



(10) 申请公布号 CN 118511230 A

(43) 申请公布日 2024.08.16

(21) 申请号 202280087602.8

(22) 申请日 2022.12.01

(30) 优先权数据

2022-000678 2022.01.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/044389 2022.12.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/132167 JA 2023.07.13

(71) 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 菅原孝宜

(74) 专利代理机构 上海立群专利代理事务所

(普通合伙) 31291

专利代理师 毛立群

(51) Int.Cl.

H01B 13/00 (2006.01)

C01B 25/14 (2006.01)

H01G 11/56 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

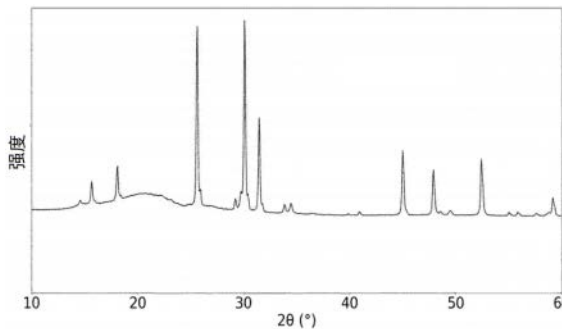
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

硫化物固体电解质的制造方法

(57) 摘要

提供一种方法,其为具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法,包括:混合硫化锂、硫化磷及卤化铵而得到固体电解质前体;以及对所述固体电解质前体进行烧制,在该具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法中,在不使用处理较为繁杂的单质卤素或吸湿性极高的卤化锂的情况下,容易地制造高品质的硫化物固体电解质。



1. 一种具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,包括:  
将硫化锂、硫化磷及卤化铵混合而得到固体电解质前体;以及  
对所述固体电解质前体进行烧制。
2. 如权利要求1所述的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,除了所述硫化锂、硫化磷及卤化铵以外,还混合醇溶剂与非醇溶剂而得到包含固体电解质前体的溶液。
3. 如权利要求2所述的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,具有:  
第1-1工序,将硫化锂、硫化磷及非醇溶剂混合而得到第1-1流体;  
第1-2工序,将硫化锂、卤化铵及醇溶剂混合而得到第1-2流体;以及  
第1-3工序,将所述第1-1流体及所述第1-2流体混合而得到所述包含固体电解质前体的溶液。
4. 如权利要求3所述的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,在所述第1-1工序中,使用混合机或搅拌机将硫化锂、硫化磷及非醇溶剂混合。
5. 如权利要求3或4所述的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,在所述第1-2工序中,使用混合机或搅拌机将硫化锂、卤化铵及醇溶剂混合。
6. 如权利要求3~5的任一项所述的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述第1-1工序中的非醇溶剂的使用量相对于所述第1-1工序中的硫化锂及硫化磷的合计量100g为100mL以上1000mL以下。
7. 如权利要求3~6的任一项所述的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述第1-2工序中的醇溶剂的使用量相对于所述第1-2工序中的硫化锂及卤化铵的合计量100g为200mL以上3000mL以下。
8. 如权利要求2所述的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,具有:  
第2-1工序,将硫化锂、硫化磷、卤化铵及非醇溶剂混合而得到第2-1流体;  
第2-2工序,相对于所述第2-1流体混合醇溶剂而得到所述包含固体电解质前体的溶液。
9. 如权利要求8所述的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,在所述第2-1工序中,使用混合机或搅拌机将硫化锂、硫化磷、卤化铵及非醇溶剂混合。
10. 如权利要求8或9所述的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述第2-1工序中的非醇溶剂的使用量相对于所述第2-1工序的硫化锂、硫化磷及卤化铵的合计量100g为100mL以上1000mL以下。
11. 如权利要求8~10的任一项所述的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述第2-2工序中的醇溶剂的使用量相对于所述第2-1工序的硫化锂、硫化磷及卤化铵的合计量100g为1000mL以上3000mL以下。
12. 如权利要求2~11的任一项所述的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法,其特征在于,所述非醇溶剂是从酯溶剂、醚溶剂、醛溶剂、酮溶剂、胺溶剂、酰胺溶剂、硝基溶剂及腈溶剂中选择的至少一种。

13. 如权利要求1~12的任一项所述的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法,其特征不在于,以200°C以上进行所述烧制。

## 硫化物固体电解质的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及硫化物固体电解质的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着个人计算机、摄像机及移动电话等信息相关设备或通信设备等的迅速普及,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全固体电池的开发。而且,随着固体电解质的普及,更高效且更高品质地制造固体电解质的技术受到关注。

[0003] 此外,已知有为了提高固体电解质的离子电导率,使用单质卤素作为卤素源的方法(参照专利文献1)、或者使用卤化锂作为卤素源的方法(参照专利文献2)。

[0004] 近年来,以全固体电池的实用化为目标,液相法作为除了通用性及应用性以外还能够简便地量产固体电解质的方法而备受瞩目。液相法中存在使用固体电解质材料的溶液均匀法、以及使用不完全溶解而固液共存的悬浮液(浆料)的不均匀法。

[0005] 在液相法中,例如在制作固体电解质原料的络合剂溶液(或浆料),将溶液干燥而得到络合物晶体后,对该络合物晶体进行烧制,由此得到其他晶体的固体电解质(参照专利文献3)。此外,专利文献4中公开有一种硫化物固体电解质的制造方法,其中,将包含原料与溶剂的原料含有液供给至保持为比所述溶剂更高温的其他介质,使所述溶剂挥发并且使所述原料反应,使硫银锗矿型晶体结构析出。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2019-145489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2018/054709号册子

[0011] 专利文献4:日本特开2019-169459号公报

### 发明内容

[0012] 发明要解决的技术问题

[0013] 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方法,在制造具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的方法中,在不使用处理较为繁杂的单质卤素或吸湿性极高的卤化锂的情况下,容易地制造高品质的硫化物固体电解质。

[0014] 用于解决上述技术问题的方案

[0015] 本发明所涉及的改性硫化物固体电解质的制造方法是具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法,包括:

[0016] 将硫化锂、硫化磷及卤化铵混合而得到固体电解质前体;以及

[0017] 对所述固体电解质前体进行烧制。

[0018] 发明效果

[0019] 根据本发明,能够提供一种方法,在制造具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的方法中,在不使用处理较为繁杂的单质卤素或吸湿性极高的卤化锂的情况下,容易地制造高品质的硫化物固体电解质。

#### 附图说明

[0020] 图1是在实施例1中得到的硫化物固体电解质的X射线衍射光谱。

[0021] 图2是在比较例1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

[0022] 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。

[0023] (本发明人为了完成本发明而得到的发现)

[0024] 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。

[0025] 在专利文献1所记载的制造方法中,需要使用处理较为繁杂的单质卤素。

[0026] 此外,在专利文献2所记载的使用卤化锂作为原料的制造方法中,若卤化锂包含水分则硫化物固体电解质的离子电导率有可能降低,因此需要从卤化锂中去除水分。但是,在卤化锂形成了水合物的情况下,难以从水合物中去除水分。

[0027] 在此,本发明人发现,使用卤化铵作为用于制造硫化物固体电解质的成为卤素原子的供给源的原料(以下,有时称为“卤素源”),能够在不使用单质卤素或卤化锂的情况下制造硫化物固体电解质。

[0028] 在本说明书中,“固体电解质”是指在氮气气氛下在25°C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。

[0029] “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。

[0030] 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。

[0031] 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的任一方。

[0032] 本实施方式的第一方案所涉及的硫化物固体电解质的制造方法是具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法,包括:

[0033] 将硫化锂、硫化磷及卤化铵混合而得到固体电解质前体;以及对所述固体电解质前体进行烧制。

[0034] 如上所述,在专利文献1及2所记载的硫化物固体电解质的制造方法中,将处理较为繁杂的单质卤素或吸湿性极高而形成水合物的卤化锂用作原料,因此存在制造效率降低的问题。

[0035] 相对于此,在第一方案所涉及的硫化物固体电解质的制造方法中,通过使用卤化铵作为卤素源,能够消除这些由单质卤素或卤化锂带来的问题。

[0036] 本实施方式的第二方案所涉及的硫化物固体电解质的制造方法为,

[0037] 在上述第一方案所涉及的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法中,除了所述硫化锂、硫化磷及卤化铵以外,还混合醇溶剂与非醇溶剂而得到包含固体电解质前体的溶液。

[0038] 如专利文献3及4那样,作为固体电解质的液相法的制造方法,对具有各种组成的硫化物固体电解质进行了研究。近年来,研究了在车载用途中的应用等,硫化物固体电解质的普及不断发展,对更高品质的硫化物固体电解质的要求增强。因此,在使迄今为止已经进行研究的上述硫化物固体电解质的品质提高的同时,对于更容易地进行制造的方法的必要性也提高。

[0039] 在专利文献3所记载的制造方法(液相法)中,由于使用多个种类的原料,因此在络合剂溶液或浆料中,难以在不使各原料分离的情况下进行合成。因此,由于原料的一部分并不有助于反应,有时固体电解质的离子电导率降低。

[0040] 专利文献4所记载的制造方法也是基于液相法的方法,设想乙醇作为原料含有物的制备中使用的溶剂之一。乙醇等醇溶剂具有原料的反应容易进行这样的优点,另一方面也存在缺点。

[0041] 例如,原料的一部分并不有助于固体电解质的生成,因此存在制造效率降低的情况。已知作为固体电解质的原料而通用的硫化锂( $\text{Li}_2\text{S}$ )的一部分与乙醇等醇溶剂反应而生成乙醇锂等醇锂,不仅并不有助于与和硫化锂( $\text{Li}_2\text{S}$ )一起通用的硫化磷(例如五硫化二磷( $\text{P}_2\text{S}_5$ ))等原料的反应,而且容易作为杂质残留,造成硫化物固体电解质的纯度降低、离子电导率降低等品质降低。此外,关于硫化磷(例如五硫化二磷( $\text{P}_2\text{S}_5$ )),虽然其溶解于乙醇等醇溶剂中,但如果溶解则难以有助于与其他硫化锂( $\text{Li}_2\text{S}$ )等原料的反应。

[0042] 如此,在使用醇溶剂的情况下,原料的一部分并不有助于反应,因此难以得到优异的制造效率。此外,在专利文献4所记载的制造方法中还存在以下缺点:在使用乙醇的情况下,为了使用 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 作为原料,为提高制造效率而对所使用的原料产生制约。

[0043] 此外,在专利文献4中,也研究了其他溶剂的使用,但在得到原料含有物时,需要各种操作。例如在使用四氢呋喃的情况下,需要使用硫单质作为溶解助剂,且在使用脱水吡啶的情况下,为了使反应进行而需要加热,且为了调整粘度而需要进一步追加脱水吡啶,进而需要吹入硫化氢。

[0044] 专利文献3及4所记载的基于液相法的制造方法可以说是在能够通过将原料含有液供给至介质来制造固体电解质这一点上效率优异的制造方法。但是,根据所使用的溶剂的不同,原料的一部分会损失,因此制造效率降低,或者根据所使用的溶剂而对原料产生制约,进而根据所使用的溶剂的不同,所需的操作不同,因此有时操作变得繁杂。因此,在使用乙醇、其他溶剂的液相中使原料反应而制造固体电解质的方法中,在制造效率、通用性等方面,存在实现进一步提高的空间。

[0045] 如上所述,在基于液相法的固体电解质的制造方法中,由于原料的一部分分离或损失而并不有助于反应,成为产生制造效率降低且无法得到高品质的固体电解质的问题的主要原因。而对该问题进一步进行了研究的结果为,可知在具有硫银锗矿型晶体结构的固体电解质等的制造中使用的包含卤素原子的原料、例如溴化锂、碘化锂、氯化锂等卤化锂特别容易产生如上所述的分离及损失。

[0046] 于是,本发明人在进行对基于液相法的固体电解质的制造方法中所使用的溶剂的研究时,着眼于与固体电解质的制造中使用的原料的亲和性,对如何抑制原料的一部分分离及损失进行了研究。

[0047] 然后发现通过使用卤化铵作为固体电解质的原料并且分开使用醇溶剂与非醇溶剂,能够消除采用液相法时的问题、即由于原料的一部分分离及损失而无助于反应、导致制造效率降低的问题,并且能够得到高品质的固体电解质。

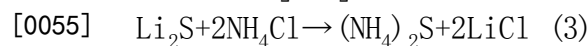
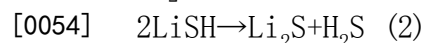
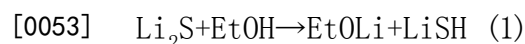
[0048] 如上所述,在专利文献3及4所记载的以往的固体电解质的制造方法中,存在由于所使用的原料的一部分分离及损失而并不有助于反应、导致制造效率降低的问题。

[0049] 根据第二方案所涉及的硫化物固体电解质的制造方法,首先使用卤化铵来代替至今为止所使用的卤化锂作为卤素源。由此,用作原料的硫化锂的大部分在与硫化磷或卤化铵的反应中消耗,因此难以发生原料的分离和损失。

[0050] 上述固体电解质前体包括原料彼此形成结合状态的反应生成物或原料本身,通过对其进行烧制,成为具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质。因此,可认为上述固体电解质前体具有容易形成硫银锗矿型晶体结构的结构。

[0051] 本实施方式所涉及的硫化物固体电解质的制造方法还包括对所述固体电解质前体进行烧制。

[0052] 如上所述,通过使用卤化铵作为原料,用作原料的硫化锂的大部分在与硫化磷或卤化铵的反应中消耗,因此与以往的制造方法相比,能够减少原料的分离及损失,但有时有一部分保持原料的状态而存在。例如,若硫化锂( $\text{Li}_2\text{S}$ )保持原料的状态而存在,则如上所述生成醇锂,因此变得并不有助于与其他原料的反应。而且,若醇锂原样残留,则硫化物固体电解质的纯度降低,且有时通过烧制而醇锂碳化并残留,导致离子电导率降低等品质的降低。但是,在第一方案所涉及的硫化物固体电解质的制造方法中,可认为虽然通过卤化铵与硫化锂的反应而产生硫化铵,在烧制时该硫化铵分解而生成硫化氢,但所述醇锂的至少一部分通过与硫化氢的反应而重新转化为硫化锂。具体而言,可认为发生以下的反应式(1)~(5)的反应。



[0056]  $(\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$  (4)

[0057]  $2\text{EtOLi} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Li}_2\text{S} + 2\text{EtOH}$  (5)

[0058] 上述反应是设想了使用硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 作为原料,并使用氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 作为卤化铵的情况下的反应。若硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 以原样的状态存在,则如反应式 (1) 所示,通过与乙醇反应而生成乙醇锂 ( $\text{EtOLi}$ ) 及氢硫化锂 ( $\text{LiSH}$ )。氢硫化锂 ( $\text{LiSH}$ ) 如反应式 (2) 那样分解,生成硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 及硫化氢。此外,硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 与氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 反应,生成硫化铵 ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ) 与氯化锂 ( $\text{LiCl}$ )。进而,通过反应式 (3) 生成的硫化铵 ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ) 如反应式 (4) 那样分解,生成氨 ( $\text{NH}_3$ ) 及硫化氢。并且,在反应式 (1) 中生成的乙醇锂 ( $\text{EtOLi}$ ) 如反应式 (5) 所示地,与反应式 (2) 及 (4) 中生成的硫化氢反应,生成硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ )。通过反应式 (5) 生成的硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 有时也与其他原料反应而形成硫化物固体电解质,即便原样残留,也不会发生使硫化物固体电解质的离子电导率降低这样的情况。如此,通过一边生成硫化氢一边进行烧制,能够抑制原料的损失且提高硫化物固体电解质的品质。

[0059] 此外,通过对固体电解质前体的烧制,形成硫银锗矿型晶体结构,并且其结晶度提高,因此可得到高品质的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质。

[0060] 以上,通过使用卤化铵作为原料,并一边生成硫化氢一边进行烧制,能够消除由于原料的一部分分离及损失而并不有助于反应、导致制造效率降低的问题,能够容易地制造减少杂质而具有高离子电导率的高品质的硫化物固体电解质。

[0061] 本实施方式的第三方案所涉及的硫化物固体电解质的制造方法为,

[0062] 在上述第二方案所涉及的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法中,具有:

[0063] 第1-1工序,将硫化锂、硫化磷及非醇溶剂混合而得到第1-1流体;

[0064] 第1-2工序,将硫化锂、卤化铵及醇溶剂混合而得到第1-2流体;以及

[0065] 第1-3工序,将所述第1-1流体与所述第1-2流体混合而得到所述包含固体电解质前体的溶液。

[0066] 在第1-1工序中,通过非醇溶剂下使硫化锂与硫化磷反应,能够抑制醇锂的生成,因此不易产生原料的分离及损失,可更有效地得到固体电解质前体,作为结果,能够提高制造效率且容易地制造高品质的硫化物固体电解质。

[0067] 此外,在第1-2工序中,在醇溶剂的存在下使硫化锂与卤化锂反应,从而反应容易进行。

[0068] 本实施方式的第四方案所涉及的硫化物固体电解质的制造方法为,

[0069] 在上述第三方案所涉及的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法中,在所述第1-1工序中,使用混合机或搅拌机将硫化锂、硫化磷及非醇溶剂混合。

[0070] 此外,本实施方式的第五方案所涉及的硫化物固体电解质的制造方法为,

[0071] 在上述第三或第四方案所涉及的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法中,在所述第1-2工序中,使用混合机或搅拌机将硫化锂、卤化铵及醇溶剂混合。

[0072] 第1-1工序中的硫化锂、硫化磷及非醇溶剂的混合、第1-2工序中的硫化锂、卤化铵及醇溶剂的混合使用混合机、搅拌机即可,即不使用粉碎机那样的需要较大能量的设备进行混合即可,因此可以说是制造效率优异的制造方法。

[0073] 本实施方式的第六方案所涉及的硫化物固体电解质的制造方法为,

[0074] 在上述第三~第五的任一方案所涉及的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法中,所述第1-1工序中的非醇溶剂的使用量相对于所述第1-1工序中的硫化锂及硫化磷的合计量100g为100mL以上1000mL以下。

[0075] 通过将第1-1工序中的非醇溶剂的使用量设为上述范围内,能够更有效地使硫化锂与硫化磷反应。

[0076] 本实施方式的第七方案所涉及的硫化物固体电解质的制造方法为,

[0077] 在上述第三~第六的任一方案所涉及的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法中,所述第1-2工序中的醇溶剂的使用量相对于所述第1-2工序中的硫化锂及卤化铵的合计量100g为200mL以上3000mL以下。

[0078] 通过将第1-2工序中的醇溶剂的使用量设为上述范围内,能够更有效地使硫化锂与卤化铵反应。

[0079] 本实施方式的第八方案所涉及的硫化物固体电解质的制造方法为,

[0080] 在上述第二方案所涉及的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法中,具有:

[0081] 第2-1工序,将硫化锂、硫化磷、卤化铵及非醇溶剂混合而得到第2-1流体;

[0082] 第2-2工序,相对于所述第2-1流体混合醇溶剂而得到所述包含固体电解质前体的溶液。

[0083] 在第2-1工序中,通过非醇溶剂下使硫化锂、硫化磷与卤化铵反应,能够抑制醇锂的生成,因此不易产生原料的分离及损失,可更有效地得到固体电解质前体,作为结果,能够提高制造效率且容易地制造高品质的硫化物固体电解质。

[0084] 此外,在第2-2工序中,通过使醇溶剂相对于在第2-1工序中得到的流体(第2-1流体)混合,残留的未反应原料的反应变得容易进行。

[0085] 本实施方式的第九方案所涉及的硫化物固体电解质的制造方法为,

[0086] 在上述第八方案所涉及的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法中,在所述第2-1工序中,使用混合机或搅拌机将硫化锂、硫化磷、卤化铵及非醇溶剂混合。

[0087] 第2-1工序中的硫化锂、硫化磷、卤化铵及非醇溶剂的混合使用混合机、搅拌机即可,即不使用粉碎机那样的需要较大能量的设备进行混合即可,因此可以说是制造效率优异的制造方法。

[0088] 本实施方式的第十方案所涉及的硫化物固体电解质的制造方法为,

[0089] 在上述第八或第九方案所涉及的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法中,所述第2-1工序中的非醇溶剂的使用量相对于所述第2-1工序中的硫化锂、硫化磷及卤化铵的合计量100g为100mL以上1000mL以下。

[0090] 通过将第2-1工序中的非醇溶剂的使用量设为上述范围内,能够更有效地使硫化锂、硫化磷与卤化铵反应。

[0091] 本实施方式的第十一方案所涉及的硫化物固体电解质的制造方法为,

[0092] 在上述第八~第十的任一方案所涉及的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法中,所述第2-2工序中的醇溶剂的使用量相对于所述第2-1工序中的硫化锂、硫化磷及卤化铵的合计量100g为1000mL以上3000mL以下。

[0093] 通过将第2-2工序中的醇溶剂的使用量设为上述范围内,能够更有效地使硫化锂、硫化磷与卤化铵反应。

[0094] 本实施方式的第十二方案所涉及的硫化物固体电解质的制造方法为,

[0095] 在上述第二~第十一的任一方案所涉及的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法中,所述非醇溶剂是从酯溶剂、醚溶剂、醛溶剂、酮溶剂、胺溶剂、酰胺溶剂、硝基溶剂及腈溶剂中选择的至少一种。

[0096] 非醇溶剂若为上述溶剂,则能够提高制造效率且容易地制造高品质的硫化物固体电解质。

[0097] 本实施方式的第十三方案所涉及的硫化物固体电解质的制造方法为,

[0098] 在上述第一~第十二的任一方案所涉及的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法中,以200°C以上进行所述烧制。

[0099] 通过将烧制的温度设为200°C以上,能够更有效地使醇锂成为 $\text{Li}_2\text{S}$ ,抑制因包含醇锂导致的离子电导率的降低等品质的降低,且容易得到具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质,因此能够提高制造效率且容易制造高品质的硫化物固体电解质。

[0100] 以下与上述方案相对应地对本实施方式的硫化物固体电解质的制造方法更详细地进行说明。

[0101] (硫化物固体电解质的制造方法)

[0102] 本实施方式的硫化物固体电解质的制造方法为具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质的制造方法,包括:

[0103] 将硫化锂、硫化磷及卤化铵混合而得到固体电解质前体;以及

[0104] 对所述固体电解质前体进行烧制。

[0105] 此外,在本实施方式的硫化物固体电解质的制造方法中,可以以固相的方式将硫化锂、硫化磷及卤化铵混合而得到固体电解质前体,但优选除了硫化锂、硫化磷及卤化铵以外,还混合醇溶剂与非醇溶剂而得到包含固体电解质前体的溶液。

[0106] (固体电解质原料)

[0107] 作为在本实施方式的制造方法中使用的固体电解质原料,至少使用硫化锂、硫化磷及卤化铵。作为卤素原子,优选氯原子、溴原子、碘原子,更优选氯原子、溴原子,优选包含至少两种卤素原子。

[0108] 作为在本实施方式的制造方法中使用的原料,具体而言,可例举硫化锂;三硫化二磷( $\text{P}_2\text{S}_3$ )、五硫化二磷( $\text{P}_2\text{S}_5$ )等硫化磷;氟化铵、氯化铵、溴化铵、碘化铵等卤化铵;氟化锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂等卤化锂;各种氟化磷( $\text{PF}_3$ 、 $\text{PF}_5$ )、各种氯化磷( $\text{PCl}_3$ 、 $\text{PCl}_5$ 、 $\text{P}_2\text{Cl}_4$ )、各种溴化磷( $\text{PBr}_3$ 、 $\text{PBr}_5$ )、各种碘化磷( $\text{PI}_3$ 、 $\text{P}_2\text{I}_4$ )等卤化磷;硫代磷酰氟( $\text{PSF}_3$ )、硫代磷酰氯( $\text{PSCl}_3$ )、硫代磷酰溴( $\text{PSBr}_3$ )、硫代磷酰碘( $\text{PSI}_3$ )、硫代磷酰氟二氯( $\text{PSCl}_2\text{F}$ )、硫代磷酰氟二溴( $\text{PSBr}_2\text{F}$ )等卤化硫代磷酰;氟( $\text{F}_2$ )、氯( $\text{Cl}_2$ )、溴( $\text{Br}_2$ )、碘( $\text{I}_2$ )等卤素单质等。

[0109] 作为可以用作上述以外的原料的物质,例如为包含从碱金属原子、硫原子、磷原子及卤素原子中选择的至少一种原子且包含该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、硫化铯等碱金属硫化物;硫化硅、硫化锗、硫化硼、硫化镓、硫化锡( $\text{SnS}$ 、 $\text{SnS}_2$ )、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；三氯化磷( $\text{POCl}_3$ )、三溴氧化磷( $\text{POBr}_3$ )等卤素氧化磷；等。

[0110] 在本实施方式中,从更容易地得到具有高离子电导率的硫化物固体电解质的观点出发,在碱金属原子中,优选锂原子、钠原子,更优选锂原子,且在卤素原子中,优选氯原子、溴原子、碘原子,更优选氯原子。此外,这些原子可以单独使用或者将多种组合使用。

[0111] 作为所述卤化铵,可如上所述地例举氟化铵、氯化铵、溴化铵、碘化铵等,但能够将从中选择的1种或2种以上组合而使用。

[0112] 作为在本实施方式中使用的固体电解质原料,上述例示的原料能够单独使用或者组合多种使用。

[0113] 此外,在本实施方式中,还能够使用包含 $\text{PS}_4$ 结构等的 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 等固体电解质作为原料。通过使用 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 等固体电解质作为原料,能够抑制如上所述的硫化锂( $\text{Li}_2\text{S}$ )、硫化磷(例如五硫化二磷( $\text{P}_2\text{S}_5$ ))等的分离及损失,且 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 等反应生成物能够成为硫化物固体电解质的基本结构,因此容易得到具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质。

[0114] 另一方面,为了得到 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 等固体电解质,使用硫化锂( $\text{Li}_2\text{S}$ )与硫化磷(例如五硫化二磷( $\text{P}_2\text{S}_5$ )),通过机械研磨法、浆料法、熔融淬火法等以往存在的制造方法来制造。因此,也存在本实施方式的制造方法的制造效率降低的情况。在本实施方式的制造方法中,如上所述,通过使用卤化铵作为原料,抑制了原料的分离及损失。考虑到这一点,在本实施方式的制造方法中,使用 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 等反应生成物作为原料的必要性并不高。

[0115] 在本实施方式中使用硫化锂作为包含碱金属的化合物的情况下,硫化锂优选为粒子。

[0116] 硫化锂粒子的平均粒径( $D_{50}$ )优选为 $10\mu\text{m}$ 以上 $2000\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $30\mu\text{m}$ 以上 $1500\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $50\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下。在本说明书中,平均粒径( $D_{50}$ )是在描绘粒径分布累计曲线时从粒径最小的粒子依次累计而达到整体的50%时的粒径,体积分布例如为能够使用激光衍射/散射式粒径分布测量装置测量的平均粒径。此外,在作为上述原料而例示的物质中,对于固体的原料优选具有与上述硫化锂粒子相同程度的平均粒径的固体的原料,即,优选平均粒径在与上述硫化锂粒子的平均粒径相同的范围内的固体的原料。

[0117] (关于原料的掺混比)

[0118] 硫化锂的使用量相对于硫化锂及硫化磷的合计量优选为70mol%以上,更优选为76mol%以上,进一步优选为82mol%以上,作为上限优选为92mol%以下,更优选为88mol%以下,进一步优选为86mol%以下。

[0119] 若硫化锂的使用量在上述范围内,则可容易得到具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质。

[0120] 在使用硫化锂、五硫化二磷、卤化铵、根据需要使用的其他原料的情况下,硫化锂及五硫化二磷相对于这些的合计的含量优选为55mol%以上,更优选为65mol%以上,进一步优选为63mol%以上,作为上限优选为85mol%以下,更优选为75mol%以下,进一步优选为70mol%以下。

[0121] 若硫化锂及五硫化二磷的含量在上述范围内,则可容易得到具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质。

[0122] 此外,在组合使用氯化铵与溴化铵作为卤化铵的情况下,氯化铵相对于氯化铵及

溴化铵的合计的比例优选为1mol%以上,更优选为20mol%以上,进一步优选为40mol%以上,更进一步优选为55mol%以上,作为上限优选为99mol%以下,更优选为90mol%以下,进一步优选为80mol%以下,更进一步优选为75mol%以下。

[0123] 若氯化铵的比例在上述范围内,则可容易得到具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质。

[0124] (醇溶剂)

[0125] 作为醇溶剂,例如可例举:甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、2-乙基己醇等脂肪族伯醇及脂肪族仲醇;乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇等多元醇;环戊醇、环己醇、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。

[0126] 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。

[0127] (非醇溶剂)

[0128] 作为非醇溶剂,优选为不同于所述醇溶剂的溶剂,且为至少包含氧原子及氮原子中的任一种原子的溶剂。作为这样的非醇溶剂,具体而言,可优选地例举:从醚溶剂、酯溶剂、醛溶剂及酮溶剂中选择的至少一种含有氧原子的溶剂;从胺溶剂、酰胺溶剂、硝基溶剂及腈溶剂中选择的至少一种含有氮原子的溶剂。

[0129] 作为含有氧原子的溶剂,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。

[0130] 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、乙酰丙酯、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。

[0131] 此外,作为醛溶剂,可优选地例举甲醛、乙醛、二甲基甲酰胺等;作为酮溶剂,可优选地例举丙酮、甲乙酮等。

[0132] 作为含有氮原子的溶剂,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,即胺溶剂、酰胺溶剂、硝基溶剂、腈溶剂。

[0133] 作为胺溶剂,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。

[0134] 作为酰胺溶剂,可优选地例举二甲基甲酰胺、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。

[0135] 此外,作为硝基溶剂,可例举硝基苯等,作为腈溶剂,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。

[0136] 作为非醇溶剂,在上述各种溶剂中,优选醚溶剂、酯溶剂及胺溶剂,更优选醚溶剂。且在醚溶剂中,优选脂环式醚,特别优选四氢呋喃。

[0137] (其他溶剂)

[0138] 在本实施方式的制造方法中,也能够使用上述醇溶剂及非醇溶剂以外的其他溶剂。作为其他溶剂,例如可例举不具有氧原子、氮原子等杂原子的溶剂。

[0139] 作为这样的溶剂,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。

[0140] 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。

[0141] 在使用上述其他溶剂的情况下,可以与上述醇溶剂组合使用,也可以与上述非醇溶剂组合使用。

[0142] 其他溶剂的使用量没有特别限制。

[0143] (得到溶液)

[0144] 在本实施方式的制造方法中,通过将上述的硫化锂、五硫化二磷、卤化铵、醇溶剂及非醇溶剂混合而得到包含固体电解质前体的溶液。

[0145] 包含固体电解质前体的溶液含有醇溶剂、非醇溶剂、固体电解质前体,固体电解质前体以溶解的状态存在。

[0146] 在本实施方式的制造方法中,作为得到包含固体电解质前体的溶液的具体的方法,可例举以下说明的方案1与方案2这两种方法。

[0147] 本实施方式的方案1具有:

[0148] 第1-1工序,将硫化锂、硫化磷及非醇溶剂混合而得到第1-1流体;

[0149] 第1-2工序,将硫化锂、卤化铵及醇溶剂混合而得到第1-2流体;

[0150] 第1-3工序,将所述第1-1流体与所述第1-2流体混合而得到所述包含固体电解质前体的溶液。

[0151] 本实施方式的方案2具有:

[0152] 第2-1工序,将硫化锂、硫化磷、卤化铵及非醇溶剂混合而得到第2-1流体;

[0153] 第2-2工序,相对于所述第2-1流体混合醇溶剂而得到所述包含固体电解质前体的溶液。

[0154] 上述第1-1工序及第2-1工序中的混合例如能够使用混合机、搅拌机进行。另外,在使用粉碎机的情况下,虽然会发生原料的粉碎,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,但由于在本实施方式的制造方法中,使反应在溶剂(液相)中进行,因此并不优选使用粉碎机。

[0155] 因此,在本实施方式的制造方法中,硫化锂、硫化磷及非醇溶剂的混合优选使用被称为混合机、搅拌机的设备进行。即,也可以说上述混合能够通过搅拌、混合、或将它们的任一种组合而成的处理进行。

[0156] 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。

[0157] 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。

[0158] 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以下左右即可,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。

[0159] 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20~60℃。此外,混合时间通常为0.1~500小时,从更有效且更大量地制备反应生成物的观点出发,优选为1~400小时,更优选为3~300小时,进一步优选为5~200小时,更进一步优选为10~100小时。

[0160] 上述第1-2工序、第1-3工序及第2-2工序中的混合与上述第1-1工序及第2-1工序的混合同样,例如能够使用混合机、搅拌机来进行。能够用于第1-2工序、第1-3工序及第2-2工序的混合的混合机、搅拌机能够从作为能够用于第1-1工序及第2-1工序的混合的混合机、搅拌机而例示的混合机、搅拌机中选择而采用。

[0161] 作为在上述第1-2工序中使用搅拌机、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20~60℃。此外,混合时间通常为1分钟~100小时,从更有效且更大量地制备固体电解质前体的观点出发,优选为3分钟~80小时,更优选为5分钟~50小时,进一步优选为10分钟~10小时,更进一步优选为20分钟~1小时。

[0162] 作为上述第1-1工序中的非醇溶剂的使用量,相对于第1-1工序中的硫化锂及五硫化二磷的合计量100g优选为100mL以上,更优选为200mL以上,进一步优选为400mL以上,更进一步优选为600mL以上,作为上限优选为2000mL以下,更优选为1500mL以下,进一步优选为1000mL以下,更进一步优选为900mL以下。

[0163] 作为上述第1-2工序中的醇溶剂的使用量,相对于原料100g优选为200mL以上,更优选为200mL以上,进一步优选为350mL以上,更进一步优选为450mL以上,作为上限优选为3000mL以下,更优选为2500mL以下,进一步优选为2000mL以下,更进一步优选为1800mL以下。

[0164] 作为上述第2-1工序中的非醇溶剂的使用量,相对于第2-1工序中的硫化锂及五硫化二磷的合计量100g优选为100mL以上,更优选为200mL以上,进一步优选为400mL以上,更进一步优选为600mL以上,作为上限优选为1000mL以下,更优选为800mL以下,进一步优选为700mL以下,更进一步优选为600mL以下。

[0165] 作为上述第2-2工序中的醇溶剂的使用量,相对于原料100g优选为200mL以上,更优选为200mL以上,进一步优选为350mL以上,更进一步优选为450mL以上,作为上限优选为

3000mL以下,更优选为2500mL以下,进一步优选为2000mL以下,更进一步优选为1800mL以下。

[0166] (干燥)

[0167] 包含固体电解质前体的溶液可以在后述的烧制之前进行干燥。即,本实施方式的制造方法可以包括干燥包含固体电解质前体的溶液。

[0168] 通过进行干燥而使溶液中包含的醇溶剂及非醇溶剂挥发,由此上述反应式(4)及(5)所示的反应容易进行,容易使醇锂成为硫化锂。并且,能够有效地抑制离子电导率的降低等品质的降低,可得到高品质的硫化物固体电解质。

[0169] 能够在与上述混合中使用的醇溶剂及非醇溶剂的种类对应的温度下进行干燥。例如,能够在上述醇溶剂及非醇溶剂的沸点以上的温度下进行。

[0170] 作为干燥条件,干燥温度由于根据进行干燥的压力条件、醇溶剂及非醇溶剂的沸点改变而无法一概而论,但通常为5°C以上230°C以下,优选为20°C~220°C,更优选为35~215°C,进一步优选为50~210°C,作为压力条件,能够为常压、加压下,但优选使用真空泵等设为减压干燥(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。

[0171] (烧制)

[0172] 本实施方式的制造方法包括对所述固体电解质前体进行烧制。通过进行烧制,例如能够使可作为所述溶液中包含的硫化锂与醇溶剂的反应生成物而生成的醇锂等杂质成为硫化锂,且由于形成硫银锗矿型晶体结构,并且其结晶度提高,因此可得到高品质的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质。

[0173] 此外,能够在不进行上述干燥的情况下去除溶液中包含的醇溶剂及非醇溶剂。

[0174] 作为烧制的加热温度,由于根据醇溶剂及非醇溶剂的种类而变化,因此不能一概地进行规定,但优选为200°C以上,更优选为250°C以上,进一步优选为350°C以上,更进一步优选为400°C以上,作为上限优选为700°C以下,更优选为600°C以下,进一步优选为500°C以下,更进一步优选为450°C以下。另外,加热温度是指烧制时的最高温度。

[0175] 此外,烧制时间通常为1分钟~20小时,优选为10分钟~16小时,更优选为30分钟~12小时,进一步优选为1小时~10小时。另外,烧制时间是指保持烧制的加热温度的时间。

[0176] 此外,烧制也可以一边供给氮气、氩气等惰性气体一边进行。

[0177] 烧制的方法并没有特别限制,例如能够例举使用真空加热装置、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。

[0178] (硫化物固体电解质)

[0179] 通过上述制造方法得到的硫化物固体电解质是具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质。

[0180] 硫银锗矿型晶体结构是基本上具有 $\text{Li}_7\text{PS}_6$ 的结构骨架且P的一部分被Si取代而成的结构,例如以组成式 $\text{Li}_{7-x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y\text{S}_6$ 及 $\text{Li}_{7+x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y\text{S}_6$  ( $x$ 为 $-0.6\sim 0.6$ , $y$ 为 $0.1\sim 0.6$ )表示的晶体结构为立方晶或斜方晶,优选为立方晶,在使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线的X射线衍射测量中,主要具有在 $2\theta=15.5^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $30.0^\circ$ 、 $31.4^\circ$ 、 $45.3^\circ$ 、 $47.0^\circ$ 及 $52.0^\circ$ 的位置出现的峰。

[0181] 以组成式 $\text{Li}_{7-x-2y}\text{PS}_{6-x-y}\text{Cl}_x$  ( $0.8\leq x\leq 1.7$ , $0<y\leq -0.25x+0.5$ )表示的晶体结构优

选为立方晶,在使用CuK $\alpha$ 射线的X射线衍射测量中,主要具有在 $2\theta=15.5^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $30.0^\circ$ 、 $31.4^\circ$ 、 $45.3^\circ$ 、 $47.0^\circ$ 及 $52.0^\circ$ 的位置出现的峰。此外,以组成式 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Ha}_x$  (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 $\alpha$ 射线的X射线衍射测量中,主要具有在 $2\theta=15.5^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $30.0^\circ$ 、 $31.4^\circ$ 、 $45.3^\circ$ 、 $47.0^\circ$ 及 $52.0^\circ$ 的位置出现的峰。

[0182] 另外,关于这些峰位置,可以在 $\pm 0.5^\circ$ 的范围内浮动。

[0183] 作为通过本实施方式的制造方法得到的具有硫银锗矿型晶体结构的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。

[0184] (用途)

[0185] 通过本实施方式的硫化物固体电解质的制造方法得到的具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质如上所述,是杂质较少、具有高离子电导率的高品质的硫化物固体电解质。因此,由于具有优异的电池性能而能够适宜地用于电池。

[0186] 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。

[0187] 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。

[0188] 实施例

[0189] 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。

[0190] (离子电导率的测量)

[0191] 在本实施例中,如下所述地进行离子电导率的测量。

[0192] 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 $S:0.283\sim 0.785\text{cm}^2$ )、高度(L)0.1~0.3cm的圆形颗粒从而制成试样。将该试样的上下取作电极端子,在 $25^\circ\text{C}$ 下通过交流阻抗法进行测量(频率范围: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 $-Z''$ ( $\Omega$ )为最小的点处的实数部 $Z'$ ( $\Omega$ )作为电解质的体电阻 $R$ ( $\Omega$ ),按照以下公式计算离子电导率 $\sigma$ (S/cm)。

[0193]  $R=\rho(L/S)$

[0194]  $\sigma=1/\rho$

[0195] (粉末X射线衍射测量)

[0196] 在本实施例中,如下所述地进行粉末X射线衍射测量(XRD)。

[0197] 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。

[0198] 测量装置:MiniFlex,株式会社理学制

[0199] 管电压:40kV

[0200] 管电流:150mA

[0201] X射线波长:Cu-K $\alpha$ 射线(1.5418 Å)

[0202] 光学系统:集中法

[0203] 狭缝构成:索拉狭缝2.5°、发散狭缝0.625°、使用K $\beta$ 滤波器(Ni板)

[0204] 检测器:半导体检测器

[0205] 测量范围:2 $\theta$ =10-60deg

[0206] 步宽、扫描速度:2.5deg、0.02deg/秒

[0207] 实施例1

[0208] 在氩气气氛下,向茄型烧瓶(容量:100mL)中导入0.471g(0.0100mol)硫化锂及0.759g(0.0034mol)五硫化二磷作为原料。导入搅拌子,一边用搅拌器搅拌一边加入10mL四氢呋喃作为非醇溶剂,在室温(23°C)下进行12小时的混合(转速:300rpm),得到包含上述原料、反应生成物(包含Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>)及非醇溶剂(四氢呋喃)的混合物(第1-1流体)。

[0209] 接着,在氩气气氛下,向另一茄型烧瓶(容量:100mL)中导入0.377g(0.0080mol)硫化锂、0.365g(0.0068mol)氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl)及0.401g(0.0041mol)溴化铵(NH<sub>4</sub>Br)作为原料。导入搅拌子,一边用搅拌器搅拌一边加入30mL乙醇作为醇溶剂,在室温(23°C)下进行30分钟的混合,得到包含上述原料、反应生成物及醇溶剂(乙醇)的溶液(第1-2流体)。

[0210] 然后,将如上所述地得到的第1-1流体与第1-2流体在室温(23°C)下混合5分钟,制备包含固体电解质前体的溶液。

[0211] 将得到的溶液在真空下以150°C进行2小时的干燥,接着以200°C进行2小时的干燥,得到固体电解质前体。

[0212] 将得到的固体电解质前体以430°C进行8小时的烧制,得到硫化物固体电解质。

[0213] 针对得到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,测量离子电导率的结果为,离子电导率为5.3mS/cm。

[0214] 比较例1

[0215] 在氩气气氛下,向茄型烧瓶(容量:100mL)中导入0.471g(0.0100mol)硫化锂、0.759g(0.0034mol)五硫化二磷作为原料。导入搅拌子,一边用搅拌器搅拌一边加入10mL四氢呋喃,在室温(23°C)下进行12小时的混合(转速:300rpm),得到混合物。

[0216] 在混合物之外,另将0.126g(0.0027mol)硫化锂、0.289g(0.0068mol)氯化锂(LiCl)及0.356g(0.0041mol)溴化锂(LiBr)溶解于10mL乙醇中,制备溶液。

[0217] 接着,在混合物中加入溶液及20mL乙醇,通过室温(23°C)进行5分钟的混合后,将所得到的溶液在真空下以150°C进行2小时干燥,得到粉末。将得到的粉末在430°C下进行2小时的烧制,得到硫化物固体电解质。得到的硫化物固体电解质成为黑色粉末。

[0218] 针对得到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,测量离子电导率的结果为,离子电导率为4.4mS/cm。

[0219] 将上述实施例1及比较例1中的卤素源、溶液制造的方案、离子电导率的关系示出在下述第1表。

[0220] [表1]

[0221] 第1表

[0222]

		实施例1	比较例1
卤素源	-	NH <sub>4</sub> Cl/NH <sub>4</sub> Br	LiCl/LiBr

溶液制造的方案	-	第1方案	第1方案
离子电导率	mS/cm	5.3	4.4

## [0223] 实施例2

[0224] 在氩气气氛下,向茄型烧瓶(容量:100mL)中导入0.597g (0.0127mol) 硫化锂、0.759g (0.0034mol) 五硫化二磷、0.365g (0.0068mol) 氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl)及0.401g (0.0041mol) 溴化铵(NH<sub>4</sub>Br)作为原料。导入搅拌子,一边用搅拌器搅拌一边加入10mL四氢呋喃作为非醇溶剂,在室温(23°C)下进行12小时的混合(转速:300rpm),得到包含上述原料、反应生成物(包含Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>)及非醇溶剂(四氢呋喃)的混合物(第2-1流体)。

[0225] 接着,供给20mL乙醇作为醇溶剂,在室温(23°C)下进一步进行5分钟的混合,制备包含固体电解质前体的溶液。

[0226] 将得到的溶液在真空下以150°C进行2小时的干燥,接着以200°C进行2小时的干燥,得到固体电解质前体。

[0227] 将得到的固体电解质前体以430°C进行8小时的烧制,得到硫化物固体电解质。

[0228] 对得到的硫化物固体电解质测量离子电导率的结果为,离子电导率为4.3mS/cm。

## [0229] 比较例2

[0230] 在氩气气氛下,向茄型烧瓶(容量:100mL)中导入0.597g (0.0127mol) 硫化锂、0.759g (0.0034mol) 五硫化二磷、0.289g (0.0068mol) 氯化锂(LiCl)及0.356g (0.0041mol) 溴化锂(LiBr)作为原料。导入搅拌子,一边用搅拌器搅拌一边加入10mL四氢呋喃作为非醇溶剂,在室温(23°C)下进行12小时的混合(转速:300rpm),得到包含上述原料、反应生成物(包含Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>)及非醇溶剂(四氢呋喃)的混合物(第2-1流体)。

[0231] 接着,供给30mL乙醇作为醇溶剂,进一步进行5分钟的混合,在200°C下制备包含固体电解质前体的溶液。

[0232] 在200°C下进行2小时的真空干燥,得到固体电解质前体。

[0233] 将得到的固体电解质前体以430°C进行8小时的烧制,得到硫化物固体电解质。

[0234] 对得到的硫化物固体电解质测量离子电导率的结果为,离子电导率为3.8mS/cm。

[0235] 将上述实施例2及比较例2中的卤素源、溶液制造的方案、离子电导率的关系示出在下述第2表。

## [0236] [表2]

## [0237] 第2表

		实施例2	比较例2
卤素源	-	NH <sub>4</sub> Cl/NH <sub>4</sub> Br	LiCl/LiBr
溶液制造的方案	-	第2方案	第2方案
离子电导率	mS/cm	4.3	3.8

## [0239] 实施例3

[0240] 在氩气气氛下,向研钵中导入0.847g (0.0185mol) 硫化锂、0.759g (0.0034mol) 五硫化二磷、0.365g (0.0068mol) 氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl)及0.401g (0.0041mol) 溴化铵(NH<sub>4</sub>Br)作为原料,进行混合而得到固体电解质前体。

[0241] 对于得到的固体电解质前体,在真空下以200°C进行2小时的干燥。

[0242] 进而,将干燥后的固体电解质前体以430°C进行8小时的烧制,得到硫化物固体电

解质。

[0243] 对得到的硫化物固体电解质测量离子电导率的结果为,离子电导率为1.9mS/cm。

[0244] 根据实施例1~3的结果确认到,通过本实施方式的制造方法得到的硫化物固体电解质是显现出高离子电导率的、高品质的硫化物固体电解质。此外,根据实施例1及2的结果确认到,通过上述方案1或者方案2的制造方法,可得到更高的离子电导率的硫化物固体电解质。进而,如图1的X射线衍射光谱所示,实施例1中得到的硫化物固体电解质在 $2\theta = 15.5^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $30.0^\circ$ 、 $31.4^\circ$ 、 $45.3^\circ$ 、 $47.0^\circ$ 及 $52.0^\circ$ 具有峰,因此确认到其为具有硫银锗矿型晶体结构的硫化物固体电解质。

[0245] 另一方面,未使用卤化铵作为原料的比较例1的硫化物固体电解质为黑色粉末,因此可认为包含有烧制前的固体电解质前体中所含的杂质(例如乙醇锂等)碳化而成的物质,离子电导率也低于实施例的硫化物固体电解质。根据图2的X射线衍射光谱,确认到硫银锗矿型晶体结构所特有的峰,并且在 $2\theta = 22.2^\circ$ 及 $23.3^\circ$ 确认到实施例1及2中未确认到的2个峰。推定这些峰是杂质(乙醇锂等碳化物)的峰。

[0246] 工业实用性

[0247] 根据本实施方式的制造方法,能够有效地制造杂质较少而具有高离子电导率的、高品质的硫化物固体电解质。得到的硫化物固体电解质适宜用于电池,特别是在个人计算机、摄像机及移动电话等信息相关设备或通信设备等中使用的电池。

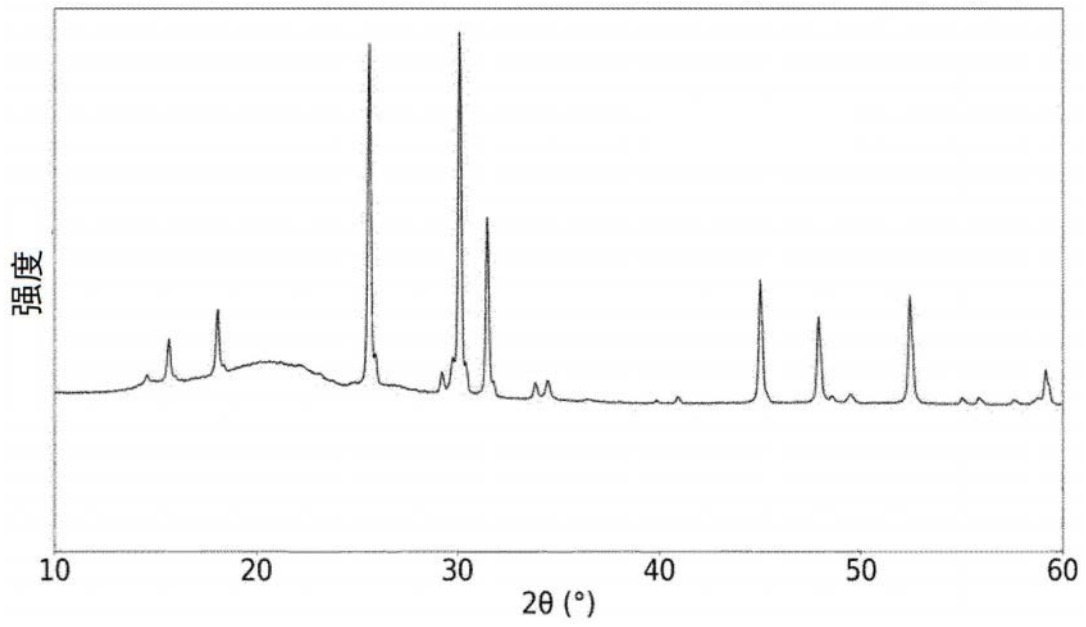


图1

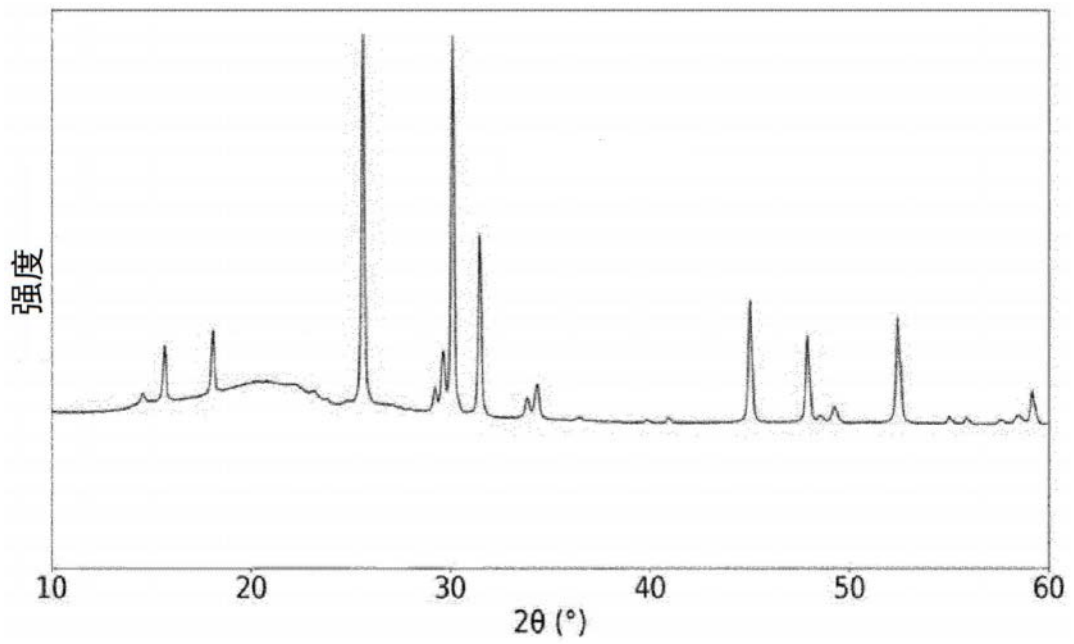


图2