



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117716448 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 15

(21) 申请号 202280050025.5

(22) 申请日 2022.07.14

(30) 优先权数据

2021-118240 2021.07.16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/027739 2022.07.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/286842 JA 2023.01.19

(71) 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本国东京都

申请人 国立大学法人北海道大学

(72) 发明人 寺井恒太 宇都野太 樋口弘幸

忠永清治 三浦章

纳塔利·卡罗莱纳·罗斯罗·纳瓦罗

(74) 专利代理机构 上海立群专利代理事务所
(普通合伙) 31291

专利代理师 毛立群

(51) Int. Cl.

H01B 1/06 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

H01B 1/10 (2006.01)

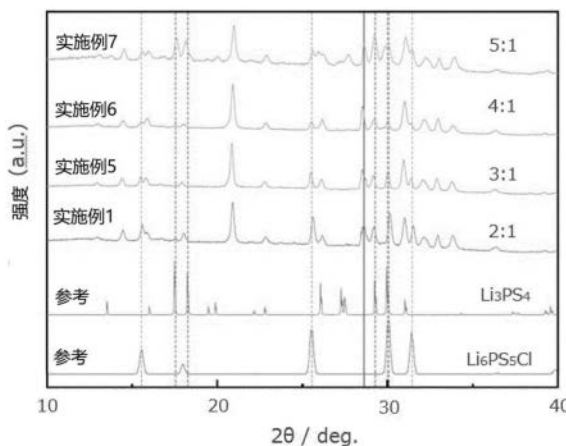
权利要求书2页 说明书25页 附图8页

(54) 发明名称

硫化物固体电解质

(57) 摘要

提供一种显现出离子电导率的、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质,其具有锂原子、磷原子、硫原子、从氯原子及溴原子中选择的至少一种卤素原子,在使用了CuK α 射线的粉末X射线衍射测量中具有规定的衍射峰,还提供一种硫化物固体电解质的制造方法,包括:将具有杂原子的溶剂1与包含规定原子的原料1混合从而得到混合物;得到包含有含卤素原子的原料2与具有杂原子的溶剂2的溶液;将所述混合物与所述溶液混合;以及加热通过所述混合而得到的流体。



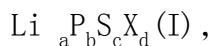
1. 一种硫化物固体电解质,其特征在於,具有锂原子、磷原子、硫原子、从氯原子及溴原子中选择的至少一种卤素原子,

在使用了CuK α 射线的粉末X射线衍射测量中,在 $2\theta=20.8\pm 0.5^\circ$ 及 $22.7\pm 0.3^\circ$ 具有衍射峰。

2. 如权利要求1所述的硫化物固体电解质,其特征在於,在使用了CuK α 射线的粉末X射线衍射测量中,进而在 $2\theta=30.8\pm 0.5^\circ$ 、 $31.9\pm 0.5^\circ$ 及 $32.7\pm 0.5^\circ$ 中的至少一处具有衍射峰。

3. 如权利要求1或2所述的硫化物固体电解质,其特征在於,在使用了CuK α 射线的粉末X射线衍射测量中,进而在 $2\theta=14.3\pm 0.5^\circ$ 及 $36.2\pm 0.5^\circ$ 中的至少一处具有衍射峰。

4. 如权利要求1~3的任一项所述的硫化物固体电解质,其特征在於,具有下述通式(I)所示的组成,



在通式(I)中,X是从氯原子及溴原子中选择的至少一种卤素原子, $3.0\leq a<4.0$, $b=1.0$, $3.5\leq c\leq 4.5$, $0.05\leq d<1.0$ 。

5. 如权利要求1~4的任一项所述的硫化物固体电解质,其特征在於,在 ^{31}P -NMR谱中,在90.0~92.0ppm具有峰。

6. 一种硫化物固体电解质的制造方法,其特征在於,包括:

将具有杂原子的溶剂1与包含锂原子、磷原子及硫原子中的任一原子的原料1混合从而得到混合物;

得到包含原料2与溶剂2的溶液,所述原料2包含从氯原子及溴原子中选择的至少一种卤素原子,所述溶剂2具有杂原子;

将所述混合物与所述溶液混合;以及

加热通过所述混合而得到的流体。

7. 如权利要求6所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在於,在进行所述加热时,加热温度为 130°C 以上 600°C 以下。

8. 如权利要求6或7所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在於,所述原料1包含硫化锂及硫化磷。

9. 如权利要求8所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在於,所述硫化锂的使用量相对于所述硫化锂与所述硫化磷的合计量为60摩尔%以上80摩尔%以下。

10. 如权利要求6~9的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在於,所述原料2包含从氯化锂及溴化锂中选择的至少一种卤化锂。

11. 如权利要求6~10的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在於,所述原料2的使用量相对于所述原料1与所述原料2的合计量为4.5摩尔%以上25.0摩尔%以下。

12. 如权利要求6~11的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在於,所述溶剂1包含从具有氮原子的溶剂及具有氧原子的溶剂中选择的至少一种溶剂。

13. 如权利要求12所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在於,所述具有氮原子的溶剂为腈溶剂。

14. 如权利要求12或13所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在於,所述包含氧

原子的溶剂为醚溶剂。

15. 如权利要求6~14的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,在得到所述混合物时,所述溶剂1的使用量相对于1质量份所述原料1为2质量份以上50质量份以下。

16. 如权利要求6~15的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述溶剂2包含从具有氮原子的溶剂及具有氧原子的溶剂中选择的至少一种溶剂。

17. 如权利要求16所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述具有氮原子的溶剂为腈溶剂。

18. 如权利要求16或17所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述具有氧原子的溶剂是从醚溶剂及醇溶剂中选择的至少一种溶剂。

19. 如权利要求6~18的任一项所述的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,在得到所述溶液2时,所述溶剂2的使用量相对于1质量份所述原料2为0.1质量份以上100质量份以下。

硫化物固体电解质

技术领域

[0001] 本发明涉及硫化物固体电解质。

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。其中,从能量密度较高的观点出发,锂离子电池受到关注。

[0003] 以往,在用于这样的用途的电池中使用了包含可燃性的有机溶剂的电解液。使用了包含有机溶剂的电解质作为电解液的电池示出高离子电导率,作为电池在性能方面优异,但由于电解液为液体且具有可燃性,因此在用作电池的情况下,对与泄露、着火等有关的安全性存在担忧。特别地,在车载用途中,追求高容量化、高输出化而对使用了以往的电解液的电池中安全性的担忧变得越来越严重。于是,由于通过使电池全固体化、在电池内不使用可燃性的有机溶剂可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。

[0004] 作为在固体电解质层中使用的固体电解质,以往已知有硫化物固体电解质,对于硫化物固体电解质首先期望提高离子电导率。作为硫化物固体电解质,例如在专利文献1中公开有 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 类的固体电解质。进而,作为包含卤素原子的固体电解质,在专利文献2中公开有 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 类的硫化物固体电解质,在专利文献3及4中公开有 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 类的硫化物固体电解质等。

[0005] 此外,作为硫化物固体电解质,在专利文献5中公开有由 $\text{Li}_{1-a-b-c-d}\text{P}_a\text{T}_b\text{A}_c\text{X}_d$ (T:从P、As、Si、Ge、Al及B中选择的一种元素,A:S及Se中的一种以上的元素,X:卤素元素及N中的一种以上的元素, $0 \leq a \leq 0.129$, $0 \leq b \leq 0.096$, $0.316 \leq c \leq 0.484$, $0.012 \leq d \leq 0.125$)表示的固体电解质,在专利文献6中公开有具有硫银锗矿型晶体结构的固体电解质,在非专利文献1中公开有由 $\text{Li}_{15}\text{P}_4\text{S}_{16}\text{Cl}_3$ 表示的氯硫代磷酸锂固体电解质。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2005-228570号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2013-201110号公报

[0010] 专利文献3:国际公开第2014/208180号册子

[0011] 专利文献4:国际公开第2014/208239号册子

[0012] 专利文献5:国际公开第2018/183365号册子

[0013] 专利文献6:国际公开第2018/047566号册子

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献1:I norg.Chem. (《无机化学》),2020,59,1,226-234

发明内容

[0016] 发明要解决的技术问题

[0017] 本发明是鉴于这样的实际情况而完成的,其目的在于提供一种显现离子电导率的、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质及其制造方法。

[0018] 用于解决上述技术问题的方案

[0019] 本发明的改性硫化物固体电解质是如下的硫化物固体电解质:

[0020] 具有锂原子、磷原子、硫原子、从氯原子及溴原子中选择至少一种卤素原子,

[0021] 在使用了CuK α 射线的粉末X射线衍射测量中,在 $2\theta=20.8\pm 0.5^\circ$ 及 $22.7\pm 0.3^\circ$ 具有衍射峰。

[0022] 此外,本发明的改性硫化物固体电解质的制造方法是如下的硫化物固体电解质的制造方法,包括:

[0023] 将具有杂原子的溶剂1与包含锂原子、磷原子及硫原子中的任一原子的原料1混合从而得到混合物;

[0024] 得到包含原料2与溶剂2的溶液,所述原料2包含从氯原子及溴原子中选择至少一种卤素原子,所述溶剂2具有杂原子;

[0025] 将所述混合物与所述溶液混合。

[0026] 发明效果

[0027] 根据本发明,能够提供一种显现离子电导率的、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质及其制造方法。

附图说明

[0028] 图1是在实施例1~4中得到的硫化物固体电解质及在比较例1中得到的硫化物固体电解质前体的X射线衍射光谱。

[0029] 图2是在实施例1、5~7中得到的硫化物固体电解质的X射线衍射光谱。

[0030] 图3是在实施例10中得到的硫化物固体电解质的 ^{31}P -NMR谱。

[0031] 图4是在实施例10及11中得到的硫化物固体电解质的X射线衍射光谱。

[0032] 图5是在实施例12中得到的硫化物固体电解质的X射线衍射光谱。

[0033] 图6是在实施例1、13~15中得到的硫化物固体电解质的拉曼光谱。

[0034] 图7是在实施例16中得到的硫化物固体电解质的X射线衍射光谱。

[0035] 图8是在实施例17中得到的硫化物固体电解质的X射线衍射光谱。

[0036] 图9是在实施例18及19中得到的硫化物固体电解质的X射线衍射光谱。

具体实施方式

[0037] 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。

[0038] (本发明人等为了完成本发明而得到的发现)

[0039] 本发明人等为了解决上述技术问题而进行了深入研究,结果发现下述事项,从而完成了本发明。

[0040] 如专利文献1~6、非专利文献1那样,对具有各种组成的硫化物固体电解质进行了研究。近年来,特别对硫化物固体电解质在车载用途中的应用进行了研究,对具有更优异性能的硫化物固体电解质的要求增强,在提高迄今为止已经进行了研究的上述固体电解质的性能的同时,开发具有新的晶体结构的固体电解质的必要性提高。

[0041] 作为提高已经进行了研究的固体电解质的性能的方法,或者与具有新的晶体结构的固体电解质相关的开发的方法,主要可列举新的金属种类的应用、基于新的掺混比的组成的研究、以及制造方法中的各条件的研究等。本发明人等也基于这些开发方法进行了各种研究。

[0042] 在专利文献1~6中记载有如下固体电解质:作为包含锂原子、磷原子及硫原子的固体电解质或者包含锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子(溴原子、碘原子等)的固体电解质,在使用CuK α 射线($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)的粉末X射线衍射测量(XRD)中具有规定的衍射峰。此外,在非专利文献1中记载有如下固体电解质:作为包含锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子(氯原子)的固体电解质,在使用了MoK α 射线($\lambda = 0.7903 \text{ \AA}$)的粉末X射线衍射测量(XRD)中具有规定的衍射峰。但是,在任一专利文献中,均不是具有在本实施方式的第一方案的硫化物固体电解质所具有的特有的衍射峰的固体电解质,即具有在使用了CuK α 射线($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)的粉末X射线衍射测量中 $2\theta = 20.8 \pm 0.5^\circ$ 及 $22.7 \pm 0.3^\circ$ 的衍射峰(以下,有时简称为“特有的衍射峰”)的固体电解质。

[0043] 关于专利文献1~6所记载的硫化物固体电解质不具有特有的衍射峰这一点,专利文献1中记载的固体电解质不包含卤素原子作为构成的原子,而在其它的专利文献2~6中,可以说在包含锂原子、磷原子、硫原子及卤素原子这一点上是共同的,但在例如专利文献2~4的实施例中,在包含碘原子这一点上不同。因此,关于专利文献1~4所记载的硫化物固体电解质,能够认为是卤素原子的种类不同这一点带来影响。

[0044] 但是,专利文献5、6及非专利文献1所记载的硫化物固体电解质包含氯原子、溴原子中的至少一种卤素原子,是包含与构成本实施方式的硫化物固体电解质的原子相同的原子种类的硫化物固体电解质。特别是由于非专利文献1所记载的硫化物固体电解质具有Li₁₅P₄S₁₆Cl₃的组成,因此可以说与后述的实施例中的原子比率同等,但不具有特有的衍射峰(特别是参照图2)。因此,关于这些文献所记载的硫化物固体电解质不具有特有的衍射峰这一情况,无法仅以所构成的原子的不同来说明。

[0045] 而本发明人等进行了新的金属种类的应用、基于新的掺混比的组成的研究、以及制造方法中的各条件的研究,在基于上述内容推进与具有新的晶体结构的固体电解质相关的开发时,着眼于溶剂(液相)中的反应从而推进了研究。如上所述,使用了硫化物固体电解质的锂离子电池受到关注,对批量生产化的需求提高,这是由于能够简便且大量地生产硫化物固体电解质,且容易制造均质的硫化物固体电解质。

[0046] 在专利文献5、6及非专利文献1的实施例中,记载了使用行星式球磨机通过机械研磨法分别使Li₂S、P₂S₅及LiCl、Li₂S、P₂S₅、LiI及LiBr、以及Li₂S、P₂S₅及LiCl反应,从而制造硫化物固体电解质。

[0047] 与此相对,本实施方式的硫化物固体电解质是通过采用如上所述进行研究的溶剂(液相)中的原料的反应而得到的。因此,可以说在该制造方法中的反应中,是否采用机械研

磨法,即是否在溶剂(液相)中进行反应的差异也有助于有无特有的衍射峰的显现。

[0048] 作为以上的研究的结果,本发明人等发现通过包含锂原子、磷原子、硫原子、与从氯原子及溴原子中选择的至少一种卤素原子这样的特定的原子,并且通过采用将包含这些特定的原子的原料在溶剂(液相)中进行反应,制成具有以往不存在的晶体结构的、显现离子电导率的固体电解质。

[0049] 在本说明书中,“固体电解质”是指在氮气气氛下在25℃下维持固体的电解质。本实施方式的“硫化物固体电解质”是包含锂原子、硫原子、磷原子、以及从氯原子及溴原子中选择的至少一种卤素原子,且具有由锂原子引起的离子电导率的固体电解质。

[0050] “硫化物固体电解质”中包含具有晶体结构的结晶性硫化物固体电解质与非晶性硫化物固体电解质双方。在本说明书中,结晶性硫化物固体电解质是指在粉末X射线衍射(XRD)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,结晶性硫化物固体电解质包含源自固体电解质的晶体结构,可以是其一部分为源自该固体电解质的晶体结构,也可以是其全部为源自该固体电解质的晶体结构。并且,结晶性硫化物固体电解质只要具有上述这样的X射线衍射图案,则也可以在其一部分中包含非晶性硫化物固体电解质(也被称为“玻璃成分”)。因此,结晶性硫化物固体电解质中包含将非晶性固体电解质(玻璃成分)加热至晶化温度以上而得到的所谓的玻璃陶瓷。

[0051] 此外,在本说明书中,非晶性硫化物固体电解质(玻璃成分)是指,在粉末X射线衍射(XRD)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。

[0052] 在本实施方式中,上述结晶性与非晶性的区别也适用于硫化物固体电解质、改性硫化物固体电解质中的任一方。

[0053] 本实施方式的第一方案的硫化物固体电解质是如下的硫化物固体电解质:

[0054] 具有锂原子、磷原子、硫原子、从氯原子及溴原子中选择的至少一种卤素原子,

[0055] 在使用了CuK α 射线的粉末X射线衍射测量中,在 $2\theta=20.8\pm 0.5^\circ$ 及 $22.7\pm 0.3^\circ$ 具有衍射峰。

[0056] 如上所述,专利文献1~6、非专利文献1中所记载的以往的硫化物固体电解质在使用了CuK α 射线的粉末X射线衍射测量中,在 $2\theta=20.8\pm 0.5^\circ$ 及 $22.7\pm 0.3^\circ$ 中不具有衍射峰。因此,第一方案的硫化物固体电解质具有以往的硫化物固体电解质所不具有的、新的晶体结构。

[0057] 此外,第一方案的硫化物固体电解质如在实施例中表示出那样,通过具有该新的晶体结构,成为显现离子电导率的硫化物固体电解质而得到。

[0058] 本实施方式的第二方案的硫化物固体电解质是在使用了CuK α 射线的粉末X射线衍射测量中,进而在 $2\theta=30.8\pm 0.5^\circ$ 、 $31.9\pm 0.5^\circ$ 及 $32.7\pm 0.5^\circ$ 中的至少一处具有衍射峰的硫化物固体电解质。

[0059] 本实施方式的硫化物固体电解质优选除了上述特有的衍射峰之外,还具有上述的第二方案的衍射峰。即,本实施方式的硫化物固体电解质所具有的新的晶体结构至少显现出上述特有的衍射峰,进而能够在上述 $2\theta=30.8\pm 0.5^\circ$ 、 $31.9\pm 0.5^\circ$ 及 $32.7\pm 0.5^\circ$ 中的至少一处显现出衍射峰。本实施方式的硫化物固体电解质如果是具有这样的衍射峰的硫化物

固体电解质,则通过新的晶体结构而容易显现离子电导率。

[0060] 本实施方式的第三方案的硫化物固体电解质在使用了CuK α 射线的粉末X射线衍射测量中,进而在 $2\theta=14.3\pm 0.5^\circ$ 及 $36.2\pm 0.5^\circ$ 中的至少一处具有衍射峰。

[0061] 本实施方式的硫化物固体电解质至少具有上述特有的衍射峰,且优选除了上述第二方案的衍射峰之外,还能够具有上述第三方案的衍射峰。本实施方式的硫化物固体电解质如果是具有这样的衍射峰的硫化物固体电解质,则通过新的晶体结构而容易显现离子电导率。

[0062] 本实施方式的第四方案的硫化物固体电解质具有通式(I)所示的组成,即以特定比例具有锂原子、磷原子、硫原子、从氯原子及溴原子中选择的至少一种卤素原子。

[0063] $\text{Li}_a\text{P}_b\text{S}_c\text{X}_d$ (I)

[0064] (在通式(I)中,X是从氯原子及溴原子中选择的至少一种卤素原子, $3.0\leq a<4.0$, $b=1.0$, $3.5\leq c\leq 4.5$, $0.05\leq d<1.0$ 。)

[0065] 关于通式(I)的详细情况将后述,通过使本实施方式的硫化物固体电解质成为以通式(I)所示的特定比例具有各原子的硫化物固体电解质,从而通过具有上述特有的衍射峰的新的晶体结构而容易显现离子电导率。

[0066] 本实施方式的第五方案的硫化物固体电解质在 ^{31}P -NMR谱中,在 $90.0\sim 92.0\text{ppm}$ 具有峰。

[0067] 本实施方式的硫化物固体电解质至少具有上述特有的衍射峰,且优选在 ^{31}P -NMR谱中,在 $90.0\sim 92.0\text{ppm}$ 具有峰。本实施方式的硫化物固体电解质如果是具有这样的 ^{31}P -NMR谱中的峰的硫化物固体电解质,则通过新的晶体结构而容易显现离子电导率。

[0068] 本实施方式的第六方案的硫化物固体电解质的制造方法包括:

[0069] 将具有杂原子的溶剂1与包含锂原子、磷原子及硫原子中的任一原子的原料1混合从而得到混合物;

[0070] 得到包含原料2与溶剂2的溶液,所述原料2包含从氯原子及溴原子中选择的至少一种卤素原子,所述溶剂2具有杂原子;

[0071] 将所述混合物与所述溶液混合;以及

[0072] 加热通过所述混合而得到的流体。

[0073] 只要能够使本实施方式的硫化物固体电解质成为具有上述特有的衍射峰、即具有显现出特有的衍射峰的新的晶体结构的硫化物固体电解质,则其制造方法不受限制。但是,如上所述,也可以说通过在溶剂(液相)中使原料反应,可得到通过机械研磨法使其反应而未能得到的新的晶体结构。考虑到这种情况,则可认为通过采用至少在溶剂(液相)中使原料反应的制造方法,从而容易得到本实施方式的硫化物固体电解质。

[0074] 在本实施方式的第六方案的硫化物固体电解质的制造方法中,使用具有杂原子的溶剂1及2,将包含它们的混合物与溶液混合,由此进行原料1及原料2的反应,得到硫化物固体电解质。即,其特征不在于,在溶剂(液相)中进行原料1及原料2的反应,制造硫化物固体电解质。如上所述,在本实施方式的制造方法中,在使原料在溶剂(液相)中进行反应这一点上与专利文献1~6所记载的通过机械研磨法使原料反应的方法大不相同。

[0075] 进而,在本实施方式的制造方法中,其特征不在于,分为包含锂原子、磷原子及硫原子中的任一原子的原料1与包含卤素原子的原料2进行使用。即,其特征不在于,原料1与具有

杂原子的溶剂1组合而制备混合物,原料2与溶剂2组合而制备溶液,在此基础上将该混合物与溶液混合。

[0076] 通过具备这样的构成,本实施方式的制造方法可得到显现出离子电导率的、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质,其理由尚不明确,但能够如下那样进行考虑。

[0077] 通过将原料1与具有杂原子的溶剂1组合从而混合,由此可得到混合物,但该混合物中可能包含原料1本身、还有通过原料1的的反应的进行而生成反应生成物。在本实施方式的制造方法中,在混合物中可以包含原料1本身、反应生成物中的任一种,但主要由于后述的理由而优选包含反应生成物。此时,也可以包含未有助于反应生成物的生成而残留的原料1本身。由于原料1、由原料1的反应产生的反应生成物均难以溶解于具有杂原子的溶剂1中,因此在混合物中能够含有原料1、反应生成物及溶剂1。

[0078] 作为反应生成物,根据作为原料1使用的原料的种类而不同,因此不能一概而论,例如若以将硫化锂及五硫化二磷作为原料1使用为例,则可例举以使这些硫化锂及五硫化二磷反应而生成具有 PS_4^{3-} 结构的 Li_3PS_4 等为主骨架的、包含锂原子、磷原子及硫原子的物质。另外,以 Li_3PS_4 等为主骨架的、包含锂原子、磷原子及硫原子的物质是具有由锂原子引起的离子电导率的物质,可以说是固体电解质。

[0079] 包含卤素原子的原料2与溶剂2组合,作为溶液使用。已知包含卤素原子的原料2例如后述的卤化锂通常反应性较差,与作为硫化物固体电解质的原料使用的其它原料(例如,作为原料1使用的上述硫化锂、五硫化二磷等)的反应性、以及与通过原料1的反应得到的硫化物固体电解质的反应性较低。在本实施方式的制造方法中,通过将包含卤素原子的原料2溶解于具有杂原子的溶剂2中使用,能够提高包含卤素原子的原料的反应性。

[0080] 在本实施方式的制造方法中,如上所述,在混合物中可以包含原料1本身、由原料1的反应产生的反应生成物中的任一种或者可以两者均包含,但是由于以下的理由而优选包含反应生成物。

[0081] 在例如使用上述的硫化锂和五硫化二磷作为原料1、例如使用后述的卤化锂作为原料2且原料1直接原样存在的情况下,若将包含原料1(硫化锂及五硫化二磷)的混合物与包含原料2(卤化锂)的溶液混合,则在溶剂(液相)中存在至少三种原料、即硫化锂、五硫化二磷及卤化锂。另一方面,若通过原料1的硫化锂及五硫化二磷的反应,预先形成上述的以具有 PS_4^{3-} 结构的 Li_3PS_4 等为主骨架的硫化物固体电解质,则在将混合物与溶液混合时,用于反应的物质的种类成为硫化物固体电解质与原料2(卤化锂)这至少两种物质。因此,若包含由原料1的反应产生的反应生成物,则不仅能够期待更高效的反应,而且还能够更容易地得到质量更高、显现出离子电导率、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。

[0082] 在混合物中包含由上述原料1的反应产生的反应生成物的情况下,通过供给溶解于溶液而存在的包含卤素原子的原料2从而进行混合,在由原料1的反应产生的反应生成物的主骨架内导入原料2或者形成络合物,容易产生像这样的以某种形式的附着。

[0083] 在此,对于以某种形式附着的情况,能够通过实施例1~4及由原料1的反应产生的反应生成物与比较例1的对比来确认。在比较例1中,若对将混合物与溶液混合后,只进行干燥而得到的粉末进行粉末X射线衍射测量,则不具有特有的衍射峰,另一方面,确认到具有与由原料1的反应产生的反应生成物(Li_3PS_4)的衍射峰不同的衍射峰。即,在比较例1中得到的粉末并非实施例1~4的硫化物固体电解质,而且与由原料1的反应产生的反应生成物

(Li_3PS_4) 也不同,也能够称为“硫化物固体电解质前体”。据此,可以说通过混合物与溶液的混合而得到的流体中包含的粉末是以在由原料1的反应得到的硫化物固体电解质的主骨架内导入原料2、或者形成络合物这样的某种形式附着而得的物质。

[0084] 在此,本实施方式的制造方法包括加热通过混合物与溶液的混合而得到的流体。认为通过包括加热可去除以某种形式附着至“硫化物固体电解质前体”的溶剂1及2,形成新的晶体结构,并且得到显现出离子电导率的硫化物固体电解质。此外,由于未被导入至硫化物固体电解质前体的溶剂1及2也通过加热而被去除,因此可得到硫化物固体电解质的粉末。另外,关于溶剂1及2的去除,也能够通过进行干燥来进行。关于干燥的详细情况将后述。

[0085] 在本实施方式的第七方案的硫化物固体电解质的制造方法中,在进行所述加热时,加热温度为 130°C 以上 600°C 以下。

[0086] 如上所述,虽然可通过加热而得到结晶性的硫化物固体电解质,但若加热温度为 130°C 以上 600°C 以下,则能够高效地制造显现出离子电导率的、具有新的晶体结构的结晶性的硫化物固体电解质。

[0087] 在本实施方式的第八方案的硫化物固体电解质的制造方法中,所述原料1包含硫化锂及硫化磷。

[0088] 通过采用硫化锂及硫化磷作为原料1,容易得到显现出离子电导率的、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。

[0089] 在本实施方式的第九方案的硫化物固体电解质的制造方法中,所述硫化锂的使用量相对于所述硫化锂与所述硫化磷的合计量为60摩尔%以上80摩尔%以下。

[0090] 在上述第九方案的硫化物固体电解质的制造方法中,在采用硫化锂及硫化磷作为原料1的情况下,若硫化锂的使用量为60摩尔%以上80摩尔%以下,则可容易地得到显现出离子电导率的、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。

[0091] 在本实施方式的第十方案的硫化物固体电解质的制造方法中,所述原料2包含从氯化锂及溴化锂中选择至少一种卤化锂。

[0092] 通过采用这些卤化锂作为原料2,容易得到显现出离子电导率的、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。此外,如上所述,已知卤化锂、特别是溴化锂反应性较差,但容易溶解在具有杂原子的溶剂2中。通过使用卤化锂作为溶液,能够提高反应性,因此,容易进行原料2(卤化锂)与通过混合物中包含的原料1的反应而得到的硫化物固体电解质的反应。

[0093] 因此,在能够发挥本实施方式的制造方法所具有的优点的方面,使用卤化锂作为原料2也是有效的。

[0094] 在本实施方式的第十一方案的硫化物固体电解质的制造方法中,所述原料2的使用量相对于所述原料1与所述原料2的合计量为4.5摩尔%以上25.0摩尔%以下。

[0095] 通过将原料2相对于原料1与原料2的合计量的使用量设在上述范围内,容易得到显现出离子电导率的、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。

[0096] 在本实施方式的第十二方案的硫化物固体电解质的制造方法中,所述溶剂1包含从具有氮原子的溶剂及具有氧原子的溶剂中选择至少一种溶剂。

[0097] 作为具有杂原子的溶剂1,使用从具有氮原子的溶剂及具有氧原子的溶剂中选择至少一种溶剂,即使用包含从氮原子及氧原子中选择至少一种原子作为杂原子的溶剂,由此,原料1的反应容易进行,例如在使用硫化锂及五硫化二磷作为原料1的情况下,容

易预先形成以具有 PS_4^{3-} 结构的 Li_3PS_4 等为主骨架的硫化物固体电解质。此外,与原料2的反应也容易进行。其结果为,容易更高效地得到显现出离子电导率的、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。

[0098] 在本实施方式的第十三方案的硫化物固体电解质的制造方法中,作为所述溶剂1而优选使用的具有氮原子的溶剂是腈溶剂。

[0099] 若使用腈溶剂作为具有氮原子的溶剂,则更容易得到上述的使用从具有氮原子的溶剂及具有氧原子的溶剂中选择的至少一种溶剂作为溶剂1的情况下的效果。

[0100] 在本实施方式的第十四方案的硫化物固体电解质的制造方法中,作为所述溶剂1而优选使用的具有氧原子的溶剂是醚溶剂。

[0101] 若使用醚溶剂作为具有氧原子的溶剂,则更容易得到上述的使用从具有氮原子的溶剂及具有氧原子的溶剂中选择的至少一种溶剂作为溶剂1的情况下的效果。

[0102] 在本实施方式的第十五方案的硫化物固体电解质的制造方法中,在得到所述混合物时,所述溶剂1的使用量相对于1质量份所述原料1为2质量份以上50质量份以下。

[0103] 通过将溶剂1相对于原料1的使用量设在上述范围内,更容易得到上述的使用从具有氮原子的溶剂及具有氧原子的溶剂中选择的至少一种溶剂作为溶剂1的情况下的效果。

[0104] 在本实施方式的第十六方案的硫化物固体电解质的制造方法中,所述溶剂2包含从具有氮原子的溶剂及具有氧原子的溶剂中选择的至少一种溶剂。

[0105] 作为具有杂原子的溶剂2,使用从具有氮原子的溶剂及具有氧原子的溶剂中选择的至少一种溶剂,即使用包含从氮原子及氧原子中选择的至少一种原子作为杂原子的溶剂,由此,原料1本身或由原料1的反应产生的反应生成物与原料2的反应容易进行。其结果为,容易更高效地得到显现出离子电导率的、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。

[0106] 在本实施方式的第十七方案的硫化物固体电解质的制造方法中,作为所述溶剂2而优选使用的具有氮原子的溶剂是腈溶剂。

[0107] 若使用腈溶剂作为具有氮原子的溶剂,则更容易得到上述的使用具有氮原子的溶剂作为溶剂2的情况下的效果。

[0108] 在本实施方式的第十八方案的硫化物固体电解质的制造方法中,作为所述溶剂2而优选使用的具有氧原子的溶剂是从醚溶剂及醇溶剂中选择的至少一种溶剂。

[0109] 若使用醚溶剂及醇溶剂中的至少一种作为具有氧原子的溶剂,则更容易得到上述的使用具有氧原子的溶剂作为溶剂2的情况下的效果。

[0110] 在本实施方式的第十九方案的硫化物固体电解质的制造方法中,所述溶剂2的使用量相对于1质量份所述原料2为0.1质量份以上100质量份以下。

[0111] 通过将溶剂2相对于原料2的使用量设在上述范围内,更容易得到上述的使用具有氧原子的溶剂作为溶剂2的情况下的效果。

[0112] (硫化物固体电解质)

[0113] 本实施方式的硫化物固体电解质是如下的硫化物固体电解质:

[0114] 具有锂原子、磷原子、硫原子、从氯原子及溴原子中选择的至少一种卤素原子,

[0115] 在使用了 $CuK\alpha$ 射线的粉末X射线衍射测量中,在 $2\theta = 20.8 \pm 0.5^\circ$ 及 $22.7 \pm 0.3^\circ$ 具有衍射峰。

[0116] (新的晶体结构)

[0117] 本实施方式的硫化物固体电解质是在使用了CuK α 射线的粉末X射线衍射测量中,在 $2\theta=20.8\pm 0.5^\circ$ 及 $22.7\pm 0.3^\circ$ 具有衍射峰的硫化物固体电解质。如上所述, $2\theta=20.8\pm 0.5^\circ$ 及 $22.7\pm 0.3^\circ$ 中的衍射峰并非以往的硫化物固体电解质所具有的衍射峰。因此,显现出该衍射峰的晶体结构并非以往的硫化物固体电解质所具有的晶体结构,而是新的晶体结构。如上所述,本实施方式的硫化物固体电解质具有显现出特有的衍射峰的新的晶体结构,是能够显现出离子电导率的硫化物固体电解质。

[0118] 本实施方式的硫化物固体电解质除了上述特有的衍射峰之外,优选进而在 $2\theta=30.8\pm 0.5^\circ$ 、 $31.9\pm 0.5^\circ$ 及 $32.7\pm 0.5^\circ$ 中的至少一处具有衍射峰,更优选进而在 $2\theta=14.3\pm 0.5^\circ$ 及 $36.2\pm 0.5^\circ$ 中的至少一处具有衍射峰。

[0119] 若本实施方式的硫化物固体电解质除了上述特有的衍射峰之外,还具有上述衍射峰,即若本实施方式的硫化物固体电解质所具有的新的晶体结构除了上述特有的衍射峰之外,还显现出上述衍射峰,则容易显现出离子电导率。

[0120] 此外,优选本实施方式的硫化物固体电解质是在 ^{31}P -NMR谱中在90.0~92.0ppm具有峰的固体电解质,即优选本实施方式的硫化物固体电解质所具有的新的晶体结构是在 ^{31}P -NMR谱中在90.0~92.0ppm显现出峰的晶体结构。在本说明书中, ^{31}P -NMR谱中的峰例如通过实施例中说明确定的方法测量。

[0121] 若本实施方式的硫化物固体电解质至少具有上述特有的衍射峰,且优选在 ^{31}P -NMR谱中具有上述峰,则容易通过新的晶体结构而显现出离子电导率。

[0122] 作为 ^{31}P -NMR谱中的峰,优选为90.3ppm以上,更优选为90.5ppm以上,且作为上限优选为91.8ppm以下,更优选为91.5ppm以下。

[0123] ^{31}P -NMR谱中的峰有时根据卤素原子的种类而改变,但无论卤素原子是氯原子还是溴原子,因新的晶体结构而产生的峰均在上述范围内。

[0124] (硫化物固体电解质的组成)

[0125] 本实施方式的硫化物固体电解质是具有锂原子、磷原子、硫原子、从氯原子及溴原子中选择的至少一种卤素原子的硫化物固体电解质。本实施方式的硫化物固体电解质如果是具有这些原子的硫化物固体电解质,则能够具有上述新的晶体结构,但从具有新的晶体结构且变得容易显现出离子电导率的观点出发,优选具有以下通式(I)所示的组成。

[0126] $\text{Li}_a\text{P}_b\text{S}_c\text{X}_d$ (I)

[0127] (在通式(I)中,X是从氯原子及溴原子中选择的至少一种卤素原子, $3.0\leq a<4.0$, $b=1.0$, $3.5\leq c\leq 4.5$, $0.05\leq d<1.0$ 。)

[0128] 在上述通式(I)中,由于容易通过具有上述特有的衍射峰的新的晶体结构而显现出离子电导率,因此优选a、c及d为以下的范围。在本实施方式中,构成硫化物固体电解质的各原子的组成能够通过制造硫化物固体电解质时使用的原料的掺混比来调整。另外,关于原料的掺混比,在硫化物固体电解质的制造方法中进行说明。

[0129] 在上述通式(I)中,作为a,优选为3.10以上,更优选为3.15以上,进一步优选为3.19以上,更进一步优选为3.22以上,作为上限优选为3.80以下,更优选为3.70以下,进一步优选为3.60以下,更进一步优选为3.35以下。

[0130] 作为c,优选为3.60以上,更优选为3.75以上,进一步优选为3.90以上,作为上限优选为4.40以下,更优选为4.25以下,进一步优选为4.10以下。

[0131] 此外,作为d,优选为0.10以上,更优选为0.15以上,进一步优选为0.20以上,更进一步优选为0.22以上,作为上限优选为0.80以下,更优选为0.70以下,进一步优选为0.60以下,更进一步优选为0.55以下。

[0132] 本实施方式的硫化物固体电解质如上所述是具有新的晶体结构的硫化物固体电解质,但具有以下的非晶性硫化物固体电解质、结晶性硫化物固体电解质作为基本结构。

[0133] (非晶性硫化物固体电解质)

[0134] 作为能够作为本实施方式的硫化物固体电解质的基本结构而具有的非晶性的硫化物固体电解质,为包含锂原子、磷原子、硫原子、从氯原子及溴原子中选择的至少一种卤素原子的非晶性的硫化物固体电解质,作为代表性的物质,例如可优选地例举 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}-\text{LiBr}$ 等由硫化锂、硫化磷及卤化锂构成的固体电解质;进而包含氧原子、硅原子等其它原子的例如 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$ 等固体电解质。从得到更高的离子电导率的观点出发,优选 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}-\text{LiBr}$ 等由硫化锂、硫化磷与卤化锂构成的固体电解质。

[0135] 构成非晶性硫化物固体电解质的原子的种类例如能够通过ICP发光分光分析装置来确认。

[0136] 作为非晶性硫化物固体电解质的形状,并没有特别限制,例如能够例举粒子状。粒子状的非晶性硫化物固体电解质的平均粒径(D_{50})例如能够例示 $0.01\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 、 $0.1 \sim 200\mu\text{m}$ 的范围内。

[0137] 在本说明书中,平均粒径(D_{50})是在描绘粒径分布累计曲线时从粒径最小的粒子依次累计而达到整体的50%时的粒径,体积分布例如为能够使用激光衍射/散射式粒径分布测量装置测量的平均粒径。

[0138] (结晶性硫化物固体电解质)

[0139] 作为能够作为本实施方式的硫化物固体电解质的基本结构而具有的结晶性的硫化物固体电解质,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玻璃陶瓷,作为其晶体结构,可例举 Li_3PS_4 晶体结构、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 晶体结构、 Li_7PS_6 晶体结构、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 晶体结构、在 $2\theta = 20.2^\circ$ 附近及 23.6° 附近具有峰的晶体结构(例如日本特开2013-16423号公报)等。

[0140] 此外,还可例举 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型晶体结构(参照Kanno等,Journal of The Electrochemical Society(《电化学会志》),148(7)A742-746(2001))、与 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型类似的晶体结构(参照Solid State Ionics(《固态离子》),177(2006),2721-2725)等。

[0141] 从得到更高的离子电导率的方面来看,结晶性硫化物固体电解质的晶体结构在上述之中优选为硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构。在此,“硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构”表示 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型晶体结构、与 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型类似的晶体结构中的任一种晶体结构。此外,结晶性硫化物固体电解质可以是具有上述硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的结晶性硫化物固体电解质,也可以

是作为主晶而具有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,优选作为主晶而具有硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构。在本说明书中,“作为主晶而具有”是指晶体结构中作为对象的晶体结构的比例为80%以上,优选为90%以上,更优选为95%以上。

[0142] 在使用CuK α 射线的X射线衍射测量中,Li₃PS₄晶体结构的衍射峰例如出现在2 θ =17.5°、18.3°、26.1°、27.3°、30.0°附近,Li₄P₂S₆晶体结构的衍射峰例如出现在2 θ =16.9°、27.1°、32.5°附近,Li₇PS₆晶体结构的衍射峰例如出现在2 θ =15.3°、25.2°、29.6°、31.0°附近,Li₇P₃S₁₁晶体结构的衍射峰例如出现在2 θ =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_xS₄类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型晶体结构的衍射峰例如出现在2 θ =20.1°、23.9°、29.5°附近,与Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS₄类硫化结晶锂超离子导体区域II(thio-LISICON Region II)型类似的晶体结构的衍射峰例如出现在2 θ =20.2、23.6°附近。另外,关于这些峰位置,可以在 $\pm 0.5^\circ$ 的范围内浮动。

[0143] 如上所述,在本实施方式中得到硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的情况下,优选不包含结晶性Li₃PS₄(β -Li₃PS₄)。通过本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质不具有可在结晶性Li₃PS₄观察到的2 θ =17.5°、26.1°的衍射峰,或者即便在具有的情况下也只具有检测到与硫化结晶锂超离子导体区域II型晶体结构的衍射峰相比极小的峰的水平。

[0144] 上述的具有Li₇PS₆的结构骨架且P的一部分被Si取代而成的以组成式Li_{7-x}P_{1-y}Si_yS₆及Li_{7+x}P_{1-y}Si_yS₆(x为-0.6~0.6,y为0.1~0.6)表示的晶体结构为立方晶或斜方晶,优选为立方晶,在使用CuK α 射线的X射线衍射测量中,主要具有在2 θ =15.5°、18.0°、25.0°、30.0°、31.4°、45.3°、47.0°及52.0°的位置出现的峰。上述的以组成式Li_{7-x-2y}PS_{6-x-y}Cl_x(0.8 $\leq x \leq 1.7$,0 $< y \leq -0.25x+0.5$)表示的晶体结构优选为立方晶,在使用CuK α 射线的X射线衍射测量中,主要具有在2 θ =15.5°、18.0°、25.0°、30.0°、31.4°、45.3°、47.0°及52.0°的位置出现的峰。此外,上述的以组成式Li_{7-x}PS_{6-x}Ha_x(Ha为Cl或Br,x优选为0.2~1.8)表示的晶体结构优选为立方晶,在使用CuK α 射线的X射线衍射测量中,主要具有在2 θ =15.5°、18.0°、25.0°、30.0°、31.4°、45.3°、47.0°及52.0°的位置出现的峰。这些基本上具有Li₇PS₆的结构骨架的晶体结构也被称作硫银锗矿型晶体结构。

[0145] 另外,关于这些峰位置,可以在 $\pm 0.5^\circ$ 的范围内浮动。

[0146] 作为结晶性硫化物固体电解质的形状,并没有特别限制,例如能够例举粒子状。粒子状的结晶性硫化物固体电解质的平均粒径(D₅₀)例如能够例示0.01 μm ~500 μm 、0.1~200 μm 的范围内。

[0147] (硫化物固体电解质的制造)

[0148] 接着,对本实施方式的硫化物固体电解质的制造方法进行说明。

[0149] 本实施方式的硫化物固体电解质的制造方法包括:

[0150] 将具有杂原子的溶剂1与包含锂原子、磷原子及硫原子中的任一原子的原料1混合从而得到混合物;

[0151] 得到包含原料2与溶剂2的溶液,所述原料2包含从氯原子及溴原子中选择的至少一种卤素原子,所述溶剂2具有杂原子;以及

[0152] 将所述混合物与上述溶液混合。

[0153] (原料1)

[0154] 在本实施方式的制造方法中使用的原料被分为原料1与原料2。

[0155] 原料1是包含锂原子、磷原子及硫原子中的任一原子的原料。作为原料1,若考虑获得的容易性等,则优选包含2种以上的原料。

[0156] 作为原料1,典型地可例举:硫化锂;三硫化二磷(P_2S_3)、五硫化二磷(P_2S_5)等硫化磷。此外,作为包含上述锂原子、磷原子及硫原子中的任一原子且包含这些原子以外的原子的化合物,更具体而言还可例举:氧化锂、氢氧化锂、碳酸锂等锂化合物;硫化钠、硫化钾、硫化铷、硫化铯等碱金属硫化物;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。

[0157] 其中,若考虑得到显现出离子电导率的、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质的容易度,则优选为:硫化锂;三硫化二磷(P_2S_3)、五硫化二磷(P_2S_5)等硫化磷,在硫化磷中优选五硫化二磷。

[0158] (原料2)

[0159] 原料2是包含从氯原子及溴原子中选择的至少一种卤素原子的原料。

[0160] 作为原料2,可优选地例举:氯化锂、溴化锂等卤化锂;氯化钠、溴化钠等卤化钠等卤化碱金属;各种氯化磷(PCl_3 、 PCl_5 、 P_2Cl_4)、各种溴化磷(PBr_3 、 PBr_5)等卤化磷;硫代磷酰氯($PSCl_3$)、硫代磷酰溴($PSBr_3$)等卤化硫代磷酰;氯(Cl_2)、溴(Br_2)等卤素单体。

[0161] 在上述之中,若考虑得到显现出离子电导率的、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质的容易度,则优选卤化锂,作为卤化锂,优选使用从氯化锂及溴化锂中选择的至少一种。

[0162] 还能够使用上述以外的原料。

[0163] 例如,还能够使用:包含氯原子及溴原子以外的卤素原子的氟化锂、碘化锂等卤化锂;碘化钠、氟化钠等卤化钠等卤化碱金属;各种氟化磷(PF_3 、 PF_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、氟(F_2)、碘(I_2)等卤素单体。

[0164] 此外,作为上述以外的能够用作原料而使用的原料,例如可例举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化合物。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、硫化铯等碱金属硫化物;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;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(在该情况下,卤素原子为氯原子或者溴原子);三氯化磷($POCl_3$)、三溴化磷($POBr_3$)等卤素氧化磷等。

[0165] (关于原料的掺混比)

[0166] 作为原料1,在使用硫化锂及硫化磷的情况下,硫化锂的使用量相对于硫化锂及硫化磷的合计量优选为60mol%以上,更优选为65mol%以上,进一步优选为68mol%以上,作为上限优选为80mol%以下,更优选为78mol%以下,进一步优选为76mol%以下。

[0167] 若硫化锂的使用量在上述范围内,则可容易地得到显现出离子电导率的、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。

[0168] 原料2的使用量相对于原料1与原料2的合计量优选为4.5摩尔%以上,更优选为

8.0摩尔%以上,进一步优选为10.0摩尔%以上,作为上限优选为25.0摩尔%以下,更优选为23.0摩尔%以下,进一步优选为20.0摩尔%以下。若原料2的使用量在上述范围内,则可容易地得到显现出离子电导率的、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。

[0169] 上述原料2的使用量能够在使用硫化锂及硫化磷作为原料1、使用卤化锂作为原料2的情况下,特别适宜地适用。

[0170] 此外,在使用硫化锂及五硫化二磷作为原料1、全体原料1进行反应而得到反应生成物(例如,已述的以 Li_3PS_4 等为主骨架的固体电解质等)的情况下,原料2的使用量相对于由原料1的反应产生的反应生成物优选为5.0摩尔%以上,更优选为9.5摩尔%以上,进一步优选为12.0摩尔%以上,更进一步优选为15.0摩尔%以上,作为上限优选为小于50.0摩尔%,更优选为45.0摩尔%以下,原料1的进一步优选为40.0摩尔%以下,更进一步优选为35.0摩尔%以下。若原料2相对于反应生成物的使用量在上述范围内,则可容易地得到显现出离子电导率的、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。

[0171] 上述原料2的使用量能够在使用卤化锂作为原料2的情况下,特别适宜地适用。

[0172] (具有杂原子的溶剂)

[0173] 在本实施方式的制造方法中,使用了具有杂原子的溶剂,与原料1组合使用的溶剂为溶剂1、与原料2组合使用的溶剂为溶剂2。

[0174] 作为具有杂原子的溶剂,可优选地例举具有例如氮原子、氧原子、硫原子、卤素原子作为杂原子的溶剂。

[0175] 作为具有氮原子作为杂原子的溶剂,可例举具有氨基、酰胺基、硝基、腈基等包含氮原子的基团的溶剂。

[0176] 例如,作为具有氨基的溶剂,可优选地例举乙二胺、二氨基丙烷、二甲基乙二胺、二乙基乙二胺、二甲基二氨基丙烷、四甲基二氨基甲烷、四甲基乙二胺(TMEDA)、四甲基二氨基丙烷(TMPDA)等脂肪族胺;环丙烷二胺、环己烷二胺、双氨基甲基环己烷等脂环式胺;异佛尔酮二胺、哌嗪、二哌啶基丙烷、二甲基哌嗪等杂环式胺;苯二胺、甲苯二胺、萘二胺、甲基苯二胺、二甲基萘二胺、二甲基苯二胺、四甲基苯二胺、四甲基萘二胺等芳香族胺。

[0177] 作为具有酰胺基的溶剂,可例举二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲氧基二甲基丙酰胺、六甲基磷酸三酰胺、六甲基亚磷酸三酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类有机溶剂。

[0178] 此外,作为具有硝基的溶剂,可例举硝基苯等硝基类有机溶剂,作为具有腈基的溶剂,可优选地例举乙腈、甲氧基乙腈、丙烯腈、丙腈、异丁腈、甲氧基丙腈、苄腈等腈溶剂。

[0179] 作为具有氧原子作为杂原子的溶剂,可优选地例举醚溶剂、酯溶剂、醇溶剂、醛溶剂、酮溶剂。

[0180] 作为醚溶剂,例如可优选地例举二甲醚、二乙醚、叔丁基甲醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚(二甘醇二甲醚)、三乙二醇二甲醚(三甘醇二甲醚)或二乙二醇、三乙二醇等脂肪族醚;环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、四氢吡喃、二甲氧基四氢呋喃、环戊基甲基醚、二恶烷等脂环式醚;呋喃、苯并呋喃、苯并吡喃等杂环式醚;甲基苯基醚(苯甲醚)、乙基苯基醚、二苄基醚、二苯基醚等芳香族醚。

[0181] 作为酯溶剂,例如可优选地例举甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯;丙酸甲酯、丙酸乙酯、草酸二甲酯、草酸二乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙

酯、琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯等脂肪族酯；环己烷羧酸甲酯、环己烷羧酸乙酯、环己烷二羧酸二甲酯等脂环式酯；吡啶羧酸甲酯、嘧啶羧酸甲酯、乙酰内酯、丙内酯、丁内酯、戊内酯等杂环式酯；苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二环己酯、偏苯三酸三甲酯、偏苯三酸三乙酯等芳香族酯。

[0182] 此外，可优选地例举甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、环己醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇等醇溶剂；甲醛、乙醛、二甲基甲酰胺等醛溶剂；丙酮、甲乙酮等酮溶剂等。

[0183] 作为包含卤素原子作为杂原子的溶剂，可例举四氯化碳、二氯甲烷、氯苯、三氟甲苯、氯苯、氯甲苯、溴苯等。

[0184] 此外，作为包含硫原子的溶剂，可例举二甲基亚砷、二乙基亚砷、二丙基亚砷、二异丙基亚砷、二丁基亚砷、二异丁基亚砷、二异戊基亚砷、甲基乙基亚砷、甲基丁基亚砷、二硫化碳等。

[0185] (具有杂原子的溶剂1)

[0186] 作为与上述原料1组合使用的具有杂原子的溶剂1，能够从上述例示的具有杂原子的溶剂中适当选择而采用。在上述例示的溶剂中，作为具有杂原子的溶剂1，优选具有氮原子的溶剂、具有氧原子的溶剂。在本实施方式中，这些溶剂可以单独使用或组合多种使用。作为具有氮原子的溶剂，优选腈溶剂，其中优选乙腈。此外，作为具有氧原子的溶剂，优选醚溶剂、酯溶剂，其中优选四氢呋喃、乙酸乙酯。

[0187] 若采用这些溶剂作为溶剂1，则由原料1的反应产生的反应生成物容易预先形成，因此不仅能够期待更高效的反应，而且更容易得到质量更高、显现出离子电导率、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。

[0188] 从与其同样的观点出发，溶剂1的使用量相对于1质量份原料1优选为2质量份以上，更优选为5质量份以上，进一步优选为10质量份以上，作为上限优选为50质量份以下，更优选为30质量份以下，进一步优选为15质量份以下。

[0189] (具有杂原子的溶剂2)

[0190] 作为与上述原料2组合使用的具有杂原子的溶剂2，能够从上述例示的具有杂原子的溶剂中适当选择而采用。在上述例示的溶剂中，作为具有杂原子的溶剂2，优选具有氮原子的溶剂、具有氧原子的溶剂。在本实施方式中，这些溶剂可以单独使用或组合多种使用。作为具有氮原子的溶剂，优选腈溶剂，其中优选乙腈。此外，作为具有氧原子的溶剂，优选醚溶剂、醇溶剂，其中优选四氢呋喃、乙醇。

[0191] 若采用这些溶剂作为溶剂2，则原料1本身或由原料1的反应产生的反应生成物与原料2的反应变得容易进行。其结果为，容易更高效地得到显现出离子电导率的、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。

[0192] 从与其同样的观点出发，溶剂2的使用量相对于1质量份原料2优选为0.1质量份以上，更优选为1质量份以上，进一步优选为3质量份以上，更进一步优选为5质量份以上，作为上限优选为100质量份以下，更优选为50质量份以下，进一步优选为30质量份以下，更进一步优选为20质量份以下。

[0193] (其它溶剂)

[0194] 在本实施方式的制造方法中，也能够使用具有杂原子的溶剂1及2以外的溶剂，例如不具有杂原子的溶剂。

[0195] 作为不具有杂原子的溶剂,例如可例举脂肪族烃溶剂、脂环族烃溶剂、芳香族烃溶剂等烃溶剂。

[0196] 作为脂肪族烃,例如可例举己烷、戊烷、2-乙基己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷等,作为脂环族烃,可例举环己烷、甲基环己烷等,作为芳香族烃溶剂,可例举苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、乙苯、叔丁基苯等。

[0197] 在使用上述其它溶剂的情况下,可以与原料1及溶剂1组合使用,也可以与原料2及溶剂2组合使用。

[0198] 作为其它溶剂的使用量,在与原料1及溶剂1组合使用的情况下,根据上述溶剂1的使用量即可,在与原料2及溶剂2组合使用的情况下,根据上述溶剂2的使用量即可。

[0199] (得到混合物)

[0200] 在本实施方式的制造方法中,混合物是将上述具有杂原子的溶剂1、上述包含锂原子、磷原子及硫原子中的任一原子的原料1混合而得到的混合物。虽然取决于作为原料1使用的原料的种类,但包含锂原子、磷原子及硫原子中的任一原子的原料一般而言具有难以溶解于具有杂原子的溶剂的性状。因此,在混合物中含有作为原料1使用的各种原料及具有杂原子的溶剂1。

[0201] 此外,通过进行混合,存在发生原料1的反应的情况,因此也可能含有由原料1的反应产生的反应生成物。若混合物含有反应生成物,则如上所述,不仅能够期待更高效的反应,而且更容易得到质量更高、显现出离子电导率、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。

[0202] 上述溶剂1与原料1的混合例如能够使用混合机对该原料进行。此外,也能够使用搅拌机等进行。这是由于即使使用搅拌机也可以发生原料1的混合。另外,在使用粉碎机的情况下,虽然会发生原料1的粉碎,但同时也会发生混合。进行伴随粉碎的混合的方法是以往作为机械研磨法(固相法)而采用的方法,但在本实施方式的制造方法中,由于使溶剂(液相)中的反应进行,并不优选使用粉碎机。此外,若还考虑到如上所述采用机械研磨法时不显现出新的晶体结构的情况,则在本实施方式的制造方法中,并不优选使用粉碎机。

[0203] 因此,在本实施方式的制造方法中,溶剂1与原料1的混合优选使用被称为混合机、搅拌机的设备进行。此外,溶剂1与原料1的混合能够通过搅拌、混合、粉碎、或将它们中的任一种组合的处理进行,但也可以说优选通过搅拌、混合、或将它们中的任一种组合的处理进行。

[0204] 作为搅拌机、混合机,例如可例举在混合槽内具备搅拌叶片从而能够进行搅拌(也可以称为基于搅拌的混合、搅拌混合)的机械搅拌式混合机。作为机械搅拌式混合机,可例举高速搅拌型混合机、双臂型混合机等。此外,作为高速搅拌型混合机,可例举垂直轴旋转型混合机、水平轴旋转型混合机等,也可以使用任一种类型的混合机。

[0205] 作为在机械搅拌式混合机中使用的搅拌叶片的形状,可例举刀片型、臂型、锚型、桨型、搅拌桨型、带型、多级刀片型、二联臂型、铲斗型、双轴叶片型、平板叶片型、C型叶片型等,从更高效地促进原料的反映的观点出发,优选铲斗型、平板叶片型、C型叶片型、锚型、桨型、搅拌桨型,更优选锚型、桨型、搅拌桨型。

[0206] 在使用机械搅拌式混合机的情况下,搅拌叶片的转速只要根据混合槽内的混合物的容量、温度、搅拌叶片的形状等适当调整即可,没有特别限制,通常为5rpm以上500rpm以

下左右,从更高效地制备溶液的观点出发,优选为25rpm以上,更优选为50rpm以上,进一步优选为100rpm以上,作为上限优选为450rpm以下,更优选为400rpm以下,进一步优选为350rpm以下。

[0207] 作为使用搅拌机、混合机进行混合时的温度条件,没有特别限制,例如通常为-10~100℃,优选为0~80℃,更优选为10~70℃,进一步优选为30~60℃。此外,混合时间通常为0.1~500小时,从使原料1的分散状态更加均匀、且促进原料1的从反应的观点出发,优选为1~400小时,更优选为10~300小时,进一步优选为20~250小时,更进一步优选为40~200小时。

[0208] (得到溶液)

[0209] 溶液包含上述具有杂原子的溶剂2与上述包含卤素原子的原料2。由于原料2包含卤素原子,因此具有极易溶解于具有杂原子的溶剂2的性状,因而包含溶剂2与原料2的物质成为溶液。

[0210] 作为制备溶液的方法,只要可得到包含溶剂2与原料2的溶液,则其方法没有特别限制,例如能够采用将溶剂2与原料2混合的方法。作为混合的方法,能够从上述得到混合物而说明的方法中适当选择而采用。

[0211] 作为使用搅拌机、混合机进行混合时的温度条件,没有特别限制,考虑规模等适当决定即可,例如通常为-10~100℃,优选为0~80℃,更优选为10~70℃,进一步优选为30~60℃。此外,混合时间通常为10秒~40小时,优选为30秒~24小时,更优选为1分钟~10小时,进一步优选为3分钟~1小时。

[0212] (将混合物与溶液混合)

[0213] 通过混合物与溶液的混合,在混合物中包含的原料1及由原料1的反应产生的反应生成物与溶液中包含的原料2的反应得以进行,如上所述,得到以在由原料1的反应产生的反应生成物的主骨架内导入原料2、或者形成络合物这样的某种形式产生附着的硫化物固体电解质前体。

[0214] 作为将混合物与溶液混合的方法,能够从上述得到混合物而说明的方法中适当选择而采用。

[0215] 作为使用搅拌机、混合机进行混合时的温度条件,没有特别限制,考虑规模等适当决定即可,例如为-10~180℃,优选为0~100℃,更优选为10~90℃,进一步优选为20~80℃。此外,混合时间通常为10秒~40小时,优选为30秒~24小时,更优选为1分钟~10小时,进一步优选为3分钟~1小时。

[0216] (干燥)

[0217] 将混合物与溶液混合而得的流体中包含具有杂原子的溶剂1及2。在本实施方式的制造方法中,由于包括加热,因此也能够通过加热去除溶剂,但也可以在加热之前预先进行干燥来去除溶剂。

[0218] 通过干燥,能够去除有助于硫化物固体电解质前体的具有杂原子的溶剂1及2以外的溶剂1及2,因此可得到硫化物固体电解质前体。

[0219] 干燥能够在与具有杂原子的溶剂1及2的种类对应的温度下对通过混合物与溶液的混合而得到的流体进行。例如,能够在上述溶剂1及2的沸点以上的温度下进行。

[0220] 作为干燥条件,干燥温度由于根据进行干燥的压力条件、溶剂1及2的沸点改变而

无法一概而论,但通常为5℃以上且小于200℃,优选为20℃~180℃,更优选为35~120℃,进一步优选为50~100℃,作为压力条件,能够为常压、加压下,但优选使用真空泵等而设为减压干燥(真空干燥)。此外,干燥时间通常为1分钟~10小时,优选为10分钟~8小时,更优选为30分钟~6小时,进一步优选为1小时~5小时。

[0221] 可以通过使用玻璃过滤器等的过滤、利用倾析的固液分离、或者使用离心分离机等的固液分离、利用喷雾的喷雾干燥法对通过混合物与溶液的混合而得到的流体进行干燥。

[0222] 具体而言,作为固液分离,将通过混合物与溶液的混合而得到的流体转移到容器中,在硫化物固体电解质沉淀后,去除成为上清液的溶剂的倾析或者使用例如孔尺寸为10~200 μm 左右、优选为20~150 μm 的玻璃过滤器的过滤较为容易。

[0223] (加热)

[0224] 本实施方式的制造方法包括在将混合物与溶液混合后进行加热。

[0225] 通过加热,从通过将混合物与溶液混合而得到的流体中包含的硫化物固体电解质前体中,去除具有杂原子的溶剂1及2,得到具有新的晶体结构的、显现出离子电导率的硫化物固体电解质。此外,在不进行上述干燥的情况下,也能够同时去除并不有助于硫化物固体电解质前体而作为液体存在的溶剂1及2。

[0226] 通过加热而得到的硫化物固体电解质能够制成非晶性的硫化物固体电解质(玻璃成分),也能够制成结晶性的硫化物固体电解质。制成非晶性的硫化物固体电解质还是制成结晶性的硫化物固体电解质能够通过加热条件来调整。

[0227] 关于加热温度,能够根据加热该非晶性的硫化物固体电解质而得到的结晶性的硫化物固体电解质的结构来决定加热温度。此外,在流体中包含作为液体的具有杂原子的溶剂1及2的情况下,也考虑这些溶剂的沸点即可。

[0228] 例如,在想要得到非晶性的硫化物固体电解质的情况下,使用差示热分析装置(DTA装置),在10℃/分钟的升温条件下,对该非晶性的硫化物固体电解质进行差示热分析(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、且设为具有杂原子的溶剂1及2的沸点以上即可,作为下限只要是具有杂原子的溶剂1及2的沸点以上就没有特别限制,例如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,可容易地去除被导入至硫化物固体电解质前体的溶剂1及2,更高效且可靠地得到具有新的晶体结构的、能够显现出离子电导率的非晶性的硫化物固体电解质。此外,在包含作为液体的溶剂1及2的情况下,这些溶剂1及2也能够高效且可靠地去除。

[0229] 作为用于得到非晶性的硫化物固体电解质的加热温度,由于根据溶剂1及2的沸点、所得到的结晶性的硫化物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180℃以下,更优选为130℃以下,进一步优选为125℃以下,作为下限没有特别限制,优选为70℃以上,更优选为80℃以上,进一步优选为100℃以上。

[0230] 在得到结晶性的硫化物固体电解质的情况下,能够加热将混合物与溶液混合而得的流体,从而直接得到结晶性的硫化物固体电解质,也能够先制作上述非晶性的硫化物固体电解质之后,然后进一步加热非晶性的硫化物固体电解质从而得到结晶性的硫化物固体电解质。

[0231] 加热温度根据结晶性的硫化物固体电解质的结构来决定即可,优选高于用于得到非晶性的硫化物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°C/分钟的升温条件下对该非晶性的硫化物固体电解质进行差示热分析(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°C以上、更优选设为10°C以上、进一步优选设为20°C以上的范围即可,作为上限没有特别限制,设为40°C以下左右即可。

[0232] 通过设为这样的温度范围,可从硫化物固体电解质前体中去除溶剂1及2,可更高效且可靠地得到结晶性的硫化物固体电解质。此外,在包含作为液体的溶剂1及2的情况下,这些溶剂1及2也能够高效且可靠地去除。

[0233] 作为用于得到结晶性的硫化物固体电解质的加热温度,由于根据所得到的结晶性的硫化物固体电解质的组成、结构而变化,因此无法一概地进行规定,但通常优选为120°C以上,更优选为150°C以上,进一步优选为170°C以上,作为上限没有特别限制,优选为700°C以下,更优选为600°C以下,进一步优选为500°C以下。

[0234] 加热时间只要是可得到期望的非晶性的硫化物固体电解质、结晶性的硫化物固体电解质的时间,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48小时以下,更优选为24小时以下,进一步优选为5小时以下,更进一步优选为3小时以下。

[0235] 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。这是由于能够防止硫化物固体电解质的劣化(例如氧化)。

[0236] 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。

[0237] (硫化物固体电解质)

[0238] 通过上述制造方法得到的硫化物固体电解质具有锂原子、磷原子、硫原子、从氯原子及溴原子中选择的至少一种卤素原子,在使用了CuK α 射线的粉末X射线衍射测量中,在 $2\theta = 20.8 \pm 0.5^\circ$ 及 $22.7 \pm 0.3^\circ$ 具有衍射峰,即其为本实施方式的硫化物固体电解质。

[0239] 因此,本实施方式的硫化物固体电解质能够通过上述本实施方式的硫化物固体电解质的制造方法来制造。

[0240] (用途)

[0241] 本实施方式的硫化物固体电解质、以及通过本实施方式的硫化物固体电解质的制造方法得到的硫化物固体电解质如上所述地为显现出离子电导率的、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。因此,由于具有电池性能而能够适宜地用于电池。

[0242] 本实施方式的改性硫化物固体电解质可以用于正极层,也可以用于负极层,还可以用于电解质层。另外,各层能够通过公知的方法来制造。

[0243] 上述电池优选除正极层、电解质层以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。

[0244] 实施例

[0245] 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。

[0246] (离子电导率的测量)

- [0247] 在本实施例中,如下所述地进行离子电导率的测量。
- [0248] 使用在实施例及比较例中得到的硫化物固体电解质的粉末,成形为直径6~10mm(截面积S:0.283~0.785cm²)、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~0.1Hz,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)。
- [0249] $R = \rho(L/S)$
- [0250] $\sigma = 1/\rho$
- [0251] (粉末X射线衍射测量)
- [0252] 在本实施例中,如下所述地进行粉末X射线衍射测量(XRD)。
- [0253] 将在实施例及比较例中得到的粉末填充至直径20mm、深度0.2mm的槽中,利用玻璃整平而制成试样。在以下的条件下,使用由kapton薄膜密闭的气密试样台以不与空气接触的方式对该试样进行测量。
- [0254] 测量装置:MiniFlex,株式会社理学制
- [0255] 管电压:40kV
- [0256] 管电流:150mA
- [0257] X射线波长:Cu-Kα射线(1.5418 Å)
- [0258] 光学类统:集中法
- [0259] 狭缝构成:索拉狭缝2.5°、发散狭缝0.625°、使用Kβ滤波器(Ni板)
- [0260] 检测器:半导体检测器
- [0261] 测量范围:2θ=10-60deg
- [0262] 步宽、扫描速度:2.5deg、0.02deg/秒
- [0263] (³¹P-NMR测量)
- [0264] 在本实施例中,如下所述地进行³¹P-NMR测量。
- [0265] 将在实施例及比较例中得到的粉末填充至NMR试样管,通过下述的装置及条件得到固体³¹P-NMR谱。
- [0266] 核磁共振装置(NMR装置):JNM-ECZ400R(型号,日本电子株式会社制)
- [0267] 测量法:单脉冲法
- [0268] FID测量后直到施加下一次脉冲的等待时间:60秒
- [0269] 观测核:³¹P
- [0270] 共振频率:400MHz
- [0271] 磁场:9.4T
- [0272] 探针:4mm Mas探针
- [0273] MAS转速:11kHz
- [0274] 测量温度:室温(23℃)
- [0275] n/2脉冲宽度:3.11μs
- [0276] 累计次数:128次
- [0277] 测量范围:250ppm~-150ppm

- [0278] 参考： $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1.0ppm) 作为外部参考
- [0279] (拉曼光谱的测量)
- [0280] 在本实施例中，如下所述地进行拉曼光谱的测量。
- [0281] 针对在实施例中得到的粉末，使用以下的装置在以下的条件下进行测量。
- [0282] • 激光照射装置：“XP1oRA (型号)”，株式会社堀场制作所制
- [0283] • 激光波长：532nm
- [0284] • 孔径：100 μm 针孔
- [0285] • 透镜倍率：100倍
- [0286] • 输出：50 ~ 100%
- [0287] • 曝光时间：1秒
- [0288] • 曝光次数：2 ~ 8次
- [0289] 实施例1
- [0290] 在氩气氛下，向茄型烧瓶 (容量：100mL) 中导入0.59g (0.0126mol) 硫化锂、0.95g (0.0042mol) 五硫化二磷作为原料1。导入搅拌子，用搅拌器搅拌，同时加入20mL四氢呋喃作为具有杂原子的溶剂1，调整为50 $^{\circ}\text{C}$ 并持续进行168小时的混合 (转速：300rpm)，得到包含原料1 (硫化锂及五硫化二磷)、由原料1的反应产生的反应生成物 (Li_3PS_4) 及溶剂1 (四氢呋喃) 的混合物。在此，上述硫化锂与五硫化二磷全部反应而成为反应生成物的情况下的反应生成物的摩尔数为0.0086mol (1.54g)。
- [0291] 与混合物分开地，将0.18g (0.0043mol) 作为原料2的氯化锂 (LiCl) 以上述反应生成物与氯化锂的摩尔比为2:1的方式溶解于1ml四氢呋喃及1ml乙醇的具有杂原子的溶剂2中从而制备溶液。
- [0292] 接着，在混合物中加入溶液，以室温 (23 $^{\circ}\text{C}$) 进行5分钟的混合后，将所得到的流体在真空下以80 $^{\circ}\text{C}$ 进行3小时干燥，进而以180 $^{\circ}\text{C}$ 进行1小时的加热，得到结晶性的硫化物固体电解质。
- [0293] 对得到的结晶性的硫化物固体电解质进行粉末XRD衍射的测量。将其结果示出在图1。
- [0294] 实施例2 ~ 4
- [0295] 除了在实施例1中，将加热温度设为第1表所示的温度以外，与实施例1同样地得到硫化物固体电解质。
- [0296] 对得到的结晶性的硫化物固体电解质进行粉末XRD衍射的测量。将其结果示出在图1。此外，测量离子电导率。将其结果示出在第1表。
- [0297] 实施例5 ~ 7
- [0298] 除了在实施例4中，将原料1及原料2的使用量设为第1表所示的使用量以外，与实施例4同样地得到硫化物固体电解质。
- [0299] 针对得到的结晶性的硫化物固体电解质进行粉末XRD衍射的测量。将其结果示出在图2。此外，针对得到的实施例6及7的硫化物固体电解质测量离子电导率。将其结果示出在第1表。
- [0300] 实施例8及9
- [0301] 除了在实施例6中，将加热温度设为220 $^{\circ}\text{C}$ 及300 $^{\circ}\text{C}$ 以外，与实施例6同样地进行操

作,分别得到实施例8及9的硫化物固体电解质。

[0302] 针对得到的结晶性的硫化物固体电解质测量离子电导率。将其结果示出在第2表。

[0303] 实施例10及11

[0304] 除了在实施例1中,将加热温度、原料1的使用量设为第2表所示的使用量以外,与实施例4同样地得到硫化物固体电解质。

[0305] 针对得到的结晶性的硫化物固体电解质、并针对作为原料2使用的氯化锂(LiCl)进行粉末XRD衍射的测量。将这些结果示出在图4。此外,测量离子电导率。将其结果示出在第2表。此外,针对实施例10进行³¹P-NMR测量。将其结果示出在图3。

[0306] 实施例12

[0307] 除了在实施例2中,将溶剂1的种类设为第2表所示的种类以外,与实施例2同样地得到硫化物固体电解质。

[0308] 针对得到的结晶性的硫化物固体电解质进行粉末XRD衍射的测量。将这些结果示出在图5。

[0309] 实施例13~15

[0310] 除了在实施例1中,将加热温度设为第3表所示的加热温度以外,与实施例1同样地得到硫化物固体电解质。

[0311] 针对在实施例1、实施例13~15中得到的结晶性的硫化物固体电解质,基于上述方法进行拉曼光谱的测量。将其结果示出在图6。

[0312] 实施例16

[0313] 在氮气气氛下,向带搅拌叶片的混合槽(容量:100mL)中导入0.65g(0.0138mol)硫化锂、1.04g(0.0047mol)五硫化二磷作为原料1。使搅拌叶片旋转后,加入20mL四氢呋喃作为具有杂原子的溶剂1,调整为50℃并持续进行168小时的混合(转速:300rpm),得到包含原料1(硫化锂及五硫化二磷)、由原料1的反应产生的反应生成物(Li₃PS₄)及溶剂1(四氢呋喃)的混合物。在此,上述硫化锂与五硫化二磷全部反应而成为反应生成物的情况下的反应生成物的摩尔数为0.0094mol(1.69g)。

[0314] 与混合物分开地,将0.18g(0.0021mol)作为原料2的溴化锂(LiBr)以上述反应生成物与溴化锂的摩尔比为4.5:1的方式溶解于1ml四氢呋喃及1ml乙醇的具有杂原子的溶剂2中从而制备溶液。

[0315] 接着,在混合物中加入溶液,以室温(23℃)进行5分钟的混合后,将所得到的流体在真空下以80℃进行3小时干燥,进而以400℃进行1小时的加热,得到结晶性的硫化物固体电解质。

[0316] 针对得到的结晶性的硫化物固体电解质进行粉末XRD衍射的测量。将其结果示出在图7。

[0317] 实施例17~19

[0318] 除了在实施例16中,将原料1的使用量、溶剂1及溶剂2的种类设为第4表所示的内容以外,与实施例16同样地得到硫化物固体电解质。

[0319] 针对得到的结晶性的硫化物固体电解质进行粉末XRD衍射的测量。将这些结果示出在图8(实施例17)及图9(实施例18及19)。

[0320] 比较例1

[0321] 除了在实施例1中,未进行加热以外,与实施例1同样地得到粉末即硫化物固体电解质前体。针对得到的粉末进行粉末XRD衍射的测量。将其结果示出在图1。

[0322] [表1]

[0323] 第1表

[0324]

			实施例							比较例 1
			1	2	3	4	5	6	7	
原料1	Li ₂ S	g	0.59	0.59	0.59	0.59	0.89	1.18	1.48	0.59
		mol	0.0126	0.0126	0.0126	0.0126	0.0189	0.0252	0.0315	0.0126
	P ₂ S ₅	g	0.95	0.95	0.95	0.95	1.43	1.90	2.38	0.95
		mol	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0063	0.0084	0.0105	0.0042
	作为 Li ₃ PS ₄	g	1.54	1.54	1.54	1.54	2.31	3.08	3.85	1.54
	mol	0.0086	0.0086	0.0086	0.0086	0.0128	0.0171	0.0214	0.0086	
原料2	LiCl	g	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
		mol	0.0043	0.0043	0.0043	0.0043	0.0043	0.0043	0.0043	0.0043
	LiBr	g	0	0	0	0	0	0	0	0
		mol	0	0	0	0	0	0	0	0
掺混比	Li ₃ PS ₄ : LiX	摩尔比	2:1	2:1	2:1	2:1	3:1	4:1	5:1	2:1
	Li ₂ S 使用量	mol%	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0
	原料2使用量	mol%	25.6	25.6	25.6	25.6	17.1	12.8	10.2	25.6
溶剂1	乙腈	ml	0	0	0	0	0	0	0	0
	乙酸乙酯	ml	0	0	0	0	0	0	0	0
	四氢呋喃	ml	20	20	20	20	20	20	20	20
溶剂2	乙腈	ml	0	0	0	0	0	0	0	0
	四氢呋喃	ml	1	1	1	1	1	1	1	1
	乙醇	ml	1	1	1	1	1	1	1	1
加热温度	℃	180	220	300	400	400	400	400	-	
离子电导率	S/cm	-	7.71x10 ⁻⁶	6.01x10 ⁻⁶	1.00x10 ⁻⁴	-	9.01x10 ⁻⁷	1.04x10 ⁻⁴	-	

[0325] [表2] 第2表

[0326]

			实施例				
			8	9	10	11	12
原料1	Li ₂ S	g	1.18	1.18	1.33	1.33	0.59
		mol	0.0252	0.0252	0.0284	0.0284	0.0126
	P ₂ S ₅	g	1.90	1.90	2.14	2.14	0.95
		mol	0.0084	0.0084	0.0095	0.0095	0.0042
	作为 Li ₃ PS ₄	g	3.08	3.08	3.47	3.47	1.54
	mol	0.0171	0.0171	0.0192	0.0192	0.0086	
原料2	LiCl	g	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
		mol	0.0043	0.0043	0.0043	0.0043	0.0043
	LiBr	g	0	0	0	0	0
		mol	0	0	0	0	0
掺混比	Li ₃ PS ₄ : LiX	摩尔比	4:1	4:1	4.5:1	4.5:1	2:1
	Li ₂ S使用量	mol%	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0
	原料2使用量	mol%	12.8	12.8	11.4	11.4	25.6
溶媒1	乙腈	ml	0	0	0	0	0
	乙酸乙酯	ml	0	0	0	0	20
	四氢呋喃	ml	20	20	20	20	0
溶媒2	乙腈	ml	0	0	0	0	0
	四氢呋喃	ml	1	1	1	1	1
	乙醇	ml	1	1	1	1	1
加热温度	℃	220	300	220	400	220	
离子电导率	S/cm	1.88x10 ⁻⁵	2.99x10 ⁻⁶	5.50x10 ⁻⁶	6.80x10 ⁻⁷	-	

[0327] [表3]第3表

			实施例			
			1	13	14	15
原料1	Li ₂ S	g	0.59	0.59	0.59	0.59
		mol	0.0126	0.0126	0.0126	0.0126
	P ₂ S ₅	g	0.95	0.95	0.95	0.95
		mol	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
	作为 Li ₃ PS ₄	g	1.54	1.54	1.54	1.54
		mol	0.0086	0.0086	0.0086	0.0086
原料2	LiCl	g	0.18	0.18	0.18	0.18
		mol	0.0043	0.0043	0.0043	0.0043
	LiBr	g	0	0	0	0
		mol	0	0	0	0
掺混比	Li ₃ PS ₄ : LiX	摩尔比	2:1	2:1	2:1	2:1
	Li ₂ S 使用量	mol%	75.0	75.0	75.0	75.0
	原料2使用量	mol%	25.6	25.6	25.6	25.6
溶剂1	乙腈	ml	0	0	0	0
	乙酸乙酯	ml	0	0	0	0
	四氢呋喃	ml	20	20	20	20
溶剂2	乙腈	ml	0	0	0	0
	四氢呋喃	ml	1	1	1	1
	乙醇	ml	1	1	1	1
加热温度	℃	180	250	350	450	
离子电导率	S/cm	-	-	-	-	

[0328]

[0329] [表4]

[0330] 第4表

[0331]

			实施例			
			16	17	18	19
原料1	Li ₂ S	g	0.648	0.288	0.29	0.29
		mol	0.0138	0.0062	0.0062	0.0062
	P ₂ S ₅	g	1.04	0.46	0.46	0.46
		mol	0.0046	0.0020	0.0020	0.0020
	作为 Li ₃ PS ₄	g	1.69	0.75	0.75	0.75
		mol	0.0094	0.0042	0.0042	0.0042
原料2	LiCl	g	0	0	0	0
		mol	0	0	0	0
	LiBr	g	0.18	0.18	0.18	0.18
		mol	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021
掺混比	Li ₃ PS ₄ : LiX	摩尔比	4.5:1	2:1	2:1	2:1
	Li ₂ S使用量	mol%	75.0	75.0	75.0	75.0
	原料2使用量	mol%	11.4	25.4	25.4	25.4
溶剂1	乙腈	ml	0	0	0	20
	乙酸乙酯	ml	0	0	0	0
	四氢呋喃	ml	20	20	20	0
溶剂2	乙腈	ml	0	0	0	1
	四氢呋喃	ml	1	1	1	0
	乙醇	ml	1	1	1	1
加热温度	℃	400	220	400	400	
离子电导率	S/cm	—	—	—	—	

[0332] 注)

[0333] • 第1表~第4表中,“Li₃PS₄:LiX”是在各实施例所使用的原料1(硫化锂及五硫化二磷)全部反应的情况下的反应生成物(Li₃PS₄)与原料2(LiCl或LiBr)的摩尔比。

[0334] • 第1表~第4表中,“Li₂S使用量”是Li₂S相对于原料1中的Li₂S及P₂S₅的合计量的使用量(mol%)。

[0335] • 第1表~第4表中,“原料2使用量”是原料2相对于原料1(硫化锂及五硫化二磷)与原料2(LiCl或LiBr)的合计量的使用量(mol%)。

[0336] 根据实施例的结果确认到,本实施方式的硫化物固体电解质均为显现出离子电导率的固体电解质。

[0337] 在图1、2、4及5中,确认到实施例1~7、10~12的使用了氯化锂(LiCl)作为原料2的硫化物固体电解质在 $2\theta=20.8\pm 0.5^\circ$ 及 $22.7\pm 0.3^\circ$ 中的至少一处具有衍射峰,是具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。此外,确认到本实施方式的硫化物固体电解质所具有的新的晶体结构不仅能够在 $2\theta=20.8\pm 0.5^\circ$ 及 $22.7\pm 0.3^\circ$,而且能够在 $2\theta=30.8\pm 0.5^\circ$ 、 $31.9\pm 0.5^\circ$ 、 $32.7\pm 0.5^\circ$ 显现出衍射峰(特别是图1、4及5的●的衍射峰)。此外,还确认到实施例1的硫化物类固体电解质在 $2\theta=14.3\pm 0.5^\circ$ 及 $36.2\pm 0.5^\circ$ 也显现出衍射峰(图1及4的▼的衍射峰)。此外,在图2中没有标记出●及▼的衍射峰,但是与图1及4同样地确认到这些衍射峰。

[0338] 实施例16~19是使用了溴化锂(LiBr)作为原料2的硫化物固体电解质。如图7~9所示,确认到这些实施例的硫化物固体电解质也与使用了氯化锂(LiCl)的硫化物固体电解质同样地,在 $2\theta=20.8\pm 0.5^\circ$ 及 $22.7\pm 0.3^\circ$ 具有衍射峰,是具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。此外,实施例16的硫化物固体电解质与使用了氯化锂(LiCl)的硫化物固体电解质同样地,进而能够在 $2\theta=30.8\pm 0.5^\circ$ 、 $31.9\pm 0.5^\circ$ 、 $32.7\pm 0.5^\circ$ 中的至少一处显现出衍射峰(参照图7)。

[0339] 根据图1确认到在未在实施例1中进行加热的比较例1中得到的粉末具有由硫银锗矿型晶体结构($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)引起的衍射峰(图1的×的衍射峰),但是在 $2\theta=20.8\pm 0.5^\circ$ 及 $22.7\pm 0.3^\circ$ 、进而在 $2\theta=30.8\pm 0.5^\circ$ 、 $31.9\pm 0.5^\circ$ 、 $32.7\pm 0.5^\circ$ 不具有衍射峰,并非具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。此外,由于比较例1的X射线衍射光谱与属于由实施例1的原料1的反应产生的反应生成物的、图2中所示的 Li_3PS_4 的X射线衍射光谱也不同,因此可知比较例1中得到的粉末既不是硫化物固体电解质,也不是反应生成物(Li_3PS_4),而是可以称为硫化物固体电解质前体的物质。

[0340] 此外,根据图2确认到具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)不具有特有的衍射峰。

[0341] 实施例8及9是在实施例6中将加热温度分别设为 220°C 及 300°C 的实施例,虽然未进行粉末X射线衍射测量,但若考虑到在实施例4中将加热温度分别设为 220°C 及 300°C 的实施例2及3中也确认到了新的晶体结构,则可认为实施例8及9也具有新的晶体结构。

[0342] 此外,根据图3,实施例10的硫化物固体电解质($\text{Li}_3\text{PS}_4:\text{LiCl}=4.5:1$,加热温度: 220°C)在 ^{31}P -NMR谱中,在 $90.0\sim 92.0\text{ppm}$ 具有峰。由于迄今为止并未在任何固体电解质中确认到在 $90.0\sim 92.0\text{ppm}$ 中显现出峰的结构,因此也可以根据 ^{31}P -NMR谱确认到是具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。

[0343] 对实施例1、在实施例1中改变了加热温度的实施例13~15的硫化物固体电解质进行拉曼光谱的测量,结果如图6所示,在任一硫化物固体电解质中均确认到由 PS_4^{3-} 结构引起的峰。由此,确认了本实施方式的硫化物固体电解质具有 PS_4^{3-} 的结构作为基本结构。

[0344] 工业实用性

[0345] 本实施方式的硫化物固体电解质是显现出离子电导率的、具有新的晶体结构的硫化物固体电解质。因此,可适宜地用于电池,特别是在个人计算机、摄像机及移动电话等信息相关设备或通讯设备等中使用的电池。

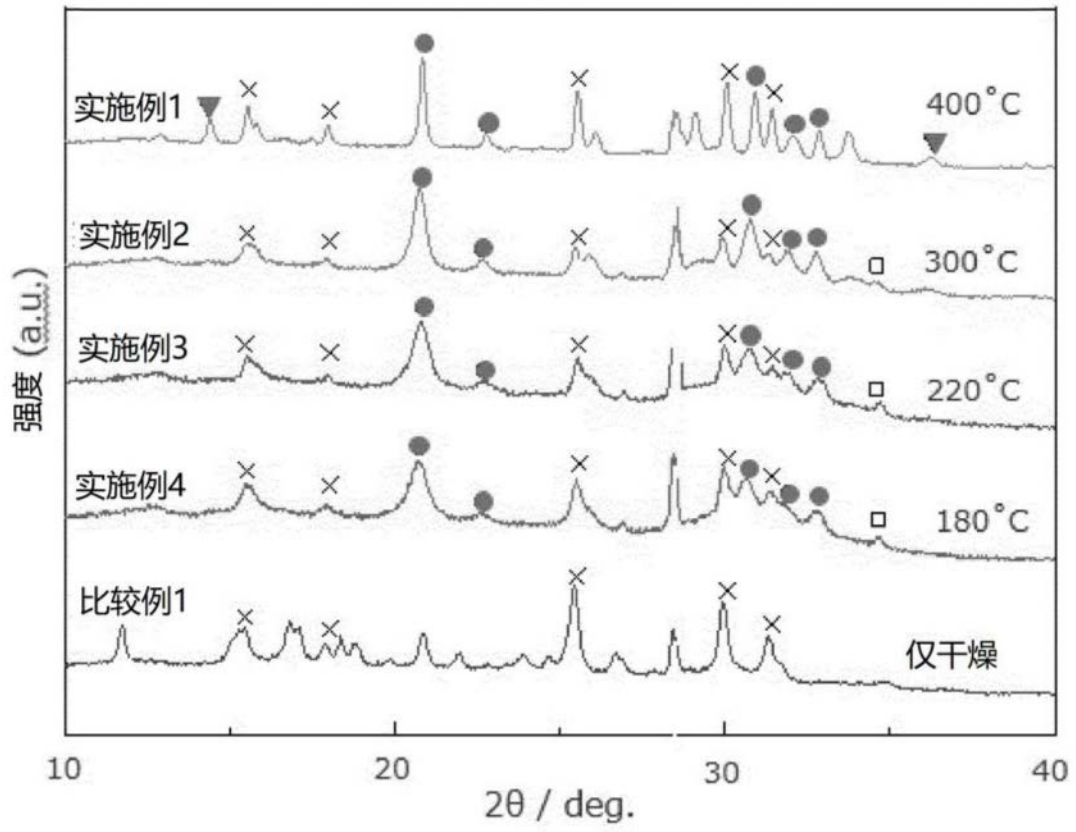


图1

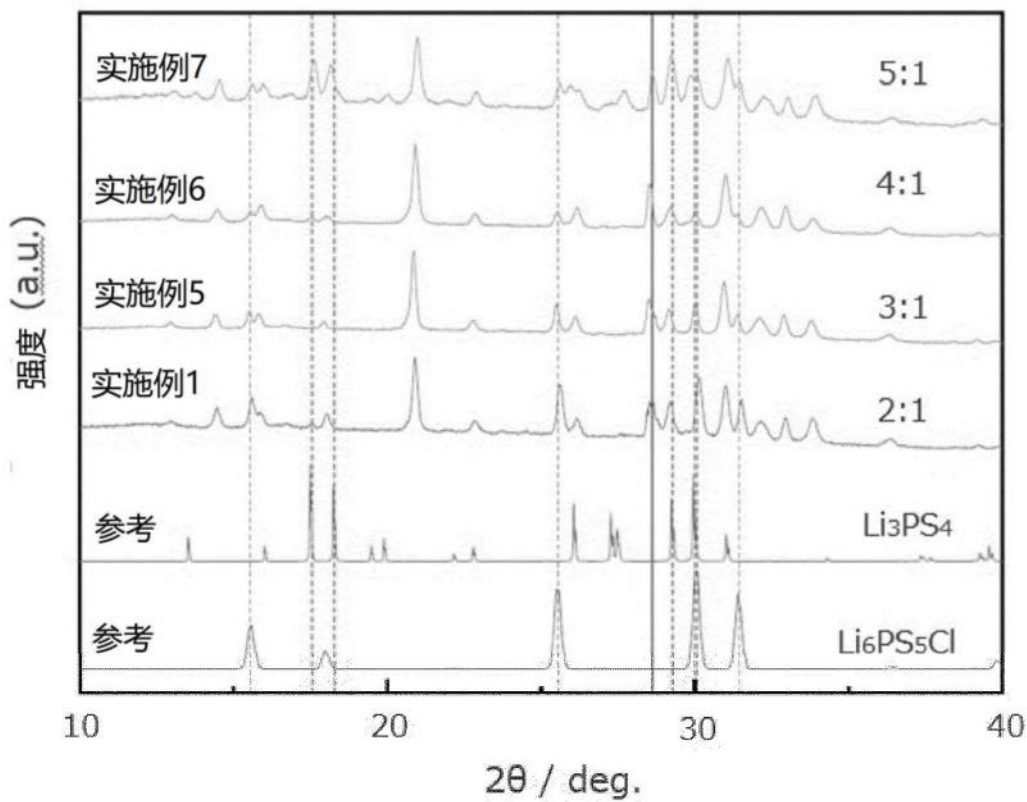


图2

实施例10 ;

$\text{Li}_3\text{PS}_4:\text{LiCl}=4.5:1$

220°C

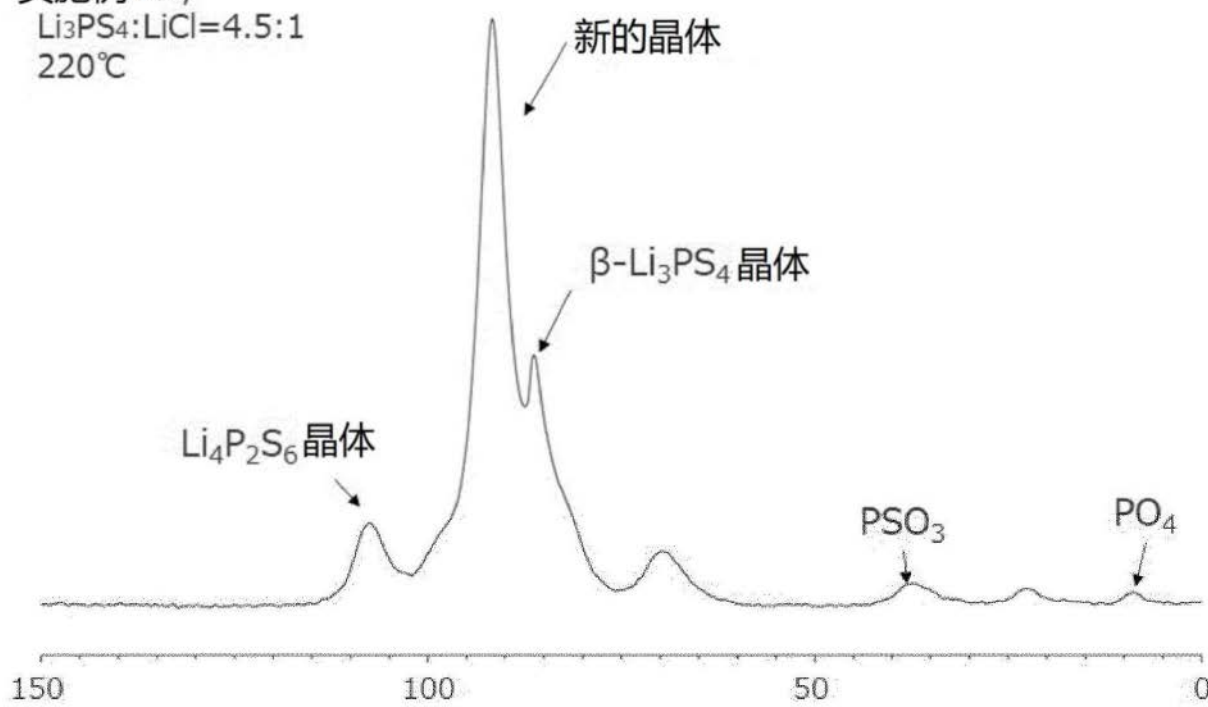


图3

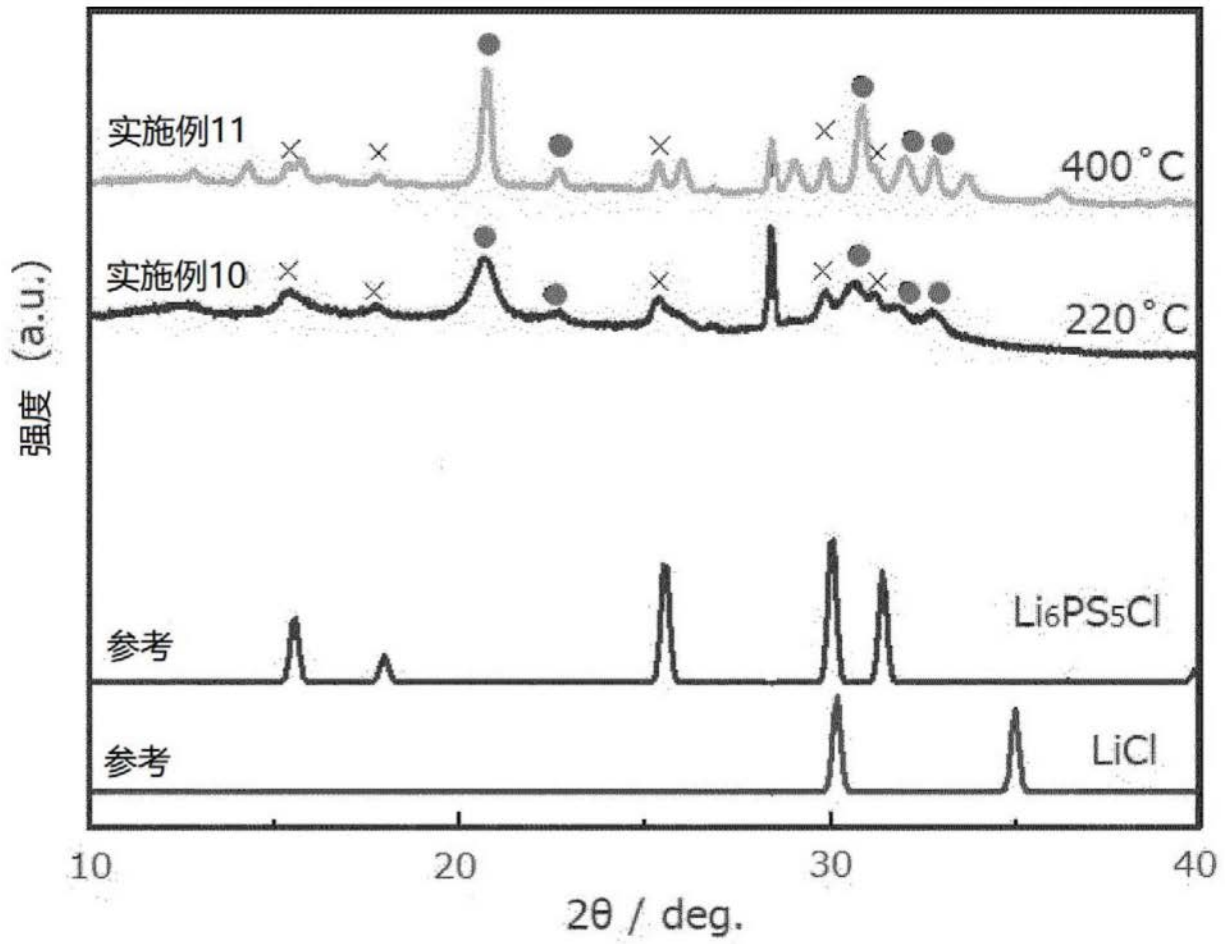


图4

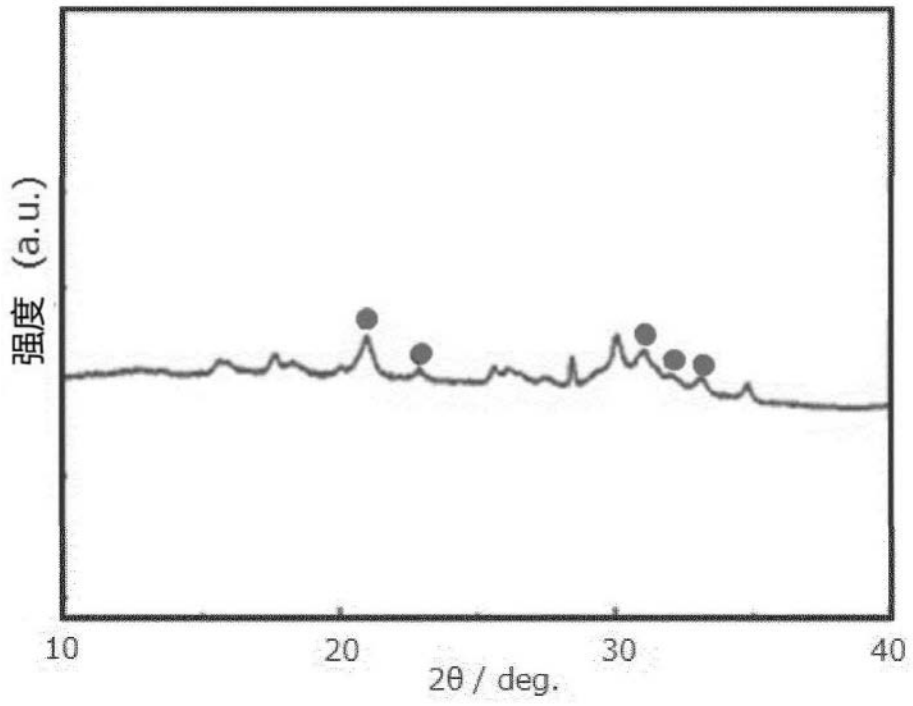


图5

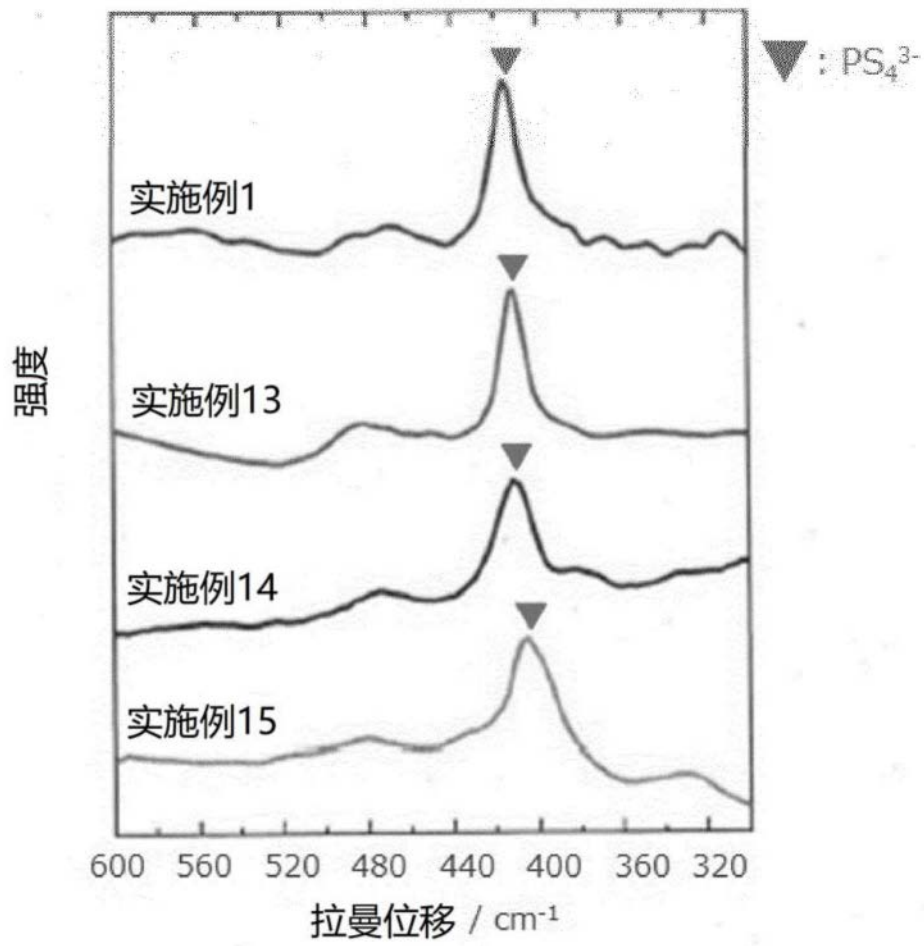


图6

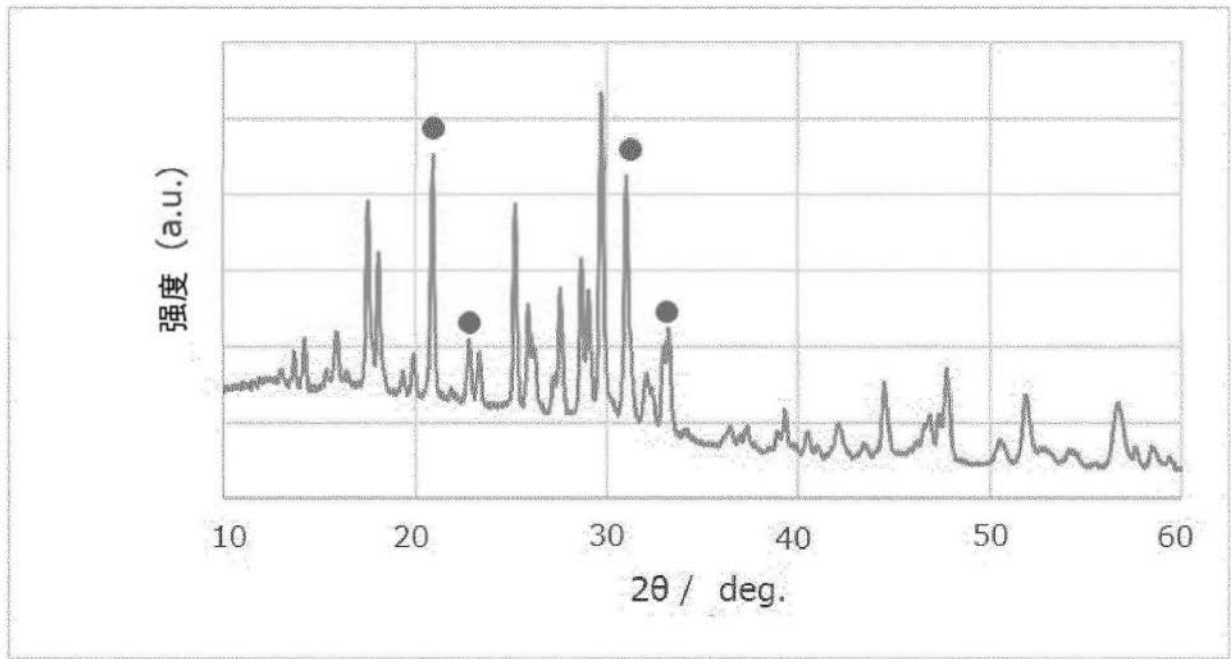


图7

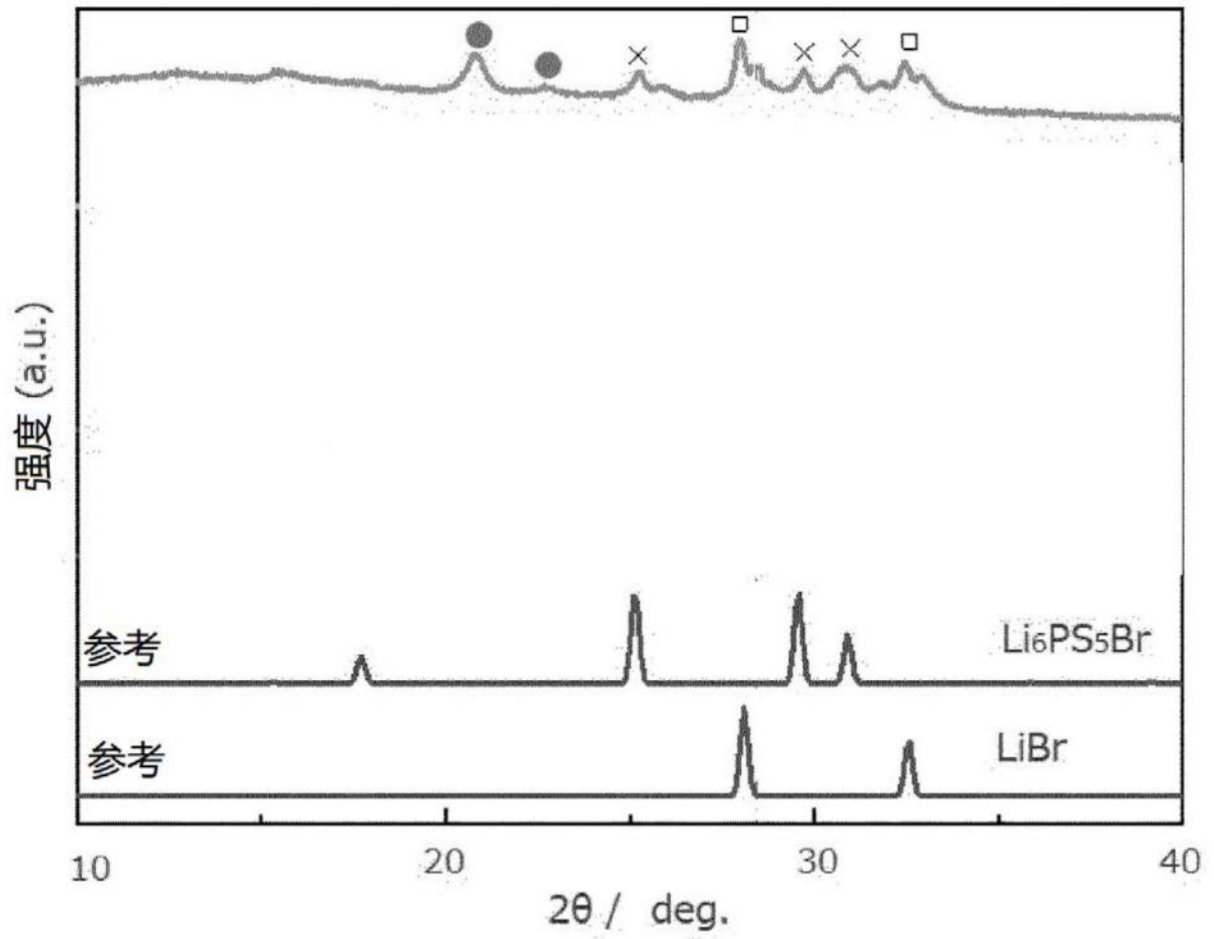


图8

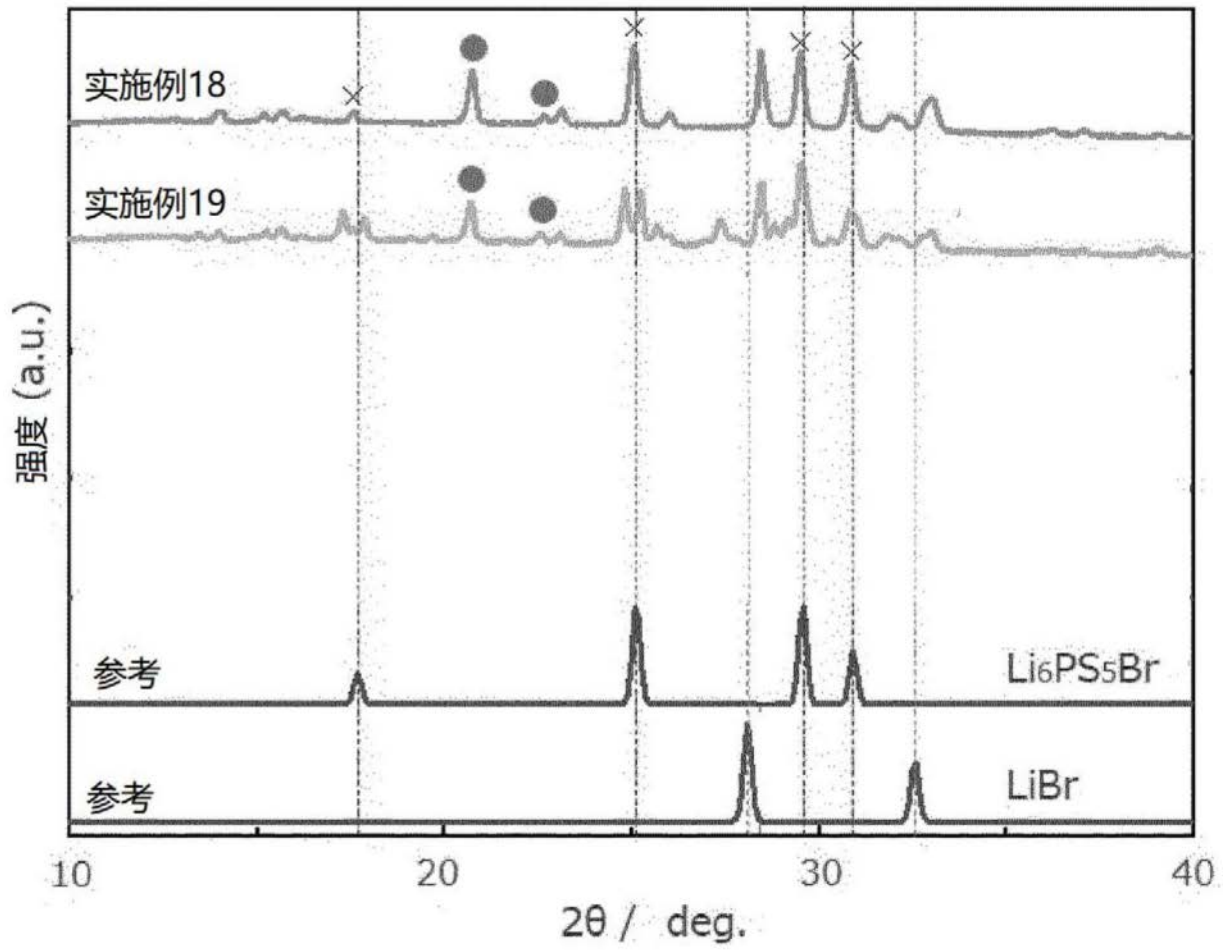


图9