

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-540387

(P2010-540387A)

(43) 公表日 平成22年12月24日(2010.12.24)

(51) Int.Cl.
C O 1 G 49/12 (2006.01)F I
C O 1 G 49/12テーマコード (参考)
4 G O 4 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2010-526925 (P2010-526925)	(71) 出願人	397043422 エバレダイ バッテリ カンパニー イン コーポレーテッド アメリカ合衆国 ミズーリ州 63141 セントルイス メアリービル ユニバー シテイ ドライブ 533
(86) (22) 出願日	平成20年9月24日 (2008.9.24)	(74) 代理人	100092093 弁理士 辻居 幸一
(85) 翻訳文提出日	平成22年5月19日 (2010.5.19)	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 禎男
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/011041	(74) 代理人	100067013 弁理士 大塚 文昭
(87) 国際公開番号	W02009/045295	(74) 代理人	100086771 弁理士 西島 孝喜
(87) 国際公開日	平成21年4月9日 (2009.4.9)		
(31) 優先権主張番号	60/975, 973		
(32) 優先日	平成19年9月28日 (2007.9.28)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成黄鉄鉱を生成するプロセス

(57) 【要約】

【課題】黄鉄鉱結晶構造を有する二硫化鉄を生成するための方法を提供する。

【解決手段】高純度の合成 FeS_2 、及び正極にかかる合成 FeS_2 を利用する電気化学バッテリーを形成するプロセス。合成 FeS_2 は、元素硫黄の融点より高い温度で酸化第二鉄、硫化水素及び元素硫黄を反応させることを含む硫化プロセスによって調製することができる。合成 FeS_2 はまた、(i) 粉碎媒体及び処理剤の存在下で鉄粉末及び硫黄粉末を粉碎して、均質な粉末混合物を与え、(ii) 粉末混合物を処理して FeS_2 を形成することを含む粉碎プロセスによって生成することもできる。粉碎プロセスにおいて、粉末混合物を加熱すること又は粉末混合物に後続の粉碎作業を行うことによって、粉末混合物を処理して FeS_2 を形成することができる。

【選択図】 図4

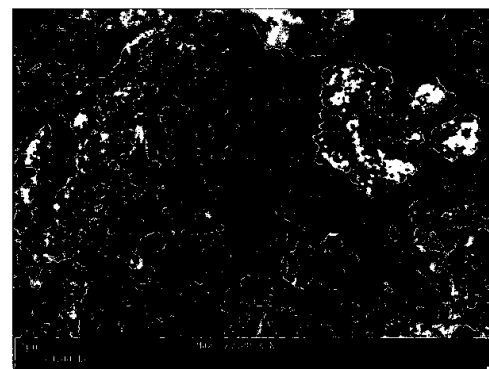


FIG. 4

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

合成 FeS_2 を生成するための方法であって、

黄鉄鉱を形成するのに十分な時間、硫黄の融点より高い温度で Fe_2O_3 を元素硫黄及び硫化水素と反応させるステップを含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記反応は、約 125°C から約 400°C より下の温度で行われることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記反応は、約 125°C から約 200°C までの温度で行われることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

(i) 選択された時間、約 125°C の温度で、前記 Fe_2O_3 、元素硫黄、及び硫化水素を反応させ、(ii) 続いて前記反応の前記温度を約 200°C まで上昇させる、ステップを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記反応は、不活性雰囲気中で行われることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記 Fe_2O_3 は、約 1 nm から約 100 nm までの平均粒径を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記 Fe_2O_3 は、約 3 nm から約 10 nm までの平均粒径を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記結果として生じる黄鉄鉱に保護コーティングを適用するステップを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記保護コーティングは、導電性材料を含むことを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記導電性材料は、炭素材料、金属材料、金属酸化物、有機導電性材料、又はそれらの 2 つ又はそれ以上の組み合わせを含むことを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記保護コーティングは、噴霧熱分解によって適用されることを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

前記 FeS_2 粒子は、約 5 nm から約 600 nm までの粒径を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記 FeS_2 は、約 250 nm 以下の平均粒径を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記 FeS_2 は、約 200 nm 以下の平均粒径を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記 FeS_2 は、約 5 nm から約 100 nm までの結晶子サイズを有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記 Fe_2O_3 、元素硫黄及び硫化水素は、 Fe_2O_3 ：硫化水素：元素硫黄が約 1：3：0.125 のモル比で与えられることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 17】

約 400℃から約 700℃までの温度で FeS_2 粒子を焼結するステップを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

焼結するステップの後、前記 FeS_2 は、約 35 nm から約 3 μm までの結晶子サイズを有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

請求項 1 に記載の前記方法によって形成される合成黄鉄鉱。

【請求項 20】

合成 FeS_2 を生成する方法であって、

不活性雰囲気中で Fe_2O_3 、元素硫黄及び硫化水素を反応させるステップを含み、前記反応は、合成 FeS_2 粒子を形成するのに十分な時間、約 125℃から約 400℃までの温度で行われることを特徴とする方法。

【請求項 21】

前記反応は、約 125℃から約 200℃までの温度で行われることを特徴とする、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記 Fe_2O_3 は、約 1 nm から約 100 nm までの平均粒径を有することを特徴とする、請求 20 に記載の方法。

【請求項 23】

前記結果として生じる FeS_2 粒子は、約 5 nm から約 600 nm までの粒径を有することを特徴とする、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 24】

前記結果として生じる FeS_2 粒子を、(i) 前記 FeS_2 の前記サイズを増加させるのに、及び／又は、(ii) 白鉄鉱結晶構造を有する FeS_2 を、黄鉄鉱結晶構造を有する FeS_2 に変換させるのに十分な時間、約 400℃から約 700℃までの温度で焼結するステップを含むことを特徴とする、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 25】

約 700℃の温度で真空下で前記 FeS_2 粒子を焼結するステップを含むことを特徴とする、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

焼結するステップの後、前記 FeS_2 粒子は、約 35 nm から約 3 μm までの平均粒径を有することを特徴とする、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 27】

保護コーティングを前記 FeS_2 粒子に適用するステップをさらに含むことを特徴とする、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 28】

前記保護コーティングは、導電性材料を含むことを特徴とする、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

前記導電性材料は、炭素材料、金属材料、金属酸化物、有機導電性材料、又はその 2 つ又はそれ以上の組み合わせを含むことを特徴とする、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

噴霧熱分解によって前記保護コーティングを適用するステップを含むことを特徴とする、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 31】

(i) 前記 FeS_2 粒子を焼結し、(ii) 続いて保護コーティングを前記 FeS_2 粒子に適用するステップを含むことを特徴とする、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 32】

前記硫化水素は、キャリアガス中に約 6 容積%から約 99 容積%までの硫化水素を含む

10

20

30

40

50

蒸気であることを特徴とする、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 33】

前記 Fe_2O_3 、元素硫黄及び硫化硫黄は、 Fe_2O_3 ：硫化水素：元素硫黄が約 1：3：0.125 のモル比で与えられることを特徴とする、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 34】

前記合成 FeS_2 粒子は、約 3 重量%以下の FeS 不純物を含むことを特徴とする、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 35】

前記合成 FeS_2 粒子は、約 3 重量%以下の金属不純物を含むことを特徴とする、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 36】

前記合成 FeS_2 粒子は、約 0 から約 10 重量%までの酸化物不純物を含むことを特徴とする、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 37】

請求項 20 の前記方法によって形成される合成 FeS_2 。

【請求項 38】

FeS_2 を形成するための方法であって、

プロセス制御剤及び粉碎媒体の存在下で鉄粉末及び硫黄粉末を密接に混合して、概ね均質な粉末混合物を形成し、

前記粉末混合物を、 FeS_2 を形成するのに十分な時間焼鈍する、
ステップを含むことを特徴とする方法。

【請求項 39】

前記粉末混合物を焼鈍するステップは、前記粉末混合物を少なくとも約 400℃の温度から約 740℃より低い温度までの温度で加熱するステップを含むことを特徴とする、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 40】

前記粉末混合物を焼鈍するステップは、前記粉末混合物を少なくとも約 450℃の温度から約 500℃より低い温度までの温度で加熱するステップを含むことを特徴とする、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 41】

前記粉末混合物を焼鈍するステップは、前記温度を前記所望の焼鈍温度に達するまで毎分約 1 度から約 3 度までの速度で上昇させ、該温度を前記所望の焼鈍温度に保持するステップを含むことを特徴とする、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 42】

前記焼鈍温度は、前記温度を、硫黄の前記融点を過ぎるまでは毎分約 1℃から約 3℃までの速度で上昇させ、その後、該温度を毎分約 3 度より早い速度で約 450℃まで上昇させることによって達成されることを特徴とする、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 43】

前記プロセス制御剤は、炭化水素を含み、実質的に酸素部分がないことを特徴とする、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 44】

前記プロセス制御剤は、ペンタン、ヘプタン、ヘキサン、オクタン、ノナン、デカン、又はその 2 つ又はそれ以上の組み合わせを含むことを特徴とする、請求項 43 に記載の方法。

【請求項 45】

前記システムに最初に装入されるプロセス制御剤の前記量は、鉄粉末、硫黄粉末及び粉碎媒体の前記合計重量の約 5 重量パーセントから約 12 重量パーセントまでであることを特徴とする、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 46】

前記鉄粉末及び硫黄粉末は、鉄対硫黄が 1：2 のモル比で与えられることを特徴とする

10

20

30

40

50

、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 47】

前記粉碎媒体は、鋼媒体、セラミック媒体、ガラス媒体、ジルコニア媒体、タングステン／コバルト媒体、又はその 2 つ又はそれ以上の混合物から選択されることを特徴とする、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 48】

前記粉碎媒体は、鋼媒体を含むことを特徴とする、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 49】

前記硫黄粉末は、 FeS_2 を形成するために必要とされる化学量論的量を超える量で与えられることを特徴とする、請求項 48 に記載の方法。

10

【請求項 50】

鉄粉末及び硫黄粉末の粉碎媒体に対する重量比は、約 1 : 4 から約 1 : 10 までの範囲にあることを特徴とする、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 51】

ドーパントを、前記鉄粉末及び前記硫黄粉末と共に粉碎するステップをさらに含むことを特徴とする、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 52】

前記ドーパントは、少なくとも 1 つの金属、グラファイト、カーボンブラック、又はその 2 つ又はそれ以上の組み合わせから選択される導電性材料を含むことを特徴とする、請求項 51 に記載の方法。

20

【請求項 53】

前記 FeS_2 は、前記プロセス制御剤から連行された炭素を含むことを特徴とする、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 54】

前記 FeS_2 は、約 1 重量 % 以下の炭素を含むことを特徴とする、請求項 53 に記載の方法。

【請求項 55】

前記 FeS_2 は、約 0.15 重量 % 以下の炭素を含むことを特徴とする、請求項 53 に記載の方法。

【請求項 56】

請求項 38 に記載の前記方法によって形成される合成 FeS_2 。

30

【請求項 57】

FeS_2 を形成するための方法であって、

プロセス制御剤及び粉碎媒体の存在下で鉄粉末及び硫黄粉末を密接に混合して、概ね均質な混合物を形成することを含む第 1 の粉碎作業を実行し、

前記プロセス制御剤を除去し、

FeS_2 を形成するのに十分な時間前記均質な粉末混合物を粉碎することを含む第 2 の粉碎作業を実行する、

ステップを含むことを特徴とする方法。

【請求項 58】

請求項 57 に記載の前記方法によって形成される合成 FeS_2 。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、合成二硫化鉄 (FeS_2)、特に黄鉄鉱結晶構造を有する FeS_2 を生成するための 1 つ又はそれ以上のプロセスを提供する。本発明はまた、合成 FeS_2 を含むカソードと、そのようなカソードを含む電気化学バッテリー電池とを提供する。

本出願は、2007 年 9 月 28 日に提出された米国特許仮出願第 60/975,973 号に開示される本質的な主題の利益に対する権利を有し、これを引用により組み入れる。

【背景技術】

50

【0002】

リチウムバッテリー（負極活性材料として金属リチウムを含むバッテリー）は、高電力の動作要件を有する電子装置用の携帯電源としてますます人気が増している。一般的民生用リチウムバッテリーは、リチウム／二酸化マンガン（ Li/MnO_2 ）及びリチウム／二硫化鉄（ Li/FeS_2 ）バッテリーを含み、それらはそれぞれ、電池当たり3.0ボルト及び1.5ボルトの公称電圧を有する。

【0003】

バッテリー製造業者は、より大きい放電容量のバッテリーを設計しようと絶えず励んでいる。これは、シール及び通気孔を含むハウジングで占有される電池内の容積を最小にして、それにより活性材料のために使用可能な内部容積を最大にすることで達成することができる。しかしながら、最大内部容積には実質的な制限がある。例えば、 Li/FeS_2 電気化学システムは、放電及び反応生成物の形成によって容積増加をもたらす。従って、電池の設計は容積増加に対応するのに十分な孔隙容積を組み込むべきである。

【0004】

放電容量を増加させる別のアプローチは、電池内部設計及び材料を修正することである。これをいかにしてうまく達成するかは、少なくとも一部は、バッテリーによって動力を供給される装置の放電要件による。低電力要件の装置については、活性材料の量が非常に重要となる傾向があり、一方、高電力要件の装置については、放電効率がより重要となる傾向がある。リチウムバッテリーは、高電力放電の際に優れた放電効率を有することから、高電力装置に使用されることが多い。

【0005】

一般に、バッテリーの放電効率は、放電電力が増加するにつれ急速に減少する。それゆえに、高電力のためには、高放電効率を与えることが優先事項である。これはより少ない活性材料を含む設計を使用することが多いことを意味し、よって低電力及び低率放電における容量を犠牲にする。例えば、電極の容積に対して負極（アノード）及び正極（カソード）との間の界面表面積が大きいことが優れた高電力放電効率を達成するのに望ましい。このことは、相対的に長く、薄い電極ストリップがコイル状に一緒に巻かれた、らせん巻き電極組立体を使用することによって達成されることが多い。電極組成物が高い電気導電性を有するのでなければ、かかる長く薄い電極には、典型的には、電極ストリップの長さ及び幅の大部分に沿って延びる集電体を必要である。電極の界面表面積が大きいことはまた、正極及び負極を互いから電氣的に絶縁するために、より多くのセパレータ材料が必要とされることを意味する。電池の最大外部寸法は、工業規格、又は装置内のバッテリー区画のサイズ及び形状のいずれかによって規定されることが多いため、電極の界面表面積を増加させることはまた、使用できる活性電極材料の量を減少させなければならないことを意味する。

【0006】

高電力性能を最大にするために電池の活性材料の充填量を削減することは、高電力の使用のみを意図したバッテリーに対してよりも、高電力及び低電力の両方での使用を意図したバッテリーに対して望ましくない。例えば、AAサイズ1.5ボルト Li/FeS_2 （FR6サイズ）のバッテリーは、写真撮影用フラッシュ及びデジタルスチルカメラ等の高電力装置への使用、並びに、低電力装置に使用されることが多いAAサイズ1.5ボルトアルカリ Zn/MnO_2 バッテリーとの一般的な置き換えを意図する。このような状況においては、高電力放電効率及び電池充填容量の両方を最大にすることが重要である。いかなる電池においても電極充填容量を最大にすることが一般に望ましい一方、その相対的重要性は、低電力使用のための電池で、より大きい。

【0007】

電池における活性材料の充填量を最大にし、それにより電極の界面表面積が増加する影響を軽減するために、電池内で占有する内部容積ができるだけ小さいセパレータ材料を使用することが望ましい。しかしながら、それを行うには実質的な制限がある。セパレータは、損傷することなく、電池の製造プロセスに耐えなければならない。セパレータはまた

10

20

30

40

50

、アノードとカソードとの間に適切な電気絶縁、及びイオン輸送を与えなければならず、望ましくは、電池が、取り扱い、輸送、保管及び使用の正常な状態及び予期される異常な状態の両方に曝された場合でも、アノードとカソードとの間に内部短絡をもたらす欠陥を生じることなく、電気絶縁、及びイオン輸送が行われなければならない。

【0008】

セパレータの特性は多くの方法で修正して、損傷に対する強度及び抵抗を改善することができる。その例は、特許文献1、特許文献2、特許文献3、及び特許文献4に開示され、各々の全体を引用によりここに組み入れる。しかしながら、例えば、電池の化学的性質、電極設計及び特徴、電池製造プロセス、意図される電池用途、予期される保管及び使用条件などの要因によっては、強度を増加させるためになされた変更はまた、セパレータ性能に悪影響を及ぼすことがある。

10

【0009】

特定の電池の化学的性質については、電池内の活性材料の量を最大にすることがさらに難しいことがある。リチウムバッテリーにおいて、活性カソード材料がリチウムと反応して反応物質よりも大きい総容積を有する反応生成物を生成する場合、電極組立体の膨張は電池内に付加的な力を作り出す。この力は、電池ハウジングの膨張、及びセパレータを通る短絡をもたらす。これらの問題に対する可能な解決法は、電池ハウジングに対して強力な（より厚いことが多い）材料、及び電池内部に不活性成分を使用することを含む。しかしながら、より厚い材料を使用することは、より低容積の反応生成物を有する電池と比較して、かかる活性材料を有する電池内の活性材料に使用可能な内部容積をさらに制限する。Li/FeS₂電池について、特許文献5に開示された別の可能な解決法は、別の活性材料をFeS₂に混合することによってカソードの膨張及びアノードの収縮のバランスをとることである。かかる活性カソード材料は、CuO、Bi₂O₃、Pb₂Bi₂O₅、Pb₃O₄、CoS₂及びそれらの混合物を含む。しかしながら、他の活性材料をカソード混合物に加えることは、電池の電氣的及び放電特性に影響を及ぼすことがある。

20

【0010】

バッテリー製造業者が放電容量を改善しようと絶えず試みているのと同時に、彼らはまた安全性及び信頼性、つまり、内部短絡にさらに抵抗性がある電池を作ることが、その両方に寄与することができないか等、他のバッテリー特性を改善しようと研究し続けている。上述の説明から明らかなように、内部短絡に対する抵抗性を改善するためになされた変更は、放電容量を最大にする際に逆効果となることがある。

30

【0011】

電気化学電池のカソードに利用される黄鉄鉱又は二硫化鉄（FeS₂）粒子は、典型的には、粉碎され、熱処理され、20から30ミクロンの粒径まで乾燥粉碎された天然鉱石から得られる。粉碎の細かさは、粒子と空気及び水分との反応性によって制限される。粒径が減少するにつれ、その表面積は増加し、風化をさらに受けやすい。風化は、二硫化鉄が湿気及び／又は空気と反応して硫酸鉄を形成する酸化プロセスである。風化プロセスは、酸性度の増加、及び電気化学活性の低下をもたらす。小さい黄鉄鉱粒子は、酸化の際に相当発熱するため、処理作業中に、危険な火災を発生させかねない。電池内に利用される二硫化鉄粒子は、乾燥粉碎プロセスの不整合のために、約80ミクロンの最終のカソードコーティング厚に近い粒径を有することがある。

40

【0012】

二硫化鉄の乾燥粉碎プロセスは、典型的には、大量の材料が製造される鉱業会社又は中間業者によって実行される。処理された二硫化鉄は輸送されて、一般的に、バッテリー業界によって使用されるまで長期間にわたって保管される。したがって、保管期間中に、上述の酸化及び風化が発生し、材料が劣化する。さらに、大きい粒径の二硫化鉄は、カレンダー加工等のプロセスに影響を与えて、基板の歪み、コーティングと基板の結合の分断、並びに、セパレータ損傷による故障をもたらす。

【0013】

天然鉱石から得られる黄鉄鉱粒子はまた、多数の不純物を含む。特に、天然黄鉄鉱は、

50

典型的には、S i、M n、A l、C a、C u、Z n、A s 及び C o 等の金属を含む金属ベースの不純物を含む。不純物は充填量を減少させ、バッテリー内の内部短絡及び他の欠陥等の問題の原因となると考えられる。不純物のうちのいくつかは、非水電解質に可溶性であり、樹枝状結晶として負極上に堆積される。天然黄鉄鉱石中の種々の不純物の合計濃度は、ロットごとにより変わり、少なくとも約 3 重量%であることが多い。

【0014】

合成黄鉄鉱は、5 μ m より小さい平均粒径を有して製造、生成することができ、数十ナノメートルのオーダーの平均粒径で生成することさえできる。合成黄鉄鉱は、天然黄鉄鉱中にみられるような金属ベースの不純物がほとんどないか又は全くない状態で生成することができる一方、典型的には、F e S₂ 以外の形態を有する硫化鉄を含むことがある。例えば、合成黄鉄鉱はまた、硫化鉄 (F e S) を含む場合がある。黄鉄鉱中の硫化鉄不純物は、F e S、F e_{1-y} S (ここで y は 0 から 0.2)、及び／又は F e S_{1.3} として表すこともできる。本明細書においては、F e S は、F e S、F e_{1-y} S、F e S_{1.3} などを含む。F e S 種は、F e S₂ と比較してより低い電圧材料であり、L i / F e S₂ 電池の放電容量及び／又は定格能力に影響を及ぼすことがある。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献 1】米国特許第 5, 952, 120 号

【特許文献 2】米国特許第 6, 368, 742 号

20

【特許文献 3】米国特許第 5, 667, 911 号

【特許文献 4】米国特許第 6, 602, 593 号

【特許文献 5】米国特許第 4, 379, 815 号

【特許文献 6】米国特許第 5, 290, 414 号

【特許文献 7】米国特許第 5, 514, 491 号

【非特許文献】

【0016】

【非特許文献 1】国際標準 I E C 60086-1、スイス国ジュネーブ、国際電気技術委員会発行

【非特許文献 2】国際標準 I E C 60086-2、スイス国ジュネーブ、国際電気技術委員会発行

30

【非特許文献 3】T a m u r a 他著、E l e c t r o c h i m i c a A c t a、28 (1983 年) ページ 269

【発明の概要】

【0017】

本発明は、高純度の合成二硫化鉄 (F e S₂) を形成するための方法／プロセスを提供する。本プロセスは、L i / F e S₂ 電池の電気性能に影響を及ぼす恐れがある不純物のレベルが減少した又は実質的にない合成 F e S₂ を提供する。本プロセスは、金属不純物が 1 重量% より少ない、及び／又は、F e S 不純物等の他の不純物が 1 重量% より少ない F e S₂ を提供する。

40

【0018】

本プロセスは、数ミクロンから数十ナノメートルに至るまでのサイズの範囲に及ぶ合成 F e S₂ 粒子を提供することができ、比較的大きな表面積を有する F e S₂ を与えることができる。

【0019】

1 つの態様において、本発明は、酸化第二鉄 (F e₂O₃)、元素硫黄、及び硫化水素 (H₂S) を反応させて F e S₂ を形成することを含む合成 F e S₂ を生成するための硫化プロセスを提供する。本方法は、硫黄の融点より高い温度で行なうことができる。本プロセスは、例えば、約 125 °C から約 400 °C までの温度で行なうことができる。

【0020】

50

硫化プロセスは、約 5 nm から約 200 nm までの平均粒径を有するナノ FeS_2 を与えることができる。より大きい粒径はより高い反応温度で得ることができる。さらに、平均粒径は、約 400 °C から約 740 °C より低い範囲の温度で粒子を焼結することによって増大させることができる。焼結を利用して、粒径を、数十ナノメートルから数百ナノメートル、及び約 1 μm から約 5 μm までも増大させることができる。

【0021】

1つの実施形態において、合成 FeS_2 を形成する方法は、不活性雰囲気中で Fe_2O_3 、元素硫黄、及び硫化水素を反応させることを含み、その反応は、約 125 °C から約 400 °C までの温度で十分な時間行われ合成 FeS_2 粒子を形成する。

【0022】

FeS_2 を製造するための多数の他の合成プロセスとは異なり、本発明による硫化プロセスは、相対的に低い温度で実行できる高純度の FeS_2 を形成するためのプロセスを与える。試料のサイズによって、硫化プロセスはまた、比較的速いプロセスである場合がある。さらに、硫化プロセスは、溶剤を必要とせず、反応が FeS_2 から除去又は分離されなければならない副生成物を生成しないことから、 FeS_2 を製造するための清浄な方法を与える。一般的に、唯一の副生成物は水であるが、これは、典型的には、プロセスの間にガスとして放出される。

【0023】

別の態様において、本発明は、プロセス制御剤及び粉碎媒体の存在下で鉄粉末及び硫黄粉末を密接に混合して、概ね均質な鉄／硫黄粉末混合物を形成することを含む合成 FeS_2 を生成するための方法を提供する。粉末混合物を焼鈍 (anneal) して FeS_2 を形成することは、少なくとも約 400 °C から約 740 °C より下の温度で粉末混合物を加熱することによって達成することができる。鉄及び硫黄粉末を粉碎し、結果として生じる混合物を処理することによって生成される FeS_2 は、いくらか多孔性 (又は孔隙容積) を有することができる。

【0024】

さらに別の態様において、本発明は、プロセス制御剤及び粉碎媒体の存在下で鉄粉末及び硫黄粉末を密接に混合して、概ね均質な粉末混合物を形成することを含む第1の粉碎作業を実行し、プロセス制御剤を除去し、均質な粉末混合物を十分な時間粉碎して FeS_2 を形成することを含む第2の粉碎作業を実行することを含む、 FeS_2 を形成する方法を提供する。

【0025】

本発明による方法／プロセスによって生成される合成 FeS_2 は、正極において活性材料として使用することができ、それを電気化学バッテリー電池で使用することができる。

【0026】

1つの態様において、本発明は、本明細書に説明される方法のうちの1つ又はそれ以上によって生成される FeS_2 等、高純度の合成 FeS_2 を含むカソードを提供する。本発明はまた、かかるカソードを含む電気化学バッテリー電池を提供する。

【0027】

本発明によるプロセスによって生成される高純度の合成 FeS_2 はまた、評価する Li / FeS_2 電池に対する異なる活性材料又は金属ドーパントの影響を評価するための有用な制御材料を提供する。金属ベースの不純物及び FeS 不純物が実質的にない高純度の FeS_2 を与えることによって、所望の及び／又は制御された量の他の活性材料又は金属ドーパントを有する (カソード) 組成物を形成し、かかる材料及び／又はかかる材料の濃度がどのようにカソード及び／又はバッテリー電池の性能に影響を及ぼすかを評価することが可能である。このことは、その純度レベルがロットごとに変わる天然黄鉄鉱を使用しては行うことができない。

【0028】

本発明のこれら及び他の特徴は、添付の図面と併せて以下の詳細な説明から明らかとなる。

10

20

30

40

50

【0029】

本発明は、他の特徴及びその利点を含み、詳細な説明及び図面を参照してさらに良く理解することができる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明による電気化学電池の1つの実施形態である。

【図2】比較合成プロセスによって生成された合成 FeS_2 のX線回折(XRD)パターンである。

【図3】本発明による硫化プロセスによって生成された合成 FeS_2 のXRDパターンである。

【図4】本発明による硫化プロセスを利用して生成された合成 FeS_2 粒子の20,000倍の倍率でのSEM顕微鏡写真を示す。

【図5】本発明による硫化プロセスを利用して生成された合成 FeS_2 粒子の200,000倍の倍率での電界放射SEM顕微鏡写真を示す。

【図6】 FeS_2 粒子が焼結された、本発明による硫化プロセスによって生成された合成 FeS_2 のXRDパターンである。

【図7】天然黄鉄鉱の電圧放電特性と、本発明による硫化プロセスを利用して生成された合成 FeS_2 の電圧放電特性とを比較する電圧放電のプロファイルである。

【図8】天然黄鉄鉱及び本発明による硫化プロセスによって生成された合成 FeS_2 の、異なる電流における比放電容量を比較する放電プロファイルである。

【図9】天然 FeS_2 又は本発明による硫化プロセスによって生成される合成 FeS_2 を使用する、20mA/g及び200mA/gの電流密度下で放電するLi/ FeS_2 電池を含む放電プロファイルである。

【図10】天然 FeS_2 と実施例2の合成 FeS_2 の比エネルギー密度を比較するグラフである。

【図11】本発明による粉砕プロセスによって生成された合成 FeS_2 のXRDパターンである。

【図12】本発明による粉砕プロセスによって生成された FeS_2 粒子のSEM画像である。

【図13】本発明による粉砕プロセスによって生成された FeS_2 粒子の断面のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0031】

特に指定されない限り、本明細書で使用される以下に列挙される用語は、次のように定義される。

【0032】

活性材料—電池の放電反応に不可欠な要素であって、電池の放電容量に寄与する、不純物及び存在する少量の他の成分を含む、1つ又はそれ以上の化合物。

【0033】

活性材料混合物—集電体及び電極リードを除く、電極活性材料を含む固体電極材料の混合物。

【0034】

凝集塊—一緒に結合された個々の粒子の集合体又は一緒に結合された個々の結晶子の集合体。

【0035】

平均粒径—組成物(MV)の試料の容積分布の平均直径。平均粒径は、任意の好適な方法によって測定することができる。好適な方法の例は、Large Volume Recirculator(LVR)(容積4L)Model 9320を装備したMicrotrac Honeywell Particle Size Analyzer Model X-100を使用することを含む。測定方法は、凝集塊を壊しかつ再び凝集する

10

20

30

40

50

のを防止するのに超音波処理を利用する。約 2.0 グラムの試料を計量し、50 ml のビーカーに入れ、20 ml の脱イオン水と 2 滴の界面活性剤 (Fisher Scientific 社から入手可能な 10% Aerosol OT 10 ml を 100 ml の脱イオン水に加えて良く混合して作成した 1% Aerosol OT 溶液) を加える。ビーカーの試料溶液を、例えば攪拌棒で攪拌する。LVR を脱イオン水でレベルまで満たし、試料をビーカーから Recirculator ボールに移す。洗浄ビンを使用して、あらゆる残留試料粒子を Recirculator ボールの中にすすぎ出す。測定を開始する前に試料を 1 分間循環させる。FeS₂ 粒子について以下のパラメータが入力される。透明粒子なし (吸収)、球形粒子なし、流体屈折率 1.33、ランタイム 60 秒。当業者であれば、上述の方法は、ナノサイズの評価するのに好適ではないことがあり、他の方法がナノサイズの評価するのに使用できることを理解するであろう。

10

【0036】

放電容量—放電中に電池によって発生した実際の容量であり、一般にアンペア時 (Ah) 又はミリアンペア時 (mAh) で表される。

【0037】

充填容量—電極の各々の活性材料の重量にその活性材料の理論的比容量をかけたものに等しい電極の理論的容量であり、各々の活性材料の理論的比容量は以下の計算によって求められる。 $1 \left[(96,487 \text{ アンペア} \cdot \text{秒} / \text{モル}) / (\text{活性材料のグラム数} / \text{モル}) \right] \times (\text{活性材料の電子数} / \text{モル}) / (3600 \text{ 秒} / \text{時}) \times (1000 \text{ ミリアンペア時} / \text{アンペア時})$ (例えば、Li = 3862.0 mAh/g、S = 1672.0 mAh/g、FeS₂ = 893.6 mAh/g、CoS₂ = 871.3 mAh/g、CF_x = 864.3 mAh/g、CuO = 673.8 mAh/g、C₂F = 623.0 mAh/g、FeS = 609.8 mAh/g、CuS = 560.7 mAh/g、Bi₂O₃ = 345.1 mAh/g、MnO₂ = 308.3 mAh/g、Pb₂Bi₂O₅ = 293.8 mAh/g、及び FeCuS₂ = 292.1 mAh/g)。

20

【0038】

電池界面容量—負極容量及び正極容量のうち小さい方。

【0039】

電極界面容量—全ての活性材料の完全な反応を前提として、全体の電池放電反応機構及び反対極の活性材料に隣接する活性材料混合物の部分内に含まれる活性材料の合計量に基づく、電池の理論放電容量に対する電極の合計寄与度であり、一般には、Ah 又は mAh で表される (電極ストリップの 2 つの主要面の一方のみが反対極の活性材料に隣接する場合、電極のその側の活性材料のみ、つまり、固体集電体シートのその側の材料か、又は固体集電体シートなしの電極の厚さの半分の材料のいずれかが、界面容量の測定に含められる)。

30

【0040】

結晶子—X線ビームをコヒーレントに回析する、反復し規則的な原子配列を有する化学的に均質な固体を含む物質。

【0041】

結晶子サイズ—シェラーの式を使用して計算される結晶子のサイズ。

40

【0042】

電極組立体—負極、正極及びセパレータ、並びに、それと共に組み入れられた、任意の絶縁材料、オーバーラップ、テープなどの組み合わせ。ただし、活性材料、活性材料混合物又は集電体に取り付けられたあらゆる別個の電気リードを除く。

【0043】

電極ギャップ—隣接する負極及び正極間の距離。

【0044】

電極負荷—単位電極表面積当たりの活性材料混合物乾燥重量であり、一般に、グラム毎平方センチメートル (g/cm²) で表される。

【0045】

50

電極密度－単位電極表面積当たりの活性材料乾燥重量を、混合物中の固体材料の真の密度に基づいて、単位電極表面積当たりの理論活性材料混合物乾燥重量で割ったものであり、一般に、百分率で表される。

【0046】

FeS_2 結晶子サイズ－シェラーの式及び FeS_2 中の黄鉄鉱の $\{200\}$ のX線回折ピーク幅を使用して計算される FeS_2 結晶子のサイズ。

【0047】

折り畳み電極－ストリップの長手方向が互いに平行に又は交差するように折り畳むことによって組立体に組合わされた電極ストリップ。

【0048】

電極組立体界面高さ－組立体の電極の界面の、電池の縦軸に平行な平均高さ。

【0049】

電極組立体界面容積－容器側壁の内面及び電極組立体界面高さにおいて、電池の縦軸に垂直な断面積によって定められる、電池ハウジング内部の容積。

【0050】

公称－製造業者によって指定された、その特徴又は特性について期待されることを表す、値。

【0051】

粒子－単一の結晶子、又は、2つ又はそれ以上の化学的に一緒に結合された結晶子を含む固体。

【0052】

放電率－放電中に電池から除去された定格容量の百分率。

【0053】

室温－約 20°C から約 25°C まで。

【0054】

らせん巻き電極－例えば、マンドレル又は中心コアの周りに、長手方向又は幅方向に沿って、巻くことによって組立体に組合わされた電極ストリップ。

【0055】

電極組立体孔隙容積－電極組立体界面容積から、界面高さ内部に含まれる非多孔性電極組立体成分の容積及び多孔性電極組立体成分の固形部分の容積の和を引くことによって求められる、単位界面高さ当たりの電極組立体孔隙の容積（微孔性セパレータ、絶縁膜、テープなどは非多孔性及び非圧縮性であると仮定され、多孔性電極の容積は、成分の真の密度及び合計実容積を使用して求められる）であり、一般に、 cm^3/cm で表される。

【0056】

本発明によるバッテリー電池は、(i)負極活性材料として金属リチウムを含むアノード、(ii)合成 FeS_2 を含む活性材料を含むカソードを有する。アノード及びカソードは両方ともストリップの形態であり、それらは、電極組立体において一緒に接合されて、活性材料を含む電極の容積に対して大きい界面表面積を与えることができる。界面表面積が大きいほど、電流密度は低くなり、かつ電池の能力が高くなって、放電の際に高電力をもたらす。電池はまた、電極組立体界面容積に対するカソード界面容量の比が大きい。これは、電極組立体中の活性材料の容積が大きく、高い放電容量を与えることを意味する。活性材料の容積が大きいことは、合計充填容量に対する界面充填容量の比、カソード集電体の容積、カソード混合物中の活性カソード材料の濃度、及び電極組立体中のセパレータの容積を含む、多くの変数を制御することによって達成することができる。

【0057】

図1は本発明による電池の実施形態を示す。電池10は、FR6型の円筒形Li/ FeS_2 バッテリー電池である。電池10は、電池カバー14及びガスケット16によって閉鎖された、閉鎖下端部及び開放上端部をもつ缶12を含むハウジングを有する。缶12は、上端部の近くにビード、又は直径が絞られた段差を有して、ガスケット16及びカバー14を支持する。ガスケット16は、缶12とカバー14との間で圧縮されて、アノード1

10

20

30

40

50

8、カソード20及び電解質を電池10内部にシールする。アノード18、カソード20、及びセパレータ26は、電極組立体と一緒にらせん状に巻かれる。カソード20は、電極組立体の上端部から延びて接点ばね24によってカバー14の内面に接続された、金属集電体22を有する。アノード18は、金属タブ（図示せず）によって缶12の内面に電氣的に接続される。絶縁コーン46は、電極組立体の上部周縁部の周りに配置されて、カソード集電体22が缶12と接触するのを防止し、カソード20の底縁部と缶12の底部との間の接触は、内向きに折り曲げられたセパレータ26の延長部及び缶12の底部に配置された電氣的な絶縁底部ディスク44によって防止される。電池10は、缶12の内向きに折れ曲がった上端及びガスケット16によって所定位置に保持される別個の正極カバー40を有する。缶12は、負極接触端子の役割を担う。正の温度係数（PTC）装置42が端子カバー40の周縁フランジと電池カバー14との間に配置され、過酷な電気条件下での電流の流れを概ね制限する。電池10はまた、圧力解放孔を含む。電池カバー14は、内向きに突出する中央通気孔ウェル28とウェル28の底部の通気孔30からなる開口部を有する。開口部は、通気孔ボール32及び通気孔ウェル28の垂直壁と通気孔ボール32の周縁部との間で圧縮された薄壁型の熱可塑性ブッシュ34によってシールされる。電池の内圧が所定レベルを超えると、通気孔ボール32が、又はボール32及びブッシュ34の両方が、開口部の外に押し出されて、電池10から加圧されたガスを逃がす。

【0058】

電池容器は、一体の閉鎖底部をもつ金属缶であることが多いが、缶の代わりに、両端部が最初は開放している金属チューブを使用することもできる。缶は、鋼とすることができ、少なくとも外側をニッケルめっきして缶の外側を腐食から保護する。めっきの形式は、種々の度合いの耐食性を与えるために、又は所望の外観を与えるために変えることができる。鋼の形式は、容器が形成される様式に部分的に依存する。絞り加工缶に対しては、鋼は、拡散焼鈍、低炭素、アルミニウムキルド、SAE1006又は同等の鋼で、ASTM9から11の粒度で、わずかに細長い粒子形状と等軸にされたものとすることができる。特別の必要性を満たすために、ステンレス鋼等の他の鋼を使用することができる。例えば、缶がカソードと電気接触する場合は、カソード及び電解質の腐食に対する抵抗性を改善するために、ステンレス鋼を使用することができる。

【0059】

電池カバーは、典型的には金属である。ニッケルめっき鋼を使用してもよいが、特にカバーがカソードと電気接触する場合は、ステンレス鋼が望ましいことが多い。カバー形状の複雑さもまた、材料選択における要因となる。電池カバーは、厚い平らなディスク等の単純な形状を有することができ、又は、図1に示すカバー等のより複雑な形状を有することもできる。カバーが図1に示すような複雑な形状を有する場合は、ASTM8-9の粒度の、タイプ304軟性焼鈍ステンレス鋼を使用して、所望の耐食性及び金属成型の容易さを与えることができる。形成されたカバーはまた、例えばニッケル等、任意の好適な材料でめっきすることができる。

【0060】

端子カバーは、大気環境中の水による腐食に対する優れた抵抗性、優れた電気導電性、及び、民生用のバッテリー上で見える場合は魅力的な外観をもつべきである。端子カバーは、ニッケルめっき冷間圧延鋼、又は、カバーが形成された後でニッケルめっきされた鋼から形成されることが多い。端子が圧力解放孔の上に配置される場合には、端子カバーは、一般に1つ又はそれ以上の孔を有して電池の通気を容易にする。

【0061】

ガスケットは、所望のシール特性を与える任意の好適な熱可塑性材料から形成することができる。材料の選択は、部分的に電解質の組成に基づく。好適な材料の例は、これらに限定されるものではないが、ポリプロピレン、硫化ポリフェニレン、四フッ化エチレンフルオロアルキル-1ビニルエーテルコポリマー、ポリブチレンテレフタレート、及びそれらの組み合わせを含む。特に好適なガスケット材料は、ポリプロピレン（例えば、米国デラウェア州ウィルミントンのBasell Polyolefins社のPRO-FAX（

10

20

30

40

50

登録商標) 6524)、ポリブチレンテレフタレート(例えば、米国ニュージャージー州サミットのTicona-US社のCELANEX(登録商標)PBT、グレード1600A)、及び硫化ポリフェニレン(例えば、米国テキサス州シャイナーのBoedeker Plastics, Inc. のTECHTRON(登録商標)PPS)を含む。少量の他のポリマー、強化無機フィラー及び／又は有機化合物を、ガスケットのベース樹脂に添加してもよい。

【0062】

ガスケットは、最良のシール性を与えるためにシール材でコーティングしてもよい。エチレンプロピレンジエンターポリマー(EPM)が好適なシール材材料であるが、他の好適な材料を使用することもできる。

10

【0063】

通気孔ブッシュは、高温(例えば75℃)での低温流れに対して抵抗性がある熱可塑性材料から形成することができる。熱可塑性材料は、例えば、エチレン-テトラフルオロエチレン、ポリブチレンテレフタレート、硫化ポリフェニレン、ポリフタルアミド、エチレンクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ペルフルオロアルコキシアルカン、フッ化ペルフルオロエチレンポリプロピレン、及びポリエーテルエーテルケトン等の、ベース樹脂を含む。特に好適な樹脂は、エチレンテトラフルオロエチレンコポリマー(ETFE)、硫化ポリフェニレン(PPS)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、及びポリフタルアミドを含む。樹脂は、熱安定フィラーを添加することによって修正して、通気孔ブッシュに高温での所望のシール性及び通気特性を与えることができる。ブッシュは、熱可塑性材料から射出成形することができる。TEFZEL(登録商標)HT2004(25重量パーセントの細断ガラスフィラーを有するETFE樹脂)が、好適な熱可塑性材料の例である。

20

【0064】

通気孔ボールは、電池の内容物と接触しても安定しており、所望の電池シール性及び通気特性を与える任意の好適な材料から形成することができる。ガラス又はステンレス鋼等の金属を使用することができる。

【0065】

アノードは、ときにリチウム箔と呼ばれるリチウム金属のストリップを含む。リチウムの組成は様々であり得るが、バッテリグレードのリチウムについては、純度は常に高い。リチウムは、アルミニウム等の他の金属と合金して、所望の電池電気性能を与えることができる。0.5重量パーセントのアルミニウムを含むバッテリグレードのリチウム・アルミニウム箔は、米国ノースカロライナ州キングスマウンテンのChemetal Foote Corp. 社から入手可能である。

30

【0066】

アノードは、金属リチウム内部に、又はその表面上に、集電体を有することができる。図1の電池におけるように、リチウムは高い電気導電性を有することから、別個の集電体は必要ではないが、集電体を含めて、例えば、リチウムが消費されるので、放電中にアノード内部の電氣的連続性を維持することができる。アノードが集電体を含む場合は、その導電性により、銅から形成することができるが、電池内部で安定である限りは、他の導電性金属を使用することもできる。

40

【0067】

薄い金属ストリップは、アノードを電池端子の一つ(図1に示されるFR6電池の場合の缶)に接続する電気リード、又はタブの役割を担うことが多い。金属ストリップは、ニッケル又はニッケルめっき鋼から形成され、リチウムに直接取り付けられることが多い。これは、アノードの一部の内部にリードの端部を埋め込むことによって、又はリードの端部をリチウム箔の表面上に単に押し付けることによって達成することができる。

【0068】

カソードは、集電体、及び通常は粒子の形態の1つ又はそれ以上の電気化学的活性材料を含むカソード配合を含むストリップの形態とすることができる。カソード配合は、典型

50

的にはスラリーであり、活性材料として合成二硫化鉄 (FeS_2) を含む。活性材料は、約 50 重量% より多い FeS_2 を含むことができる。活性材料は、少なくとも 95 重量% の FeS_2 、少なくとも 99 重量% の FeS_2 を含むことができ、1 つの実施形態において、 FeS_2 は唯一の活性カソード材料である。1 つの実施形態において、活性材料の FeS_2 は合成 FeS_2 を含む。活性材料の FeS_2 は、合成 FeS_2 及び天然鉱石から得られた FeS_2 の混合物を含むことができる。代替的に、活性材料の FeS_2 は合成 FeS_2 のみを含むとすることができる。

【0069】

カソードはまた、所望の電池の電気及び放電特性によって、1 つ又はそれ以上の付加的な活性材料を含むことができる。付加的な活性カソード材料は、任意の好適な活性カソード材料とすることができる。他の活性材料の例は、これらに限定されるものではないが、 Bi_2O_3 、 C_2F 、 CF_x 、 $(\text{CF})_n$ 、 CoS_2 、 CuO 、 CuS 、 FeS 、 FeCuS_2 、 MnO_2 、 $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ 、 S 、あるいは、これらの 2 つ又はそれ以上の混合物を含む。

【0070】

活性材料における使用に好適な合成 FeS_2 は、金属ベースにおいて、少なくとも約 97 % の純度を有することができ、約 99 % 又はそれより高いとすることができる。前述のように、金属ベースの不純物は、これらに限定されるものではないが、 Mn 、 Al 、 Ca 、 Cu 、 Zn 、 As 、 Co などの金属を含むことができる。1 つの実施形態において、合成 FeS_2 の金属不純物の合計濃度は、約 1 重量% 以下であり、別の実施形態においては、約 0.1 重量% 以下であり、別の実施形態においては、約 0.01 重量% 以下である。

【0071】

合成 FeS_2 は、相対的に FeS 不純物の濃度は低いことが望ましい。1 つの実施形態において、合成 FeS_2 は、 FeS_2 の約 3 重量% 以下の FeS 濃度を有し、別の実施形態においては、約 0.1 % 重量以下であり、別の実施形態においては、約 0.01 % 重量以下である。

【0072】

合成 FeS_2 は、比較的小さい平均粒径を有することができる。減少させた平均粒径を有する FeS_2 粒子で作成される電気化学電池は、電池サイズにかかわらず、任意の所与の放電深度において、電池電圧の増加を示す。合成 FeS_2 粒子は、約 10 μm より小さい、約 5 μm より小さい、又は約 3 μm より小さい平均粒径を有することができる。1 つの実施形態において、合成 FeS_2 は、約 1 μm から約 5 μm までの範囲の平均粒径を有することができる。合成 FeS_2 はさらに、これらに限定されるものではないが、約 500 nm より小さい、約 250 nm より小さい、約 100 nm より小さい、約 10 nm よりさらに小さいものを含む、サブミクロン範囲 ($< 1 \mu\text{m}$) の平均粒径を有することができる。1 つの実施形態において、合成 FeS_2 は、約 5 nm から約 200 nm までの範囲の平均粒径を有することができる。

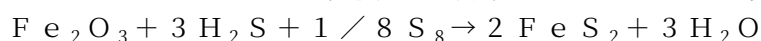
【0073】

より高純度の合成 FeS_2 は、本発明によるプロセスのうちの 1 つ又はそれ以上によって与えることができる。1 つの実施形態において、 FeS_2 は、硫化プロセスによって形成することができる。別の実施形態において、合成 FeS_2 は、粉碎プロセスによって形成することができる。これらのプロセスを、ここで詳細に説明する。

【0074】

硫化プロセス

1 つの実施形態において、合成 FeS_2 は、(i) 酸化第二鉄 (Fe_2O_3)、(ii) 元素硫黄、及び (iii) 硫化水素 (H_2S) を十分な時間反応させて FeS_2 を形成することを含む硫化プロセスによって形成することができる。いかなる理論によっても束縛されることを望まないが、反応は以下のように進むと考えられる。



【0075】

酸化第二鉄は、ナノ粒子として与えることができ、それはまた「ナノ錆」とも呼ぶこと

ができる。酸化第二鉄の粒子は、約100ナノメートル（nm）より小さい粒径を有することができる。酸化第二鉄の粒子は約1 nmから約100 nmまでの粒径を有することができ、1つの実施形態においては、酸化第二鉄の粒子は約3 nmから約50 nmまでの粒径を有し、別の実施形態においては、酸化第二鉄の粒子は約3 nmから約10 nmまでの粒径を有する。出願人は、酸化第二鉄の粒子が大きすぎる場合には、その反応が完了せず FeS_2 を形成しない場合があることがわかった。むしろ、酸化第二鉄の粒子が大きすぎる場合には、その結果として生じる生成物は、外面に FeS_2 のコーティングを有する未反応（ Fe_2O_3 ）コアを含む場合がある。

【0076】

元素硫黄成分（ii）は、固体として与えることができる。固体硫黄は、例えば、熔融硫黄を含む、任意の好適な形態で与えることができる。固体硫黄粒子の大きさは、特に限定されない。1つの実施形態においては、硫黄を、約1 μm から約5 μm までの粒径を有する粒子として与えることができる。

【0077】

硫化水素（ H_2S ）は気体として与えられる。1つの実施形態においては、 H_2S を、 H_2S の100容積パーセントとして与えることができる。別の実施形態においては、 H_2S を、キャリアガスにける大量の H_2S として与えることができる。キャリアガスは、例えば、窒素（ N_2 ）等の不活性ガスとすることができる。例えば、1つの実施形態においては、 H_2S は、 N_2 等のキャリアガスにおいて、 H_2S の約1容積%から約99容積%まで、別の実施形態においては、約3容積%から約70容積%まで、別の実施形態においては、約6容積%から約40容積%までを含む気体として与えることができる。

【0078】

出願人は、例えば約400℃より低い、比較的低温で、開示される硫化プロセスによって FeS_2 を得られることがわかった。一般に、反応は硫黄の融点（約113℃）より高く、かつ約400℃より低い温度で完結することができる。1つの実施形態においては、反応は、約125℃から約400℃まで、別の実施形態においては、約125℃から約300℃までの範囲における温度で実行することができる。別の実施形態においては、反応は、約125℃から約200℃の範囲までの温度で実行することができる。温度は、異なるサイズの FeS_2 粒子を生成するのに所望するように調整することができ、より大きい粒子はより高い反応温度で生成される。 FeS_2 への完全な硫化は、硫黄の融点より高く、約125℃まで等、比較的低温で実現することができる。さらに、硫黄の融点により近い温度（例えば、約125℃）では、結果として生じる FeS_2 粒子は、比較的小さいままであり、比較的大きな表面積を有する。

【0079】

反応物質は、 Fe_2O_3 ： H_2S ： S_8 を、約1：3：0.125のモル比で組み合わせることができる。硫化プロセスは、初めに、 Fe_2O_3 及び元素硫黄を、選択された時間、硫黄の融点より高い温度で反応させることによって実行することができる。 Fe_2O_3 及び硫黄を所望の時間反応させた後、 H_2S をシステムに導入して、完全な硫化を発生させるのに十分な時間、反応を続けることができる。例えば、約125℃の反応温度では、完全な硫化は、試料のサイズによるが、約5時間より短い時間で発生させることができる。1つの実施形態においては、 Fe_2O_3 及び硫黄は第1の温度、例えば約125℃、で混合することができ、 H_2S を添加した後温度を上昇させることができる。反応は単一の温度で行われる必要はないことが理解されよう。例えば、反応は、選択された時間、第1の温度（例えば、125℃）で保持し、次に、温度ランプを使用して、所望の比率で第2の選択された温度（例えば、200℃）まで温度を上昇させることができる。上述のように、より大きい FeS_2 粒子を与えるには、より高い温度が望ましい。

【0080】

反応は、例えば、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気中で行うことが望ましい。1つの実施形態においては、 Fe_2O_3 及び硫黄がシステムに充填され、システムは少なくとも H_2S の添加前に不活性ガスでフラッシングされる。

10

20

30

40

50

【0081】

硫化プロセスは、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ より小さい粒径を有する FeS_2 粒子を与える。硫化プロセスにより、約 250 nm 以下か、約 200 nm 以下か、約 100 nm 以下か、約 10 nm 以下の平均粒径を有する粒子を与えることができる。1つの実施形態においては、 FeS_2 粒子は、約 200 nm の平均粒径を有することができる（分布の大部分は約 70 nm と約 600 nm との間にあることを示す場合がある）。1つの実施形態においては、プロセスは約 5 nm から約 600 nm まで、別の実施形態においては、約 5 nm から約 200 nm までの粒径を有する FeS_2 粒子を与える。 FeS_2 粒子は、約 5 nm から約 100 nm までの範囲の結晶子サイズを有することができる。上述のように、粒径は、開始時の Fe_2O_3 粒子のサイズ及び／又は反応の実行温度を選択することによって制御することができる（より大きい粒子はより高い反応温度で得られる）。 10

【0082】

所望であれば、より大きい FeS_2 粒子は、硫化プロセスで得られた FeS_2 粒子を焼結することによって生成することができる。焼結は、約 400°C から FeS_2 が分解する温度（約 740°C ）より低い範囲の温度で粒子を加熱することによって行うことができる。例えば、 FeS_2 粒子は、約 400°C から約 700°C までの範囲の温度で、 FeS_2 粒子の粒径を増加させるのに十分な時間、焼結することができる。典型的には、焼結ステップは、真空下で、大気圧より低い圧力で及び／又は不活性雰囲気中で行なわれるべきである。焼結は、 FeS_2 粒子の結晶子サイズを数十ナノメートルから約数百ナノメートルの単位まで、又は数ミクロンまで増大させるのに使用することができる。例えば、 FeS_2 粒子は、焼結の後、約 35 nm から約 $3\text{ }\mu\text{m}$ までの結晶子サイズを有することができる。1つの実施形態においては、硫化プロセスから得られた FeS_2 粒子は、約 $400-500^\circ\text{C}$ の温度で焼結して、数十ナノメートルから約 $150-200\text{ nm}$ まで粒径を増大させることができる（ FeS_2 粒子は約 35 nm から約 200 nm までの結晶子サイズを有することができる）。焼結はまた、 FeS_2 の粒径を数十又は数百ナノメートルから約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $3\text{ }\mu\text{m}$ まで増大させるのに使用することができる。例えば、真空下で、約 700°C の温度で加熱することによって、約 200 nm から約 $3\text{ }\mu\text{m}$ の粒径を有する FeS_2 粒子をナノサイズの粒子から得ることができる。 20

【0083】

硫化プロセスによって生成される FeS_2 粒子は、黄鉄鉱及び白鉄鉱結晶相の両方を示す場合がある。結果として生じる FeS_2 生成物は、主として黄鉄鉱相中に存在するが、微量の白鉄鉱結晶を含むことがある。いかなる理論によっても束縛されることを望まないが、 FeS_2 粒子を焼結すると、白鉄鉱結晶を黄鉄鉱結晶に変換することもできることがわかっている。例えば、白鉄鉱結晶は、 FeS_2 粒子を、約 400°C より高くかつ約 740°C より低い温度で粒子を焼結する等、加熱することによって、黄鉄鉱結晶に変換することができる。例えば、白鉄鉱結晶は、約 400°C から約 500°C までの温度で焼結することによって黄鉄鉱結晶に変換することができる。 30

【0084】

硫化プロセスは、高純度の合成 FeS_2 粒子を与える。1つの態様においては、合成 FeS_2 粒子は金属ベースの高純度を有する。 FeS_2 は、金属ベースにおいて、約 97% より高い純度を有することができ、約 99% より高い純度を有することが望ましい。1つの実施形態においては、合成 FeS_2 の金属不純物の合計重量濃度は、約 1% 以下であり、別の実施形態においては、約 0.1% 以下であり、別の実施形態においては、約 0.01% 以下である。 40

【0085】

硫化プロセスによって生成された合成 FeS_2 は、硫化鉄（ FeS ）不純物をベースでの高純度を有するとも考えることができる。硫化プロセスによって生成された FeS_2 は、約 $3\text{ 重量}\%$ より少ない硫化鉄不純物、また $1\text{ 重量}\%$ より少ない硫化鉄不純物を有することが望ましい。1つの実施形態においては、 FeS_2 の硫化鉄不純物は、約 0.1% 以下であり、別の実施形態においては、約 0.01% 以下である。 50

【0086】

さらに、硫化プロセスによって生成された合成 FeS_2 はまた、例えば、硫酸塩等、酸化物種が実質的にないものとするができる。1つの実施形態においては、 FeS_2 は約3重量%より少ない酸化物種を有する。硫化プロセスによって形成されるナノ FeS_2 は、典型的には、比較的大きい（例えば、約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 又はそれより大きい）表面積を有し、天然黄鉄鉱又はより大きい FeS_2 粒子よりも、酸化をさらに受けやすい場合がある。ナノサイズの FeS_2 上の酸素の単分子層は、約0から約10重量%までの範囲の酸化物不純物を与えかねない。従って、ナノ FeS_2 粒子をカソード配合に調製する又は焼結してより大きい FeS_2 粒子を与えることができるまで、酸素含有環境への曝露を制限することが望ましい。例えば、ナノ FeS_2 をカソード配合に調製するまで乾燥ボックスに保管する及び／又は乾燥ボックス中でカソード配合を調製することが望ましい。

10

【0087】

方法はまた、 FeS_2 粒子を保護コーティング材料でコーティングして、 FeS_2 粒子の酸化を減少させる又は防止することを含む。1つの態様においては、コーティングは、カソード配合環境中に溶解できる仮コーティングとすることができる。別の実施形態においては、コーティングは導電性材料から形成することができる。好適な導電性材料は、これらに限定されるものではないが、炭素材料、金属材料、金属酸化物、及び有機導電性材料を含む。好適な金属酸化物は、例えば、コバルト酸化物、マンガン酸化物などを含む。好適な有機導電性材料は、例えば、ポリフェニレン派生体を含む。コーティング層への使用に特に好適な導電性材料は、炭素コーティングである。炭素材料は、例えば、アセチレンブラック、グラファイト、カーボンブラック、それらの2つ又はそれ以上の混合物などを含むことができる。保護コーティング層は、噴霧、浸漬、刷毛塗りなどを含む任意の好適な様式で FeS_2 粒子に適用することができる。1つの実施形態においては、保護コーティング層は噴霧熱分解を使用して適用することができる。保護コーティング層の厚さ又はコーティング重量は、特定の目的又は意図された用途に所望のように選択することができるが、一般に、酸化から FeS_2 粒子を適切に保護するのに十分なものにすべきである。

20

【0088】

硫化プロセスは、比較的「クリーン」なプロセスであり、最終の FeS_2 生成物を得るための付加的な分離又は洗浄ステップを必要としない。プロセスの初めの材料として固体硫黄を利用する場合、除去又は洗浄を必要とするあらゆる溶剤なしでプロセスを実行することができる。さらに、硫化プロセスの唯一の他の生成物は水 (H_2O) である。しかしながら、反応が、水の沸点よりも高い、硫黄の融点（約 113°C ）より高い温度で行なわれるので、水は蒸発する。

30

【0089】

粉砕プロセス

別の実施形態においては、合成 FeS_2 は、(i) 鉄粉末及び硫黄粉末を混合して概ね均質の鉄／硫黄粉末混合物を与え、(ii) FeS_2 を形成するのに十分な条件下で粉末混合物を処理することを含むプロセスによって調製することができる。

【0090】

鉄及び硫黄粉末の混合は、例えば、機械粉砕等の任意の好適な技術によって行うことができる。機械粉砕は、これらに限定されるものではないが、ロールミル、造粒ミル、ボールミル、媒体ミル、ビードミル、ヘッドミルなどを含む任意の好適な粉砕装置を使用して行うことができる。鉄及び硫黄粉末の粉砕、並びに、密接な混合は、これらに限定されるものではないが、鋼、セラミック、ガラス、ジルコニア媒体などを含む任意の好適な粉砕媒体を使用して行うことができる。1つの実施形態においては、粉砕媒体は、実質的に鉄がない。鉄を含むにもかかわらず、鋼ショットは粉砕媒体として特に好適である。粉砕媒体は、所望の任意の好適な量で与えることができる。例えば、粉砕媒体に対する鉄及び硫黄粉末の重量比は、例えば、約1：4から約1：10の範囲か、約1：5から約1：10までの範囲か、又は約1：7から約1：10までの範囲とすることができる。1つの実施形態においては、粉砕媒体に対する鉄及び硫黄粉末の重量比は、約1：7とすることがで

40

50

きる。

【0091】

鉄及び硫黄粉末はプロセス制御剤（処理剤とも呼ぶこともできる）の存在の下で混合される。プロセス制御剤は、概ね酸素がないことを除いては、特に限定されない。プロセス制御剤に好適な材料は、例えば、これに限定されないが、ペンタン、ヘプタン、ヘキサン、オクタン、ノナン、デカン、それらの2つ又はそれ以上の組み合わせなどを含むアルカン等の炭化水素を含む。プロセス制御剤は、粉碎プロセス中、鉄及び硫黄粉末から均質な粉末混合物を形成するのを容易にするのに十分な量が存在するべきである。プロセス制御剤が少なすぎると、プロセス制御剤は粉末によって消費されてしまい、粉末が凝塊し、及び／又は、粉末の密接な混合が発生せず、均質な混合が得られない場合がある（例えば、粉末は混合容器の壁に付着して粉碎効率が不十分になることがある）。1つの実施形態においては、プロセス制御剤は、鉄粉末、硫黄粉末及び粉碎媒体の総重量の約5から約15重量パーセントまでの量で存在することができる。1つの実施形態においては、プロセス制御剤は、鉄粉末、硫黄粉末及び粉碎媒体の総重量の約7から約10重量パーセントまでの量で存在する。

10

【0092】

一般に、鉄粉末及び硫黄粉末は、少なくとも鉄対硫黄のモル比が1：2で（すなわち、 FeS_2 を形成するためのFe対Sの少なくとも化学量論比）で存在するべきである。化学量論比によって必要とされる量を超える量の硫黄粉末を与えて、 FeS_2 を形成するために十分な量の硫黄が存在することを保証することが望ましい。例えば、鋼を粉碎媒体として使用する場合には、システムは粉碎媒体から鉄を少量吸収し、処理作業中に少量のFeSの形成をもたらす場合がある。わずかに過剰な硫黄が使用される場合には、余分な硫黄は、粉碎媒体に存在する余分な鉄と反応することができる。

20

【0093】

鉄及び硫黄粉末を、十分な時間混合して、均質な鉄／硫黄粉末混合物を与えることができる。混合の時間は、使用する粉碎プロセス、システムのサイズ（例えば、鉄及び硫黄粉末の合計量）、粉碎媒体の濃度、粉碎媒体の型などによって変わる場合があり、当業者であれば容易に確認できることが理解されよう。1つの実施形態においては、鉄及び硫黄粉末は約5時間ボール粉碎によって混合される。粉碎方法を使用して、高純度の合成 FeS_2 生成物を与えるためには、混合プロセスは、酸化物及び硫化物等の副生成物の形成を嫌う条件下で実行されるべきである。それゆえに、例えば、アルゴンガス等不活性雰囲気中で混合作業を実行することが望ましい。

30

【0094】

鉄及び硫黄粉末の混合に続いて、概ね均質な混合物を十分な条件下で処理して、 FeS_2 を形成する。典型的には、プロセス制御剤を、粉末混合物を処理する前に除去して、 FeS_2 を形成する。プロセス制御剤は、例えば、蒸発を含む任意の好適な方法によって除去することができる。1つの実施形態においては、粉末混合物は、粉末混合物を十分な温度で十分な時間焼鈍することによって処理して、 FeS_2 を形成する。例えば、 FeS_2 は、鉄／硫黄粉末混合物を少なくとも約400℃から FeS_2 の分解温度（約740℃）より低い温度までの範囲の温度で焼鈍することによって形成することができる。1つの実施形態においては、粉末混合物は、約450℃から約500℃までの温度で焼鈍される。加熱は、温度ランプ又は温度勾配を使用して所望の焼鈍温度に達するまで行うことができる。1つの実施形態においては、鉄／硫黄粉末混合物は、温度ランプを使用して、毎分約1℃から約3℃ずつ450℃まで加熱され、次に約45分間、温度を450℃に保持する。加熱ランプは、硫黄の融点を過ぎるまでは比較的低速で温度を上げて、硫黄の全てが鉄に反応して FeS_2 を形成する（かつFeS当の副生成物を形成するのを避ける）ことを保証することが望ましい。加熱の速度は、特定の必要性又は目的に適合するのに望ましいように選択することができる。例えば、温度を第1の速度で硫黄の融点を過ぎるまで上昇させ、次に加熱の最終温度に達するまで、より早い速度で上昇させることができる。

40

【0095】

50

別の実施形態においては、粉末混合物に対して後続の粉砕作業を行うことによって、粉末混合物を処理して、 FeS_2 を形成する。特に、鉄及び硫黄粉末を粉砕して粉末混合物を形成した後、処理剤を粉末混合物から除去して、粉末混合物を粉砕して FeS_2 を形成することができる。第2の粉砕作業は、上述のものを含む任意の好適な粉砕方法を使用して行うことができる。

【0096】

本発明による粉砕方法によって形成された FeS_2 は、約 $1\mu\text{m}$ から約 $10\mu\text{m}$ までの平均粒径を有することができる。さらに、本発明による粉砕方法によって形成された FeS_2 粒子は、いくらかの多孔性（及びいくつかの孔隙容積）を示すことがある。

【0097】

10

粉砕方法によって生成された FeS_2 は、金属ベースにおいて、少なくとも約97%の純度を有し、少なくとも約99%の純度を有することが望ましい。1つの実施形態においては、合成 FeS_2 の金属不純物の合計重量濃度は、約1%以下であり、別の実施形態においては、約0.1%以下であり、別の実施形態においては、約0.01%以下である。さらに、粉砕方法によって生成された FeS_2 は、約3重量%以下の FeS 不純物を有するが、約1重量%以下の FeS 不純物を含むことが望ましい。1つの実施形態においては、 FeS_2 は、約0.1%以下の、別の実施形態においては、約0.01%以下の硫化鉄不純物を有する。

【0098】

いくつかのプロセス制御剤は、粉砕方法によって生成された FeS_2 中に連行されることがある。プロセス制御剤は、鉄及び硫黄粉末の粉砕中に、及び／又は、焼鈍作業中に、生成物中に連行されることがある。より具体的には、プロセス制御剤の炭素が FeS_2 中に連行されることがある。炭化水素プロセス制御剤からの水素原子は、焼鈍作業中に排出され又は除去されて、あとには炭素が FeS_2 中に残る。いかなる特定の理論によっても束縛されることはないが、炭素は、これらに限定されるものではないが、アモルファス炭素、グラファイト、カーバイド、及び FeS_2 中の固体溶液を含む種々の形態で存在することができる。

20

【0099】

FeS_2 中に連行される炭素の量は、粉砕時間、及び鉄及び硫黄粉末を粉砕するのに使用されるプロセス制御剤の量の関数とすることができる。連行される炭素の量は、一般に、粉砕時間が長くなるにつれて増加する。所与の粉砕時間に対して、連行されるプロセス制御剤の量（従って、炭素も）は、鉄及び硫黄粉末の最初の装入に添加されたプロセス制御剤の量が減少するに従って、増加する。

30

【0100】

FeS_2 中に連行される炭素の量は、 FeS_2 の約1重量%以下とすることができる。1つの実施形態においては、粉末中に保持される炭素の量は、 FeS_2 の約0.50重量%以下である。1つの実施形態においては、粉末中に保持される炭素の量は、 FeS_2 の約0.25重量%以下である。1つの実施形態においては、粉末中に保持される炭素の量は、 FeS_2 の約0.15重量%以下である。

【0101】

40

所望であれば、粉砕方法の最初の装入に添加剤又はドーパントを添加し、特定の添加物又はドーパント濃度を有する FeS_2 を提供することができる。ドーパント添加剤は、例えば、1つ又はそれ以上の金属、グラファイト又はカーボンブラックとすることができる。

【0102】

活性材料に加えて、カソード混合物は、典型的には、他の材料を含む。例えば、結合剤は、一般に、粒子材料と一緒に保持して、この混合物を集電体に付着させるのに使用される。金属、グラファイト及びカーボンブラック粉末等の1つ又はそれ以上の導電性材料を添加し、混合物の電気導電性を改善することができる。使用される導電性材料の量は、例えば、活性材料及び結合剤の電気導電性、集電体上の混合物の厚さ、集電体の設計などの

50

要因に依存することがある。また、少量の種々の添加剤を使用して、カソード製造性を高め及び電池性能を強化することができる。以下は、 Li/FeS_2 電池カソード用の活性材料混合物材料の例である。グラファイト：米国オハイオ州ウエストレイクのTimcal America社のKS-6及びTIMREX（登録商標）MX15グレード合成グラファイト。カーボンブラック：米国テキサス州ヒューストンのChevron Phillips Company LP社のグレードC55アセチレンブラック。結合剤：Polymont Plastics Corp.（旧Polysar, Inc.）社製であり、米国オハイオ州アクロンのHarwick Standard Distribution Corp. 社から入手可能なエチレン／プロピレンコポリマー（PEPP）、非イオン水溶性ポリエチレンオキシド（PEO）：米国ミシガン州ミッドランドのDow Chemical Company社のPOLYOX（登録商標）及びテキサス州ヒューストンのKraton Polymers社のG1651グレードスチレン－エチレン／ブチレン－スチレン（SEBS）ブロックコポリマー。添加剤：米国ニューヨーク州タリタウンのMicro Powders Inc. 社製のFLUO HT（登録商標）微粒子化ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）（米国オハイオ州クリーブランドのDarr-Tech Inc. 社から商業的に入手可能）、及びニュージャージー州リッジフィールドのDegussa Corporation Pigment Group社のAEROSIL（登録商標）200グレード溶融シリカ。

10

【0103】

集電体を、カソード表面に配置する又は中に埋め込むことができ、或いは、カソード混合物を、薄い金属ストリップの一方又は両方の側の上にコーティングすることができる。アルミニウムが一般に使用される材料である。集電体は、カソード混合物を含むカソードの部分を超えて延びることができる。この集電体の延長部分は、正極に接続された電気リードとの接点を形成するのに便利な領域を与えることができる。集電体の延長部の容積を最小に保って、電池の内部容積の多くを活性材料及び電解質に利用可能にすることが望ましい。

20

【0104】

FeS_2 カソードは、高揮発性有機溶剤（例えば、トリクロロエチレン）中で活性材料混合物材料のスラリーをアルミニウム箔のシートの両側にロールコーティングし、コーティングを乾燥させて溶剤を除去し、コーティングされた箔をカレンダー加工してコーティングを圧密し、コーティングされた箔を所望の幅に断裁し、断裁されたカソード材料のストリップを所望の長さに切断することによって形成することができる。小さい粒子サイズをもつカソード材料を使用して、セパレータに孔をあけてしまうリスクを最小にすることが望ましい。

30

【0105】

カソードは、電池の正極に電氣的に接続される。これは、図1に示すように、多くは薄い金属ストリップ又はばねの形態である、電気リードを用いて行うことができる。リードは、ニッケルめっきステンレス鋼から形成されることが多い。

【0106】

セパレータは、イオン透過性で電氣的に非導電性の薄い微孔性膜である。セパレータの孔の内部に少なくともいくつかの電解質を保持することができる。セパレータは、アノード及びカソードの隣接する表面間に配置されて、電極を互いに電氣的に絶縁する。セパレータの部分はまた、電池の極と電氣的に接触する他の構成要素を絶縁し、内部短絡を防止することもできる。セパレータの縁部は、少なくとも1つの電極の縁部を超えて延びることが多く、アノード及びカソードが、互いに完全に位置合わせされていない場合でも電氣的に接触しないよう保証する。電極を超えて延びるセパレータの量は最小にすることが望ましい。

40

【0107】

優れた高電力放電性能を提供するために、セパレータは、1994年3月1日に発行され、引用によりここに組み入れられる特許文献6に開示された特性（孔の最小寸法が少な

50

くとも $0.005\text{ }\mu\text{m}$ かつ最大寸法が直径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、孔隙率が 30 から 70 パーセントの範囲、面積比抵抗が $2\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ から $15\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、ねじれが 2.5 未満)を有することが望ましい。好適なセパレータ材料はまた、電池製造プロセス、並びに、内部短絡を引き起こしかねない断裂、分裂、孔、又は他のギャップを生じることなく、電池放電中にセパレータに加わることがある圧力に耐え得るように十分な強度を有するべきである。

【0108】

電池内の合計セパレータ容積を最小にするためには、セパレータは、できるだけ薄くするべきであるが、少なくとも約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上として、カソードとアノードとの間に物理的障壁を存在させて内部短絡を防止するべきである。とは言え、セパレータの厚さは、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $50\text{ }\mu\text{m}$ まで、望ましくは約 $5\text{ }\mu\text{m}$ から約 $25\text{ }\mu\text{m}$ まで、好ましくは約 $10\text{ }\mu\text{m}$ から約 $16\text{ }\mu\text{m}$ 又は約 $20\text{ }\mu\text{m}$ までの範囲に及ぶことができる。必要な厚さは、一部においては、セパレータ材料の強度及び電氣的に絶縁を与える場所での、セパレータにかかる力の大きさ及び位置によって決まる。

【0109】

厚さのほかに、多くの特性がセパレータ強度に影響を及ぼすことがある。そのうちの 1 つが引張応力である。例えば、少なくとも平方センチメートル当たり 800 kgf/cm^2 (kgf/cm^2)、望ましくは少なくとも 1000 kgf/cm^2 (kgf/cm^2) 等の、大きい引張応力が望ましい。微孔性セパレータを形成するのに典型的に使用される製造プロセスにより、引張応力は、典型的には、機械方向 (MD) の方が横方向 (TD) よりも大きい。必要とされる最小引張応力は、一部は電池の直径によって決まる可能性がある。例えば、FR6 型電池については、好ましい引張応力は、機械方向に少なくとも 1500 kgf/cm^2 であり、横方向に少なくとも 1200 kgf/cm^2 であり、FR03 型電池については、機械及び横方向における好ましい引張強度は、それぞれ、 1300 及び 1000 kgf/cm^2 である。引張応力が低すぎる場合には、製造時の力及び電池内部の力により断裂又は他の孔が発生することがある。一般に、引張応力が高いほど、強度の観点からはより良い。しかしながら、引張応力が高すぎると、セパレータの他の望ましい特性に悪影響を及ぼす。

【0110】

引張応力はまた、 kgf/cm で表すことができ、これは、 kgf/cm^2 で表された引張応力の後者に、 cm で表されたセパレータ厚さを掛けることにより計算することができる。 kgf/cm で表された引張応力はまた、セパレータ強度に関連する望ましい特性を識別するのに有用である。従って、セパレータは、機械及び横方向の両方において、少なくとも 1.0 kgf/cm 、好ましくは少なくとも 1.5 kgf/cm 、より好ましくは少なくとも 1.75 kgf/cm の引張応力を有することが望ましい。約 0.45 インチ (11.4 mm) より大きい直径の電池については、少なくとも 2.0 kgf/cm の引張応力が最も好ましい。

【0111】

セパレータ強度の別の指標は、その絶縁破壊電圧である。平均絶縁破壊電圧は、好ましくは少なくとも 2000 ボルトであり、より好ましくは少なくとも 2200 ボルトである。約 0.45 インチ (11.4 mm) より大きい直径の円筒形電池については、平均絶縁破壊電圧は、最も好ましくは少なくとも 2400 ボルトである。絶縁破壊電圧が低すぎる場合には、電池製造中の電気試験 (例えば、電解質を加える前に電極組立体に印加された高い電圧の保持) によって、欠陥のある又は損傷したセパレータをもつ電池を確実に除去することは困難である。絶縁破壊電圧は、他の望ましいセパレータ特性を発揮しながら、できるだけ高いことが望ましい。

【0112】

平均有効孔径は、セパレータ強度の別のより重要な指標である。セパレータを通るイオン輸送を最大にするために大きな孔が望ましいが、孔が大き過ぎる場合には、セパレータに穿孔及び電極間の短絡が生じやすくなる。好ましい最大有効孔径は、 $0.08\text{ }\mu\text{m}$ から

0.40 μm であり、0.20 μm より小さいことがより好ましい。

【0113】

BET比表面積もまた、孔径、並びに、孔数に関連する。一般に、電池放電性能は、セパレータがより高い比表面積を有するときにより良くなる傾向があるが、セパレータ強度はより低くなる傾向がある。BET比表面積は、40 m^2/g より小さいことが望ましいが、少なくとも15 m^2/g 、又は少なくとも25 m^2/g であることが望ましい。

【0114】

優れた高率及び高電力電池の高い放電性能のためには、面積比抵抗が低いことが望ましい。より薄いセパレータは、より低い抵抗を有する傾向があるが、セパレータはまた十分に強くすべきであり、それはどれだけセパレータを薄くできるかを制限する。面積比抵抗は、望ましくは4.3 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ より小さく、より好ましくは4.0 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ より小さく、最も好ましくは3.5 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ より小さい。

【0115】

リチウムバッテリーに使用されるセパレータ膜は、ポリプロピレン、ポリエチレン又は超高分子量ポリエチレンで作られることが多いが、ポリエチレンが好ましい。セパレータは、単層の二軸配向微孔性膜とすることができ、或いは、2つ又はそれ以上の層と一緒に積層して直交方向に望ましい引張強度を与えることもできる。単層はコストを最小限にするために役立ち得る。好適な単層二軸配向ポリエチレン微孔性セパレータは、東燃化学株式会社から入手可能であり、米国ニューヨーク州マセドニアのEXXON Mobile Chemical Co.社から入手可能である。Setela F20DHIグレードセパレータは20 μm の公称厚さを有し、Setela 16MMSグレードは16 μm の公称厚さを有する。

【0116】

アノード、カソード及びセパレータストリップは、電極組立体において一緒に組み合わせられる。電極組立体は、図1に示すように、巻きつけが完了すると電極組立体から引き抜かれるマンドレルの周りに、カソード、セパレータ、アノード及びセパレータのストリップを交互に巻きつけることによって作成された、らせん巻き設計とすることができる。少なくともセパレータの1層、及び／又は、少なくとも電気絶縁膜の1層（例えばポリプロピレン）は、一般に、電極組立体の外側の周りに巻き付けられる。これは、組立体と一緒に保持する一助となり、組立体の幅又は直径を所望の寸法に調整するのに使用することができる等、多くの目的に役立つ。セパレータ又は他の外側フィルム層の最外端は、1枚の粘着テープ又は熱シールによって止めつけることができる。

【0117】

電極組立体は、らせん巻きではなく、電極及びセパレータストリップと一緒に折り畳むことによって形成することができる。ストリップを、延長方向に沿って位置合わせし、次にアコーディオン状に折り畳むことができ、又は、アノード及び一方の電極ストリップがカソードと他方の電極ストリップに対して直角に置かれ、電極は一方が他方を横切るように（直交配向に）交互に折り畳むことができ、いずれの場合においても交互のアノード及びカソード層のスタックを形成する。

【0118】

電極組立体は、ハウジング容器の中に挿入される。らせん巻き電極組立体の場合には、円筒形容器と角柱形容器のいずれにおいても、電極の主要面は容器の側壁に対して垂直である（言い換えれば、電極組立体の中央コアは、電池の縦軸に平行である）。折り畳まれた電極組立体は、典型的には角柱形電池に使用される。アコーディオン折りの電極組立体の場合には、組立体は、電極層のスタックの反対側の端部における平らな電極面が容器の対向する側に隣接するように配向される。これらの構成において、アノードの主要面の合計面積の大部分は、セパレータを通して、カソードの主要面の合計面積の大部分に隣接し、電極の主要面の最外部は、容器の側壁に対して隣接する。このようにして、アノード及びカソードの合計厚さの増加による電極組立体の膨張が、容器側壁によって制約される。

【0119】

汚染材料として非常に少量の（例えば、使用される電解質塩によって、重量で約500 ppmより少ない）水のみを含む非水電解質が、本発明のバッテリー電池において使用される。リチウム及び活性カソード材料と共に使用するのに好適な任意の非水電解質を使用することができる。電解質は、有機溶剤中に溶解した1つ又はそれ以上の電解質塩を含む。Li/FeS₂電池については、適切な塩の例は、臭化リチウム、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸カリウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、及びヨウ化リチウムを含み、好適な有機溶剤は、以下の、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、2, 3-ブチレンカーボネート、ギ酸メチル、γ-ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、3, 5-ジメチルイソキサゾール、n, n-ジメチルホルムアミド及びエーテルのうちの1つ又はそれ以上を含む。塩/溶剤の組み合わせは、十分な電解質及び電気導電性を与えて、所望の温度範囲にわたって電池放電要件を満たすことができる。エーテルは、一般的に低い粘度、優れた湿潤性能、優れた低温放電性能、及び優れた高速放電性能により、多くの場合望ましいものである。これは、エーテルはMnO₂カソードと組み合わせるより安定しており、より高いレベルのエーテルを使用することができるため、Li/FeS₂電池においては特にあてはまる。好適なエーテルは、これらに限定されるものではないが、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジ（メトキシエチル）エーテル、トリグリム、テトラグリム、及びジエチルエーテル等の非環式エーテル、並びに、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、及び、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の環式エーテルを含む。特に好適な非水電解質は、特許文献7に開示される少なくとも1つのエーテルを含む溶剤中のヨウ化リチウムを含む電解質であり、その開示の全てを引用によりここに組み入れる。

【0120】

従って、電解質塩及び有機溶剤の種々の組み合わせを利用して、電気化学電池のための電解質を形成することができる。電解質塩のモル濃度を変更して、電解質の導電特性を修正することができる。有機溶剤中に溶解した1つ又はそれ以上の電解質塩を含む好適な非水電解質の例は、これらに限定されるものではないが、1, 3-ジオキソラン、1, 2-ジエトキシエタン、及び3, 5-ジメチルイソキサゾール（24. 80: 60. 40: 0. 20重量%）の溶剤ブレンドにおける1リットル当たり1モルの溶剤濃度のリチウムトリフルオロメタンスルホネート（14. 60重量%）で、これは2. 5 mS/cmの導電性を有し、1, 3-ジオキソラン、1, 2-ジエトキシエタン、及び3, 5-ジメチルイソキサゾール（23. 10: 56. 30: 0. 20重量%）の溶媒ブレンドにおける1リットル当たり1. 5モルの溶剤濃度のリチウムトリフルオロメタンスルホネート（20. 40重量%）で、これは3. 46 mS/cmの導電性を有し、及び、1, 3-ジオキソラン、1, 2-ジエトキシエタン、及び3, 5-ジメチルイソキサゾール（63. 10: 27. 60: 0. 20重量%）の溶媒ブレンドにおける1リットル当たり0. 75モルの溶剤濃度のヨウ化リチウム（9. 10重量%）で、これは7. 02 mS/cmの導電性を有する非水電解質を含む。本発明の電気化学電池に利用される電解質は、一般に、約2. 0 mS/cmより大きく、望ましくは約2. 5 mS/cm又は約3. 0 mS/cmより大きく、好ましくは約4 mS/cm、約6 mS/cm又は約7 mS/cmより大きい導電性を有する。

【0121】

具体的なアノード、カソード及び電解質の組成及び量を調整して、所望の電池構造、性能及び保管特性を与えることができる。例えば、電池を、1. 0より小さいか、1. 0に等しいか、又は1. 0より大きいアノード対カソード充填比を与えるように設計することができる。1. 0より小さいアノード対カソード充填比の電池は、バランス不足のアノードを有すると考えられ、1. 0より大きいアノード対カソード充填比の電池は、バランス超過のアノードを有すると考えられる。1. 0より小さいか又は1に等しいアノード対カソード充填比を有する電池を与えることが望ましい。本明細書においては、アノード対カ

ソードの充填比は、以下のように計算することができる。

【0122】

直線インチ当たりのアノード容量

(箔厚) × (界面電極幅) × 1 インチ × (20℃におけるリチウム箔の密度) × (リチウムエネルギー密度、3861.7 mAh/gm)

【0123】

直線インチ当たりのカソード容量

(最終のカソードコーティング厚) × (界面電極幅) × 1 インチ × (カソード乾燥混合密度) × (最終カソード密度百分率) × (FeS₂の乾燥重量パーセント) × (FeS₂の純度パーセント) × (FeS₂エネルギー密度、893.58 mAh/gm)

10

【0124】

アノード/カソード充填比 = 直線インチ当たりのアノード容量 / 直線インチ当たりのカソード容量

【0125】

本明細書で使用する「界面電極幅」は、カソードとアノードとの間の界面領域を共有する直線寸法である。「最終のカソードコーティング厚」は、任意のカレンダ加工作業、又はカソードの他の高密度化処理の後のコーティング厚を示す。「最終のカソード密度百分率」は、任意のカレンダ加工作業、又は他の高密度化処理の後の固体容積百分率を示し、100パーセントから任意のカレンダ加工作業、又はカソードの他の高密度化処理の後の孔隙容積百分率を引いたものに等しい。「カソード乾燥混合密度」は、カソードコーティングの固体成分の添加物密度を示す。

20

【0126】

電池は、任意の適切なプロセスで閉鎖しシールすることができる。かかるプロセスは、これらに限定されるものではないが、かしめ(crimping)、再絞り、口金止め、及びそれらの組み合わせを含むことができる。例えば、図1の電池については、電極及び絶縁体コーンが挿入された後、缶の中にビードが形成され、かつ、ガスケット及びカバー組立体(電池カバー、接触ばね及び通気孔ブッシュを含む)が缶の開放端部に配置される。電池は、ビードにおいて支持され、一方、ガスケット及びカバー組立体はビードに対して押し下げられる。ビードの上の缶の先端の直径は、分割された口金を使用して絞られ、ガスケット及びカバー組立体を電池内の所定の位置に保持する。電解質が、通気孔ブッシュ及びカバーの開口部を通して電池の中に充填された後、通気ボールがブッシュの中に挿入され、電池カバー内の開口部をシールする。PTC装置及び端子カバーが、電池カバーの上の電池の上に置かれ、缶の上端が、かしめダイスと共に内向きに折り曲げられ、ガスケット、カバー組立体、PTC装置及び端子カバーを保持し、ガスケットによって缶の開放端部のシールを完了させる。

30

【0127】

上記の説明は、特に、非特許文献1及び非特許文献2において定義されるような、FR6及びFR03型等の円筒形Li/FeS₂電池に関連する。しかしながら、本発明はまた、他の電池のサイズ及び形状に、並びに、他の電極組立体、ハウジング、シール及び圧力解放孔設計の電池に適合させることもできる。

40

【0128】

本発明の特徴及び利点は以下の実施例にさらに示される。

【実施例】

【0129】

比較実施例1

非特許文献3によって説明されるように、合成FeS₂が、Fe₂O₃及び過剰な硫化水素(H₂S)を300-400℃で8-24時間反応させることによって調製される。典型的な反応においては、5gの酸化物を磁器ボートに入れ、次にこれをガラス管に入れる。管を、高温炉に置く。硫化水素を流し始める前に、管中の気体はアルゴンによってパージする。次に、炉を温度まで加熱し、H₂Sを反応時間全体にわたって連続的に流れるよ

50

うにする。反応の終わりに、管を再び不活性ガスでパージし、冷却する。図2は、この比較実施例において生成された生成物のX線回折パターンである。図2に示すように、反応により 43° 、 50° 、 56° 、 62° 、 73° 、 89° 、 94° 、 99° 及び 104° におけるピークによって示されるように、 FeS_2 が生成された。しかしながら、X線回折は、 45° 、 51.5° 、 68° 、 84° 及び 91.5° におけるピークによって証明されるように、この実施例からのプロセスもまた、 FeS を生成することを示す。

【0130】

実施例1：硫化プロセス

合成 FeS_2 は、本発明による以下の硫化プロセスを用いて調製される。約3nmの平均粒径を有するAlfa Aesar社のナノ錆2.6グラム(Fe_2O_3 のナノ粒子)、及び、約1-2 μm の粒径を有するAlfa Aesar社の元素硫黄0.5グラムを、Labconco回転蒸発器の一部であるフラスコに装入する。システムを、 H_2S の導入を開始する前にアルゴンでパージする。フラスコを、オイルバスを使用して所望の温度まで加熱する。硫化水素ガス(N_2 において約6容積%)をシステムに流す。硫化水素を流すことは、加熱前、あるいはオイルバスが所望の温度($125-200^\circ\text{C}$)に達した後を開始することができる。硫化水素に対して適切な時間曝露した後、上述の固体塊に対しては約5-6時間であるが、フラスコをオイルバスから引き上げ、頂部圧力が抜かれ、アルゴンに置換される。フラスコ及び内容物が冷却されたら、キャップが取り付け、速やかに乾燥ボックスに移す。

【0131】

図3は、実施例1によって調製された合成 FeS_2 のX線回折パターンである。図3に示すように、本発明による硫化プロセスからの生成物は、Cr放射を使用して 43° 、 50° 、 56° 、 62° 、 73° 、 89° 、 94° 、 99° 及び 104° におけるピークによって証明されるように、黄鉄鉱結晶相を有する FeS_2 を与える。図3はまた、 39° 、 59° 及び 81° におけるピークによって証明されるように、 FeS_2 生成物におけるいくつかの白鉄鉱結晶の存在を示す。黄鉄鉱及び白鉄鉱は 50° におけるピークを共有する。図3に示すように、生成物は、全く FeS を含まない。

【0132】

図4は、実施例1によって調製された合成 FeS_2 の中間倍率のSEM画像である。図4に示すように、粒子は、約30nmから約60nmまでの範囲の粒径を有するように見える。図5は、実施例1によって調製された FeS_2 の電界放射SEM(FESEM)画像である。図5に示すように、いくつかの例では、粒子は、約10nmから約15nmまでの結晶子サイズを有するいくつかの結晶子の凝塊によって形成されたように見える。

【0133】

表1において、合成 FeS_2 及び天然 FeS_2 の物理特性を比較する。この実施例における FeS_2 粒子の平均BET表面積は、約 $105\text{m}^2/\text{g}$ である。

表1

特性	合成 FeS_2 (実施例1)	天然 FeS_2
粒径 (nm)	30-60	19,000
結晶子サイズ (nm)	10	--
BET表面積 (m^2/g)	105	0.7
中性子放射化 (%酸素)	0.93	1.54
微量金属数 > 1000 ppm	0	11 (Al, As, Ca, Co, Cu, K, Mg, Mn, Pb, Si, Zn)

【0134】

実施例2：硫化プロセス

実施例1の合成 FeS_2 を、 462°C で2時間焼結する。焼結は、 FeS_2 粒子を成長させて、約150nmの粒径及び約73nmの結晶子サイズを有する FeS_2 粒子を生成す

る。図6は、焼結された FeS_2 のX線回折パターンを示す。図6において、実施例1（図3を参照）からの FeS_2 のX線回折パターンが、焼結した FeS_2 のX線回折パターンの上に重ね合わされる。焼結した FeS_2 試料は、より鋭い、より強度なピークを有するパターンによって表される。図6において、実施例1の FeS_2 生成物のパターンの 30° 、 59° 及び 81° におけるピークのそばのアスタリスク記号は、焼結されなかった生成物における白鉄鉱の存在を示す。図6に示すように、焼結した FeS_2 は、白鉄鉱結晶が原因のピークを全く示さない。従って、白鉄鉱結晶は、黄鉄鉱結晶に変換されたと考えられる。

【0135】

実施例2によって調製された合成 FeS_2 の電気性能を、ANSIデジタルスチルカメラ（DSC）テスト方法を使用して分析する。このテストは、以下のように室温で行なわれる。完全に充電された状態の単三電池（AA cell）に比例して縮小され、活性材料として縮尺に合わせた量の FeS_2 を含むテスト媒体（vehicle）において、1.5Wを2秒間加え、次に0.65Wを28秒間加える。このサイクルをあと9回繰り返す。次に、プロセス全体を繰り返す前に、55分間負荷のない状態（レスト状態）で、電池を回復させることを可能にする。この入れ子型ループを、ある低電圧まで繰り返す。1.05Vのカットオフまでの負荷状態の合計時間が報告される。電池中の活性 FeS_2 の量は、天然黄鉄鉱を評価するテストについては約18–20mg、合成 FeS_2 を評価するテストについては約7–10mgである。図7は、典型的な励磁機製品に採用される天然 FeS_2 試料及び実施例2からの合成 FeS_2 の電圧放電特性を示す。図7に示すように、55分のレスト状態OCVと高電力の結果の間の差は、テスト時間の半分よりわずかに長い間（約40時間）約300mVであり、その後次第に1.05Vのカット電圧によって400mVまで増加する。実施例2によって調製された合成 FeS_2 を使用する電池において、テスト時間のほとんどについて、分極は、200mVの低い範囲にあるが、試験時間約60時間付近まで増加を開始せず、約70時間まで400mVの最終的分極まで増加しない。実施例1の合成 FeS_2 は、テスト時間の約半分の間、レスト状態における平均電圧が約1.75Vであり、一方、天然 FeS_2 は約1.55Vに平均化される。図7はまた、実施例2の合成 FeS_2 が、低い定電流率において及び／又は上昇させた温度において見られる既知の2つの台地型放電に似ていることを示す。

【0136】

図8は、20mAの定電流における天然 FeS_2 及び実施例2の合成 FeS_2 の放電プロファイルと比較したものであり、図9は、20mA及び200mAの定電流における放電プロファイルを含むものである。図8及び図9に示すように、室温においては、実施例1の合成 FeS_2 は、低電力（20mA）において2つの台地型放電を示し、また、200mAにおいても2つの台地型放電を示すように見える。

【0137】

比エネルギー密度結果は、200mAで得られた放電データから導出される。図10は、天然 FeS_2 と実施例2の合成 FeS_2 の比エネルギー密度値を比較したものである。図10に示すように、実施例2の合成 FeS_2 のみが約1.4Vより上で有意なエネルギー密度を有する。

【0138】

実施例3：硫化プロセス

実施例1のプロセスから得られた合成 FeS_2 を、約 10^{-7} トールの圧力で真空下において2日間700℃で焼結して、約1μmから約2μmまでの平均粒径を有する合成 FeS_2 粒子を与える。

【0139】

実施例4：硫化プロセス

合成 FeS_2 を、反応を約200℃の温度で実行することを除いて、実施例1で説明された硫化プロセスによって調製する。この実施例における FeS_2 は、約100nmから約150nmまでの範囲の平均粒径を有する。

【0140】

実施例5：粉砕プロセス

合成 FeS_2 を、以下の粉砕プロセスによって調製する。硫黄粉末及び鉄粉末を、硫黄対鉄のモル比約 2 : 1 で SPEX 瓶に装入する。鉄及び硫黄粉末の合計量は、約 13 グラムである。粉砕媒体として使用する炭素鋼ボールも瓶に装入する。粉砕媒体の合計重量は約 89 グラムである。プロセス制御剤として利用する 13 グラムのヘキサンを、アルゴンガスの下で瓶に装入する。粉末を、約 5 時間、機械粉砕して、粉末混合物を与える。粉砕の後、瓶をグローブボックス（不活性アルゴンガス）中で開けて、ヘキサンを蒸発させる。

【0141】

ヘキサンが蒸発した後、粉末混合物を石英中に真空封入し、焼鈍して、 FeS_2 を形成する。粉末混合物を、450℃まで毎分 2℃温度を上昇させて、45 分間 450℃で温度を保持することにより、450℃の温度で加熱することによって焼鈍し FeS_2 を形成する。

【0142】

図 11 は、この実施例において形成された生成物の X 線回折パターンである。図 11 に示すように、生成物は、43°、50°、56°、62°、73°、89°、94°、99° 及び 104° におけるピークによって証明されるように、黄鉄鉱結晶相を有する FeS_2 である。X 線回折パターンはまた、68° において小さいピークを示すが、これは生成物におけるいくつかの FeS が原因である。かかる不純物は、鋼粉砕媒体からのシステムにおける少量の過剰な鉄である場合がある。

【0143】

図 12 は、この実施例によって生成された粒子の SEM 画像である。粒子は、約 2 - 3 μm の平均粒径、及び約 160 nm の結晶子サイズを有する。

【0144】

図 13 は、この実施例によって生成された FeS_2 粒子の断面の SEM 画像である。図 13 はまた、粒子が、いくつかの孔隙容積を有し、従って、いくらか多孔性であることを示す。この実施例の FeS_2 は、約 2.7 m^2/g の BET 表面積を有する。 FeS_2 はまた、 FeS_2 の約 0.15 重量%の炭素濃度を示す。

【0145】

実施例6：硫化プロセス

合成 FeS_2 を、以下の硫化プロセスで調製する。約 3 nm の平均粒径を有する Alfa Aesar 社のナノ錆 (Fe_3O_4 のナノ粒子) 17.5 グラム、及びに、約 1 - 2 μm の粒径を有する Alfa Aesar 社の元素硫黄 3.5 グラムをフラスコに装入する。システムを、 H_2S の導入を開始する前にアルゴンでパージする。フラスコを、オイルバスを使用して加熱する。硫化水素ガスを (N_2 において H_2S 約 40 容積パーセント)、オイルバスの加熱と同じ時間に流し始める。反応は、最終の所望の温度（例えば、約 200℃）まで上昇させる前に、125℃で約 1 時間、進行させる。硫化水素に対して適切な時間曝露した後、上述の固体塊に対しては約 5 時間後であるが、フラスコをオイルバスから引き上げ、頂部圧力を抜き、アルゴンに置換する。フラスコ及び内容物が冷却したら、キャップ取り付け、乾燥ボックスに移す。

【0146】

生成物材料の X 線回折は、 FeS_2 黄鉄鉱 (Cr 放射を使用した ~ 43°、50°、56°、62°、73°、89°、94°、99° 及び 104°) 及び FeS_2 白鉄鉱 (~ 39°、50° 及び 59°) と一致するピークを示した。

【0147】

本発明がその種々の例示的な実施形態を参照してここに説明されたが、本発明は、かかる実施形態に限定されることは意図するものではない。さらに、本出願を読み理解する際に、当業者であれば、開示された技術の精神から逸脱することなく、修正物及び変更物を思い浮かべることができる。開示された技術は、全てのかかる修正物及び変更物を含むこ

10

20

30

40

50

とが意図される。

【符号の説明】

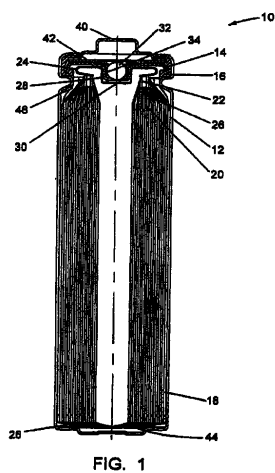
【0148】

- 10：電池
- 12：缶
- 14：電池カバー
- 16：ガスケット
- 18：アノード
- 20：カソード
- 22：金属集電体
- 24：接触ばね
- 26：セパレータ
- 28：ウェル
- 30：通気孔
- 32：通気孔ボール
- 34：熱可塑性ブッシュ
- 40：正極カバー
- 42：正の温度係数（PTC）装置
- 44：絶縁底部ディスク
- 46：絶縁コーン

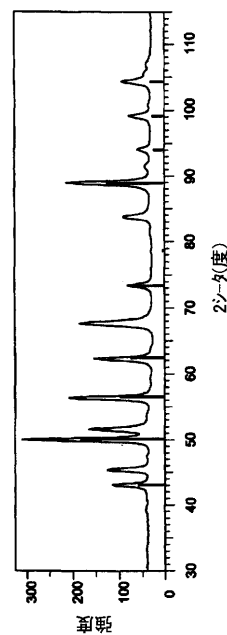
10

20

【図1】



【図2】



【図 3】

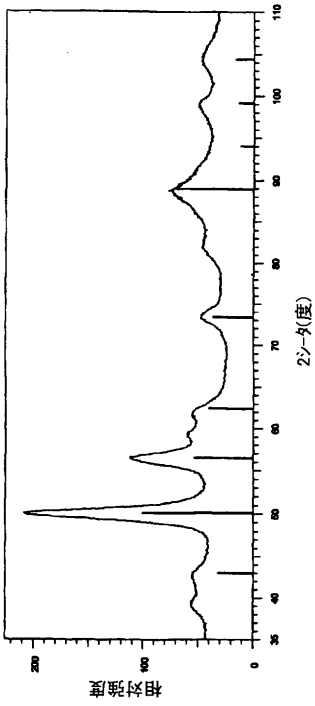


FIG. 3

【図 4】

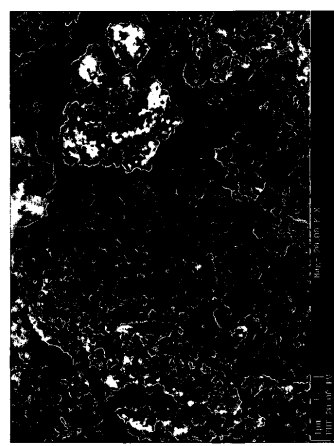


FIG. 4

【図 5】

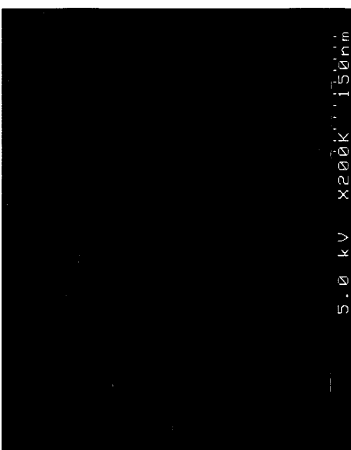


FIG. 5

【図 6】

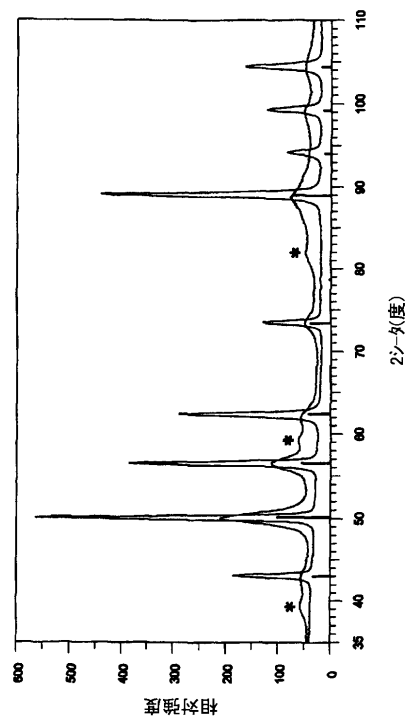


FIG. 6

【図 7】

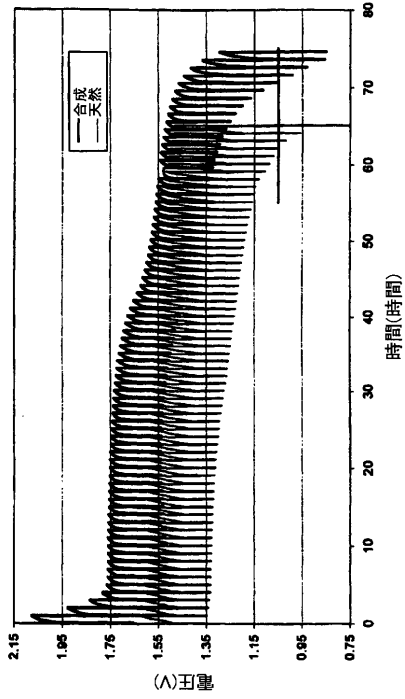


FIG. 7

【図 8】

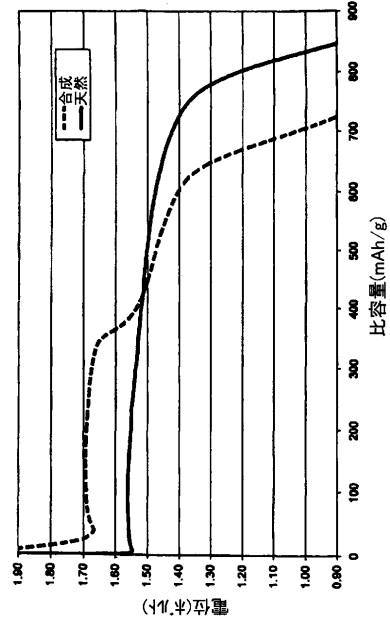


FIG. 8

【図 9】

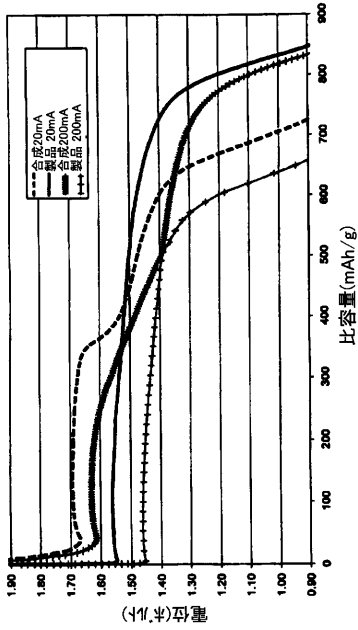


FIG. 9

【図 10】

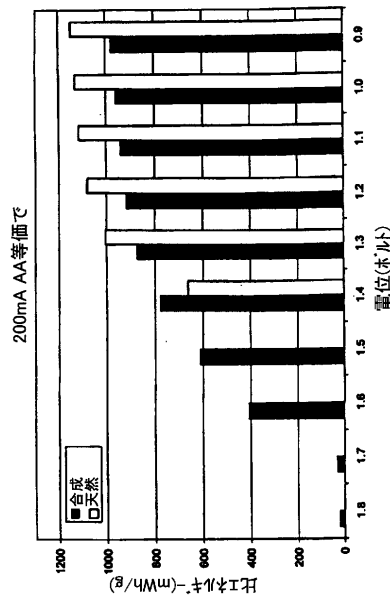


FIG. 10

【図 1 1】

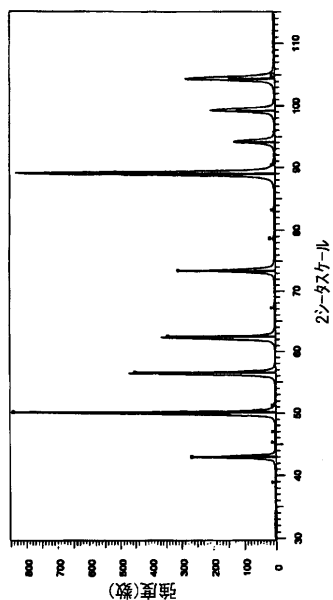


FIG. 11

【図 1 2】

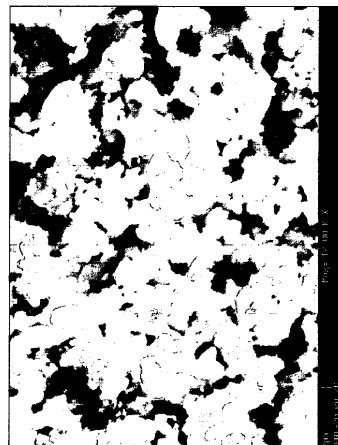


FIG. 12

【図 1 3】



FIG. 13

【手続補正書】

【提出日】平成22年7月16日(2010.7.16)

【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】

合成 FeS_2 を生成するための方法であって、

黄鉄鉱を形成するのに十分な時間、硫黄の融点より高い温度で Fe_2O_3 を元素硫黄及び硫化水素と反応させるステップを含むことを特徴とする方法。

【請求項2】

前記反応は、 125°C から 400°C より下の温度、より好ましくは 125°C から 200°C までの温度で行われることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記反応は、不活性雰囲気中で行われることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記 Fe_2O_3 は、 1nm から 100nm 、より好ましくは 3nm から 10nm までの平均粒径を有することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

保護コーティングを適用するステップは炭素材料、金属材料、金属酸化物、有機導電性材料、又はそれらの2つ又はそれ以上の組み合わせを含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記 FeS_2 粒子は、 5nm から 600nm まで、より好ましくは 250nm 以下の粒径を有することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記 FeS_2 は、 5nm から 100nm までの結晶子サイズを有することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

前記 Fe_2O_3 、元素硫黄及び硫化水素は、 Fe_2O_3 ：硫化水素：元素硫黄が $1:3:0.125$ のモル比で与えられることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

更に、 400°C から 700°C までの温度で FeS_2 粒子を焼結するステップを含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

前記硫化水素は、キャリアガス中に6容積%から99容積%までの硫化水素を含む蒸気であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

前記合成 FeS_2 粒子は、3重量%以下の FeS 不純物、又は3重量%以下の金属不純物、又は0から10重量%までの酸化物不純物を含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項12】

FeS_2 を形成するための方法であって、

プロセス制御剤及び粉碎媒体の存在下で鉄粉末及び硫黄粉末を密接に混合して、概ね均質な粉末混合物を形成し、

前記粉末混合物を、 FeS_2 を形成するのに十分な時間焼鈍する、ステップを含むことを特徴とする方法。

【請求項13】

前記粉末混合物を焼鈍するステップは、前記粉末混合物を少なくとも 450℃の温度から 500℃より低い温度までの温度で加熱するステップを含むことを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記粉末混合物を焼鈍するステップは、前記温度を前記所望の焼鈍温度に達するまで毎分 1 度から 3 度までの速度で上昇させ、該温度を前記所望の焼鈍温度に保持するステップを含むことを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

前記プロセス制御剤は、炭化水素を含み、実質的に酸素部分がないことを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 16】

前記プロセス制御剤は、ペンタン、ヘプタン、ヘキサン、オクタン、ノナン、デカン、又はその 2 つ又はそれ以上の組み合わせを含むことを特徴とする、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

ドーパントを、前記鉄粉末及び前記硫黄粉末と共に粉砕するステップをさらに含むことを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 18】

前記ドーパントは、少なくとも 1 つの金属、グラファイト、カーボンブラック、又はその 2 つ又はそれ以上の組み合わせから選択される導電性材料を含むことを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 19】

前記 FeS_2 は、前記プロセス制御剤から連行された炭素を含むことを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 20】

前記 FeS_2 は、1 重量%以下、より好ましくは 0.15 重量%以下の炭素を含むことを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/011041

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01G49/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, EMBASE, BIOSIS, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SHAO-HORN Y ET AL: "Chemical, structural and electrochemical comparison of natural and synthetic FeS ₂ pyrite in lithium cells" ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 46, no. 17, 15 May 2001 (2001-05-15), pages 2613-2621, XP004239516 ISSN: 0013-4686 the whole document	19, 37, 56, 58
X	US 5 151 262 A (PEMSLER J PAUL [US] ET AL) 29 September 1992 (1992-09-29)	19, 37-42, 47-50, 56, 58
Y	the whole document	51, 52
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 October 2009

Date of mailing of the international search report

28/10/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

King, Ruth

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/011041

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHIN P P ET AL: "Synthesis of FeS ₂ and FeS nanoparticles by high-energy mechanical milling and mechanochemical processing" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 390, no. 1-2, 22 March 2005 (2005-03-22), pages 255-260, XP025330685 ISSN: 0925-8388 [retrieved on 2005-03-22]	19,37, 38, 45-50, 56-58
Y	the whole document	51,52
A	DE 894 842 C (GUENTHER PAUL LUDWIG DR) 29 October 1953 (1953-10-29) page 1, line 23 - page 2, line 5; example 2	1-18, 20-36
A	WO 82/02347 A (GAS SWEETENER INC [US]) 22 July 1982 (1982-07-22) page 2, line 4 - line 36	1-18, 20-36
A	US 6 056 935 A (KAI TADASHI [JP] ET AL) 2 May 2000 (2000-05-02) column 3, line 11 - column 3, line 31	1-18, 20-36
A	US 2006/239882 A1 (SEO DONG-KYUN [US] ET AL AL SEO DONG-KYUN [US] ET AL) 26 October 2006 (2006-10-26) paragraph [0007]	1-18, 20-36
Y	LEHNER S W ET AL: "Vapor growth and characterization of pyrite (FeS ₂) doped with Co, Ni, and As: Variations in semiconducting properties" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 286, no. 2, 15 January 2006 (2006-01-15), pages 306-317, XP025156625 ISSN: 0022-0248 [retrieved on 2006-01-15] the whole document	51,52

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/US2008/011041

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2008/011041

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-37

Synthesis of pyrite by reacting Fe_2O_3 with elemental sulfur and hydrogen sulfide, and synthetic pyrite obtainable by the process.

2. claims: 38-58

Synthesis of pyrite by mixing metallic iron with elemental sulfur in the presence of a process control agent and a milling media and sintering the powder mixture, and synthetic pyrite obtainable by the process.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/011041

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5151262	A	29-09-1992	NONE	
DE 894842	C	29-10-1953	NONE	
WO 8202347	A	22-07-1982	EP 0069145 A1	12-01-1983
US 6056935	A	02-05-2000	AU 709380 B2	26-08-1999
			AU 5779796 A	11-12-1996
			CA 2221920 A1	28-11-1996
			CN 1189108 A	29-07-1998
			WO 9637296 A1	28-11-1996
			US 6258259 B1	10-07-2001
US 2006239882	A1	26-10-2006	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100109070

弁理士 須田 洋之

(74)代理人 100109335

弁理士 上杉 浩

(72)発明者 シメック ジョージ エル

アメリカ合衆国 オハイオ州 44131 セヴン ヒルズ プレザント ラン ドライヴ 75
20

(72)発明者 ウェンプル マイケル ダブリュー

アメリカ合衆国 オハイオ州 44145 ウェストレイク ウェイクフィールド レーン 26
57

(72)発明者 ルクレア ジャロッド ジェイ

アメリカ合衆国 オハイオ州 44145 ウェストレイク デトロイト ロード 27437
スイート エフー22

Fターム(参考) 4G048 AA07 AB02 AB04 AC06 AD04 AE05