

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/046124 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/36 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)
C01B 31/04 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
C01G 31/00 (2006.01) *H01M 8/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075031
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 22 日(22.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-205757 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) JP
- (71) 出願人: ブラザー工業株式会社 (BROTHER KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4678561 愛知県名古屋市中区瑞穂区苗代町 1 5 番 1 号 Aichi (JP). 株式会社東北テクノアーチ (TOHOKU TECHNO ARCH CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9800845 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 4 6 8 番地 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: 吉田 茂樹(YOSHIDA, Shigeki); 〒4678561 愛知県名古屋市中区瑞穂区苗代町 1 5 番 1 号 ブラザー工業株式会社内 Aichi (JP). 山村 朝雄(YAMAMURA, Tomoo); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 丹野 則彦(TANNO, Norihiko); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 三谷 諭(MITANI, Satoshi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉

区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 津国、外(TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町 5-3-1 麹町ビジネスセンター Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: VANADIUM SOLID-SALT BATTERY

(54) 発明の名称: バナジウム固体塩電池

(57) Abstract: Provided is a vanadium solid-salt battery, the capacity maintenance rate, coulomb efficiency, and energy efficiency of which are improved. The present invention relates to the vanadium solid-salt battery characterized as follows: A positive electrode and a negative electrode contain vanadium solid-salt containing cations containing vanadium ions and/or vanadium, an electrolyte, and a carbon material. The carbon material is carbon powder having an R value of 1.10 or less obtained by a Raman spectroscopy or a lattice spacing (d) (d002) of 0.33 to 0.36 nm measured by an x-ray powder method. The vanadium solid-salt contains 1 to 42 mass % of the carbon material with respect to 100 mass% of the vanadium solid-salt.

(57) 要約: 容量維持率、クーロン効率、及び、エネルギー効率を向上したバナジウム固体塩電池を提供する。バナジウムイオン及び/又はバナジウムを含む陽イオンと、電解液と、炭素材料とを含むバナジウム固体塩を、正極及び負極に含み、前記炭素材料は、ラマン分光法により求めた R 値が 1.10 以下であるか又は、X 線粉末法によって測定された格子間隔 d (d002) が 0.33 ~ 0.36 nm である炭素粉末であり、前記バナジウム固体塩は、バナジウム固体塩 100 質量%に対して、炭素材料の含有量が 1 ~ 42 質量%であることを特徴とするバナジウム固体塩電池に関する。

WO 2015/046124 A1

明 細 書

発明の名称： バナジウム固体塩電池

技術分野

[0001] 本開示は、バナジウムを活性物質として含む電解質を用いたバナジウム電池に関する。特に、正極及び負極に、バナジウム固体塩を含むバナジウム固体塩電池（以下、「VSSB (Vanadium Solid-Salt Battery)」ともいう。）に関する。

背景技術

[0002] 二次電池は、デジタル家電製品のみならず、モーター動力を用いた電気自動車、ハイブリッド自動車にも広く使用される。このような二次電池の中で、バナジウム固体塩電池が提案されている（特許文献1）。特許文献1に開示されているバナジウム固体塩電池は、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンを含有する析出物を、炭素フェルト等の電極材に担持した正極及び負極を備える。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開2011/049103号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1に開示されているバナジウム固体塩電池は、更なる電池性能の向上が望まれている。ここで、電池性能とは、容量維持率、クーロン効率、及び、エネルギー効率が挙げられる。従来、電解液流通型のレドックスフロー電池は、電池性能を高めるための研究は進められていた。しかしながら、バナジウム固体塩電池は、電池性能を十分に高めるには至っていない。

[0005] 本開示は、容量維持率、クーロン効率、及び、エネルギー効率を向上したバナジウム固体塩電池を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、バナジウムイオン及び／又はバナジウムを含む陽イオンと、電解液と、炭素材料とを含むバナジウム固体塩を、正極及び負極に含み、この炭素材料は、ラマン分光法により求めたR値が1.10以下であるか又は、X線粉末法によって測定された格子間隔 d (d_{002}) が0.33~0.36 nmである炭素粉末であり、このバナジウム固体塩は、バナジウム固体塩100質量%に対して、炭素材料の含有量が1~42質量%であることを特徴とするバナジウム固体塩電池に関する。

本開示は、電解液に硫酸を含み、正極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中の硫酸の体積モル濃度が0.34~0.80 mol/Lであり、負極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中の硫酸の体積モル濃度が1.83~2.24 mol/Lである、バナジウム固体塩電池に関する。

本開示は、電解液にリン酸又はリン酸塩を含み、正極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中のリン酸又はリン酸塩の体積モル濃度が0.20~0.66 mol/Lであり、負極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中のリン酸又はリン酸塩の体積モル濃度が0.18~0.60 mol/Lである、バナジウム固体塩電池に関する。

本開示は、正極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中の硫酸に対するリン酸又はリン酸塩のモル比は1:0.25~1:1.94であり、負極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中の硫酸に対するリン酸又はリン酸塩のモル比は1:0.082~1:0.333である、バナジウム固体塩電池に関する。

本開示は、正極用バナジウム固体塩及び負極用バナジウム固体塩の少なくとも一方に、さらにバインダーを含む、バナジウム固体塩電池に関する。

本開示は、バナジウム固体塩電池に用いるバナジウム固体塩を形成するためのバナジウム固体塩用組成物であって、正極用のバナジウム固体塩用組成物は、酸化硫酸バナジウム(IV)と、電解液と、ラマン分光法により求めたR値が1.10以下であるか又はX線粉末法によって測定された格子間隔 d (d_{002}) が0.33~0.36 nmである炭素粉末とを含み、この組

成物 100 質量%に対して、酸化硫酸バナジウム (I V) の含有量が 57.0 ~ 85.0 質量%である、バナジウム固体塩用組成物に関する。

本開示は、バナジウム固体塩電池に用いるバナジウム固体塩を形成するためのバナジウム固体塩用組成物であって、負極用のバナジウム固体塩用組成物は、硫酸バナジウム (I I I) と、電解液と、ラマン分光法により求めた R 値が 1.10 以下であるか又は X 線粉末法によって測定された格子間隔 d (d 0 0 2) が 0.33 ~ 0.36 nm である炭素粉末とを含み、この組成物 100 質量%に対して、硫酸バナジウム (I I I) の含有量が 56.0 ~ 83.0 質量%である、バナジウム固体塩用組成物に関する。

発明の効果

[0007] 本開示のバナジウム固体塩は、バナジウム固体塩にラマン分光法により求めた R 値又は X 線粉末法によって測定された格子間隔 (d 0 0 2) が 0.33 ~ 0.36 nm である炭素材料からなる炭素粉末を特定量含む。本開示のバナジウム固体塩電池は、正極及び負極におけるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの酸化還元状態の均衡を維持することができる。本開示のバナジウム固体塩電池は、正極及び負極におけるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの酸化還元状態の均衡を維持する。本開示のバナジウム固体塩電池は、バナジウム固体塩電池の容量維持率、クーロン効率、及び、エネルギー効率を向上することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]試験用のバナジウム固体塩電池の概略構成を示す図である。

[図2] Cu K α 線を X 線源 (波長 $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) として用いて、回折角 2θ で測定した、異なる濃度のリン酸と硫酸とを含むバナジウム固体塩の X 線回折スペクトルである。

[図3] トーカブラック (TB) のラマン分光法によるラマンスペクトルを示すグラフである。

[図4] アセチレンブラック (AB) のラマン分光法によるラマンスペクトルを示すグラフである。

[図5]ケッチェンブラック (K B) のラマン分光法によるラマンスペクトルを示すグラフである。

[図6] (a) トーカブラック (T o k a B l a c k) のXRDスペクトルを示し、(b) 半値幅 (FWHM) を示す図である。

[図7] (a) アセチレンブラック (A c e t y l e n e B l a c k) のXRDスペクトルを示し、(b) 半値幅 (FWHM) を示す図である。

[図8] (a) ケッチェンブラック (K e t j e n B l a c k) のXRDスペクトルを示し、(b) 半値幅 (FWHM) を示す図である。

[図9]実施例のバナジウム固体塩電池の充放電容量 (容量 / m A h - 電圧 / V の関係) を示し、定電流充放電によるクーロン効率を示す。

[図10]比較例のバナジウム固体塩電池の充放電容量 (容量 / m A h - 電圧 / V の関係) を示し、定電流充放電によるクーロン効率を示す。

[図11]実施例のバナジウム固体塩電池の充放電容量 (容量 / m A h - 電圧 / V の関係) を示し、定電流充放電による容量維持率を示す。

[図12]比較例のバナジウム固体塩電池の充放電容量 (容量 / m A h - 電圧 / V の関係) を示し、定電流充放電による容量維持率を示す。

発明を実施するための形態

[0009] [バナジウム固体塩電池]

バナジウム固体塩電池は、バナジウムイオン及び／又はバナジウムを含む陽イオンと、電解液と、炭素材料とを含むバナジウム固体塩を、正極及び負極に含む。バナジウム固体塩電池は、正極と負極の間を区画する隔膜を含む。また、バナジウム固体塩電池は、正極及び負極のそれぞれに引出し電極を含む。

[0010] 図1は、バナジウム固体塩電池の概略構成を示す図である。バナジウム固体塩電池は、図1に示す例に限定されない。

[0011] 図1に示すように、バナジウム固体塩電池1は、正極用のバナジウム固体塩2を含む正極7と、負極用のバナジウム固体塩3を含む負極8と、正極用バナジウム固体塩2と負極用バナジウム固体塩3とを区画する隔膜4とを含

む。バナジウム固体塩電池は、次のように製造することができる。

[0012] まずバナジウム固体塩電池 1 の正極 7 は、次のように製造することができる。バナジウム固体塩電池 1 の正極 7 は、セルを構成する第 1 のセル板 1 1 a 上に第 1 の集電体 5 が設置される。次に、第 1 の型枠 1 2 a が、第 1 の集電体 5 上に設置される。さらに、正極用バナジウム固体塩 2 を構成するペースト状のバナジウム固体塩用組成物が、第 1 の型枠 1 2 a 内に充填される。第 1 の型枠 1 2 a 内に充填されたペースト状のバナジウム固体塩用組成物が固体状となって、正極用バナジウム固体塩 2 が形成される。

[0013] 正極 7 は、第 1 の集電体 5 と第 1 のセル板 1 1 a の間に、第 1 の引出し電極 9 を備える。

[0014] バナジウム固体塩電池 1 の負極 8 は、正極 7 と同様に製造することができる。まず、バナジウム固体塩電池 1 の負極 8 は、セルを構成する第 2 のセル板 1 1 b 上に第 2 の集電体 6 が設置される。次に、第 2 の型枠 1 2 b が第 2 の集電体 6 上に設置される。さらに、負極用バナジウム固体塩 3 を構成するペースト状のバナジウム固体塩用組成物が、第 2 の型枠 1 2 b に充填される。第 2 の型枠 1 2 b 内に充填されたペースト状のバナジウム固体塩組成物が固体状となって、負極用バナジウム固体塩 3 が形成される。

[0015] 負極 8 は、第 2 の集電体 6 と第 2 のセル板 1 1 b の間に、第 2 の引出し電極 1 0 を備える。

[0016] 図 1 に示すバナジウム固体塩電池 1 は、正極用バナジウム固体塩 2 と負極用バナジウム固体塩 3 との間に隔膜 4 が挟まれる。図 1 に示すバナジウム固体塩電池 1 は、第 1 のセル板 1 1 a 及び第 2 のセル板 1 1 b の周囲が複数のネジ 1 3 で固定される。

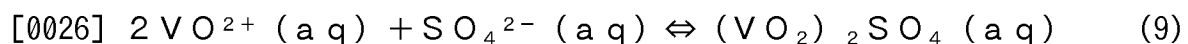
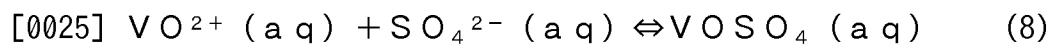
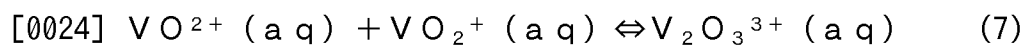
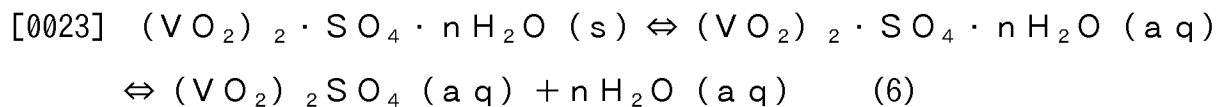
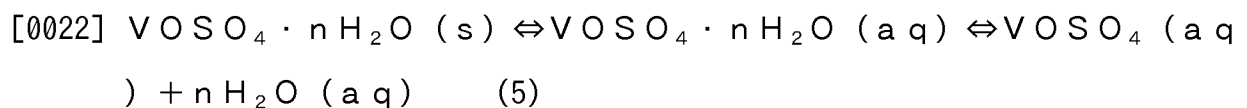
[0017] バナジウム固体塩電池は、正極及び負極において、次のような反応を生じる。

[0018] 正極： $\text{VOX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{VO}_2\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + \text{HX} + \text{H}^+ + \text{e}^-$
(3)

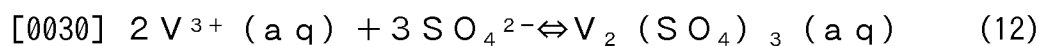
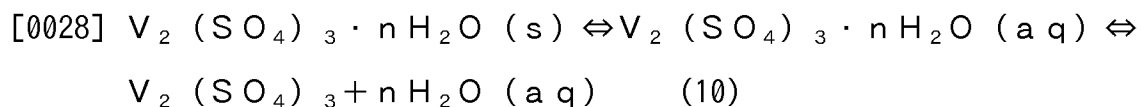
[0019] 負極： $\text{VX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{VX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + \text{X}^-$ (4)

[0020] 正極及び負極において生じる反応式において、Xは1価の陰イオンを表す。ただし、Xがm価の陰イオンであっても、結合係数（1／m）が考慮されるものとして理解しても良い。また本明細書において、「 $\rightleftharpoons$ 」は平衡を意味するが、式中、平衡とは可逆反応の生成物の変化量と出発物質の変化量が合致した状態を意味する。また、反応式において、nは様々な値をとり得ることを示す。

[0021] 以下に示す反応式は、バナジウム固体塩電池の一実施形態である。以下の反応式は、正極における反応を示す。



[0027] 以下に示す反応式は、本開示のバナジウム固体塩電池の一実施形態である。以下の反応式は、負極における反応を示す。



[0031] [バナジウム固体塩]

正極又は負極を構成するバナジウム固体塩は、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンと、炭素材料と、電解液とを含む。本明細書においてバナジウム固体塩は、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンを含む化合物と、炭素材料と、電解液とを含み、固体状となったものをいう。また、本明細書においてバナジウム固体塩組成物は、バナジウムイオン又

はバナジウムを含む陽イオンを含有する化合物と、炭素材料と、電解液とを含み、固体状となる以前の状態のものをいう。「固体状となる以前の状態」という用語は、例えば、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンを含有する化合物と、炭素材料と、電解液とを混合したペースト状の状態を含む意味である。

[0032] 炭素材料は、ラマン分光法により求めたR値（黒鉛化度）が1.10以下であるか又は、X線粉末法によって測定された格子間隔 d （ d_{002} ）が測定された格子間隔が0.33～0.36 nmである炭素粉末である。

[0033] 炭素材料の黒鉛化度は、一般的にラマン分光法により求められたラマンスペクトルにおけるDバンド（ 1350 cm^{-1} 付近に表れるピーク）とGバンド（ 1580 cm^{-1} 付近に表れるピーク）の強度比であるR値（ $R = I_D / I_G$ ）によって表される。Gバンドは、炭素材料の sp^2 結合炭素の平面構造（三次元規則構造）を反映する。また、Dバンドは、結晶の乱れを反映する。さらに、炭素材料のラマンスペクトルには、2Dバンド（ 2685 cm^{-1} 付近に表れるピーク）も存在する場合がある。2Dバンドも、結晶の乱れを反映する。R値が小さい炭素材料は黒鉛化度が高い、すなわち、結晶化度が高いことを表す。

[0034] ラマン分光法により求めたR値が1.10以下であり、結晶化度の比較的高い炭素材料は、炭素同士の結合が十分形成されており、炭素の積層構造におけるエッジ面に対する基底面の割合も多い。そのため、ラマン分光法により求めたR値が1.10以下である炭素粉末は、炭素と結合可能な官能基や吸着可能な酸素の量が少ない。この炭素粉末は、例えば正極において、充電状態である5価の酸化バナジウムイオン（ VO^{2+} ）が4価の酸化バナジウムイオン（ VO_2^+ ）に還元(放電)されてしまうことを抑制することができる。また、この炭素粉末は、例えば負極において、充電状態である2価のバナジウムイオン（ V^{2+} ）が3価のバナジウムイオン（ V^{3+} ）に酸化（放電）されてしまうことを抑制することができる。ラマン分光法により求めたR値が1.10を超える炭素粉末は、炭素同士の結合が解かれ、官能基と結合可能な

炭素や酸素を吸着可能な炭素の割合が増える。この炭素粉末は、炭素粉末に含まれる酸化や還元に関与する官能基や酸素の割合が増えることにより活物質が酸化や還元される。このため、ラマン分光法により求めたR値が1.10を超える炭素粉末は、正極における充電状態の5価の酸化バナジウムイオンの還元、及び／又は、負極における充電状態の2価のバナジウムイオンの酸化を抑制することができない。ラマン分光法により求めたR値が1.10を超える炭素粉末を使用した電池は、電池における酸化還元状態の均衡が崩れる。酸化還元状態の均衡が崩れた電池は、電池容量が低下する。

[0035] 炭素材料は、結晶化度が高いものであることが好ましい。炭素材料は、ラマン分光法により求めたR値が、好ましくは1.05以下であり、より好ましくは1.00以下であり、さらに好ましくは0.80以下であり、特に好ましくは0.50以下であるものが好ましい。また、炭素材料のラマン分光法により求めたR値の下限値は、測定可能な範囲であれば特に制限されないが、通常の炭素材料のラマン分光法により求めたR値は0.10以上である。

[0036] 炭素材料は、X線粉末法によって測定された格子間隔 d (d_{002}) が0.33~0.36 nmである炭素粉末である。

X線粉末法によって測定される炭素粉末の格子間隔 d (d_{002}) は、X線粉末法によって得られる回折スペクトルの c 軸 (002) 由来のピークからブラッグの式(1)に基づいて求めることができる。

$$d = \lambda / (2 \times \sin \theta_B) \quad \cdots (1)$$

(式中、 d は格子間隔 d (d_{002}) であり、 λ は波長0.154 nmであり、 θ_B はブラッグ角である。)

X線粉末法によって測定された格子間隔 d が0.33~0.36 nmである炭素粉末は、 sp^2 結合炭素の平面構造を有する。この炭素粉末は、三次元規則構造を示す天然黒鉛の構造に近く、結晶化度が高いことを示す。理想的な天然グラファイト粉末の c 軸 (002) 面格子間隔 d (d_{002}) は、0.3354 nmである。炭素粉末は、 c 軸 (002) 面格子間隔 d (d_{002})

2) が 0.3354 nm である値に近づくほど、結晶性の高い炭素粉末である。

[0037] X線粉末法によって測定された格子間隔 d が 0.33~0.36 nm の炭素粉末は、結晶構造が三次元規則構造に近い構造となり、非常に安定な構造となる。この炭素粉末は、正極又は負極におけるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの酸化還元状態の均衡を保つことができる。X線粉末法によって測定された格子間隔 d が 0.33 未満又は 0.36 を超える炭素粉末は、結晶構造が乱れる。結晶構造の乱れた炭素粉末を使用した電池は、正極又は負極におけるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの酸化還元状態の均衡が崩れ、電池容量が低下する。

結晶化度の比較的高い炭素材料は、炭素同士の結合が十分形成されており、炭素の積層構造におけるエッジ面に対する基底面の割合も多い。そのため、結晶化度の比較的高い炭素粉末は、炭素と結合可能な官能基や吸着可能な酸素の量は少ない。格子間隔 d (d_{002}) が 0.33 nm 未満又は 0.36 nm を超える炭素粉末は、炭素同士の結合が解かれ、官能基と結合可能な炭素や酸素を吸着可能な炭素の割合が増える。炭素粉末の酸化や還元に関与する官能基や酸素の割合が増えると、この炭素粉末を使用した電池において活物質が酸化や還元される。

[0038] ラマン分光法により求めた R 値及び X線粉末法によって測定された格子間隔 d は、 R 値及び格子間隔 d とともに炭素粉末の結晶化度を示す指標である。炭素粉末のラマン分光法により求めた R 値は、炭素粉末の表面における結晶の状態を示す。また、炭素粉末の X線粉末法によって測定された格子間隔 d (d_{002}) は、炭素粉末の内部の結晶の状態を示す。炭素粉末は、ラマン分光法により求めた R 値が 1.10 以下であり、X線粉末法によって測定された格子間隔 d (d_{002}) が 0.33~0.36 nm である、2つに値を満たす炭素粉末を使用することが好ましい。

[0039] 炭素材料は、ラマン分光法により求めた R 値が 1.10 以下であるか又は、X線粉末法によって測定された格子間隔 d (d_{002}) が 0.33~0.

36 nmである炭素粉末であれば、特に種類等は限定されない。炭素粉末は、例えば天然グラファイト、黒鉛化カーボンブラック、アセチレンブラック等が挙げられる。市販の黒鉛化カーボンブラックとしては、例えば、トーカブラック#3855、トーカブラック#3845、トーカブラック#3800（東海カーボン社製）等が挙げられる。

[0040] 炭素材料は、バナジウム固体塩100質量%又はバナジウム固体塩用組成物100質量%に対して、1～42質量%である。炭素材料は、バナジウム固体塩100質量%又はバナジウム固体塩用組成物100質量%に対して、好ましくは2～41質量%、より好ましくは3～40質量%、さらに好ましくは4～38質量%、最も好ましくは5～35質量%である。バナジウム固体塩又はバナジウム固体塩用組成物中の炭素材料の含有量が1質量%未満であると、電子(e^-)を伝達することができず、容量維持率、クーロン効率、及び、エネルギー効率が低下する。一方、バナジウム固体塩中の炭素材料の含有量が42質量%を超えると、バナジウム固体塩中に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンが少なくなり、電池容量が低下する。

[0041] 正極用バナジウム固体塩又は正極用のバナジウム固体塩用組成物は、好ましくは4価及び5価の間で酸化数に変化するバナジウムを含む陽イオンを含有する化合物を使用する。4価及び5価の間で酸化数に変化するバナジウムを含む陽イオンは、 VO^{2+} (IV)、 VO_2^+ (V) が例示できる。正極用のバナジウム固体塩に使用する化合物は、酸化硫酸バナジウム (IV) ($VO \cdot SO_4 \cdot nH_2O$)、酸化硫酸バナジウム (V) ($(VO_2)_2SO_4 \cdot nH_2O$) が例示できる。nは、0又は1～6の整数を示す。

[0042] 酸化硫酸バナジウム (IV) は、正極用バナジウム固体塩100質量%又は正極用のバナジウム固体塩用組成物100質量%に対して、57.0～85.0質量%である。酸化硫酸バナジウム (IV) の含有量は、正極用バナジウム固体塩100質量%又は正極用のバナジウム固体塩用組成物100質量%に対して、好ましくは58.0～84.0質量%、より好ましくは60.0～83.0質量%、さらに好ましくは62.0～82.0質量%である。

。酸化硫酸バナジウム（ⅠⅤ）の含有量が57.0～85.0質量%であると、要求される電池容量を満たすことができる。

[0043] 負極用バナジウム固体塩又は負極用のバナジウム固体塩用組成物は、好ましくは2価及び3価の間で酸化数が変化するバナジウムイオンを含む化合物を使用する。2価及び3価の間で酸化数が変化するバナジウムイオンは、 V^{2+} （ⅠⅠ）、 V^{3+} （ⅠⅠⅠ）が例示できる。負極用バナジウム固体塩に使用するバナジウム化合物は、硫酸バナジウム（ⅠⅠ）（ $VS O_4 \cdot n H_2 O$ ）、硫酸バナジウム（ⅠⅠⅠ）（ $V_2 (S O_4)_3 \cdot n H_2 O$ ）が例示できる。nは、0又は1～6の整数を示す。

[0044] 硫酸バナジウム（ⅠⅠⅠ）は、負極用バナジウム固体塩100質量%又は負極用のバナジウム固体塩用組成物100質量%に対して、56.0～83.0質量%である。硫酸バナジウム（ⅠⅠⅠ）の含有量は、負極用バナジウム固体塩100質量%又は負極用のバナジウム固体塩用組成物100質量%に対して、好ましくは57.0～82.0質量%、より好ましくは60.0～81.0質量%、さらに好ましくは62.0～80.5質量%である。バナジウム固体塩電池は、負極用のバナジウム固体塩又は負極用のバナジウム固体塩組成物中の硫酸バナジウム（ⅠⅠⅠ）の含有量が56.0～83.0質量%であると、要求される電池容量を満たすことができる。

[0045] バナジウム固体塩は、電解液を含む。電解液は、バナジウム固体塩100質量%又はバナジウム固体塩用組成物100質量%に対して、好ましくは1～30質量%、より好ましくは2～25質量%、さらに好ましくは3～20質量%である。バナジウム固体塩電池は、バナジウム固体塩中の電解液の含有量が1～30質量%であると、要求される電池容量を満たすとともに電池のサイクル特性を長くすることができる。

[0046] 電解液は、硫酸を含む。硫酸は、希硫酸水溶液及び／又は濃硫酸水溶液を使用することができる。濃硫酸は、質量パーセント濃度が96～98質量%の市販の濃硫酸を使用することができる。市販の濃硫酸は、通常、モル濃度18mol/Lである。

[0047] 正極用バナジウム固体塩又は正極用のバナジウム固体塩組成物に含まれる電解液中の硫酸の体積モル濃度は、好ましくは $0.34 \sim 0.80 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.4 \sim 0.78 \text{ mol/L}$ 、さらに好ましくは $0.45 \sim 0.76 \text{ mol/L}$ 、特に好ましくは $0.50 \sim 0.75 \text{ mol/L}$ である。

負極用バナジウム固体塩又は負極用のバナジウム固体塩組成物に含まれる電解液中の硫酸の体積モル濃度は、好ましくは $1.83 \sim 2.24 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $1.80 \sim 2.23 \text{ mol/L}$ 、さらに好ましくは $1.90 \sim 2.22 \text{ mol/L}$ 、特に好ましくは $1.97 \sim 2.20 \text{ mol/L}$ である。

バナジウム固体塩電池は、正極における電解液中の硫酸の体積モル濃度が $0.34 \sim 0.80 \text{ mol/L}$ であり、負極における電解液中の硫酸の体積モル濃度が $1.83 \sim 2.24 \text{ mol/L}$ であると、要求される電池容量を満たすとともに、サイクル特性を長くすることができる。

[0048] 正極用バナジウム固体塩又は正極用のバナジウム固体塩組成物と、負極用バナジウム固体塩又は負極用のバナジウム固体塩組成物とは、電解液中に含まれる硫酸の体積モル濃度が異なる。正極における電解液中の硫酸の体積モル濃度と、負極における電解液中の硫酸の体積モル濃度が異なるのは、充電時に負極から正極への水の移動を抑制するためである。

正極は、式(13)に示すとおり、4価の酸化バナジウムイオンから5価のバナジウムイオンに酸化(充電)する反応において水を使用する。



[0050] バナジウム固体塩電池は、初期状態において、正極と負極が同じ酸濃度である場合は、充電時に正極が負極に比べて相対的に酸濃度が高くなる。充電時に正極の酸濃度が高くなると、バナジウム固体塩電池は、酸濃度の均衡を保つために、負極から正極への水の移動が生じる。正極における電解液中の硫酸の体積モル濃度と、負極における電解液中の硫酸の体積モル濃度が異なるのは、充電時においても、バナジウム固体塩電池が、正極と負極の酸濃度

の均衡を保ち、負極から正極への水の移動を抑制するためである。

[0051] 電解液は、さらにリン酸又はリン酸塩を含む。リン酸は、オルトリン酸 (H_3PO_4) を使用することができる。リン酸は、オルトリン酸に限定されず、直鎖状のポリリン酸や環状のメタリン酸等の縮合リン酸を使用してもよい。又は、リン酸塩を使用してもよい。リン酸塩は、ポリリン酸塩、メタリン酸塩及びウルトラリン酸塩のいずれを使用してもよい。電解液に硫酸とともにリン酸又はリン酸塩を含有させると、硫酸のみを含有させた場合と比べて、バナジウム固体塩の結晶形態が変化する。例えば、正極用バナジウム固体塩に硫酸とリン酸又はリン酸塩とを含有する電解液を使用すると、正極用バナジウム固体塩は、水和物の数が増加する。正極用バナジウム固体塩の水和物の数が増加していることから、正極用バナジウム固体塩は、結晶形態が変化していることが予測される。また、負極用バナジウム固体塩に硫酸とリン酸とを含有する電解液を使用すると、図2に示すように、電解液中のリン酸の含有量の増加とともに、X線回折法で測定された硫酸バナジウム ($\text{V}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) のスペクトルがブロードな状態となる。図2に示すX線回折法で測定された硫酸バナジウム ($\text{V}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) のスペクトルがブロードな状態であると、負極用バナジウム固体塩は、結晶形態が変化していることが予測される。バナジウム固体塩に、リン酸又はリン酸塩を含む電解液を含有させることによって、バナジウム固体塩が安定な結晶の形態となることが妨げられる。バナジウム固体塩に、リン酸又はリン酸塩を含む電解液を含有させることによって、バナジウム固体塩は、アモルファスの形態となる。バナジウム固体塩は、結晶形態が変化し、アモルファスの形態となることによって、バナジウム固体塩は、電気化学的な反応が持続する。バナジウム固体塩電池は、バナジウム固体塩の電気化学的な反応の持続によってサイクル特性が向上する。

[0052] 正極用バナジウム固体塩又は正極用のバナジウム固体塩組成物に含まれる電解液中のリン酸又はリン酸塩の体積モル濃度は、好ましくは $0.20 \sim 0.66 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.22 \sim 0.6 \text{ mol/L}$ 、さらに好

ましくは $0.24 \sim 0.55 \text{ mol/L}$ 、特に好ましくは $0.25 \sim 0.46 \text{ mol/L}$ である。

負極用バナジウム固体塩又は負極用のバナジウム固体塩組成物に含まれる電解液中のリン酸又はリン酸塩の体積モル濃度は、好ましくは $0.18 \sim 0.60 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.20 \sim 0.55 \text{ mol/L}$ 、さらに好ましくは $0.22 \sim 0.50 \text{ mol/L}$ 、特に好ましくは $0.23 \sim 0.46 \text{ mol/L}$ である。

[0053] 正極における電解液中のリン酸又はリン酸塩の体積モル濃度が $0.20 \sim 0.66 \text{ mol/L}$ であり、負極における電解液中のリン酸又はリン酸塩の体積モル濃度が $0.18 \sim 0.60 \text{ mol/L}$ であると、正極におけるバナジウム固体塩及び負極におけるバナジウム固体塩が安定な結晶の形態となることが妨げられる。正極におけるバナジウム固体塩及び負極におけるバナジウム固体塩がアモルファスの形態となることによって、正極におけるバナジウム固体塩又は負極におけるバナジウム固体塩は、電気化学的な反応が持続する。バナジウム固体塩電池は、バナジウム固体塩の電気化学的な反応の持続によってサイクル特性が向上する。

[0054] 正極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中の硫酸に対するリン酸又はリン酸塩のモル比（硫酸：リン酸又はリン酸塩）は、好ましくは $1 : 0.25 \sim 1 : 1.94$ であり、より好ましくは $1 : 0.29 \sim 1 : 1.50$ である。正極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中の硫酸に対するリン酸又はリン酸塩のモル比（硫酸：リン酸又はリン酸塩）は、さらに好ましくは $1 : 0.3 \sim 1 : 1.2$ であり、特に好ましくは $1 : 0.33 \sim 1 : 1.02$ である。正極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中に含まれる硫酸に対するリン酸又はリン酸塩のモル比が $1 : 0.25 \sim 1 : 1.94$ の範囲内であると、正極におけるバナジウム固体塩は、電気化学的な反応を持続できる良好なアモルファスの形態を形成することが可能である。正極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中の硫酸に対するリン酸又はリン酸塩のモル比が $1 : 0.25$ 未満であると、バナジウム固体塩が安定な結晶形態となることを抑制する。

ことができない。正極用バナジウム固体塩が安定な結晶形態となると、正極におけるバナジウム固体塩は、電気化学的な反応を持続することが困難となる。正極用バナジウム固体塩に含まれる硫酸に対するリン酸又はリン酸塩のモル比が1 : 1.94を超えると、リン酸の存在比率が高くなる。正極用バナジウム固体塩に含まれるリン酸の存在率が高くなると、この正極用バナジウム固体塩を使用したバナジウム固体塩電池は、初期容量が低下する。

[0055] 負極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中の硫酸に対するリン酸又はリン酸塩のモル比（硫酸：リン酸又はリン酸塩）は、好ましくは1 : 0.082～1 : 0.333であり、より好ましくは1 : 0.1～1 : 0.234である。負極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中の硫酸に対するリン酸又はリン酸塩のモル比が1 : 0.082～1 : 0.333の範囲内であると、負極におけるバナジウム固体塩は、電気化学的な反応を持続できる良好なアモルファスの形態を形成することが可能である。負極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中の硫酸に対するリン酸又はリン酸塩のモル比が1 : 0.082未満であると、バナジウム固体塩が安定な結晶形態となることを抑制することができない。負極バナジウム固体塩が安定な結晶形態となると、電気化学的な反応を持続することが困難となる。負極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中の硫酸に対するリン酸又はリン酸塩のモル比が1 : 0.333を超えると、リン酸又はリン酸塩の存在比率が高くなる。負極用バナジウム固体塩に含まれるリン酸の存在比率が高くなると、この負極用バナジウム固体塩を使用したバナジウム固体塩電池は、初期容量が低下する。

[0056] バナジウム固体塩若しくはバナジウム固体塩用組成物は、さらにバインダーを含んでいてもよい。バインダーは、フッ素系バインダーやゴム系バインダー等を使用することができる。フッ素系バインダーは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（EFP）、テトラフルオロエチレンーペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、エチレン／テトラフルオロエチレン（ETFE）、エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）

）、フッ化ポリビニリデン（P V D F）、フッ化ポリビニリデンーヘキサフルオロプロピレンのコポリマー（P V d F－H F P）等が挙げられる。ゴム系バインダーは、スチレンーブタジエンゴム（S B R）、エチレンープロピレンゴム（E P M）等が挙げられる。バインダーは、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、フッ化ポリビニリデン（P V D F）、スチレンーブタジエンゴム（S B R）が好ましい。バインダーは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0057] バインダーは、バナジウム固体塩又はバナジウム固体塩用組成物において、バナジウム固体塩100質量%に対して、好ましくは0.1～20質量%、より好ましくは0.1～18質量%、さらに好ましくは0.1～15質量%、最も好ましくは0.1～10質量%である。バナジウム固体塩用組成物において、バインダーの含有量が0.1～20質量%であると、バナジウム固体塩は、安定性が向上される。

[0058] 〔バナジウム固体塩用組成物及びバナジウム固体塩の製造方法〕

バナジウム固体塩用組成物及びバナジウム固体塩の製造方法は、特に限定されない。バナジウム固体塩用組成物及びバナジウム固体塩の製造方法は、次の工程を含む。まず、この製造方法は、粉末状の混合物を形成する工程を含む。この第1工程は、炭素粉末と、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンを含有する化合物とを混合し、必要に応じて粉砕して、粉末状の混合物を得る。次に、この製造方法は、ペースト状のバナジウム固体塩組成物を形成する工程を含む。この第2工程は、粉末状の混合物に、電解液を入れて混合し、ペースト状のバナジウム固体塩用組成物を得る。さらに必要に応じて、この製造方法は、バインダーなどを添加した粉末状の混合物を形成する工程を含む。この第3工程は、ペースト状のバナジウム固体塩用組成物に、バインダー、その他添加剤等を入れて混合して混合物を得る。その後、この製造方法は、バナジウム固体塩を得る工程を含む。この第4工程は、ペースト状のバナジウム固体塩用組成物を乾燥し、バナジウム固体塩を得る。ペースト状のバナジウム固体塩用組成物は、大気圧（約 1.01×10^5 Pa

）下で常温（約 20°C ）～ 180° で乾燥する。ペースト状のバナジウム固体塩組成物を常温以上に加熱する場合には、バナジウム固体塩組成物の加熱には、例えばホットプレート等を使用してもよい。また、ペースト状のバナジウム固体塩組成物は、真空の状態で乾燥してもよい。真空の状態とは、大気圧下よりも低い圧力下にあることをいい、真空度 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下であることが好ましい。ペースト状のバナジウム固体塩組成物は、アスピレータや真空ポンプ等の汎用の手段によって、乾燥時の圧力が $1 \times 10^2 \text{ Pa} \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 程度の真空の状態で乾燥することができる。

[0059] 〔隔膜〕

バナジウム固体塩電池は、正極と負極とを区画する、水素イオン（プロトン）を通過させることができる隔膜とを含む。この隔膜は、水素イオン（プロトン）を通過させることができるものであれば、どのようなものを用いることも可能である。隔膜は、多孔膜、不織布、又は水素イオンの選択的な透過が可能なイオン交換膜を用いることができる。多孔膜は、例えばポリエチレン微多孔膜（旭化成社製）等が例示できる。また、不織布は、例えばNanoBase（三菱製紙社製）等が例示できる。また、イオン交換膜は、例えばSELEMION（登録商標）APS（旭硝子社製）、ネオセプタ（登録商標）CMX（アストム社製）等が例示できる。

[0060] 〔集電体〕

集電体は、導電性ゴム、グラファイトシート等を用いることができる。導電性ゴムは好ましくはシート状の導電性ゴムである。導電性ゴムの厚さ又はグラファイトシートの厚さは特に限定されないが、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 120 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $30 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0061] 〔引出し電極〕

引出し電極は、金属箔を用いることができる。金属箔を構成する金属は、抵抗の小さい銅、アルミ、銀、金、ニッケル、又はステンレス等を例示できる。金属箔は、好ましくは安価な銅箔やアルミニウム箔である。また、金属

箔の厚さは、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 120 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $30 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0062] バナジウム固体塩電池は、集電体と引出し電極を組み合わせで使用できる。集電体と引出し電極の組み合わせは、例えば、導電性ゴムと金属箔の組み合わせ、又は、グラファイトシートと金属箔の組み合わせを例示できる。導電性ゴムと金属箔の組み合わせ、又は、グラファイトシートと金属箔の組み合わせたは、電池の抵抗を低減できる。電池の抵抗を低減できるため、導電性ゴムと金属箔の組み合わせ、又は、グラファイトシートと金属箔の組み合わせを選択することが好ましい。セルを構成する板に金属を用いた場合は、バナジウム固体塩電池は、引出し電極を使用しなくてもよい。

[0063] [セル]

セルを構成する板は、導電性、絶縁性のいずれの材質でも使用できる。導電性の材質としては金属板が好ましい。金属板を構成する金属は、銅、アルミニウム、銀、金、ニッケル又はステンレス（SUS303、SUS314、SUS316L等）等が挙げられる。

絶縁性の材質は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、エンジニアリングプラスチック等が挙げられる。

セルを構成する型枠は、絶縁性の材質が使用できる。絶縁性の材質としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、エンジニアリングプラスチック等が挙げられる。

[0064] 本開示のバナジウム固体塩電池は、バナジウム固体塩にラマン分光法により求めたR値又はX線粉末法によって測定された格子間隔 d （ d_{002} ）が特定の値である炭素粉末を特定量含むことによって、正極及び負極におけるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの酸化還元状態の均衡を維持することができる。本開示のバナジウム固体塩電池は、正極及び負極におけるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの酸化還元状態の均衡を維持することによって、容量維持率、クーロン効率、及び、エネルギー効率を向上することができる。

実施例

[0065] 次に実施例により本発明の具体的態様を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0066] (炭素粉末)

以下のNo. 1～No. 3の炭素粉末は、ラマン分光法によりR値及びX線粉末法による格子間隔dを測定した。図3は、No. 1の黒鉛化カーボンブラック（トーカブラック）のラマン分光法によるラマンスペクトルを示す。図4は、No. 2のアセチレンブラックのラマン分光法によるラマンスペクトルを示す。図5は、No. 3のケッチェンブラックのラマン分光法によるラマンスペクトルを示す。図6は、No. 1の黒鉛化カーボンブラック（トーカブラック）のX線粉末法による（a）XRDスペクトル、及び（b）半値幅（FWHM）を示す。図7は、No. 2のアセチレンブラックのX線粉末法による（a）XRDスペクトル、及び（b）半値幅（FWHM）を示す。図8は、No. 3のケッチェンブラックのX線粉末法による（a）XRDスペクトル、及び（b）半値幅（FWHM）を示す。表3は、No. 1～3の各炭素粉末のラマン分光法によるR値及びX線粉末法によって測定された格子間隔dを示す。

No. 1：黒鉛化カーボンブラック（トーカブラック#3845、東海カーボン社製、算術平均粒径（レーザー回折散乱法で求めた体積累積平均粒径） $40\mu\text{m}$ ）

No. 2：アセチレンブラック（デンカブラックHS-100、電気化学工業社製、平均粒径 $0.048\mu\text{m}$ ）

No. 3：ケッチェンブラック（ケッチェンブラックEC300J、ライオン社製、平均粒径 $0.0395\mu\text{m}$ ）

[0067] [ラマン分光法]

炭素粉末は、以下の装置及び条件で、ラマン分光法による測定を行った。

[装置]

・レーザーラマン分光光度計NSR-3100（日本分光社製）

- ・レーザー 2 本搭載 (532 nm、785 nm)
- ・ノッチフィルタ 2 枚
- ・波長分解能 1 cm^{-1} 、深さ方向分解能 $1\text{ }\mu\text{m}$
- ・対物レンズ： $\times 5$ 、 $\times 20$ 、 $\times 100$
- ・自動 XYZ ステージ (step： $0.1\text{ }\mu\text{m}$)
- ・偏光測定アタッチメント付

[測定方法]

測定試料は、各炭素粉末を測定セル内へ自然落下させることで充填した。
この測定試料は、測定セル内にアルゴンイオンレーザー光を照射し、かつ測定セルをこのレーザー光と垂直な面内で回転させながらラマン分光法による測定を行なった。測定条件は以下の通りである。

アルゴンイオンレーザー光の波長：532 nm、785 nm

定範囲： $180\text{ cm}^{-1} \sim 3800\text{ cm}^{-1}$

ピーク強度測定、ピーク半値幅測定：バックグラウンド処理、スムージング処理

[0068] [ラマン R 値]

ラマン R 値は、ラマン分光法によって得られたラマンスペクトルにおいて、 1580 cm^{-1} 付近の最大ピークの強度 I_G と、 1360 cm^{-1} 付近の最大ピークの強度 I_D の強度比 I_D / I_G をラマン R 値と定義した。

[0069] [X 線粉末法]

炭素粉末は、以下の装置及び条件で、X 線粉末法による測定を行った。

[装置]

- ・X 線回折装置 MiniFlex II (リガク社製)
- ・X 線源：Cu K α 線 ($\lambda = 0.15148\text{ nm}$)
- ・2 θ 法にて、走査速度 2 θ について $4^\circ / \text{min}$ 、 $3 \sim 90^\circ$ まで 0.02° ごとに回折強度を測定。

[測定方法]

測定試料は、底面 1 辺 20 mm の四角形状、深さ 0.1 mm の石英ガラス

製のサンプルカップに、N o. 1～N o. 3の各炭素粉末を適量盛り、ヘラを用いて石英ガラス面と高さが一致するように炭素粉末を充填した。この測定試料は、X線回折装置にて測定を行った。

炭素粉末のX線粉末法によって測定される格子間隔 d (d_{002})は、X線粉末法によって得られる回折スペクトルの c 軸 (002)由来のピークからブラッグの式 (1) に基づいて求めた。

$$d = \lambda / (2 \times \sin \theta_B) \quad \cdots (1)$$

(式中、 d は格子間隔 d (d_{002})であり、 λ は波長 0.154 nm であり、 θ_B はブラッグ角である。)

[0070] 表1は、黒鉛、N o. 1 (黒鉛化カーボンブラック (トーカブラック))、N o. 2 (アセチレンブラック)、N o. 3 (ケッチェンブラック)の黒鉛化温度、ブラッグ角、ブラッグ (B r a g g) の式 (1) に基づき求めた格子間隔 d (d_{002})を記載した。

[0071] また、表2は、黒鉛、N o. 1 (黒鉛化カーボンブラック (トーカブラック))、N o. 2 (アセチレンブラック)、N o. 3 (ケッチェンブラック)の黒鉛化温度、ブラッグ角、シェラー (S c h e r r) の式 (11) より求めた結晶子サイズ t (nm)を記載した。

$$t = (K \times \lambda) / (B \times \cos \theta_B) \quad \cdots (11)$$

(式中、 t は結晶子サイズ (nm)であり、 K は定数 (黒鉛の場合、 K は 0.9 である)であり、 λ は波長 0.154 nm であり、 θ_B はブラッグ角である。)

[0072] [表1]

試料(炭素粉末)	黒鉛化温度(°C)	$2\theta_B$	d(nm)	
			実測値	文献値*
黒鉛	-	26.4	-	0.33
No.1(黒鉛化ブラック(トーカブラック))	2500	26.03	0.342	-
No.2(アセチレンブラック)	2000	25.54	0.348	0.35
No.3(ケッチェンブラック)	1400	24.28	0.366	0.37

文献値*: J APPIElectrochem(2009)39:2173-2179

[0073]

[表2]

試料(炭素粉末)	黒鉛化温度(°C)	2 θ _B	t(nm)
黒鉛	-	26.4	-
No.1(黒鉛化ブラック(トーカブラック))	2500	26.03	7.55
No.2(アセチレンブラック)	2000	25.54	5.65
No.3(ケッチェンブラック)	1400	24.28	2.11

[0074] [表3]

試料 番号	R値 (I_G/I_D)	格子間隔d (nm)
No.1	0.47	0.342
No.2	1.04	0.348
No.3	1.16	0.366

[0075] 表1に示す結果から、No. 1の黒鉛化カーボンブラック(トーカブラック)とNo. 2のアセチレンブラックは、ラマン分光法により求めたR値が1.10以下であり、X線粉末法によって測定された格子間隔d(d₀₀₂)が0.33~0.36nmである炭素質粉末であることが確認できた。

一方、No. 3のケッチェンブラックは、ラマン分光法により求めたR値が1.10以下、X線粉末法によって測定された格子間隔dが0.33~0.36nmの数値を満たしていないことが確認できた。

[0076] (実施例)

[正極用のペースト状バナジウム固体塩用組成物]

表4は、正極用のバナジウム固体塩電池用組成物の各成分の配合量を示す。

正極には、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンを含有する化合物として、酸化硫酸バナジウム(IV)($VOSO_4 \cdot nH_2O$) 0.736g(3.13mmol)を用いた。以下、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンを含有する化合物は、バナジウム化合物という。

正極用のペースト状のバナジウム固体塩用組成物は、次のように製造した。

まず、炭素粉末である黒鉛化カーボンブラック（トーカブラック#3845、東海カーボン社製）は、表4に示す量の黒鉛化カーボンブラックがメノウ製の乳鉢に投入された。次に、この乳鉢に、表4に示す量の酸化硫酸バナジウム（ⅠⅤ）（ $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）が、投入された。酸化硫酸バナジウム（ⅠⅤ）（ $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）及び黒鉛化カーボンブラックは、乳鉢中で、混合、粉碎され、粉末状の混合物が得られた。表4に示す量の1M硫酸及び1Mリン酸が、この乳鉢中に添加された。、酸化硫酸バナジウム（ⅠⅤ）及び黒鉛化カーボンブラックの混合物、硫酸、並びにリン酸が、この乳鉢中で混練され、正極用のペースト状のバナジウム固体塩用組成物が得られた。

正極用バナジウム固体塩に含まれる硫酸に対するリン酸のモル比（硫酸：リン酸）は、表4に示す硫酸のモル数を1として換算した。正極用のバナジウム固体塩又は正極用のバナジウム固体塩用組成物に含まれる硫酸に対するリン酸のモル比（硫酸：リン酸）は、1：1.02（0.43：0.44）であった。

表4に示した正極用バナジウム固体塩又は正極用のバナジウム固体塩電池用組成物に含まれる電解液中の硫酸の体積モル濃度は0.5mol/Lである。

表4に示した正極用バナジウム固体塩又は正極用のバナジウム固体塩電池用組成物に含まれる電解液中のリン酸の体積モル濃度は0.5mol/Lである。

[0077] 〔負極用のペースト状のバナジウム固体塩用組成物〕

表4は、負極用のバナジウム固体塩電池用組成物の各成分の配合量を示す。

負極には、バナジウム化合物として、硫酸バナジウム（ⅠⅠⅠ）（ $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）0.723g（1.57mmol）を用いた。硫酸バナジウム（ⅠⅠⅠ）は、次のようにして製造した。

酸化硫酸バナジウムを硫酸に溶解した後、電解還元を行って3価の硫酸バ

ナジウム溶液を得る。この溶液を200℃で減圧乾燥し、硫酸バナジウム(ⅠⅠⅠ) ($V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$)を得た。

負極用のペースト状のバナジウム固体塩用組成物は、次のように製造した。

まず、この硫酸バナジウム(ⅠⅠⅠ) ($V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$)と、炭素粉末である黒鉛化カーボンプラック(トーカブラック#3845、東海カーボン社製)は、それぞれ表4に示す量と一緒に粉砕機(市販のコーヒーマル)で粉砕された。この粉砕した硫酸バナジウム(ⅠⅠⅠ)及び黒鉛化カーボンプラックは、メノウ製の乳鉢に投入された。次に、表4に示す量の1M硫酸及び1Mリン酸が、この乳鉢に添加された。硫酸バナジウム(ⅠⅠⅠ)、黒鉛化カーボンプラック、硫酸、及びリン酸は、この乳鉢中で混練され、負極用のペースト状のバナジウム固体塩用組成物が得られた。

負極用バナジウム固体塩に含まれる硫酸に対するリン酸のモル比(硫酸：リン酸)は、表4に示す硫酸のモル数を1として換算した。負極用のバナジウム固体塩又は負極用のバナジウム固体塩用組成物に含まれる硫酸に対するリン酸のモル比(硫酸：リン酸)は、1：0.23(0.042+0.137：0.042)であった。

表4に示した負極用バナジウム固体塩又は負極用のバナジウム固体塩電池用組成物に含まれる電解液中の硫酸の体積モル濃度は1.99mol/Lである。

表4に示した負極用バナジウム固体塩又は負極用のバナジウム固体塩電池用組成物に含まれる電解液中のリン酸の体積モル濃度は0.46mol/Lである。

[0078]

[表4]

	正極			負極		
	g	mmol	質量%	g	mmol	質量%
バナジウム化合物	0.736	3.13	81.9	0.723	1.57	80.3
炭素粉末	0.071	-	7.90	0.075	-	8.33
1M 硫酸 (H_2SO_4)	0.046	0.043	5.1	0.044	0.042	4.89
1M リン酸 (H_3PO_4)	0.046	0.044	5.1	0.044	0.042	4.89
18M 濃硫酸 (conc. H_2SO_4)	0	0	0	0.014	0.137	1.56
合計	0.899	-	100	0.900	-	100

[0079] (比較例)

〔正極用のペースト状バナジウム固体塩用組成物〕

表5は、比較例の正極用のバナジウム固体塩用組成物の各成分の配合量を示す。

炭素粉末は、No. 3：ケッチェンブラック（ケッチェンブラックEC300J、ライオン社製、平均粒径 $0.0395\mu\text{m}$ ）を使用した。バナジウム化合物は、酸化硫酸バナジウム（IV）（ $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ） 0.807g （ 3.43mmol ）を使用した。比較例の正極用のバナジウム固体塩用組成物は、No. 3のケッチェンブラックとこの酸化硫酸バナジウム（IV）を使用したこと以外は実施例と同様にして、製造された。

正極用バナジウム固体塩に含まれる硫酸に対するリン酸のモル比（硫酸：リン酸）は、表5に示す硫酸のモル数を1として換算した。正極用のバナジウム固体塩又は正極用のバナジウム固体塩電池用組成物に含まれる硫酸に対するリン酸のモル比（硫酸：リン酸）は、 $1:1.02$ （ $0.43:0.44$ ）であった。

表5に示した正極用バナジウム固体塩又は正極用のバナジウム固体塩電池用組成物に含まれる電解液中の硫酸の体積モル濃度は 0.5mol/L である。

表5に示した正極用バナジウム固体塩又は正極用のバナジウム固体塩電池用組成物に含まれる電解液中のリン酸の体積モル濃度は 0.5mol/L で

ある。

〔負極用のペースト状バナジウム固体塩用組成物〕

表5は、比較例の負極用のバナジウム固体塩用組成物の各成分の配合量を示す。

炭素粉末は、N o. 3 : ケッチェンブラック（ケッチェンブラックEC300J、ライオン社製、平均粒径0.0395 μm ）を使用した。バナジウム化合物は、硫酸バナジウム（III）（ $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）0.792 g（1.71 mmol）を使用した。比較例の負極用のバナジウム固体塩用組成物は、N o. 3のケッチェンブラックと硫酸バナジウム（III）を使用したこと以外は実施例と同様にして製造された。負極用バナジウム固体塩に含まれる硫酸に対するリン酸のモル比（硫酸：リン酸）は、表5に示す硫酸のモル数を1として換算した。負極用のバナジウム固体塩又は負極用のバナジウム固体塩電池用組成物に含まれる硫酸に対するリン酸のモル比（硫酸：リン酸）は、1 : 0.23（0.042 + 0.137 : 0.042）であった。

表5に示した負極用バナジウム固体塩又は負極用のバナジウム固体塩電池用組成物に含まれる電解液中の硫酸の体積モル濃度は1.97 mol/Lである。

表5に示した負極用バナジウム固体塩又は負極用のバナジウム固体塩電池用組成物に含まれる電解液中のリン酸の体積モル濃度は0.46 mol/Lである。

[0080] [表5]

	正極			負極		
	g	mmol	質量%	g	mmol	質量%
バナジウム化合物	0.807	3.43	83.2	0.792	1.71	81.7
炭素粉末	0.071	-	7.32	0.075	-	7.74
1M 硫酸(H_2SO_4)	0.046	0.043	4.74	0.044	0.042	4.54
1M リン酸(H_3PO_4)	0.046	0.044	4.74	0.044	0.042	4.54
18M 濃硫酸(conc. H_2SO_4)	0	-	0	0.014	0.137	1.44
合計	0.970	-	100	0.969	-	100

[0081] 正極の理論容量と負極の理論容量は、以下のように算出した。電池の理論容量は、以下のように算出した。

正極の理論容量 : 正極の活物質モル数 $\times$ ファラデー定数 (c / mol)
/ (60 $\times$ 60) ... (i)

(正極用のバナジウム固体塩電池用組成物のバナジウムのモル濃度 (Vモル数) : 実施例 3. 13 mmol 比較例 3. 43 mmol)

負極の理論容量 : 負極の活物質モル数 $\times$ ファラデー定数 (c / mol)
/ (60 $\times$ 60) ... (ii)

(負極用のバナジウム固体塩電池用組成物のバナジウムのモル濃度 (Vモル数) : 実施例 1. 57 mmol 比較例 1. 71 mmol)

電池の理論容量 : 正極の理論容量と負極の理論容量の少ない方の数値
... (iii)

実施例のバナジウム固体塩電池の理論容量は 84 mAh であり、比較例のバナジウム固体塩電池の理論容量は 92 mAh であった。

[0082] [バナジウム固体塩電池]

実施例のバナジウム固体塩電池は、次のように製造された。

正極 7 は、正極用のバナジウム固体塩 2 と第 1 の集電体 5 とを含む。正極用のバナジウム固体塩 2 は、次のように製造された。セルは、第 1 のセル板 11 a、第 1 のセル板 11 a に配置された第 1 の引出し電極 9、及び第 1 の引出し電極 9 上に配置された第 1 の集電体 5 を含む。次に、第 1 の型枠 12 a は、第 1 の集電体 5 上に設置された。さらに、正極用のバナジウム固体塩 2 を構成するペースト状の正極用のバナジウム固体塩用組成物は、第 1 の型枠 12 a 内に充填され、正極用バナジウム固体塩 2 が製造された。

[0083] 負極 8 は、負極用のバナジウム固体塩 3 と第 2 の集電体 6 とを含む。負極用のバナジウム固体塩 3 は、次のように製造された。セルは、第 2 のセル板 11 b、第 2 のセル板 11 b に配置された第 2 の引出し電極 10、及び第 2 の引出し電極 10 に配置された第 2 の集電体 6 上に配置された。次に、第 2 の型枠 12 b は、第 2 の集電体 6 上に設置された。さらに、負極用のバナジ

ウム固体塩 3 を構成するペースト状の負極用のバナジウム固体塩用組成物は、第 2 の型枠 1 2 b 内に充填され、負極用バナジウム固体塩 3 が製造された。

[0084] バナジウム固体塩電池 1 は、正極用バナジウム固体塩 2 と負極用バナジウム固体塩 3 との間に挟まれた隔膜 4 を含む。バナジウム固体塩電池 1 は、第 1 のセル板 1 1 a 及び第 2 のセル板 1 1 b の周囲が 6 本のネジ 1 3 で均等に締め付けて固定された。

[0085] バナジウム固体塩電池 1 を構成する材料は以下の通りである。

セル板：厚さ 3 mm、直径 50 mm の円形状の SUS (314) 板

型枠：厚さ 1 mm、直径 30 mm の円形状の中心部に直径 20 mm の孔をあけた型枠

集電体：厚さ 40 μ m グラファイトシート（カネカ社製）

引出し電極：厚さ 50 μ m の銅箔を用いた。

隔膜：イオン交換膜 ネオセプタ CMX（アストム社製）

[0086] [クーロン効率]

実施例及び比較例のバナジウム固体塩電池は、充放電測定装置（TOSCA T-3500（充放電評価装置）、東洋システム社製、電池セル常温下）を用いて、充放電容量を測定した。

サイクル数 1 及び 2

充電条件：定電流（CC）充電 10 mA（上限 1.6 V）

放電条件：定電流（CC）放電 10 mA（下限 0.8 V）

サイクル数 3

充電条件：定電流（CC）充電 10 mA（上限 1.65 V）

放電条件：定電流（CC）放電 10 mA（下限 0.8 V）

サイクル数 4

充電条件：定電流（CC）充電 10 mA（上限 1.7 V）

放電条件：定電流（CC）放電 10 mA（下限 0.8 V）

まず、バナジウム固体塩電池は、定電流（10 mA）にて充電を開始し、

電圧が上限値になった時点で充電完了（カットオフ）とした。その後、バナジウム固体塩電池は、定電流（10 mA）にて放電を開始し、電圧が0.8 Vになった時点を放電完了（カットオフ）とした。

バナジウム固体塩電池のクーロン効率は、各サイクルにおける充放電容量（mAh）の数値から以下の式に基づき算出した。

$$\text{クーロン効率 (\%)} = \text{各サイクルにおける放電容量 (mAh)} / \text{充電容量 (mAh)} \times 100$$

[0087] 図9は、実施例のバナジウム固体塩電池のサイクル数1～サイクル数4の充放電容量（容量／mAh－電圧／Vの関係）を示す。図10は、比較例のバナジウム固体塩電池のサイクル数1～サイクル数4の充放電容量（容量／mAh－電圧／Vの関係）を示す。また、表6は、実施例の各サイクルにおける放電容量（mAh）、充電容量（mAh）、並びに放電容量（mAh）及び充電容量（mAh）から算出されるクーロン効率（%）を記載した。表7は、比較例の各サイクルにおける放電容量（mAh）、充電容量（mAh）、並びに放電容量（mAh）及び充電容量（mAh）から算出されるクーロン効率（%）を記載した。

[0088] [表6]

実施例			
サイクル数	充電容量 (mAh)	放電容量 (mAh)	クーロン効率 (%)
1	43.9	39.7	90.6
2	43.9	43.4	98.8
3	60.9	59.9	98.4
4	72.2	70.9	98.3

[0089] [表7]

比較例			
サイクル数	充電容量 (mAh)	放電容量 (mAh)	クーロン効率 (%)
1	65.6	42.6	65.0
2	32.7	25.4	77.7
3	32.4	21.2	65.4
4	32.5	39.0	119.8

[0090] 図9及び表6に示す結果から、実施例（黒鉛化カーボンブラック使用）のバナジウム固体塩電池は、充電カット電位を1.7V（サイクル数4）まで上げてもクーロン効率が100%近く得られている。一方、図10及び表7に示す結果から、比較例（ケッチェンブラック使用）のバナジウム固体塩電池は、クーロン効率が低かった。また、比較例（ケッチェンブラック使用）のバナジウム固体塩電池は、充電カット電位、1.6V、1.65Vまでは、サイクル数と共に容量の劣化が見られた。しかし、比較例（ケッチェンブラック使用）のバナジウム固体塩電池は、充電カット電位1.7V（サイクル数4）まで充電すると、放電容量が急激に上昇し、クーロン効率が100%を超えた。

[0091] [容量維持率]

実施例及び比較例のバナジウム固体塩電池は、充放電測定装置（型番・名称：TOSCAT-3500（充放電評価装置）、東洋システム株式会社製、電池セル常温下）を用いて、初期放電容量を測定した。次いで、バナジウム固体塩電池は、同じ条件で5サイクル充放電を繰り返し測定した。バナジウム固体塩電池は、初期放電容量100%に対する、5サイクル目の放電容量を容量維持率とした。

充電条件：定電流（CC）充電10mA（上限1.7V）

放電条件：定電流（CC）放電10mA（下限0.8V）

図11は、実施例のバナジウム固体塩電池の初期放電容量から5サイクルまでの充放電容量（容量/mAh－電圧/Vの関係）の結果を示す。実施例のバナジウム固体塩電池の5サイクル後の容量維持率は91%であった。

図12は、比較例のバナジウム固体塩電池の初期放電容量から5サイクルまでの充放電容量（容量/mAh－電圧/Vの関係）の結果を示す。比較例のバナジウム固体塩電池の5サイクル後の容量維持率は60%であった。

[0092] [エネルギー効率（%）]

実施例及び比較例のバナジウム固体塩電池は、充放電測定装置（型番・名称：TOSCAT-3500（充放電評価装置）、東洋システム株式会社製

、電池セル常温下）を用いて、クーロン効率を測定した条件と同様の条件で、充放電電力量（mWh）を測定した。各サイクルにおける充放電電力量（mWh）からエネルギー効率は、以下の式に基づき算出した。

$$\text{エネルギー効率（\%）} = \text{各サイクルにおける放電電力量（mWh）} / \text{充電電力量（mWh）} \times 100$$

[0093] 表8は、実施例の各サイクルにおける充電電力量（mWh）、放電電力量（mWh）、並びに充電電力量（mWh）及び放電電力量（mWh）から算出されるエネルギー効率（%）を記載した。表9は、比較例の各サイクルにおける充電電力量（mWh）、放電電力量（mWh）、並びに充電電力量（mWh）及び放電電力量（mWh）から算出されるエネルギー効率（%）を記載した。

[0094] [表8]

実施例			
サイクル数	充電電力量 (mWh)	放電電力量 (mWh)	エネルギー効率 (%)
1	65.3	49.7	76.2
2	66.6	54.3	81.5
3	94.0	77.2	82.1
4	112.4	93.9	83.5

[0095] [表9]

比較例			
サイクル数	充電電力量 (mWh)	放電電力量 (mWh)	エネルギー効率 (%)
1	94.8	50.8	53.6
2	49.9	28.9	58.0
3	50.7	24.5	48.3
4	52.4	44.8	85.5

[0096] 図11に示すように、実施例のバナジウム固体塩電池の5サイクル後の容量維持率は91%であった。これに対し、図12に示すように、比較例のバナジウム固体塩電池の5サイクル後の容量維持率は60%であった。この結果から、本発明のバナジウム固体塩電池は、容量維持率が向上していること

が分かった。

[0097] 表8に示す結果から、実施例（黒鉛化カーボンブラック使用）のバナジウム固体塩電池は、充電カット電位1.6V（サイクル数1及び2）、1.65V（サイクル数3）、1.7V（サイクル数4）まで充電しても、エネルギー効率が75%を上回っており、高いエネルギー効率を維持していた。一方、表9に示す結果から、比較例（ケッチェンブラック使用）のバナジウム固体塩電池は、充電カット電位1.6V（サイクル数1及び2）、1.65V（サイクル数）では、エネルギー効率が60%を下回っていた。

[0098] 実施例（黒鉛化カーボンブラック使用）のバナジウム固体塩電池は、高電圧の充放電に耐えられると思われるが、これは炭素処理温度に起因した黒鉛化度の差によるものである。黒鉛カーボンブラックとケッチェンブラックとでは、黒鉛カーボンブラックの方が黒鉛化度（結晶化度）が高いため、水の電気分解の過電圧が上昇した。

産業上の利用可能性

[0099] 本発明は、バナジウム固体塩にバナジウム固体塩にラマン分光法により求めたR値及びX線粉末法によって測定された格子間隔dが特定の値である炭素粉末を特定量含むことによって、正極及び負極におけるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの酸化還元状態の均衡を維持することができる。本発明は、正極及び負極におけるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの酸化還元状態の均衡を維持することによって、バナジウム固体塩電池の容量維持率、クーロン効率、及び、エネルギー効率を向上することができる。バナジウム固体塩電池は、大型電力貯蔵分野のみならず、パーソナルコンピュータ、個人用携帯情報端末（PDA）、デジタルカメラ、デジタルメディアプレーヤー、デジタルレコーダ、ゲーム、電化製品、車両、無線装置、携帯電話等に広く用いることができ、産業上有用である。

符号の説明

- [0100] 1 バナジウム固体塩電池
 2 正極用のバナジウム固体塩

- 3 負極用のバナジウム固体塩
- 4 隔膜
- 5 第1の集電体
- 6 第2の集電体
- 7 正極
- 8 負極
- 9 第1の引出し電極
- 10 第2の引出し電極
- 11 a 第1のセル板
- 11 b 第2のセル板
- 12 a 第1の型枠
- 12 b 第2の型枠
- 13 ネジ

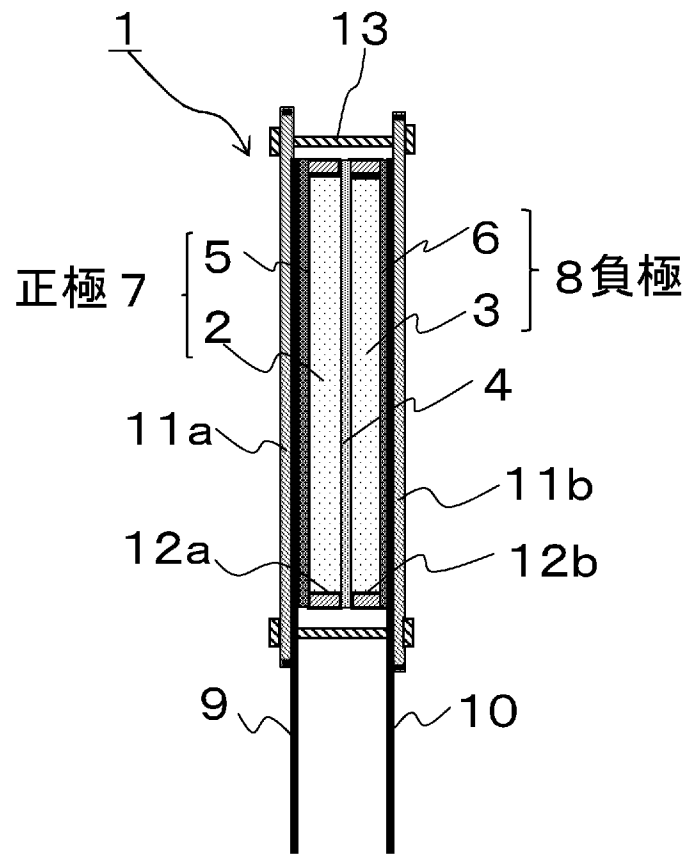
請求の範囲

- [請求項1] バナジウムイオン及び／又はバナジウムを含む陽イオンと、電解液と、炭素材料とを含むバナジウム固体塩を、正極及び負極に含み、
前記炭素材料は、ラマン分光法により求めたR値が1.10以下であるか又は、X線粉末法によって測定された格子間隔d (d 0 0 2) が0.33～0.36 nmである炭素粉末であり、
前記バナジウム固体塩は、バナジウム固体塩100質量%に対して、炭素材料の含有量が1～42質量%であることを特徴とするバナジウム固体塩電池。
- [請求項2] 前記電解液に硫酸を含み、正極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中の硫酸の体積モル濃度が0.34～0.80 mol/Lであり、負極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中の硫酸の体積モル濃度が1.83～2.24 mol/Lである、請求項1記載のバナジウム固体塩電池。
- [請求項3] 前記電解液にリン酸又はリン酸塩を含み、正極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中のリン酸又はリン酸塩の体積モル濃度が0.20～0.66 mol/Lであり、負極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中のリン酸又はリン酸塩の体積モル濃度が0.18～0.60 mol/Lである、請求項1又は2記載のバナジウム固体塩電池。
- [請求項4] 正極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中の硫酸に対するリン酸又はリン酸塩のモル比は1:0.25～1:1.94であり、
負極用バナジウム固体塩に含まれる電解液中の硫酸に対するリン酸又はリン酸塩のモル比は1:0.082～1:0.333である、請求項3記載のバナジウム固体塩電池。
- [請求項5] 正極用バナジウム固体塩及び負極用バナジウム固体塩の少なくとも一方に、さらにバインダーを含む、請求項1～4のいずれか1項記載のバナジウム固体塩電池。
- [請求項6] バナジウム固体塩電池に用いるバナジウム固体塩を形成するための

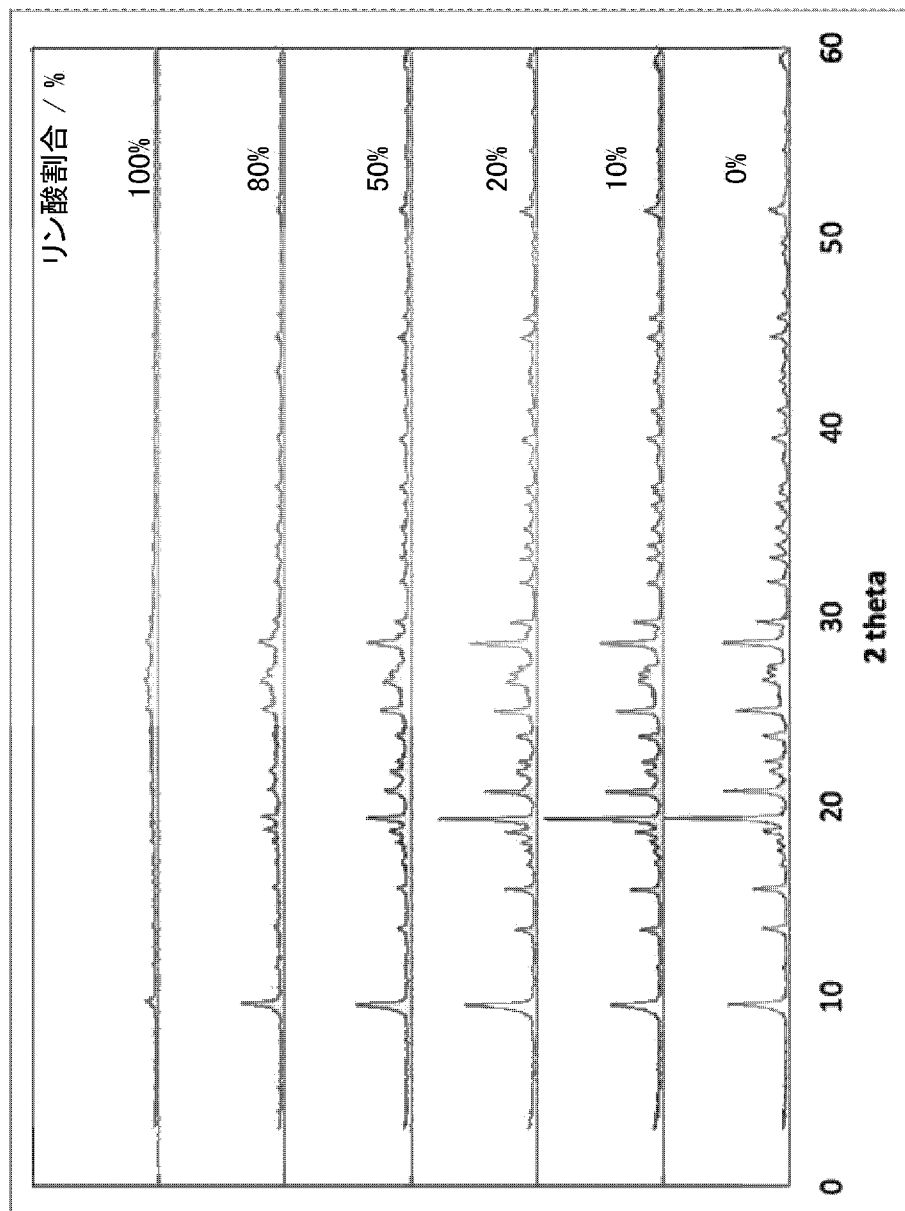
バナジウム固体塩用組成物であって、正極用のバナジウム固体塩用組成物は、酸化硫酸バナジウム（ I V ）と、電解液と、ラマン分光法により求めた R 値が 1.10 以下であり、かつ、X線粉末法によって測定された格子間隔 d （ d_{002} ）が $0.33 \sim 0.36 \text{ nm}$ である炭素粉末とを含み、前記組成物 100 質量％に対して、酸化硫酸バナジウム（ I V ）の含有量が $57.0 \sim 85.0$ 質量％である、バナジウム固体塩用組成物。

[請求項7] バナジウム固体塩電池に用いるバナジウム固体塩を形成するためのバナジウム固体塩用組成物であって、負極用のバナジウム固体塩用組成物は、硫酸バナジウム（ I I I ）と、電解液と、ラマン分光法により求めた R 値が 1.10 以下であり、かつ、X線粉末法によって測定された格子間隔 d （ d_{002} ）が $0.33 \sim 0.36 \text{ nm}$ である炭素粉末とを含み、前記組成物 100 質量％に対して、硫酸バナジウム（ I I I ）の含有量が $56.0 \sim 83.0$ 質量％である、バナジウム固体塩用組成物。

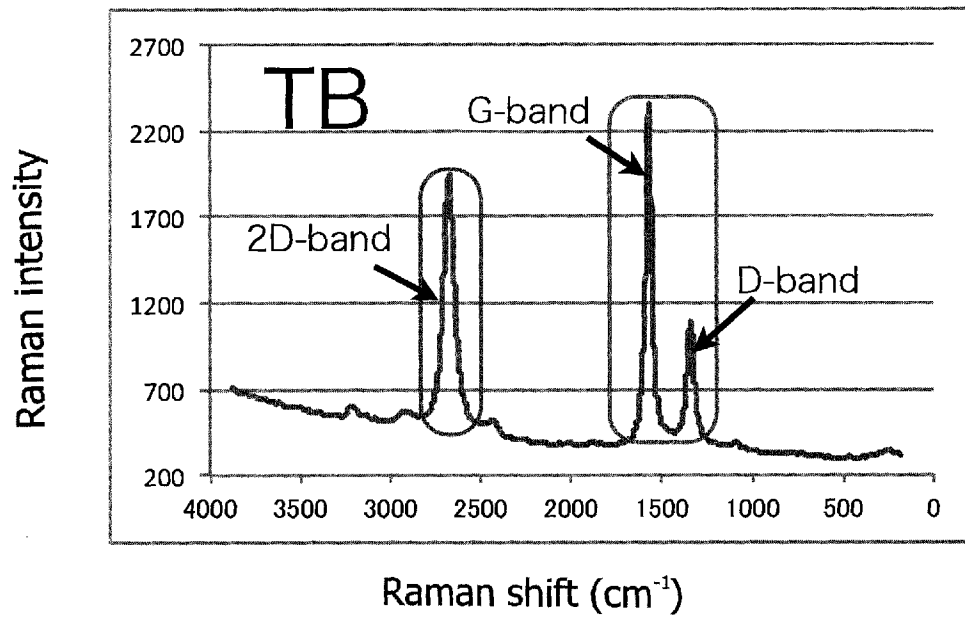
[図1]



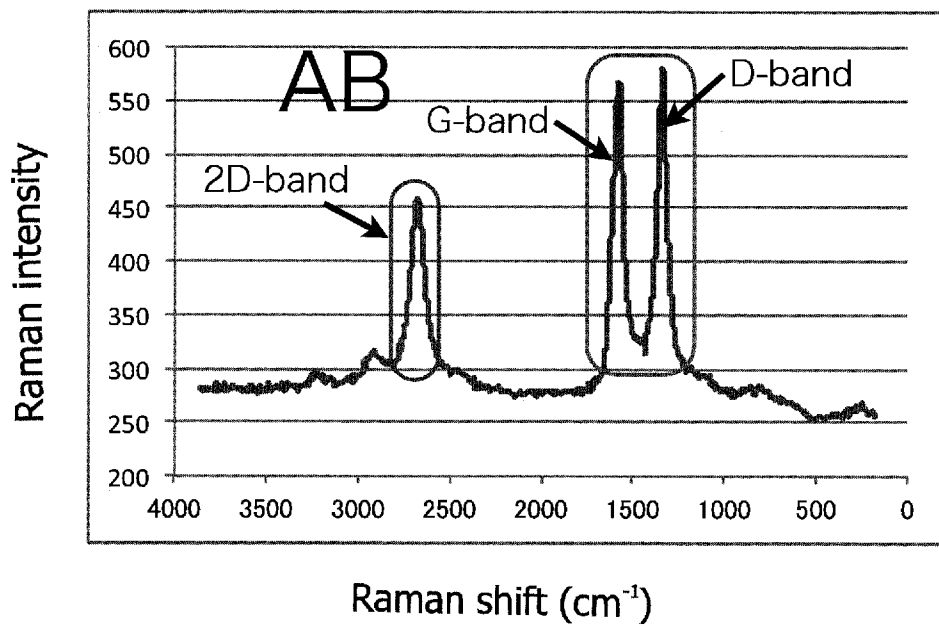
[図2]

10水和物+ $\text{VH}(\text{SO}_4)_2$ 10水和物+ $\text{VH}(\text{SO}_4)_2$ 10水和物+ $\text{VH}(\text{SO}_4)_2$ 10水和物+ $\text{VH}(\text{SO}_4)_2$ 10水和物+ $\text{VH}(\text{SO}_4)_2$

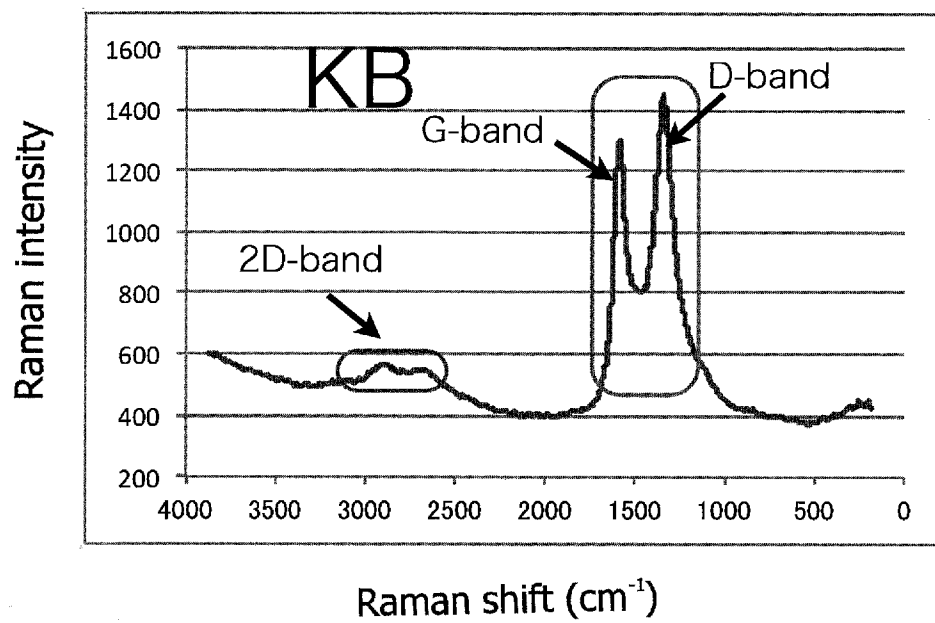
[図3]



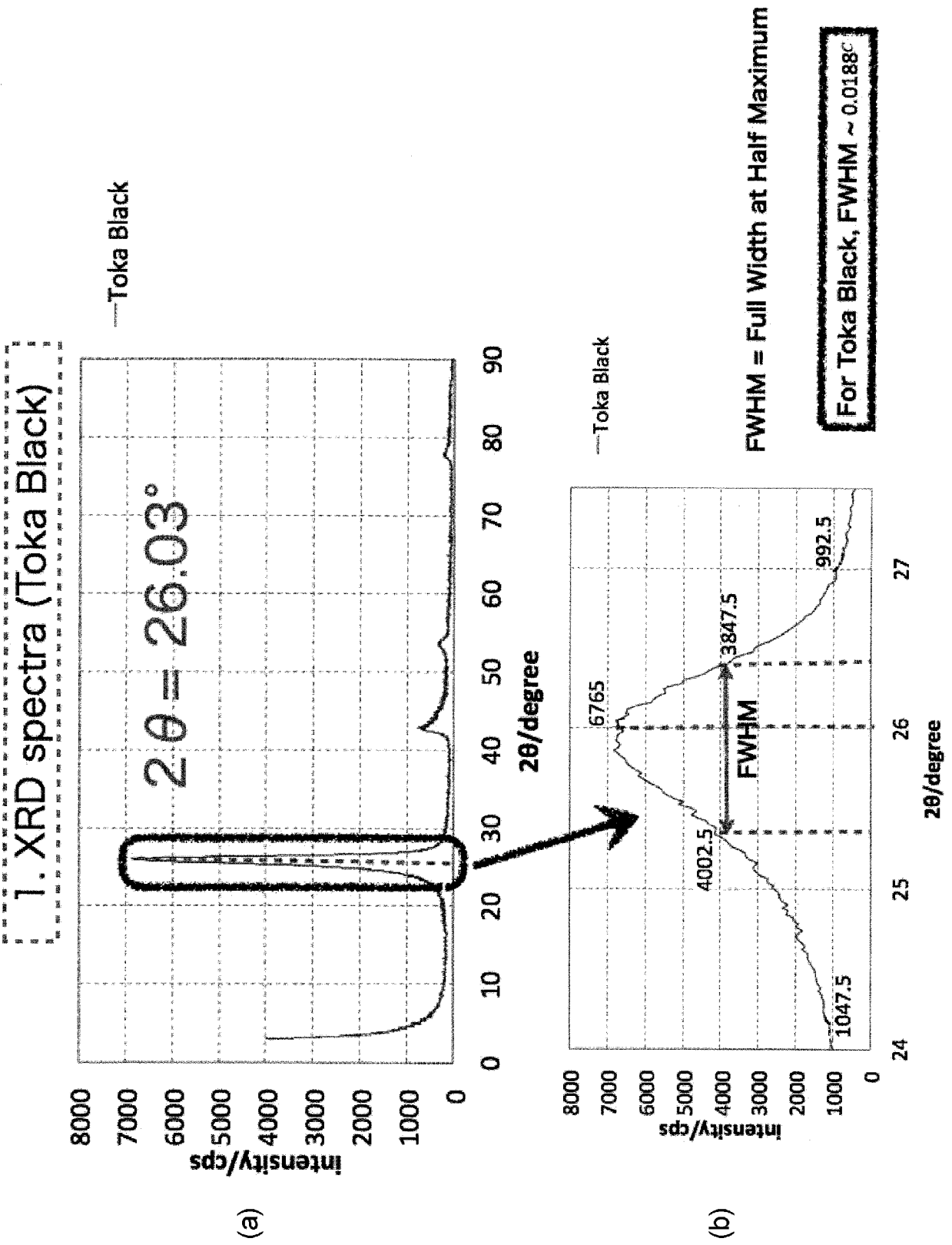
[図4]



[図5]

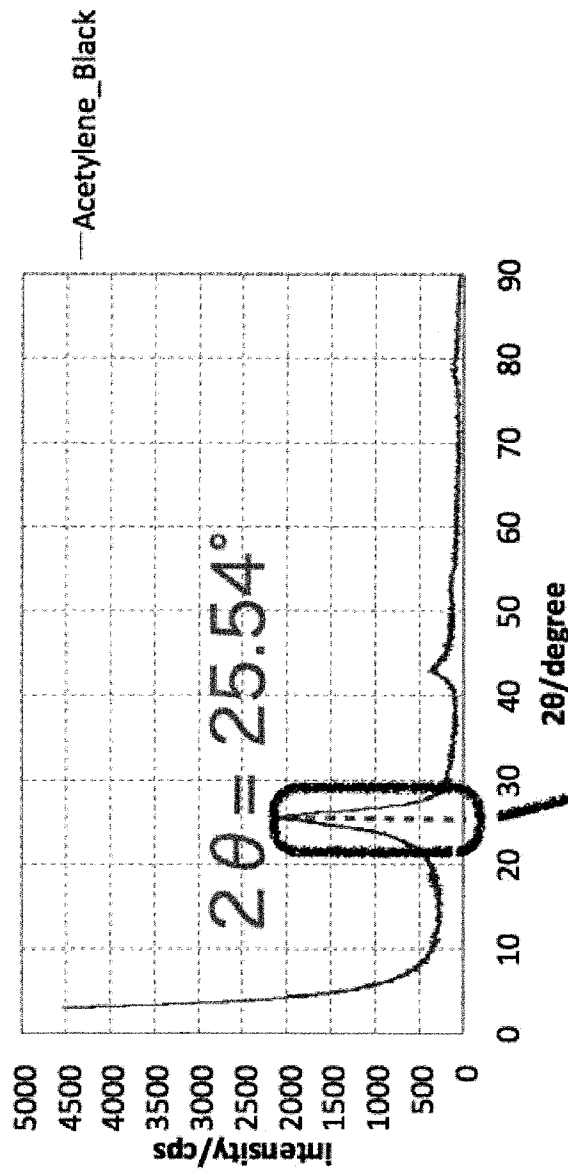


[図6]

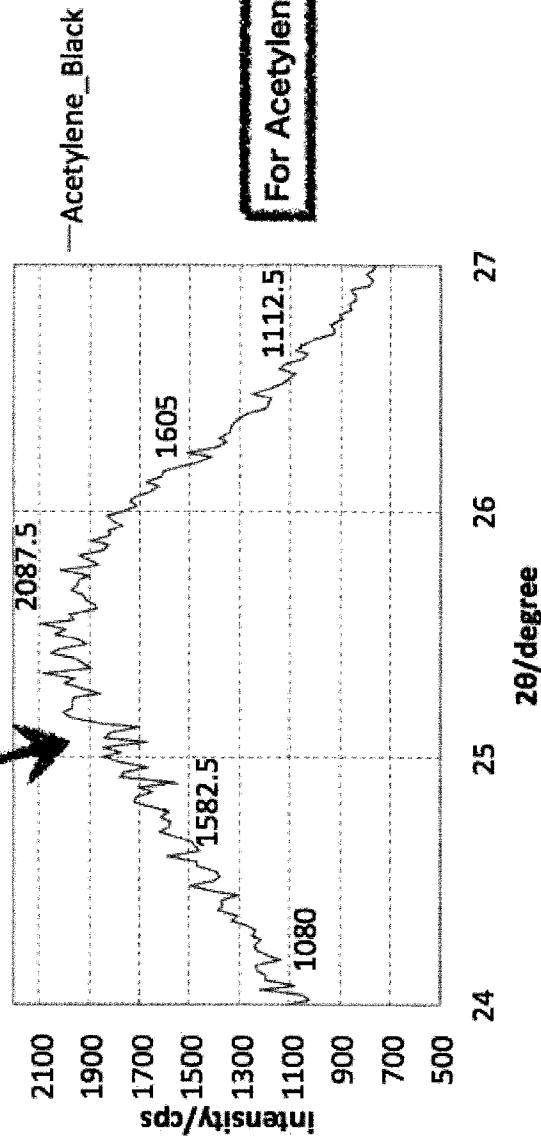


[圖7]

2. XRD spectra (Acetylene Black)

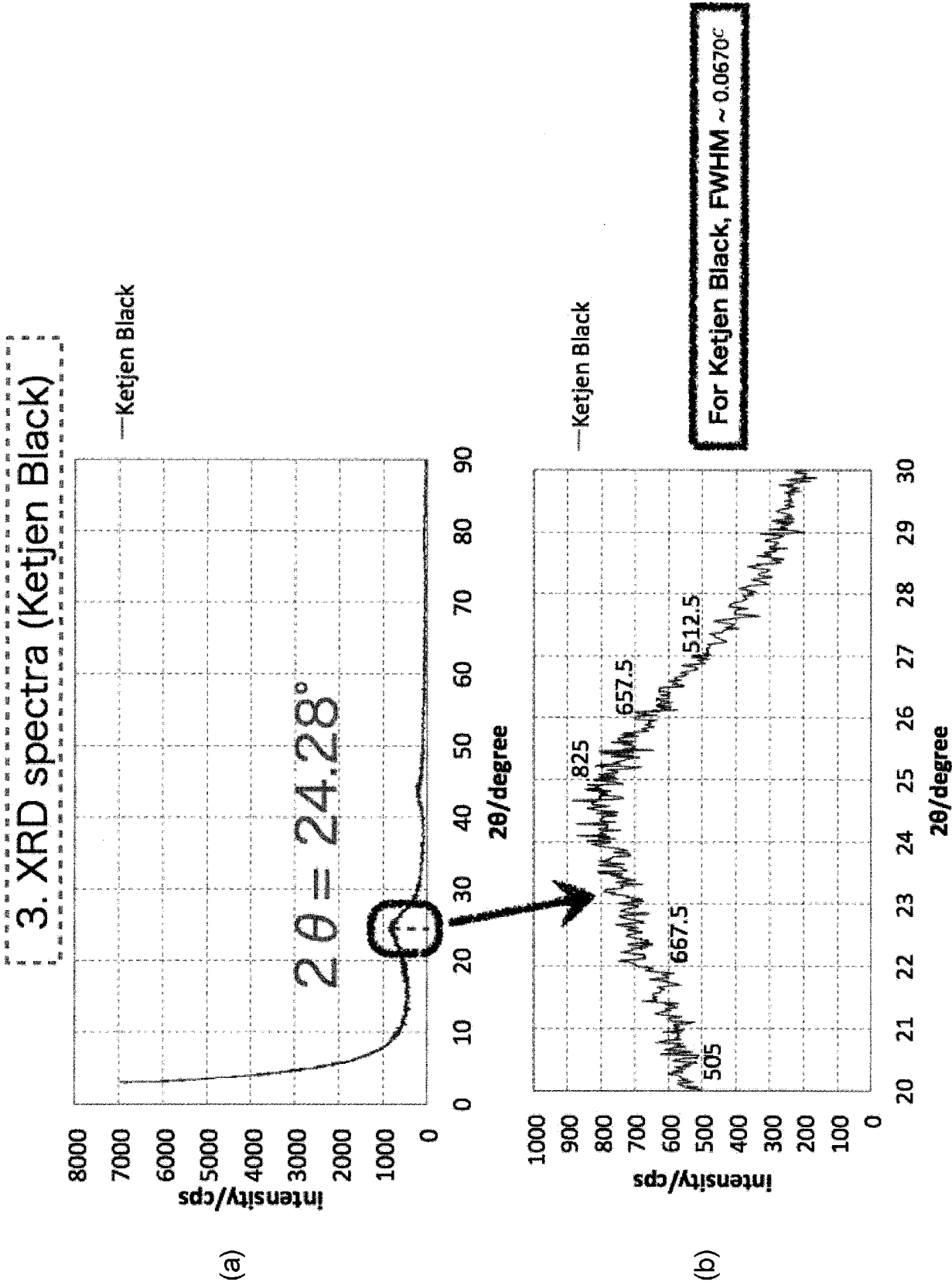


(a)

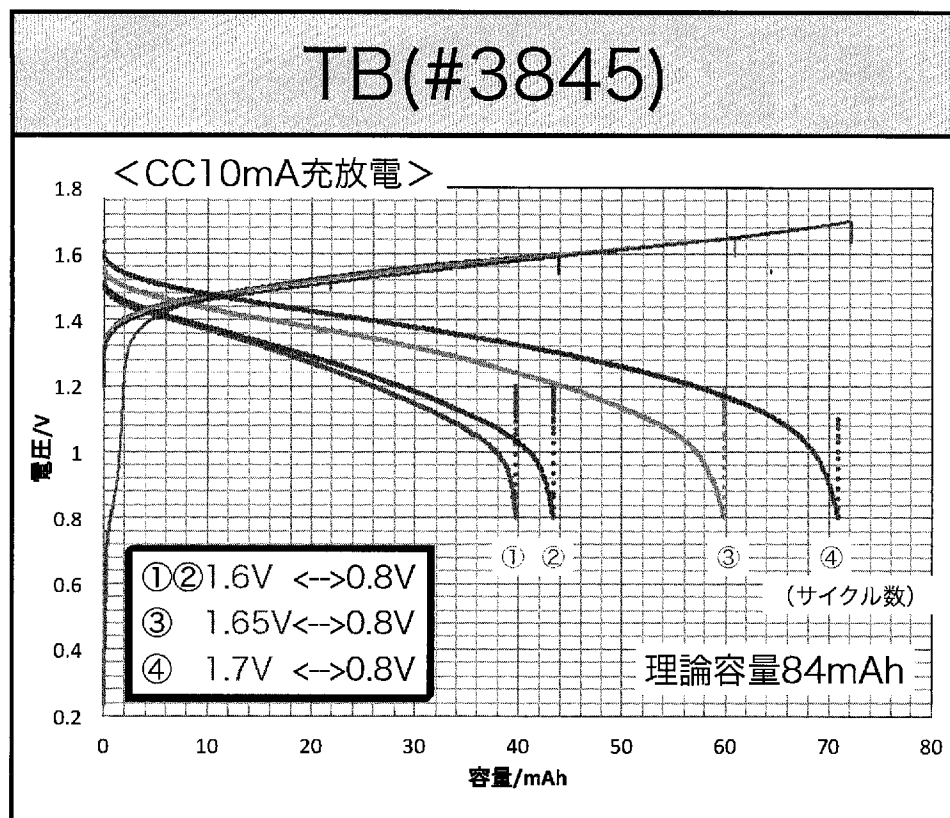


(b)

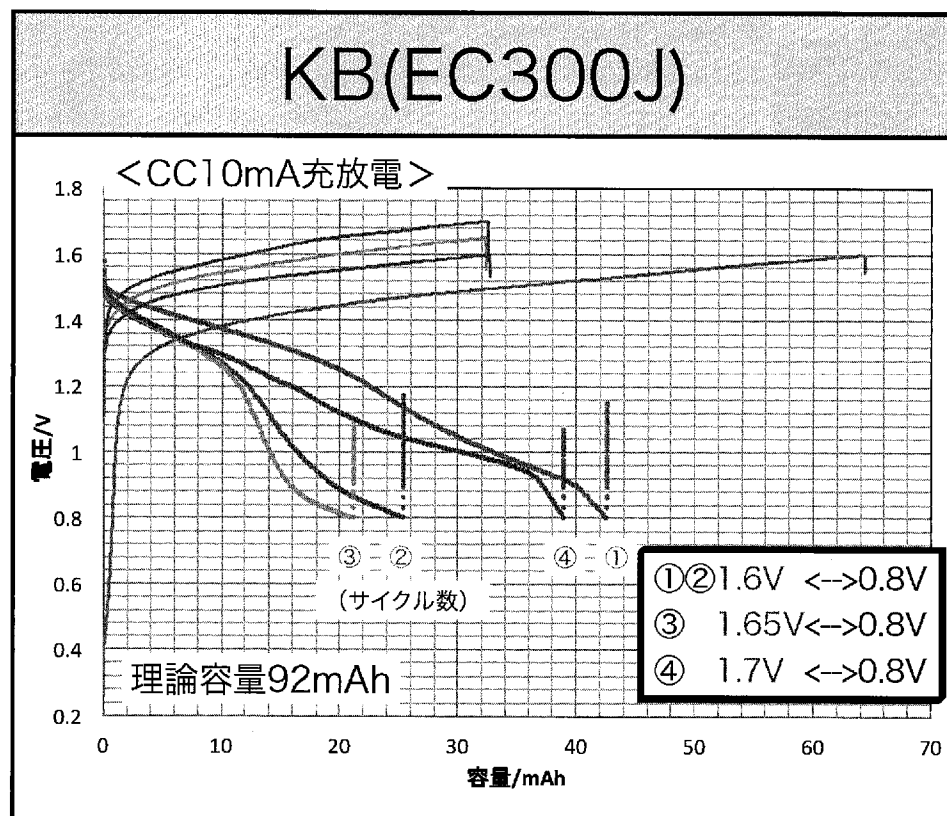
[図8]



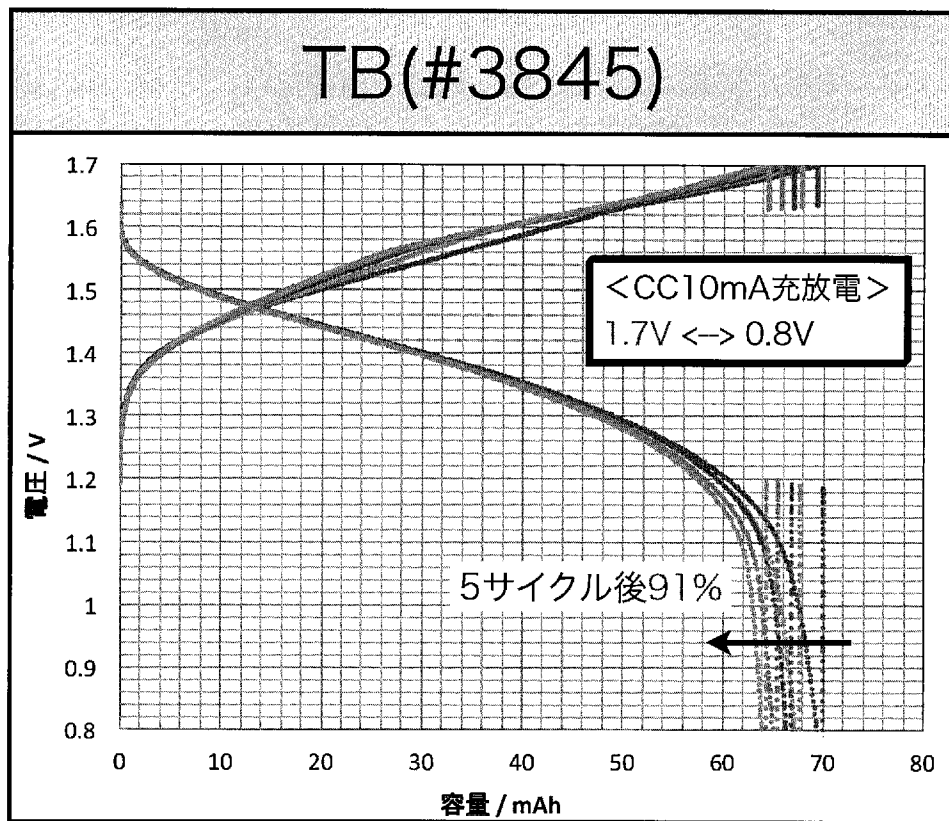
[図9]



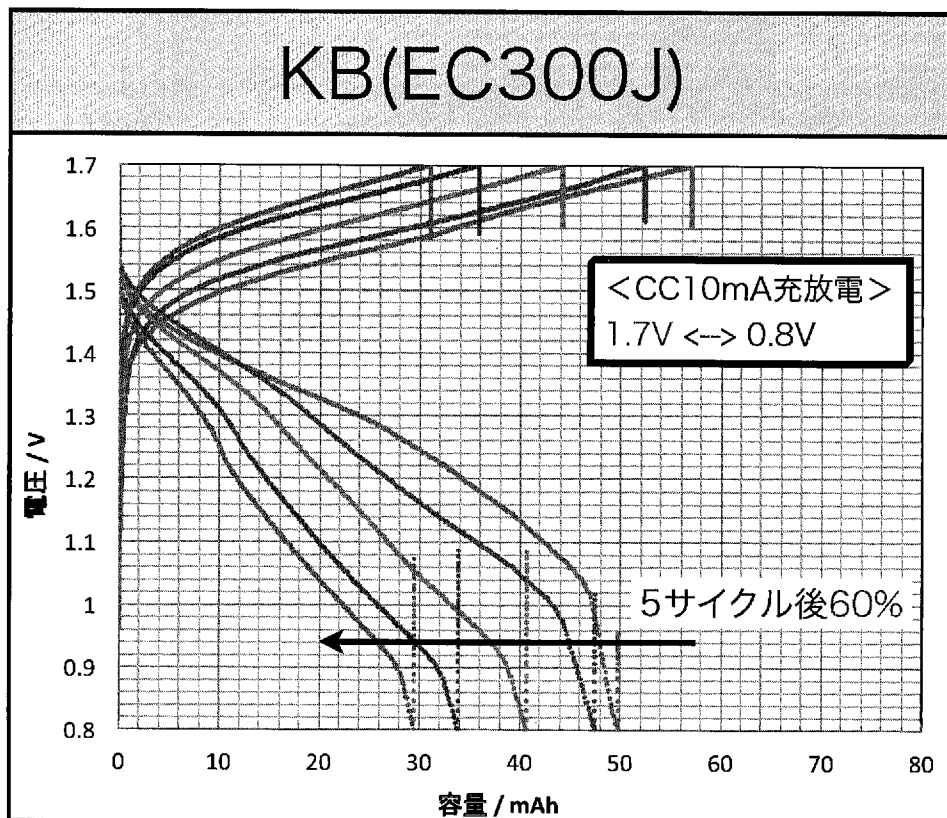
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/36(2010.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C01B31/04(2006.01)i, C01G31/00(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M8/20(2006.01)i

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)

H01M10/36, C01B31/02, C01B31/04, C01G31/00, H01M4/02, H01M4/58, H01M4/62, H01M8/20

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-54035 A (Tomomi ABE), 15 March 2012 (15.03.2012), claim 1; paragraphs [0017], [0024], [0040], [0041] (Family: none)	1-7
A	WO 2011/049103 A1 (Tohoku University), 28 April 2011 (28.04.2011), paragraphs [0138] to [0146], [0161] & EP 2493002 A1 paragraphs [0138] to [0146], [0161]	1-7

☒ 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
18 December 2014 (18.12.14)

Date of mailing of the international search report
06 January 2015 (06.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075031

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-30715 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 28 January 2000 (28.01.2000), claims 3, 27; paragraphs [0053], [0054], [0073]; table 2 (Family: none)	1-7
A	JP 2000-200618 A (Kashima Kita Electric Power Corp.), 18 July 2000 (18.07.2000), claim 1; paragraph [0025] (Family: none)	1-7
P, A	JP 2014-143171 A (Amazon Cell Co., Ltd.), 07 August 2014 (07.08.2014), claim 1; paragraphs [0019], [0020] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/36(2010.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C01B31/04(2006.01)i, C01G31/00(2006.01)i,
H01M4/02(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M8/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/36, C01B31/02, C01B31/04, C01G31/00, H01M4/02, H01M4/58, H01M4/62, H01M8/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-54035 A（阿部 俱巳）2012.03.15, 請求項 1, [0017], [0024], [0040], [0041]（ファミリーなし）	1-7
A	WO 2011/049103 A1（国立大学法人東北大学）2011.04.28, [0138]～[0146], [0161] & EP 2493002 A1, [0138] to [0146], [0161]	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

守安 太郎

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

9 3 4 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-30715 A (住友電気工業株式会社) 2000.01.28, 請求項 3, 請求項 27, [0053], [0054], [0073], 表 2 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2000-200618 A (鹿島北共同発電株式会社) 2000.07.18, 請求項 1, [0025] (ファミリーなし)	1-7
P, A	JP 2014-143171 A (アマゾン電池株式会社) 2014.08.07, 請求項 1, [0019], [0020] (ファミリーなし)	1-7