

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-511330
(P2025-511330A)

(43)公表日 令和7年4月15日(2025.4.15)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
H O 1 M	4/505(2010.01)	H O 1 M	4/505	5 H O 2 9	
H O 1 M	4/62 (2006.01)	H O 1 M	4/62	Z	5 H O 5 0
H O 1 M	4/38 (2006.01)	H O 1 M	4/38	Z	
H O 1 M	4/40 (2006.01)	H O 1 M	4/40		
H O 1 M	10/0562(2010.01)	H O 1 M	10/0562		
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全30頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2024-558379(P2024-558379)			(71)出願人	513138072
(86)(22)出願日	令和5年4月6日(2023.4.6)				ハイドローケベック
(85)翻訳文提出日	令和6年11月8日(2024.11.8)				カナダ国 エイチ 2 ゼット 1 エー 4 ケ
(86)国際出願番号	PCT/CA2023/050475				ベック, モントリオール, ブール.
(87)国際公開番号	WO2023/193111				ルネーレベスク オー., 7 5
(87)国際公開日	令和5年10月12日(2023.10.12)			(74)代理人	100078282
(31)優先権主張番号	63/362,616				弁理士 山本 秀策
(32)優先日	令和4年4月7日(2022.4.7)			(74)代理人	100113413
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)				弁理士 森下 夏樹
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV			(74)代理人	100181674
	最終頁に続く				弁理士 飯田 貴敏
				(74)代理人	100181641
					弁理士 石川 大輔
				(74)代理人	230113332
					弁護士 山本 健策
					最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ナトリウム、リチウム、マンガンおよび金属の F e ドープトンネル型酸化物を含む電極材料、それを含む電極ならびに電気化学におけるその使用

(57)【要約】

本技術は、式 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{Fe}_c\text{Mn}_d\text{Me}_e\text{O}_2$ (式中、 a は $0 < a < 0.22$ であるような数であり、 b は $0.18 < b < 0.40$ であるような数であり、 $a + b$ が $0.38 < a + b < 0.62$ であるようなものであり、 c は $0 < c \leq 0.40$ であるような数であり、 d は $0.44 \leq d < 1$ であるような数であり、 e は $c + d + e = 1$ であるような数であり、 M は、マンガン (Mn)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、クロム (Cr)、モリブデン (Mo)、ジルコニウム (Zr)、スズ (Sn)、ルテニウム (Ru)、他の類似の金属、およびそれらの少なくとも2つの組合せから選択される) のナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素のリチウム置換鉄ドープトンネル型酸化物を含む電気化学的活物質に関する。また、前記電気化学的活物質を含む、電極材料、電極、電気化学セル、および電池も記載される。

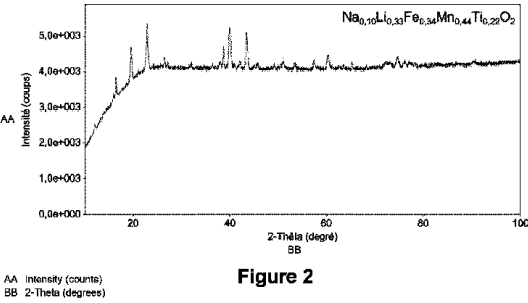


Figure 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{Fe}_c\text{Mn}_d\text{MeO}_2$ (式中、 a は $0 < a < 0.22$ であるような数であり、 b は $0.18 < b < 0.40$ であるような数であり、 $a + b$ が $0.38 < a + b < 0.62$ であるようなものであり、 c は $0 < c \leq 0.40$ であるような数であり、 d は $0.44 \leq d < 1$ であるような数であり、 e は $c + d + e = 1$ であるような数であり、 Me は、マンガン (Mn)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、クロム (Cr)、モリブデン (Mo)、ジルコニウム (Zr)、スズ (Sn)、ルテニウム (Ru)、他の類似の金属、およびそれらの少なくとも 2 つの組合せから選択される) のナトリウム、マンガン、および少なくとも 1 つの金属元素のリチウム置換鉄ドーブトンネル型酸化物を含む電気化学的活物質。

10

【請求項 2】

Me が、マンガン (Mn)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、クロム (Cr)、モリブデン (Mo)、ジルコニウム (Zr)、ルテニウム (Ru)、他の類似の金属、およびそれらの少なくとも 2 つの組合せから選択される、請求項 1 に記載の電気化学的活物質。

【請求項 3】

Me がチタン (Ti) である、請求項 1 または 2 に記載の電気化学的活物質。

【請求項 4】

a が、 $0.01 < a < 0.22$ 、または $0.02 < a < 0.22$ 、または $0.03 < a < 0.22$ 、または $0.04 < a < 0.22$ 、または $0.05 < a < 0.22$ 、または $0.06 < a < 0.22$ 、または $0.07 < a < 0.22$ 、または $0.08 \leq a \leq 0.21$ であるような数である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の電気化学的活物質。

20

【請求項 5】

a が $0.08 \leq a \leq 0.21$ であるような数である、請求項 4 に記載の電気化学的活物質。

【請求項 6】

b が $0.19 < b < 0.40$ 、または $0.20 \leq b < 0.40$ 、または $0.20 \leq b < 0.39$ 、または $0.20 \leq b \leq 0.38$ であるような数である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の電気化学的活物質。

30

【請求項 7】

b が $0.20 \leq b \leq 0.38$ であるような数である、請求項 6 に記載の電気化学的活物質。

【請求項 8】

c が $0.05 < c \leq 0.40$ 、または $0.10 < c \leq 0.40$ 、または $0.15 < c \leq 0.40$ 、または $0.20 < c \leq 0.40$ 、または $0.25 < c \leq 0.40$ 、または $0.30 \leq c \leq 0.40$ であるような数である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の電気化学的活物質。

【請求項 9】

c が $0.30 \leq c \leq 0.40$ であるような数である、請求項 8 に記載の電気化学的活物質。

40

【請求項 10】

d が $0.44 \leq d < 1$ 、または $0.44 \leq d < 0.95$ 、または $0.44 \leq d < 0.90$ 、または $0.44 \leq d < 0.85$ 、または $0.44 \leq d < 0.80$ 、または $0.44 \leq d < 0.75$ 、または $0.44 \leq d < 0.70$ 、または $0.44 \leq d < 0.65$ 、または $0.44 \leq d < 0.60$ 、または $0.44 \leq d \leq 0.55$ であるような数である、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の電気化学的活物質。

【請求項 11】

d が $0.44 \leq d \leq 0.55$ であるような数である、請求項 10 に記載の電気化学的活物質。

50

【請求項 12】

前記ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素のリチウム置換鉄ドープトンネル型酸化物が、 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.38}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.20}\text{Li}_{0.24}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.21}\text{Li}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.81}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ および $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ からなる群から選択される、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の電気化学的活物質。

【請求項 13】

請求項 1～12 のいずれか一項に定義される電気化学的活物質を含む電極材料。

10

【請求項 14】

電子伝導性材料をさらに含む、請求項 13 に記載の電極材料。

【請求項 15】

前記電子伝導性材料が、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト、グラフェン、炭素繊維、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、およびそれらの少なくとも2つの組合せからなる群から選択される、請求項 14 に記載の電極材料。

【請求項 16】

前記電子伝導性材料がカーボンブラックを含む、請求項 15 に記載の電極材料。

【請求項 17】

前記カーボンブラックが Super P（商標）カーボンである、請求項 16 に記載の電極材料。

20

【請求項 18】

前記カーボンブラックが Ketjen（商標）カーボンである、請求項 16 に記載の電極材料。

【請求項 19】

前記電子伝導性材料が炭素繊維を含む、請求項 15 に記載の電極材料。

【請求項 20】

前記炭素繊維が気相法炭素繊維（VGCF）である、請求項 19 に記載の電極材料。

【請求項 21】

バインダーをさらに含む、請求項 13～20 のいずれか一項に記載の電極材料。

30

【請求項 22】

前記バインダーが、ポリエーテル型ポリマー、フルオロポリマー、および水溶性バインダーからなる群から選択される、請求項 21 に記載の電極材料。

【請求項 23】

前記バインダーがフルオロポリマーである、請求項 22 に記載の電極材料。

【請求項 24】

前記フルオロポリマーがポリフッ化ビニリデン（PVDF）である、請求項 23 に記載の電極材料。

【請求項 25】

添加剤をさらに含む、請求項 13～24 のいずれか一項に記載の電極材料。

40

【請求項 26】

前記添加剤が、イオン伝導体、無機粒子、ガラス粒子、セラミック粒子、塩、および他の類似の添加剤からなる群から選択される、請求項 25 に記載の電極材料。

【請求項 27】

集電体上に請求項 13～26 のいずれか一項に定義される電極材料を含む、電極。

【請求項 28】

前記電極が正極である、請求項 27 に記載の電極。

【請求項 29】

負極、正極、および電解質を含む電気化学セルであって、前記正極が請求項 27 または 28 に定義される通りである、電気化学セル。

50

【請求項 30】

前記負極が、アルカリ金属、アルカリ金属を含む合金、またはプレリチウム化電気化学的活物質を含む、請求項 29 に記載の電気化学セル。

【請求項 31】

前記負極が金属リチウムまたは金属リチウムを含む合金を含む、請求項 30 に記載の電気化学セル。

【請求項 32】

前記負極が金属リチウムを含む、請求項 31 に記載の電気化学セル。

【請求項 33】

前記電解質がガラスまたはセラミック電解質である、請求項 29～32 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

10

【請求項 34】

前記電解質が、溶媒中の塩を含む液体電解質である、請求項 29～32 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 35】

前記電解質が、溶媒中の塩、および必要に応じて溶媒和ポリマーを含むゲル電解質である、請求項 29～32 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 36】

前記電解質が、溶媒和ポリマー中の塩を含む固体ポリマー電解質である、請求項 29～32 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

20

【請求項 37】

前記塩がリチウム塩である、請求項 34～36 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 38】

前記リチウム塩が、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (LiFSI)、リチウム 2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾレート (LiTDI)、リチウム 4,5-ジシアノ-1,2,3-トリアゾレート (LiDCTA)、リチウムビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド (LiBETI)、テトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF_4)、リチウムビス(オキサラト)ボレート (LiBOB)、硝酸リチウム (LiNO_3)、塩化リチウム (LiCl)、臭化リチウム (LiBr)、フッ化リチウム (LiF)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、ヘキサフルオロヒ酸リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiSO_3CF_3) (LiTF)、フルオロアルキルリン酸リチウム $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP)、リチウムテトラキス(トリフルオロアセトキシ)ボレート $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB)、リチウムビス(1,2-ベンゼンジオラト(2-)-O, O')ボレート $[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LiBBB)、およびこれらの少なくとも 2 つの組合せからなる群から選択される、請求項 37 に記載の電気化学セル。

30

【請求項 39】

前記リチウム塩がヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) である、請求項 38 に記載の電気化学セル。

40

【請求項 40】

請求項 29～39 のいずれか一項に定義される少なくとも 1 つの電気化学セルを含む電池。

【請求項 41】

前記電池が、リチウム電池、リチウムイオン電池、ナトリウム電池、ナトリウムイオン電池、カリウム電池、カリウムイオン電池、マグネシウム電池、およびマグネシウムイオン電池からなる群から選択される、請求項 40 に記載の電池。

【請求項 42】

前記電池が、リチウム電池またはリチウムイオン電池である、請求項 40 または 41 に

50

記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本出願は、適用可能な法律に基づき、2022年4月7日に出願された米国仮特許出願第63/362,616号の優先権を主張し、その内容は、その全体があらゆる目的で参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

技術分野

本出願は、一般に、電気化学的活物質および電気化学的用途におけるその使用の分野に関する。より詳細には、本出願は、電気化学的活物質として、ナトリウム、マグネシウム、およびリチウムで部分的に置換された少なくとも1種の金属のトンネル型酸化物を含む電極材料、それらを含む電極、それらの製造方法、ならびに電気化学セルにおけるそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0003】

背景

LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC 111)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC 622) および $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC 811) など、現在リチウムイオン電池 (LIB) およびいわゆる全固体電池で商業的に使用されている正極材料の主な欠点の1つは、その高い生産費用である。正極材料の製造に使用される原材料は、電池の総費用においてますます重要になっており、これはLIBおよびいわゆる全固体電池の市場シェアの拡大にとって問題であり得る。例えば、コバルトの加重平均価格は、LIBおよび全固体電池の将来の用途を制限する可能性がある。したがって、低減された量のコバルトを含む正極材料およびコバルトを含まない正極材料が、特に大規模で高エネルギー密度のエネルギー貯蔵システムにおいて大きな注目を集めている。例えば、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4 または LFP) は、その材料の費用対効果のために大きな関心を集めている。しかし、LFP電池のエネルギー密度は、電気自動車市場の需要を満たすほど十分には向上していない。

【0004】

したがって、従来の市販の正極材料の欠点の1つまたは複数を排除する新規の電極材料の開発が依然として必要とされている。例えば、LIBおよびいわゆる全固体電池のための、低費用、高容量、高電圧の新規の正極材料の開発が必要とされている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

概要

一態様によれば、本技術は、式 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{Fe}_c\text{Mn}_d\text{MeO}_2$ (式中、 a は $0 < a < 0.22$ であるような数であり、 b は $0.18 < b < 0.40$ であるような数であり、 $a + b$ が $0.38 < a + b < 0.62$ であるようなものであり、 c は $0 < c \leq 0.40$ であるような数であり、 d は $0.44 \leq d < 1$ であるような数であり、 e は $c + d + e = 1$ であるような数であり、 M は、マンガン (Mn)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、クロム (Cr)、モリブデン (Mo)、ジルコニウム (Zr)、スズ (Sn)、ルテニウム (Ru)、他の類似の金属、およびそれらの少なくとも2つの組合せから選択される) のナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素のリチウム置換鉄ドープトンネル型酸化物を含む電気化学的活物質に関する。

【0006】

一例によれば、 M はマンガン (Mn)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、クロム (Cr)、モリブデン (Mo)、ジルコニウム (Z

10

20

30

40

50

r)、ルテニウム (Ru)、他の類似の金属、およびそれらの少なくとも2つの組合せから選択される。目的の例によれば、Mはチタン (Ti) である。

【0007】

別の例によれば、aは $0.01 < a < 0.22$ 、または $0.02 < a < 0.22$ 、または $0.03 < a < 0.22$ 、または $0.04 < a < 0.22$ 、または $0.05 < a < 0.22$ 、または $0.06 < a < 0.22$ 、または $0.07 < a < 0.22$ 、または $0.08 \leq a \leq 0.21$ などの数である。目的の例によれば、aは $0.08 \leq a \leq 0.21$ であるような数である。

【0008】

別の例によれば、bは $0.19 < b < 0.40$ 、または $0.20 \leq b < 0.40$ 、または $0.20 \leq b < 0.39$ 、または $0.20 \leq b \leq 0.38$ であるような数である。目的の例によれば、bは $0.20 \leq b \leq 0.38$ であるような数である。

【0009】

別の例によれば、cは $0.05 < c \leq 0.40$ 、または $0.10 < c \leq 0.40$ 、または $0.15 < c \leq 0.40$ 、または $0.20 < c \leq 0.40$ 、または $0.25 < c \leq 0.40$ 、または $0.30 \leq c \leq 0.40$ などの数である。目的の例によれば、cは $0.30 \leq c \leq 0.40$ であるような数である。

【0010】

別の例によれば、dは $0.44 \leq d < 1$ 、または $0.44 \leq d < 0.95$ 、または $0.44 \leq d < 0.90$ 、または $0.44 \leq d < 0.85$ 、または $0.44 \leq d < 0.80$ 、または $0.44 \leq d < 0.75$ 、または $0.44 \leq d < 0.70$ 、または $0.44 \leq d < 0.65$ 、または $0.44 \leq d < 0.60$ 、または $0.44 \leq d \leq 0.55$ であるような数である。目的の例によれば、dは $0.44 \leq d \leq 0.55$ であるような数である。

【0011】

別の例によれば、ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属のリチウム置換鉄ドーブトネル型酸化物は、 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.38}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.20}\text{Li}_{0.24}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.21}\text{Li}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.81}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ および $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ からなる群から選択される。

【0012】

別の態様によれば、本技術は、本明細書で定義される電気化学的活物質を含む電極材料に関する。

【0013】

一実施形態によれば、前記電極材料は、電子伝導性材料をさらに含む。一例によれば、電子伝導性材料は、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト、グラフェン、炭素繊維、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、およびそれらの少なくとも2つの組合せからなる群から選択される。目的の例によれば、電子伝導性材料はカーボンブラックを含む。例えば、カーボンブラックは、Super P (商標) カーボンまたはKetjen (商標) カーボンである。別の目的の例によれば、電子伝導性材料は炭素繊維を含む。例えば、炭素繊維は気相法炭素繊維 (VGCF) である。

【0014】

別の実施形態によれば、前記電極材料はバインダーをさらに含む。一例によれば、バインダーは、ポリエーテル型ポリマーバインダー、フッ素化ポリマー、および水溶性バインダーからなる群から選択される。目的の例によれば、バインダーはフッ素化ポリマーである。例えば、フルオロポリマーはポリフッ化ビニリデン (PVDF) である。

【0015】

別の実施形態によれば、前記電極材料は、添加剤をさらに含む。一例によれば、添加剤は、イオン伝導体、無機粒子、ガラス粒子、セラミック粒子、塩、および他の類似の添加

10

20

30

40

50

剤からなる群から選択される。

【0016】

別の態様によれば、本技術は、集電体上に本明細書で定義される電極材料を含む電極に関する。

【0017】

一実施形態によれば、電極は正極である。

【0018】

別の態様によれば、本技術は、負極、正極、および電解質を含む電気化学セルであって、正極が本明細書で定義される通りである、電気化学セルに関する。

【0019】

一実施形態によれば、負極は、アルカリ金属、アルカリ金属を含む合金、またはプレリチウム化電気化学的活物質を含む。一例によれば、負極は金属リチウムまたは金属リチウムを含む合金を含む。目的の例によれば、負極は金属リチウムを含む。

【0020】

別の実施形態によれば、電解質はガラスまたはセラミック電解質である。

【0021】

別の実施形態によれば、電解質は溶媒中の塩を含む液体電解質である。

【0022】

別の実施形態によれば、電解質は、溶媒中の塩、および必要に応じて溶媒和ポリマーを含むゲル電解質である。

【0023】

別の実施形態によれば、電解質は、溶媒和ポリマー中の塩を含む固体ポリマー電解質である。

【0024】

一例によれば、塩はリチウム塩である。例えば、リチウム塩は、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (LiFSI)、リチウム2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾレート (LiTDI)、リチウム4,5-ジシアノ-1,2,3-トリアゾレート (LiDCTA)、リチウムビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド (LiBETI)、テトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF_4)、リチウムビス(オキサト)ボレート (LiBOB)、硝酸リチウム (LiNO_3)、塩化リチウム (LiCl)、臭化リチウム (LiBr)、フッ化リチウム (LiF)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、ヘキサフルオロヒ酸リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiSO_3CF_3) (LiTF)、フルオロアルキルリン酸リチウム $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP)、リチウムテトラキス(トリフルオロアセトキシ)ボレート $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB)、リチウムビス(1,2-ベンゼンジオラト(2-)-O, O')ボレート $[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LiBBB)、およびこれらの少なくとも2つの組合せからなる群から選択される。目的の例によれば、リチウム塩はヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) である。

【0025】

別の態様によれば、本技術は、本明細書で定義される少なくとも1つの電気化学セルを含む電池に関する。

【0026】

一実施形態によれば、前記電池は、リチウム電池、リチウムイオン電池、ナトリウム電池、ナトリウムイオン電池、カリウム電池、カリウムイオン電池、マグネシウム電池、およびマグネシウムイオン電池からなる群から選択される。一例によれば、前記電池はリチウム電池またはリチウムイオン電池である。

【図面の簡単な説明】

【0027】

10

20

30

40

50

【図 1】図 1 は、実施例 1 (d) に記載の式 $\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.36}\text{MnO}_2$ のトンネル型ナトリウム、リチウム、およびマンガン酸化物粉末の X 線回折パターンである。

【0028】

【図 2】図 2 は、実施例 1 (d) に記載の式 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ のトンネル型ナトリウム、リチウム、鉄、マンガン、およびチタン酸化物粉末の X 線回折パターンである。

【0029】

【図 3】図 3 は、実施例 1 (d) に記載の式 $\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.38}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ のトンネル型ナトリウム、リチウム、鉄、マンガン、およびチタン酸化物粉末の X 線回折パターンである。

【0030】

【図 4】図 4 は、実施例 1 (d) に記載の式 $\text{Na}_{0.20}\text{Li}_{0.24}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ のトンネル型ナトリウム、リチウム、鉄、マンガン、およびチタン酸化物粉末の X 線回折パターンである。

【0031】

【図 5】図 5 は、実施例 1 (d) に記載の式 $\text{Na}_{0.21}\text{Li}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ のトンネル型ナトリウム、リチウム、鉄、マンガン、およびチタン酸化物粉末の X 線回折パターンである。

【0032】

【図 6】図 6 は、実施例 2 (b) に記載されるように、セル 1 について得られ、(1) では 2.0 V ~ 4.8 V 対 Li^+/Li で 0.1 C のサイクルレート、(2) では 2.0 V ~ 4.6 V 対 Li^+/Li で記録された充放電プロファイルを示す。結果は、2 回目の充放電サイクルについて示される。

【0033】

【図 7】図 7 は、実施例 2 (b) に記載されるように、セル 2 について得られ、2.0 V ~ 4.6 V 対 Li^+/Li で 0.1 C のサイクルレートで記録された充放電プロファイルを示す。結果は、2 回目の充放電サイクルについて示される。

【0034】

【図 8】図 8 は、実施例 2 (b) に記載されるように、セル 3 について得られ、2.0 V ~ 4.6 V 対 Li^+/Li で 0.1 C のサイクルレートで記録された充放電プロファイルを示す。結果は、2 回目の充放電サイクルについて示される。

【0035】

【図 9】図 9 は、実施例 2 (b) に記載されるように、セル 4 について得られ、2.0 V ~ 4.8 V 対 Li^+/Li で 0.1 C のサイクルレートで記録された充放電プロファイルを示す。結果は、2 回目 (1) および 5 回目 (2) の充放電サイクルについて示される。

【0036】

【図 10】図 10 は、実施例 2 (b) に記載されるように、セル 5 について得られ、2.5 V ~ 4.8 V 対 Li^+/Li で 0.1 C のサイクルレートで記録された充放電プロファイルを示す。結果は、2 回目の充放電サイクルについて示される。

【0037】

【図 11】図 11 は、実施例 2 (b) に記載されるように、(a) では 2.0 V ~ 4.8 V 対 Li^+/Li で 0.1 C のサイクルレートで記録された充放電プロファイル、および (b) ではセル 6 について得られたサイクル数の関数としての容量を表すグラフを示す。

【0038】

【図 12】図 12 は、実施例 2 (b) に記載されるように、(a) では 2.0 V ~ 4.8 V 対 Li^+/Li で 0.1 C のサイクルレートで記録された充放電プロファイル、および (b) ではセル 7 について得られたサイクル数の関数としての容量を表すグラフを示す。

【発明を実施するための形態】

【0039】

詳細な説明

10

20

30

40

50

本明細書で使用されるすべての技術的および科学的な用語および表現は、本技術の当業者によって一般的に理解されるものと同じ定義を有する。それにもかかわらず、使用されるいくつかの用語および表現の定義が以下に提供される。

【0040】

本明細書で「約」という用語が使用される場合、およそ、その領域内、または付近を意味する。例えば、「約」という用語が数値に関連して使用される場合、用語は数値を、公称値と比較して10%の変動で上下に改変する。この用語は、例えば、測定デバイスの実験誤差または丸めを考慮することもできる。

【0041】

本出願で値の間隔が言及される場合、特に指定がない限り、間隔の下限および上限が常に定義に含まれる。本出願で値の間隔が言及される場合、値の間隔に含まれる個々の値だけでなく、すべての中間間隔および部分間隔も定義に含まれる。

【0042】

本出願において、要素を導入するために冠詞「a」が使用される場合、「1つだけ」の意味ではなく、「1つまたは複数」の意味を有する。当然ながら、特定のステップ、構成要素、要素または特徴が含まれ「てもよい」または含まれ「得る」と説明に記載される場合、その特定のステップ、構成要素、要素または特徴は、各実施形態に含まれる必要はない。

【0043】

本技術は、一般に、電気化学的活物質、その製造方法、および電気化学セルにおけるその使用に関する。より詳細には、本技術は、ナトリウム、マンガンおよび少なくとも1種の金属元素のリチウム置換鉄ドーブトンネル型酸化物を含む電気化学的活物質に関する。

【0044】

一例によれば、ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素のリチウム置換鉄ドーブトンネル型酸化物の金属元素は、遷移金属、ポスト遷移金属、メタロイド、リチウムもしくはナトリウム以外のアルカリ金属、アルカリ土類金属、または適合する場合はそれらの組合せであってもよい。例えば、金属は、マンガン(Mn)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、ジルコニウム(Zr)、スズ(Sn)、ルテニウム(Ru)および他の類似の金属元素、または適合する場合はそれらの組合せからなる群から選択される遷移またはポスト遷移金属であってもよい。

【0045】

別の例によれば、電気化学的活物質は、式 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{Fe}_c\text{Mn}_d\text{MeO}_2$ （式中、 a は $0 < a < 0.22$ であるような数であり、 b は $0.18 < b < 0.40$ であるような数であり、 $a + b$ が $0.38 < a + b < 0.62$ であるようなものであり、 c は $0 < c \leq 0.40$ であるような数であり、 d は $0.44 \leq d < 1$ であるような数であり、 e は $c + d + e = 1$ であるような数であり、 M は、マンガン(Mn)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、ジルコニウム(Zr)、スズ(Sn)、ルテニウム(Ru)、および他の類似の金属元素、または適合する場合はそれらの組合せからなる群から選択される)のナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素のリチウム置換鉄ドーブトンネル型酸化物を含む。

【0046】

金属元素(M)がマンガン(Mn)である場合、ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素のリチウム置換鉄ドーブトンネル型酸化物は、少なくとも2つの異なる酸化状態のマンガンを含むことが理解される。

【0047】

いくつかの例によれば、金属元素(M)は、マンガン(Mn)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、ジルコニウム(Zr)、ルテニウム(Ru)、および他の類似の遷移金属、または

10

20

30

40

50

適合する場合はそれらの組合せからなる群から選択される遷移金属である。いくつかの目的の例によれば、金属元素はチタン (Ti) である。

【0048】

いくつかの例によれば、 a は、 $0.01 < a < 0.22$ 、または $0.02 < a < 0.22$ 、または $0.03 < a < 0.22$ 、または $0.04 < a < 0.22$ 、または $0.05 < a < 0.22$ 、または $0.06 < a < 0.22$ 、または $0.07 < a < 0.22$ 、または $0.08 \leq a \leq 0.21$ であるような数である。いくつかの目的の例によれば、 a は $0.08 \leq a \leq 0.21$ であるような数である。

【0049】

いくつかの例によれば、 b は、 $a + b$ が $0.38 < a + b < 0.61$ 、または $0.38 < a + b < 0.60$ 、または $0.38 < a + b < 0.59$ 、または $0.38 < a + b < 0.58$ 、または $0.38 < a + b < 0.57$ 、または $0.38 < a + b < 0.56$ 、または $0.38 < a + b < 0.55$ 、または $0.38 < a + b < 0.54$ 、または $0.38 < a + b < 0.53$ 、または $0.38 < a + b < 0.52$ 、または $0.38 < a + b < 0.51$ 、または $0.38 < a + b < 0.50$ 、または $0.38 < a + b < 0.49$ 、または $0.38 < a + b < 0.48$ 、または $0.38 < a + b < 0.47$ 、または $0.39 < a + b < 0.47$ 、または $0.40 < a + b < 0.47$ であるような数である。いくつかの目的の例によれば、 b は、 $a + b$ が $0.40 < a + b < 0.47$ であるような数である。例えば、 b は、 $0.19 < b < 0.40$ 、または $0.20 \leq b < 0.40$ 、または $0.20 \leq b < 0.39$ 、または $0.20 \leq b \leq 0.38$ であるような数であってもよい。いくつかの目的の例によれば、 b は $0.20 \leq b \leq 0.38$ であるような数である。

【0050】

いくつかの例によれば、 c は $0.05 < c \leq 0.40$ 、または $0.10 < c \leq 0.40$ 、または $0.15 < c \leq 0.40$ 、または $0.20 < c \leq 0.40$ 、または $0.25 < c \leq 0.40$ 、または $0.30 \leq c \leq 0.40$ であるような数である。いくつかの目的の例によれば、 c は $0.30 \leq c \leq 0.40$ であるような数である。

【0051】

いくつかの例によれば、 d は、 $0.44 \leq d < 1$ 、または $0.44 \leq d < 0.95$ 、または $0.44 \leq d < 0.90$ 、または $0.44 \leq d < 0.85$ 、または $0.44 \leq d < 0.80$ 、または $0.44 \leq d < 0.75$ 、または $0.44 \leq d < 0.70$ 、または $0.44 \leq d < 0.65$ 、または $0.44 \leq d < 0.60$ 、または $0.44 \leq d \leq 0.55$ であるような数である。いくつかの目的の例によれば、 d は $0.44 \leq d \leq 0.55$ であるような数である。

【0052】

ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素のリチウム置換鉄ドーブトンネル型酸化物の非限定的な例は、 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.38}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.20}\text{Li}_{0.24}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.21}\text{Li}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.81}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、および $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ を含む。

【0053】

別の例によれば、電気化学的活物質は、例えば、その電気化学的特性を調節または最適化するために、より少量で含まれ得る少なくとも1つのドーピング元素をさらに含んでもよい。例えば、電気化学的活物質は、少なくとも1つの他の元素による金属元素の部分的置換によってドーブされてもよい。例えば、電気化学的活物質は、遷移金属（例えば、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、銅 (Cu)、バナジウム (V)、亜鉛 (Zn)、および／またはイットリウム (Y)）、ポスト遷移金属（例えば、Al）、アルカリ土類金属（例えば、Mg）、および／またはメタロイド（例えば、Sb）から選択される少なくとも1つのドーピン

10

20

30

40

50

グ元素でわずかにドーブされてもよい。

【0054】

別の例によれば、電気化学的活物質は、形成されたばかりであってもよい粒子（例えば、微粒子またはナノ粒子）の形態であってもよく、さらにコーティング材料を含んでもよい。コーティング材料は、電子伝導性材料、例えば炭素コーティングであってもよい。

【0055】

例えば、リチウムイオンによるナトリウムイオンの部分的置換により、本発明の電気化学的活物質を含む電気化学セルの電気化学的性能を顕著に向上させることができる。

【0056】

いくつかの例によれば、ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素のリチウム置換鉄ドーブトンネル型酸化物におけるリチウムイオンによるナトリウムイオンの部分的置換は、電気化学的活物質の電気化学的特性を実質的に向上させることができる。理論によって拘束されることを望むことなく、リチウムイオンによるナトリウムイオンの部分的置換は、ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物に基づく電気化学的活物質の構造を安定化させ、その結果、その電気化学的性能を実質的に向上させることができる。例えば、電気化学的活物質の電気化学的特性は、リチウム置換の程度を変えることによって調節することができる。

【0057】

いくつかの例によれば、ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素のリチウム置換トンネル型酸化物に鉄イオンをドーブすることによっても、電気化学的活物質の電気化学的特性を実質的に向上させることができる。例えば、鉄イオンでのマンガンの部分的置換により、電気化学的活物質の平均動作電圧を顕著に増大させることができる。例えば、電気化学的活物質の電気化学的特性は、鉄置換の程度を変えることによって調節することができる。

【0058】

いくつかの例によれば、ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素のリチウム置換鉄ドーブトンネル型酸化物を、上述のものなどの遷移金属またはポスト遷移金属によってカチオンドーピングすることによっても、電気化学的活物質の電気化学的特性を実質的に向上させることができる。例えば、マンガンのチタンによる部分的置換は、電気化学的活物質の電気化学的特性を実質的に向上させることができる。例えば、ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素のリチウム置換鉄ドーブトンネル型酸化物中の前記遷移金属または前記ポスト遷移金属の組成を変えることにより、電気化学的活物質の電気化学的特性を調節することができる。

【0059】

本技術はまた、本明細書で定義される電気化学的活物質を製造するための方法であって、以下のステップ：

(i) ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物を調製するステップ、ならびに

(ii) ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物のナトリウムイオンをリチウムイオンで部分的置換して電気化学的活物質を得るステップ

を含む、方法に関する。

【0060】

一例によれば、ステップ(i)で調製されるナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物は、式 $\text{Na}_a\text{Fe}_c\text{Mn}_d\text{MeO}_2$ (式中、 a は $0.38 < a < 0.62$ であるような数であり、 c は $0 < c \leq 0.40$ であるような数であり、 d は $0.44 \leq d < 1$ であるような数であり、 e は $c + d + e = 1$ であるような数であり、 Me は、マンガン(Mn)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、ジルコニウム(Zr)、スズ(Sn)、ルテニウム(Ru)、および他の類似の金属、または適合する場合は

10

20

30

40

50

それらの組合せからなる群から選択される)のものである。

【0061】

いくつかの例によれば、金属元素(M)は、マンガン(Mn)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、ジルコニウム(Zr)、ルテニウム(Ru)、および他の類似の遷移金属、または適合する場合はそれらの組合せからなる群から選択される遷移金属である。いくつかの目的の例によれば、金属元素はチタン(Ti)である。

【0062】

いくつかの例によれば、aは、 $0.38 < a < 0.62$ 、または $0.38 < a < 0.60$ 、または $0.38 < a < 0.58$ 、または $0.38 < a < 0.56$ 、または $0.38 < a < 0.54$ 、または $0.38 < a < 0.52$ 、または $0.38 < a < 0.50$ 、または $0.38 < a < 0.48$ 、または $0.38 < a \leq 0.46$ 、または $0.40 < a \leq 0.46$ 、または $0.41 \leq a \leq 0.46$ であるような数である。いくつかの目的の例によれば、aは $0.41 \leq a \leq 0.46$ であるような数である。

【0063】

ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物の非限定的な例は、 $\text{Na}_{0.44}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.43}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.46}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.41}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.50}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.81}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、および $\text{Na}_{0.50}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ を含む。

【0064】

一例によれば、ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物は、固相合成技術または湿式合成技術によって調製されてもよい。例えば、湿式合成技術は、ゾルーゲルプロセスであってもよい。

【0065】

いくつかの例によれば、ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物は、固相合成プロセスによって調製されてもよい。固相合成プロセスは、所望の化学量論を有するナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物を得るために、選択された量の適切な前駆体(金属酸化物または金属炭酸塩)を混合および粉砕することを含んでもよい。混合および粉砕ステップは、順次、同時に、または部分的に互いに時間的に重なるように行われてもよい。

【0066】

いくつかの例によれば、混合および粉砕ステップは同時に行われる。すべての適合する混合および粉砕方法が企図される。例えば、固体前駆体は、手動で、または機械的粉砕などの任意の適合する機械的方法によって混合および粉砕されてもよい。固相合成プロセスは、ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の所望の鉄ドーブトンネル型酸化物を得るために、混合および粉砕された前駆体を加熱することも含んでもよい。加熱ステップは、ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物の粉末を得るのに十分な温度および期間で行われてもよい。加熱ステップは、例えば、限界値を含む約 800°C ~約 1000°C の温度の炉で行われてもよい。加熱ステップは、例えば、上限および下限を含む約3時間~約24時間の範囲の期間にわたって行われてもよい。加熱ステップは、ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物の所望の粉末を得るために、任意の適切な条件下で行われてもよい。例えば、加熱ステップは、空気または酸素雰囲気で行われてもよいが、任意の他の適合する雰囲気も企図される。

【0067】

いくつかの例によれば、ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄

10

20

30

40

50

ドーブトンネル型酸化物は、ゾルーゲルプロセスなどの湿式化学合成プロセスによって調製されてもよい。ゾルーゲルプロセスは、無機塩前駆体およびキレート剤を使用して水性媒体中で行われてもよい。例えば、無機塩前駆体は、金属炭酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩またはアルコキシド前駆体であってもよく、キレート剤は、クエン酸などの有機酸であってもよい。ゾルーゲルプロセスは、適量の無機塩前駆体を水に溶解し、約10のモル比の($\text{Na} + \text{Mn}$) : キレート剤を溶解することからなってもよい。例えば、溶解ステップは攪拌しながら行われてもよい。このようにして得られた溶液は、次いでゾルーゲル前駆体を形成するのに十分な温度まで、十分な期間攪拌しながら加熱されてもよい。例えば、溶液は次に、ゾルーゲル前駆体が形成されるまで、約80℃の温度に加熱されてもよい。このようにして得られたゾルーゲル前駆体は、次いで有機および無機含有物を分解するのに十分な温度で、十分な期間にわたって焼成されてもよい。例えば、ゾルーゲル前駆体は、次いで約400℃の温度で約6時間にわたって炉中で焼成されてもよい。このようにして得られた粉末は、次いでナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物の所望の粉末を得るのに十分な温度で、十分な時間にわたって粉碎および焼成されてもよい。例えば、焼成ステップは、約900℃の温度の炉で約9時間行われてもよい。焼成ステップは、ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物の所望の粉末を得るために、任意の適切な条件下で行われてもよい。例えば、焼成ステップは空気または酸素雰囲気下で行われてもよいが、任意の他の適合する雰囲気が企図される。

10

20

30

40

50

【0068】

いくつかの例によれば、リチウムイオンによるナトリウムイオンの部分的置換は、1段階または2段階のイオン交換プロセスによって行われてもよい。イオン交換反応は、ステップ(i)で調製されたナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物の粉末を、過剰量のリチウム塩またはリチウム塩組成物と混合することによって行われてもよい。リチウム塩組成物は、硝酸リチウム(LiNO_3)と塩化リチウム(LiCl)または水酸化リチウム(LiOH)との、例えば、約2:1の LiNO_3 : LiCl または LiOH のモル比での混合物であってもよい。例えば、ステップ(i)で調製された粉末は、最大20倍モル過剰のリチウム塩またはリチウム塩組成物と混合されてもよい。混合物は次いで、電気化学的活物質、すなわち所望の化学量論のナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素のリチウム置換鉄ドーブトンネル型酸化物を得るのに十分な温度で、十分な期間にわたって加熱されてもよい。例えば、混合物は、約240℃~約400℃の温度まで、約4時間~約15時間にわたって1回、または約2時間~約10時間にわたって2回のいずれかで、加熱されてもよい。

【0069】

本技術はまた、本明細書で定義される電気化学的活物質、または本明細書で定義される方法によって調製される電気化学的活物質を含む電極材料に関する。

【0070】

一例によれば、本明細書で定義される電極材料は、電子伝導性材料をさらに含んでもよい。電子伝導性材料の非限定的な例としては、カーボンブラック(例えば、Ketjen(商標)カーボンおよびSuper P(商標)カーボン)、アセチレンブラック(例えば、ShawiniganカーボンおよびDenka(商標)カーボンブラック)、グラファイト、グラフェン、炭素繊維(例えば、気相法炭素繊維(VGCF))、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ(CNT)、およびそれらの少なくとも2つの組合せなどの炭素源が挙げられる。目的の変形例によれば、電子伝導性材料は、Ketjen(商標)カーボン、Super P(商標)カーボン、VGCF、およびそれらの少なくとも2つの組合せから選択される。目的の例によれば、電子伝導性材料はVGCFとカーボンブラックの混合物である。

【0071】

別の例によれば、本明細書で定義される電極材料は、バインダーをさらに含んでもよい。例えば、バインダーは、電気化学セルの様々な要素との適合性のために選択されてもよ

い。任意の公知の適合するバインダーが企図される。例えば、バインダーは、ポリエーテル型のポリマーバインダー、フッ素化ポリマー、および水溶性バインダーであってもよい。一例によれば、バインダーは、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) およびポリテトラフルオロエチレン (P T F E) などのフッ素化ポリマーである。別の例によれば、バインダーは、必要に応じてカルボキシメチルセルロース (C M C) などの増粘剤を含む、スチレン-ブタジエンゴム (S B R)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (N B R)、水素化 N B R (H N B R)、エピクロロヒドリンゴム (C H R)、またはアクリレートゴム (A C M) などの水溶性バインダー、またはポリアクリル酸 (P A A)、ポリ(メタクリル酸メチル) (P M M A)、もしくはそれらの組合せなどの酸性ポリマーである。別の例によれば、バインダーは、ポリエーテル型の必要に応じて架橋されたポリマーバインダーである。例えば、ポリエーテル型バインダーのポリマーバインダーは、直鎖状、分枝状および／または架橋されており、ポリ(エチレンオキシド) (P E O)、ポリ(プロピレンオキシド) (P P O)、または2つの組合せ(またはE O / P O コポリマーとして)に基づき、必要に応じて架橋性単位を含む。目的の変形例によれば、バインダーはポリフッ化ビニリデン (P V D F) である。

10

【0072】

別の例によれば、本明細書で定義される電極材料は、イオン伝導体、無機粒子、ガラスまたはセラミック粒子、ナノセラミック(例えば、酸化アルミニウム (A l ₂ O ₃)、二酸化チタン (T i O ₂)、二酸化ケイ素 (S i O ₂)、および他の類似の化合物)、塩(例えば、リチウム塩)、および他の類似の添加剤などの少なくとも1つの追加の添加剤を必要に応じてさらに含んでもよい。例えば、追加の添加剤は、結晶および／または非晶質形態の、N A S I C O N、L I S I C O N、チオ-L i S I C O N、ガーネット、硫化物、ハロゲン化硫黄、ホスフェート、チオ-ホスフェート、およびそれらの少なくとも2つの組合せからなる群から選択されるイオン伝導体であってもよい。

20

【0073】

別の態様によれば、本技術は、集電体(例えば、アルミニウムまたは銅箔)上に本明細書で定義される電極材料を含む電極に関する。電極はまた、自立電極であってもよい。目的の例によれば、電極は正極である。

【0074】

別の態様によれば、本技術は、負極、正極、および電解質を含む電気化学セルであって、正極が本明細書で定義される通りである、電気化学セルに関する。

30

【0075】

一例によれば、負極(対電極)は、すべての公知の適合する電気化学的活物質から選択される電気化学的活物質を含む。例えば、負極の電気化学的活物質は、本明細書で定義される電気化学セルの様々な要素とのその電気化学的適合性のために選択されてもよい。電気化学的に活性な負極材料の非限定的な例としては、アルカリ金属、アルカリ金属合金、およびブレリチウム化電気化学的活物質が挙げられる。目的の例によれば、負極の電気化学的活物質は、金属リチウム膜または金属リチウムを含む合金であってもよい。

【0076】

別の例によれば、電解質は、電気化学セルの様々な要素とのその適合性のために選択されてもよい。あらゆる種類の適合する電解質が企図される。例えば、電解質は、溶媒中の塩を含む液体電解質であってもよい。電解質はまた、溶媒中の塩、および必要に応じて溶媒和ポリマーを含むゲル電解質であってもよい。電解質はまた、溶媒和ポリマー中の塩を含む固体ポリマー電解質であってもよい。電解質はまた、ガラスまたはセラミック電解質であってもよい。

40

【0077】

塩は、電解質中に存在する場合、リチウム塩などのイオン塩であってもよい。リチウム塩の非限定的な例としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム (L i P F ₆)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (L i T F S I)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (L i F S I)、リチウム2-トリフルオロメチル-4,5-ジシア

50

ノイミダゾレート (LiTDI)、リチウム 4, 5-ジシアノー 1, 2, 3-トリアゾレート (LiDCTA)、リチウムビス (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド (LiBETI)、テトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF₄)、リチウムビス (オキサレート) ボレート (LiBOB)、硝酸リチウム (LiNO₃)、塩化リチウム (LiCl)、臭化リチウム (LiBr)、フッ化リチウム (LiF)、過塩素酸リチウム (LiClO₄)、ヘキサフルオロヒ酸リチウム (LiAsF₆)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiSO₃CF₃) (LiTF)、フルオロアルキルリン酸リチウム Li [PF₃ (CF₂CF₃)₃] (LiFAP)、リチウムテトラキス (トリフルオロアセトキシ) ボレート Li [B (OCOCF₃)₄] (LiTFAB)、リチウムビス (1, 2-ベンゼンジオラト (2-) -O, O') ボレート [B (C₆O₂)₂] (LiBBB)、およびこれらの少なくとも 2 つの組合せが挙げられる。目的の例によれば、リチウム塩はヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆) である。

10

【0078】

溶媒は、電解質中に存在する場合、好ましくは非水溶媒である。非水溶媒の非限定的な例としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、およびビニレンカーボネート (VC) などの環式カーボネート；ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、およびジプロピルカーボネート (DPC) などの非環式カーボネート；γ-ブチロラクトン (γ-BL) および γ-バレロラクトン (γ-VL) などのラクトン；1, 2-ジメトキシエタン (DME)、1, 2-ジエトキシエタン (DEE)、エトキシメトキシエタン (EME)、トリメトキシメタン、テトラエチレングリコールジメチルエーテルまたはテトラグライム (TEGDME)、およびエチルモノグライムなどの非環式エーテル；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、およびジオキソラン誘導体などの環式エーテル；ならびにジメチルスルホキシド、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、リン酸トリエステル、スルホラン、メチルスルホラン、プロピレンカーボネート誘導体、およびそれらの混合物などの他の溶媒が挙げられる。いくつかの目的の例によれば、非水溶媒は少なくとも 2 種のカーボネートの混合物、例えばエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合物 (EC/EMC) である。目的の例によれば、電解質は液体電解質であり、5% フルオロエチレンカーボネート (FEC) を含む EC/EMC 混合物 (体積で [3:7]) 中の LiPF₆ を含む。

20

30

【0079】

いくつかの例によれば、電解質は液体電解質であり、電極材料は、本明細書で定義される電気化学的活物質、または本明細書で定義される方法によって調製される電気化学的活物質、バインダーとしての PVDF、ならびに Ketjen (商標) カーボン、Super P (商標) カーボン、および VGCF からなる群から選択される電子伝導性材料を含む。

【0080】

いくつかの例によれば、電解質はゲル電解質またはゲルポリマー電解質である。ゲルポリマー電解質は、例えば、ポリマー前駆体、塩 (例えば、先に定義したような塩)、溶媒 (例えば、先に定義したような溶媒)、ならびに必要な場合は重合および/または架橋開始剤を含んでもよい。ゲル電解質の非限定的な例としては、限定はしないが WO 2009/111860 号 (Zaghbi et al.) および WO 2004/068610 号 (Zaghbi et al.) で公開された PCT 特許出願に記載されるゲル電解質が挙げられる。

40

【0081】

いくつかの例によると、先に定義した液体電解質またはゲル電解質はまた、セパレータを含浸してもよい。セパレータの例としては、Whatman (商標) ガラス繊維 GF フィルタなどのセパレータが挙げられるが、これらに限定されない。

【0082】

50

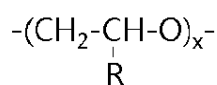
いくつかの例によれば、電解質は、溶媒ポリマー中の塩を含む固体ポリマー電解質である。例えば、固体ポリマー電解質は、すべての公知の固体ポリマー電解質から選択されてもよく、電気化学セルの様々な要素とのその適合性のために選択されてもよい。例えば、固体ポリマー電解質は、リチウムとのその適合性のために選択される。固体ポリマー電解質は、一般に、必要に応じて架橋された1種または複数の固体極性ポリマー、および塩（例えば、先に定義したような塩）を含んでもよい。ポリエーテル型ポリマー、例えば、PEOに基づくものが使用されてもよいが、複数の他の適合するポリマーも固体ポリマー電解質の調製のために公知であり、また企図される。ポリマーは架橋されていてもよい。このようなポリマーの例としては、分枝状ポリマー、例えば、米国特許第7,897,674 B2号（Zaghib et al.）（US '674）で公開されている米国特許に記載されるものなどの星型ポリマーまたは 形ポリマーが挙げられる。

10

【0083】

いくつかの例によれば、固体ポリマー電解質は、少なくとも1つのリチウムイオン溶媒和セグメント、および必要に応じて少なくとも1つの架橋性セグメントから構成されるブロックコポリマーを含んでもよい。好ましくは、リチウムイオン溶媒和セグメントは、式I：

【化1】



式 (I)

20

（式中、

Rは、水素原子、C₁～C₁₀アルキル基、または-(CH₂-O-R^aR^b)基から選択され、

R^aは(CH₂-CH₂-O)_yであり、

R^bは、水素原子およびC₁～C₁₀アルキル基から選択され、

xは10～200, 000の範囲から選択される整数であり、

yは0～10の範囲から選択される整数である)

30

の繰り返し単位を有するホモポリマーまたはコポリマーから選択される。

【0084】

別の例によれば、架橋性セグメントは、照射または熱処理によって多次元的に架橋可能な少なくとも1つの官能基を含むポリマーセグメントであってもよい。

【0085】

いくつかの例によれば、電解質は、LiPF₆とPEOに基づく溶媒和ポリマーとを含む固体ポリマー電解質である。いくつかの例によれば、電解質は先に定義した固体ポリマー電解質であり、電極材料は、本明細書で定義される電気化学的活物質、または本明細書で定義される方法によって調製される電気化学的活物質、ならびにKetjen（商標）カーボン、Super P（商標）カーボン、およびVGC Fからなる群から選択される電子伝導性材料を含む。

40

【0086】

電解質が固体ポリマー電解質である例では、電極材料は、例えば、約80wt.%～約90wt.%の電気化学的活物質、約1wt.%～約5wt.%の電子伝導性材料、および約5wt.%～約19wt.%の固体ポリマー電解質を含んでもよい。

【0087】

いくつかの例によれば、電解質はガラスまたはセラミック電解質である。例えば、ガラスまたはセラミック電解質は、結晶性イオン伝導性セラミックまたは非晶質イオン伝導性セラミック、非晶質イオン伝導性ガラス、またはイオン伝導性ガラスセラミックを含んでもよい。ガラスまたはセラミック電解質の非限定的な例としては、サイト欠損型ペロブス

50

カイト型電解質、ガーネット型電解質、N A S I C O N型ガラスセラミック電解質、L I S I C O N型電解質、リチウム安定化ナトリウムイオン (Na^+) 伝導性酸化アルミニウム (Al_2O_3)、および他の類似のガラスまたはセラミック電解質が挙げられる。

【0088】

いくつかの例によれば、電解質は、イオン伝導性材料、無機粒子、ガラスまたはセラミック粒子、例えばナノセラミック（例えば、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、二酸化チタン (TiO_2)、二酸化ケイ素 (SiO_2)、および類似の化合物）、ならびに他のそのような添加剤などの少なくとも1つの追加の添加剤も必要に応じて含んでもよい。例えば、追加の添加剤は、結晶および／または非晶質形態の、N A S I C O N、L I S I C O N、チオーL I S I C O N、ガーネット、硫化物、ハロゲン化硫黄、ホスフェート、チオーホスフェート、およびそれらの組合せから選択されてもよい。一例によれば、追加の添加剤は電解質中に実質的に分散されてもよい。追加の添加剤はまた、別個の層に存在してもよい。

10

【0089】

本技術はまた、本明細書で定義される少なくとも1つの電気化学セルを含む電池に関する。例えば、電池は、リチウム電池またはリチウムイオン電池、ナトリウム電池またはナトリウムイオン電池、マグネシウム電池またはマグネシウムイオン電池、またはカリウム電池またはカリウムイオン電池であってもよい。目的の変形例によれば、電池はリチウム電池またはリチウムイオン電池である。目的の別の変形例によれば、電池はナトリウム電池またはナトリウムイオン電池である。

20

【実施例】

【0090】

以下の実施例は例示のみを目的としており、企図された本発明の範囲をさらに限定すると解釈されるべきではない。これらの実施例は、添付の図を参照することによってより良く理解される。

【0091】

別段指定されない限り、本明細書で使用される成分量、調製条件、濃度、特性などを表す数値はすべて、すべての場合において「約」という用語によって修飾されるとして理解される。少なくとも、各数値パラメータは、報告された有効数字の数に照らして、一般的な丸め技術を適用することによって解釈されるべきである。したがって、特に指定がない限り、本明細書に記載された数値パラメータは、所望の特性に応じて変化し得る近似値である。数値の範囲および実施形態の範囲を定義するパラメータが近似値であるという事実にもかかわらず、以下の実施例で示される数値は、可能な限り正確に報告される。しかし、あらゆる数値は、実験、試験測定、統計分析などにおけるばらつきに起因する何らかの誤差を本質的に含む。

30

【0092】

(実施例1)

電気化学的活物質の合成

【0093】

a) ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物の固相合成

40

式 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.43}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.46}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.41}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.50}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.81}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、および $\text{Na}_{0.50}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ のナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物を簡単な固相反応によって合成した。それぞれの前駆体である炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、酸化マンガン (III) (Mn_2O_3)、酸化鉄 (III) (Fe_2O_3)、および二酸化チタン (TiO_2) を、所望の化学量論を得るために秤量した。前駆体粉末を粉碎および混合することによって試料を調製した。次に、

50

粉碎および混合された前駆体粉末を炉に入れ、空気または酸素雰囲気下で約700℃～約1000℃の温度に2～24時間加熱した。

【0094】

b) ナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物の湿式化学合成

代替的に、式 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.43}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.46}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.41}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.50}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.81}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ および $\text{Na}_{0.50}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ のナトリウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物も、ゾルーゲルプロセスを使用して調製した。ゾルーゲル粉末は、キレート剤としてクエン酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)を使用して合成した。それぞれの前駆体である炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、酢酸マンガン(II)($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}$)、シュウ酸鉄(II)、およびチタンテトラブトキシド($\text{C}_{16}\text{H}_3\text{O}_4\text{Ti}$)(すべてSigma-Aldrich製、 $\geq 99.99\%$)を、所望の化学量論を得るために秤量し、磁気攪拌下で $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ とともに $(\text{Na} + \text{Mn}) / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 10$ のモル比で蒸留水に溶解した。次に、こうして得られた溶液を、透明なゾルーゲル前駆体を得られるまで、攪拌しながら約80℃の温度に加熱した。

10

【0095】

次に、こうして得られたゾルーゲル前駆体を、約400℃の温度の炉で約6時間焼成し、有機および無機含有物(アニオン塩および $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ を含む)を分解した。

20

【0096】

最後に、このようにして得られた粉末を乳鉢で粉碎し、空気または酸素雰囲気中で約900℃の温度の炉で約9時間焼成して、最終的なゾルーゲル粉末 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.43}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.46}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.41}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.50}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.81}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ および $\text{Na}_{0.50}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ を得た。

【0097】

c) ナトリウム、リチウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物の合成

式 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.38}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.20}\text{Li}_{0.24}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.21}\text{Li}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.81}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ および $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ のナトリウム、リチウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドーブトンネル型酸化物を、ナトリウムイオンをリチウムイオンで部分的に置き換える1段階または2段階のイオン交換プロセスを使用して調製した。

30

40

【0098】

イオン交換反応は、実施例1(a)および1(b)で調製された粉末を、20倍モル過剰の、硝酸リチウム(LiNO_3)と塩化リチウム(LiCl)または水酸化リチウム(LiOH)のリチウム共晶塩組成物($\text{LiNO}_3 : \text{LiCl}$ または $\text{LiOH} = 1 : 1$ のモル比)と混合することによって行った。次に、混合物を、約0.5時間～約10時間にわたって1回、または約0.25時間～約5時間にわたって2回のいずれかで約120℃～約400℃の温度に加熱して、所望の化学量論を得た。

【0099】

最後に、比較の目的で、式 $\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.36}\text{MnO}_2$ のナトリウム、リチウム、マンガンおよび少なくとも1つの金属元素のトンネル型酸化物も調製した。この材料は、

50

WO2021/195778号(Wang et al.)で公開されたPCT特許出願に記載されている式 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ のトンネル型ナトリウムおよびマンガン酸化物を使用して、本実施例のイオン交換反応によって得られた。

【0100】

d) 粉末に対するX線回折(XRD)

実施例1(c)で調製されたナトリウム、リチウム、マンガン、および少なくとも1つの金属元素の鉄ドープトンネル型酸化物の粉末に対してX線回折を行うことにより、電気化学的活物質の原子および分子構造を研究した。図1～図5は、トンネル型 $\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.36}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.38}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.20}\text{Li}_{0.24}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ および $\text{Na}_{0.21}\text{Li}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 粉末のX線回折パターンをそれぞれ示す。

【0101】

(実施例2)

電気化学的特性

【0102】

a) 電気化学セルの構成

実施例1(c)で調製された電気化学的活物質の電気化学特性を調査した。すべてのセルは、表1に示される構成要素、およびアルミニウム集電体上の金属リチウム膜を含む負極を用いて2032型コインセルケースに組み立てた。すべてのセルは、EC/EMC(体積で[3:7])の非水溶媒混合物中の LiPF_6 の1M溶液および5% FECを液体電解質として含浸させたWhatman(商標)ガラス繊維GFペーパーフィルタセパレータを用いて組み立てた。電子伝導性材料は、Ketjen(商標)カーボンとSuper P(商標)カーボンの混合物(重量で[1:1])であった。

【表1】

表 1. 電気化学セルの構成

セル	正極材料組成			電解質	負極
	電気化学的活物質	電子伝導性材料	バインダー		
セル 1 (比較セル)	$\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.36}\text{MnO}_2$ (85 wt.%)	10 wt. %	PVDF (5 wt.%)	LiPF_6 / EC:EMC (体積で [3:7]) + 5 wt.% FEC	金属リチウム
セル 2	$\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ (85 wt.%)				
セル 3	$\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.38}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ (85 wt.%)				
セル 4	$\text{Na}_{0.20}\text{Li}_{0.24}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ (85 wt.%)				
セル 5	$\text{Na}_{0.21}\text{Li}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ (85 wt.%)				
セル 6	$\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.81}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ (85 wt.%)				
セル 7	$\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ (85 wt.%)				

【0103】

b) 電気化学的挙動

この例は、実施例2(a)に記載される電気化学セルの電気化学的挙動を示す。

【0104】

図6は、2つの比較セル(セル1)の充放電プロファイルを示す。充放電は、(1)では約2.0V～約4.8V対 Li^+/Li で0.1Cのサイクルレートで、(2)では約2.0V～約4.6V対 Li^+/Li で行った。充放電は約25℃の温度で行った。結果

は、2回目の充放電サイクルについて示される。

【0105】

図7は、セル2の2回目の充放電プロファイルを示す。充放電は、約2.0V～約4.8V対 Li^+/Li で0.1Cのサイクルレートで実施した。充放電は約25℃の温度で行った。

【0106】

図8はセル3の充放電プロファイルを示す。充放電は、約2.0V～約4.8V対 Li^+/Li で0.1Cのサイクルレートで実施した。充放電は約25℃の温度で行った。結果は、2回目の充放電サイクルについて示される。

【0107】

図9は、セル4の充放電プロファイルを示す。充放電は、約2.0V～約4.8V対 Li^+/Li で0.1Cのサイクルレートで実施した。充放電は約25℃の温度で行った。結果は、2回目(1)および5回目(2)の充放電サイクルについて示される。

【0108】

図10は、セル5の充放電プロファイルを示す。充放電は、約2.0V～約4.8V対 Li^+/Li で0.1Cのサイクルレートで実施した。充放電は約25℃の温度で行った。結果は、2回目の充放電サイクルについて示される。

【0109】

図11(a)は、セル6の充放電プロファイルを示す。充放電は、約2.0V～約4.8V対 Li^+/Li で0.1Cのサイクルレートで実施した。充放電は約25℃の温度で行った。図11(b)は、セル6で得られたサイクル数の関数としての容量を示すグラフである。

【0110】

図12(a)は、セル7の充放電プロファイルを示す。充放電は、約2.0V～約4.8V対 Li^+/Li で0.1Cのサイクルレートで実施した。充放電は約25℃の温度で行った。図12(b)は、セル7で得られたサイクル数の関数としての容量を示すグラフである。

【0111】

セル1～5によって送達される、容量、電圧、および比エネルギーを表2に示す。

【表2】

表2. 表1の電気化学セルによって送達される、容量、電圧、および比エネルギー

セル	容量 (mAh·g ⁻¹)		電圧 (V)	比エネルギー (Wh/kg)
セル1(比較セル)	2回目の放電 265		3.26	864
セル2	2回目の放電 192		3.78	726
セル3	2回目の放電 220		3.51	772
セル4	2回目の放電 169	5回目の放電 160	3.69	621
セル5	2回目の放電 165		3.81	624
セル6	2回目の放電 177		3.32	587
セル7	2回目の放電 203		3.33	676

【0112】

表2で観察できるように、鉄イオンの存在は、電気化学的活物質の平均作動電位を実質

的に増加させる。表 2 はまた、ナトリウムイオンのリチウムイオンによる部分的置換および／またはマンガンイオンのチタンイオンによる部分的置換により、電気化学的活物質の電気化学的特性が実質的に向上され得ることを示す。

【 0 1 1 3 】

企図される本発明の範囲から逸脱することなく、上述の実施形態のいずれかに多数の変更を行うことができる。本出願で言及される参考文献、特許または科学文献文書は、あらゆる目的のために、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【 図 面 】

【 図 1 】

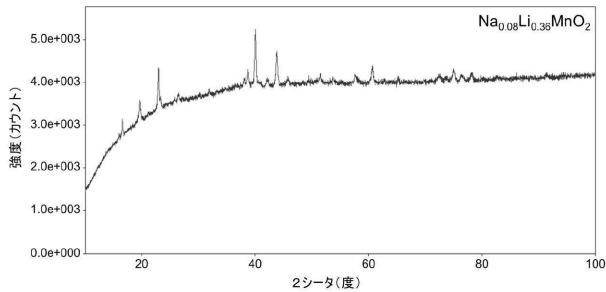


Figure 1

【 図 2 】

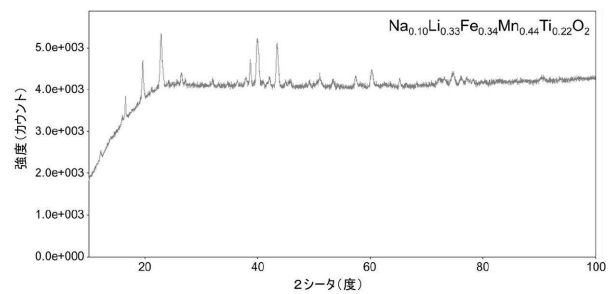


Figure 2

【 図 3 】

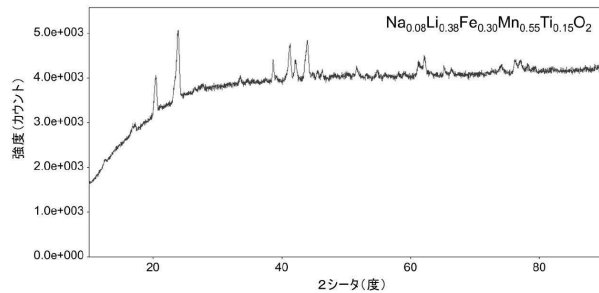


Figure 3

【 図 4 】

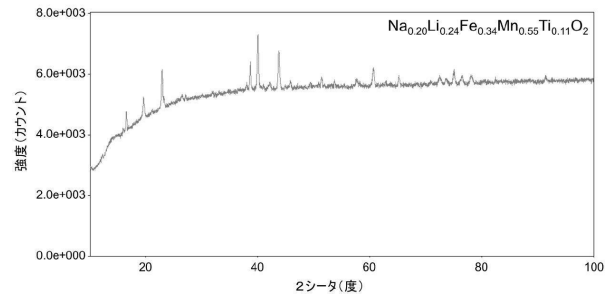


Figure 4

10

20

30

40

50

【図 5】

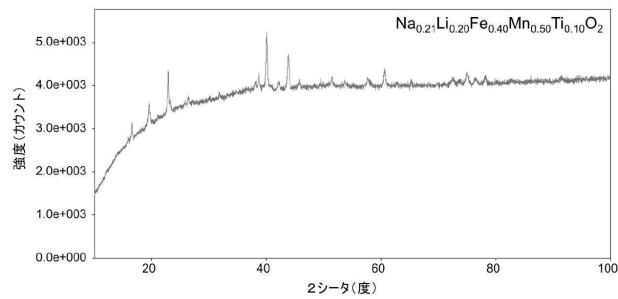


Figure 5

【図 6】

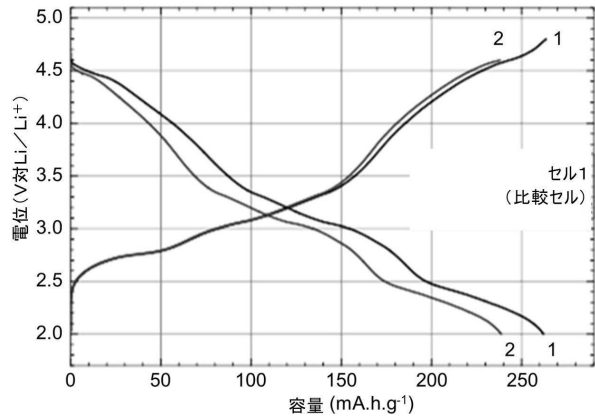


Figure 6

10

【図 7】

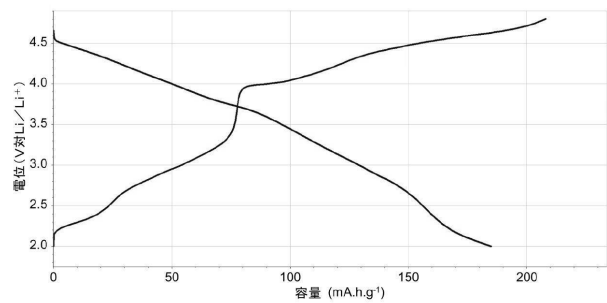


Figure 7

【図 8】

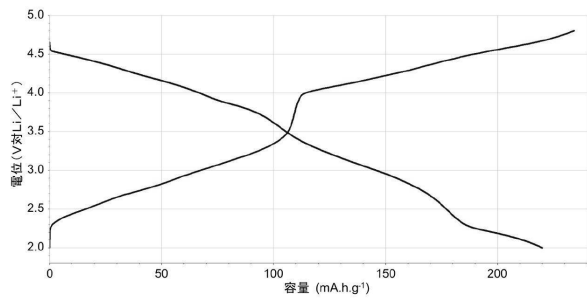


Figure 8

20

30

40

50

【図 9】

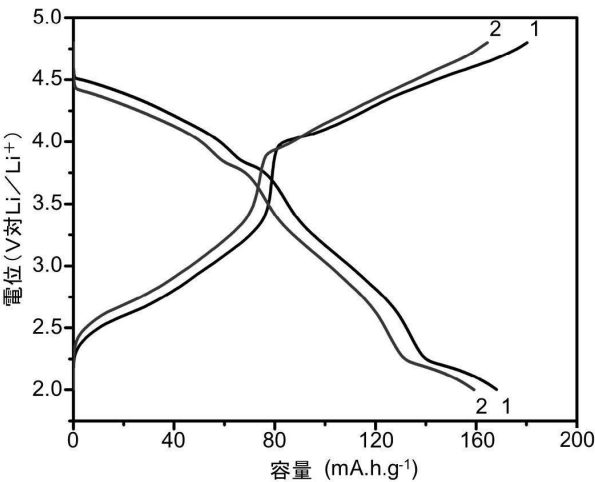


Figure 9

【図 10】

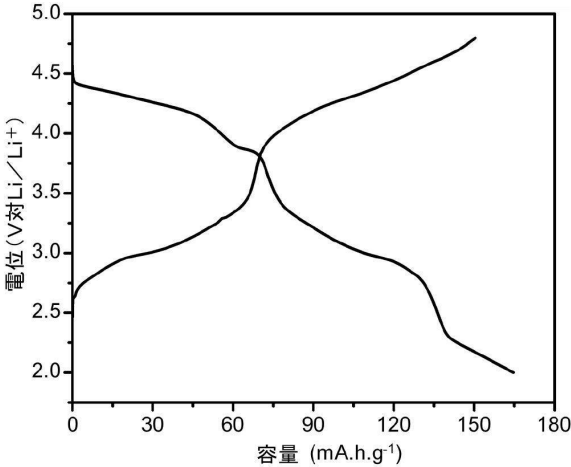


Figure 10

【図 11】

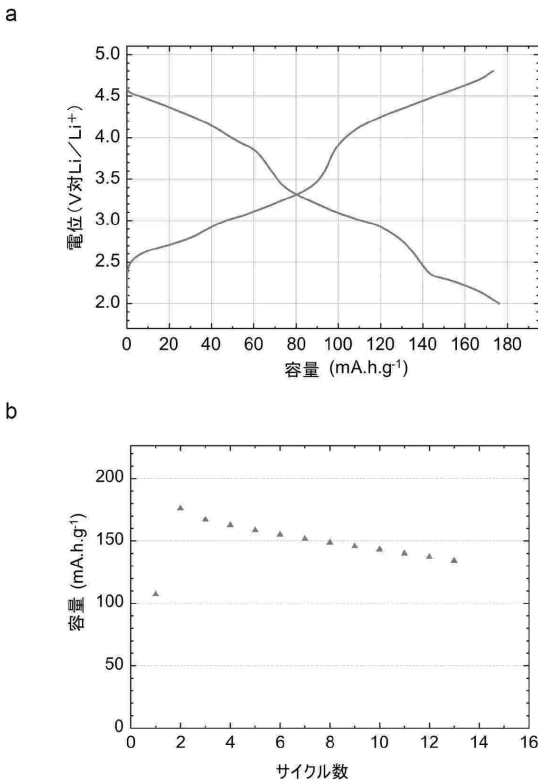


Figure 11

【図 12】

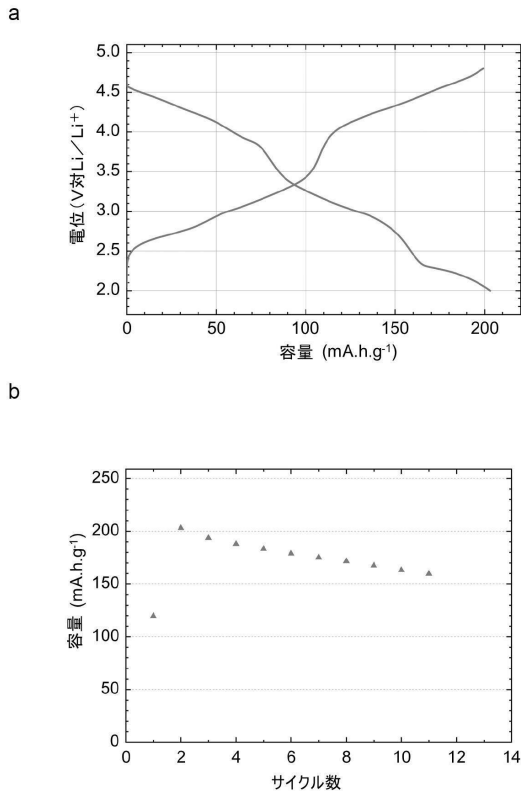


Figure 12

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2023/050475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: H01M 4/131 (2010.01), H01M 4/06 (2006.01), H01M 6/14 (2006.01), H01M 10/0525 (2010.01) CCB: H01M 4/131 (2020.01), H01M 4/06 (2020.01), H01M 6/14 (2022.01), H01M 10/0525 (2020.01) 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)		
CIB/CCB : H01M		
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 practicable, search terms used)		
QUESTEL-ORBIT (F AMP AT); STNEXT; SCIFINDER; CANADIAN PATENT DATABASE; GOOGLE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 3 930 050 A1; HUANG ET COLL.; 29 December 2021 (29-12-2021) The whole document	
A	Changjian Deng, Paige Skinner, Yuzi Liu, Meiling Sun, Wei Tong, Chunrong Ma, Miu Lun Lau, Riley Hunt, Pete Barnes, Jing Xu, and Hui Xiong; Li- Substituted Layered Spinel Cathode Material for Sodium Ion Batteries; Chemistry of Materials 2018; 30 (22), 8145-8154; DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b02614	
☒ 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 application or patent 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 16 May 2023 (16.05.2023)		Date of mailing of the international search report 04 July 2023 (04.07.2023)
Name and mailing address of the ISA/ Office de la propriété intellectuelle du Canada Place du Portage I, C114 - 1er étage, Boîte PCT Facsimile No. 50, rue Victoria Gatineau, Québec K1A 0C9		Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2023/050475

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Seung-Min Oh, Seung-Taek Myung, Jang-Yeon Hwang, Bruno Scrosati, Khalil Amine, and Yang-Kook Sun; High Capacity O3-Type Na[Li_{0.05}(Ni_{0.25}Fe_{0.25}Mn_{0.5})_{0.95}]O₂ Cathode for Sodium Ion Batteries; Chemistry of Materials 2014; 26 (21), 6165-6171; DOI:10.1021/cm502481b WO 2021/195778 A1; WANG ET COLL.; 07 October 2021 (07.10.2021) The whole document Xinghui Liang, Hun Kim, Hun-Gi Jung, Yang-Kook Sun; Lithium-Substituted Tunnel/Spinel Heterostructured Cathode Material for High-Performance Sodium-Ion Batteries; Adv. Funct. Mater. 2021, 31, https://doi.org/10.1002/adfm.202008569	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CA2023/050475

Patent document cited in the search report	Publication Date	Patent family Member(s)	Publication Date
EP3930050A1	29 décembre 2021 (29-12-2021)	EP3930050A4 CN112687944A US2022115653A1 WO2021073467A1	02 novembre 2022 (02-11-2022) 20 avril 2021 (20-04-2021) 14 avril 2022 (14-04-2022) 22 avril 2021 (22-04-2021)
WO2021195778A1	07 octobre 2021 (07-10-2021)	Aucun	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA2023/050475

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB: H01M 4/131 (2010.01), H01M 4/06 (2006.01), H01M 6/14 (2006.01), H01M 10/0525 (2010.01) CCB: H01M 4/131 (2020.01), H01M 4/06 (2020.01), H01M 6/14 (2022.01), H01M 10/0525 (2020.01) Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB/CCB : H01M Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) QUESTEL-ORBIT (FAMPAT); STNEXT; SCIFINDER; BASE DE DONNÉES DE BREVETS CANADIENS; GOOGLE		
C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
A	EP 3 930 050 A1; HUANG ET COLL.; 29 décembre 2021 (29-12-2021) Document en entier	
A	Changjian Deng, Paige Skinner, Yuzi Liu, Meiling Sun, Wei Tong, Chunrong Ma, Miu Lun Lau, Riley Hunt, Pete Barnes, Jing Xu, and Hui Xiong; Li-Substituted Layered Spinel Cathode Material for Sodium Ion Batteries; Chemistry of Materials 2018; 30 (22), 8145-8154; DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b02614	
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents. ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.		
* Catégories spéciales de documents cités : "A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent "D" document cité par le déposant dans la demande internationale "E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée 16 mai 2023 (16-05-2023)		Date d'expédition du rapport de recherche 04 juillet 2023 (04-07-2023)
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale/CA Office de la propriété intellectuelle du Canada Place du Portage I, C114 - 1er étage, Boîte PCT 50, rue Victoria Gatineau, Québec K1A 0C9 n° de télécopieur : 001-819-953-6742		Fonctionnaire autorisé David Chamberlain (819) 639-8437

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA2023/050475

C (suite). DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
A	Seung-Min Oh, Seung-Taek Myung, Jang-Yeon Hwang, Bruno Scrosati, Khalil Amine, and Yang-Kook Sun; High Capacity O3-Type Na[Li _{0.05} (Ni _{0.25} Fe _{0.25} Mn _{0.5}) _{0.95}]O ₂ Cathode for Sodium Ion Batteries; Chemistry of Materials 2014; 26 (21), 6165-6171; DOI:10.1021/cm502481b	
A	WO 2021/195778 A1; WANG ET COLL.; 7 octobre 2021 (07-10-2021) Document en entier	
A	Xinghui Liang, Hun Kim, Hun-Gi Jung, Yang-Kook Sun; Lithium-Substituted Tunnel/Spinel Heterostructured Cathode Material for High-Performance Sodium-Ion Batteries; Adv. Funct. Mater. 2021, 31, https://doi.org/10.1002/adfm.202008569	

10

20

30

40

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevetsDemande internationale n°
PCT/CA2023/050475

Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet	Date de publication
EP3930050A1	29 décembre 2021 (29-12-2021)	EP3930050A4	02 novembre 2022 (02-11-2022)
		CN112687944A	20 avril 2021 (20-04-2021)
		US2022115653A1	14 avril 2022 (14-04-2022)
		WO2021073467A1	22 avril 2021 (22-04-2021)
WO2021195778A1	07 octobre 2021 (07-10-2021)	None	

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 10/0566(2010.01)**H 0 1 M 10/0566****H 0 1 M 10/0565(2010.01)****H 0 1 M 10/0565****H 0 1 M 4/525(2010.01)****H 0 1 M 4/525**

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

(72)発明者 ワン, ユエシェン

カナダ国 ジェイ5アール 1エー4 ケベック, カンディアク, アヴニユ ジャック 28

(72)発明者 トロティエ, ジュリー

カナダ国 ジェイ7ジェイ 1エイチ4 ケベック, ミラベル, リュ ボワロー 18420

(72)発明者 キム, チス

カナダ国 ジェイ4ジー 2エル8 ケベック, ロングイユ, リュ デ コルボー 422

Fターム (参考) 5H029 AJ01 AJ14 AK03 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 AM12

AM14 AM16 DJ08 EJ04 EJ12 HJ02

5H050 AA01 AA19 BA15 BA16 CA07 CA08 CA09 CB12 DA09 DA10

DA11 EA08 EA23 EA24 FA16 HA02