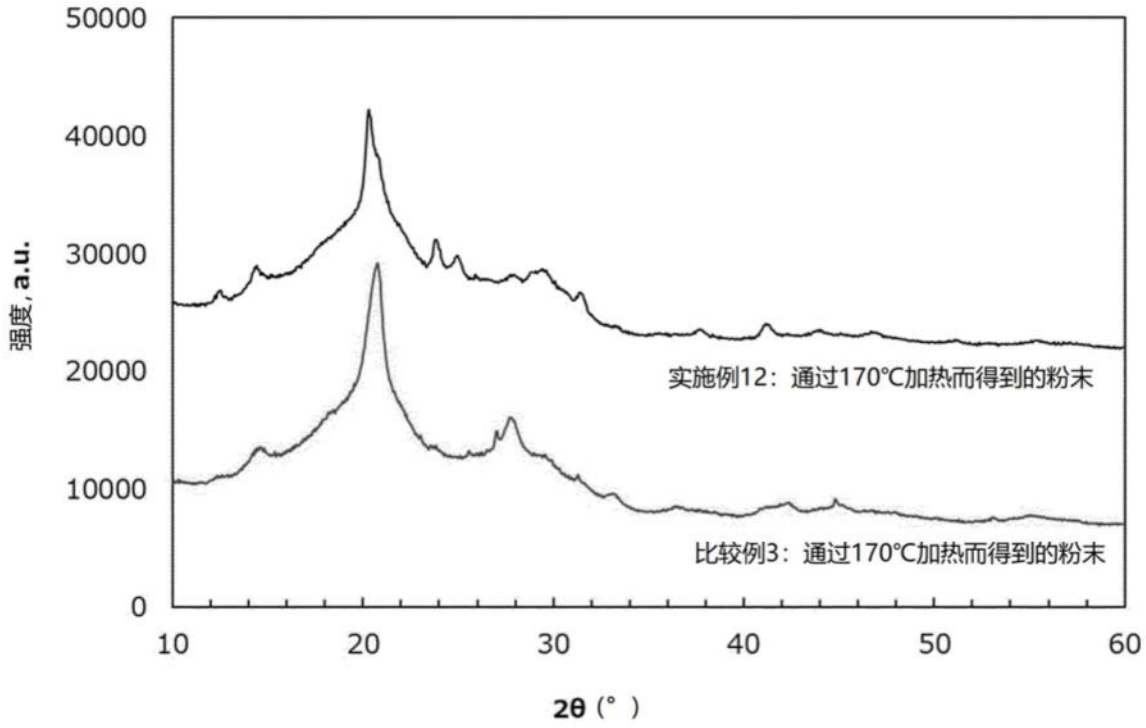

50000
40000
30000
20000
10000
0
强度, a.u.
实施例12：通过170℃加热而得到的粉末
比较例3：通过170℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图14

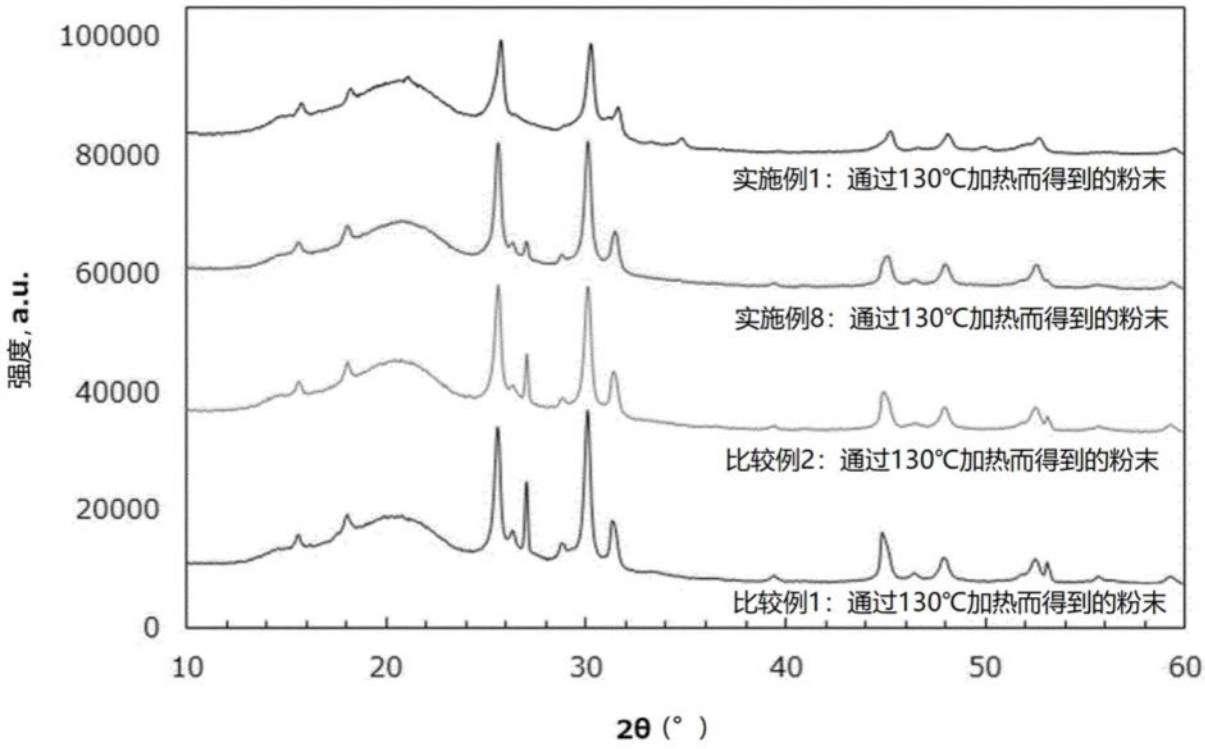

100000
80000
60000
40000
20000
0
强度, a.u.
实施例1：通过130℃加热而得到的粉末
实施例8：通过130℃加热而得到的粉末
比较例2：通过130℃加热而得到的粉末
比较例1：通过130℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图15

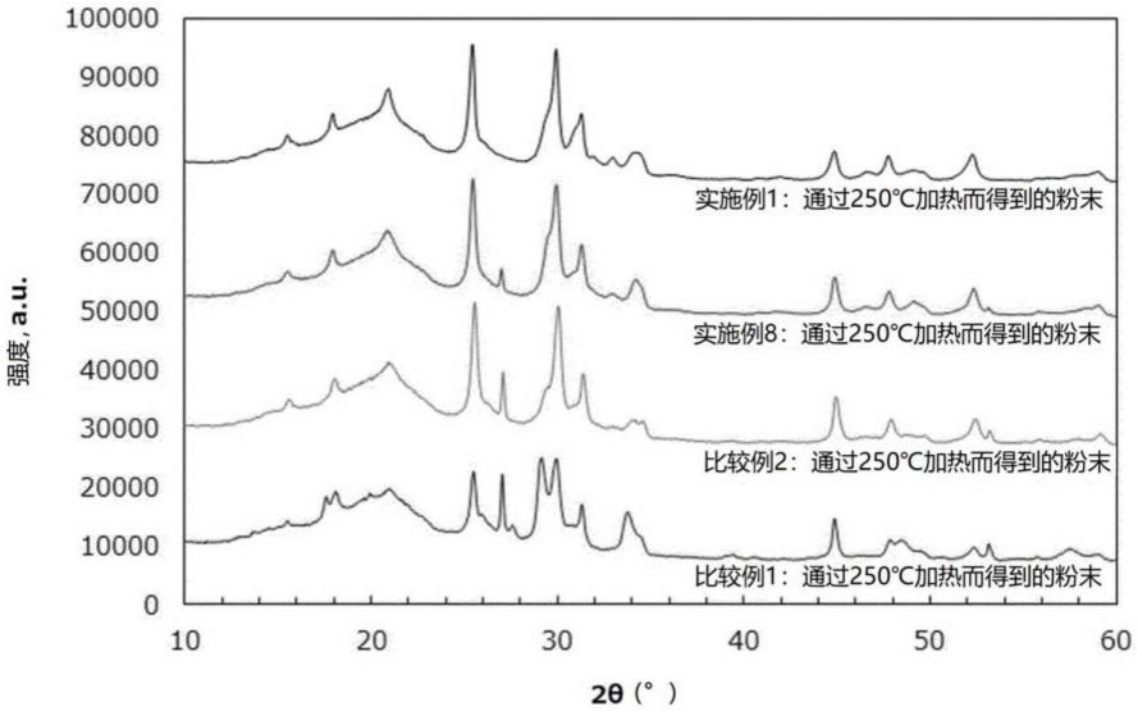

100000
90000
80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
强度, a.u.
实施例1：通过250℃加热而得到的粉末
实施例8：通过250℃加热而得到的粉末
比较例2：通过250℃加热而得到的粉末
比较例1：通过250℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图16

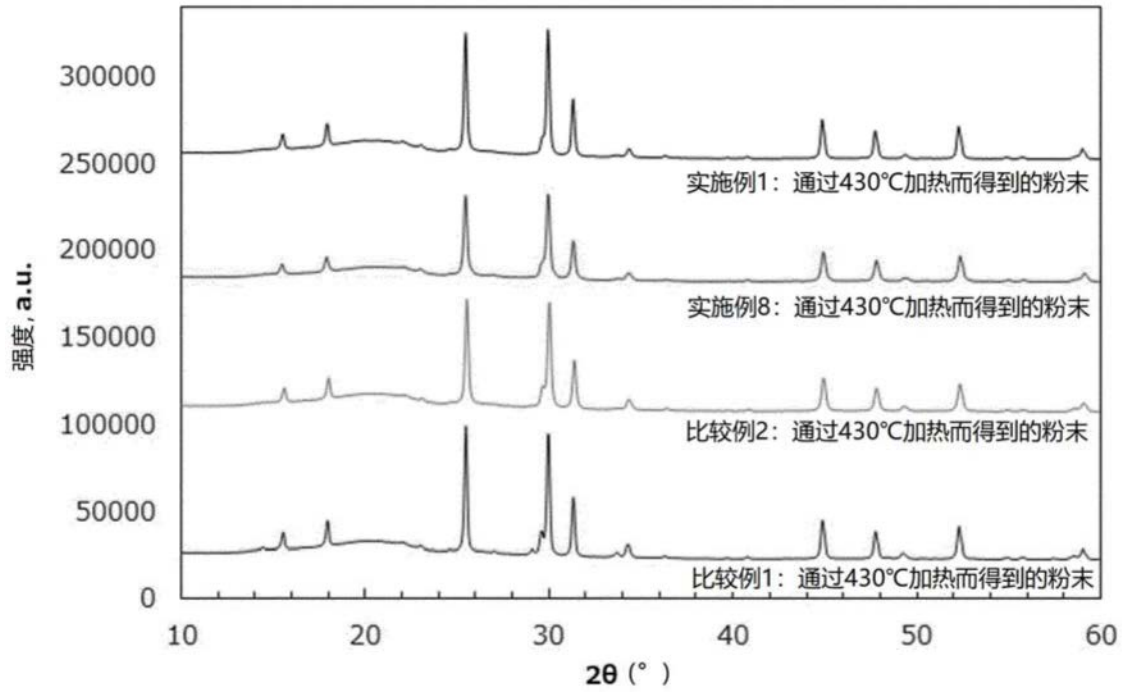

300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
强度, a.u.
实施例1：通过430℃加热而得到的粉末
实施例8：通过430℃加热而得到的粉末
比较例2：通过430℃加热而得到的粉末
比较例1：通过430℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图17

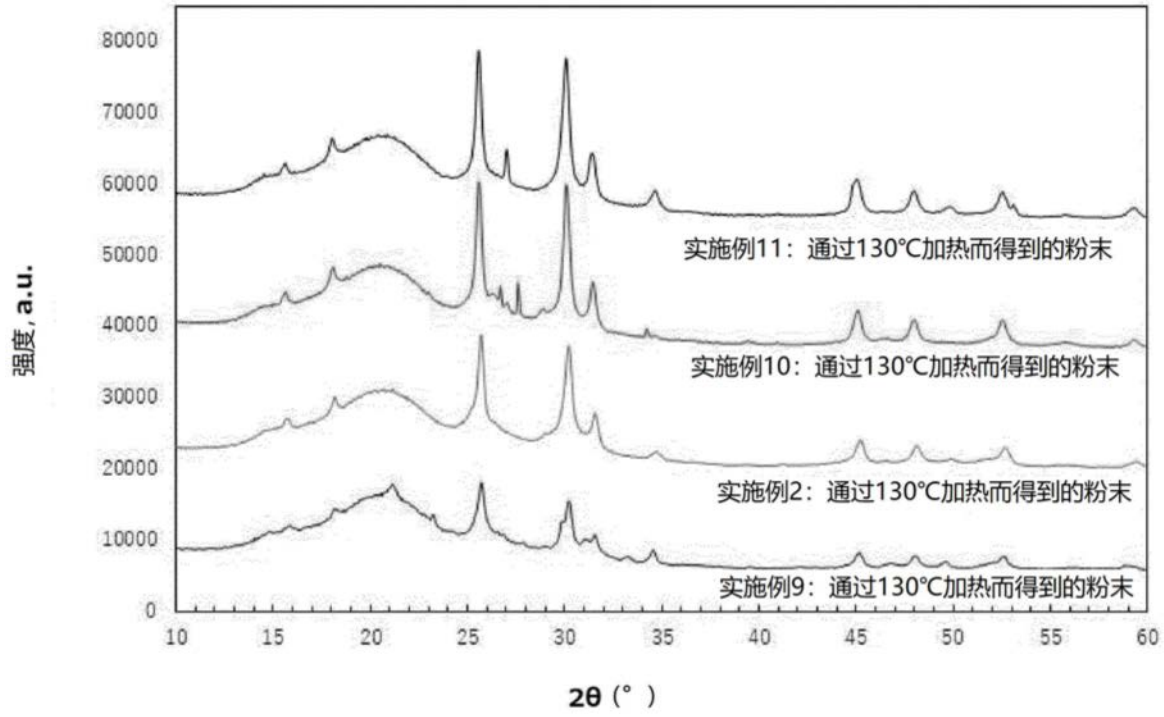

80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
强度, a.u.
实施例11：通过130℃加热而得到的粉末
实施例10：通过130℃加热而得到的粉末
实施例2：通过130℃加热而得到的粉末
实施例9：通过130℃加热而得到的粉末
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ（°）

图18

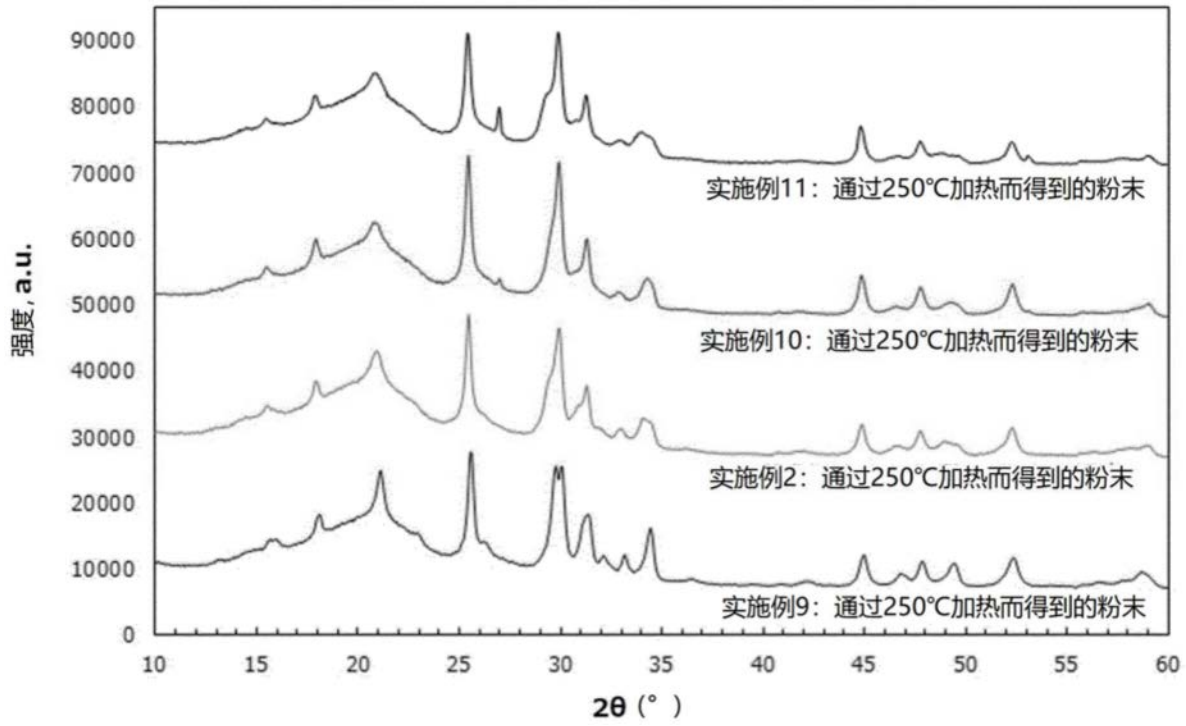

90000
80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
强度, a.u.
实施例11：通过250℃加热而得到的粉末
实施例10：通过250℃加热而得到的粉末
实施例2：通过250℃加热而得到的粉末
实施例9：通过250℃加热而得到的粉末
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ（°）

图19

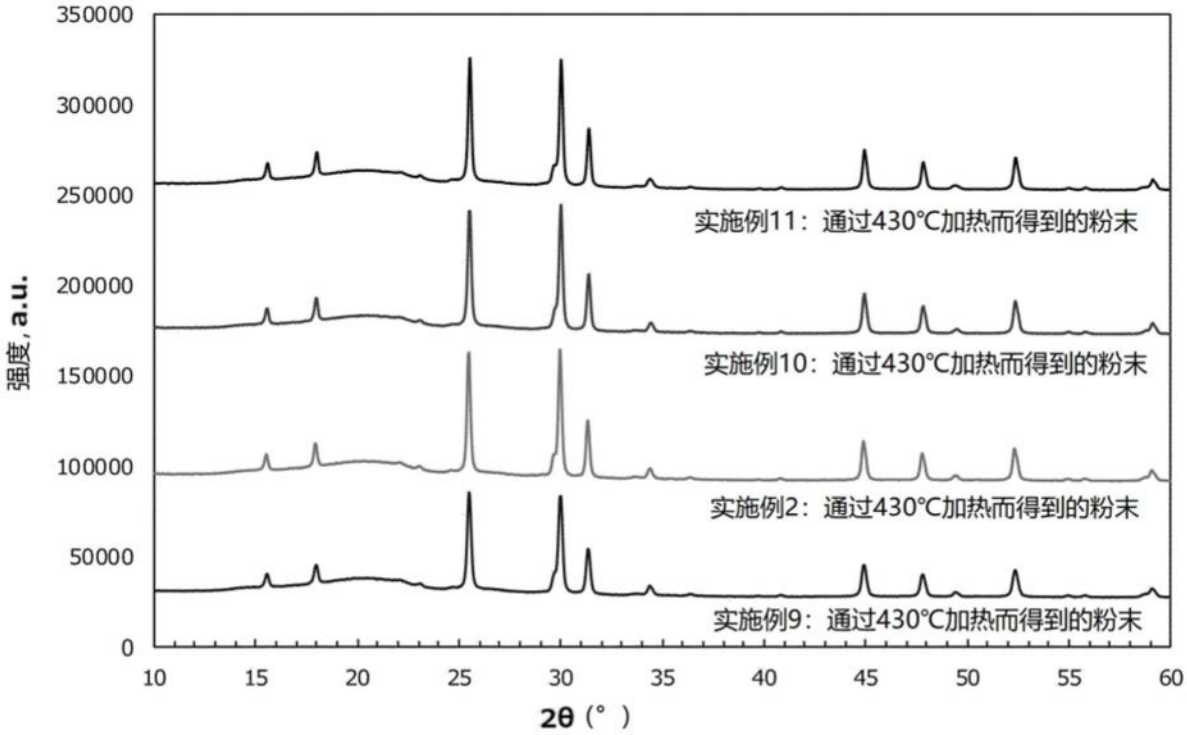

350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
强度, a.u.
实施例11：通过430℃加热而得到的粉末
实施例10：通过430℃加热而得到的粉末
实施例2：通过430℃加热而得到的粉末
实施例9：通过430℃加热而得到的粉末
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ（°）

图20

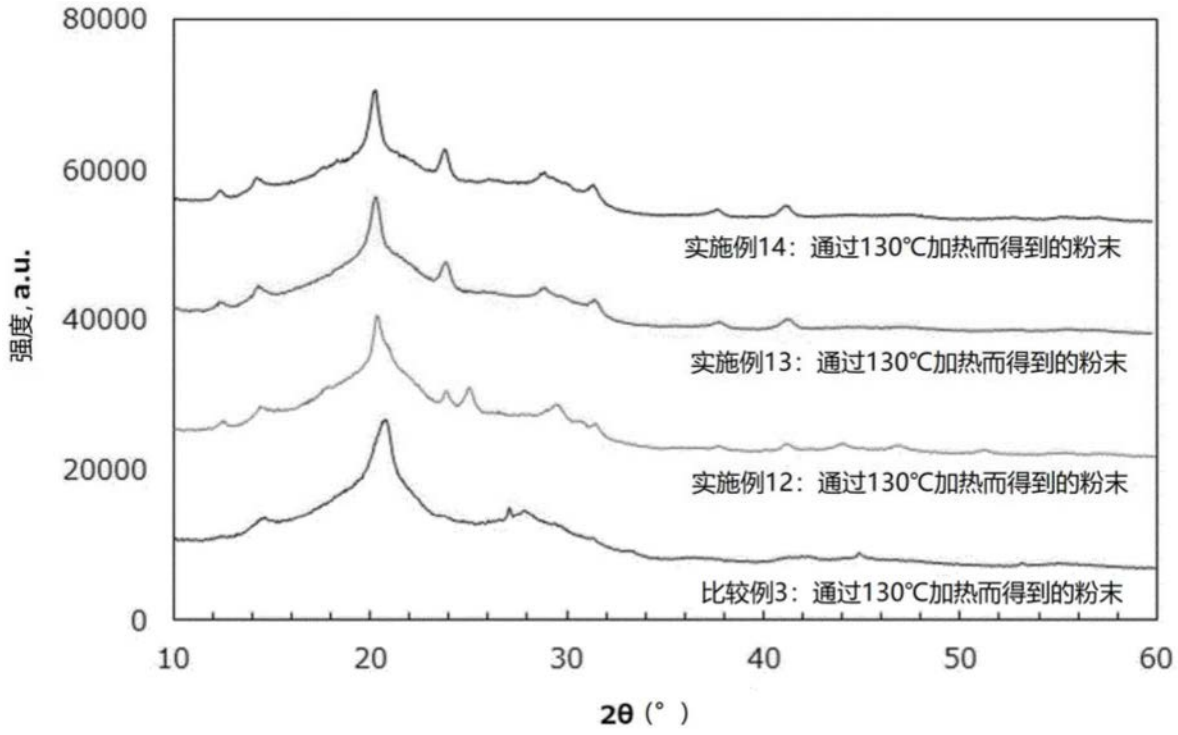

80000
60000
40000
20000
0
强度, a.u.
实施例14：通过130℃加热而得到的粉末
实施例13：通过130℃加热而得到的粉末
实施例12：通过130℃加热而得到的粉末
比较例3：通过130℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图21

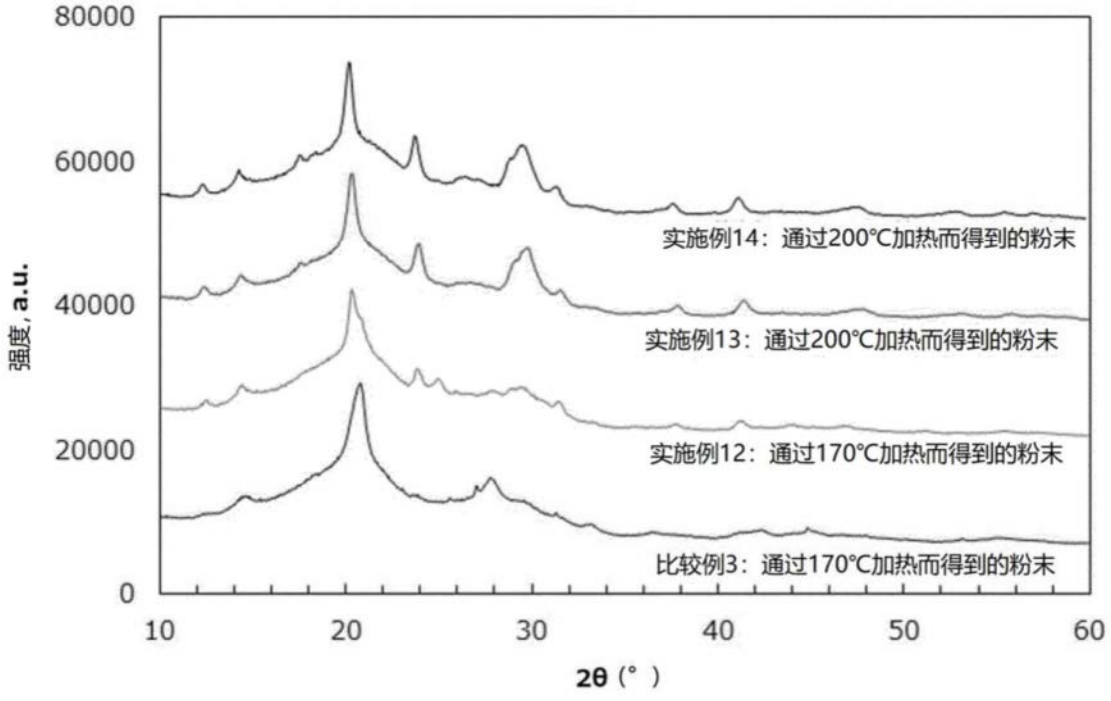

80000
60000
40000
20000
0
强度, a.u.
实施例14：通过200℃加热而得到的粉末
实施例13：通过200℃加热而得到的粉末
实施例12：通过170℃加热而得到的粉末
比较例3：通过170℃加热而得到的粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

图22