(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7693226号
(P7693226)

(45)発行日　令和7年6月17日(2025.6.17)

(24)登録日　令和7年6月9日(2025.6.9)

(51)国際特許分類

C01B 17/22 (2006.01)		C01B	17/22
C01G 3/12 (2006.01)		C01G	3/12
H01M 4/58 (2010.01)		H01M	4/58
H01M 4/136(2010.01)		H01M	4/136
H01M 10/052(2010.01)		H01M	10/052

FI

請求項の数　13　（全27頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2022-504426(P2022-504426)
(86)(22)出願日　令和3年3月3日(2021.3.3)
(86)国際出願番号　PCT/JP2021/008207
(87)国際公開番号　WO2021/177355
(87)国際公開日　令和3年9月10日(2021.9.10)
審査請求日　令和6年1月11日(2024.1.11)
(31)優先権主張番号　特願2020-38835(P2020-38835)
(32)優先日　令和2年3月6日(2020.3.6)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
（出願人による申告）平成２５年度国立研究開発法人科学技術振興機構__戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発 委託研究__産業技術力強化法第１７条の適用を受ける特許出願

(73)特許権者　519135633
公立大学法人大阪
大阪府大阪市城東区森之宮一丁目６番８５号３階
(74)代理人　100103034
弁理士　野河 信久
(74)代理人　100159385
弁理士　甲斐 伸二
(74)代理人　100163407
弁理士　金子 裕輔
(74)代理人　100166936
弁理士　稲本 潔
(74)代理人　100174883
弁理士　冨田 雅己
(74)代理人　100189429
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　固溶体、電極活物質、電極及び二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

Li、Cu及びSを主な構成成分として含む逆蛍石型の結晶構造を有する固溶体であって、前記固溶体が、下記式(1)

$Li_{4-x-y-z}Cu_{x-y}M_yS_{2-z}A_z$　　(1)

（式中、MはMg, Ca, Ni, Zn, Fe, Co, Sn, Pb又はMnから選択される２価の金属カチオンであり、AはF, Cl, Br又はIから選択される１価のアニオンであり、xは0.1以上2.0以下であり、yは0以上1.0未満であり、zは0以上1.0以下であり、x〉yである。ただし、ｙ及びｚがともに０である場合を除く）

で表される、固溶体。

【請求項２】

前記式(1)中、xが0.5～1.0の範囲である、請求項１に記載の固溶体。

【請求項３】

前記式(1)中、yが0～0.5の範囲である、請求項１又は２に記載の固溶体。

【請求項４】

前記式(1)中、zが0～0.5の範囲である、請求項１～３のいずれか１項に記載の固溶体。

【請求項５】

前記式(1)中、xが0.5～1.0の範囲であり、かつy=0及びz=0である、請求項１～４のいずれか１項に記載の固溶体。

【請求項６】

前記固溶体のa軸の格子定数が、5.60Å～5.80Åの範囲である、請求項１～５のいずれか１項に記載の固溶体。
【請求項７】
前記固溶体の電子伝導度が1.0×10^{-6}S cm^{-1}以上である、請求項１～６のいずれか１項に記載の固溶体。
【請求項８】
請求項１～７のいずれか１項に記載の固溶体を含む電極活物質。
【請求項９】
更に固体電解質を含む、請求項８に記載の電極活物質。
【請求項１０】
請求項１～７のいずれか１項に記載の固溶体又は請求項８又は９に記載の電極活物質を含む電極。
【請求項１１】
請求項１０に記載の電極と、集電体が組み合わされた電極複合体。
【請求項１２】
請求項１０に記載の電極又は請求項１１に記載の電極複合体を含む、二次電池。
【請求項１３】
前記二次電池が、全固体二次電池である、請求項１２に記載の二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、固溶体、電極活物質、電極、電極複合体及び二次電池に関する。更に詳しくは、本発明は、逆蛍石型の結晶構造を有する新たな固溶体、及びそれを含む電極活物質、電極、電極複合体及び二次電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、電気自動車、ハイブリッド自動車等の自動車、太陽電池、風力発電等の発電装置において、電力を貯蔵するためのリチウムイオン二次電池の需要が増大している。
また、安全性の確保の観点から、電解質層に液体を使用せず、固体電解質を使用した全固体電池が盛んに研究されている。
これらのリチウムイオン二次電池や全固体電池は、更なる高性能化が求められている。この内、電極を構成する電極活物質の材料として、Li_2Sが注目されている。
【０００３】
Li_2Sは、1167 mAh g^{-1}という高い理論容量を有しているため、次世代の電極活物質として期待されている。しかし、Li_2Sは電気伝導度が10^{-9} S cm^{-1}以下と非常に低く、単独では電極活物質として用いることはできない。
このLi_2Sを利用しようとする試みがなされており、例えば、国際公開WO2016/063877号(特許文献１)では、Li_2SにLiIやLiBrと混合して処理した固溶体が開示されている。また、林、辰巳砂他、日本化学会年会(2017)(非特許文献１)では、Li_2SにV_2S_3とSとを加え混合した正極活物質が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【文献】国際公開WO2016/063877号
【非特許文献】
【０００５】
【文献】林、辰巳砂他、日本化学会年会（2017）
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】

上に挙げた方法によって、Li_2Sを利用した電極活物質が開発されているが、更なる性能向上のために、Li_2Sを用いた新たな電極活物質の開発が求められていた。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明の発明者らは、鋭意検討した結果、Li, Cu,及びSを主な構成成分として含む固溶体が、予想外に逆蛍石型の構成を有していることを見いだした。そして、この固溶体は高い電子伝導性を有していることが分かり、電極活物質として用いることで、電極特性、二次電池特性に優れた効果をもたらすことを見いだし、本発明に到った。

かくして本発明によれば、Li、Cu及びSを主な構成成分として含む逆蛍石型の結晶構造を有する固溶体が提供される。

また、本発明によれば、上記固溶体を含む電極活物質が提供される。

更に、本発明によれば、上記電極活物質を含む電極が提供される。

更に、本発明によれば、上記電極と、集電体が組み合わされた電極複合体が提供される。

更に、本発明によれば、上記電極または上記電極複合体を含む、二次電池が提供される。

【発明の効果】

【０００８】

本発明によれば、新規Li含有金属硫化物系固溶体が提供される。

また、以下の構成のいずれかを有する場合、より高い電子伝導性を有する及び／又は充放電容量に優れた固溶体を提供できる。

（１）固溶体が、以下の式

$$Li_{4-x-y-z}Cu_{x-y}M_yS_{2-z}A_z \quad (1)$$

（式中、Mは２価の金属カチオンであり、Aは１価のアニオンであり、xは0.1以上2.0以下であり、yは0以上1.0未満であり、zは0以上1.0以下であり、x〉yである）

で表される。

（２）上記式中、MがCu, Mg, Ca, Ni, Zn, Fe, Co, Sn, Pb又はMnから選択される。

（３）上記式中、Aが、F, Cl, Br又はIから選択される。

（４）固溶体のa軸の格子定数が、5.60～5.80Åの範囲である。

【図面の簡単な説明】

【０００９】

【図１】本発明の固溶体の逆蛍石型の結晶構造の概略図である。

【図２】Li_3CuS_2固溶体及びLi_3CuS_2-LPS混合体のXRDパターンを示す図である。

【図３】Li_7CuS_4固溶体及びLi_5CuS_3固溶体のXRDパターンを示す図である。

【図４】Li_3CuS_2固溶体を電極活物質として用いた全固体電池の充放電曲線である。

【図５】Li_3CuS_2-LPS[65:35]混合体を電極活物質として用いた全固体電池の充放電曲線である。

【図６】図５に示したLi_3CuS_2-LPS[65:35]混合体を電極活物質として用いた全固体電池の充放電の結果を、Li_3CuS_2-LPS[65:35]混合体中のLi_3CuS_2固溶体の重量当たりの充放電容量に換算した結果である。

【図７Ａ】Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体を電極活物質として用いた全固体電池に対して、サイクル試験を行った充放電曲線である。

【図７Ｂ】Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体を電極活物質として用いた全固体電池に対して、サイクル試験を行ったサイクル特性を示す図である。

【図８Ａ】Li_3CuS_2-LPS-AB混合体を電極活物質として用いた全固体電池に対して、サイクル試験を行った充放電曲線である。

【図８Ｂ】Li_3CuS_2-LPS-AB混合体を電極活物質として用いた全固体電池に対して、サイクル試験を行ったサイクル特性を示す図である。

【図９】$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$、$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$及び$Li_{2.9}CuS_{1.9}Cl_{0.1}$固溶体のXRDパターンを示す図である。

【図１０】$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$固溶体を電極活物質として用いた全固体電池の充放電曲線である。

【図１１】$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$固溶体を電極活物質として用いた全固体電池の充放電曲線である。
【図１２】$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$-LPS混合体を電極活物質として用いた全固体電池の充放電曲線である。
【図１３】$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$-LPS混合体を電極活物質として用いた全固体電池の充放電曲線である。
【図１４】$Li_{2.9}CuS_{1.9}Cl_{0.1}$-LPS混合体を電極活物質として用いた全固体電池の充放電曲線である。
【図１５Ａ】Li_3CuS_2固溶体の3000倍のSEM画像である。
【図１５Ｂ】Li_3CuS_2固溶体のCuに対する3000倍のSEM-EDSマッピング画像である。
【図１５Ｃ】Li_3CuS_2固溶体のSに対する3000倍のSEM-EDSマッピング画像である。
【図１６Ａ】Li_3CuS_2固溶体の10000倍のSEM画像である。
【図１６Ｂ】Li_3CuS_2固溶体のCuに対する10000倍のSEM-EDSマッピング画像である。
【図１６Ｃ】Li_3CuS_2固溶体のSに対する10000倍のSEM-EDSマッピング画像である。
【図１７Ａ】Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体の3000倍のSEM画像である。
【図１７Ｂ】Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体のCuに対する3000倍のSEM-EDSマッピング画像である。
【図１７Ｃ】Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体のSに対する3000倍のSEM-EDSマッピング画像である。
【図１７Ｄ】Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体のPに対する3000倍のSEM-EDSマッピング画像である。
【図１８Ａ】Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体の10000倍のSEM画像である。
【図１８Ｂ】Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体のCuに対する10000倍のSEM-EDSマッピング画像である。
【図１８Ｃ】Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体のSに対する10000倍のSEM-EDSマッピング画像である。
【図１８Ｄ】Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体のPに対する10000倍のSEM-EDSマッピング画像である。
【図１９Ａ】Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体のEDS点分析を示す図である。
【図１９Ｂ】Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体のEDS点分析を示す図である。
【図１９Ｃ】Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体のEDS点分析を示す図である。
【図１９Ｄ】Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体のEDS点分析を示す図である。
【図２０Ａ】Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体を電極活物質として用いた全固体電池に対して、サイクル試験を行った際の充放電曲線である。
【図２０Ｂ】Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体を電極活物質として用いた全固体電池に対して、サイクル試験を行った際のサイクル特性を示す図である。
【図２１Ａ】$Li_8Cu_2S_5$-LPS[70:30]混合体を電極活物質として用いた全固体電池に対して、サイクル試験を行った際の充放電曲線である。
【図２１Ｂ】$Li_8Cu_2S_5$-LPS[70:30]混合体を電極活物質として用いた全固体電池に対して、サイクル試験を行った際のサイクル特性を示す図である。
【図２２Ａ】Li_5CuS_3-LPS[70:30]混合体を電極活物質として用いた全固体電池に対して、サイクル試験を行った際の充放電曲線である。
【図２２Ｂ】Li_5CuS_3-LPS[70:30]混合体を電極活物質として用いた全固体電池に対して、サイクル試験を行った際のサイクル特性を示す図である。
【図２３】実施例２０の$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$固溶体と実施例２１の$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$-LPS[70:30]混合体のXRDパターンを示す図である。
【図２４】$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$-LPS[70:30]混合体を電極活物質として用いた全固体電池に対して、サイクル試験を行った際の充放電曲線である。
【発明を実施するための形態】
【００１０】

（固溶体）
本発明の固溶体は、Li、Cu及びSを主な構成成分として含む逆蛍石型の結晶構造を有する。ここでいう固溶体とは、当業者が一般的に固溶体と認識するものと同じで、2種以上の元素が溶け合い、均一の状態となっているものを指す。
逆蛍石型の結晶構造とは、負電荷を有するアニオンによって構成される面心立方格子の四面体において、各辺を長さ1/2で切った8個の小立方体の中心部分に正電荷を有するカチオンが入る構造である。本発明の固溶体の逆蛍石型の結晶構造を図１に示す。図１のように、本発明の固溶体は、Li_2SのLiの一部がCuへと置換された構造を有している。Li_2Sの一部がCuによって置換される構造を示すことは、本発明者が初めて見出したことである。本発明の固溶体は、Li_2SのLiの一部がCuに置換されることによって、Li_2Sのみでは得られなかった高い導電性を示している。この置換は、Liの位置にかかわらず無秩序に行われると本発明者は考えている。Li_2Sで表される領域と、Cu_2Sで表すことも可能な領域とが混在したようなLi_2S-Cu_2S系の固溶体の構造をとり得る。
主な構成成分として含むとは、固溶体におけるLi、Cu及びSの合計モル含有率が、固溶体を構成する合計モル含有率に対して、50%以上含まれることを指す。これは、好ましくは60%以上であり、より好ましくは70%以上であり、さらにより好ましくは80%以上であり、特に好ましくは90%以上であり、特により好ましくは95%以上である。
【００１１】
本発明の固溶体は、Li、Cu、Sに加えて、2価及び／若しくは3価の金属カチオン並びに／又は１価のアニオンを更に含み得る。ここで、金属カチオンは特に限定されないが、例えば第3～5周期の金属カチオンから選択されるのが好ましく、第3～4周期の金属カチオンから選択されるのがより好ましい。また、例えば第2～14族の金属カチオンから選択されるのが好ましく、2, 6～14族の金属カチオンから選択されるのがより好ましく、2, 7～14族の金属カチオンから選択されるのが更に好ましく、2, 7～12族の金属カチオンから選択されるのが更により好ましい。更に、金属カチオンは、第3～5周期かつ2～14族の金属カチオンから選択されるのが好ましく、第3～4周期かつ2, 7～12族の金属カチオンから選択されるのがより好ましい。これらの金属カチオンは、1種類の金属カチオンであってもよいし、複数の金属カチオンが組み合わされていてもよい。
アニオンとしては、特に限定されないが、例えば17族のアニオンが挙げられる。17族のアニオンは, F, Cl, Br 又はIから選択されることが好ましい。アニオンは、1種類のアニオンであってもよいし、複数の1価のアニオンが組み合わされていてもよい。
第3～5周期かつ2～14族の金属カチオンから選択される金属カチオン及び／又は1価のアニオンが含まれることで、より電気伝導度に優れた固溶体を提供できる。
【００１２】
具体的な実施形態において、本発明の固溶体は、例えば下記式

$$Li_{4-x-y(1)-2y(2)-z}Cu_{x-y(1)-y(2)}M(II)_{y(1)}M(III)_{y(2)}S_{2-z}A_z \quad (2)$$

（式中、M(II)は２価の金属カチオンであり、M(III)は３価の金属カチオンであり、Aは１価のアニオンであり、xは0.1以上2.0以下であり、y(1) + y(2)は0以上1未満であり、zは0以上1.0以下であり、x〉y(1)+y(2)である）
で表すことができる。
【００１３】
M(II)は、2価の金属カチオンであれば、特に限定されないが、上記の金属カチオンから選択される2価の金属カチオンが好ましい。2価の金属カチオンとしては、例えば、Cu, Mg, Ca, Ni, Zn, Fe, Co, Sn, Pb又はMnから選択することができる。M(II)は、1種類の2価の金属カチオンであってもよいし、複数の2価の金属カチオンが組み合わされていてもよい。
M(III)は、3価の金属カチオンであれば、特に限定されないが、上記の金属カチオンから選択される3価の金属カチオンが好ましい。3価の金属カチオンとしては、例えば、Al, Fe又はCrから選択することができる。M(III)は、一種類の3価の金属カチオンであってもよいし、複数の3価の金属カチオンが組み合わされていてもよい。

Aは、1価のアニオンであれば、特に限定されないが、例えば17族のアニオンが好ましい。1価のアニオンとしては、例えば、F, Cl, Br又はIのようなハロゲンが考えられる。Aは、1種類の1価のアニオンであってもよいし、複数の1価のアニオンが組み合わされていてもよい。

【００１４】

式中のxは、例えば0.1以上2.0以下の任意の値をとることができる。xの範囲は、例えば、2.0, 1.9, 1.8, 1.7, 1.6, 1.5, 1.4, 1.3, 1.2, 1.1, 1.0, 0.95, 0.9, 0.85, 0.8, 0.75, 0.7, 0.65, 0.6, 0.55, 0.5, 0.45, 0.4, 0.35, 0.3, 0.25, 0.2, 0.15又は0.10の値から選択される任意の上限値及び下限値の組み合わせで表される範囲とすることができる。この中でも、好ましくは0.5～1.0の範囲である。xが0.5～1.0の範囲であることにより、より電気伝導性に優れた固溶体を提供できる。

y(1)及びy(2)は0≦y(1)+y(2)〈1及びy(1) + y(2)〈xを満たす任意の値である。y(1)及びy(2)は好ましくはy(1) + y(2)≦0.5xを満たす値である。

式中のy(1)は、例えば、0以上0.5以下の任意の値をとることができる。y(1)の範囲は、例えば、0.5, 0.45, 0.4, 0.35, 0.3, 0.25, 0.2, 0.15, 0.10, 0.05, 0.01又は0の値から選択される任意の上限値及び下限値の組み合わせで表される範囲とすることができる。

式中のy(2)は、例えば、0以上0.5以下の任意の値をとることができる。y(2)の範囲は、例えば、0.5, 0.45, 0.4, 0.35, 0.3, 0.25, 0.2, 0.15, 0.10, 0.05, 0.01又は0の値から選択される任意の上限値及び下限値の組み合わせで表される範囲とすることができる。

式中のzは、例えば0以上1.0以下の任意の値をとることができる。zの範囲は、例えば、1.0, 0.95, 0.9, 0.85, 0.8, 0.75, 0.7, 0.65, 0.6, 0.55, 0.5, 0.45, 0.4, 0.35, 0.3, 0.25, 0.2, 0.15, 0.10, 0.05, 0.01又は0の値から選択される任意の上限値及び下限値の組み合わせで表される範囲とすることができる。この中でも、好ましくは0～0.5の範囲であり、より好ましくは0～0.4の範囲であり、更に好ましくは0～0.3の範囲であり、更により好ましくは0～0.2の範囲である。また、z≦xであることが好ましい。zが0～0.5の範囲であることによって、より充放電容量を向上させることができる。

【００１５】

より具体的な実施形態において、本発明の固溶体は、下記式

$Li_{4-x-y-z}Cu_{x-y}M_yS_{2-z}A_z$ (1)

（式中、Mは２価の金属カチオンであり、Aは１価のアニオンであり、xは0.1以上2.0以下であり、yは0以上1.0未満であり、zは0以上1.0以下であり、x〉yである）

で表すことができる。

【００１６】

式(1)中のMは、上記式(2)のM(II)と同じ2価の金属カチオンを使用できる。

式(1)中のAも、上記式(2)のAと同じ1価のアニオンを使用できる。

式(1)中のx及びzも、上記式(2)のx及びzと同様である。

式(1)中のyは、例えば0以上1.0未満の任意の値をとることができる。yの範囲は、例えば、0.99, 0.95, 0.9, 0.85, 0.8, 0.75, 0.7, 0.65, 0.6, 0.55, 0.5, 0.45, 0.4, 0.35, 0.3, 0.25, 0.2, 0.15, 0.10, 0.05, 0.01又は0の値から選択される任意の上限値及び下限値の組み合わせで表される範囲とすることができる。この中でも、好ましくは0～0.5の範囲であり、より好ましくは0～0.4の範囲であり、更に好ましくは0～0.3の範囲であり、更により好ましくは0～0.2の範囲である。また、y≦0.5xであることが好ましい。yが0～0.5の範囲であることによって、より充放電容量を向上させることができる。

上記式のように、固溶体の逆蛍石型の結晶構造に2価の金属カチオン又は1価のアニオンが入ることによって、結晶構造の一部に欠陥を生じさせ、より伝導度を向上させることができる。

【００１７】

本発明の固溶体は、xが0.5～1.0の範囲であり、y=0及びz=0の時は、例えば、Li_3CuS_2, Li_5CuS_3, $Li_8Cu_2S_5$又はLi_7CuS_4等で表すことができる。

本発明の固溶体は、固溶体のCuKαをX線源として測定したXRDパターンと、Li_2Sの空

間群
(Fm$\bar{3}$m)

及び格子定数(a =5.76Å)を元に、実空間法に基づくFoxソフトウェア(vincefn)等によって算出した格子定数が、5.60Å～5.80Åの範囲を有していることが好ましい。更に好ましくは5.65Å～5.75Åの範囲を有している。固溶体がこの範囲の格子定数を有することが、高容量化と高出力化の観点から好ましい。

【００１８】

本発明の固溶体は、1.0×10^{-6}S cm^{-1}以上の電子伝導度を有することが好ましい。固溶体が1.0×10^{-6}S cm^{-1}以上の電子伝導度を有しているため、充放電容量等の性能に優れた二次電池を作製することができる。本発明の固溶体は、1.0×10^{-4}S cm^{-1}以上の電子伝導度を有することがより好ましく、1.0×10^{-3}S cm^{-1}以上の電子伝導度を有することが更により好ましく、5.0×10^{-3}S cm^{-1}以上の電子伝導度を有していることが特に好ましい。固溶体が上記の電子伝導度を有しているため、本発明の固溶体は導電助剤の添加なしに電極として用いることができる。

【００１９】

本発明の固溶体は、1.0×10^{-8}S cm^{-1}以上のイオン伝導度を有することが好ましい。固溶体が1.0×10^{-8}S cm^{-1}以上のイオン伝導度を有しているため、充放電容量等の性能に優れた二次電池を作製することができる。本発明の固溶体は、1.0×10^{-7}S cm^{-1}以上のイオン伝導度を有することがより好ましく、1.0×10^{-6}S cm^{-1}以上のイオン伝導度を有することが更により好ましく、3.0×10^{-6}S cm^{-1}以上の電子伝導度を有していることが特に好ましい。固溶体が上記イオン伝導度を有しているため、本発明の固溶体は固体電解質の添加なしに電極として用いることができる。

【００２０】

（固溶体の製造方法）

固溶体の製造方法は、Li、Cu及びSのうち少なくとも１つの元素を含む原料を組み合わせ、Li、Cu及びSの元素を全て含む逆蛍石型の固溶体を製造できる方法であれば、特に限定されない。Li、Cu及びSのうち少なくとも１つの元素を含む原料としては、例えば、Li単体、Li_2S、Cu単体, S単体, CuS等が挙げられる。SとしてはS_8のような環状の硫黄であっても鎖状のSであってもよい。また、上記Li、Cu及びSのうち少なくとも１つの元素を含む原料の他に、更に上記のような2価の金属カチオン、3価の金属カチオン及び／又は1価のアニオンを含む原料が加えられていてもよい。

固溶体化の方法としては、特に限定されないが、例えば、均一に反応させられることから、メカノケミカル処理が挙げられる。

処理装置としては、ボールミルが使用できる。ボールミルは、大きな機械的エネルギーが得られるため好ましい。ボールミルの中でも、遊星型ボールミルは、ポットが自転回転すると共に、台盤が自転の向きと逆方向に公転回転するため、高い衝撃エネルギーを効率よく発生できるので、好ましい。

処理条件は、使用する処理装置に応じて適宜設定できる。例えば、遊星型ボールミルを使用する場合、160～400回転／分の回転速度、0.1～120時間の処理時間の条件が挙げられる。原料としてリチウム塩を用いる場合、リチウム塩が水や酸素と反応することを防ぐために、グローブボックスなどを用いて不活性雰囲気下(例えばアルゴン雰囲気下)で水分濃度が1000ppm以下、酸素濃度が1000ppm以下の環境下で処理が行われることが好ましい。

Li, Cu及びSを主な構成成分として含む逆蛍石型の固溶体の製造例としては、Li_2Sに、アルゴン雰囲気下で単体のCu及び単体のSを加えて混合し、これに対してメカノケミカル処理を行うことで得ることができる。

【００２１】

(電極活物質)

本発明の電極活物質は、本発明の固溶体のみからなっていてもよい。本発明の固溶体は

、それのみで高いイオン伝導性及び電子伝導性を有している。そのため、電極活物質中の固溶体の量を増やすことができる。ただし、電極活物質が固溶体以外の物質を含んではならないという解釈ではなく、後述の任意の固体電解質、結着剤又は導電剤を含んでいてもよい。

【００２２】

電極活物質に含まれる固体電解質の量は、特に限定されないが、電極活物質中の固溶体100重量部に対して、0～200重量部であることが好ましい。200重量部より多いと、電極活物質を用いた正極が正極としての機能を有さない可能性がある。固体電解質の量は、好ましくは電極活物質中の固溶体100重量部に対して、0～100重量部である。

【００２３】

（電極）

本発明の電極は、本発明の固溶体又は本発明の電極活物質を含む。本発明の電極は、本発明の固溶体又は本発明の電極活物質のみからなっていてもよく、結着材、導電材、電解質等と混合されていてもよい。本発明の固溶体又は本発明の電極活物質は、それのみで十分高いイオン伝導性及び電子伝導性を有している。そのため、従来の電極や電極活物質に含まれていた固体電解質や導電材の使用量を減らしてもよいし、固体電解質や導電材がなくてもよい。電極に占める電極活物質の割合は、70質量％以上とすること、85質量％以上とすること、100質量％とすることが可能である。但し、固体電解質や導電材の使用を否定するものではなく、必要に応じて、これらを使用してもよい。

本発明の固溶体又は本発明の電極活物質は、対となる電極との組み合わせによって、正極としても、負極としても用いることができる。

【００２４】

結着材としては、特に限定される物ではなく、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、およびこれらの共重合体等が挙げられる。溶媒を用いて結着剤と本発明の固溶体等を混合する際には、特に限定されるものではないが、本発明の固溶体と副反応を起こさない溶媒であることが好ましい。

【００２５】

導電材としては、特に限定される物ではなく、例えば、天然黒鉛、人工黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、デンカブラック、カーボンブラック、気相成長カーボンファィバ(VCGF)等が挙げられる。

【００２６】

電極に含まれる固体電解質としては、特に限定される物ではなく、後述の二次電池作製の際に用いる固体電解質を用いることができる。

【００２７】

本発明の電極に、必要に応じて、公知の電極活物質を加えてもよい。公知の電極活物質としては、例えば、電極が正極であれば、$Li_4Ti_5O_{12}$、$LiCoO_2$、$LiMnO_2$、$LiVO_2$、$LiCrO_2$、$LiNiO_2$、$Li_2NiMn_3O_8$、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、FeS、$Ti_2S$、$LiFeO_2$、$Li_3V_2(PO_4)_3$又は$LiMn_2O_4$等が挙げられる。電極が負極であれば、負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人工黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、デンカブラック、カーボンブラック又はVCGFのような炭素系材料、Si、Li合金、Na合金、Au, Pt, Pd, Ag, Al, Bi, Sn, Sb, Zn, Mg, K, Ca又はNa等の金属、$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$、$Li_3V_2(PO_4)_3$又はSnO等の種々の遷移金属酸化物等が挙げられる。これらの負極活物質はそれぞれ単独で用いられていてもよく、また２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

電極は、例えば、$LiNbO_3$、$NaNbO_3$、Al_2O_3又はNiS等の材料で被覆されていてもよい。これらの電極はそれぞれ単独で用いられていてもよく、また2種以上が組み合わされて用いられても良い。

【００２８】

電極は、例えば、電極活物質及び、任意に結着材、導電材又は電解質等を混合し、得ら

れた混合物をプレスすることで、ペレット状として得ることができる。

【００２９】

（電極複合体）

本発明は、正極と集電体とが組み合わされた電極複合体も提供する。集電体と組み合わされる電極は、上記本発明の電極である。

集電体としては、本発明の電極と組み合わせることができ、集電体としての機能が果たせるものであれば材質、形状等は特に限定されない。集電体の形状としては、均一な合金板の様なものであっても、孔を有した形状であってもよい。また、箔、シート状、フィルム状の形態であってもよい。

【００３０】

集電体の素材としては、例えば、Ni、Cu、Ti、Fe、Co、Ge、Cr、Mo、W、ステンレス鋼、又は鋼等が挙げられる。

集電体は、上記素材に加えて、金、アルミニウムのいずれかによってコーティングされていてもよい。コーティングの厚さは特に限定されないが、10nm-100μmであることが好ましい。また、コーティングは均一の厚さを有していることが好ましい。

コーティング方法としては、集電体をコーティングできれば特に限定されないが、例えばスパッタコーターを用いて表面に蒸着させて形成することができる。

本発明の電極複合体は、それぞれ電極、集電体として形成したものを合わせて電極複合体としてもよいし、集電体上に直接電極を形成してもよい。直接形成する場合は、公知の方法を用いて、集電体の表面に電極活物質を塗布してもよい。

【００３１】

（二次電池）

本発明は、本発明の電極又は電極複合体を含む二次電池を提供する。二次電池としては、一般的なリチウムイオン二次電池でも、全固体二次電池であってもよい。

本発明の電極は、正極及び負極のいずれにも用いることができる。

本発明の電極を正極として用いた場合、充放電時に、Liが可動イオンとして正極及び負極間でやりとりすることができれば特に限定されず、公知の負極と組み合わされて用いてもよい。公知の負極としては、酸化還元電位の低いものが好ましく、Liの酸化還元電位に対して0.7V以下の平均充放電電位を有するものがより好ましい。また、本発明の電極を負極として用いた場合、充放電時に、Liが可動イオンとして正極及び負極間でやりとりすることができれば特に限定されず、公知の正極と組み合わされて用いてもよい。公知の正極としては、酸化還元電位の高いものが好ましく、Liの酸化還元電位に対して3.5V以上の平均充放電電位を有するものがより好ましい。公知の正極及び負極に用いられる正極活物質は、上記の公知の正極活物質等から構成される。公知の正極及び負極は、電極活物質のみからなっていてもよく、結着材、導電材、電解質等と混合されていてもよい。

【００３２】

二次電池に使用される電解質層は、主として電解液で構成されるタイプと、固体電解質で構成されるタイプに大別できる。

【００３３】

(1)非水電解質層

本発明に使用する非水電解質層は、公知の電解質と非水溶媒との混合物から構成できる。

電解質としては、例えば、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiAsF_6$、$LiB(C_6H_5)_4$、LiCl、LiBr、CH_3SO_3Li、CF_3SO_3Li、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiC(SO_2CF_3)_3$又は$LiN(SO_3CF_3)_2$等が挙げられる。

非水溶媒としては、特に制限されず、例えばカーボネート類、エーテル類、ケトン類、スルホラン系化合物、ラクトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、アミン類、エステル類、アミド類、リン酸エステル化合物等が挙げられる。これらの代表的なものとして、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、メチルホルメート、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、γ-ブチロラクトン、ジメチル

ホルムアミド、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、エチルメチルカーボネート、1,4-ジオキサン、4-メチル-2-ペンタノン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、1,2-ジクロロエタン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【００３４】

(2)固体電解質層

固体電解質層を構成する固体電解質は、特に限定されず、全固体二次電池に用いることができる公知のものが使用できる。固体電解質は、例えば、硫化物系固体電解質材料、酸化物系固体電解質材料で構成される。

硫化物系固体電解質材料としては、例えば、Li_2S-P_2S_5、Li_2S-P_2S_5-LiI、Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr、Li_2S-P_2S_5-Li_2O、Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI、Li_2S-SiS_2、Li_2S-SiS_2-LiI、Li_2S-SiS_2-LiBr、Li_2S-SiS_2-LiCl、Li_2S-SiS_2-B_2S_3-LiI、Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI、Li_2S-B_2S_3、Li_2S-P_2S_5-GeS_2、LiI-Li_2S-P_2O_5、LiI-Li_3PO_4-P_2S_5、Li_2S-P_2S_5、$Li_{10}GeP_2S_{12}$、$Li_7P_3S_{11}$、Li_3PS_4、又は$Li_{3.25}P_{0.75}S_4$等が挙げられる。これらの硫化物系固体電解質材料はそれぞれ単独で用いられていてもよく、また２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

酸化物系固体電解質材料の例としては、例えば、Li_2O-B_2O_3-P_2O_3、Li_2O-SiO_2、Li_2O-P_2O_5、$Li_5La_3Ta_2O_{12}$、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$、$Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$、$Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O_4$又は$Li_3BO_3$-$Li_2SO_4$-$Li_2CO_3$等が挙げられる。これらの酸化物系固体電解質材料はそれぞれ単独で用いられていてもよく、また2種以上が組み合わされて用いられてもよい。

【００３５】

固体電解質層には、上記固体電解質材料以外に、全固体二次電池に使用されている他の成分を含んでいてもよい。例えば、P、As、Ti、Fe、Zn又はBi等の金属酸化物、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート又はポリエチレン等の結着材が挙げられる。

固体電解質は、ガラス状であっても、ガラスセラミックス状であってもよい。なお、ガラス状とは、実質的に非結晶状態を意味する。ここで、実質的にとは、100%非結晶状態に加えて、結晶状態の固体電解質が微分散している場合を含んでいる。ガラスセラミックス状とは、ガラス状の固体電解質をガラス転移点以上の温度で加熱することにより生じる状態を意味する。

ガラスセラミックス状の固体電解質は、非晶質状態のガラス成分中に、結晶質部が分散した状態であってもよい。なお、結晶質部の割合は透過型電子顕微鏡観察やリートベルト法による結晶構造解析等により測定可能である。

更に、ガラスセラミックス状の固体電解質は、対応するガラス状の固体電解質に存在していたガラス転移点が存在しないものであってもよい。

【００３６】

固体電解質は、例えば、所定の厚さになるようにプレスすることにより固体電解質層とすることができる。プレスの圧力は、50-2000MPaの範囲の圧力から選択されてもよい。

【００３７】

固体電解質層の製造方法は、固体電解質の材料を混合可能な方法であれば、特に限定されない。固体電解質の材料は、上記記載の固体電解質の材料を用いることができる。混合可能な方法としては、より均一に各成分を混合する観点から、メカノケミカル処理が好ましい。

メカノケミカル処理についての基本的な要素は、上記と同様である。処理条件は、使用する処理装置に応じて適宜設定できる。例えば、ボールミルを使用する場合、回転速度が大きいほど及び／又は処理時間が長いほど、原料を均一に混合できる。具体的には、遊星型ボールミルを使用する場合、例えば、50-600回転／分の回転速度、0.1-100時間の処理時間、1-100kWh／原料1kgの条件が挙げられる。

【００３８】
（二次電池の製造方法）
本発明は、本発明の電極又は電極複合体を用いた二次電池の製造方法も提供する。
(I) リチウムイオン二次電池
リチウムイオン二次電池を製造する場合、例えば、本発明の正極と、公知のリチウムイオン二次電池用の負極との積層体を電池缶に挿入し、電池缶に電解質及び非水溶媒の混合物を注ぐことによりリチウムイオン電池二次電池を得ることができる。
正極と負極との間にセパレータを使用してもよい。この場合は、微多孔性の高分子フィルムを用いることが好ましい。具体的には、ナイロン、セルロースアセテート、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン又はポリブテン等のポリオレフィン高分子よりなるセパレータを使用できる。
正極、セパレータ及び負極は、積層してもよいし、捲いた形状にしてもよい。正極、負極の代わりに、本発明の電極複合体を用いてもよい。
(II) 全固体電池
全固体電池は、例えば、本発明の正極と、固体電解質層と、公知の負極及び集電体を積層し、プレスすることによりセルを得、これを容器に固定して得ることができる。
負極と固体電解質層との間には、Au、Pt、In、Al、Sn又はSi等から選択される金属層を設けてもよい。また、金属層は、正極と固体電解質層との間に設けられていてもよい。金属層の厚みは、10nm-100μmであることが好ましい。
【実施例】
【００３９】
以下、実施例及び比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらによりなんら制限されるものではない。以下の実施例及び比較例において、Li_2Sは三津和化学社製(純度＞99.9%)、Cuは富士フイルム和光純薬、SはAldrich (99.998%)、ZnSは富士フイルム和光純薬(95+%）、LiClはAldrich(99.998%)のものを用いた。
また、以下の実施例及び比較例において、X線回折装置としては、リガク社製全自動多目的Ｘ線回折装置SmartLabを用いた。定電流充放電測定の測定には、ナガノ製充放電測定装置（BTS-2004）を用いた。直流分極測定には、東陽テクニカ製ポテンショスタット(SI-1287)を用いた。走査型電子顕微鏡(SEM)としては、日本電子(JEOL)製JSM-5300を用い、エネルギー分散型Ｘ線分析(EDS)としては、日本電子(JEOL)製JED-2300を用いた。
【００４０】
実施例１
（固溶体の作製）
本発明の１つの実施形態の固溶体を、以下の手順にて作製した。
Li_2S、Cu及びS_8をモル比3:2:1の比率で、めのう乳鉢に入れて混合した。これをジルコニア製ポット(45mL)にジルコニアボール(4mmφ, 500個)と共に投入し、Fritsch製遊星型ボールミル装置PULVERISETTE 7(P-7)を用いてメカノケミカル処理を行うことで固溶体を作製した。メカノケミカル処理の条件は、台盤回転数370rpm, 処理時間90-100時間とした。めのう乳鉢内で混合する以外に原料の前処理等は行っていない。ポットへの投入はアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で行った。リチウム塩は化学的に不安定であるため、グローブボックス内の水分や酸素等と反応する。従ってグローブボックスの環境管理を厳密に行い、水分濃度が0.2ppm 以下、酸素濃度が5ppm以下の環境下で作業を行った。これによりLi_3CuS_2の固溶体を作製した。
【００４１】
実施例２
(固体電解質を含有する混合体の作製)
上記実施例１のLi_3CuS_2の固溶体に、更にLi_3PS_4ガラス固体電解質粉末(LPS)を混合した。このLPSは以下のようにして作製した。

【００４２】
（Li_3PS_4ガラス固体電解質粉末の作製）
市販のLi_3PS_4単体を、ジルコニア製ポット(45mL)にジルコニアボール(4mmφ, 500個)と共に投入し、上記遊星型ボールミル装置P-7を用いてメカノケミカル処理を行うことでLPSを作製した。メカノケミカル処理の条件は、台盤回転数510rpm, 処理時間40時間とした。
【００４３】
上記方法にて作製したLPSを、めのう乳鉢を用いてLi_3CuS_2固溶体に混合した。この混合物を、上記遊星型ボールミル装置P-7を用いてメカノケミカル処理を行うことで、Li_3CuS_2-LPSの混合体を作製した。メカノケミカル処理の条件は、台盤回転数160 rpm, 処理時間1時間とした。Li_3CuS_2とLPSの混合比はLi_3CuS_2：LPS wt%=65：35wt%である(Li_3CuS_2-LPS[65:35]混合体)。
【００４４】
実施例３
上記実施例２のLPSとLi_3CuS_2の固溶体との混合時に、メカノケミカル処理を行わず、混合比をLi_3CuS_2：LPS wt%=50：50wt%とした以外は同様にして実施例３のLi_3CuS_2-LPS[50:50]混合体を作製した。
【００４５】
（実施例１～３の固溶体及び混合体のX線回折測定）
作製した固溶体及び混合体の構造を解析するために、X線回折(XRD)測定を行った。X線回折装置としては、SmartLabを用い、CuKα線(=1.54056×10^{-10}m)にて、管電圧 45 kV、管電流 200mA、走査角度2θ＝10°～80°、サンプリング間隔0.02°、および走査速度を10° min^{-1}で構造解析を行った。作製した固溶体及び混合体は大気中で不安定なため、スライドガラス上への試料の詰め込み及び気密試料台への試料の封入作業は、全てアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で行った。比較として、Li_2S, Cu及びS_8試料についても同様にXRD測定を行った。
図２に各固溶体及び混合体のXRDパターンを示した。図２には、上記各試料の測定データに加え、逆蛍石型構造のLi_3CuS_2の予測パターンも示した。図２のように、作製した実施例１のLi_3CuS_2固溶体のXRDパターンは、Li_3CuS_2の固溶体の予測パターンと一致した。そのため、作製したLi_3CuS_2の固溶体は、逆蛍石型構造を有していることが示された。また、実施例２及び３のLi_3CuS_2-LPS混合体のXRDパターンと、実施例１のLi_3CuS_2の固溶体のXRDパターンとを比較しても、XRDパターンに明確な差異は観測されなかった。このことから、Li_3CuS_2の固溶体とLPSとの混合及びメカノケミカル処理において、Li_3CuS_2とLPSとの副反応を起こしていないことが示された。
【００４６】
(Li_3CuS_2の固溶体の格子定数の算出)
上記実施例１のLi_3CuS_2の固溶体のXRDパターンと、Li_2Sの空間群
$(Fm\bar{3}m)$
と格子定数(a=5.76Å)を元に、実空間法に基づくFoxソフトウェアを用いてLi_3CuS_2の格子定数を計算した。その結果、Li_3CuS_2の固溶体の格子定数はa=5.706Åとなり、Li_2Sよりも縮小することが明らかとなった。このことは、Li_2SにCu_2Sが固溶して固溶体を形成し、格子定数が縮小したことを示す。固溶体の形成はLiとCuを任意の組成比とした際に、組成比に応じて連続的に構造が変化する物質を得ることができることを示す。
【００４７】
実施例４
実施例１のLi_2S、Cu及びS_8のモル比を7:2:1の比率で行うこと以外は実施例１と同様にして、Li_7CuS_4で表される固溶体を作製した。
【００４８】
実施例５

実施例１のLi_2S、Cu及びS_8のモル比を5:2:1の比率で行うこと以外は実施例１と同様にして、Li_5CuS_3で表される固溶体を作製した。

【００４９】

実施例４及び５の固溶体に対して、上記X線回折測定と同様のX線回折測定を行った結果を図３に示した。図３には、上記各固溶体の測定データに加え、逆蛍石型構造のLi_7CuS_4及びLi_5CuS_3の予測パターンも示した。

図３のように、作製した実施例４のLi_7CuS_4の固溶体及び実施例５のLi_5CuS_3固溶体のXRDパターンは予測パターンと一致した。また、実施例４のLi_7CuS_4の固溶体及び５のLi_5CuS_3の固溶体のXRDパターンと、実施例１のLi_3CuS_2の固溶体のXRDパターンとを比較しても、XRDパターンに明確な差異は観測されなかった。そのため、作製したLi_7CuS_4及びLi_5CuS_3の固溶体も逆蛍石型構造を有していることが示された。Li_7CuS_4の固溶体の格子定数aは5.711Åとなった。Li_5CuS_3の固溶体の格子定数aは5.725Åとなった。上述したようにLiとCuが任意の組成比で固溶体を形成できることが分かった。

【００５０】

（Li_3CuS_2固溶体のペレットの作製）

実施例１で得られたLi_3CuS_2固溶体を電極活物質として用いて、導電率測定用のペレットを作製した。電子伝導性測定用のペレットは、上記固溶体20mgを室温(25℃)、360MPaで一軸プレス成形することで得られた。イオン伝導性測定用のペレットは、上記固溶体43mgの両面をLi_3PS_4ガラス粉末40mg(計80mg)で挟み、室温(約25℃)、360MPaで一軸プレスを行い、さらに両面にリチウム‐インジウム合金を貼り付けることで作製した。

【００５１】

（Li_3CuS_2の固溶体のペレットの導電性の測定）

作製した上記ペレットを用いて、電子伝導度及びイオン伝導度を測定した。測定は、上記ペレットをSUS製の集電体で挟んだ電気化学測定用セルとポテンショスタットSI-1287を用いて行った。

測定結果を以下の表１に示した。

【００５２】

【表１】

	σ_{e^-} / S cm^{-1}	σ_{Li^+} / S cm^{-1}
Li_3CuS_2	9.5×10^{-3}	3.3×10^{-6}

Li_2Sは電子伝導度が10^{-9}S cm^{-1}以下と非常に低いのに対して、本発明の固溶体は、表１のように、Li_2Sに対して1000000倍以上の高い電子伝導度を示すことがわかった。

【００５３】

（Li_3CuS_2のペレットを用いた全固体二次電池の作製）

作製した上記ペレットを電極として用いて、全固体二次電池を作製した。作製方法は以下の通りである。

上記ペレットの作製工程によって得られたLi_3CuS_2ペレット約5mgを正極とし、上記Li_3PS_4ガラス固体電解質粉末の作製方法で作製したLi_3PS_4ガラス固体電解質粉末80mgを圧力360MPaでプレスすることで、直径10mm、厚さ約0.7mmの正極層、固体電解質層(SE層)の二層ペレットを得た。これに負極として、Li-In合金を積層し、ステンレススチール製集電体で挟み再度圧力120MPaでプレスすることでLi_3CuS_2全固体二次電池を得た。

【００５４】

（充放電容量の測定）

得られたLi_3CuS_2全固体二次電池を用いて、充放電容量を測定した。測定条件は、25℃下、0.13mA/cm^{2}の電流密度とした。充放電は、放電と充電を１度ずつ行うことを1サイクルとし、この実験では2度行った。

得られた測定結果を図４に示した。図４のように、本発明の固溶体は固体電解質を含め

なくても充放電が可能であることがわかる。

【００５５】

実施例１の固溶体の代わりに、実施例２のLi_3CuS_2-LPS[65:35]混合体を電極活物質として用いて、Li_3CuS_2-LPS(65:35)全固体二次電池を作製し、充放電容量を測定した。測定条件も同じ条件にした。充放電は3サイクル行った。

得られた測定結果を図５に示した。また、実施例３のLi_3CuS_2-LPS[50:50]混合体を電極活物質として用いて、Li_3CuS_2-LPS(50:50)全固体二次電池を作製し、同様に実験を行い、これらの充放電容量を、Li_3CuS_2-LPS[50:50]混合体中のLi_3CuS_2固溶体の重量当たりの充放電容量に換算し直したものを図６に示した。図６のLi_3CuS_2：50wt%は実施例３のLi_3CuS_2-LPS(50:50)全固体二次電池の、Li_3CuS_2：65wt%はLi_3CuS_2-LPS(65:35)全固体二次電池の結果をそれぞれ示す。図５のように、固溶体中に固体電解質を含めることで充放電容量が向上した。この値を図６のように、混合体の充放電容量を、混合体に含まれるLi_3CuS_2固溶体の重量当たりの充放電容量に換算すると、300mAh g^{-1}以上の高い充放電容量が得られていることが分かった。以上のことから、本発明の固溶体は、新規電極材料として優れていることが分かった。

【００５６】

（充放電容量のサイクル試験）

実施例６

実施例２のLi_3CuS_2固溶体とLPSとの混合比をLi_3CuS_2：LPSwt%=70:30wt%とした以外は実施例２と同様にして、実施例６のLi_3CuS_2-LPS[70:30]混合体を作製し、この混合体を用いて、上記Li_3CuS_2全固体二次電池の作製方法と同様の方法でLi_3CuS_2-LPS(70:30)全固体二次電池を作製した。このLi_3CuS_2-LPS(70:30)全固体二次電池を用いて、充放電を18サイクル繰り返して充放電容量を測定した。測定時のカットオフ電圧は1.9Vとした。その測定結果を図７Ａに、そのサイクル特性を図７Ｂにそれぞれ示した。図７Ａのように、作製したLi_3CuS_2-LPS(70:30)全固体二次電池は250mAh g^{-1}以上の高い充放電容量を示す事が分かる。また、図７Ｂのようにサイクルを重ねても充放電容量が安定していることも分かった。

【００５７】

（導電助剤の混合試験）

実施例７

実施例２に、更に導電助剤としてアセチレンブラック(AB)をLi_3CuS_2：LPS：AB wt%=65：35：6wt%の比率で混合したこと以外は実施例２と同様にして実施例７のLi_3CuS_2-LPS-AB混合体を作製した。この混合体を電極活物質として用いて、上記Li_3CuS_2全固体二次電池の作製方法と同様の方法でLi_3CuS_2-LPS-AB全固体二次電池を作製した。このLi_3CuS_2-LPS-AB全固体二次電池を用いて、上記充放電容量のサイクル試験を、サイクル数を20回にしたこと以外は同様にして測定した。測定結果を図８Ａに、そのサイクル特性を図８Ｂにそれぞれ示した。図８Ａのように、導電助剤を加えた二次電池で優れた充放電容量が得られた。また、図８Ｂのように、サイクルを重ねても充放電容量は変化しなかった。

【００５８】

実施例８

（ZnSの置換を入れたLi_3CuS_2固溶体の作製）

Li_2S、Cu及びS_8に加えて、ZnSをモル比がLi_2S:Cu:S:ZnS = 29:18:9:2になるように混合したこと以外は実施例１と同様にして実施例８の$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$固溶体を作製した。

この固溶体を電極活物質として上記ペレットの作製方法と同様にペレットを作製した。このペレットに対して、XRDパターンと電子伝導度を測定し、格子定数を算出した。

【００５９】

実施例９

（LiClの置換を入れたLi_3CuS_2固溶体の作製）

Li_2S、Cu及びS_8に加えて、LiClをモル比がLi_2S:Cu:S:LiCl = 13:10:5:2になるように

混合したこと以外は実施例１と同様にして実施例９の$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$固溶体を作製した。この固溶体を電極活物質として上記ペレットの作製方法と同様にしてペレットを作製した。このペレットに対して、XRDパターンと電子伝導度を測定し、格子定数を算出した。

【００６０】

実施例１０

実施例９のLiClのモル比を$Li_2S:Cu:S:LiCl = 14:10:5:1$になるように混合したこと以外は実施例９と同様にして、実施例１０の$Li_{2.9}CuS_{1.9}Cl_{0.1}$固溶体を作製した。この固溶体を電極活物質として上記ペレットの作製方法と同様にしてペレットを作製した。このペレットに対して、XRDパターンと電子伝導度を測定した。

【００６１】

実施例８～１０の固溶体から得たXRDパターンを図９に示した。図９より、いずれの固溶体でもLi_3CuS_2の固溶体と同様のパターンが観測され、逆蛍石型構造が維持されていることが分かった。実施例８の$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$固溶体の格子定数aは5.674 Åであった。実施例９の$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$固溶体の格子定数aは5.720Åであった。上記のように、格子定数が5.706ÅであるLi_3CuS_2の一部をZnSで置換することによって、格子定数が減少することが分かり、また、Li_3CuS_2の一部をLiClで置換することによって格子定数の増加が生じることが分かった。本発明のLi_2S-Cu_2S系固溶体の一部を置換することによって格子定数を変えうることが分かった。これらから、Li_2S-Cu_2S系固溶体の一部を様々な種類のカチオンやアニオンによって置換可能であることが分かった。

【００６２】

実施例８及び９の固溶体から得た電子伝導度の測定結果を表２に示した。

【００６３】

【表２】

	σ_{e^-} / S cm^{-1}
$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$	9.5×10^{-2}
$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$	6.0×10^{-2}
Li_3CuS_2	9.5×10^{-3}

表２より、実施例８及び９の固溶体は、いずれもLi_3CuS_2固溶体よりも高い電子伝導度を示すことが分かった。

【００６４】

実施例８及び９のペレットに対して、上記Li_3CuS_2全固体二次電池の作製方法と同様の方法で$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$全固体二次電池及び$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$全固体二次電池を作製した。これらの全固体二次電池を用いて充放電容量を測定した。充放電は5サイクル行った。それぞれの測定結果を図１０及び図１１に示した。図１０のように、$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$全固体二次電池は、充放電可能である。図１１のように、$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$全固体二次電池は、$Li_3CuS_2$全固体二次電池よりも優れた充放電容量を示すことが分かった。

【００６５】

実施例１１

固溶体として$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$固溶体を用いたこと以外は、実施例２と同様にして、実施例１１の$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$-LPS混合体を作製した。

【００６６】

実施例１２

$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$固溶体とLPSとをモル比($Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$: LPS = 70 : 30)で混合したこと以外は、実施例２と同様にして、実施例１２の$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$-LPS混合体を作製した。

【００６７】

実施例１３

$Li_{2.9}CuS_{1.9}Cl_{0.1}$固溶体とLPSとをモル比($Li_{2.9}CuS_{1.9}Cl_{0.1}$: LPS = 70 : 30)で混合したこと以外は、実施例２と同様にして、実施例１２の$Li_{2.9}CuS_{1.9}Cl_{0.1}$-LPS混合体を作製した。

【００６８】

実施例１１～１３の混合体を電極活物質として用いて、上記Li_3CuS_2全固体二次電池の作製方法と同様の方法で三種の全固体二次電池($Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$-LPS全固体二次電池、$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$-LPS全固体二次電池及び$Li_{2.9}CuS_{1.9}Cl_{0.1}$-LPS全固体二次電池)を作製した。これらの全固体二次電池を用いて充放電容量を測定した。充放電は実施例１１の$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$-LPS全固体二次電池では5サイクル、実施例１２の$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$-LPS全固体二次電池では１４サイクル、実施例１３の$Li_{2.9}CuS_{1.9}Cl_{0.1}$-LPS全固体二次電池では１３サイクル行った。カットオフ値は、実施例１１の$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$-LPS全固体二次電池では2.0V、実施例１２の$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$-LPS全固体二次電池及び１３の$Li_{2.9}CuS_{1.9}Cl_{0.1}$-LPS全固体二次電池では1.9Vで行った。

これらの結果を図１２～１４に示した。これらの結果より、実施例１１～１３の混合体を用いた各全固体二次電池は、いずれも優れた充放電容量を示し、充放電を繰り返しても容量が安定していることが分かった。

【００６９】

（Li_3CuS_2固溶体及びLi_3CuS_2-LPSの混合体のSEM-EDS測定）

実施例１及び実施例６で作製したLi_3CuS_2の固溶体及びLi_3CuS_2-LPS[70:30]の混合体をSEM-EDSに供した。

【００７０】

Li_3CuS_2固溶体を加速電圧15kV, 倍率3000倍で測定した結果を図１５Ａ～Ｃに、加速電圧15kV, 倍率10000倍で測定した結果を図１６Ａ～Ｃにそれぞれ示した。図１５Ａ及び図１６ＡはSEM画像、図１５Ｂ又はＣ並びに図１６Ｂ又はＣはそれぞれ図１５Ａ及び図１６Ａの画像をCu及びSの元素に対してマッピングした結果である。

図１５Ａ～Ｃ、及び図１６Ａ～Ｃのように、Li_3CuS_2の固溶体中で、Cu, Sの元素はそれぞれ偏りなく均一に分散していることが分かった。

【００７１】

Li_3CuS_2の固溶体と同様に、Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体に対しても加速電圧15kV, 倍率3000倍で測定した結果を図１７Ａ～Ｄに、加速電圧15kV, 倍率10000倍で測定した結果を図１８Ａ～Ｄにそれぞれ示した。図１７Ａ及び図１８ＡはSEM画像、図１７Ｂ～Ｄ及び図１８Ｂ～ＤはそれぞれＣ図１７Ａ及び図１８Ａの画像をCu, S及びPの元素に対してマッピングした結果である。

図１７Ａ～Ｃ、及び図１８Ａ～Ｃのように、Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体中で、Cu, Sの元素はそれぞれ偏りなく均一に分散していることが分かった。対して、固体電解質由来のPは混合体中に偏在していることが分かった。

【００７２】

このLi_3CuS_2-LPS[70:30]混合体のSEM-EDS測定時に、各測定点の元素組成の見た結果の例を図１９のＡ～Ｄに示した。

図１９のＡ～Ｄより、Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体において、元素分布はほぼ同一の形状を示すことが分かり、この混合体が全体として同一の結晶構造を示す事が示された。

【００７３】

（充放電容量のサイクル試験2）

実施例１４

実施例２のLi_3CuS_2固溶体とLPSとの混合比をLi_3CuS_2: LPS wt%=70:30wt%とした以外は実施例２と同様にして、実施例１４のLi_3CuS_2-LPS[70:30]混合体を作製し、この混合体を用いて、上記Li_3CuS_2全固体二次電池の作製方法と同様の方法でLi_3CuS_2-LPS(70:30)全固体二次電池を作製した。このLi_3CuS_2-LPS(70:30)全固体二次電池を用いて、充放電を30サイクル繰り返して充放電容量を測定した。測定時のカットオフ電圧は3.0Vとした。その測定結果を図２０Ａに、そのサイクル特性を図２０Ｂにそれぞれ示した。図２

０Ａのように、作製したLi_3CuS_2-LPS(70:30)全固体二次電池は350mAh g^{-1}以上の高い充放電容量を示す事が分かる。また、図２０Ｂのようにサイクルを重ねても充放電容量が安定していることも分かった。

【００７４】

実施例１５

実施例１のLi_2S、Cu及びS_8のモル比を4:2:1の比率で行うこと以外は実施例１と同様にして、$Li_8Cu_2S_5$で表される固溶体を作製した。

【００７５】

実施例１６

実施例１５の$Li_8Cu_2S_5$固溶体とLPSとの混合比を$Li_8Cu_2S_5$: LPS wt%=70:30wt%とした以外は実施例２と同様にして、実施例１６の$Li_8Cu_2S_5$-LPS[70:30]混合体を作製し、この混合体を用いて、上記Li_3CuS_2全固体二次電池の作製方法と同様の方法で$Li_8Cu_2S_5$-LPS(70:30)全固体二次電池を作製した。この$Li_8Cu_2S_5$-LPS(70:30)全固体二次電池を用いて、充放電を30サイクル繰り返して充放電容量を測定した。測定時のカットオフ電圧は3.0Vとした。その測定結果を図２１Ａに、そのサイクル特性を図２１Ｂにそれぞれ示した。図２１Ａのように、作製した$Li_8Cu_2S_5$-LPS(70:30)全固体二次電池は350mAh g^{-1}以上の高い充放電容量を示す事が分かる。また、図２１Ｂのようにサイクルを重ねても充放電容量が安定していることも分かった。

【００７６】

実施例１７

実施例５のLi_5CuS_3固溶体とLPSとの混合比をLi_5CuS_3：LPSwt%=70:30wt%とした以外は実施例２と同様にして、実施例１７のLi_5CuS_3-LPS[70:30]混合体を作製し、この混合体を用いて、上記Li_3CuS_2全固体二次電池の作製方法と同様の方法でLi_5CuS_3-LPS(70:30)全固体二次電池を作製した。このLi_5CuS_3-LPS(70:30)全固体二次電池を用いて、充放電を18サイクル繰り返して充放電容量を測定した。測定時のカットオフ電圧は3.0Vとした。その測定結果を図２２Ａに、そのサイクル特性を図２２Ｂにそれぞれ示した。図２２Ａのように、作製したLi_5CuS_3-LPS(70:30)全固体二次電池は350mAh g^{-1}以上の高い充放電容量を示す事が分かる。また、図２２Ｂのようにサイクルを重ねても充放電容量が安定していることも分かった。

【００７７】

実施例１８

実施例４のLi_7CuS_4固溶体とLPSとの混合比をLi_7CuS_4：LPSwt%=70:30wt%とした以外は実施例２と同様にして、実施例１８のLi_7CuS_4-LPS[70:30]混合体を作製し、この混合体を用いて、上記Li_3CuS_2全固体二次電池の作製方法と同様の方法でLi_7CuS_4-LPS(70:30)全固体二次電池を作製した。このLi_7CuS_4-LPS(70:30)全固体二次電池を用いて、充放電を5サイクル繰り返して充放電容量を測定した。

【００７８】

実施例１４のLi_3CuS_2-LPS(70:30)全固体二次電池、実施例１６の$Li_8Cu_2S_5$-LPS(70:30)全固体二次電池、実施例１７のLi_5CuS_3-LPS(70:30)全固体二次電池及び実施例１８のLi_7CuS_4-LPS(70:30)全固体二次電池の理論容量、1回目の充電容量、5回目の放電容量について、以下の表３に示す。表３より、作製した全固体二次電池は優れた充放電容量を有していることが示された。

【００７９】

【表３】

	Theoretical capacity / mAh g^{-1}	1st charge capacity / mAh g^{-1}	Utility (1st charge)	5th discharge capacity / mAh g^{-1}
Li_3CuS_2-LPS	541	395	73%	398
$Li_8Cu_2S_5$-LPS	625	427	68.3%	411
Li_5CuS_3-LPS	689	427	62.0%	411
Li_7CuS_4-LPS	780	206	26.4%	150

【００８０】

（LiIの置換を入れたLi_5CuS_3固溶体の作製）

Li_2S、Cu及びS_8に加えて、LiIをモル比がLi_2S:Cu:S:LiI = 24:10:5:1になるように混合したこと以外は実施例１と同様にして、実施例１９の$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$固溶体を作製した。

【００８１】

実施例１９の$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$固溶体とLPSとの混合比を$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$: LPS wt%=70:30wt%とした以外は実施例２と同様にして、実施例２０の$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$-LPS[70:30]混合体を作製し、この混合体を用いて、上記Li_3CuS_2全固体二次電池の作製方法と同様の方法で$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$-LPS(70:30)全固体二次電池を作製した。

【００８２】

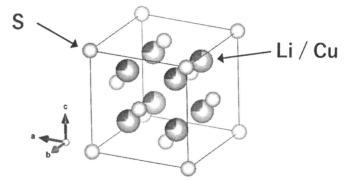
実施例１９の$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$固溶体と実施例２０の$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$-LPS[70:30]混合体から得たXRDパターンを図２３に示した。また、実施例２０の$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$(70:30)全固体二次電池を用いて、充放電を7サイクル繰り返して充放電容量を測定した。その結果を図２４に示した。図２４より、作製した$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$-LPS(70:30)全固体二次電池は350 mAh g^{-1}以上の高い充放電容量を示す事が分かる。

【００８３】

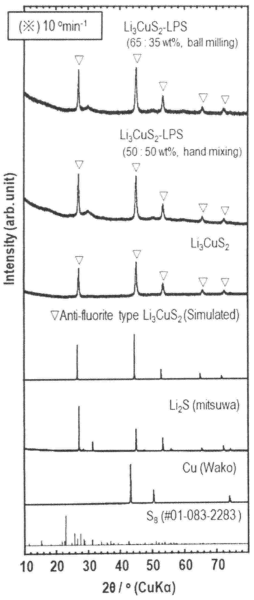
以上のことから、本発明のLi、Cu及びSを主な構成成分として含む固溶体は、逆蛍石型の結晶構造を有し、二次電池の電極として使用することが可能である事が示された。

【図面】

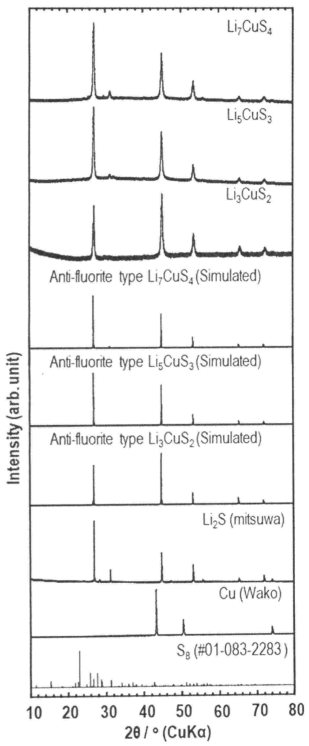
【図１】


S
Li / Cu

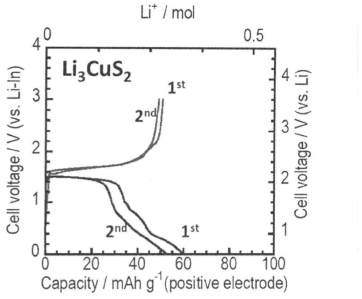
【図２】


(※) 10 °min-1
Li3CuS2-LPS
(65 : 35 wt%, ball milling)
Li3CuS2-LPS
(50 : 50 wt%, hand mixing)
Li3CuS2
▽Anti-fluorite type Li3CuS2 (Simulated)
Li2S (mitsuwa)
Cu (Wako)
S8 (#01-083-2283)
Intensity (arb. unit)
10 20 30 40 50 60 70
2θ / ° (CuKα)

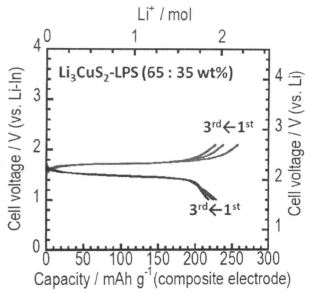
【図３】


Li7CuS4
Li5CuS3
Li3CuS2
Anti-fluorite type Li7CuS4 (Simulated)
Anti-fluorite type Li5CuS3 (Simulated)
Anti-fluorite type Li3CuS2 (Simulated)
Li2S (mitsuwa)
Cu (Wako)
S8 (#01-083-2283)
Intensity (arb. unit)
10 20 30 40 50 60 70 80
2θ / ° (CuKα)

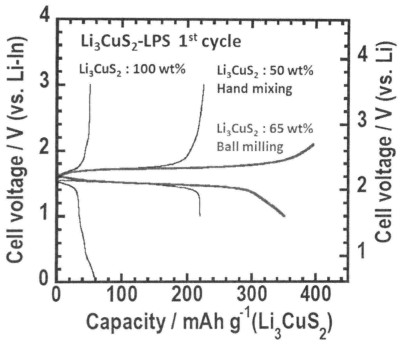
【図４】


Li+ / mol
0
0.5
Li3CuS2
1st
2nd
2nd
1st
Cell voltage / V (vs. Li-In)
Cell voltage / V (vs. Li)
0 20 40 60 80 100
Capacity / mAh g-1 (positive electrode)

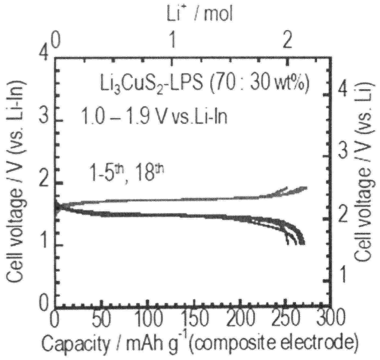
【図５】



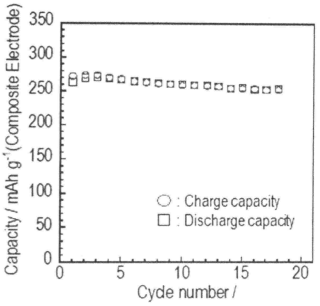
【図６】



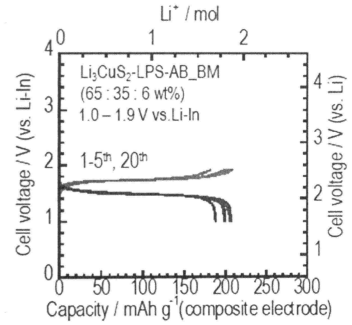
【図７Ａ】



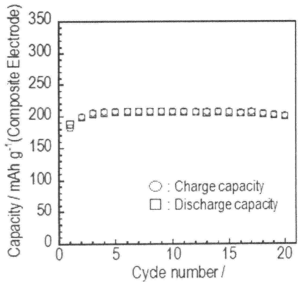
【図７Ｂ】



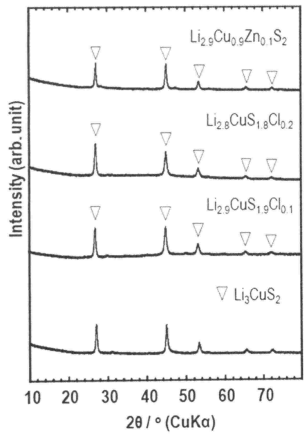
【図８Ａ】



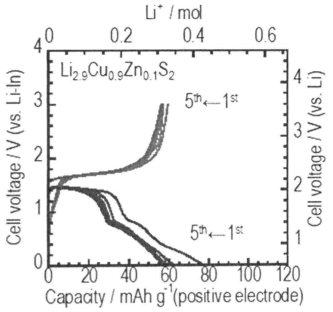
【図８Ｂ】



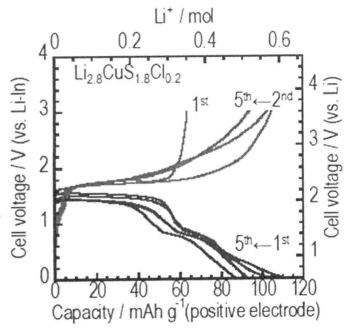
【図９】



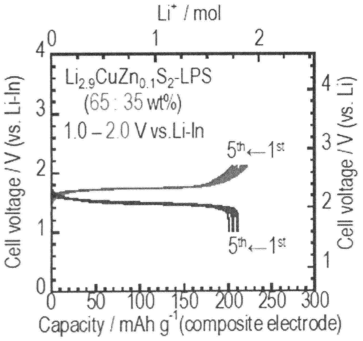
【図１０】



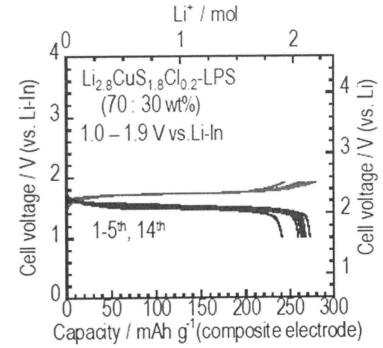
【図１１】



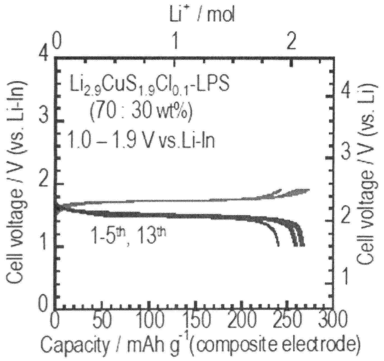
【図１２】



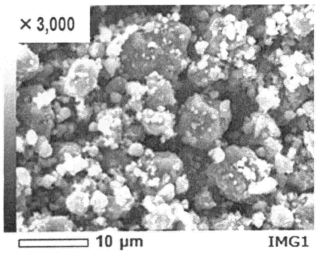
【図１３】



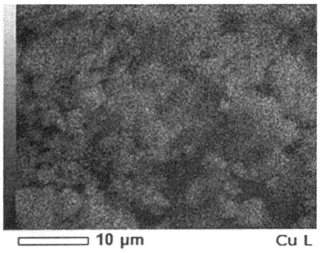
【図１４】



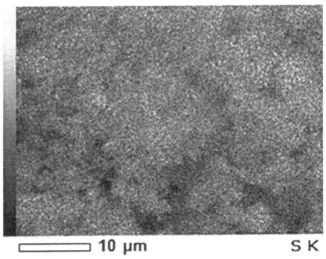
【図１５Ａ】



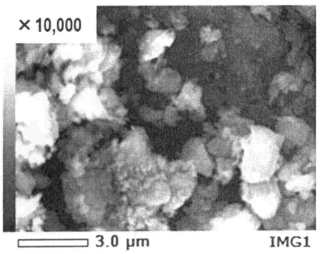
【図１５Ｂ】



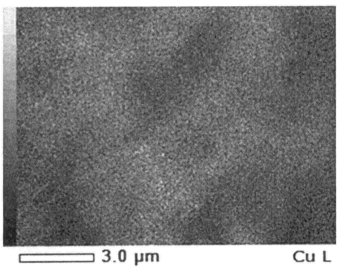
【図１５Ｃ】



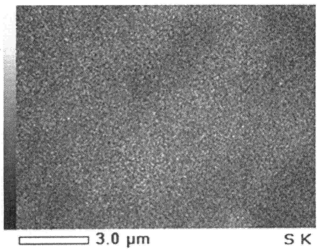
【図１６Ａ】



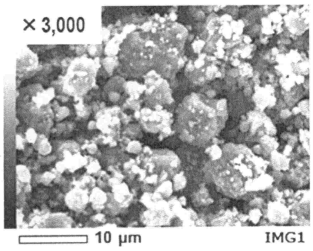
【図１６Ｂ】



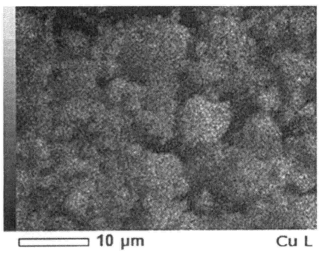
【図１６Ｃ】



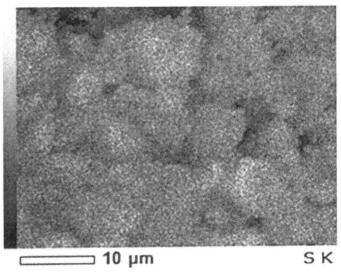
【図１７Ａ】



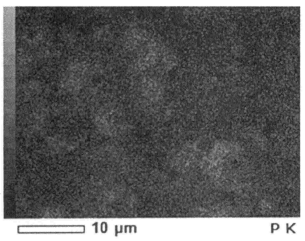
【図１７Ｂ】



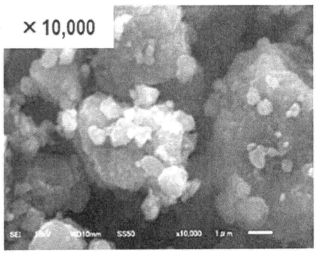
【図１７Ｃ】



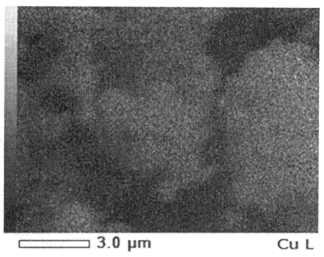
【図１７Ｄ】



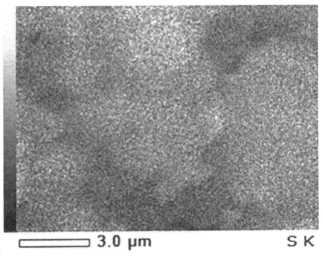
【図１８Ａ】



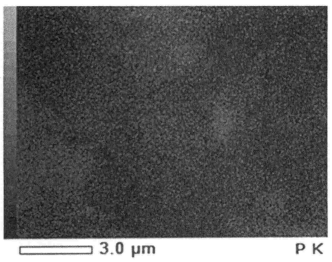
【図１８Ｂ】



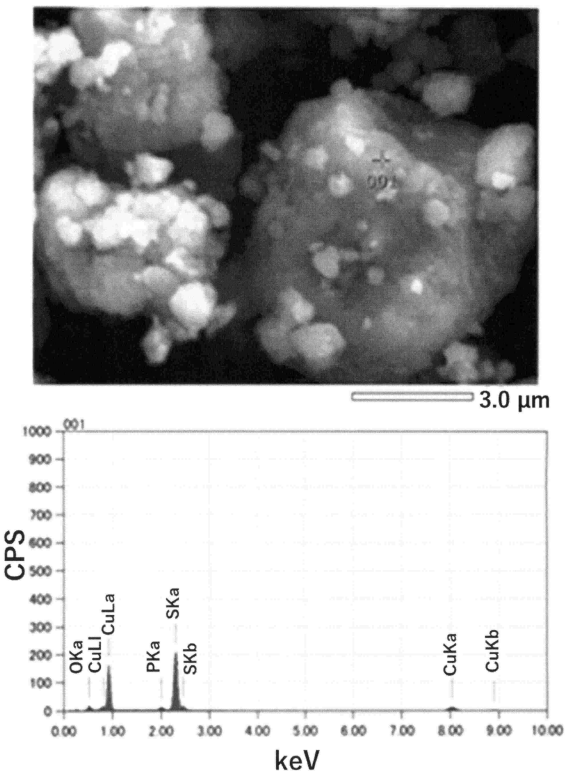
【図１８Ｃ】



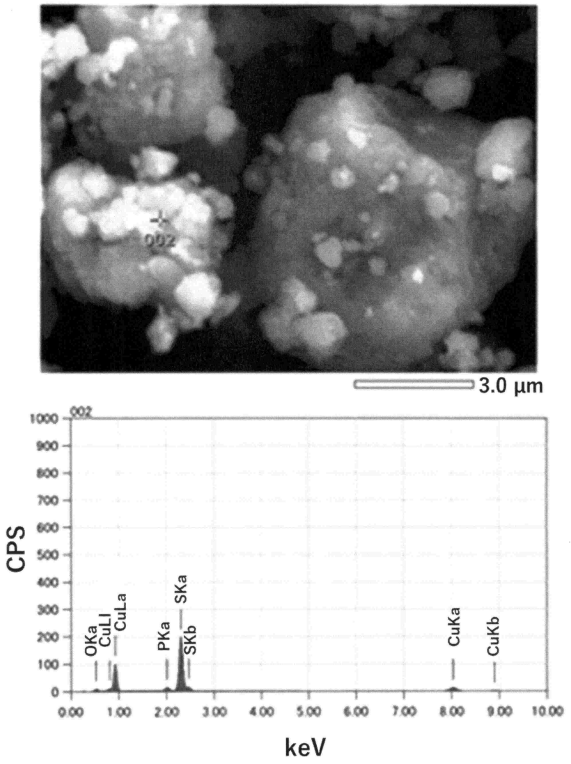
【図１８Ｄ】



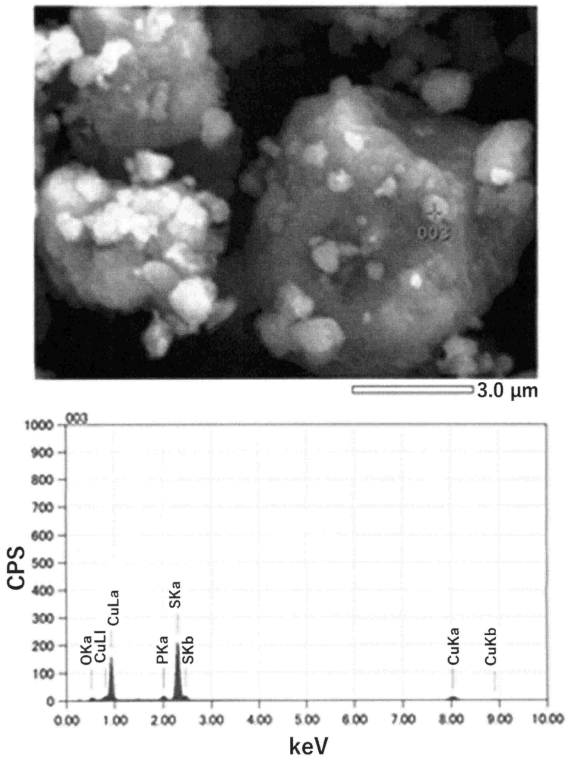
【図１９Ａ】



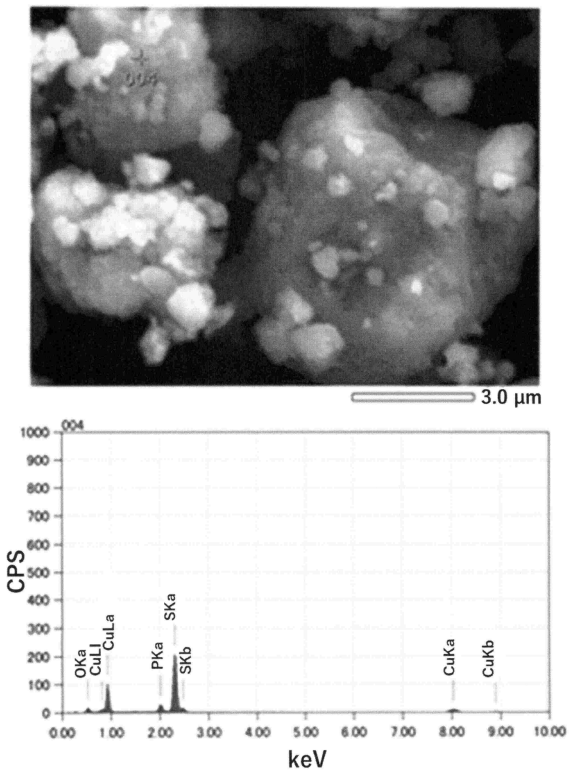
【図１９Ｂ】



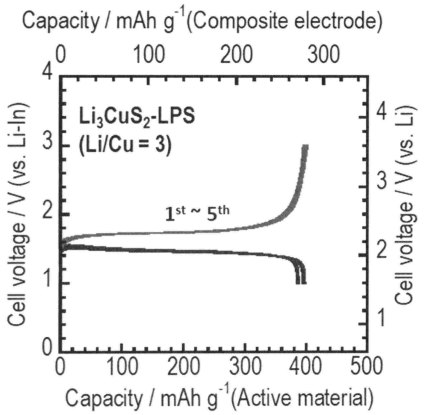
【図１９Ｃ】



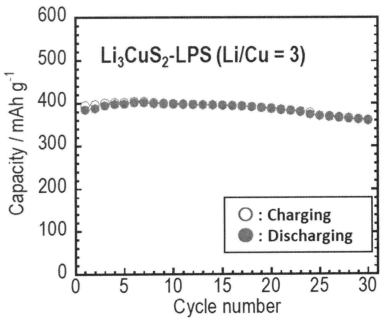
【図１９Ｄ】



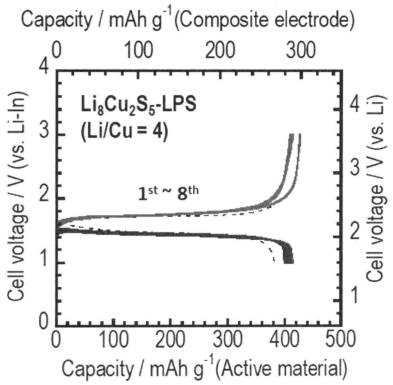
【図２０Ａ】



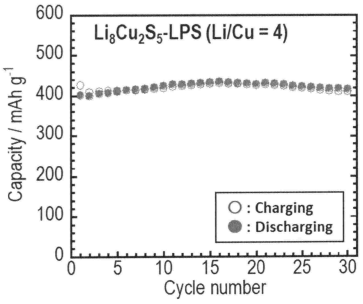
【図２０Ｂ】



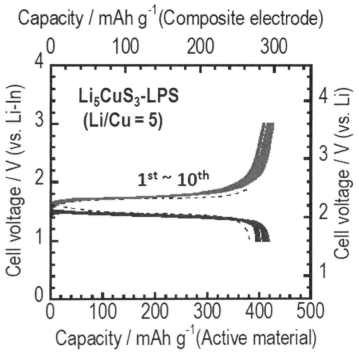
【図２１Ａ】



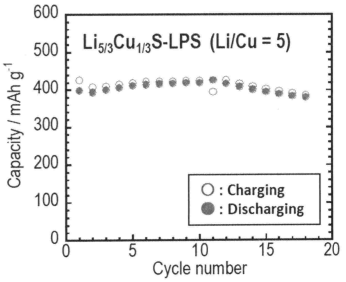
【図２１Ｂ】



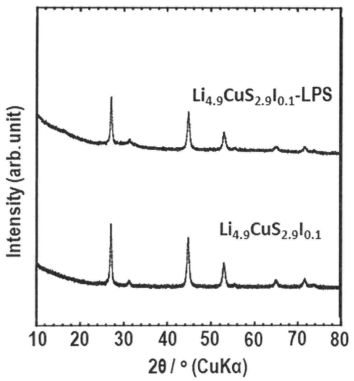
【図２２Ａ】



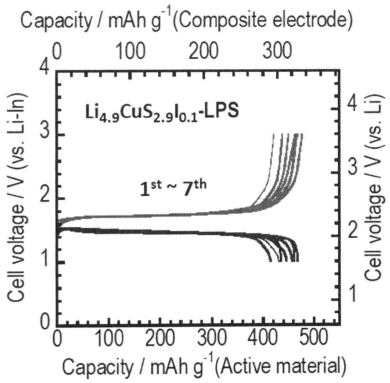
【図２２Ｂ】



【図２３】



【図２４】



フロントページの続き

(51)国際特許分類　　FI
H01M 10/0562(2010.01)　　H01M 10/0562
H01M 4/62 (2006.01)　　H01M 4/62 Z

弁理士　保田 英樹
(74)代理人　100213849
弁理士　澄川 広司
(72)発明者　作田 敦
大阪府堺市中区学園町１番１号 大阪公立大学内
(72)発明者　川崎 友輔
大阪府堺市中区学園町１番１号 大阪公立大学内
(72)発明者　林 晃敏
大阪府堺市中区学園町１番１号 大阪公立大学内
(72)発明者　辰巳砂 昌弘
大阪府堺市中区学園町１番１号 大阪公立大学内

審査官　▲高▼橋 真由

(56)参考文献　特開２０１４－０５６７５５（ＪＰ，Ａ）
CHEN Erica M. et al.，Thermal and electrochemical behavior of Cu4-xLixS2(x=1,2,3) phases，Journal of Solid State Chemistry，2015年，Vol.232，p.8-13

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０１Ｂ
Ｃ０１Ｇ
Ｈ０１Ｍ
ＪＳＴＰｌｕｓ／ＪＭＥＤＰｌｕｓ／ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）