(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115244005 A
(43)申请公布日 2022.10.25

(21)申请号 202180019421.7
(22)申请日 2021.03.03
(30)优先权数据
2020-038835 2020.03.06 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.09.06
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/008207 2021.03.03
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/177355 JA 2021.09.10
(71)申请人 公立大学法人大阪
地址 日本大阪
(72)发明人 作田敦 川崎友辅 林晃敏 辰巳砂昌弘
(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283
专利代理师 刘兵
(51)Int.Cl.
C01G 3/12(2006.01)
C01B 25/14(2006.01)
H01M 4/136(2006.01)
H01M 4/58(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)
H01M 10/0562(2006.01)

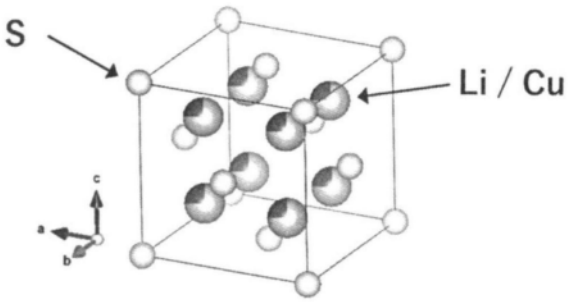
权利要求书1页 说明书16页 附图25页

(54)发明名称

固溶体、电极活性物质、电极及二次电池

(57)摘要

本发明的课题在于提供一种能够将Li_2S用作电极的新结构的电极活性物质。通过具有包含Li、Cu和S作为主要构成成分的反萤石型的结晶结构的固溶体，解决上述课题。



CN 115244005 A

1.一种固溶体,其具有包含Li、Cu和S作为主要构成成分的反萤石型的结晶结构。

2.根据权利要求1所述的固溶体,其中,其由下述式(1)表示,

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

式中,M为2价的金属阳离子,A为1价的阴离子,x为0.1以上且2.0以下,y为0以上且小于1.0,z为0以上且1.0以下,x＞y。

3.根据权利要求2所述的固溶体,其中,所述式(1)中,x为0.5～1.0的范围。

4.根据权利要求2或3所述的固溶体,其中,所述式(1)中,y为0～0.5的范围。

5.根据权利要求2-4中任意一项所述的固溶体,其中,所述式(1)中,z为0～0.5的范围。

6.根据权利要求2-5中任意一项所述的固溶体,其中,所述式(1)中,x为0.5～1.0的范围,且y＝0及z＝0。

7.根据权利要求2-5中任意一项所述的固溶体,其中,M选自Cu、Mg、Ca、Ni、Zn、Fe、Co、Sn、Pb或Mn。

8.根据权利要求2-5或7中任意一项所述的固溶体,其中,A选自F、Cl、Br或I。

9.根据权利要求1-8中任意一项所述的固溶体,其中,所述固溶体的a轴的晶格常数为5.60Å~5.80Å。

10.根据权利要求1-9中任意一项所述的固溶体,其中,所述固溶体的电子传导率为1.0×10^{-6}S cm^{-1}以上。

11.一种电极活性物质,其包含权利要求1-10中任意一项所述的固溶体。

12.根据权利要求11所述的电极活性物质,其中,所述电极活性物质还包含固体电解质。

13.一种电极,其包含权利要求1-10中任意一项所述的固溶体或权利要求11或12所述的电极活性物质。

14.一种电极复合体,其组合有权利要求13所述的电极和集电体。

15.一种二次电池,其包含权利要求13的电极或权利要求14的电极复合体。

16.根据权利要求15所述的二次电池,其中,所述二次电池是全固体二次电池。

固溶体、电极活性物质、电极及二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及固溶体、电极活性物质、电极、电极复合体及二次电池。更详细地说，本发明涉及具有反萤石型结晶结构的新型固溶体、及包含该固溶体的电极活性物质、电极、电极复合体及二次电池。

背景技术

[0002] 近年来，在电动汽车、混合动力汽车等汽车、太阳能电池、风力发电等发电装置中，用于储存电力的锂离子二次电池的需求增大。

[0003] 另外，从确保安全性的观点出发，电解质层不使用液体而使用固体电解质的全固体电池正在积极研究。

[0004] 这些锂离子二次电池、全固体电池要求进一步的高性能化。其中，作为构成电极的电极活性物质的材料，Li_2S受到关注。

[0005] Li_2S具有1167mAh g^{-1}这样的高理论容量，因此作为下一代的电极活性物质而受到期待。但是，Li_2S的导电率非常低，为10^{-9}S cm^{-1}以下，不能单独作为电极活性物质使用。

[0006] 进行了利用该Li_2S的尝试，例如，国际公开WO2016/063877号(专利文献1)中公开了对Li_2S混合LiI、LiBr进行处理而得到的固溶体。另外，林、辰巳砂他、日本化学会年会(2017)(非专利文献1)公开了在Li_2S中添加混合V_2S_3和S的正极活性物质。

[0007] 现有技术文件

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开WO2016/063877号

[0010] 非专利文献

[0011] 非专利文献1:林、辰巳砂他、日本化学会年会(2017)

发明内容

[0012] 本发明要解决的问题

[0013] 根据以上列举的方法，开发了利用Li_2S的电极活性物质，但为了进一步提高性能，要求开发使用Li_2S的新的电极活性物质。

[0014] 解决问题的手段

[0015] 本发明的发明人等进行了深入研究，结果发现，包含Li、Cu和S作为主要构成成分的固溶体出乎意料地具有反萤石型的构成。而且，发现该固溶体具有高电子传导性，通过用作电极活性物质，在电极特性、二次电池特性方面带来优异的效果，从而完成了本发明。

[0016] 这样，根据本发明，可提供一种固溶体，其具有包含Li、Cu和S作为主要构成成分的反萤石型的结晶结构。

[0017] 另外，根据本发明，提供一种包含上述固溶体的电极活性物质。

[0018] 进而，根据本发明，提供一种包含上述电极活性物质的电极。

[0019] 进而，根据本发明，提供一种组合有上述电极和集电体的电极复合体。

[0020] 进而,根据本发明,提供一种二次电池,其包含上述电极或上述电极复合体。

[0021] 本发明的效果

[0022] 根据本发明,提供新型含Li金属硫化物系固溶体。

[0023] 另外,在具有以下构成的任一者的情况下,可以提供具有更高的电子传导性和/或充放电容量优异的固溶体。

[0024] (1)固溶体为下式所示。

[0025] $Li_{4-x-y-z}Cu_{x-y}M_yS_{2-z}A_z$ (1)

[0026] (式中,M为2价的金属阳离子,A为1价的阴离子,x为0.1以上且2.0以下,y为0以上且小于1.0,z为0以上且1.0以下,x＞y)

[0027] (2)上述式中,M选自Cu、Mg、Ca、Ni、Zn、Fe、Co、Sn、Pb或Mn。

[0028] (3)上述式中,A选自F、Cl、Br或I。

[0029] (4)固溶体的a轴的晶格常数为5.60~5.80Å的范围。

附图说明

[0030] 图1是本发明的固溶体的反萤石型的结晶结构的概略图。

[0031] 图2是表示Li_3CuS_2固溶体和Li_3CuS_2-LPS混合体的XRD图谱的图。

[0032] 图3是表示Li_7CuS_4固溶体和Li_5CuS_3固溶体的XRD图谱的图。

[0033] 图4是使用Li_3CuS_2固溶体作为电极活性物质的全固体电池的充放电曲线。

[0034] 图5是使用Li_3CuS_2-LPS[65:35]混合体作为电极活性物质的全固体电池的充放电曲线。

[0035] 图6是将图5所示的使用Li_3CuS_2-LPS[65:35]混合体作为电极活性物质的全固体电池的充放电结果换算成Li_3CuS_2-LPS[65:35]混合体中的Li_3CuS_2固溶体的单位重量的充放电容量的结果。

[0036] 图7A是对使用Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体作为电极活性材料的全固体电池进行循环测试的充放电曲线。

[0037] 图7B是表示对使用Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体作为电极活性物质的全固体电池进行循环试验的循环特性的图。

[0038] 图8A是对使用Li_3CuS_2-LPS-AB混合体作为电极活性材料的全固体电池进行循环测试的充放电曲线。

[0039] 图8B是表示对使用Li_3CuS_2-LPS-AB混合体作为电极活性材料的全固体电池进行循环试验的循环特性的图。

[0040] 图9是表示$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$、$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$和$Li_{2.9}CuS_{1.9}Cl_{0.1}$固溶体的XRD图谱的图。

[0041] 图10是使用$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$固溶体作为电极活性物质的全固体电池的充放电曲线。

[0042] 图11是使用$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$固溶体作为电极活性物质的全固体电池的充放电曲线。

[0043] 图12是使用$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$-LPS混合体作为电极活性物质的全固体电池的充放电曲线。

[0044] 图13是使用$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$-LPS混合体作为电极活性物质的全固体电池的充放电曲线。

[0045] 图14是使用$Li_{2.9}CuS_{1.9}Cl_{0.1}$-LPS混合体作为电极活性物质的全固体电池的充放电曲线。

[0046] 图15A是Li_3CuS_2固溶体的3000倍的SEM图像。

[0047] 图15B是Li_3CuS_2固溶体的相对于Cu的3000倍的SEM-EDS映射图像。

[0048] 图15C是Li_3CuS_2固溶体的相对于S的3000倍的SEM-EDS映射图像。

[0049] 图16A是Li_3CuS_2固溶体的10000倍的SEM图像。

[0050] 图16B是Li_3CuS_2固溶体的相对于Cu的10000倍的SEM-EDS映射图像。

[0051] 图16C是Li_3CuS_2固溶体的相对于S的10000倍的SEM-EDS映射图像。

[0052] 图17A是Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体的3000倍SEM图像。

[0053] 图17B是Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体的相对于Cu的3000倍的SEM-EDS映射图像。

[0054] 图17C是Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体的相对于S的3000倍的SEM-EDS映射图像。

[0055] 图17D是Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体的相对于P的3000倍的SEM-EDS映射图像。

[0056] 图18A是Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体的10000倍SEM图像。

[0057] 图18B是Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体的相对于Cu的10000倍的SEM-EDS映射图像。

[0058] 图18C是Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体的相对于S的10000倍的SEM-EDS映射图像。

[0059] 图18D是Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体的相对于P的10000倍的SEM-EDS映射图像。

[0060] 图19A是表示Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体的EDS点分析的图。

[0061] 图19B是表示Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体的EDS点分析的图。

[0062] 图19C是表示Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体的EDS点分析的图。

[0063] 图19D是表示Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体的EDS点分析的图。

[0064] 图20A是对使用Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体作为电极活性物质的全固体电池进行循环试验时的充放电曲线。

[0065] 图20B是表示对使用Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体作为电极活性物质的全固体电池进行循环试验时的循环特性的图。

[0066] 图21A是对使用$Li_8Cu_2S_5$-LPS[70:30]混合体作为电极活性材料的全固体电池进行循环测试时的充电-放电曲线。

[0067] 图21B是表示对使用$Li_8Cu_2S_5$-LPS[70:30]混合体作为电极活性材料的全固体电池进行循环试验时的循环特性的图。

[0068] 图22A是对使用Li_5CuS_3-LPS[70:30]混合体作为电极活性物质的全固体电池进行循环试验时的充放电曲线。

[0069] 图22B是表示对使用Li_5CuS_3-LPS[70:30]混合体作为电极活性物质的全固体电池进行循环试验时的循环特性的图。

[0070] 图23是表示实施例20的$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$固溶体与实施例21的$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$-LPS[70:30]混合体的XRD图谱的图。

[0071] 图24是对使用$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$-LPS[70:30]混合体作为电极活性物质的全固体电池进行循环试验时的充放电曲线。

具体实施方式

[0072] (固溶体)

[0073] 本发明的固溶体具有包含Li、Cu和S作为主要构成成分的反萤石型的结晶结构。这里所说的固溶体与本领域技术人员一般认为是固溶体的物质相同，是指2种以上的元素融合而成为均匀的状态的物质。

[0074] 反萤石型的结晶结构是指在由具有负电荷的阴离子构成的面心立方晶格的四面体中，在将各边用长度1/2切割而成的8个小立方体的中心部分插入具有正电荷的阳离子的结构。本发明的固溶体的反萤石型的结晶结构如图1所示。如图1所示，本发明的固溶体具有Li_2S的Li的一部分被置换为Cu的结构。Li_2S的一部分显示被Cu置换的结构，是本发明的发明人首次发现的。本发明的固溶体通过将Li_2S的Li的一部分置换为Cu，显示出仅由Li_2S无法得到的高导电性。本发明的发明人认为，该置换与Li的位置无关地无序地进行。可以采用由Li_2S表示的区域和也可以由Cu_2S表示的区域混合存在的Li_2S-Cu_2S系的固溶体的结构。

[0075] 作为主要构成成分包含是指，固溶体中的Li、Cu和S的总摩尔包含率相对于构成固溶体的总摩尔包含率包含50％以上。其优选为60％以上，更优选为70％以上，进一步更优选为80％以上，特别优选为90％以上，更特别优选为95％以上。

[0076] 本发明的固溶体除了Li、Cu、S以外，还可以进一步包含2价和/或3价的金属阳离子和/或1价的阴离子。在此，金属阳离子没有特别限定，例如优选选自第3～第5周期的金属阳离子，更优选选自第3～第4周期的金属阳离子。另外，优选选自例如第2～第14族的金属阳离子，更优选选自第2族、第6～第14族的金属阳离子，进一步优选选自第2族、第7～第14族的金属阳离子，更进一步优选选自第2族、第7～第12族的金属阳离子。此外，金属阳离子优选选自第3～第5周期且第2～第14族的金属阳离子，更优选选自第3～第4周期且第2族、第7～第12族的金属阳离子。这些金属阳离子可以是一种金属阳离子，也可以是多种金属阳离子组合而成。

[0077] 作为阴离子，没有特别限定，例如可以举出第17族的阴离子。第17族的阴离子优选选自F、Cl、Br或I。阴离子可以是一种阴离子，也可以组合多种1价阴离子。

[0078] 通过包含选自第3～第5周期且第2～第14族的金属阳离子中的金属阳离子和/或1价的阴离子，可以提供电导率更优异的固溶体。

[0079] 在具体的实施方式中，本发明的固溶体例如可通过下式表示。

[0080] $$Li_{4-x-y(1)-2y(2)-z}Cu_{x-y(1)-y(2)}M(II)_{y(1)}M(III)_{y(2)}S_{2-zAz} \quad (2)$$

[0081] (式中，M(II)为2价的金属阳离子，M(III)为3价的金属阳离子，A为1价的阴离子，x为0.1以上且2.0以下，y(1)+y(2)为0以上且小于1，z为0以上且1.0以下，x＞y(1)+y(2))

[0082] M(II)只要是2价的金属阳离子，就没有特别限定，优选为选自上述金属阳离子中的2价的金属阳离子。作为2价的金属阳离子，例如可以从Cu、Mg、Ca、Ni、Zn、Fe、Co、Sn、Pb或Mn中选择。M(II)可以是1种2价的金属阳离子，也可以组合多个2价的金属阳离子。

[0083] M(III)只要是3价的金属阳离子，就没有特别限定，优选为选自上述金属阳离子中的3价的金属阳离子。作为三价金属阳离子，例如可以从Al、Fe或Cr中选择。M(III)可以是一种3价的金属阳离子，也可以组合多个3价的金属阳离子。

[0084] A只要是1价的阴离子，就没有特别限定，例如优选为第17族的阴离子。作为1价的阴离子，例如可以考虑F、Cl、Br或I这样的卤素。A可以是1种1价的阴离子，也可以组合多个1

价的阴离子。

[0085] 式中的x例如可以取0.1以上且2.0以下的任意的值。x的范围例如可以设为由从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或0.10的值中选择的任意的上限值及下限值的组合所表示的范围。其中，优选为0.5～1.0的范围。通过使x在0.5～1.0的范围内，可以提供导电性更优异的固溶体。

[0086] y(1)和y(2)是满足0≤y(1)+y(2)＜1和y(1)+y(2)＜x的任意的值。y(1)和y(2)优选为满足y(1)+y(2)≤0.5x的值。

[0087] 式中的y(1)例如可以取0以上且0.5以下的任意的值。y(1)的范围例如可以设为由从0.5、0.45、0.4、0.35、0.3、0.25、0.2、0.15、0.10、0.05、0.01或0的值中选择的任意的上限值及下限值的组合所表示的范围。

[0088] 式中的y(2)例如可以取0以上且0.5以下的任意的值。y(2)的范围例如可以设为由从0.5、0.45、0.4、0.35、0.3、0.25、0.2、0.15、0.10、0.05、0.01或0的值中选择的任意的上限值及下限值的组合所表示的范围。

[0089] 式中的z例如可以取0以上且1.0以下的任意的值。z的范围例如可以设为由从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或0的值中选择的任意的上限值及下限值的组合所表示的范围。其中，优选为0～0.5的范围，更优选为0～0.4的范围，进一步优选为0～0.3的范围，更进一步优选为0～0.2的范围。另外，优选z≤x。通过使z为0～0.5的范围，能够进一步提高充放电容量。

[0090] 在更具体的实施方式中，本发明的固溶体优选为下式所示。

[0091] $Li_{4-x-y-z}Cu_{x-y}M_yS_{2-z}A_z$ (1)

[0092] (式中，M为2价的金属阳离子，A为1价的阴离子，x为0.1以上且2.0以下，y为0以上且小于1.0，z为0以上且1.0以下，x＞y)

[0093] 式(1)中的M可以使用与上述式(2)的M(II)相同的2价金属阳离子。

[0094] 式(1)中的A也可以使用与上述式(2)的A相同的1价阴离子。

[0095] 式(1)中的x和z也与上述式(2)的x和z相同。

[0096] 式(1)中的y例如可以取0以上且小于1.0的任意的值。y的范围例如可以设为由从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或0的值中选择的任意的上限值及下限值的组合所表示的范围。其中，优选为0～0.5的范围，更优选为0～0.4的范围，进一步优选为0～0.3的范围，更进一步优选为0～0.2的范围。另外，优选y≤0.5x。通过使y为0～0.5的范围，能够进一步提高充放电容量。

[0097] 如上式那样，通过在固溶体的反萤石型的结晶结构中插入2价的金属阳离子或1价的阴离子，可以在结晶结构的一部分中产生缺陷，进一步提高电导率。

[0098] 本发明的固溶体，x为0.5～1.0的范围，y＝0及z＝0时，例如可以用Li_3CuS_2、Li_5CuS_3、$Li_8Cu_2S_5$或Li_7CuS_4等表示。

[0099] 本发明的固溶体，基于将固溶体的以CuKα为X射线源测定的XRD图谱、和Li_2S的空间群

[0100] $(Fm\bar{3}m)$

[0101] 以及晶格常数(a=5.76Å),基于实空间法的Fox软件(vincefn)等算出的晶格常数具有5.60Å~5.80Å的范围。更优选具有5.65Å~5.75Å的范围。从高容量化和高输出化的观点出发,优选固溶体具有该范围的晶格常数。

[0102] 本发明的固溶体优选具有1.0×10^{-6}S cm^{-1}以上的电子传导率。由于固溶体具有1.0×10^{-6}S cm^{-1}以上的电子传导率,因此可以制备充放电容量等的性能优异的二次电池。本发明的固溶体更优选具有1.0×10^{-4}S cm^{-1}以上的电子传导率,进一步更优选具有1.0×10^{-3}S cm^{-1}以上的电子传导率,特别优选具有5.0×10^{-3}S cm^{-1}以上的电子传导率。由于固溶体具有上述的电子传导率,因此本发明的固溶体可以在不添加导电助剂的情况下用作电极。

[0103] 本发明的固溶体优选具有1.0×10^{-8}S cm^{-1}以上的离子传导率。由于固溶体具有1.0×10^{-8}S cm^{-1}以上的离子传导率,因此可以制备充放电容量等性能优异的二次电池。本发明的固溶体更优选具有1.0×10^{-7}S cm^{-1}以上的离子传导率,进一步优选具有1.0×10^{-6}S cm^{-1}以上的离子传导率,特别优选具有3.0×10^{-6}S cm^{-1}以上的电子传导率。由于固溶体具有上述离子传导率,因此本发明的固溶体可以在不添加固体电解质的情况下用作电极。

[0104] (固溶体的制备方法)

[0105] 固溶体的制备方法只要是组合包含Li、Cu和S中的至少一种元素的原料,能够制备包含Li、Cu和S的元素全部的反萤石型的固溶体的方法,就没有特别限定。作为包含Li、Cu和S中的至少一种元素的原料,例如可以举出Li单质、Li_2S、Cu单质、S单质、CuS等。作为S,可以是S_8那样的环状的硫,也可以是链状的S。另外,除了上述包含Li、Cu和S中的至少一种元素的原料以外,还可以加入包含上述那样的2价金属阳离子、3价金属阳离子和/或1价阴离子的原料。

[0106] 作为固溶体化的方法,没有特别限定,例如,从使其均匀地反应的方面出发,可以举出机械化学处理。

[0107] 作为处理装置,可以使用球磨机。球磨机由于能够得到大的机械能而优选。在球磨机中,行星式球磨机由于罐自转旋转,并且台盘向与自转的方向相反的方向公转旋转,因此能够高效地产生高的冲击能量,因此优选。

[0108] 处理条件可以根据使用的处理装置适当设定。例如,在使用行星式球磨机的情况下,可以举出160～400转/分的旋转速度、0.1～120小时的处理时间的条件。在使用锂盐作为原料的情况下,为了防止锂盐与水、氧反应,优选使用手套箱等在惰性气氛下(例如氩气气氛下)在水分浓度为1000ppm以下、氧浓度为1000ppm以下的环境下进行处理。

[0109] 作为包含Li、Cu和S作为主要构成成分的反萤石型固溶体的制备例,可以通过在氩气氛下在Li_2S中添加单体的Cu和单体的S并混合,对其进行机械化学处理而得到。

[0110] (电极活性物质)

[0111] 本发明的电极活性物质也可以仅由本发明的固溶体构成。本发明的固溶体本身具有高离子传导性和电子传导性。因此,可以增加电极活性物质中的固溶体的量。但是,并不是电极活性物质必须包含固溶体以外的物质的解释,也可以包含后述的任意的固体电解质、粘结剂或导电剂。

[0112] 电极活性物质中所含的固体电解质的量没有特别限定,相对于电极活性物质中的固溶体100重量份,优选为0～200重量份。多于200重量份时,使用电极活性物质的正极有可

能不具有作为正极的功能。固体电解质的量优选相对于电极活性物质中的固溶体100重量份为0～100重量份。

[0113] (电极)

[0114] 本发明的电极包含本发明的固溶体或本发明的电极活性物质。本发明的电极可以仅由本发明的固溶体或本发明的电极活性物质构成，也可以与粘结材料、导电材料、电解质等混合。本发明的固溶体或本发明的电极活性物质由于仅其本身具有足够高的离子传导性和电子传导性。因此，可以减少以往的电极、电极活性物质中包含的固体电解质、导电材料的使用量，也可以没有固体电解质、导电材料。电极活性物质在电极中所占的比例可以为70质量％以上、也可以为85质量％以上、还可以为100质量％。但是，并不否定固体电解质、导电材料的使用，也可以根据需要使用它们。

[0115] 本发明的固溶体或本发明的电极活性物质通过与成对的电极的组合，可以作为正极使用，也可以作为负极使用。

[0116] 作为粘结材料，没有特别限定，例如，可以举出聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、苯乙烯丁二烯橡胶、丙烯腈丁二烯橡胶、以及它们的共聚物等。使用溶剂将粘结剂和本发明的固溶体等混合时，没有特别限定，但优选不与本发明的固溶体发生副反应的溶剂。

[0117] 作为导电材料，没有特别限定，例如可以举出天然石墨、人造石墨、乙炔黑、科琴黑、超导电乙炔炭黑(DENKA BLACK)、炭黑、气相生长碳纤维(VCGF)。

[0118] 作为电极中所含的固体电解质，没有特别限定，可以使用在后述的二次电池制作时所使用的固体电解质。

[0119] 根据需要，可以在本发明的电极中加入公知的电极活性物质。作为公知的电极活性物质，例如，电极为正极时，可以举出$Li_4Ti_5O_{12}$、$LiCoO_2$、$LiMnO_2$、$LiVO_2$、$LiCrO_2$、$LiNiO_2$、$Li_2NiMn_3O_8$、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、FeS、$Ti_2S$、$LiFeO_2$、$Li_3V_2(PO_4)_3$或$LiMn_2O_4$等。电极为负极时，作为负极活性物质，例如，可以举出天然石墨、人造石墨、乙炔黑、科琴黑、超导电乙炔炭黑(DENKA BLACK)、炭黑或VCGF等的碳系材料，Si、Li合金、Na合金，Au、Pt、Pd、Ag、Al、Bi、Sn、Sb、Zn、Mg、K、Ca或Na等的金属，$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$、$Li_3V_2(PO_4)_3$或SnO等的各种过渡金属氧化物。这些负极活性物质可以分别单独使用，也可以组合2种以上使用。

[0120] 电极例如可以被$LiNbO_3$、$NaNbO_3$、Al_2O_3或NiS等的材料被覆。这些电极可以分别单独使用，也可以组合2种以上使用。

[0121] 电极例如可以通过将电极活性物质和任意的粘结材料、导电材料或电解质等混合，并对得到的混合物进行压制而以颗粒状得到。

[0122] (电极复合体)

[0123] 本发明还提供一种组合有正极和集电体的电极复合体。与集电体组合的电极是上述本发明的电极。

[0124] 作为集电体，只要能够与本发明的电极组合，并发挥作为集电体的功能，则对材质、形状等没有特别限定。作为集电体的形状，可以是均匀的合金板那样的形状，也可以是有孔的形状。另外，也可以是箔、片状、膜状的形态。

[0125] 作为集电体的原材料，例如，可以举出Ni、Cu、Ti、Fe、Co、Ge、Cr、Mo、W、不锈钢或钢等。

[0126] 除了上述材料以外，集电体还可以涂覆有金或铝。对涂层的厚度没有特别限定，优选为10nm-100μm。另外，优选涂层具有均匀的厚度。

[0127] 作为涂覆方法，只要能够涂覆集电体，就没有特别限定，例如，可以使用溅射涂布机在表面进行蒸镀而形成。

[0128] 本发明的电极复合体可以是将分别作为电极、集电体而形成的单个组合而成的电极复合体，也可以在集电体上直接形成电极。在直接形成的情况下，可以使用公知的方法，在集电体的表面涂布电极活性物质。

[0129] (二次电池)

[0130] 本发明提供一种包括本发明的电极或电极组件的二次电池。作为二次电池，可以是一般的锂离子二次电池，也可以是全固体二次电池。

[0131] 本发明的电极可以用于正极和负极的任一种。

[0132] 在将本发明的电极用作正极时，没有特别限制，只要Li作为移动离子能够在正极和负极之间交换，就没有特别限制，可以与已知的负极组合使用。作为公知的负极，优选氧化还原电位低的负极，更优选相对于Li的氧化还原电位具有0.7V以下的平均充放电电位的负极。另外，在将本发明的电极用作负极时，只要在充放电时Li作为移动离子能够在正极和负极之间交换，就没有特别限定，可以与公知的正极组合使用。作为公知的正极，优选氧化还原电位高的正极，更优选相对于Li的氧化还原电位具有3.5V以上的平均充放电电位的正极。公知的正极和负极中使用的正极活性物质由上述公知的正极活性物质等构成。公知的正极和负极可以仅由电极活性物质构成，也可以与粘结材料、导电材料、电解质等混合。

[0133] 二次电池中使用的电解质层可大致分为主要由电解液构成的类型和由固体电解质构成的类型。

[0134] (1)非水电解质层

[0135] 本发明中使用的非水电解质层可以由公知的电解质与非水溶剂的混合物构成。

[0136] 作为电解质，例如，可以举出$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiAsF_6$、$LiB(C_6H_5)_4$、LiCl、LiBr、CH_3SO_3Li、CF_3SO_3Li、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiC(SO_2CF_3)_3$或$LiN(SO_3CF_3)_2$等。

[0137] 作为非水溶剂，没有特别限制，例如，可以列举碳酸酯类、醚类、酮类、环丁砜类化合物、内酯类、腈类、氯代烃类、胺类、酯类、酰胺类、磷酸酯化合物等。作为它们的代表性例子，可以举出1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、碳酸亚乙酯、碳酸亚乙烯酯、甲酸甲酯、二甲亚砜、碳酸亚丙酯、乙腈、γ-丁内酯、二甲基甲酰胺、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、环丁砜、碳酸甲乙酯、1,4-二噁烷、4-甲基-2-戊酮、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、二乙醚、环丁砜、甲基环丁砜、丙腈、苄腈、丁腈、戊腈、1,2-二氯乙烷、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯等。这些可以使用1种或组合2种以上使用。

[0138] (2)固体电解质层

[0139] 构成固体电解质层的固体电解质，没有特别限定，可以使用能够用于全固体二次电池的公知的固体电解质。固体电解质例如由硫化物系固体电解质材料、氧化物系固体电解质材料构成。

[0140] 作为硫化物系固体电解质材料，例如，可以举出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、LiS-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或$Li_{3.25}P_{0.75}S_4$等。这些硫化物系固体电解质材料可以分别单独使用，也可以组合2种以上使用。

[0141] 作为氧化物系固体电解质材料的例子，例如，可以举出Li_2O-B_2O_3-P_2O_3、Li_2O-SiO_2、Li_2O-P_2O_5、$Li_5La_3Ta_2O_{12}$、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$、$Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$、$Li_{3.6}SI_{0.6}P_{0.4}O_4$或$Li_3BO_3$-$Li_2SO_4$-$Li_2CO_3$等。这些氧化物系固体电解质材料可以分别单独使用，也可以组合2种以上使用。

[0142] 固体电解质层中，除了上述固体电解质材料以外，还可以包含全固体二次电池中所使用的其他成分。例如，可以举出P、As、Ti、Fe、Zn或Bi等的金属氧化物、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯或聚乙烯等的粘结材料。

[0143] 固体电解质可以是玻璃状，也可以是玻璃陶瓷状。另外，所谓玻璃状是指实质上的非结晶状态。在此，实质上是指，除了100％非结晶状态以外，还包括结晶状态的固体电解质微分散的情况。玻璃陶瓷状是指通过将玻璃状的固体电解质在玻璃化转变点以上的温度下加热而产生的状态。

[0144] 玻璃陶瓷状的固体电解质也可以是在非晶质状态的玻璃成分中分散有晶质部的状态。另外，晶质部的比例可以通过透射型电子显微镜观察或Rietveld法的结晶结构分析等来测定。

[0145] 进而，玻璃陶瓷状的固体电解质也可以是不存在对应的玻璃状的固体电解质中存在的玻璃化转变点的固体电解质。

[0146] 固体电解质例如可以通过以成为规定的厚度的方式进行压制而制成固体电解质层。压制压力可选自50-2000MPa范围内的压力。

[0147] 固体电解质层的制备方法只要是能够混合固体电解质的材料的方法，就没有特别限定。固体电解质的材料可以使用上述记载的固体电解质的材料。作为能够混合的方法，从更均匀地混合各成分的观点出发，优选机械化学处理。

[0148] 机械化学处理的基本要素与上述相同。处理条件可以根据使用的处理装置适当设定。例如，在使用球磨机的情况下，旋转速度越大和/或处理时间越长，越能够均匀地混合原料。具体而言，在使用行星式球磨机的情况下，例如，可以举出50～600转/分钟的转速、0.1～100小时的处理时间、1～100kWh/原料1kg的条件。

[0149] (二次电池的制备方法)

[0150] 本发明还提供使用本发明的电极或电极复合体的二次电池的制备方法。

[0151] (I)锂离子二次电池

[0152] 在制备锂离子二次电池的情况下，例如，将本发明的正极和公知的锂离子二次电池用的负极的层叠体插入电池罐，向电池罐中注入电解质和非水溶剂的混合物，由此可以得到锂离子二次电池。

[0153] 在正极和负极之间也可以使用隔膜。在这种情况下，优选使用微多孔性的高分子薄膜。具体地说，可以使用由尼龙、醋酸纤维素、硝酸纤维素、聚砜、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯或聚丁烯等聚烯烃高分子构成的隔膜。

[0154] 正极、隔膜和负极可以层叠，也可以制成卷绕的形状。也可以使用本发明的电极复合体代替正极、负极。

[0155] (II)全固体电池

[0156] 全固体电池例如可以通过将本发明的正极、固体电解质层、公知的负极和集电体层叠，并进行压制而得到电池单元，将其固定于容器而得到。

[0157] 在负极和固体电解质层之间，也可以设置从Au、Pt、In、Al、Sn或Si等中选择的金属层。另外，金属层也可以设置在正极与固体电解质层之间。金属层的厚度优选为10nm-100μm。

[0158] 实施例

[0159] 以下，通过实施例和比较例对本发明进行更具体的说明，但本发明并不受这些实施例的任何限制。在以下的实施例和比较例中，Li_2S使用三津和化学社制的Li_2S(纯度＞99.9%)、Cu使用富士胶片和光纯药的Cu，S使用Aldrich(99.998%)的S、ZnS使用富士胶片和光纯药的ZnS(95+%)、LiCl使用Aldrich的LiCl(99.998%)。

[0160] 另外，在以下的实施例和比较例中，作为X射线衍射装置，使用了理学公司制全自动多目的X射线衍射装置SmartLab。恒流充放电测定使用Nagano制备的充放电测量设备(BTS-2004)。直流极化测定使用东阳技术公司制备的恒电位仪(SI-1287)。作为扫描型电子显微镜(SEM)，使用日本电子(JEOL)制备的JSM-5300，作为能量分散型X射线分析(EDS)，使用日本电子(JEOL)制备的JED-2300。

[0161] 实施例1

[0162] (固溶体的制作)

[0163] 通过以下步骤制备本发明的一个实施方式的固溶体。

[0164] 将Li_2S、Cu和S_8以摩尔比3:2:1的比例放入玛瑙研钵中混合。将其与氧化锆球(Φ4mm，500个)一起投入氧化锆制罐(45mL)中，使用Fritsch制行星式球磨机装置PULVERISETTE 7(P-7)进行机械化学处理，由此制作固溶体。机械化学处理的条件为：台盘转速370rpm，处理时间90-100小时。除了在玛瑙研钵中混合以外，不进行原料的前处理等。向罐中的投入在氩气氛下的手套箱中进行。由于锂盐在化学上不稳定，因此与手套箱中的水分或氧等反应。因此，严格地进行手套箱的环境管理，在水分浓度为0.2ppm以下、氧浓度为5ppm以下的环境下进行作业。由此，制作Li_3CuS_2的固溶体。

[0165] 实施例2

[0166] (包含固体电解质的混合体的制作)

[0167] 在上述实施例1的Li_3CuS_2的固溶体中进一步混合Li_3PS_4玻璃固体电解质粉末(LPS)。该LPS按如下方法制作。

[0168] (Li_3PS_4玻璃固体电解质粉末的制作)

[0169] 将市售的Li_3PS_4单体与氧化锆球(4mmΦ，500个)一起投入氧化锆制罐(45mL)中，使用上述行星式球磨机装置P-7进行机械化学处理，由此制作LPS。机械化学处理的条件为：台盘转速510rpm、处理时间40小时。

[0170] 使用玛瑙研钵将用上述方法制作的LPS混合在Li_3CuS_2固溶体中。使用行星式球磨机装置P-7对该混合物进行机械化学处理，从而制备Li_3CuS_2-LPS的混合体。机械化学处理的条件为：台盘转速160rpm、处理时间1小时。Li_3CuS_2与LPS的混合比为Li_3CuS_2:LPS wt%＝65:35wt%(Li_3CuS_2-LPS[65:35]混合体)。

[0171] 实施例3

[0172] 在上述实施例2的LPS与Li_3CuS_2的固溶体混合时，不进行机械化学处理，使混合比

为Li_3CuS_2:LPS wt%＝50:50wt%，除此以外，同样地制作实施例3的Li_3CuS_2-LPS[50:50]混合体。

[0173] (实施例1～3的固溶体及混合体的X射线衍射测定)

[0174] 为了解析所制作的固溶体及混合体的结构，进行X射线衍射(XRD)测定。作为X射线衍射装置，使用SmartLab，利用CuKα线(＝1.54056×10^{-10}m)，以管电压45kV、管电流200mA、扫描角度2θ＝10°～80°、取样间隔0.02°、及扫描速度10°min^{-1}进行结构解析。由于所制备的固溶体和混合体在空气中不稳定，因此将样品装在载玻片上和将样品密封在气密样品台中的操作均在手套箱中在氩气气氛下进行。作为比较，对Li_2S、Cu和S_8样品也同样地进行XRD测定。

[0175] 图2示出固溶体和混合体的XRD图谱。在图2中，除了上述各样品的测定数据以外，还示出了反萤石型结构的Li_3CuS_2的预测图谱。如图2所示，制作的实施例1的Li_3CuS_2固溶体的XRD图谱与Li_3CuS_2的固溶体的预测图谱一致。因此，显示出所制作的Li_3CuS_2的固溶体具有反萤石型结构。另外，即使将实施例2和3的Li_3CuS_2-LPS混合体的XRD图谱与实施例1的Li_3CuS_2的固溶体的XRD图谱进行比较，在XRD图谱中也没有观察到明确的差异。由此可知，在Li_3CuS_2的固溶体与LPS的混合和机械化学处理中，没有发生Li_3CuS_2与LPS的副反应。

[0176] (Li_3CuS_2的固溶体的晶格常数的计算)

[0177] 基于上述实施例1的Li_3CuS_2的固溶体的XRD图谱和Li_2S的空间群

[0178] $(Fm\bar{3}m)$

[0179] 和晶格常数(a=5.76Å)，使用基于实空间法的Fox软件计算Li_3CuS_2的晶格常数。其结果，Li_3CuS_2的固溶体的晶格常数为a=5.706Å，可知比Li_2S缩小。这表示Cu_2S固溶于Li_2S而形成固溶体，晶格常数缩小。固溶体的形成表示在Li和Cu为任意的组成比时，能够得到根据组成比结构连续变化的物质。

[0180] 实施例4

[0181] 除了实施例1的Li_2S、Cu和S_8的摩尔比以7:2:1的比例进行以外，与实施例1同样地制作由Li_7CuS_4表示的固溶体。

[0182] 实施例5

[0183] 除了实施例1的Li_2S、Cu和S_8的摩尔比以5:2:1的比例进行以外，与实施例1同样地制作由Li_5CuS_3表示的固溶体。

[0184] 对实施例4和5的固溶体进行与上述X射线衍射测定同样的X射线衍射测定，结果示于图3。在图3中，除了上述各固溶体的测定数据以外，还示出了反萤石型结构的Li_7CuS_4和Li_5CuS_3的预测图谱。

[0185] 如图3所示，制作的实施例4的Li_7CuS_4的固溶体及实施例5的Li_5CuS_3固溶体的XRD图谱与预测图谱一致。另外，即使将实施例4的Li_7CuS_4的固溶体和5的Li_5CuS_3的固溶体的XRD图谱与实施例1的Li_3CuS_2的固溶体的XRD图谱进行比较，在XRD图谱中也没有观察到明确的差异。因此，显示出所制作的Li_7CuS_4和Li_5CuS_3的固溶体也具有反萤石型结构。Li_7CuS_4的固溶体的晶格常数a为5.711Å。Li_5CuS_3的固溶体的晶格常数a为5.725Å。如上所述，可知Li和Cu可以以任意的组成比形成固溶体。

[0186] (Li_3CuS_2固溶体的颗粒的制作)

[0187] 使用实施例1中得到的Li_3CuS_2固溶体作为电极活性物质，制作导电率测定用的颗粒。通过在室温(25℃)、360MPa下单轴压制成形20mg的上述固溶体，得到电子传导性测定用的颗粒。离子传导性测定用的颗粒通过如下方法制作：用Li_3PS_4玻璃粉末40mg(共计80mg)夹持上述固溶体43mg的两面，在室温(约25℃)、360MPa下进行单轴压制，进而在两面贴附锂-铟合金。

[0188] (Li_3CuS_2的固溶体的颗粒的导电性的测定)

[0189] 使用制作的上述颗粒，测定电子传导率和离子传导率。测定使用以SUS制的集电体夹持上述颗粒的电化学测定用单元和恒电位仪SI-1287进行。

[0190] 测定结果示于以下的表1。

[0191] [表1]

[0192]

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

[0193] Li_2S的电子传导率非常低，为10^{-9}S cm^{-1}以下，与此相对，如表1所示，可知本发明的固溶体显示出相对于Li_2S为1000000倍以上的高电子传导率。

[0194] (使用Li_3CuS_2颗粒的全固体二次电池的制作)

[0195] 将制作的上述颗粒用作电极，制作全固体二次电池。制作方法如下。

[0196] 将通过上述颗粒的制作工序得到的Li_3CuS_2颗粒约5mg作为正极，将通过上述Li_3PS_4玻璃固体电解质粉末的制作方法制作的Li_3PS_4玻璃固体电解质粉末80mg在压力360MPa下进行压制，由此得到直径10mm、厚度约0.7mm的正极层、固体电解质层(SE层)的双层颗粒。在其上层叠Li-In合金作为负极，用不锈钢制集电体夹持，再次在压力120MPa下压制，由此得到Li_3CuS_2全固体二次电池。

[0197] (充放电容量的测定)

[0198] 使用得到的Li_3CuS_2全固体二次电池，测定充放电容量。测定条件为25℃、0.13mA/cm^{2}的电流密度。充放电是将放电和充电各进行1次作为1个循环，在该实验中进行2次。

[0199] 将得到的测定结果示于图4。如图4所示，可知本发明的固溶体即使不含固体电解质也能够充放电。

[0200] 使用实施例2的Li_3CuS_2-LPS[65:35]混合体代替实施例1的固溶体作为电极活性物质，制作Li_3CuS_2-LPS(65:35)全固体二次电池，测定充放电容量。测定条件也为相同条件。充放电进行3个循环。

[0201] 将得到的测定结果示于图5。另外，使用实施例3的Li_3CuS_2-LPS[50:50]混合体作为电极活性物质，制作Li_3CuS_2-LPS(50:50)全固体二次电池，进行同样的实验，将它们的充放电容量换算成Li_3CuS_2-LPS[50:50]混合体中的Li_3CuS_2固溶体的单位重量的充放电容量，将所得结果示于图6。图6的Li_3CuS_2:50wt％表示实施例3的Li_3CuS_2-LPS(50:50)全固态二次电池的结果，图6的Li_3CuS_2:65wt％表示Li_3CuS_2-LPS(65:35)全固态二次电池的结果。如图5所示，通过在固溶体中包含固体电解质，充放电容量提高。如图6所示，当将该混合体的充放电容量换算成混合体中所含的Li_3CuS_2固溶体的单位重量的充放电容量时，可以得到300mAh g^{-1}以上的高充放电容量。由以上可知，本发明的固溶体作为新型电极材料是优异的。

[0202] (充放电容量的循环试验)

[0203] 实施例6

[0204] 除了将实施例2的Li_3CuS_2固溶体与LPS的混合比设为Li_3CuS_2:LPSwt%＝70:30wt%以外，与实施例2同样地制作实施例6的Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体，使用该混合体，采用与上述Li_3CuS_2全固体二次电池的制作方法同样的方法制作Li_3CuS_2-LPS(70:30)全固体二次电池。使用该Li_3CuS_2-LPS(70:30)全固体二次电池，将充放电重复18次循环，测定充放电容量。测定时的截止电压为1.9V。其测定结果示于图7A，其循环特性示于图7B。如图7A所示，可知制作的Li_3CuS_2-LPS(70:30)全固体二次电池显示250mAh g^{-1}以上的高充放电容量。此外，如图7B所示，还发现即使重复循环，充放电容量也是稳定的。

[0205] (导电助剂的混合试验)

[0206] 实施例7

[0207] 除了在实施例2中进一步以Li_3CuS_2:LPS:AB wt%＝65:35:6wt%的比率混合作为导电助剂的乙炔黑(AB)以外，与实施例2同样地制作实施例7的Li_3CuS_2-LPS-AB混合体。使用该混合体作为电极活性物质，利用与上述Li_3CuS_2全固体二次电池的制作方法同样的方法制作Li_3CuS_2-LPS-AB全固体二次电池。使用该Li_3CuS_2-LPS-AB全固体二次电池，除了将循环数设为20次以外，同样地进行上述充放电容量的循环试验。图8A示出了测定结果，图8B示出了其循环特性。如图8A所示，在添加有导电助剂的二次电池中得到了优异的充放电容量。另外，如图8B所示，即使重复循环，充放电容量也没有变化。

[0208] 实施例8

[0209] (插入ZnS的置换的Li_3CuS_2固溶体的制备)

[0210] 在Li_2S、Cu和S_8的基础上，以摩尔比为Li_2S:Cu:S:ZnS＝29:18:9:2的方式混合ZnS，除此以外，与实施例1同样地制备实施例8的$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$固溶体。

[0211] 以该固溶体作为电极活性物质，与上述颗粒的制作方法同样地制作颗粒。对于该颗粒，测定XRD图案和电子传导率，算出晶格常数。

[0212] 实施例9

[0213] (插入LiCl的置换的Li_3CuS_2固溶体的制作)

[0214] 在Li_2S、Cu和S_8的基础上，以摩尔比Li_2S:Cu:S:LiCl＝13:10:5:2的方式混合LiCl，除此以外，与实施例1同样地制作实施例9的$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$固溶体。以该固溶体作为电极活性物质，与上述颗粒的制作方法同样地制作颗粒。对于该颗粒，测定XRD图案和电子传导率，算出晶格常数。

[0215] 实施例10

[0216] 使实施例9的LiCl的摩尔比成为Li_2S:Cu:S:LiCl＝14:10:5:1地进行混合，除此以外与实施例9同样地制作实施例10的$Li_{2.9}CuS_{1.9}Cl_{0.1}$固溶体。以该固溶体作为电极活性物质，与上述颗粒的制作方法同样地制作颗粒。对于该颗粒，测定XRD图案和电子传导率。

[0217] 将实施例8～10的固溶体得到的XRD图谱示于图9。由图9可知，在任何固溶体中观测到与Li_3CuS_2的固溶体相同的图谱，可知维持反萤石型结构。实施例8的$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$固溶体的晶格常数a为5.674Å。实施例9的$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$固溶体的晶格常数a为5.720Å。如上所述，可知通过用ZnS置换晶格常数为5.706Å的Li_3CuS_2的一部分，减少了晶格常数，并且可知通过用LiCl置换Li_3CuS_2的一部分产生了晶格常数的增加。可知通过置换本发明的Li_2S-Cu_2S系固溶体的一部分，能够改变晶格常数。由此可知，Li_2S-Cu_2S系固溶体的一部分可以被

各种阳离子、阴离子置换。

[0218] 由实施例8和9的固溶体得到的电子传导率的测定结果示于表2。

[0219] [表2]

[0220]

	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}

[0221] 由表2可知，实施例8和9的固溶体均显示出比Li_3CuS_2固溶体高的电子传导率。

[0222] 对于实施例8和9的颗粒，用与上述Li_3CuS_2全固体二次电池的制作方法同样的方法制作$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$全固体二次电池和$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$全固体二次电池。使用这些全固体二次电池测定充放电容量。充放电进行5个循环。将各自的测定结果示于图10和图11。如图10所示，$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$全固体二次电池可充放电。如图11所示，可以看出，$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$全固态二次电池显示出比$Li_3CuS_2$全固态二次电池更优异的充放电容量。

[0223] 实施例11

[0224] 除了使用$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$固溶体作为固溶体以外，与实施例2同样地制作实施例11的$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$-LPS混合体。

[0225] 实施例12

[0226] 除了按照摩尔比($Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$固溶体:LPS＝70:30)混合$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$固溶体和LPS以外，与实施例2同样地制作实施例12的$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$-LPS混合体。

[0227] 实施例13

[0228] 除了按照摩尔比($Li_{2.9}CuS_{1.9}Cl_{0.1}$固溶体:LPS＝70:30)混合$Li_{2.9}CuS_{1.9}Cl_{0.1}$固溶体和LPS以外，与实施例2同样地制作实施例12的$Li_{2.9}CuS_{1.9}Cl_{0.1}$-LPS混合体。

[0229] 使用实施例11～13的混合体作为电极活性物质，用与上述Li_3CuS_2全固体二次电池的制作方法同样的方法制作三种全固体二次电池($Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$-LPS全固体二次电池、$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$-LPS全固体二次电池和$Li_{2.9}CuS_{1.9}Cl_{0.1}$-LPS全固体二次电池)。使用这些全固体二次电池测定充放电容量。充放电在实施例11的$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$-LPS全固体二次电池中进行5个循环，在实施例12的$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$-LPS全固体二次电池中进行14个循环，在实施例13的$Li_{2.9}CuS_{1.9}Cl_{0.1}$-LPS全固体二次电池中进行13个循环。截止值，对于实施例11的$Li_{2.9}Cu_{0.9}Zn_{0.1}S_2$-LPS全固体二次电池为2.0V，对于实施例12的$Li_{2.8}CuS_{1.8}Cl_{0.2}$-LPS全固体二次电池和13的$Li_{2.9}CuS_{1.9}Cl_{0.1}$-LPS全固体二次电池为1.9V。

[0230] 这些结果示于图12～14。由这些结果可知，使用了实施例11～13的混合体的各全固体二次电池均显示出优异的充放电容量，即使反复充放电，容量也稳定。

[0231] (Li_3CuS_2固溶体和Li_3CuS_2-LPS的混合体的SEM-EDS测量)

[0232] 将实施例1和实施例6中制作的Li_3CuS_2的固溶体和Li_3CuS_2-LPS[70:30]的混合体供于SEM-EDS。

[0233] 在加速电压15kV、倍率3000倍下测定Li_3CuS_2固溶体的结果示于图15A～C，在加速电压15kV、倍率10000倍下测定的结果示于图16A～C。图15A和16A是SEM图像，图15B或15C以及16B或16C是将图15A和16B的图像分别与元素Cu和S进行映射的结果。

[0234] 如图15A～C和图16A～C所示，可知在Li_3CuS_2的固溶体中，Cu、S元素分别均匀地分散而没有偏颇。

[0235] 与Li_3CuS_2的固溶体同样，对Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体也将在加速电压15kV、倍率3000倍下测定的结果示于图17A～D，将在加速电压15kV、倍率10000倍下测定的结果示于图18A～D。图17A和图18A是SEM图像，图17B～D和图18B～D是将图17A和图18A的图像分别与元素Cu、S和P进行映射的结果。

[0236] 如图17A～C和图18A～C所示，可知在Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体中，Cu、S元素分别均匀地分散而没有偏颇。与此相对，可知来自固体电解质的P在混合体中不均匀。

[0237] 在该Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体的SEM-EDS测定时，在图19的A～D中示出观察各测定点的元素组成的结果的例子。

[0238] 由图19的A～D可知，在Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体中，元素分布显示出大致相同的形状，显示出该混合体作为整体显示出相同的结晶结构。

[0239] (充放电容量的循环试验2)

[0240] 实施例14

[0241] 除了将实施例2的Li_3CuS_2固溶体与LPS的混合比设为Li_3CuS_2:LPS wt%＝70:30wt%以外，与实施例2同样地制作实施例14的Li_3CuS_2-LPS[70:30]混合体，使用该混合体，采用与上述Li_3CuS_2全固体二次电池的制作方法同样的方法制作Li_3CuS_2-LPS(70:30)全固体二次电池。使用该Li_3CuS_2-LPS(70:30)全固体二次电池，将充放电重复30次循环，测定充放电容量。测定时的截止电压为3.0V。其测定结果示于图20A，其循环特性示于图20B。如图20A所示，可知制作的Li_3CuS_2-LPS(70:30)全固体二次电池显示350mAh g^{-1}以上的高充放电容量。此外，如图20B所示，可知即使重复循环，充放电容量也是稳定的。

[0242] 实施例15

[0243] 除了以实施例1的Li_2S、Cu和S_8的摩尔比为4:2:1的比例进行以外，与实施例1同样地制作由$Li_8Cu_2S_5$表示的固溶体。

[0244] 实施例16

[0245] 除了将实施例15的$Li_8Cu_2S_5$固溶体与LPS的混合比设为$Li_8Cu_2S_5$:LPS wt%＝70:30wt%以外，与实施例2同样地制作实施例16的$Li_8Cu_2S_5$-LPS[70:30]混合体，使用该混合体，采用与上述Li_3CuS_2全固体二次电池的制作方法同样的方法制作$Li_8Cu_2S_5$-LPS(70:30)全固体二次电池。使用该$Li_8Cu_2S_5$-LPS(70:30)全固体二次电池，将充放电重复30次循环，测定充放电容量。测定时的截止电压为3.0V。其测定结果示于图21A，其循环特性示于图21B。如图21A所示，可知制作的$Li_8Cu_2S_5$-LPS(70:30)全固体二次电池显示350mAh g^{-1}以上的高充放电容量。此外，如图21B所示，还可知即使重复循环，充放电容量也是稳定的。

[0246] 实施例17

[0247] 除了将实施例5的Li_5CuS_3固溶体与LPS的混合比设为Li_5CuS_3:LPS wt%＝70:30wt%以外，与实施例2同样地制作实施例17的Li_5CuS_3-LPS[70:30]混合体，使用该混合体，采用与上述Li_3CuS_2全固体二次电池的制作方法同样的方法制作Li_5CuS_3-LPS(70:30)全固体二次电池。使用该Li_5CuS_3-LPS(70:30)全固体二次电池，将充放电重复18次循环，测定充放电容量。测定时的截止电压为3.0V。其测定结果示于图22A，其循环特性示于图22B。如图22A所示，可知制作的Li_5CuS_3-LPS(70:30)全固体二次电池显示350mAh g^{-1}以上的高充放电

容量。此外，如图22B所示，还可知即使重复循环，充放电容量也是稳定的。

[0248] 实施例18

[0249] 除了将实施例4的Li_7CuS_4固溶体与LPS的混合比设为Li_7CuS_4:LPS wt%＝70:30wt%以外，与实施例2同样地制作实施例18的Li_7CuS_4-LPS[70:30]混合体，使用该混合体，采用与上述Li_3CuS_2全固体二次电池的制作方法同样的方法制作Li_7CuS_4-LPS(70:30)全固体二次电池。使用该Li_7CuS_4-LPS(70:30)全固体二次电池，将充放电重复5个循环，测定充放电容量。

[0250] 实施例14的Li_3CuS_2-LPS(70:30)全固体二次电池、实施例16的$Li_8Cu_2S_5$-LPS(70:30)全固体二次电池、实施例17的Li_5CuS_3-LPS(70:30)全固体二次电池以及实施例18的Li_7CuS_4-LPS(70:30)全固体二次电池的理论容量、第1次的充电容量、第5次的放电容量如以下表3所示。由表3可知，所制作的全固体二次电池具有优异的充放电容量。

[0251] [表3]

[0252]

	理论容量 / mAh g^{-1}	第1次充电容量 / mAh g^{-1}	效用（第1次充电）	第5次放电容量 / 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

[0253] (插入LiI的置换的Li_5CuS_3固溶体的制作)

[0254] 在Li_2S、Cu和S_8的基础上，以摩尔比Li_2S:Cu:S:LiI＝24:10:5:1的方式混合LiI，除此以外，与实施例1同样地制作实施例19的$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$固溶体。

[0255] 除了将实施例19的$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$固溶体与LPS的混合比设为$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$:LPS wt%＝70:30wt%以外，与实施例2同样地制作实施例20的$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$-LPS[70:30]混合体，使用该混合体，用与上述Li_3CuS_2全固体二次电池的制作方法同样的方法制作$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$-LPS(70:30)全固体二次电池。

[0256] 由实施例19的$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$固溶体和实施例20的$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$-LPS[70:30]混合体得到的XRD图谱如图23所示。另外，使用实施例20的$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$(70:30)全固体二次电池，将充放电重复7个循环，测定充放电容量。结果示于图24。由图24可知，制作的$Li_{4.9}CuS_{2.9}I_{0.1}$-LPS(70:30)全固体二次电池显示350mAh g^{-1}以上的高充放电容量。

[0257] 由以上可知，本发明的包含Li、Cu和S作为主要构成成分的固溶体具有反萤石型的结晶结构，可作为二次电池的电极使用。

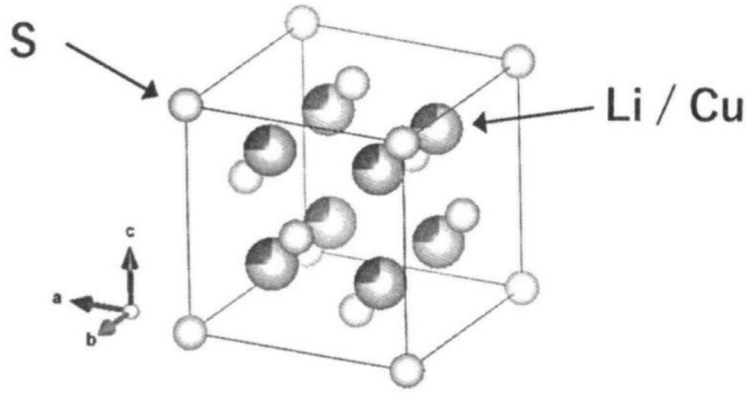

S
Li / Cu
c
a
b

图1

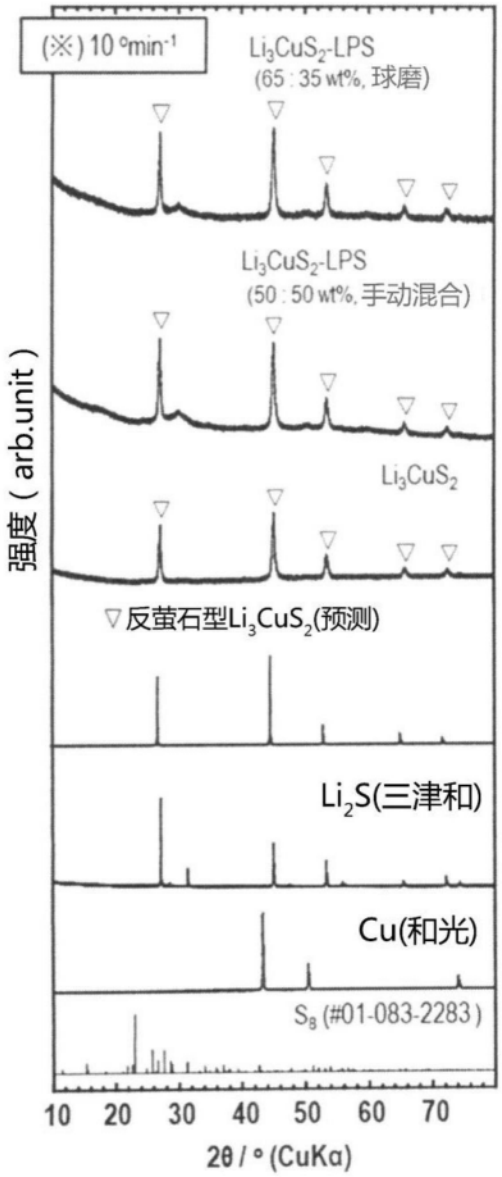

(※) 10 °min-1
Li3CuS2-LPS
(65 : 35 wt%, 球磨)
Li3CuS2-LPS
(50 : 50 wt%, 手动混合)
Li3CuS2
▽反萤石型Li3CuS2(预测)
Li2S(三津和)
Cu(和光)
S8 (#01-083-2283)
强度 (arb.unit)
10 20 30 40 50 60 70
2θ / ° (CuKα)

图2

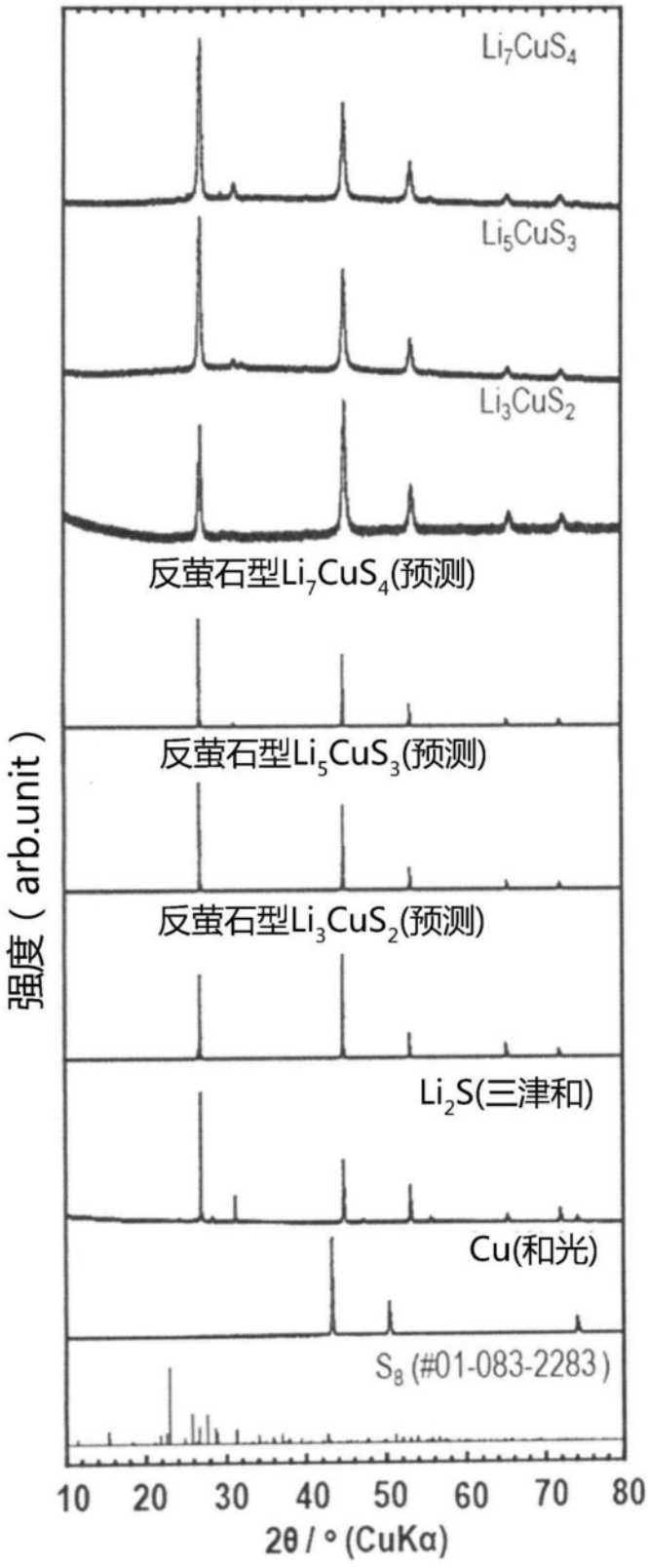

Li7CuS4
Li5CuS3
Li3CuS2
反萤石型Li7CuS4(预测)
反萤石型Li5CuS3(预测)
反萤石型Li3CuS2(预测)
Li2S(三津和)
Cu(和光)
S8 (#01-083-2283)
强度（arb.unit）
10 20 30 40 50 60 70 80
2θ/°(CuKα)

图3

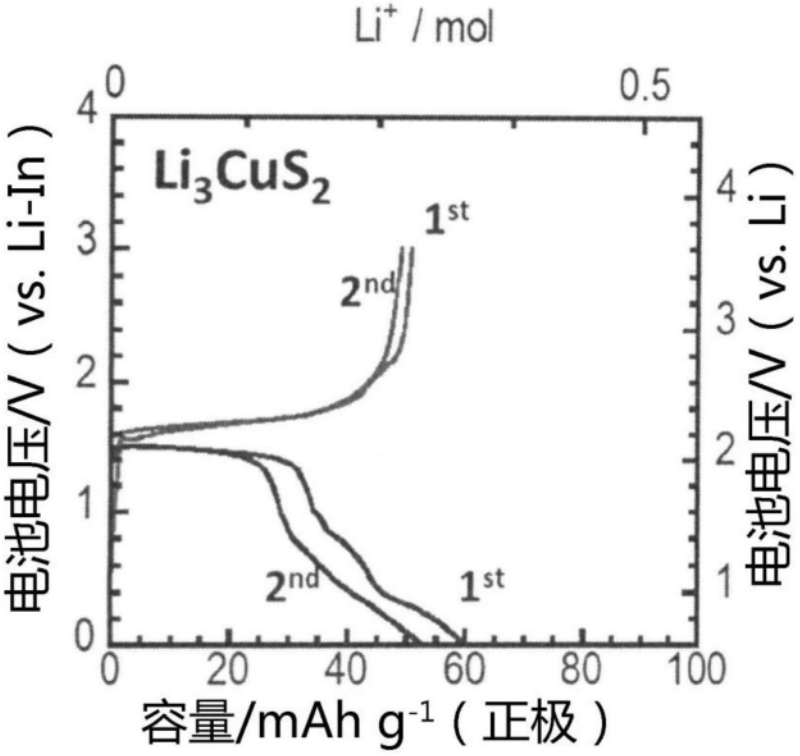

Li+ / mol
0
0.5
Li3CuS2
1st
2nd
2nd
1st
电池电压/V（vs. Li-In）
电池电压/V（vs. Li）
0
20
40
60
80
100
容量/mAh g-1（正极）

图4

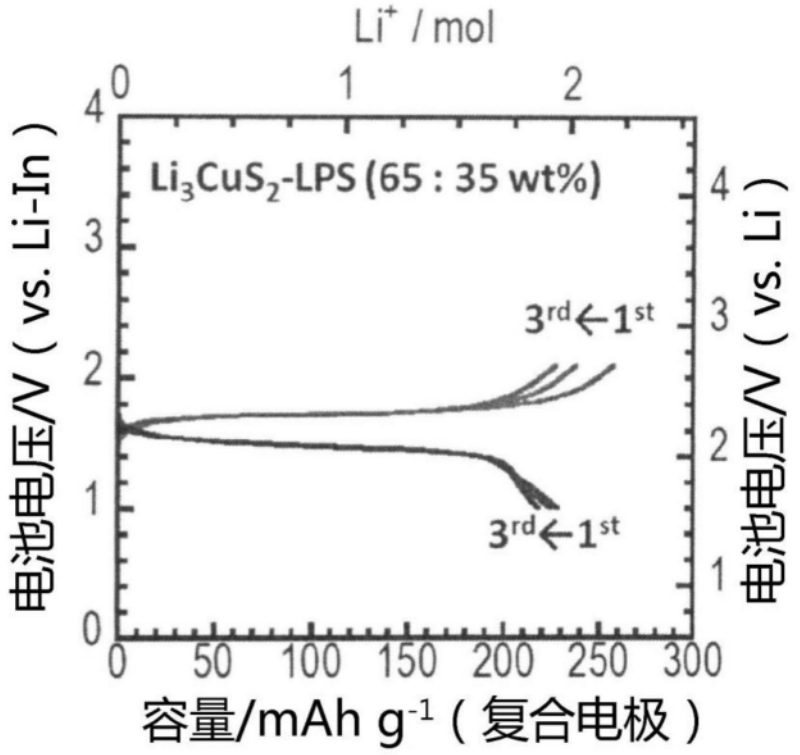

Li+ / mol
0
1
2
Li3CuS2-LPS (65 : 35 wt%)
3rd←1st
3rd←1st
电池电压/V（vs. Li-In）
电池电压/V（vs. Li）
0
50
100
150
200
250
300
容量/mAh g-1（复合电极）

图5

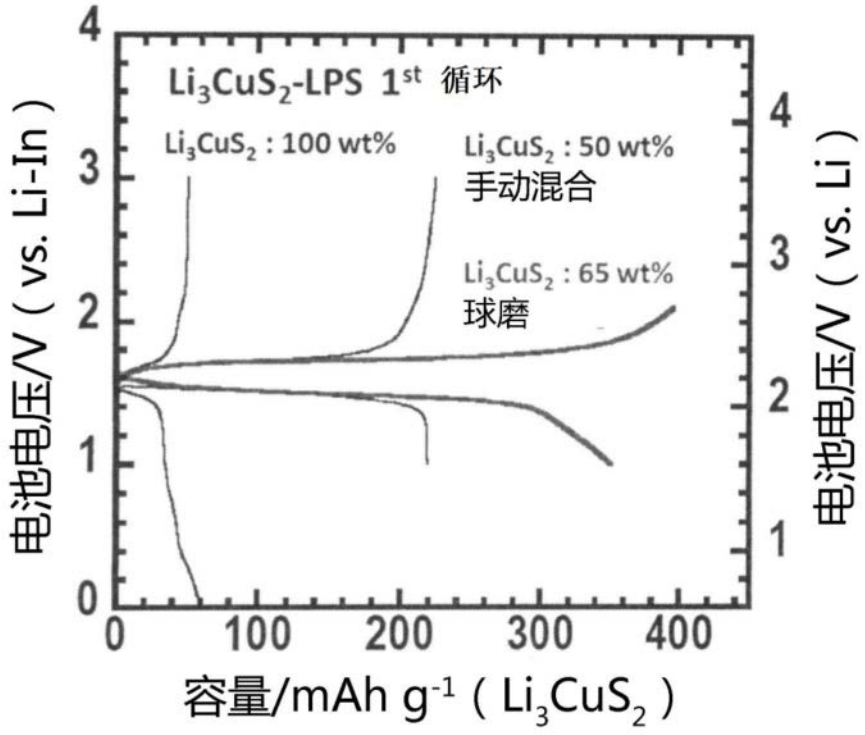

Li3CuS2-LPS 1st 循环
Li3CuS2 : 100 wt%
Li3CuS2 : 50 wt%
手动混合
Li3CuS2 : 65 wt%
球磨
电池电压/V (vs. Li-In)
电池电压/V (vs. Li)
容量/mAh g-1 (Li3CuS2)
0
1
2
3
4
0
100
200
300
400

图6

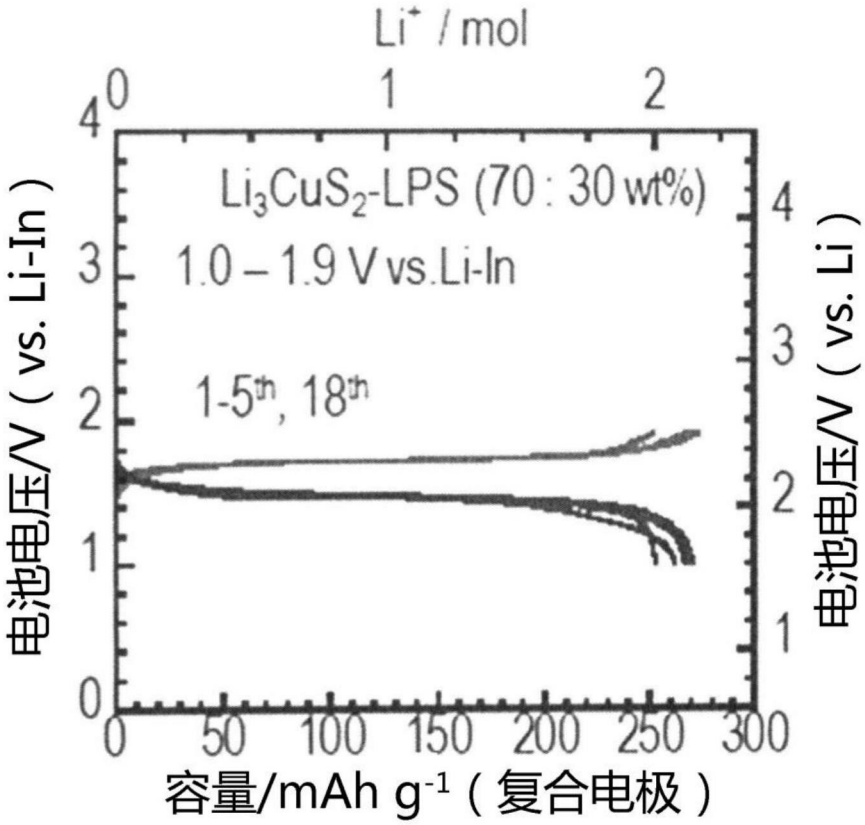

Li+ / mol
0
1
2
Li3CuS2-LPS (70 : 30 wt%)
1.0 – 1.9 V vs.Li-In
1-5th, 18th
电池电压/V (vs. Li-In)
电池电压/V (vs. Li)
容量/mAh g-1 (复合电极)
0
1
2
3
4
0
50
100
150
200
250
300

图7A

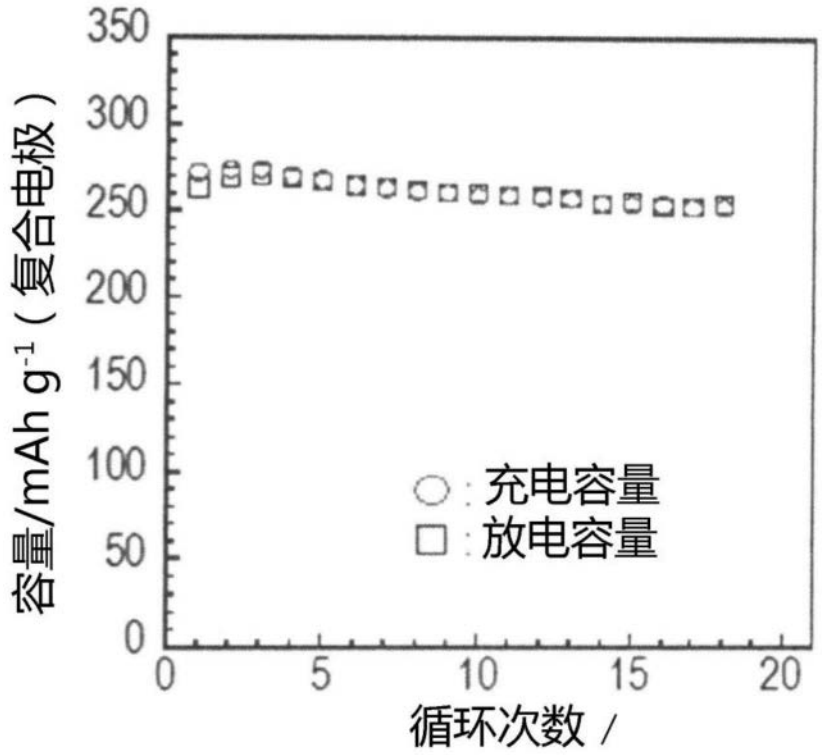

容量/mAh g-1（复合电极）
循环次数 /
○：充电容量
□：放电容量

图7B

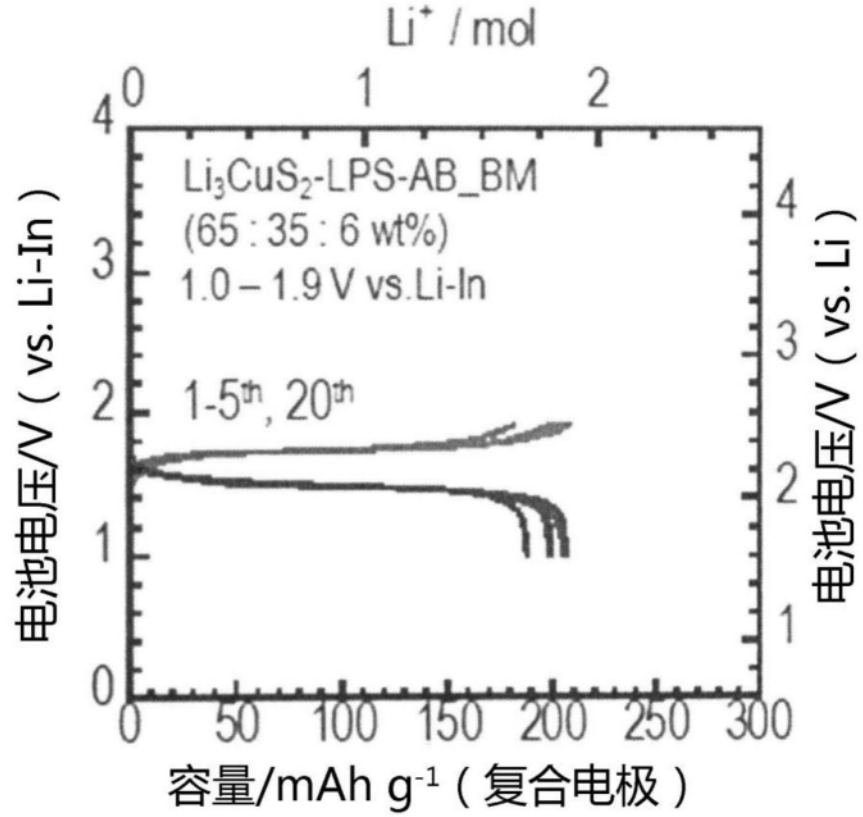

Li+ / mol
Li3CuS2-LPS-AB_BM
(65 : 35 : 6 wt%)
1.0 – 1.9 V vs.Li-In
1-5th, 20th
电池电压/V（vs. Li-In）
电池电压/V（vs. Li）
容量/mAh g-1（复合电极）

图8A

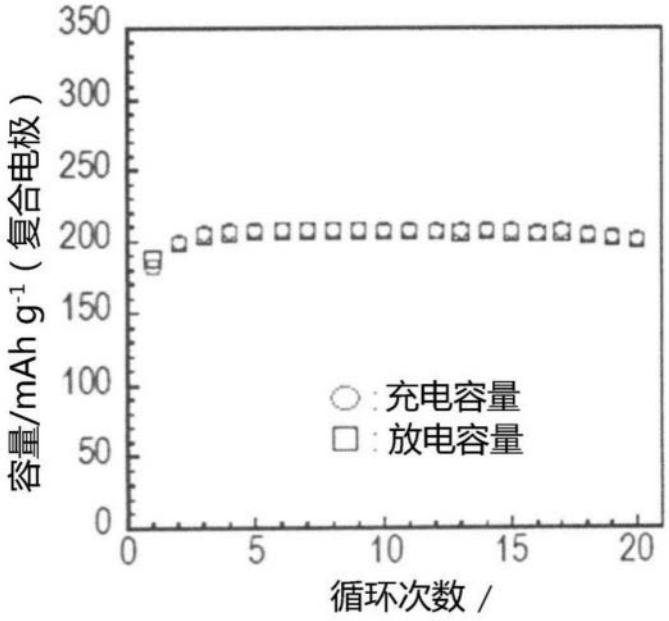

容量/mAh g-1（复合电极）
350
300
250
200
150
100
50
0
0
5
10
15
20
循环次数 /
○：充电容量
□：放电容量

图8B

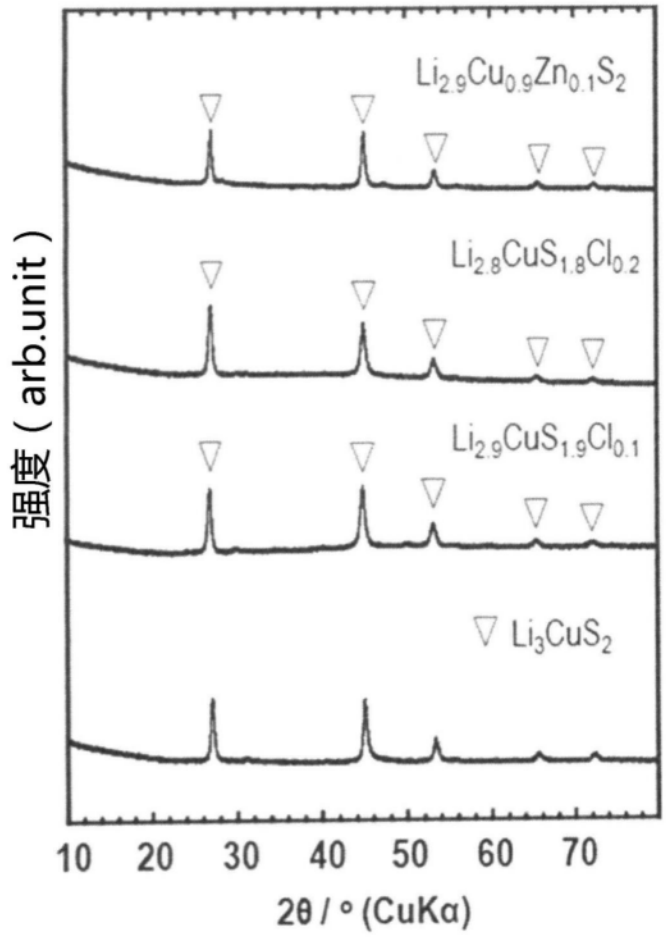

强度（arb.unit）
Li2.9Cu0.9Zn0.1S2
Li2.8CuS1.8Cl0.2
Li2.9CuS1.9Cl0.1
▽ Li3CuS2
10
20
30
40
50
60
70
2θ / °(CuKα)

图9

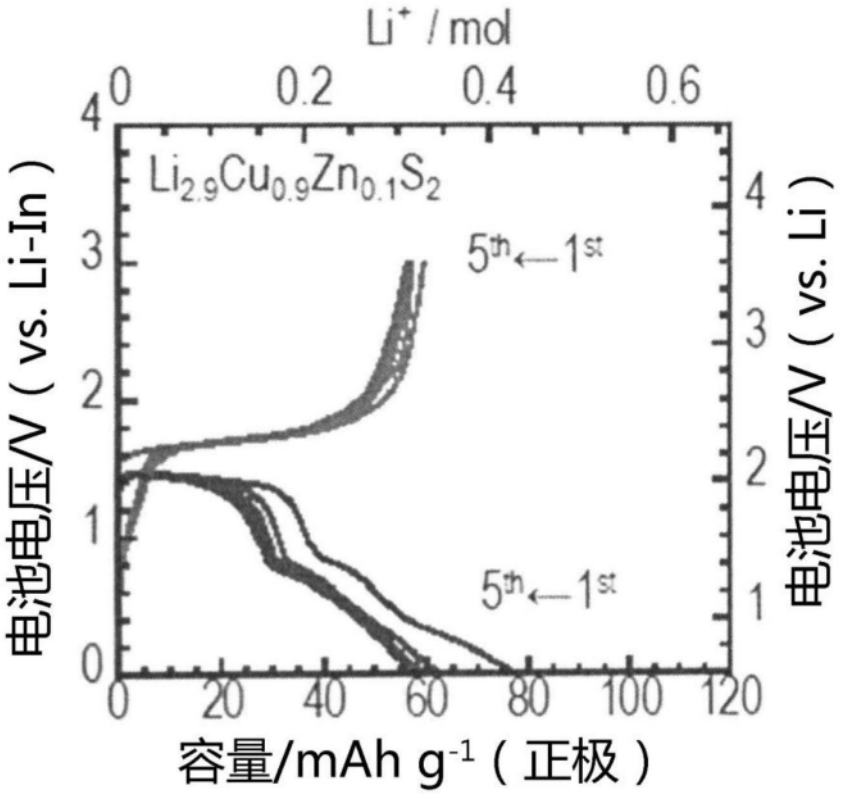

Li+ / mol
0
0.2
0.4
0.6
Li2.9Cu0.9Zn0.1S2
5th←1st
5th←1st
电池电压/V（vs. Li-In）
电池电压/V（vs. Li）
0
1
2
3
4
0
20
40
60
80
100
120
容量/mAh g-1（正极）

图10

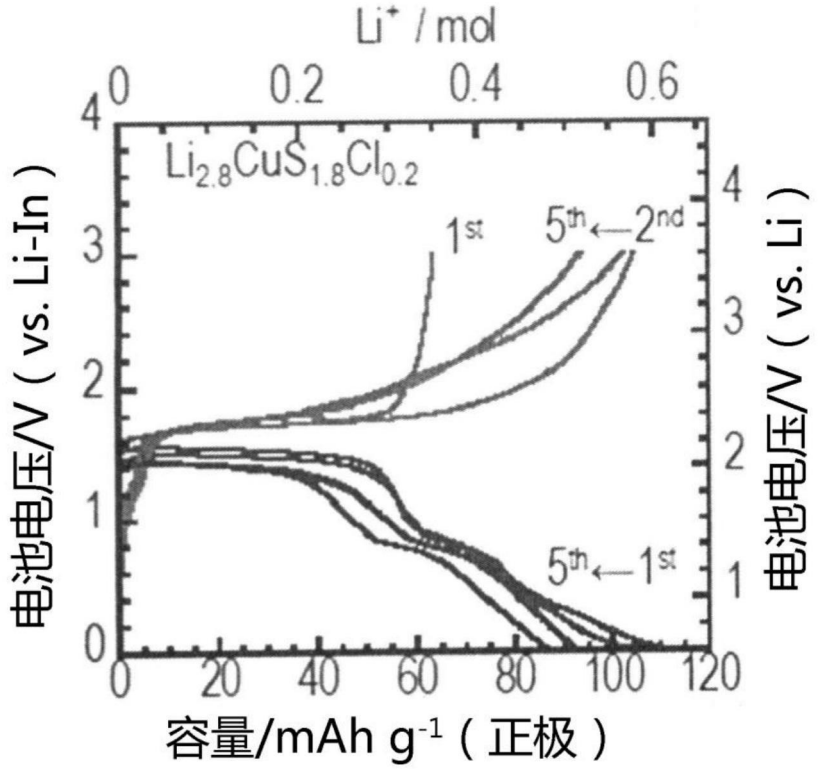

Li+ / mol
0
0.2
0.4
0.6
Li2.8CuS1.8Cl0.2
1st
5th←2nd
5th←1st
电池电压/V（vs. Li-In）
电池电压/V（vs. Li）
0
1
2
3
4
0
20
40
60
80
100
120
容量/mAh g-1（正极）

图11

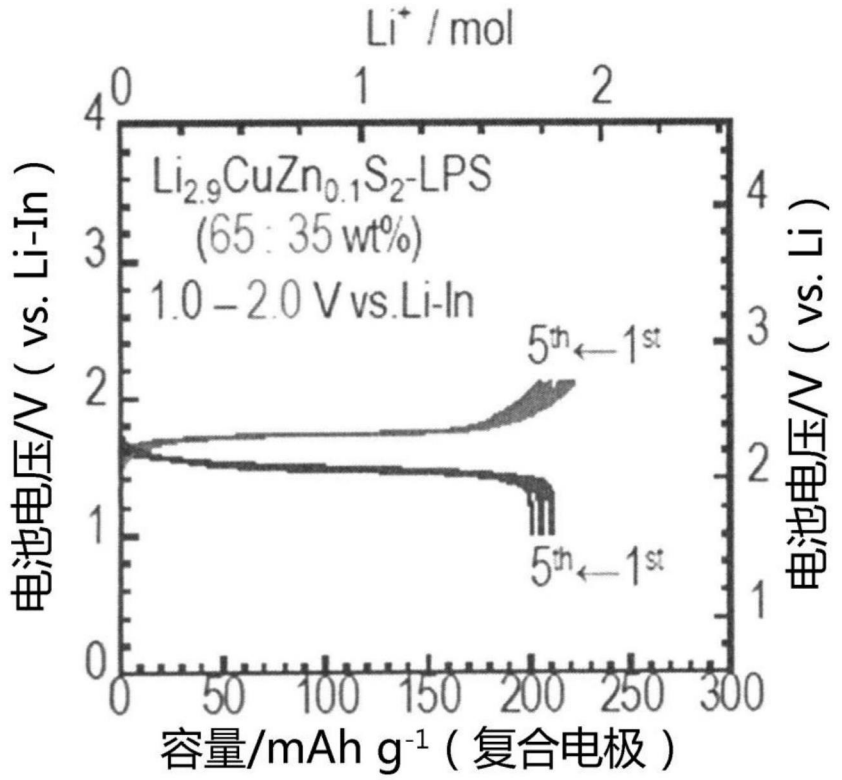

Li+ / mol
0
1
2
Li2.9CuZn0.1S2-LPS
(65 : 35 wt%)
1.0 – 2.0 V vs.Li-In
5th ← 1st
5th ← 1st
电池电压/V (vs. Li-In)
电池电压/V (vs. Li)
0
1
2
3
4
0
50
100
150
200
250
300
容量/mAh g-1 (复合电极)

图12

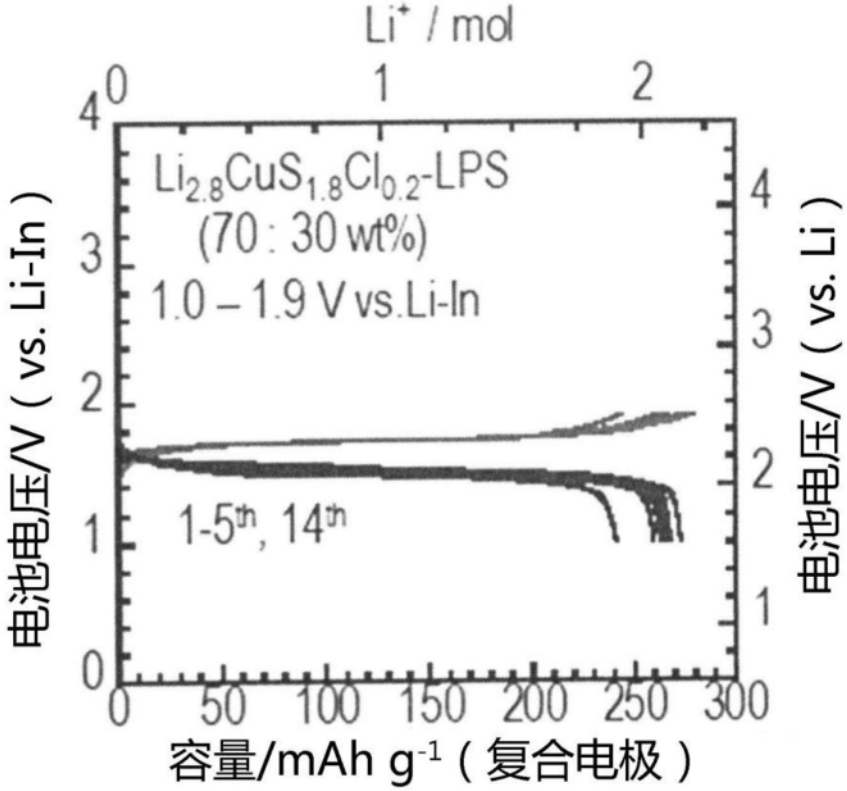

Li+ / mol
0
1
2
Li2.8CuS1.8Cl0.2-LPS
(70 : 30 wt%)
1.0 – 1.9 V vs.Li-In
1-5th, 14th
电池电压/V (vs. Li-In)
电池电压/V (vs. Li)
0
1
2
3
4
0
50
100
150
200
250
300
容量/mAh g-1 (复合电极)

图13

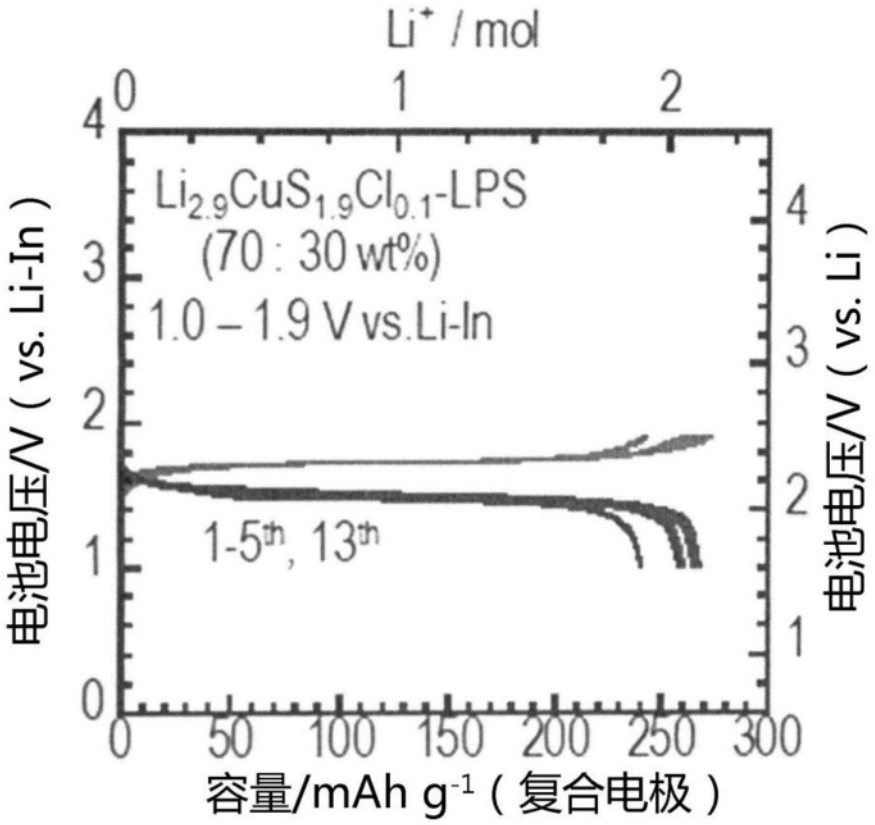

Li+ / mol
0
1
2
Li2.9CuS1.9Cl0.1-LPS
(70 : 30 wt%)
1.0 – 1.9 V vs.Li-In
1-5th, 13th
电池电压/V（vs. Li-In）
电池电压/V（vs. Li）
0
1
2
3
4
0
50
100
150
200
250
300
容量/mAh g-1（复合电极）

图14

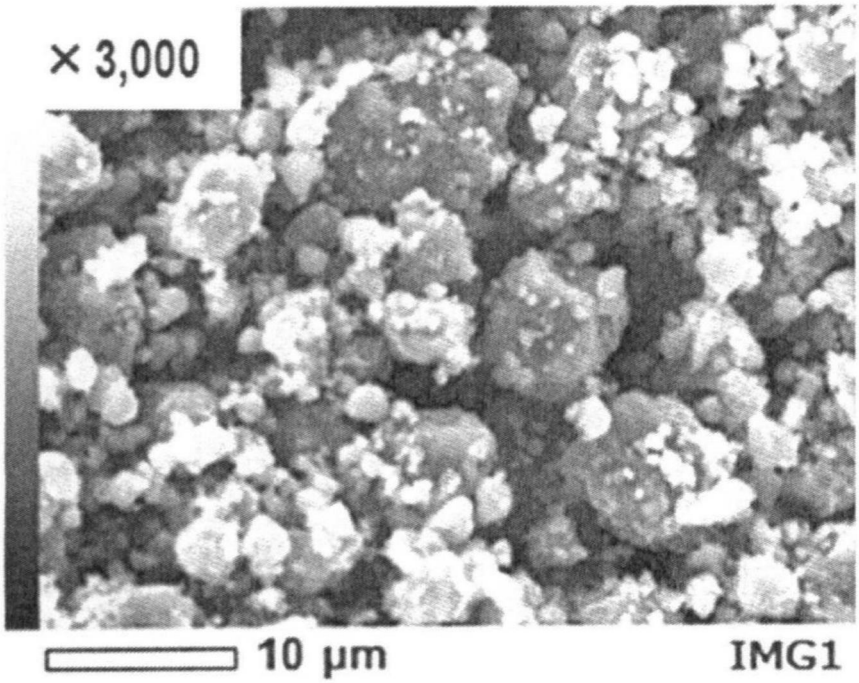

× 3,000
10 µm
IMG1

图15A

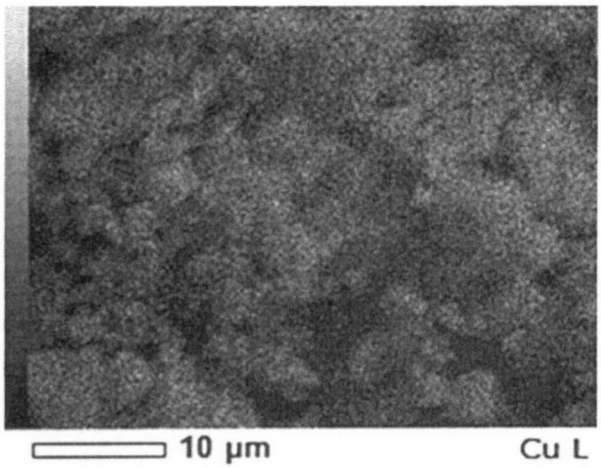


图15B

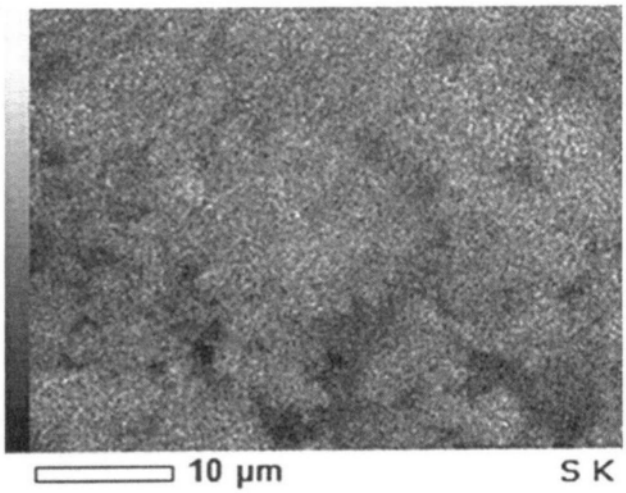


图15C

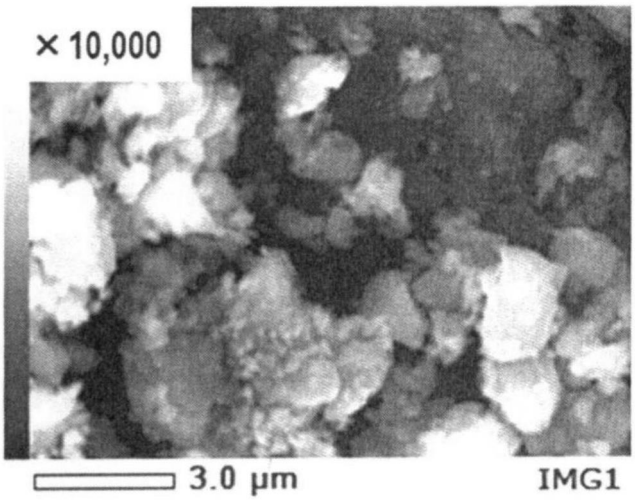


图16A

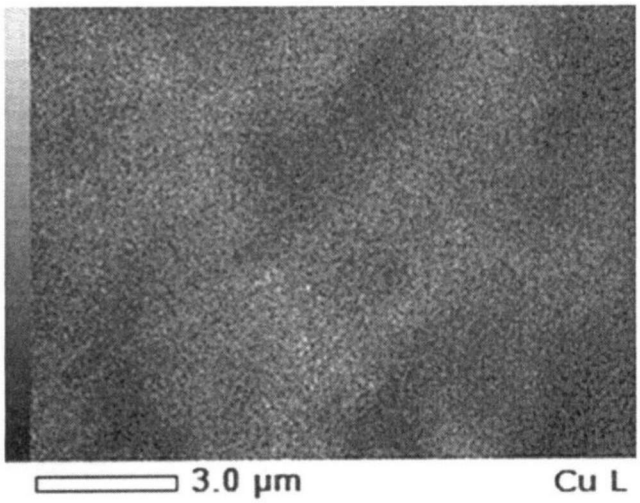


图16B

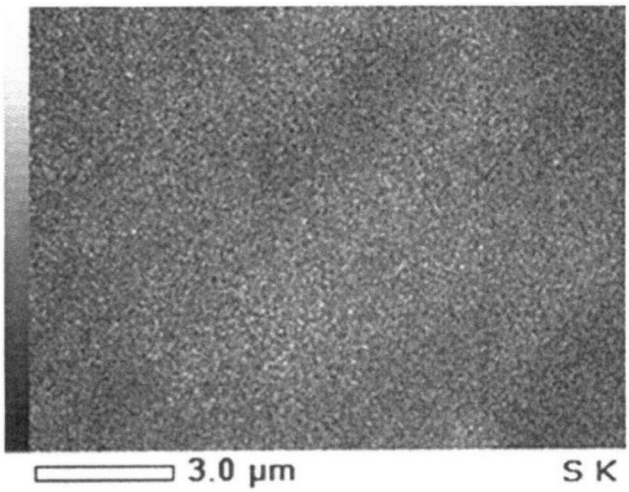


图16C

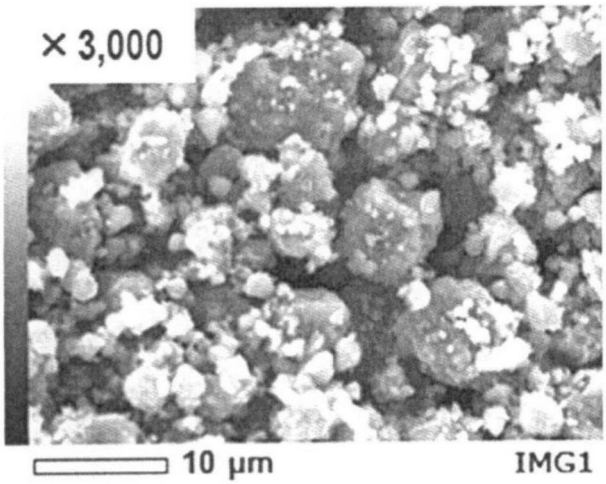


图17A

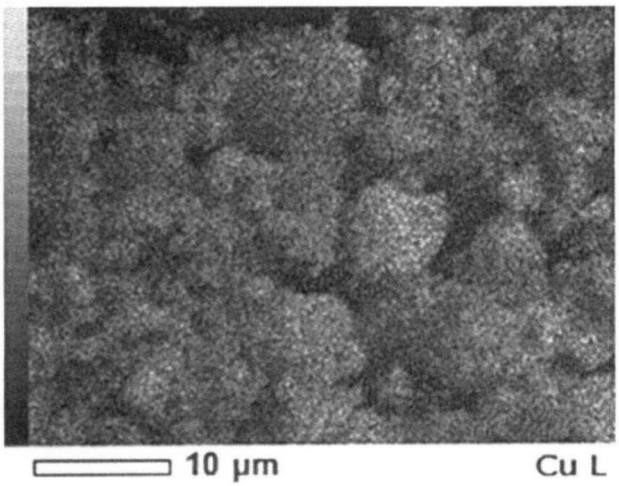


图17B

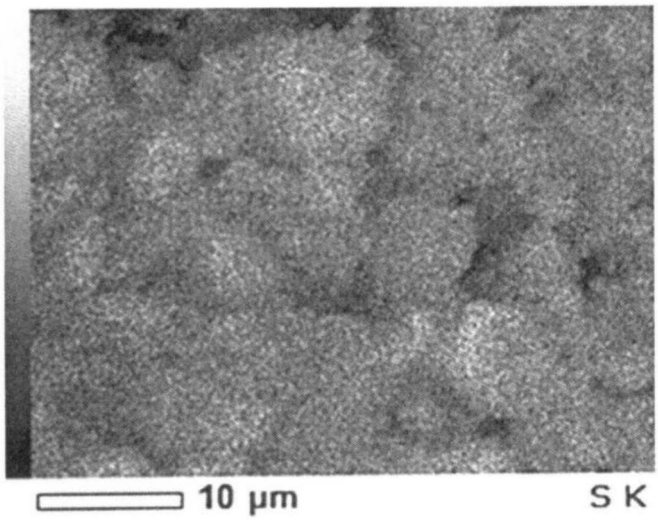


图17C

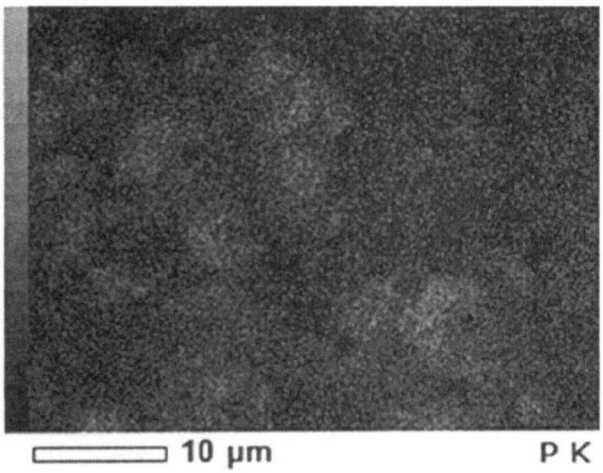


图17D

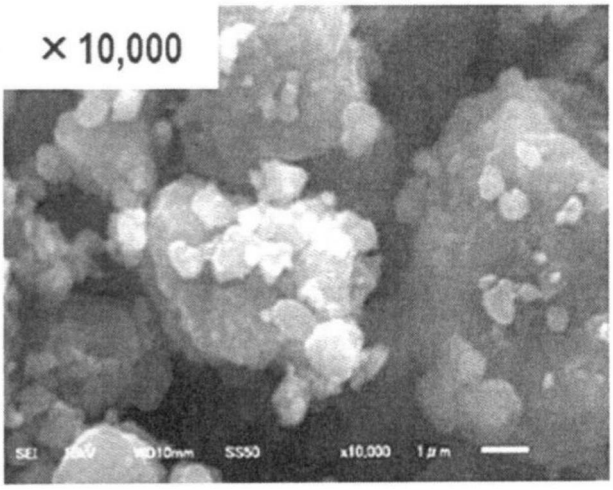


图18A

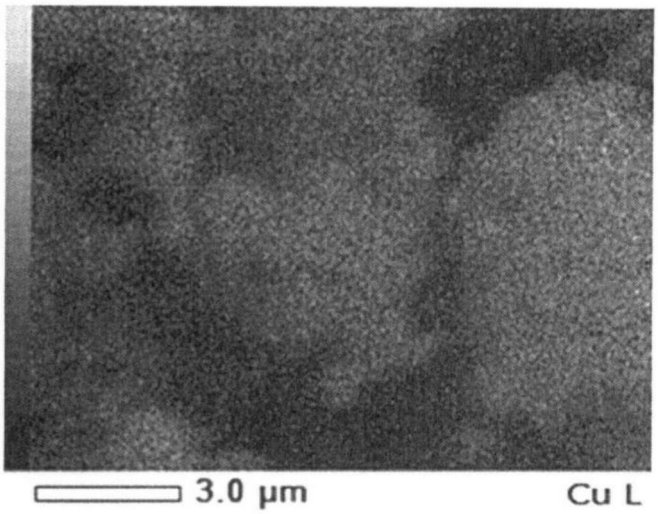


图18B

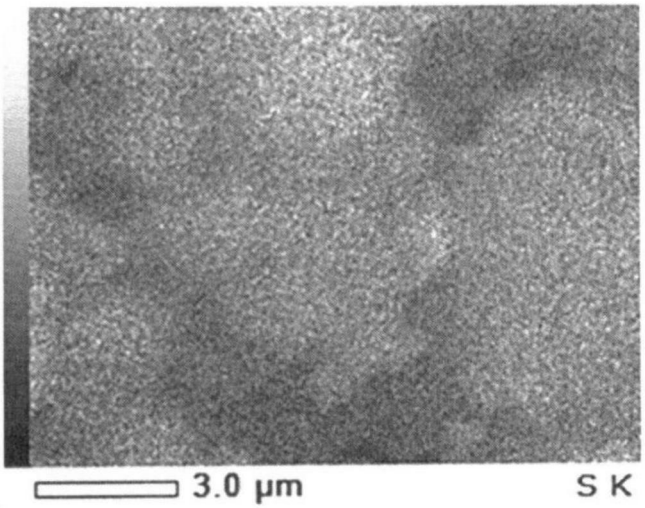


图18C

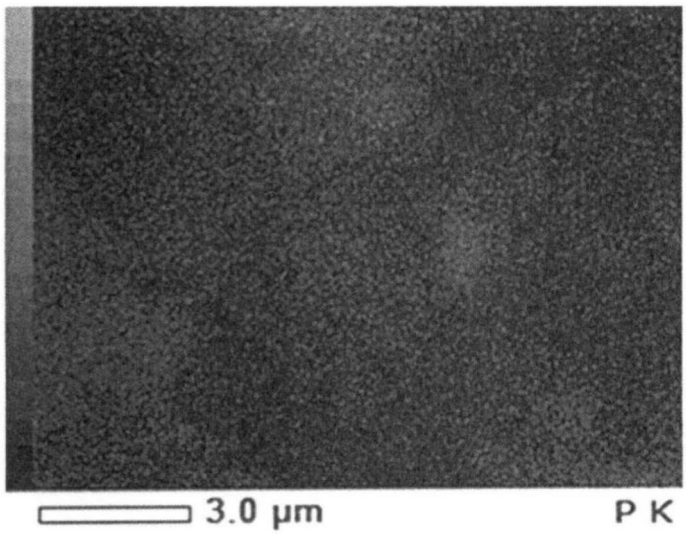


图18D

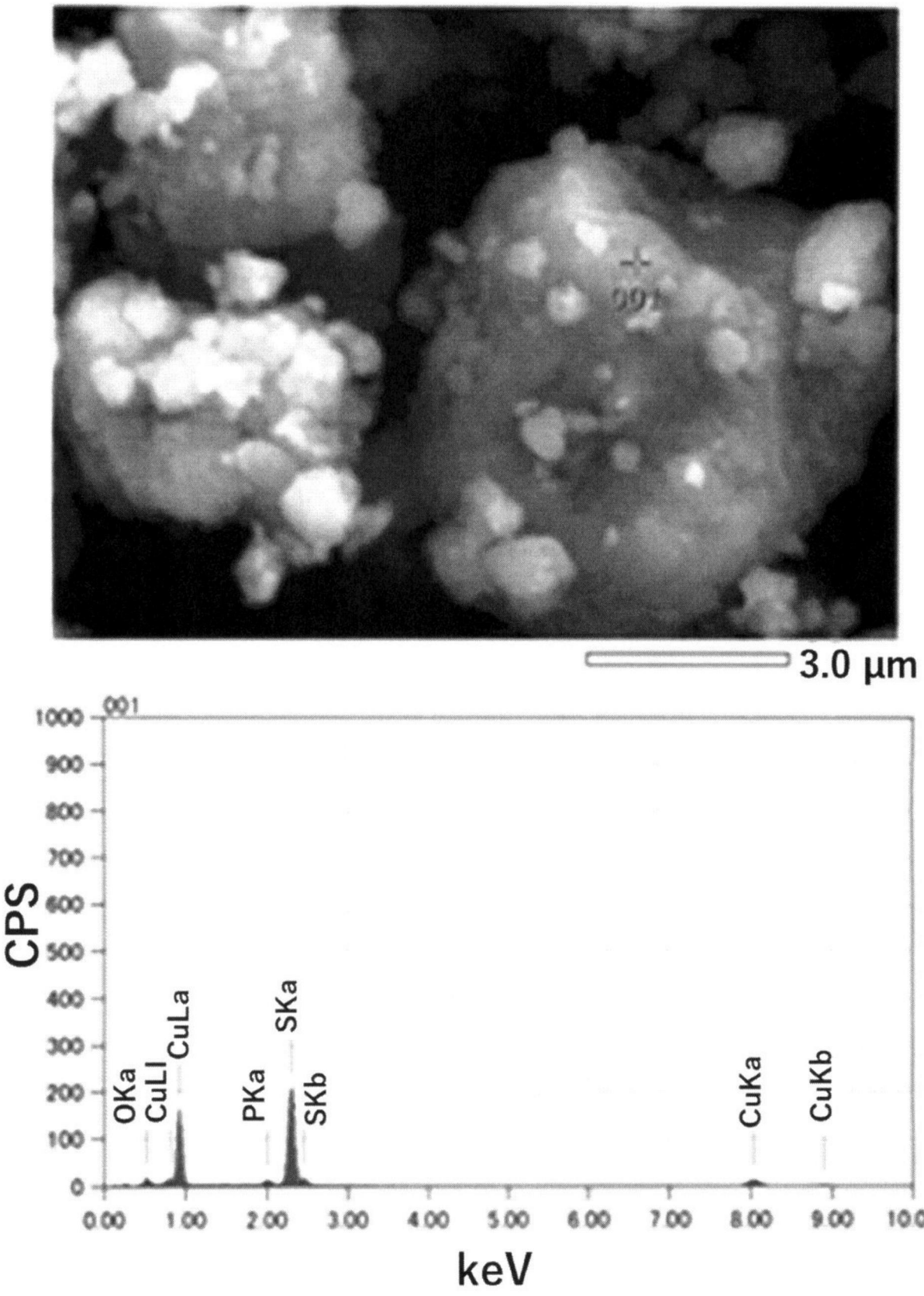

001
3.0 μm
CPS
keV
OKa
CuLl
CuLa
PKa
SKa
SKb
CuKa
CuKb
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
0.00
1.00
2.00
3.00
4.00
5.00
6.00
7.00
8.00
9.00
10.00

图19A

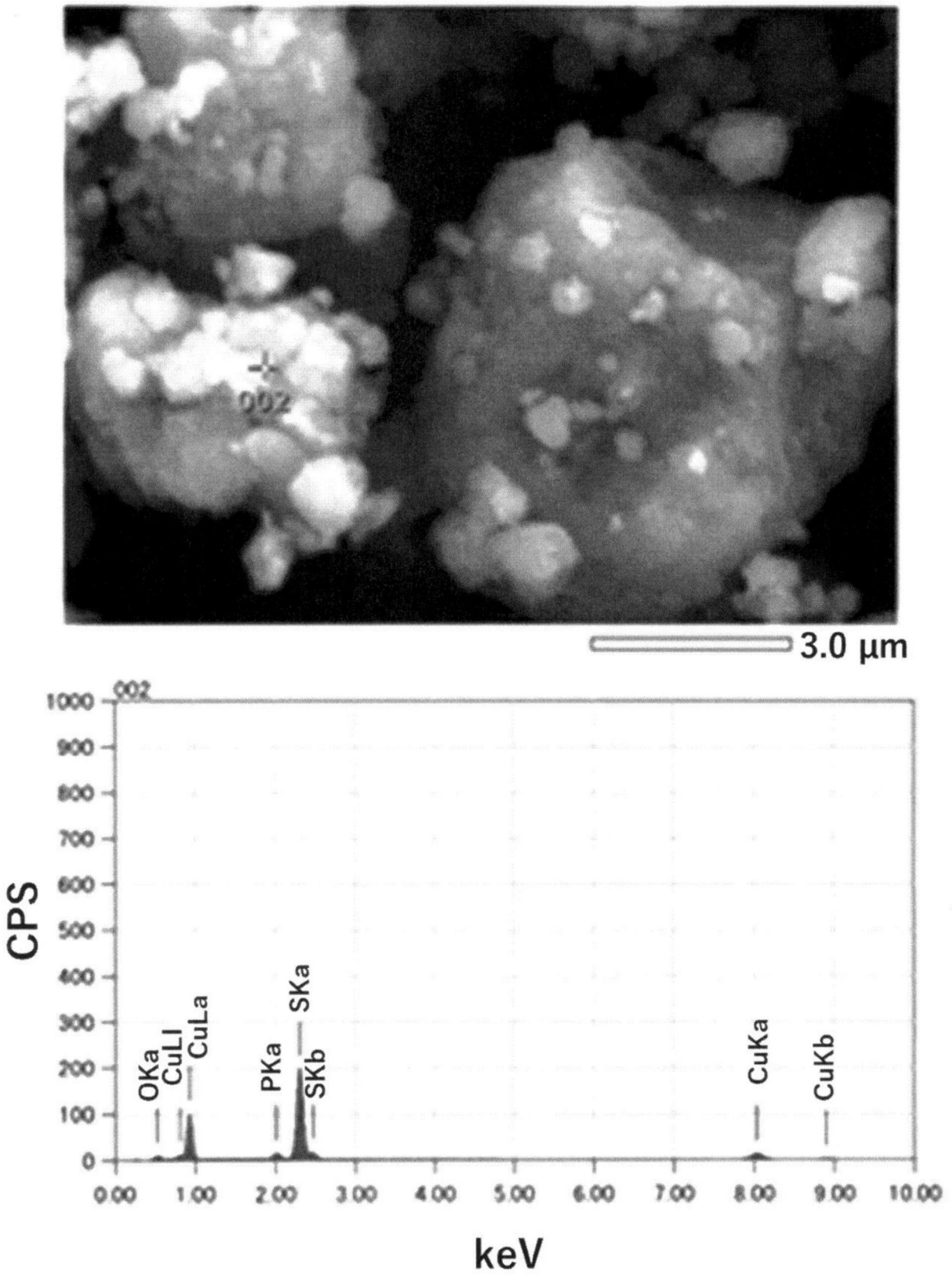

002
3.0 μm
002
CPS
keV
OKa
CuLl
CuLa
PKa
SKa
SKb
CuKa
CuKb
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
0.00
1.00
2.00
3.00
4.00
5.00
6.00
7.00
8.00
9.00
10.00

图19B

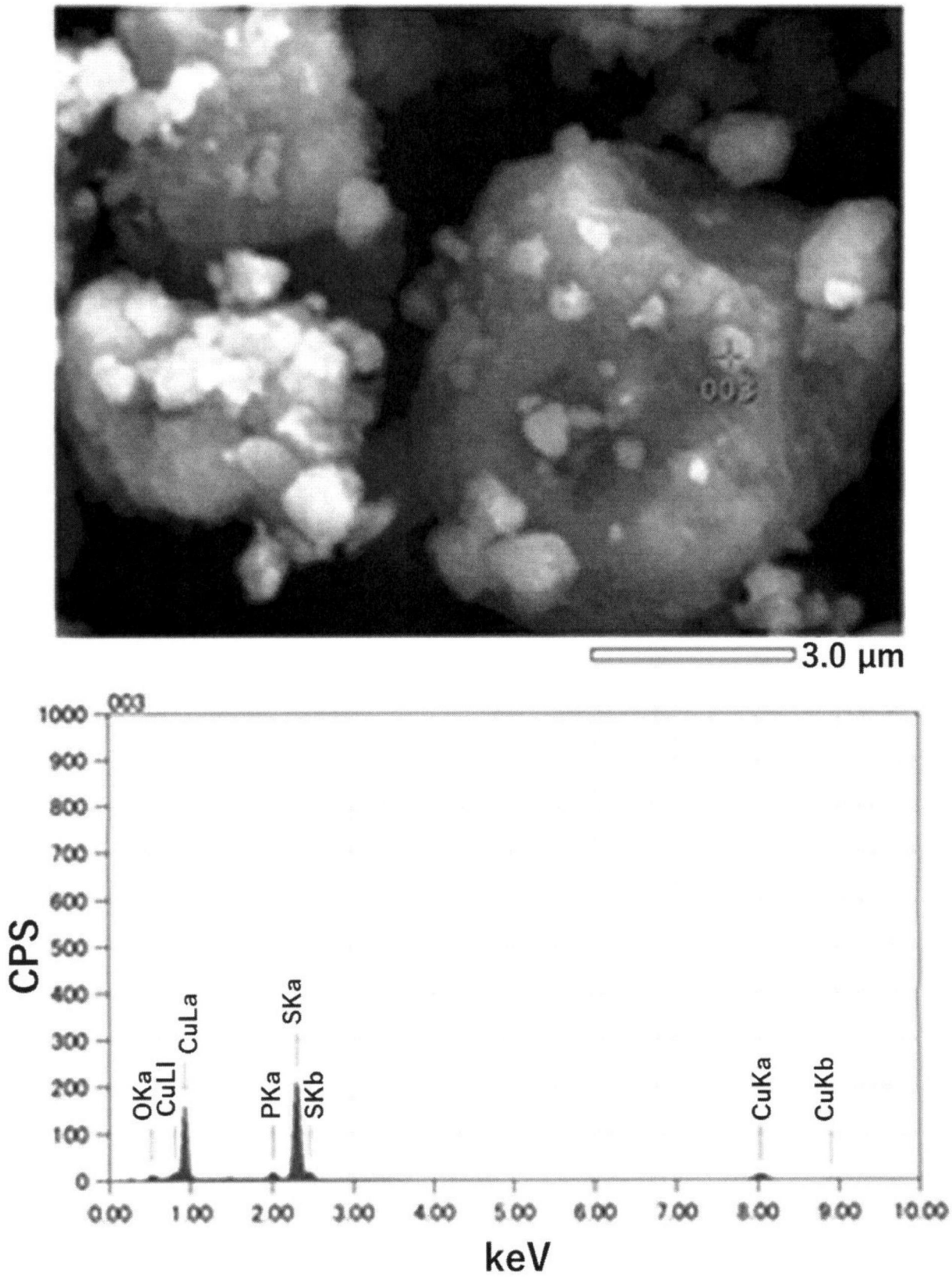

002
3.0 µm
003
CPS
keV
OKa
CuLl
CuLa
PKa
SKa
SKb
CuKa
CuKb
0.00
1.00
2.00
3.00
4.00
5.00
6.00
7.00
8.00
9.00
10.00
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000

图19C

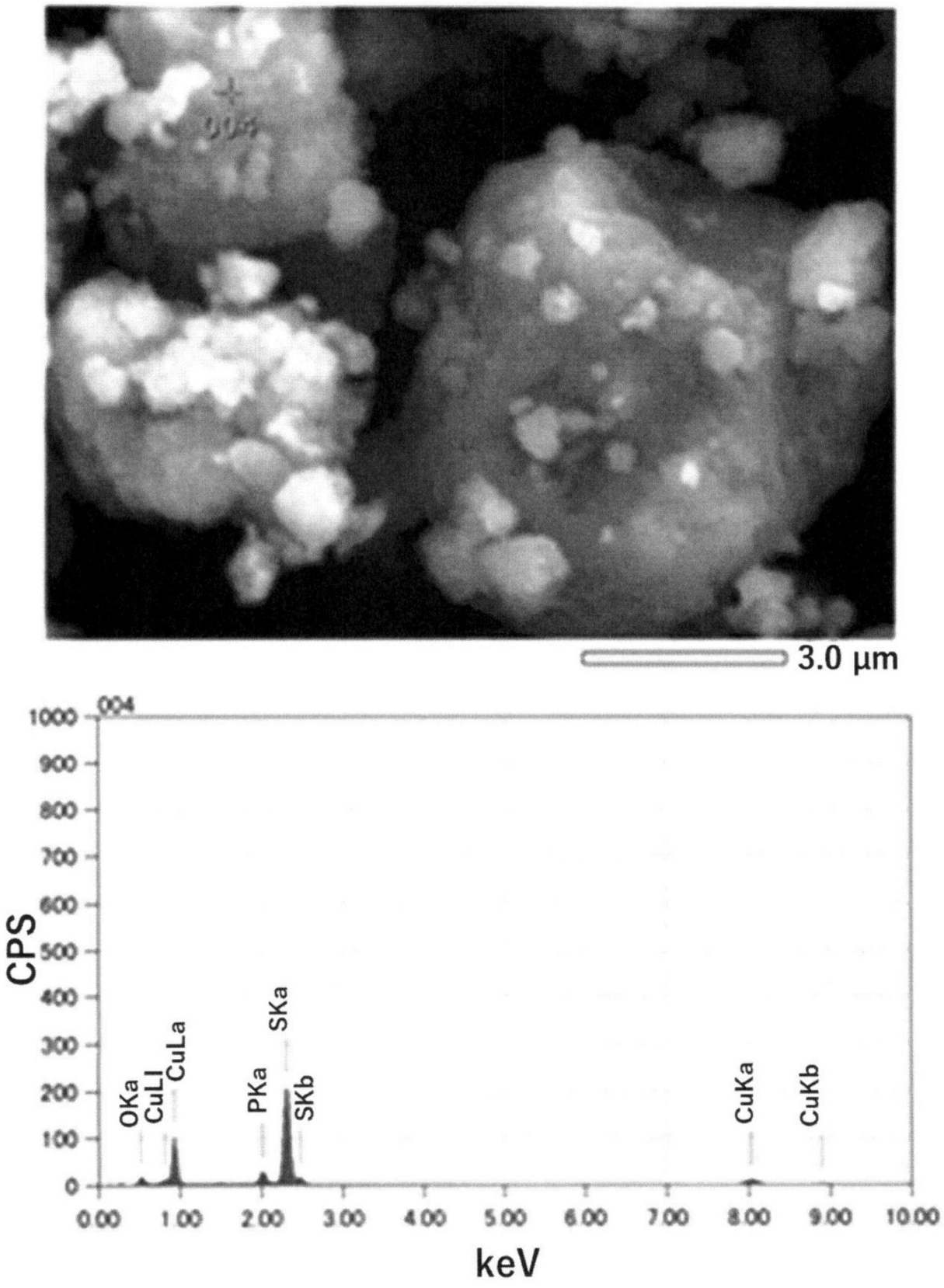


图19D

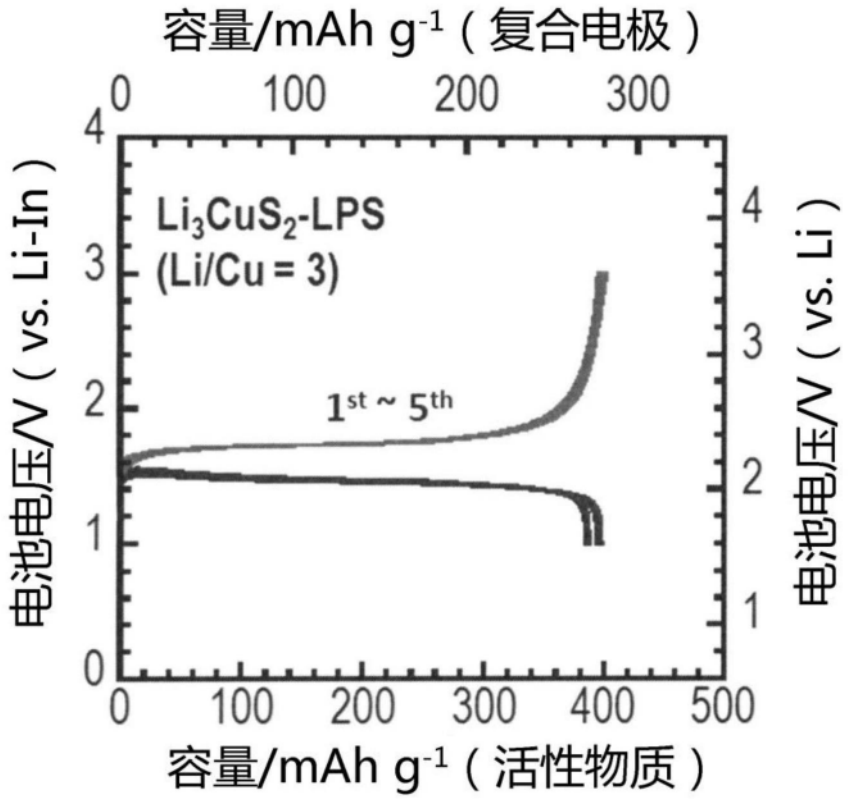

容量/mAh g-1（复合电极）
0
100
200
300
4
3
2
1
0
Li3CuS2-LPS
(Li/Cu = 3)
1st ~ 5th
电池电压/V（vs. Li-In）
电池电压/V（vs. Li）
0
100
200
300
400
500
容量/mAh g-1（活性物质）

图20A

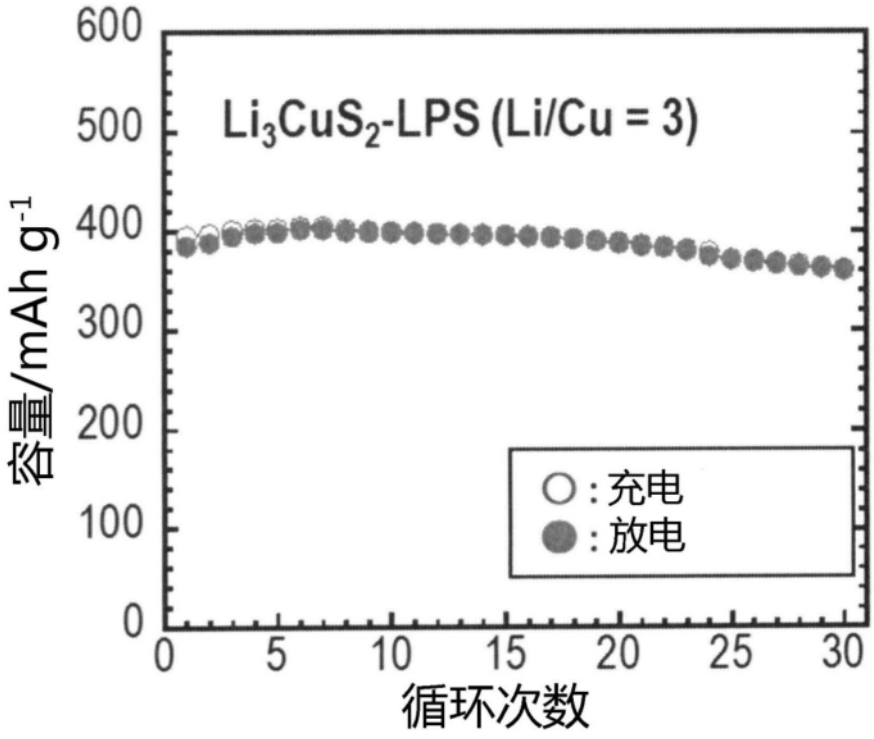

600
500
400
300
200
100
0
Li3CuS2-LPS (Li/Cu = 3)
容量/mAh g-1
○：充电
●：放电
0
5
10
15
20
25
30
循环次数

图20B

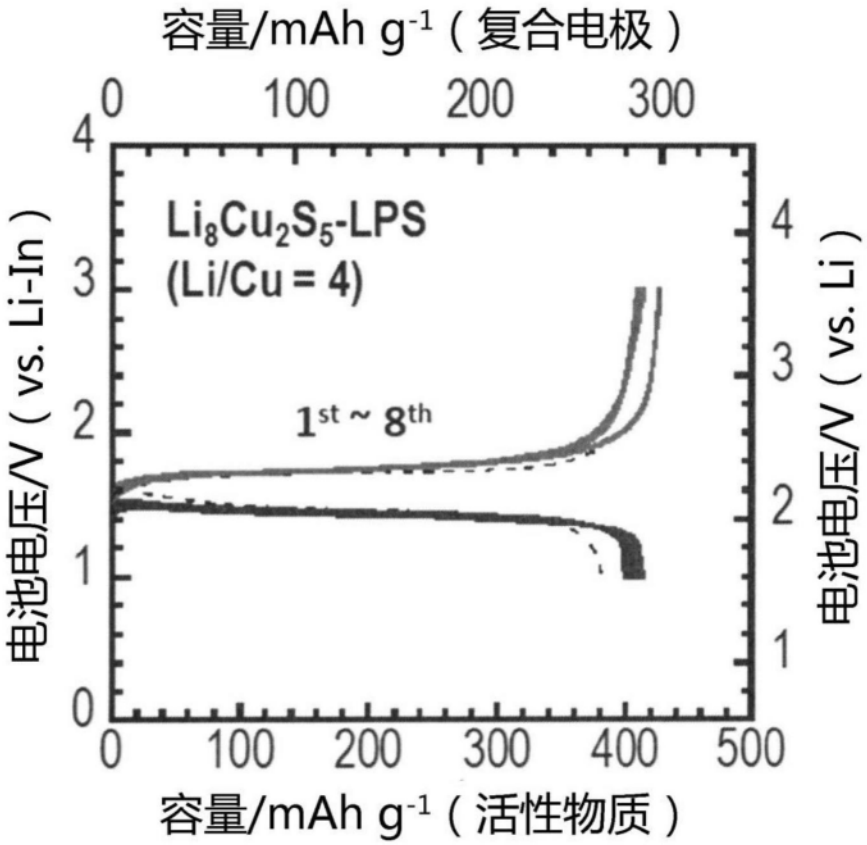

容量/mAh g-1（复合电极）
0
100
200
300
4
3
2
1
0
Li8Cu2S5-LPS
(Li/Cu = 4)
1st ~ 8th
电池电压/V（vs. Li-In）
电池电压/V（vs. Li）
0
100
200
300
400
500
容量/mAh g-1（活性物质）

图21A

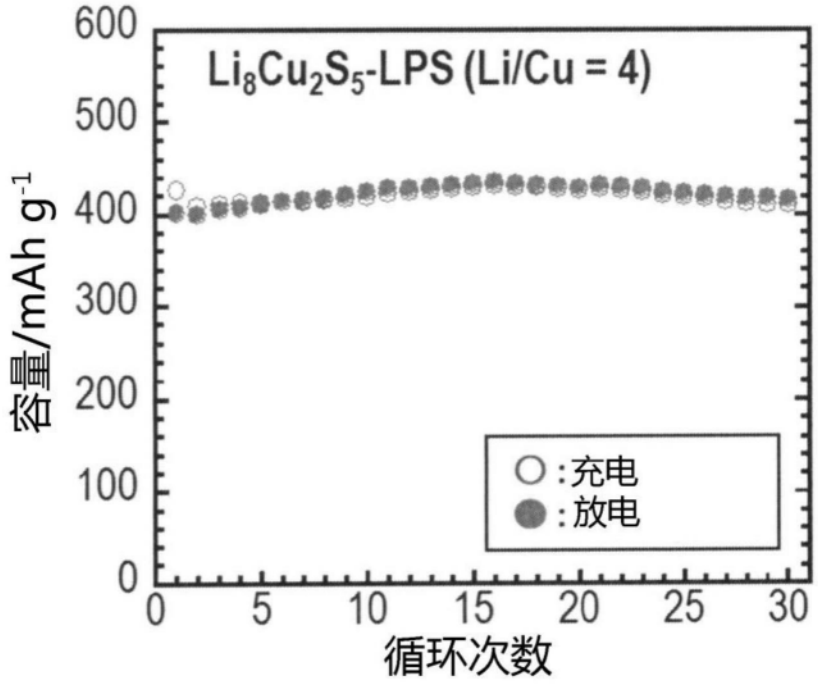

Li8Cu2S5-LPS (Li/Cu = 4)
600
500
400
300
200
100
0
容量/mAh g-1
○:充电
●:放电
0
5
10
15
20
25
30
循环次数

图21B

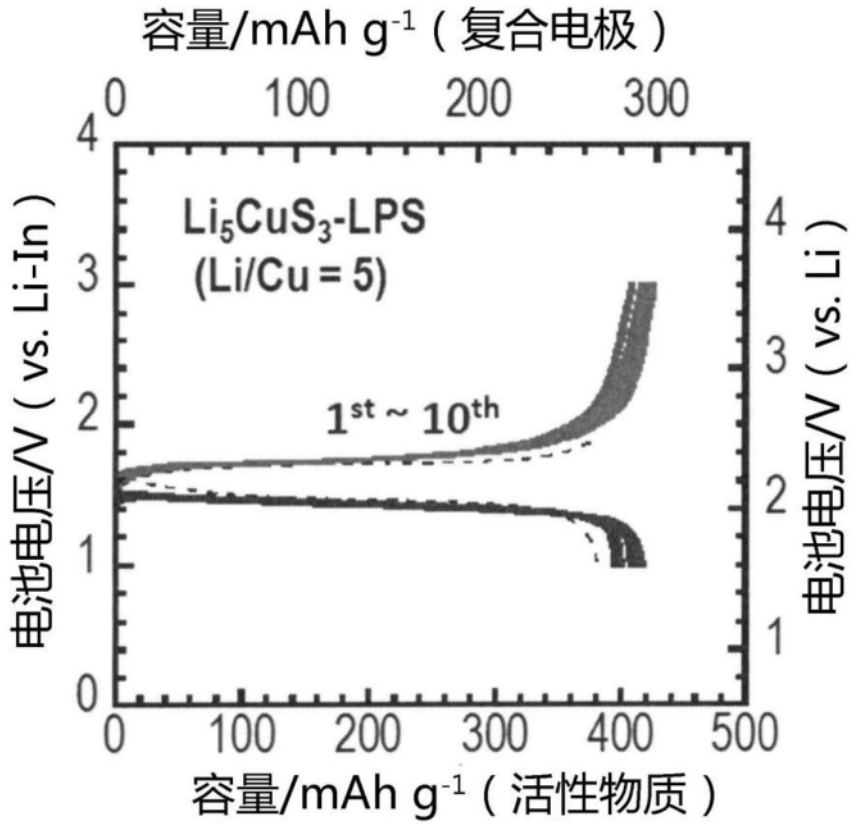

容量/mAh g-1（复合电极）
0
100
200
300
Li5CuS3-LPS
(Li/Cu = 5)
1st ~ 10th
电池电压/V（vs. Li-In）
电池电压/V（vs. Li）
0
1
2
3
4
0
100
200
300
400
500
容量/mAh g-1（活性物质）

图22A

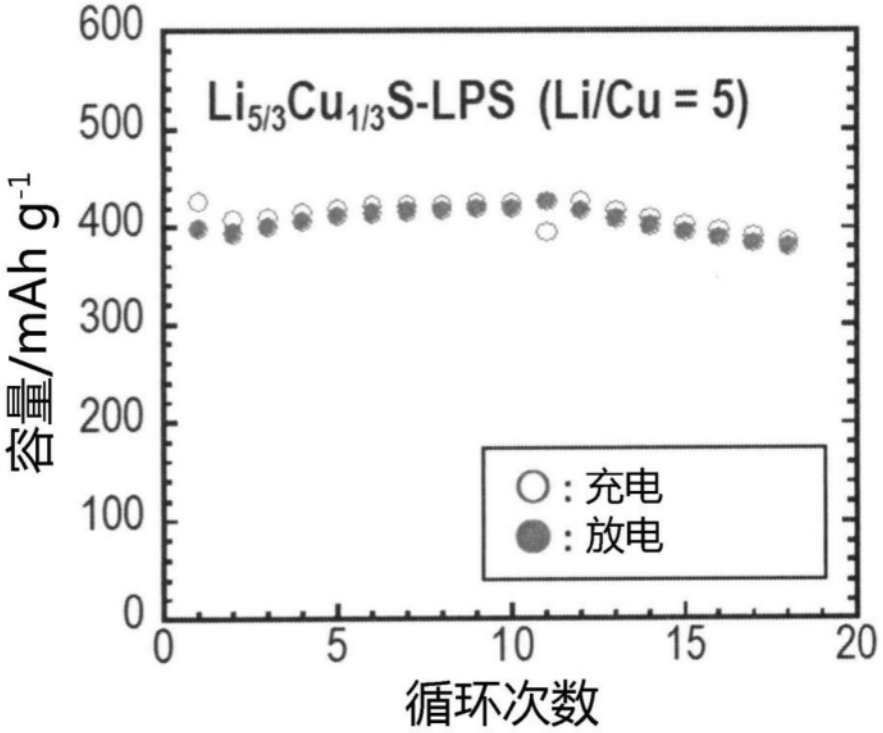

Li5/3Cu1/3S-LPS (Li/Cu = 5)
容量/mAh g-1
600
500
400
300
200
100
0
○：充电
●：放电
0
5
10
15
20
循环次数

图22B

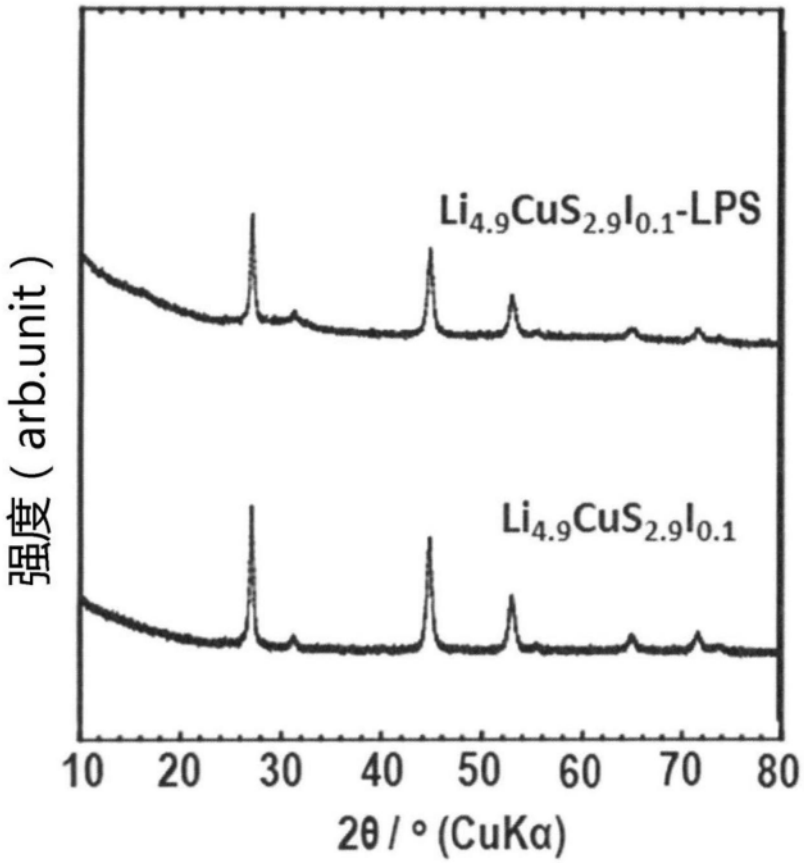

Li4.9CuS2.9I0.1-LPS
Li4.9CuS2.9I0.1
强度（arb.unit）
10 20 30 40 50 60 70 80
2θ/°(CuKα)

图23

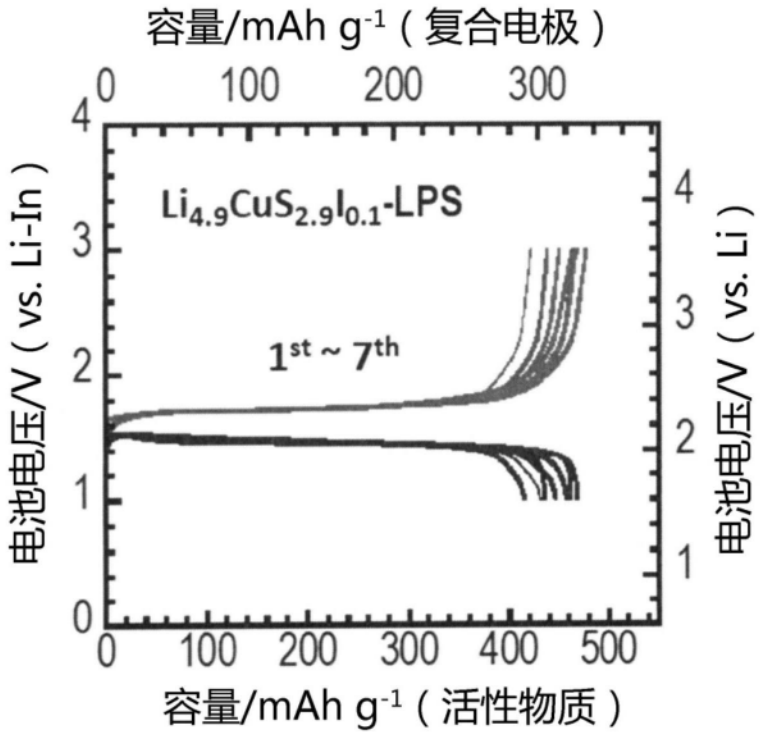

容量/mAh g-1（复合电极）
0
100
200
300
4
3
2
1
0
Li4.9CuS2.9I0.1-LPS
1st ~ 7th
电池电压/V（vs. Li-In）
电池电压/V（vs. Li）
0
100
200
300
400
500
容量/mAh g-1（活性物质）

图24