

【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】令和2年11月12日(2020.11.12)

【公表番号】特表2019-536200(P2019-536200A)
 【公表日】令和1年12月12日(2019.12.12)
 【年通号数】公開・登録公報2019-050
 【出願番号】特願2019-520586(P2019-520586)
 【国際特許分類】

H 0 1 M 4/139 (2010.01)
 H 0 1 M 4/1395 (2010.01)
 H 0 1 M 4/40 (2006.01)
 H 0 1 M 4/42 (2006.01)
 H 0 1 M 4/46 (2006.01)
 H 0 1 M 12/08 (2006.01)
 H 0 1 M 10/052 (2010.01)
 H 0 1 M 10/054 (2010.01)
 H 0 1 M 10/0568 (2010.01)
 H 0 1 M 10/058 (2010.01)
 H 0 1 M 4/13 (2010.01)
 H 0 1 M 4/134 (2010.01)

【F I】

H 0 1 M 4/139
 H 0 1 M 4/1395
 H 0 1 M 4/40
 H 0 1 M 4/42
 H 0 1 M 4/46
 H 0 1 M 12/08 K
 H 0 1 M 10/052
 H 0 1 M 10/054
 H 0 1 M 10/0568
 H 0 1 M 10/058
 H 0 1 M 4/13
 H 0 1 M 4/134

【手続補正書】

【提出日】令和2年9月28日(2020.9.28)

【手続補正1】

【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】

保護アノードであって、該保護アノードは、保護層を含み、該保護層は、アノードに配置され、該アノードは、金属を含み、前記保護層は、前記金属の炭酸塩を含み、その量は、前記保護層の少なくとも50原子%である、保護アノード。

【請求項2】

前記金属がリチウムであり、前記金属の炭酸塩が Li_2CO_3 である、請求項1に記載の保護アノード。

【請求項 3】

前記保護層が 5 nm ~ 40 μm の範囲内の厚さを有する、請求項 1 または請求項 2 に記載の保護アノード。

【請求項 4】

電気化学セルを提供すること、および
放電 - 充電サイクルを行うこと
を含む方法に従って製造される保護アノードであって、
前記電気化学セルは、
少なくとも 1 つの遷移金属ジカルコゲナイドを含むカソード、
金属を含むアノード、
前記カソードの遷移金属ジカルコゲナイドおよび前記アノードの金属と接触する電解質、および
前記電解質に溶解した二酸化炭素
を含み、
前記放電 - 充電サイクルは、
前記電気化学セルを放電させること、および
前記電気化学セルを充電するのに十分な時間、前記アノードおよび前記カソードにわたって、電圧を印加すること
を含み、
前記二酸化炭素が、前記電解質中の二酸化炭素飽和濃度の少なくとも約 25 % の濃度で、前記電解質中に存在し、
前記電気化学セルは、水を実質的に含まず、
前記保護層を形成するために 1 つ以上の化学種が前記アノードに沈着し、前記化学種が前記放電 - 充電サイクルにおいて形成され、前記電解質に溶解している、
請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の保護アノード。

【請求項 5】

前記方法において、前記電気化学セルが、前記電解質の 1 重量 % 未満の量の水を含む、請求項 4 に記載の保護アノード。

【請求項 6】

前記方法において、前記電気化学セルが、前記電解質の 2 重量 % 未満の量の H₂ および前記電解質の 2 重量 % 未満の量の O₂ を含む、請求項 4 または請求項 5 に記載の保護アノード。

【請求項 7】

前記方法において、前記遷移金属ジカルコゲナイド含有カソードの材料が、少なくとも 50 重量 % の遷移金属ジカルコゲナイドを含む、請求項 4 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の保護アノード。

【請求項 8】

前記方法において、各遷移金属ジカルコゲナイドが、ナノフレーク、ナノシートまたはナノリボンの形態である、請求項 4 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の保護アノード。

【請求項 9】

前記方法において、前記電解質が少なくとも 10 % のイオン液体を含む、請求項 4 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の保護アノード。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の保護アノード、
カソード、および
前記アノードと接触し、必要に応じて、前記アノードの金属とも接触する電解質
を含む、電池。

【請求項 11】

金属 - 空気の電池、金属 - イオンの電池または金属 - 硫黄の電池として構成される、請求項 10 に記載の電池。

【請求項 1 2】

前記カソードが、遷移金属ジカルコゲナイドを含まない、請求項 1 0 または請求項 1 1 に記載の電池。

【請求項 1 3】

保護アノードを製造するための方法であって、当該方法は、

電気化学セルを提供すること、および

放電 - 充電サイクルを行うこと

を含み、

前記電気化学セルは、

少なくとも 1 つの遷移金属ジカルコゲナイドを含むカソード、

金属を含むアノード、

前記カソードの遷移金属ジカルコゲナイドおよび前記アノードの金属と接触する電解質、および

前記電解質に溶解した二酸化炭素

を含み、

前記放電 - 充電サイクルは、

前記電気化学セルを放電させること、および

前記電気化学セルを充電するのに十分な時間、前記アノードおよび前記カソードにわたって、電圧を印加すること

を含み、

前記二酸化炭素が、前記電解質中の二酸化炭素飽和濃度の少なくとも約 2 5 % の濃度で、前記電解質中に存在し、

当該方法において、

前記電気化学セルは、水を実質的に含まず、

1 つ以上の化学種が、前記アノードに沈着し、前記化学種は、前記放電 - 充電サイクルにおいて形成され、前記電解質に溶解している、

方法。

【請求項 1 4】

1 回以上の放電 - 充電サイクルの後、前記電気化学セルから、前記保護アノードを取り除くことをさらに含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

電池を構成すること

をさらに含み、

前記電池は、

前記保護アノード、

カソード、および

前記アノードと接触し、必要に応じて、前記アノードの金属とも接触する電解質

を含み、

当該方法において、必要に応じて、

(a) 前記電池が金属 - 空気の電池、金属 - イオンの電池または金属 - 硫黄の電池として構成されている、および / または

(b) 前記カソードが遷移金属ジカルコゲナイドを含まない、

請求項 1 4 に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 8 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 8 5】

実施例 7

保護アノード表面のSEM特徴付け（又はSEMキャラクテリゼーション（SEM Characterization））

保護アノードの表面構造および形態を、走査型電子顕微鏡（SEM）を通して調べた。実施例1に従って作製した保護リチウムアノードを特徴付けた。SEM画像を、15kXのレンズ倍率で（EHT）10kVの加速電圧、および25kXのレンズ倍率で（EHT）10kVの加速電圧において取得した。保護アノードの表面のSEM画像（図9参照）は、 Li_2CO_3 種と一致する棒形状生成物の形成を示す。

本明細書の開示内容は、以下の態様を含み得る。

（態様1）

保護アノードを製造するための方法であって、当該方法は、
電気化学セルを提供すること、および
放電 - 充電サイクルを行うこと
を含み、

前記電気化学セルは、
少なくとも1つの遷移金属ジカルコゲナイドを含むカソード、
金属を含むアノード、
前記カソードの遷移金属ジカルコゲナイドおよび前記アノードの金属と接触する電解質、および

前記電解質に溶解した二酸化炭素
を含み、

前記放電 - 充電サイクルは、
前記電気化学セルを放電させること、および
前記電気化学セルを充電するのに十分な時間、前記アノードおよび前記カソードにわたって、電圧を印加すること
を含み、

当該方法において、
前記電気化学セルは、水を実質的に含まず、
1つ以上の化学種が、前記アノードに沈着し、前記化学種は、前記放電 - 充電サイクルにおいて形成され、前記電解質に溶解している、
方法。

（態様2）

前記電気化学セルが、前記電解質の約5重量%未満の量の水を含む、態様1に記載の方法。

（態様3）

前記電気化学セルが、前記電解質の約2重量%未満の量の水を含む、態様1に記載の方法。

（態様4）

前記電気化学セルが、前記電解質の約1重量%未満の量の水を含む、態様1に記載の方法。

（態様5）

前記電気化学セルが、 H_2 および O_2 を実質的に含まない、態様1～4のいずれか1項に記載の方法。

（態様6）

前記電気化学セルが、前記電解質の5重量%未満の量の H_2 を含む、態様5に記載の方法。

（態様7）

前記電気化学セルが、前記電解質の2重量%未満の量の H_2 を含む、態様5に記載の方法。

（態様8）

前記電気化学セルが、前記電解質の5重量%未満の量の O_2 を含む、態様5～7のいずれ

れか 1 項に記載の方法。

(態様 9)

前記電気化学セルが、前記電解質の 2 重量 % 未満の量の O_2 を含む、態様 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 10)

前記電気化学セルが、 H_2 および O_2 を含み、その合計量が、前記電解質の約 10 重量 % 未満である、態様 5 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 11)

1 回以上の追加の放電 - 充電サイクルを行うことをさらに含む、態様 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 12)

前記放電 - 充電サイクルの合計回数が、2 ~ 25 である、態様 11 に記載の方法。

(態様 13)

前記放電 - 充電サイクルの合計回数が、5 ~ 15 である、態様 11 に記載の方法。

(態様 14)

前記電圧が、約 1 V ~ 約 5 V の範囲内である、態様 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 15)

前記アノードが、基本的に金属からなる、態様 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 16)

前記アノードの金属が、リチウム、マグネシウム、亜鉛またはアルミニウムである、態様 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 17)

前記アノードの金属が、リチウムである、態様 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 18)

前記電解質が、金属イオンを含む、態様 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 19)

前記金属イオンが、リチウムイオン、マグネシウムイオン、亜鉛イオンまたはアルミニウムイオンである、態様 18 に記載の方法。

(態様 20)

前記金属イオンが、リチウムイオンである、態様 18 に記載の方法。

(態様 21)

前記金属イオンが、約 0.005 M ~ 約 5 M の範囲内の濃度で、前記電解質に存在する、態様 18 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 22)

前記金属イオンが、約 0.01 M ~ 約 1 M の範囲内の濃度で、前記電解質に存在する、態様 18 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 23)

前記金属イオンが、約 0.02 ~ 約 0.5 M の範囲内の濃度で、前記電解質に存在する、態様 18 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 24)

前記アノードの金属と、金属イオンの元素とが同じである、態様 18 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 25)

前記二酸化炭素が、前記電解質中の二酸化炭素飽和濃度の少なくとも約 5 % の濃度で、前記電解質中に存在する、態様 1 ~ 24 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 26)

前記二酸化炭素が、前記電解質中の二酸化炭素飽和濃度の少なくとも約 25 % の濃度で、前記電解質中に存在する、態様 1 ~ 24 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 27)

前記二酸化炭素が、前記電解質中の二酸化炭素飽和濃度の少なくとも約50%の濃度で、前記電解質中に存在する、態様1~24のいずれか1項に記載の方法。

(態様28)

前記遷移金属ジカルコゲナイド含有カソードの材料が、少なくとも50重量%の遷移金属ジカルコゲナイドを含む、態様1~27のいずれか1項に記載の方法。

(態様29)

前記カソードが、多孔質部材または集電体に配置された少なくとも1つの遷移金属ジカルコゲナイドを含む、態様1~28のいずれか1項に記載の方法。

(態様30)

前記カソードが、多孔質炭素部材に配置された少なくとも1つの遷移金属ジカルコゲナイドを含む、態様1~28のいずれか1項に記載の方法。

(態様31)

前記多孔質部材が、導電性である、態様29または30に記載の方法。

(態様32)

各遷移金属ジカルコゲナイドが、 TiX_2 、 VX_2 、 CrX_2 、 ZrX_2 、 NbX_2 、 MoX_2 、 HfX_2 、 WX_2 、 TaX_2 、 TcX_2 または ReX_2 であり、

各Xが、独立して、S、SeもしくはTeまたはそれらの組み合わせである、態様1~31のいずれか1項に記載の方法。

(態様33)

各遷移金属ジカルコゲナイドが、 TiX_2 、 MoX_2 または WX_2 であり、

各Xが、独立して、S、SeもしくはTeまたはそれらの組み合わせである、態様1~31のいずれか1項に記載の方法。

(態様34)

各遷移金属ジカルコゲナイドが、 TiS_2 、 $TiSe_2$ 、 MoS_2 、 $MoSe_2$ 、 WS_2 または WSe_2 である、態様1~31のいずれか1項に記載の方法。

(態様35)

各遷移金属ジカルコゲナイドが、 TiS_2 、 MoS_2 または WS_2 である、態様1~31のいずれか1項に記載の方法。

(態様36)

各遷移金属ジカルコゲナイドが、 MoS_2 または $MoSe_2$ である、態様1~31のいずれか1項に記載の方法。

(態様37)

各遷移金属ジカルコゲナイドが、 MoS_2 である、態様1~31のいずれか1項に記載の方法。

(態様38)

各遷移金属ジカルコゲナイドが、ナノ粒子の形態である、態様1~37のいずれか1項に記載の方法。

(態様39)

前記遷移金属ジカルコゲナイドのナノ粒子が、約1nm~約1000nmの範囲内の平均サイズを有する、態様38に記載の方法。

(態様40)

各遷移金属ジカルコゲナイドが、ナノフレークの形態である、態様1~37のいずれか1項に記載の方法。

(態様41)

前記遷移金属ジカルコゲナイドのナノフレークが、約1nm~約400nmの範囲内の平均サイズを有する、態様40に記載の方法。

(態様42)

前記遷移金属ジカルコゲナイドのナノフレークが、約1nm~約100nmの範囲の平均の厚さ、約50nm~約10 μ mの主表面に沿う平均の寸法、および少なくとも約5:1のアスペクト比を有する、態様40に記載の方法。

(態様 4 3)

各遷移金属ジカルコゲナイドが、ナノシートまたはナノリボンの形態である、態様 1 ~ 3 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 4 4)

前記遷移金属ジカルコゲナイドナノシートまたはナノリボンが、約 1 nm ~ 約 400 nm の範囲内の平均サイズを有する、態様 4 3 に記載の方法。

(態様 4 5)

各遷移金属ジカルコゲナイドが、バルクの形態である、態様 1 ~ 3 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 4 6)

前記電解質が、イオン液体を含む、態様 1 ~ 4 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 4 7)

前記イオン液体が、

イミダゾリウム、ピリジニウム、ピロリジニウム、ホスホニウム、アンモニウム、コリン、スルホニウム、プロリネートおよびメチオニネートから選択されるカチオンと、
アニオンと

を含む、態様 4 6 に記載の方法。

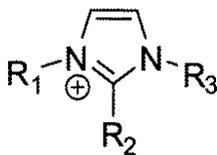
(態様 4 8)

前記カチオンが、イミダゾリウムカチオンである、態様 4 7 に記載の方法。

(態様 4 9)

前記カチオンが、イミダゾリウムカチオンであり、該イミダゾリウムカチオンは、以下の式：

【化 1】



[式中、R₁、R₂ および R₃ は、水素、直鎖脂肪族 C₁ ~ C₆ 基、分岐脂肪族 C₁ ~ C₆ 基および環状脂肪族 C₁ ~ C₆ 基からなる群から独立して選択される]

を有する、態様 4 7 に記載の方法。

(態様 5 0)

R₂ が、水素であり、

R₁ および R₃ が、直鎖または分岐の C₁ ~ C₄ アルキルから独立して選択される、態様 4 9 に記載の方法。

(態様 5 1)

前記アニオンが、C₁ ~ C₆ アルキルスルフェート、トシレート、メタンスルホネート、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、ヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボレート、トリフレート、ハライド、カルバメートまたはスルファメートである、態様 4 7 ~ 5 0 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 5 2)

前記イオン液体が、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートである、態様 4 6 ~ 5 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 5 3)

前記電解質が、少なくとも 50 重量% のイオン液体を含む、態様 4 6 ~ 5 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 5 4)

前記電解質が、少なくとも 90 重量% のイオン液体を含む、態様 4 6 ~ 5 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 5 5)

前記電解質が、水および非イオン性の液体の有機溶媒を実質的に含まない、態様 1 ~ 5 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 5 6)

前記電解質が、非プロトン性の有機溶媒を含む、態様 1 ~ 5 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 5 7)

前記溶媒が、エーテルである、態様 5 6 に記載の方法。

(態様 5 8)

前記溶媒が、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジメトキシエタンまたはジメチルスルホキシドである、態様 5 6 に記載の方法。

(態様 5 9)

1 回以上の放電 - 充電サイクルの後、前記電気化学セルから、前記保護アノードを取り除くこと、および

電池を構成すること
をさらに含み、

前記電池は、

前記保護アノード、

カソード、および

前記アノードと接触し、必要に応じて、前記アノードの金属とも接触する電解質を含む、態様 1 ~ 5 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 6 0)

前記電池のカソードが、遷移金属ジカルコゲナイドを含まない、態様 5 9 に記載の方法。

(態様 6 1)

態様 1 ~ 5 8 のいずれか 1 項に記載の方法に従って製造される保護アノード。

(態様 6 2)

保護アノードであって、該保護アノードは、保護層を含み、該保護層は、アノードに配置され、該アノードは、リチウム金属を含み、前記保護層は、 Li_2CO_3 を含み、その量は、前記保護層の少なくとも 5 0 原子%である、保護アノード。

(態様 6 3)

態様 6 1 または態様 6 2 に記載の保護アノード、

カソード、および

前記アノードと接触し、必要に応じて、前記アノードの金属とも接触する電解質を含む、電池。

(態様 6 4)

金属 - 空気の電池として構成されている、態様 6 3 に記載の電池。

(態様 6 5)

前記カソードが、少なくとも 1 つの遷移金属ジカルコゲナイドを含む、態様 6 4 に記載の金属 - 空気の電池。

(態様 6 6)

前記電解質が、少なくとも 5 0 重量%のイオン液体を含む、態様 6 4 または 6 5 に記載の金属 - 空気の電池。

(態様 6 7)

金属 - イオンの電池として構成されている、態様 6 3 に記載の電池。

(態様 6 8)

金属 - 硫黄の電池として構成されている、態様 6 3 に記載の電池。

(態様 6 9)

前記カソードが、遷移金属ジカルコゲナイドを含まない、態様 6 4、6 7 および 6 8 のいずれか 1 項に記載の電池。