



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0044181
(43) 공개일자 2025년03월31일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) C01B 25/14 (2006.01)
H01B 1/10 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01B 25/14 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7038434</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년07월24일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년11월19일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/026953</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2024/024711
국제공개일자 2024년02월01일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2022-121699 2022년07월29일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
이데미쓰 고산 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2방 1고</p> <p>(72) 발명자
야마키 다로
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2방 1고 이데미쓰 고산 가부시키키가이샤 나이
감바라 다카요시
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2방 1고 이데미쓰 고산 가부시키키가이샤 나이
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|--|---|

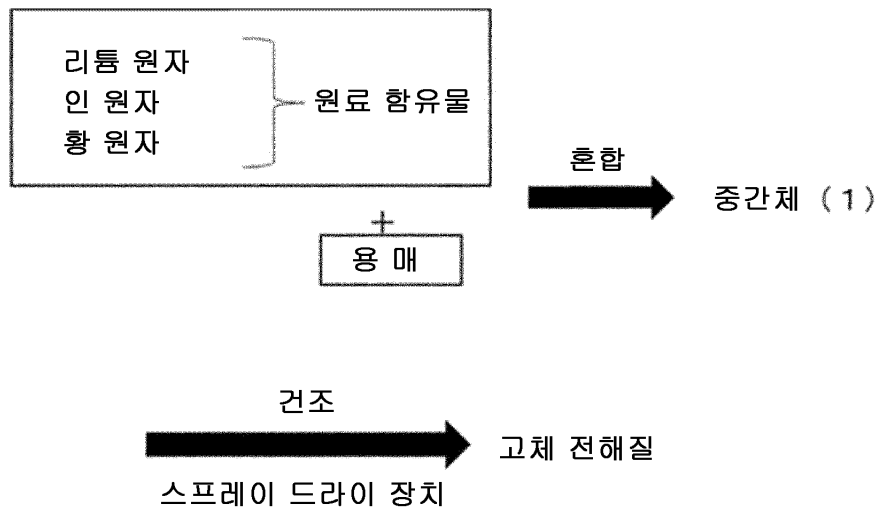
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 고체 전해질의 제조 방법 및 고체 전해질

(57) 요약

생산성이 우수하고, 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D₅₀) 이 작고, 이온 전도도가 우수한 고체 전해질의 제조 방법으로서, 리튬 원자, 인 원자 및 황 원자를 포함하는 원료 함유물과 용매를 혼합하여 중간체 (1) 의 용액을 얻는 것, 및 스프레이 드라이 장치를 사용하여, 상기 중간체 (1) 의 용액을 분무하는 것, 또한 상기 스프레이 드라이 장치의 분무압을 0.01 MPa 이상으로 하여 분무하는 것을 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법, 그리고 소정의 메디안 직경 (D₅₀) 및 입도 분포를 갖는 고체 전해질을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01B 1/10 (2013.01)
H01B 13/00 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

도츠카 쇼타

일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고 이
데미쓰 고산 가부시키키가이샤 나이

기지마 슌스케

일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고 이
데미쓰 고산 가부시키키가이샤 나이

이와이 도요히코

일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고 이
데미쓰 고산 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 원자, 인 원자 및 황 원자를 포함하는 원료 함유물과 용매를 혼합하여 중간체 (1)의 용액을 얻는 것, 및 스프레이 드라이 장치를 사용하고, 상기 스프레이 드라이 장치의 분무압을 0.01 MPa 이상으로 하여, 상기 중간체 (1)의 용액을 분무하는 것을 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 분무압이, 0.05 MPa 이상인, 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 3

리튬 원자, 인 원자 및 황 원자를 포함하는 원료 함유물과 용매를 혼합하여 중간체 (1)의 용액을 얻는 것, 및 스프레이 드라이 장치를 사용하여, 상기 중간체 (1)의 용액을 분무하는 것을 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 고체 전해질의 메디안 직경 (D_{50})이, 9.0 μm 미만인, 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 스프레이 드라이 장치의 분무구에서의 상기 중간체 (1)의 온도가, 350 $^{\circ}\text{C}$ 이하인, 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 고체 전해질을 추가로 분쇄하는 것을 실시하지 않는, 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 원료 함유물이, 추가로 할로젠 원자를 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 용매가, 착화제 및 원료 함유물 가용화 용매로부터 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
상기 용매가, 원료 함유물 가용화 용매를 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,
상기 용매가, 착화제를 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 11

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 원료 함유물 가용화 용매가, 알코올 용매를 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 12

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 용매가, 추가로 비극성 용매를 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 13

제 8 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 원료 함유물과, 착화제를 포함하는 용매를 혼합한 후, 추가로 상기 원료 함유물 가용화 용매를 포함하는 용매를 더해 혼합하는, 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 14

메디안 직경 (D_{50}) 이 $1.0 \mu\text{m}$ 이상 $9.0 \mu\text{m}$ 미만이며, 상기 메디안 직경 (D_{50}) 과, 누적 체적 10 % 의 입경 (D_{10}) 및 누적 체적 90 % 의 입경 (D_{90}) 에 의한 입도 분포 ($(D_{90}-D_{10})/D_{50}$) 가 2.50 이하인 고체 전해질.

청구항 15

제 14 항에 있어서,
비표면적이 $15 \text{ cm}^2/\text{g}$ 이상인 고체 전해질.

청구항 16

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,
아지로드ایت형 결정 구조를 갖는 고체 전해질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 고체 전해질의 제조 방법 및 고체 전해질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근에 있어서의 퍼스널 컴퓨터, 비디오 카메라, 및 휴대 전화 등의 정보 관련 기기나 통신 기기 등의 급속한 보급에 수반하여, 그 전원으로써 이용되는 전지의 개발이 중요시되고 있다. 종래, 이와 같은 용도에 사용되는 전지에 있어서 가연성의 유기 용매를 포함하는 전해액이 사용되고 있었지만, 전지를 전고체화함으로써, 전지 내에 가연성의 유기 용매를 사용하지 않고, 안전 장치의 간소화가 도모되어, 제조 비용, 생산성이 우수한 점에서, 전해액을 고체 전해질층으로 바꾼 전지의 개발이 실시되고 있다.

[0003] 고체 전해질층에 사용되는 고체 전해질의 합성이나 입경 제어에 비드 밀 등의 분쇄 장치를 사용하고 있다. 이와 같이 분쇄기를 사용함으로써, 제조 공정이 다단계가 되고, 또 제조 비용도 상승되고 있었다. 지금까지 합성 공정을 개량하여, 고체 전해질을 용액 내에서 합성하는, 이른바 용액 합성을 적용하거나 함으로써 분쇄 장치를 사용하지 않는 제조 방법을 제공할 수 있는 가능성이 보여지고 있지만, 여전히 고체 전해질의 입경 제어에는 분쇄 장치를 필요로 하여, 생산성의 개선이 요망되고 있다.

[0004] 고체 전해질에는 그 용도에 따라, 고체 전해질의 입경을 제어하는 것 (고체 전해질의 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D_{50}) 을 작게 하는 것.) 이 요망되고 있다. 고체 전해질은, 전고체 전지의 정극, 부극 및 고체 전해질층에 사용할 수 있고, 전극 (정극, 부극) 에 있어서는, 고체 전해질과 전극 활물질 (정극 활물질, 부극 활물질) 과 조합하여 사용된다. 고체 전해질, 전극 활물질은 모두 고체 전해질인 점에서, 고체 전해질의 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D_{50}) 을 작게 할 수 있으면, 전극 활물질과 고체 전해질의 접촉 계면이 형성되기 쉬워져, 이온 전도 및 전자 전도의 패스가 양호해진다. 그 결과, 우수한 전지 성능이 얻어진다.

[0005] 예를 들어, 황화리튬 등의 원료를 양용매 용액으로 하고, 빈용매 중에 분무하여, 리튬 등을 포함하는 복수의 원료 성분이 복합화되고 또한 결정 성장이 적은 미립자를 제조하는 방법이 알려져 있다 (특허문헌 1).

[0006] 또, 특허문헌 2 에는, 고체 전해질 원료 함유액을, 상기 용매의 비점보다 고온으로서, 액체 또는 기체인 매체에 공급하고, 상기 용매를 증발시킴과 함께, 상기 고체 전해질 원료를 반응시켜 아지로드ایت형 결정 구조를 석출시키는 것을 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2017-18872호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2019-169459호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은, 이와 같은 상황을 감안하여 이루어진 것으로, 생산성이 우수하고, 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D_{50}) 이 작고, 이온 전도도가 우수한 고체 전해질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 관련된 고체 전해질의 제조 방법은, 리튬 원자, 인 원자 및 황 원자를 포함하는 원료 함유물과 용매를 혼합하여 중간체 (1) 의 용액을 얻는 것, 및 스프레이 드라이 장치를 사용하고, 상기 스프레이 드라이 장치의 분무압을 0.01 MPa 이상으로 하여, 상기 중간체 (1) 의 용액을 분무하는 것을 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법이다.

[0010] 본 발명에 관련된 고체 전해질의 제조 방법은, 리튬 원자, 인 원자 및 황 원자를 포함하는 원료 함유물과 용매를 혼합하여 중간체 (1) 의 용액을 얻는 것, 및 스프레이 드라이 장치를 사용하여, 상기 중간체 (1) 의 용액을 분무하는 것을 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법이다.

[0011] 또, 본 발명에 관련된 고체 전해질은, 메디안 직경 (D_{50}) 이 1.0 μm 이상 9.0 μm 미만이며, 상기 메디안 직경 (D_{50}) 과, 누적 체적 10 % 의 입경 (D_{10}) 및 누적 체적 90 % 의 입경 (D_{90}) 에 의한 입도 분포 ($(D_{90}-D_{10})/D_{50}$) 가 2.50 이하인 고체 전해질이다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 의하면, 생산성이 우수하고, 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D_{50}) 이 작고, 이온 전도도가 우수한 고체 전해질을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1 은, 본 실시형태의 제조 방법의 바람직한 형태의 일례를 설명하는 플로도이다.

도 2 는, 실시예 1 에서 얻어진 고체 전해질 (1), 실시예 2 에서 얻어진 고체 전해질 (2) 및 비교예 1 에서 얻어진 고체 전해질 (C1) 의 입자경 분포이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본 발명의 실시형태 (이하, 「본 실시형태」라고 칭하는 경우가 있다.)에 대해 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「이상」, 「이하」, 「~」의 수치 범위에 관련된 상한 및 하한의 수치는 임의로 조합할 수 있는 수치이며, 또 실시예의 수치를 상한 및 하한의 수치로서 사용할 수도 있다. 또, 바람직하다고 되어 있는 규정은 임의로 채용할 수 있다. 즉, 바람직하다고 되어 있는 하나의 규정을, 바람직하다고 되어 있는 다른 하나 또는 복수의 규정과 조합하여 채용할 수 있다. 바람직한 것끼리의 조합은 보다 바람직하다고 할 수 있다.
- [0015] (본 발명에 이르기 위해 본 발명자가 얻은 지견)
- [0016] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하고자 예의 검토한 결과, 하기 사항을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0017] 상기 특허문헌 1에 기재된 제조 방법에서는, 제조물이 사용한 빈용매 중에 석출되어 얻어지기 때문에, 그 후 빈용매를 제거 및 건조시킬 필요가 있다. 이와 같이, 빈용매의 제거 등을 필요로 하기 때문에 제조 공정이 번잡해진다. 또, 이 빈용매의 제거 및 건조를 실시하는 공정 중에, 입자끼리가 접촉함으로써, 입경의 증가가 발생하여, 입자의 메디안 직경이 증대되어 버리고 있었다.
- [0018] 상기 특허문헌 2에는 아르지로다이드형 결정 구조를 포함하는 고체 전해질을 석출시키는 제조 방법이 실시예로서 기재되어 있다. 실시예 5로서, 고체 전해질 원료 함유액 (용매, 피리딘)을 마이크로 미스트 스프레이 드라이 장치를 사용하여 처리하는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 이 실시예 5의 제조 방법과 같이 용매로서 피리딘을 사용한 경우, 고체 전해질은 피리딘에 용해되기 어렵기 때문에, 고체 전해질 원료 함유액은 슬러리이다. 이 때문에, 본 실시형태의 제조 방법과 같이 용액으로서 분무하는 것과는 상이하다. 슬러리로서 분무하는 경우에는, 슬러리에 포함되는 고체 전해질의 메디안 직경이 크면 제조되는 고체 전해질의 메디안 직경이 커지고, 또 입도 분포가 샤프하지 않으면 제조되는 고체 전해질의 입도 분포가 샤프하게는 되지 않는다. 이와 같이 제조되는 고체 전해질의 성상은, 슬러리에 포함되는 고체 전해질의 성상에 영향을 받게 된다.
- [0019] 더불어, 인용 문헌 2에서는 마이크로 미스트 스프레이 드라이 장치의 분무압을 최적화하지도 않았기 때문에, 얻어지는 고체 전해질의 D_{50} 은 $9 \mu\text{m}$ 로 큰 것으로 되어 버린다.
- [0020] 또한, 인용 문헌 2의 실시예 5에 기재된 방법에서는, 분무할 때에 슬러리에 포함되는 고체 전해질에 의해 분무구가 폐색되는 등, 생산성의 면에서도, 개선의 여지가 있었다.
- [0021] 상기와 같이 고체 전해질의 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D_{50})을 작게 할 수 있으면, 전극 활물질과 고체 전해질의 접촉 계면이 형성되기 쉬워져, 이온 전도 및 전자 전도의 패스가 양호해진다. 그 결과, 우수한 전지 성능이 얻어지지만, 인용 문헌 1 및 2에 기재된 방법으로는 충분히 작은 입경으로 할 수 없었다.
- [0022] 본 발명자들은, 중간체 (1)를 용액으로서 사용하고, 중간체 (1)의 용액으로부터 용매를 제거할 때에 스프레이 드라이 장치를 사용하여 건조시키는 것, 및 스프레이 드라이 장치의 분무압에 주목하였다. 고체 전해질을 제조함에 있어서, 후기하는 중간체 (1)의 용액을 사용하고, 스프레이 드라이 장치의 분무압을 0.01 MPa 이상으로 하여 중간체 (1)의 용액에 포함되는 용매를 건조시키는 것에 의해 제거함으로써, 또는 후기하는 중간체 (1)의 용액을 스프레이 드라이 장치를 사용하여 분무하고, 중간체 (1)의 용액에 포함되는 용매를 건조시키는 것에 의해 제거함으로써, 제조되는 고체 전해질은, 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D_{50})이 작은 것이 되어, 더욱 이온 전도도가 우수한 것을 알아냈다. 본 발명자들은, 이와 같은 지견에 기초하여, 이하의 본 실시형태의 제조 방법의 구성에 이르렀다. 본 발명의 제조 방법은, 고체 전해질의 입경을 제어 (입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D_{50})이 작은 것으로 하는 것.)하면서, 용매의 건조에 의한 제거도 동시에 실시할 수 있기 때문에, 생산성이 우수한 것이라고 할 수 있다. 또, 본 발명의 고체 전해질은, 그 제조 방법에는 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 상기 본 발명의 제조 방법에 의해 용이하게 제조할 수 있고, 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D_{50})이 작은 것이다.
- [0023] (본 실시형태의 각종 형태에 대해)
- [0024] 이하에 본 실시형태의 제 1 ~ 제 13 양태에 관련된 고체 전해질의 제조 방법, 및 제 14 ~ 제 16 양태에 관련된 고체 전해질에 대해 서술한다.

- [0025] 본 실시형태의 제 1 양태에 관련된 고체 전해질의 제조 방법은,
- [0026] 리튬 원자, 인 원자 및 황 원자를 포함하는 원료 함유물과 용매를 혼합하여 중간체 (1)의 용액을 얻는 것, 및
- [0027] 스프레이 드라이 장치를 사용하고, 상기 스프레이 드라이 장치의 분무압을 0.01 MPa 이상으로 하여, 상기 중간체 (1)의 용액을 분무하는 것을 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법이다.
- [0028] 도 1에 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법의 바람직한 형태를 설명하는 플로도를 나타낸다. 본 실시형태의 제조 방법은, 스프레이 드라이 장치를 사용하여, 중간체 (1)의 용액을 분무하고, 중간체 (1)의 용액으로부터 용매를 제거함으로써, 용매의 제거와 고체 전해질의 입경의 제어를 동시에 실시할 수 있기 때문에, 생산성이 우수한 생산 방법이라고 할 수 있다.
- [0029] 또, 얻어진 고체 전해질은, 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D_{50})이 작기 때문에, 상기와 같이, 전극 활물질과 고체 전해질의 접촉 계면이 형성되기 쉬워져, 이온 전도 및 전자 전도의 패스가 양호해진다. 더불어, 얻어진 고체 전해질은 이온 전도도가 우수하기 때문에, 이것을 사용함으로써 우수한 전지 성능이 얻어진다.
- [0030] 상기 중간체 (1)의 용액은, 후기의 원료 함유물 및 후기의 용매를 혼합하여 얻어진다. 중간체 (1)가 용액이 아니면, 스프레이 드라이 장치를 사용하여 상기 용액을 분무하고, 용매를 건조시킬 때에, 분무압을 조정해도 분무되는 액적의 입경을 작게 할 수 없다. 액적의 입경이 크면 제조되는 고체 전해질의 입경도 커져 버린다. 이와 같이 용액이 아니면 액적의 입경을 작게 할 수 없고, 특히 슬러리이면, 슬러리에 포함되는 고체의 입경에 의해, 제조되는 입경이 영향을 받게 된다. 「입경이 영향을 받는다」라는 것은, 상기와 같이 슬러리로서 분무하는 경우에는, 슬러리에 포함되는 고체 전해질의 메디안 직경이 크면 제조되는 고체 전해질의 메디안 직경이 커지고, 또 입도 분포가 샤프하지 않으면 제조되는 고체 전해질의 입도 분포가 샤프하게는 되지 않는 것을 의미한다.
- [0031] 본 명세서에 있어서 「용액」이란, 용질이 용매에 완전하게 용해되어, 균일한 상태로 된 것만을 나타내는 것은 아니고, 다 용해할 수 없었던 용질이, 원료 함유물 전체량의 10 질량% 이하인 것도 포함하는 개념이다. 다 용해할 수 없었던 용질의 함유량은, 원료 함유물 전체량의 5 질량% 이하인 것이 바람직하고, 3 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또, 다 용해할 수 없었던 용질은 콜로이드로 되어 있어도 된다. 또, 부성분으로서 비정질 고체 전해질 또는 결정성 고체 전해질이 용액에 포함되어 있어도 된다.
- [0032] 본 명세서에 있어서 「용해」란, 용질과 용매에 의해 상기 용액을 조제하는 것을 의미한다.
- [0033] 본 명세서에 있어서 「슬러리」란, 고형물과 용매의 혼합물이고, 용매의 존재에 의해 일정한 유동성을 갖는 유체이며, 상기 용액을 제외하는 것이다.
- [0034] 본 명세서에 있어서 「고체 전해질」이란, 질소 분위기하 25 °C에서 고체를 유지하는 전해질이며, 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및 필요에 따라 할로겐 원자를 포함하고, 리튬 원자에 기인하는 이온 전도도를 갖는 것이다.
- [0035] 본 명세서에 있어서 「원료 함유물」이란, 고체 전해질을 제조할 때의 원료를 포함하는 것이며, 리튬 원자, 인 원자 및 황 원자를 포함하는 화합물의 단체 또는 혼합물이다.
- [0036] 본 명세서에 있어서 「입경이 제어된」이라는 것은, 상기와 같이 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D_{50})이 작게 된 상태를 의미한다. 상기 원료 함유물을 용매와 혼합하여 상기 중간체 (1)의 용액을 얻은 후에, 특정한 분무압으로 스프레이 드라이 장치에 의해 용매를 건조시킴으로써, 입경이 제어되고, 이온 전도도가 우수한 고체 전해질을 제조할 수 있다. 중간체 (1)의 용액을 경유함으로써, 용이하게 고체 전해질의 입경을 제어할 수 있고, 이온 전도도가 우수한 고체 전해질을 제조할 수 있다.
- [0037] 고체 전해질의 메디안 직경 (D_{50})은, 예를 들어 실시예에 기재된 방법에 의해 측정 또는 산출할 수 있다. 또, 예를 들어 도 2로서 나타낸 입자경 분포로부터, 고체 전해질의 입도 분포를 확인할 수 있다. 또, 누적 체적 10%의 입경 (D_{10}) 및 누적 체적 90%의 입경 (D_{90})에 대해서도 동일하다.
- [0038] 본 실시형태의 제 2 양태에 관련된 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 양태에 있어서,
- [0039] 상기 분무압이, 0.05 MPa 이상인, 고체 전해질의 제조 방법이다.
- [0040] 제조되는 고체 전해질의 입경은, 스프레이 드라이 장치의 분무압에 의해 조정할 수 있다. 분무압을 높임으로써, 분무되는 액적의 입자경을 작게 할 수 있고, 액적의 입자경을 작게 함으로써, 제조되는 고체 전해질의 입

경을 작게 할 수 있다. 상기 분무압이, 0.05 MPa 이상이면 분무되는 액적의 입경을 작게 할 수 있고, 제조되는 고체 전해질의 입경이 제어되기 때문에 바람직하다.

- [0041] 본 실시형태의 제 3 양태에 관련된 고체 전해질의 제조 방법은,
- [0042] 리튬 원자, 인 원자 및 황 원자를 포함하는 원료 함유물과 용매를 혼합하여 중간체 (1)의 용액을 얻는 것, 및
- [0043] 스프레이 드라이 장치를 사용하여, 상기 중간체 (1)의 용액을 분무하는 것을 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법이다.
- [0044] 기서술한 바와 같이, 중간체 (1)의 용액을 스프레이 드라이 장치를 사용하여 분무하고, 중간체 (1)의 용액에 포함되는 용매를 건조시킴으로써 제거하는 것에 의해서도, 즉 중간체 (1)의 용액을 스프레이 드라이 장치를 사용하여 분무하는 것만으로, 제조되는 고체 전해질은, 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D_{50})이 작은 것이 되어, 더욱 이온 전도도가 우수한 것이 된다.
- [0045] 상기 제 1 형태와 제 3 형태의 구분 사용에 대해서는, 예를 들어 원하는 입경으로 할 필요가 있는 경우에는, 제 1 형태에 의해 분무압을 소정의 범위로 조정하는 제 1 형태의 제조 방법을 채용하면 되고, 그러한 필요가 없는 경우에는, 단순히 분무만 하면 되는 제 3 형태의 제조 방법을 채용하면 된다.
- [0046] 본 실시형태의 제 4 양태에 관련된 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 3 중 어느 하나의 양태에 있어서,
- [0047] 상기 고체 전해질의 메디안 직경 (D_{50})이, $9.0 \mu\text{m}$ 미만인, 고체 전해질의 제조 방법이다.
- [0048] 상기 D_{50} 이, $9.0 \mu\text{m}$ 미만이면, 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D_{50})이 작은 고체 전해질이 되기 때문에, 전극 활물질과 고체 전해질의 접촉 계면이 형성되기 쉬워지고, 이온 전도 및 전자 전도의 패스가 양호해져, 우수한 전지 성능이 얻어지기 때문에 바람직하다.
- [0049] 본 실시형태의 제 5 양태에 관련된 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 4 중 어느 하나의 양태에 있어서,
- [0050] 상기 스프레이 드라이 장치의 분무구에서의 상기 중간체 (1)의 온도가, $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 이하인, 고체 전해질의 제조 방법이다.
- [0051] 상기 스프레이 드라이 장치의 분무구에서의 상기 중간체 (1)의 온도가, $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 이하이면, 분무되는 액적의 입경이 작고, 또 액적의 입도 분포도 작아지는 점에서, 제조되는 고체 전해질의 입경이 제어되기 때문에 바람직하다.
- [0052] 이와 같이, 분무되는 액적의 입경 및 입도 분포에 의해, 제조되는 고체 전해질의 입경 및 입도 분포는 크게 변화하고, 분무되는 액적의 입경 및 입도 분포는 분무압에 의해 제어할 수 있기 때문에, 분무압을 특정한 범위로 하는 것이 고체 전해질의 제조에 있어서 중요해진다.
- [0053] 본 실시형태의 제 6 양태에 관련된 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 5 중 어느 하나의 양태에 있어서,
- [0054] 상기 고체 전해질을 추가로 분쇄하는 것을 실시하지 않는, 고체 전해질의 제조 방법이다.
- [0055] 상기 제 1 ~ 5 중 어느 하나의 양태에 있어서 제조되는 고체 전해질은, 입경이 제어된 것이다. 그 때문에, 더욱 분쇄하여 입경을 작게 하는 공정을 생략할 수 있어, 생산성을 개선하기 때문에, 고체 전해질을 추가로 분쇄하는 일 없이 전지 등의 고체 전해질로서 사용할 수 있다. 이 때문에, 제조 공정을 간략화하여, 생산성을 개선하기 때문에, 스프레이 드라이 장치를 사용하여, 중간체 (1)의 용액을 분무한 후에, 추가로 분쇄하는 것을 실시하지 않는 것이 바람직하다.
- [0056] 본 실시형태의 제 7 양태에 관련된 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 6 중 어느 하나의 양태에 있어서,
- [0057] 상기 원료 함유물이, 추가로 할로겐 원자를 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법이다.
- [0058] 원료 함유물이, 추가로 할로겐 원자를 포함함으로써, 이온 전도도가 높은 결정형을 포함하는 고체 전해질이 되기 때문에 바람직하다.
- [0059] 본 실시형태의 제 8 양태에 관련된 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 1 ~ 7 중 어느 하나의 양태에 있어서,
- [0060] 상기 용매가, 착화제 및 원료 함유물 가용화 용매로부터 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법이다.

- [0061] 후기하는 바와 같이 용매는, 착화제 및 원료 함유물 가용화 용매로부터 선택되는 적어도 1 종을 포함함으로써, 상기 중간체 (1) 의 용액으로 할 수 있고, 스프레이 드라이 장치를 사용하여, 중간체 (1) 의 용액을 분무했을 때에, 분무되는 액적의 입경을 작게 할 수 있기 때문에, 제조되는 고체 전해질의 입경을 제어하여, 생산성을 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0062] 용매로서 착화제 및 원료 함유물 가용화 용매 중 적어도 1 종의 용매를 포함하려면, 착화제 및 원료 함유물 가용화 용매를 포함하는 용매를 사용하는 경우 외에, 착화제를 포함하는 용매를 사용한 후에 원료 함유물 가용화 용매를 포함하는 용매를 사용하는 양태, 반대로 원료 함유물 가용화 용매를 포함하는 용매를 사용한 후에 착화제를 포함하는 용매를 사용하는 양태가 포함된다.
- [0063] 본 실시형태의 제 9 양태에 관련된 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 8 양태에 있어서,
- [0064] 상기 용매가, 원료 함유물 가용화 용매를 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법이다.
- [0065] 본 명세서에 있어서 「가용화」란, 용매가 용질을 용해할 수 있는 것을 의미하고, 후기하는 「원료 함유물 가용화 용매」는, 원료 함유물을 용해할 수 있는 용매이며, 원료 함유물과 혼합함으로써, 상기 용액으로 할 수 있는 용매이다.
- [0066] 상기 용매가, 원료 함유물 가용화 용매를 포함함으로써, 중간체 (1) 의 용액을 용이하게 얻을 수 있고, 제조되는 고체 전해질의 입경을 제어하여, 생산성을 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0067] 본 실시형태의 제 10 양태에 관련된 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 8 또는 제 9 양태에 있어서,
- [0068] 상기 용매가, 착화제를 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법이다.
- [0069] 후기하는 착화제는, 원료 함유물과 착물을 형성하는 것이다. 착물을 형성함으로써, 필요에 따라 사용하는 원료 함유물 가용화 용매와 원료 함유물 등이 직접적으로 접촉하기 어려워져, 원료 함유물 가용화 용매와 원료 함유물 등이 반응하거나 하는 것을 억제하기 때문에 바람직하다. 또, 원료 함유물이 할로겐 원자를 포함하는 경우에는, 할로겐 원자가 보다 분산되어 정착한 고체 전해질이 얻어지기 때문에 바람직하다. 또한 스프레이 드라이 장치를 사용한 분무에 의해 균일한 분말이 얻어지기 때문에 이온 전도도가 높은 고체 전해질을 얻을 수 있고, 결과적으로 높은 이온 전도도가 얻어지기 쉬워지기 때문에 바람직하다.
- [0070] 더불어, 착화제를 사용함으로써, 고온으로 하는 일 없이, 혼합에 의해 고체 전해질을 제조할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0071] 본 실시형태의 제 11 양태에 관련된 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 8 ~ 제 10 중 어느 하나의 양태에 있어서,
- [0072] 상기 원료 함유물 가용화 용매가, 알코올 용매를 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법이다.
- [0073] 상기 원료 함유물 가용화 용매가, 알코올 용매를 포함함으로써, 중간체 (1) 의 용액을 조제하기 쉬워지기 때문에 바람직하다.
- [0074] 본 실시형태의 제 12 양태에 관련된 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 8 ~ 제 11 중 어느 하나의 양태에 있어서,
- [0075] 상기 용매가, 추가로 비극성 용매를 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법이다.
- [0076] 상기 용매가, 추가로 후기하는 비극성 용매를 포함함으로써, 필요에 따라 사용하는 착화제나 원료 함유물 가용화 용매의 사용량을 감소시킬 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0077] 본 실시형태의 제 13 양태에 관련된 고체 전해질의 제조 방법은, 상기 제 8 ~ 제 12 중 어느 하나의 양태에 있어서,
- [0078] 상기 원료 함유물과 착화제를 포함하는 용매를 혼합한 후, 추가로 상기 원료 함유물 가용화 용매를 포함하는 용매를 더해 혼합하는, 고체 전해질의 제조 방법이다.
- [0079] 원료 함유물과 착화제를 포함하는 용매를 혼합하고, 착물을 형성한 후, 원료 함유물 가용화 용매를 포함하는 용매를 더해 혼합함으로써, 착물을 경유하는 효과가 보다 높게 얻어지기 때문에 바람직하다. 착물을 경유하는 효과는, 후기하지만, 고체 전해질 (특히 Li_3PS_4) 이 착물을 형성함으로써, 원료 함유물 가용화 용매와 원료 함유물 등이 직접적으로 접촉하기 어려워지기 때문에, 원료 함유물 가용화 용매와 원료 함유물 등이 반응 등을 일으

키는 것을 억제하기 때문에 바람직하다.

- [0080] 본 실시형태의 제 14 양태에 관련된 고체 전해질은,
- [0081] 메디안 직경 (D_{50}) 이 $1.0 \mu\text{m}$ 이상 $9.0 \mu\text{m}$ 미만이며, 상기 메디안 직경 (D_{50}) 과, 누적 체적 10 % 의 입경 (D_{10}) 및 누적 체적 90 % 의 입경 (D_{90}) 에 의한 입도 분포 ($(D_{90}-D_{10})/D_{50}$) 가 2.50 이하인 고체 전해질이다.
- [0082] 본 실시형태의 고체 전해질은, 그 제조 방법에는 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 상기 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법에 의해 용이하게 제조할 수 있는 것이며, 얻어지는 고체 전해질의 입경은, 기서술한 바와 같이 예를 들어 분무압을 조정할 수 있다. 본 실시형태의 고체 전해질은, 상기 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법에 의해 제조하여 얻어지는 고체 전해질 중에서도, 예를 들어 분무압 등을 조정함으로써 얻어지는, 소정의 메디안 직경 및 입도 분포를 갖는 것이다. 본 실시형태의 고체 전해질은, 메디안 직경 (D_{50}) 이 $1.0 \mu\text{m}$ 이상 $9.0 \mu\text{m}$ 미만으로 메디안 직경이 매우 작고, 또 입도 분포는 ($(D_{90}-D_{10})/D_{50}$) 가 2.50 이하로 매우 샤프한 것이다.
- [0083] 이와 같이 본 실시형태의 고체 전해질은, 메디안 직경이 소정의 범위 내에서 작고, 또한 입도 분포가 샤프하기 때문에, 전지로 했을 때에 조밀하게 충전하는 것이 가능해지고, 또 계면 접촉을 적게 함으로써 저항을 적게 할 수 있다. 그 결과, 우수한 전지 성능을 발현하는 것이 된다.
- [0084] 본 실시형태의 제 15 양태에 관련된 고체 전해질은, 제 14 양태에 있어서,
- [0085] 비표면적이 $15 \text{ cm}^2/\text{g}$ 이상이라는 것이다. 고체 전해질이, 비표면적이 $15 \text{ cm}^2/\text{g}$ 이상으로 높은 비표면적을 갖는 것이면, 전지로 했을 때에 조밀하게 충전하기 쉬워지기 때문에, 우수한 전지 성능이 얻어지기 쉬워진다.
- [0086] 본 실시형태의 제 16 양태에 관련된 고체 전해질은, 제 14 또는 제 15 양태에 있어서,
- [0087] 아지로드ایت형 결정 구조를 갖는다는 것이다. 아지로드ایت형 결정 구조를 갖는 고체 전해질은, 이온 전도도가 높은 것으로 알려져 있다. 고체 전해질 자체가 높은 이온 전도도를 발현하는 결정 구조를 갖는 것으로 함으로써, 더욱 전지 성능을 향상시키는 것이 가능해진다.
- [0088] 이하, 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법에 대해, 상기 실시양태에 입각하여, 보다 상세하게 설명한다.
- [0089] [고체 전해질의 제조 방법]
- [0090] 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법은, 리튬 원자, 인 원자 및 황 원자를 포함하는 원료 함유물과, 용매를 혼합하여 중간체 (1) 의 용액을 얻는 것, 및 스프레이 드라이 장치를 사용하고, 상기 스프레이 드라이 장치의 분무압을 0.01 MPa 이상으로 하여, 상기 중간체 (1) 의 용액을 분무하는 것을 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법이다. 또, 다른 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법은, 리튬 원자, 인 원자 및 황 원자를 포함하는 원료 함유물과 용매를 혼합하여 중간체 (1) 의 용액을 얻는 것, 및 스프레이 드라이 장치를 사용하여, 상기 중간체 (1) 의 용액을 분무하는 것을 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법이다.
- [0091] 이하, 제조 방법을 설명한 후, 원료 함유물, 중간체 (1), 고체 전해질 및 용매 등의 상세한 것에 대하여 설명한다.
- [0092] <중간체 (1) 의 용액을 얻는 것>
- [0093] 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법은, 후기하는 원료 함유물과, 후기하는 용매를 혼합하여 후기하는 중간체 (1) 의 용액을 얻는 것을 포함하는 것을 필요로 한다.
- [0094] 후기하는 원료 함유물과, 후기하는 용매를 혼합하여 후기하는 중간체 (1) 의 용액을 얻는 것은, 후기하는 중간체 (1) 의 용액이 얻어지면 특별히 제한은 없고, 사용하는 용매와 그것을 더하는 순서에 따라 여러 가지의 방법을 들 수 있다. 생산성이 우수하고, 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D_{50}) 이 작고, 이온 전도도가 우수한 고체 전해질의 제조 방법으로서, 이하의 (I) ~ (V) 가 바람직하고, (I) ~ (III) 이 보다 바람직하고, 착물의 형성의 효과를 충분히 발현시키기 위해서는, (I) ~ (II) 와 같이, 상기 원료 함유물과 착화제를 포함하는 용매를 혼합 한 후, 추가로 상기 원료 함유물 가용화 용매를 포함하는 용매를 더해 혼합하는 것이 더욱 바람직하고, 착화제 및/또는 원료 함유물 가용화 용매를 사용하는 경우, 그들의 사용량을 감소시킬 수 있기 때문에, (II) 가 보다 더욱 바람직하다.
- [0095] (I) 원료 함유물 및 착화제를 혼합하여 (착물을 포함하는 슬러리가 얻어진다.), 추가로 원료 함유물 가용화 용

매를 더해 혼합하고, 중간체 (1) 의 용액으로 한다.

- [0096] (II) 원료 함유물, 비극성 용매 및 착화제를 혼합하고 (착물을 포함하는 슬러리가 얻어진다.), 추가로 원료 함유물 가용화 용매를 더해 혼합하고, 중간체 (1) 의 용액으로 한다.
- [0097] (III) 원료 함유물, 원료 함유물 가용화 용매 및 착화제를 혼합하고, 중간체 (1) 의 용액으로 한다.
- [0098] (IV) 원료 함유물, 원료 함유물 가용화 용매, 비극성 용매 및 착화제를 혼합하고, 중간체 (1) 의 용액으로 한다.
- [0099] (V) 원료 함유물, 원료 함유물 가용화 용매 및 비극성 용매를 혼합하고, 중간체 (1) 의 용액으로 한다.
- [0100] <혼합하는 것>
- [0101] 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법에 있어서의 혼합하는 것은, 후기하는 원료 함유물과 후기하는 용매를 혼합하고, 후기하는 중간체 (1) 의 용액이 얻어지면 특별히 제한되는 경우는 없고, 원료 함유물을 용매에 용해시켜 혼합해도, 원료 함유물을 완전하게 용해시키지 않고 고액 공존의 현탁액을 거쳐 혼합해도, 혼합 후에 용액으로 되어 있으면, 예를 들어 상기 (I) 및 (II) 등과 같이, 그 도중 단계에 있어서, 슬러리를 거쳐도 된다.
- [0102] 혼합하는 것은, 후기하는 원료 함유물과 후기하는 원료 함유물 가용화 용매를 포함하는 용매를 혼합하는 것이어도 되고, 후기하는 원료 함유물과 후기하는 착화제를 포함하는 용매를 혼합하는 것이어도 된다.
- [0103] 원료 함유물 가용화 용매를 사용함으로써, 용이하게 중간체 (1) 의 용액이 얻어지기 때문에 바람직하다.
- [0104] 또, 착화제를 사용함으로써, 고온으로 하는 일 없이, 혼합에 의해 고체 전해질을 제조할 수 있고, 착화제에 의해 착물을 형성함으로써, 필요에 따라 사용하는 원료 함유물 가용화 용매와 원료 함유물 등이 직접적으로 접촉하기 어려워지기 때문에, 원료 함유물 가용화 용매와 원료 함유물 등이 반응하거나 하는 것을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 또, 원료 함유물이 할로겐 원자를 포함하는 경우에는, 할로겐 원자가 보다 분산되어 정착한 고체 전해질이 얻어지기 때문에 바람직하다.
- [0105] 혼합 공정에서 입경이 커지는 조립이 일어나지 않고, 또 저온에서 간이한 장치로 제조 가능하다는 관점에서는, 균일법 및 불균일법과 같이 용매 중에서 실시하는 것이 바람직하고, 높은 이온 전도도를 달성하는 관점 및 용매의 사용에 수반하는 환경 부하를 저감하는 관점에서는 고상법이 바람직하다.
- [0106] 원료 함유물은 고체여도 되고 액체여도 되지만, 통상 이들은 고체이다.
- [0107] 중간체 (1) 는, 용매와 혼합함으로써 용액으로 하지만, 중간체 (1) 가 용액이 아니면 상기와 같이 본 실시형태의 제조 방법으로 제조되는 고체 전해질의 입경을 제어할 수 없다.
- [0108] 혼합 방법에는 특별히 제한은 없고 원료 함유물 및 용매를 혼합할 수 있는 장치에, 각각 조제한 원료 함유물 및 용매를 투입하여 혼합하면 된다.
- [0109] 본 실시형태의 혼합하는 것은, 교반 및 분쇄를 포함해도 되고, 교반기, 혼합기 또는 분쇄기를 사용하는 것이 바람직하고, 교반기 및 혼합기를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 중간체 (1) 의 용액을 얻는 경우에는 교반기를 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 중간체 (1) 를 슬러리로 하여 얻은 후에 용액으로 하는 경우에는, 슬러리에 포함되는 고형분의 입경이, 본 실시형태에서 제조되는 고체 전해질의 입경에 영향을 주기 때문에, 중간체 (1) 의 제조 공정에 있어서, 분쇄기를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0110] 교반기 및 혼합기로는, 예를 들어 조 내에 교반 날개를 구비하는 기계 교반 식 혼합기를 들 수 있다. 기계 교반식 혼합기는, 고속 교반형 혼합기, 쌍완형 혼합기 등을 들 수 있고, 원료 함유물과 착화제의 혼합물 중의 원료의 균일성을 높여, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 고속 교반형 혼합기가 바람직하게 사용된다. 또, 고속 교반형 혼합기로는, 수직축 회전형 혼합기, 수평축 회전형 혼합기 등을 들 수 있고, 어느 타입의 혼합기를 사용해도 된다.
- [0111] 기계 교반식 혼합기에 있어서 사용되는 교반 날개의 형상으로는, 블레이드형, 아암형, 앵커형, 패들형, 플존형, 리본형, 다단 블레이드형, 2 연 아암형, 셔블형, 2 축 날개형, 플랫 날개형, C 형 날개형 등을 들 수 있고, 원료 함유물 중의 원료의 균일성을 높여, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 셔블형, 플랫 날개형, C 형 날개형 등이 바람직하다.
- [0112] 또, 소량의 제조이면 교반자를 사용한 교반이어도 된다.

- [0113] 원료 함유물 및 용매를 혼합할 때의 온도 조건으로는, 특별히 제한은 없고, 예를 들어 -30 ~ 100 °C, 바람직하게는 -10 ~ 50 °C, 보다 바람직하게는 실온 (23 °C) 정도 (예를 들어 실온 ±5 °C 정도) 이다. 또 혼합 시간은, 0.1 ~ 150 시간 정도, 보다 균일하게 혼합하고, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 바람직하게는 0.2 ~ 120 시간, 보다 바람직하게는 0.3 ~ 100 시간, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 80 시간이다.
- [0114] 분쇄기로는, 고체 전해질을 교반할 수 있는 회전체를 갖는 분쇄기를 들 수 있다.
- [0115] 분쇄기가 갖는 회전체의 주속을 조정함으로써, 고체 전해질의 해쇄 (미립화) 및 조립 (입성장) 을 조정할 수 있다. 즉 혼합에 더해, 해쇄에 의해 메디안 직경을 작게 하거나, 조립에 의해 메디안 직경을 크게 할 수 있기 때문에, 용이하게 고체 전해질의 모폴로지를 자유롭게 조정할 수 있다. 보다 구체적으로는, 회전체를 저주속으로 회전시킴으로써 해쇄를 할 수 있고, 회전체를 고주속으로 회전시킴으로써 조립이 가능해진다. 이와 같이, 회전체의 주속을 조정하는 것만으로, 용이하게 고체 전해질의 모폴로지를 조정할 수 있다.
- [0116] 회전체의 주속에 대해, 저주속 및 고주속은, 예를 들어 분쇄기에서 사용하는 매체의 입경, 재질, 사용량 등에 따라 변할 수 있기 때문에 일률적으로 규정할 수는 없다. 예를 들어, 고속 선회 박막형 교반기와 같이 불이나 비드의 분쇄 매체를 사용하지 않는 장치의 경우에는, 비교적 고주속이어도 주로 해쇄가 일어나고, 조립은 일어나기 어렵다. 한편, 볼 밀이나 비드 밀과 같은 분쇄 매체를 사용하는 장치의 경우에는, 기서술한 바와 같이 저주속으로 해쇄할 수 있고, 고주속으로 조립이 가능해진다. 따라서, 분쇄 장치, 분쇄 매체 등의 소정의 조건이 동일하면, 해쇄가 가능한 주속은, 조립이 가능한 주속보다 작다. 따라서, 예를 들어, 주속 6 m/s 를 경계로 조립이 가능해지는 조건에 있어서는, 저주속은 6 m/s 미만인 것을 의미하고, 고주속은 6 m/s 이상인 것을 의미한다.
- [0117] 또, 분쇄기로서, 보다 구체적인 장치로는, 예를 들어 매체식 분쇄기를 들 수 있다. 매체식 분쇄기는, 용기 구동식 분쇄기, 매체 교반식 분쇄기로 대별된다.
- [0118] 용기 구동식 분쇄기로는, 교반조, 분쇄조, 혹은 이들을 조합한 볼 밀, 비드 밀 등을 들 수 있다. 볼 밀, 비드 밀로는, 회전형, 전동형, 진동형, 유성형 등의 각종 형식을 모두 채용할 수 있다.
- [0119] 또, 매체 교반식 분쇄기로는, 커터 밀, 해머 밀, 핀 밀 등의 충격식 분쇄기 ; 타워 밀 등의 탑형 분쇄기 ; 애틀라이터, 아쿠아마이저, 샌드 그라인더 등의 교반조형 분쇄기 ; 비스코 밀, 펄 밀 등의 유통조형 분쇄기 ; 유통관형 분쇄기 ; 코볼 밀 등의 애놀러형 분쇄기 ; 연속식의 다이내믹형 분쇄기 ; 등의 각종 분쇄기를 들 수 있다.
- [0120] 고체 전해질의 기계적 처리에 있어서, 중간체 (1) 를 슬러리로 사용하는 경우에는, 보다 용이하게 원하는 모폴로지를 조정하는 관점에서, 용기 구동식 분쇄기가 바람직하고, 그 중에서도 비드 밀, 볼 밀이 바람직하다. 비드 밀, 볼 밀과 같은 용기 구동식 분쇄기에서는, 기계적 처리용 전구체를 교반할 수 있는 회전체로서, 당해 기계적 처리용 전구체를 수납하는 교반조, 분쇄조와 같은 용기를 구비하고 있다. 따라서, 기서술한 바와 같이, 당해 회전체의 주속의 조정에 의해, 용이하게 고체 전해질의 모폴로지를 조정할 수 있다.
- [0121] 비드 밀, 볼 밀은, 사용하는 비드, 볼 등의 입경, 재질, 사용량 등을 조정 함으로써도, 모폴로지를 조정할 수 있기 때문에, 보다 미세한 모폴로지의 조정이 가능해져, 또 종래에는 없는 모폴로지를 조정하는 것도 가능해진다. 예를 들어, 비드 밀로는, 원심 분리식의 타입으로, 극미립 ($\phi 0.015 \sim 1 \text{ mm}$ 정도) 의 이른바 마이크로 비드를 사용할 수 있는 타입 (예를 들어, 울트라 아펙스 밀 (UAM) 등) 도 사용할 수 있다.
- [0122] 모폴로지의 조정에 대해, 고체 전해질에 부여하는 에너지를 작게 하거나, 즉 회전체의 주속을 낮게 하거나, 혹은 비드, 볼 등의 입경을 작게 할수록, 메디안 직경은 작아지고 (해쇄), 비표면적은 커지는 경향이 되고, 한편, 에너지를 크게 하거나, 즉 회전체의 주속을 높게 하거나, 혹은 비드, 볼 등의 입경을 크게 할수록, 메디안 직경은 커지고 (조립), 비표면적은 작아지는 경향이 있다.
- [0123] 또, 예를 들어 기계적 처리의 시간을 길게 할수록 메디안 직경은 커지는 (조립) 경향이 있다.
- [0124] 비드 밀, 볼 밀 등에 사용되는 매체의 입경으로는, 원하는 모폴로지와 함께, 사용하는 장치의 종류, 규모 등을 고려하여 적절히 결정하면 되지만, 통상 바람직하게는 0.01 mm 이상, 보다 바람직하게는 0.015 mm 이상, 더욱 바람직하게는 0.02 mm 이상, 보다 더욱 바람직하게는 0.04 mm 이상이며, 상한으로서 바람직하게는 3 mm 이하, 보다 바람직하게는 2 mm 이하, 더욱 바람직하게는 1 mm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 0.8 mm 이하이다.
- [0125] 또 매체의 재질로는, 예를 들어, 스테인리스, 크롬강, 텅스텐 카바이드 등의 금속 ; 지르코니아, 질화규소 등의 세라믹스 ; 마노 등의 광물 등을 들 수 있다.

- [0126] 기계적 처리의 처리 시간은, 원하는 모폴로지와 함께, 사용하는 장치의 종류, 규모 등을 고려하여 적절히 결정하면 되지만, 통상 바람직하게는 5 초 이상, 보다 바람직하게는 30 초 이상, 더욱 바람직하게는 3 분 이상, 보다 더욱 바람직하게는 15 분 이상이며, 상한으로서 바람직하게는 5 시간 이하, 보다 바람직하게는 3 시간 이하, 더욱 바람직하게는 2 시간 이하, 보다 더욱 바람직하게는 1.5 시간 이하이다.
- [0127] 기계적 처리에 있어서의 회전체의 주속 (비드 밀, 볼 밀 등의 장치에 있어서의 회전 속도) 은, 원하는 모폴로지와 함께, 사용하는 장치의 종류, 규모 등을 고려하여 적절히 결정하면 되지만, 통상 바람직하게는 0.5 m/s 이상, 보다 바람직하게는 1 m/s 이상, 더욱 바람직하게는 2 m/s 이상, 보다 더욱 바람직하게는 3 m/s 이상이며, 상한으로서 바람직하게는 55 m/s 이하, 보다 바람직하게는 40 m/s 이하, 더욱 바람직하게는 25 m/s 이하, 보다 더욱 바람직하게는 15 m/s 이하이다. 또, 주속은 동일해도 되고, 도중에 바꿀 수도 있다.
- [0128] <스프레이 드라이 장치를 사용하여 건조시키는 것>
- [0129] 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법은, 스프레이 드라이 장치를 사용하고, 상기 스프레이 드라이 장치의 분무압을 0.01 MPa 이상으로 하여, 상기 중간체 (1) 의 용액을 분무하는 것, 또는 스프레이 드라이 장치를 사용하여, 상기 중간체 (1) 의 용액을 분무하는 것을 필요로 한다.
- [0130] 상기 중간체 (1) 의 용액을 분무함으로써, 상기 중간체 (1) 의 용액으로부터 상기 용매를 건조에 의해 제거할 수 있다. 또, 스프레이 드라이 장치의 분무압을 0.01 MPa 미만으로 하면, 스프레이 드라이 장치로부터 분무되는 액적의 입자경이 커져, 본 실시형태의 제조 방법으로 제조되는 고체 전해질의 입경을 제어하기 어려워지는 경향을 나타낸다. 이와 같이 분무압을 조정함으로써, 액적의 입경을 제어하고, 제조되는 고체 전해질의 입경을 제어할 수 있다. 한편, 기서술한 바와 같이 스프레이 드라이 장치를 사용하여, 중간체 (1) 의 용액을 분무하는 것만으로, 분무압에 상관없이 액적의 입경을 충분히 제어할 수 있기 때문에, 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경이 작은 고체 전해질을 얻는 것은 가능하다. 따라서, 예를 들어 원하는 입경을 갖는 고체 전해질이 요망되는 경우에는, 스프레이 드라이 장치의 분무압을 0.01 MPa 이상의 범위에서 조정하는 제법을 채용하면 되고, 요망되지 않는 경우에는 단순히 스프레이 드라이 장치를 사용하여 중간체 (1) 의 용액을 분무하는 제법을 채용하면 된다.
- [0131] 스프레이 드라이 장치의 분무압은, 고체 전해질의 입경을 제어하기 위해서는, 0.02 MPa 이상인 것이 바람직하고, 0.03 MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.05 MPa 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.12 MPa 이상인 것이 보다 더욱 바람직하고, 0.18 MPa 이상인 것이 보다 우수하여 바람직하고, 0.25 MPa 이상인 것이 보다 더욱 우수하여 바람직하다.
- [0132] 상한치로는 특별히 제한은 없고, 장치의 성능이나 사양에 따라 결정되지만, 통상 20.00 MPa 이하이다.
- [0133] 또, 중간체 (1) 의 용액을 분무압에 의하지 않고 분무하는 양태에 있어서는, 보다 용이하게 입경을 제어하는 관점에서, 분무압은 상기 0.01 MPa 이상을 포함하여, 상기 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0134] 상기와 같이, 분무압을 특정한 범위로 함으로써, 노즐에 있어서의 중간체 (1) 의 용액의 유속을 일정 이상으로 할 수 있고, 양호한 분산성이 얻어지기 쉬워지기 때문에, 응집하지 않고 작은 입경의 고체 전해질이 얻어지기 쉬워진다. 분무된 액적은, 중간체 (1) 의 용액에 포함되는 용매를 건조시켜 제거함으로써, 건조 분체가 얻어진다. 건조 분체는 고체 전해질이거나, 착물이고, 필요에 따라 후기하는 가열하는 것 및/또는 분쇄함으로써 본 실시형태의 제조 방법으로 제조되는 고체 전해질이 된다. 원하는 고체 전해질의 메디안 직경 (D₅₀) 으로 할 필요가 있는 경우에는, 메디안 직경 (D₅₀) 이 목적으로 하는 값이 되도록, 분무압을 결정한다.
- [0135] 본 실시형태의 제조 방법에서 사용하는 스프레이 드라이 장치로는, 상기 중간체 (1) 의 용액을, 가열한 기체와 함께 스프레이 노즐 장치로부터 분무시키고, 필요에 따라 별도 가열한 기체와 접촉시켜 건조시키는 형태의 것들을 들 수 있다.
- [0136] 스프레이 드라이 장치를 사용하는 경우의 사용 조건에 대해서는, 중간체 (1) 의 용액에 포함되는 용매의 종류에 따라 적절히 결정하면 되고, 용매의 비점 등에 따라 변하기 때문에, 일률적으로 규정할 수는 없지만, 스프레이 드라이 장치의 분무구에서의 중간체 (1) 의 용액의 온도가, 350 °C 이하이면, 분무된 액적으로부터 용매가 적절한 속도로 건조되어, 고체 전해질의 입경이 제어되기 때문에 바람직하고, 300 °C 이하인 것이 보다 바람직하고, 250 °C 이하인 것이 더욱 바람직하고, 230 °C 이하인 것이 보다 더욱 바람직하다.
- [0137] 하한치로는, 건조 시간을 단축하고, 생산성을 향상시키기 위해, 80 °C 이상인 것이 바람직하고, 100 °C 이상인

것이 보다 바람직하다.

- [0138] 용매가 착화제를 포함하고, 중간체 (1) 가 착물을 포함하는 경우에는, 착물로부터 착화제를 제거하기 위해, 150 °C 이상인 것이 더욱 바람직하고, 180 °C 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0139] 스프레이 드라이 장치를 사용하여, 중간체 (1) 의 용액을 분무함으로써, 후기하는 결정성 고체 전해질을 얻는 경우에는, 결정화를 위해, 150 °C 이상인 것이 더욱 바람직하고, 180 °C 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0140] 또, 중간체 (1) 의 용액의 노즐에 대한 공급량은, 스프레이 드라이 장치의 규모에 따라 변할 수 있기 때문에 일반적으로 설정할 수는 없지만, 당해 규모에 따라 적절히 결정하면 되고, 통상 1 ~ 60 g/분 정도로 하면 되고, 보다 단시간에 건조시키는 관점에서, 바람직하게는 3 ~ 50 g/분, 보다 바람직하게는 5 ~ 40 g/분, 더욱 바람직하게는 10 ~ 30 g/분이다.
- [0141] 스프레이 드라이 장치의 운전 조건은, 예를 들어 실시예에 기재된 방법에 의해 실시할 수 있다.
- [0142] 스프레이 드라이 장치를 통과한, 열매체 등으로서 공급한 기체 및 고체 전해질 등의 분체를 포함하는 유체는, 백 필터에 공급하고, 회수하면 된다. 백 필터로는, 상기 유동 건조에 있어서 사용될 수 있는 것으로서 설명한 백 필터를 채용하면 된다.
- [0143] 백 필터에 사용되는 필터로는, 특별히 제한 없이 사용하는 것이 가능하고, 폴리프로필렌, 나일론, 아크릴, 폴리에스테르, 목면, 양모, 내열 나일론, 폴리아미드·폴리이미드, PPS (폴리페닐렌술폰아이드), 유리 섬유, PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌) 등의 소재에 의해 구성되는 필터를 들 수 있고, 또 정전 필터와 같은 기능이 구비된 필터를 사용할 수도 있다. 그 중에서도 내열 나일론, 폴리아미드·폴리이미드, PPS (폴리페닐렌술폰아이드), 유리 섬유, PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌) 에 의해 구성되는 필터가 바람직하고, 내열 나일론, PPS (폴리페닐렌술폰아이드), PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌) 에 의해 구성되는 필터가 보다 바람직하고, 특히 PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌) 에 의해 구성되는 필터가 바람직하다.
- [0144] <원료 함유물>
- [0145] 본 실시형태에서 사용되는 원료 함유물은, 리튬 원자, 인 원자 및 황 원자를 포함하는 것을 필요로 한다. 원료 함유물이 리튬 원자, 인 원자 및 황 원자를 포함함으로써, 이들 원자를 포함하는 고체 전해질을 제조할 수 있다.
- [0146] 상기 원료 함유물은, 고체 전해질을 제조할 때의 원료를 1 종 또는 2 종 이상을 포함하는 것이다. 원료 함유물은, 리튬 원자, 인 원자 및 황 원자를 포함하는 원료의 단체어도 되고 또는 혼합물이어도 된다. 또, 원료 함유물 및 원료는, 추가로 할로겐 원자를 포함하고 있어도 된다. 즉 원료 함유물은, 필요에 따라 할로겐 원자를 포함하는 원료 (화합물) 를 포함해도 된다.
- [0147] 원료 함유물에 포함되는 원료로서, 예를 들어 리튬 원자, 황 원자 및 인 원자 중 적어도 1 종을 포함하는 화합물을 사용할 수 있고, 필요에 따라 할로겐 원자를 포함하고 있어도 된다. 보다 구체적으로는, 황화리튬 ; 삼황화이인 (P₂S₃), 오황화이인 (P₂S₅) 등의 황화인 ; 황화리튬 및 황화인으로부터 얻어지고, 분자 구조로서 PS₄ 구조를 갖는 비정성 Li₃PS₄ 또는 결정성 Li₃PS₄ 등의 고체 전해질을 들 수 있다. 할로겐 원자를 포함하는 화합물로는, 불화리튬, 염화리튬, 브롬화리튬, 요오드화리튬 등의 할로겐화리튬 ; 각종 불화인 (PF₃, PF₅), 각종 염화인 (PCl₃, PCl₅, P₂Cl₄), 각종 브롬화인 (PBr₃, PBr₅), 각종 요오드화인 (PI₃, P₂I₄) 등의 할로겐화인 ; 불화티오포스포릴 (PSF₃), 염화티오포스포릴 (PSCl₃), 브롬화티오포스포릴 (PSBr₃), 요오드화티오포스포릴 (PSI₃), 이염화불화티오포스포릴 (PSCl₂F), 이브롬화불화티오포스포릴 (PSBr₂F) 등의 할로겐화티오포스포릴 ; 등의 상기 4 종의 원자로부터 선택되는 적어도 2 종의 원자로 이루어지는 원료, 불소 (F₂), 염소 (Cl₂), 브롬 (Br₂), 요오드 (I₂) 등의 할로겐 단체, 바람직하게는 염소 (Cl₂), 브롬 (Br₂), 요오드 (I₂) 를 들 수 있고, 더욱 바람직하게는 브롬 (Br₂), 요오드 (I₂) 를 들 수 있다.
- [0148] 상기 원료 함유물로서, 황화리튬 및 황화인이 바람직하고, 할로겐 원자를 포함하는 원료를 사용하는 경우에는 할로겐화리튬, 할로겐화인 및 할로겐 분자로부터 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0149] 황화리튬, 황화인, 할로겐화리튬, 할로겐화인 및 할로겐 분자로부터 선택되는 적어도 1 종을 사용하는 것에 의해 높은 이온 전도도를 갖는 고체 전해질이 얻어지기 때문에 바람직하고, 고체 전해질의 할로겐 원자의 도입에

할로겐화리튬을 후기하는 착화제와 함께 사용하면, 후기하는 용매 등을 제거하는 공정에 있어서 할로겐 원자의 분리가 발생하지 않고 높은 이온 전도도를 갖는 고체 전해질이 얻어지기 때문에 바람직하다.

[0150] 상기 이외의 원료로서 사용할 수 있는 것으로는, 예를 들어, 상기 4 종의 원자로부터 선택되는 적어도 1 종의 원자를 포함하고, 또한 그 4 종의 원자 이외의 원자를 포함하는 원료, 보다 구체적으로는, 산화리튬, 수산화리튬, 탄산리튬 등의 리튬 화합물 ; 황화나트륨, 황화칼륨, 황화루비듐, 황화세슘 등의 황화알칼리 금속 ; 황화구소, 황화게르마늄, 황화붕소, 황화갈륨, 황화주석 (SnS, SnS₂), 황화알루미늄, 황화아연 등의 황화 금속 ; 인산나트륨, 인산리튬 등의 인산 화합물 ; 요오드화나트륨, 불화나트륨, 염화나트륨, 브롬화나트륨 등의 할로겐화나트륨 등의 리튬 이외의 알칼리 금속의 할로겐화물 ; 할로겐화알루미늄, 할로겐화구소, 할로겐화게르마늄, 할로겐화비소, 할로겐화셀렌, 할로겐화주석, 할로겐화안티몬, 할로겐화텔루르, 할로겐화비스무트 등의 할로겐화 금속 ; 옥시염화인 (POCl₃), 옥시브롬화인 (POBr₃) 등의 옥시할로겐화인 ; 등을 들 수 있다.

[0151] 보다 용이하게 높은 이온 전도도를 갖는 고체 전해질을 얻는 관점에서, 원료로는, 상기 중에서도, 황화리튬, 삼황화이인 (P₂S₃), 오황화이인 (P₂S₅) 등의 황화인이 바람직하고, 또한, 할로겐 원자를 포함하는 원료를 사용하는 경우에는, 불소 (F₂), 염소 (Cl₂), 브롬 (Br₂), 요오드 (I₂) 등의 할로겐 단체 (할로겐 분자), 불화리튬, 염화리튬, 브롬화리튬, 요오드화리튬 등의 할로겐화리튬이 바람직하다. 원료의 조합으로는, 예를 들어, 황화리튬, 오황화이인 및 할로겐화리튬의 조합, 황화리튬, 오황화이인 및 할로겐 단체의 조합을 바람직하게 들 수 있고, 할로겐화리튬으로는 브롬화리튬, 요오드화리튬이 바람직하고, 할로겐 단체로는 브롬 및 요오드가 바람직하다.

[0152] 본 실시형태에서 사용되는 황화리튬은, 입자인 것이 바람직하다.

[0153] 황화리튬 입자의 메디안 직경 (D₅₀) 은, 10 μm 이상 2000 μm 이하인 것이 바람직하고, 30 μm 이상 1500 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 50 μm 이상 1000 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 본 명세서에 있어서, 메디안 직경 (D₅₀) 은, 입자경 분포 적산 곡선을 그렸을 때에 입자경이 가장 작은 입자로부터 순차 적산하여 전체의 50%의 입자경이고, 체적 분포는, 예를 들어, 레이저 회절/산란식 입자경 분포 측정 장치를 사용하여 측정할 수 있는 메디안 직경이다. 또, 상기 원료로서 예시한 것 중 고체의 원료에 대해서는, 상기 황화리튬 입자와 동일한 정도의 메디안 직경을 갖는 것이 바람직하고, 즉 상기 황화리튬 입자의 메디안 직경과 동일한 범위 내에 있는 것이 바람직하다.

[0154] <중간체 (1)의 용액>

[0155] 본 실시형태에서 사용되는 중간체 (1) 는, 상기 원료 함유물, 후기하는 착물 및 후기하는 고체 전해질 중 적어도 1 개를 포함하는 것이며, 하기 (i) ~ (iii)의 형태를 대표적으로 들 수 있다. 중간체 (1)의 원료 함유물 가용화 용매를 포함하는 용액은, 고체 전해질의 입경을 제어하기 위해서는, (i) ~ (iii)의 용액인 것이 바람직하고, (i) 또는 (ii)의 용액인 것이 보다 바람직하고, (ii)의 용액인 것이 더욱 바람직하다.

[0156] (i) 상기 원료 함유물 (상기 원료를 포함한다.)을 주성분으로서 포함한다

[0157] (ii) 착물을 주성분으로서 포함한다

[0158] (iii) 고체 전해질을 주성분으로서 포함한다

[0159] 예를 들어, 상기 (ii) 는, 원료 함유물을 포함하고 있어도 되고, 고체 전해질을 포함하고 있어도 되지만, 주성분으로서 착물을 포함하는 것을 의미한다. 본 명세서에 있어서 「주성분」이란, 용매를 제외한 성분 중 50질량% 이상의 성분을 의미하고, 「주성분으로서 포함한다」란, 주성분으로서 용해된 상태로 포함하는 것을 의미한다.

[0160] 중간체 (1) 는, 상기 원료 함유물이 포함하는 원자종을 포함하는 것이다.

[0161] <고체 전해질>

[0162] 본 실시형태에 있어서의 고체 전해질은, 본 실시형태에서 제조되는 고체 전해질 외에, 본 실시형태의 제조 방법의 제조 과정에서 생성되고, 또 다른 화합물과 반응하는 중간체로서의 고체 전해질도 포함되는 것이다.

[0163] 본 실시형태에서 제조되는 고체 전해질은, 스프레이 드라이 장치에 의해 건조시킨 것이기 때문에, 고체이며, 입상인 것이 바람직하다. 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 고체 전해질은, 결정 구조를 갖는 결정성 고체 전해질과 비정질 고체 전해질의 양방이 포함된다. 본 명세서에 있어서, 「결정성 고체 전해질」이란, X

선 회절 측정에 있어서 X 선 회절 패턴에, 고체 전해질 유래의 피크가 관측되는 고체 전해질로서, 이들에 있어서의 고체 전해질의 원료 유래의 피크의 유무는 불문하는 재료이다. 즉, 결정성 고체 전해질은, 고체 전해질에서 유래하는 결정 구조를 포함하고, 그 일부가 그 고체 전해질에서 유래하는 결정 구조여도 되고, 그 전부가 그 고체 전해질에서 유래하는 결정 구조여도 되는 것이다. 그리고, 결정성 고체 전해질은, 상기와 같은 X 선 회절 패턴을 가지고 있으면, 그 일부에 비정질 고체 전해질이 포함되어 있어도 되는 것이다. 따라서, 결정성 고체 전해질에는, 비정질 고체 전해질을 결정화 온도 이상으로 가열하여 얻어지는, 이른바 유리 세라믹스가 포함된다.

[0164] 또, 본 명세서에 있어서, 「비정질 고체 전해질」이란, X 선 회절 측정에 있어서 X 선 회절 패턴이 실질적으로 재료 유래의 피크 이외의 피크가 관측되지 않는 헤일로 패턴인 것을 말하고, 고체 전해질의 원료 유래의 피크의 유무는 불문하는 것을 의미한다.

[0165] 또, 고체 전해질 중의 리튬 원자, 인 원자 및 황 원자의 함유량은, 실시예에 기재된 유도 결합 플라즈마 (ICP) 발광 분광 분석 장치에 의한 측정으로부터 결정할 수 있고, 유기기의 함유량은, 유기기가 갖는 특징적인 관능기에 주목하여, 푸리에 변환 적외 분광 광도계 (FT-IR), 고체 핵자기 공명 (NMR) 분광법, 가스 크로마토그래피, 가스 크로마토그래프 질량 분석계 (GC-Mass) 등을 적절히 조합하여 결정할 수 있다.

[0166] (비정질 고체 전해질)

[0167] 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 비정성 고체 전해질로는, 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및 필요에 따라 추가로 할로겐 원자를 포함하고 있는 것이 바람직하고, 대표적인 것으로서는, 예를 들어, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI-LiBr}$ 등의, 황화리튬과 황화인과 할로젠화리튬으로 구성되는 고체 전해질 ; 추가로 산소 원자, 규소 원자 등의 다른 원자를 포함하는, 예를 들어, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$ 등의 고체 전해질을 바람직하게 들 수 있다. 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI-LiBr}$ 등의, 황화리튬과 황화인과 할로젠화리튬으로 구성되는 비정성 고체 전해질이 바람직하다.

[0168] 비정성 고체 전해질을 구성하는 원자의 종류는, 예를 들어, ICP 발광 분광 분석 장치에 의해 확인할 수 있다.

[0169] (결정성 고체 전해질)

[0170] 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 결정성 고체 전해질은, 비정성 고체 전해질을 결정화 온도 이상으로 가열하여 얻어지는, 이른바 유리 세라믹스여도 되고, 그 결정 구조로는, Li_3PS_4 결정 구조, $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 결정 구조, Li_7PS_6 결정 구조, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 결정 구조, $2\theta = 20.2^\circ$ 근방 및 23.6° 근방에 피크를 갖는 결정 구조 (예를 들어, 일본 공개특허공보 2013-16423호) 등을 들 수 있다.

[0171] 할로겐 원자를 포함하는 것으로는, 상기 Li_7PS_6 의 구조 골격을 갖고, P 의 일부를 Si 로 치환하여 이루어지는 아지로드ایت형 결정 구조를 갖는 결정성 고체 전해질을 바람직하게 들 수 있다.

[0172] 아지로드ایت형 결정 구조의 조성식으로는, 예를 들어 조성식 $\text{Li}_{7-x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y\text{S}_6$ 및 $\text{Li}_{7+x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y\text{S}_6$ (x 는 $-0.6 \sim 0.6$, y 는 $0.1 \sim 0.6$) 으로 나타내는 결정 구조를 들 수 있다. 이 조성식으로 나타내는 아지로드ایت형 결정 구조는, 입방정 또는 사방정, 바람직하게는 입방정이고, $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용한 X 선 회절 측정에 있어서, 주로 $2\theta = 15.5^\circ, 18.0^\circ, 25.0^\circ, 30.0^\circ, 31.4^\circ, 45.3^\circ, 47.0^\circ$, 및 52.0° 의 위치에 나타나는 피크를 갖는다.

[0173] 아지로드ایت형 결정 구조의 조성식으로는, 조성식 $\text{Li}_{7-x-2y}\text{PS}_{6-x-y}\text{Cl}_x$ ($0.8 \leq x \leq 1.7, 0 < y \leq -0.25x + 0.5$) 도 들 수 있다. 이 조성식으로 나타내는 아지로드ایت형 결정 구조는, 바람직하게는 입방정이고, $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용한 X 선 회절 측정에 있어서, 주로 $2\theta = 15.5^\circ, 18.0^\circ, 25.0^\circ, 30.0^\circ, 31.4^\circ, 45.3^\circ, 47.0^\circ$, 및 52.0° 의 위치에 나타나는 피크를 갖는다.

[0174] 또, 아지로드ایت형 결정 구조의 조성식으로는, 조성식 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Ha}_x$ (Ha 는 Cl 혹은 Br, x 가 바람직하게는 $0.2 \sim 1.8$) 도 들 수 있다. 이 조성식으로 나타내는 아지로드ایت형 결정 구조는, 바람직하게는 입방정이고, $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용한 X 선 회절 측정에 있어서, 주로 $2\theta = 15.5^\circ, 18.0^\circ, 25.0^\circ, 30.0^\circ, 31.4^\circ, 45.3^\circ, 47.0^\circ$, 및 52.0° 의 위치에 나타나는 피크를 갖는다.

- [0175] 또한, 이들 피크 위치에 대해서는, $\pm 0.5^\circ$ 의 범위 내에서 변동되어도 된다.
- [0176] $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형 결정 구조 (Kanno 등, Journal of The Electrochemical Society, 148(7)A742-746 (2001) 참조), $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형과 유사한 결정 구조 (Solid State Ionics, 177 (2006), 2721-2725 참조) 등도 들 수 있다. 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법에 의해 얻어지는 결정성 고체 전해질의 결정 구조는, 보다 높은 이온 전도도가 얻어지는 점에서, 상기 중에서도 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조인 것이 바람직하다. 여기서, 「티오리시콘 리전 II 형 결정 구조」는, $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형 결정 구조, $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형과 유사한 결정 구조 중 어느 구조인 것을 나타낸다.
- [0177] 본 실시형태의 제조 방법으로 얻어지는 결정성 고체 전해질은, 상기 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조를 포함하는 것이어도 되고, 주결정으로서 포함하는 것 이어도 되지만, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 주결정으로서 포함하는 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서, 「주결정으로서 포함하는」이란, 결정 구조 중 대상이 되는 결정 구조의 비율이 80 % 이상인 것을 의미하고, 90 % 이상인 것이 바람직하고, 95 % 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 결정성 고체 전해질은, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 결정성 Li_3PS_4 ($\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$) 를 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0178] $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용한 X 선 회절 측정에 있어서, Li_3PS_4 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 $2\theta = 17.5^\circ, 18.3^\circ, 26.1^\circ, 27.3^\circ, 30.0^\circ$ 부근에 나타나고, $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 $2\theta = 16.9^\circ, 27.1^\circ, 32.5^\circ$ 부근에 나타나고, Li_7PS_6 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 $2\theta = 15.3^\circ, 25.2^\circ, 29.6^\circ, 31.0^\circ$ 부근에 나타나고, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 $2\theta = 17.8^\circ, 18.5^\circ, 19.7^\circ, 21.8^\circ, 23.7^\circ, 25.9^\circ, 29.6^\circ, 30.0^\circ$ 부근에 나타나고, $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 $2\theta = 20.1^\circ, 23.9^\circ, 29.5^\circ$ 부근에 나타나고, $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형과 유사한 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 $2\theta = 20.2^\circ, 23.6^\circ$ 부근에 나타난다. 또한, 이들 피크 위치에 대해서는, $\pm 0.5^\circ$ 의 범위 내에서 변동되어도 된다.
- [0179] 본 실시형태로 제조되는 고체 전해질에 있어서, 결정성 고체 전해질로는, 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자의 함유량은, 상기 비정질 고체 전해질과 동일하다.
- [0180] (고체 전해질의 성장)
- [0181] 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 고체 전해질의 형상은, 입상이다.
- [0182] 입상의 고체 전해질의 메디안 직경 (D_{50}) 은, $9.0\ \mu\text{m}$ 미만인 것이 바람직하다. 이로써, 전극 활물질과 고체 전해질의 접촉 계면이 형성되기 쉬워져, 이온 전도 및 전자 전도의 패스가 양호해진다. 이와 동일한 관점에서, $8.9\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $8.0\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 더욱 바람직하고, $7.0\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 더욱 바람직하고, $6.5\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 특히 바람직하다. 메디안 직경 (D_{50}) 은, 스프레이 드라이 장치의 분무압을 바꿈으로써, 조정할 수 있다. 하한치는 특별히 한정되지 않지만, 스프레이 드라이 장치의 성능 및 생산성 면에서, 예를 들어, $0.01\ \mu\text{m}$ 이상, $0.03\ \mu\text{m}$ 이상, $0.05\ \mu\text{m}$ 이상, $0.1\ \mu\text{m}$ 이상을 바람직하게 들 수 있고, 또 $0.8\ \mu\text{m}$ 이상이 보다 바람직하고, $1.0\ \mu\text{m}$ 이상이 더욱 바람직하고, $1.5\ \mu\text{m}$ 이상이 보다 더욱 바람직하다.
- [0183] 따라서, 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 고체 전해질을 분쇄(미립화) 하는 것을 실시하지 않아도 된다. 분쇄하는 것을 실시하지 않음으로써, 분쇄기를 사용할 필요가 없어서, 생산성을 향상시키기 때문에, 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 고체 전해질을 추가로 분쇄하는 것을 실시하지 않는 것이 바람직하다.
- [0184] 마찬가지로, 입자상의 고체 전해질의 누적 체적 10 % 의 입경 (D_{10}) 은, 바람직하게는 $0.05\ \mu\text{m}$ 이상 $10.0\ \mu\text{m}$ 이하이며, 보다 바람직하게는 $0.50\ \mu\text{m}$ 이상 $6.0\ \mu\text{m}$ 이하이며, 더욱 바람직하게는 $1.0\ \mu\text{m}$ 이상 $4.0\ \mu\text{m}$ 이하이다.
- [0185] 또, 입자상의 고체 전해질의 누적 체적 90 % 의 입경 (D_{90}) 은, 바람직하게는 $0.10\ \mu\text{m}$ 이상 $20.0\ \mu\text{m}$ 이하이며,

보다 바람직하게는 1.0 μm 이상 15.0 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 3.0 μm 이상 10.0 μm 이하이다.

- [0186] 입자상의 고체 전해질의 입도 분포는, $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 으로 나타내고, 3.00 이하이면 입도 분포가 샤프하다고 할 수 있어 바람직하다. 이와 동일한 관점에서, 2.50 이하이면 보다 바람직하고, 2.00 이하이면 더욱 바람직하고, 1.50 이하이면 보다 더욱 바람직하고, 1.25 이하이면 특히 바람직하다. 하한치로는 특별히 한정되지 않지만, 스프레이 드라이 장치의 성능 및 생산성 면에서, 0.01 이상이 된다.
- [0187] 고체 전해질의 메디안 직경은, 예를 들어 실시예에 기재된 측정 방법으로 측정할 수 있다. 또, 입도 분포는, 예를 들어 도 2 에 도시한 바와 같이 제조한 고체 전해질의 입자경 분포의 형상으로부터 판단할 수 있고, 고체 전해질 (1) 은 고체 전해질 (C1) 에 비해, 입도 분포가 샤프한 것을 판독할 수 있다.
- [0188] 입자상의 고체 전해질의 비표면적은, 바람직하게는 15 m^2/g 이상이다. 고체 전해질이 높은 비표면적을 갖는 것이면, 전지로 했을 때에 조밀하게 충전하기 쉬워지기 때문에, 우수한 전지 성능이 얻어지기 쉬워진다. 이와 동일한 관점에서, 고체 전해질의 비표면적은, 보다 바람직하게는 16 m^2/g 이상, 더욱 바람직하게는 17 m^2/g 이상, 보다 더욱 바람직하게는 18 m^2/g 이상이다. 상한치로는 특별히 한정되지 않지만, 스프레이 드라이 장치의 성능 및 생산성 면에서, 50 m^2/g 이하이다.
- [0189] 본 명세서에 있어서, 고체 전해질의 비표면적은, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된 측정치이다.
- [0190] 본 실시형태의 고체 전해질의 결정자 직경은, 30 nm 이상인 것이 바람직하다. 이온 전도도를 향상시키는 관점에서는, 33 nm 이상인 것이 바람직하고, 35 nm 이상인 것이 보다 바람직하고, 40 nm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 70 nm 이상인 것이 보다 더욱 바람직하고, 80 nm 이상인 것이 보다 우수하여 바람직하다. 상한치는 특별히 제한은 없지만, 생산성 면에서, 300 nm 이하인 것이 바람직하고, 250 nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 200 nm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 150 nm 이하인 것이 보다 더욱 바람직하고, 130 nm 이하인 것이 보다 우수하여 바람직하다.
- [0191] 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 본 실시형태의 고체 전해질의 이온 전도도는, 입자경이 제어되고 있기 때문에 매우 높은 것이고, 통상 0.01 mS/cm 이상의 것이 될 수 있다. 1.00 mS/cm 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.00 mS/cm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 2.50 mS/cm 이상인 것이 보다 더욱 바람직하고, 3.00 mS/cm 이상인 것이 보다 우수하여 바람직하고, 3.50 mS/cm 이상인 것이 특히 바람직하다. 상한치는 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0192] 본 명세서에 있어서, 고체 전해질의 이온 전도도는, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된 측정치이다.
- [0193] <용도>
- [0194] 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 고체 전해질은, 입경이 제어되어 있고, 전지의 제조에 제공할 수 있는 점에서, 효율적으로 우수한 전지 성능을 발휘할 수 있는 것이다. 또, 이온 전도도가 높고, 우수한 전지 성능을 가지고 있기 때문에, 전지에 바람직하게 사용된다.
- [0195] 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 고체 전해질은, 정극층에 사용해도 되고, 부극층에 사용해도 되고, 전해질층에 사용해도 된다. 또한, 이들 각 층은, 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0196] 또, 상기 전지는, 정극층, 전해질층 및 부극층 외에 집전체를 사용하는 것이 바람직하고, 집전체는 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, Au, Pt, Al, Ti, 또는, Cu 등과 같이, 상기 고체 전해질과 반응하는 것을 Au 등으로 피복한 층을 사용할 수 있다.
- [0197] <용매>
- [0198] 본 실시형태의 제조 방법에서 사용하는 용매는, 고체 전해질의 제조에 있어서 종래 사용되어 온 용매를 널리 채용하는 것이 가능하지만, 그 성상 및 용도에 따라, 비극성 용매, 착화제 및 원료 함유물 가용화 용매를 들 수 있다. 용매는 착화제 및 원료 함유물 가용화 용매로부터 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 것이 바람직하다. 용매가 원료 함유물 가용화 용매를 포함함으로써, 중간체 (1) 의 용액을 용이하게 얻을 수 있고, 제조되는 고체 전해질의 입경을 제어하여, 생산성을 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 용매가 착화제를 포함함으로써, 후기 하는 바와 같이 이온 전도도가 높은 고체 전해질을 제조할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0199] 상기 용매가, 추가로 후기하는 비극성 용매를 포함함으로써, 필요에 따라 사용하는 착화제나 원료 함유물 가용

화 용매의 사용량을 감소시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

- [0200] 용매가 2 종 이상을 조합하는 경우에는, 그 조합으로서, 착화제 및 원료 함유물 가용화 용매를 포함하는 조합, 비극성 용매 및 원료 함유물 가용화 용매를 포함하는 조합, 비극성 용매, 착화제 및 원료 함유물 가용화 용매를 포함하는 조합이 바람직하다.
- [0201] 또, 비극성 용매, 착화제 및 원료 함유물 가용화 용매 이외의 용매를 포함하고 있어도 된다.
- [0202] 비극성 용매, 착화제 및 원료 함유물 가용화 용매에 대한 자세한 것은 후기한다. 본 명세서에 있어서 「비극성 용매」는 통상 사용되는 의미와 동일한 의미로 사용된다. 그러나, 착화제 및 원료 함유물 가용화 용매는 명확하게 구별할 수 있는 것은 아니다. 예를 들어 원료 함유물과 착물을 형성하는 원료 함유물 가용화 용매도 있고, 원료 함유물을 용해하는 착화제도 있다. 또, 용매로서 복수의 화합물을 사용하는 경우에, 원료 함유물과 착물을 형성하는 능력이 상대적으로 강한 화합물을 착화제로, 원료 함유물과 착물을 형성하는 능력이 상대적으로 약하지만, 원료 함유물을 용해하는 화합물을 원료 함유물 가용화 용매로 한다. 이 때문에, 착화제가 될지, 원료 함유물 가용화 용매가 될지는, 조합하는 화합물과의 상대적인 원료 함유물과 착물을 형성하는 능력에 따라 정해지는 것이다. 당연히, 용매가 1 종의 화합물인 경우나, 화합물의 조합에 따라서는, 착화제 및 원료 함유물 가용화 용매의 양방의 역할을 갖게 되는 경우도 있다.
- [0203] 원료 함유물의 합계 질량 1 g 에 대한 용매의 사용량은 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D₅₀) 이 작은 고체 전해질을 얻기 위해, 0.1 g 이상 50.0 g 이하로 하는 것이 바람직하고, 1.0 g 이상 30.0 g 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 5.0 g 이상 25.0 g 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0204] 이하, 원료 함유물 가용화 용매, 비극성 용매 및 착화제에 대해 설명한다.
- [0205] (원료 함유물 가용화 용매)
- [0206] 본 실시형태의 제조 방법에서 사용하는 원료 함유물 가용화 용매는, 상기 중간체 (1) 의 용액으로 할 수 있는 용매이다. 원료 함유물 가용화 용매는, 원료 함유물을 용해하는 용매이다. 원료 함유물 가용화 용매는, 원료 함유물에 더해, 착물 및/또는 고체 전해질을 용해하는 것이 바람직하다. 즉, 원료 함유물 가용화 용매는, 원료 함유물에 더해 착물 및/또는 고체 전해질을 용해한, 중간체 (1) 의 용액을 형성하는 것이 바람직하다. 원료 함유물 가용화 용매는, 상기 성상을 나타내면 특별히 한정되지 않지만, 원료 함유물, 착물 및 고체 전해질의 용해도의 관점에서, 알코올 용매를 포함하는 것이 바람직하고, 알코올 용매인 것이 보다 바람직하다.
- [0207] 알코올 용매의 구체예로는, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 2-에틸헥실알코올 등의 1 급 및 2 급의 지방족 알코올 ; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 헥산디올 등의 다가 알코올 ; 시클로펜탄올, 시클로헥산올, 시클로펜틸메탄올 등의 지환식 알코올 ; 부틸페놀, 벤질알코올, 페네틸알코올, 나프톨, 디페닐메탄올 등의 방향족 알코올 ; 메톡시에탄올, 프로폭시에탄올, 부톡시에탄올 등의 알콕시알코올 ; 등을 들 수 있다.
- [0208] 알코올 용매로는, 상기 각종 용매 중에서도, 지방족 알코올이 바람직하고, 1 급의 지방족 알코올이 보다 바람직하고, 메탄올, 에탄올이 더욱 바람직하고, 에탄올이 특히 바람직하다.
- [0209] 원료 함유물의 합계 질량 1 g 에 대한 원료 함유물 가용화 용매의 사용량은 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D₅₀) 이 작은 고체 전해질을 얻기 위해, 0.1 g 이상 50.0 g 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.5 g 이상 30.0 g 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 1.0 g 이상 25.0 g 이하로 하는 것이 더욱 바람직하고, 3.0 g 이상 20.0 g 이하로 하는 것이 보다 더욱 바람직하다.
- [0210] (착화제)
- [0211] 본 실시형태의 제조 방법에서 사용하는 착화제는, 원료 함유물과 착물을 형성하는 화합물이다. 예를 들어 원료 함유물로서 바람직하게 사용되는 황화리튬, 오황화이인, 또 이들을 사용한 경우에 얻어지는 Li₃PS₄, 또한 할로겐 원자를 포함하는 원료 함유물과 착물을 형성 가능한 화합물이다.
- [0212] 특히 원료 함유물이 할로겐 원자를 포함하는 경우에는, 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자와 작용한 착물의 형성이 촉진되어, PS₄ 구조 등의 리튬을 포함하는 구조체 혹은 착화제를 개재한 집합체, 할로겐화리튬 등의 리튬을 포함하는 원료 혹은 착화제를 개재한 집합체를 골고루 존재시키기 쉬워진다. 이로써 할로겐 원자가 보다 분산되어 정착한 고체 전해질이 얻어지므로, 결과적으로 높은 이온 전도도가 얻어지기 쉬워진다.

- [0213] 착화제로는, 상기 성상을 갖는 것이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있고, 특히 리튬 원자와의 친화성이 높은 원자, 예를 들어 질소 원자, 산소 원자, 염소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 화합물이 바람직하고, 이들 헤테로 원자를 포함하는 기를 갖는 화합물을 보다 바람직하게 들 수 있다. 이들 헤테로 원자, 그 헤테로 원자를 포함하는 기는, 리튬과 배위 (결합) 할 수 있기 때문이다.
- [0214] 착화제의 분자 중에 존재하는 헤테로 원자는 리튬 원자와의 친화성이 높고, 원료 함유물 등과 결합하여 착물 (이하, 간단히 「착물」이라고도 칭한다.) 을 형성하기 쉬운 성상을 갖는 것으로 된다고 생각된다. 그 때문에, 상기 원료 함유물과 착화제를 혼합함으로써 착물이 형성되고, 원료 함유물의 분산 상태, 특히 할로겐 원자의 분산 상태가 균일하게 유지되기 쉬워지므로, 결과적으로 이온 전도도가 높은 고체 전해질이 얻어지는 것이라고 생각된다.
- [0215] 또, 원료 함유물이나 고체 전해질 (특히 Li_3PS_4) 이 착물을 형성함으로써, 원료 함유물 가용화 용매와 원료 함유물 등이 직접적으로 접촉하기 어려워지기 때문에, 원료 함유물 가용화 용매와 원료 함유물 등이 반응 등을 일으키는 것을 억제하기 때문에 바람직하다.
- [0216] 착화제가, 원료 함유물 등과 착물을 형성 가능한 것에 대해서는, 예를 들어 FT-IR 분석 (확산 반사법) 에 의해 측정되는 적외선 흡수 스펙트럼에 의해, 직접적으로 확인할 수 있다.
- [0217] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 착화제로는 헤테로 원자로서 산소 원자를 포함하는 화합물이 바람직하다.
- [0218] 산소 원자를 포함하는 화합물로는, 산소 원자를 포함하는 기로서 에테르기 및 에스테르기로부터 선택되는 1 종 이상의 관능기를 갖는 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 특히 에테르기를 갖는 화합물이 바람직하다. 즉, 산소 원자를 포함하는 착화제로는, 에테르 화합물이 특히 바람직하다.
- [0219] 에테르 화합물로는, 예를 들어, 지방족 에테르, 지환식 에테르, 복소 고리식 에테르, 방향족 에테르 등의 에테르 화합물을 들 수 있고, 단독으로, 또는 복수종을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0220] 보다 구체적으로는, 지방족 에테르로는, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, tert-부틸메틸에테르 등의 모노에테르 ; 디메톡시메탄, 디에톡시메탄, 디이소톡시메탄, 디에톡시에탄 등의 디에테르 ; 디에틸렌글리콜디메틸에테르 (디글라임), 트리에틸렌옥사이드글리콜디메틸에테르 (트리글라임) 등의 에테르기를 3 개 이상 갖는 폴리에테르 ; 또 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 등의 수산기를 함유하는 에테르 등도 들 수 있다.
- [0221] 지방족 에테르의 탄소수는, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 더욱 바람직하게는 4 이상이며, 상한으로서 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 8 이하, 더욱 바람직하게는 6 이하이다.
- [0222] 또, 지방족 에테르 중의 지방족 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는 1 이상이며, 상한으로서 바람직하게는 6 이하, 보다 바람직하게는 4 이하, 더욱 바람직하게는 3 이하이다.
- [0223] 지환식 에테르로는, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 테트라하이드로푸란 (THF), 테트라하이드로피란, 디메톡시테트라하이드로푸란, 시클로헥실메틸에테르, 디옥산, 디옥솔란 등을 들 수 있고, 또, 복소 고리식 에테르로는, 푸란, 벤조푸란, 벤조피란, 디옥센, 디옥신, 모르폴린, 메톡시인돌, 하이드록시메틸디메톡시피리딘 등을 들 수 있다.
- [0224] 지환식 에테르로는, 테트라하이드로푸란이 바람직하다.
- [0225] 지환식 에테르, 복소 고리식 에테르의 탄소수는, 바람직하게는 3 이상, 보다 바람직하게는 4 이상이며, 상한으로서 바람직하게는 16 이하, 보다 바람직하게는 14 이하이다.
- [0226] 또, 방향족 에테르로는, 메틸페닐에테르 (아니솔), 에틸페닐에테르, 디벤질에테르, 디페닐에테르, 벤질페닐에테르, 나프틸에테르 등을 들 수 있다.
- [0227] 방향족 에테르의 탄소수는, 바람직하게는 7 이상, 보다 바람직하게는 8 이상이며, 상한으로서 바람직하게는 16 이하, 보다 바람직하게는 14 이하, 더욱 바람직하게는 12 이하이다.
- [0228] 본 실시형태에서 사용되는 에테르 화합물은, 알킬기, 알케닐기, 알콕실기, 수산기, 시아노기 등의 치환기, 할로겐 원자에 의해 치환된 것이어도 된다.
- [0229] 상기 에테르 화합물 중에서도, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 지방족 에테르 또는 지환식 에테르가 바람직하고, 디메톡시에탄 또는 테트라하이드로푸란이 보다 바람직하고, 테트라하이드로푸란이 더욱

바람직하다.

- [0230] 에스테르 화합물로는, 예를 들어, 지방족 에스테르, 지환식 에스테르, 복소 고리식 에스테르, 방향족 에스테르 등의 에스테르 화합물을 들 수 있고, 단독으로, 또는 복수종을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0231] 보다 구체적으로는, 지방족 에스테르로는, 포름산메틸, 포름산에틸, 포름산트리에틸 등의 포름산에스테르, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산이소프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸 등의 아세트산 에스테르 ; 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 프로피온산부틸 등의 프로피온산에스테르, 옥살산디메틸, 옥살산디에틸 등의 옥살산에스테르 ; 말론산디메틸, 말론산디에틸 등의 말론산에스테르 ; 숙신산디메틸, 숙신산디에틸 등의 숙신산에스테르를 들 수 있다.
- [0232] 지방족 에스테르의 탄소수는, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 더욱 바람직하게는 4 이상이며, 상한으로서 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 8 이하, 더욱 바람직하게는 7 이하이다. 또, 지방족 에스테르 중의 지방족 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 2 이상이며, 상한으로서 바람직하게는 6 이하, 보다 바람직하게는 4 이하, 더욱 바람직하게는 3 이하이다.
- [0233] 지환식 에스테르로는, 시클로헥산카르복실산메틸, 시클로헥산카르복실산에틸, 시클로헥산디카르복실산디메틸, 시클로헥산디카르복실산디부틸, 시클로헥센디카르복실산디부틸 등을 들 수 있고, 또, 복소 고리식 에스테르로는, 피리딘카르복실산메틸, 피리딘카르복실산에틸, 피리딘카르복실산프로필, 피리미딘카르복실산메틸, 피리미딘카르복실산에틸, 또 아세트락톤, 프로피오락톤, 부티로락톤, 발레로락톤 등의 락톤류 등을 들 수 있다.
- [0234] 지환식 에스테르, 복소 고리식 에스테르의 탄소수는, 바람직하게는 3 이상, 보다 바람직하게는 4 이상이며, 상한으로서 바람직하게는 16 이하, 보다 바람직하게는 14 이하이다.
- [0235] 방향족 에스테르로는, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산프로필, 벤조산부틸 등의 벤조산에스테르 ; 디메틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 부틸벤질프탈레이트, 디시클로헥실프탈레이트 등의 프탈산에스테르 ; 트리메틸트리멜리테이트, 트리에틸트리멜리테이트, 트리프로필트리멜리테이트, 트리부틸트리멜리테이트, 트리옥틸트리멜리테이트 등의 트리멜리트산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0236] 방향족 에스테르의 탄소수는, 바람직하게는 8 이상, 보다 바람직하게는 9 이상이며, 상한으로서 바람직하게는 16 이하, 보다 바람직하게는 14 이하, 더욱 바람직하게는 12 이하이다.
- [0237] 본 실시형태에서 사용되는 에스테르 화합물은, 알킬기, 알케닐기, 알콕실기, 수산기, 시아노기 등의 치환기, 할로젠 원자에 의해 치환된 것이어도 된다.
- [0238] 상기 에스테르 화합물 중에서도, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 지방족 에스테르가 바람직하고, 아세트산에스테르가 보다 바람직하고, 특히 아세트산에틸이 바람직하다.
- [0239] 또, 헤테로 원자로서, 질소 원자가 바람직하고, 질소 원자를 포함하는 기로는 아미노기가 바람직하고, 즉 착화제는 아미노기를 갖는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0240] 분자 중에 아미노기를 갖는 아민 화합물은, 전해질 전구체의 형성을 촉진할 수 있으므로 특별히 제한은 없지만, 착화제는 분자 중에 적어도 2 개의 제 3 급 아미노기를 갖는 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0241] 이와 같은 구조를 가짐으로써, PS_4 구조를 포함하는 Li_3PS_4 등의 리튬을 포함하는 구조체와 할로젠화리튬 등의 리튬을 포함하는 원료를, 분자 중의 적어도 두 개의 질소 원자로 개재하여 결합시킬 수 있으므로, 전해질 전구체 중에서 할로젠 원자가 보다 분산되어 정착하기 때문에, 그 결과, 이온 전도도가 높은 고체 전해질이 얻어지게 된다.
- [0242] 이와 같은 아민 화합물로는, 예를 들어, 지방족 아민, 지환식 아민, 복소 고리식 아민, 방향족 아민 등의 아민 화합물을 들 수 있고, 단독으로, 또는 복수종을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0243] 보다 구체적으로는, 지방족 아민으로는, 에틸렌디아민, 디아미노프로판, 디아미노부탄 등의 지방족 1 급 디아민 ; N,N'-디메틸에틸렌디아민, N,N'-디에틸에틸렌디아민, N,N'-디메틸디아미노프로판, N,N'-디에틸디아미노프로판 등의 지방족 2 급 디아민 ; N,N,N',N'-테트라메틸디아미노메탄, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노프로판, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노프로판, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노부탄, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노펜탄, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노헥산 등의 지방족 3 급 디아민 ; 등의 지방족 디아민을 대표적으로 바람직하게 들 수 있다. 여기서, 본 명세서에

있어서의 예시에 있어서, 예를 들어 디아미노부탄이면, 특별히 언급이 없는 한, 1,2-디아미노부탄, 1,3-디아미노부탄, 1,4-디아미노부탄 등의 아미노기의 위치에 관한 이성체 외에, 부탄에 대해서는 직사슬형, 분기형의 이성체 등의, 모든 이성체가 포함되는 것으로 한다.

- [0244] 지방족 아민의 탄소수는, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 4 이상, 더욱 바람직하게는 6 이상이며, 상한으로서 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 8 이하, 더욱 바람직하게는 7 이하이다. 또, 지방족 아민 중의 지방족 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는 2 이상이며, 상한으로서 바람직하게는 6 이하, 보다 바람직하게는 4 이하, 더욱 바람직하게는 3 이하이다.
- [0245] 지환식 아민으로는, 시클로프로판디아민, 시클로헥산디아민 등의 지환식 1 급 디아민 ; 비스아미노메틸시클로헥산 등의 지환식 2 급 디아민 ; N,N,N',N'-테트라메틸-시클로헥산디아민, 비스(에틸메틸아미노)시클로헥산 등의 지환식 3 급 디아민 ; 등의 지환식 디아민을 대표적으로 바람직하게 들 수 있고, 또, 복소 고리식 아민으로는, 이소포론디아민 등의 복소 고리식 1 급 디아민 ; 피페라진, 디피페리딜프로판 등의 복소 고리식 2 급 디아민 ; N,N-디메틸피페라진, 비스메틸피페리딜프로판 등의 복소 고리식 3 급 디아민 ; 등의 복소 고리식 디아민을 대표적으로 바람직하게 들 수 있다.
- [0246] 지환식 아민, 복소 고리식 아민의 탄소수는, 바람직하게는 3 이상, 보다 바람직하게는 4 이상이며, 상한으로서 바람직하게는 16 이하, 보다 바람직하게는 14 이하이다.
- [0247] 또, 방향족 아민으로는, 페닐디아민, 톨릴렌디아민, 나프탈렌디아민 등의 방향족 1 급 디아민 ; N-메틸페닐렌디아민, N,N'-디메틸페닐렌디아민, N,N'-비스메틸페닐페닐렌디아민, N,N'-디메틸나프탈렌디아민, N-나프틸에틸렌디아민 등의 방향족 2 급 디아민 ; N,N-디메틸페닐렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸페닐렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노디페닐메탄, N,N,N',N'-테트라메틸나프탈렌디아민 등의 방향족 3 급 디아민 ; 등의 방향족 디아민을 대표적으로 바람직하게 들 수 있다.
- [0248] 방향족 아민의 탄소수는, 바람직하게는 6 이상, 보다 바람직하게는 7 이상, 더욱 바람직하게는 8 이상이며, 상한으로서 바람직하게는 16 이하, 보다 바람직하게는 14 이하, 더욱 바람직하게는 12 이하이다.
- [0249] 본 실시형태에서 사용되는 아민 화합물은, 알킬기, 알케닐기, 알콕실기, 수산기, 시아노기 등의 치환기, 할로겐 원자에 의해 치환된 것이어도 된다.
- [0250] 또한, 구체예로서 디아민을 예시했지만, 본 실시형태에서 사용될 수 있는 아민 화합물로는, 디아민으로 한정되지 않는 것은 말할 필요도 없고, 예를 들어, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 에틸디메틸아민, 상기 지방족 디아민 등의 각종 디아민에 대응하는 지방족 모노아민 ; 또 피페리딘, 메틸피페리딘, 테트라메틸피페리딘 등의 피페리딘 화합물 ; 피리딘, 피콜린 등의 피리딘 화합물, 모르폴린, 메틸모르폴린, 티오모르폴린 등의 모르폴린 화합물 ; 이미다졸, 메틸이미다졸 등의 이미다졸 화합물 ; 상기 지환식 디아민에 대응하는 모노아민 등의 지환식 모노아민 ; 상기 복소 고리식 디아민에 대응하는 복소 고리식 모노아민 ; 상기 방향족 디아민에 대응하는 방향족 모노아민 등의 모노아민 외에 ; 예를 들어, 디에틸렌트리아민, N,N',N''-트리메틸디에틸렌트리아민, N,N,N',N'',N''-펜타메틸디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, N,N'-비스[(디메틸아미노)에틸]-N,N'-디메틸에틸렌디아민, 헥사메틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민 등의 아미노기를 3 개 이상 갖는 폴리아민도 사용할 수 있다.
- [0251] 상기 중에서도, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 아미노기로서 제 3 급 아미노기를 갖는 3 급 아민인 것이 바람직하고, 두 개의 제 3 급 아미노기를 갖는 3 급 디아민인 것이 보다 바람직하고, 두 개의 제 3 급 아미노기를 양 말단에 갖는 3 급 디아민이 더욱 바람직하고, 제 3 급 아미노기를 양 말단에 갖는 지방족 3 급 디아민이 보다 더욱 바람직하다. 상기 아민 화합물에 있어서, 3 급 아미노기를 양 말단에 갖는 지방족 3 급 디아민으로는, 테트라메틸에틸렌디아민, 테트라에틸에틸렌디아민, 테트라메틸디아미노프로판, 테트라에틸디아미노프로판이 바람직하고, 입수의 용이성 등도 고려하면, 테트라메틸에틸렌디아민, 테트라메틸디아미노프로판이 바람직하다.
- [0252] 원료 함유물의 합계 질량 1 g 에 대한 착화제의 사용량은 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D₅₀) 이 작은 고체 전해질을 얻기 위해, 0.1 g 이상 50.0 g 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.5 g 이상 30.0 g 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 1.0 g 이상 20.0 g 이하로 하는 것이 더욱 바람직하고, 3.0 g 이상 10.0 g 이하로 하는 것이 보다 더욱 바람직하다.
- [0253] (비극성 용매)

- [0254] 본 실시형태의 제조 방법에서 사용하는 비극성 용매는, 원료 함유물 및 고체 전해질을 용해하기 어려운 용매, 구체적으로는 상기 착화제, 상기 원료 함유물 가용화 용매로서 바람직하게 든, 헥세로 원자를 포함하는 용매가 아니고, 헥세로 원자를 포함하지 않는, 탄화수소 용매인 것이 바람직하다. 비극성 용매를 사용함으로써, 상기 착화제나 상기 원료 함유물 가용화 용매의 사용량을 감소시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 비극성 용매로는, 펜탄, 헥산, 2-에틸헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 운데칸, 도데칸, 트리데칸 등의 지방족 탄화수소 용매 ; 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산 등의 지방식 탄화수소 용매 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 에틸벤젠, tert-부틸벤젠 등의 방향족 탄화수소 용매 등을 들 수 있고, 이들 중에서, 적절히 선택하여 사용하면 된다.
- [0255] 이들 용매 중에서도, 지방족 탄화수소 용매, 지환식 탄화수소 용매, 방향족 탄화수소 용매가 바람직하고, 방향족 탄화수소 용매가 보다 바람직하다. 보다 구체적으로는, 2-에틸헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 또는 메시틸렌이 바람직하고, 메틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌이 보다 바람직하고, 톨루엔이 더욱 바람직하다.
- [0256] 이들은 단독으로 사용해도 되고, 조합하여 사용해도 된다.
- [0257] 원료 함유물의 합계 질량 1 g 에 대한 비극성 용매의 사용량은 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D₅₀) 이 작은 고체 전해질을 얻기 위해, 0.1 g 이상 50.0 g 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.5 g 이상 30.0 g 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 1.0 g 이상 20.0 g 이하로 하는 것이 더욱 바람직하고, 3.0 g 이상 10.0 g 이하로 하는 것이 보다 더욱 바람직하다.
- [0258] (가열하는 것)
- [0259] 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법은, 가열하는 것을 추가로 포함하는 것도 바람직하다. 가열하는 것은, 바람직하게는 고체 전해질을 혼합하는 것의 후에, 보다 바람직하게는 상기 중간체 (1) 의 용액을 분무하는 것의 후에, 실시할 수 있다. 스프레이 드라이 장치를 사용하여 중간체 (1) 의 용액을 분무할 때에, 상기과 같이 가열하는 것도 바람직하지만, 이 가열 온도에 따라서는, 착물 중의 착화제의 제거가 불충분하거나, 고체 전해질에 포함되는 결정이 충분히 성장되어 있지 않는 경우도 있다. 이와 같은 경우에는, 가열하는 것을 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 요컨대, 착물을 가열하여 후기하는 비정질 고체 전해질을 얻는 것, 또 착물 또는 비정질 고체 전해질을 가열함으로써, 후기하는 결정성 고체 전해질을 얻는 것을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0260] 착물을 가열하는 것을 포함함으로써, 착물 중의 착화제 및 용매 등이 제거되고, 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로젠 원자를 포함하는 비정질 고체 전해질 및/또는 결정성 고체 전해질이 얻어진다.
- [0261] 또, 결정성 고체 전해질을 가열함으로써, 결정자 직경을 크게 하는 것도, 이온 전도도를 높게 할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0262] 여기서, 착물 중의 착화제가 제거되는 것에 대해서는, X 선 회절 패턴, 가스 크로마토그래피 분석 등의 결과로부터 착화제가 전구체의 공결정을 구성하고 있는 것이 분명한 것에 더해, 착물을 가열함으로써 착화제를 제거하여 얻어진 고체 전해질이, 착화제를 사용하지 않고 종래의 방법에 의해 얻어진 고체 전해질과 X 선 회절 패턴이 동일한 것에 의해 뒷받침된다.
- [0263] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 고체 전해질은, 착물을 가열함으로써, 그 착물 중의 착화제를 제거하여 얻어지고, 고체 전해질 중의 착화제는 적을수록 바람직한 것이지만, 고체 전해질의 성능을 저해하지 않을 정도로 착화제가 포함되어 있어도 된다. 고체 전해질 중의 착화제의 함유량은, 통상 10 질량% 이하로 되어 있으면 되고, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이하이다. 함유량은 적을수록 바람직하므로, 하한치는 특별히 한정되지 않는다.
- [0264] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 결정성 고체 전해질을 얻으려면, 착물을 가열하여 얻어도 되고, 또 착물을 가열하여 비정질 고체 전해질을 얻은 후, 그 비정질 고체 전해질을 가열하여 얻어도 된다.
- [0265] 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법에 있어서, 비정질 고체 전해질을 얻을지, 결정성 고체 전해질을 얻을지, 나아가서는 비정질 고체 전해질을 얻고 나서 결정성 고체 전해질을 얻을지, 착물로부터 직접 결정성 고체 전해질을 얻을지는, 원하는 바에 따라 적절히 선택되는 것이며, 가열 온도, 가열 시간 등에 따라 조정하는 것이 가능하다.

- [0266] 착물의 가열 온도는, 예를 들어, 비정질 고체 전해질을 얻는 경우, 그 비정질 고체 전해질 (또는 착물) 을 가열하여 얻어지는 결정성 고체 전해질의 구조에 따라 가열 온도를 결정하면 되고, 구체적으로는, 그 비정질 고체 전해질 (또는 착물) 을, 시차열 분석 장치 (DTA 장치) 를 사용하여, 10 ℃/분의 승온 조건에서 시차열 분석 (DTA) 을 실시하고, 가장 저온측에서 관측되는 발열 피크의 피크 톱의 온도를 기점으로, 바람직하게는 5 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 10 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 20 ℃ 이하의 범위로 하면 되고, 하한으로는 특별히 제한은 없지만, 가장 저온측에서 관측되는 발열 피크의 피크 톱의 온도 -40 ℃ 이상 정도로 하면 된다. 이와 같은 온도 범위로 함으로써, 보다 효율적이고 또한 확실하게 비정질 고체 전해질이 얻어진다.
- [0267] 비정질 고체 전해질을 얻기 위한 가열 온도로는, 얻어지는 결정성 고체 전해질의 구조에 따라 변하기 때문에 일률적으로 규정할 수는 없지만, 통상, 250 ℃ 이하가 바람직하고, 220 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 200 ℃ 이하가 더욱 바람직하고, 하한으로는 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 90 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 100 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 110 ℃ 이상이다.
- [0268] 또, 가열은 감압하에서 실시하는 것이 바람직하고, 장치상의 관점에서 0.1 Pa 이상인 것이 바람직하고, 1.0 Pa 이상인 것이 보다 바람직하고, 5.0 Pa 이상인 것이 더욱 바람직하고, 이온 전도도가 높은 고체 전해질을 얻는 관점에서 100.0 Pa 이하인 것이 바람직하고, 50.0 Pa 이하인 것이 보다 바람직하고, 20.0 Pa 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0269] 또, 비정질 고체 전해질을 가열하여, 또는 착물로부터 직접 결정성 고체 전해질을 얻는 경우, 결정성 고체 전해질의 구조에 따라 가열 온도를 결정하면 되고, 비정질 고체 전해질을 얻기 위한 상기 가열 온도보다 높은 것이 바람직하고, 구체적으로는, 그 비정질 고체 전해질 (또는 착물) 을, 시차열 분석 장치 (DTA 장치) 를 사용하여, 10 ℃/분의 승온 조건에서 시차열 분석 (DTA) 을 실시하고, 가장 저온측에서 관측되는 발열 피크의 피크 톱의 온도를 기점으로, 바람직하게는 5 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 10 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 20 ℃ 이상의 범위로 하면 되고, 상한으로는 특별히 제한은 없지만, 40 ℃ 이하 정도로 하면 된다. 이와 같은 온도 범위로 함으로써, 보다 효율적이고 또한 확실하게 결정성 고체 전해질이 얻어진다. 결정성 고체 전해질을 얻기 위한 가열 온도로는, 얻어지는 결정성 고체 전해질의 구조에 따라 변하기 때문에 일률적으로 규정할 수는 없지만, 통상, 200 ℃ 이상이 바람직하고, 300 ℃ 이상이 보다 바람직하고, 350 ℃ 이상이 더욱 바람직하고, 상한으로는 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 600 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 500 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 450 ℃ 이하이다.
- [0270] 가열 시간은, 원하는 비정질 고체 전해질, 결정성 고체 전해질이 얻어지는 시간이면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어, 1 분간 이상이 바람직하고, 10 분 이상이 보다 바람직하고, 30 분 이상이 더욱 바람직하고, 1 시간 이상이 보다 더욱 바람직하다. 또, 가열 시간의 상한은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 24 시간 이하가 바람직하고, 20 시간 이하가 보다 바람직하고, 15 시간 이하가 더욱 바람직하고, 10 시간 이하가 보다 더욱 바람직하다.
- [0271] 또, 가열은, 불활성 가스 분위기 (예를 들어, 질소 분위기, 아르곤 분위기), 또는 감압 분위기 (특히 진공중) 에서 행하는 것이 바람직하다. 결정성 고체 전해질의 열화 (예를 들어, 산화) 를 방지할 수 있기 때문이다. 가열 방법은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어, 핫 플레이트, 진공 가열 장치, 아르곤 가스 분위기로, 소성로를 사용하는 방법 등을 들 수 있다. 또, 공업적으로는, 가열 수단과 이송 기구를 갖는 횡형 건조기, 횡형 진동 유동 건조기 등을 사용할 수도 있고, 가열하는 처리량에 따라 선택하면 된다.
- [0272] (분쇄하는 것)
- [0273] 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법은, 추가로 고체 전해질을 분쇄하는 것을 포함하고 있어도 되는데, 특정한 조건에서 스프레이 드라이 장치를 사용하여 중간체 (1) 로부터 용매를 제거하기 때문에, 제조되는 고체 전해질은 입경이 제어된다. 이 때문에, 생산성을 향상시키기 위해, 중간체 (1) 의 용액을 분무한 후에는, 고체 전해질을 추가로 분쇄하는 것을 실시하지 않는 것이 바람직하다.
- [0274] 분쇄를 실시하는 경우에는, 상기 분쇄기를 사용할 수 있다.
- [0275] [고체 전해질]
- [0276] 본 실시형태의 고체 전해질은, 메디안 직경 (D_{50}) 이 1.0 μm 이상 9.0 μm 미만이며, 상기 메디안 직경 (D_{50}) 과, 누적 체적 10 % 의 입경 (D_{10}) 및 누적 체적 90 % 의 입경 (D_{90}) 에 의한 입도 분포 ($(D_{90}-D_{10})/D_{50}$) 가 2.50 이하라는 것이다. 기서술한 바와 같이, 본 실시형태의 고체 전해질은, 그 제조 방법에는 특별히 제한은 없지

만, 예를 들어 상기 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법에 의해 용이하게 제조할 수 있는 것이며, 제조하여 얻어지는 고체 전해질 중에서도, 상기 소정의 메디안 직경 및 입도 분포를 갖는 것이다.

[0277] 본 실시형태의 고체 전해질의 메디안 직경 (D_{50}) 은 $1.0 \mu\text{m}$ 이상 $9.0 \mu\text{m}$ 미만이며, 전극 활물질과 고체 전해질의 접촉 계면이 형성되기 쉬워져, 이온 전도 및 전자 전도의 패스를 양호한 것으로 하는 관점에서, 상한으로서 바람직하게는 $8.9 \mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $8.0 \mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $7.0 \mu\text{m}$ 이하, 보다 더욱 바람직하게는 $6.5 \mu\text{m}$ 이하이다. 하한으로는 $1.0 \mu\text{m}$ 이상이면 되고, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 본 실시형태의 제조 방법에 의해 제조하는 경우에는, 스프레이 드라이 장치의 성능 및 생산성의 관점에서, 바람직하게는 $1.5 \mu\text{m}$ 이상, 보다 바람직하게는 $2.0 \mu\text{m}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $3.0 \mu\text{m}$ 이상이다.

[0278] 본 실시형태의 고체 전해질의 누적 체적 10 % 의 입경 (D_{10}) 은, 바람직하게는 $0.05 \mu\text{m}$ 이상 $10.0 \mu\text{m}$ 이하이며, 보다 바람직하게는 $0.50 \mu\text{m}$ 이상 $6.0 \mu\text{m}$ 이하이며, 더욱 바람직하게는 $1.0 \mu\text{m}$ 이상 $4.0 \mu\text{m}$ 이하이다.

[0279] 또, 입자상의 고체 전해질의 누적 체적 90 % 의 입경 (D_{90}) 은, 바람직하게는 $0.10 \mu\text{m}$ 이상 $20.0 \mu\text{m}$ 이하이며, 보다 바람직하게는 $1.0 \mu\text{m}$ 이상 $15.0 \mu\text{m}$ 이하이며, 더욱 바람직하게는 $3.0 \mu\text{m}$ 이상 $10.0 \mu\text{m}$ 이하이다.

[0280] 본 실시형태의 고체 전해질의 입도 분포 ($D_{90}-D_{10}$)/ D_{50} 은 2.50 이하이며, 전극 활물질과 고체 전해질의 접촉 계면이 형성되기 쉬워져, 이온 전도 및 전자 전도의 패스를 양호한 것으로 하는 관점에서, 상한으로서 바람직하게는 2.25 이하, 보다 바람직하게는 2.00 이하, 더욱 바람직하게는 1.50 이하, 보다 더욱 바람직하게는 1.25 이하이다. 또 하한치로는 특별히 한정되지 않지만, 스프레이 드라이 장치의 성능 및 생산성의 관점에서, 0.01 이상으로 하면 되고, 바람직하게는 0.1 이상이다.

[0281] 본 실시형태의 고체 전해질의 비표면적은, 바람직하게는 $15 \text{ cm}^2/\text{g}$ 이상이다. 고체 전해질이 높은 비표면적을 갖는 것이면, 전지로 했을 때에 조밀하게 충전하기 쉬워지기 때문에, 우수한 전지 성능이 얻어지기 쉬워진다. 보다 바람직한 비표면적에 대해서는, 상기 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 고체 전해질이 가질 수 있는 비표면적으로서 기재한 범위와 동일하다.

[0282] 본 실시형태의 고체 전해질에 대해, 상기 메디안 직경 및 입도 분포 이외의 성상, 예를 들어 비정질 고체 전해질 및 결정성 고체 전해질이 될 수 있는 것, 또 고체 전해질을 구성하는 원자 및 그 비율 등의 구성은, 상기 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법에 의해 얻어지는 고체 전해질로서 설명한 내용과 동일하다.

[0283] 본 실시형태의 고체 전해질이 결정성 고체 전해질인 경우, 결정 구조로서 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조, 아지로드ایت형 결정 구조를 갖는 것이 바람직하고, 아지로드ایت형 결정 구조를 갖는 것이 보다 바람직하다. 이들 결정 구조에 대해서는, 상기 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법에 의해 얻어지는 고체 전해질로서 설명한 내용과 동일하다.

[0284] 실시에

[0285] 다음으로 실시에에 의해, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 이들 예에 의해 전혀 제한되지 않는다.

[0286] (1) 측정 방법

[0287] (1-1) 메디안 직경 (D_{50}) 그리고 적산 분포의 10 % 및 90 % 의 입자경 (D_{10}) (D_{90}) 의 측정

[0288] 체적 기준 메디안 직경은, 레이저 회절/산란식 입자경 분포 측정 장치 (「Partica LA-950V2 모델 LA-950W2」, 주식회사 호리바 제작소 제조) 를 사용하여 측정하였다. 탈수 처리된, 톨루엔 (와코 순약 제조, 특급) 과 터셔리부틸알코올 (와코 순약 제조, 특급) 을 93.8 : 6.2 의 중량비로 혼합한 것을 분산매로서 사용하였다. 장치의 플로 셀 내에 분산매를 50 ml 주입하고, 순환시킨 후, 측정 대상을 투입하여 초음파 처리를 한 후, 입자경 분포를 측정하였다. 또한, 측정 대상의 투입량은 장치에서 규정되어 있는 측정 화면에서, 입자 농도에 대응하는 적색광 투과율 (R) 이 70 ~ 90 %, 청색광 투과율 (B) 이 80 ~ 90 % 에 들어가도록 조정하였다. 또, 연산 조건에는, 측정 대상의 굴절률의 값으로서 2.16 을, 분산매의 굴절률의 값으로서 1.49 를 각각 사용하였다. 분포 형태의 설정에 있어서, 반복 횟수를 15 회로 고정하여 입경 연산을 실시하고, 메디안 직경 (D_{50}) 을 구하였다. 또, 적산 분포의 10 % 의 입자경 (D_{10}) 및 90 % 의 입자경 (D_{90}) 도 구해, 입도 분포 ($(D_{90}-D_{10})/D_{50}$) 를 산출하였다.

[0289] (1-2) 이온 전도도 측정

- [0290] 본 실시예에 있어서, 이온 전도도의 측정은, 이하와 같이 하여 실시하였다.
- [0291] 고체 전해질로부터, 직경 10 mm (단면적 S : 0.785 cm²), 높이 (L) 0.1 ~ 0.3 cm 의 원형 펠릿을 성형하여 시료로 하였다. 그 시료의 상하로부터 전극 단자를 취하고, 25 °C 에 있어서 교류 임피던스법에 의해 측정하여 (주파수 범위 : 1 MHz ~ 100 Hz, 진폭 : 10 mV), Cole-Cole 플롯을 얻었다. 고주파측 영역에 관측되는 원호의 우단 부근에서, -Z'' (Ω) 가 최소가 되는 점에서의 실수부 Z' (Ω) 를 전해질의 벌크 저항 R (Ω) 로 하고, 이하의 식에 따라, 이온 전도도 σ (S/cm) 를 계산하였다.
- [0292] $R = \rho (L/S)$
- [0293] $\sigma = 1/\rho$
- [0294] (1-3) 비표면적의 측정
- [0295] 본 실시예에 있어서, 비표면적의 측정은, 가스 흡착량 측정 장치를 사용하여, 크립톤 (Kr) 흡착에 의한 BET 법에 의해, 측정하였다.
- [0296] (실시예 1)
- [0297] 혐기성 글로브 박스 내에서, 원료 함유물로서, Li₂S 를 122.20 g, P₂S₅ 를 155.61 g, LiCl 을 72.94 g, LiBr 을 59.33 g, 교반기 및 콘덴서를 구비한 세퍼러블 플라스크에 칭량하고, 비극성 용매로서 톨루엔을 1820 g 및 착화제로서 테트라하이드로푸란 (THF) 을 1864 g 더하고 (원료 함유물이 10 질량% 의 슬러리가 되도록, 톨루엔 및 THF 를 더하였다.), 실온에서 166 시간 교반하여, 슬러리상의 중간체 (1-1) 를 얻었다.
- [0298] 그 후, 추가로 중간체 (1-1) 를 포함하는 상기 세퍼러블 플라스크에, 원료 함유물 가용화 용매로서 에탄올을 3313 g 더하고 (에탄올을 더함으로써, 용액에 있어서의 사용한 원료 함유물의 질량을 5 질량% 로 하였다.), 교반을 계속하여, 용액 (중간체 (1-2)) 으로 하였다. 용액이 된 것을 확인한 후, 상기 중간체 (1-2) 의 용액을, 스프레이 드라이 장치 (오오카와라 화공기사 제조, 장치명 : CNL-3) 에 의해, 분무압을 0.30 MPa, 건조 입구 온도를 200 °C, 상기 용액의 투입 속도를 20 g/분으로 하여, 용매를 건조시켜, 고체 전해질 (1) 을 제조하였다.
- [0299] 고체 전해질 (1) 의 메디안 직경을 표 1 에 기재하였다.
- [0300] 고체 전해질 (1) 은, XRD 패턴으로부터, 아지로드ایت 결정 구조를 포함하는 고체 전해질인 것이 확인되었다.
- [0301] 상기 고체 전해질 (1) 을 질소 분위기하에서, 430 °C, 8 시간 가열하였다. 얻어진 고체 전해질을 사용하여, 상기 이온 전도도 측정법에 의해, 이온 전도도를 측정하였다. 또, 가열하여 얻어진 고체 전해질에 대해, 상기 방법에 의해, 메디안 직경, 적산 분포의 10 % 의 입자경 (D₁₀) 및 90 % 의 입자경 (D₉₀), 또 비표면적을 측정하였다. 결과를 표 1 에 기재하였다. 표 1 에, 상기 측정에 의해 측정된 메디안 직경, 적산 분포의 10 % 의 입자경 (D₁₀) 및 90 % 의 입자경 (D₉₀) 을 사용하여 산출한 입도 분포 ((D₉₀-D₁₀)/D₅₀) 도 나타낸다.
- [0302] (실시예 2)
- [0303] 실시예 1 에 있어서, 분무압을 0.05 MPa 로 하는 것 이외에는 동일하게 하여, 중간체 (1-3), 중간체 (1-4) 및 고체 전해질 (2) 을 제조하였다.
- [0304] 고체 전해질 (2) 은, XRD 패턴으로부터, 아지로드ایت 결정 구조를 포함하는 고체 전해질인 것이 확인되었다. 고체 전해질 (2) 의 메디안 직경을 표 1 에 기재하였다.
- [0305] 상기 고체 전해질 (2) 을 질소 분위기하에서, 430 °C, 8 시간 가열하였다. 얻어진 고체 전해질을 사용하여, 상기 이온 전도도 측정법에 의해, 이온 전도도를 측정하였다. 또, 가열하여 얻어진 고체 전해질에 대해, 상기 방법에 의해, 메디안 직경, 적산 분포의 10 % 의 입자경 (D₁₀) 및 90 % 의 입자경 (D₉₀), 또 비표면적을 측정하였다. 결과를 표 1 에 기재하였다. 표 1 에, 상기 측정에 의해 측정된 메디안 직경, 적산 분포의 10 % 의 입자경 (D₁₀) 및 90 % 의 입자경 (D₉₀) 을 사용하여 산출한 입도 분포 ((D₉₀-D₁₀)/D₅₀) 도 나타낸다.
- [0306] (비교예 1)
- [0307] 실시예 1 에서 얻어진 중간체 (1-2) 를, 데칸테이션에 의해 고형분을 분리하였다. 분리한 고형분에 톨루엔을 첨가한 후에 재차 데칸테이션을 실시하여 고형분을 분리하는 세정 조작을 3 회 실시하였다. 그 후, 얻어진 고형분을 플라스크 내로 옮기고, 200 °C, 3 시간 진공 건조를 실시하여 고형분 (고체 전해질 (C1)) 을 회수

하였다.

[0308] 상기 고체 전해질 (C1) 의 메디안 직경을 표 1 에 기재하였다.

[0309] 상기 고체 전해질 (C1) 을 질소 분위기하에서, 430 °C, 8 시간 가열하였다. XRD 패턴으로부터, 아지로드ایت 결정 구조를 포함하는 고체 전해질인 것이 확인되었다. 얻어진 고체 전해질을 사용하여, 상기 이온 전도도 측정법에 의해, 이온 전도도를 측정하였다. 또, 가열하여 얻어진 고체 전해질에 대해, 상기 방법에 의해, 메디안 직경, 적산 분포의 10 % 의 입자경 (D₁₀) 및 90 % 의 입자경 (D₉₀), 또 비표면적을 측정하였다.

결과를 표 1 에 기재하였다. 표 1 에, 상기 측정에 의해 측정된 메디안 직경, 적산 분포의 10 % 의 입자경 (D₁₀) 및 90 % 의 입자경 (D₉₀) 을 사용하여 산출한 입도 분포 ((D₉₀-D₁₀)/D₅₀) 도 나타낸다.

[0310] (비교예 2)

[0311] 혐기성 글로브 박스 내에서, 원료 함유물로서, Li₂S 를 122.20 g, P₂S₅ 를 155.61 g, LiCl 을 72.94 g, LiBr 을 59.33 g, 교반기 및 콘덴서를 구비한 세퍼러블 플라스크에 칭량하여, 교반하면서, 빙랭하에서 피리딘을 8232 g 을 더하였다. 상온으로 되돌려 20 시간 경과 후에, 80 °C 로 가열하고, 5 시간 반응을 실시하여, 중간체 (C2) 를 포함하는 슬러리를 얻었다.

[0312] 중간체 (1-2) 의 용액을 중간체 (C2) 를 포함하는 슬러리로 바꾸어 분무압을 0.6 MPa 로 하는 것 이외에는 실시 예 1 과 동일한 조건에서, 스프레이 드라이 장치를 사용하여, 상기 중간체 (C2) 를 포함하는 슬러리를 분무하여, 고체 전해질 (C2) 을 얻었다.

[0313] 상기 고체 전해질 (C2) 은, XRD 패턴으로부터, 아지로드ایت 결정 구조를 포함하는 고체 전해질인 것이 확인되었다. 고체 전해질 (2) 의 메디안 직경을 표 1 에 기재하였다.

[0314] 상기 고체 전해질 (C2) 을 질소 분위기하에서, 430 °C, 8 시간 가열하였다. 또, 가열하여 얻어진 고체 전해질에 대해, 상기 방법에 의해, 메디안 직경, 적산 분포의 10 % 의 입자경 (D₁₀) 및 90 % 의 입자경 (D₉₀), 또 한 비표면적을 측정하였다. 얻어진 고체 전해질을 사용하여, 상기 이온 전도도 측정법에 의해, 이온 전도도를 측정하였다. 결과를 표 1 에 기재하였다. 표 1 에, 상기 측정에 의해 측정된 메디안 직경, 적산 분포의 10 % 의 입자경 (D₁₀) 및 90 % 의 입자경 (D₉₀) 을 사용하여 산출한 입도 분포 ((D₉₀-D₁₀)/D₅₀) 도 나타낸다.

[0315] 얻어진 고체 전해질 (1), 고체 전해질 (2), 고체 전해질 (C1) 및 고체 전해질 (C2) 의 메디안 직경 및 이온 전도도는 하기 표와 같았다.

표 1

		고체 전해질			
		(1)	(2)	(C1)	(C2)
D ₅₀ (가열 전)	μm	3.5	6.0	188.0	9.0
D ₅₀ (가열 후)	μm	4.9	6.3	13.5	-
D ₁₀ (가열 후)	μm	2.7	4.0	2.7	-
D ₉₀ (가열 후)	μm	8.5	9.5	47.4	-
(D ₉₀ -D ₁₀)/D ₅₀ (가열 후)	-	1.17	0.87	3.32	-
이온 전도도	mS/cm	4.9	5.4	2.2	2.0
비표면적	cm ² /g	19	-	-	-

[0316]

[0317] 제조된 고체 전해질 (1) 및 고체 전해질 (2) 은, 메디안 직경 (D₅₀) 이 작고, 입도 분포가 작기 때문에 사프하고, 이온 전도도는 4.9 및 5.4 mS/cm 로 우수한 것을 알 수 있었다. 또, 비표면적이 19 cm²/g 로 크기 때문에, 전지로 했을 때에 조밀하게 충전되기 쉬워서, 우수한 전지 성능이 얻어지기 쉬워진다고 생각된다. 또한, 실시예 1 및 2 에 기재한 바와 같이 생산성도 우수한 것을 알 수 있었다.

[0318] 이에 비해, 비교예 1 에서 제조한 고체 전해질 (C1) 은, 작은 액적으로서, 순간적으로 용매를 건조시키는 스프레이 드라이 장치를 사용한 경우와 달리, 플라스크 내에서 가열하여, 진공 건조시키면 건조 입자가 조립되어 버

려, 메디안 직경 (D_{50}) 이 커져 버리는 것을 알 수 있었다.

[0319] 고체 전해질 (1), 고체 전해질 (2) 및 고체 전해질 (C1) 의 입자경 분포를 도 2 에 나타냈다. 도 2 로부터 알 수 있는 바와 같이, 고체 전해질 (C1) 은, 고체 전해질 (1) 및 고체 전해질 (2) 에 비해, 입자경 분포는 다봉성 또한 샤프한 것이 아닌 것을 알 수 있었다. 이 점, 입도 분포 ($(D_{90}-D_{10})/D_{50}$) 에 대해, 고체 전해질 (C1) 에서는 3.32 이며, 고체 전해질 (1) 및 (2) 의 1.17, 0.87 보다 큰 것으로부터도 파악할 수 있다. 또, 표 1 에 나타낸 바와 같이 이온 전도도도 열등한 것이었다. 이온 전도도의 저하에 대해서는, 스프레이 드라이 장치에 의한 건조와 달리, 플라스크 내에서의 건조에서는, 고체 전해질을 형성하는 각 원소의 분포에 대해, 고체 전해질 내에서의 균일성이 흐트러져, 아지르다이트 결정 구조의 함유량이 저하된 것에 의한 것으로 생각된다. 아지르다이트 결정 구조의 함유량의 저하는, 고체 전해질 중에서 할로겐 원소의 불균일화가 발생하여, 할로겐 원소를 포함하는 고용체인 불순물이 많이 생성된 것이 요인이라고 생각된다.

[0320] 비교예 2 에서 제조한 고체 전해질 (C2) 은, 스프레이 드라이 장치를 사용하여, 중간체의 용액이 아닌, 슬러리를 분무했지만, 얻어진 고체 전해질의 메디안 직경 (D_{50}) 은 표 1 에 나타낸 바와 같이 큰 것이 되어 버렸다. 이는 슬러리를 분무하는 경우, 분무되는 액적의 입경을 제어할 수 없고, 또 슬러리 중의 고형분의 입경이 제어되어 있지 않기 때문에, 제조되는 고체 전해질의 메디안 직경 (D_{50}) 이 커져 버렸다고 생각된다. 고체 전해질 (1) 및 (2) 는, 고체 전해질 (C2) 과 비교하여 이온 전도도가 우수한 결과가 되었는데, 실시예 1 및 2 와 같이 용액으로 함으로써, 고체 전해질 내에서, 고체 전해질을 형성하는 원자의 분포가 균일해지는 것에 기인하는 것으로 생각된다. 즉, 슬러리를 분사하면, 고체 전해질 내에 있어서의 원자의 분포가 불균일해지기 때문에, 실시예와 동일한 원료를 동일한 비율로 사용해도, 실시예와 동일한 정도의 이온 전도도가 얻어지지 않은 것으로 생각된다.

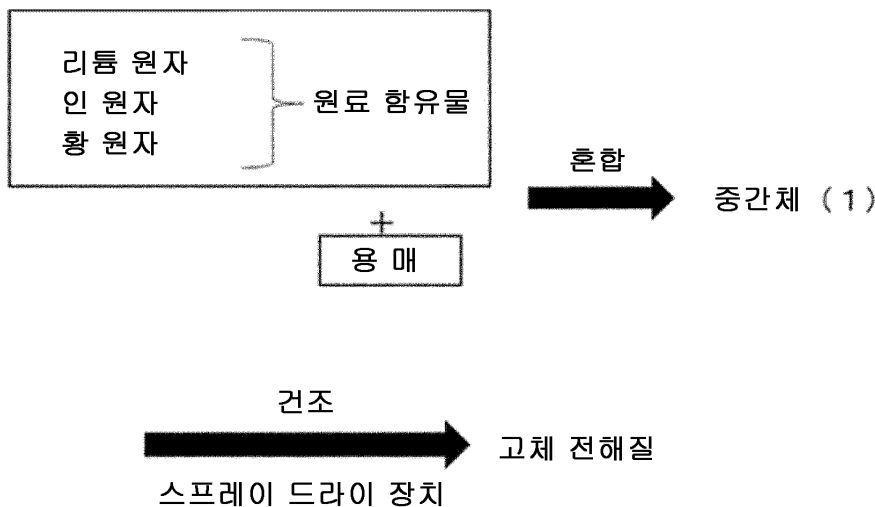
[0321] 산업상 이용가능성

[0322] 본 실시형태의 고체 전해질의 제조 방법에 의하면, 입도 분포가 샤프하고, 메디안 직경 (D_{50}) 이 작은 고체 전해질을 용이하게 제조할 수 있다.

[0323] 본 실시형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 고체 전해질, 또 본 실시형태의 고체 전해질은, 리튬 이온 전지에, 특히, 퍼스널 컴퓨터, 비디오 카메라, 및 휴대 전화 등의 정보 관련 기기나 통신 기기 등에 사용되는 리튬 이온 전지에 바람직하게 사용된다.

도면

도면1



도면2

