

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成27年5月28日(2015.5.28)

【公表番号】特表2015-503837(P2015-503837A)

【公表日】平成27年2月2日(2015.2.2)

【年通号数】公開・登録公報2015-007

【出願番号】特願2014-552264(P2014-552264)

【国際特許分類】

H 01M 10/0562 (2010.01)

H 01M 4/38 (2006.01)

H 01M 4/36 (2006.01)

H 01M 4/58 (2010.01)

H 01M 10/052 (2010.01)

【F I】

H 01M 10/0562

H 01M 4/38 Z

H 01M 4/36 E

H 01M 4/58

H 01M 10/052

【手続補正書】

【提出日】平成27年4月7日(2015.4.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0070】

しかしながら、 TiS_2 を有する複合体電極は、約60の高温で充電される場合、13 mAh g⁻¹の充電容量を呈した。これは、 TiS_2 質量に基づけば、約40 mAh g⁻¹の充電比容量に相当する。これらのセルがリチウムイオン構成を有し、 TiS_2 が既に充電状態にあることから、これらのセルの唯一のリチウム源は、 Li_2S であった。高温で電流が流された状況において、 TiS_2 の高いイオンおよび電子伝導特性によってその他の場合は不活性な Li_2S イオンが活性化されたと考えられている。他の遷移金属硫化物は、 TiS_2 と同様の材料特性を有し、同様の Li_2S 活性化処理において有用であり得る。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

遷移金属硫化物を有するカソードを備える全固体リチウム二次電池であって、完全放電の際、前記カソードが変換反応を経て、遷移金属およびリチウム硫化物を形成し、

完全充電の際、前記カソードが変換反応を経て、遷移金属硫化物およびリチウムおよび電子を形成する、全固体リチウム電池。

【請求項2】

前記遷移金属硫化物が、モノスルフィド、ジスルフィド、およびトリスルフィドから選択される、請求項1に記載の電池。

【請求項3】

遷移金属硫化物が機械的に混合される、請求項1に記載の電池。

【請求項4】

前記カソードが、固体電極(SSE)粒子と、導電性添加剤とを備える、請求項1に記載の電池。

【請求項5】

アノードを更に備え、かつ前記カソードおよび該アノードの間に固体電極(SSE)層をさらに備える、請求項1に記載の電池。

【請求項6】

リチウム金属、グラファイト、またはシリコンベースの活物質を含むアノードをさらに備える、請求項1に記載の電池。

【請求項7】

前記カソードが、FeS₂またはFeS₂の等価物から選択される、請求項1に記載の電池。

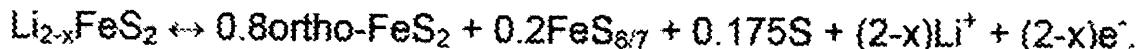
【請求項8】

硫化鉄(FeS)および単体硫黄(S)前駆体からの黄鉄鉱(FeS₂)のその場電気化学的合成方法であって、

FeS + S複合体電極をサイクリングするステップを備え、

充電生成物が、以下の化学反応式、

【化1】



で記述される、硫化鉄(FeS)および単体硫黄(S)前駆体からの黄鉄鉱(FeS₂)のその場電気化学的合成方法。

【請求項9】

FeS + Sで、あるいはFeS₂の等価物として構築された電池セルにおいてFeS₂を示す電圧平坦域を生成するステップをさらに備える、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

さらなるサイクリングに応じて、前記電圧平坦域がより明確になる、請求項9に記載の方法。

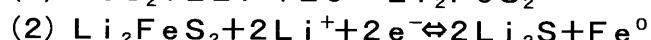
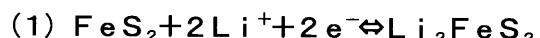
【請求項11】

30 ~ 60 の温度でFeS + S複合体電極のサイクリングが起きる、請求項8に記載の方法。

【請求項12】

FeS₂の初期放電が2つの段階、すなわち、

【化2】

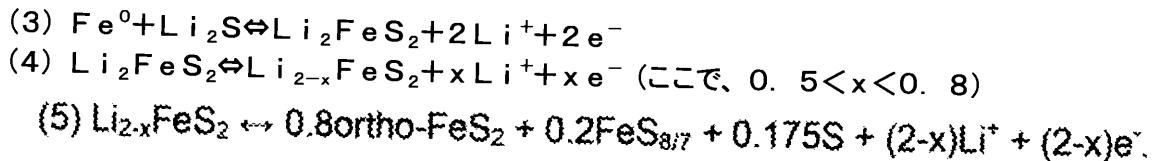


で進行する、請求項8に記載の方法。

【請求項13】

後続の充電および放電サイクルが、以下の反応、すなわち、

【化3】



にしたがって進行する、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

固体リチウム電池であって、

固体状態電解質と、

活性化剤とを備え、

前記活性化剤が、前記固体状態電解質において超過Li₂Sを活性化して、増加した充電容量を実現する、固体リチウム電池。

【請求項15】

前記固体状態電解質が硫化物ベースである、請求項14に記載の電池。

【請求項16】

前記活性化剤が、FeS、TiS₂、FeS₂、またはFeS₂の等価物の少なくとも1種からなる群から選ばれた遷移金属硫化物である、請求項14に記載の電池。

【請求項17】

前記活性化剤が、高いイオン伝導特性および電子伝導特性の両方、またはいずれか一方を有する、請求項14に記載の電池。

【請求項18】

前記活性化剤の前記高いイオン伝導特性および電子伝導特性が、前記固体状態電解質を活性化する、請求項17に記載の電池。

【請求項19】

前記活性化剤が、前記固体状態電解質において他の場合は不活性な超過Li₂Sを活性化する、請求項18に記載の電池。

【請求項20】

前記増加した充電容量が、30～60の範囲の温度での単一の充電イベントの後に実現される、請求項14に記載の電池。

【請求項21】

前記温度が60である、請求項20に記載の電池。

【請求項22】

前記増加した充電容量が、50%よりも大きい、請求項20に記載の電池。

【請求項23】

硫化物ベースの前記固体状態電解質が、xLi₂S - (100 - x)P₂S₅である、請求項14に記載の電池。

【請求項24】

複合体電極をさらに備える、請求項14に記載の電池。

【請求項25】

前記複合体電極が、80Li₂S - 20P₂S₅：アセチレンブラックである、請求項24に記載の電池。

【請求項26】

前記複合体電極が、TiS₂ : 80Li₂S - 20P₂S₅：アセチレンブラックである、請求項24に記載の電池。

【請求項27】

In金属陰極をさらに備える、請求項24に記載の電池。

【請求項28】

固体リチウム電池活性化方法であって、増加した充電容量を実現するために、固体状態電解質において超過 Li₂Sを熱電気化学的に活性化するステップを備える、固体リチウム電池活性化方法。

【請求項 29】

前記増加した充電容量が、30～60の範囲の温度での単一の充電イベントの後に実現される、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

前記温度が 60 である、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】

前記増加した充電容量が、50 %よりも大きい、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 32】

FeS₂等価カソードをさらに備える、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 33】

前記カソードが、充電および放電の前にリチウム硫化物および単体硫黄の少なくとも 1 種を更に含む、請求項 1 記載の電池。

【請求項 34】

前記リチウム硫化物が、電解質の少なくとも 1 つの成分であるか、または電解質と混合されている、請求項 1 記載の電池。