

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2023-501888

(P2023-501888A)

(43)公表日 令和5年1月20日(2023.1.20)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/485(2010.01)	H 0 1 M 4/485	4 G 0 4 8
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	C 5 H 0 2 9
H 0 1 M 10/054(2010.01)	H 0 1 M 10/054	5 H 0 5 0
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M 10/052	
C 0 1 G 41/00 (2006.01)	C 0 1 G 41/00	A
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全58頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2022-522980(P2022-522980)	(71)出願人	522145144
(86)(22)出願日	令和2年10月8日(2020.10.8)		エチオン テクノロジーズ リミテッド
(85)翻訳文提出日	令和4年4月15日(2022.4.15)		イギリス国ケンブリッジ シービー２２
(86)国際出願番号	PCT/GB2020/052486		・３エフジー，ソーストン，ウエスト・
(87)国際公開番号	WO2021/074593		ウェイ，ケンブリッジ・サウス 9
(87)国際公開日	令和3年4月22日(2021.4.22)	(74)代理人	100118902
(31)優先権主張番号	1915151.3		弁理士 山本 修
(32)優先日	令和1年10月18日(2019.10.18)	(74)代理人	100106208
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 宮前 徹
	英国(GB)	(74)代理人	100196508
(31)優先権主張番号	2002487.3		弁理士 松尾 淳一
(32)優先日	令和2年2月21日(2020.2.21)	(74)代理人	100141265
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 小笠原 有紀
	英国(GB)	(72)発明者	グルームブリッジ，アレクサンダー・エ
(31)優先権主張番号	2008352.3		ス
最終頁に続く		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 L i / N a イオン電池アノード材料

(57)【要約】

本発明は、活電極材料及び活電極材料の製造方法に関する。このような材料は、リチウムイオン電池またはナトリウムイオン電池の活電極材料として注目されている。本発明は、一般式 $[M] [Nb]_y [O]_z$ によって表される活電極材料であって、活電極材料は酸素欠損であり、Mは、Mg、Cr、W、Mo、Cu、Ga、Ge、Ca、K、Ni、Co、Al、Sn、Mn、Ce、Sb、Y、La、Hf、Ta、Zn、In、またはCdの1つからなり、yは $0.5 \leq y \leq 4.9$ を満たし、zは $4 \leq z \leq 12.4$ を満たす、活電極材料を提供する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 $[M] [Nb]_y [O]_z$ によって表される活電極材料であって、
 前記活電極材料が酸素欠損であり、
 M が Mg 、 Cr 、 W 、 Mo 、 Cu 、 Ga 、 Ge 、 Ca 、 K 、 Ni 、 Co 、 Al 、 Sn 、
 Mn 、 Ce 、 Sb 、 Y 、 La 、 Hf 、 Ta 、 Zn 、 In 、または Cd の 1 つからなり、
 y が $0.5 \leq y \leq 4.9$ を満たし、
 z が $4 \leq z \leq 12.4$ を満たす、前記活電極材料。

【請求項 2】

z が $z = (z' - z' \alpha)$ として定義され、 α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、請求項 1 に 10
 記載の活電極材料。

【請求項 3】

(i) M が、 Mo 、 W 、 Al 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 Ta 、 Cr 、 Cu 、 K 、 Mg 、 Ni
 、もしくは Hf の 1 つからなる、または
 (ii) M が、 Mo 、 W 、 Al 、 Zn 、 Ga 、もしくは Ge の 1 つからなる、または
 (iii) M が、 Mo 、 W 、 Al 、もしくは Zn の 1 つからなる、先行請求項のいずれ
 かに記載の活電極材料。

【請求項 4】

一般式 $[M]_x [Nb]_y [O]_{(z' - z' \alpha)}$ によって表され、

$MoNb_{12}O_{(33 - 33 \alpha)}$

$WNb_{12}O_{(33 - 33 \alpha)}$

$W_7Nb_4O_{(31 - 31 \alpha)}$

$W_9Nb_8O_{(47 - 47 \alpha)}$

$Zn_2Nb_{34}O_{(87 - 87 \alpha)}$

$Cu_2Nb_{34}O_{(87 - 87 \alpha)}$

$AlNb_{11}O_{(29 - 29 \alpha)}$

$GaNb_{11}O_{(29 - 29 \alpha)}$

$GeNb_{18}O_{(47 - 47 \alpha)}$

$W_{16}Nb_{18}O_{(93 - 93 \alpha)}$

$W_5Nb_{16}O_{(55 - 55 \alpha)}$

$AlNb_{49}O_{(124 - 124 \alpha)}$

$GaNb_{49}O_{(124 - 124 \alpha)}$ からなる群から選択され、

α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、先行請求項のいずれかに記載の活電極材料。

【請求項 5】

一般式 $[M]_x [Nb]_y [O]_{(z' - z' \alpha)}$ によって表され、

$MoNb_{12}O_{(33 - 33 \alpha)}$

$WNb_{12}O_{(33 - 33 \alpha)}$

$W_7Nb_4O_{(31 - 31 \alpha)}$

$W_9Nb_8O_{(47 - 47 \alpha)}$

$Zn_2Nb_{34}O_{(87 - 87 \alpha)}$

$AlNb_{11}O_{(29 - 29 \alpha)}$

$GeNb_{18}O_{(47 - 47 \alpha)}$ からなる群から選択され、

α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、先行請求項のいずれかに記載の活電極材料。

【請求項 6】

一般式 $[M]_x [Nb]_y [O]_{(z' - z' \alpha)}$ によって表され、

$MoNb_{12}O_{(33 - 33 \alpha)}$

$WNb_{12}O_{(33 - 33 \alpha)}$

$W_7Nb_4O_{(31 - 31 \alpha)}$

$W_9Nb_8O_{(47 - 47 \alpha)}$ からなる群から選択され、

α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、先行請求項のいずれかに記載の活電極材料。

20

30

40

50

【請求項 7】

前記活電極材料は式 $M \circ N b_{12} O_{(33-33\alpha)}$ を有し、 α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、請求項 1 に記載の活電極材料。

【請求項 8】

前記活電極材料は式 $W N b_{12} O_{(33-33\alpha)}$ を有し、 α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、請求項 1 に記載の活電極材料。

【請求項 9】

前記活電極材料は式 $W_5 N b_{16} O_{(55-55\alpha)}$ を有し、 α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、請求項 1 に記載の活電極材料。

【請求項 10】

前記活電極材料は式 $W_7 N b_4 O_{(31-31\alpha)}$ を有し、 α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、請求項 1 に記載の活電極材料。

【請求項 11】

前記活電極材料は式 $Z n_2 N b_3 O_{(87-87\alpha)}$ を有し、 α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、請求項 1 に記載の活電極材料。

【請求項 12】

前記活電極材料は式 $A l N b_{11} O_{(29-29\alpha)}$ を有し、 α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、請求項 1 に記載の活電極材料。

【請求項 13】

前記活電極材料が、一般式 $[W] [Nb]_y [O]_z$ によって表され、任意選択で、前記活電極材料が、 $W N b_{12} O_{(33-33\alpha)}$ 、 $W_7 N b_4 O_{(31-31\alpha)}$ 、 $W_9 N b_8 O_{(47-47\alpha)}$ 、 $W_{16} N b_{18} O_{(93-93\alpha)}$ 、および $W_5 N b_{16} O_{(55-55\alpha)}$ から選択され、 α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、請求項 1 に記載の活電極材料。

【請求項 14】

X 線回折によって決定された前記活電極材料の結晶構造は、未改質形態の前記活電極材料の結晶構造に対応し、前記未改質形態は、前記一般式 $[M] [Nb]_y [O]_z$ によって表され、前記未改質形態は酸素欠損ではなく、前記未改質形態は、 $M 2^I N b_5 O_{13}$ 、 $M 2^I_6 N b_{10.8} O_{30}$ 、 $M 2^I I N b_2 O_6$ 、 $M 2^I I_2 N b_{34} O_{87}$ 、 $M 2^I I I N b_{11} O_{29}$ 、 $M 2^I I I I N b_{49} O_{124}$ 、 $M 2^I V N b_{24} O_{62}$ 、 $M 2^I V N b_2 O_7$ 、 $M 2^I V_2 N b_{10} O_{29}$ 、 $M 2^I V_2 N b_{14} O_{39}$ 、 $M 2^I V N b_{14} O_{37}$ 、 $M 2^I V N b_6 O_{17}$ 、 $M 2^I V N b_{18} O_{47}$ 、 $M 2^V N b_9 O_{25}$ 、 $M 2^V_4 N b_{18} O_5$ 、 $M 2^V_3 N b_{17} O_{50}$ 、 $M 2^V I N b_{12} O_{33}$ 、 $M 2^V I_4 N b_{26} O_{77}$ 、 $M 2^V I_3 N b_{14} O_{44}$ 、 $M 2^V I_5 N b_{16} O_{55}$ 、 $M 2^V I_8 N b_{18} O_{69}$ 、 $M 2^V I N b_2 O_8$ 、 $M 2^V I_{16} N b_{18} O_{93}$ 、 $M 2^V I_{20} N b_{22} O_{115}$ 、 $M 2^V I_9 N b_8 O_{47}$ 、 $M 2^V I_8 N b_{54} O_{381}$ 、 $M 2^V I_{31} N b_{20} O_{143}$ 、 $M 2^V I_7 N b_4 O_{31}$ 、 $M 2^V I_{15} N b_2 O_{50}$ 、 $M 2^V I_3 N b_2 O_{14}$ 、及び $M 2^V I_{11} N b_{12} O_{63}$ から選択され、前記数字 I、II、III、IV、V、及び VI は、M の酸化状態を表す、先行請求項のいずれかに記載の活電極材料。

【請求項 15】

前記材料の少なくとも一部は、Wadslley-Roth 結晶構造及び／または正方晶タングステンブロンズ結晶構造を有する、または実質的に全ての前記活電極材料は、Wadslley-Roth 結晶構造及び／または正方晶タングステンブロンズ結晶構造を有する、先行請求項のいずれか 1 項に記載の活電極材料。

【請求項 16】

前記活電極材料は、複数の一次結晶子を含み、前記一次結晶子の一部または全ては、任意選択で二次粒子に凝集する、先行請求項のいずれか 1 項に記載の活電極材料。

【請求項 17】

前記一次結晶子の平均直径は、 $10 \text{ nm} \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ である、請求項 16 に記載の活電極材料。

【請求項 18】

10

20

30

40

50

前記一次結晶子の一部または全ては、二次粒子に凝集し、前記二次粒子の平均直径は、 $1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ である、請求項16または請求項17に記載の活電極材料。

【請求項19】

前記活電極材料は、前記一次結晶子及び／または前記二次粒子の表面に形成された炭素被覆を含む、請求項16～18のいずれかに記載の活電極材料。

【請求項20】

前記炭素被覆は、前記活電極材料の総重量に基づいて、最大で $5\text{w} / \text{w}\%$ までの量で存在する、請求項19に記載の活電極材料。

【請求項21】

前記活電極材料は、 $0.1 \sim 100\text{m}^2 / \text{g}$ 、または $0.5 \sim 50\text{m}^2 / \text{g}$ 、または $1 \sim 20\text{m}^2 / \text{g}$ の範囲のBET表面積を有する、先行請求項のいずれかに記載の活電極材料。 10

【請求項22】

X線回折分析によって決定された前記活電極材料の結晶構造が、

(i) $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$

$\text{W}_9\text{Nb}_8\text{O}_{47}$

$\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$

$\text{Cu}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$

$\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$

$\text{GaNb}_{11}\text{O}_{29}$

$\text{GeNb}_{18}\text{O}_{47}$

$\text{W}_{16}\text{Nb}_{18}\text{O}_{93}$

$\text{W}_5\text{Nb}_{16}\text{O}_{55}$

$\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$

$\text{GaNb}_{49}\text{O}_{124}$ 、または

(ii) $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{W}_4\text{Nb}_7\text{O}_{31}$

$\text{W}_9\text{Nb}_8\text{O}_{47}$

$\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$

$\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$

$\text{GeNb}_{18}\text{O}_{47}$ 、または

(iii) $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$

$\text{W}_9\text{Nb}_8\text{O}_{47}$

の1つ以上の結晶構造に対応する、先行請求項のいずれか1項に記載の活電極材料。 20

【請求項23】

Li 及び／または Na をさらに含む、先行請求項のいずれか1項に記載の活電極材料。 30

【請求項24】

アノード、カソード、及び前記アノードと前記カソードとの間に配置された電解質を含む電気化学デバイスであって、前記アノードが、請求項1～23のいずれか1項に記載の電極活物質を含む、前記電気化学デバイス。

【請求項25】

(i) リチウムイオン電池の充電及び放電のために、前記リチウムイオン電池のカソード及び電解質と併用して、アノードにおけるアノード活物質、もしくはアノード活物質の成分として、または(ii) ナトリウムイオン電池の充電及び放電のために、前記ナトリウムイオン電池のカソード及び電解質と併用して、アノードにおけるアノード活物質、も 40

10

20

30

40

50

しくはアノード活物質の成分として、請求項 1 ～ 2 3 のいずれか 1 項に記載の電極活物質を使用する方法。

【請求項 2 6】

請求項 1 ～ 2 3 のいずれか 1 項に記載の電極活物質を、(i) リチウムイオン電池用のアノード活物質として、もしくはリチウムイオン電池用のアノード活物質に加工する方法であって、前記方法は、リチウムイオンを前記アノード活物質に拡散させることを含み、または請求項 1 から 2 3 のいずれか 1 項に記載の電極活物質を、(i i) ナトリウムイオン電池用のアノード活物質として、もしくはナトリウムイオン電池用のアノード活物質に加工する方法であって、前記方法は、ナトリウムイオンを前記アノード活物質に拡散させることを含む、前記方法。

10

【請求項 2 7】

請求項 1 ～ 2 3 のいずれか 1 項に記載の活電極材料の製造方法であって、前記方法は、1 つ以上の前駆体材料を提供することと、前記前駆体材料を混合して前駆体材料混合物を形成することと、前記前駆体材料混合物を 4 0 0 °C ～ 1 3 5 0 °C の温度範囲で熱処理して、前記活電極材料を形成することと、のステップを含む、前記方法。

【請求項 2 8】

前記 1 つ以上の前駆体材料は、M 源及び N b 源を含む、請求項 2 7 に記載の活電極材料の製造方法。

20

【請求項 2 9】

前記前駆体材料は、1 つ以上の金属酸化物、金属水酸化物、金属塩またはシュウ酸塩を含む、請求項 2 7 または請求項 2 8 に記載の活電極材料の製造方法。

【請求項 3 0】

前記 1 つ以上の前駆体材料は粒子状材料であり、任意選択で直径が 2 0 μ m 未満の平均粒径を有する、請求項 2 7 ～ 2 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 1】

前記前駆体材料を混合して前駆体材料混合物を形成する前記ステップは、乾式または湿式遊星ボールミル粉碎、ローリングボールミル粉碎、高せん断ミル粉碎、エアジェットミル粉碎、及び／または衝撃ミル粉碎から選択されるプロセスによって実行される、請求項 2 7 ～ 3 0 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 3 2】

前記前駆体材料混合物を熱処理する前記ステップは、1 時間から 1 4 時間の時間にわたって実行される、請求項 2 7 ～ 3 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 3】

前記前駆体材料混合物を熱処理する前記ステップは、気体雰囲気中で実行され、前記気体は、空気、N₂、Ar、He、CO₂、CO、O₂、H₂、及びそれらの混合物から選択される、請求項 2 7 ～ 3 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 4】

前記方法は、
(i) 前記活電極材料を熱処理すること、
(i i) 前記活電極材料を炭素源と混合すること、及び任意選択で、前記混合物をさらに加熱し、それによって前記活電極材料上に炭素被覆を形成すること、
(i i i) 前記活電極材料を噴霧乾燥させること、及び／または
(i v) 前記活電極材料を粉碎して、前記活電極材料の粒径を変更すること、から選択された 1 つ以上の後処理ステップを含む、請求項 2 7 ～ 3 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 3 5】

前記方法は、不活性ガス雰囲気中または還元性ガス雰囲気中で、前記活電極材料を熱処理する後処理ステップを含む、請求項 2 7 ～ 3 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極活物質と電極活物質の製造方法とに関する。このような材料は、例えば、リチウムイオン電池またはナトリウムイオン電池の電極活物質として注目されている。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン（ Li-ion ）電池は、一般的に使われている充電式電池の一種であり、世界市場は2018年に400億ドルと推定され、2030年には2000億ドルに成長すると予測されている。この大きな市場は、輸送及び発電所規模のエネルギー貯蔵から、家庭用電化製品及び電動工具に至るまで、様々な用途に分かれている。そのため、現在、充電式（二次） Li-ion 電池は、その性能を向上させて、その技術の工業製品需要に応えるべく、精力的に研究開発が行われている〔Goodenough and Park（2013）〕。特に、 Li-ion 電池は、技術性能から環境への影響まで複数の要求がある電気自動車に最適な技術であり、環境に優しい自動車産業への実現可能な道筋を提供する。

【0003】

典型的なリチウムイオン電池は、直列または並列に接続された複数のセルで構成されている。個々のセルは、通常、アノード（負極性電極）とカソード（正極性電極）とで構成されており、多孔質の電気絶縁膜（セパレータと呼ばれる）で分離され、リチウムイオンの輸送を可能にする液体（電解液と呼ばれる）に浸されている。

【0004】

ほとんどのシステムでは、電極は、電気化学的に活性な材料で構成されており（リチウムイオンと化学的に反応して、それらを制御された状態で可逆的に吸蔵及び放出できることを意味する）、必要に応じて導電性添加剤（炭素など）及び高分子結合剤と混合される。これらの成分のスラリーが集電体（一般的には銅またはアルミニウムの薄箔）上に薄膜として塗布され、乾燥させることで電極が形成される。

【0005】

既知の Li-ion 電池技術においては、黒鉛アノードは電池充電時の速度能力が不十分であり、高電力電子機器、自動車及び産業への応用の大きな障害となっている。最近提案された様々な代替候補の中で、 Si 、 Si 合金及びチタン酸リチウム（ LTO ）、ならびにニオブ酸化物系材料が、黒鉛に代わる高電力用途に最適な活物質として有力な候補である。

【0006】

電池の充電率は、通常「 C レート」として表される。 1C 充電レートとは、電池が1時間で完全に充電されるような充電電流を意味し、 10C 充電とは、電池が1時間の $1/10$ （6分）で完全に充電されることを意味する。

【0007】

黒鉛アノードに依存する電池は、根本的に充電レートの点で制限される。公称条件下では、充電時にリチウムイオンがアノード活物質に挿入される。充電レートが高くなると、一般的な黒鉛の電圧プロファイルは、過電圧によりアノードの電位が Li/Li^+ に対して 0V よりも低くなる危険性が高く、リチウムイオンが代わりにリチウム金属として黒鉛電極の表面に析出するリチウムデンドライト電気メッキと呼ばれる現象を引き起こす。この結果、活性リチウムが不可逆的に失われ、したがってセルの容量が急速に低下する。場合によっては、これらの樹枝状の析出物は非常に大きなサイズに成長するので、電池のセパレータを貫通してしまい、セルの短絡につながる可能性がある。これが引金となり、セルが突発的に故障し、出火または破裂が生じることもある。そのため、黒鉛アノードを有する最も速く充電が可能な電池では、充電レートが $5\sim 7\text{C}$ に制限されているが、たいていはそれよりも低くされている。それにもかかわらず、2018年の Li-ion 電池市場では、黒鉛アノードが90%以上を占めている。

10

20

30

40

50

【0008】

Si 及び Si 合金は大きな比容量を示すが、高レートで充電及び放電を行う場合には寿命が短くなり、レートが低レート（例えば 0.5 C）から高レート（例えば 5 C）へ上がると容量維持率が悪くなるという問題を抱えている。これは、粒子内のリチウムイオンの拡散レートが限られているため、充電時に活物質粒子のリチウム化が不均一になるためである。活物質粒子のコア（通常 1 ~ 20 μm の球体）は、その粒子表面からコアにリチウムイオンが拡散する必要があるため、急速充電時にリチウム化する時間がなく、したがって充電レートを上げると容量維持率が悪くなる可能性がある。さらに、Si 及び Si 合金の活物質は、リチウム化によって体積比で最大 400 % まで物理的に膨張する。その結果、粒子のリチウム化が不均一になると、粒子内部に機械的ストレスが生じ、これにより粒子の分裂及び電極の粉砕が起こり、したがって急速充電時の電極のサイクル寿命が短くなり得る。

10

【0009】

チタン酸リチウム (LTO) アノードは、高電位 (Li / Li^+ に対して 1.6 V) のために高充電レートでのデンドライト電気メッキの影響を受けず、リチウム化による体積膨張の影響を受けないので優れたサイクル寿命を有する。これら 2 つの理由から、LTO セルは一般に安全性の高いセルとみなされている。しかし、LTO は比較的劣った電子伝導体及びイオン伝導体であるため、材料をナノ化して比表面積を大きくし、炭素被覆して電子的伝導率を高めない限り、高レートでの容量維持率に限界がある。このような粒子レベルの材料工学は、材料粒子のコストを増加させ、活物質 LTO 粉末のタップ密度を減少させる。このことは、電極の密度が低くなり、電気化学的に不活性な材料（例えば結合剤、炭素添加剤）の割合が高くなるため、重要である。

20

【0010】

アノード性能の重要な指標は、その体積比容量 (mAh / cm^3)、つまり、アノードの単位体積あたりに蓄積できる電荷（つまりリチウムイオン）の量である。この量は、体積ベースでの電池全体のエネルギー密度 (Wh / L) を決定する重要な要素である。体積比容量は、電極密度、活物質の比容量、及び電極内の活物質の割合の積として概算できる。LTO アノードは通常、比容量が比較的小さく（約 170 mAh / g であり、黒鉛の約 330 mAh / g と比較）、これが上記の小さい電極密度（通常 1.9 g / cm^3 ）及び活物質の小さい割合（87 % 未満）と相まって、体積比容量が非常に小さくなり（300 mAh / cm^3 未満）、したがって電池エネルギー密度も小さくなり、kWh あたりの金額であるコストが高くなる。結果的として、LTO 電池／セルは、長サイクル寿命、急速充電性能、及び高い安全性にもかかわらず、一般に特定のニッチ的用途に限定されている。

30

【0011】

混合ニオブ酸化物 (MNO) は、1980 年代に初めて学術文献で電池材料としての可能性が指摘されたが [Cava et al. (1983); Cava et al. (1984)]、当時はそのレート性能に見合う市販のカソードがなかったため、関心は限られたものであった。

【0012】

2010 年代初頭に、 TiNb_2O_7 アノードと市販の LNMOCa ソードとを組み合わせた実用的なセルが実証され、レート性能、サイクル寿命、及びエネルギー密度の点で有望な性能を示したことから、MNO アノードに対する関心が復活した [Goodenough and Park (2013)]。 TiNb_2O_7 などの MNO アノードは、 Li / Li^+ に対して、高い動作電位 (1.6 V) と小さい体積膨張 (5 % 未満) とを示すという点で LTO と同様の特性を提供し、安全な急速充電と長いサイクル寿命 (10,000 サイクル超) とをもたらす。MNO アノードの主な利点は、LTO よりも大幅に高い比容量を達成できることであり（例えば、 TiNb_2O_7 では約 300 mAh / g ）、それによってセルのエネルギー密度が向上する。しかし、 TiNb_2O_7 などの MNO 材料では一般に電子的伝導率が低すぎるため、粒子工学や炭素被覆なしに高速充電レートを維持

40

50

することはできず、したがってLTOの場合と同様の制限がある。

【0013】

一方、Nb₂O₅などの他のMNOが、同様に1980年代に電池用として研究され、これらは一般にいわゆる「Wadslley-Roth」結晶構造または「ブロンズ」結晶構造を有しており、極めて速いリチウムイオン拡散レートである $10^{-14} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (LTOは一般に $10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)を提供できることが最近示された [Griffith et al. (2016)]。これにより電極密度 (すなわち2.5 g/cm³ 超) が、したがって体積比容量 (600 mAh/cm³ 超) 及びセルエネルギー密度が場合によっては向上する可能性がある。しかし、電子的伝導率の低さ、「マイクロマテリアル」 (大きさが1~10 μm程度の結晶) としての寿命問題、及びリチウム化電圧プロファイルの「勾配」など、いくつかの課題があり、これらの材料の商業的な展開を制限している。リチウム化電圧プロファイルとは、アノードに挿入されたリチウムの量に対するアノード電位の形状のことを指す。LTO及びTiNb₂O₇は「フラット」な電圧プロファイルを有するが、Nb₂O₅などの材料は一般に「勾配」のある電圧プロファイルを有する。電圧プロファイルの勾配が大きすぎると電圧窓が大きくなり、そのため商用セルでの全セルのバランス調整が難しくなる。

10

【0014】

特にTiNb₂O₇は、その高電力電池技術への応用に対して、さらに制限がある。この材料は、他のMNOと比べてLi-ion拡散レートが限られており ($8.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)、したがって高電力での性能が制限される (他のMNOとは、例えばNb₁₂MoO₃₃ = $4.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ である) [Zhu 2019]。特にこれは、MNOを高電力で使用する重要な利点である擬似容量性電荷貯蔵メカニズムの利用を制限する [Yang 2017]。

20

【0015】

US9515319B2は、TiNb₂O₇について述べており、この材料の改質を企図しているが、例示はしていない。また一方、この開示で使用される原料及びプロセスは高価であり (最大50時間1500°Cの炉内処理)、生成された材料は低い初期クーロン効率 (84.7%、86.5%) を示す。US2015/0270543A1及びKR20150131800Aは、TiNb₂O₇を改質することを開示している。

【0016】

US2019/0288283A1は、本質的な特徴として、ニオブの一部がFe、Mg、Al、Cu、Mn、Co、Ni、Zn、Sn、Ti、Ta、V、及びMoから選択される少なくとも1つの元素によって置換される必要があるリチウムニオブ複合酸化物を開示している。

30

【0017】

本発明は、上記考察に鑑みて考案されたものである。

【発明の概要】

【0018】

本発明者らは、先行技術によって提示された明らかな課題にもかかわらず、上記の先行技術の材料によって提示された問題の一部または全部を克服する活電極材料を提供することが可能であることを認識した。

40

【0019】

したがって、第1の態様では、本発明は、一般式 [M1]_x [M2]_(1-x) [Nb]_y [O]_z で表される活電極材料であって、M1とM2とが異なり、M1がTi、Mg、V、Cr、W、Zr、Mo、Cu、Fe、Ga、Ge、Ca、K、Ni、Co、Al、Sn、Mn、Ce、Te、Se、Si、Sb、Y、La、Hf、Ta、Re、Zn、In、またはCdの1つ以上を表し、M2がMg、V、Cr、W、Zr、Mo、Cu、Ga、Ge、Ca、K、Ni、Co、Al、Sn、Mn、Ce、Sb、Y、La、Hf、Ta、Zn、In、またはCdの1つ以上を表し、xが0 < x < 0.5を満たし、yが0.5 ≤ y ≤ 4.9を満たし、zが4 ≤ z ≤ 12.4を満たす、活電極材料を提供する。

50

【0020】

M1とM2とが異なる材料は、混合カチオン活物質、または複合酸化物活物質とも呼ばれ得る。これらの用語は、本開示において、上記に示したような一般式の材料を指すために互換的に用いられる。このような材料は、非混合カチオン活物質（例えば、一般式 $[M]_x [Nb]_y [O]_z$ を有する材料、ここでMは単一イオンを表す）と比較して、電気化学的特性が改善される可能性がある。

【0021】

特に、実施例によって示すように、非Nbカチオンを置換して混合カチオン構造を形成することにより、結晶構造中のエントロピーを増大させ、小欠陥導入によるLiイオン拡散のポテンシャルエネルギー障壁を低減できることを、本発明者らは見出した。未改質の結晶構造と同じ全体的な酸化状態を維持する混合カチオン構造の作成による改質は、イオン半径を変更することによる改善の可能性があることを示す。この改質は、電気化学的特性を向上させることができる結晶パラメータ及びLi-ionキャビティに小変更をもたらし得る。例えば、イオン半径の大きなカチオンに置換することにより、未改質の構造と対比してユニットセルを拡大することができ、その結果、Liイオンの拡散レートが速くなる。酸化状態を増加をもたらし混合カチオン構造を生成することによる改質は、導電率を補助するために構造内に追加の電子ホールを導入することによって複合され、イオン半径を変化させることと同様の潜在的利点を示す。酸化状態の低下をもたらし混合カチオン構造を生成することによる改質は、導電率を補助するために構造中に酸素空孔及び追加の電子を導入することによって複合され、イオン半径を変化させることと同様の潜在的利点を示す。不活性または還元条件での高温処理から酸素欠損を誘発することによる改質は、大幅に改善された導電率の還元構造を提供する。混合カチオン構造と誘発酸素欠損との組み合わせにより、複数の有益な効果が可能になる。

【0022】

上記に示したように、M1は、Ti、Mg、V、Cr、W、Zr、Mo、Cu、Fe、Ga、Ge、Ca、K、Ni、Co、Al、Sn、Mn、Ce、Te、Se、Si、Sb、Y、La、Hf、Ta、Re、Zn、In、またはCdの1つ以上を表す。M2は、Mg、V、Cr、W、Zr、Mo、Cu、Ga、Ge、Ca、K、Ni、Co、Al、Sn、Mn、Ce、Sb、Y、La、Hf、Ta、Zn、In、またはCdの1つ以上を表す。「～の1つ以上を表す」とは、M1またはM2のいずれかが、それぞれのリストから2つ以上の要素を、それぞれ表すことができることを意図している。例えば、このような材料は、 $Ti_{0.05}W_{0.25}Mo_{0.70}Nb_{12}O_{33}$ である。ここで、M1は $Ti_x W_{x'}$ 、 $(x' + x'' = x)$ を表し、M2はMo、 $x = 0.3$ 、 $y = 12$ 、 $z = 33$ を表す。このような材料の別の例は、 $Ti_{0.05}Zr_{0.05}W_{0.25}Mo_{0.65}Nb_{12}O_3$ である。ここで、M1は $Ti_x Zr_{x'} W_{x''}$ 、 $(x' + x'' + x''' = x)$ を表し、M2はMo、 $x = 0.35$ 、 $y = 12$ 、 $z = 33$ を表す。

【0023】

任意選択で、M1は、K、Mg、Ca、Y、Ti、Zr、Hf、V、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Ga、Si、Ge、Sn、Sbの1つ以上を表す。M1は、Ti、Mg、V、Cr、W、Zr、Mo、Cu、Ga、Ge、K、Ni、Al、Hf、Ta、もしくはZnの1つ以上を表す場合がある。好ましくは、M1は、Ti、Mg、V、Cr、W、Zr、Mo、Ga、Ge、Al、もしくはZnの1つ以上を表す。

【0024】

M2はTiを表さない。換言すれば、Tiは、活電極材料中の主要な非Nbカチオンではないことが好ましい。M1がTiを単独で表す場合、xは0.05以下であることが好ましい。M1がTiを含む1種以上のカチオンを表す場合、非Nbカチオンの総量に対するTiの量が0.05：1以下であることが好ましい。

【0025】

任意選択で、M2は、Mo、W、V、Zr、Al、Zn、Ga、Ge、Ta、Cr、C

u、K、Mg、Ni、またはHfの1つ以上から選択される。M2は、Mo、W、V、Zr、Al、Zn、Ga、またはGeの1つ以上から選択される場合がある。好ましくは、M2は、Mo、W、V、またはZrの1つ以上から選択される。本発明者らは、これらの要素の1つからM2を選択すると、活電極材料の電気化学的特性が改善され得ることを見出した。M2は単一の要素で構成されてもよい。

【0026】

xが $0 < x < 0.5$ を満たすとき、M2は、活電極材料における主要な非Nbカチオンである。好ましくは、xは、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ を満たし、より好ましくは、xは、 $0.05 \leq x \leq 0.25$ を満たし、例えば、xは、約0.05であってもよい。

【0027】

定義された範囲内のy及びzの正確な値は、電荷バランスされた、または実質的に電荷バランスされた結晶構造を提供するように選択され得る。追加として、または代替として、定義された範囲内のy及びzの正確な値は、熱力学的に安定な、または熱力学的に準安定な結晶構造を提供するように選択され得る。

【0028】

場合によっては、zは、 $z = (z' - z' \alpha)$ の形式で定義され得、ここで α は1未満の非整数値であり、例えば α は $0 \leq \alpha \leq 0.05$ を満たす。 α は0より大きくてもよく、すなわち α は $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たしてもよい。 α が0より大きい場合、活電極材料は酸素欠損材料であり、すなわち、この材料は酸素空孔を有する。そのような材料は、正確な電荷バランスを有しないはずであるが、上述のように「実質的に電荷バランスされた」と考えられる。あるいは、材料が酸素欠損材料でない場合、 α は0に等しくてもよい。

【0029】

α が0.05のとき、酸素空孔の数は結晶構造中の全酸素の5%に相当する。いくつかの実施形態では、 α は、0.001より大きい値（0.1%の酸素空孔）、0.002より大きい値（0.2%の酸素空孔）、0.005より大きい値（0.5%の酸素空孔）、または0.01より大きい値（1%の酸素空孔）であり得る。いくつかの実施形態では、 α は、0.04未満（4%の酸素空孔）、0.03未満（3%の酸素空孔）、0.02未満（2%の酸素空孔）、または0.1未満（1%の酸素空孔）であり得る。例えば、 α は、 $0.001 \leq \alpha \leq 0.05$ を満たし得る。材料が酸素欠損の場合、材料の電気化学的特性が改善されることがあり、例えば、抵抗測定では同等の非酸素欠損の材料と比較して、導電性が改善されることがある。理解されるように、ここで表されるパーセント値は原子百分率である。

【0030】

材料中の酸素欠損（例えば酸素空孔のパーセンテージとして表される）は、例えば、酸素過剰雰囲気中での熱重量分析（TGA）により、酸素空孔中に酸素が再び含まれることに起因するサンプルの質量の経時変化を測定することによって測定することができる。代替的または追加的に、酸素欠損は、同じ材料の非酸素欠損サンプルに対する材料の色を評価することによって、定性的に測定することができる。例えば、非酸素欠損 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ は、白色、オフホワイト、または黄色を呈している。酸素欠損 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{<33}$ は紫色である。 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{<33}$ の酸素欠損結晶を作製すると、白／オフホワイト／黄色から紫色への色調変化が観察され得る。

【0031】

M1はM2と同じか低い酸化状態である場合がある。好ましくは、M1は、M2よりも低い酸化状態を有する。1より多い元素がM1及び／またはM2として存在する場合、酸化状態は全体としてM1及び／またはM2を指すことが理解される。例えば、25at%のM1がTiであり、75at%のM1がWである場合、M1の酸化状態は 0.25×4 （Tiからの寄与）+ 0.75×6 （Wからの寄与）となる。有利なことに、M1がM2よりも低い酸化状態を有する場合、これは酸素空孔の形成によって補われ、すなわち酸素欠損のある活電極材料が形成される。酸素空孔の存在は、実施例によって証明されるように、活電極材料の導電性を向上させ、さらなる利点をもたらすと考えられる。任意選択で

10

20

30

40

50

、M 1 は 4 + 酸化状態を有する少なくとも 1 つのカチオンを含み、M 2 は 6 + 酸化状態を有する少なくとも 1 つのカチオンを含む。任意選択で、M 1 は 4 + の酸化状態を有し、M 2 は 6 + の酸化状態を有する。M 1 は M 2 とは異なるイオン半径を有することが好ましく、最も好ましくはより大きいイオン半径を有する。これにより、ユニットセルのサイズに変化が起こり、結晶構造に局所的な歪みが生じる。したがって、キャビティサイズを変えることで L i イオンサイトの利用可能性を変え、可逆的なリチウム化に対するエネルギー障壁を低減することで、比容量及びクーロン効率などの電気化学的特性を向上させると考えられている。イオン半径は、イオンが活電極材料の結晶構造に採用することが予想される配位及び原子価での S h a n n o n のイオン半径 (R . D . S h a n n o n , A c t a C r y s t . , A 3 2 , 1 9 7 6 , 7 5 1 - 7 6 で入手可能) であり得る。

10

【0032】

活電極材料は、

(i) $M 1_x M o_{(1-x)} N b_{12} O_{(33-33\alpha)}$
 $M 1_x W_{(1-x)} N b_{12} O_{(33-33\alpha)}$
 $M 1_x V_{(1-x)} N b_9 O_{(25-25\alpha)}$
 $M 1_x Z r_{(1-x)} N b_{24} O_{(62-62\alpha)}$
 $M 1_x W_{(1-x)} N b_{0.57} O_{(4.43-4.43\alpha)}$
 $M 1_x W_{(1-x)} N b_{0.89} O_{(5.22-5.22\alpha)}$
 $M 1_x Z n_{(1-x)} N b_{17} O_{(43.5-43.5\alpha)}$
 $M 1_x C u_{(1-x)} N b_{17} O_{(43.5-43.5\alpha)}$
 $M 1_x A l_{(1-x)} N b_{11} O_{(29-29\alpha)}$
 $M 1_x G a_{(1-x)} N b_{11} O_{(29-29\alpha)}$
 $M 1_x G e_{(1-x)} N b_{18} O_{(47-47\alpha)}$
 $M 1_x W_{(1-x)} N b_{1.125} O_{(5.81-5.81\alpha)}$
 $M 1_x W_{(1-x)} N b_{3.2} O_{(11-11\alpha)}$
 $M 1_x A l_{(1-x)} N b_{49} O_{(124-124\alpha)}$
 $M 1_x G a_{(1-x)} N b_{49} O_{(124-124\alpha)}$ 、または

20

(i i) $M 1_x M o_{(1-x)} N b_{12} O_{(33-33\alpha)}$
 $M 1_x W_{(1-x)} N b_{12} O_{(33-33\alpha)}$
 $M 1_x V_{(1-x)} N b_9 O_{(25-25\alpha)}$
 $M 1_x Z r_{(1-x)} N b_{24} O_{(62-62\alpha)}$
 $M 1_x W_{(1-x)} N b_{0.57} O_{(4.43-4.43\alpha)}$
 $M 1_x W_{(1-x)} N b_{0.89} O_{(5.22-5.22\alpha)}$
 $M 1_x Z n_{(1-x)} N b_{17} O_{(43.5-43.5\alpha)}$
 $M 1_x A l_{(1-x)} N b_{11} O_{(29-29\alpha)}$
 $M 1_x G e_{(1-x)} N b_{18} O_{(47-47\alpha)}$ 、または好ましくは

30

(i i i) $M 1_x M o_{(1-x)} N b_{12} O_{(33-33\alpha)}$
 $M 1_x W_{(1-x)} N b_{12} O_{(33-33\alpha)}$
 $M 1_x V_{(1-x)} N b_9 O_{(25-25\alpha)}$
 $M 1_x Z r_{(1-x)} N b_{24} O_{(62-62\alpha)}$
 $M 1_x W_{(1-x)} N b_{0.57} O_{(4.43-4.43\alpha)}$
 $M 1_x W_{(1-x)} N b_{0.89} O_{(5.22-5.22\alpha)}$ からなる群から選択された材料であつてもよく、

40

M 1 が、T i 、M g 、V 、C r 、W 、Z r 、M o 、C u 、F e 、G a 、G e 、C a 、K 、N i 、C o 、A l 、S n 、M n 、C e 、T e 、S e 、S i 、S b 、Y 、L a 、H f 、T a 、R e 、Z n 、I n 、または C d の 1 つ以上を表し、x が $0 < x < 0.5$ を満たし、 α が $0 \leq \alpha \leq 0.05$ を満たす。

【0033】

特に好ましい態様では、活電極材料は $M 1_x M o_{(1-x)} N b_{12} O_{(33-33\alpha)}$ である。別の特に好ましい態様では、活電極材料は $M 1_x W_{(1-x)} N b_{0.57} O_{(4.43-4.43\alpha)}$ である。

50

$43-4.43\alpha$)である。別の特に好ましい態様では、活電極材料は $M_{1-x}Zn_{(1-x)}Nb_{17}O_{(43.5-43.5\alpha)}$ である。別の特に好ましい態様では、活電極材料は $M_{1-x}Al_{(1-x)}Nb_{11}O_{(29-29\alpha)}$ である。実施例は、これらの材料が、活電極材料として使用するために特に有利な特性を有することを示す。

【0034】

グループ(i)、(ii)、及び(iii)における上記の材料、ならびに特に好ましい態様においては、異なる元素M1によるM2の半分未満の置換によって混合カチオン活物質に改質された特定の非混合カチオン活物質(つまり、 $x=0$ の場合)を表す。任意選択で、これらの材料において、M2はまた、結晶構造の非Nbサイト上のNbによって置換されてもよい。すなわち、M1は、Ti、Mg、V、Cr、W、Zr、Mo、Cu、Fe、Ga、Ge、Ca、K、Ni、Co、Al、Sn、Mn、Ce、Te、Se、Si、Sb、Y、La、Hf、Ta、Re、Zn、In、Cd、またはNbのうちの1つ以上を表すことができる。M1は、上記及び特許請求の範囲に記載された要素のさらなるリストを表すこともできる。

10

【0035】

第2の態様では、本発明は、 $[M][Nb]_y[O]_z$ によって表される活電極材料を提供する。ここで、活電極材料は酸素欠損であり、Mは、Mg、Cr、W、Mo、Cu、Ga、Ge、Ca、K、Ni、Co、Al、Sn、Mn、Ce、Sb、Y、La、Hf、Ta、Zn、In、またはCdの1つからなり、 y は $0.5 \leq y \leq 4.9$ を満たし、 z は $4 \leq z \leq 12.4$ を満たす。

20

【0036】

本発明の第2の態様による材料は、 $MoNb_{12}O_{33}$ 、 $WNb_{12}O_{33}$ 、 $W_7Nb_4O_{31}$ 、及び $W_9Nb_8O_{47}$ などの既知の「母」材の酸素欠損類似体である。 z は、 $z = (z' - z'\alpha)$ と定義され得、 α は $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす。 z が $z = (z' - z'\alpha)$ として定義される場合、 α の可能な範囲を指定する第1の態様による材料に関して上に述べたコメントは、ここで、本発明の第2の態様の材料にも適用される。例えば、 α は、 $0.001 \leq \alpha \leq 0.05$ を満たし得る。第2の態様による酸素欠損材料は、化学量論的「母」材と比較して、活電極材料としての使用のために改善された特性を有することが見出された。例えば、第2の態様に係る材料は、導電率が向上している。

30

【0037】

Mは、Mo、W、Al、Zn、Ga、Ge、Ta、Cr、Cu、K、Mg、Ni、またはHfのうちの1つからなり得、あるいはMは、Mo、W、Al、Zn、Ga、またはGeのうちの1つからなり得る。好ましくは、Mは、Mo、W、Al、またはZnの1つからなり得る。

【0038】

第2の態様の活電極材料は、以下からなる群から選択される一般式 $[M]_x[Nb]_y[O]_{(z' - z'\alpha)}$ によって表すことができる。

【0039】

$MoNb_{12}O_{(33-33\alpha)}$
 $WNb_{12}O_{(33-33\alpha)}$
 $W_7Nb_4O_{(31-31\alpha)}$
 $W_9Nb_8O_{(47-47\alpha)}$
 $Zn_2Nb_{34}O_{(87-87\alpha)}$
 $Cu_2Nb_{34}O_{(87-87\alpha)}$
 $AlNb_{11}O_{(29-29\alpha)}$
 $GaNb_{11}O_{(29-29\alpha)}$
 $GeNb_{18}O_{(47-47\alpha)}$
 $W_{16}Nb_{18}O_{(93-93\alpha)}$
 $W_5Nb_{16}O_{(55-55\alpha)}$
 $AlNb_{49}O_{(124-124\alpha)}$

40

50

$GaNb_4O_{12-4\alpha}$ (124-124 α)

ただし、 α は、 $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす。

【0040】

これらは、特定の化学量論的混合ニオブ酸化物を、酸素欠損混合ニオブ酸化物に改質したものである。

【0041】

第2の態様の活電極材料は、以下からなる群から選択される一般式 $[M]_x[Nb]_y[O]_{(z'-z)\alpha}$ によって表すことができる。

【0042】

$MoNb_{12}O_{33-33\alpha}$

$WNb_{12}O_{33-33\alpha}$

$W_7Nb_4O_{31-31\alpha}$

$W_9Nb_8O_{47-47\alpha}$

$ZrNb_{34}O_{87-87\alpha}$

$AlNb_{11}O_{29-29\alpha}$

$GeNb_{18}O_{47-47\alpha}$

ただし、 α は、 $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす。

【0043】

第2の態様の活電極材料は、以下からなる群から選択される一般式 $[M]_x[Nb]_y[O]_{(z'-z)\alpha}$ によって表すことができる。

【0044】

$MoNb_{12}O_{33-33\alpha}$

$WNb_{12}O_{33-33\alpha}$

$W_7Nb_4O_{31-31\alpha}$

$W_9Nb_8O_{47-47\alpha}$

ただし、 α は、 $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす。

【0045】

任意選択で、MはWである。すなわち、活電極材料は、一般式 $[W]_x[Nb]_y[O]_z$ で表されてもよい。例えば、活電極材料は、 $WNb_{12}O_{33-33\alpha}$ 、 $W_7Nb_4O_{31-31\alpha}$ 、 $W_9Nb_8O_{47-47\alpha}$ 、 $W_{16}Nb_{18}O_{93-93\alpha}$ 、及び $W_5Nb_{16}O_{55-55\alpha}$ から選択されてもよい。実施例は、いくつかの異なるタングステンニオブ酸化物における酸素欠損を誘発することにより、化学量論的ベース酸化物と比較して、改善された特性、例えば、改善された導電率がもたらされることを示す。

【0046】

特に好ましい態様では、活電極材料は $MoNb_{12}O_{33-33\alpha}$ である。別の特に好ましい態様では、活電極材料は $WNb_{12}O_{33-33\alpha}$ である。別の特に好ましい態様では、活電極材料は $W_5Nb_{16}O_{55-55\alpha}$ である。別の特に好ましい態様では、活電極材料は $W_7Nb_4O_{31-31\alpha}$ である。別の特に好ましい態様では、活電極材料は $ZrNb_{34}O_{87-87\alpha}$ である。別の特に好ましい態様では、活電極材料は $AlNb_{11}O_{29-29\alpha}$ である。実施例は、これらの材料が、活電極材料として使用するために特に有利な特性を有することを示す。

【0047】

本発明者らは、複数の非Nbカチオンを取り込んで混合カチオン活物質／複合酸化物活物質を（本発明の第1の態様のように）形成すること、及び／または酸素欠損を（本発明の第2の態様のように）作り出すことの一つかによって、 $MoNb_{12}O_{33}$ 、 $WNb_{12}O_{33}$ 、 $ZrNb_{24}O_{62}$ 、 VNb_9O_{25} 、 $W_7Nb_4O_{31}$ 、及び $W_9Nb_8O_{47}$ などの材料を改質することにより、電気化学特性、特にアノード材料として用いた場合の電気化学特性を改善した活電極材料を作成できることを見いだした。

【0048】

本発明による活電極材料の比容量／可逆的脱リチウム化容量は、 200mAh/g 以上

10

20

30

40

50

、 225mAh/g 以上、 250mAh/g 以上、最大で約 300mAh/g 以上までとすることができる。ここで、比容量は、 Li/Li^+ に対して $1.1\sim 3.0\text{V}$ の電圧窓で 0.05C のレートでハーフセル定電流サイクリング試験の2番目のサイクルで測定されたものとして定義される。高い比容量を有する材料を提供することは、活電極材料を含む電気化学デバイスにおいて改善された性能を提供することができるため、有利であり得る。

【0049】

さらに、本発明による活電極材料は、 Li/Li^+ に対して $1.1\sim 3.0\text{V}$ の電圧窓を有する 0.05C のレートでのハーフセル定電流サイクリング試験の第2サイクルで測定されるように、適切な電圧プロファイルを有してもよい。すなわち、材料の容量は、リチウム化 $>180\text{mAh/g}$ 時に 2.0V と 1.1V の間であってもよく、材料の容量は、脱リチウム化 $>180\text{mAh/g}$ 時に 1.1V と 2.0V との間であってもよい。

【0050】

電極として（任意選択で、導電性炭素添加剤及び結合剤材料と共に）配合または被覆される場合、本発明による活電極材料のバルク抵抗率は、 $5\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、より好ましくは $2\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であり得る。バルク抵抗率は、そのような材料の電子的伝導率の代理測定として有用である。好適に低いバルク抵抗率を有する材料を提供することは、活電極材料を含む電気化学デバイスにおいて改善された性能を提供することができるので、有利であり得る。

【0051】

記載された電極を有する Li-ion ハーフコインセルで測定したときの活電極材料の直流内部抵抗（DCIR）及びその結果の面積比インピーダンス（ASR）は、 90Ω 以下（DCIRの場合）及び $170\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下（ASRの場合）であり得る。好適に低いDCIR及び／またはASRを有する材料を提供することは、活電極材料を含む電気化学デバイスにおいて改善された性能を提供することができるので、有利であり得る。しかしながら、DCIR／ASR値のさらなる改善は、例えば、炭素コーティングされた活電極材料、または活電極材料が、典型的な既知の方法でカレンダー処理され調製された電極と共に、カソードを有する商用電力セルに組み込まれている場合に見られる可能性がある。コインセル内のこのような配置で測定した場合、本発明者らは、ASRが例えば $26\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であり得ると理論づけている。

【0052】

本発明による活電極材料は、 $10^{-14}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ より大きいリチウム拡散レートを有することができる。好適に高いリチウム拡散レートを有する材料を提供することは、活電極材料を含む電気化学デバイスにおいて改善された性能を提供することができるので、有利であり得る。

【0053】

本発明の活電極材料は、カレンダー処理後の電極密度が $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であってもよい。例えば、カレンダー処理後の電極密度は最大 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上が達成されている。このような電極密度を有する材料を提供することは、活電極材料を含む電気化学デバイスにおいて改善された性能を提供することができるので、有利であり得る。具体的には、電極密度が高い場合、重量容量 $\times$ 電極密度 $\times$ 活物質分率＝体積比容量となるため、高い体積比容量を得ることができる。

【0054】

本発明による活電極材料の初期クーロン効率は、 88% より大きくてもよく、より好ましくは 90% より大きい。場合によっては、活電極材料の初期クーロン効率は、 92% 以上、 93% 以上、または 94% 以上と高くてもよい。好適に高い初期クーロン効率を有する材料を提供することは、活電極材料を含む電気化学デバイスにおいて改善された性能を提供することができるので、有利であり得る。初期クーロン効率は、ハーフセル内の $\text{C}/10$ での最初の充電／放電サイクルにおけるリチウム化及び脱リチウム化の容量の差として測定することができる。

【0055】

本発明の第1の態様及び第2の態様のさらなる任意選択の特徴を、以下に示す。

【0056】

X線回折によって決定された、第1の態様の活電極材料の結晶構造は、未改質形態の活電極材料の結晶構造に対応し得、未改質形態は、式 $[M_2][Nb]_y[O]_z$ によって表され、 M_2 は単一の元素からなり、未改質形態は酸素欠損ではなく、未改質形態は、 $M_2^I Nb_5 O_{13}$ 、 $M_2^I Nb_{10} O_{30}$ 、 $M_2^{II} Nb_2 O_6$ 、 $M_2^{II} Nb_3 O_8$ 、 $M_2^{III} Nb_{11} O_{29}$ 、 $M_2^{III} Nb_4 O_{12}$ ($M_2^{III} Nb_{0.5} Nb_{2.5} O_{6.2}$)、 $M_2^{IV} Nb_2 O_6$ 、 $M_2^{IV} Nb_2 O_7$ 、 $M_2^{IV} Nb_{10} O_{29}$ 、 $M_2^{IV} Nb_{14} O_{39}$ 、 $M_2^{IV} Nb_{14} O_{37}$ 、 $M_2^{IV} Nb_6 O_{17}$ 、 $M_2^{IV} Nb_{18} O_{47}$ 、 $M_2^V Nb_9 O_{25}$ 、 $M_2^V Nb_{18} O_{55}$ 、 $M_2^V Nb_{17} O_{50}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{12} O_{33}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{26} O_{77}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{14} O_{44}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{16} O_{55}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{18} O_{69}$ 、 $M_2^{VI} Nb_2 O_8$ 、 $M_2^{VI} Nb_{18} O_{93}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{20} O_{115}$ 、 $M_2^{VI} Nb_8 O_{47}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{54} O_{381}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{31} O_{143}$ 、 $M_2^{VI} Nb_4 O_{31}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{15} O_{50}$ 、 $M_2^{VI} Nb_2 O_{14}$ 、及び $M_2^{VI} Nb_{11} O_{63}$ 、の1つ以上から選択され、数字のI、II、III、IV、V、及びVIは、 M_2 の酸化状態を表す。このようにして、結晶構造に大きな影響を与えることなく、未改質形態が改質されたことを確認することができる。

【0057】

X線回折によって決定された、第2の態様の活電極材料の結晶構造は、未改質形態の活電極材料の結晶構造に対応し得、未改質形態は、一般式 $[M][Nb]_y[O]_z$ によって表され、未改質形態は酸素欠損ではなく、未改質形態は、 $M_2^I Nb_5 O_{13}$ 、 $M_2^I Nb_{10} O_{30}$ 、 $M_2^{II} Nb_2 O_6$ 、 $M_2^{II} Nb_3 O_8$ 、 $M_2^{III} Nb_{11} O_{29}$ 、 $M_2^{III} Nb_4 O_{12}$ 、 $M_2^{IV} Nb_2 O_6$ 、 $M_2^{IV} Nb_2 O_7$ 、 $M_2^{IV} Nb_{10} O_{29}$ 、 $M_2^{IV} Nb_{14} O_{39}$ 、 $M_2^{IV} Nb_{14} O_{37}$ 、 $M_2^{IV} Nb_6 O_{17}$ 、 $M_2^{IV} Nb_{18} O_{47}$ 、 $M_2^V Nb_9 O_{25}$ 、 $M_2^V Nb_{18} O_{55}$ 、 $M_2^V Nb_{17} O_{50}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{12} O_{33}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{26} O_{77}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{14} O_{44}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{16} O_{55}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{18} O_{69}$ 、 $M_2^{VI} Nb_2 O_8$ 、 $M_2^{VI} Nb_{18} O_{93}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{20} O_{115}$ 、 $M_2^{VI} Nb_8 O_{47}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{54} O_{381}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{31} O_{143}$ 、 $M_2^{VI} Nb_4 O_{31}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{15} O_{50}$ 、 $M_2^{VI} Nb_2 O_{14}$ 、及び $M_2^{VI} Nb_{11} O_{63}$ の1つ以上から選択され、数字のI、II、III、IV、V、及びVIは、Mの酸化状態を表す。このようにして、結晶構造に大きな影響を与えることなく、未改質形態が改質されたことを確認することができる。

【0058】

X線回折分析によって決定された、活電極材料の結晶構造は、

(i) $MoNb_{12}O_{33}$

$WNb_{12}O_{33}$

VNb_9O_{25}

$ZrNb_{24}O_{62}$

$W_7Nb_4O_{31}$

$W_9Nb_8O_{47}$

$Zn_2Nb_3O_8$

$Cu_2Nb_3O_8$

$AlNb_{11}O_{29}$

$GaNb_{11}O_{29}$

$GeNb_{18}O_{47}$

$W_{16}Nb_{18}O_{93}$

$W_5Nb_{16}O_{55}$

$\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$

$\text{GaNb}_{49}\text{O}_{124}$ 、または

$(\text{ii}) \text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{VNb}_9\text{O}_{25}$

$\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$

$\text{W}_4\text{Nb}_7\text{O}_{31}$

$\text{W}_9\text{Nb}_8\text{O}_{47}$

$\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$

$\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$

$\text{GeNb}_{18}\text{O}_{47}$ 、または好ましくは

$(\text{iii}) \text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$

$\text{VNb}_9\text{O}_{25}$

$\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$

$\text{W}_9\text{Nb}_8\text{O}_{47}$ の1つ以上の結晶構造に対応し得る。

【0059】

ここで、「対応する」という用語は、活電極材料のX線回折分析によって特定されるピークが、参照結晶構造（例えば、 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ 、 $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ 、 $\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$ 、 $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ 、 $\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$ 、及び／または $\text{W}_9\text{Nb}_8\text{O}_{47}$ ）の1つ以上のX線回折分析における対応するピークから0.5度以下だけシフトしてよい（好ましくは0.2度以下、より好ましくは0.1度以下だけシフトしてよい）ことを反映させることを意図している。好ましくは、活電極材料の結晶構造は TiNb_2O_7 の結晶構造に対応せず、好ましくは、活電極材料の測定されたXRD回折パターンは、 TiNb_2O_7 に関するJCPDS結晶学データベース登録データベース00-039-1407に対応しない。任意選択で、活電極材料の結晶構造は、 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ の結晶構造に対応しない。任意選択で、活電極材料の結晶構造は、 $\text{M}^{\text{III}}\text{Nb}_{11}\text{O}_{29}$ 、例えば、 $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$ 、 $\text{GaNb}_{11}\text{O}_{29}$ 、 $\text{CrNb}_{11}\text{O}_{29}$ 、及び $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ の結晶構造に対応しない。

【0060】

活電極材料の少なくとも一部は、Wadswley-Roth結晶構造及び／または正方晶タングステンブロンズ（TTB）結晶構造を有していてもよい。好ましくは、活電極材料の大部分は、Wadswley-Roth結晶構造及び／または正方晶タングステンブロンズ（TTB）結晶構造を有し、例えば、活電極材料の少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%または少なくとも90%の体積は、Wadswley-Roth結晶構造及び／または正方晶タングステンブロンズ（TTB）結晶構造を有していてもよい。好ましい実施形態では、実質的に全ての活電極材料は、Wadswley-Roth結晶構造及び／または正方晶タングステンブロンズ（TTB）結晶構造を有していてもよい。材料がそのような結晶構造をもつ場合、その材料は、改善された電気化学的特性を有する可能性がある。

【0061】

電荷平衡で熱力学的に安定なWadswley-Roth結晶構造の結晶式は次の式に従う。

【0062】

(1) $(\text{M}_1, \text{M}_2, \text{M}_3, \dots)_{mnp+1} \text{O}_{3mnp-(m+n)p+4}$

式中、Oは酸素（アニオン）であり、M（カチオン）は、Ti、Mg、V、Cr、W、Zr、Nb、Mo、Cu、Fe、Ga、Ge、Ca、K、Ni、Co、Al、Sn、Mn、Ce、Te、Se、Si、Sb、Y、La、Hf、Ta、Re、Zn、In、Cdから選ばれる元素の任意の組み合わせである。本発明による材料において、 $(\text{M}_1, \text{M}_2, \text{M}$

10

20

30

40

50

3・・・)の少なくとも1つは、Nbからなる。

【0063】

式(1)は、結晶トポグラフィに基づいており、m及びnは、3～5(整数)の範囲の、形成されたエッジ共有超構造ブロックの寸法である。コーナーでは、ブロックはエッジ共有によってのみ無限リボン($p = \infty$)に、部分的エッジ共有と部分的四面体とによって対($p = 2$)に、あるいは四面体によってのみ孤立ブロック($p = 1$)に接続される。pが無限大のとき、式は次のようになる。

【0064】

(2) $(M_1, M_2, M_3, \dots)_{mn} O_{3mn - (m+n)}$

式(1)及び(2)は共に、Wadslley-Roth結晶構造のための完全な組成サンプルを規定する。好ましくは、全結晶組成物はまた、電荷中性であり、熱力学的に好ましいものであるべきである。

【0065】

Griffith et al. (2017)らの研究でさらに多くの情報を得ることができる。

【0066】

本開示における正方晶タングステンブロンズ(TTB)結晶構造(または単に「ブロンズ」構造)への言及は、部分的に充填されたトンネルを有する正方晶タングステンブロンズ(TTB)構造を指す。Montemayor 1998に記載されているように、このような相は、コーナーを共有するNbO₆八面体のフレームワークが、3面、4面、5面のトンネルを形成するように連結したものである。多数の5角形のトンネルにW、Nb、O、または適当な金属カチオンを充填し、構造を形成する。

【0067】

活電極材料は、Li及び/またはNaをさらに含むことができる。換言すれば、活電極材料は、リチウム化及び/またはナトリウム化された活電極材料であり得る。第1の態様の活電極材料は、一般式 $[Li]_{\lambda} [M1]_x [M2]_{(1-x)} [Nb]_y [O]_z$ または $[Na]_{\lambda} [M1]_x [M2]_{(1-x)} [Nb]_y [O]_z$ で表される。第2の態様の活電極材料は、一般式 $[Li]_{\lambda} [M] [Nb]_y [O]_z$ または $[Na]_{\lambda} [M] [Nb]_y [O]_z$ で表される。x、y、及びzは、上述の範囲を満たし、λは、電荷平衡または実質的に電荷平衡した結晶構造、及び/または熱力学的に安定な、または熱力学的に準安定な結晶構造を提供するように選択される。

【0068】

活電極材料は、 $0.1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、または $0.5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、または $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のBET表面積を有することができる。一般に、活電極材料と電解質との反応を最小限に抑えるため、例えば、この材料からなる電極の最初の充放電サイクルにおける固体電解質間相(SEI)層の形成を最小限に抑えるために、BET表面積は小さいことが好ましい。しかし、BET比表面積が小さすぎると、活電極材料のバルクが周囲の電解質中の金属イオンにアクセスできないため、充電レートや容量が許容できないほど低くなってしまう。BET表面積とは、Brunauer-Emmett-Teller理論を用いて、固体表面への気体分子の物理的吸着の測定から算出した単位質量あたりの表面積のことをいう。例えば、BET表面積は、ISO 9277:2010に準拠して求めることができる。

【0069】

活電極材料は、複数の一次結晶子(微小結晶または微結晶と呼ばれることもある)を含むことができる。一次結晶の平均直径は、 $10 \text{ nm} \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $100 \text{ nm} \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ であり得るが、一次結晶子の最も望ましい直径は、それらの意図される用途に依存し得る。例えば、活電極材料が超高出力製品での使用を意図している場合には、一次結晶子のサイズが低く、例えば 50 nm 以下、または 30 nm 以下であることが有利であり得る。活電極材料が「高エネルギーパワーセル」の開発に使用される場合、結晶子径がより大きく、例えば $5 \text{ }\mu\text{m}$ 以上、または $7 \text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが有利であり得る。

【0070】

これらの一次結晶子の一部または全部は、二次粒子に凝集され得る。あるいは、一次結晶子は実質的に凝集していなくてもよい。これらの一次結晶子の一部または全部が二次粒子に凝集している場合、二次粒子の平均直径（例えば、固体粉末レーザ回折を用いて測定した場合の D_{50} 直径）は、 $1\text{ }\mu\text{m}\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ であるが、二次粒子の最も望ましい直径はそれらの使用目的に依存し得る。例えば、活電極材料が超高出力製品での使用を意図している場合には、二次粒子サイズが低く、例えば $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、または $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが有利であり得る。活電極材料が「高エネルギーパワーセル」の開発に使用される場合、二次粒子サイズがより大きく、例えば $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以上、または $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが有利であり得る。二次粒子は多孔質であってもよい。

10

【0071】

一次結晶子及び／または二次粒子の平均直径は、任意の従来公知の技術を使用して測定することができ、例えば、SEM撮像を使用して材料のサンプルを検査し、一次結晶子及び／または二次粒子の数（ n ）を選択し、測定した n 個の一次結晶子／二次粒子の平均直径として平均直径を計算する。例えば、ここで、 n は、30である。

【0072】

二次粒子サイズを測定するための別の方法は、固体粉末レーザ回折を用いることであり、例えば、 0.3 MPa に維持された空気圧で乾燥粉末のためのHoriba社製レーザ回折粒子分析器を用いることである。

20

【0073】

活電極材料は、少なくとも $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 、または少なくとも $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、または少なくとも $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、または少なくとも $1\text{ }\mu\text{m}$ の固体粉末レーザ回折を用いて測定した場合に、 D_{10} 二次粒子直径を有し得る。 D_{10} 粒子径をこれらの範囲内に維持することにより、表面積の減少によるLiイオンセルの寄生反応の可能性を低減し、電極スラリー中の結合剤が少なく済み、加工が容易になる。用語「 D_n 」は、体積で粒子集団の $n\%$ がそれ以下で見出される直径のことを指す。

【0074】

活電極材料は、固体粉末レーザ回折を用いて測定した場合、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満、または $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の D_{90} 二次粒子径を有し得る。 D_{90} 粒径をこれらの範囲内に維持することによって、大きな粒径を有する粒径分布の割合が最小化され、材料を均質な電極に製造することが容易になる。

30

【0075】

活電極材料は、一次結晶子及び／または二次粒子の表面上に形成された炭素被覆を含むことができる。一次結晶子及び／または二次粒子の表面に炭素被覆を形成するためのいくつかの適切な方法が、文献、例えばZhou（2012）に記載されている。他の適切な方法を以下に説明する。炭素被覆は、活電極材料の総重量に基づいて $5\text{ w/w}\%$ までの量で存在することができる。炭素被覆は、黒鉛状炭素を含むことができる。

【0076】

活性電極が複数の一次結晶子の形態を有し、これらの一次結晶子の一部または全部が多孔質の二次粒子に凝集している場合、二次粒子は、少なくとも二次粒子の孔の表面に形成された炭素の被覆を含むことができる。

40

【0077】

第3の態様では、本発明は、アノード、カソード、及びアノードとカソードとの間に配置された電解質を含む電気化学デバイスを提供し、アノードは、本発明の第1の態様または第2の態様による電極活物質を含む。

【0078】

電解質は、液体電解質であってもよい。代替的または追加的に、電解質は、固体状態電解質であってもよい。

【0079】

50

アノードは、導電性添加剤及び／または結合剤をさらに含むことができる。例えば、アノードは、約 80 重量%の活物質、約 10 重量%の導電性添加剤、及び約 10 重量%の結合剤の組成を有してもよい。あるいは、アノードは、約 91 重量%の活物質、約 5 重量%の導電性添加剤、及び約 4 重量%の結合剤の組成を有してもよい。アノード中の活電極材料の量は、70 重量%から 99 重量%の範囲、より好ましくは 75 重量%から 98 重量%の範囲、さらにより好ましくは 85 重量%から 96 重量%の範囲とすることができる。

【0080】

第 4 の態様では、本発明は、(i) リチウムイオン電池の充電及び放電のために、リチウムイオン電池のカソード及び電解質と併用して、アノードにおけるアノード活物質、もしくはアノード活物質の成分として、または (ii) ナトリウムイオン電池の充電及び放電のために、ナトリウムイオン電池のカソード及び電解質と併用して、アノードにおけるアノード活物質、もしくはアノード活物質の成分として、本発明の第 1 の態様または第 2 の態様による電極活物質を使用する方法を提供する。

【0081】

第 5 の態様では、本発明は、本発明の第 1 の態様または第 2 の態様による電極活物質を、(i) リチウムイオン電池用のアノード活物質として、もしくはリチウムイオン電池用のアノード活物質に加工する方法であって、方法は、リチウムイオンをアノード活物質に拡散させることを含み、または本発明の第 1 の態様または第 2 の態様による電極活物質を、(ii) ナトリウムイオン電池用のアノード活物質として、もしくはナトリウムイオン電池用のアノード活物質に加工する方法であって、方法は、ナトリウムイオンをアノード活物質に拡散させることを含む方法を提供する。

【0082】

第 6 の態様では、本発明は、本発明の第 1 の態様または第 2 の態様による活電極材料の製造方法であって、方法は、1 つ以上の前駆体材料を提供することと、前駆体材料を混合して、前駆体材料混合物を形成することと、前駆体材料混合物を 400℃～1350℃の温度範囲で熱処理して、活電極材料を形成することと、のステップを含む方法を提供する。

【0083】

本発明の第 1 の態様による材料を作製することが望ましい場合、好ましくは、1 つ以上の前駆体材料は、M1 イオン源、M2 イオン源、及び Nb 源を含む。

【0084】

本発明の第 2 の態様による材料を作製することが望ましい場合、好ましくは、1 つ以上の前駆体材料は、M 源及び Nb 源を含む。

【0085】

「M1 イオン源」という語句は、本明細書では、M1 イオン／原子を含む材料を説明するために使用される。「M2 イオン源」という語句は、本明細書では、M2 イオン／原子を含む材料を説明するために使用される。例えば、語句「Mo／W／Zr／V／Nb の源」は、適宜、Mo／W／Zr／V／Nb イオン／原子を含む材料を記述するために使用される。

【0086】

前駆体材料は、1 つ以上の金属酸化物、金属水酸化物、金属塩またはシュウ酸塩を含むことができる。例えば、前駆体材料は、異なる酸化状態及び／または異なる結晶構造の 1 つ以上の金属酸化物を含むことができる。好適な金属酸化物前駆体材料の例としては、Nb₂O₅、NbO₂、WO₃、TiO₂、MoO₃、V₂O₅、ZrO₂、及び MgO が挙げられるが、これらに限定されない。しかしながら、前駆体材料は、金属酸化物を含んでいなくてもよく、または酸化物以外のイオン源を含んでいてもよい。例えば、前駆体材料は、金属塩（例えば NO₃⁻、SO₃⁻）または他の化合物（例えばシュウ酸塩）を含み得る。好ましくは、1 つ以上の前駆体材料は、Nb 源、Mo 源、W 源、Zr 源、及び／または V 源の 1 つ以上を含む。

【0087】

前駆体材料の一部または全部は、粒子状材料であってもよい。粒子状材料の場合、好ましくは直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満の平均粒径を有する（例えば、固体粉末レーザ回折を用いて測定した場合の D_{50} 直径）。平均粒径は、例えば 10 nm ～ $20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であってもよい。このような平均粒径を有する微粒子材料を提供することは、前駆体材料のより密接な混合を促進するのに役立ち、それによって、熱処理ステップ中のより効率的な固相反応をもたらすことができる。しかしながら、前駆体材料混合物を形成するために前記前駆体材料を混合するステップの間に、1つ以上の前駆体材料の粒子径を機械的に減少させることができるので、前駆体材料が $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満の初期粒子径を有することは必須でない。

【0088】

前駆体材料を混合／粉碎して前駆体材料混合物を形成するステップは、乾式または湿式遊星ボールミル粉碎、ローリングボールミル粉碎、高せん断ミル粉碎、エアジェットミル粉碎、及び／または衝撃ミル粉碎から選択されるプロセスによって実行することができるが、これらに限定されない。混合／粉碎に用いる力は、前駆体材料の形態に依存し得る。例えば、前駆体材料の一部または全てがより大きな粒径（例えば、直径が $20\text{ }\mu\text{m}$ を超える平均粒径）を有する場合、ミリング力は、前駆体材料混合物の平均粒径が直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下に減少するように、前駆体材料の平均粒径を減少させるように選択され得る。前駆体混合物中の粒子の平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、熱処理ステップにおける前駆体混合物中の前駆体材料の固相反応をより効率的に促進することができる。

【0089】

前駆体材料混合物を熱処理するステップは、1時間～24時間、より好ましくは3時間～14時間の時間で行うことができる。例えば、熱処理ステップを、1時間以上、2時間以上、3時間以上、6時間以上、または12時間以上行ってもよい。熱処理ステップは、24時間以下、18時間以下、14時間以下、または12時間以下であってもよい。

【0090】

いくつかの方法では、2ステップの熱処理を行うことが有益であり得る。例えば、前駆体材料混合物を第1の温度で第1の時間加熱し、続いて第2の温度で第2の時間加熱することができる。好ましくは、第2の温度は第1の温度よりも高い。このような2ステップ熱処理を行うことにより、固相反応を補助して所望の結晶構造を形成することができる。

【0091】

前駆体材料混合物を熱処理するステップは、気体雰囲気中で行うことができる。気体雰囲気は、不活性雰囲気であってもよいし、または還元性雰囲気であってもよい。酸素欠損材料を作製することが望まれる場合、好ましくは、前駆体材料混合物を熱処理するステップは、不活性雰囲気または還元性雰囲気中で行われる。好適な気体雰囲気は、空気、 N_2 、 Ar 、 He 、 CO_2 、 CO 、 O_2 、 H_2 、及びそれらの混合物を含む。

【0092】

この方法は、活電極材料の化成後に1つ以上の後処理ステップを含むことができる。

【0093】

場合によっては、この方法は、「アニーリング」と呼ばれることもある活電極材料を熱処理する後処理ステップを含むことができる。この後処理熱処理ステップは、前駆体材料混合物を熱処理して活電極材料を化成するステップとは異なる気体雰囲気中で行うことができる。後処理熱処理ステップは、不活性または還元性気体雰囲気中で行うことができる。このような後処理熱処理ステップは、 500°C を超える温度、例えば約 900°C で行うことができる。後処理熱処理ステップを含めることは、例えば、活電極材料に欠損または欠陥を形成するために、例えば、酸素欠損を形成するために有益であり得る。好ましくは、不活性または還元性気体雰囲気中で行われる後処理熱処理ステップは、活電極材料の導電率を改善することができる。これにより、第2の態様に係る活電極材料を合成することができる。

【0094】

場合によっては、本方法は、活電極材料を炭素源と混合し、それによって活電極材料上に炭素被覆を形成する後処理ステップを含むことができる。任意選択で、活電極材料と炭

10

20

30

40

50

素源との混合物を加熱して、活電極材料上に炭素被覆を形成してもよい。好適な炭素源としては、炭水化物材料（例えば糖、ポリマー）、導電性炭素（例えばカーボンブラック）、及び／または芳香族炭素材料（例えばピッチカーボン）などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0095】

炭素被覆を形成する好ましい方法の1つは、活電極材料を炭素源で粉砕するステップと、次いで、活電極材料及び炭素源を（例えば炉の中で）不活性または還元性雰囲気下で熱分解するステップとを含む。

【0096】

炭素コーティングを形成する別の好ましい方法は、活電極材料と炭素源とを混合し、水性スラリー中での活電極材料と炭素源とを分散させ、次いで噴霧乾燥することを含む。得られた粉末は任意選択で熱分解してもよい。炭素源が導電性カーボンブラックなどの場合、噴霧乾燥後に熱分解する必要はない。

【0097】

場合によっては、本方法は、活電極材料を粉砕して活電極材料の粒径を修正する後処理ステップを含んでもよい。例えば、活電極材料は、エアジェットミル粉砕、衝撃ミル粉砕、高せん断ミル粉砕、ふるい分け、またはボールミル粉砕を含む1つ以上のプロセスによって処理することができる。これにより、活電極材料の所望の用途で使用するために、より適した粒径を提供することができる。

【0098】

さらなる態様では、本発明は、金属イオン電池アノードの活物質として使用するための母材の特性を改善するためのドーパントM1の使用を提供するものであり、ここで母材の構造は $M_2N_b_yO_z$ であり、そしてドーパントは、改質された材料 $[M_1]_x[M_2]_{(1-x)}[Nb]_y[O]_z$ を提供するために使用され、改質された材料は、母材と比較して改善された特性を有する。改善された特性は、初期クーロン効率（ハーフセル内のC/10での1回目の充放電サイクルにおけるリチウム化及び脱リチウム化容量の差として例示される）を改善することができる。改善された特性は、高レートの充電／放電を低レートと比較した場合の容量維持率の改善になる可能性がある（0.5Cに対する5Cまたは10Cとして例示される）。改善された特性は、低い充放電レート（本明細書では0.1Cで例示される）での比容量の改善であってもよい。M1、M2、x、y、及びzは、本明細書で定義するとおりである。

【0099】

本発明は、そのような組み合わせが明らかに許されないか、または明示的に回避される場合を除き、上述した態様及び特徴ならびに好ましい特徴の組み合わせを含むものである。

【0100】

次に、本発明の原理を示す実施形態及び実験について、添付の図を参照しながら説明する。

【図面の簡単な説明】

【0101】

【図1】 サンプル1、4、14、2、5、15、16、18及び22のXRD回折パターンを示す。

【図2】 サンプル8及び9のXRD回折パターンを示す。

【図3】 サンプル6、7、17、19及び20のXRD回折パターンを示す。

【図4】 サンプル10、11及び21のXRD回折パターンを示す。

【図5】 サンプル12及び13のXRD回折パターンを示す。

【図6】 サンプル3の空気中でのTGA特性評価を示す。

【図7】 サンプル1、2、15、及び16の粒径分布を示す。

【図8】 サンプル3の粒径分布を示す。

【図9】 熱分解前の、撮像のために導電性Auでコーティングしたサンプル3のSEM画

10

20

30

40

50

像である。

【図 10】熱分解後のサンプル 3（導電性コーティングなし）の SEM 画像である。

【図 11】サンプル 1 及び 2 の SEM 画像である。

【図 12】サンプル 1 及び 16 について、ハーフセル構成で、1.1～3.0 V の電圧窓、0.05 C レートで最初の 2 サイクルの定電流サイクリングによって得られた代表的なリチウム化及び脱リチウム化の電圧プロファイルを示す。

【図 13】サンプル 6 及び 7 について、ハーフセル構成で、1.1～3.0 V の電圧窓、0.05 C レートで最初の 2 サイクルの定電流サイクリングによって得られた代表的なリチウム化及び脱リチウム化の電圧プロファイルを示す。

【図 14】サンプル 1、4、及び 16 について、ハーフセル構成で、1.1～3.0 V の電圧窓、電流密度 0.5 C、1 C、2 C、5 C（データ中にステップ変化として見られる）で定電流サイクリングによって得られたリチウム化及び脱リチウム化の容量を示す。

【図 15】サンプル 6、7、及び 17 について、ハーフセル構成で、1.1～3.0 V の電圧窓、電流密度 0.5 C、1 C、2 C、5 C、0.5 C（データ中にステップ変化として見られる）で定電流サイクリングによって得られたリチウム化の容量を示す。

【図 16】（a）及び（b）は、異なる軸スケールでのサンプル 1、7、及び 16 の EIS 測定結果を示す。

【図 17】サンプル 16 の後処理前及び後処理後の粒径分布を示す。

【図 18】活物質粒子の表面に焦点を合わせた、サンプル 22 から作製した電極の表面の SEM 画像である。

【図 19】サンプル 12 及び 13 について、ハーフセル構成で、1.1～3.0 V の電圧窓、0.05 C レートで最初の 2 サイクルの定電流サイクリングによって得られた代表的なリチウム化及び脱リチウム化の電圧プロファイルを示す。

【図 E1】サンプル E1、E2 の XRD 回折パターンを示す。

【図 E2】サンプル E3、E4、E5 の XRD 回折パターンを示す。

【図 E3】サンプル E6、E7、E8 の XRD 回折パターンを示す。

【図 E4】サンプル E9、E10 の XRD 回折パターンを示す。

【図 E5】サンプル E2、E4、E7、E10 の粒径分布を示す。

【図 E6】サンプル E1 及び E2 について、ハーフセル構成で、1.1～3.0 V の電圧窓、0.1 C レートで最初の 2 サイクルの定電流サイクリングによって得られた代表的なリチウム化及び脱リチウム化の電圧プロファイルを示す。

【図 E7】サンプル E3 及び E5 について、ハーフセル構成で、1.1～3.0 V の電圧窓、0.1 C レートで最初の 2 サイクルの定電流サイクリングによって得られた代表的なリチウム化及び脱リチウム化の電圧プロファイルを示す。

【図 E8】サンプル E6 及び E7 について、ハーフセル構成で、1.1～3.0 V の電圧窓、0.1 C レートで最初の 2 サイクルの定電流サイクリングによって得られた代表的なリチウム化及び脱リチウム化の電圧プロファイルを示す。

【図 E9】サンプル E9 及び E10 について、ハーフセル構成で、1.1～3.0 V の電圧窓、0.1 C レートで最初の 2 サイクルの定電流サイクリングによって得られた代表的なリチウム化及び脱リチウム化の電圧プロファイルを示す。X 軸は充電状態（SOC）に関するものであり、曲線を最大容量で規格化し、曲線形状を評価することが可能である。

【図 E10】E11～E14 の XRD 回折パターンを示す。

【発明を実施するための形態】

【0102】

以下、添付の図面を参照して、本発明の態様及び実施形態について説明する。当業者には、さらなる態様及び実施形態が明らかであるようになる。本文中で言及されている全ての文書は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0103】

以下の表 1 に集約されているように、多くの異なる材料を調製し、特性評価を行った。

これらのサンプルはいくつかのグループに大きく分けることができる。

【0104】

サンプル1、2、3、4、5、14、15、16、18、及び22は、 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ ($\text{M}^{6+}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$ 、各ブロックコーナーに四面体をもつ3×4個の八面体のブロック)を基にするWadsley-Roth相の同族に属する。ブロックは、 NbO_6 八面体間の稜の共有、及び M^{6+}O_4 四面体と NbO_6 八面体との間のコーナーの共有によって、互いに結び付いている。サンプル1は母結晶構造であり、サンプル2～4では1つまたは複数のカチオンを交換することにより、混合金属カチオン構造に改質され、及び／またはサンプル14、15、16、18、及び22では(同形構造の $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ と混合した)混合結晶配置に改質される。サンプル5の母結晶と混合金属カチオン構造18 10
 には酸素欠損が生じている。サンプル3はサンプル2で作った結晶を噴霧乾燥し、炭素被覆したバージョンであり、サンプル22はサンプル16で作った結晶を噴霧乾燥し、炭素被覆したバージョンである。

【0105】

サンプル6、7、17、19、20は、 $\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$ ($\text{M}^{4+}\text{Nb}_{24}\text{O}_{62}$ 、各ブロックコーナーに半四面体をもつ3×4個の八面体のブロック)を基にするWadsley-Roth相の同族に属する。

【0106】

サンプル8、9、及びE11は、 $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ ($\text{M}^{6+}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$ 、各ブロックコーナーに四面体をもつ3×4個の NbO_6 八面体のブロック)を基にするWadsley-Roth相の同族に属する。 20

【0107】

サンプル10、11、及び21は、 $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ ($\text{M}^{5+}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ 、各ブロックコーナーに四面体をもつ3×3個の NbO_6 八面体のブロック)を基にするWadsley-Roth相の同族に属する。

【0108】

サンプル12、13、及びE14は、 $\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$ ($\text{M}^{6+}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$)を基にするタングステン正方晶ブロンズ(TTB)の同族に属する。これは正方晶タングステンブロンズ構造であり、ここでは MO_6 ($\text{M} = 0.4\text{Nb} + 0.6\text{W}$)八面体が、3、4、及び5面をもつトンネルを伴って、コーナーのみを共有する。これらのトンネルの一部は 30
 $-\text{O}-\text{M}-\text{O}-$ 鎖で満たされているが、さらに別の一部はリチウムイオンの輸送及び吸蔵のために開口している。

【0109】

サンプルE1、E2、E13は、 $\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$ ($\text{M}^{2+}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$)を基にするWadsley-Roth相の同族に属する。この斜方晶相は、3×4個の MO_6 八面体 ($\text{M} = \text{Zn}^{+2}/\text{Nb}^{+5}$)のブロックから構成され、ブロックは稜を共有することのみによって接続され、四面体を有しない。

【0110】

サンプルE3、E4、E5、E12は、 $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ ($\text{M}^{3+}\text{Nb}_{11}\text{O}_{29}$)を基にするWadsley-Roth相の同族に属する。この構造は、3×4個の八面体のブロックが稜共有のみによって結合した単斜晶系のせん断構造に属し、四面体を有しない 40

【0111】

サンプルE6、E7、E8は、 $\text{GeNb}_{18}\text{O}_{47}$ ($\text{M}^{4+}\text{Nb}_{18}\text{O}_{47}$)を基にするWadsley-Roth相の同族に属する。この構造は、3×3個の NbO_6 八面体ブロックとコーナーでブロックを接続する1つの四面体とを備えるサンプル10と類似している。ただし、この構造は、 V^{5+} の代わりに Ge^{+4} による内因性欠陥を含む。

【0112】

サンプルE9、E10は、 $\text{W}_5\text{Nb}_{16}\text{O}_{55}$ ($\text{M}^{6+}_5\text{Nb}_{16}\text{O}_{55}$)を基にするWadsley-Roth相の同族に属する。この構造は、稜共有(W, Nb) O_6 によつ 50

て側面に接続され、 WO_4 四面体によってコーナーに接続された4 x 5個のブロックで作られている。この構造はサンプル8及び9に類似しているが、ブロックサイズがより大きい。

【0113】

【表1】

サンプル番号	組成	物質合成
1*	$MoNb_{12}O_{33}$	固体状態
2	$Ti_{0.05}Mo_{0.95}Nb_{12}O_{33}$	固体状態
3	$Ti_{0.05}Mo_{0.95}Nb_{12}O_{33} + C$	固体状態、噴霧乾燥、炭素熱分解
4	$Zr_{0.05}Mo_{0.95}Nb_{12}O_{33}$	固体状態
5	$MoNb_{12}O_{<33}$	固体状態
6*	$ZrNb_{24}O_{62}$	固体状態
7	$V_{0.05}Zr_{0.95}Nb_{24}O_{62}$	固体状態
8*	$WNb_{12}O_{33}$	固体状態
9	$Ti_{0.05}W_{0.95}Nb_{12}O_{33}$	固体状態
10*	VNb_9O_{25}	固体状態
11	$Ti_{0.05}V_{0.95}Nb_9O_{25}$	固体状態
12*	$W_7Nb_4O_{31} (WNb_{0.57}O_{4.43})$	固体状態
13	$Ti_{0.05}W_{0.95}Nb_{0.57}O_{4.43} (Ti_{0.35}W_{6.65}Nb_4O_{31})$	固体状態
14	$W_{0.25}Mo_{0.75}Nb_{12}O_{33}$	固体状態
15	$Ti_{0.05}W_{0.25}Mo_{0.70}Nb_{12}O_{33}$	固体状態
16	$Ti_{0.05}Zr_{0.05}W_{0.25}Mo_{0.65}Nb_{12}O_{33}$	固体状態
17	$Ti_{0.05}Zr_{0.95}Nb_{24}O_{62}$	固体状態
18	$Ti_{0.05}Zr_{0.05}W_{0.25}Mo_{0.65}Nb_{12}O_{<33}$	固体状態
19	$Mo_{0.05}Zr_{0.95}Nb_{24}O_{62}$	固体状態
20	$Mo_{0.05}V_{0.05}Zr_{0.95}Nb_{24}O_{62}$	固体状態
21	$Mo_{0.05}V_{0.95}Nb_9O_{25}$	固体状態
22	$Ti_{0.05}Zr_{0.05}W_{0.25}Mo_{0.65}Nb_{12}O_{33} + C$	固体状態、噴霧乾燥、炭素熱分解
E1*	$Zn_2Nb_{34}O_{87}$	固体状態
E2	$Ge_{0.1}Zn_{1.9}Nb_{34}O_{87}$	固体状態
E3*	$AlNb_{11}O_{29}$	固体状態
E4	$Fe_{0.05}Al_{0.95}Nb_{11}O_{29}$	固体状態
E5	$Ga_{0.05}Al_{0.95}Nb_{11}O_{29}$	固体状態
E6*	$GeNb_{18}O_{47}$	固体状態
E7	$K_{0.02}Co_{0.02}Ge_{0.96}Nb_{18}O_{47}$	固体状態
E8	$K_{0.02}Co_{0.02}Ge_{0.96}Nb_{18}O_{47-\alpha}$	固体状態
E9*	$W_5Nb_{16}O_{55}$	固体状態
E10	$W_5Nb_{16}O_{55-\alpha}$	固体状態
E11	$WNb_{12}O_{33-\alpha}$	固体状態
E12	$AlNb_{11}O_{29-\alpha}$	固体状態
E13	$Zn_2Nb_{34}O_{87-\alpha}$	固体状態
E14	$W_7Nb_4O_{31-\alpha}$	固体状態

表1：合成した様々な合成物の一覧。*で示したサンプルは比較サンプルである。

【0114】

物質合成

表1に列記したサンプルは、固体状態ルートを用いて合成した。第1のステップでは、金属酸化物前駆体の市販の粉末(Nb_2O_5 、 NbO_2 、 MoO_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 WO_3 、 V_2O_5 、 ZrO_2 、 K_2O 、 CoO 、 Fe_2O_3 、 GeO_2 、 Ga_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZnO 及び／または MgO)を化学量論的な比率で混合し、ジルコニア製ジャー及び粉碎用メディア内で、ボールと粉末との比率を10：1にして、550rpmで3時間、遊星ボールミル粉碎を行った。次に、所望の結晶相を形成するために、得られた粉末

を据え付けのマッフル炉で空気中にて加熱した。サンプル 1～5 及び 12～16、18 及び 22 は 900℃で12時間熱処理し、サンプル 6～9、17、19、及び 20 は 1200℃で12時間熱処理し、サンプル 6、7、17、19 及び 20 はさらに 1350℃で4時間の熱処理ステップにかけ、サンプル 10、11 及び 21 は 1000℃で12時間熱処理した。サンプル 3 及び 22 をさらに炭水化物前駆体（スクロース、マルトデキストリンまたは他の水溶性炭水化物など）と混合し、イオン性界面活性剤と共に 5、10、15、または 20 w/w % の濃度で水性スラリー中に分散させ、実験室規模の噴霧乾燥機（入口温度 220℃、出口温度 95℃、サンプル導入速度 500 mL/h）中で噴霧乾燥させた。得られた粉末を窒素中 600℃で5時間熱分解した。サンプル 5 及び 18 をさらに窒素中 900℃で4時間アニールした。

10

【0115】

サンプル E1、E2、E6、E7、E8、E9、E10 は、上記のようにボールミル粉碎で調製し、必要に応じて 20,000 rpm で $D_{90} < 20 \mu\text{m}$ の粒径分布になるように衝撃ミル粉碎した後、マッフル炉内などで空気中にて 1200℃で12時間、熱処理を行った。サンプル E8、E10、E11、E12、E13 は、さらに窒素中にて 1000℃で4時間アニールを施した。E14 は窒素中にて 900℃で5時間、アニールを施した。サンプル E3、E4、E5 を 1300℃で12時間熱処理した。サンプル E1～E10 は、合成後に衝撃ミル粉碎またはジェットミル粉碎によって解凝集させ、所望の粒径範囲にした。

20

【0116】

サンプルの元素分析

元素分析を誘導結合プラズマ発光分析（ICP-MS/OES）により行った。測定は Thermo Scientific ICP-OES Duo iCAP 7000 シリーズで行った。サンプルは、5 mL の硝酸と 1 mL の HF 酸とを使用して温浸し、内部標準を使用して機器のばらつきを解決した。このプロセスでは、プラズマを用いて材料を蒸発させ、元素の原子/イオン状態にする。原子は高温のために励起状態にあり、エネルギー遷移によって基底状態に減衰する。各励起イオンが発する特性放射線を測定して分析する。結果を以下の表 2 に示す。

【0117】

【表 2】

30

サンプル	組成	元素比	予想	実測
1 *	$\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$	Nb/Mo	12	12
2	$\text{Ti}_{0.05}\text{Mo}_{0.95}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$	Mo/Ti	19	18
4	$\text{Zr}_{0.05}\text{Mo}_{0.95}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$	Mo/Zr	19	18
14	$\text{W}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$	Mo/W	3	3.1
3	$\text{Ti}_{0.05}\text{Mo}_{0.95}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33} + \text{C}$	Mo/Ti	19	18
16	$\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{W}_{0.25}\text{Mo}_{0.65}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$	Mo/Zr; Mo/Ti	13; 13	11.4; 13.5
9	$\text{Ti}_{0.05}\text{W}_{0.95}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$	W/Ti	19	18
11	$\text{Ti}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$	V/Ti	19	19
17	$\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Nb}_{24}\text{O}_{62}$	Zr/Ti	19	19

40

表 2：サンプル 1、2、4、14、3、16、9、11、及び 17 の ICP-OES 元素分析結果の一覧

この元素分析の表は、試験した各組成物について、予想されたカチオン比が実質的に達成されていることを示す。

【0118】

サンプルの XRD 特性評価

一部のサンプルの相純度を、Rigaku 社製 MiniFlex 粉末 X 線回折計を用い

50

て、 2θ 範囲 ($10 \sim 70^\circ$) をスキャンレート $1^\circ/\text{分}$ で分析した。

【0119】

図1は、比較研究Aに関するサンプル1、4、14、2、5、15、16、18、22の測定されたXRD回折パターンを示す。全ての回折パターンは（計器誤差 0.1° の範囲内で）同じ位置にピークをもち、 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ に対応するJCPDS結晶学データベースエントリJCPDS 73-1322に一致する。非晶質のバックグラウンドノイズはなく、ピークは鋭く強い。これは、全てのサンプルが相純粋かつ結晶質であり、シェラーの式によると結晶子径が約 200nm であり、結晶構造が $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ に一致することを示す。

【0120】

図2は、サンプル8及び9の測定されたXRD回折パターンを示す。図E10は、サンプルE11のXRDパターンを示す。全ての回折パターンは（計器誤差 0.1° の範囲内で）同じ位置にピークをもち、 $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ に対応するJCPDS結晶学データベースエントリJCPDS 73-1322に一致する。非晶質のバックグラウンドノイズはなく、ピークは鋭く強い。これは、全てのサンプルが相純粋かつ結晶質であり、シェラーの式によると結晶子径が約 200nm であり、結晶構造が $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ に一致することを示す。

【0121】

図3は、比較研究Bに関するサンプル6、7、17、19、20の測定されたXRD回折パターンを示す。全ての回折パターンは（計器誤差 0.1° の範囲内で）同じ位置にピークをもち、 $\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$ に対応するJCPDS結晶学データベースエントリJCPDS 01-072-1655に一致する。非晶質のバックグラウンドノイズはなく、ピークは鋭く強い。これは、全てのサンプルが相純粋かつ結晶質であり、シェラーの式によると結晶子径が約 200nm であり、結晶構造が $\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$ に一致することを示す。

【0122】

図4は、サンプル10、11、21の測定されたXRD回折パターンを示す。全ての回折パターンは（計器誤差 0.1° の範囲内で）同じ位置にピークをもち、 $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ に対応するJCPDS結晶学データベースエントリJCPDS 00-049-0289に一致する。非晶質のバックグラウンドノイズはなく、ピークは鋭く強い。これは、全てのサンプルが相純粋かつ結晶質であり、シェラーの式によると結晶子径が約 200nm であり、結晶構造が $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ に一致することを示す。

【0123】

図5は、サンプル12及び13の測定されたXRD回折パターンを示す。図E10は、サンプルE14のXRDパターンを示す。全ての回折パターンは（計器誤差 0.1° の範囲内で）同じ位置にピークをもち、 $\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$ に対応するJCPDS結晶学データベースエントリJCPDS 00-020-1320に一致する。非晶質のバックグラウンドノイズはなく、ピークは鋭く強い。これは、全てのサンプルが相純粋かつ結晶質であり、シェラーの式によると結晶子径が約 200nm であり、結晶構造が $\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$ に一致することを示す。

【0124】

図E1は、サンプルE1、E2の測定されたXRD回折パターンを示す。図E10は、サンプルE13のXRDパターンを示す。全ての回折パターンは（ $0.1 \sim 0.2^\circ$ の範囲内で）同じ位置にピークをもち、JCPDS結晶学データベースエントリJCPDS 22-353に一致する。非晶質のバックグラウンドノイズはなく、ピークは鋭く強い。これは、全てのサンプルが相純粋かつ結晶質であり、シェラーの式によると結晶子径が $52 \pm 12\text{nm}$ であり、結晶構造が $\text{Zn}_2\text{Nb}_3\text{O}_8$ に一致することを示す。

【0125】

図E2は、サンプルE3、E4、E5の測定されたXRD回折パターンを示す。図E10は、サンプルE12のXRDパターンを示す。全ての回折パターンは（ $0.1 \sim 0.2$

10

20

30

40

50

° の範囲内で) 同じ位置にピークをもち、J C P D S 結晶学データベースエントリ J C P D S 7 2 - 1 5 9 (同形構造の $Ti_2Nb_{10}O_{29}$) に一致する。非晶質のバックグラウンドノイズはなく、ピークは鋭く強い。これは、全てのサンプルが相純粋かつ結晶質であり、シェラーの式によると結晶子径が 53 ± 16 nm であり、結晶構造が $AlNb_{11}O_{29}$ に一致することを示す。

【0126】

図 E 3 は、サンプル E 6、E 7、E 8 の測定された X R D 回折パターンを示す。全ての回折パターンは (0.1 ~ 0.2 ° の範囲内で) 同じ位置にピークをもち、I C S D 結晶学データベースエントリ 7 2 6 8 3 (同形構造の PNb_9O_{25}) に一致する。非晶質のバックグラウンドノイズはなく、ピークは鋭く強い。これは、全てのサンプルが相純粋かつ結晶質であり、シェラーの式によると結晶子径が 53 ± 3 nm であり、結晶構造が $GeNb_{18}O_{47}$ に一致することを示す。

【0127】

図 E 4 は、サンプル E 9、E 10 の測定された X R D 回折パターンを示す。全ての回折パターンは (0.1 ~ 0.2 ° の範囲内で) 同じ位置にピークをもち、J C P D S 結晶学データベースエントリ J C P D S 4 4 - 0 4 6 7 に一致する。非晶質のバックグラウンドノイズはなく、ピークは鋭く強い。これは、全てのサンプルが相純粋かつ結晶質であり、シェラーの式によると結晶子径が 37 ± 11 nm であり、結晶構造が $W_5Nb_{16}O_{55}$ に一致することを示す。

【0128】

サンプルの T G A 特性評価

一部のサンプルについて、P e r k i n E l m e r 社製 P y r i s 1 システムを用いて、合成空気雰囲気中で、熱重量分析 (T G A) を実施した。サンプルを最初に 30 °C で 15 分間保持し、次いで 5 °C / 分で 30 °C から 950 °C に加熱し、最後に 950 °C で 30 分間保持した。T G A は、サンプル 3 に対して炭素含有量を数値化するために実施し、サンプル 5 に対して酸素空孔の充填に伴う質量増加を明らかにするために実施した。

【0129】

図 6 は、サンプル 3 の空気中での T G A 特性評価を示す。約 400 °C から 500 °C の間で質量が急激に低下しているのは、炭素被覆の分解に起因すると考えられる。分解温度は、非晶質炭素と黒鉛状炭素の混合物に対応する。質量損失の量は、サンプル 3 が 1.1 重量 % の炭素被覆を含むことを示しており、これは、前駆体の化学量論から予想される量と一致している。

【0130】

酸素欠損の定性的評価

上記のように、サンプル 5 及び 18 を 900 °C で 12 時間熱処理して活電極材料を形成した後、後処理の熱処理ステップにおいて、さらに 900 °C の窒素 (還元性雰囲気) 中でアニールした。窒素中での後処理の熱処理後に、白から濃紫への変化が観察され、サンプルの酸素欠損の結果として、材料の酸化状態及びバンド構造の変化が示された。

【0131】

サンプル E 8、E 10、E 11、E 12、E 13 をさらに窒素中 1000 °C で 4 時間アニールし、サンプル E 14 を窒素中 900 °C で 5 時間アニールした。サンプル E 7 は、サンプル E 8 に誘発酸素欠損が導入されると、白色から濃い黄色に変色する。サンプル E 9 は、サンプル E 10 に誘発酸素欠損が導入されると、オフホワイト色からブルーグレーに変色する。サンプル 8 は、E 11 でオフホワイトからライトブルーに変色する。サンプル E 3 は、E 12 で白からグレー / 黒に変色する。サンプル E 1 は、E 3 で白からグレー / 黒に変色する。サンプル 12 は、E 14 でライトイエローからダークブルーに変色する。

【0132】

サンプルの粒径分布分析

粒径分布を、H o r i b a 社製の乾燥粉末用レーザ回折式粒子分析器で取得した。空気圧

10

20

30

40

50

は 0.3 MPa に保った。結果を以下の表 3 に示す。

【表 3】

サンプル	D ₁₀ [μ m]	D ₅₀ [μ m]	D ₉₀ [μ m]
1 *	3.8	11.2	50.0
2	2.6	10.9	87.4
15	3.6	21.2	55.3
16	4.7	31.2	82.9
18	5.1	57.7	176
3 (熱分解前)	4.2	8.2	16.3
3 (熱分解後)	6.7	12.7	51.1
16 (衝撃ミル 粉碎後)	1.0	2.6	4.8
18 (衝撃ミル 粉碎後)	1.4	4.4	9.6
E 1 *	3.7	5.9	9.3
E 2	5.1	9.2	16.5
E 3 *	3.6	6.6	12.0
E 4	4.3	7.7	13.9
E 5	3.7	7.0	15.5
E 6 *	4.3	8.1	16.5
E 7	4.3	9.7	20.4
E 8	5.3	10.8	21.3
E 9 *	3.1	5.5	9.3
E 10	2.7	5.1	9.3
E 11	3.3	5.5	8.7
E 12	4.2	7.8	18.4
E 13	4.2	6.8	10.8
E 14	1.2	4.5	10.1

表 3：サンプル 1、2、15、16、18、3 (熱分解前)、3 (熱分解後)、16 及び 18 (後処理後)、ならびにサンプル E 1～E 14 の粒径分布統計の一覧

図 7 は、さらなる処理またはサイズの最適化を行わずに、本研究の固体状態ルートによって得られた粒径分布の代表例として、サンプル 1、2、15、及び 16 の粒径分布（測定された粒径は二次粒子径であり、結晶径または結晶子径ではない）を示す。粒径分布は、一般に二峰性であり、第 1 のモードは約 10 μ m、第 2 のモードは約 90 μ m である。サンプル 3 は、噴霧乾燥及び熱分解の後処理ステップのため、図 8 に示すように、粒径分布に関して著しい違いを示す。

【0133】

全ての粒径分布は、図 17 及び表 3 に示すように、粒径分布を所望の範囲（例えば、 $d_{90} < 20 \mu$ m、 $< 10 \mu$ m または $< 5 \mu$ m）に低減させるために、さらなる処理ステップ、例えば、噴霧乾燥、ボールミル粉碎、高せん断ミル粉碎、ジェットミル粉碎または衝撃ミル粉碎によって微細化することもできる。典型的には、粒径分布は、相形成プロセス（すなわち固体状態合成ルート）と後処理ステップとを標的用途に合わせて最適化することによって調整される。例えば、高電力の Li イオン電極の場合、通常は、他の考慮すべき事項の中でも、平均粒径を小さくすることが目標になる。

【0134】

図 E 5 は、サンプル E 2、E 4、E 7、E 10 の最終形態の粒径分布を示す。これらの

サンプルは、その後、電極スラリー及び電極インクに加工される。

【0135】

サンプルのSEM特性評価

一部のサンプルの形態を走査型電子顕微鏡（SEM）によって分析した。

【0136】

図9及び図10は、熱分解前及び熱分解後のサンプル3のSEM画像を示す。一次結晶子が二次粒子に組織化された状態での炭素被覆を施した多孔質微小球の形態が観察される。この材料は、高密度電極を形成するために効率的に充填することができる均質な多孔質粒子を有することが分かる。SEM撮像のために導電性被覆を施す必要がないので、質的に導電性が大きく向上し、材料表面の導電性が1桁向上していることを暗に示す。図18は、サンプル22の電極内粒子の表面SEM画像であり、電極に含まれる導電性カーボンブラック粒子も画像の右側に見ることができる。これは、MNO材料の周りのコンフォーマル炭素被覆の証拠を視覚的に示す。

10

【0137】

図11は、サンプル1及び2のSEM画像を示しており、約200nmの一次結晶子で構成されたコンパクトな二次粒子のミクロンサイズ粒子を示してXRD及びPSDデータを裏付ける。

【0138】

サンプルの電気化学的試験

初期分析のため、ハーフコインセル（CR2032サイズ）で電気化学試験を行った。ハーフコイン試験では、材料を電極でLi金属電極に対して試験して、材料の基本的性能を評価する。以下の例では、試験しようとしている活物質組成物をN-メチルピロリドン（NMP）、導電性添加剤として作用するカーボンブラック、ポリ（ビニルジフルオリド）（PVDF）結合剤と組み合わせ、実験室規模の遠心式遊星型ミキサでスラリー状に混合した（ただしNMPではなく水を用いて水性スラリーを形成することも可能である）。スラリーの非NMP組成は、80重量%の活物質、10重量%の導電性添加剤、10重量%の結合剤であった。次に、このスラリーをドクターブレードコーティングによりAl箔集電体上に所望の塗布量 1 mg/cm^2 まで塗布し、真空オーブンで12時間乾燥させた。電極を所望の大きさに打ち抜き、スチール製コインセルケース内でセパレータ（Celgard社製多孔質PP/PE）、Li金属、及び電解質（EC/DEC中に1MのLiPF₆）と組み合わせ、圧力下で密封した。その後、低電流レート（C/20）で2回のフル充電及び放電サイクルを行う化成サイクリングを実施した。化成後、必要に応じて固定または可変の電流密度で、さらにサイクリングを実施してもよい。これらの試験は、今後の参照のために「半セル定電流サイクリング」と呼んでいる。サンプルE1～E10については、電解質を3：7のEC/DEC中に1.3MのLiPF₆に変更し、C/10で1.1～3.0Vの制限範囲で2回の充電及び放電サイクルの化成サイクルを実施した。これらのサンプルについて示した値は3回の測定値の平均であり、誤差は標準偏差である。

20

30

【0139】

また、集電体箔上に均質で平滑なコーティングを行い、目に見える欠陥のないコーティングを遠心式遊星型ミキサを用いて、活物質94重量%、導電性添加剤4重量%、結合剤2重量%の組成で上記のように調製した。このコーティングを、C/20で0.7～3.0Vの電圧範囲で 700 mAh/cm^3 を超える可能な体積容量、C/5で1.1～3.0Vの電圧範囲で 640 mAh/cm^3 を超える可能な体積容量を実証するために、80℃で密度 3.0 g/cm^3 まで、添加重 $1.3\sim 1.7\text{ mAh/cm}^2$ でカレンダー処理した。これは、これらの材料が、商業的に注目される電極パワーセル配合物に実用可能であることの重要な実証であり、高電極密度までカレンダー処理した後も性能を維持することにより、高い体積比容量が可能になる。1.0、1.5、2.0、2.5、または3.0 mAh/cm^2 を含むそれ以下の添加重は、電力性能を重視したLi-ionセルに有用である可能性があり、3.0、4.0、または5.0 mAh/cm^2 よりも大きい添加

40

50

重は、エネルギー性能を重視した Li-ion セルに有用である可能性がある。これらの材料のカレンダー処理は、電極多孔率を 35 % まで下げて、一般に 35 ~ 40 % の範囲で実証された。電極多孔率は、電極密度の測定値を、各電極成分の重量パーセント濃度に調節された真の密度の平均値で割った値として定義される。

【0140】

表 1 に一覧表示したサンプルを含めて作製した電極の導電率を、4 点プローブ薄膜抵抗測定装置を用いて測定した。上記の手順に従ってスラリーを調合し、 1 mg/cm^2 の塗布量で誘電性マイラーフィルム上にコーティングした。その後、電極サイズのディスクを打ち抜き、4 点プローブで塗膜の抵抗値を測定した。バルク抵抗率は、測定した抵抗値から次の式を用いて計算することができる。

【0141】

(3) バルク抵抗率 (ρ) = $2\pi s (V/I)$; $R = V/I$; $s = 0.1 \text{ cm}$
 $= 2\pi \times 0.1 \times R (\Omega)$

この試験の結果を以下の表 4 に示す。

【表 4】

サンプル	抵抗 [$\text{k}\Omega$]	バルク抵抗率 [$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$]
1 *	8.5	5.3
2	1.7	1.1
4	3.2	2.0
5	0.52	0.33
6 *	0.37	0.23
7	0.52	0.33
13	0.45	0.28
14	2.7	1.7
15	1.2	0.75
16	1.3	0.82
17	0.34	0.21
18	0.89	0.56
19	0.18	0.11
20	0.20	0.13
22	0.33	0.21

表 4—サンプル 1、2、4、5、6、7、13 ~ 20、及び 22 の 4 点プローブ抵抗測定結果の一覧

サンプル E1 ~ E14 の電気抵抗率を定量化するために、4 点プローブ抵抗もまた測定した。この測定は、 1.0 mg/cm^2 の塗布量でマイラーフィルム上にコーティングしたものについて、 23°C で、異なる Ossila 社製機器 (T2001A3-UK) を使用して行った。シート抵抗 ($\Omega/\text{スクエア}$) の結果を表 4a に略記する。誤差は、3 回の測定の標準偏差に基づいている。

【表 5】

サンプル	シート抵抗率 [Ω /スクエア]
E 1 *	1 2 4 2 $\pm$ 1 5 6
E 2	1 0 4 1 $\pm$ 1 0 3
E 3 *	1 3 9 6 $\pm$ 7 4
E 4	1 2 1 5 $\pm$ 5 2
E 5	1 0 5 7 $\pm$ 3 5
E 6 *	1 0 9 2 $\pm$ 5 2
E 7	1 0 0 9 $\pm$ 8 9
E 8	9 6 5 $\pm$ 8 3
E 9 *	1 1 3 5 $\pm$ 9 2
E 1 0	1 1 1 3 $\pm$ 9 9
E 1 2	8 9 1 $\pm$ 6 1
E 1 3	1 0 2 7 $\pm$ 1 3
1 2 *	8 5 3 $\pm$ 5 1
E 1 4	8 4 6 $\pm$ 5 7
6 *	8 8 0 $\pm$ 2 9

表 4 a - サンプル E 1 ~ E 1 4 の 4 点プローブ抵抗率測定結果の一覧

10

20

直流内部抵抗 (DCIR) と、その結果として生じる面積比インピーダンス (ASI) とは、L i - i o n セルにおける電極の内部抵抗の重要な測定値である。通常の測定では、すでに化成にかけたセルを、C / 2 で 3 サイクル循環させる。電極を脱リチウム化態にして、C / 2 放電電流を 1 時間印加し、約 5 0 % のリチウム化を達成させる。セルを 3 0 分間休ませて O C V (開回路電圧) で平衡化させた後、5 C の電流パルスで 1 0 秒間印加し、その後 3 0 分間休ませて O C V に到達させる。1 0 秒パルスの間に、電圧応答をより高い周波数でサンプリングして、平均内部抵抗を正確に決定する。次に、O C V 間の差 (パルス前の最初の O C V とその後の O C V との間の線形平均) と測定した電圧との差を用いて、 $V = I R$ から抵抗を計算する。そして、抵抗を電極の面積と乗算して ASI が得られる。

30

【 0 1 4 2 】

この試験の結果を以下の表 5 に示す。

40

50

【表 6】

サンプル	AS I / $\Omega \cdot \text{cm}^2$
1 *	1 4 1
2	1 2 5
4	1 2 0
6 *	1 2 6
7	1 6 2
1 3	6 7
1 4	9 9
1 6	7 4
1 7	1 6 2
1 8	7 5
1 9	1 6 4
2 2	1 2 1

表 5－サンプル 1、2、4、7、14、16、及び 17 の DCIR / AS I 測定結果の一覧

また、いくつかのサンプルについて、可逆比容量 $C / 20$ 、初期クーロン効率、 $C / 20$ 、 $5C / 0.5C$ 容量維持率、及び $10C / 0.5C$ 容量維持率での Li / Li^+ に対する公称リチウム化電圧を試験した。その結果を以下の表 6 に示す。 Li / Li^+ に対する公称リチウム化電圧は、 V / Q 曲線の積分を第 2 のサイクルの $C / 20$ リチウム化での総容量で割ったものから計算している。 $10C$ 及び $5C$ での容量維持率は、 $10C$ または $5C$ での比容量を取得し、それを $0.5C$ での比容量で割ることによって計算している。容量維持率については、リチウム化時と脱リチウム化時とで C レートが等しい、対称サイクリング試験で試験したことに留意されたい。非対称サイクリングプログラムによる試験では、 $10C / 0.5C$ の容量維持率が 89% を超えることが常に観察される。

【0143】

サンプル E1 ～ E10 を、表 6 a に示すようにわずかに相違させて試験した。示される可逆比容量は、 $C / 10$ での第 2 のサイクルの脱リチウム化容量であり、 Li / Li^+ に対する公称リチウム化電圧は、 $C / 10$ での第 2 のサイクルにおけるものであり、レート試験を、 $C / 5$ でのリチウム化と C レートの増大による脱リチウム化とを用いて、一定電圧ステップ（すなわち一定電流）を伴わない非対称サイクリングプログラムで行った。

【0144】

10

20

30

40

50

【表 7】

サンプル	可逆比容量 C / 20 [mAh / g]	初期クーロン 効率 [%]	Li / Li ⁺ に対する公称 リチウム化電 圧 [V]	5 C / 0.5 C 容量維持率 [%]	10 C / 0.5 C 容 量維持率 [%]
1 *	214	87.8	1.61	62	35
2	240	90.9	1.61	64	45
3	203	84.9	1.58	79	68
4	286	90.7	1.59	68	54
5	253	86.0	1.60	63	43
6 *	224	93.5	1.57	61	38
7	263	93.6	1.58	74	67
8 *	192	82.0	1.60	54	36
9	188	86.8	1.61	64	54
10 *	172	74.3	1.55	64	54
11	176	71.6	1.59	56	45
12 *	164	93.9	1.77	86	81
13	184	95.4	1.75	86	80
14	278	91.0	1.59		
15	228	89.2	1.59		
16	281	90.8	1.58	72	58
17	203	94.6	1.58		
18	228	90.1	1.59	84	68
19	193	87.0	1.56	63	44
21	169	70.9	1.59	67	56
22	267	86.9	1.57	71	62

表 6 –いくつかのサンプルを使用した Li-ion ハーフコインセルの電気化学試験結果の一覧。一般に（しかし限定するものではなく）、より高い容量、より高い ICE、より低い公称電圧、及びより高い容量維持率を有することが有益である。

【0145】

10

20

30

40

50

【表 8】

サンプル	比容量 C / 10 [mAh / g]	初期クーロン効率 [%]	公称リチウム化電圧 C / 10 [V]	AS I [Ω · cm ²]	5 C / 0.5 C 容量維持率 [%]	10 C / 0.5 C 容量維持率 [%]
E 1 *	222 ± 7	98.23 ± 0.51	1.543 ± 0.001	169 ± 10	96.5 ± 0.1	95.9 ± 0.1
E 2	273 ± 17	98.52 ± 0.45	1.550 ± 0.001	106 ± 18	97.3 ± 0.4	96.2 ± 0.7
E 3 *	244 ± 26	96.75 ± 0.31	1.549 ± 0.002	166 ± 17	96.1 ± 0.6	95.2 ± 0.8
E 4	252 ± 9	98.80 ± 0.86	1.549 ± 0.001	109 ± 9	98.4 ± 0.0	97.4 ± 0.1
E 5	272 ± 21	99.69 ± 1.56	1.549 ± 0.001	122 ± 3	96.3 ± 0.3	94.8 ± 0.4
E 6 *	134 ± 14	80.97 ± 1.55	1.539 ± 0.007	485 ± 75	72.8 ± 5.7	64.1 ± 7.2
E 7	150 ± 8	82.15 ± 0.12	1.531 ± 0.000	390 ± 32	67.0 ± 0.4	56.8 ± 0.5
E 8	144 ± 2	81.64 ± 1.35	1.530 ± 0.001	400 ± 42	72.9 ± 1.2	63.3 ± 1.5
E 9 *	211 ± 5	94.53 ± 0.18	1.630 ± 0.001	129 ± 13	96.2 ± 0.4	95.1 ± 0.5
E 10	201 ± 7	98.42 ± 1.12	1.626 ± 0.000	118 ± 16	96.2 ± 0.1	94.9 ± 0.2
E 12	198 ± 13	97.71 ± 0.25	1.544 ± 0.001	208 ± 8	95.2 ± 0.8	92.9 ± 1.0
E 13	203 ± 15	98.22 ± 0.12	1.546 ± 0.001	199 ± 10	97.7 ± 0.0	97.7 ± 0.5

表 6 a - いくつかのサンプルを用いた L i - i o n ハーフコインセルからの電気化学試験結果の一覧

特許請求の範囲に要点を述べている混合ニオブ酸化物系の W a d s l e y - R o t h 構造及びブロンズ構造の改質は、L i - i o n セルにおける活物質性能を改善するための本発明の適用可能性を実証している。説明したように、非 N b カチオンを置換して混合カチオン構造を形成することにより、結晶構造でエントロピー（無秩序性参照）が増大し、小欠陥導入による L i イオン拡散のポテンシャルエネルギー障壁を低減することができる（例えば、サンプル E 7、16 など）。全体の酸化状態を維持したまま混合カチオン構造を作成することによる改質では、イオン半径を変更することで改善の可能性があることを実証しており、例えば、サンプル 14 における $M o^{6+}$ カチオンの W^{6+} への置換、またはサンプル E 4 及び E 5 における $A l^{3+}$ に代わる $F e^{3+}$ もしくは $G a^{3+}$ への置換など、比容量、L i - i o n 拡散、及び L i イオントラップの減少によるサイクリングのクーロン効率の増加を改善することが可能である、結晶パラメータ及び L i イオンキャビティの小変更（例えば、W a d s l e y - R o t h 構造におけるタイプ V I キャビティの可逆性の調整）をもたらすことができる。酸化状態の増大をもたらす混合カチオン構造を作成することによる改質（例えば、サンプル E 2 中の $Z n^{2+}$ を置換するための $G e^{4+}$ 、またはサンプル 19 中の $Z r^{4+}$ を置換するための $M o^{6+}$ ）は、導電率を補助するために構造内に追加の電子ホールを導入することによって組み合わせられる、容量及び効率に関連するイオン半径の変更と同様の潜在的利点を示す。酸化状態の減少をもたらす混合カチオン構造を作成することによる改質（例えば、サンプル E 7 中の $G e^{4+}$ を置換するための K^{+} 及び $C o^{3+}$ 、またはサンプル 2 中の $M o^{6+}$ を置換するための $T i^{4+}$ ）は、導電率を補助するために構造中に酸素空孔及び追加電子を導入することによって組み合わせられる、容量及び効率に関連するイオン半径の変更と同様の潜在的利点を示す。不活性または還元条件での高温処理から酸素欠損を誘発することによる改質は、構造からのわずかな割合の酸素の損失と、大幅に改善された導電率（例：サンプル 5、E 10 及び E 12 ～

14) の還元構造と、高レート (例えばサンプル 5、E13) での容量維持率などの改善された電気化学的特性とを提供する。混合カチオン構造と誘発酸素欠損との組み合わせにより、複数の有益な効果 (例えば比容量の増加、電気抵抗の減少) を組み合わせることができる (例えばサンプル 18、E8)。

【0146】

図 12、図 13、及び図 19 は、未改質の及び改質された $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ (図 12 - サンプル 1 及び 6)、 $\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$ (図 13 - サンプル 6 及び 7)、及び $\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$ (図 19 - サンプル 12 及び 13) の C/20 レートでの最初の 2 回の化成サイクルの代表的なリチウム化/脱リチウム化曲線を示す。図 12 では、実証されたサンプル 16 の比容量の約 90% が、約 1.2 ~ 2.0 V の狭い電圧範囲にあることを示し、図 13 では、実証されたサンプル 7 の容量の約 90% が、約 1.25 ~ 1.75 V の狭い範囲にあることを示す。これらのデータは、Wadsley-Roth 結晶構造を基にする MNO 結晶で達成可能な魅力的な電圧プロファイルを強調する。図 19 では、サンプル 13 の比容量の約 90% が、約 1.2 ~ 2.2 V の狭い範囲にあることを示す。これは、正方晶ブロンズ結晶構造を基にする MNO 結晶で魅力的な電圧プロファイルが達成されていることを実証する。次に、複合金属酸化物サンプル 7、16、及び 13 は、それらの未改質結晶サンプル 1、6 及び 12 と比較して、比容量が向上していることを実証する。このことは、複合体構造に含まれるカチオンが、イオン半径及び酸化状態が異なるため、Li イオンが収容できる結晶内のサイトの数を増やし、その結果、容量を増やすためである。サンプル 1 と 16 との間、及びサンプル 12 と 13 との間で ICE の増加を観察した。これはさらに、Li イオンサイトが脱離を可能にするように改質されると、改質された結晶構造に挿入された Li イオンが、より効率的にリチウム脱離できることを実証する。

10

20

【0147】

図 E5 は、サンプル E2、E4、E8、E11 の粒径分布を示す。この分布は、主として狭い分布を有する単一のピークを含む。すなわち、 D_{10} 及び D_{90} は、 D_{50} と値がほぼ同じである。これは、材料を効率的に充填し、均一な電気化学的性能 (例えば、より小さい粒子は、より短い拡散距離のために、より大きい粒子よりも前に完全にリチウム化されるようになる) を維持するために、電極スラリー中の材料を処理するのに有利である。

【0148】

図 E6 は、サンプル E1 の改質、特に Zn^{2+} カチオンをより価数の高い Ge^{4+} カチオンで置換することによる比容量の観測値の向上に関する利点を示す。図 E7 は、 Ge^{4+} を、K カチオン及び Co カチオン、すなわち価数が減少したカチオンで置換することによりサンプル E6 を改質した場合に観察される改善された比容量を示す。図 E9 は、導電率の改善を通じて、かつリチウム化/脱リチウム化プロセスの可逆性の改善を通じて分極効果を低減する誘発酸素空孔の導入によって可能な、ICE の改善と公称リチウム化電圧の低減とを示す。

30

【0149】

試験した全ての材料にわたって、本発明による各材料は、未改質の「母」結晶構造に対して改善されていることを示す。このことは、2 つの異なる方法による抵抗率/インピーダンスの測定と、また Li-ion ハーフコインセルで行った電気化学試験、特に増加した電流密度での容量維持率とから推測される (レート、表 6、図 14 及び図 15 参照)。理論に拘束されることを望まないが、本発明者らは、これは、欠陥が導入される際に、またはイオン半径を変化させることによる結晶格子に対する変更によって、材料のイオン伝導率及び電子的伝導率が増加した結果であることを示唆する。また、DCIR/ASI (表 5) 及び EIS (図 16) の測定値からも証明されたように、材料の改質時に抵抗またはインピーダンスが減少したことを示している。Li-ion の拡散レートもまた、未改質の「母」材と比較して、本発明による材料では増加する可能性がある。表 6 に示すように、異なるサイズの金属イオンをドーピング/交換することで、結晶格子を膨張または収縮させ、未改質構造で可能な場合よりも多くの Li-ion の挿入または挿入の可逆性を

40

50

可能にするので、比容量自体も場合によっては増加し得る。

【0150】

表4のデータは、サンプル1（比較）とサンプル2、4、5、14、15、16、18、22との間の抵抗率の大きな減少を示し、陽イオン交換、酸素欠損、及び炭素被覆の両方を通じて、結晶構造の導電率を改善する本発明の実施形態の効果を実証する。サンプル17、19、及び20もまた、サンプル6に対して同様に低い抵抗率を示す。抵抗率は、サンプル7の母結晶に0.05当量のV種を取り込むとき、わずかに上昇したが、Zrに対するVのイオン半径が異なる結果として、結晶格子内の利用可能なLi-ionサイトが変化することが起こり得るために、比容量の向上が認められた（表6参照）。

【0151】

表5のデータは、表4に示した傾向を反映して、サンプル1（比較）からサンプル2、4、14、16、18及び22にかけて、DCIR/ASIが大きく減少することを示す。サンプル7、17、及び19は、DCIRによるこれらよりも高いことを示すが、これらは異なる母結晶構造に関連する。理論に拘束されることを望まないが、本発明者らは、サンプル7、17、及び19は、イオン半径の異なるカチオンを導入したことにより結晶格子が変化するため、サンプル6の比較材料（ $ZrNb_{24}O_{62}$ ）と比較してDCIR/ASIの増加を示すと仮定している。しかしながら、表4に示すように、電気抵抗率が減少し、それによってジュール発熱を最小限に抑え、材料全体にわたってより均一な電流分布を可能にし、ひいてはLiイオンシステムの安全性及び寿命を改善することが可能になるので、サンプル17及び19のこれらの構造の導電性の観点からは有益であることに変わりない。サンプル7については、Vを利用してZrと交換することによる改善は実証されていないが、上記のように比容量の増加が見られる。

【0152】

表6では、ほとんどのサンプルにわたって、比較「母」材（例えば、サンプル1、6、8、10、12）に対して本発明による材料の比容量、初期クーロン効率（ICE）、Li/Li+に対する公称リチウム化電圧、ならびに重要なことには0.5Cに対する5C及び10Cでの容量維持率が改善されている傾向がある。例えば、サンプル2、3、4、5、14、15、16、18、22は全て、サンプル1に対して、これらのパラメータの1つ以上が向上していることを示す。複数のパラメータにわたって、サンプル6に対するサンプル7、17、19、比容量または容量維持率の向上が見られる、サンプル10に対するサンプル11及び21、ICE及び容量維持率が向上した、サンプル8に対するサンプル9、全てのパラメータで向上が見られる、サンプル12*に対するサンプル13の場合も同様である。

【0153】

図14及び図15は、本発明による材料（サンプル4、16、7、17）について、比較材料（サンプル1及び6）に対して、より高いサイクリングレートで容量維持率が改善されていることを示す。

【0154】

また、Li-ionセルの電極に存在するインピーダンスをさらに理解するために、電気化学インピーダンス分光法（EIS）測定を実施した。通常の測定では、DCIR測定の場合と同様にセルを約50%のリチウム化まで調製し、そして交互充電／放電電流パルスの周波数を変化させながら、インピーダンスを測定する。実数成分及び虚数成分を軸としてプロットし、AC周波数を変化させることにより、ナイキスト線図が生成される。このLi-ionセルのプロットから、セル内の様々な種類のインピーダンスを特定することができるが、一般的に解釈は複雑である。例えば、オーム抵抗は、電気化学的二重層効果から部分的に分離することができ、同様に拡散効果からも分離することができる。

【0155】

図16（a）及び図16（b）は、（比較）サンプル1ならびにサンプル16及び7（本発明によるサンプル）のEISスペクトルを示す。

【0156】

前述の説明、または以下の請求項、または添付図面に開示された特徴は、それらの具体的な形態で、または開示された機能を実行するための手段、または開示された結果を得るための方法またはプロセスの観点から適宜表現され、別々に、またはそれらの特徴の任意の組み合わせで、その多様な形態で発明を実現するために利用され得る。

【0157】

本発明は、上述した例示的な実施形態と併せて説明されてきたが、この開示が与えられれば、多くの同等の修正及び変形が当業者には明らかとなるであろう。したがって、上記に記載された本発明の例示的な実施形態は、例示であって、限定的なものではないと考えられる。記載された実施形態に対する種々の変更は、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく行うことができる。

10

【0158】

疑問を避けるために、ここで提供される理論的説明は、読者の理解を向上させる目的で提供される。本発明者らは、これらの理論的説明のいずれにも拘束されることを望まない。

【0159】

本書で使用されているセクションの見出しは、組織的な目的のためのものであり、記載されている主題を限定するものと解釈されるものではありません。

【0160】

本明細書を通じて、後に続く請求項を含め、文脈上他に必要とされない限り、単語「comprise（含む）」及び「include（含む）」、並びに「comprise（含む）」、「comprising（含んでいる）」及び「including（含んでいる）」等の変形は、記載した整数またはステップまたは整数またはステップの群を含むことを意味し、他の整数またはステップまたは整数またはステップの群を排除しないものと理解されるであろう。

20

【0161】

本明細書及び添付の特許請求の範囲で使用する時、単数形「a」、「an」、及び「the」は、文脈上別段に明示されていない限り、複数の指示対象を含むことに留意しなければならない。範囲は、ある特定の値の「約」から、及び／または別の特定の値の「約」までとして表現される場合がある。このような範囲を表す場合、別の実施形態として、ある特定の値から、及び／または他の特定の値までが含まれる。同様に、値が近似値として表現される場合、先行する「約」の使用により、特定の値が別の実施形態を形成していることが理解される。数値に関する「約」は任意であり、例えば±10%を意味する。

30

【0162】

番号を付した実施形態

以下の番号の付いた実施形態は、本説明の一部を構成するものである。

【0163】

1. 一般式 $[M1]_x [M2]_{(1-x)} [Nb]_y [O]_z$ によって表される活電極材料であって、

M1とM2とが異なり、

M1がTi、Mg、V、Cr、W、Zr、Nb、Mo、Cu、Fe、Ga、Ge、Ca、K、Ni、Co、Al、Sn、Mn、Ce、Te、Se、Si、Sb、Y、La、Hf、Ta、Re、Zn、In、またはCdの1つ以上を表し、

M2がMg、V、Cr、W、Zr、Nb、Mo、Cu、Fe、Ga、Ge、Ca、K、Ni、Co、Al、Sn、Mn、Ce、Te、Se、Si、Sb、Y、La、Hf、Ta、Re、Zn、In、またはCdの1つ以上を表し、

xが $0 < x < 0.5$ を満たし、

yが $0.5 \leq y \leq 4.9$ を満たし、

zが $4 \leq z \leq 12.4$ を満たす、前記活電極材料。

40

【0164】

50

2. M2が、Mo、W、V、またはZrの1つ以上から選択される、実施形態1に記載の活電極材料。

【0165】

3. 前記 $[M1]_x [M2]_{(1-x)} [Nb]_y [O]_z$ が、

$M1_x Mo_{(1-x)} Nb_{12} O_{(33-33\alpha)}$

$M1_x W_{(1-x)} Nb_{12} O_{(33-33\alpha)}$

$M1_x V_{(1-x)} Nb_9 O_{(25-25\alpha)}$

$M1_x Zr_{(1-x)} Nb_{24} O_{(62-62\alpha)}$

$M1_x W_{(1-x)} Nb_{0.57} O_{(4.43-4.43\alpha)}$

$M1_x W_{(1-x)} Nb_{0.89} O_{(5.22-5.22\alpha)}$ からなる群から選択される材料であり、

10

M1が、Ti、Mg、V、Cr、W、Zr、Nb、Mo、Cu、Fe、Ga、Ge、Ca、K、Ni、Co、Al、Sn、Mn、Ce、Te、Se、Si、Sb、Y、La、Hf、Ta、Re、Zn、In、またはCdの1つ以上を表し、

xが $0 < x < 0.5$ を満たし、

α が $0 \leq \alpha \leq 0.05$ を満たす、実施形態2に記載の活電極材料。

【0166】

4. 前記活電極材料が酸素欠損である、先行実施形態のいずれか1つに記載の活電極材料。

20

【0167】

5. 一般式 $[M]_x [Nb]_y [O]_{(z'-z'\alpha)}$ によって表される活電極材料であって、

$MoNb_{12} O_{(33-33\alpha)}$

$WNb_{12} O_{(33-33\alpha)}$

$VNb_9 O_{(25-25\alpha)}$

$ZrNb_{24} O_{(62-62\alpha)}$

$W_7 Nb_4 O_{(31-31\alpha)}$

$W_9 Nb_8 O_{(47-47\alpha)}$ からなる群から選択され、

α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、前記活電極材料。

【0168】

6. 前記材料の少なくとも一部は、Wadsley-Roth結晶構造及び／または正方晶タングステンブロンズ結晶構造を有する、先行実施形態のいずれか1つに記載の活電極材料。

30

【0169】

7. 前記活電極材料は、複数の一次結晶子を含み、前記一次結晶子の一部または全ては、任意選択で二次粒子に凝集する、先行実施形態のいずれか1つに記載の活電極材料。

【0170】

8. 前記一次結晶子の平均直径は、 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である、実施形態7に記載の活電極材料。

【0171】

40

9. 前記一次結晶子の一部または全ては、二次粒子に凝集し、前記二次粒子の平均直径は、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ である、実施形態7または実施形態8に記載の活電極材料。

【0172】

10. 前記活電極材料は、前記一次結晶子及び／または前記二次粒子の表面に形成された炭素被覆を含む、先行実施形態のいずれか1つに記載の活電極材料。

【0173】

11. 前記炭素被覆は、前記活電極材料の総重量に基づいて、最大で $5w/w\%$ までの量で存在する、実施形態10に記載の活電極材料。

【0174】

12. X線回折分析によって決定された前記活電極材料の結晶構造が、

50

$\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$

$\text{VNb}_9\text{O}_{25}$

$\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$

$\text{W}_9\text{Nb}_8\text{O}_{47}$ の 1 つ以上の結晶構造に対応する、先行実施形態のいずれか 1 つに記載の活電極材料。

【0175】

13. Li 及び／または Na をさらに含む、先行実施形態のいずれか 1 つに記載の活電極材料。

10

【0176】

14. アノード、カソード、及び前記アノードと前記カソードとの間に配置された電解質を含む電気化学デバイスであって、前記アノードが、実施形態 1～13 のいずれか 1 つに記載の電極活物質を含む、前記電気化学デバイス。

【0177】

15. (i) リチウムイオン電池の充電及び放電のために、前記リチウムイオン電池のカソード及び電解質と併用して、アノードにおけるアノード活物質、もしくはアノード活物質の成分として、または (ii) ナトリウムイオン電池の充電及び放電のために、前記ナトリウムイオン電池のカソード及び電解質と併用して、アノードにおけるアノード活物質、もしくはアノード活物質の成分として、実施形態 1～13 のいずれか 1 つに記載の電極活物質を使用する方法。

20

【0178】

16. 実施形態 1～13 のいずれか 1 つに記載の電極活物質を、(i) リチウムイオン電池用のアノード活物質として、もしくはリチウムイオン電池用のアノード活物質に加工する方法であって、前記方法は、リチウムイオンを前記アノード活物質に拡散させることを含む、または請求項 1 から 23 のいずれか 1 項に記載の電極活物質を、(ii) ナトリウムイオン電池用のアノード活物質として、もしくはナトリウムイオン電池用のアノード活物質に加工する方法であって、前記方法は、ナトリウムイオンを前記アノード活物質に拡散させることを含む、前記方法。

【0179】

17. 実施形態 1～13 のいずれか 1 つに記載の活電極材料の製造方法であって、前記方法は、

1 つ以上の前駆体材料を提供することと、

前記前駆体材料を混合して、前駆体材料混合物を形成することと、

前記前駆体材料混合物を 400°C ～ 1350°C の温度範囲で熱処理して、前記活電極材料を形成することと、

のステップを含む、前記方法。

30

【0180】

18. 前記 1 つ以上の前駆体材料は、 Mo 源、 W 源、 Zr 源、または V 源、及び Nb 源を含む、実施形態 17 に記載の活電極材料の製造方法。

40

【0181】

19. 前記 1 つ以上の前駆体材料は、 $\text{M}1$ イオン源、 $\text{M}2$ イオン源、及び Nb 源を含み、結果として得られる前記活電極材料は、実施形態 1～4、または実施形態 1 から従属する実施形態 6～13 のいずれか 1 つに規定される材料である、実施形態 17 または実施形態 18 に記載の活電極材料の製造方法。

【0182】

20. 前記前駆体材料は、1 つ以上の金属酸化物、金属水酸化物、金属塩またはシュウ酸塩を含む、実施形態 17 に記載の活電極材料の製造方法。

【0183】

21. 前記 1 つ以上の前駆体材料は粒子状材料であり、任意選択で直径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 未

50

滴の平均粒径を有する、実施形態 17～20 のいずれか 1 つに記載の方法。

【0184】

22. 前記前駆体材料を混合して前駆体材料混合物を形成する前記ステップは、乾式または湿式遊星ボールミル粉碎、ローリングボールミル粉碎、高せん断ミル粉碎、エアジェットミル粉碎、及び／または衝撃ミル粉碎から選択されるプロセスによって実行される、実施形態 17～21 のいずれか 1 つに記載の方法。

【0185】

23. 前記前駆体材料混合物を熱処理する前記ステップは、1 時間から 14 時間の時間にわたって実行される、実施形態 17～22 のいずれか 1 つに記載の方法。

【0186】

24. 前記前駆体材料混合物を熱処理する前記ステップは、気体雰囲気中で実行され、前記気体は、空気、N₂、Ar、He、CO₂、CO、O₂、H₂、及びそれらの混合物から選択される、実施形態 17～23 のいずれか 1 つに記載の方法。

【0187】

25. 前記方法は、

(i) 前記活電極材料を熱処理すること、

(ii) 前記活電極材料を炭素源と混合すること、及び任意選択で、前記混合物をさらに加熱し、それによって前記活電極材料上に炭素被覆を形成すること、

(iii) 前記活電極材料を噴霧乾燥させること、及び／または

(iv) 前記活電極材料を粉碎して、前記活電極材料の粒径を変更すること、から選択された 1 つ以上の後処理ステップを含む、実施形態 17～24 のいずれか 1 つに記載の方法。

【0188】

参考文献

本発明及び本発明が関係する技術の水準をより完全に説明し、開示するために、いくつかの刊行物が上記で引用されている。これらの参考文献の完全な引用を以下に示す。これらの参考文献のそれぞれの全体が本明細書に組み込まれる。

【0189】

Goodenough and Park, "The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective", Journal of the American Chemical Society 2013 135 (4), 1167-1176, DOI: 10.1021/ja3091438

Griffith et al., "High-Rate Intercalation without Nanostructuring in Metastable Nb₂O₅ Bronze Phases", Journal of the American Chemical Society 2016 138 (28), 8888-8899, DOI: 10.1021/jacs.6b04345

Griffith et al., "Structural Stability from Crystallographic Shear in TiO₂Nb₂O₅ Phases: Cation Ordering and Lithiation Behavior of TiNb₂₄O₆₂" Inorganic Chemistry (2017), 56, 7, 4002-4010

Montemayor et al., "Lithium insertion in two tetragonal tungsten bronze type phases, M₈W₉O₄₇ (M = Nb and Ta)", Journal of Material Chemistry (1998), 8, 2777-2781

Zhou et al., "Facile Spray Drying Route for the Three-Dimensional Graphene Encapsulated Fe₂O₃ Nanoparticles for Lithium Ion Battery Anodes", Ind. Eng. Chem. Res. (2

10

20

30

40

50

013), 52, 1197-1204

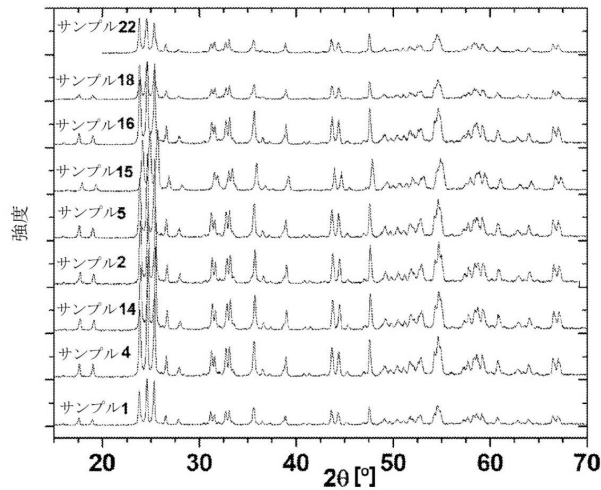
Zhu et al., "MoNb₁₂O₃₃ as a new anode material for high-capacity, safe, rapid and durable Li⁺ storage: structural characteristics, electrochemical properties and working mechanisms", J. Mater. Chem. A. (2019), 7, 6522-6532

Yang et al., "Porous ZrNb₂₄O₆₂ Nanowires with Pseudocapacitive Behavior Achieve High-Performance Lithium-Ion Storage". J. Mater. Chem. A. (2017) 5. 10.1039/C7TA07347J.

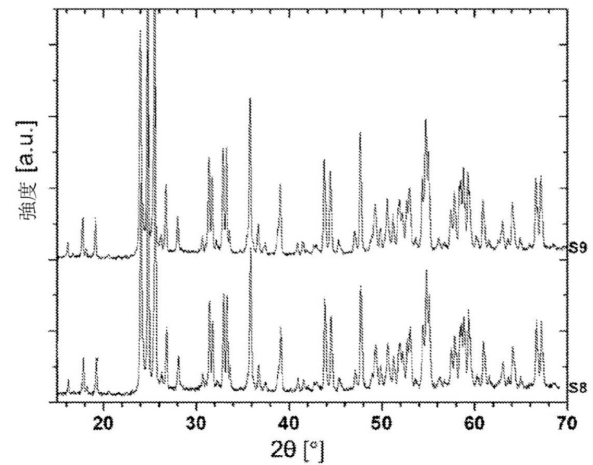
10

【図面】

【図1】



【図2】



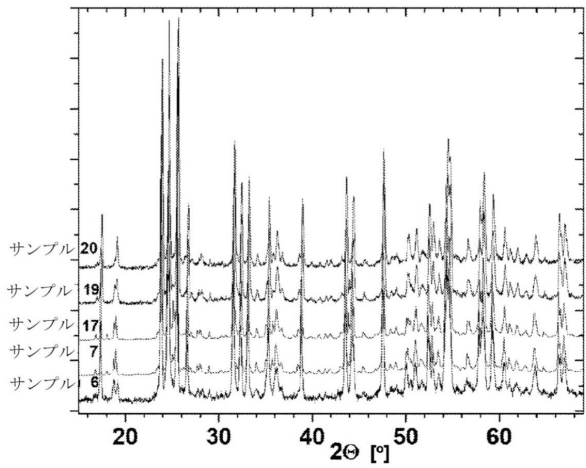
20

30

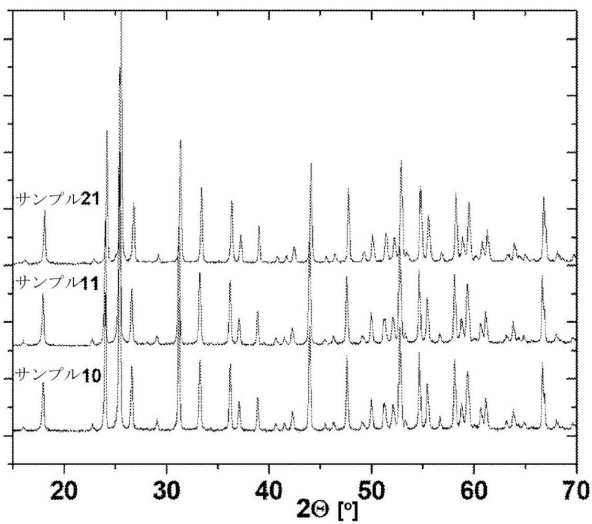
40

50

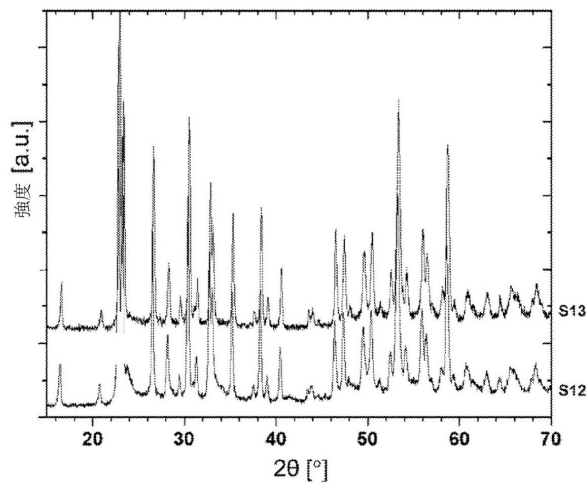
【図 3】



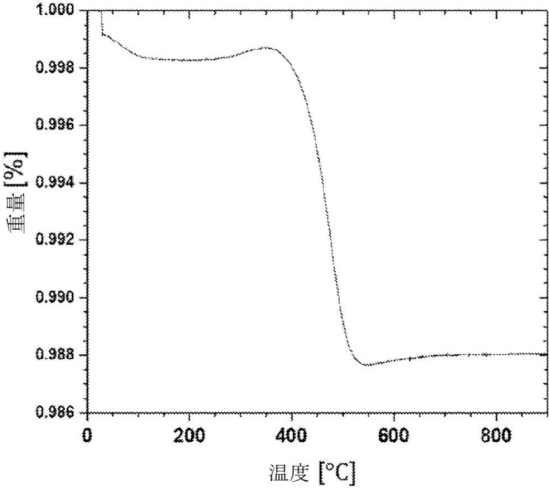
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

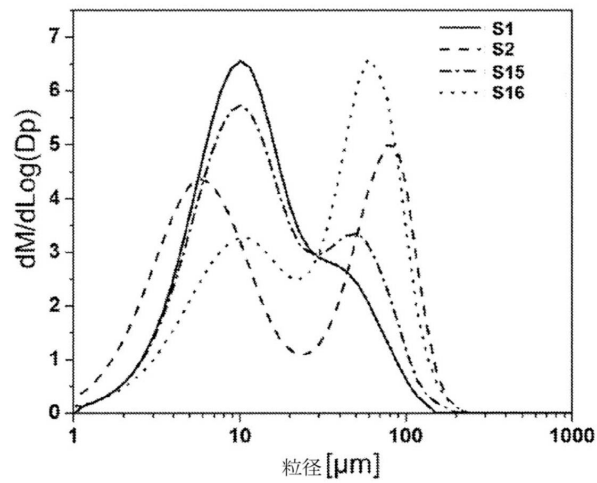
20

30

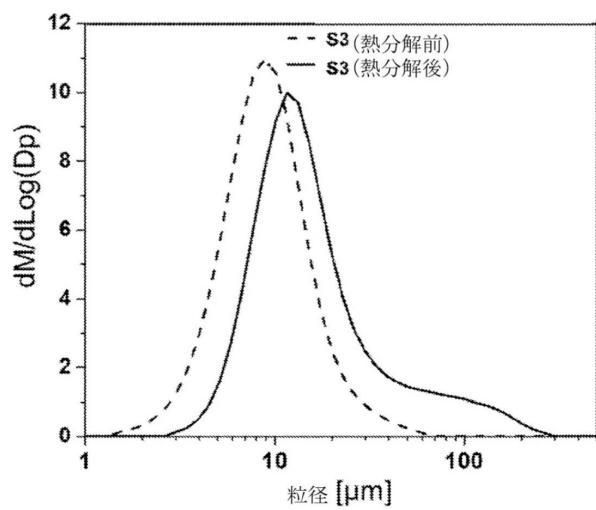
40

50

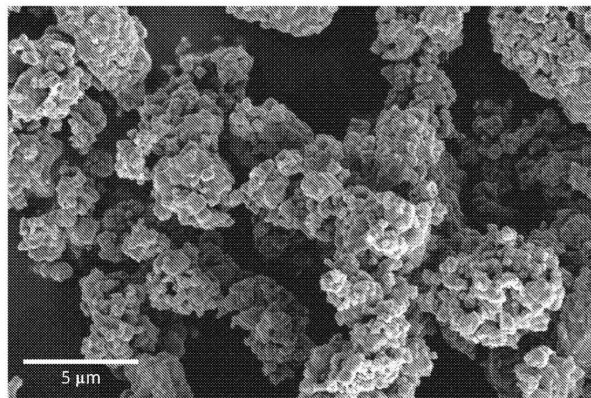
【 図 7 】



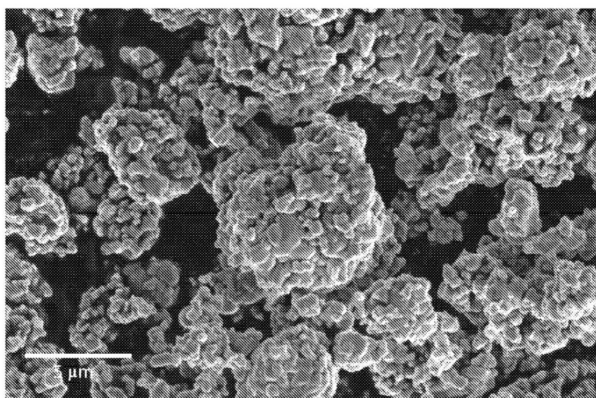
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 1 0 】



10

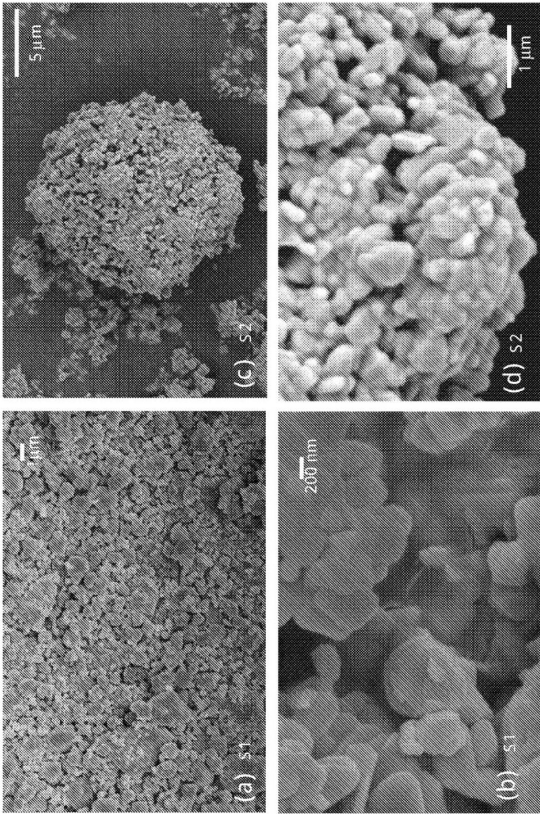
20

30

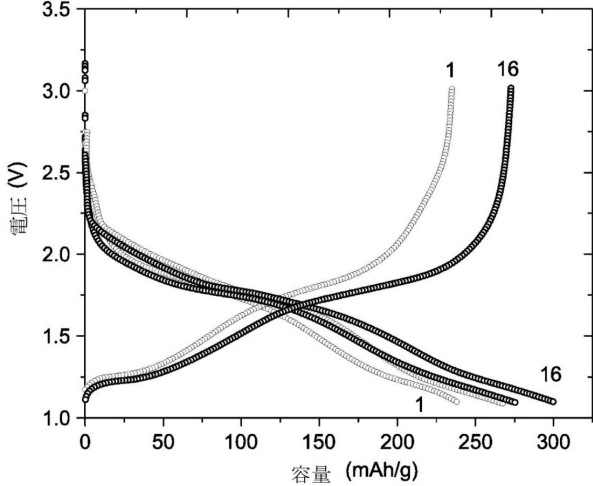
40

50

【図 1 1】



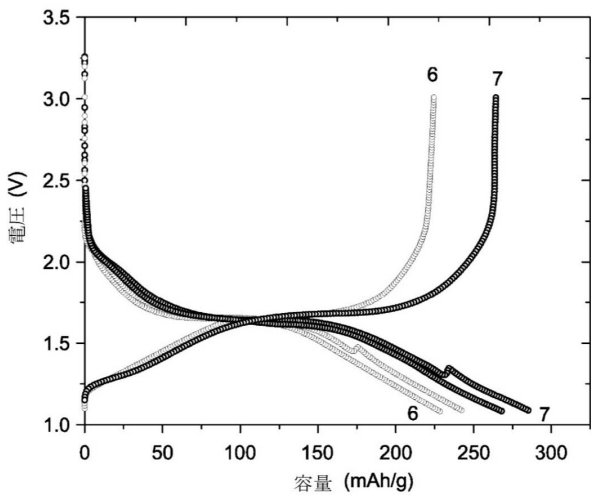
【図 1 2】



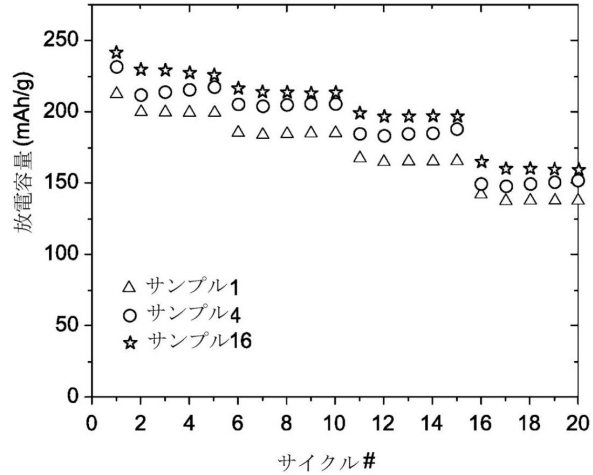
10

20

【図 1 3】



【図 1 4】

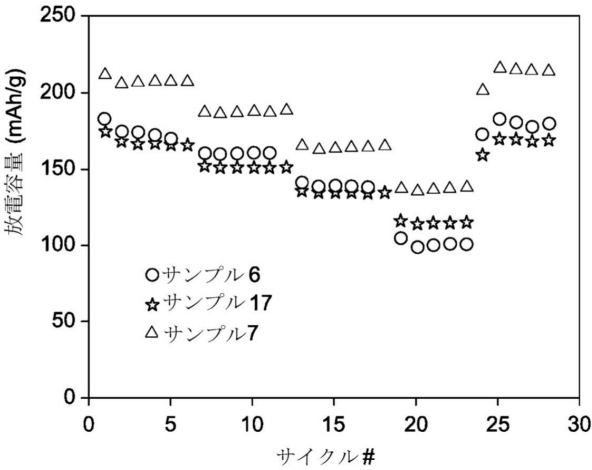


30

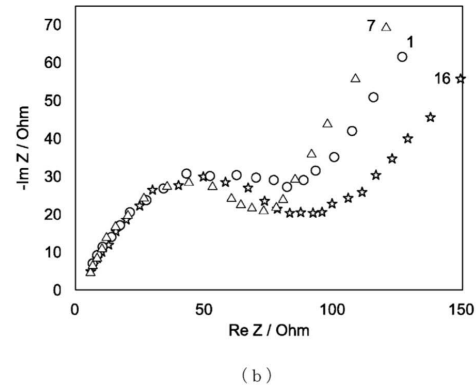
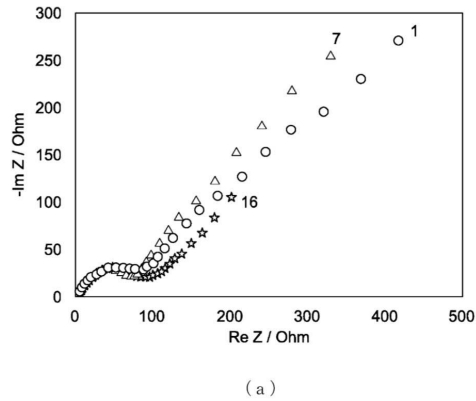
40

50

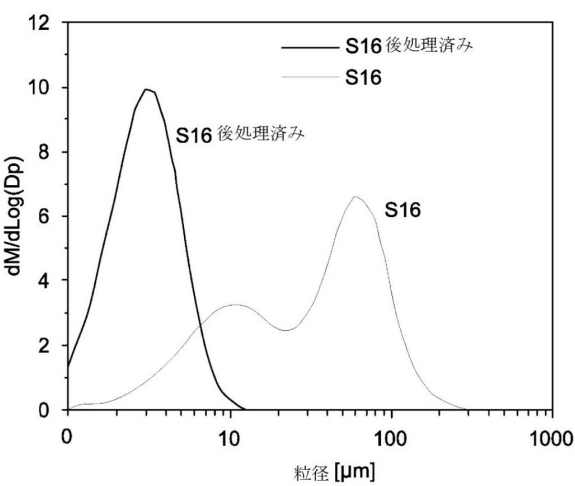
【図 1 5】



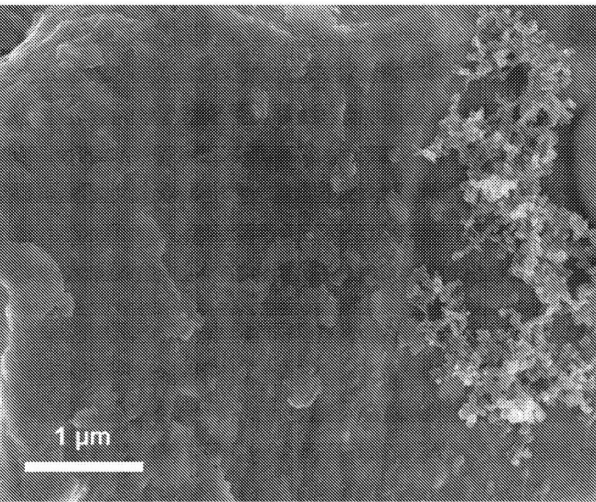
【図 1 6】



【図 1 7】



【図 1 8】



10

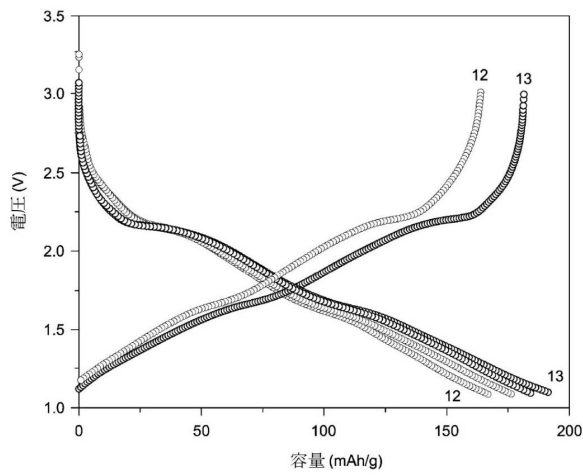
20

30

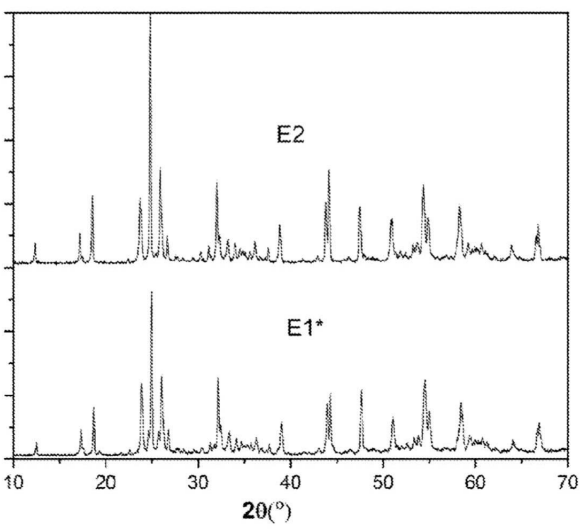
40

50

【図 19】

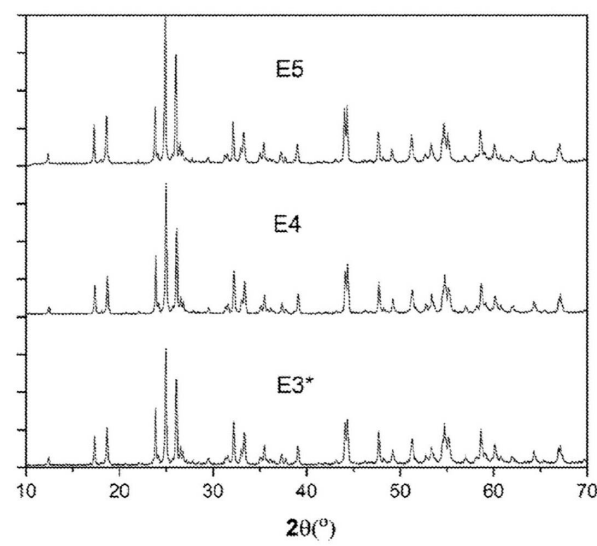


【図 E 1】

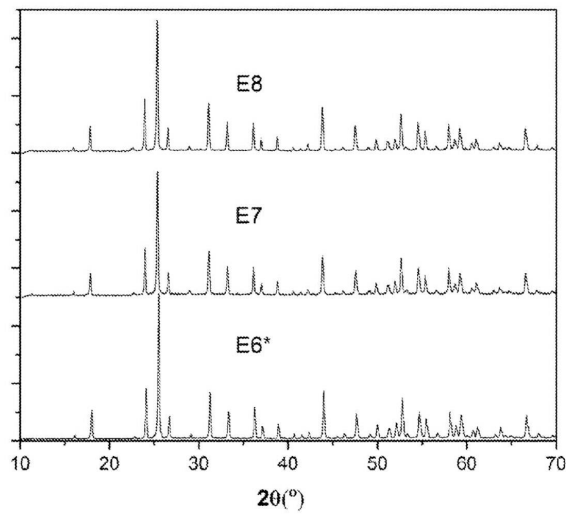


10

【図 E 2】



【図 E 3】



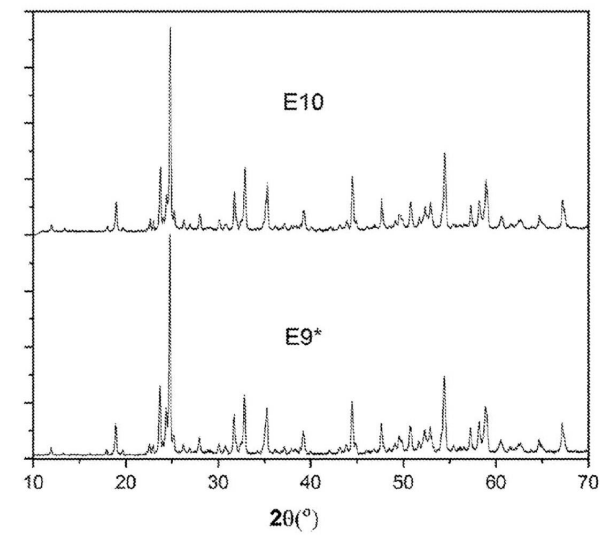
20

30

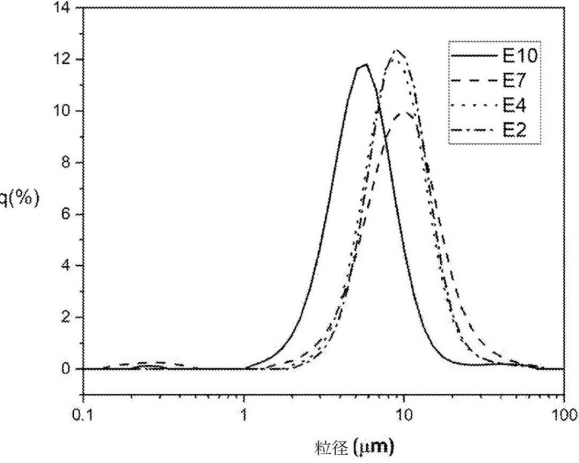
40

50

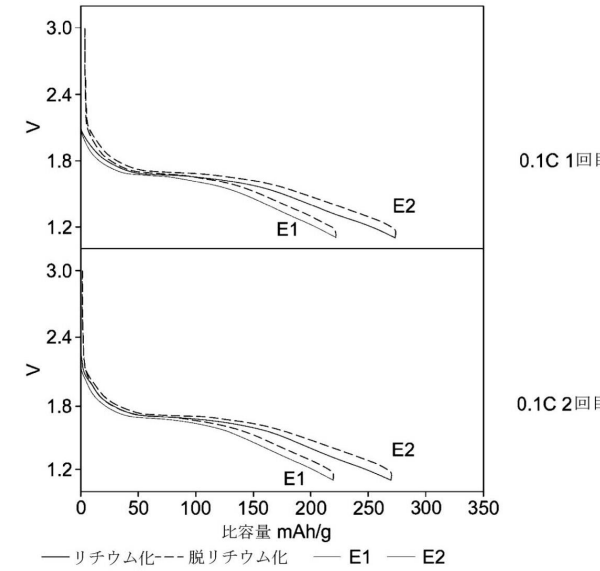
【図 E 4】



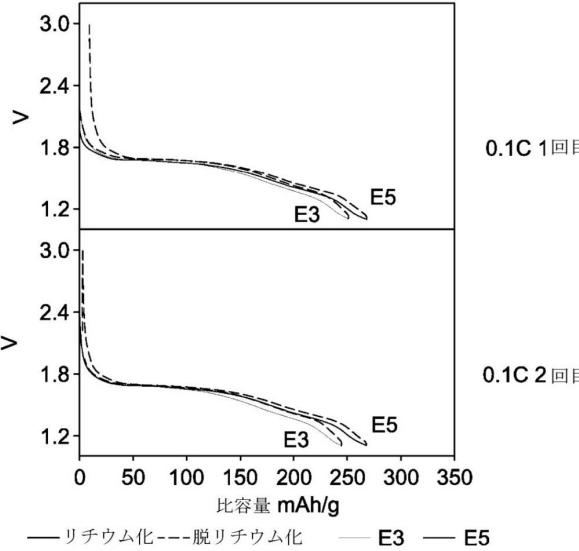
【図 E 5】



【図 E 6】



【図 E 7】



10

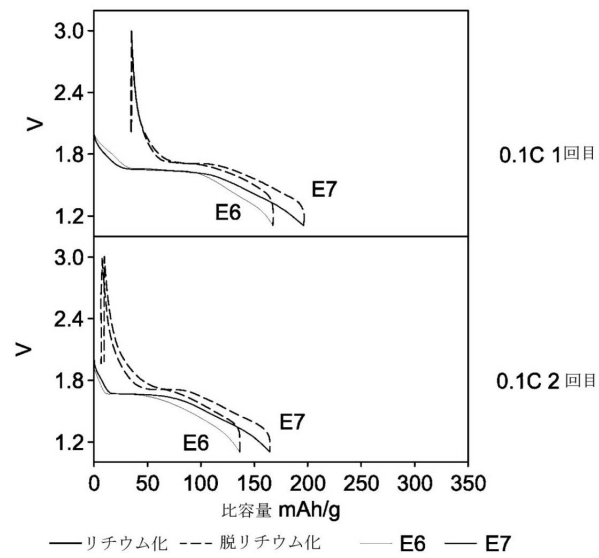
20

30

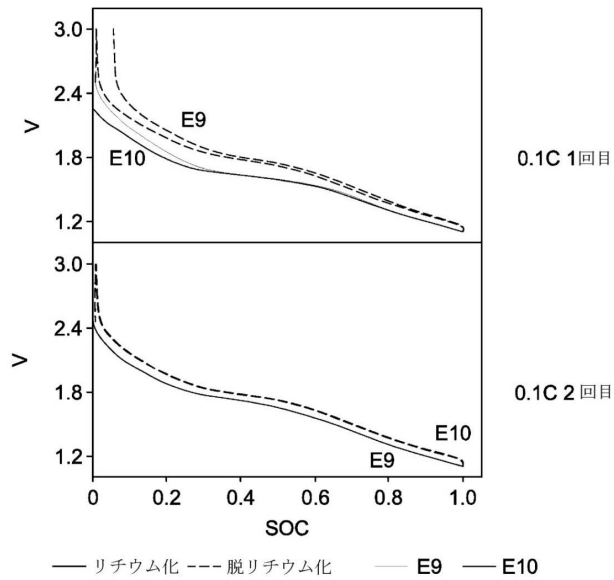
40

50

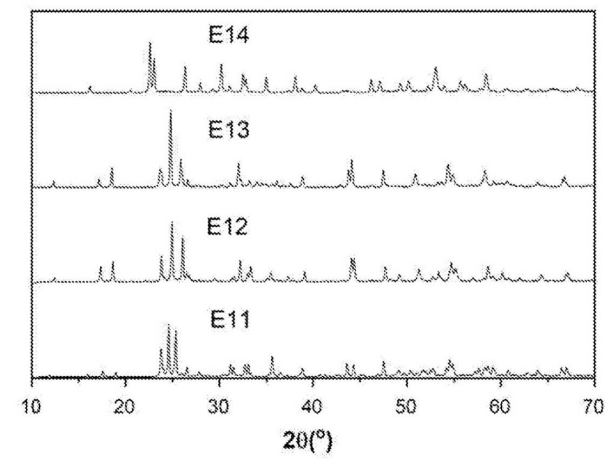
【図 E 8】



【図 E 9】



【図 E 1 0】



10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和3年7月22日(2021.7.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $[M] [Nb]_y [O]_z$ によって表される活電極材料であって、

10

前記活電極材料が酸素欠損であり、

MがMg、Cr、W、Mo、Cu、Ga、Ge、Ca、K、Ni、Co、Al、Sn、
Mn、Ce、Sb、Y、La、Hf、Ta、Zn、In、またはCdの1つからなり、

yが $0.5 \leq y \leq 4.9$ を満たし、

zが $4 \leq z \leq 12.4$ を満たす、前記活電極材料。

【請求項2】

zが $z = (z' - z' \alpha)$ として定義され、 α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、請求項1に記載の活電極材料。

【請求項3】

(i) Mが、Mo、W、Al、Zn、Ga、Ge、Ta、Cr、Cu、K、Mg、Ni
、もしくはHfの1つからなる、または

20

(ii) Mが、Mo、W、Al、Zn、Ga、もしくはGeの1つからなる、または

(iii) Mが、Mo、W、Al、もしくはZnの1つからなる、先行請求項のいずれかに記載の活電極材料。

【請求項4】

一般式 $[M]_x [Nb]_y [O]_{(z' - z' \alpha)}$ によって表され、

$MoNb_{12}O_{(33-33\alpha)}$

$WNb_{12}O_{(33-33\alpha)}$

$W_7Nb_4O_{(31-31\alpha)}$

$W_9Nb_8O_{(47-47\alpha)}$

30

$Zn_2Nb_{34}O_{(87-87\alpha)}$

$Cu_2Nb_{34}O_{(87-87\alpha)}$

$AlNb_{11}O_{(29-29\alpha)}$

$GaNb_{11}O_{(29-29\alpha)}$

$GeNb_{18}O_{(47-47\alpha)}$

$W_{16}Nb_{18}O_{(93-93\alpha)}$

$W_5Nb_{16}O_{(55-55\alpha)}$

$AlNb_{49}O_{(124-124\alpha)}$

$GaNb_{49}O_{(124-124\alpha)}$ からなる群から選択され、

α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、先行請求項のいずれかに記載の活電極材料。

40

【請求項5】

一般式 $[M]_x [Nb]_y [O]_{(z' - z' \alpha)}$ によって表され、

$MoNb_{12}O_{(33-33\alpha)}$

$WNb_{12}O_{(33-33\alpha)}$

$W_7Nb_4O_{(31-31\alpha)}$

$W_9Nb_8O_{(47-47\alpha)}$

$Zn_2Nb_{34}O_{(87-87\alpha)}$

$AlNb_{11}O_{(29-29\alpha)}$

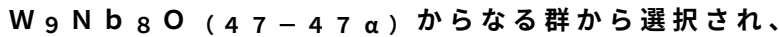
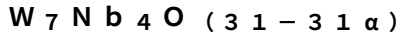
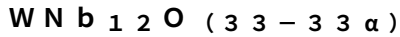
$GeNb_{18}O_{(47-47\alpha)}$ からなる群から選択され、

α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、先行請求項のいずれかに記載の活電極材料。

50

【請求項 6】

一般式 $[M]_x [Nb]_y [O]_{(z' - z' \alpha)}$ によって表され、



α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、先行請求項のいずれかに記載の活電極材料。

【請求項 7】

前記活電極材料は式 $MoNb_{12}O_{(33-33\alpha)}$ を有し、 α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、請求項 1 に記載の活電極材料。

【請求項 8】

前記活電極材料は式 $WNb_{12}O_{(33-33\alpha)}$ を有し、 α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、請求項 1 に記載の活電極材料。

【請求項 9】

前記活電極材料は式 $W_5Nb_{16}O_{(55-55\alpha)}$ を有し、 α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、請求項 1 に記載の活電極材料。

【請求項 10】

前記活電極材料は式 $W_7Nb_4O_{(31-31\alpha)}$ を有し、 α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、請求項 1 に記載の活電極材料。

【請求項 11】

前記活電極材料は式 $Zn_2Nb_{34}O_{(87-87\alpha)}$ を有し、 α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、請求項 1 に記載の活電極材料。

【請求項 12】

前記活電極材料は式 $AlNb_{11}O_{(29-29\alpha)}$ を有し、 α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、請求項 1 に記載の活電極材料。

【請求項 13】

前記活電極材料が、一般式 $[W]_x [Nb]_y [O]_z$ によって表され、任意選択で、前記活電極材料が、 $WNb_{12}O_{(33-33\alpha)}$ 、 $W_7Nb_4O_{(31-31\alpha)}$ 、 $W_9Nb_8O_{(47-47\alpha)}$ 、 $W_{16}Nb_{18}O_{(93-93\alpha)}$ 、および $W_5Nb_{16}O_{(55-55\alpha)}$ から選択され、 α が $0 < \alpha \leq 0.05$ を満たす、請求項 1 に記載の活電極材料。

【請求項 14】

X線回折によって決定された前記活電極材料の結晶構造は、未改質形態の前記活電極材料の結晶構造に対応し、前記未改質形態は、前記一般式 $[M]_x [Nb]_y [O]_z$ によって表され、前記未改質形態は酸素欠損ではなく、前記未改質形態は、 $M_2^I Nb_5 O_{13}$ 、 $M_2^I Nb_{10.8} O_{30}$ 、 $M_2^{II} Nb_2 O_6$ 、 $M_2^{II} Nb_{34} O_{87}$ 、 $M_2^{II} Nb_{11} O_{29}$ 、 $M_2^{III} Nb_{49} O_{124}$ 、 $M_2^{IV} Nb_{24} O_{62}$ 、 $M_2^{IV} Nb_2 O_7$ 、 $M_2^{IV} Nb_{10} O_{29}$ 、 $M_2^{IV} Nb_{14} O_{39}$ 、 $M_2^{IV} Nb_{14} O_{37}$ 、 $M_2^{IV} Nb_6 O_{17}$ 、 $M_2^{IV} Nb_{18} O_{47}$ 、 $M_2^V Nb_9 O_{25}$ 、 $M_2^V Nb_{18} O_5$ 、 $M_2^V Nb_{17} O_{50}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{12} O_{33}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{26} O_{77}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{14} O_{44}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{16} O_{55}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{18} O_{69}$ 、 $M_2^{VI} Nb_2 O_8$ 、 $M_2^{VI} Nb_{18} O_{93}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{22} O_{115}$ 、 $M_2^{VI} Nb_8 O_{47}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{54} O_{381}$ 、 $M_2^{VI} Nb_{20} O_{143}$ 、 $M_2^{VI} Nb_4 O_{31}$ 、 $M_2^{VI} Nb_2 O_{50}$ 、 $M_2^{VI} Nb_2 O_{14}$ 、及び $M_2^{VI} Nb_{12} O_{63}$ から選択され、前記数字 I、II、III、IV、V、及び VI は、M の酸化状態を表す、先行請求項のいずれかに記載の活電極材料。

【請求項 15】

前記材料の少なくとも一部は、Wadsworth-Roth 結晶構造及び／または正方晶タングステンブロンズ結晶構造を有する、または実質的に全ての前記活電極材料は、Wadsworth-Roth 結晶構造及び／または正方晶タングステンブロンズ結晶構造を有する、先行請求項のいずれか 1 項に記載の活電極材料。

【請求項 16】

前記活電極材料は、複数の一次結晶子を含み、前記一次結晶子の一部または全ては、任意選択で二次粒子に凝集する、先行請求項のいずれか 1 項に記載の活電極材料。

【請求項 17】

前記一次結晶子の平均直径は、 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である、請求項 16 に記載の活電極材料。

【請求項 18】

前記一次結晶子の一部または全ては、二次粒子に凝集し、前記二次粒子の平均直径は、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ である、請求項 16 または請求項 17 に記載の活電極材料。

【請求項 19】

前記活電極材料は、前記一次結晶子及び／または前記二次粒子の表面に形成された炭素被覆を含む、請求項 16 ～ 18 のいずれかに記載の活電極材料。

【請求項 20】

前記炭素被覆は、前記活電極材料の総重量に基づいて、最大で $5\text{ w/w}\%$ までの量で存在する、請求項 19 に記載の活電極材料。

【請求項 21】

前記活電極材料は、 $0.1 \sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ 、または $0.5 \sim 50\text{ m}^2/\text{g}$ 、または $1 \sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の BET 表面積を有する、先行請求項のいずれかに記載の活電極材料。

【請求項 22】

X 線回折分析によって決定された前記活電極材料の結晶構造が、

(i) $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$

$\text{W}_9\text{Nb}_8\text{O}_{47}$

$\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$

$\text{Cu}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$

$\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$

$\text{GaNb}_{11}\text{O}_{29}$

$\text{GeNb}_{18}\text{O}_{47}$

$\text{W}_{16}\text{Nb}_{18}\text{O}_{93}$

$\text{W}_5\text{Nb}_{16}\text{O}_{55}$

$\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$

$\text{GaNb}_{49}\text{O}_{124}$ 、または

(ii) $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{W}_4\text{Nb}_7\text{O}_{31}$

$\text{W}_9\text{Nb}_8\text{O}_{47}$

$\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$

$\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$

$\text{GeNb}_{18}\text{O}_{47}$ 、または

(iii) $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$

$\text{W}_9\text{Nb}_8\text{O}_{47}$

の 1 つ以上の結晶構造に対応する、先行請求項のいずれか 1 項に記載の活電極材料。

【請求項 23】

Li 及び／または Na をさらに含む、先行請求項のいずれか 1 項に記載の活電極材料。

【請求項 24】

アノード、カソード、及び前記アノードと前記カソードとの間に配置された電解質を含

10

20

30

40

50

む電気化学デバイスであって、前記アノードが、請求項 1～23 のいずれか 1 項に記載の電極活物質を含む、前記電気化学デバイス。

【請求項 25】

(i) リチウムイオン電池の充電及び放電のために、前記リチウムイオン電池のカソード及び電解質と併用して、アノードにおけるアノード活物質、もしくはアノード活物質の成分として、または (ii) ナトリウムイオン電池の充電及び放電のために、前記ナトリウムイオン電池のカソード及び電解質と併用して、アノードにおけるアノード活物質、もしくはアノード活物質の成分として、請求項 1～23 のいずれか 1 項に記載の電極活物質を使用する方法。

【請求項 26】

請求項 1～23 のいずれか 1 項に記載の電極活物質を、(i) リチウムイオン電池用のアノード活物質として、もしくはリチウムイオン電池用のアノード活物質に加工する方法であって、前記方法は、リチウムイオンを前記アノード活物質に拡散させることを含み、または請求項 1 から 23 のいずれか 1 項に記載の電極活物質を、(ii) ナトリウムイオン電池用のアノード活物質として、もしくはナトリウムイオン電池用のアノード活物質に加工する方法であって、前記方法は、ナトリウムイオンを前記アノード活物質に拡散させることを含み、前記方法。

【請求項 27】

請求項 1～23 のいずれか 1 項に記載の活電極材料の製造方法であって、前記方法は、1 つ以上の前駆体材料を提供することと、
前記前駆体材料を混合して前駆体材料混合物を形成することと、
前記前駆体材料混合物を 400℃～1350℃の温度範囲で熱処理して、前記活電極材料を形成することと、
のステップを含む、前記方法。

【請求項 28】

前記 1 つ以上の前駆体材料は、M 源及び Nb 源を含む、請求項 27 に記載の活電極材料の製造方法。

【請求項 29】

前記前駆体材料は、1 つ以上の金属酸化物、金属水酸化物、金属塩またはシュウ酸塩を含む、請求項 27 または請求項 28 に記載の活電極材料の製造方法。

【請求項 30】

前記 1 つ以上の前駆体材料は粒子状材料であり、任意選択で直径が 20 μm 未満の平均粒径を有する、請求項 27～29 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 31】

前記前駆体材料を混合して前駆体材料混合物を形成する前記ステップは、乾式または湿式遊星ボールミル粉碎、ローリングボールミル粉碎、高せん断ミル粉碎、エアジェットミル粉碎、及び／または衝撃ミル粉碎から選択されるプロセスによって実行される、請求項 27～30 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 32】

前記前駆体材料混合物を熱処理する前記ステップは、1 時間から 14 時間の時間にわたって実行される、請求項 27～31 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 33】

前記前駆体材料混合物を熱処理する前記ステップは、気体雰囲気中で実行され、前記気体は、空気、N₂、Ar、He、CO₂、CO、O₂、H₂、及びそれらの混合物から選択される、請求項 27～32 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 34】

前記方法は、
(i) 前記活電極材料を熱処理すること、
(ii) 前記活電極材料を炭素源と混合すること、及び任意選択で、前記混合物をさらに加熱し、それによって前記活電極材料上に炭素被覆を形成すること、

(i i i) 前記活電極材料を噴霧乾燥させること、及び／または

(i v) 前記活電極材料を粉碎して、前記活電極材料の粒径を変更すること、
から選択された1つ以上の後処理ステップを含む、請求項27～33のいずれか1項に記載の方法。

【請求項35】

前記方法は、不活性ガス雰囲気中または還元性ガス雰囲気中で、500℃を超える温度で前記活電極材料を熱処理して、前記活電極材料中に酸素欠損を形成する後処理ステップを含む、請求項27～34のいずれか1項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2020/052486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/131

ADD.

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)

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	R CAVA ET AL: "Lithium insertion, electrical conductivity, and chemical substitution in various crystallographic shear structures", SOLID STATE IONICS, vol. 9-10, 1 December 1983 (1983-12-01), pages 407-411, XP055761572, NL ISSN: 0167-2738, DOI: 10.1016/0167-2738(83)90267-9 page 408 ----- -/--	1-7, 15, 23

☒ 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

4 January 2021

Date of mailing of the international search report

18/01/2021

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Radeck, Stephanie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2020/052486

Q(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	D. SARITHA ET AL: "Electrochemical Li insertion studies on WNb12033-A shear ReO ₃ type structure", JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, vol. 183, no. 5, 1 May 2010 (2010-05-01), pages 988-993, XP055761573, US ISSN: 0022-4596, DOI: 10.1016/j.jssc.2010.03.003 title; p. 988: "1. Introduction"; p. 989: "3.2 Chemical Li insertion" -----	1-3,8, 16-18, 22,23
X	KENT J. GRIFFITH ET AL: "Niobium tungsten oxides for high-rate lithium-ion energy storage", NATURE, vol. 559, no. 7715, 1 July 2018 (2018-07-01), pages 556-563, XP055761574, London ISSN: 0028-0836, DOI: 10.1038/s41586-018-0347-0 abstract; figure 5; p. 556, left column; p. 558: table 1 -----	1-3,9, 13,15, 19,20,23
X	D. SARITHA: "Electrochemical analysis of tungsten bronze-type phases, W ₉ Nb ₈ O ₄₇ and W ₇ Nb ₄ O ₃₁ , synthesised by sol-gel method", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: B, vol. 228, 1 February 2018 (2018-02-01), pages 218-223, XP055761575, AMSTERDAM, NL ISSN: 0921-5107, DOI: 10.1016/j.mseb.2017.12.007 abstract with p. 221: "3.1.2 W ₇ Nb ₄ O ₃₁ "; p. 222: "3.2 Studies on the electrochemical insertion of lithium" -----	1-3,10, 23
X	CN 109 360 978 A (AAC TECH NANJING INC) 19 February 2019 (2019-02-19) claims 1-4; figure 1 -----	1-3,11, 24-26
X	XIAOMING LOU ET AL: "New Anode Material for Lithium-Ion Batteries: Aluminum Niobate (AlNb ₁₁ O ₂₉)", ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, vol. 11, no. 6, 4 February 2019 (2019-02-04), pages 6089-6096, XP055761577, US ISSN: 1944-8244, DOI: 10.1021/acsami.8b20246 abstract; p. 6092, left column; figures 1, 4e ----- -/--	1-3,12, 17,21, 23,27-35

2

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

page 2 of 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2020/052486

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& Xiaoming Lou ET AL: "Supporting Information A New Anode Material for Lithium-Ion Batteries: Aluminum Niobate (AlNb11029)", 13 February 2019 (2019-02-13), XP055762060, Retrieved from the Internet: URL:https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acsami.8b20246 [retrieved on 2020-12-21] -----	

Information on patent family members

PCT/GB2020/052486

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

40

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)	
C 0 1 G	33/00 (2006.01)	C 0 1 G	33/00	A	
C 0 1 G	39/00 (2006.01)	C 0 1 G	39/00	Z	
(32)優先日 令和2年6月3日(2020.6.3)					
(33)優先権主張国・地域又は機関 英国(GB)					
(31)優先権主張番号 2011681.0					
(32)優先日 令和2年7月28日(2020.7.28)					
(33)優先権主張国・地域又は機関 英国(GB)					
(31)優先権主張番号 2013576.0					
(32)優先日 令和2年8月28日(2020.8.28)					
(33)優先権主張国・地域又は機関 英国(GB)					
(81)指定国・地域 AP(BW,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,MC,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,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,T,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW イギリス国ケンブリッジ シービー 2 2 ・ 3 エフジー, ソーストン, ウェスト・ウェイ, ケンブリッジ・サウス 9					
(72)発明者 ドウ・ラ・ヴェルピリエール, ジャン イギリス国ケンブリッジ シービー 2 2 ・ 3 エフジー, ソーストン, ウェスト・ウェイ, ケンブリッジ・サウス 9					
(72)発明者 サンダーナム, スミトラ イギリス国ケンブリッジ シービー 2 2 ・ 3 エフジー, ソーストン, ウェスト・ウェイ, ケンブリッジ・サウス 9					
(72)発明者 チャン, ワンウェイ イギリス国ケンブリッジ シービー 2 2 ・ 3 エフジー, ソーストン, ウェスト・ウェイ, ケンブリッジ・サウス 9					
(72)発明者 ハウク, マウリッツ・イー イギリス国ケンブリッジ シービー 2 2 ・ 3 エフジー, ソーストン, ウェスト・ウェイ, ケンブリッジ・サウス 9					
F ターム (参考) 4G048 AA03 AA04 AA08 AB01 AB04 AB05 AC06 AD03 AE05 5H029 AJ03 AL03 AM03 AM05 AM07 CJ02 CJ08 CJ28 HJ01 HJ02 HJ05 HJ07 5H050 AA08 BA15 BA17 CB03 DA09 EA08 FA18 GA02 GA05 GA10 GA22 GA27 HA01 HA02 HA05 HA07 HA14 HA20					