

【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 0 1 M 10/0562 (2010.01)

H 0 1 M 4/38 (2006.01)

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/58 (2010.01)

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

【F I】

H 0 1 M 10/0562

H 0 1 M 4/38 Z

H 0 1 M 4/36 E

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 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】0 0 7 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 7 0】

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。その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、 FeS_2 または FeS_2 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 (FeS_2) のその場電気化学的合成方法であって、

$\text{FeS} + \text{S}$ 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 (FeS_2) のその場電気化学的合成方法。

【請求項 9】

$\text{FeS} + \text{S}$ で、あるいは FeS_2 の等価物として構築された電池セルにおいて FeS_2 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。

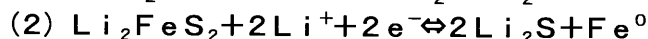
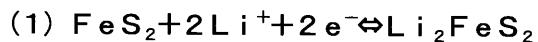
【請求項 11】

$30 \sim 60$ の温度で $\text{FeS} + \text{S}$ 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】

FeS_2 の初期放電が 2 つの段階、すなわち、

【化 2】

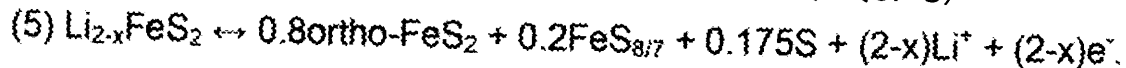
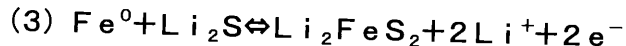


で進行する、請求項 8 に記載の方法。

【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 Li_2S 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 、 TiS_2 、 FeS_2 、または FeS_2 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 Li_2S 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、 $x\text{Li}_2\text{S} - (100 - x)\text{P}_2\text{S}_5$ 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、 $80\text{Li}_2\text{S} - 20\text{P}_2\text{S}_5$: 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、 TiS_2 : $80\text{Li}_2\text{S} - 20\text{P}_2\text{S}_5$: 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 Li_2S 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、 $30 \sim 60$ 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】

FeS_2 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 に記載の電池。

【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 に記載の電池。