



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119452436 A

(43) 申请公布日 2025.02.14

(21) 申请号 202380050906.1

(22) 申请日 2023.07.07

(30) 优先权数据

2022-109696 2022.07.07 JP

2023-009377 2023.01.25 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/JP2023/025218 2023.07.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/010079 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35页 附图7页

(54) 发明名称

硫化物固体电解质的制造方法

(57) 摘要

提供一种硫化物固体电解质的制造方法,能够高效地制造粒径的增大及粒度分布的扩大得以抑制的、具有高离子电导率的硫化物固体电解质,包括:在第1溶剂中将包含多种原料的原料含有物混合,得到包含电解质前体的溶液,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;从所述溶液中去掉所述溶剂,得到电解质前体;使所述电解质前体与第2溶剂接触;以及接着进行加热,所述第2溶剂不同于所述第1溶剂,且为烃溶剂。

1. 一种硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,包括:  
在第1溶剂中将包含多种原料的原料含有物混合,得到包含电解质前体的溶液,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;  
从所述溶液中去掉所述溶剂,得到电解质前体;  
使所述电解质前体与第2溶剂接触;以及  
接着进行加热,  
所述第2溶剂不同于所述第1溶剂,且为烃溶剂。
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,所述烃溶剂为从脂肪族烃溶剂、脂环式烃溶剂及芳香族烃溶剂中选择的至少一种有机溶剂。
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,卤化锂在25°C下相对于所述烃溶剂的溶解度为0.5质量%以下。
4. 如权利要求1~3的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述烃溶剂为芳香族烃溶剂。
5. 如权利要求4所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述芳香族烃溶剂为烷基苯。
6. 如权利要求5所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述烷基苯具有碳数为1以上4以下的烷基。
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,所述接触中的所述第2溶剂的使用量相对于100质量份所述电解质前体为50质量份以上10000质量份以下。
8. 如权利要求1~7的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,进行至少1次所述接触。
9. 如权利要求1~8的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述原料含有物包含单质硫。
10. 如权利要求9所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述第1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。
11. 如权利要求10所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述有机溶剂包含从醇溶剂、醚溶剂及腈溶剂中选择的至少一种有机溶剂。
12. 如权利要求9~11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,进行所述加热时的加热温度为20°C以上500°C以下。
13. 如权利要求9~12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,所述单质硫的使用量相对于1.0摩尔所述硫化锂为0.5摩尔以上。
14. 如权利要求1~8的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述原料含有物包含硫化锂、硫化磷和从卤化锂及单质卤素中选择的至少一种含卤素原子的原料。
15. 如权利要求1~8及14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,所述原料含有物不含单质硫。
16. 如权利要求14或15所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,包括:在进行所述加热之前,一边供给硫化氢一边对所述电解质前体进行加热处理。

17. 如权利要求14~16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,所述第1溶剂包含醇溶剂及醚溶剂。

18. 如权利要求17所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,在得到所述包含电解质前体的溶液时,在醚溶剂中将所述原料含有物混合,接着加入醇溶剂进行混合。

19. 如权利要求14~18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150°C以上。

20. 如权利要求1~19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,所述卤素原子为从氯原子、溴原子及碘原子中选择至少一种原子。

21. 如权利要求1~20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 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 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 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 的组成的固体电解质。

[0004] 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 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 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 $270^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$ 等加热温度加热,制作具有 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 的组成的结晶性的固体电解质。

[0005] 此外,还已知有:使包含碱金属硫化物及硫的混合物与硫化磷等硫化合物接触的硫化物类固体电解质的制造方法(例如,参照专利文献6);在四氢呋喃、二甲氧基乙烷等有机溶剂中混合 $\text{Li}_2\text{S}$ 与 $\text{P}_2\text{S}_5$ 并使其析出而得到的硫化物固体电解质(例如,参照专利文献7);将包含含锂、磷、硫及氯的原料与乙醇等溶剂的含有液供给至温度比所述溶剂的沸点高的液体或气体中,使所述溶剂蒸发,并且使所述原料反应而使硫银锗矿型晶体结构析出的固体电解质的制造方法(例如,参照专利文献8)等。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2014-191899号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2014/192309号册子

[0010] 专利文献3:国际公开第2018/054709号册子

[0011] 专利文献4:国际公开第2020/105737号册子

[0012] 专利文献5:国际公开第2021/230189号册子

[0013] 专利文献6:日本特开2014-220051号公报

- [0014] 专利文献7:日本特开2015-232965号公报
- [0015] 专利文献8:日本特开2019-169459号公报
- [0016] 非专利文献
- [0017] 非专利文献1:J.Mater.Chem.A(《材料化学A》),2019,7,558-566
- [0018] 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
- [0019] 非专利文献3:Adv.Energy Sustainability Res.(《先进能源与可持续性研究》),2022,2200019

## 发明内容

- [0020] 发明要解决的技术问题
- [0021] 本发明是鉴于这样的状况而完成的,其目的在于,高效地提供粒径的增大及粒度分布的扩大得以抑制的、具有高离子电导率的硫化物固体电解质。
- [0022] 用于解决上述技术问题的方案
- [0023] 本发明的硫化物固体电解质的制造方法为,
- [0024] 一种硫化物固体电解质的制造方法,包括:
- [0025] 在第1溶剂中将包含多种原料的原料含有物混合,得到包含电解质前体的溶液,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;
- [0026] 从所述溶液中去掉所述溶剂,得到电解质前体;
- [0027] 使所述电解质前体与第2溶剂接触;以及
- [0028] 接着进行加热,
- [0029] 所述第2溶剂不同于所述第1溶剂,且为烃溶剂。
- [0030] 发明效果
- [0031] 根据本发明,能够高效地提供粒径的增大及粒度分布的扩大得以抑制的、具有高离子电导率的硫化物固体电解质。

## 附图说明

- [0032] 图1是在实施例1中得到的粉末的X射线衍射光谱。
- [0033] 图2是在实施例2中得到的粉末的X射线衍射光谱。
- [0034] 图3是在实施例3中得到的粉末的X射线衍射光谱。
- [0035] 图4是在实施例4中得到的粉末的X射线衍射光谱。
- [0036] 图5是在实施例5中得到的粉末的X射线衍射光谱。
- [0037] 图6是在比较例1中得到的粉末的X射线衍射光谱。
- [0038] 图7是在实施例6中得到的粉末的X射线衍射光谱。
- [0039] 图8是在比较例2中得到的粉末的X射线衍射光谱。
- [0040] 图9是在实施例7中得到的粉末的X射线衍射光谱。
- [0041] 图10是在实施例8中得到的粉末的X射线衍射光谱。
- [0042] 图11是在比较例3中得到的粉末的X射线衍射光谱。

## 具体实施方式

[0043] 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。

[0044] (本发明人等为了完成本发明而得到的发现)

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 另一方面,在上述专利文献及非专利文献中公开的基于液相法的硫化物固体电解质的制造方法中,有时在晶化时由于高温下的加热而发生造粒,粒径变大。因此,在将得到的硫化物固体电解质用于锂离子电池的制作时,需要预先进行粒径的调整,存在生产效率降低的问题。这样,在硫化物固体电解质的制造中,不仅需要研究基于原料的反应促进的生产效率,还需要研究得到硫化物固体电解质后的锂离子电池的制作中的生产效率。

[0048] 本发明人等着眼于在公开液相法的上述专利文献及非专利文献中,在进行用于晶化而使用加热的情况下,完全没有提及发生由该加热导致的造粒、粒径变大的问题这一点。此外,在硫化物固体电解质中,在想要得到具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的情况下,例如也可以由专利文献8中公开的制造方法得知,430°C左右这样的高温下的加热是不可避免的。因此,更容易发生造粒、粒径容易变大这样的倾向变得显著。

[0049] 本发明人等对因加热而产生造粒、粒径变大的情况进行了研究,结果发现,加热导致的造粒受到由原料的反应时使用的溶剂的残留带来的影响。且可知该倾向在使用例如上述专利文献中也使用的四氢呋喃、乙醇、或具有氮原子的被称为络合剂的溶剂等的情况下较为显著。

[0050] 如此,如下情况得以判明:在液相法即在溶液中进行原料的反应的情况下,若在还残留所使用的溶剂的状态下进行用于晶化的加热,则因残留的溶剂而使粒子间的键合力增加,变得容易发生由凝聚导致的造粒。因此,本发明人等发现,使从在溶剂中混合了原料的溶液中去溶剂而得到的电解质前体与不同于该溶剂的溶剂接触时,其后加热而得到的硫化物固体电解质不会造粒,粒径的增大及粒度分布的扩大得以抑制。

[0051] (关于本实施方式的各种方案)

[0052] 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,

[0053] 一种硫化物固体电解质的制造方法,包括:

[0054] 在第1溶剂中将包含多种原料的原料含有物混合,得到包含电解质前体的溶液,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;

[0055] 从所述溶液中去溶剂,得到电解质前体;

[0056] 使所述电解质前体与第2溶剂接触;以及

[0057] 接着进行加热,

[0058] 所述第2溶剂不同于所述第1溶剂,且为烃溶剂。

[0059] 在本实施方式的硫化物固体电解质的制造方法中,由于在第1溶剂中进行原料含有物的混合而采用了液相法。因此,本实施方式的制造方法能够极其高效地制造硫化物固体电解质。

[0060] 本实施方式的制造方法包括在第1溶剂中混合原料含有物,由此得到包含电解质前体的溶液。即,作为第1溶剂,可采用能够溶解原料含有物中包含的原料、这些原料所产生的反应物的溶剂。通过像这样溶解于溶剂中,原料含有物中包含的原料彼此的反应迅速进行,因此可极其高效地得到硫化物固体电解质。

[0061] 在此,“电解质前体”是指通过本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质的前体,与原料含有物中包含的原料和通过加热得到的硫化物固体电解质均不同。更具体而言,是在得到本实施方式的制造方法的包含电解质前体的溶液时,由供于混合的原料与第1溶剂的反应而得到的生成物。

[0062] 关于“电解质前体”的存在,例如通过利用FT-IR(扩散反射法)对“电解质前体”进行分析,检测出与原料和硫化物固体电解质均不同的峰,或者通过粉末X射线衍射(XRD)测量也检测出同样的峰等来确认。

[0063] 在本实施方式的制造方法中,通过从进行上述混合所得到的溶液中去溶剂,得到溶解于溶液的溶质即电解质前体。然后,使得到的电解质前体与第2溶剂接触。在此,作为第2溶剂,通过采用与第1溶剂不同且为烃溶剂的溶剂,能够清洗并去除附着于电解质前体的第1溶剂。

[0064] 然后,电解质前体伴随着第2溶剂而被加热。通过加热,电解质前体可以根据加热的条件而生成非晶性硫化物固体电解质、进而生成结晶性硫化物固体电解质。

[0065] 在此,附着于电解质前体的第1溶剂被置换为作为烃溶剂的第2溶剂,因此通过加热而挥发或燃烧从而被去除。因此,即使对电解质前体进行加热,也不会发生由溶剂的残留引起的、加热导致的造粒。此外,有助于电解质前体的形成的第1溶剂从电解质前体的结构内被去除,并且进行电解质前体的分解等反应,电解质前体成为硫化物固体电解质。如此,根据本实施方式的制造方法,能够高效地提供粒径的增大及粒度分布的扩大得以抑制的硫化物固体电解质。

[0066] 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,

[0067] 所述烃溶剂为从脂肪族烃溶剂、脂环式烃溶剂及芳香族烃溶剂中选择的至少一种有机溶剂。

[0068] 作为第2溶剂的烃溶剂,若为从脂肪族烃溶剂、脂环式烃溶剂及芳香族烃溶剂中选择的至少一种有机溶剂,则能够更容易地清洗、去除附着于电解质前体的第1溶剂,因此能够更高效地得到粒径的增大及粒度分布的扩大得以抑制的硫化物固体电解质。

[0069] 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,

[0070] 卤化锂在25°C下相对于所述烃溶剂的溶解度为0.5质量%以下。

[0071] 在本实施方式的制造方法中,优选采用卤化锂的溶解度较低的烃溶剂,以使卤化锂在25°C下相对于第2溶剂的烃溶剂的溶解度为0.5质量%以下。若使用这样的烃溶剂,则

电解质前体中包含的锂原子、卤素原子不会被取入至第2溶剂,能够保持在电解质前体中。因此,不仅能够清洗并去除第1溶剂,而且能够在电解质前体中更多地保持作为原料供给的锂原子及卤素原子,因此离子电导率提高。

[0072] 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~第三的任一方案中,

[0073] 所述烃溶剂为芳香族烃溶剂,

[0074] 且第五方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第四方案中,

[0075] 所述芳香族烃溶剂为烷基苯,

[0076] 且第六方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第五方案中,

[0077] 所述烷基苯具有碳数为1以上4以下的烷基。

[0078] 第2溶剂为芳香族烃溶剂,若为其中的烷基苯、尤其是具有碳数为1以上4以下的烷基的烷基苯,则可更高效地得到使用上述第2溶剂的效果。

[0079] 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~第六的任一方案中,

[0080] 所述接触中的所述第2溶剂的使用量相对于100质量份所述电解质前体为50质量份以上10000质量份以下。

[0081] 通过将第2溶剂的使用量设为上述范围内,可更高效地得到使用所述第2溶剂的效果。

[0082] 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,在上述第一~第七的任一方案中,

[0083] 进行至少1次所述接触。

[0084] 在本实施方式的制造方法中,所述接触可以是1次,也可以是2次以上,能够根据需要适当决定。

[0085] 本实施方式的第九方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一~第八的任一方案中,

[0086] 所述原料含有物包含单质硫。

[0087] 可认为在使用单质硫作为原料的情况下,例如通过与硫化锂等包含锂原子的原料组合使用,在溶剂中单质硫与硫化锂等包含锂原子的原料反应而形成锂的多硫化物,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即电解质前体的可溶性的多硫化物(以下也简称为“多硫化物”)。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。

[0088] 通过使用包含单质硫的原料含有物作为原料,将其在第1溶剂中混合,生成作为电解质前体的可溶性的多硫化物。进而通过加热,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。在此,通过在加热之前使电解质前体(多硫化物)与第2溶剂接触,能够清洗并去除附着于电解质前体的第1溶剂。因此,即使对电解质前体(多硫化物)进行加热,也不会发生由溶剂的残留引起的、加热导致的造粒,能够提供粒径的增大及粒度分布的扩大得以抑制的硫化物固体电解质。

[0089] 在使用包含单质硫的原料含有物的情况下,加热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的。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。

[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,在上述第九方案中,

[0091] 所述第1溶剂为包含从氧原子及氮原子中选择至少一种原子的有机溶剂,

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

[0093] 所述有机溶剂包含从醇溶剂、醚溶剂及腈溶剂中选择至少一种有机溶剂。

[0094] 上述第2溶剂不同于第1溶剂,且采用了作为烃溶剂的溶剂,因而从与第2溶剂的关系出发,作为第1溶剂,优选采用包含从氧原子及氮原子中选择至少一种原子、即被称为杂原子的原子的溶剂。若使用这样的第1溶剂,则经过由单质硫及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。

[0095] 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。

[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,在上述第九~第十一的任一方案中,

[0097] 进行所述加热时的加热温度为20°C以上500°C以下。

[0098] 如上所述,在本实施方式的制造方法中,通过加热,电解质前体可根据加热的条件而生成非晶性硫化物固体电解质、进而生成结晶性硫化物固体电解质。在此,在原料含有物包含单质硫的情况下,如上所述生成电解质前体(多硫化物)。因此,在原料含有物包含单质硫的情况下,进行加热除了生成上述的非晶性硫化物固体电解质、进而生成结晶性硫化物固体电解质以外,还包括电解质前体(多硫化物)的分解。若进行加热时的加热温度在上述范围内,则能够进行更高效且可靠的电解质前体(多硫化物)的分解、晶化。

[0099] 本实施方式的第十三方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第九~第十二的任一方案中,

[0100] 所述单质硫的使用量相对于1.0摩尔所述硫化锂为0.5摩尔以上。

[0101] 单质硫相对于硫化锂的使用量能够没有特别限制地采用,但优选以相对于1.0摩尔硫化锂为0.5摩尔以上这样的一定量以上的使用量来使用。该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。

[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,在上述第一~第八

的任一方案中，

[0103] 所述原料含有物包含硫化锂、硫化磷和从卤化锂及单质卤素中选择的至少一种含卤素原子的原料，

[0104] 且第十五方案的硫化物固体电解质的制造方法为，在上述第一～第九的任一方案中，

[0105] 所述原料含有物不含单质硫。

[0106] 在本实施方式的制造方法中，作为上述第九方案中的包含单质硫的原料含有物以外的原料含有物，还优选采用包含硫化锂、硫化磷和从卤化锂及单质卤素中选择的至少一种含卤素原子的原料的原料含有物。在本实施方式的制造方法中，即使是使用了各种原料含有物的电解质前体，也能够高效地提供粒径的增大及粒度分布的扩大得以抑制的硫化物固体电解质。即，在本实施方式的制造方法中，使电解质前体与第2溶剂接触是极其重要的。

[0107] 可以说根据本实施方式的制造方法，只要是上述原料含有物与第1溶剂的混合而得到的电解质前体，则无论是何种电解质前体，通过进行电解质前体与第2溶剂的接触，都可得到高效地提供粒径的增大及粒度分布的扩大得以抑制的硫化物固体电解质这样的效果。

[0108] 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，在上述第十四或第十五方案中，

[0109] 包括：在进行所述加热之前，一边供给硫化氢一边对所述电解质前体进行加热处理，

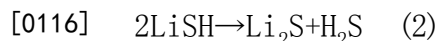
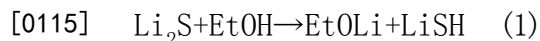
[0110] 且本实施方式的第十七方案的硫化物固体电解质的制造方法为，在上述第十四～第十六的任一方案中，

[0111] 所述第1溶剂包含醇溶剂及醚溶剂。

[0112] 在作为原料含有物采用包含硫化锂、硫化磷和从卤化锂及单质卤素中选择的至少一种含卤素原子的原料的原料含有物、进而采用不包含单质硫的原料含有物的情况下，一边供给硫化氢一边对电解质前体进行加热处理特别有效。此外在该情况下，作为第1溶剂，优选包含醇溶剂及醚溶剂。通过采用这样的溶剂，容易得到电解质前体，因此可更高效地得到硫化物固体电解质。

[0113] 通过在第1溶剂中混合原料含有物而形成电解质前体，但有时原料含有物中包含的原料的一部分以原料的状态存在。例如在使用硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 作为原料的情况下，有时硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 以保持原样的状态存在。本实施方式的制造方法中优选使用的醇溶剂等包含氧原子的溶剂如上所述容易得到电解质前体，在能够减少残留的原料的方面优异。另一方面，由于反应性较高，因此容易与硫化锂反应而生成乙醇锂等醇锂，有时原本可与其它原料反应的硫化锂变得无助于与其它原料的反应。而且，若醇锂原样残留，则硫化物固体电解质的纯度降低，且有时通过烧制而醇锂碳化并残留，导致离子电导率降低等品质的降低。

[0114] 如此，在使用包含醇溶剂及醚溶剂的溶剂作为第1溶剂的情况下，有时与电解质前体一起生成醇锂。在此，通过一边供给硫化氢一边对电解质前体进行加热处理，能够使残留的醇锂成为硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ )。具体而言，可认为发生以下的反应式 (1) ~ (3) 的反应。



[0117]  $2\text{EtOLi} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Li}_2\text{S} + 2\text{EtOH}$  (3)

[0118] 上述反应设想了使用硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 作为原料, 并使用乙醇 ( $\text{EtOH}$ ) 作为第1溶剂的醇溶剂的情况。若硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 以原样的状态存在, 则如反应式 (1) 所示, 通过与乙醇反应而生成乙醇锂 ( $\text{LiOEt}$ ) 及氢硫化锂 ( $\text{LiSH}$ )。氢硫化锂 ( $\text{LiSH}$ ) 如反应式 (2) 那样分解, 生成硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 及硫化氢。

[0119] 反应式 (1) 中生成的乙醇锂 ( $\text{LiOEt}$ ) 如反应式 (3) 所示地, 与反应式 (2) 中生成的硫化氢及另外供给的硫化氢反应, 生成硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ )。通过反应式 (3) 生成的硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 有时也与其它原料反应而形成硫化物固体电解质, 即便原样残留, 也不会发生使硫化物固体电解质的离子电导率降低这样的情况。如此, 通过一边供给硫化氢一边进行加热处理, 能够抑制醇锂这样的杂质的残留及原料的损失, 提高硫化物固体电解质的品质。

[0120] 此外, 在本实施方式的制造方法中, 由于使电解质前体与第2溶剂接触, 因此能够去除附着于电解质前体的表面的第1溶剂, 进而也能够去除醇锂这样的杂质。因此, 除了抑制粒径的增大及粒度分布的扩大这样的原本的效果以外, 还能够进一步抑制醇锂这样的杂质的残留及原料的损失, 进一步提高硫化物固体电解质的品质。

[0121] 本实施方式的第十八方案的硫化物固体电解质的制造方法为, 在上述第十七方案中,

[0122] 在得到所述包含电解质前体的溶液时, 在醚溶剂中将所述原料含有物混合, 接着加入醇溶剂进行混合。

[0123] 如上所述, 作为第1溶剂, 能够采用包含醇溶剂及醚溶剂的溶剂, 可以一并使用包含醇溶剂及醚溶剂的混合溶剂, 也可以如第十八方案那样阶段性地使用醇溶剂和醚溶剂。

[0124] 以下, 在第十八方案的说明中, 将第1溶剂中最初与原料含有物混合的溶剂称为第1-1溶剂, 将接着使用的溶剂称为第1-2溶剂。

[0125] 第十八方案为如下方案: 在采用包含醇溶剂及醚溶剂的溶剂作为第1溶剂的情况下, 使用醚溶剂作为第1-1溶剂, 使用醇溶剂作为第1-2溶剂。即, 对采用包含醇溶剂及醚溶剂的溶剂作为第1溶剂时的醇溶剂及醚溶剂的优选使用顺序进行规定。

[0126] 在采用液相法的制造方法中, 优选在液相中硫化锂、其它五硫化二磷、以及例如溴化锂、碘化锂、氯化锂等包含卤素原子的原料不分离而有助于电解质前体的形成。如上所述, 使用醇溶剂作为第1溶剂在促进电解质前体的形成的方面是有效的, 但由于反应性高, 因此容易使硫化锂成为醇锂。此外, 已知特别是与包含卤素原子的原料的反应性也高。这样, 在第1溶剂为包含醚溶剂及醇溶剂的溶剂的情况下, 处于容易产生原料的一部分的分离及损失的状况。

[0127] 在第十八方案中, 首先通过使用醚溶剂作为第1-1溶剂, 制备与原料含有物的混合物, 即在不使原料含有物完全溶解的情况下制成混合物。原料含有物在第1-1溶剂中不完全溶解, 因此反应较慢, 由溶剂、原料彼此形成基于某种力 (分子间力及化学键等) 的结合状态。特别是与溶剂形成松散的结合状态, 能够抑制原料的损失。

[0128] 接着, 将混合物与第1-2溶剂混合, 由此得到包含电解质前体的溶液。如上所述, 在混合物中, 原料含有物中包含的各原料以各原料彼此及溶剂形成结合状态的方式被保持, 而通过将其与第1-2溶剂混合, 在维持与所述第1-1溶剂的松散结合的状态下溶解, 得到溶解有电解质前体的溶液。

[0129] 在此,原料在原料彼此形成结合状态、进而与第1-1溶剂形成松散的结合状态的状态下被供给至第1-2溶剂,由此在不会产生分离及由第1-2溶剂与原料的反应而导致的损失的情况下,形成电解质前体,有助于硫化物固体电解质的形成。例如,如上所述,即使在使用硫化磷(例如五硫化二磷( $P_2S_5$ ))作为原料的情况下,也能够抑制硫化磷及其反应物在第1-2溶剂中的溶解及反应,因此能够不使硫化磷分离及损失而有助于硫化物固体电解质的形成。

[0130] 如此,通过分开使用第1-1溶剂和第1-2溶剂,能够抑制作为原料而优选使用的硫化锂、硫化磷以及卤化锂等各种原料的分离及损失。

[0131] 本实施方式的第十九方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第十四~第十八的任一方案中,

[0132] 进行所述加热时的加热温度为 $150^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0133] 在原料含有物包含硫化锂、硫化磷和从卤化锂及单质卤素中选择的至少一种含卤素原子的原料的情况下,通过上述加热温度进行加热,能够更高效地生成非晶性硫化物固体电解质、进而生成结晶性硫化物固体电解质。

[0134] 本实施方式的第二十方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一~第十九的任一方案中,

[0135] 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。

[0136] 若硫化物固体电解质包含卤素原子,则具有高离子电导率。在卤素原子中,通过含有从氯原子、溴原子及碘原子中选择的至少一种卤素原子,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。

[0137] 本实施方式的第二十一方案的硫化物固体电解质的制造方法为,在上述第一~第二十方案中,

[0138] 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。

[0139] 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。

[0140] (硫化物固体电解质)

[0141] 在本说明书中,“固体电解质”是指在氮气气氛下在 $25^{\circ}\text{C}$ 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,且优选具有由锂原子引起的离子电导率的固体电解质。

[0142] “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。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] [硫化物固体电解质的制造方法]

[0146] 本实施方式的硫化物固体电解质的制造方法为,

[0147] 一种硫化物固体电解质的制造方法,包括:

[0148] 在第1溶剂中将包含多种原料的原料含有物混合,得到包含电解质前体的溶液,所述原料包含从锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子中选择至少一种原子;

[0149] 从所述溶液中去掉所述溶剂,得到电解质前体;

[0150] 使所述电解质前体与第2溶剂接触;以及

[0151] 接着进行加热,

[0152] 所述第2溶剂不同于所述第1溶剂,且为烃溶剂。

[0153] 如上所述,根据本实施方式的制造方法,若进行电解质前体与第2溶剂的接触,则只要是通过上述的原料含有物与第1溶剂的混合而得到的电解质前体,则无论是何种电解质前体,均能够得到高效地提供粒径的增大及粒度分布的扩大得以抑制的硫化物固体电解质的效果。这样,在本实施方式的制造方法中,使电解质前体与第2溶剂接触是极其重要的,因此从接触开始进行说明。

[0154] (使电解质前体与第2溶剂接触)

[0155] 本实施方式的制造方法包括:使在得到包含电解质前体的溶液时得到的电解质前体与第2溶剂接触。由此,如上所述,不会发生由第1溶剂的残留引起的、加热导致的造粒,能够提供粒径的增大及粒度分布的扩大得以抑制的硫化物固体电解质。

[0156] (第2溶剂)

[0157] 本实施方式的制造方法中采用的第2溶剂需要与第1溶剂不同并且为烃溶剂。通过使用这样的第2溶剂,不会发生由第1溶剂的残留引起的、加热导致的造粒,能够提供粒径的增大及粒度分布的扩大得以抑制的硫化物固体电解质。

[0158] 作为第2溶剂的烃溶剂,可优选地例举脂肪族烃溶剂、脂环式烃溶剂及芳香族烃溶剂等烃溶剂。

[0159] 更具体而言,可代表性地优选地例举: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。

[0160] 上述烃溶剂中,优选芳香族烃溶剂,更优选甲苯、二甲苯、均三甲苯、乙苯、叔丁基苯等烷基苯。烷基苯所具有的烷基的碳数优选为1以上,作为上限优选为4以下,更优选为3以下,进一步优选为2以下。在此,上述烷基的碳数为一个烷基的碳数,在具有多个烷基的情况下,优选具有多个具有上述碳数的烷基。

[0161] 在本实施方式的制造方法中,上述烃溶剂能够单独使用或组合多种使用。

[0162] 此外,作为第2溶剂的烃溶剂所具有的性状,优选卤化锂在25°C下的溶解度为0.5

质量%以下。若烃溶剂所具有的、卤化锂在25°C下的溶解度低至上述范围内,则如上所述,电解质前体中包含的锂原子、卤素原子不会被取入至第2溶剂而是能够保持在电解质前体中,因此不仅抑制粒径的增大及粒度分布的扩大,而且得到的固体电解质的离子电导率提高。

[0163] 从与此同样的观点出发,溶解度更优选为0.4质量%以下,进一步优选为0.2质量%以下。作为溶解度的下限,没有特别限制,优选为0质量%、即完全不溶解,但现实中为0.01质量%以上。

[0164] 作为接触中的第2溶剂的使用量,只要能够去除第1溶剂就没有特别限制,例如可以设为相对于100质量份电解质前体为50质量份以上10000质量份以下。从更高效且可靠地去除第1溶剂的观点出发,优选为100质量份以上,更优选为300质量份以上,进一步优选为500质量份以上,作为上限优选为8000质量份以下,更优选为5000质量份以下,进一步优选为3000质量份以下。

[0165] 电解质前体与第2溶剂的接触进行至少1次即可。从更高效且可靠地去除第1溶剂的观点出发,优选为2次以上,作为上限优选为8次以下,更优选为4次以下。

[0166] 作为电解质前体与第2溶剂的接触的方法,只要两者接触则对其方法没有特别限制。例如,通过通常被称为溶剂清洗的方法、即将电解质前体及第2溶剂混合而进行倾析或使用玻璃过滤器的过滤等操作来去除第2溶剂这样的方法进行即可。

[0167] 作为电解质前体与第2溶剂的接触中的温度条件,没有特别限制,例如为-10~130°C,优选为10~120°C,更优选为室温(20°C)~110°C。若为上述温度范围,则容易抑制粒径的增大及粒度分布的增大。

[0168] 此外,除了抑制粒径的增大及粒度分布的增大以外,从减小粒径且减小粒度分布的观点出发,优选为40~130°C,更优选为60~120°C,进一步优选为80~110°C,更进一步优选为90~105°C。

[0169] (关于上述接触以外)

[0170] 接着,依次对“使电解质前体与第2溶剂接触”以外的“得到包含电解质前体的溶液”、“得到电解质前体”、“进行加热”进行说明。

[0171] 如上所述,在本实施方式的制造方法中,如果是通过上述的原料含有物与第1溶剂的混合而得到的电解质前体,则无论是何种电解质前体,只要使电解质前体与第2溶剂接触,就能够高效地制造粒径的增大及粒度分布的扩大得以抑制的硫化物固体电解质。关于电解质前体,主要可以根据原料含有物中包含的原料的不同而改变,优选根据原料含有物分为以下的两个方式(i)及(ii)。因此,将原料含有物分为以下的情况来进行说明。

[0172] 实施方式(i)包含单质硫的情况;

[0173] 实施方式(ii)包含硫化锂、硫化磷和从卤化锂及单质卤素中选择的至少一种含卤素原子的原料的情况。

[0174] 实施方式(i)和(ii)的原料含有物中包含的原料不同,但“得到包含电解质前体的溶液”、“得到电解质前体”、“使电解质前体与第2溶剂接触”及“进行加热”的操作在任一实施方式中均进行。但是,由于原料不同,在上述各种操作中,在“得到包含电解质前体的溶液”、“得到电解质前体”及“进行加热”时,有时各条件不同。另一方面,也存在各条件相同的情况。此外,本实施方式的制造方法中采用的原料含有物优选为上述实施方式(i)及(ii),

但不限于这些实施方式。

[0175] 以下,根据实施方式(i)中的“得到包含电解质前体的溶液”、“得到电解质前体”、“进行加热”进行说明,但对于实施方式(ii)的内容、以及相当于其它实施方式的部分,即使没有特别说明,也适用于实施方式(ii)、其它实施方式。

[0176] (实施方式(i))

[0177] 在实施方式(i)中,原料含有物包含多种含从锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子中选择的至少一种原子的原料,且包含单质硫。

[0178] (得到包含电解质前体的溶液)

[0179] 本实施方式的制造方法在上述电解质前体与第2溶剂接触之前制备电解质前体。即,包括:在第1溶剂中将包含多种原料的原料含有物混合,得到包含电解质前体的溶液,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。

[0180] 关于得到包含电解质前体的溶液,首先从原料含有物进行说明。

[0181] (原料含有物)

[0182] 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,且在实施方式(i)的情况下,原料含有物包含单质硫。

[0183] 原料含有物中包含的原子是从锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子中选择的至少一种原子,从提高离子电导率的观点出发,优选包含锂原子、硫原子及磷原子,更优选包含锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子。

[0184] 在实施方式(i)中,作为原料含有物中包含的单质硫以外的原料,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( $I_2$ )。

[0185] 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。

[0186] 在实施方式(i)的情况下,原料含有物包含单质硫即可,若考虑多硫化物的形成容易度,则在上述之中,优选包含硫化锂。此外,优选三硫化二磷( $P_2S_3$ )、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。

[0187] 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,

更优选氯原子及溴原子、溴原子及碘原子的组合。

[0188] 因此,作为上述卤化锂,优选氯化锂、溴化锂、碘化锂,更优选氯化锂及溴化锂、溴化锂及碘化锂的组合。作为卤素单质,优选氯( $\text{Cl}_2$ )、溴( $\text{Br}_2$ )、碘( $\text{I}_2$ ),更优选氯( $\text{Cl}_2$ )及溴( $\text{Br}_2$ )、溴( $\text{Br}_2$ )及碘( $\text{I}_2$ )的组合。此外,卤化锂及卤素单质能够单独使用或将多种组合使用。

[0189] 在实施方式(i)中,作为包含单质硫的原料的组合,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。此外,作为卤化锂,优选氯化锂、溴化锂、碘化锂,更优选氯化锂及溴化锂、溴化锂及碘化锂的组合,作为卤素单质,优选氯、溴及碘,更优选氯及溴、溴及碘的组合。

[0190] 作为上述优选的原料之一的硫化锂例如能够通过将氢氧化锂与单质硫组合使用而生成。因此,在包含硫化锂作为原料含有物的情况下,硫化锂例如可以使用作为市售品的硫化锂,此外也可以是通过氢氧化锂等其它包含锂原子的原料与单质硫等包含硫原子的原料的反应而得到的硫化锂。

[0191] 在本实施方式中,也能够使用包含 $\text{PS}_4$ 结构的 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 作为原料的一部分。具体而言,先制造 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 等进行准备,将其作为原料使用。

[0192]  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 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%。

[0193] 此外,在使用 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 和卤素单质的情况下,卤素单质相对于 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 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%。

[0194] 在本实施方式中使用的硫化锂优选为粒子。

[0195] 硫化锂粒子的平均粒径( $D_{50}$ )优选为0.1 $\mu\text{m}$ 以上1000 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为0.5 $\mu\text{m}$ 以上100 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为1 $\mu\text{m}$ 以上20 $\mu\text{m}$ 以下。在本说明书中,平均粒径( $D_{50}$ )是在描绘粒径分布累计曲线时从粒径最小的粒子依次累计而达到整体的50%(体积基准)时的粒径,体积分布例如为能够使用激光衍射/散射式粒径分布测量装置测量的平均粒径。此外,在作为上述原料而例示的原料中,对于固体的原料优选具有与上述硫化锂粒子相同程度的平均粒径,即,优选平均粒径在与上述硫化锂粒子的平均粒径相同的范围内。

[0196] (关于原料的掺混比)

[0197] 在实施方式(i)中,在使用单质硫和硫化锂的情况下,单质硫相对于硫化锂的使用量能够没有特别限制地采用。在使用单质硫的情况下,如上所述,经由与硫化锂反应而形成锂的多硫化物所带来的硫的自由基的生成,促进与其它原料的反应,由此得到作为电解质前体的多硫化物。

[0198] 单质硫相对于硫化锂的使用量根据通过本实施方式的制造方法想要得到的硫化物固体电解质的种类而改变,因此不能一概而论,在硫化物固体电解质包含锂原子、磷原子及硫原子的情况下,相对于1.0摩尔硫化锂,优选为0.5摩尔以上,更优选为0.7摩尔以上。

[0199] 在硫化物固体电解质包含锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子的情况下,相对于1.0摩尔硫化锂,优选以超过1.0摩尔的过量的使用量来使用,且更优选为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。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。

[0200] 上述任一情况下作为上限均没有特别限制,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。

[0201] 此外,在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包含锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子的情况下,单质硫的使用量相对于为了成为其组成所需的硫原子优选为110%以上,更优选为130%以上,进一步优选为150%以上,更进一步优选为170%以上的量。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。

[0202] 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%。

[0203] 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%。

[0204] 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%。

[0205] 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%。

[0206] 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。

[0207] 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%。

[0208] 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( $\alpha$ mol%)及卤化锂相对于这些的合计量的含量( $\beta$ mol%)优选满足下述式(2),更优选满足下述式(3),进一步优选满足下述式(4),更进一步优选满足下述式(5)。

$$[0209] \quad 2 \leq 2\alpha + \beta \leq 100 \cdots (2)$$

$$[0210] \quad 4 \leq 2\alpha + \beta \leq 80 \cdots (3)$$

$$[0211] \quad 6 \leq 2\alpha + \beta \leq 50 \cdots (4)$$

$$[0212] \quad 6 \leq 2\alpha + \beta \leq 30 \cdots (5)$$

[0213] 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。

[0214] 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。

[0215] 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。

[0216] 若设为以上的原料的掺混比,则容易得到通过本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质所具有的优选的晶体结构、即硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构、硫银锗矿型晶体结构。

[0217] (第1溶剂)

[0218] 在上述实施方式(i)中,作为进行上述原料的混合时使用的第1溶剂,出于与上述第2溶剂的关系,采用不同于第2溶剂的溶剂即可。作为第1溶剂,也能够使用在第2溶剂中例示的烃溶剂且作为第2溶剂采用的烃溶剂以外的溶剂,但优选使用包含杂原子的溶剂。

[0219] 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。

[0220] 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。

[0221] 这些溶剂可以单独使用一种,也可以组合使用多种,特别优选使用从醇溶剂、醚溶剂及腈溶剂中选择的至少一种有机溶剂,更优选将醇溶剂、醚溶剂及腈溶剂组合使用。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。

[0222] (醇溶剂)

[0223] 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。

[0224] 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。

[0225] 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。

[0226] 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。

[0227] 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。

[0228] 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。

[0229] 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。

[0230] 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。

[0231] 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。

[0232] 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。

[0233] 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。

[0234] 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。

[0235] 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。

[0236] 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。

[0237] 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。

[0238] 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。

[0239] 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。

[0240] (醚溶剂)

[0241] 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。

[0242] 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。

[0243] 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。

[0244] 此外,脂肪族醇可以为直链状也可以为支链状。

[0245] 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。

[0246] 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。

[0247] 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。

[0248] 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。

[0249] 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。

[0250] 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。

[0251] 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。

[0252] (腈溶剂)

[0253] 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。

[0254] 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。

[0255] 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。

[0256] 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。

[0257] 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。

[0258] 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。

[0259] 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。

[0260] 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。

[0261] 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。

[0262] 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。

[0263] (其它具有杂原子的溶剂)

[0264] 此外,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,例如还可优选地例举:乙二胺、二氨基丙烷、二甲基乙二胺、四甲基乙二胺(TMEDA)、四甲基二氨基丙烷(TMPDA)等脂肪族胺;环丙二胺、环己二胺等脂环式胺;吡啶等杂环式芳香族类的胺溶剂,此外,作为酰胺溶剂,例如还可优选地例举: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。

[0265] (其它溶剂)

[0266] 在得到包含电解质前体的溶液时,使用上述包含杂原子的溶剂作为第1溶剂的情况下,作为上述第1溶剂以外的其它溶剂,也可以使用作为上述第2溶剂例示的脂肪族烃溶剂、脂环族烃溶剂、芳香族烃溶剂等烃溶剂。

[0267] 在该情况下,作为其它溶剂的使用量,其使用量越少越优选,例如相对于100.0容量份上述第1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第1溶剂。

[0268] (第1溶剂的使用量)

[0269] 在本实施方式的制造方法中,在使用醇溶剂作为第1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。

[0270] 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,更进一步优选为容量份以下。

[0271] (混合)

[0272] 本实施方式的制造方法在上述第1溶剂中混合包含原料的原料含有物。通过第1溶剂中混合原料含有物,得到包含电解质前体的溶液。在实施方式(i)中,经由硫的自由基生成电解质前体(多硫化物),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。

[0273] 在第1溶剂中混合原料含有物的方法没有特别限制,只要在能够在第1溶剂中混合原料含有物的装置中投入第1溶剂及原料含有物进行混合即可。例如,优选将第1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,逐渐添加第1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。

[0274] 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。

[0275] 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。

[0276] 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。

[0277] 在进行分批混合的情况下,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。

[0278] 从与此同样的观点出发,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。

[0279] 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。

[0280] 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,也能够于溶剂中混合以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。

[0281] 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。

[0282] 本实施方式的制造方法的特征在于包括:在第1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。

[0283] 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。

[0284] 作为在第1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。

[0285] 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。

[0286] 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。

[0287] 在第1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。

[0288] 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°C,优选为-10~50°C,更优选为室温(20°C)左右(例如室温±5°C左右)。

[0289] (得到电解质前体)

[0290] 本实施方式的制造方法包括:从通过上述得到包含电解质前体的溶液的操作而得到的溶液中去除第1溶剂,得到电解质前体。在本实施方式的制造方法中,由于得到包含电解质前体的溶液,因此需要从该溶液中去除溶剂,得到电解质前体的粉末。这是因为溶解于溶液中的电解质前体无法与第2溶剂接触。

[0291] 作为从包含电解质前体的溶液中去除溶剂的方法,没有特别限制,例如可例举利用干燥的方法。

[0292] 作为干燥条件,干燥温度根据进行干燥的压力条件、第1溶剂的沸点等而变动,因此不能一概而论,通常为5°C以上且低于200°C,优选为20°C~190°C,更优选为35~175°C,进一步优选为50~160°C。此外,作为压力条件,能够在常压、加压下进行,但优选使用真空泵等设为减压干燥(真空干燥)。

[0293] 且干燥时间通常为1分钟~10小时,优选为10分钟~8小时,更优选为30分钟~6小时,进一步优选为1小时~5小时。

[0294] 如此,通过干燥等方法,得到溶解于包含电解质前体的溶液的电解质前体的粉末。通过得到电解质前体而制成电解质前体的粉末,能够进行电解质前体与第2溶剂的接触。

[0295] 在实施方式(i)中,得到电解质前体可以通过与后述的“进行加热”中的“第一加热”同样的操作来进行,也可以分为“第一加热-1”及“第一加热-2”来进行。“第一加热”中的加热温度如后述那样为20°C以上且低于150°C,实质上处于上述的“利用干燥的方法”中的干燥温度的范围内。因此,若为后述的“第一加热”的温度条件,则即使考虑上述干燥温度的

条件,也难以产生由溶剂的残留引起的、加热导致的造粒。另外,得到电解质前体时的与上述“第一加热”同样的操作以包含电解质前体的溶液为对象进行即可,即以包含电解质前体及第1溶剂的溶液为对象进行即可,不需要将第1溶剂置换为第2溶剂。

[0296] 通过与后述的“第一加热”同样的操作进行得到电解质前体的操作,在进行电解质前体与第2溶剂的接触后,在加热中,可以通过“第一加热”、“第二加热”的方法进行加热,也可以省略“第一加热”,进行“第二加热”。在此,在进行“第一加热”的情况下,也可以分为“第一加热-1”及“第一加热-2”来进行。总之,通过与“第一加热”同样的操作来进行得到电解质前体的操作,如上所述,不易发生造粒,因此能够进一步减小粒径及粒度分布,并且能够进一步抑制粒径的增大及粒度分布的变化。

[0297] 关于得到实施方式(ii)中的电解质前体的详细情况将后述,但得到电解质前体可以通过与实施方式(i)的“进行加热”中的“第一加热”同样的操作来进行,也可以分为“第一加热-1”及“第一加热-2”来进行。

[0298] (进行加热)

[0299] 本实施方式的制造方法包括:从上述包含电解质前体的溶液中去掉溶剂而制成电解质前体,使电解质前体与第2溶剂接触,接着进行加热。

[0300] 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°C以上,作为上限优选为500°C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。

[0301] 在实施方式(i)中,通过加热,能够进行因所生成的多硫化物(即,电解质前体)的分解而引起的硫化物固体电解质的形成、通过多硫化物的分解而生成的单质硫的去除、溶剂的去除及晶化。实施方式(i)中的加热温度优选设为上述加热温度的范围内、即20°C以上500°C以下。

[0302] 在实施方式(i)中的加热中,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°C以上且低于150°C的第一加热和加热温度为150°C以上500°C以下的第二加热来进行。

[0303] 作为第一加热中的加热温度,只要为20°C以上且低于150°C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。

[0304] 通常在20°C以上开始溶剂的去除,在60°C以上开始多硫化物的分解,在100°C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。

[0305] 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°C以上,作为上限优选低于60°C,更优选为50°C以下。通过设为这样的温度范围,能够进行溶剂的去除。

[0306] 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°C以上,更优选为65°C以上,进一步优选为75°C以上,更进一步优选为95°C以上,特别优选为110°C以上,作为上限低于150°C,更优选为145°C以下,进一步优选为135°C以下,更进一步优选为130°C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。

[0307] 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°C以上(低于100°C),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°C以上(低于150°C)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。

[0308] 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°C以上(低于60°C),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°C以上(低于100°C)进行加热,则能够分解多硫化物,进而作为第一加热-3以100°C以上(低于150°C)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°C以上(低于150°C),还能够同时进行多硫化物的分解及硫的去除。

[0309] 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°C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。

[0310] 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。

[0311] 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。

[0312] 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)。

[0313] 如上所述,“得到电解质前体”能够通过上述“第一加热”同样的操作来进行。在该情况下,“第一加热”既可以省略也可以进行,若考虑到通过以与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目的,则优选进行“第一加热”。

[0314] 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°C以上500°C以下即可,优选为160°C以上,更优选为200°C以上,进一步优选为240°C以上,作为上限优选为480°C以下,更优选为460°C以下,进一步优选为440°C以下。

[0315] 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。

[0316] 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°C以上且低于270°C、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°C以上500°C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°C以下,更优选为255°C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°C以上,更优选为340°C以上,进一步优选为375°C以上。

[0317] 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。

[0318] 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。

[0319] (硫的去除)

[0320] 在实施方式(i)中,使用单质硫作为原料,并且电解质前体为多硫化物,因此如上所述,通过加热能够去除硫,但有时残留有剩余的硫。在该情况下,也可以通过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°C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,例如可例举溶剂去除、加氢脱硫等方法。

[0321] 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。

[0322] 另外,本实施方式的制造方法中的使电解质前体与第2溶剂接触也可以说是溶剂清洗的一方案。因此,通过在进行加热之前进行的接触,除了附着于电解质前体的溶剂的去除以外,还可能发生硫的去除。因此,也可以不另行进行硫的去除,此外例如在如上所述将第一加热的温度设为低于100°C的情况等想要更可靠地进行溶剂的去除的情况下等,也可以进行硫的去除。

[0323] 作为用于硫的去除的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。

[0324] 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°C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。

[0325] (非晶性硫化物固体电解质)

[0326] 在本实施方式的制造方法的实施方式(i)中,通过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。

[0327] 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 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 等由硫化锂、硫化磷和卤化锂构成的固体电解质;还包含氧原子、硅原子等其它原子的固体电解质,例如 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 等固体电解质。从得到更高的离子电导率的观点来看,优选 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 等由硫化锂、硫化磷和卤化锂构成的固体电解质。

[0328] 构成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。

[0329] 在通过本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质(非晶性硫化物固体电解质及结晶性硫化物固体电解质)中,锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子的组成比(摩尔比)优选为 $1.0 \sim 1.8:0.1 \sim 0.8:1.0 \sim 2.0:0.01 \sim 0.6$ ,更优选为 $1.1 \sim 1.7:0.2 \sim 0.6:1.2 \sim 1.8:0.05 \sim 0.5$ ,进一步优选为 $1.2 \sim 1.6:0.25 \sim 0.5:1.3 \sim 1.7:0.08 \sim 0.4$ 。此外,在并用溴及碘、或溴及氯作为卤素原子的情况下,锂原子、磷原子、硫原子、溴、及碘(或氯)的组成比(摩尔比)优选为 $1.0 \sim 1.8:0.1 \sim 0.8:1.0 \sim 2.0:0.01 \sim 0.3:0.01 \sim 0.3$ ,更优选为 $1.1 \sim 1.7:0.2 \sim 0.6:1.2 \sim 1.8:0.02 \sim 0.25:0.02 \sim 0.25$ ,进一步优选为 $1.2 \sim 1.6:0.25 \sim 0.5:1.3 \sim 1.7:0.03 \sim 0.2:0.03 \sim 0.2$ ,更进一步优选为 $1.35 \sim 1.45:0.3 \sim 0.45:1.4 \sim 1.7:0.04 \sim 0.18:0.04 \sim 0.18$ 。

[0330] 通过将锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子的组成比(摩尔比)设在上述范围内,可以容易地得到具有后述的晶体结构中的硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构或者硫银锗矿型晶体结构的、更高的离子电导率的固体电解质。

[0331] 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。

[0332] 作为粒子状的非晶性硫化物固体电解质的平均粒径( $D_{50}$ ),例如为 $0.01\mu\text{m}$ 以上,进一步为 $0.03\mu\text{m}$ 以上、 $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $0.1\mu\text{m}$ 以上,作为上限为 $200.0\mu\text{m}$ 以下,进一步为 $100.0\mu\text{m}$ 以下、 $90.0\mu\text{m}$ 以下、 $80.0\mu\text{m}$ 以下、 $70.0\mu\text{m}$ 以下。

[0333] (结晶性硫化物固体电解质)

[0334] 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,可优选地例举 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 晶体结构、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 晶体结构、 $\text{Li}_7\text{PS}_6$ 晶体结构、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 晶体结构、在 $2\theta=20.2^\circ$ 附近及 $23.6^\circ$ 附近具有峰的晶体结构(例如日本特开2013-16423号公报)等。

[0335] 还可优选地例举 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型晶体结构(参照Kanno等,Journal of The Electrochemical Society(《电化学会志》),148(7)A742-746(2001))、与 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型类似的晶体结构(参照Solid State Ionics(《固态离子》),177(2006),2721-2725)等。

[0336] 从得到更高的离子电导率的方面来看,通过本实施方式的制造方法得到的结晶性硫化物固体电解质的晶体结构在上述之中优选为硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构。在此,“硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构”表示 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型晶体结构、与 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型类似的晶体结构中的任一种晶体结构。

[0337] 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 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ( $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ )。

[0338] 在使用CuK $\alpha$ 射线的X射线衍射测量中, Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>晶体结构的衍射峰例如出现在2 $\theta$ =17.5°、18.3°、26.1°、27.3°、30.0°附近, Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>晶体结构的衍射峰例如出现在2 $\theta$ =16.9°、27.1°、32.5°附近, Li<sub>7</sub>PS<sub>6</sub>晶体结构的衍射峰例如出现在2 $\theta$ =15.3°、25.2°、29.6°、31.0°附近, Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>晶体结构的衍射峰例如出现在2 $\theta$ =17.8°、18.5°、19.7°、21.8°、23.7°、25.9°、29.6°、30.0°附近, Li<sub>4-x</sub>Ge<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>S<sub>4</sub>类硫化结晶锂超离子导体区域II (thio-LISICON Region II) 型晶体结构的衍射峰例如出现在2 $\theta$ =20.1°、23.9°、29.5°附近, 与Li<sub>4-x</sub>Ge<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>S<sub>4</sub>类硫化结晶锂超离子导体区域II (thio-LISICON Region II) 型类似的晶体结构的衍射峰例如出现在2 $\theta$ =20.2°、23.6°附近。另外, 这些峰位置可以在 $\pm 0.5^\circ$ 的范围内浮动。

[0339] 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<sub>7</sub>PS<sub>6</sub>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。

[0340] 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<sub>7-x</sub>P<sub>1-y</sub>Si<sub>y</sub>S<sub>6</sub>及Li<sub>7+x</sub>P<sub>1-y</sub>Si<sub>y</sub>S<sub>6</sub> (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CuK $\alpha$ 射线的X射线衍射测量中, 主要具有在2 $\theta$ =15.5°、18.0°、25.0°、30.0°、31.4°、45.3°、47.0°及52.0°的位置出现的峰。

[0341] 作为硫银锗矿型晶体结构的组成式, 还可例举组成式Li<sub>7-x-2y</sub>PS<sub>6-x-y</sub>Cl<sub>x</sub> (0.8 $\leq$ x $\leq$ 1.7, 0<y $\leq$ -0.25x+0.5)。由该组成式表示的硫银锗矿型晶体结构优选为立方晶, 在使用CuK $\alpha$ 射线的X射线衍射测量中, 主要具有在2 $\theta$ =15.5°、18.0°、25.0°、30.0°、31.4°、45.3°、47.0°及52.0°的位置出现的峰。

[0342] 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<sub>7-x</sub>PS<sub>6-x</sub>Ha<sub>x</sub> (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CuK $\alpha$ 射线的X射线衍射测量中, 主要具有在2 $\theta$ =15.5°、18.0°、25.0°、30.0°、31.4°、45.3°、47.0°及52.0°的位置出现的峰。

[0343] 另外, 这些峰位置可以在 $\pm 0.5^\circ$ 的范围内浮动。

[0344] 作为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, 上述之中优选为具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质、具有硫银锗矿型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质。

[0345] 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。

[0346] 作为粒子状的结晶性硫化物固体电解质的平均粒径(D<sub>50</sub>), 例如为0.01 $\mu$ m以上, 进一步为0.03 $\mu$ m以上、0.05 $\mu$ m以上、0.1 $\mu$ m以上, 作为上限为200.0 $\mu$ m以下, 进一步为100.0 $\mu$ m以下、90.0 $\mu$ m以下、80.0 $\mu$ m以下、70.0 $\mu$ m以下。

[0347] (实施方式(ii))

[0348] 在实施方式(ii)的情况下, 原料含有物包含多种含从锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子中选择的至少一种原子的原料, 且包含硫化锂、硫化磷和从卤化锂及单质卤素中选择的至少一种含卤素原子的原料。

[0349] (得到包含电解质前体的溶液)

[0350] 对于实施方式(ii)中的得到包含电解质前体的溶液, 从原料含有物进行说明。

[0351] (原料含有物)

[0352] 实施方式(ii)中采用的原料含有物包含多种含从锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子中选择的至少一种原子的原料, 且包含硫化锂、硫化磷和从卤化锂及单质卤素中选择

的至少一种含卤素原子的原料。此外,实施方式(ii)中采用的原料含有物优选不含单质硫。这样,实施方式(i)和(ii)所使用的原料不同。

[0353] 实施方式(ii)中采用的原料含有物在包含硫化磷、卤化锂及单质卤素作为原料这一方面与实施方式(i)的原料含有物不同,对于这些原料以外,能够采用作为上述实施方式(i)的原料含有物而例示的原料。

[0354] 关于实施方式(ii)中的原料的掺混比,能够应用与上述实施方式(i)中说明的原料的掺混比同样的掺混比。例如,在上述实施方式(i)中,在使用硫化锂、单质硫、五硫化二磷及卤化锂的情况下,作为硫化锂相对于硫化锂及五硫化二磷的合计的比例,虽然为包含单质硫的实施方式,但也能够应用于优选不包含单质硫的实施方式(ii)。通过采用这样的掺混比,容易得到由本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质所具有的优选的晶体结构、即硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构、硫银锗矿型晶体结构。

[0355] (第1溶剂)

[0356] 在实施方式(ii)中,作为进行上述原料的混合时使用的第1溶剂,出于与上述第2溶剂的关系,采用不同于第2溶剂的溶剂即可,此外能够使用作为第2溶剂采用的烃溶剂以外的烃溶剂、以及优选使用包含杂原子的溶剂也与上述实施方式(i)相同。

[0357] 在实施方式(ii)中,在包含杂原子的溶剂中,优选醇溶剂及醚溶剂。醇溶剂及醚溶剂可以单独使用,也可以将多种组合使用,特别优选使用醇溶剂及醚溶剂。作为这些溶剂,可例举与上述实施方式(i)中说明的溶剂同样的溶剂。

[0358] (第1-1溶剂及第1-2溶剂)

[0359] 在实施方式(ii)中,作为进行上述原料的混合时使用的第1溶剂的使用方式,优选在醚溶剂(第1-1溶剂)中混合原料含有物,接着加入醇溶剂(第1-2溶剂)进行混合。在包含多种溶剂的混合溶剂作为第1溶剂的情况下,通过分开使用第1-1溶剂和第1-2溶剂,能够抑制优选用作原料的硫化锂、硫化磷、以及卤化锂等各种原料的分离及损失。

[0360] 在第1溶剂包含醇溶剂及醚溶剂的情况下,第1-1溶剂优选为醚溶剂,第1-2溶剂优选为醇溶剂。

[0361] 作为第1-1溶剂,除了醚溶剂以外,例如在包含氧原子、氮原子这样的杂原子的溶剂中,酯溶剂、胺溶剂也可以优选地进行使用。上述之中,优选醚溶剂。且在醚溶剂中,优选脂环式醚,特别优选四氢呋喃。

[0362] 作为第1-1溶剂的使用量,相对于100g原料含有物优选为100mL以上,更优选为200mL以上,进一步优选为350mL以上,更进一步优选为450mL以上,作为上限优选为1000mL以下,更优选为850mL以下,进一步优选为700mL以下,更进一步优选为550mL以下。

[0363] 作为第1-2溶剂,优选醇溶剂。在该情况下,优选脂肪族醇,更优选脂肪族伯醇,进一步优选甲醇、乙醇,特别优选乙醇。

[0364] 第1-2溶剂的使用量相对于100g原料含有物优选为200mL以上,更优选为400mL以上,进一步优选为700mL以上,更进一步优选为900mL以上,作为上限优选为3000mL以下,更优选为2000mL以下,进一步优选为1700mL以下,更进一步优选为1500mL以下。

[0365] 在实施方式(ii)中,与上述实施方式(i)同样地,作为第1溶剂以外的其它溶剂,也可以使用作为上述第2溶剂例示的脂肪族烃溶剂、脂环族烃溶剂、芳香族烃溶剂等烃溶剂。

[0366] (混合)

[0367] 实施方式(ii)中的在第1溶剂中混合原料含有物能够通过上述实施方式(i)中的混合同样的方法进行。

[0368] 如上所述,在将第1溶剂分为第1-1溶剂及第1-2溶剂进行使用的情况下,若在第1-1溶剂中混合原料含有物,则如上所述得到混合物,成为不使原料含有物完全溶解的状态。在混合物中,原料含有物中包含的各原料以各原料彼此及溶剂形成结合状态的方式被保持,而通过接着加入第1-2溶剂进行混合,在维持与第1-1溶剂的松散结合的状态下溶解,得到包含电解质前体的溶液。

[0369] 在分为第1-1溶剂及第1-2溶剂进行使用的情况下,作为第1-1溶剂中的原料含有物的混合条件,作为温度条件,没有特别限制,例如通常为-10~100°C,优选为0~80°C,更优选为10~70°C,进一步优选为20~60°C。此外,混合时间通常为0.1~500小时,从更高效且更大量地制备反应生成物的观点出发,优选为1~400小时,更优选为3~300小时,进一步优选为5~200小时,更进一步优选为10~100小时。

[0370] 作为加入第1-2溶剂进行混合时的混合条件,作为温度条件,没有特别限制,例如通常为-10~100°C,优选为0~80°C,更优选为10~70°C,进一步优选为20~60°C。此外,混合时间通常为1分钟~100小时,从更高效且更大量地制备固体电解质前体的观点出发,优选为3分钟~80小时,更优选为5分钟~50小时,进一步优选为10分钟~10小时,更进一步优选为20分钟~1小时。

[0371] (得到电解质前体)

[0372] 在实施方式(ii)中,通过上述混合得到包含电解质前体的溶液后,从该溶液中去掉溶剂,得到电解质前体。关于从溶液中去掉溶剂而得到电解质前体,例如与上述实施方式(i)同样地采用利用干燥的方法即可。

[0373] 此外,实施方式(ii)中的“得到电解质前体”可以与上述实施方式(i)同样地通过与实施方式(i)的“进行加热”中的“第一加热”同样的操作来进行,也可以分为“第一加热-1”及“第一加热-2”来进行。

[0374] (一边供给硫化氢一边进行加热处理)

[0375] 在实施方式(ii)中,优选包括:在进行加热之前,一边供给硫化氢一边对电解质前体进行加热处理。一边供给硫化氢一边对电解质前体进行加热处理(以下有时简称为“加热处理”)可以在从包含电解质前体的溶液中去掉溶剂而得到电解质前体之后进行。此外,从抑制由醇锂的残留导致的品质降低的观点出发,优选在进行加热之前进行。

[0376] 因此,加热处理优选在得到电解质前体之后且加热之前、且在与第2溶剂接触之前或之后进行。

[0377] 一边供给硫化氢一边进行加热处理。

[0378] 对于硫化氢的供给,可以仅供给硫化氢,也可以用氮气、氩气等惰性气体稀释后供给硫化氢。在用惰性气体稀释而供给的情况下,硫化氢的含量优选为5容量%以上,更优选为10容量%以上,进一步优选为20容量%以上。作为上限小于100容量%,优选为90容量%以下,更优选为80容量%以下,进一步优选为70容量%以下。

[0379] 作为加热处理的加热温度,由于可根据第1及第2溶剂的种类、以及所期望的晶体结构而改变,因此不能一概地进行规定,但优选设为比后述的加热中的加热温度低的温度,优选为120°C以上、130°C以上、150°C以上、250°C以上、350°C以上、400°C以上,作为上限,能

够优选地从700°C以下、600°C以下、500°C以下、450°C以下、350°C以下、250°C以下、200°C以下、160°C以下的温度范围中选择。另外,记载了作为下限值为250°C以上、作为上限值为200°C以下这样的范围,但理所当然地,并不能采用250°C以上200°C以下这样的范围。

[0380] 加热处理的时间通常为1分钟~10小时,优选为10分钟~8小时,更优选为30分钟~6小时,进一步优选为30分钟~2小时。

[0381] 在加热处理中能够将加热温度保持为恒定,也能够进行升温、降温及它们的组合。

[0382] 例如,能够通过室温(20°C)的炉内配置固体电解质前体,将炉内温度升温至后述的烧制温度来进行加热处理,此外还能够在设定为规定的加热温度的炉内配置固体电解质前体来进行加热处理。

[0383] 作为硫化氢的供给量,相对于100g原料含有物优选为0.01Nm<sup>3</sup>/h以上,更优选为0.03Nm<sup>3</sup>/h以上,进一步优选为0.05Nm<sup>3</sup>/h以上,更进一步优选为0.08Nm<sup>3</sup>/h以上,作为上限优选为1.0Nm<sup>3</sup>/h以下,更优选为0.8Nm<sup>3</sup>/h以下,进一步优选为0.6Nm<sup>3</sup>/h以下,更进一步优选为0.4Nm<sup>3</sup>/h以下。在用惰性气体稀释而供给的情况下,以硫化氢的供给量成为上述范围内的方式进行供给即可。

[0384] (进行加热)

[0385] 在实施方式(ii)中,也包括进行加热。在实施方式(ii)中,通过进行加热,能够进行第2溶剂的去除、硫化物固体电解质的形成、硫化物固体电解质的晶化等。

[0386] 作为加热温度,根据第2溶剂的种类、以及所期望的晶体结构而变化,因此不能一概地进行规定,如上所述,优选从20°C以上500°C以下的范围适当选择。

[0387] 在实施方式(ii)中,作为加热时的加热温度,如上所述,根据第2溶剂的种类、以及所期望的晶体结构进行选择即可,优选为150°C以上、170°C以上、200°C以上、250°C以上、350°C以上、400°C以上,作为上限,能够优选地从700°C以下、600°C以下、500°C以下、450°C以下、350°C以下、250°C以下、200°C以下、180°C以下的温度范围中选择。另外,加热温度是指进行加热时的最高温度。此外,记载了作为下限值为250°C以上、作为上限值为200°C以下这样的范围,但理所当然地,并不能采用250°C以上200°C以下这样的范围。

[0388] 此外,在进行加热的情况下,优选为比加热处理时的加热温度高的温度。

[0389] 加热时间通常为1分钟~10小时,优选为10分钟~8小时,更优选为30分钟~6小时,进一步优选为1小时~5小时。另外,烧制时间是指保持烧制的加热温度的时间。在本实施方式的制造方法中,烧制优选以上述的烧制时间保持恒定温度。

[0390] 在实施方式(ii)中,加热能够与上述加热处理连续地进行,也能够一边供给加热处理中使用的硫化氢一边进行加热,还能够停止硫化氢的供给而进行加热。

[0391] 作为加热处理及加热的典型的具体例,例如可例举:

[0392] (a) 在室温(20°C)的炉内配置电解质前体,一边供给硫化氢,一边将炉内温度升温至上述的加热温度,由此进行加热处理,接着一边供给硫化氢或停止硫化氢的供给,在加热中的加热温度下进行烧制;

[0393] (b) 在设定为规定的加热温度的炉内配置电解质前体,一边供给硫化氢一边进行加热处理后,在设定为加热中的加热温度的炉内配置加热处理后的电解质前体,一边供给硫化氢一边进行加热或者在不供给硫化氢的情况下进行加热;

[0394] (c) 在设定为规定的加热温度的炉内配置电解质前体,一边供给硫化氢一边进行

加热处理,接着一边供给硫化氢或者停止硫化氢的供给,一边从加热处理的加热温度升温至加热中的加热温度而进行烧制。

[0395] 此外,在实施方式(ii)中,与上述实施方式(i)同样地,也可以如第一加热及第二加热那样进行多阶段的加热。在该情况下,在第一加热中,可以分为“第一加热-1”及“第一加热-2”进行,且在第二加热中,可以分为“第二加热-1”及“第二加热-2”进行。

[0396] (硫化物固体电解质)

[0397] 在本实施方式的制造方法的实施方式(ii)中,通过进行上述加热处理或加热,生成非晶性硫化物固体电解质或结晶性硫化物固体电解质。生成非晶性硫化物固体电解质还是生成结晶性硫化物固体电解质能够通过进行加热处理或加热时的加热温度来调整。即,能够通过设定为比用于制成具有期望的晶体结构的结晶性硫化物固体电解质的温度(晶化温度)高的温度或低的温度来进行调整。

[0398] 在实施方式(ii)中得到的非晶性硫化物固体电解质及结晶性硫化物固体电解质与作为上述实施方式(i)中得到的固体电解质而说明的非晶性硫化物固体电解质及结晶性硫化物固体电解质同样。

[0399] (用途)

[0400] 通过本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质抑制了粒径的增大及粒度分布的扩大,且离子电导率高,具有优异的电池性能,因此适宜用于锂离子电池、特别是全固体电池。

[0401] 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。

[0402] 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。

[0403] 实施例

[0404] 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。

[0405] (平均粒径的测量)

[0406] 使用激光衍射式粒度分布测量装置(“LA-950(商品名)”,(株)堀场制作所制),测量累积体积百分率为50%时的粒径( $D_{50}$ ),将其作为平均粒径。此外,一并计算出平均粒径的算术标准偏差。

[0407] (粉末XRD衍射的测量)

[0408] 如下所述地实施粉末X射线衍射(XRD)测量。

[0409] 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。

[0410] 测量装置:D2 PHASER,Bruker(株)制

[0411] 管电压:30kV

[0412] 管电流:10mA

[0413] X射线波长:Cu-K $\alpha$ 射线(1.5418 Å)

[0414] 光学系统:集中法

[0415] 狭缝构成:索拉狭缝 $4^\circ$ 、发散狭缝1mm、使用 $K\beta$ 滤波器(Ni板)

[0416] 检测器:半导体检测器

[0417] 测量范围: $2\theta=10-60\text{deg}$

[0418] 步宽、扫描速度: $0.05\text{deg}$ 、 $0.05\text{deg/秒钟}$

[0419] (离子电导率的测量)

[0420] 在本实施例中,如下所述地进行离子电导率的测量。

[0421] 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 $S:0.785\text{cm}^2$ )、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 $25^\circ\text{C}$ 下通过交流阻抗法进行测量(频率范围: $5\text{MHz}\sim 0.5\text{Hz}$ ,振幅: $10\text{mV}$ ),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 $-Z''$ ( $\Omega$ )为最小的点处的实数部 $Z'$ ( $\Omega$ )作为电解质的体电阻 $R$ ( $\Omega$ ),按照以下公式计算离子电导率 $\sigma$ (S/cm)。

[0422]  $R=\rho(L/S)$

[0423]  $\sigma=1/\rho$

[0424] (实施例1)

[0425] 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14.94mL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237.1容量份,乙醇:四氢呋喃:乙腈=0.0084:1:1(体积比))作为第1溶剂,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。

[0426] 接着,使用真空泵和油浴,在室温( $20^\circ\text{C}$ )下进行1小时减压干燥,在 $130^\circ\text{C}$ 下进行1小时减压下的干燥,从包含电解质前体的溶液中去溶剂,得到电解质前体。

[0427] 在室温( $20^\circ\text{C}$ )下向得到的电解质前体中加入30mL甲苯(第2溶剂),使用磁力搅拌器进行1小时的搅拌(转速: $600\text{rpm}$ ),在氮气气氛下使用玻璃过滤器(粒子保持能力: $1.6\mu\text{m}$ ),得到与第2溶剂接触而得的电解质前体的粉末。

[0428] 使用真空泵和油浴将得到的电解质前体的粉末在室温( $20^\circ\text{C}$ )下进行1小时减压下的加热(第一加热-1),在 $130^\circ\text{C}$ 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 $250^\circ\text{C}$ 、氮气气氛下加热1小时(第二加热-1),进而在 $430^\circ\text{C}$ 、氮气气氛下加热8小时(第二加热-2),得到粉末。

[0429] 对第二加热后得到的粉末进行粉末XRD衍射的测量。将X射线衍射光谱示于图1。

[0430] 对与第2溶剂接触前的粉末(以下称为“粉末1”)、在第二加热后得到的粉末(以下称为“粉末2”)进行平均粒径的测量,得到平均粒径( $D_{50}$ )、算术标准偏差。此外,对实施例1的通过 $430^\circ\text{C}$ 的加热得到的粉末测量了离子电导率,结果为 $5.5\text{mS/cm}$ 。

[0431] (实施例2~5)

[0432] 除了在实施例1中,将得到电解质前体时的干燥条件、电解质前体与第2溶剂接触时的温度条件及有无搅拌等各条件设为第1表所示的条件以外,与实施例1同样地得到实施例2~5的粉末。

[0433] 对第二加热后得到的粉末进行粉末XRD衍射的测量。将X射线衍射光谱示于图2~5。

[0434] 对粉末1及粉末2进行平均粒径的测量,得到平均粒径( $D_{50}$ )、算术标准偏差。此外,对实施例2~5的通过430°C的加热得到的粉末测量了离子电导率。将以上的结果示出在第1表。

[0435] (比较例1)

[0436] 除了在实施例1中,不进行电解质前体与第2溶剂的接触、且未进行第一加热以外,与实施例1同样地得到粉末。在此,“粉末1”是进行了用于得到电解质前体的干燥之后的粉末。

[0437] 对第二加热后得到的粉末进行粉末XRD衍射的测量。将X射线衍射光谱示于图6。

[0438] 对粉末1及粉末2进行平均粒径的测量,得到平均粒径( $D_{50}$ )、算术标准偏差。此外,对比较例1的通过430°C的加热而得到的粉末测量了离子电导率。将以上的结果示出在第1表。

[0439] [表1]

[0440] 第1表

[0441]

		实施例					比较例
		1	2	3	4	5	1
实施方式	-	(i)	(i)	(i)	(i)	(i)	(i)
干燥条件	°C	20/130	20/80	20	20	20/130	20/130
		真空干燥	真空干燥	真空干燥	真空干燥	真空干燥	真空干燥
接触条件	°C	20	20	20	100	20	-
	搅拌	-	有	有	有	无	-
第一加热条件	°C	20/130	20/130	20/130	20/130	20/130	-
第二加热条件	°C	250/430	250/430	250/430	250/430	250/430	250/430
粉末1							
平均粒径 $D_{50-1}$	μm	20.8	10.8	10.3	8.2	65.1	52.7
算术标准偏差 $\sigma-1$	μm	18.9	26.6	30.1	9.9	45.3	31.7
粉末2							
平均粒径 $D_{50-2}$	μm	32.3	11.0	11.0	8.8	64.8	86.1
算术标准偏差 $\sigma-2$	μm	21.0	13.6	61.2	7.5	34.4	39.8
平均粒径比 ( $D_{50-2}/D_{50-1}$ )	-	1.55	1.02	1.07	1.07	1.00	1.63
标准偏差比 ( $\sigma-2/\sigma-1$ )	-	1.11	0.51	2.03	0.76	0.76	1.26
离子电导率	mS/cm	5.5	5.8	7.1	6.8	8.1	7.4

[0442] 在第1表~第3表中,平均粒径比表示进行加热前后的粉末的平均粒径的比率,是掌握有无由加热引起的造粒的指标。越接近1.0,表示由加热引起的造粒的程度越小。

[0443] 此外,标准偏差比表示进行加热前后的粉末的平均粒径的标准偏差的比率,是掌握由加热引起的粒度分布的宽窄的指标。越接近1.0,表示由加热引起的粒度分布的变化越小。

[0444] 如第1表所示,确认到实施例1~5的平均粒径比优于比较例1的平均粒径比,抑制粒径增大的效果优异。此外,标准偏差比也大致上是优异的,因此确认到通过本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质抑制了粒径的增大及粒度分布的扩大。

[0445] 根据实施例1、2及5,确认到在与第2溶剂接触前,与第一加热同样地进行加热而干燥在粒径的增大及粒度分布的扩大的抑制效果的方面是有效的。实施例3是将实施例1中的干燥条件变为室温(20°C)的例子,确认到能够减小粒径且抑制粒径的增大。此外,根据实施

例4,确认到通过在更高温的条件下进行与第2溶剂的接触,能够减小粒径且抑制粒径的增大,同时减小粒度分布且减小粒度分布的变化。

[0446] 由实施例1~4与比较例1的对比可知,在电解质前体与第2溶剂的接触中,通过一边搅拌一边接触,能够减小平均粒径。另一方面,根据未搅拌而接触的实施例5与比较例1的对比可知,若未搅拌而接触,则平均粒径变大。可认为通过一边搅拌一边接触,电解质前体的凝聚得以抑制或减少,因此作为结果,通过进行加热而得到的硫化物固体电解质的平均粒径也变小。

[0447] 由以上内容可知,能够根据搅拌的有无以及搅拌的程度来调整平均粒径。

[0448] 此外,还确认到实施例的硫化物固体电解质的离子电导率为5.5~8.1mS/cm,均较高。认为这是由于如后所述地,实施例的硫化物固体电解质具有体现出高离子电导率的硫银锗矿型晶体结构。

[0449] 如图1~5所示,实施例1~5的在430°C下加热而得到的粉末在 $2\theta=15.5^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $30.0^\circ$ 、 $31.4^\circ$ 、 $45.3^\circ$ 、 $47.0^\circ$ 及 $52.0^\circ$ 具有峰,因此确认到其为具有硫银锗矿型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质。

[0450] (实施例6)

[0451] 在氩气气氛下的手套箱内,使用混合机将60.19g硫化锂、76.63g五硫化二磷及84.02g单质硫混合,与搅拌子一起以各一半量导入至5升的反应槽(反应槽1-1及1-2)。同样地,将14.61g氯化锂、17.96g溴化锂与搅拌子一起导入至与上述不同的5升的反应槽(反应槽2)。在氮气气氛下,向反应槽1-1及1-2中以各一半量加入3546mL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239.0容量份,乙醇:四氢呋喃:乙腈=0.0084:1:1(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1-1及1-2的溶液,进一步用磁力搅拌器搅拌1小时进行混合。

[0452] 接着,使用喷雾干燥装置("CNL-3(型号)",大河原化工机公司制),将得到的包含电解质前体的溶液以喷雾压:0.30MPa、装置入口温度150°C进行喷雾干燥,得到电解质前体。对于得到的电解质前体,进行与实施例1中的从与第2溶剂的接触起至第二加热为止同样的操作,得到实施例6的粉末。

[0453] 对第二加热后得到的粉末进行粉末XRD衍射的测量。将X射线衍射光谱示于图7。

[0454] 对粉末1及粉末2进行平均粒径的测量,得到平均粒径( $D_{50}$ )、算术标准偏差。此外,对实施例6的通过430°C的加热而得到的粉末测量了离子电导率。将其结果示出在第2表。

[0455] (比较例2)

[0456] 除了在实施例6中,不进行电解质前体与第2溶剂的接触,且未进行第一加热以外,与实施例6同样地得到粉末。在此,"粉末1"是进行了用于得到电解质前体的干燥之后的粉末。

[0457] 对第二加热后得到的粉末进行粉末XRD衍射的测量。将X射线衍射光谱示于图8。

[0458] 对粉末1及粉末2进行平均粒径的测量,得到平均粒径( $D_{50}$ )、算术标准偏差。此外,对比较例2的通过430°C的加热而得到的粉末测量了离子电导率。将以上的结果示出在第2表。

[0459] [表2]

[0460] 第2表

		实施例	比较例
		6	2
实施方式	-	(i)	(i)
干燥条件	℃	150	150
		喷雾	喷雾
接触条件	℃	20	-
搅拌	-	有	-
第一加热条件	℃	20/130	-
第二加热条件	℃	250/430	250/430
粉末1			
平均粒径 $D_{50-1}$	μm	3.6	4.8
算术标准偏差 $\sigma-1$	μm	1.9	4.4
粉末2			
平均粒径 $D_{50-2}$	μm	6.1	10.6
算术标准偏差 $\sigma-2$	μm	4.4	17.8
平均粒径比 ( $D_{50-2}/D_{50-1}$ )	-	1.69	2.21
标准偏差比 ( $\sigma-2/\sigma-1$ )	-	2.32	4.05
离子电导率	mS/cm	2.1	1.6

[0462] 如第2表所示,实施例6的平均粒径比及标准偏差比相对于比较例2的平均粒径比及标准偏差比均优异,因此确认到通过本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质抑制了粒径的增大及粒度分布的扩大。

[0463] 此外,还确认到实施例6的硫化物固体电解质的离子电导率高达2.1mS/cm。认为这是由于如后所述地,实施例的硫化物固体电解质具有体现出高离子电导率的硫银锗矿型晶体结构。

[0464] 根据实施例1~5和实施例6的结果还确认到,在从包含电解质前体的溶液中去溶剂而得到电解质前体时,平均粒径及算术标准偏差也会根据干燥的方法而改变。例如,对于干燥方法以外的条件相同的、采用真空干燥的实施例1与采用喷雾干燥的实施例6进行对比。由于采用喷雾干燥的实施例6的平均粒径及算术标准偏差比实施例1小,因此可知通过采用喷雾干燥,能够减小平均粒径及算术标准偏差。即,可知与其它实施例相比,能够减小平均粒径,并且能够减小算术标准偏差(减小粒度分布)。

[0465] 此外,如图7所示,实施例6的在430℃下加热而得到的粉末在 $2\theta=15.5^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $30.0^\circ$ 、 $31.4^\circ$ 、 $45.3^\circ$ 、 $47.0^\circ$ 及 $52.0^\circ$ 具有峰,因此确认到其为具有硫银锗矿型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质。

[0466] (实施例7)

[0467] 在氮气气氛下,向反应槽(容量:100mL)中导入作为原料含有物的0.5960g硫化锂、0.7588g五硫化二磷、0.2894g氯化锂及0.3558g溴化锂。导入搅拌子,一边用搅拌器进行搅拌,一边加入10mL四氢呋喃,在室温(20℃)下进行24小时的混合(转速:300rpm),得到包含上述原料含有物、反应生成物(包含 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ )及四氢呋喃(第1-1溶剂)的混合物。接着,供给30mL乙醇(第1-2溶剂),在室温(20℃)下进一步进行1小时的混合,制备包含电解质前体的溶液。将得到的溶液在室温及真空下进行1小时的干燥,接着在130℃下进行1小时的干燥,从包含电解质前体的溶液中去溶剂,得到电解质前体。

[0468] 在室温(20℃)下向1.2g得到的电解质前体中加入30mL甲苯(第2溶剂),使用磁力

搅拌器进行1小时的搅拌(转速:600rpm),在氮气气氛下使用玻璃过滤器(粒子保持能力:1.6 $\mu\text{m}$ ),得到与第2溶剂接触而得的电解质前体的粉末。

[0469] 使用真空泵和油浴将得到的电解质前体的粉末在室温(20 $^{\circ}\text{C}$ )下进行1小时减压下的加热,在130 $^{\circ}\text{C}$ 下进行1小时减压下的加热。接着,将得到的粉末在250 $^{\circ}\text{C}$ 、氮气气氛下加热1小时,进一步在430 $^{\circ}\text{C}$ 、氮气气氛下加热8小时,得到粉末。

[0470] 对430 $^{\circ}\text{C}$ 的加热后得到的粉末进行粉末XRD衍射的测量。将X射线衍射光谱示于图9。

[0471] 对与第2溶剂接触前的粉末(以下称为“粉末1”)、430 $^{\circ}\text{C}$ 的加热后得到的粉末(以下称为“粉末2”)进行平均粒径的测量,得到平均粒径( $D_{50}$ )、算术标准偏差。此外,对实施例7的通过430 $^{\circ}\text{C}$ 的加热得到的粉末测量了离子电导率。将以上的结果示出在第3表。

[0472] (实施例8)

[0473] 除了在实施例7中,将得到固体电解质前体时的原料含有物及溶剂的使用量设为0.6倍,将干燥条件设为第2表所示的条件以外,与实施例7同样地得到粉末。

[0474] 对430 $^{\circ}\text{C}$ 的加热后得到的粉末进行粉末XRD衍射的测量。将X射线衍射光谱示于图10。

[0475] 对粉末1及粉末2进行平均粒径的测量,得到平均粒径( $D_{50}$ )、算术标准偏差。此外,对通过430 $^{\circ}\text{C}$ 的加热而得到的粉末测量了离子电导率。将以上的结果示出在第3表。

[0476] (比较例3)

[0477] 除了在实施例7中,不进行用于得到电解质前体的干燥、电解质前体与第2溶剂的接触以外,与实施例7同样地得到粉末。在此,“粉末1”是进行室温(20 $^{\circ}\text{C}$ )且减压下的1小时的加热之前的粉末。

[0478] 对430 $^{\circ}\text{C}$ 的加热后得到的粉末进行粉末XRD衍射的测量。将X射线衍射光谱示于图11。

[0479] 对粉末1及粉末2进行平均粒径的测量,得到平均粒径( $D_{50}$ )、算术标准偏差。此外,对通过430 $^{\circ}\text{C}$ 的加热而得到的粉末测量了离子电导率。将以上的结果示出在第3表。

[0480] [表3]

[0481] 第3表

[0482]

		实施例		比较例
		7	8	3
实施方式	—	(ii)	(ii)	(ii)
干燥条件	°C	20/130	20/80	—
		真空干燥	真空干燥	—
接触条件	°C	20	20	—
	搅拌	—	有	—
第一加热条件	°C	20/130	20/130	—
第二加热条件	°C	250/430	250/430	250/430
粉末1				
平均粒径 $D_{50-1}$	$\mu\text{m}$	14.9	9.0	85.9
算术标准偏差 $\sigma-1$	$\mu\text{m}$	20.5	12.0	60.5
粉末2				
平均粒径 $D_{50-2}$	$\mu\text{m}$	10.9	8.9	207.6
算术标准偏差 $\sigma-2$	$\mu\text{m}$	30.1	16	160.8
平均粒径比 ( $D_{50-2}/D_{50-1}$ )	—	0.73	0.99	2.42
标准偏差比 ( $\sigma-2/\sigma-1$ )	—	1.47	1.33	2.66
离子电导率	mS/cm	1.7	3.9	2.3

[0483] 如表3所示,实施例7及8的平均粒径比及标准偏差比相对于比较例3的平均粒径比及标准偏差比均优异,因此确认到通过本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质抑制了粒径的增大及粒度分布的扩大。此外,实施例7及8的平均粒径及标准偏差小于比较例3的平均粒径及标准偏差,因此确认到不仅在抑制粒径的增大及粒度分布的扩大方面有效,而且在减小粒径及粒度分布方面也有效。

[0484] 此外,还确认到离子电导率为1.7及3.9mS/cm,均较高。

[0485] 如图9及10所示,实施例7及8的在250°C及430°C下加热而得到的粉末在 $2\theta = 15.5^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $30.0^\circ$ 、 $31.4^\circ$ 、 $45.3^\circ$ 、 $47.0^\circ$ 及 $52.0^\circ$ 具有峰,因此确认到其为具有硫银锗矿型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质。

[0486] 工业实用性

[0487] 根据本实施方式的硫化物固体电解质的制造方法,能够高效地提供粒径的增大及粒度分布的扩大得以抑制的、具有高离子电导率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、尤其是全固体电池。

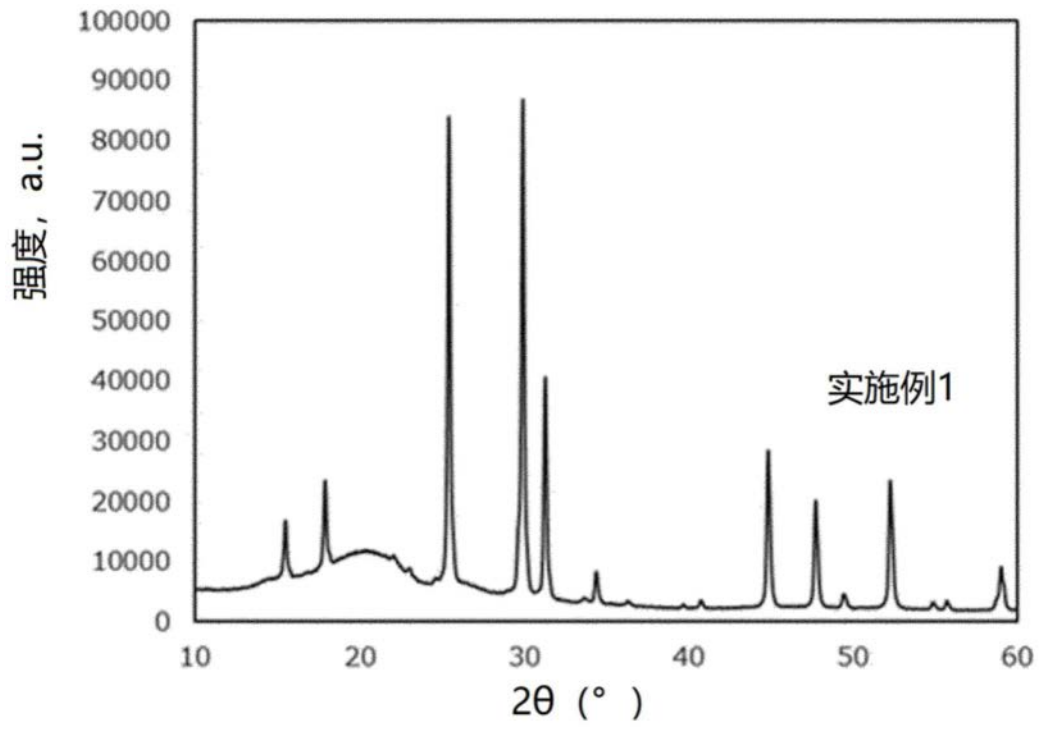


图1

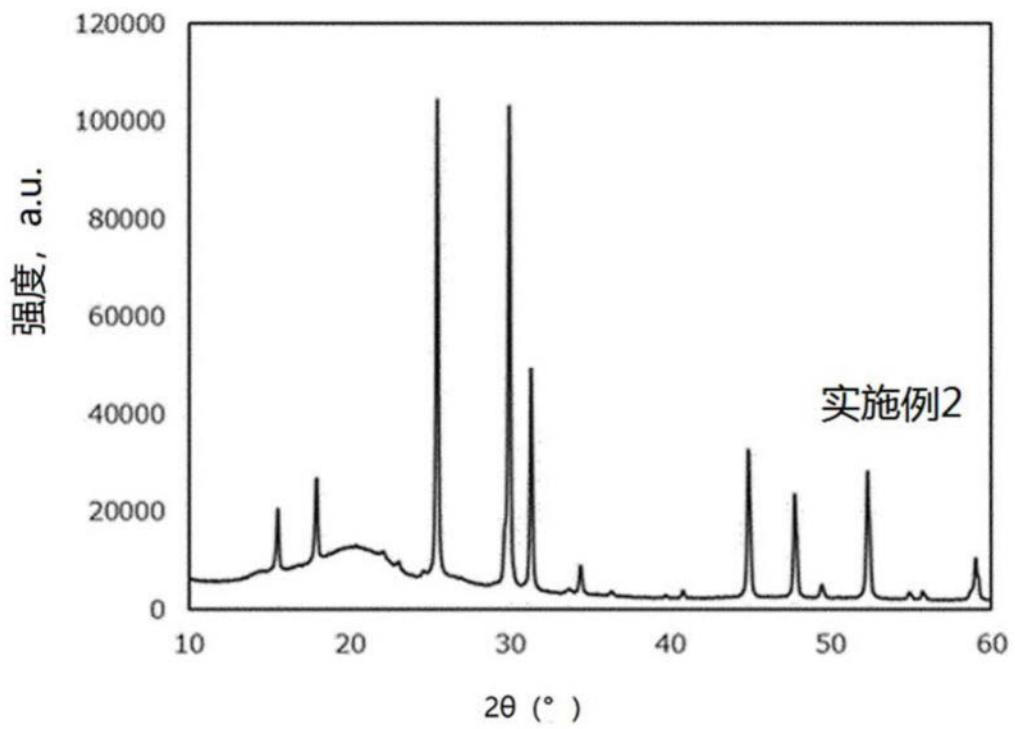


图2

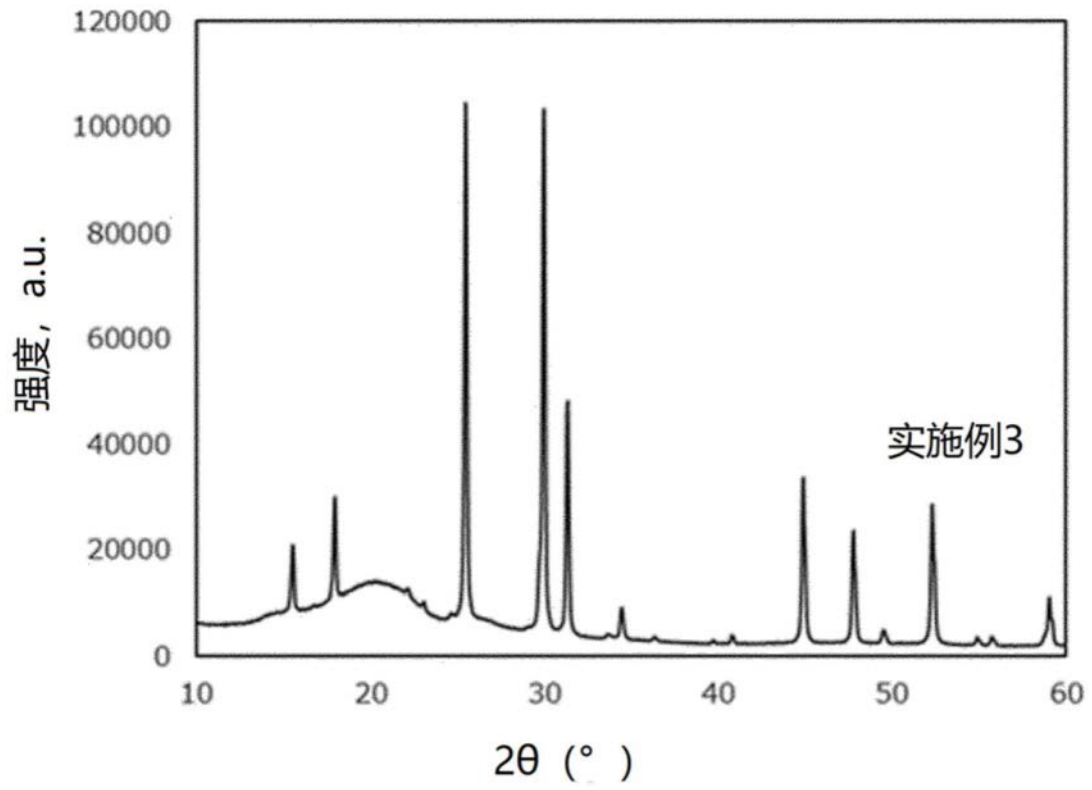


图3

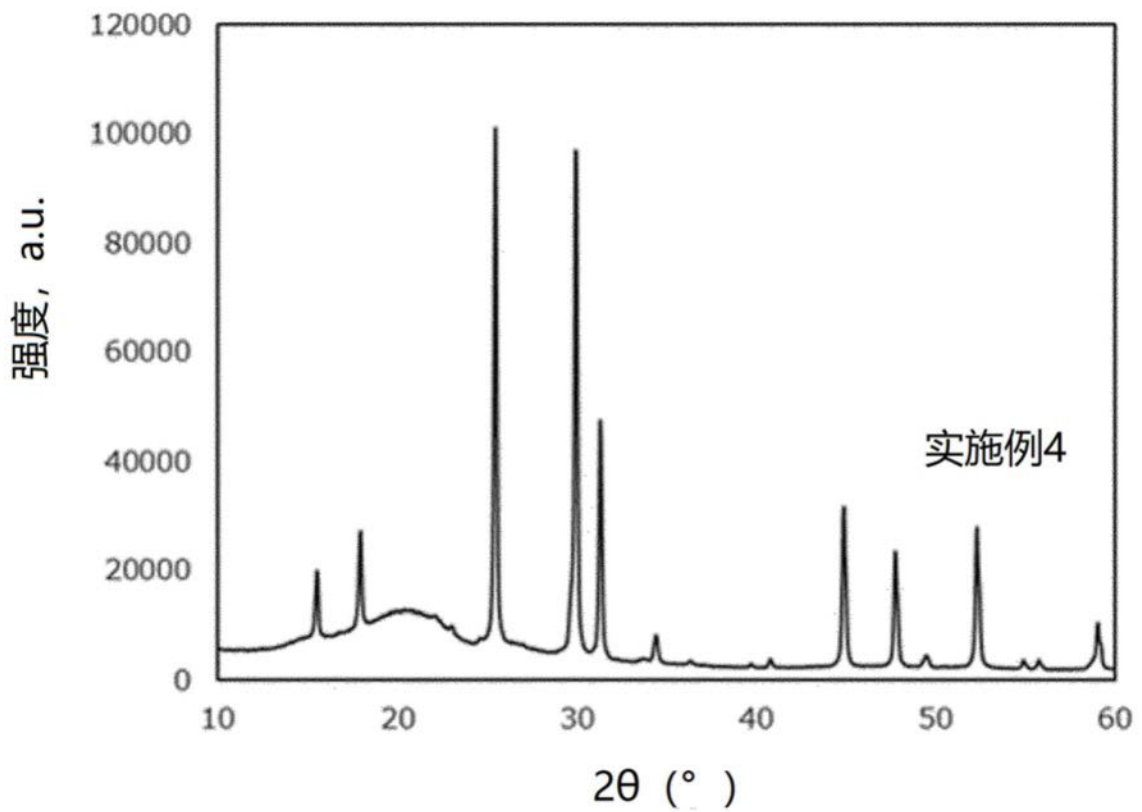


图4

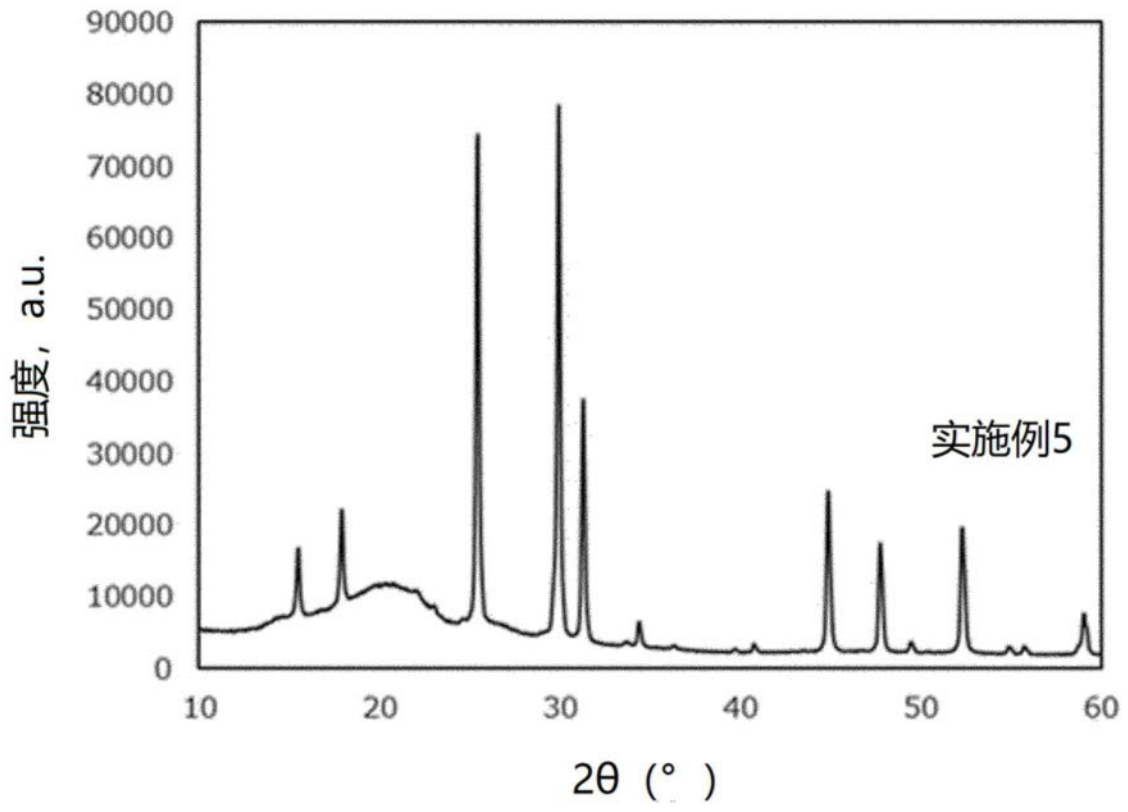


图5

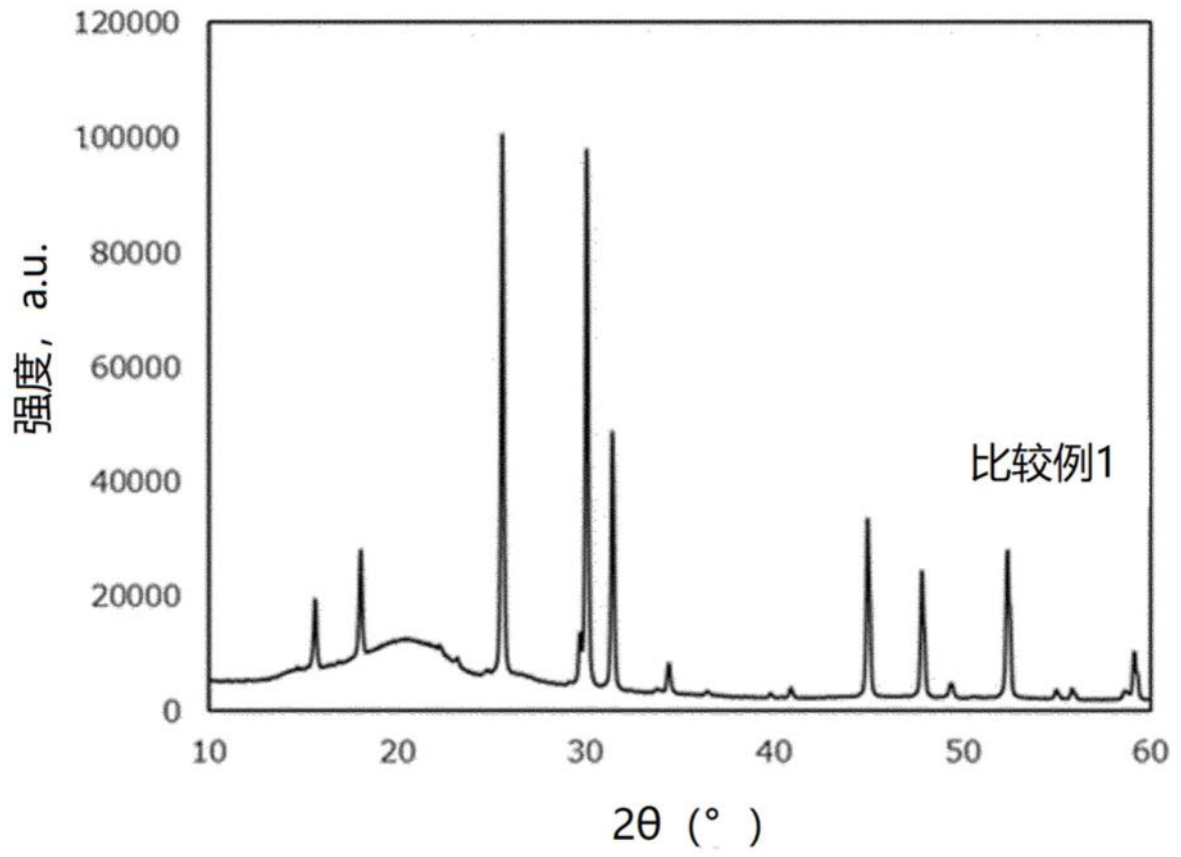


图6

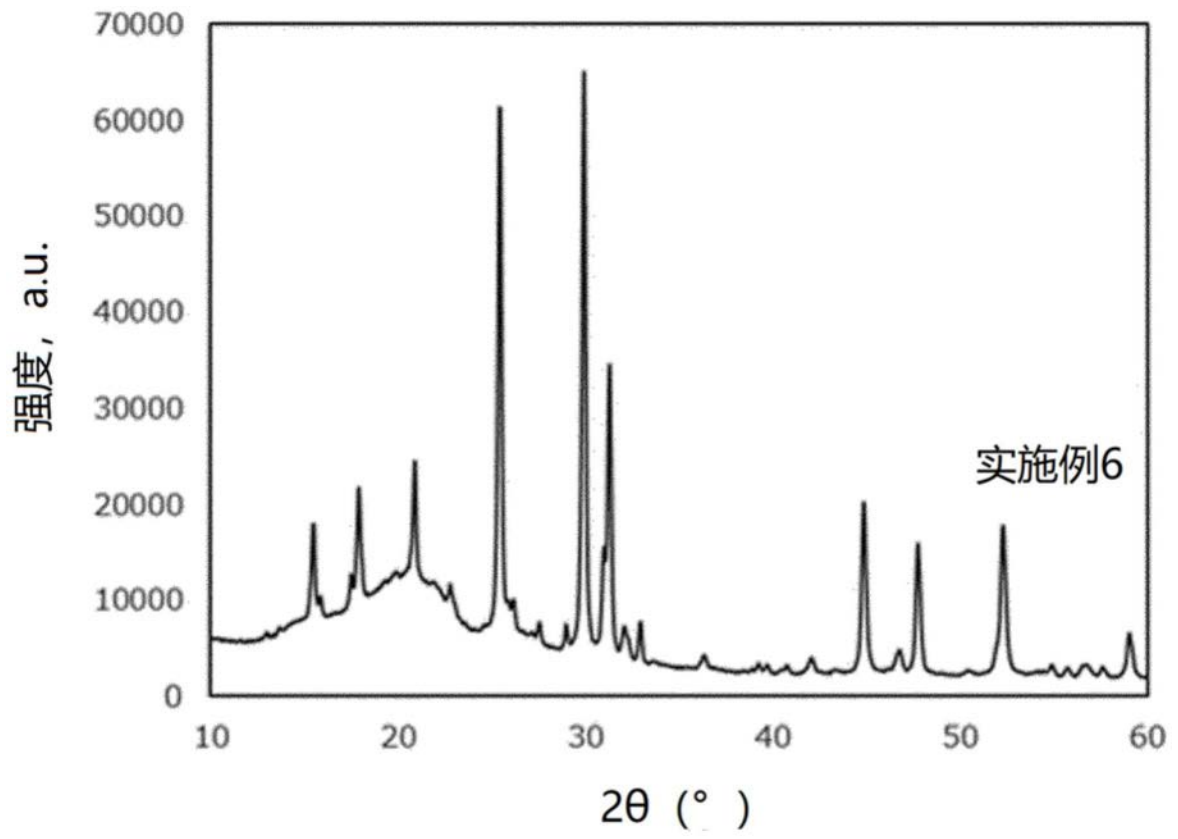


图7

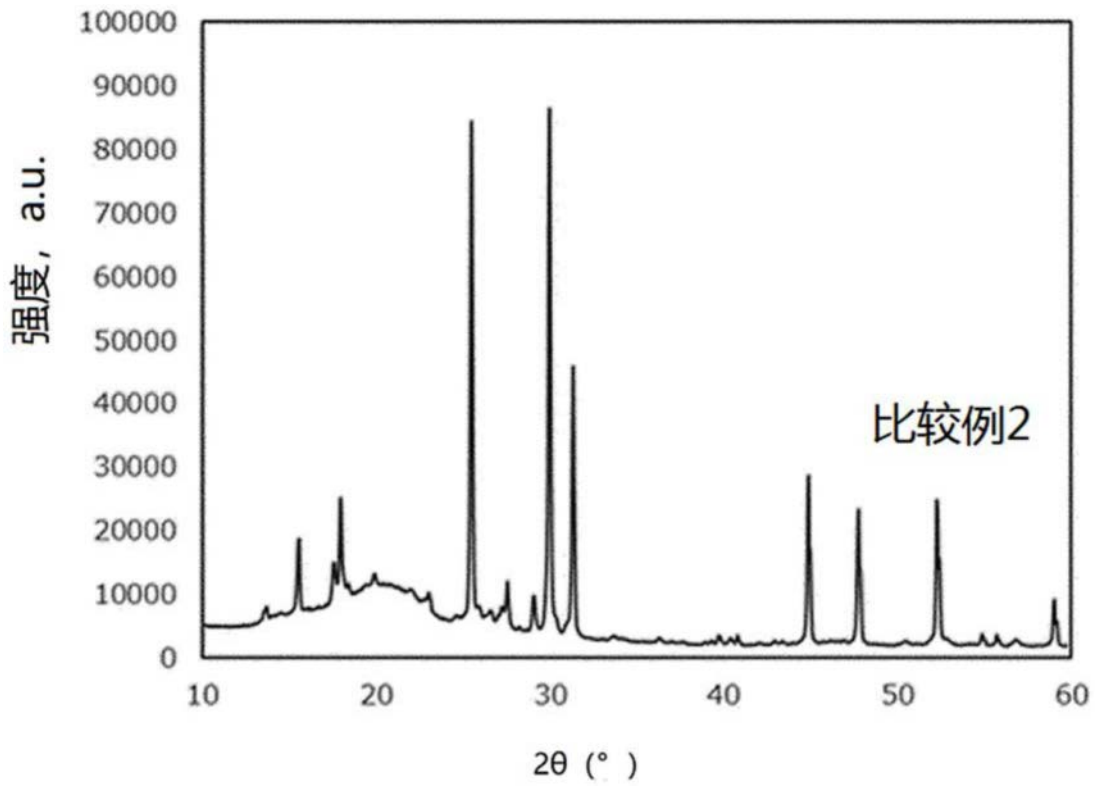


图8

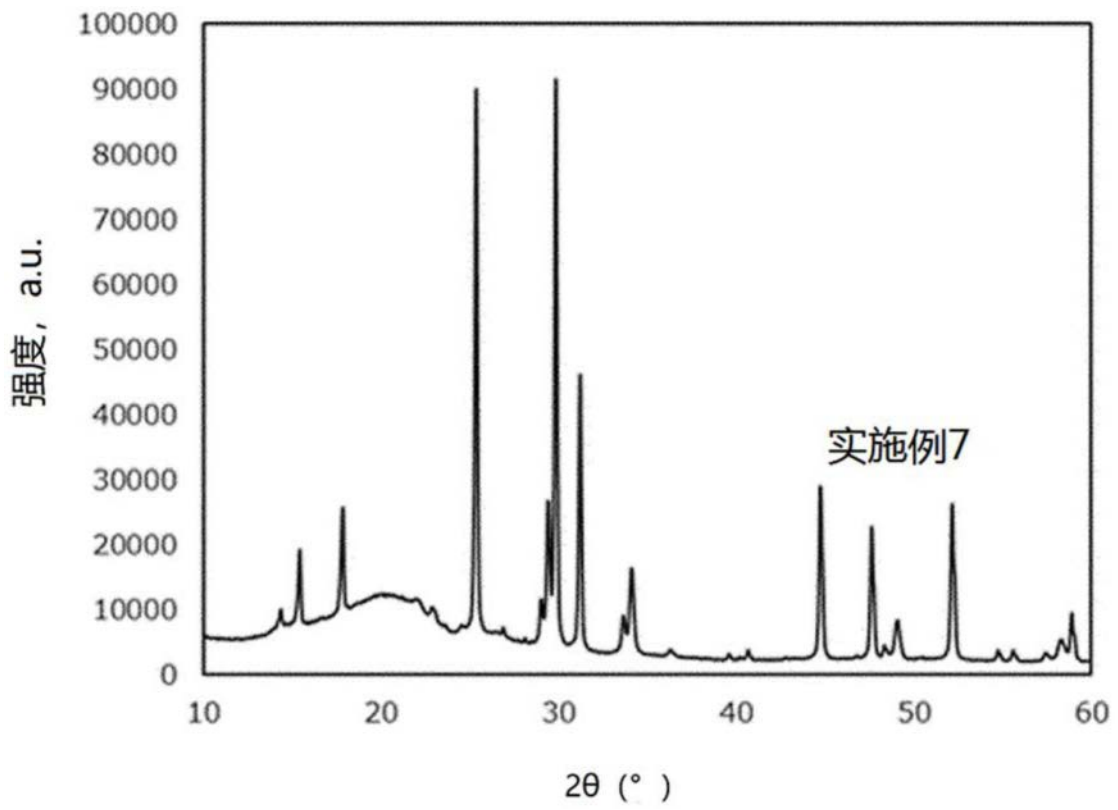


图9

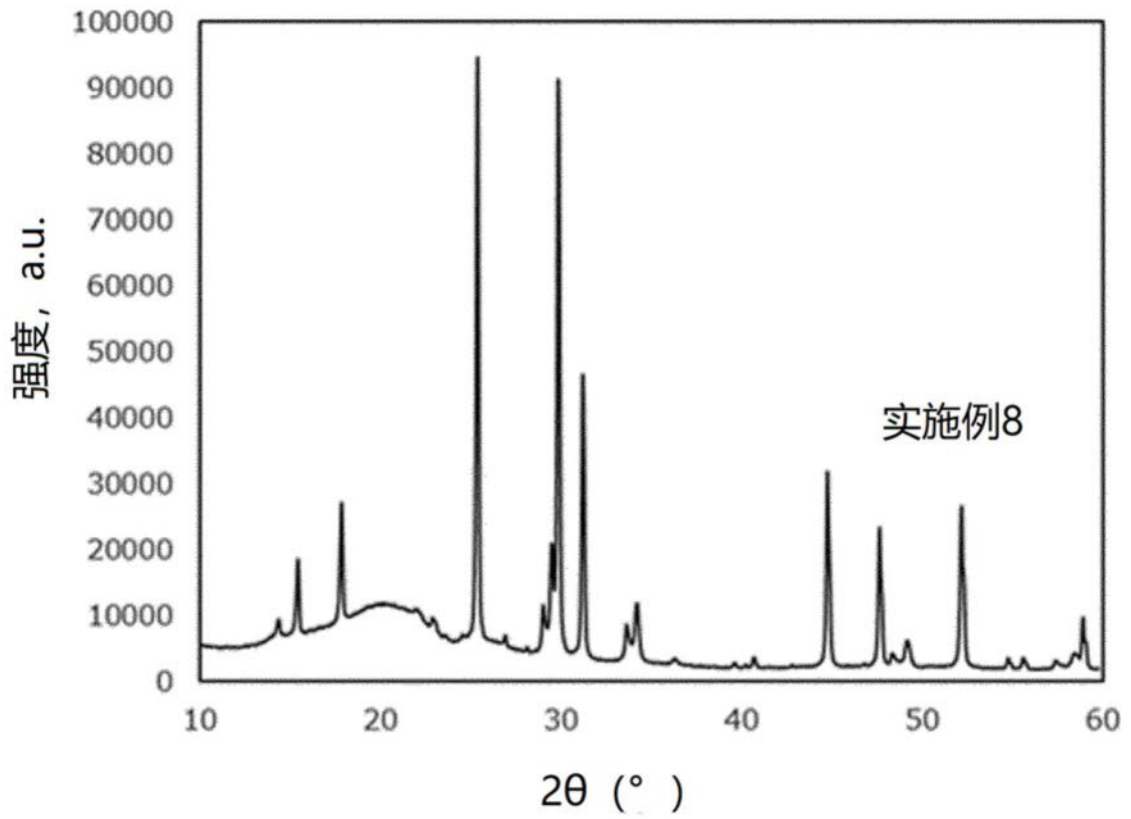


图10

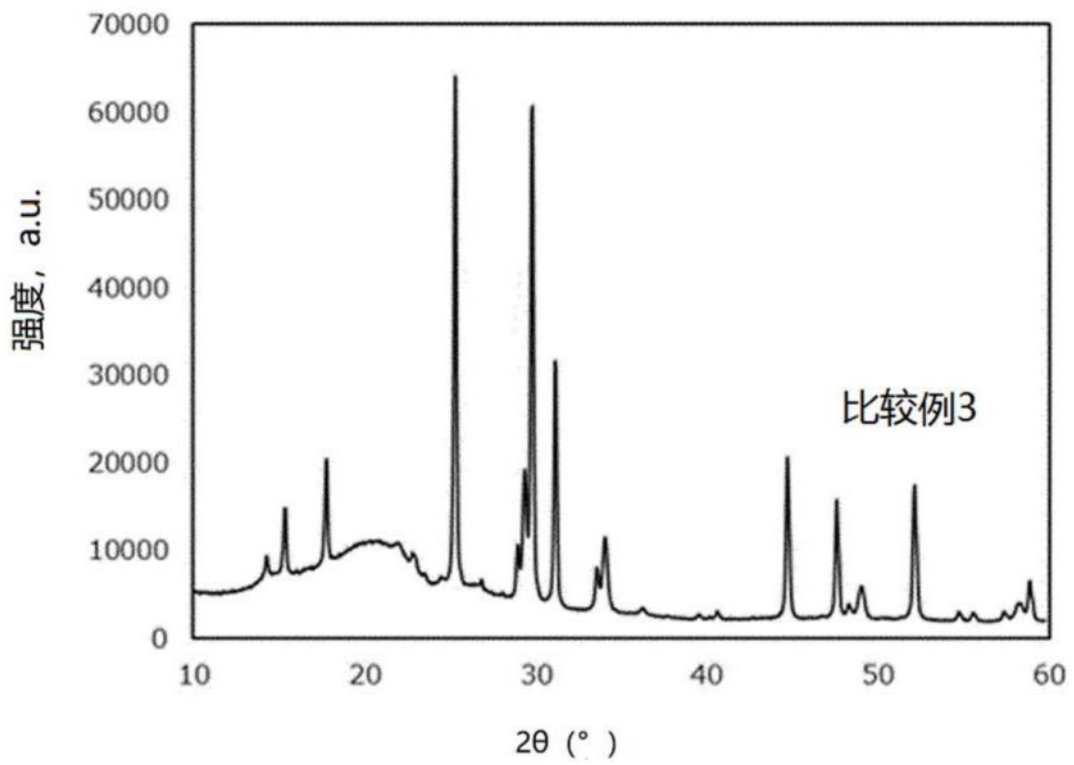


图11