



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0035509
(43) 공개일자 2025년03월12일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) C01B 25/14 (2006.01)
H01B 1/10 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01B 25/14 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7041635</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년06월29일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년12월16일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/024147</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2024/009879
국제공개일자 2024년01월11일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2022-110807 2022년07월08일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
미쓰이금속광업주식회사
일본국도쿄도시나가와구오사키1-11-1</p> <p>(72) 발명자
고바야시 야스타카
일본 3620021 사이타마켄 아게오시 하라이치
1333-2 미쓰이금속광업주식회사 내
나카야마 유키
일본 3620021 사이타마켄 아게오시 하라이치
1333-2 미쓰이금속광업주식회사 내
다카하시 츠카사
일본 3620021 사이타마켄 아게오시 하라이치
1333-2 미쓰이금속광업주식회사 내</p> <p>(74) 대리인
양영준, 김명곤</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 황 화합물의 분쇄 방법, 고체 전해질의 분쇄 방법, 고체 전해질의 제조 방법 및 고체 전해질

(57) 요약

황 화합물을 분쇄하는 분쇄 방법이며, 당해 방법은 이하의 식 (1)에 나타내는 관계를 만족시킨다. $D2/D1 < 0.49$
(1)(식 중, D1은, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 황 화합물의 메디안 직경을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행하기 전의 황 화합물의 메디안 직경을 나타낸다. D2는, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 분쇄 후의 황 화합물의 메디안 직경을 나타낸다. 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행한 후의 황 화합물의 메디안 직경을 나타낸다.)

(52) CPC특허분류

H01B 1/10 (2013.01)

H01B 13/00 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

황 화합물을 분쇄하는 분쇄 방법이며,

이하의 식 (1)에 나타내는 관계를 만족시키는, 황 화합물의 분쇄 방법.

$$D2/D1 < 0.49 \quad (1)$$

(식 중, D1은, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 황 화합물의 메디안 직경을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행하기 전의 황 화합물의 메디안 직경을 나타낸다.)

D2는, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 분쇄 후의 황 화합물의 메디안 직경을 나타낸다. 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행한 후의 황 화합물의 메디안 직경을 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 황 화합물의 분쇄 시간을 t(분), 상기 황 화합물의 중량을 m(g)으로 했을 때, 상기 m(g)에 대한 t(분)의 값이, 0보다 크고 2.3 미만인, 황 화합물의 분쇄 방법.

청구항 3

황 화합물을 분쇄하는 분쇄 방법이며,

이하의 식 (2)에 나타내는 관계를 만족시키는, 황 화합물의 분쇄 방법.

$$A/B < 3.6 \times 10^{-3} \quad (2)$$

(식 중, A(S/cm)는, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 해당 분쇄 공정 후의 황 화합물의 이온 전도율(S/cm)과 미분쇄된 황 화합물의 이온 전도율(S/cm)의 차분을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정 전의 황 화합물의 이온 전도율(S/cm)과 해당 임의의 분쇄 공정을 행한 후의 황 화합물의 이온 전도율(S/cm)의 차분을 나타낸다. B(μ m)는, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 황 화합물의 입경(μ m)과 해당 분쇄 공정 후의 황 화합물의 메디안 직경(μ m)의 차분을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정 전의 황 화합물의 메디안 직경(μ m)과 해당 임의의 분쇄 공정을 행한 후의 황 화합물의 메디안 직경(μ m)의 차분을 나타낸다.)

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 황 화합물이 리튬 이온 전도성을 갖는 황 화합물의 분쇄 방법.

청구항 5

고체 전해질을 준비하는 준비 공정과,

상기 고체 전해질을 분쇄하는 분쇄 공정을 갖고,

상기 분쇄 공정이, 이하의 식 (3)에 나타내는 관계를 만족시키는, 고체 전해질의 분쇄 방법.

$$D4/D3 < 0.49 \quad (3)$$

(식 중, D3은, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행하기 전의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다.)

D4는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 분쇄 후의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다. 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행한 후의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다.)

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 고체 전해질의 분쇄 시간을 t (분), 상기 고체 전해질의 중량을 m (g)으로 했을 때, 상기 m (g)에 대한 t (분)의 값이, 0보다 크고 2.3 미만인, 고체 전해질의 분쇄 방법.

청구항 7

고체 전해질을 준비하는 준비 공정과,

상기 고체 전해질을 분쇄하는 분쇄 공정을 갖고,

상기 분쇄 공정이, 이하의 식 (4)에 나타내는 관계를 만족시키는, 고체 전해질의 분쇄 방법.

$$C/D < 3.6 \times 10^{-3} \quad (4)$$

(식 중, C (S/cm)는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 해당 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)과 미분쇄된 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)의 차분을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)과 해당 임의의 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)의 차분을 나타낸다.)

D (μm)는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 고체 전해질의 메디안 직경(μm)과 해당 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)의 차분을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)과 해당 임의의 분쇄 공정을 행한 후의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)의 차분을 나타낸다.)

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 준비 공정이, 상기 고체 전해질을 구성하는 원료를 혼합하여 원료 혼합물을 얻는 혼합 공정과, 상기 원료 혼합물을 소성하는 소성 공정을 포함하는, 고체 전해질의 분쇄 방법.

청구항 9

고체 전해질 모분을 분쇄하는 공정을 갖는 고체 전해질의 제조 방법이며,

상기 분쇄 공정이, 이하의 식 (5)에 나타내는 관계를 만족시키는, 고체 전해질의 제조 방법.

$$D_6/D_5 < 0.49 \quad (5)$$

(식 중, D_5 는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 상기 모분의 메디안 직경을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다.)

D_6 은, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 해당 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다. 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다.)

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 분쇄 공정의 분쇄 시간을 t (분), 상기 고체 전해질의 중량을 m (g)이라고 했을 때, 상기 m (g)에 대한 t (분)의 값이, 0보다 크고 2.3 미만인, 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 11

고체 전해질 모분을 분쇄하는 공정을 갖는 고체 전해질의 제조 방법이며,

상기 분쇄 공정이, 이하의 식 (6)에 나타내는 관계를 만족시키는, 고체 전해질의 제조 방법.

$$E/F < 3.6 \times 10^{-3} \quad (6)$$

(식 중, $E(\text{S/cm})$ 는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 해당 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)과 미분쇄된 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)의 차분을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)과 해당 임의의 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)의 차분을 나타낸다.

$F(\mu\text{m})$ 는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 고체 전해질의 메디안 직경(μm)과 해당 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)의 차분을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)과 해당 임의의 분쇄 공정을 행한 후의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)의 차분을 나타낸다.)

청구항 12

BET법으로 측정된 비표면적을 $S1(\text{m}^2/\text{g})$ 이라고 하고, 입도 분포와 진밀도로부터 구한 비표면적을 $S2(\text{m}^2/\text{g})$ 라고 했을 때, 상기 $S2$ 에 대한 상기 $S1$ 의 값이, 4.5 미만인, 고체 전해질.

청구항 13

제12항에 있어서,

레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의한 누적 체적 90용량%에 있어서의 체적 누적 입경 D_{90} 이 $40\mu\text{m}$ 미만인, 고체 전해질.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서,

레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의한 누적 체적 50용량%에 있어서의 체적 누적 입경 $D_{50}(\mu\text{m})$ 에 대한 이온 전도율(S/cm)의 값이 1.3×10^{-3} 보다 큰, 고체 전해질.

청구항 15

제12항 또는 제13항에 있어서,

레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의한 누적 체적 50용량%에 있어서의 체적 누적 입경 $D_{50}(\mu\text{m})$ 에 대한 결정자 크기($\text{\AA}$)의 값이 325 이상인, 고체 전해질.

청구항 16

제12항 또는 제13항에 있어서,

상기 고체 전해질이, 리튬(Li) 원소, 인(P) 원소 및 황(S) 원소를 포함하는, 고체 전해질.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 현재, 많은 리튬 이온 이차 전지에는, 가연성 유기 용매를 포함하는 전해액이 사용되고 있다. 이에 비해, 전해액 대신에 고체 전해질을 사용하고, 가연성 유기 용매를 포함하지 않는 고체 전지는, 안전성과 고에너지 밀도를 겸비한 전지로서 실용화가 기대되고 있다.

[0003] 고체 전지를 실현하기 위하여, 고체 전해질의 개발이 정력적으로 행해지고 있다. 고체 전해질은, 이온 전도율

이 유기계 전해액에 비하여 일반적으로 작고, 실용화가 어려운 것이 현 상황이다. 고체 전해질은, 소정의 원료를 혼합 및 소성하여 결정성의 고체 전해질의 원료 분말을 얻은 후에, 비즈 밀 등을 사용하여 분쇄하여 얻을 수 있다(특허문헌 1 내지 3).

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2009-211950호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2010-140893호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2008-004459호 공보

발명의 내용

- [0005] 그러나, 종래의 분쇄법으로 고체 전해질을 분쇄하면, 이온 전도율이 분쇄 전보다도 저하되어 버려, 고체 전지로서의 특성을 충분히 발휘시킬 수 없다는 문제가 있었다.
- [0006] 따라서 본 발명의 과제는, 이온 전도성이 우수한 고체 전해질분을 제공하는 데 있다.
- [0007] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 분쇄 방법을 연구하고, 고체 전해질의 분쇄 전과 분쇄 후에 있어서의 입경이 소정의 관계를 만족시키도록 해당 분쇄를 행함으로써, 목적으로 하는 고체 전해질분이 얻어지는 것을 발견하였다.
- [0008] 즉, 본 발명은, 황 화합물을 분쇄하는 분쇄 방법이며,
- [0009] 이하의 식 (1)에 나타내는 관계를 만족시키는, 황 화합물의 분쇄 방법을 제공하는 것이다.
- [0010] $D2/D1 < 0.49$ (1)
- [0011] (식 중, D1은, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 황 화합물의 메디안 직경을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행하기 전의 황 화합물의 메디안 직경을 나타낸다.
- [0012] D2는, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 분쇄 후의 황 화합물의 메디안 직경을 나타낸다. 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행한 후의 황 화합물의 메디안 직경을 나타낸다.)
- [0013] 또한, 본 발명은 황 화합물을 분쇄하는 분쇄 방법이며,
- [0014] 이하의 식 (2)에 나타내는 관계를 만족시키는, 황 화합물의 분쇄 방법을 제공하는 것이다.
- [0015] $A/B < 3.6 \times 10^{-3}$ (2)
- [0016] (식 중, A(S/cm)는, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 해당 분쇄 공정 후의 황 화합물의 이온 전도율(S/cm)과 미분쇄된 황 화합물의 이온 전도율(S/cm)의 차분을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정 전의 황 화합물의 이온 전도율과 해당 임의의 분쇄 공정을 행한 후의 황 화합물의 이온 전도율의 차분을 나타낸다.
- [0017] B(μ m)는, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 황 화합물의 메디안 직경(μ m)과 해당 분쇄 공정 후의 황 화합물의 메디안 직경(μ m)의 차분을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정 전의 황 화합물의 메디안 직경(μ m)과 해당 임의의 분쇄 공정을 행한 후의 황 화합물의 메디안 직경(μ m)의 차분을 나타낸다.)
- [0018] 또한, 본 발명은 고체 전해질을 준비하는 준비 공정과,
- [0019] 상기 고체 전해질을 분쇄하는 분쇄 공정을 갖고,
- [0020] 상기 분쇄 공정이, 이하의 식 (3)에 나타내는 관계를 만족시키는, 고체 전해질의 분쇄 방법을 제공하는 것이다.

- [0021] $D4/D3 < 0.49$ (3)
- [0022] (식 중, $D3$ 은, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행하기 전의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다. $D4$ 는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 분쇄 후의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다. 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행한 후의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다.)
- [0023] 또한, 본 발명은 고체 전해질을 준비하는 준비 공정과,
- [0024] 상기 고체 전해질을 분쇄하는 분쇄 공정을 갖고,
- [0025] 상기 분쇄 공정이, 이하의 식 (4)에 나타내는 관계를 만족시키는, 고체 전해질의 분쇄 방법을 제공하는 것이다.
- [0026] $C/D < 3.6 \times 10^{-3}$ (4)
- [0027] (식 중, $C(S/cm)$ 는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 해당 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)과 미분쇄된 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)의 차분을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)과 해당 임의의 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)의 차분을 나타낸다.)
- [0028] $D(\mu m)$ 는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 고체 전해질의 메디안 직경(μm)과 해당 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)의 차분을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)과 해당 임의의 분쇄 공정을 행한 후의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)의 차분을 나타낸다.)
- [0029] 또한, 본 발명은, 고체 전해질 모분을 분쇄하는 공정을 갖는 고체 전해질의 제조 방법이며,
- [0030] 상기 분쇄 공정이, 이하의 식 (5)에 나타내는 관계를 만족시키는, 고체 전해질의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0031] $D6/D5 < 0.49$ (5)
- [0032] (식 중, $D5$ 는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 상기 모분의 메디안 직경을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다.)
- [0033] $D6$ 은, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 해당 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다. 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다.)
- [0034] 또한, 본 발명은 고체 전해질 모분을 분쇄하는 공정을 갖는 고체 전해질의 제조 방법이며,
- [0035] 상기 분쇄 공정이, 이하의 식 (6)에 나타내는 관계를 만족시키는, 고체 전해질의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0036] $E/F < 3.6 \times 10^{-3}$ (6)
- [0037] (식 중, $E(S/cm)$ 는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 해당 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)과 미분쇄된 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)의 차분을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)과 해당 임의의 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)의 차분을 나타낸다.)
- [0038] $F(\mu m)$ 는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 고체 전해질의 메디안 직경(μm)과 해당 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)의 차분을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)과 해당 임의의 분쇄 공정을 행한 후의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)의 차분을 나타낸다.)
- [0039] 또한, 본 발명은 BET법으로 측정된 비표면적을 $S1(m^2/g)$ 이라고 하고, 입도 분포로부터 계산한 비표면적을 $S2(m^2/g)$ 라고 했을 때, 상기 $S2$ 에 대한 상기 $S1$ 의 값이, 4.5 미만인, 고체 전해질을 제공하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하 본 발명을, 그 바람직한 실시 형태에 기초하여 설명한다.
- [0041] 먼저, 본 발명의 고체 전해질의 분쇄 방법에 대하여 설명한다. 본 발명의 분쇄 방법은, 고체 전해질을 준비하

는 준비 공정과, 상기 고체 전해질을 분쇄하는 분쇄 공정을 갖고, 상기 분쇄 공정이, 이하의 식 (3)에 나타내는 관계를 만족시키는 것을 특징으로 한다.

- [0042] $D4/D3 < 0.49$ (3)
- [0043] (식 중, D3은, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 고체 전해질의 메디안 직경(μm)을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행하기 전의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)을 나타낸다.)
- [0044] D4는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 분쇄 후의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)을 나타낸다. 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행한 직후의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)을 나타낸다.)
- [0045] 이하에, 본 발명의 분쇄 방법에 대하여 설명한다.
- [0046] 먼저, 고체 전해질을 준비한다. 고체 전해질로서는, 황화물 고체 전해질, 산화물 고체 전해질, 질화물 고체 전해질 및 할로겐화물 고체 전해질 등을 들 수 있다. 그 중에서도 황(S) 원소를 함유하는 고체 전해질인 황화물 고체 전해질인 것이 바람직하다.
- [0047] 황화물 고체 전해질은, 예를 들어, 리튬(Li) 원소 및 황(S) 원소를 포함하고 또한 리튬 이온 전도성을 갖는 것이어도 되고, 혹은 리튬(Li) 원소, 인(P) 원소 및 황(S) 원소를 포함하고 또한 리튬 이온 전도성을 갖는 것이어도 된다.
- [0048] 황화물 고체 전해질은, 결정성 재료, 유리 세라믹스, 유리 중 어느 것이어도 된다.
- [0049] 황화물 고체 전해질은, 아지로드ایت형 결정 구조를 갖고 있어도 된다.
- [0050] 황화물 고체 전해질로서는, 예를 들어, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ (X는, 1종 이상의 할로겐 원소를 나타낸다.), $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$, Li_3PS_4 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$, $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (X는 적어도 1종의 할로겐 원소를 나타낸다. a는 3.0 이상 6.0 이하의 수를 나타낸다. b는 3.5 이상 4.8 이하의 수를 나타낸다. c는 0.1 이상 3.0 이하의 수를 나타낸다.)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0051] 이외에도, 예를 들어, 국제 공개 제2013/099834호 팸플릿 및 국제 공개 제2015/001818호 팸플릿에 기재된 황화물 고체 전해질을 들 수 있다.
- [0052] 고체 전해질로서 황화물 고체 전해질을 사용하는 경우, 원료로서는, Li 원소원의 화합물, P 원소원의 화합물, S 원소원 및 필요에 따라서 X 원소원의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0053] Li 원소원 화합물로서는 예를 들어 황화리튬(Li_2S)을 사용할 수 있다.
- [0054] P 원소원 화합물로서는 예를 들어 오황화이인(P_2S_5)을 사용할 수 있다.
- [0055] S 원소원 화합물로서는, Li 원소원 화합물 및/또는 P 원소원 화합물이 황화물인 경우에는, 당해 황화물을 S 원소원 화합물로서 이용할 수 있다.
- [0056] X 원소원 화합물로서는 예를 들어 LiX 를 사용할 수 있다.
- [0057] 이상의 원료를, Li 원소, P 원소, S 원소 및 필요에 따라 X 원소가 소정의 물비가 되도록 혼합한다.
- [0058] 혼합은, 제트 밀, 볼 밀, 로드 밀, 진동 볼 밀, 유성 밀, 디스크 밀 등을 사용하여 행한다.
- [0059] 이어서, 혼합하여 얻은 원료 조성물을, 예를 들어 불활성 가스 분위기, 예를 들어 질소 분위기나 아르곤 분위기에서 소성한다. 또한, 원료 조성물이 황화물인 경우에는, 황화수소 가스 분위기 중에서 소성해도 된다.
- [0060] 소성 온도는, 예를 들어 300°C 이상인 것이 바람직하고, 350°C 이상인 것이 보다 바람직하고, 400°C 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 소성 온도는, 예를 들어 700°C 이하인 것이 바람직하고, 600°C 이하인 것이 보다 바람직하고, 550°C 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0061] 소성 시간은, 예를 들어 0.5시간 이상인 것이 바람직하고, 2시간 이상인 것이 보다 바람직하고, 3시간 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 소성 시간은, 예를 들어 20시간 이하인 것이 바람직하고, 10시간 이하인 것이 보다 바람직하고, 5시간 이하인 것이 더욱 바람직하다.

- [0062] 원료 조성물의 소성이 상기 조건 하에서 행해짐으로써, 이온 전도율이 한층 더 높은 고체 전해질이 얻어지기 쉬워진다.
- [0063] 이어서, 소성물을 유발 및 막자, 볼 밀 등으로 해쇄하여 해쇄물을 얻는다. 이어서, 바람직하게는 해쇄물을 본 분쇄에 제공하기 전에 예비 분쇄하고, 미리 소정의 크기(메디안 직경 D_3)의 고체 전해질분으로 해 둔다. 단, 해쇄물의 메디안 직경과 예비 분쇄에 의해 얻어진 고체 전해질분의 메디안 직경이 이하에 나타내는 식 (3)을 만족시키고, 나아가 후술하는 식 (4)를 만족시키는 경우에는, 예비 분쇄를 본 분쇄로 하고 예비 분쇄를 생략해도 된다. 본 명세서에 있어서 「메디안 직경」이란, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의한 누적 체적 50용량%에 있어서의 체적 누적 입경 D_{50} 이다.
- [0064] 예비 분쇄는, 습식 또는 건식으로 행할 수 있다. 예비 분쇄에는 각종 미디어 밀을 사용할 수 있다. 미디어 밀로서는, 볼 밀, 비즈 밀, 페인트 셰이커, 균질기 등을 사용할 수 있다. 미디어 밀에 사용되는 분쇄 미디어로서는, 알루미늄이나 지르코니아를 비롯한 각종 세라믹스제의 볼이나 비즈가 사용된다. 분쇄 미디어의 직경은, 예를 들어 0.1mm 이상 50mm 이하로 할 수 있다.
- [0065] 습식으로 분쇄 처리를 행하는 경우에는, 분산매로서 유기 용매를 사용하는 것이, 고체 전해질과 물의 반응에 기인하는 황화수소 가스의 발생을 억제할 수 있는 점에서 바람직하다. 유기 용매로서는, 예를 들어 톨루엔, 크실렌, 벤젠 및 솔벤트 나프타 등의 방향족 유기 용매, 그리고 헵탄, 데칸, 노르말헥산, 시클로헥산 및 미네랄 스피릿 등의 지방족 유기 용매를 들 수 있다. 이들 유기 용매는 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0066] 이어서, 예비 분쇄하여 얻은 메디안 직경 $D_3(\mu\text{m})$ 의 고체 전해질분을, 바람직하게는 습식 분쇄에 의해 메디안 직경 $D_4(\mu\text{m})$ 이 될 때까지 분쇄 처리(본 분쇄)한다. 해당 분쇄 처리는, 이하에 나타내는 식 (3)을 만족시키도록 행할 필요가 있다.
- [0067] $D_4/D_3 < 0.49$ (3)
- [0068] D_4/D_3 은, 예를 들어 $D_4/D_3 \leq 0.45$ 가 되는 관계를 만족시키는 것이 바람직하고, $D_4/D_3 \leq 0.4$ 가 되는 관계를 만족시키는 것이 보다 바람직하고, $D_4/D_3 \leq 0.3$ 이 되는 관계를 만족시키는 것이 더욱 바람직하다. 한편, D_4/D_3 은, 예를 들어 $0.05 \leq D_4/D_3$ 이 되는 관계를 만족시키는 것이 바람직하고, $0.1 \leq D_4/D_3$ 이 되는 관계를 만족시키는 것이 보다 바람직하고, $0.15 \leq D_4/D_3$ 이 되는 관계를 만족시키는 것이 더욱 바람직하다. 이에 의해, 이온 전도성이 우수한 고체 전해질분을 제공할 수 있다.
- [0069] 본 분쇄에 있어서의 분쇄 처리는 분쇄 미디어의 직경 등을 변화시킴으로써, 상기 분쇄 조건 및 후술하는 분쇄 조건을 만족시키도록 복수회 행할 수도 있다. 따라서, D_3 은, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다. 또한, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행하기 전의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다. D_4 는, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 분쇄 직후의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다. 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행한 직후의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다.
- [0070] 분쇄에 있어서의 분쇄 시간을 $t(\text{분})$, 상기 고체 전해질분의 중량을 $m(\text{g})$ 이라고 한 경우에 있어서, 중량 $m(\text{g})$ 에 대한 분쇄 시간 $t(\text{분})$ 의 값 t/m 가, 예를 들어 0보다 큰 것이 바람직하다. 한편, t/m 은, 예를 들어 2.3 미만인 것이 바람직하고, 1.5 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.7 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이에 의해, 이온 전도성에 의해 우수한 고체 전해질분을 제공할 수 있다.
- [0071] 본 분쇄는, 이하의 식 (4)에 나타내는 관계를 만족시키도록 행해도 된다.
- [0072] $C/D < 3.6 \times 10^{-3}$ (4)
- [0073] (식 중, $C(\text{S/cm})$ 는, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 해당 분쇄 공정 직후의 고체 전해질의 이온 전도율 $\sigma_{C1}(\text{S/cm})$ 과 미분쇄된 고체 전해질의 이온 전도율 $\sigma_{C2}(\text{S/cm})$ 의 차분($\sigma_{C1} - \sigma_{C2}$)을 나타낸다. 또한, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 이온 전도율 $\sigma_{C3}(\text{S/cm})$ 과 해당 임의의 분쇄 공정 직후의 고체 전해질의 이온 전도율 $\sigma_{C4}(\text{S/cm})$ 의 차분($\sigma_{C3} - \sigma_{C4}$)을 나타낸다.
- [0074] $D(\mu\text{m})$ 는, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 고체 전해질의 메디안 직경 $d_{D1}(\mu\text{m})$ 과 해당 분쇄 공정 직후의 고체 전해질의 메디안 직경 $d_{D2}(\mu\text{m})$ 의 차분($d_{D1} - d_{D2}$)을 나타낸다. 또한, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의

의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 메디안 직경 $d_{D3}(\mu\text{m})$ 과 해당 임의의 분쇄 공정을 행한 직후의 고체 전해질의 메디안 직경 $d_{D4}(\mu\text{m})$ 의 차분($d_{D3}-d_{D4}$)을 나타낸다.)

- [0075] 본 명세서에 있어서 「이온 전도율」이라고 할 때, 당해 이온 전도율은 25℃에서 측정된 값을 의미한다.
- [0076] 식 (3)은, 고체 전해질의 본 분쇄의 조건을, 직접적인 분쇄 조건인 메디안 직경에 주목하여 규정한 것인 것에 비해, 식 (4)는, 고체 전해질의 본 분쇄의 조건을, 메디안 직경 뿐만 아니라, 목적으로 하는 물리 특성인 이온 전도율에 주목하여 규정한 것이다.
- [0077] 식 (4)에 있어서의 C/D 는, 예를 들어 $0 \leq C/D$ 가 되는 관계를 만족시키는 것이 바람직하다. 한편, C/D 는, 예를 들어 $C/D \leq 3.0 \times 10^{-3}$ 이 되는 관계를 만족시키는 것이 보다 바람직하고, $C/D \leq 2.5 \times 10^{-3}$ 이 되는 관계를 만족시키는 것이 더욱 바람직하다. 이에 의해, 이온 전도성이 더 우수한 고체 전해질분을 제공할 수 있다.
- [0078] 상기 분쇄 조건, 즉 식 (3) 및 식 (4)를 채용함으로써, 고체 전해질분의 이온 전도율이 향상되는 이유는, 고체 전해질분이 세립화되어 당해 고체 전해질분끼리의 접촉 면적이 증대되고, 이온의 체적 전도율이 향상됨과 함께, 이러한 체적 전도율에 기여하지 않는 미분의 비율이 감소하여, 이온 전도율의 저하 원인인 고체 전해질분의 계면의 증대를 억제할 수 있기 때문이다.
- [0079] 이러한 관점에서, 분쇄는, 예를 들어 25℃ 이하에서 행하는 것이 바람직하고, 15℃ 이하에서 행하는 것이 보다 바람직하고, 5℃ 이하에서 행하는 것이 더욱 바람직하다. 한편, 분쇄는, -15℃ 이상에서 행하는 것이 바람직하고, -10℃ 이상에서 행하는 것이 보다 바람직하다. 이에 의해, 고체 전해질분의 응집이 억제되고, 고체 전해질분이 세립화되어 체적 전도율의 증대에 의한 이온 전도율이 더욱 향상되어, 이온 전도율의 저하 원인인 고체 전해질분의 계면의 증대를 억제할 수 있다. 상기 온도는, 분쇄기의 재킷 부분에 유통시키는 냉매의 온도이다.
- [0080] 본 분쇄에서 사용하는 분쇄 미디어의 직경은, 예를 들어 0.1mm 이상인 것이 바람직하다. 한편, 분쇄 미디어의 직경은, 예를 들어 50mm 이하인 것이 바람직하고, 10mm 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0mm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0081] 본 분쇄를 습식 분쇄로 행하는 경우에는, 유기 용매와 고체 전해질분을 혼합하여 슬러리로 하고, 이 슬러리를 습식 분쇄에 제공한다. 슬러리에 포함되는 고체 전해질분의 농도는 예를 들어 5질량% 이상 50질량% 이하로 설정하는 것이, 리튬 이온 전도성이 높은 고체 전해질분을 순조롭게 얻는 점에서 바람직하다.
- [0082] 미디어 밀을 사용한 습식 분쇄에 있어서, 분쇄 미디어와 슬러리와 비율은, 예를 들어 100질량부의 슬러리에 대하여 분쇄 미디어를 5질량부 이상 50질량부 이하 사용하는 것이, 리튬 이온 전도성이 높은 고체 전해질을 구성하는 고체 전해질분이 용이하게 얻어지는 점에서 바람직하다.
- [0083] 미디어 밀에 의한 분산 시간은, 일반적으로 0.1시간 이상 60시간 이하, 특히 0.5시간 이상 60시간 이하로 설정하는 것이, 리튬 이온 전도성이 높은 고체 전해질분이 용이하게 얻어지는 점에서 바람직하다.
- [0084] 이상과 같이 하여 얻어지는 분쇄 후의 고체 전해질(이하 「고체 전해질분」이라고 하는 경우가 있음)은, BET법으로 측정한 비표면적을 $S1(\text{m}^2/\text{g})$ 이라고 하고, 입도 분포로부터 계산한 비표면적을 $S2(\text{m}^2/\text{g})$ 라고 한 경우에 있어서, 비 $S1/S2$ 는, 4.5 미만이다.
- [0085] 비 $S1/S2$ 는, 예를 들어 4.2 이하인 것이 바람직하고, 3.9 이하인 것이 보다 바람직하고, 3.5 이하인 것이 한층 바람직하다. 한편, 비 $S1/S2$ 는, 예를 들어 0보다 커도 되고, 0.5 이상이어도 되고, 1.0 이상이어도 된다. BET법으로 측정한 비표면적 $S1$ 은, 상술한 고체 전해질분의 본체와, 이온 전도율에 기여하지 않는 미분도 포함한 표면적의 전체를 나타내는 물리량이다. 이에 비해, 입도 분포로부터 계산한 비표면적은 상기 미분을 포함하지 않는 고체 전해질분의 비표면적을 나타내는 물리량이다. 따라서, $S1/S2$ 의 값이 작은 것은 이온 전도율에 기여하지 않는 미분의 비율이 적은 것을 의미한다. 따라서, 상술한 분쇄 방법으로부터 얻은 고체 전해질분은, 그 물성값으로부터도 체적 전도율이 지배적이며, 높은 이온 전도율을 나타내는 것이 이해된다.
- [0086] 고체 전해질분은, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의한 누적 체적 90용량%에 있어서의 체적 누적 입경 D_{90} 이, 예를 들어 $40\mu\text{m}$ 미만인 것이 바람직하고, $30\mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $5.9\mu\text{m}$ 미만인 것이 더욱 바람직하고, $5.0\mu\text{m}$ 이하인 것이 한층 더 바람직하고, $4.0\mu\text{m}$ 이하인 것이 더욱 한층 바람직하다.
- [0087] 한편, 체적 누적 입경 D_{90} 은, 예를 들어 $0.7\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하고, $1.0\mu\text{m}$ 이상인 것이 보다 바람직하다.

- [0088] 고체 전해질분이 이러한 입경을 가짐으로써, 고체 전해질분끼리의 접촉이 밀해져, 체적 전도율이 지배적으로 되어 높은 이온 전도율의 고체 전해질을 제공하는 것이 가능해진다.
- [0089] 고체 전해질분의 메디안 직경 $D_{50}(\mu\text{m})$ 에 대한 이온 전도율(S/cm)의 비는, 예를 들어 1.3×10^{-3} 보다 큰 것이 바람직하고, 2.0×10^{-3} 이상인 것이 더욱 바람직하고, 2.5×10^{-3} 이상인 것이 한층 바람직하고, 3.0×10^{-3} 이상인 것이 한층 더 바람직하다. 한편, 메디안 직경 $D_{50}(\mu\text{m})$ 에 대한 이온 전도율(S/cm)의 비는, 예를 들어 1.0 이하인 것이 바람직하고, 0.1 이하인 것이 더욱 바람직하다. 고체 전해질분이이 관계를 만족시킴으로써, 높은 이온 전도율이 발현된다.
- [0090] 고체 전해질분의 메디안 직경 $D_{50}(\mu\text{m})$ 에 대한 고체 전해질의 결정자 크기(Å)의 비는, 예를 들어 325 이상인 것이 바람직하고, 330 이상인 것이 더욱 바람직하고, 400 이상인 것이 보다 바람직하고, 750 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 고체 전해질분의 메디안 직경 $D_{50}(\mu\text{m})$ 에 대한 고체 전해질의 결정자 크기(Å)의 비는, 예를 들어 1200 이하여도 되고, 900 이하여도 된다. 고체 전해질의 결정자 크기가 큰 것에 의해, 결정립의 계면이 감소하므로, 체적 전도율이 더 상승하고, 높은 이온 전도율을 갖는 고체 전해질분의 제공이 가능해진다.
- [0091] 이와 같이 하여 얻어진 본 발명의 고체 전해질분은, 예를 들어 고체 전해질층을 구성하는 재료나, 활물질을 포함하는 정극 합체에 포함되는 재료로서 사용할 수 있다. 구체적으로는, 정극 활물질을 포함하는 정극층을 구성하는 정극 합체, 또는 부극 활물질을 포함하는 부극층을 구성하는 부극 합체로서 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명의 고체 전해질분은, 고체 전해질층을 갖는 전지, 소위 고체 전지에 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 리튬 고체 전지에 사용할 수 있다. 리튬 고체 전지는, 일차 전지여도 되고, 이차 전지여도 되지만, 그 중에서 리튬 이차 전지에 사용하는 것이 바람직하다. 「고체 전지」란, 액상 물질 또는 겔상 물질을 전해질로서 일질 포함하지 않는 고체 전지 이외에, 예를 들어 50질량% 이하, 30질량% 이하, 10질량% 이하의 액상 물질 또는 겔상 물질을 전해질로서 포함하는 양태도 포함한다.
- [0092] 고체 전지에 있어서의 고체 전해질층은, 예를 들어 본 발명의 고체 전해질분, 바인더 및 용제를 포함하는 슬러리를 기체 위에 적하하고, 닥터 블레이드 등으로 끝까지 문지르는 방법, 기체와 슬러리를 접촉시킨 후에 에어나 이프로 자르는 방법, 스크린 인쇄법 등으로 도막을 형성하고, 그 후 가열 건조를 거쳐 용제를 제거하는 방법 등으로 제조할 수 있다. 또는, 본 발명의 고체 전해질분을 프레스 성형한 후, 적절히 가공하여 제조할 수도 있다. 고체 전해질층에는, 본 발명의 고체 전해질분 이외에, 기타 고체 전해질분이 포함되어 있어도 된다. 본 발명에 있어서의 고체 전해질층의 두께는, 전형적으로는 $5\mu\text{m}$ 이상 $300\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $10\mu\text{m}$ 이상 $100\mu\text{m}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0093] 리튬 이온 전도성을 높이는 관점에서, 본 발명의 고체 전해질분을 포함하는 고체 전해질층은, 공극률을 예를 들어 50% 이하로 하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 30% 이하, 그 중에서도 20% 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 고체 전해질층의 공극률은, 예를 들어 본 발명의 고체 전해질분을 압분체로 할 때의 프레스 압에 의해 조정할 수 있다. 상기 프레스 압은, 예를 들어 20MPa 이상인 것이 바람직하다.
- [0094] 공극률은, 예를 들어 액상법(아르키메데스법)으로 구한, 고체 전해질층의 진밀도와 겔보기의 밀도로부터, 하기에 나타내는 관계식에 의해 산출할 수 있다.
- [0095]
$$\text{공극률}(\%) = (\text{진밀도} - \text{겔보기의 밀도}) \div \text{진밀도} \times 100$$
- [0096] 고체 전지는, 정극층과, 부극층과, 정극층 및 부극층 사이의 고체 전해질층을 갖고, 고체 전해질층에 본 발명의 고체 전해질을 함유시키는 것이 바람직하다. 고체 전지의 형상으로서, 예를 들어, 라미네이트형, 원통형 및 각형 등을 들 수 있다.
- [0097] 본 발명의 고체 전해질분을 포함하는 고체 전지에 있어서의 정극 합체는, 정극 활물질을 포함한다. 정극 활물질로서는, 예를 들어, 리튬 이차 전지의 정극 활물질로서 사용되고 있는 것을 적절히 사용 가능하다. 정극 활물질로서는, 예를 들어 스피넬형 리튬 전이 금속 화합물이나, 층상 구조를 구비한 리튬 금속 산화물 등을 들 수 있다. 정극 합체는, 정극 활물질 외에, 도전 보조제를 비롯한 다른 재료를 포함하고 있어도 된다.
- [0098] 본 발명의 고체 전해질분을 포함하는 고체 전지에 있어서의 부극 합체는, 부극 활물질을 포함한다. 부극 활물질로서는, 예를 들어, 리튬 이차 전지의 부극 활물질로서 사용되고 있는 부극 합체를 적절히 사용 가능하다. 부극 활물질로서는 예를 들어, 리튬 금속, 인조 흑연, 천연 흑연 및 난흑연화성 탄소(하드 카본) 등의 탄소 재료, 티타늄산리튬, 티타늄이오븀 복합 산화물, 규소, 규소 화합물, 주석, 그리고 주석 화합물 등을 들 수 있다.

부극 합제는, 부극 활물질 외에, 도전 보조제를 비롯한 다른 재료를 포함하고 있어도 된다.

- [0099] 또한, 이상에 있어서는, 고체 전해질의 분쇄 방법이라는 개념으로 설명했지만, 본 발명을, 고체 전해질에 특정되지 않는(즉 이온 전도성을 갖고 있는지의 여부는 묻지 않는) 황 화합물의 분쇄 방법에 적용할 수도 있다. 황 화합물로서는, 황(S) 원소를 포함하는 화합물이면 되고, 그 중에서도 리튬(Li) 원소, 인(P) 원소 및 할로겐(X) 원소 중 적어도 1종을 포함하는 화합물인 것이 바람직하다. X 원소는, 불소(F) 원소, 염소(Cl) 원소, 브롬(Br) 원소 및 요오드(I) 원소 중 적어도 1종으로 할 수 있다. 본 발명을 황 화합물의 분쇄 방법에 적용하는 경우, 상기 식 (3) 및 식 (4)는, 하기의 식 (1) 및 식 (2)로 표시된다.
- [0100] $D2/D1 < 0.49$ (1)
- [0101] (식 중, D1은, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 황 화합물의 메디안 직경(μm)을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행하기 전의 황 화합물의 메디안 직경(μm)을 나타낸다.)
- [0102] D2는, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 분쇄 직후의 황 화합물의 메디안 직경(μm)을 나타낸다. 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행한 직후의 황 화합물의 메디안 직경(μm)을 나타낸다.)
- [0103] $A/B < 3.6 \times 10^{-3}$ (2)
- [0104] (식 중, A(S/cm)는, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 해당 분쇄 공정 직후의 황 화합물의 이온 전도율 σ_{A1} (S/cm)과 미분쇄된 황 화합물의 이온 전도율 σ_{A2} (S/cm)의 차분($\sigma_{A1} - \sigma_{A2}$)을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정 전의 황 화합물의 이온 전도율 σ_{A3} (S/cm)과 해당 임의의 분쇄 공정을 행한 직후의 황 화합물의 이온 전도율 σ_{A4} (S/cm)의 차분($\sigma_{A3} - \sigma_{A4}$)을 나타낸다.)
- [0105] B는, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 황 화합물의 메디안 직경 d_{B1} (μm)과 해당 분쇄 공정 직후의 황 화합물의 메디안 직경 d_{B2} (μm)의 차분($d_{B1} - d_{B2}$)을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정 전의 황 화합물의 메디안 직경 d_{B3} (μm)과 해당 임의의 분쇄 공정을 행한 직후의 황 화합물의 메디안 직경 d_{B4} (μm)의 차분($d_{B3} - d_{B4}$)을 나타낸다.)
- [0106] 또한 본 발명은, 상술한 고체 전해질의 분쇄 방법을, 고체 전해질의 제조 방법에 적용할 수도 있다. 고체 전해질의 제조 방법은, 소정의 원료를 사용하여 고체 전해질 모분을 제조하고, 해당 고체 전해질 모분을 분쇄하는 공정을 갖는다. 당해 제조 방법에 있어서는, 상술한 고체 전해질의 분쇄 방법에 있어서의 식 (3) 및 식 (4)는, 하기의 식 (5) 및 식 (6)으로 표시된다.
- [0107] $D6/D5 < 0.49$ (5)
- [0108] (식 중, D5는, 상기 분쇄를 1회만 갖는 경우, 상기 모분의 메디안 직경(μm)을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄에 있어서의 해당 분쇄를 행하기 전의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)을 나타낸다.)
- [0109] D6은, 상기 분쇄를 1회만 갖는 경우, 분쇄 직후의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)을 나타낸다. 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄에 있어서의 해당 분쇄를 행한 직후의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)을 나타낸다.)
- [0110] $E/F < 3.6 \times 10^{-3}$ (6)
- [0111] (식 중, E(S/cm)는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 해당 분쇄 공정 직후의 고체 전해질의 이온 전도율 σ_{E1} (S/cm)과 미분쇄된 고체 전해질의 이온 전도율 σ_{E2} (S/cm)의 차분($\sigma_{E1} - \sigma_{E2}$)을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 이온 전도율 σ_{E3} (S/cm)과 해당 임의의 분쇄 공정 직후의 고체 전해질의 이온 전도율 σ_{E4} (S/cm)의 차분($\sigma_{E3} - \sigma_{E4}$)을 나타낸다.)
- [0112] F는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 고체 전해질의 메디안 직경 d_{F1} (μm)과 해당 분쇄 공정 직후의 고체 전해질의 메디안 직경 d_{F2} (μm)의 차분($d_{F1} - d_{F2}$)을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이

상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 메디안 직경 $d_{F3}(\mu m)$ 과 해당 임의의 분쇄 공정을 행한 직후의 고체 전해질의 메디안 직경 $d_{F4}(\mu m)$ 의 차분($d_{F3}-d_{F4}$)을 나타낸다.)

[0113] 황 화합물은, 리튬 이온 전도성을 갖는 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서 리튬 이온 전도성이란, 리튬 이온 전지에 사용되는 전해질로서의 기능을 갖는 것을 말한다. 황 화합물의 리튬 이온 전도성으로서는, 예를 들어, 실온, 즉 25℃에서 4.0mS/cm 이상의 리튬 이온 전도성을 갖는 것이 바람직하고, 그 중에서도 4.2mS/cm 이상의 리튬 이온 전도성을 갖는 것이 바람직하고, 특히, 5.0mS/cm 이상의 리튬 이온 전도성을 갖는 것이 바람직하고, 또한, 5.5mS/cm 이상, 6.0mS/cm 이상인 것이 바람직하다. 리튬 이온 전도성은, 후술하는 실시예에 기재된 방법을 사용하여 측정할 수 있다.

[0114] 본 발명은 이하의 실시 형태를 포함한다.

[0115] [1] 황 화합물을 분쇄하는 분쇄 방법이며,

[0116] 이하의 식 (1)에 나타내는 관계를 만족시키는, 황 화합물의 분쇄 방법.

[0117] $D2/D1 < 0.49$ (1)

[0118] (식 중, D1은, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 황 화합물의 메디안 직경을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행하기 전의 황 화합물의 메디안 직경을 나타낸다.)

[0119] D2는, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 분쇄 후의 황 화합물의 메디안 직경을 나타낸다. 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행한 후의 황 화합물의 메디안 직경을 나타낸다.)

[0120] [2] 상기 황 화합물의 분쇄 시간을 t(분), 상기 황 화합물의 중량을 m(g)이라고 했을 때, 상기 m(g)에 대한 t(분)의 값이, 0보다 크고 2.3 미만인, [1]에 기재된 황 화합물의 분쇄 방법.

[0121] [3] 황 화합물을 분쇄하는 분쇄 방법이며,

[0122] 이하의 식 (2)에 나타내는 관계를 만족시키는, 황 화합물의 분쇄 방법.

[0123] $A/B < 3.6 \times 10^{-3}$ (2)

[0124] (식 중, A(S/cm)는, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 해당 분쇄 공정 후의 황 화합물의 이온 전도율(S/cm)과 미분쇄된 황 화합물의 이온 전도율(S/cm)의 차분을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정 전의 황 화합물의 이온 전도율(S/cm)과 해당 임의의 분쇄 공정을 행한 후의 황 화합물의 이온 전도율(S/cm)의 차분을 나타낸다.)

[0125] B(μm)는, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 황 화합물의 입경(μm)과 해당 분쇄 공정 후의 황 화합물의 메디안 직경(μm)의 차분을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정 전의 황 화합물의 메디안 직경(μm)과 해당 임의의 분쇄 공정을 행한 후의 황 화합물의 메디안 직경(μm)의 차분을 나타낸다.)

[0126] [4] 상기 황 화합물이 리튬 이온 전도성을 갖는 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 황 화합물의 분쇄 방법.

[0127] [5] 고체 전해질을 준비하는 준비 공정과,

[0128] 상기 고체 전해질을 분쇄하는 분쇄 공정을 갖고,

[0129] 상기 분쇄 공정이, 이하의 식 (3)에 나타내는 관계를 만족시키는, 고체 전해질의 분쇄 방법.

[0130] $D4/D3 < 0.49$ (3)

[0131] (식 중, D3은, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행하기 전의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다.)

[0132] D4는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 분쇄 후의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다. 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정에서의 해당 분쇄 공정을 행한 후의 고체 전해질의 메디안 직경

을 나타낸다.)

- [0133] [6] 상기 고체 전해질의 분쇄 시간을 $t(\text{분})$, 상기 고체 전해질의 중량을 $m(\text{g})$ 이라고 했을 때, 상기 $m(\text{g})$ 에 대한 $t(\text{분})$ 의 값이, 0보다 크고 2.3 미만인, [5]에 기재된 고체 전해질의 분쇄 방법.
- [0134] [7] 고체 전해질을 준비하는 준비 공정과,
- [0135] 상기 고체 전해질을 분쇄하는 분쇄 공정을 갖고,
- [0136] 상기 분쇄 공정이, 이하의 식 (4)에 나타내는 관계를 만족시키는, 고체 전해질의 분쇄 방법.
- [0137] $C/D < 3.6 \times 10^{-3}$ (4)
- [0138] (식 중, $C(\text{S/cm})$ 는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 해당 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)과 미분쇄된 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)의 차분을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)과 해당 임의의 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)의 차분을 나타낸다.)
- [0139] $D(\mu\text{m})$ 는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 고체 전해질의 메디안 직경(μm)과 해당 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)의 차분을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)과 해당 임의의 분쇄 공정을 행한 후의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)의 차분을 나타낸다.)
- [0140] [8] 상기 준비 공정이, 상기 고체 전해질을 구성하는 원료를 혼합하여 원료 혼합물을 얻는 혼합 공정과, 상기 원료 혼합물을 소성하는 소성 공정을 포함하는, [5] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 고체 전해질의 분쇄 방법.
- [0141] [9] 고체 전해질 모분을 분쇄하는 공정을 갖는 고체 전해질의 제조 방법이며,
- [0142] 상기 분쇄 공정이, 이하의 식 (5)에 나타내는 관계를 만족시키는, 고체 전해질의 제조 방법.
- [0143] $D_6/D_5 < 0.49$ (5)
- [0144] (식 중, D_5 는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 상기 모분의 메디안 직경을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다.)
- [0145] D_6 은, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 해당 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다. 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 메디안 직경을 나타낸다.)
- [0146] [10] 상기 분쇄 공정의 분쇄 시간을 $t(\text{분})$, 상기 고체 전해질의 중량을 $m(\text{g})$ 이라고 했을 때, 상기 $m(\text{g})$ 에 대한 $t(\text{분})$ 의 값이, 0보다 크고 2.3 미만인, [9]에 기재된 고체 전해질의 제조 방법.
- [0147] [11] 고체 전해질 모분을 분쇄하는 공정을 갖는 고체 전해질의 제조 방법이며,
- [0148] 상기 분쇄 공정이, 이하의 식 (6)에 나타내는 관계를 만족시키는, 고체 전해질의 제조 방법.
- [0149] $E/F < 3.6 \times 10^{-3}$ (6)
- [0150] (식 중, $E(\text{S/cm})$ 는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 해당 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)과 미분쇄된 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)의 차분을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 임의의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)과 해당 임의의 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 이온 전도율(S/cm)의 차분을 나타낸다.)
- [0151] $F(\mu\text{m})$ 는, 상기 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 고체 전해질의 메디안 직경(μm)과 해당 분쇄 공정 후의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)의 차분을 나타낸다. 또한, 상기 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정 전의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)과 해당 임의의 분쇄 공정을 행한 후의 고체 전해질의 메디안 직경(μm)의 차분을 나타낸다.)
- [0152] [12] BET법으로 측정한 비표면적을 $S1(\text{m}^2/\text{g})$ 이라고 하고, 입도 분포와 진밀도로부터 구한 비표면적을 $S2(\text{m}^2/\text{g})$ 라고 했을 때, 상기 $S2$ 에 대한 상기 $S1$ 의 값이, 4.5 미만인, 고체 전해질.
- [0153] [13] 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의한 누적 체적 90용량%에 있어서의 체적 누적 입경 D_{90} 이 $5.9\mu\text{m}$ 미만인, [12]에 기재된 고체 전해질.

- [0154] [14] 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의한 누적 체적 50용량%에 있어서의 체적 누적 입경 $D_{50}(\mu\text{m})$ 에 대한 전도율(S/cm)의 값이 1.3×10^{-3} 보다 큰, [12] 또는 [13]에 기재된 고체 전해질.
- [0155] [15] 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의한 누적 체적 50용량%에 있어서의 체적 누적 입경 $D_{50}(\mu\text{m})$ 에 대한 결정자 크기(Å)의 값이 325 이상인, [12] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 고체 전해질.
- [0156] [16] 상기 고체 전해질이, 리튬(Li) 원소, 인(P) 원소 및 황(S) 원소를 포함하는, [12] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 고체 전해질.
- [0157] 실시예
- [0158] (실시예 1)
- [0159] $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{0.8}\text{Br}_{0.8}$ 의 조성이 되도록, Li_2S 분말과, P_2S_5 분말과, LiCl 분말과, LiBr 분말을 칭량하였다. 이들 분말을, 볼 밀을 사용하여 분쇄 혼합하여 혼합 분말을 얻었다. 혼합 분말을 소성하여 리튬 이온 전도성 황화물로 이루어지는 소성물을 얻었다. 소성은 관상 전기로를 사용해 행하였다. 소성의 동안, 전기로 내에 순도 100%의 황화수소 가스를 3.0L/min으로 유통시켰다. 소성 온도는 490℃로 설정하고 4시간에 걸쳐 소성을 행하였다. XRD 측정의 결과, 이 소성물은 아지르다이트형 결정 구조의 결정상을 갖는 것인 것이 확인되었다.
- [0160] 소성물을 일반적인 방법으로 예비 분쇄하여 메디안 직경 D_{50} 이 $3\mu\text{m}$ 정도인 고체 전해질을 얻은 후, 분쇄물을 유기 용매와 혼합하여 농도 15질량%의 슬러리로 하였다. 이 슬러리를 비즈 밀 장치(아시자와·파인 테크 가부시키키가이샤 제조 「퍼스트 밀」)에 제공하고, 습식 분쇄(본 분쇄)하였다. 비즈 밀 장치에서 사용한 비즈는 직경 0.2mm의 알루미늄제이며, 당해 장치의 재킷에는 0℃의 냉매를 흐르게 하였다. 또한, 유기 용매로는 톨루엔을 사용하였다. 100질량부의 슬러리에 대하여 31질량부의 비즈를 사용하고, 10분에 걸쳐 습식 분쇄를 행하였다. 이때, 예비 분쇄 후의 고체 전해질분의 메디안 직경 D_1 과, 본 분쇄 후의 고체 전해질분의 메디안 직경 D_2 의 비 D_2/D_1 은 0.27로 하고, 1g당 분쇄 시간(t/m)은 0.67min/g으로 하였다.
- [0161] 습식 분쇄 후, 슬러리를 고액 분리하고, 고형분을 건조시켰다. 건조 후의 소성물을 눈 크기 $53\mu\text{m}$ 의 체로 체 분별하여, 목적으로 하는 고체 전해질분을 얻었다. 또한, 에너지 등의 기타 여러 조건에 대해서는, 목적으로 하는 고체 전해질분에 맞춰 적절히 선택하였다.
- [0162] 기타 특성을 표 1에 나타낸다.
- [0163] 고체 전해질분의 메디안 직경 D_{50} 및 입경 D_{90} , 비표면적, 결정자 크기, 이온 전도율 및 입경 변화는 이하의 조건에서 측정하였다.
- [0164] <메디안 직경 D_{50} 및 D_{90} >
- [0165] 레이저 회절 입자경 분포 측정 장치용 자동 시료 공급기(마이크로트랙·벨 가부시키키가이샤 제조 「MicrotracSDC」)를 사용하여, 샘플(분체)을 유기 용매에 투입하고, 50%의 유속 중, 30W의 초음파를 60초간 복수회 조사한 후, 마이크로트랙·벨 가부시키키가이샤 제조 레이저 회절 입도 분포 측정기 「MT3000II」를 사용하여 입도 분포를 측정하고, 얻어진 체적 기준 입도 분포의 차트로부터 D_{50} 및 D_{90} 을 측정하였다. 유기 용매로서 톨루엔을 사용하였다.
- [0166] 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의한 고체 전해질의 입도 분포 측정은, 다음 수순으로 행하였다. 레이저 회절 입자경 분포 측정 장치용 자동 시료 공급기(마이크로트랙·벨 가부시키키가이샤 제조 「MicrotracSDC」)를 사용하여, 고체 전해질을 포함하는 측정용 시료의 유속을 50%로 설정하고, 고체 전해질을 포함하는 측정용 시료에 대하여 30W의 초음파를 60초간 조사하였다. 그 후, 마이크로트랙·벨 가부시키키가이샤 제조 레이저 회절 입도 분포 측정기 「MT3000II」를 사용하여 입도 분포를 측정하고, 얻어진 체적 기준 입도 분포의 차트로부터, 누적 체적이 50체적% 및 90체적%가 되는 입경을 구하고, 각각, D_{50} 및 D_{90} 으로 하였다. 또한, D_{50} 및 D_{90} 의 측정 시, 유기 용매를 $60\mu\text{m}$ 의 필터를 통과시켜, 용매 굴절률을 1.50, 입자 투과성 조건을 「투과」, 입자 굴절률 1.59, 형상을 「비구형」으로 하여 측정 레인지를 0.133 μm 내지 704.0 μm , 측정시간을 10초로 하여 측정을 2회 행하고, 얻어진 측정값의 평균값을 각각 D_{50} 및 D_{90} 으로 하였다.
- [0167] 고체 전해질을 포함하는 측정용 시료는, 다음과 같이 하여 제작하였다. 먼저, 고체 전해질 0.3g과 분산제 함유

액 5.7g(톨루엔의 질량:분산제(산노프코 가부시킴가이샤 제조 SN디스퍼산트9228)의 질량=19:1(질량비))을 손으로 혼합함으로써, 고체 전해질을 포함하는 슬러리를 제작하였다. 이어서, 고체 전해질을 포함하는 슬러리 6ml를 유기 용매(톨루엔)에 투입함으로써, 고체 전해질을 포함하는 측정용 시료를 조제하였다.

[0168] 고체 전해질의 원료 분말 D_{50} 및 D_{90} 의 측정은, 원료 분말을 포함하는 측정용 시료를 사용한 점을 제외하고, 상기와 마찬가지로 행하였다. 원료 분말을 포함하는 측정용 시료는, 다음과 같이 하여 제작하였다. 먼저, 후술하는 바와 같이, 원료 분말을 포함하는 슬러리(원료 슬러리)를 제작하였다. 이어서, 유기 용매(톨루엔)에 분산제(산노프코 가부시킴가이샤 제조 SN디스퍼산트 9228)를 몇방울 적하한 후, 원료 분말을 포함하는 슬러리를 몇방울 적하함으로써, 원료 분말을 포함하는 측정용 시료를 제작하였다.

[0169] <비표면적>

[0170] [BET 비표면적의 측정]

[0171] 샘플(분체)을 마이크로트랙·벨 가부시킴가이샤 제조 「BELPREP-vacII」의 전처리 장치를 사용하여, 진공 중에서, 120°C , 1시간 가열하였다. 그 후, 비표면적 측정 장치 마이크로트랙·벨 가부시킴가이샤 제조 「BELSORP-miniII」를 사용하여, 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소 가스 흡착량으로부터 BET(Brunauer-Emmett-Teller)법으로 계산하고, 비표면적을 구하였다. 전처리는 감압 환경 하에서 120°C 에서 30분 이상 실시하였다. 퍼지 가스에는 He, 흡착질에는 N_2 를 사용하였다. 이 BET법으로 측정된 비표면적을 $\text{S1}(\text{m}^2/\text{g})$ 로 하였다.

[0172] (입도 분포와 진밀도로부터 계산한 비표면적)

[0173] (CS값)

[0174] 어떤 분말에 관하여, 당해 분말의 CS값은, 당해 분말을 구성하는 입자의 형상을 구형으로 가정한 경우의, 당해 분말의 단위 체적당 표면적이며, 단위는 m^2/cm^3 이다. 분말의 CS값은, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의해 측정되는 당해 분말의 체적 기준의 입도 분포에 기초하여, 다음 식: $\text{CS값}(\text{m}^2/\text{cm}^3)=6/\text{MA}$ 로부터 구해진다. 또한, MA는, 면적 평균 입경(μm)이며, 다음 식: $\text{MA}(\mu\text{m})=\sum V_i/\sum (V_i/d_i)$ [식 중, V_i 는 빈도, d_i 는 입도 구분의 중앙값이다.]으로부터 구해진다. CS값의 측정은, D_{50} 및 D_{90} 의 측정과 마찬가지로 하여, 마이크로트랙·벨 가부시킴가이샤 제조 레이저 회절 입도 분포 측정기 「MT3000II」를 사용하여 입도 분포를 측정하고, 얻어진 체적 기준 입도 분포의 차트로부터, CS값을 산출하였다.

[0175] (진밀도)

[0176] 마이크로트랙·벨 가부시킴가이샤 제조의 진밀도 평가 장치 「BELPycno」를 사용하여, 가스 치환법에 의해 진밀도를 산출하였다. 전처리는 퍼지로 5회 실시하였다. 측정에는 알루미늄 10cc 셀을 사용하고, 셀의 7할 정도까지 시료를 충전하였다. 이에 의해 구한 진밀도의 단위는 g/cm^3 이다.

[0177] $\text{CS2}=\text{X}/\text{Y}$

[0178] 어떤 분말에 관하여, 하기 식:

[0179] $\text{S2}=\text{X}/\text{Y}$

[0180] [식 중, X는, 당해 분말의 진밀도(g/cm^3)를 나타내고, Y는, 당해 분말의 CS값(m^2/cm^3)을 나타냄]에 기초하여 산출되는 값은, 입도 분포 측정으로부터, 입자를 구형으로 가정하여 구해진 CS값(m^2/cm^3)을 진밀도(g/cm^3)로 나누어 산출한 표면적이며, 이를 입도 분포로부터 계산한 비표면적 $\text{S2}(\text{m}^2/\text{g})$ 로 한다.

[0181] <결정자 크기>

[0182] 가부시킴가이샤 리가쿠의 분말 X선 회절 장치 「SmartLab SE」를 사용하여, 대기 비폭로로 측정을 행하였다. 측정 조건은 이하와 같다.

[0183] · 관 전압: 40kV

[0184] · 관 전류: 50mA

[0185] · X선: $\text{CuK}\alpha$ 선($\text{CuK}\alpha$ 1선과 $\text{CuK}\alpha$ 2선이 2:1의 강도비로 포함된다)

[0186] · 광학계: 집중 빔법

- [0187] · 검출기: 일차원 검출기
- [0188] · 측정 우물 범위: $2\theta=10-120^\circ$
- [0189] · 스텝 폭: 0.02°
- [0190] · 스캔 스피드: 1° /분
- [0191] 또한, NIST(National Institute of Standards and Technology)제의 SRM660c(화합물명: LaB6)를 동일 조건에서 측정하고, 폭 표준으로서 SRM640f(화합물명: Si)를 동일 조건에서 측정하여, 각도 표준으로 하였다.
- [0192] 해석에는 가부시키가이샤 리가쿠의 SmartLab Studio II를 사용하였다. 해석 수준은 이하와 같이 하였다. 먼저, 동정을 행하였다. 이하에 기술하는 CIF 파일(Crystallographic Information File)을 읽어들이, 물질을 확정시켰다. CIF 파일은, ICSD(무기 결정 구조 데이터베이스)로부터 취득하였다. 황화물 고체 전해질의 해석에는, ICSD Collection Code가 418488인 것을 사용하였다. 다음으로, WPPF로 리트벨트 해석을 실시하였다. 폭 보정으로, 폭 표준 데이터 파일을 선택하였다. 이 파일은, SRM660c를 측정한 XRD 데이터를 LaB6으로 동정하고, 이하에 나타내는 방법과 마찬가지로 방법으로 해석하여, 보존된 파일에 상당한다. 또한, 각도 보정으로, 각도 표준 데이터 파일을 선택하였다. 이 파일은, SRM640f를 측정한 XRD 데이터를 Si로 동정하고, 이하에 나타내는 방법과 마찬가지로 방법으로 해석하여, 보존된 파일에 상당한다. 피크의 각도 및 폭을, 외부 표준 시료를 사용하여 보정하였다. 피크 형상의 모델 함수에는 「분할형 유사 Voigt 함수」를 사용하였다. 다음으로, 「기본」 탭으로부터 「정밀화 파라미터 설정」- 「방법」에서 「리트벨트/d-1 패턴」을 선택하였다.
- [0193] 다음으로 정밀화를 실시하였다. 정밀화에 있어서는, 충분히 수렴할 때까지 각종 파라미터를 조정하였다. 예를 들어, S값에서는 1.5 이하가 기준이 된다. 해석된 결정자 크기는, 「표시」- 「해석 결과」로부터 얻었다.
- [0194] <이온 전도율>
- [0195] 실시예 및 비교예에서 얻어진 고체 전해질의 분말을, 충분히 건조된 Ar 가스(노점 -60°C 이하)로 치환된 글로브 박스 내에서, 약 $6\text{t}/\text{cm}^2$ 의 하중을 가해 일축 가압 성형하고, 직경 10mm, 두께 약 1mm 내지 8mm의 펠렛으로 이루어지는 리튬 이온 전도율의 측정용 샘플을 제작하였다. 리튬 이온 전도율의 측정은, Solartron Analytical제의 솔라트론 1255B 전기 화학 측정 시스템(1280C) 및 임피던스/게인·페이즈 애널라이저(SI1260)를 사용해 행하였다. 측정 조건은, 온도 25°C , 주파수 100Hz 내지 1MHz, 진폭 100mV의 교류 임피던스법으로 하였다.
- [0196] <입경 변화>
- [0197] 분쇄 공정을 1회만 갖는 경우, 미분쇄된 황 화합물의 메디안 직경 $d_{B1}(\mu\text{m})$ 과 해당 분쇄 공정 후의 황 화합물의 메디안 직경 $d_{B2}(\mu\text{m})$ 의 차분 $(d_{B1}-d_{B2})(\mu\text{m})$ 를 산출하였다. 또한, 상기 분쇄 방법이, 분쇄 공정을 2회 이상 갖는 경우, 상기 임의의 분쇄 공정 전의 황 화합물의 메디안 직경 $d_{B3}(\mu\text{m})$ 과 해당 임의의 분쇄 공정을 행한 직후의 황 화합물의 메디안 직경 $d_{B4}(\mu\text{m})$ 의 차분 $(d_{B3}-d_{B4})(\mu\text{m})$ 를 산출하였다.
- [0198] (실시예 2)
- [0199] 비즈 직경을 0.5mm로 하고, 본 분쇄의 분쇄 시간을 35분으로 하고, 예비 분쇄 후의 고체 전해질분의 메디안 직경 D1과, 본 분쇄 후의 고체 전해질분의 메디안 직경 D2의 비 $D2/D1$ 을 0.37로 하고, 1g당 분쇄 시간(t/m)을 2.3min/g으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체 전해질분을 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0200] (비교예 1)
- [0201] 비즈 직경을 0.3mm로 하고, 본 분쇄의 분쇄 시간을 35분으로 하고, 비즈 밀 장치의 재킷에 10°C 의 냉매를 흐르게 하고, 예비 분쇄 후의 고체 전해질분의 메디안 직경 D1과, 본 분쇄 후의 고체 전해질분의 메디안 직경 D2의 비 $D2/D1$ 을 0.49로 하고, 1g당 분쇄 시간(t/m)을 2.3min/g으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 고체 전해질분을 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	비교예 1
고체 전해질의 분쇄 조건	비즈 직경(mm)	0.2	0.5	0.3
	분쇄 시간(분)	10	35	35
	냉매 온도(℃)	0	0	10
	D6/D5(D4/D3, D2/D1)	0.27	0.37	0.40
	1g당 분쇄 시간 t/m(분/g)	0.67	2.3	2.3
	이온 전도율 변화/입경 변화(E/F(C/D, A/B))	2.16×10^{-3}	2.76×10^{-3}	3.61×10^{-3}
고체 전해질분의 특성	BET 비표면적 S1/입경 분포 비표면적 S2	3	3.9	4.5
	D ₉₀ (μm)	2	4.9	5.9
	이온 전도율/D ₅₀	3.4×10^{-3}	2.0×10^{-3}	1.3×10^{-3}
	결정자 사이즈/D ₅₀ (Å/μm)	776	423	325

[0202]

[0203]

실시예에 의하면, 상술한 식 (1) 및 식 (2), 나아가 식 (3) 및 식 (4)를 만족시키고 있으므로, 분쇄하여 얻어진 고체 전해질의 이온 전도율(구체적으로는, 체적 누적 입경 D₅₀(μm)에 대한 이온 전도율(S/cm)의 값(이온 전도율/D₅₀))이 1.3×10^{-3} 보다 높게 되어 있는 것을 알 수 있다. 한편, 상술한 식 (1) 및 식 (2), 나아가 식 (3) 및 식 (4)를 만족시키고 있지 않은 비교예에 있어서는, (이온 전도율/D₅₀)이 1.3×10^{-3} 이며, 실시예와 비교하여 당해 값이 낮게 되어 있는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0204]

본 발명에 따르면, 이온 전도성이 우수한 고체 전해질을 구성하는 고체 전해질분을 제공할 수 있다.