

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4868677号
(P4868677)

(45) 発行日 平成24年2月1日 (2012. 2. 1)

(24) 登録日 平成23年11月25日 (2011. 11. 25)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/48 (2010. 01)	HO 1 M 4/48 1 O 1
HO 1 M 4/13 (2010. 01)	HO 1 M 4/02 1 O 1
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/139 (2010. 01)	HO 1 M 4/02 1 O 8
HO 1 M 10/052 (2010. 01)	HO 1 M 10/00 1 O 2
請求項の数 24 (全 13 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2001-524171 (P2001-524171)	(73) 特許権者 593185670 イムラ アメリカ インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ミシガン州48105 アンアーバー ウッドリッジ・アベニュー 1044
(86) (22) 出願日 平成12年9月14日 (2000. 9. 14)	(74) 代理人 100077481 弁理士 谷 義一
(65) 公表番号 特表2003-509829 (P2003-509829A)	(74) 代理人 100088915 弁理士 阿部 和夫
(43) 公表日 平成15年3月11日 (2003. 3. 11)	(72) 発明者 ドッダパネニ ナラヤン アメリカ合衆国 ミシガン州48105 アンアーバー グリーン ブライヤー プ ールバード 3760
(86) 国際出願番号 PCT/US2000/025091	
(87) 国際公開番号 W02001/020695	
(87) 国際公開日 平成13年3月22日 (2001. 3. 22)	
審査請求日 平成19年9月14日 (2007. 9. 14)	
(31) 優先権主張番号 09/396, 464	
(32) 優先日 平成11年9月15日 (1999. 9. 15)	
(33) 優先権主張国 米国 (US)	
最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ドープされた酸化タングステンを含む電極組成物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学的電池における使用に適した電極組成物であって、
高分子バインダー物質と、
ドープされた酸化タングステン（IV）活物質と、
を含有し、
前記活物質は、酸化タングステン（IV）ホスト物質と、電気化学的電池に使用された時に前記活物質の単位重量当たり充電 - 放電容量を増大させる前記ホスト物質中の金属ドーパントとを含有し、
前記金属ドーパントは、アルミニウム又はマンガンであることを特徴とする電極組成物

10

【請求項 2】

前記活物質は、A を金属、x を 0 . 0 5 乃至 0 . 1 5 の数値としたとき、一般式 $A_xW_{1-x}O_2$ で表される請求項 1 記載の電極組成物。

【請求項 3】

前記活物質は、酸化タングステンと実質的に同一のピークを含む X 線回折パターンを有する請求項 1 記載の電極組成物。

【請求項 4】

前記高分子バインダー物質は、ポリフッ化ビニリデン又はポリテトラフルオロエチレン粉末である請求項 1 記載の電極組成物。

20

【請求項 5】

導電性カーボン物質を更に含有する請求項 1 記載の電極組成物。

【請求項 6】

電気化学的電池における使用に適した電極組成物の製造方法であって、

(a) 第一の溶媒、高分子バインダー物質、及び金属がドーブされた酸化タングステン (IV) 活物質を含有する組成物から電極ペースト又はスラリーを形成し；前記活物質は、

(i) 酸化タングステン (IV) 又はタングステン塩を金属ドーパントの塩及び第二の溶媒と混合し、それにより混合物を形成し；

(ii) その混合物を加熱して前記第二の溶媒を実質的に除去し；

(iii) 前記混合物に更なる加熱処理を施し；

(iv) その結果得られた生成物を室温まで冷却する

各ステップにより形成され；

(b) 前記電極スラリーのコーティングを形成し；

(c) 前記第一の溶媒を蒸発させる

各ステップを含み、

金属ドーパントの塩は、アルミニウム又はマンガンの塩であることを特徴とする方法。

【請求項 7】

前記タングステン塩は、タングステン酸アンモニウムである請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

前記ステップ (a) (ii) における加熱は、約 100 ~ 120 の温度で行われる請求項 6 記載の方法。

【請求項 9】

前記ステップ (a) (iii) における更なる加熱処理は、純粋水素中又は不活性ガスと水素との混合ガス中で行われる請求項 6 記載の方法。

【請求項 10】

前記ステップ (a) (iii) の更なる加熱処理は、約 650 ~ 800 の温度で約 30 ~ 200 時間加熱するステップを含む請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

前記高分子バインダー物質は、ポリフッ化ビニリデン又はポリテトラフルオロエチレン粉末である請求項 6 記載の方法。

【請求項 12】

前記電極ペースト又はスラリーを形成する組成物は、更に導電性カーボン物質を含有する請求項 6 記載の方法。

【請求項 13】

電気化学的電池であって、

アノードと、

カソードと、

そのアノードとそのカソードとの間に導電性媒体を供給する電解質と、

を備え、

前記アノード又は前記カソードは、高分子バインダー物質と、ドーブされた酸化タングステン (IV) 活物質とを含有する電極組成物からなり、

前記活物質は、酸化タングステン (IV) ホスト物質と、前記活物質の単位重量当たり充電 - 放電容量を増大させる前記ホスト物質中の金属ドーパントとを含有し、

前記金属ドーパントは、アルミニウム又はマンガンであることを特徴とする電気化学的電池。

【請求項 14】

前記活物質は、A を金属、x を 0.05 乃至 0.15 の数値としたとき、一般式 $A_xW_{1-x}O_2$ で表される請求項 13 記載の電気化学的電池。

【請求項 15】

前記活物質は、酸化タングステンと実質的に同等のピークを含む X 線回折パターンを有

10

20

30

40

50

する請求項 1 3 記載の電気化学的電池。

【請求項 1 6】

前記高分子バインダー物質は、ポリフッ化ビニリデン又はポリテトラフルオロエチレン粉末である請求項 1 3 記載の電気化学的電池。

【請求項 1 7】

前記電極組成物は、導電性カーボン物質を更に含有する請求項 1 3 記載の電気化学的電池。

【請求項 1 8】

前記電池は、複数のアノードと、複数のカソードとを備えた請求項 1 3 記載の電気化学的電池。

【請求項 1 9】

前記アノードと前記カソードとの間に挿入されるセパレータを更に備えた請求項 1 3 記載の電気化学的電池。

【請求項 2 0】

前記電解質は、炭酸エチレン (EC) 及び炭酸ジエチル (DEC) 中の LiPF_6 、又は炭酸エチレン (EC) 及び炭酸ジメチル (DMC) 中の LiPF_6 を含有する請求項 1 3 記載の電気化学的電池。

【請求項 2 1】

請求項 1 3 記載の電気化学的電池を備えた移動電話。

【請求項 2 2】

請求項 1 3 記載の電気化学的電池を備えた電気的動力付き車両。

【請求項 2 3】

請求項 1 3 記載の電気化学的電池を備えた医療機器。

【請求項 2 4】

請求項 1 3 記載の電気化学的電池を備えたセキュリティシステム。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

発明の技術分野

本発明は、電気化学的電池における使用に適した電極であって、ドーブされたタングステン (IV) 活物質を含む電極組成物に関する。また、本発明は、その電極組成物を採用した電気化学的電池並びにその電極組成物の製造方法に関する。本発明は、特に一次電源や再充電可能電源の製造に適用可能である。

【0001】

関連技術の説明

金属酸化物は、例えば電池や蓄電器等の電気化学的システムにおいて、電極活物質として広く用いられている。リチウムイオン電池は、アノードとカソードの両方に金属酸化物を用いて作成することができる。そのような電池は、十分に高い電圧と大きな容量が実現されれば、望ましいものである。

【0002】

最近、金属酸化物カソードを有するリチウムイオン技術は、既存のほとんどの蓄電池よりも性能が優れていることが明らかになってきている。そのような金属酸化物は、その結晶格子中にゲスト原子及びイオンを取り込むホスト物質として作用可能である点で、特殊な物質である。通常使われる金属酸化物カソードは、例えば、酸化コバルトリチウム (LiCoO_2)、酸化ニッケルリチウム (LiNiO_2)、及び酸化マンガンリチウム (LiMnO_4) を含んでいる。アノードに用いられる典型的な金属酸化物は、例えば、酸化鉄 (Fe_2O_3)、酸化スズ (SnO_2) 及び酸化タングステン (WO_2) である。これらの酸化物の不安定性とこれらの電解質への溶解性のために、電極活物質結晶構造中にこれらの酸化物を用いるリチウムイオン電池は、長期間の蓄電及び/又は繰り返しの後、充電 - 放電能力を喪失する。

【0003】

市販のリチウムイオン電池のほとんどは、アノード活物質としてカーボンを採用する。カーボンは結晶格子中にリチウム原子を取り込むとともに、室温で良く反応するが、リチウムインタカレーションが繰り返された後、機械的ストレスによって生じる剥離作用のために、アノード性能は高温（例えば、45 以上）で低下する。加えて、高い充電率でインタカレーションが行われる間、リチウム金属がカーボン電極の表面に沈着しやすい。カーボン表面上のそのような金属の付着は、デンドライト生成に起因する安全上の問題及び初期電池故障の発生を引き起こす。更には、誤った条件下で使用するとリチウムイオン電池が発火する可能性もある。そのような場合には、カーボンが火の勢いを拡大する可能性があり、それにより重大な安全上の問題を引き起こす場合がある。

【0004】

10

アノード物質として酸化タングステン（IV）（ WO_2 ）を使用することが知られている。例えば、Auborn等の"Litium Intercalation of Cells Without Metallic Lithium," J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, March 1987, pp.638-641を参照されたい。本願発明者らもまた、電極物質としての酸化タングステン（IV）の使用を調査し、カーボンのような他の電極物質よりも大きな利点を与えるものであることを発見した。例えば、カーボンと異なり、酸化タングstenは可燃性でなく、非常に高い充電率（例えば、 20 mA/cm^2 以上）であってもデンドライトが形成されない。これらの特徴は、例えば電気自動車や電動工具などの高充電率の応用製品にとって特に重要である。

【0005】

20

Li/WO_2 電池の電気化学的性能は、図1に示されている。そのグラフからわかるように、リチウムが酸化タングstenホスト結晶構造中にインタカレートされるに従って、電池電圧の減少を伴ってこの電池の容量が増大する。リチウムインタカレーションが進行すると、その結果できた酸化タングstenの結晶構造が変化し、電気化学的に不活性になる。例えば、 Li に対して0.2Vに放電した後、この電池が充電された場合、容量のごく一部しか得ることができない。これは、酸化物結晶構造の変質によるものである。それ故、数百回の充電 - 放電プロセスを得るために、電池の充放電を0.7Vと3.0Vの間で繰り返すことが好ましい。

【0006】

30

その関連技術の欠点を解消又は著しく改善するために、本発明は、電極を電気化学的電池における使用に特に適したものとする電極組成物を提供することを目的とする。その電極組成物は、電極活物質の単位重量あたりの充電 - 放電容量を改善するものであり、更に、化学的且つ電気化学的に安定している。

【0007】

本発明の他の目的、利点、及び特徴は、ここに添付した明細書、図面、及び特許請求の範囲を参照することにより当業者に明らかになるであろう。

【0008】

発明の開示

本発明の第一の実施態様によれば、電気化学的電池における使用に適した新規な電極組成物が提供される。その組成物は、高分子バインダー物質と、ドーブされた酸化タングsten（IV）活物質とを含有する。その活物質は、酸化タングsten（IV）ホスト物質と、電気化学的電池に用いられた時に前記活物質の単位重量あたりの充電 - 放電容量を増大させる効果のある前記ホスト物質中の金属ドーパントとを含有する。

40

【0009】

本発明のさらなる実施態様によれば、電気化学的電池における使用に適した電極組成物の製造方法が提供される。その方法は、

（a）第一の溶媒、高分子バインダー物質、及びドーブされた酸化タングsten（IV）活物質を含有する組成物から電極ペースト又はスラリーを形成し；前記活物質は、

（i）酸化タングsten（IV）又はタングsten塩を金属ドーパントの塩及び第二の溶媒と混合し、それにより混合物を形成し；

（ii）その混合物を加熱して前記溶媒を実質的に除去し；

50

(iii) 前記混合物に更なる加熱処理を施し；
(iv) その結果得られた生成物を室温まで冷却する
各ステップにより形成され；
(b) 前記電極スラリーのコーティングを形成し；
(c) 前記溶媒を蒸発させる
各ステップを含んでいる。

【0010】

本発明の別のさらなる実施態様によれば、電気化学的電池が提供される。その電池は、アノードと、カソードと、そのアノードとそのカソードとの間に導電性媒質を提供する電解質とを備える。前記アノード又は前記カソードは、高分子バインダー物質と、ドーブされた酸化タングステン(IV)活物質とを含有する電極組成物から成る。その活物質は、酸化タングステン(IV)ホスト物質と、活物質の単位重量当たりの充電 - 放電容量を増大させる効果のあるホスト物質中の金属ドーパントとを含有する。

10

【0011】

本発明の好ましい実施形態の詳細な説明

本発明に基づく電極組成物は、酸化タングステン(IV)電極活ホスト物質と、ホスト物質中の金属ドーパントとを含有する。金属ドーパントは、電極活物質の単位重量当たり充電 - 放電容量を増大させる効果を有するとともに、ドーブされていない酸化タングステン又は他の従来の電極物質を採用した電池と比較した場合、改善された化学的及び電気化学的安定性と高い温度性能とを提供するものである。

20

【0012】

本明細書中では、用語「金属ドーパント」は、ホスト物質の形成中にそのホスト物質結晶格子中に取り込まれる金属原子又はイオンを意味する。この用語は、電極の使用、例えば、インタカレーション中にホスト物質の結晶格子中に入り込む原子やイオンを含まない。

【0013】

ドーブされた酸化タングステン(IV)は、少量の、例えば、約1~50mol%、好ましくは約5~15mol%の金属ドーパントを含んでいる。そのドーブされた酸化タングستنは、好ましくは、一般式で $A_xW_{1-x}O_2$ と表される。ここで、Aは金属であり、xは0.01から0.5、好ましくは0.05から0.15の数値である。随意により、一又はそれ以上の他の添加金属を追加して用いることも可能である。

30

【0014】

ドーパントとして用いられる好ましい金属は、アルミニウム(Al)、マンガン(Mn)、バリウム(Ba)、コバルト(Co)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、チタン(Ti)、イットリウム(Y)、ジルコニウム(Zr)又はこれらの組み合わせであるが、以上のものには限定されない。これらのドーパントの内、アルミニウムとマンガンは、無害であり且つ比較的安価であるので好ましい。

【0015】

本発明に基づくドーブされた酸化タングステン電極の製造方法を以下に説明する。そのプロセスは、電極活物質の単位重量当たりの望ましい充電 - 放電容量と、化学的及び電気化学的安定特性を有する電極の前処理を考慮に入れるものとする。加えて、そのプロセスは、その結果得られる物質の物理的特性のコントロールをも考慮に入れるものとする。例えば、その物質は、大きな表面積を有するサブミクロンサイズの粒子を含む可変的な粒子サイズの物質から成るように加工されていても良い。これにより、例えば、粉碎やふるい分け等の電極加工に一般的に必要とされ、特に全ての半導体システムの加工に必要とされる追加的な物質処理工程をなくすることができる。

40

【0016】

最初に、タングステンの塩又は酸化タングステン(VI)(WO_3)が、望ましいドーパントの塩及び溶媒中で好適な容器内で混合される。混合の順番は特に重要ではない。しかしながら、金属ドーパントの塩が最初に加えられて溶媒と混合され、その後に、酸化タング

50

ステン(VI)又は塩が加えられて混合されるのが好ましい。タングステン塩の一例は、タングステン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ である。ドーパントとしてアルミニウム又はマンガンを用いる場合において、好適な塩は、それぞれ、例えば硝酸アルミニウム $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 又は硝酸マンガン $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ である。混合は、固形物の粉碎又は水や他の好適な溶媒中での溶解を含む種々の方法で実施することが可能である。硝酸アンモニウム、アンモニウムピカルボナート、アンモニウムカルボナート、尿素などのようなポア・フォーマ(pore former)を随意により混合物中に含ませることも可能である。

【0017】

溶媒は、混合物を攪拌しながら適温に加熱することにより取り除かれる。加熱温度は、溶媒と混合物の他の成分とに依存する。溶媒として水を用いた場合には、温度は100 から120 とするのが一般的である。

【0018】

次に、その結果得られた乾燥粉末は、例えば、チューブ加熱炉中で粉碎され且つ加熱処理される。この加熱処理は、粉末を完全に乾燥させ酸化タングステン結晶格子中のドーパントを活性化し、それにより、例えば上述した一般式を $\text{A}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_2$ のドーパされた酸化タングステン(IV)が作製される。好ましくは、この加熱処理は、完全な乾燥粉末の段階的加熱処理である。チューブ加熱炉を好ましくは約800マイクロトルに吸引した後、水素又はアルゴン-水素混合ガスのような水素含有不活性ガスが、例えば約10~200ml/minの割合でチューブへ吹き込まれ、同時に加熱炉の温度は室温から約650~800、好ましくは675~700へ、一定時間、例えば、約60分~4時間に亘って上昇される。温度上昇率は、好ましくは、約0.3~1.0/minである。次に、その粉末は、上述した温度で約30~200時間、ガスの供給が継続されながら、焼成される。その後、加熱炉の温度は、水素雰囲気中で室温へと低下される。そして、その生成物は、電極の作製に直接使用できるものとなっている。あるいは、その物質は、使用する必要が生じる時まで、乾燥した気密性容器中に保存しておくこともできる。

【0019】

得られた粉末は、以下の具体例を参照することにより明らかとなるように、実質的に酸化タングステン(IV)ホスト物質と同一の構造式を有している。加熱及び冷却の速度、並びにポア・フォーマ(pore former)を使用する場合にはその量は、結果として得られるドーパされた酸化タングステンの粒子サイズと表面積とを支配的に制御するものである。

【0020】

結果として得られた粉末は、その後、従来技術を用いて、電気化学的電池のアノード又はカソードに使用可能な電極組成物の作製に使用できる。ドーパされた酸化タングステン(IV)粉末から電極を作製する方法について、以下に記述する。電極ペースト又はスラリーは、バインダー、溶媒、ドーパされた酸化タングステン粉末を混合することにより作製される。随意により、導電性カーボン材料を追加することもできる。典型的なバインダーは、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)及びテフロン(登録商標)(ポリテトラフルオロエチレン)の粉末を含有する。溶媒には、例えば、1-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、及びジメチル蟻酸を用いることができる。導電性カーボン材料は、例えば、アセチレンブラック導電性カーボン、グラファイト、又は他の知られた材料を用いることができる。典型的には、バインダーが最初に加えられ、溶媒と混合される。その後、導電性カーボンが加えられ、混合がなされる。次に、酸化タングステンが加えられ且つ混合されて厚いペースト又はスラリーが形成される。そのペースト又はスラリーは、滑らかで平坦な表面上に塗布され、ドクターブレードのような好適な道具を用いて所望の厚さ(例えば、約0.001~0.01インチ)が得られる。その後、その材料は、約130~170、好ましくは約150で、約6~15時間に亘る一定時間、好ましくは、真空吸引しつつ、乾燥される。

【0021】

本発明に基づく電極は、電気化学的電池のアノード又はカソードとして用いることができ

10

20

30

40

50

る。図5を参照すると、本発明の基づく一例の電気化学的電池500が記載されている。一組のアノード502とそれと同数のカソード504とが、アノード及びカソード集電体506, 508上に通常は同じ厚さで形成される。アノード又はカソードのいずれか一方は、上述したドーブされた酸化タングステン材料から作られている。アノード又はカソードの他方は、好適な電極物質、例えば、金属リチウムアノード又は他の従来の物質からできている。集電体の好適な材料は良く知られているが、例えば、アノード集電体としてはアルミニウム、銅、ニッケルが、カソード集電体としてはアルミニウムが含まれる。

【0022】

アノード又はカソードは、通常は、アノード集電体506又はカソード集電体508におけるそれぞれの対向する面に形成される。図示されるように、セパレータ510は、完成状態の構造においてアノード502とカソード504との接触を防止するようにアノード-カソードの各組のそれぞれに設けられている。好適なセパレータ材料は、当該技術分野で知られているが、例えば、ヘキスト・セラニーズから市販されているセルガード3501（登録商標）が含まれる。

【0023】

アノード502とカソード504とは、図示されるように、交互に一行に重ねられる。電気化学的電池500は、プラスチック袋のような容器511内へ設置され、アノード及びカソード集電体506, 508は、容器内のそれぞれの端子又は電気的両面間接続端子512, 514にそれぞれ接続される。その後、電池に電解質が加えられ、電池が塞がれる。随意により、電解質は、容器511内を真空引きした後、充填することも可能である。好適な電解質は当該技術分野で知られているが、例えば、炭酸エチレン（EC）及び炭酸ジエチル（DEC）、又は炭酸エチレン（EC）及び炭酸ジメチル（DMC）中のLiPF₆が含まれる。他に知られているように、リチウム電池に好適な無水電解質を代わりに採用することが可能である。

【0024】

本発明及びその利点を更に説明するために、以下に具体例を示すが、これらは単に説明を意図したものであってこれらに全く限定されないものとして理解されるべきである。以下の例は、活電極物質としてドーブされた酸化タングステンを使用することにより達成されることができ、著しく改善された結果を示している。

比較例1：WO₂粉末の調製

比較の目的で、アメリカ合衆国ワイオミング州ミルウォーキーのセラック・インク（Cera-c Inc.）より購入したドーブされていない酸化タングステン（IV）（WO₂）が使用された。

【0025】

乾燥した酸化タングステン粉末を視覚検査すると、暗い灰色がかかった茶色であることが確認された。クロムカソードについて、リガク・ミニフレックスX線回折計を用いてX線回折パターンが計測された。走査レートは、1分当たり2度とし、参考のため、シリコン粉末を用いた。その結果得られた回折パターンは、図2に示され、更に表1に数値が示されている。

実施例1：Al_{0.05}W_{0.95}O₂粉末の調製

硝酸アルミニウム（Al（NO₃）₃・9H₂O）の1.52gを100mlガラス製ビーカー中の30mlの水に溶解させた。その後、酸化タングステンアンモニウムの20g〔（NH₄）₁₀W₁₂O₄₁・xH₂O、WO₃収率89.2%〕粉末がビーカーに加えられ、ビーカー内全体に混合させた。攪拌しながら110℃で溶媒を取り除いた後、粉末が粉碎され、その後、チューブ加熱炉中に投入された。チューブ加熱炉が15分間真空引きされた後、水素を5%含有するアルゴンガス（Ar（5%H₂））が12ml/minの割合で供給されるとともに、1時間で加熱炉の温度を650℃に上昇させた。混合物は、Ar（5%H₂）を吹き掛けながら650℃で132時間焼成し、その後Ar（5%H₂）を吹き掛けながら冷却した。視覚検査では、その粉末は暗い灰色がかかった茶色をしていた。比較例1と同様にX線回折パターンが測定された。結果のスペクトルは図2に示され、数値

は表 1 に示されている。

実施例 2 : $\text{Al}_{0.1}\text{W}_{0.9}\text{O}_2$ 粉末の調製

硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) の 0.947 g を 100 ml ガラス製ビーカー中の 5 ml の水に溶解させた。その後、タングステン酸アンモニウムの 5.844 g [$(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 WO_3 収率 89.2%] 粉末がビーカーに加えられ、全体に混合した。攪拌しながら 110 で溶媒を除去した後、粉末を粉碎してチューブ加熱炉に投入された。15 分間チューブ加熱炉を真空吸引した後、 $\text{Ar}(5\% \text{H}_2)$ が 12 ml/min の割合で吹き掛けられ、同時に 1 時間に 650 まで加熱炉の温度を上昇させた。混合物は $\text{Ar}(5\% \text{H}_2)$ を吹き掛けながら 650 で 179 時間焼成され、その後、 $\text{Ar}(5\% \text{H}_2)$ を吹き掛けながら冷却した。視覚検査では、その粉末は暗い灰色をしていた。比較例 1 と同様に X 線回折パターンが計測された。結果のスペクトルは、図 2 に示され、数値は表 1 に示されている。

10

実施例 3 : $\text{Mn}_{0.1}\text{W}_{0.9}\text{O}_2$ 粉末の調製

硝酸マンガン [$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 Mn 収率 22.0%] の 1.23 g と、タングステン酸アンモニウム水和物 [$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 WO_3 収率 85%] の 12.1 g とを 100 ml ガラスビーカー中の 10 ml の水に溶解させた。攪拌しながら 110 で溶媒を除去した後、粉末を粉碎して、その後チューブ加熱炉に投入した。15 分間チューブ加熱炉を真空吸引した後、1 時間に 650 まで加熱炉の温度を上昇させながら、 $\text{Ar}(5\% \text{H}_2)$ を 12 ml/min の割合で吹き掛けた。混合物を $\text{Ar}(5\% \text{H}_2)$ を吹き掛けながら 650 で 101 時間焼成し、その後、 $\text{Ar}(5\% \text{H}_2)$ を吹き掛けながら冷却した。視覚検査では、その粉末は暗い灰色がかった茶色を呈していた。比較例 1 と同様に X 線回折パターンを計測した。得られたスペクトルを図 2 に示し、その数値を表 1 に示す。

20

【0026】

【表 1】

TABLE I

X線回折データ

WO ₂		Al _{0.05} W _{0.95} O ₂		Al _{0.1} W _{0.9} O ₂		Mn _{0.1} W _{0.9} O ₂	
d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I
		4.2977	2				
		4.0572	4				
		3.8712	5	3.7863	12	3.7845	
		3.8110	8	3.7394	5		
				3.6466	4		
3.4535	100	3.4514	100	3.4519	100	3.4511	100
		2.9320	2	2.9232	4	2.9985	3
				2.6613	4	2.9539	3
				2.6233	3	2.4979	2
				2.5289	4		
2.4438	35	2.4430	28	2.4419	31	2.4451	26
2.4248	46	2.4268	39	2.4254	52	2.4292	33
2.3981	23	2.4009	29	2.3999	38	2.4046	19
		2.1840	3	2.1835	3		
				1.8923	4		
		1.8552	3			1.8524	2
1.8323	6	1.8346	4	1.8326	5	1.8366	3
1.7296	65	1.7285	35	1.7287	35	1.7282	30
1.7139	25	1.7141	10	1.7133	14	1.7141	13
1.7029	30	1.7041	22	1.7028	33	1.7048	15
1.5465	28	1.5472	14	1.5447	16	1.5460	13
1.5425	21	1.5425	12	1.5418	14	1.5418	10

【 0 0 2 7 】

X線回折データの結果からわかるように、WO₂電極物質の特性点は、Al_{0.05}W_{0.95}O₂、Al_{0.1}W_{0.9}O₂、Mn_{0.1}W_{0.9}O₂電極物質において、実質的に理想的な位置を示している。これらのスペクトルは、本発明に基づくドーパされたWO₂電極物質の結晶構造が実質的にドーパされていないWO₂電極物質と同じ結晶構造を有しており、ドーパントがWO₂結晶構造中に良好に取り込まれていることを明白に示している。

比較例 2 : 電極、電池の作製及び評価

ポリフッ化ビニリデン (PVDF - 741、ペンシルベニア州フィラデルフィアのエルフ・アトケム (Elf Atochem) 製) の 3.5 g を 1 - メチル - 2 - ピロリジノン 50 g に 80 で溶解した。シェブロン・アセテリンブラック導電性カーボンを加え、よく混合した

10

20

30

40

50

。最後に、比較例 1 から得た酸化タングステン 42.5 g が加えられ、良く混合して厚いペースト又はスラリーを形成した。ドクターブレードを用いて、薄い (0.001 ~ 0.010 インチの) 電極シートに加工した。電極は、その後、真空状態で 150 °C とし 6 ~ 15 時間乾燥させた。

【0028】

セラック・インク (Cerac Inc.) より購入したドーブされていない酸化タングステン電極物質の電気化学的性能は、図 5 に示される電気化学的電池を作製することにより評価された。比較例 1 のドーブされていない酸化タングステン物質から作製された一連の 0.010 インチ厚金属リチウムアノード 502 と、同一容量相当の厚さを有する同数のカソード 504 とが、電池を作成するのに使用された。銅とアルミホイルがアノード及びカソード集電体 506, 508 として使用された。ヘキスト・セラニーズ (Hoechst Celanese) から市販されているセルガード (Celgard) (登録商標) 3501 を用いて、アノード/カソードの各組の間のセパレータ 510 を作成した。各セパレータは、その物質の 0.001 インチ厚に形成された 2 層に形成されている。12.7 cm² の電極面積を有する電池は、プラスチック袋にパッケージされ、電解質としての炭酸エチレン (EC) 及び炭酸ジエチル (DEC) 1:1 溶液中の 1.0 M の LiPF₆ にて活性化した後、シールした。他に知られているように、リチウム電池に好適な無水電解質を採用することも可能である。

10

【0029】

その後、電池は放電及び充電され、電池の様々な性能特性が測定された。電池の放電電圧特性が、放電電流 0.1 mA / cm² に対して測定された。その結果は、電池電圧 - 放電容量特性のグラフである図 1 に示されている。しかしながら、電池の電圧プロファイル (図 3) は、10 mA の放電充電電流を用いて測定された。電池が 3 V に充電された場合において、約 2.8 V の初期電圧から、最小電圧が 0.7 V に達するまで放電の進行が放置された。その結果は、酸化物の mA h / g で測定された電圧 - 容量特性のグラフである図 3 に示されている。電池の容量減少特性もまた検査された。その結果は、放電容量 - 電池の繰り返し数特性のグラフである図 4 に示されている。

20

実施例 4 - 6 : 電極、電池の作製及び評価

上述した比較例 1 と同様の方法により電気化学的電池を作製することにより、実施例 1 - 3 で調製されたドーブされた酸化タングステン電極物質の電気化学的性能が評価された。上述したのと同様の方法で、電圧プロファイルと容量減少特性が測定された。これらの試験の結果もまた、図 3 及び図 4 にそれぞれ示されている。これらの図面からわかるように、ドーブされた酸化タングステン (IV) を用いて作られた電池では、容量の改善が達成されている。

30

【0030】

特に、図 4 は、ドーブされた酸化タングステンによる容量の著しい改善が達成されていることを示している。電池の充放電が 0.65 V と 3.0 V との間で繰り返された時、ドーブされていない酸化タングステン (IV) を用いた電池の容量低下は、ドーブされた酸化タングステンをを用いた電池よりも大きかった。電池容量の低下は、総体的に、ドーブされていない酸化タングステンをを用いた電池の方が大きかった。しかしながら、ここで留意しなければならないことは、容量低下の一部はリチウム金属アノードの使用に起因していることである。要約すれば、酸化タングステンのドーピングは、容量を劇的に改善するだけでなく、電池の充電放電過程において起こるインターカレーション及びデインターカレーションにおける結晶構造の安定性をも増大させることができるのである。

40

【0031】

本発明に基づく電極及び電気化学的電池について、広範な利用が想定される。本発明は、用途が限定されることなく、例えば、特に以下の応用製品に適用可能である。

【0032】

本発明の電極及び電池は、例えば、携帯電話若しくは他の形態の移動電話、純粋な電気車両、ハイブリッド電気車両又はパワーアシスト電気車両 (例えば、エンジンとバッテリー、

50

又は燃料電池とバッテリーによって動力を供給される自動車、トラック、エンジン付き自転車、オートバイなど）、医療機器、電動工具、動物追跡システム、パーソナルコンピュータや建物セキュリティシステムのようなセキュリティシステム、内部電源を使用するセキュリティカードやクレジットカード等の電池として使用可能である。総じて、本発明は蓄電器やバッテリーが使われるどんなタイプの機器にも適用可能である。更には、本発明の物質は、カソード又はアノード活物質のいずれかとして使用可能である。

【0033】

以上具体例に基づいて本発明を詳細に説明したが、添付した請求の範囲を逸脱しない範囲で、当業者による種々の変更や変形及び均等物の採用が可能であることは勿論である。

【図面の簡単な説明】

本発明の目的及び利点は、同一番号が同一要素を示す添付図面に関連づけられた本発明の好ましい実施形態についての詳細な説明により明らかになるであろう。

【図1】 電池電圧 - 放電容量特性のグラフであり、 Li/WO_2 電池の放電電圧プロファイルを示している。

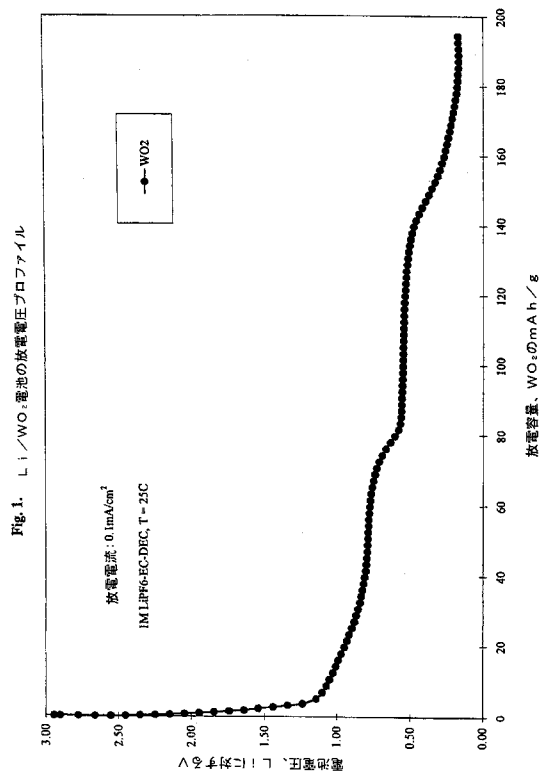
【図2】 本発明に基づいて作製された電極組成物、及び比較される WO_2 電極組成物におけるX線回折パターンを示している。

【図3】 ドープされた酸化タングステン(IV)及びドープされていない酸化タングステン(IV)の電圧 - 容量特性のグラフであり、放電及び充電期間における電圧プロファイルを示している。

【図4】 本発明に基づくドープされた酸化タングステン電極組成物を含む3個の電気化学的電池及びドープされていない酸化タングステン組成物を用いた比較用電池における放電容量 - 繰り返し数特性のグラフである。

【図5】 本発明の一実施態様に基づく電気化学的電池の一例の配線図である。

【図1】



【図2】

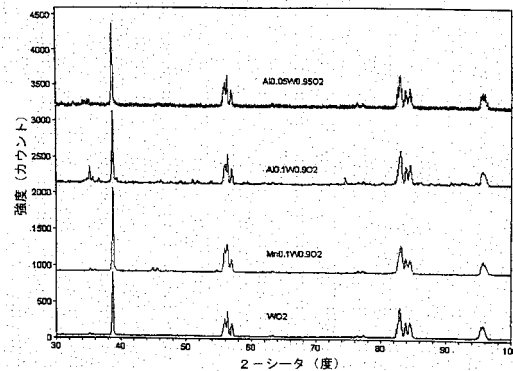
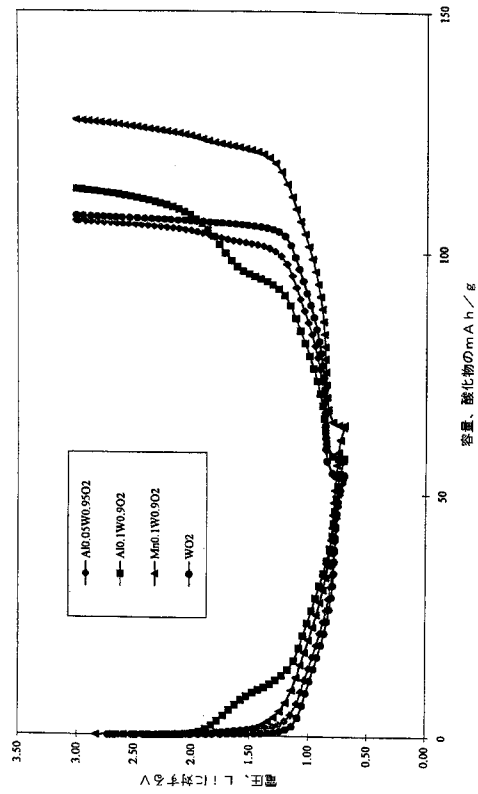


Fig. 2. ドープされた酸化タングステン(IV)及びドープされていない酸化タングステン(IV)のX線回折パターン

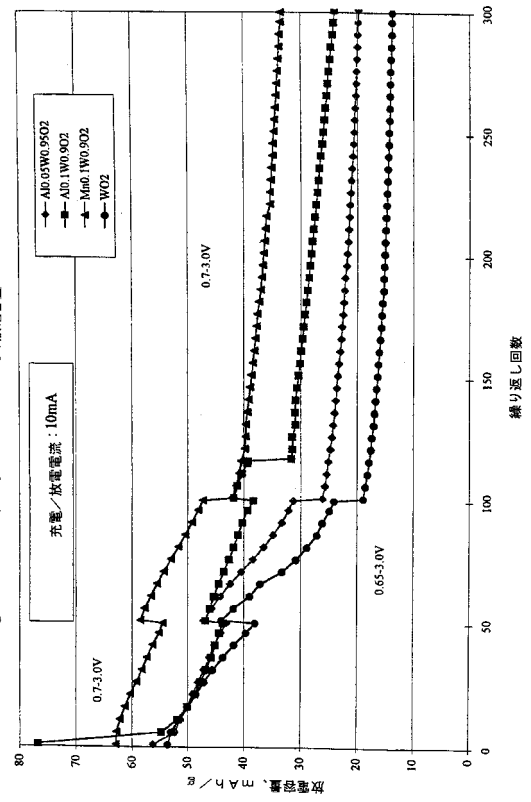
【図 3】

Fig. 3. 55℃、電流10mAにおけるLi/M.Wi-.O.電池の電圧プロファイル



【図 4】

Fig. 4. 55℃におけるLi/M.Wi-.O.の放電容量



【図 5】

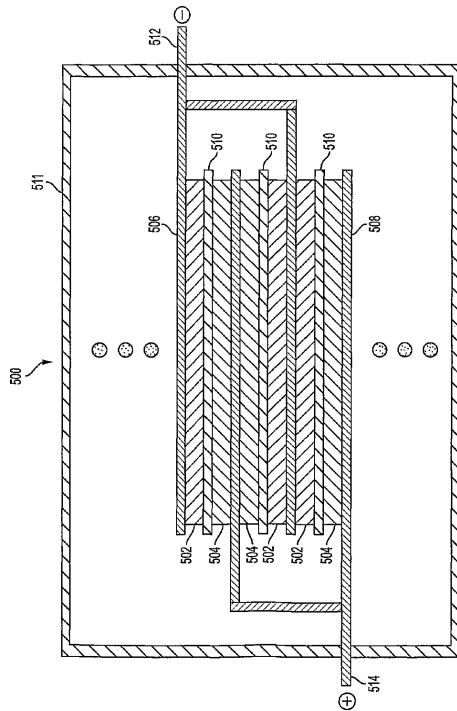


FIG. 5

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0568 (2010.01) H 0 1 M 10/00 1 1 3
H 0 1 M 10/0569 (2010.01) H 0 1 M 10/00 1 1 4

(72)発明者 ヒュー ジェンドン
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 1 0 5 アンアーバー タマラック コート 2 4 1 2
(72)発明者 デンズミ シゲノブ
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 1 0 5 アンアーバー ヴィレッジ ブールバード 2 9 0 ア
パートメント 1 0 4

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開平 1 0 - 0 9 7 8 7 4 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 1 3 0 5 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H01M 4/00- 4/62