

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-2584

(P2018-2584A)

(43) 公開日 平成30年1月11日(2018.1.11)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO 1 G 45/12	(2006.01)	CO 1 G 45/12		4 G 0 4 8
HO 1 M 4/505	(2010.01)	HO 1 M 4/505		5 E 0 7 8
HO 1 M 4/525	(2010.01)	HO 1 M 4/525		5 H 0 5 0
HO 1 M 4/485	(2010.01)	HO 1 M 4/485		
HO 1 G 11/06	(2013.01)	HO 1 G 11/06		
審査請求 未請求 請求項の数 29 O L 外国語出願 (全 17 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願2017-117502 (P2017-117502)	(71) 出願人	000005326
(22) 出願日	平成29年6月15日 (2017.6.15)		本田技研工業株式会社
(31) 優先権主張番号	62/352, 364		東京都港区南青山二丁目1番1号
(32) 優先日	平成28年6月20日 (2016.6.20)	(74) 代理人	100064908
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	15/617, 807	(74) 代理人	100146835
(32) 優先日	平成29年6月8日 (2017.6.8)		弁理士 佐伯 義文
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100175802
			弁理士 寺本 光生
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100126664
			弁理士 鈴木 慎吾

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 修飾酸化物組成物の調製および特性評価

(57) 【要約】

【課題】電気化学応用において有用であり得る修飾された酸化物組成物を提供する。

【解決手段】式 ABO_z を含む修飾された構造を含む酸化物組成物。A成分は、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、GdおよびZnから成る群から選択された少なくとも1つの元素のカチオンを含み、B成分は、V、Cr、Mn、Fe、CoおよびNiから成る群から選択された少なくとも1つの元素のカチオンを含み得る。本開示の酸化物組成物を含む電池およびスーパーキャパシタならびに本開示の酸化物組成物を作製する方法もまた提供される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 ABO_z を含む修飾された構造を含む組成物であって、

式中、A は、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd および Zn から成る群から選択された少なくとも 1 つの元素のカチオンであり、

B は、V、Cr、Mn、Fe、Co および Ni から成る群から選択された少なくとも 1 つの元素のカチオンであり、

A は、0.005 から 0.2 の範囲のモル分率 X_A で存在し、

B は、0.8 から 0.995 のモル分率 X_B で存在し、

z は、 ABO_z 組成物の電荷をバランスさせる、組成物。

10

【請求項 2】

B 元素が V、Cr、Mn および Fe から成る群から選択された少なくとも 1 つの元素である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

B 元素が混合酸化状態で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

0.05 < X_A < 0.2、かつ 0.8 < X_B < 0.95 である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

Ru、Rh、Pd、Pt、Ag および Au から成る群から選択された貴金属添加物をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

20

【請求項 6】

修飾された構造が酸修飾された構造を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記酸修飾された構造が式 $YMnO_3$ を含む、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

酸によって修飾された構造が斜方晶系結晶構造を含む、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

電解質と、

アノードと、

前記アノードの外周と連通する集電体と、

請求項 1 に記載の組成物を含むカソードと、

前記アノードと前記カソードとの間に配置されるセパレータと、

を備える電気化学電池。

30

【請求項 10】

修飾 ABO_z 系組成物を調製する方法であって、

開始 ABO_z 組成物を提供する段階と、

酸成分を提供する段階と、

前記開始 ABO_z 組成物から A の一部を除去して修飾 ABO_z 組成物を生成するために、第 1 の時間および温度条件で、前記開始 ABO_z 組成物および前記酸成分を接触させる段階と、

40

前記修飾 ABO_z 組成物の相転移温度未満の温度まで前記修飾 ABO_z 組成物を加熱する段階と、を含む、方法。

【請求項 11】

前記酸成分との接触により前記開始 ABO_z 組成物から A の 50% から 90% が除去される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記酸成分との接触により前記開始 ABO_z 組成物から B の一部が除去される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

50

前記酸成分との接触により、前記開始 ABO_z 組成物から B が除去される毎に、前記開始 ABO_z 組成物から略 2 つの A が除去される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】

前記開始 ABO_z 組成物が斜方晶系結晶構造を含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 15】

前記酸成分が、前記修飾 ABO_z 組成物を生成するために十分な強さの酸を含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 16】

前記修飾 ABO_z 組成物を金属イオン源と接触させる段階をさらに含む、請求項 10 に記載の方法。

10

【請求項 17】

前記修飾 ABO_z 組成物において、A が、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd および Zn から成る群から選択された少なくとも 1 つの元素のカチオンであり、B が、V、Cr、Mn、Fe、Co および Ni から成る群から選択された少なくとも 1 つの元素のカチオンであり、A が 0.005 から 0.2 のモル分率 X_A で存在し、B が 0.8 から 0.995 のモル分率 X_B で存在し、z が ABO_z 組成物の電荷をバランスさせる、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 18】

前記修飾 ABO_z 組成物が式 $YMnO_3$ を含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記開始 ABO_z 組成物が斜方晶系結晶構造を含む、請求項 17 に記載の方法。

20

【請求項 20】

前記相転移温度が 450 以下である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 21】

A が Y のカチオンであり、かつ B が V、Cr、Mn、Fe、Co および Ni から成る群から選択された少なくとも 1 つの元素のカチオンである、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 22】

修飾 $AA'BB'O_z$ 組成物を調製する方法であって、

開始 $AA'BB'O_z$ 組成物を提供する段階と、

酸成分を提供する段階と、

30

前記開始 $AA'BB'O_z$ 組成物から A、A'、B および B' の一部を除去して修飾 $AA'BB'O_z$ 組成物を生成するために、第 1 の時間および温度条件で、前記開始 $AA'BB'O_z$ 組成物を前記酸成分と接触させる段階と、

前記修飾 $AA'BB'O_z$ 組成物をその相転移温度未満の温度まで加熱する段階と、を含む、方法。

【請求項 23】

A が Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd および Zn から成る群から選択された少なくとも 1 つの元素のカチオンを含み、かつ A' とは異なる、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

A' が Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd および Zn から成る群から選択された少なくとも 1 つの元素のカチオンを含み、かつ A とは異なる、請求項 22 に記載の方法。

40

【請求項 25】

B が V、Cr、Mn、Fe、Co および Ni から成る群から選択された少なくとも 1 つの元素のカチオンを含み、かつ B' とは異なる、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 26】

B' が V、Cr、Mn、Fe、Co および Ni から成る群から選択された少なくとも 1 つの元素のカチオンを含み、かつ B とは異なる、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 27】

50

開始組成物が斜方晶系結晶構造を含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 28】

前記加熱する段階が、450 以下の温度まで加熱する段階を含む、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 29】

前記修飾 $AA'BB'O_z$ 組成物において、

A が 0.005 から 0.2 の範囲のモル分率 X_A で存在し、

A' が 0 から 0.2 の範囲のモル分率 $X_{A'}$ で存在し、

B が 0.8 から 0.995 の範囲のモル分率 X_B で存在し、

B' が 0 から 0.995 の範囲のモル分率 $X_{B'}$ で存在し、

10

z が前記修飾 $AA'BB'O_z$ 組成物の電荷をバランスする、請求項 22 に記載の方法

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

優先権情報

本出願は、2016年6月20日に提出された米国仮出願番号 62/352,364 号の優先権を主張するものであり、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

本開示は、酸化物組成物、特に修飾酸化物組成物に関する。本開示はまた、修飾酸化物を含む電池およびスーパーキャパシタなどの電気化学応用ならびにその製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0003】

様々な電池およびスーパーキャパシタの応用において、酸化物、特に酸化マンガンは、その高い充電容量、低いコスト、および低い毒性のために、極めて有用であることを証明してきた。特に、高い充電容量及び低い毒性を有することから、酸化マンガン（特に二酸化マンガン）は、電極（例えばカソード構成要素として）に使用するための有望な材料として考えられてきた。アルファ（ α ）、ベータ（ β ）およびガンマ（ γ ）形態など、さまざまな形態の二酸化マンガン（ MnO_2 ）が存在する。これらは、電池およびスーパーキャパシタの両方における応用に有用であった。

30

【0004】

しかしながら、 MnO_2 は、特に、低いサイクル特性および貯蔵容量を示すため、充電式電気化学電池における使用が制限される。したがって、電気化学応用において有用であり得る修飾された酸化物組成物が必要である。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示は、酸化物組成物に関する。いくつかの態様によると、組成物は、式 ABO_z を含む構造を含み、式中 A 成分は、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd および Zn から成る群から選択された少なくとも 1 つの元素のカチオンを含み、B 成分は、V、Cr、Mn、Fe、Co および Ni から成る群から選択された少なくとも 1 つの元素のカチオンを含み得る。いくつかの態様によると、成分 A は、0.005 から 0.2 の範囲のモル分率 X_A で存在し得る。いくつかの態様によると、成分 B は、0.8 から 0.995 の範囲のモル分率 X_B で存在し得る。いくつかの態様によると、z は、 ABO_z 組成物の電荷をバランスさせるのに十分であってよく、構造は結晶構造、例えば、主に斜方晶および/または斜方晶系結晶構造であり得る。いくつかの態様によると、本開示は、 $YMnO_z$ を含む組成物に関する。

40

【0006】

本開示はまた、一般的に、本開示の組成物を作製する方法に関する。例えば、いくつか

50

の態様によると、本開示は、本明細書に記載されているように、修飾 ABO_z 組成物（例えば、修飾 $YMnO_3$ 組成物）を調製する方法に関する。

【0007】

いくつかの態様によると、本開示の方法は、開始 ABO_z 組成物および酸成分を提供する段階と、開始 ABO_z 組成物から A および / または B 成分の少なくともいくらかを除去するために、第 1 の時間および温度で開始 ABO_z 組成物および酸成分を接触させる段階であって、それにより修飾 ABO_z 組成物を生成する、段階と、修飾 ABO_z 組成物の相転移温度未満の温度まで修飾 ABO_z 組成物を加熱する段階と、を含み得る。いくつかの態様によると、方法は、任意選択的に、修飾 ABO_z 組成物を分離する段階を含み得る。いくつかの態様によると、例えば、方法は、開始 $YMnO_3$ 組成物および酸成分を提供する段階と、開始 $YMnO_3$ 組成物から Y および Mn の両方の一部を除去して修飾 $YMnO_3$ 組成物を生成するために、第 1 の時間および温度で開始 $YMnO_3$ 組成物および酸成分を接触させる段階と、修飾 $YMnO_3$ 組成物をその相転移温度未満の温度まで加熱する段階と、修飾 $YMnO_3$ 組成物を任意選択的に分離する段階と、を含み得る。

10

【0008】

いくつかの態様によると、酸化物組成物を調製する方法は、開始 $AA'BB'O_z$ 組成物を提供する段階と、酸成分を提供する段階と、開始 $AA'BB'O_z$ 組成物から A, A', B および B' の一部を除去するために、第 1 の時間および温度で開始 $AA'BB'O_z$ 組成物を酸成分と接触させる段階であって、それにより修飾 $AA'BB'O_z$ 組成物を生成する、段階と、修飾 $AA'BB'O_z$ 組成物をその相転移温度未満の温度まで加熱する段階と、任意選択的に修飾 $AA'BB'O_z$ 組成物を分離する段階と、を含み得る。

20

【0009】

本開示はまた、一般的に、本開示の酸化物組成物を含む充電式電気化学電池に関する。いくつかの態様によると、充電式電気化学電池は、電極（例えばカソード）材料として本開示の組成物を含み得る。「アノード」および「カソード」という用語は、セルが充電されているかまたは放電しているかによって負極および正極の各々に適用されることが理解されるが、以降では、「アノード」という用語は負極を指し、「カソード」という用語は正極を指すものとして使用される。

【0010】

発明のさらなる理解を提供するために含められ、本明細書に組み込まれ、その一部を構成している添付の図面は、発明の好ましい実施形態を図示するものであり、詳細な説明とともに、発明の原理を説明するために役立つ。

30

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】開始 $YMnO_3$ 組成物に対する酸の影響を示す XRD データを示す。

【図 2】開始 $YMnO_3$ 組成物に対する酸の影響を示すラマンスペクトルを示す。

【図 3 a】本開示の態様による開始 ABO_z 組成物の斜方晶単位格子の例を示す。

【図 3 b】本開示の態様による修飾 ABO_z 組成物の斜方晶単位格子の例を示す。

【図 4】本開示の態様による ABO_z 組成物に対応する XRD パターンを示す。

【図 5 a】実施例 1 による略 1 : 1 . 2 2 モル比のイットリウム（硝酸イットリウム（III）五水和物）とマンガン（硝酸マンガン（III）六水和物）を使用して調製した $YMnO_3$ 粉末の XRD 分析を示す。

40

【図 5 b】実施例 1 による略 1 : 1 モル比のイットリウム（硝酸イットリウム（III）五水和物）とマンガン（硝酸マンガン（III）六水和物）を使用して調製した $YMnO_3$ 粉末の XRD 分析を示す。

【図 6】実施例 4 による酸処理後の $LaMnO_3$ 組成物に対する XRD データを示す。

【図 7 a】210 サイクルの充電および放電の各々の試験後の実施例 5 による $YMnO_3$ 含有電極の容量を示す。

【図 7 b】実施例 5 による $YMnO_3$ 含有電極に対する電圧と容量との間の関係を示す。

【図 8 a】100 サイクルの充電および放電の各々の試験後の実施例 7 による $LaMnO_3$

50

₃ 含有電極の容量を示す。

【図 8 b】実施例 7 による LaMnO_3 含有電極に対する電圧と容量との間の関係を示す。

【図 9 a】110 サイクルの充電および放電の各々の試験後の実施例 8 による LaMnO_3 含有電極の容量を示す。

【図 9 b】実施例 8 による LaMnO_3 含有電極に対する電圧と容量との間の関係を示す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本開示は、一般的に酸化物組成物に関する。本明細書において使用する用語「酸化物」は、酸素および別の元素または元素の群を含む組成物を意味するものと理解される。いくつかの態様によると、本開示は、一般的に、式 ABO_z を含む構造を含む酸化物組成物に関し、式中 A 成分は、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd および Zn からなる群から選択された少なくとも 1 つの元素のカチオンを含み得、B 成分は、V、Cr、Mn、Fe、Co および Ni からなる群から選択された少なくとも 1 つの元素のカチオンを含み得る。いくつかの態様によると、z は、 ABO_z 組成物の電荷をバランスさせるのに十分でなければならず、構造は、結晶、例えば主に斜方晶および / または斜方晶系の単位格子であり得る。いくつかの態様によると、本開示は、 YMnO_z を含む組成物に関する。組成物中に貴金属添加物もまた存在し得る。貴金属添加物の例は、限定的でないが、Ru、Rh、Pd、Pt、Ag および Au から成る群から選択されたものを含む。

10

20

【0013】

いくつかの態様によると、A 成分は、1 つの元素または元素の組み合わせを含み得る。例示的な例では、A 成分は Y であり、単独であるかまたは少なくとも 1 つの他の元素との組み合わせのいずれかである。

【0014】

いくつかの態様によると、B 成分は、1 つの元素または元素の組み合わせを含み得、B 成分は、混合酸化状態を含み得る。例示的な例では、B 成分は Mn であり、Mn は Mn^{3+} / Mn^{4+} などの混合酸化状態で存在し、 Mn^{4+} が優位な酸化状態である。 Mn^{3+} の濃度は少なくとも部分的に Mn 欠陥の数および組成物中の残りの Y の濃度に依存し得る。本明細書において使用する用語「欠陥」は、 O_z の値によって補われる電荷である結晶構造中の付加的または不足原子を指す。

30

【0015】

本開示はまた、一般的に、本明細書に記載された組成物を作製する方法に関する。例えば、いくつかの態様によると、本開示は、本明細書に記載されるような ABO_z 組成物（例えば修飾 YMnO_3 組成物）を調製する方法に関する。A 成分は、モル分率 X_A で存在し得、 X_A は 0.005 から 0.2 の範囲であり、B 成分は、モル分率 X_B で存在し得、 X_B は 0.8 から 0.995 の範囲である。

【0016】

本方法は、開始 ABO_z 組成物および酸を提供する段階と、少なくとも A および / または B 成分のいくらかを開始 ABO_z 組成物から除去するために所望の温度である時間、開始 ABO_z 組成物と酸を接触させることによって ABO_z 組成物を修飾する段階であって、それにより修飾 ABO_z 組成物（以降、「m - ABO_z 」と称する）を生成する、段階と、m - ABO_z の相転移温度未満の温度まで m - ABO_z を加熱する段階と、を含み得る。

40

【0017】

いくつかの態様によると、開始 ABO_z 組成物（例えば YMnO_3 ）を酸と接触させる段階は、開始 ABO_z 組成物から A 成分（例えば YMnO_3 から Y）を最大 99%、任意選択的に略 10% から 92%、任意選択的に略 30% から 92%、任意選択的に略 40% から 92%、任意選択的に略 50% から 92%、任意選択的に 80% から 92% 除去し得

50

る。いくつかの態様によると、開始 ABO_z 組成物（例えば $YMnO_3$ ）を酸と接触させる段階は、開始 ABO_z 組成物から B 成分の一部を除去し得る。例えば、酸相互作用は、開始 $YMnO_3$ 組成物から Mn の一部を除去し得る。

【0018】

本明細書において使用する用語「酸」は、 $m-ABO_z$ を生成するための任意の水性または非水性の酸を含み得る。適当な酸のいくつかの例示的な例は、硝酸、塩酸、硫酸および過塩素酸、ならびにこれらの混合物を含む。

【0019】

開始 ABO_z 組成物および酸は、少なくとも略 1 時間、好ましくは少なくとも略 2 時間、より好ましくは少なくとも略 3 時間、最も好ましくは略 4 時間接触され得る。いくつかの態様によると、開始 ABO_z 組成物および酸は、略 2 4 時間接触され得る。

10

【0020】

図 1 は、X 線粉末回折 (XRD) を使用した、斜方晶構造を有する開始 $YMnO_3$ 組成物に対する酸の影響の例を示す。特に、図 1 は、初期、2、4、および 2 4 時間の酸にさらされた後の開始 $YMnO_3$ 組成物に対する XRD データを示す。図 1 からわかるように、初期および 2 時間で観測されたピークのほとんどが 4 時間の酸処理後には存在せず、組成物が 4 時間の酸処理後に修飾 $YMnO_3$ 組成物へと十分に変換されたことが示唆される。

【0021】

図 2 は、ラマンスペクトルを使用した、斜方晶構造を有する開始 $YMnO_3$ 組成物に対する酸の影響の例を示す。特に、図 2 は、 $YMnO_3$ 組成物のスペクトルに加えて、1、2、4 および 2 4 時間の間酸成分にさらされた後の開始 $YMnO_3$ 組成物に対するラマンスペクトルを示す。図 2 からわかるように、略 380 および 480 cm^{-1} の最初のラマンピークはなくなり、略 620 cm^{-1} の最初のピークは略 640 cm^{-1} へとシフトした。特に、4 時間と 2 4 時間のスペクトルの類似は、4 時間の酸処理後に組成物が修飾 $YMnO_3$ 組成物へと十分に変換されていたことを示唆している。

20

【0022】

開始および / または修飾 ABO_z 組成物は、結晶構造を含み得る。本明細書において使用する用語「結晶構造」は、構成要素が規則配列に配列された材料の構造を指す。いくつかの態様によると、開始 ABO_z 組成物の結晶構造は、本明細書に記載されるように、開始 ABO_z 組成物からの A 成分の除去を最適化するように選択され得る。例えば、開始 ABO_z 組成物は、主に斜方晶および / または斜方晶単位格子を有し得るため、本明細書に記載されているように、修飾 ABO_z を得るために酸性成分と接触させたときに開始 ABO_z 組成物から A 成分が除去されることが可能となる。「斜方晶系構造」との用語は、斜方晶構造に対応する空間形状および格子対称性を有するが、原子組成のために斜方晶構造とはわずかに異なる実際の形状空間特性（例えば単位格子パラメータ）を有し得る構造を指す。本明細書において使用する用語「主に斜方晶および / または斜方晶系」とは、最も優勢な原子配列が斜方晶および / または斜方晶系である結晶構造を指す。例示的な例では、開始 ABO_z 組成物は、少なくとも略 60 % 斜方晶および / または斜方晶系、好ましくは少なくとも略 70 %、最も好ましくは少なくとも略 80 %、さらに好ましくは少なくとも略 90 %、最も好ましくは 100 % である構造を含み得る。いくつかの態様によると、残りの開始 ABO_z 組成物構造は、追加の結晶配列、例えば六方晶および / または六方晶系の構造を含み得る。

30

40

【0023】

多様な合成方法を使用して ABO_z 組成物を提供することができることを理解すべきである。ある例では、Y および硝酸マンガン固体有機酸と混合し、か焼することができる。最終的な組成物は 1 : 1 (Y : Mn) であるが、開始比率は、 $m-ABO_z$ 組成物を形成する際の酸との反応性を最適化するために調節され得る。

【0024】

図 3 は、本開示の態様による ABO_z 単位格子の例を示す。図 3 a は、A 成分 (2) と

50

、B成分(3)と、O(4)とを含む開始 ABO_z 組成物(1)の単位格子の例を示す。図3bに示すように、修飾 ABO_z 組成物(5)は、少なくともA成分(2)およびB成分(3)の一部がそこから除去された、開始 ABO_z 組成物(1)と類似した構造を有し得る。図3bにおける半分の原子の表示は、2つの単位格子の間で半分の原子を共有することを示唆する。

【0025】

図4に見られるように、 $m-ABO_z$ 組成物は、アフテンスク構造のXRDパターン(7)に実質的に対応するXRDパターン(6)を表す。アフテンスクは ε -酸化マンガンの天然に存在する鉱物形態であり、電解マンガン酸化物としても知られる。図3に示す組成物の表示は、 ε -酸化マンガンの修飾であり、修飾とは、成分A(例えばY)カチオンを MnO_2 層における空位に挿入することである。

10

【0026】

いくつかの態様によると、開始 ABO_z 組成物は、特定の結晶構造を提供するモル比でA成分およびB成分を含む前駆体から合成され得る。例えば、いくつかの態様によると、開始 ABO_z 組成物は、A成分およびB成分を略1:1から1:4、好ましくは略1:1から略1:1.4、より好ましくは略1:1から1:1.2の間のモル比で含む前駆体から合成され得る。いくつかの態様によると、開始 ABO_z 組成物は、A成分およびB成分を略1:1.22のモル比で含む前駆体を使用して合成され得るため、本明細書に記載されるように、主に斜方晶および/または斜方晶系の構造を有する開始 ABO_z 組成物が得られる。

20

【0027】

$m-ABO_z$ 組成物の相転移温度は、略700 以下、好ましくは略600 以下、最も好ましくは略500 以下であり得る。

【0028】

方法は、 $m-ABO_z$ 組成物(例えば修飾 YMO_3 組成物)を金属イオン源と接触させるステップを含み得る。 $m-ABO_z$ 組成物と相互作用し得る金属イオンの例は、限定的でないが、Ru、Rh、Pd、Pt、AgおよびAuから成る群から選択された貴金属添加物を含む。

【0029】

いくつかの態様によると、修飾酸化物組成物を調製する方法は、開始 $AA'BB'O_z$ 組成物を提供する段階と、酸成分を提供する段階と、開始 $AA'BB'O_z$ 組成物からA、A'、BおよびB'の一部を除去するために、第1の時間および温度で開始 $AA'BB'O_z$ 組成物を酸成分と接触させる段階であって、それにより修飾 $AA'BB'O_z$ 組成物が生成される、段階と、修飾 $AA'BB'O_z$ 組成物をその相転移温度未満の温度まで加熱する段階と、任意選択的に修飾 $AA'BB'O_z$ 組成物を分離する段階と、を含み得る。

30

【0030】

いくつかの態様によると、修飾 $AA'BB'O_z$ 組成物は、略650 以下、好ましくは略550 以下、最も好ましくは略450 以下の温度まで加熱され得る。

【0031】

いくつかの態様によると、開始および/または修飾 $AA'BB'O_z$ 組成物のA、A'、BおよびB'成分のいかなる組み合わせも除外され得る。例えば、本明細書に記載された修飾 $AA'BB'O_z$ 組成物を調製する方法は、開始 ABO_z 、 $AA'BO_z$ 、 $ABB'O_z$ 、もしくは $AA'BB'O_z$ 組成物および/またはその任意の組み合わせを提供する段階を含み得る。

40

【0032】

いくつかの態様によると、開始 $AA'BB'O_z$ 組成物および酸成分は、少なくとも略1時間、好ましくは少なくとも略2時間、より好ましくは少なくとも略3時間、最も好ましくは略4時間接触され得る。いくつかの態様によると、開始 $AA'BB'O_z$ 組成物および酸成分は、略24時間接触され得る。

50

【0033】

いくつかの態様によると、 $AA'BB'O_z$ 組成物の A 成分は、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd および Zn から成る群から選択された少なくとも 1 つの元素のカチオンを含み得る。いくつかの態様によると、 $AA'BB'O_z$ 組成物の A' 成分は、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd および Zn から成る群から選択された少なくとも 1 つの元素のカチオンを含み得る。

【0034】

いくつかの態様によると、 $AA'BB'O_z$ 組成物の B 成分は、V、Cr、Mn、Fe、Co および Ni から成る群から選択された少なくとも 1 つの元素のカチオンを含み得る。いくつかの態様によると、 $AA'BB'O_z$ 組成物の B' 成分は、V、Cr、Mn、Fe、Co および Ni から成る群から選択された少なくとも 1 つの元素のカチオンを含み得る。

10

【0035】

いくつかの態様によると、本開示の組成物は、イオン挿入および/または相互作用および/または放出可能な格子構造を含み得る。例えば、いくつかの態様によると、イオンは、 $m-ABO_z$ 組成物の格子構造へと挿入（および/または相互作用）され得、 $m-ABO_z$ 組成物は、例えば主に斜方晶および/または斜方晶系結晶構造を有し得る。いくつかの態様によると、イオンは、電荷移動反応に関与し得る。したがって、本開示の $m-ABO_z$ 組成物は、例えば、充電式電池および/またはキャパシタ材料における電極として使用することができる。

20

【0036】

本開示はまた、一般的に、本開示の組成物を含む、一次リチウム電池、充電式リチウムイオン電池などの電池に関する。例えば、充電式リチウムイオン電池は、イオン性リチウム塩の非水溶液または固体ポリマー電解質を含むセルを備え得る。リチウム塩の例は、過塩素酸リチウム、六フッ化ホウ酸リチウム、および任意のその他の電解質に溶解するリチウム塩を含む。本開示による充電式リチウムイオン電池はまた、充電および放電の複数サイクルを通してイオン挿入および放出の両方が可能である本発明の組成物を含むカソードを備え得る。いくつかの態様によると、充電式リチウムイオン電池はまた、カソードの外面に近接した集電体と、例えば、リチウムイオンが通過可能な有孔またはミクロ多孔性有機ポリマー膜であるセパレータとを備え得る。いくつかの態様によると、充電式電気化学電池はまた、アノードおよび/またはアノードの外面に近接した集電体を備え得る。いくつかの態様によると、リチウムイオンは、放電の間に電解質を介してアノードからカソードへと移動し得、電子または電流は、外部回路を通して組成物からカソードへと流れる。いくつかの態様によると、リチウムイオンおよび電子は、充電式電気化学電池を再充電する際に、電解質を介してまたは外部回路を通してそれぞれ逆方向に移動し得る。

30

【0037】

本明細書に記載された態様は上記の例示的態様とあわせて説明されたが、周知のまたは現在予測され得ない様々な代替、修正、変更、改良および/または実質的な等価物もまた当業者に明らかとなり得る。したがって、上記の例示的態様は、例示目的であり、限定することを意図するものではない。本開示の精神および範囲を逸脱することなく様々な変更が加えられ得る。したがって、本開示は、周知のまたは後に開発される代替、修正、変更、改良および/または実質的な等価物のすべてを包含することを意図する。

40

【0038】

したがって、特許請求の範囲は、本明細書に示された態様に限定されることを意図されるものではなく、特許請求の範囲の記載に一致する全範囲に従うべきである。単数の要素に対する言及は、そのように明記されていない限り、「1つおよび1つのみ」を意味すること意図するものではなく、「1つまたは複数」を意味するものである。当業者に知られているまたは後に知られる、本開示を通して記載された様々な態様の要素に対する全ての構造的および機能的等価物は、本明細書に組み込まれ、特許請求の範囲に包含されることが意図される。さらに、本明細書に開示されたものは、その開示が特許請求の範囲に記載

50

されているか否かにかかわらず公衆に献呈されることが意図されるものではない。「のための手段」という用語を使用して明確に記載されていない限り、いかなる特許請求の範囲の要素もミーンズ・プラス・ファンクションとして解釈されるべきものではない。

【0039】

さらに、「実施例」という用語は、本明細書において、例、実例、または例示としての役割を果たすこと意味するものとして使用される。本明細書に「実施例」として記載された態様は、必ずしもその他の態様より好ましいまたは有利であるものと解釈されるべきではない。明確に記載されていない限り、「いくつかの」という用語は、1つまたは複数を指す。「A、BまたはCの少なくとも1つ」、「A、BおよびCの少なくとも1つ」および「A、B、Cまたはそれらの組み合わせ」などの組み合わせは、A、Bおよび/またはCの任意の組み合わせを含み、複数のA、複数のB、または複数のCを含み得る。特に、「A、BまたはCの少なくとも1つ」、「A、BおよびCの少なくとも1つ」および「A、B、Cまたはそれらの組み合わせ」などの組み合わせは、Aのみ、Bのみ、Cのみ、AおよびB、AおよびC、BおよびC、またはAおよびBおよびCであってよく、これらの組み合わせは、1つまたは複数の要素またはA、BもしくはCの要素を含み得る。特許請求の範囲に明確に記載されていない限り、本明細書中のいかなる開示も公衆に献呈することを意図するものではない。

10

【0040】

以下の実施例は、本発明を作成および使用する方法の完全な開示および説明を当業者に提供するために提示されたものであり、発明者が発明として見なすものの範囲を制限することを意図するものでなく、以下の実験が実施した実験のすべてまたは唯一の実験を表すことを意図するものでもない。使用した数値（例えば量、寸法など）に関して正確さを保証するよう努めたが、実験誤差および偏差が考慮されるべきである。

20

【0041】

実験詳細

実施例1： YMnO_3 の調製

硝酸イットリウム（III）五水和物、硝酸マンガンの（II）六水和物、およびクエン酸またはリンゴ酸のいずれかの有機酸の均質化混合物を、イットリウム対マンガンのモル比が略1：1.22または1：1.6のモル比でビーカーに加えた。混合物を3時間にわたって350℃まで昇温した後、1時間保持した。冷却の際に、材料を微細粉末に粉砕した。この粉末を1時間にわたって800℃まで昇温し、さらに3時間保持した。冷却の際に、粉末を非常に微細な粉末へとさらに粉砕した。

30

【0042】

図5は、得られた粉末のXRD分析を示す。特に、図5aは、イットリウム対マンガンのモル比が略1：1.22で製造した3つのバッチのXRD分析を示す。図5aに示すように、このモル比は、3つのバッチの間で一定のXRDパターンを与え、それらすべてが、得られた粉末が高比率で斜方晶形態を生成することを示唆している。特に、各々パターンは、六方晶構造（8）に関するパターンよりもむしろ斜方晶構造（9）に関するパターンと重なる。

40

【0043】

図5bは、イットリウム対マンガンのモル比が略1：1で製造した1つのバッチのXRD分析を示す。斜方晶構造（9）に関するパターンおよび六方晶構造（8）に関するパターンを有するXRDパターンを比較することによって示されるように、図5bは、得られた粉末が斜方晶および六方晶形態の両方における混合相 YMnO_3 であることを示唆している。

【0044】

実施例2： YMnO_3 の酸処理

実施例1で調製した斜方晶 YMnO_3 250mgをビーカーに加えた。ここに、1Mの硝酸30mLを加え、混合物を室温で24時間攪拌した。ろ過、洗浄、および空気中で120℃で乾燥させることによって、黒色固体を回収した。次いで、1、2、4、および2

50

4 時間の酸処理に続いて、個々のサンプルを X R D によって分析した。

【 0 0 4 5 】

図 1 は、開始 Y M n O ₃ 組成物への酸の効果の X R D 例を示す。特に、図 1 は、硝酸で 1、2、4 および 24 時間処理された後の開始 Y M n O ₃ 組成物の X R D パターンを示す。図 1 において、1 および 2 時間の酸処理で観察されたピークのほとんどは、4 時間の酸処理後には存在しないことがわかる。

【 0 0 4 6 】

実施例 3 - L a M n O ₃ の調製

硝酸ランタン (I I I) 五水和物、硝酸マンガン六水和物、およびクエン酸またはリンゴ酸のいずれかの有機酸を 1 : 1 : 6 のモル比でビーカーに加えた。混合物を 3 時間にわたって 350 まで昇温した後、1 時間保持した。冷却の際に、材料を微細粉末に粉碎した。この粉末を 1 時間にわたって 800 まで昇温し、さらに 3 時間保持した。冷却の際に、粉末を非常に微細な粉末へとさらに粉碎した。

図 6 は、分離された固体の X R D パターンを示す。

【 0 0 4 7 】

実施例 4 - L a M n O ₃ の酸処理

室温で、実施例 3 で調製した L a M n O ₃ 250 m g をビーカーに加えた。ここに、1 M の硝酸 30 m L を加え、混合物を室温で 8 時間撹拌した。ろ過、洗浄、および空気中で 120 で乾燥させることによって、黒色固体を回収した。

図 6 は、酸処理後の L a M n O ₃ 組成物の X R D データを示す。実施例 2 の酸処理後の Y M n O ₃ を比較のために示す。

【 0 0 4 8 】

実施例 5 - 電極としての Y M n O ₃

電気化学セルの電極材料として、実施例 2 において調製された修飾 Y M n O ₃ を使用した。電極は、質量ベースで、32.2 % の修飾 Y M n O ₃、46.5 % のケッチェンブラックおよび 21.3 % の L i T H I O N バインダーから構成される。210 サイクルの充電および放電を通して電極を評価した。

【 0 0 4 9 】

図 7 a および 7 b は、Y M n O ₃ - 含有電極の性能特性を図示する。特に、図 7 a は、各サイクルの充電および放電での電極の容量を示す。図 7 b は、サイクル 1 (10)、サイクル 2 (11) およびサイクル 3 (12) での Y M n O ₃ 含有電極の電圧および容量の間の関係を示す。図 7 に示すように、電極の容量はサイクル 50 から 210 までわずかな低下を示したが、クーロン効率はサイクルとともに向上した。

【 0 0 5 0 】

実施例 6 - 電極としての 8 時間酸処理後の L a M n O ₃

実施例 3 に記載したように修飾 L a M n O ₃ を調製した。得られた修飾 L a M n O ₃ を電気化学セルにおける電極材料として使用した。充電および放電の 100 完全サイクルを通して電極を試験した。

【 0 0 5 1 】

図 8 a および 8 b は、L a M n O ₃ 含有電極の性能特性を図示する。特に、図 8 a は、各サイクルの充電および放電での電極の容量を示す。図 8 b は、サイクル 5 (16) およびサイクル 100 (15) での L a M n O ₃ 含有電極の電圧および容量の間の関係を示す。

【 0 0 5 2 】

実施例 7 - 電極としての 24 時間酸処理後の L a M n O ₃

8 時間の代わりに 24 時間混合物を撹拌したことを除いては、実施例 3 に記載したように修飾 L a M n O ₃ を調製した。得られた修飾 L a M n O ₃ を電気化学セルにおける電極材料として使用した。充電および放電の 110 完全サイクルを通して電極を試験した。

【 0 0 5 3 】

図 9 a および 9 b は、L a M n O ₃ 含有電極の性能特性を図示する。特に、図 9 a は、

各サイクルの充電および放電での電極の容量を示す。図 9 b は、サイクル 35 (18) およびサイクル 110 (17) での LaMnO_3 含有電極の電圧および容量の間の関係を示す。

【 0 0 5 4 】

上述の記載は、本教示の好ましい実施形態に関するものであるが、本教示の精神または範囲から逸脱せずになされ得るその他の変更および修正もまた当業者に明らかとなるであろう。

【 0 0 5 5 】

本教示の様々な実施形態の前述の詳細な記載は、例示および説明の目的で提供されたものであり、本教示を詳細な実施形態に限定することを意図するものではない。多くの修正および変更が当業者に明らかとなるであろう。実施形態は、本教示の原理および実際の応用を最適に説明するために選択および記載されたものであり、当業者は本発明の様々な実施形態および様々な修正が特定の用途に適していることを理解することができる。本教示の範囲は、以下の特許請求の範囲およびその等価物によって定義されることが意図される。

10

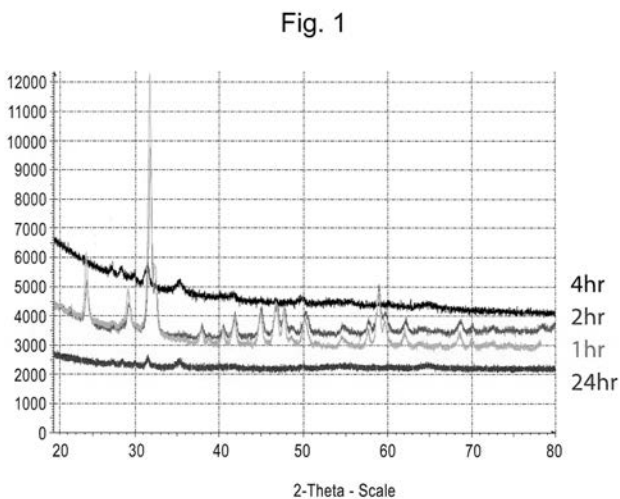
【 符号の説明 】

【 0 0 5 6 】

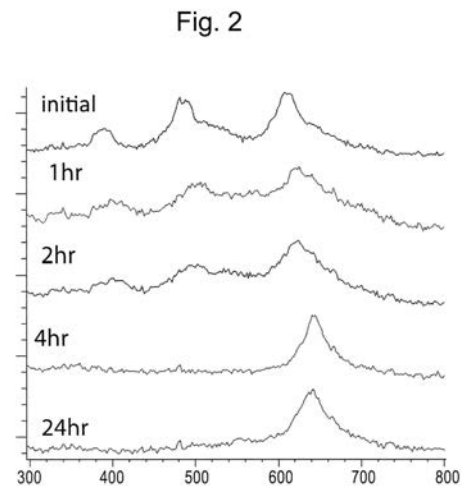
- 1 開始 ABO_z 組成物
- 2 A 成分
- 3 B 成分
- 4 O
- 5 修飾 ABO_z 組成物

20

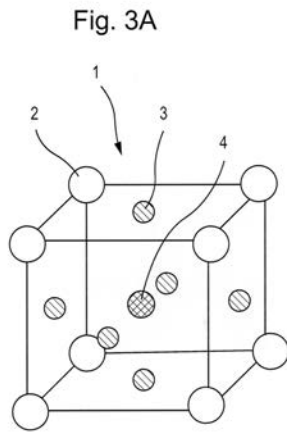
【 図 1 】



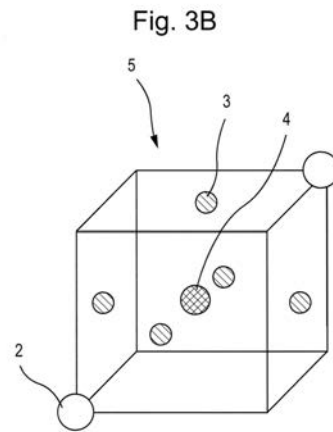
【 図 2 】



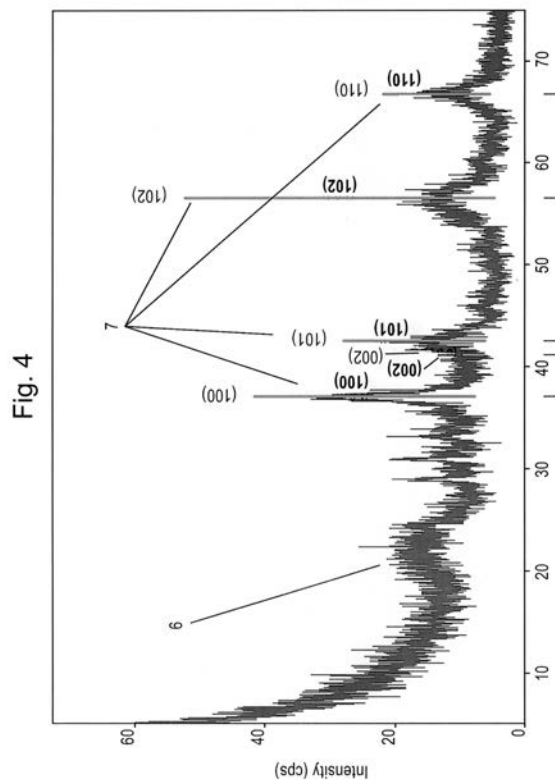
【 図 3 a 】



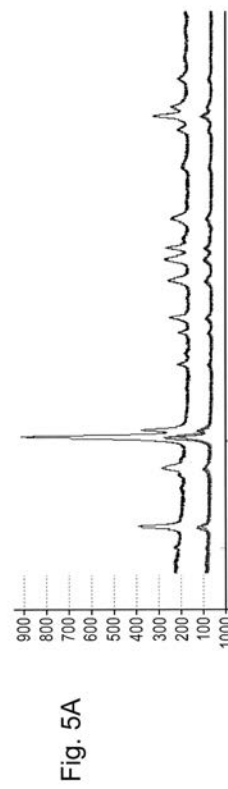
【 図 3 b 】



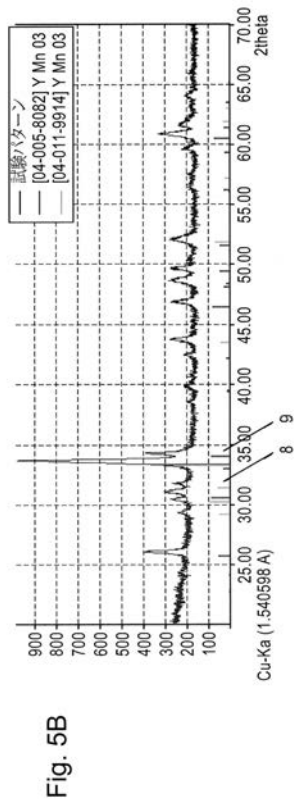
【 図 4 】



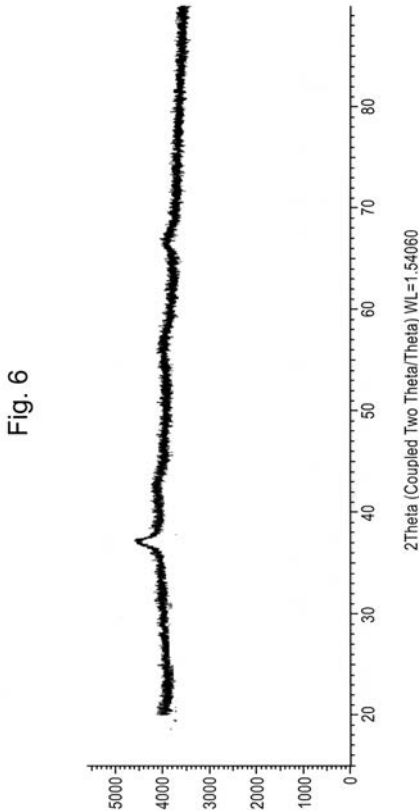
【 図 5 a 】



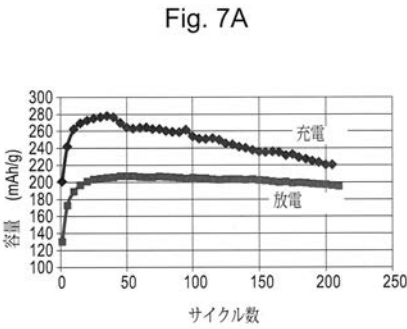
【 図 5 b 】



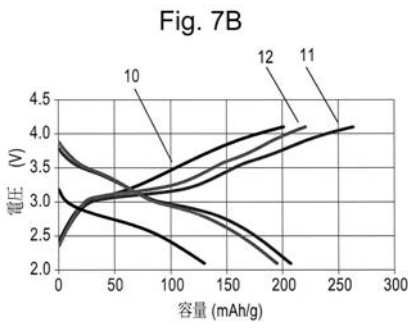
【 図 6 】



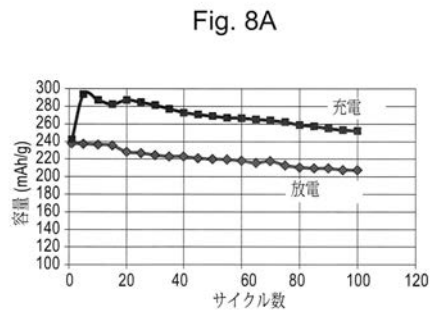
【 図 7 a 】



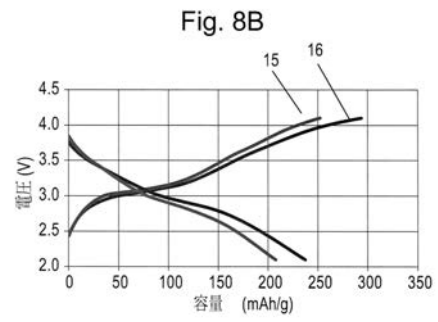
【 図 7 b 】



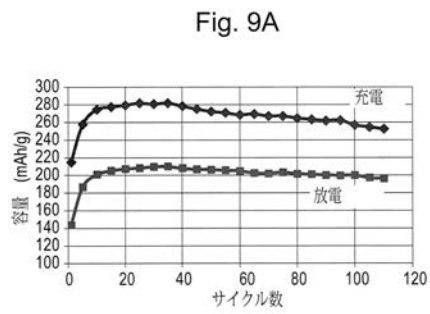
【図 8 a】



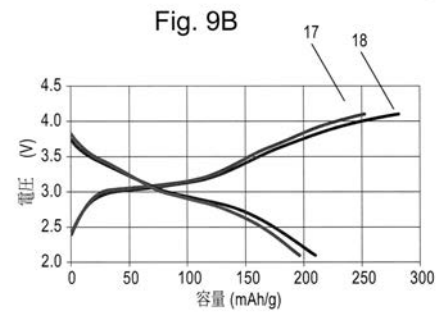
【図 8 b】



【図 9 a】



【図 9 b】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 G 11/50 (2013.01) H 0 1 G 11/50

(72)発明者 クリストファー・ブルックス
アメリカ合衆国・オハイオ・4 3 0 6 7・レイモンド・ステート・ルート・7 3 9・2 1 0 0 1・
ホンダ・パテント・アンド・テクノロジーズ・ノース・アメリカ・エルエルシー内

(72)発明者 エリック・クライドラー
アメリカ合衆国・オハイオ・4 3 0 6 7・レイモンド・ステート・ルート・7 3 9・2 1 0 0 1・
ホンダ・パテント・アンド・テクノロジーズ・ノース・アメリカ・エルエルシー内

F ターム(参考) 4G048 AA03 AB02 AB05 AC06 AD06 AE05 AE08
5E078 AA01 AA05 AB06 BA26 BA27 BA71
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA07 CA08 CA09 GA02 GA10 GA27
HA02 HA14 HA20

【外国語明細書】
2018002584000001.pdf