(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119563216 A
(43)申请公布日 2025.03.04

(21)申请号 202380054090.X

(22)申请日 2023.07.24

(30)优先权数据
2022-121699 2022.07.29 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.01.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/026953 2023.07.24

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/024711 JA 2024.02.01

(71)申请人 出光兴产株式会社
地址 日本国东京都

(72)发明人 八卷太郎 菅原孝宜 户塚翔太 木岛骏介 岩井豊彦

(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 杨楷 毛立群

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

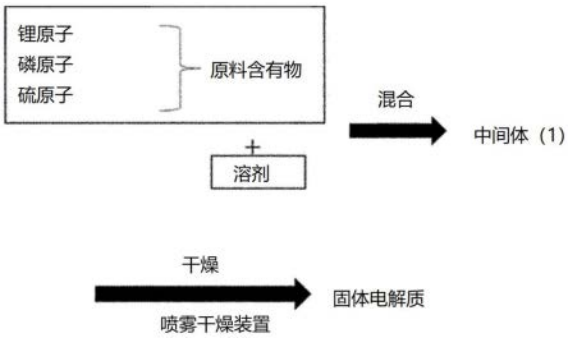
权利要求书1页 说明书26页 附图1页

(54)发明名称

固体电解质的制造方法及固体电解质

(57)摘要

提供一种固体电解质的制造方法作为生产性优异、粒度分布窄、中位直径(D_{50})小、离子电导率优异的固体电解质的制造方法,并提供具有规定的中位直径(D_{50})及粒度分布的固体电解质,该固体电解质的制造方法包括:将包含锂原子、磷原子及硫原子的原料含有物与溶剂混合,得到中间体(1)的溶液;以及使用喷雾干燥装置将所述中间体(1)的溶液喷雾、或者将所述喷雾干燥装置的喷雾压设为0.01MPa以上进行喷雾。



CN 119563216 A

1.一种固体电解质的制造方法,其特征在于,包括:

将包含锂原子、磷原子及硫原子的原料含有物与溶剂混合,得到中间体(1)的溶液;以及

使用喷雾干燥装置并将所述喷雾干燥装置的喷雾压设为0.01MPa以上,将所述中间体(1)的溶液喷雾。

2.如权利要求1所述的固体电解质的制造方法,其特征在于,所述喷雾压为0.05MPa以上。

3.一种固体电解质的制造方法,其特征在于,包括:

将包含锂原子、磷原子及硫原子的原料含有物与溶剂混合,得到中间体(1)的溶液;以及

使用喷雾干燥装置,将所述中间体(1)的溶液喷雾。

4.如权利要求1~3的任一项所述的固体电解质的制造方法,其特征在于,所述固体电解质的中位直径(D_{50})小于9.0μm。

5.如权利要求1~4的任一项所述的固体电解质的制造方法,其特征在于,所述喷雾干燥装置的喷雾口处的所述中间体(1)的温度为350℃以下。

6.如权利要求1~5的任一项所述的固体电解质的制造方法,其特征在于,不进行将所述固体电解质进一步粉碎的操作。

7.如权利要求1~6的任一项所述的固体电解质的制造方法,其特征在于,所述原料含有物进一步包含卤素原子。

8.如权利要求1~7的任一项所述的固体电解质的制造方法,其特征在于,所述溶剂包含从络合剂及原料含有物可溶化溶剂中选择的至少1种。

9.如权利要求8所述的固体电解质的制造方法,其特征在于,所述溶剂包含原料含有物可溶化溶剂。

10.如权利要求8或9所述的固体电解质的制造方法,其特征在于,所述溶剂包含络合剂。

11.如权利要求8~10的任一项所述的固体电解质的制造方法,其特征在于,所述原料含有物可溶化溶剂包含醇溶剂。

12.如权利要求8~11的任一项所述的固体电解质的制造方法,其特征在于,所述溶剂进一步包含非极性溶剂。

13.如权利要求8~12的任一项所述的固体电解质的制造方法,其特征在于,将所述原料含有物与包含络合剂的溶剂混合后,进一步添加包含所述原料含有物可溶化溶剂的溶剂并混合。

14.一种固体电解质,其特征在于,中位直径(D_{50})为1.0μm以上且小于9.0μm,基于所述中位直径(D_{50})与累积体积10%的粒径(D_{10})和累积体积90%的粒径(D_{90})的粒度分布((D_{90}-D_{10})/D_{50})为2.50以下。

15.如权利要求14所述的固体电解质,其特征在于,比表面积为15cm^2/g以上。

16.如权利要求14或15所述的固体电解质,其特征在于,具有硫银锗矿型晶体结构。

固体电解质的制造方法及固体电解质

技术领域

[0001] 本发明涉及固体电解质的制造方法及固体电解质。

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] 在固体电解质层所使用的固体电解质的合成、粒径控制中使用珠磨机等粉碎装置。通过这样使用粉碎机,制造工序呈多阶段,且制造费用也上升。迄今为止,出现了通过改良合成工序、应用在溶液中合成固体电解质的所谓的溶液合成等,而能够提供不使用粉碎装置的制造方法的可能性,但在固体电解质的粒径控制中依然需要粉碎装置,期望改善生产性。

[0004] 对于固体电解质,期望根据其用途来控制固体电解质的粒径(固体电解质的粒度分布窄、中位直径(D_{50})小)。固体电解质能够用于全固体电池的正极、负极及固体电解质层,在电极(正极、负极)中,组合使用固体电解质和电极活性物质(正极活性物质、负极活性物质)。由于固体电解质、电极活性物质均为固体电解质,因此若固体电解质的粒度分布窄而能够减小中位直径(D_{50}),则容易形成电极活性物质与固体电解质的接触界面,离子传导及电子传导的通路变得良好。作为其结果,可得到优异的电池性能。

[0005] 例如,已知有将硫化锂等原料制成良溶剂溶液,向不良溶剂中喷雾,从而制造包含锂等的多种原料成分复合化且晶体生长少的微粒的方法(专利文献1)。

[0006] 此外,在专利文献2中公开有一种固体电解质的制造方法,其包括:将固体电解质原料含有液供给到温度比所述溶剂的沸点高且为液体或气体的介质中,使所述溶剂蒸发,并且使所述固体电解质原料反应而析出硫银锗矿型晶体结构。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2017-18872号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2019-169459号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的技术问题

[0012] 本发明是鉴于这样的状况而完成的,其目的在于提供生产性优异、粒度分布窄、中位直径(D_{50})小、离子电导率优异的固体电解质。

[0013] 用于解决上述技术问题的方案

[0014] 本发明的固体电解质的制造方法包括:将包含锂原子、磷原子及硫原子的原料含

有物与溶剂混合,得到中间体(1)的溶液;以及使用喷雾干燥装置并将所述喷雾干燥装置的喷雾压设为0.01MPa以上,将所述中间体(1)的溶液喷雾。

[0015] 本发明的固体电解质的制造方法包括:将包含锂原子、磷原子及硫原子的原料含有物与溶剂混合,得到中间体(1)的溶液;以及使用喷雾干燥装置,将所述中间体(1)的溶液喷雾。

[0016] 此外,本发明的固体电解质为一种固体电解质,中位直径(D_{50})为1.0μm以上且小于9.0μm,基于所述中位直径(D_{50})与累积体积10%的粒径(D_{10})和累积体积90%的粒径(D_{90})的粒度分布((D_{90}-D_{10})/D_{50})为2.50以下。

[0017] 发明效果

[0018] 根据本发明,能够提供生产性优异、粒度分布窄、中位直径(D_{50})小、离子电导率优异的固体电解质。

附图说明

[0019] 图1是说明本实施方式的制造方法的优选方案的一例的流程图。

[0020] 图2是在实施例1中得到的固体电解质(1)、在实施例2中得到的固体电解质(2)及在比较例1中得到的固体电解质(C1)的粒径分布。

具体实施方式

[0021] 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。

[0022] (本发明人为了完成本发明而得到的发现)

[0023] 本发明人为了解决上述技术问题而进行了深入研究,结果发现下述事项,从而完成了本发明。

[0024] 在上述专利文献1所记载的制造方法中,制造物在所使用的不良溶剂中析出从而得到,因此之后需要去除不良溶剂并进行干燥。这样,由于需要去除不良溶剂等,因此制造工序变得复杂。此外,在进行该不良溶剂去除和干燥的工序中,由于粒子彼此接触,产生粒径的增加,导致粒子的中位直径增大。

[0025] 在上述专利文献2中,作为实施例记载了使包含硫银锗矿型晶体结构的固体电解质析出的制造方法。作为实施例5,记载了使用微型喷雾干燥装置对固体电解质原料含有液(溶剂、吡啶)进行处理的方法。但是,如该实施例5的制造方法那样使用吡啶作为溶剂的情况下,固体电解质难以溶解于吡啶,因此固体电解质原料含有液为浆料。因此,与如本实施方式的制造方法那样作为溶液进行喷雾的方法不同。在作为浆料进行喷雾的情况下,若浆料中包含的固体电解质的中位直径大,则所制造的固体电解质的中位直径变大,且若粒度分布不窄,则所制造的固体电解质的粒度分布不窄。这样制造的固体电解质的性状受到浆料中包含的固体电解质的性状的影响。

[0026] 此外,在引用文献2中,有时也没有使微型喷雾干燥装置的喷雾压最佳化,得到的

固体电解质的D_{50}大至9μm。

[0027] 进而,在引用文献2的实施例5所记载的方法中,在喷雾时喷雾口因浆料中包含的固体电解质而堵塞等,从生产性方面考虑,也有改善的余地。

[0028] 如上所述,若固体电解质的粒度分布窄而能够减小中位直径(D_{50}),则容易形成电极活性物质与固体电解质的接触界面,离子传导及电子传导的通路变得良好。作为其结果,可得到优异的电池性能,但通过引用文献1及2所记载的方法无法制出充分小的粒径。

[0029] 本发明人等着眼于使用中间体(1)作为溶液、从中间体(1)的溶液中去除溶剂时使用喷雾干燥装置进行干燥、以及喷雾干燥装置的喷雾压。发现在制造固体电解质时,通过使用后述的中间体(1)的溶液,使喷雾干燥装置的喷雾压为0.01MPa以上,将中间体(1)的溶液中所含的溶剂干燥而去除,或者通过使用喷雾干燥装置将后述的中间体(1)的溶液喷雾,将中间体(1)的溶液中所含的溶剂干燥而去除,制造的固体电解质的粒度分布窄,中位直径(D_{50})小,进而离子电导率优异。本发明人等基于这样的见解,完成了以下的本实施方式的制造方法的构成。本发明的制造方法在控制固体电解质的粒径(设为粒度分布窄、中位直径(D_{50})小)的同时,还能够同时进行基于干燥的溶剂去除,因此可以说生产性优异。此外,关于本发明的固体电解质,其制造方法没有特别限制,例如能够通过上述本发明的制造方法容易地制造,粒度分布窄,中位直径(D_{50})小。

[0030] (关于本实施方式的各种方案)

[0031] 以下,对本实施方式的第一~第十三方案的固体电解质的制造方法及第十四~第十六方案的固体电解质进行说明。

[0032] 本实施方式的第一方案的固体电解质的制造方法为,

[0033] 一种固体电解质的制造方法,包括:

[0034] 将包含锂原子、磷原子及硫原子的原料含有物与溶剂混合,得到中间体(1)的溶液;以及

[0035] 使用喷雾干燥装置并将所述喷雾干燥装置的喷雾压设为0.01MPa以上,将所述中间体(1)的溶液喷雾。

[0036] 图1中示出说明本实施方式的固体电解质的制造方法的优选方案的流程图。本实施方式的制造方法使用喷雾干燥装置将中间体(1)的溶液喷雾,从中间体(1)的溶液中去除溶剂,由此能够同时进行溶剂的去除和固体电解质的粒径的控制,因此可以说是生产性优异的生产方法。

[0037] 此外,得到的固体电解质的粒度分布窄,中位直径(D_{50})小,因此如上所述,容易形成电极活性物质与固体电解质的接触界面,离子传导及电子传导的通路变得良好。此外,由于所得到的固体电解质的离子电导率优异,因此通过使用其可得到优异的电池性能。

[0038] 所述中间体(1)的溶液是将后述的原料含有物及后述的溶剂混合而得到的。若中间体(1)不为溶液,则在使用喷雾干燥装置喷雾所述溶液并干燥溶剂时,即使调整喷雾压也无法减小所喷雾的液滴的粒径。若液滴的粒径大,则所制造的固体电解质的粒径也变大。这样,若不为溶液,则无法减小液滴的粒径,特别是如果是浆料,则由于浆料中包含的固体的粒径,制造出的粒径受到影响。“粒径受到影响”是指,在如上所述作为浆料进行喷雾的情况下,若浆料中包含的固体电解质的中位直径大,则制造出的固体电解质的中位直径变大,且若粒度分布并不窄,则制造出的固体电解质的粒度分布不窄。

[0039] 在本说明书中,“溶液”不仅表示溶质完全溶解于溶剂而成为均匀的状态的溶液,还包括未完全溶解的溶质为原料含有物总量的10质量%以下的溶液的概念。未完全溶解的溶质的含量优选为原料含有物总量的5质量%以下,更优选为3质量%以下。此外,未完全溶解的溶质也可以成为胶体。此外,也可以在溶液中包含非晶质固体电解质或结晶性固体电解质作为副成分。

[0040] 在本说明书中,“溶解”是指利用溶质和溶剂制备上述溶液。

[0041] 在本说明书中,“浆料”是指固态物与溶剂的混合物,是因溶剂的存在而具有一定的流动性的流体,且不包括上述溶液。

[0042] 在本说明书中,“固体电解质”是指在25℃下且氮气气氛下维持固体的电解质,是包含锂原子、硫原子、磷原子及根据需要包含的卤素原子,且具有由锂原子引起的离子电导率的固体电解质。

[0043] 在本说明书中,“原料含有物”包含制造固体电解质时的原料,是包含锂原子、磷原子及硫原子的化合物的单体或混合物。

[0044] 在本说明书中,“粒径得以控制”是指设为如上所述粒度分布窄、中位直径(D_{50})小的状态。将所述原料含有物与溶剂混合而得到所述中间体(1)的溶液后,以特定的喷雾压利用喷雾干燥装置将溶剂干燥,由此能够制造粒径得以控制、离子电导率优异的固体电解质。通过经由中间体(1)的溶液,能够容易地控制固体电解质的粒径,能够制造离子电导率优异的固体电解质。

[0045] 固体电解质的中位直径(D_{50})例如能够通过实施例中记载的方法进行测量或计算。此外,例如根据作为图2示出的粒径分布,能够确认固体电解质的粒度分布。此外,对于累积体积10%的粒径(D_{10})及累积体积90%的粒径(D_{90})也同样。

[0046] 本实施方式的第二方案的固体电解质的制造方法为,在上述第一方案中,

[0047] 所述喷雾压为0.05MPa以上。

[0048] 制造出的固体电解质的粒径能够通过喷雾干燥装置的喷雾压来调整。通过提高喷雾压,能够减小所喷雾的液滴的粒径,通过减小液滴的粒径,能够减小制造出的固体电解质的粒径。若所述喷雾压为0.05MPa以上,则能够减小所喷雾的液滴的粒径,控制所制造的固体电解质的粒径,因此优选。

[0049] 本实施方式的第三方案的固体电解质的制造方法为,

[0050] 一种固体电解质的制造方法,包括:

[0051] 将包含锂原子、磷原子及硫原子的原料含有物与溶剂混合,得到中间体(1)的溶液;以及

[0052] 使用喷雾干燥装置,将所述中间体(1)的溶液喷雾。

[0053] 如上所述,通过使用喷雾干燥装置将中间体(1)的溶液喷雾,将中间体(1)的溶液中包含的溶剂干燥从而去除,即仅通过使用喷雾干燥装置将中间体(1)的溶液喷雾,就使得所制造的固体电解质的粒度分布窄,中位直径(D_{50})小,进而离子电导率优异。

[0054] 关于上述的第一方案和第三方案的区分使用,例如在需要设为期望的粒径的情况下,采用通过第一方案将喷雾压调整为规定的范围的第一方案的制造方法即可,在没有这样的需求的情况下,采用仅进行喷雾便足矣的第三方案的制造方法即可。

[0055] 本实施方式的第四方案的固体电解质的制造方法为,在上述的第一~第三的任一

方案中，

[0056] 所述固体电解质的中位直径(D_{50})小于9.0μm。

[0057] 若所述D_{50}小于9.0μm，则成为粒度分布窄、中位直径(D_{50})小的固体电解质，因此容易形成电极活性物质与固体电解质的接触界面，离子传导及电子传导的通路变得良好，可得到优异的电池性能，因此优选。

[0058] 本实施方式的第五方案的固体电解质的制造方法为，在上述的第一～第四的任一方案中，

[0059] 所述喷雾干燥装置的喷雾口处的所述中间体(1)的温度为350℃以下。

[0060] 若所述喷雾干燥装置的喷雾口处的所述中间体(1)的温度为350℃以下，则所喷雾的液滴的粒径变小，且液滴的粒度分布也变小，因此制造出的固体电解质的粒径得以控制，因此优选。

[0061] 如此，根据所喷雾的液滴的粒径及粒度分布，制造出的固体电解质的粒径及粒度分布大幅变化，所喷雾的液滴的粒径及粒度分布能够通过喷雾压来控制，因此将喷雾压设为特定的范围在固体电解质的制造中变得至关重要。

[0062] 本实施方式的第六方案的固体电解质的制造方法为，在上述的第一～第五的任一方案中，

[0063] 不进行将所述固体电解质进一步粉碎的操作。

[0064] 在上述的第一～第五的任一方案中制造的固体电解质是粒径得以控制的固体电解质。因此，可以省略进一步粉碎而减小粒径的工序，为了改善生产性，能够在不进一步粉碎固体电解质的情况下将其作为电池等的固体电解质使用。因此，为了简化制造工序、改善生产性，优选在使用喷雾干燥装置将中间体(1)的溶液喷雾后，不进行进一步粉碎的操作。

[0065] 本实施方式的第七方案的固体电解质的制造方法为，在上述的第一～第六的任一方案中，

[0066] 所述原料含有物进一步包含卤素原子。

[0067] 通过使原料含有物进一步包含卤素原子，成为包含离子电导率高的晶型的固体电解质，因此优选。

[0068] 本实施方式的第八方案的固体电解质的制造方法为，在上述的第一～第七的任一方案中，

[0069] 所述溶剂包含从络合剂及原料含有物可溶化溶剂中选择的至少1种。

[0070] 如后所述，通过使溶剂包含从络合剂及原料含有物可溶化溶剂中选择的至少1种，能够制成所述中间体(1)的溶液，在使用喷雾干燥装置将中间体(1)的溶液喷雾时，能够减小所喷雾的液滴的粒径，因此能够控制所制造的固体电解质的粒径，提高生产性，因此优选。

[0071] 为了包含络合剂及原料含有物可溶化溶剂中的至少一种溶剂作为溶剂，除了使用包含络合剂及原料含有物可溶化溶剂的溶剂的情况以外，还包括在使用包含络合剂的溶剂后使用包含原料含有物可溶化溶剂的溶剂的方案、相反地在使用包含原料含有物可溶化溶剂的溶剂后使用包含络合剂的溶剂的方案。

[0072] 本实施方式的第九方案的固体电解质的制造方法为，在上述的第八方案中，

[0073] 所述溶剂包含原料含有物可溶化溶剂。

[0074] 在本说明书中,“可溶化”是指溶剂能够溶解溶质,后述的“原料含有物可溶化溶剂”是能够溶解原料含有物的溶剂,是通过与原料含有物混合而能够制成所述溶液的溶剂。

[0075] 通过使所述溶剂包含原料含有物可溶化溶剂,能够容易地得到中间体(1)的溶液,能够控制所制造出的固体电解质的粒径,提高生产性,因此优选。

[0076] 本实施方式的第十方案的固体电解质的制造方法为,在上述的第八或第九方案中,

[0077] 所述溶剂包含络合剂。

[0078] 后述的络合剂与原料含有物形成络合物。通过形成络合物,根据需要使用的原料含有物可溶化溶剂与原料含有物等难以直接接触,因此抑制了原料含有物可溶化溶剂与原料含有物等发生反应等,因此优选。此外,在原料含有物包含卤素原子的情况下,可得到卤素原子更分散并固定的固体电解质,因此优选。进而,通过使用了喷雾干燥装置的喷雾,可得到均匀的粉末,因此能够得到离子电导率高的固体电解质,结果为容易得到高离子电导率,因此优选。

[0079] 此外,通过使用络合剂,能够在无需设为高温的情况下通过混合来制造固体电解质,因此优选。

[0080] 本实施方式的第十一方案的固体电解质的制造方法为,在上述的第八~第十的任一方案中,

[0081] 所述原料含有物可溶化溶剂包含醇溶剂。

[0082] 通过使所述原料含有物可溶化溶剂包含醇溶剂,容易制备中间体(1)的溶液,因此优选。

[0083] 本实施方式的第十二方案的固体电解质的制造方法为,在上述的第八~第十一的任一方案中,

[0084] 所述溶剂进一步包含非极性溶剂。

[0085] 通过使所述溶剂进一步包含后述的非极性溶剂,能够根据需要减少所使用的络合剂、原料含有物可溶化溶剂的使用量,因此优选。

[0086] 本实施方式的第十三方案的固体电解质的制造方法为,在上述的第八~第十二的任一方案中,

[0087] 将所述原料含有物与包含络合剂的溶剂混合后,进一步添加包含所述原料含有物可溶化溶剂的溶剂并混合。

[0088] 将原料含有物与包含络合剂的溶剂混合而形成络合物后,添加包含原料含有物可溶化溶剂的溶剂并混合,由此可得到更高的经由络合物的效果,因此优选。经由络合物的效果如后所述,通过由固体电解质(特别是Li_3PS_4)形成络合物,原料含有物可溶化溶剂与原料含有物等难以直接接触,因此抑制了原料含有物可溶化溶剂与原料含有物等发生反应等,因此优选。

[0089] 本实施方式的第十四方案的固体电解质为,

[0090] 一种固体电解质,中位直径(D_{50})为1.0μm以上且小于9.0μm,基于所述中位直径(D_{50})与累积体积10%的粒径(D_{10})和累积体积90%的粒径(D_{90})的粒度分布((D_{90}-D_{10})/D_{50})为2.50以下。

[0091] 本实施方式的固体电解质的制造方法没有特别限制,例如能够通过上述本实施方

式的固体电解质的制造方法容易地制造,对于得到的固体电解质的粒径,如上所述例如能够调整喷雾压。本实施方式的固体电解质是在通过上述本实施方式的固体电解质的制造方法制造而得到的固体电解质中的、例如通过调整喷雾压等而得到的具有规定的中位直径及粒度分布的固体电解质。本实施方式的固体电解质的中位直径(D_{50})为1.0μm以上且小于9.0μm,中位直径极小且粒度分布((D_{90}-D_{10})/D_{50})极其窄而为2.50以下。

[0092] 如此,本实施方式的固体电解质的中位直径在规定的范围内较小且粒度分布窄,因此在制成电池时能够紧密地填充,且通过减少界面接触,能够减少电阻。其结果为,体现出优异的电池性能。

[0093] 本实施方式的第十五方案的固体电解质为,在第十四方案中,

[0094] 比表面积为15cm^2/g以上。

[0095] 若固体电解质具有比表面积较高而为15cm^2/g以上的比表面积,则在制成电池时容易紧密地填充,因此容易得到优异的电池性能。

[0096] 本实施方式的第十六方案的固体电解质为,在第十四或第十五方案中,

[0097] 具有硫银锗矿型晶体结构。

[0098] 已知具有硫银锗矿型晶体结构的固体电解质的离子电导率高。通过使固体电解质自身具有体现出高离子电导率的晶体结构,能够进一步提高电池性能。

[0099] 以下与上述实施方案相对应地对本实施方式的固体电解质的制造方法更详细地进行说明。

[0100] 〔固体电解质的制造方法〕

[0101] 本实施方式的固体电解质的制造方法为,一种固体电解质的制造方法,包括:将包含锂原子、磷原子及硫原子的原料含有物与溶剂混合,得到中间体(1)的溶液;以及使用喷雾干燥装置并将所述喷雾干燥装置的喷雾压设为0.01MPa以上,将所述中间体(1)的溶液喷雾。此外,另一本实施方式的固体电解质的制造方法为,一种固体电解质的制造方法,包括:将包含锂原子、磷原子及硫原子的原料含有物与溶剂混合,得到中间体(1)的溶液;以及使用喷雾干燥装置,将所述中间体(1)的溶液喷雾。

[0102] 以下,在说明制造方法后,对原料含有物、中间体(1)、固体电解质及溶剂等的详细情况进行说明。

[0103] <得到中间体(1)的溶液>

[0104] 本实施方式的固体电解质的制造方法需要包括:将后述的原料含有物与后述的溶剂混合而得到后述的中间体(1)的溶液。

[0105] 关于将后述的原料含有物与后述的溶剂混合而得到后述的中间体(1)的溶液,只要可得到后述的中间体(1)的溶液就没有特别限制,可以根据使用的溶剂和添加该溶剂的顺序而例举各种方法。作为生产性优异、粒度分布窄、中位直径(D_{50})小、离子电导率优异的固体电解质的制造方法,优选以下的(I)~(V),更优选(I)~(III),为了充分体现出络合物的形成效果,进一步优选如(I)~(II)那样,将所述原料含有物与包含络合剂的溶剂混合后,进一步添加包含所述原料含有物可溶化溶剂的溶剂并混合,且由于在使用络合剂及/或原料含有物可溶化溶剂的情况下,能够减少它们的使用量,因此更进一步优选(II)。

[0106] (I)将原料含有物及络合剂混合(得到包含络合物的浆料),进一步添加原料含有物可溶化溶剂并混合,制成中间体(1)的溶液。

[0107] (II)将原料含有物、非极性溶剂及络合剂混合(得到包含络合物的浆料),进一步添加原料含有物可溶化溶剂并混合,制成中间体(1)的溶液。

[0108] (III)将原料含有物、原料含有物可溶化溶剂及络合剂混合,制成中间体(1)的溶液。

[0109] (IV)将原料含有物、原料含有物可溶化溶剂、非极性溶剂及络合剂混合,制成中间体(1)的溶液。

[0110] (V)将原料含有物、原料含有物可溶化溶剂及非极性溶剂混合,制成中间体(1)的溶液。

[0111] <混合>

[0112] 本实施方式的固体电解质的制造方法中的混合只要可将后述的原料含有物与后述的溶剂混合而得到后述的中间体(1)的溶液就没有特别限制,可以使原料含有物溶解于溶剂中进行混合,也可以不使原料含有物完全溶解而经过固液共存的悬浮液进行混合,只要在混合后成为溶液,则例如可以如上述(I)及(II)等那样在其中途阶段经过浆料。

[0113] 混合可以是将后述的原料含有物与包含后述的原料含有物可溶化溶剂的溶剂混合,也可以是将后述的原料含有物与包含后述的络合剂的溶剂混合。

[0114] 通过使用原料含有物可溶化溶剂,容易得到中间体(1)的溶液,因此优选。

[0115] 此外,通过使用络合剂,能够在不设为高温的情况下通过混合来制造固体电解质,利用络合剂形成络合物,由此根据需要使用的原料含有物可溶化溶剂与原料含有物等难以直接接触,因此能够抑制原料含有物可溶化溶剂与原料含有物等发生反应等,因而优选。此外,在原料含有物包含卤素原子的情况下,可得到卤素原子更分散并固定的固体电解质,因此优选。

[0116] 从不会发生在混合工序中粒径变大的造粒、并且能够在低温下用简易的装置制造的观点出发,优选如均匀法及不均匀法那样在溶剂中进行,从实现高离子电导率的观点及降低伴随溶剂的使用的环境负荷的观点出发,优选固相法。

[0117] 原料含有物可以为固体也可以为液体,通常它们为固体。

[0118] 中间体(1)是通过与溶剂混合而制成溶液的,但若中间体(1)不为溶液,则无法如上所述地控制利用本实施方式的制造方法制造的固体电解质的粒径。

[0119] 混合的方法没有特别限制,只要在能够将原料含有物及溶剂混合的装置中投入分别制备的原料含有物及溶剂并混合即可。

[0120] 本实施方式的混合可以包括搅拌及粉碎,优选使用搅拌机、混合机或粉碎机,更优选使用搅拌机及混合机。在得到中间体(1)的溶液的情况下,进一步优选使用搅拌机。在以浆料的形式得到中间体(1)后制成溶液的情况下,浆料中包含的固体成分的粒径对本实施方式中制造的固体电解质的粒径造成影响,因此在中间体(1)的制造工序中进一步优选使用粉碎机。

[0121] 作为搅拌机及混合机,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,从提高原料含有物与络合剂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。

[0122] 作为在机械搅拌式混合机中使用的搅拌叶片的形状,可例举刀片型、臂型、锚型、桨型、搅拌桨型、带型、多级刀片型、二联臂型、铲斗型、双轴叶片型、平板叶片型、C型叶片型等,从提高原料含有物中的原料的均匀性、得到更高的离子电导率的观点出发,优选使用铲斗型、平板叶片型、C型叶片型等。

[0123] 此外,如果是少量的制造,则也可以是使用搅拌子的搅拌。

[0124] 作为将原料含有物及溶剂混合时的温度条件,没有特别限制,例如为-30～100℃,优选为-10～50℃,更优选为室温(23℃)左右(例如室温±5℃左右)。此外,混合时间为0.1～150小时左右,从更均匀地混合、得到更高的离子电导率的观点出发,优选为0.2～120小时,更优选为0.3～100小时,进一步优选为0.5～80小时。

[0125] 作为粉碎机,可例举具有能够搅拌固体电解质的旋转体的粉碎机。

[0126] 通过调整粉碎机所具有的旋转体的周速,能够调整固体电解质的破碎(微粒化)及造粒(晶粒生长)。即,除了混合以外,还能够通过破碎来减小中位直径,或者通过造粒来增大中位直径,因此能够容易地自由地调整固体电解质的形态。更具体而言,通过使旋转体以低周速旋转,能够进行破碎,通过使旋转体以高周速旋转,能够进行造粒。这样,仅通过调整旋转体的周速,就能够容易地调整固体电解质的形态。

[0127] 关于旋转体的周速,低周速及高周速例如可以根据在粉碎机中使用的介质的粒径、材质、使用量等而变化,因此无法一概地规定。例如,在如高速旋转薄膜型搅拌机那样不使用球或珠粒的粉碎介质的装置的情况下,即使是比较高的周速,也主要发生破碎而难以引起造粒。另一方面,在球磨机或珠磨机这样的使用粉碎介质的装置的情况下,如上所述,能够以低周速进行破碎,并能够以高周速进行造粒。因此,如果粉碎装置、粉碎介质等的规定条件相同,则能够进行破碎的周速比能够进行造粒的周速小。因此例如在能够以周速6m/s为界进行造粒的条件中,低周速是指小于6m/s,高周速是指6m/s以上。

[0128] 此外,作为粉碎机,作为更具体的装置,例如可例举介质式粉碎机。介质式粉碎机大致分为容器驱动式粉碎机、介质搅拌式粉碎机。

[0129] 作为容器驱动式粉碎机,可例举搅拌槽、粉碎槽、或将这些组合的球磨机、珠磨机等。作为球磨机、珠磨机,能够采用旋转式、滚动式、振动式、行星式等各种形式的任一种。

[0130] 此外,作为介质搅拌式粉碎机,可例举:切碎磨机、锤式磨机、针磨机等冲击式粉碎机;塔式磨机等塔型粉碎机;磨碎机、湿式砂磨机(aquamizer)、砂磨机等搅拌槽型粉碎机;粘胶磨机、粗碎机等流通槽型粉碎机;流通管型粉碎机;联合球磨机等环型粉碎机;连续式的动态型粉碎机;等各种粉碎机。

[0131] 在固体电解质的机械处理中,在将中间体(1)制成浆料使用的情况下,从更容易调整所期望的形态的观点出发,优选容器驱动式粉碎机,其中优选珠磨机、球磨机。在珠磨机、球磨机这样的容器驱动式粉碎机中,作为能够搅拌机械处理用前体的旋转体,具备收纳该机械处理用前体的搅拌槽、粉碎槽这样的容器。因此,如上所述,能够通过调整该旋转体的周速,容易地调整固体电解质的形态。

[0132] 对于珠磨机、球磨机而言,即使通过调整所使用的珠粒、球等的粒径、材质、使用量等,也能够调整形态,因此能够进行更精细的形态调整,且也能够调整以往没有的形态。例如作为珠磨机,还能够使用作为离心分离式的类型的能够使用极微粒(φ0.015～1mm左右)即所谓微珠的类型(例如高效能研磨分散机(Ultra ApexMill)(UAM)等)。

[0133] 关于对形态的调整,存在以下倾向:越减小赋予固体电解质的能量、即降低旋转体的周速或减小珠粒、球等的粒径,则中位直径变得越小(破碎),比表面积变得越大,另一方面,越增大能量、即提高旋转体的周速或增大珠粒、球等的粒径,则中位直径变得越大(造粒),比表面积变得越小。

[0134] 此外,例如存在机械处理的时间越长,中位直径变得越大(造粒)的倾向。

[0135] 作为珠磨机、球磨机等中使用的介质的粒径,考虑所期望的形态及所使用的装置的种类、规模等而适当决定即可,但通常优选为0.01mm以上,更优选为0.015mm以上,进一步优选为0.02mm以上,更进一步优选为0.04mm以上,作为上限优选为3mm以下,更优选为2mm以下,进一步优选为1mm以下,更进一步优选为0.8mm以下。

[0136] 此外,作为介质的材质,例如可例举不锈钢、铬钢、碳化钨等金属;氧化锆、氮化硅等陶瓷;玛瑙等矿物等。

[0137] 机械处理的处理时间考虑所期望的形态及所使用的装置的种类、规模等而适当决定即可,通常优选为5秒以上,更优选为30秒以上,进一步优选为3分钟以上,更进一步优选为15分钟以上,作为上限优选为5小时以下,更优选为3小时以下,进一步优选为2小时以下,更进一步优选为1.5小时以下。

[0138] 机械处理中的旋转体的周速(珠磨机、球磨机等装置中的旋转速度)考虑所期望的形态及所使用的装置的种类、规模等而适当决定即可,通常优选为0.5m/s以上,更优选为1m/s以上,进一步优选为2m/s以上,更进一步优选为3m/s以上,作为上限优选为55m/s以下,更优选为40m/s以下,进一步优选为25m/s以下,更进一步优选为15m/s以下。此外,周速可以相同,也可以在中途变更。

[0139] <使用喷雾干燥装置进行干燥>

[0140] 本实施方式的固体电解质的制造方法需要如下地操作:使用喷雾干燥装置并将所述喷雾干燥装置的喷雾压设为0.01MPa以上,将所述中间体(1)的溶液喷雾,或者使用喷雾干燥装置,将所述中间体(1)的溶液喷雾。

[0141] 通过将所述中间体(1)的溶液喷雾,能够通过干燥从所述中间体(1)的溶液中去除所述溶剂。此外,若使喷雾干燥装置的喷雾压小于0.01MPa,则从喷雾干燥装置喷雾的液滴的粒径变大,示出难以控制通过本实施方式的制造方法制造的固体电解质的粒径的倾向。通过这样调整喷雾压,能够控制液滴的粒径,控制所制造的固体电解质的粒径。另一方面,如上所述,仅通过使用喷雾干燥装置将中间体(1)的溶液喷雾,就能够与喷雾压无关地充分控制液滴的粒径,因此能够得到粒度分布窄、中位直径小的固体电解质。因此,例如在要求具有期望的粒径的固体电解质的情况下,采用在0.01MPa以上的范围内调整喷雾干燥装置的喷雾压的制法即可,在不要求的情况下,采用仅使用喷雾干燥装置将中间体(1)的溶液喷雾的制法即可。

[0142] 为了控制固体电解质的粒径,喷雾干燥装置的喷雾压优选为0.02MPa以上,更优选为0.03MPa以上,进一步优选为0.05MPa以上,更进一步优选为0.12MPa以上,更尤其优选为0.18MPa以上,更进一步尤其优选为0.25MPa以上。

[0143] 作为上限值没有特别限制,根据装置的性能、规格来决定,通常为20.00MPa以下。

[0144] 此外,在不依赖于喷雾压地将中间体(1)的溶液喷雾的方案中,从更容易地控制粒径的观点出发,喷雾压优选设为包括上述0.01MPa以上在内的上述范围内。

[0145] 如上所述,通过将喷雾压设为特定的范围,能够将喷嘴中的中间体(1)的溶液的流速设为一定以上,容易得到良好的分散性,因此容易得到小粒径的固体电解质而不凝聚。喷雾的液滴通过将中间体(1)的溶液中包含的溶剂干燥而去除,从而得到干燥粉体。干燥粉体为固体电解质或络合物,根据需要进行后述的加热及/或粉碎,由此成为由本实施方式的制造方法制造的固体电解质。在需要设为所期望的固体电解质的中位直径(D_{50})的情况下,以使中位直径(D_{50})成为目标值的方式决定喷雾压。

[0146] 作为本实施方式的制造方法中使用的喷雾干燥装置,可例举将所述中间体(1)的溶液与加热后的气体一起从喷雾喷嘴装置喷雾,根据需要与另外加热的气体接触而使其干燥的形态的装置。

[0147] 关于使用喷雾干燥装置时的使用条件,根据中间体(1)的溶液中包含的溶剂的种类适当决定即可,由于根据溶剂的沸点等而改变,因此无法一概地进行规定,但喷雾干燥装置的喷雾口处的中间体(1)的溶液的温度为350℃以下时,溶剂以适当的速度从喷雾的液滴中干燥,固体电解质的粒径得以控制,因此优选,更优选为300℃以下,进一步优选为250℃以下,更进一步优选为230℃以下。

[0148] 作为下限值,为了缩短干燥时间、提高生产性,优选为80℃以上,更优选为100℃以上。

[0149] 在溶剂包含络合剂、中间体(1)包含络合物的情况下,为了从络合物中去除络合剂,更优选为150℃以上,进一步优选为180℃以上。

[0150] 在通过使用喷雾干燥装置将中间体(1)的溶液喷雾而得到后述的结晶性固体电解质的情况下,为了晶化,更优选为150℃以上,进一步优选为180℃以上。

[0151] 此外,中间体(1)的溶液向喷嘴的供给量能够根据喷雾干燥装置的规模改变,因此不能一概地进行设定,根据该规模适当决定即可,通常设为1~60g/分钟左右即可,从在更短时间内进行干燥的观点出发,优选为3~50g/分钟,更优选为5~40g/分钟,进一步优选为10~30g/分钟。

[0152] 喷雾干燥装置的运转条件例如能够通过实施例中记载的方法来实施。

[0153] 通过了喷雾干燥装置的、包含作为热介质等供给的气体及固体电解质等粉体的流体向袋式过滤器供给并回收即可。作为袋式过滤器,只要采用作为能够在上述流动干燥中使用的袋式过滤器而说明的袋式过滤器即可。

[0154] 作为袋式过滤器所使用的过滤器,能够没有特别限制地使用,可例举由聚丙烯、尼龙、丙烯酸、聚酯、木棉、羊毛、耐热尼龙、聚酰胺-聚酰亚胺、PPS(聚苯硫醚)、玻璃纤维、PTFE(聚四氟乙烯)等原材料构成的过滤器,此外,也能够使用静电过滤器那样的带功能过滤器。其中,优选由耐热尼龙、聚酰胺-聚酰亚胺、PPS(聚苯硫醚)、玻璃纤维、PTFE(聚四氟乙烯)构成的过滤器,更优选由耐热尼龙、PPS(聚苯硫醚)、PTFE(聚四氟乙烯)构成的过滤器,特别优选由PTFE(聚四氟乙烯)构成的过滤器。

[0155] <原料含有物>

[0156] 本实施方式中使用的原料含有物需要包含锂原子、磷原子及硫原子。通过使原料含有物包含锂原子、磷原子及硫原子,能够制造包含这些原子的固体电解质。

[0157] 上述的原料含有物包含1种或2种以上的制造固体电解质时的原料。原料含有物可以是包含锂原子、磷原子及硫原子的原料的单体,或者也可以是混合物。此外,原料含有物

及原料可以进一步包含卤素原子。即,原料含有物可以根据需要包含含有卤素原子的原料(化合物)。

[0158] 作为原料含有物中包含的原料,例如能够使用包含锂原子、硫原子及磷原子中的至少一种的化合物,也可以根据需要包含卤素原子。更具体而言,可例举:硫化锂;三硫化二磷(P_2S_3)、五硫化二磷(P_2S_5)等硫化磷;由硫化锂及硫化磷得到的、具有PS_4结构作为分子结构的非晶性Li_3PS_4或结晶性Li_3PS_4等固体电解质。作为包含卤素原子的化合物,可例举:氟化锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂等卤化锂;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)等卤素单体,优选氯(Cl_2)、溴(Br_2)、碘(I_2),更优选溴(Br_2)、碘(I_2)。

[0159] 作为上述原料含有物,优选硫化锂及硫化磷,在使用包含卤素原子的原料的情况下,进一步优选含有从卤化锂、卤化磷及卤素分子中选择的至少1种。

[0160] 通过使用从硫化锂、硫化磷、卤化锂、卤化磷及卤素分子中选择的至少1种,可得到具有高离子电导率的固体电解质,因此优选,若在固体电解质的卤素原子的导入中与后述的络合剂一起使用卤化锂,则在后述的去除溶剂等的工序中不发生卤素原子的分离而可得到具有高离子电导率的固体电解质,因此优选。

[0161] 作为可以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。

[0162] 从更容易地得到具有高离子电导率的固体电解质的观点出发,作为原料,在上述之中优选硫化锂、三硫化二磷(P_2S_3)、五硫化二磷(P_2S_5)等硫化磷,进而在使用包含卤素原子的原料的情况下,优选氟(F_2)、氯(Cl_2)、溴(Br_2)、碘(I_2)等卤素单体(卤素分子)、氟化锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂等卤化锂。作为原料的组合,例如可优选地例举硫化锂、五硫化二磷及卤化锂的组合、硫化锂、五硫化二磷及卤素单体的组合,作为卤化锂优选溴化锂、碘化锂,作为卤素单体优选溴及碘。

[0163] 在本实施方式中使用的硫化锂优选为粒子。

[0164] 硫化锂粒子的中位直径(D_{50})优选为10μm以上2000μm以下,更优选为30μm以上1500μm以下,进一步优选为50μm以上1000μm以下。在本说明书中,中位直径(D_{50})是在描绘粒径分布累计曲线时从粒径最小的粒子依次累计而达到整体的50%时的粒径,体积分布例如为能够使用激光衍射/散射式粒径分布测量装置测量的中位直径。此外,在作为上述原料而例示的物质中,对于固体的原料优选具有与所述硫化锂粒子相同程度的中位直径,即,优选中位直径在与所述硫化锂粒子的中位直径相同的范围内。

[0165] <中间体(1)的溶液>

[0166] 本实施方式中使用的中间体(1)包含上述的原料含有物、后述的络合物及后述的固体电解质中的至少1种,可代表性地例举下述的(i)～(iii)的方案。为了控制固体电解质的粒径,中间体(1)的包含原料含有物可溶化溶剂的溶液优选为(i)～(iii)的溶液,更优选为(i)或(ii)的溶液,进一步优选为(ii)的溶液。

[0167] (i)包含上述原料含有物(包含上述原料)作为主成分。

[0168] (ii)包含络合物作为主成分。

[0169] (iii)包含固体电解质作为主成分。

[0170] 例如,上述的(ii)是指可以包含原料含有物,也可以包含固体电解质,但包含络合物作为主成分。在本说明书中,“主成分”是指除溶剂以外的成分中的50质量%以上的成分,“作为主成分包含”是指作为主成分以溶解的状态包含。

[0171] 中间体(1)包含上述原料含有物所含的原子种类。

[0172] <固体电解质>

[0173] 本实施方式中的固体电解质除了在本实施方式中制造的固体电解质以外,还包括作为在本实施方式的制造方法的制造过程中生成、进而与其他化合物反应的中间体的固体电解质。

[0174] 本实施方式中制造的固体电解质是利用喷雾干燥装置进行干燥而得到的,因此为固体,优选为粒状。通过本实施方式的制造方法而得到的固体电解质包括具有晶体结构的结晶性固体电解质与非晶质固体电解质双方。在本说明书中,“结晶性固体电解质”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固体电解质,且为与其中有无源自固体电解质的原料的峰无关的材料。即,结晶性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,结晶性固体电解质只要具有上述这样的X射线衍射图案,则也可以在其一部分中包含非晶质固体电解质。因此,结晶性固体电解质中包含将非晶质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。

[0175] 此外,在本说明书中,“非晶质固体电解质”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,与有无源自固体电解质的原料的峰无关。

[0176] 此外,固体电解质中的锂原子、磷原子及硫原子的含量能够根据基于实施例记载的电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析装置的测量来决定,有机基团的含量能够通过着眼于有机基团所具有的特征性官能团,适当组合傅里叶变换红外分光光度计(FT-IR)、固体核磁共振(NMR)分光法、气相色谱、气相色谱质谱分析计(GC-Mass)等来决定。

[0177] (非晶质固体电解质)

[0178] 作为通过本实施方式的制造方法得到的非晶性固体电解质,优选包含锂原子、硫原子、磷原子且根据需要进一步包含卤素原子,作为代表性的非晶性固体电解质,例如可优选地例举Li_2S-P_2S_5;Li_2S-P_2S_5-LiI、Li_2S-P_2S_5-LiCl、Li_2S-P_2S_5-LiBr、Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr等由硫化锂、硫化磷和卤化锂构成的固体电解质;还包含氧原子、硅原子等其他原子的固体电解质,例如Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI、Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI等。从得到更高的离子电导率的观点来看,优选Li_2S-P_2S_5-LiI、Li_2S-P_2S_5-LiCl、Li_2S-P_2S_5-LiBr、Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr等由硫化锂、硫化磷和卤化锂构成的非晶性固体电解质。

[0179] 构成非晶性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。

[0180] (结晶性固体电解质)

[0181] 通过本实施方式的制造方法得到的结晶性固体电解质可以是将非晶性固体电解质加热至晶化温度以上而得到的所谓的玻璃陶瓷,作为其晶体结构,可例举Li_3PS_4晶体结构、$Li_4P_2S_6$晶体结构、Li_7PS_6晶体结构、$Li_7P_3S_{11}$晶体结构、在2θ=20.2°附近及23.6°附近具有峰的晶体结构(例如日本特开2013-16423号公报)等。

[0182] 作为包含卤素原子的结晶性固体电解质,可优选地例举具有如下晶体结构的结晶性固体电解质:具有上述的Li_7PS_6的结构骨架,且将P的一部分用Si取代而成的硫银锗矿型晶体结构。

[0183] 作为硫银锗矿型晶体结构的组成式,例如可例举以组成式$Li_{7-x}P_{1-y}Si_yS_6$及$Li_{7+x}P_{1-y}Si_yS_6$(x为-0.6~0.6,y为0.1~0.6)表示的晶体结构。由该组成式表示的硫银锗矿型晶体结构为立方晶或斜方晶,优选为立方晶,在使用CuKα射线进行的X射线衍射测量中,主要具有在2θ=15.5°、18.0°、25.0°、30.0°、31.4°、45.3°、47.0°及52.0°的位置出现的峰。

[0184] 作为硫银锗矿型晶体结构的组成式,还可例举组成式$Li_{7-x-2y}PS_{6-x-y}Cl_x$($0.8\leq x\leq 1.7$,$0<y\leq -0.25x+0.5$)。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CuKα射线进行的X射线衍射测量中,主要具有在2θ=15.5°、18.0°、25.0°、30.0°、31.4°、45.3°、47.0°及52.0°的位置出现的峰。

[0185] 此外,作为硫银锗矿型晶体结构的组成式,还可例举组成式$Li_{7-x}PS_{6-x}Ha_x$(Ha为Cl或Br,x优选为0.2~1.8)。由该组成式表示的硫银锗矿型晶体结构优选为立方晶,在使用CuKα射线进行的X射线衍射测量中,主要具有在2θ=15.5°、18.0°、25.0°、30.0°、31.4°、45.3°、47.0°及52.0°的位置出现的峰。

[0186] 另外,这些峰位置可以在±0.5°的范围内浮动。

[0187] 还可例举$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型晶体结构(参照Kanno等,Journal of The Electrochemical Society(《电化学会志》),148(7)A742-746(2001))、与$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型类似的晶体结构(参照Solid State Ionics(《固态离子》),177(2006),2721-2725)等。从得到更高的离子电导率的方面来看,通过本实施方式的固体电解质的制造方法得到的结晶性固体电解质的晶体结构在上述之中优选为硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构。在此,“硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构”表示$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型晶体结构、与$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型类似的晶体结构中的任一种晶体结构。

[0188] 通过本实施方式的制造方法得到的结晶性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固体

电解质优选为不包含结晶性Li_3PS_4(β-Li_3PS_4)。

[0189] 在使用CuKα射线进行的X射线衍射测量中,Li_3PS_4晶体结构的衍射峰例如出现在2θ=17.5°、18.3°、26.1°、27.3°、30.0°附近,$Li_4P_2S_6$晶体结构的衍射峰例如出现在2θ=16.9°、27.1°、32.5°附近,Li_7PS_6晶体结构的衍射峰例如出现在2θ=15.3°、25.2°、29.6°、31.0°附近,$Li_7P_3S_{11}$晶体结构的衍射峰例如出现在2θ=17.8°、18.5°、19.7°、21.8°、23.7°、25.9°、29.6°、30.0°附近,$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型晶体结构的衍射峰例如出现在2θ=20.1°、23.9°、29.5°附近,与$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型类似的晶体结构的衍射峰例如出现在2θ=20.2°、23.6°附近。另外,这些峰位置可以在±0.5°的范围内浮动。

[0190] 在本实施方式中制造的固体电解质中,作为结晶性固体电解质,锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子的含量与上述非晶质固体电解质相同。

[0191] (固体电解质的性状)

[0192] 通过本实施方式的制造方法得到的固体电解质的形状为粒状。

[0193] 粒状的固体电解质的中位直径(D_{50})优选小于9.0μm。由此,容易形成电极活性物质与固体电解质的接触界面,离子传导及电子传导的通路变得良好。从与此同样的观点出发,更优选为8.9μm以下,进一步优选为8.0μm以下,更进一步优选为7.0μm以下,特别优选为6.5μm以下。中位直径(D_{50})能够通过改变喷雾干燥装置的喷雾压来调整。下限值没有特别限定,从喷雾干燥装置的性能及生产性出发,例如可优选地例举0.01μm以上、0.03μm以上、0.05μm以上、0.1μm以上,且更优选为0.8μm以上,进一步优选为1.0μm以上,更进一步优选为1.5μm以上。

[0194] 因此,在本实施方式的制造方法中,也可以不进行将通过本实施方式的制造方法得到的固体电解质粉碎(微粒化)的操作。通过不进行粉碎,不需要使用粉碎机,因此为了提高生产性,优选不对通过本实施方式的制造方法得到的固体电解质进一步进行粉碎。

[0195] 同样地,粒子状的固体电解质的累积体积10%的粒径(D_{10})优选为0.05μm以上10.0μm以下,更优选为0.50μm以上6.0μm以下,进一步优选为1.0μm以上4.0μm以下。

[0196] 此外,粒子状的固体电解质的累积体积90%的粒径(D_{90})优选为0.10μm以上20.0μm以下,更优选为1.0μm以上15.0μm以下,进一步优选为3.0μm以上10.0μm以下。

[0197] 粒子状的固体电解质的粒度分布由(D_{90}-D_{10})/D_{50}表示,若为3.00以下,则可以说粒度分布窄,因此优选。从与此同样的观点出发,更优选为2.50以下,进一步优选为2.00以下,更进一步优选为1.50以下,特别优选为1.25以下。作为下限值没有特别限定,从喷雾干燥装置的性能及生产性出发,为0.01以上。

[0198] 固体电解质的中位直径例如能够通过实施例中记载的测量方法进行测量。此外,粒度分布例如能够根据如图2所示那样地制造的固体电解质的粒径分布的形状来判断,可读取到固体电解质(1)与固体电解质(C1)相比,粒度分布窄。

[0199] 粒子状的固体电解质的比表面积优选为15m^2/g以上。若固体电解质具有高比表面积,则在制成电池时容易紧密地填充,因此容易得到优异的电池性能。从与此同样的观点出发,固体电解质的比表面积更优选为16m^2/g以上,进一步优选为17m^2/g以上,更进一步优选为18m^2/g以上。作为上限值没有特别限定,从喷雾干燥装置的性能及生产性出发,为50m^2/g以下。

[0200] 在本说明书中,固体电解质的比表面积是通过实施例中记载的方法测量出的测量值。

[0201] 本实施方式的固体电解质的微晶粒径优选为30nm以上。从提高离子电导率的观点出发,优选为33nm以上,更优选为35nm以上,进一步优选为40nm以上,更进一步优选为70nm以上,更尤其优选为80nm以上。上限值没有特别限制,但从生产性出发,优选为300nm以下,更优选为250nm以下,进一步优选为200nm以下,更进一步优选为150nm以下,更尤其优选为130nm以下。

[0202] 通过本实施方式的制造方法得到的本实施方式的固体电解质的离子电导率由于粒径受到控制而极高,通常可以为0.01mS/cm以上。更优选为1.00mS/cm以上,进一步优选为2.00mS/cm以上,更进一步优选为2.50mS/cm以上,更尤其优选为3.00mS/cm以上,特别优选为3.50mS/cm以上。上限值没有特别限制。

[0203] 在本说明书中,固体电解质的离子电导率是通过实施例中记载的方法测量出的测量值。

[0204] (用途)

[0205] 通过本实施方式的制造方法得到的固体电解质的粒径得以控制,能够供于电池的制造,因此能够有效地体现出优异的电池性能。此外,由于离子电导率高,具有优异的电池性能,因此优选用于电池。

[0206] 通过本实施方式的制造方法得到的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,这些各层能够通过公知的方法来制造。

[0207] 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。

[0208] <溶剂>

[0209] 本实施方式的制造方法中使用的溶剂能够广泛采用在固体电解质的制造中以往使用的溶剂,根据其性状和用途,可例举非极性溶剂、络合剂及原料含有物可溶化溶剂。溶剂优选包含从络合剂及原料含有物可溶化溶剂中选择的至少1种。通过使溶剂包含原料含有物可溶化溶剂,能够容易地得到中间体(1)的溶液,能够控制所制造的固体电解质的粒径,提高生产性,因此优选。通过使溶剂包含络合剂,能够制造如后述那样离子电导率高的固体电解质,因此优选。

[0210] 通过使所述溶剂进一步包含后述的非极性溶剂,能够根据需要减少所使用的络合剂、原料含有物可溶化溶剂的使用量,因此优选。

[0211] 在将溶剂组合2种以上的情况下,作为其组合,优选包含络合剂及原料含有物可溶化溶剂的组合、包含非极性溶剂及原料含有物可溶化溶剂的组合、包含非极性溶剂、络合剂及原料含有物可溶化溶剂的组合。

[0212] 此外,也可以包含非极性溶剂、络合剂及原料含有物可溶化溶剂以外的溶剂。

[0213] 关于非极性溶剂、络合剂及原料含有物可溶化溶剂的详细情况将后述。在本说明书中,“非极性溶剂”以与通常使用的含义相同的含义进行使用。但是,络合剂及原料含有物可溶化溶剂无法明确地区分。例如存在与原料含有物形成络合物的原料含有物可溶化溶剂,也存在溶解原料含有物的络合剂。此外,在使用多种化合物作为溶剂的情况下,将与原

料含有物形成络合物的能力相对强的化合物作为络合剂,将与原料含有物形成络合物的能力相对弱但溶解原料含有物的化合物作为原料含有物可溶化溶剂。因此,是成为络合剂还是成为原料含有物可溶化溶剂,取决于相对于所组合的化合物的与原料含有物形成络合物的能力。当然,根据溶剂为1种化合物的情况还是为化合物的组合,有时也具有络合剂及原料含有物可溶化溶剂双方的作用。

[0214] 为了得到粒度分布窄、中位直径(D_{50})小的固体电解质,相对于原料含有物的合计质量1g,溶剂的使用量优选为0.1g以上50.0g以下,更优选为1.0g以上30.0g以下,进一步优选为5.0g以上25.0g以下。

[0215] 以下,对原料含有物可溶化溶剂、非极性溶剂及络合剂进行说明。

[0216] (原料含有物可溶化溶剂)

[0217] 本实施方式的制造方法中使用的原料含有物可溶化溶剂是能够形成所述中间体(1)的溶液的溶剂。原料含有物可溶化溶剂是溶解原料含有物的溶剂。原料含有物可溶化溶剂优选除了原料含有物以外还溶解络合物及/或固体电解质。即,原料含有物可溶化溶剂优选为除了原料含有物以外还溶解有络合物及/或固体电解质的、形成中间体(1)的溶液的溶剂。原料含有物可溶化溶剂只要示出上述性状就没有特别限定,从原料含有物、络合物及固体电解质的溶解度的观点出发,优选包含醇溶剂,更优选为醇溶剂。

[0218] 作为醇溶剂的具体例,例如可例举:甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、2-乙基已醇等脂肪族伯醇及脂肪族仲醇;乙二醇、丙二醇、丁二醇、已二醇等多元醇;环戊醇、环已醇、环戊基甲醇等脂环式醇;丁基苯酚、苯甲醇、苯乙醇、萘酚、二苯基甲醇等芳香族醇;甲氧基乙醇、丙氧基乙醇、丁氧基乙醇等烷氧基醇;等。

[0219] 作为醇溶剂,在上述各种溶剂中,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。

[0220] 为了得到粒度分布窄、中位直径(D_{50})小的固体电解质,相对于原料含有物的合计质量1g,原料含有物可溶化溶剂的使用量优选为0.1g以上50.0g以下,更优选为0.5g以上30.0g以下,进一步优选为1.0g以上25.0g以下,更进一步优选为3.0g以上20.0g以下。

[0221] (络合剂)

[0222] 本实施方式的制造方法中使用的络合剂是与原料含有物形成络合物的化合物。例如是能够与作为原料含有物优选使用的硫化锂、五硫化二磷、以及使用它们时得到的Li_3PS_4、还有包含卤素原子的原料含有物形成络合物的化合物。

[0223] 特别是在原料含有物包含卤素原子的情况下,与锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子作用而得的络合物的形成得以促进,容易使PS_4结构等包含锂的结构体或经由络合剂的集合体、卤化锂等包含锂的原料或经由络合剂的集合体更为遍布地存在。由此,可得到卤素原子更分散并固定的固体电解质,因此结果为容易得到高离子电导率。

[0224] 作为络合剂,只要具有上述性状,就能够没有特别限制地使用,特别是可优选地例举包含与锂原子的亲和性高的原子例如氮原子、氧原子、氯原子等杂原子的化合物,可更优选地例举具有包含这些杂原子的基团的化合物。这是由于这些杂原子、包含这些杂原子的基团能够与锂配位(键合)。

[0225] 认为络合剂的分子中存在的杂原子与锂原子的亲和性高,具有容易与原料含有物等键合而形成络合物(以下也简称为“络合物”)的性状。因此,可认为通过将上述原料含有

物与络合剂混合而形成络合物,容易均匀地保持原料含有物的分散状态、特别是卤素原子的分散状态,因此结果为可得到离子电导率高的固体电解质。

[0226] 此外,通过原料含有物、固体电解质(特别是Li_3PS_4)形成络合物,原料含有物可溶化溶剂与原料含有物等难以直接接触,因此抑制原料含有物可溶化溶剂与原料含有物等发生反应等,因此优选。

[0227] 关于络合剂能够与原料含有物等形成络合物,例如能够通过利用FT-IR分析(扩散反射法)测量的红外线吸收光谱来直接确认。

[0228] 在本实施方式的制造方法中,作为络合剂,优选包含氧原子作为杂原子的化合物。

[0229] 作为包含氧原子的化合物,优选具有从醚基及酯基中选择的1种以上的官能团作为具有氧原子的基团的化合物,其中特别优选具有醚基的化合物。即,作为包含氧原子的络合剂,特别优选醚化合物。

[0230] 作为醚化合物,例如可例举脂肪族醚、脂环式醚、杂环式醚、芳香族醚等醚化合物,能够单独使用或者组合多种使用。

[0231] 更具体而言,作为脂肪族醚,可例举二甲醚、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3个以上醚基的聚醚;还有二乙二醇、三乙二醇等含有羟基的醚等。

[0232] 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。

[0233] 此外,脂肪族醚中的脂肪族烃基的碳数优选为1以上,作为上限优选为6以下,更优选为4以下,进一步优选为3以下。

[0234] 作为脂环式醚,可例举环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃(THF)、四氢吡喃、二甲氧基四氢呋喃、环戊基甲基醚、二恶烷、二氧戊环等,此外作为杂环式醚,可例举呋喃、苯并呋喃、苯并吡喃、二氧杂环已烯、二氧杂芑、吗啉、甲氧基吲哚、羟甲基二甲氧基吡啶等。

[0235] 作为脂环式醚,优选四氢呋喃。

[0236] 脂环式醚、杂环式醚的碳数优选为3以上,更优选为4以上,作为上限优选为16以下,更优选为14以下。

[0237] 此外,作为芳香族醚,可例举甲基苯基醚(苯甲醚)、乙基苯基醚、二苄基醚、二苯基醚、苄基苯基醚、萘基醚等。

[0238] 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。

[0239] 本实施方式中使用的醚化合物也可以是被烷基、烯基、烷氧基、羟基、氰基等取代基、卤素原子取代而得的醚化合物。

[0240] 上述醚化合物中,从得到更高的离子电导率的观点出发,优选脂肪族醚或脂环式醚,更优选二甲氧基乙烷或四氢呋喃,进一步优选四氢呋喃。

[0241] 作为酯化合物,例如可例举脂肪族酯、脂环式酯、杂环式酯、芳香族酯等酯化合物,能够单独使用或者组合多种使用。

[0242] 更具体而言,作为脂肪族酯,可例举甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸三乙酯等甲酸酯;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯等乙酸酯;丙酸甲酯、丙酸

乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯等丙酸酯;草酸二甲酯、草酸二乙酯等草酸酯;丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯等丙二酸酯;琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯等琥珀酸酯。

[0243] 脂肪族酯的碳数优选为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7以下。此外,脂肪族酯中的脂肪族烃基的碳数优选为1以上,更优选为2以上,作为上限优选为6以下,更优选为4以下,进一步优选为3以下。

[0244] 作为脂环式酯,可例举环己烷羧酸甲酯、环己烷羧酸乙酯、环己烷二羧酸二甲酯、环己烷二羧酸二丁酯、环己烯二羧酸二丁酯等,此外作为杂环式酯,可例举吡啶羧酸甲酯、吡啶羧酸乙酯、吡啶羧酸丙酯、嘧啶羧酸甲酯、嘧啶羧酸乙酯、或乙内酯、丙内酯、丁内酯、戊内酯等内酯类等。

[0245] 脂环式酯、杂环式酯的碳数优选为3以上,更优选为4以上,作为上限优选为16以下,更优选为14以下。

[0246] 作为芳香族酯,可例举苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯等苯甲酸酯;邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二环己酯等邻苯二甲酸酯;偏苯三酸三甲酯、偏苯三酸三乙酯、偏苯三酸三丙酯、偏苯三酸三丁酯、偏苯三酸三辛酯等偏苯三酸酯等。

[0247] 芳香族酯的碳数优选为8以上,更优选为9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。

[0248] 本实施方式中使用的酯化合物也可以是被烷基、烯基、烷氧基、羟基、氰基等取代基、卤素原子取代而得的酯化合物。

[0249] 从得到更高的离子电导率的观点出发,上述酯化合物中优选脂肪族酯,更优选乙酸酯,特别优选乙酸乙酯。

[0250] 此外,作为杂原子,优选氮原子,作为包含氮原子的基团,优选氨基,即络合剂优选包含具有氨基的化合物。

[0251] 在分子中具有氨基的胺化合物能够促进电解质前体的形成,因此没有特别限制,但络合剂优选含有在分子中具有至少两个叔氨基的化合物。

[0252] 通过具有这样的结构,能够使包含PS_4结构的Li_3PS_4等包含锂的结构体与卤化锂等包含锂的原料经由分子中的至少两个氮原子键合,因此卤素原子在电解质前体中更分散并固定,其结果为,可得到离子电导率高的固体电解质。

[0253] 作为这样的胺化合物,例如可例举脂肪族胺、脂环式胺、杂环式胺、芳香族胺等胺化合物,能够单独使用或者将多种组合使用。

[0254] 更具体而言,作为脂肪族胺,可代表性地优选地例举:乙二胺、二氨基丙烷、二氨基丁烷等脂肪族伯二胺;N,N'-二甲基乙二胺、N,N'-二乙基乙二胺、N,N'-二甲基二氨基丙烷、N,N'-二乙基二氨基丙烷等脂肪族仲二胺;N,N,N',N'-四甲基二氨基甲烷、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四乙基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基二氨基丙烷、N,N,N',N'-四乙基二氨基丙烷、N,N,N',N'-四甲基二氨基丁烷、N,N,N',N'-四甲基二氨基戊烷、N,N,N',N'-四甲基二氨基己烷等脂肪族叔二胺;等脂肪族二胺。在此,在本说明书的例示中,例如若为二氨基丁烷,则只要没有特别说明,除了1,2-二氨基丁烷、1,3-二氨基丁烷、1,4-二氨基丁烷等与氨基位置有关的异构体以外,还包括关于丁烷为直链状、支链状的异构体等全部的异构

体。

[0255] 脂肪族胺的碳数优选为2以上,更优选为4以上,进一步优选为6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7以下。此外,脂肪族胺中的脂肪族烃基的烃基的碳数优选为2以上,作为上限优选为6以下,更优选为4以下,进一步优选为3以下。

[0256] 作为脂环式胺,可代表性地优选地例举:环丙二胺、环已二胺等脂环式伯二胺;双氨基甲基环已烷等脂环式仲二胺;N,N,N',N'-四甲基-环已二胺、双(乙基甲基氨基)环已烷等脂环式叔二胺;等脂环式二胺,此外,作为杂环式胺,可代表性地优选地例举:异佛尔酮二胺等杂环式伯二胺;哌嗪、二哌啶基丙烷等杂环式仲二胺;N,N-二甲基哌嗪、双甲基哌啶基丙烷等杂环式叔二胺;等杂环式二胺。

[0257] 脂环式胺、杂环式胺的碳数优选为3以上,更优选为4以上,作为上限优选为16以下,更优选为14以下。

[0258] 此外,作为芳香族胺,可代表性地优选地例举:苯二胺、甲苯二胺、萘二胺等芳香族伯二胺;N-甲基苯二胺、N,N'-二甲基苯二胺、N,N'-双甲基苯基苯二胺、N,N'-二甲基萘二胺、N-萘基乙二胺等芳香族仲二胺;N,N-二甲基苯二胺、N,N,N',N'-四甲基苯二胺、N,N,N',N'-四甲基二氨基二苯甲烷、N,N,N',N'-四甲基萘二胺等芳香族叔二胺;等芳香族二胺。

[0259] 芳香族胺的碳数优选为6以上,更优选为7以上,进一步优选为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。

[0260] 本实施方式中使用的胺化合物也可以是被烷基、烯基、烷氧基、羟基、氰基等取代基、卤素原子取代而得的胺化合物。

[0261] 另外,作为具体例而例示了二胺,但作为能够在本实施方式中使用的胺化合物,显而易见地并不限于二胺,例如能够使用三甲胺、三乙胺、乙基二甲胺、与上述脂肪族二胺等各种二胺对应的脂肪族单胺;及哌啶、甲基哌啶、四甲基哌啶等哌啶化合物;吡啶、甲基吡啶等吡啶化合物;吗啉、甲基吗啉、硫代吗啉等吗啉化合物;咪唑、甲基咪唑等咪唑化合物;与上述脂环式二胺对应的单胺等脂环式单胺;与上述杂环式二胺对应的杂环式单胺;与上述芳香族二胺对应的芳香族单胺等单胺,除此之外,例如还能够使用二亚乙基三胺、N,N',N"-三甲基二亚乙基三胺、N,N,N',N",N"-五甲基二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、N,N'-双[(二甲基氨基)乙基]-N,N'-二甲基乙二胺、六亚甲基四胺、四亚乙基五胺等具有3个以上氨基的多胺。

[0262] 在上述中,从得到更高的离子电导率的观点出发,优选具有叔氨基作为氨基的叔胺,更优选具有两个叔氨基的叔二胺,进一步优选在两末端具有两个叔氨基的叔二胺,更进一步优选在两末端具有叔氨基的脂肪族叔二胺。在上述胺化合物中,作为在两末端具有叔氨基的脂肪族叔二胺,优选四甲基乙二胺、四乙基乙二胺、四甲基二氨基丙烷、四乙基二氨基丙烷,若还考虑易获得性等,则优选四甲基乙二胺、四甲基二氨基丙烷。

[0263] 为了得到粒度分布窄、中位直径(D_{50})小的固体电解质,相对于原料含有物的合计质量1g,络合剂的使用量优选为0.1g以上50.0g以下,更优选为0.5g以上30.0g以下,进一步优选为1.0g以上20.0g以下,更进一步优选为3.0g以上10.0g以下。

[0264] (非极性溶剂)

[0265] 本实施方式的制造方法中使用的非极性溶剂优选为难以溶解原料含有物及固体电解质的溶剂,具体而言,优选并非作为所述络合剂、所述原料含有物可溶化溶剂而优选地

例举的含杂原子那样的溶剂,而是不含杂原子的烃溶剂。通过使用非极性溶剂,能够减少所述络合剂、所述原料含有物可溶化溶剂的使用量,因此优选。作为非极性溶剂,可例举:戊烷、己烷、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、乙基环己烷等脂环式烃溶剂;苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、乙苯、叔丁基苯等芳香族烃溶剂等,从这些中适当选择使用即可。

[0266] 这些溶剂中,优选脂肪族烃溶剂、脂环式烃溶剂、芳香族烃溶剂,更优选芳香族烃溶剂。更具体而言,优选2-乙基己烷、庚烷、辛烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或均三甲苯,更优选甲基环己烷、苯、甲苯或二甲苯,进一步优选甲苯。

[0267] 可以将它们单独使用,也可以组合使用。

[0268] 为了得到粒度分布窄、中位直径(D_{50})小的固体电解质,相对于原料含有物的合计质量1g,非极性溶剂的使用量优选为0.1g以上50.0g以下,更优选为0.5g以上30.0g以下,进一步优选为1.0g以上20.0g以下,更进一步优选为3.0g以上10.0g以下。

[0269] (加热)

[0270] 本实施方式的固体电解质的制造方法还优选进一步包括加热。能够优选在混合固体电解质后进行加热,更优选在将上述中间体(1)的溶液喷雾后进行加热。在使用喷雾干燥装置将中间体(1)的溶液喷雾时,也优选如上所述进行加热,但根据该加热温度,有时络合物中的络合剂的去除不充分,或者固体电解质中包含的晶体未充分生长。在这样的情况下,优选进一步包括加热。即,优选包括:加热络合物而得到后述的非晶质固体电解质;以及通过加热络合物或非晶质固体电解质而得到后述的结晶性固体电解质。

[0271] 通过包括加热络合物,络合物中的络合剂及溶剂等得以去除,可得到包含锂原子、硫原子、磷原子及卤素原子的非晶质固体电解质及/或结晶性固体电解质。

[0272] 此外,通过加热结晶性固体电解质而增大微晶粒径,也能够提高离子电导率,因此优选。

[0273] 在此,关于络合物中的络合剂被去除这一点,可由从X射线衍射图案、气相色谱分析等的结果可知络合剂构成了前体的共晶来证实,除此以外,也可由通过加热络合物而去除络合剂从而得到的固体电解质与不使用络合剂而利用以往的方法得到的固体电解质的X射线衍射图案相同来证实。

[0274] 在本实施方式的制造方法中,固体电解质是通过对络合物进行加热来去除该络合物中的络合剂而得到的,固体电解质中的络合剂越少越优选,但也可以以不损害固体电解质的性能的程度包含络合剂。固体电解质中的络合剂的含量通常为10质量%以下即可,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%以下。含量越少越优选,因此下限值没有特别限定。

[0275] 在本实施方式的制造方法中,为了得到结晶性固体电解质,可以加热络合物而得到,此外也可以将络合物加热而得到非晶质固体电解质后,加热非晶质固体电解质而得到。

[0276] 在本实施方式的固体电解质的制造方法中,是得到非晶质固体电解质、还是得到结晶性固体电解质、进而是在得到非晶质固体电解质后得到结晶性固体电解质、还是由络合物直接得到结晶性固体电解质,可以根据期望适当选择,能够通过加热温度、加热时间等进行调整。

[0277] 关于络合物的加热温度,例如在得到非晶质固体电解质的情况下,根据加热该非

晶质固体电解质(或络合物)而得到的结晶性固体电解质的结构来决定加热温度即可,具体而言,使用差示热分析装置(DTA装置)在10℃/分钟的升温条件下对该非晶质固体电解质(或络合物)进行差示热分析(DTA),以在最低温侧观测到的发热峰的峰顶的温度为起点,优选设为5℃以下、更优选设为10℃以下、进一步优选设为20℃以下的范围即可,作为下限没有特别限制,设为在最低温侧观测到的发热峰的峰顶的温度-40℃以上左右即可。通过设为这样的温度范围,可更高效且可靠地得到非晶质固体电解质。

[0278] 作为用于得到非晶质固体电解质的加热温度,由于根据所得到的结晶性固体电解质的结构而变化,因此无法一概地进行规定,但通常优选为250℃以下,更优选为220℃以下,进一步优选为200℃以下,作为下限没有特别限制,优选为90℃以上,更优选为100℃以上,进一步优选为110℃以上。

[0279] 此外,优选在减压下进行加热,从装置上的观点出发,优选为0.1Pa以上,更优选为1.0Pa以上,进一步优选为5.0Pa以上,从得到离子电导率高的固体电解质的观点出发,优选为100.0Pa以下,更优选为50.0Pa以下,进一步优选为20.0Pa以下。

[0280] 此外,在加热非晶质固体电解质、或从络合物直接得到结晶性固体电解质的情况下,根据结晶性固体电解质的结构来决定加热温度即可,优选高于用于得到非晶质固体电解质的上述加热温度,具体而言,使用差示热分析装置(DTA装置)在10℃/分钟的升温条件下对该非晶质固体电解质(或络合物)进行差示热分析(DTA),以在最低温侧观测到的发热峰的峰顶的温度为起点,优选设为5℃以上、更优选设为10℃以上、进一步优选设为20℃以上的范围即可,作为上限没有特别限制,设为40℃以下左右即可。通过设为这样的温度范围,可更高效且可靠地得到结晶性固体电解质。作为用于得到结晶性固体电解质的加热温度,由于根据所得到的结晶性固体电解质的结构而变化,因此无法一概地进行规定,但通常优选为200℃以上,更优选为300℃以上,进一步优选为350℃以上,作为上限没有特别限制,优选为600℃以下,更优选为500℃以下,进一步优选为450℃以下。

[0281] 加热时间只要是可得到期望的非晶质固体电解质、结晶性固体电解质的时间,则没有特别限制,例如优选为1分钟以上,更优选为10分钟以上,进一步优选为30分钟以上,更进一步优选为1小时以上。此外,加热时间的上限并没有特别限制,优选为24小时以下,更优选为20小时以下,进一步优选为15小时以下,更进一步优选为10小时以下。

[0282] 此外,加热优选在惰性气体气氛(例如,氮气气氛、氩气气氛)或在减压气氛(特别是在真空中)下进行。这是由于能够防止结晶性固体电解质的劣化(例如氧化)。加热的方法并没有特别限制,例如能够例举使用加热板、真空加热装置、氩气气氛炉、烧制炉的方法等。此外,在工业上,也能够使用具有加热单元与进给机构的卧式干燥机、卧式振动流动干燥机等,根据加热的处理量选择即可。

[0283] (粉碎)

[0284] 本实施方式的固体电解质的制造方法可以进一步包括将固体电解质粉碎,但由于在特定的条件下使用喷雾干燥装置从中间体(1)去除溶剂,因此制造的固体电解质的粒径得以控制。因此,为了提高生产性,优选在将中间体(1)的溶液喷雾后,不进行进一步粉碎固体电解质的操作。

[0285] 在进行粉碎的情况下,能够使用上述粉碎机。

[0286] 〔固体电解质〕

[0287] 本实施方式的固体电解质为一种固体电解质,其中,中位直径(D_{50})为1.0μm以上且小于9.0μm,基于所述中位直径(D_{50})与累积体积10%的粒径(D_{10})和累积体积90%的粒径(D_{90})的粒度分布((D_{90}-D_{10})/D_{50})为2.50以下。如上所述,本实施方式的固体电解质的制造方法没有特别限制,例如能够通过上述本实施方式的固体电解质的制造方法容易地制造,在制造得到的固体电解质中,是具有上述规定的中位直径及粒度分布的固体电解质。

[0288] 本实施方式的固体电解质的中位直径(D_{50})为1.0μm以上且小于9.0μm,从容易形成电极活性物质与固体电解质的接触界面、使离子传导及电子传导的通路良好的观点出发,作为上限优选为8.9μm以下,更优选为8.0μm以下,进一步优选为7.0μm以下,更进一步优选为6.5μm以下。作为下限,只要为1.0μm以上即可,没有特别限制,例如在通过本实施方式的制造方法制造的情况下,从喷雾干燥装置的性能及生产性的观点出发,优选为1.5μm以上,更优选为2.0μm以上,进一步优选为3.0μm以上。

[0289] 本实施方式的固体电解质的累积体积10%的粒径(D_{10})优选为0.05μm以上10.0μm以下,更优选为0.50μm以上6.0μm以下,进一步优选为1.0μm以上4.0μm以下。

[0290] 此外,粒子状的固体电解质的累积体积90%的粒径(D_{90})优选为0.10μm以上20.0μm以下,更优选为1.0μm以上15.0μm以下,进一步优选为3.0μm以上10.0μm以下。

[0291] 本实施方式的固体电解质的粒度分布(D_{90}-D_{10})/D_{50}为2.50以下,从容易形成电极活性物质与固体电解质的接触界面、使离子传导及电子传导的通路良好的观点出发,作为上限优选为2.25以下,更优选为2.00以下,进一步优选为1.50以下,更进一步优选为1.25以下。此外,作为下限值,没有特别限定,从喷雾干燥装置的性能及生产性的观点出发,设为0.01以上即可,优选为0.1以上。

[0292] 本实施方式的固体电解质的比表面积优选为15cm^2/g以上。若固体电解质具有高比表面积,则在制成电池时容易紧密地填充,因此容易得到优异的电池性能。关于更优选的比表面积,与作为通过上述本实施方式的制造方法得到的固体电解质可具有的比表面积而记载的范围相同。

[0293] 关于本实施方式的固体电解质,上述中位直径及粒度分布以外的性状、例如可成为非晶质固体电解质及结晶性固体电解质、以及构成固体电解质的原子及其比率等构成与作为通过上述本实施方式的固体电解质的制造方法得到的固体电解质而说明的内容相同。

[0294] 在本实施方式的固体电解质为结晶性固体电解质的情况下,作为晶体结构,优选具有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,更优选具有硫银锗矿型晶体结构。关于这些晶体结构,与作为通过上述本实施方式的固体电解质的制造方法得到的固体电解质而说明的内容相同。

[0295] 实施例

[0296] 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。

[0297] (1)测量方法

[0298] (1-1)中位直径(D_{50})以及累积分布的10%及90%的粒径(D_{10})(D_{90})的测量

[0299] 体积基准中位直径使用激光衍射/散射式粒径分布测量装置(“Partica LA-950V2型LA-950W2”,株式会社堀场制作所制)进行测量。将经脱水处理的甲苯(和光纯药制,特级)与叔丁醇(和光纯药制,特级)以93.8:6.2的重量比混合而得的物质用作分散介质。在装置的流动池内注入50ml分散介质,使其循环后,投入测量对象进行超声波处理,然后测量粒径

分布。另外,对测量对象的投入量进行调整,使得在装置中规定的测量画面中,与粒子浓度对应的红色光透过率(R)收敛在70～90％、蓝色光透过率(B)收敛在80～90％。此外,对于运算条件,使用2.16作为测量对象的折射率的值,使用1.49作为分散介质的折射率的值。在分布形态的设定中,将反复次数固定为15次进行粒径运算,求出中位直径(D_{50})。此外,还求出累积分布的10％的粒径(D_{10})及90％的粒径(D_{90}),并计算粒度分布((D_{90}-D_{10})/D_{50})。

[0300] (1-2)离子电导率测量

[0301] 在本实施例中,如下所述地进行离子电导率的测量。

[0302] 由固体电解质成形为直径10mm(截面积S:0.785cm^2)、高度(L)0.1～0.3cm的圆形颗粒从而制成试样。将该试样的上下取作电极端子,在25℃下通过交流阻抗法进行测量(频率范围:1MHz～100Hz,振幅:10mV),得到科尔-科尔(Cole-Cole)图。在高频侧区域中观测到的圆弧的右端附近,将-Z”(Ω)为最小的点处的实数部Z’(Ω)作为电解质的体电阻R(Ω),按照以下公式计算离子电导率σ(S/cm)。

[0303] $R=\rho(L/S)$

[0304] $\sigma=1/\rho$

[0305] (1-3)比表面积的测量

[0306] 本实施例中,比表面积的测量使用气体吸附量测量装置,通过基于氪(Kr)吸附的BET法进行测量。

[0307] (实施例1)

[0308] 在厌氧性手套箱内,作为原料含有物称量122.20g的Li_2S、155.61g的P_2S_5、72.94g的LiCl、59.33g的LiBr至具备搅拌机及冷凝器的可分离烧瓶中,加入1820g作为非极性溶剂的甲苯及1864g作为络合剂的四氢呋喃(THF)(加入甲苯及THF以成为原料含有物为10质量％的浆料),在室温下搅拌166小时,得到浆料状的中间体(1-1)。

[0309] 然后,在包含中间体(1-1)的上述可分离烧瓶中进一步加入3313g作为原料含有物可溶化溶剂的乙醇(通过加入乙醇,使溶液中所使用的原料含有物的质量为5质量％),继续搅拌,制成溶液(中间体(1-2))。确认成为溶液后,对于上述中间体(1-2)的溶液,利用喷雾干燥装置(大川原化工机公司制,装置名:CNL-3),并使喷雾压为0.30MPa、干燥入口温度为200℃、上述溶液的投入速度为20g/分钟,将溶剂干燥,制造固体电解质(1)。

[0310] 将固体电解质(1)的中位直径记载于表1。

[0311] 由XRD图案确认了固体电解质(1)为包含硫银锗矿晶体结构的固体电解质。

[0312] 将上述固体电解质(1)在氮气气氛下以430℃加热8小时。使用得到的固体电解质,通过上述的离子电导率测量法,测量离子电导率。此外,对于加热而得到的固体电解质,通过上述方法,测量中位直径、累积分布的10％的粒径(D_{10})及90％的粒径(D_{90})、以及比表面积。将结果记载于表1。表1还示出使用通过上述测量而测量出的中位直径、累积分布的10％的粒径(D_{10})及90％的粒径(D_{90})计算出的粒度分布((D_{90}-D_{10})/D_{50})。

[0313] (实施例2)

[0314] 除了将喷雾压设为0.05MPa以外,与实施例1同样地制造中间体(1-3)、中间体(1-4)及固体电解质(2)。

[0315] 由XRD图案确认了固体电解质(2)为包含硫银锗矿晶体结构的固体电解质。将固体电解质(2)的中位直径记载于表1。

[0316] 将上述固体电解质(2)在氮气气氛下以430℃加热8小时。使用得到的固体电解质，通过上述的离子电导率测量法，测量离子电导率。此外，对于加热而得到的固体电解质，通过上述方法，测量中位直径、累积分布的10％的粒径(D_{10})及90％的粒径(D_{90})、以及比表面积。将结果记载于表1。表1还示出使用通过上述测量而测量出的中位直径、累积分布的10％的粒径(D_{10})及90％的粒径(D_{90})计算出的粒度分布((D_{90}-D_{10})/D_{50})。

[0317] (比较例1)

[0318] 通过倾析对在实施例1中得到的中间体(1-2)分离固体成分。在分离出的固体成分中添加甲苯后再次进行倾析而分离固体成分，实施3次该清洗操作。然后，将得到的固体成分移至烧瓶内，在200℃下进行3小时真空干燥，回收固体成分(固体电解质(C1))。

[0319] 将所述固体电解质(C1)的中位直径记载于表1。

[0320] 将所述固体电解质(C1)在氮气气氛下以430℃加热8小时。由XRD图案确认了其为包含硫银锗矿晶体结构的固体电解质。使用得到的固体电解质，通过上述的离子电导率测量法，测量离子电导率。此外，对于加热而得到的固体电解质，通过上述方法，测量中位直径、累积分布的10％的粒径(D_{10})及90％的粒径(D_{90})、以及比表面积。将结果记载于表1。表1还示出使用通过上述测量而测量出的中位直径、累积分布的10％的粒径(D_{10})及90％的粒径(D_{90})计算出的粒度分布((D_{90}-D_{10})/D_{50})。

[0321] (比较例2)

[0322] 在厌氧性手套箱内，作为原料含有物称量122.20g的Li_2S、155.61g的P_2S_5、72.94g的LiCl、59.33g的LiBr至具备搅拌机及冷凝器的可分离烧瓶中，边搅拌边在冰冷却下加入8232g吡啶。恢复至常温并经过20小时后，加热至80℃，进行5小时反应，得到包含中间体(C2)的浆料。

[0323] 除了将中间体(1-2)的溶液替换为包含中间体(C2)的浆料、使喷雾压为0.6MPa以外，在与实施例1同样的条件下，使用喷雾干燥装置，将上述包含中间体(C2)的浆料喷雾，得到固体电解质(C2)。

[0324] 由XRD图案确认了所述固体电解质(C2)为包含硫银锗矿晶体结构的固体电解质。将固体电解质(2)的中位直径记载于表1。

[0325] 将所述固体电解质(C2)在氮气气氛下以430℃加热8小时。此外，对于加热而得到的固体电解质，通过上述方法，测量中位直径、累积分布的10％的粒径(D_{10})及90％的粒径(D_{90})、以及比表面积。使用得到的固体电解质，通过上述的离子电导率测量法，测量离子电导率。将结果记载于表1。表1还示出使用通过上述测量而测量出的中位直径、累积分布的10％的粒径(D_{10})及90％的粒径(D_{90})计算出的粒度分布((D_{90}-D_{10})/D_{50})。

[0326] 得到的固体电解质(1)、固体电解质(2)、固体电解质(C1)及固体电解质(C2)的中位直径及离子电导率如下表所示。

[0327] [表1]

[0328] 表1

[0329]

		固体电解质			
		(1)	(2)	(C1)	(C2)
D_{50} (加热前)	μm	3.5	6.0	188.0	9.0
D_{50} (加热后)	μm	4.9	6.3	13.5	-
D_{10} (加热后)	μm	2.7	4.0	2.7	-
D_{90} (加热后)	μm	8.5	9.5	47.4	-
$(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ (加热后)	-	1.17	0.87	3.32	-
离子电导率	mS/cm	4.9	5.4	2.2	2.0
比表面积	cm^2/g	19	-	-	-

[0330] 所制造的固体电解质(1)及固体电解质(2)的中位直径(D_{50})小,粒度分布小,因此窄,离子电导率为4.9及5.4mS/cm,是优异的。此外,可认为由于比表面积较大而为19cm^2/g,因此在制成电池时容易紧密地填充,因此容易得到优异的电池性能。进而,如实施例1及2中记载的那样,可知生产性也优异。

[0331] 与此相对,可知关于在比较例1中制造的固体电解质(C1),作为较小的液滴,不同于使用了瞬间使溶剂干燥的喷雾干燥装置的情况,若在烧瓶内加热、真空干燥,则干燥粒子造粒,中位直径(D_{50})变大。

[0332] 将固体电解质(1)、固体电解质(2)及固体电解质(C1)的粒径分布示于图2。由图2可知,固体电解质(C1)与固体电解质(1)及固体电解质(2)相比,粒径分布为多峰性且并非窄的。这一点也能够通过如下情况掌握:关于粒度分布((D_{90}-D_{10})/D_{50}),在固体电解质(C1)中为3.32,大于固体电解质(1)及(2)的1.17、0.87。此外,如表1所示,离子电导率也较差。关于离子电导率的降低,可认为原因在于:在烧瓶内的干燥不同于利用喷雾干燥装置的干燥,关于形成固体电解质的各元素的分布,固体电解质内的均匀性紊乱,硫银锗矿晶体结构的含量降低。可认为硫银锗矿晶体结构的含量降低的主要原因在于:在固体电解质中发生卤素元素的不均匀化,大量生成作为包含卤素元素的固溶体的杂质。

[0333] 对于比较例2中制造的固体电解质(C2),使用喷雾干燥装置将浆料喷雾而不是将中间体的溶液喷雾,得到的固体电解质的中位直径(D_{50})如表1所示变大。可认为这是由于在将浆料喷雾的情况下,无法控制所喷雾的液滴的粒径,且浆料中的固体成分的粒径未得以控制,因此制造出的固体电解质的中位直径(D_{50})变大。固体电解质(1)及(2)与固体电解质(C2)相比,结果为离子电导率优异,认为其原因如下:通过如实施例1及2那样制成溶液,在固体电解质内,形成固体电解质的原子的分布变得均匀。即,认为若喷射浆料,则固体电解质内的原子的分布变得不均匀,因此即使以相同的比率使用与实施例相同的原料,也得不到与实施例相同程度的离子电导率。

[0334] 工业实用性

[0335] 根据本实施方式的固体电解质的制造方法,能够容易地制造粒度分布窄、中位直径(D_{50})小的固体电解质。

[0336] 通过本实施方式的制造方法得到的固体电解质或本实施方式的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锂离子电池。

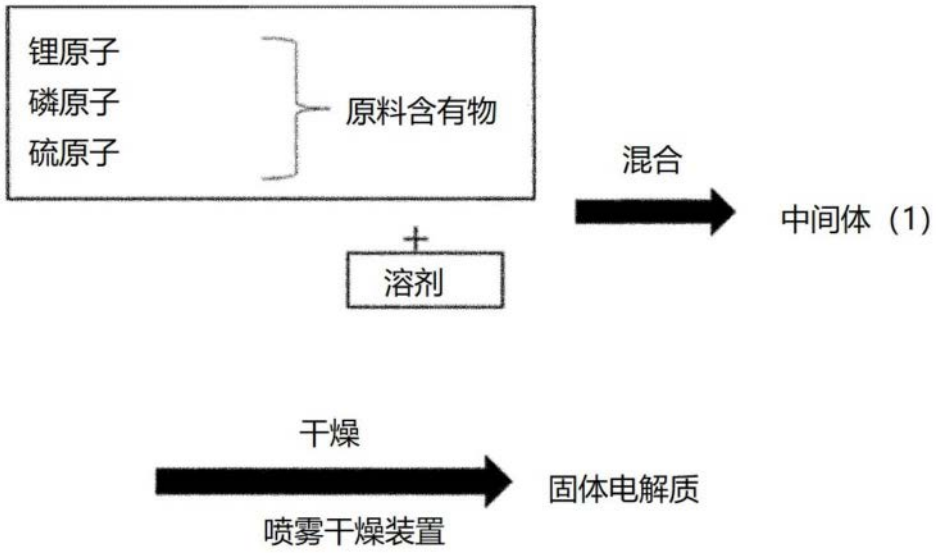

锂原子
磷原子
硫原子
原料含有物
混合
中间体（1）
+
溶剂
干燥
固体电解质
喷雾干燥装置

图1

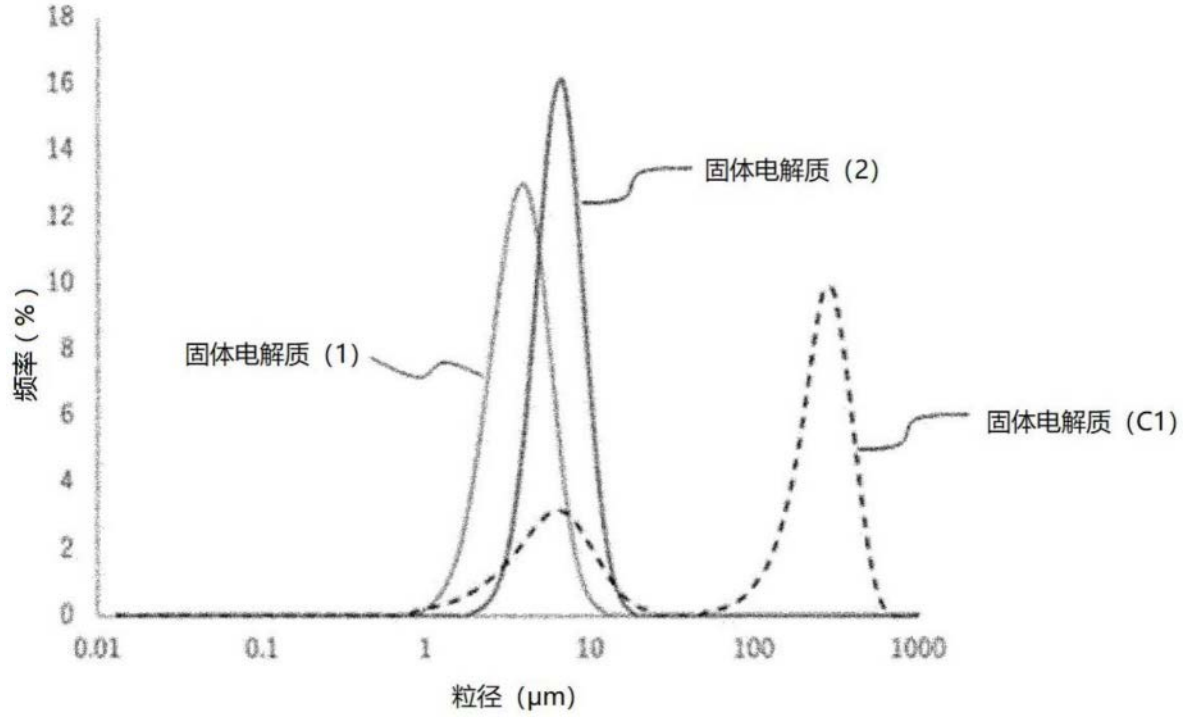

18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
频率（%）
固体电解质（2）
固体电解质（1）
固体电解质（C1）
0.01
0.1
1
10
100
1000
粒径（μm）

图2