

(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
2022年1月27日(27.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/019314 A1

(51) 国際特許分類:

C01G 31/00 (2006.01) *H01G 11/30* (2013.01)
H01M 4/36 (2006.01) *C01B 32/05* (2017.01)
H01M 4/485 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/027229

(22) 国際出願日: 2021年7月20日(20.07.2021)

(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 2020-124698 2020年7月21日(21.07.2020) JP

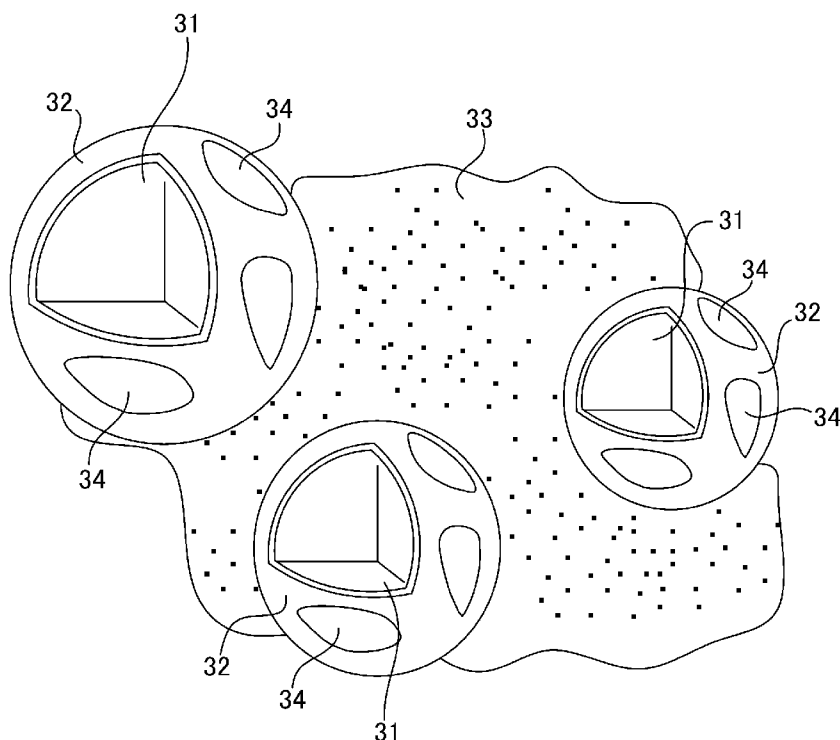
(71) 出願人: 日本ケミコン株式会社
(NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) [JP/

JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目
6番4号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 直井 勝彦(NAOI Katsuhiko); 〒1838538
東京都府中市晴見町3-8-1 国立大学法人
東京農工大学内 Tokyo (JP). 直井 和子(NAOI
Wako); 〒1830002 東京都国立市東1-3-1
6 アトランティス国立901号室 Tokyo (JP).
岩間 悦郎(IWAMA Etsuro); 〒1838538 東京都
府中市晴見町3-8-1 国立大学法人東京農
工大学内 Tokyo (JP). 松村 圭祐(MATSUMURA
Keisuke); 〒1838538 東京都府中市晴見町3-
8-1 国立大学法人東京農工大学内 Tokyo
(JP). 近藤 竜也(KONDO Tatsuya); 〒1418605
東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン
株式会社内 Tokyo (JP). 町田 健治(MACHIDA

(54) Title: LITHIUM VANADIUM OXIDE PARTICLE GROUP, GRANULATED BODY OF LITHIUM VANADIUM OXIDE, AND ELECTRICITY STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: リチウムバナジウム酸化物粒子群、リチウムバナジウム酸化物の造粒体及び蓄電デバイス



(57) Abstract: The present invention provides: a lithium vanadium oxide particle group having high input/output power and high capacity; a granulated body which uses these particles; and an electricity storage device which uses these particles or this granulated body. The present invention is characterized in that: lithium vanadium oxide particles are contained therein, and each one of the lithium vanadium oxide particles has a magneli phase in the



WO 2022/019314 A1

Kenji); 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目 6 番
4 号 日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 木内 光春, 外 (KIUCHI Mitsuharu et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 1 丁目 6 番 1
3 号 虎ノ門吉荒ビルディング 5 階 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, 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, 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, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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), ユーラシア (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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

particle surface, said magneli phase being represented by chemical formula V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 8$). The magneli phase may be a simple phase composed of V_4O_7 or a compound selected from among compounds represented by general formula V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 8$), or a mixed phase composed of two or more of these compounds.

(57) 要約: 高入出力及び大容量のリチウムバナジウム酸化物粒子群及びこの粒子を用いた造粒体並びにこの粒子又は造粒体を用いた蓄電デバイスを提供する。リチウムバナジウム酸化物粒子が含まれ、前記リチウムバナジウム酸化物粒子は、粒子表面に化学式 V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 8$) で表されるマグネリ相を有すること、を特徴とする。マグネリ相は、例えば V_4O_7 若しくは一般式 V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 8$) で表される化合物から選ばれる何れか単体又は2以上の混相であってもよい。

明 細 書

発明の名称：

リチウムバナジウム酸化物粒子群、リチウムバナジウム酸化物の造粒体及び蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムバナジウム酸化物粒子群、リチウムバナジウム酸化物の造粒体及びこの粒子群や造粒体を正極又は負極に用いた蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] デジタルカメラやスマートフォンや携帯型PCの急速な普及、燃料の高騰や環境負荷に対する意識の高まり、更には自動車の動力用又はスマートグリッドの蓄電用への応用の期待により、二次電池やハイブリッドキャパシタといった蓄電デバイスの開発が活発になっている。

[0003] 二次電池には、リチウムイオンの脱挿入可能な正極材料を集電体の表面に固着させた正極、及びリチウムイオンの脱挿入可能な負極材料を集電体の表面に固着させた負極が使用されている。また、ハイブリッドキャパシタには、活性炭等の電気二重層作用を奏する活物質を集電体表面に形成した正極、リチウムイオンの脱挿入可能な負極材料を集電体の表面に固着させた負極が使用されている。これら蓄電デバイスは、高い使用電圧、高いエネルギー密度、軽量、長耐用年数などの利点を有しており、最良の選択として活発な開発が続いている。リチウムイオンの脱挿入可能な電極材料の候補としては、例えばコバルト酸リチウム、リン酸鉄リチウム、チタン酸リチウム、リン酸マンガンリチウム、バナジウム酸リチウム等が知られている。

[0004] これらリチウムイオンの脱挿入可能な電極材料の中でも、化学式 Li_3VO_4 のバナジン酸リチウムに代表されるリチウムバナジウム酸化物は、充放電電位（vs Li/Li^+ ）がチタン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）及びB型酸化チタン（ TiO_2 （B））よりも低い。そのため、リチウムバナジウム酸

化物を蓄電デバイスの負極材料として用いると、その蓄電デバイスは高エネルギー密度を達成する。

[0005] 一方、このリチウムバナジウム酸化物は、充放電電位（ $v_{s} \text{ Li/Li}^{+}$ ）がグラファイトよりも高い。そのため、リチウムバナジウム酸化物を蓄電デバイスの負極材料として用いると、その蓄電デバイスは高い安全性が期待できる。

[0006] 更に、リチウムバナジウム酸化物を負極材料として用いたキャパシタの理論容量は、チタン酸リチウムと比べると2倍以上であるとの報告がある。サイクル特性においても、リチウムバナジウム酸化物結晶体を負極材料として用いたキャパシタは、高い容量維持率及び高い充放電効率を維持するものである。

[0007] 但し、リチウムバナジウム酸化物は電気伝導性が低いという蓄電デバイスにおけるデメリットも有する。そこで、リチウムバナジウム酸化物に対して導電助剤としてのカーボンを複合化させ、リチウムバナジウム酸化物とカーボンの複合体を電極活物質として用いることが多い。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2008-77847号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、カーボン等の導電助剤を用いることで電気伝導性が改善するものの、容量を発現しないカーボンの存在によりエネルギー密度が低下してしまう問題が新たに生じる。そこで、カーボンの添加量を削減しても高入出力を維持でき、容量を向上できるリチウムバナジウム酸化物の粒子が望まれる。

[0010] 本発明の目的は、上記課題を解決すべく、高入出力及び大容量のリチウムバナジウム酸化物粒子群及びこの粒子を用いた造粒体並びにこの粒子又は造

粒体を用いた蓄電デバイスを提供することである。

課題を解決するための手段

- [0011] 上記目的を達成するため、本発明に係るリチウムバナジウム酸化物粒子群は、リチウムバナジウム酸化物粒子が含まれ、前記リチウムバナジウム酸化物粒子は、粒子表面に化学式 V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 8$) で表されるマグネリ相を有すること、を特徴とする。マグネリ相は、例えば V_4O_7 若しくは一般式 V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 8$) で表される化合物から選ばれる何れか単体又は2以上の混相であってもよい。
- [0012] マグネリ相は電気伝導性が高く、特に V_4O_7 は電気伝導性が導電性カーボンブラックの約10～100倍である。すなわち、このリチウムバナジウム酸化物粒子群は、リチウムバナジウム酸化物としてリチウムイオンの挿脱という活物質の性能を維持しながら、マグネリ相による高電気伝導性が更に付与された特性を有する。そのため、リチウムバナジウム酸化物粒子群に対するカーボンの含有量を少なくすることで、高入出力を維持しながら大容量を発現させることができる。
- [0013] リチウムバナジウム酸化物粒子間に介在し両粒子を繋ぐカーボンを有するようにしてもよい。リチウムバナジウム酸化物粒子の間にカーボンが介在することにより、リチウムバナジウム酸化物粒子同士の接触割合を低下させて凝集を抑止し、更なる高入出力化と大容量化が達成される。
- [0014] 前記リチウムバナジウム酸化物粒子間に介在する前記カーボンは、アモルファスカーボンであり、前記リチウムバナジウム酸化物粒子の表面を覆うグラフィティックカーボンを更に有するようにしてもよい。
- [0015] アモルファスカーボンによってリチウムバナジウム酸化物粒子間に電子パスを作り出すことができる。しかも、電子は、アモルファスカーボンから、アモルファスカーボンより黒鉛化度の高く電気伝導性が高いグラフィティックカーボン、リチウムバナジウム酸化物粒子の表面に存在し最も電気伝導性が高くマグネリ相に受け継がれる。従って、電子がリチウムバナジウム酸化物粒子に円滑に受け渡される。しかも、リチウムバナジウム酸化物粒子の表

面に形成されるグラフィティックカーボンによってリチウムバナジウム酸化物粒子の接触割合を低下させたり、リチウムバナジウム酸化物粒子間に電子パスを作りだしたりするものではないので、リチウムバナジウム酸化物粒子とカーボンの複合体が巨大化せず、高いイオン拡散係数を実現できる。

[0016] 前記カーボンは、炭化したスクロース又はグルコースであるようにしてもよい。炭化したスクロース又はグルコースは、良好な容量を発現し、また出力特性が良好となる。

[0017] 前記リチウムバナジウム酸化物は、4価の金属種がドーピングされた Li_3VO_4 を含むようにしてもよい。また、前記4価の金属種は、 Si であるようにしてもよい。

[0018] このリチウムバナジウム酸化物粒子群で構成される造粒体も本発明の態様の1つである。この造粒体は、リチウムバナジウム酸化物粒子群の各粒子が粒界を保ちながら集まって成る内層と、リチウムバナジウム酸化物粒子の少なくとも一部が粒界無く繋がって成り、前記内層を包み込む外層殻と、を有すること、を特徴とする。

[0019] 即ち、造粒体は、外層殻で内層を包み込んだカプセル構造を有する。内層には、リチウムバナジウム酸化物の複数の粒子が凝集せずにナノ粒子を保って存在する。内層のナノ粒子は、凝集していないので蓄電デバイスの高入出力化に寄与する。一方、これら内層のナノ粒子は、リチウムバナジウム酸化物の複数の粒子が凝集した外層殻で包み込まれておりバラバラにならず、電極活物質層の成形性及び保形性は良好となる。内層において凝集していない状態とは、リチウムバナジウム酸化物の複数の粒子が粒界を保って存在する状態をいい、外層殻において凝集した状態とは、リチウムバナジウム酸化物の粒子の少なくとも一部が粒界無く繋がっている状態をいう。

[0020] アモルファスカーボンは、造粒体全体に対して3.0以上8.0wt%以下の割合で含まれるようにしてもよい。この範囲であると、造粒体は良好な容量を発現し、また出力特性が良好となる。

[0021] 前記外層殻は、50nm以上150nm以下で開口し、前記内層と造粒体

外部とを連通させる隙間部を有するようにしてもよい。50nm以上150nm以下で開口した隙間部は、電解液を内層へ浸透させることができる。即ち、外層殻によって造粒体がカプセル構造になっていても、内層のナノ粒子にリチウムイオンを届かせることができ、蓄電デバイスの高入出力化と電極活物質層の成形性及び保形性が更に高度に両立する。

[0022] 前記外層殻の前記リチウムバナジウム酸化物の粒子である外層粒子の少なくとも一部は、内部中空であるようにしてもよい。外層殻についても電極活物質で形性されているため、容量の発現に寄与する。外層殻の外層粒子は、内層の粒子と異なり表面が他の粒子と繋がって電解液に触れ難くなっているが、一方で電解液が貯留されるように内部中空になっているので、電解液に触れる表面積は大きく、また外層粒子の内部への距離も短く、リチウムイオンの挿脱が容易である。

[0023] このリチウムバナジウム酸化物粒子群又は造粒体が正極又は負極に含まれる蓄電デバイスも本発明の態様の1つである。造粒体を含む場合、前記外層殻の一部が崩れて前記内層の一部又は全部が露出した前記造粒体が含まれるようにしてもよい。これにより、電極活物質層の保形成及び成形性を大きく損なうことなく、内層粒子を電解液により多く晒すことができ、蓄電デバイスの容量を向上させ、更なる高入出力化を実現できる。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、複合化するカーボンの量を減らしても入出力を高めることができ、高入出力及び大容量のリチウムバナジウム酸化物粒子群を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]リチウムバナジウム酸化物群を示す模式図である。

[図2]リチウムバナジウム酸化物の造粒体の断面図である。

[図3]外層殻の拡大図であり、外層粒子の一部は断面が描かれている。

[図4]リチウムバナジウム酸化物の造粒体の製法を示すフローチャートである。

[図5]リチウムバナジウム酸化物の造粒体の表面SEM像を示す写真である。

[図6]リチウムバナジウム酸化物の造粒体の断面SEM像を示す写真である。

[図7]SEM-EDXに基づき造粒体における各元素の分布をマッピングした写真であり、(a)は炭素原子C、(b)は酸素原子O、(c)は珪素原子Si、(d)はバナジウム原子Vの分布を示す。

[図8]造粒体の外層殻をSTEMで観察した写真であり、(a)は暗視野写真、(b)は明視野写真である。

[図9]造粒体の外層殻のSTEM像である。

[図10]造粒体の内層粒子のTEM像である。

[図11]造粒体の内層のTEM像である。

[図12]造粒体の内層粒子のTEM像である。

[図13]造粒体の内層粒子の縁領域の制限視野ED図である。

[図14]電極活物質層の断面を示すSEM写真である。

[図15]実施例1と比較例1の出力特性を示すグラフである。

[図16]実施例1乃至3及び比較例2の造粒体中のグラフィティックカーボンとアモルファスカーボンの量を示すグラフである。

[図17]比較例2並びに実施例1乃至3のハーフセルの放電電流密度と放電容量との関係を示すグラフである。

[図18]実施例1並びに実施例4乃至6のハーフセルの放電電流密度と放電容量との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0026] 本発明を実施する形態について説明するが、本願発明は以下の実施形態に限定されるものでない。

[0027] (リチウムバナジウム酸化物粒子)

図1に示すように、リチウムバナジウム酸化物粒子群の各リチウムバナジウム酸化物粒子31はカーボンと複合化されている。リチウムバナジウム酸化物は、代表的には化学式 Li_3VO_4 で表されるバナジン酸リチウムである。好ましくは、4価の金属種Mがドーピングされた Li_3VO_4 であり、化学式 $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ で表され、 Li_3VO_4 と Li_4MO_4 の固溶体である。4

価の金属種Mとしては、S i、T i又はG e等が挙げられる。

[0028] 4 価の金属種Mがドーブされたリチウムバナジウム酸化物は、 Li_3VO_4 を母構造にして、 V^{5+} が M^{4+} と部分置換して格子間Liが導入されている。化学式 $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 中、金属種Mの係数xは好ましくは0.2以上0.4以下である。金属種Mの係数xが0.2以上0.4以下であると、常温を含む少なくとも $-40\sim 60^\circ\text{C}$ の温度範囲で、本リチウムバナジウム酸化物は γ 相のみの単一結晶構造を有する。

[0029] リチウムバナジウム酸化物における γ 相の結晶構造とは、所謂L i S i C O N (Lithium Super Ionic COnductor) 型であり、P n m a 結晶構造である。即ち、 γ 相の結晶構造を有しているリチウムバナジウム酸化物の結晶体は、四面体の LiO_4 配位構造及び四面体の VO_4 配位構造を基本骨格とし、八面体の LiO_6 配位構造を有する。リチウムバナジウム酸化物結晶体が γ 相の結晶構造を有することによって、リチウムイオンの拡散係数が向上する。即ち、拡散係数の対数グラフにおいて容量の増加に伴って拡散係数が急激に落ち込む範囲が無くなる。

[0030] 図1に示すように、リチウムバナジウム酸化物粒子31は一次粒子であり、粒子表面の一部はマグネリ相34に変質している。マグネリ相34は、一般式 $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ ($3 \leq n \leq 8$) で表されるバナジウム酸化物である。このマグネリ相34は、例えば V_4O_7 若しくは一般式 $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ ($3 \leq n \leq 8$) で表される化合物から選ばれる何れか単体又は2以上の混相である。

[0031] このマグネリ相34は、電気伝導性が高く、特に V_4O_7 は電気伝導性が導電性カーボンブラックの約10～100倍である。すなわち、このリチウムバナジウム酸化物粒子群は、リチウムバナジウム酸化物としてリチウムイオンの挿脱という活物質の性能を維持しながら、マグネリ相34による高電気伝導性が更に付与された特性を有する。

[0032] このリチウムバナジウム酸化物粒子31は、大きさに限定はないが粒径が10nm以上50nm以下の範囲に分布することが好ましい。リチウムバナジウム酸化物粒子31の表面にはグラフィティックカーボン32が付着する

。また、リチウムバナジウム酸化物粒子 3 1 間にはアモルファスカーボン 3 3 が存在する。即ち、リチウムバナジウム酸化物粒子 3 1 の粒子群は、リチウムバナジウム酸化物粒子 3 1 とカーボンとが複合化された粒子と、当該粒子を繋ぐカーボンとにより成り立っている。

[0033] アモルファスカーボン 3 3 は、無定形炭素とも呼ばれ、非晶質の炭素材である。アモルファスカーボン 3 3 は、一般的に 2 0 0℃以上の温度範囲で燃焼する。グラフィティックカーボン 3 2 は、黒鉛化度の高いカーボンであり、アモルファスカーボン 3 3 と比べて炭素原子が規則的に配列している。グラフィティックカーボン 3 2 は、一般的に 6 0 0℃以上の温度範囲で燃焼する。

[0034] グラフィティックカーボン 3 2 とアモルファスカーボン 3 3 はリチウムバナジウム酸化物粒子 3 1 間の電子パスとなっており、電気伝導性を向上させている。また、アモルファスカーボン 3 3 はリチウムバナジウム酸化物粒子 3 1 間に介在することにより、リチウムバナジウム酸化物粒子 3 1 の凝集が抑えられた状態を維持している。凝集が抑えられている状態とは、リチウムバナジウム酸化物粒子 3 1 同士が離間し、又はリチウムバナジウム酸化物粒子 3 1 が接触していても結晶は結合しておらず粒界を保っている状態をいう。換言すればリチウムバナジウム酸化物粒子 3 1 の粒界は走査電子顕微鏡等により観察可能である。

[0035] ここで、グラフィティックカーボン 3 2 を厚く付着させて、リチウムバナジウム酸化物粒子 3 1 をグラフィティックカーボン 3 2 のみによって電氣的に接続してもよいが、グラフィティックカーボン 3 2 とリチウムバナジウム酸化物粒子 3 1 とが複合化した粒子が巨大化してしまうし、当該粒子表面とリチウムバナジウム酸化物粒子 3 1 の内部との距離が長くなってしまう。一方、アモルファスカーボン 3 3 によってリチウムバナジウム酸化物粒子 3 1 間を接続すれば、グラフィティックカーボン 3 2 で覆われたリチウムバナジウム酸化物粒子 3 1 の径が大きくならずに済み、高いイオン拡散係数を実現できる。

[0036] 但し、アモルファスカーボン 33 は、後述の造粒体に対して 3.0 wt % 以上 8.0 wt % 以下の範囲で造粒体に含まれるように調整することが好ましい。アモルファスカーボン 33 の含有量が造粒体に対して 0.2 wt % 以下であると、電流密度を下げても容量が発現しにくい。アモルファスカーボン 33 の含有量が造粒体に対して 16.2 wt % 以上であると、グラフィティックカーボン 32 と比べて電気抵抗が低いアモルファスカーボン 33 の割合が増加し、出力特性が低下する。

[0037] 即ち、アモルファスカーボン 33 が造粒体に対して 3.0 wt % 以上 8.0 wt % 以下の範囲で造粒体に含まれていることで、アモルファスカーボン 33 が造粒体に対して 16.2 wt % 以上含まれている場合と比べて、同一電流密度に対して出力できる容量が高く、電流密度が高くなっても出力できる容量の低下が抑制される。

[0038] 尚、リチウムバナジウム酸化物粒子 31 の間に存在するカーボンの全てがアモルファスカーボン 33 でなくともよく、一部が他の黒鉛化されたカーボンであっても、ガラス状のカーボンであってもよい。また、リチウムバナジウム酸化物粒子 31 の表面は少なくとも一部がグラフィティックカーボン 32 で覆われていればよいが、全表面が覆われていることがより好ましい。

[0039] このように、リチウムバナジウム酸化物粒子 31 の粒子群では、リチウムバナジウム酸化物粒子 31 間は、非晶質で電気抵抗が比較的高いアモルファスカーボン 33、炭素電子が規則的に配列して電気伝導性が比較的高いグラフィティックカーボン 32、そして電気伝導性が高いマグネリ相 34 というように、リチウムバナジウム酸化物粒子 31 に近づくにつれて電気伝導性が高くなるように接続されている。従って、電子をリチウムバナジウム酸化物粒子 31 に円滑に導入及び導出することができる。

[0040] 図 2 に示すように、このリチウムバナジウム酸化物粒子 31 の粒子群を造粒体として用いることができる。リチウムバナジウム酸化物粒子 31 の粒子群を造粒体とすることで、リチウムバナジウム酸化物粒子 31 の粒子群を含有させた電極活物質層の成形性及び保形性が向上する。

- [0041] この造粒体は真球体であり、外層殻2と内層3の二重構造になっている。
- 内層3は、真球体の中心を含む球状の核であり、リチウムバナジウム酸化物粒子31の粒子群によって構成されている。外層殻2は内層3を包み込む殻である。即ち、この造粒体は、外層殻2で内層3を包み込んだカプセル構造を有する。外層殻2も内層3もリチウムバナジウム酸化物の粒子を含んで構成されている。
- [0042] 内層3の中心から外層殻2の外表面までを造粒体の半径とし、造粒体の直径は好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下である。造粒体の直径が $1\ \mu\text{m}$ 以上であると、造粒体を含む電極活物質層の成形性及び保形性が良好となる。外層殻2の厚みは好ましくは $100\ \text{nm}$ 以上 $200\ \text{nm}$ 以下である。 $200\ \text{nm}$ 超の厚みがあると、蓄電デバイスの高入出力化と電極活物質層の成形性及び保形性を両立できるが、造粒体に対する外層殻2の割合が大きくなり、造粒体のイオン拡散係数がピークよりも落ち、蓄電デバイスの高入出力化が限定的になってしまう。
- [0043] 外層殻2の厚みは $100\ \text{nm}$ 以上あれば、電極活物質層を形成する過程で外層殻2の少なくとも一部の形状が維持される程度に堅牢となり、電極活物質層を形成し易くなる。そして、外層殻2の厚みが $200\ \text{nm}$ 以下であると、電極活物質層の形成過程において加圧する等して、外層殻2の一部の崩しつつ、他の部分の形状を維持できる。外層殻2の一部の形状が維持されているので、電極活物質層の成形性及び保形性は極度に落ち込むことなく維持できる。一方、外層殻2の一部が崩れることにより、内層3を露出させることができる。内層3の露出により、内層3のリチウムバナジウム酸化物粒子31は容易に電解液に接することができ、イオン拡散係数が更に向上する。
- [0044] この外層殻2は、図3に示すように、リチウムバナジウム酸化物の一次粒子が凝集して構成されている。また、外層殻2にはカーボンが内層3と同量程度に含まれている。外層殻2を構成するリチウムバナジウム酸化物の一次粒子を外層粒子21という。一方、内層3を構成するリチウムバナジウム酸化物粒子31を、以下、内層粒子31ともいう。

- [0045] 外層殻2において凝集とは、外層粒子21の一部又は全部が結晶レベルで一体化し、粒界無く繋がっているように観察できる状態をいい、走査電子顕微鏡にて倍率10万倍で造粒体の表面を確認すればよい。但し、一部の外層粒子21間には隙間部22が残っている。隙間部22は、外層殻2を貫通する細孔であり、造粒体の外部と内層3とを連通させる。隙間部22は、最大開口幅が50nm以上150nm以下に拡がり、蓄電デバイスの電解液が外層殻2を通り抜け可能になっている。50nm以上の開口を有する隙間部22であれば電解液を通過させることができるが、一方、150nm超の隙間が開くと、外層殻2の堅牢性がピークから低下していく。
- [0046] 外層粒子21は内部に中空部23を有する。即ち、外層粒子21の内部は空洞である。蓄電デバイスにおいて外層粒子21の中空部23は電解液で満たされており、外層粒子21が電解液に接する表面積が大きくなるため、外層殻2に発現する容量は大きくなり、また外層粒子21が凝集していてもイオン拡散係数を向上させることができる。内部空間の直径は5nm以上30nm以下が好ましい。内部空間の直径がこの範囲であると、外層粒子21が崩れ難くなり、電極活物質層の成形性及び保形成が向上する。
- [0047] 外層粒子21の粒径は、50nm以上100nm以下の範囲に分布することが好ましい。外層粒子21の粒径が50nm以上であると、50nm以上150nm以下の開口幅を有する隙間部22が外層粒子21間に発生し易くなる。50nm以上150nm以下の開口幅を有する隙間部22は、造粒体の堅牢性に影響が少ない一方、電解液を通り抜けさせ易い。一方、外層粒子21の粒径が100nm超になると、隙間部22が大きくなっていき、隙間部22の開口幅が150nm超になると、造粒体の堅牢性がピークから落ちていく。
- [0048] カーボンは内層3のみならず、外層殻2にも含まれる。外層殻2についても外層粒子21とカーボンとの複合体を含んで構成される。外層殻2及び内層3のカーボンは、炭化した多価アルコール、ポリマー、糖類及びアミノ酸が挙げられる。多価アルコールとしてはエチレングリコール等が挙げられ、

ポリマーとしてはポリビニルアルコール、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルピロリドン又はポリアクリル酸等が挙げられ、糖類としてはガラクトース、マンノース若しくはフルクトース等の単糖類、ラクトース、スクロース若しくはマルトース等の小糖類、グリコーゲン、デンプン若しくはセルロースなどの多糖類、又はこれらの誘導体が挙げられ、アミノ酸としてはグルタミン酸等が挙げられる

[0049] 好ましくは、外層殻 2 及び内層 3 のカーボンは炭化した糖類であり、なかでもスクロース、グルコース又はこれらの混合がより好ましい。スクロースやグルコース等の糖類を炭化させて成るカーボンを含む造粒体は、出力特性が良好となる。即ち、スクロースやグルコースを炭化させて成るカーボンを含む造粒体は、幅広い範囲の電流密度に対して出力できる容量が大きく、高い電流密度で出力しても大きな容量を引き出すことができる。

[0050] この造粒体は粒径が例えば $1\ \mu\text{m}$ 以上のように大きくすることができ、造粒体を含む活物質スラリーの成形性及び保形性を向上させることができる。一方、内層 3 にはナノ粒子が多く含まれているため、蓄電デバイスの容量が向上し、また高入出力となる。

[0051] 内層粒子 3 1 は、粒界を保ちながら集まって成り、凝集していない。従って、内層粒子 3 1 の一粒一粒が電解液と全表面又は多くの表面で触れることができ、蓄電デバイスの容量は更に向上し、また更に高入出力となる。これに対し、外層粒子 2 1 は少なくとも一部が粒界無く繋がって堅牢な外層殻 2 を作出する。堅牢な外層殻 2 は、電極活物質層を形成する際に少なくとも一部の形状を維持でき、内層 3 のナノ粒子をバラバラにすることなく、電極活物質層の成形性及び保形性を維持できる。

[0052] 尚、外層殻 2 は、外層粒子 2 1 が粒界無く繋がって密になっても、内層 3 と造粒体外部とを連通させる隙間部 2 2 を有するため、この隙間部 2 2 から内層 3 へ電解液をより効率的に供給することができる。

[0053] しかも、外層殻 2 もリチウムバナジウム酸化物とカーボンの複合体粒子により構成されているから、電極活物質として寄与する。その上、外層粒子 2

1は内部中空であり、内部に電解液を浸透させることができるため、外層粒子21も電解液と接する表面積が大きくなり、また外層粒子21の内部までの距離も短くなるから、外層殻2の部分の容量も大きく発現させることができ、外層殻2の部分もリチウムイオンの移動が高速化する。

[0054] (本リチウムバナジウム酸化物の造粒体の製法)

本リチウムバナジウム酸化物の造粒体は例えば次の通り作製すればよい。即ち、図4に示すように、リチウムバナジウム酸化物を合成し（ステップS01）、得られたリチウムバナジウム酸化物の粒子を必要に応じて粉碎してナノ粒子化し（ステップS02）、リチウムバナジウム酸化物のナノ粒子の表面にカーボン源を付着させ、またリチウムバナジウム酸化物とカーボン源の複合体を造粒し（ステップS03）、加熱によりカーボン源を炭化処理する（ステップS04）。

[0055] ステップS01のリチウムバナジウム酸化物の合成では、まず、リチウム源、バナジウム源、又はこれに加えて4価の金属種M源を混合する。この混合工程では、各材料源を均一に分散させる。各材料源の混合方法としては、例えばミキサーを用いて固相法を用いることができる。ミキサーによる混合方法では、各材料源の混合物に対して、ビーズミル、ロッドミル、ローラミル、攪拌ミル、遊星ミル、振動ミル、ボールミル、ホモジナイザー、ホモミキサーなどにより、物理的な力を加えればよい。また、これらミキサーを用いた湿式での粉碎処理以外にも、例えば、水にリチウムバナジウム酸化物を添加し、ミキサー等にて良く攪拌して粒子を分散させても良い。

[0056] 混合工程において、各材料源の混合割合は、リチウムバナジウム酸化物の化学量論比に従えばよい。例えば、 $\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_4$ の場合、モル比で $\text{Li}:\text{V}:\text{M}=3.2:0.8:0.2$ となるように、各材料源を混合すればよい。リチウム源としては、水酸化リチウム、水酸化リチウム水和物、酢酸リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、塩化リチウム、乳酸リチウム等のリチウム含有化合物を用いることができる。バナジウム源としては、メタバナジン酸塩（ NH_4VO_3 、 NaVO_3 、 KVO_3 等）、酸化バナジウム（ V_2

O_5 、 V_2O_4 、 V_2O_3 、 V_3O_4 ）、バナジウム（Ⅲ）アセチルアセトナート、バナジウム（Ⅳ）オキシアセチルアセトナート、オキシ三塩化バナジウム、四塩化バナジウム、三塩化バナジウム、ポリバナジン酸塩等を用いることができる。金属種M源としては、金属種MがSiである場合、 SiO_2 又は Li_2SiO_3 等のケイ素の酸化物、粉末Si、又はアモルファスSi等を用いることができる。

[0057] リチウムバナジウム酸化物の合成では混合工程の後に熱処理工程を経る。熱処理工程は、予備加熱工程と焼成工程とに分けることが好ましい。予備加熱工程によってβ相の結晶構造を有するリチウムバナジウム酸化物を合成し、焼成工程によって金属種Mを固溶させてγ相の結晶構造を有する本リチウムバナジウム酸化物に相転移させることができる。

[0058] 予備加熱工程では、β相からγ相へ構造相転移する温度よりも低い温度で、各材料源の混合物を加熱する。例えば、予備加熱工程では、600以上800℃以下及び空気中の雰囲気下で、5時間程度に亘って加熱する。焼成工程では、γ相へ構造相転移する温度以上の温度で、予備加熱工程により合成されたβ相のリチウムバナジウム酸化物の結晶体と4価の金属種Mの材料源との混合物を加熱する。焼成工程では、800以上1000℃以下及び空気中の雰囲気下で、8時間程度に亘って加熱する。これにより、γ相の結晶構造のみを有するリチウムバナジウム酸化物の結晶体が合成され、このリチウムバナジウム酸化物の結晶体は、自然冷却過程においてもγ相の結晶構造を維持する。

[0059] ステップS02のナノ粒子化の工程では、例えばミキサーを用いて湿式で粉砕処理すればよい。ミキサーによる混合方法では、例えばエタノール等の有機溶媒にリチウムバナジウム酸化物を添加し、ビーズミル、ロッドミル、ローラミル、攪拌ミル、遊星ミル、振動ミル、ボールミル、ホモジナイザー、ホモミキサーなどにより、物理的な力を加えればよい。

[0060] ステップS03のコーティング及び造粒の工程では、スプレードライ処理を用いることができる。スプレードライ処理では、カーボン源の溶液中にナ

ノ粒子化したりリチウムバナジウム酸化物を分散させ、分散液に対して熱風を接触させることで溶媒を蒸発させる。このスプレードライ処理により、リチウムバナジウム酸化物のナノ粒子の表面がカーボン源によってコーティングされ、カーボン源によって表面がコーティングされたりリチウムバナジウム酸化物のナノ粒子による造粒体が生成される。

[0061] カーボン源は、熱処理によってカーボンとなり得る材料であればよく、例えば多価アルコール、ポリマー、糖類及びアミノ酸が挙げられる。多価アルコールとしてはエチレングリコール等が挙げられ、ポリマーとしてはポリビニルアルコール、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルピロリドン又はポリアクリル酸等が挙げられ、糖類としてはガラクトース、マンノース若しくはフルクトース等の単糖類、ラクトース、スクロース若しくはマルトース等の小糖類、グリコーゲン、デンプン若しくはセルロースなどの多糖類、又はこれらの誘導体が挙げられ、アミノ酸としてはグルタミン酸等が挙げられる。

[0062] 溶媒としては、反応に悪影響を及ぼさない液であれば特に限定なく使用することができ、例えば水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどを使用することができ、特に水を使用することが好ましい。2種以上の溶媒を混合して使用しても良い。溶媒に対するカーボン源とリチウムバナジウム酸化物のナノ粒子の分散手法としては、超遠心処理（溶液中で粉体にずり応力と遠心力を加える処理）、ビーズミル、ホモジナイザー等が挙げられる。スプレードライ処理では、0.1 Mpa程度の圧力でカーボン源が焼失しない温度で処理すればよい。

[0063] ステップS04の炭化処理では、リチウムバナジウム酸化物のナノ粒子をコーティングしたカーボン源を炭化させてカーボンを生成する。内層3において内層粒子31の表面にはグラフィティックカーボン32がカーボン源の炭化により生成され、内層粒子31間にはアモルファスカーボン33がカーボン源の炭化により生成される。更に、カーボン源の炭化の際に一部の酸素原子がリチウムバナジウム酸化物から引き抜かれ、内層粒子31の表面がマグネリ相34に変質すると考えられる。

[0064] 炭化処理では、カーボン源が燃焼しないように、造粒体を無酸素又は低酸素雰囲気下で加熱する。無酸素又は低酸素雰囲気下には、不活性雰囲気と飽和水蒸気雰囲気が含まれ、典型的には真空中、窒素もしくはアルゴン雰囲気である。炭化処理では、雰囲気中の温度を650以上750℃以下とし、この温度範囲で5時間保持されるのが好ましい。この範囲であると良好な外層殻2と内層3とを有する二重構造の造粒体を得られ、良好な入出力特性が得られる。尚、窒素雰囲気下であると、リチウムバナジウム酸化物に窒素がドーピングされて導電性が高まるので、更に好ましい。

[0065] (蓄電デバイス)

以上のリチウムバナジウム酸化物の造粒体は、リチウムイオンが可逆的に挿入及び脱離可能な材料である。リチウムバナジウム酸化物は、充放電電位 ($v_{s} \text{ Li/Li}^+$) がチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 及びB型酸化チタン ($\text{TiO}_2(\text{B})$) よりも低く、充放電電位 ($v_{s} \text{ Li/Li}^+$) がグラファイトよりも高い。従って、このリチウムバナジウム酸化物の造粒体は蓄電デバイスの電極材料としての用途に好適である。

[0066] リチウムバナジウム酸化物を負極材料に用いた蓄電デバイスは、高いエネルギー密度と高い安全性を両立する。更に、リチウムバナジウム酸化物結晶体を負極材料として用いたキャパシタの理論容量は、チタン酸リチウムと比べても高く、サイクル特性においても、リチウムバナジウム酸化物を負極材料として用いたキャパシタは、高い容量維持率及び高い充放電効率を維持する。

[0067] 蓄電デバイスとしてはリチウムイオン二次電池やハイブリッドキャパシタが挙げられる。リチウムイオン二次電池において、正極はリチウム金属化合物を含む電極活物質層を有し、負極は本リチウムバナジウム酸化物の造粒体を含む電極活物質層を有する。ハイブリッドキャパシタにおいて、正極は例えば活性炭を有し、負極は本リチウムバナジウム酸化物の造粒体を含む電極活物質層を有する。

[0068] 本リチウムバナジウム酸化物の造粒体は、バインダーと共に混練されるこ

とで活物質スラリーに含まれる。活物質スラリーを所定形状に成型して乾燥した後、集電体に圧着し、圧延処理することで、負極に電極活物質層が作製される。または、活物質スラリーを集電体にドクターブレード法等によって塗布し、乾燥させた後に圧延処理を施してもよい。造粒体は、ナノ粒子で構成される内層3を外層殻2で包み込むカプセル構造を有し、粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるため、電極活物質層の成型時及び集電体への塗布時に良好な成形性及び保形成を発揮する。即ち、成型体が崩れにくく、塗布した活物質スラリーが垂れにくい。

[0069] 集電体としては、正極及び負極共に、アルミニウム、銅、鉄、ニッケル、チタン、鋼、カーボン等の導電材料が好ましい。特に、高い熱伝導性と電子伝導性とを有しているアルミニウム又は銅が好ましい。集電体の形状は、膜状、箔状、板状、網状、エキスパンドメタル状、円筒状等の任意の形状を採用することができる。バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニル、カルボキシメチルセルロース、スピレンブタジエンゴム(SBR)などの公知のバインダーが使用される。バインダーの含有量は、電極材料の総量に対して1以上30質量%以下であるのが好ましい。

[0070] 圧延処理では、例えば、 $10\sim 500\text{ MPa}$ のプレス圧をかけて高密度の電極を得る。このとき、プレス圧によって造粒体の外層殻2の他の部分の形状を維持しつつ、造粒体の外層殻2の一部を崩す。外層殻2の形状の一部が残ることで電極の保形性を維持しつつ、内層粒子31を電解液に晒すことができ、イオン拡散係数が良好になる。

[0071] 二次電池の正極に用いられる活物質の例としては、まず、層状岩塩型 LiMO_2 、層状 Li_2MnO_3 - LiMO_2 固溶体、及びスピネル型 LiM_2O_4 (式中のMは、Mn、Fe、Co、Ni又はこれらの組み合わせを意味する)が挙げられる。これらの具体的な例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{4/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{M}$

$\text{Li}_{1/2}\text{O}_2$ 、 LiFeO_2 、 LiMnO_2 、 Li_2MnO_3 – LiCoO_2 、 Li_2MnO_3 – LiNiO_2 、 Li_2MnO_3 – $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 Li_2MnO_3 – $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 Li_2MnO_3 – $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ – $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{3/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_4$ が挙げられる。また、イオウ及び Li_2S 、 TiS_2 、 MoS_2 、 FeS_2 、 VS_2 、 $\text{Cr}_{1/2}\text{V}_{1/2}\text{S}_2$ などの硫化物、 NbSe_3 、 VSe_2 、 NbSe_3 などのセレン化物、 Cr_2O_5 、 Cr_3O_8 、 VO_2 、 V_3O_8 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの酸化物の他、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiVOPO_4 、 LiV_3O_5 、 LiV_3O_8 、 MoV_2O_8 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 LiFePO_4 、 $\text{LiFe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{PO}_4$ 、 LiMnPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ などの複合酸化物が挙げられる。

[0072] 正極の活物質層には導電助剤としてカーボンを添加してもよい。カーボンとしては、導電性を有するものであれば特に限定なく使用でき、例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、無定形炭素、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化ケッチェンブラック、メソポーラス炭素、気相法炭素繊維等を挙げることができる。

[0073] ハイブリッドキャパシタの正極の活物質層に用いられる活性炭は、やしらが等の天然植物組織、フェノール等の合成樹脂、石炭、コークス、ピッチ等の化石燃料由来のものを原料とする。また、この活物質層には活性炭の他、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラックなどのカーボンブラック、カーボンナノホーン、無定形炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化ケッチェンブラック、メソポーラス炭素、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバなどが用いられてもよい。これら炭素材料は、水蒸気賦活、アルカリ賦活、塩化亜鉛賦活又は電界賦活等の賦活処理並びに開口処理によって比表面積を向上させてもよい。

[0074] 蓄電デバイスにおいて正極と負極との間に配置される電解質は、セパレータに保持された電解液であっても良く、固体電解質であっても良く、ゲル状

電解質であっても良く、従来の蓄電デバイスにおいて使用されている電解質を特に限定なく使用することができる。例えば、リチウムイオン二次電池のためには、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート等の溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を溶解させた電解液が、ポリオレフィン繊維不織布、ガラス繊維不織布などのセパレータに保持された状態で使用される。その他、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 等の無機固体電解質、リチウム塩とポリエチレンオキサイド、ポリメタクリレート、ポリアクリレート等の高分子化合物との複合体からなる有機固体電解質、電解液をポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル等に吸収させたゲル状電解質も使用される。ハイブリッドキャパシタのためには、リチウム塩をプロピレンカーボネート等に溶解させた電解液や、第4級アンモニウム塩をプロピレンカーボネート等に溶解させた電解液が使用される。

[0075] 尚、蓄電デバイスは、固体電解質が正負の電極の接触を防止可能な程度の厚みを有し、また単独で形態保持可能な硬度を備えるようにすれば、所謂セパレータレスであってもよい。また、集電体と活物質層の間には、黒鉛等の導電剤を含むカーボンコート層を設けてもよい。集電体の表面に黒鉛等の導電剤、バインダー等を含むスラリーを塗布、乾燥することで、カーボンコート層を形成することができる。

実施例

[0076] 以下、本発明の実施例を示すが、本発明は実施例に限定されるものではない。次の通りにして、 Si の係数 x が0.2となり、化学式 $\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$ で表されるリチウムバナジウム酸化物の造粒体を実施例1として作製した。

[0077] リチウム源として炭酸リチウム(Li_2CO_3)の粉末(商品名:3N5, 関東化学株式会社, 24121-08)を用い、バナジウム源として五酸化バナジウム(V_2O_5)の粉末(商品名:酸化バナジウム(V), 関東化学株

式会社、44017-00)を用い、金属種M源として二酸化ケイ素(SiO_2)の粉末(商品名:二酸化珪素、99.9%,和光純薬工業株式会社、192-09071)を用いた。リチウム源とバナジウム源と金属種M源は化学量論比に従って混合され、混合物は焼成された。

[0078] 乾式ボールミル(Fritsch, Premium line P-7 (PL-7))を用いて、これらリチウム源とバナジウム源と金属種M源は混合された。混合の際は、ミキサーを300rpmで2分間稼働させ、ミキサーを1分間停止させ、これを10回繰り返した。焼成工程では、混合物を600℃の空気環境下に5時間晒した。この加熱の後、更に混合物を900℃の空気環境下で8時間晒した。焼成により得られた粉末をエタノールに添加し、800rpmの回転数で2分間、ボールミル(Fritsch, Premium line P-7 (PL-7))により粉碎させ、ミキサーを3分間停止させ、これら回転と停止により成る1サイクルを5回繰り返すことでナノ粒子化した。ナノ粒子化した後は、80℃で一晩真空乾燥させた。

[0079] 乾燥させた収集物をスクロースと共に水に添加し、溶液を攪拌した。水には、収集物に対して33wt%のスクロースを添加した。そして、スプレードライヤ(BUCHI、ミニスプレードライヤー B-290(噴霧乾燥器))を用いてコーティング及び造粒を行った。入口温度は160℃、アスピレータ動作速度は最大値の100%、ポンプ出力は最大値の25%に設定し、窒素の圧縮ガスを用いて作成した溶液を噴霧した。スプレードライ法によるコーティング及び造粒の後、得られた造粒体を700℃の窒素環境下に5時間晒し、スクロースを炭化させた。

[0080] 得られたリチウムバナジウム酸化物の造粒体の表面を走査電子顕微鏡で観察した。図5の(a)及び(b)は、表面SEM像を示す写真であり、図5(a)は倍率2千倍、図5(b)は倍率2万倍で拡大した写真である。図5に示すように、0.51 μm 以上15 μm 以下の範囲に粒径が分布する真球体の造粒体を得られていることが確認できる。

[0081] また、得られた造粒体の断面試料を作製し、走査電子顕微鏡で造粒体の断

面を観察した。図6の(a)及び(b)は、断面SEM像を示す写真であり、(a)は造粒体全体を写す倍率7万倍の写真であり、(b)は外層殻2と内層3の境界付近を写す倍率10万倍の写真である。図6に示すように、造粒体は、断面SEM像で観察した場合に粒子の少なくとも一部が粒界無く繋がった外層殻2と、粒子の粒界が視認可能な状態で存在する内層3との二重構造になっていることが確認できる。外層殻2は、目視にて計測したところ、厚みが100nm以上300nm以下であり、内層粒子31は、目視にて計測したところ、粒径が30nm以上50nm以下であった。

[0082] 図6の(a)に示す断面試料をエネルギー分散型X線分光法(SEM-EDX)で解析し、各元素の分布をマッピングした写真を得た。図7の(a)は、炭素原子Cの分布を示すカラーマッピング画像であり、図7の(b)は、酸素原子Oの分布を示すカラーマッピング画像であり、図7の(c)は、珪素原子Siの分布を示すカラーマッピング画像であり、図7の(d)は、バナジウム原子Vの分布を示すカラーマッピング画像である。図7の(a)乃至(d)に示すように、造粒体の外層殻2及び内層3の区別なく全域に、炭素原子、酸素原子、珪素原子及びバナジウム原子が均一に分布していることが確認できる。即ち、外層殻2及び内層3は、カーボンで複合化されたりチウムバナジウム酸化物の粒子により構成されていることが確認できる。

[0083] 造粒体の外層殻2を走査型透過電子顕微鏡(STEM)で観察し、DF(暗視野)検出器及びBF(明視野)検出器で結像させ、暗視野像と明視野像の写真を得た。図8の(a)は倍率4万倍の暗視野写真であり、(b)は倍率4万倍の明視野写真である。図8の(a)及び(b)に示すように、暗視野写真では濃く写る隙間部22が確認でき、明視野では濃く写る重い元素の周りに、薄く写る隙間部22が確認できる。図8の(a)及び(b)の写真に基づき、隙間部22の大きさを目視で確認したところ、直径が50nm以上150nm以下であった。

[0084] また、造粒体の外層殻2を走査型透過電子顕微鏡(STEM)で観察し、図9に示す倍率4万倍のSTEM像を得た。図9に示すように、外層粒子2

1 は内部中空であり、内部空間は 20 nm 幅を有することが確認された。

[0085] 造粒体の内層 3 を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した。その結果得られた TEM 像を図 10 及び図 11 に示す。図 10 は、造粒体の内層粒子 31 の倍率 50 万倍の TEM 像である。図 11 は、造粒体の内層 3 の倍率 40 万倍の TEM 像であり、内層粒子 31 の縁取りを加えてある。図 10 に示すように、内層粒子 31 の表面にはカーボンの結晶体が付着していることが確認できる。即ち、内層粒子 31 の表面にグラフィティックカーボン 32 が付着していることが確認できる。一方、図 11 に示すように、内層粒子 31 の間には、非晶質のカーボンが介在し、内層粒子 31 が凝集しないように、内層粒子 31 同士の距離を確保していることが確認できる。即ち、内層粒子 31 の間にはアモルファスカーボン 33 が介在していることが確認できる。

[0086] 更に、内層粒子 31 を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した。その結果得られた倍率 20 万倍の TEM 像を図 12 に示す。図 12 に示すように、内層粒子 31 の縁 31a が濃く写っていることが確認できる。濃くなった部分は、リチウムバナジウム酸化物からリチウム原子や珪素原子が抜け落ちて、バナジウム原子と酸素原子によって構成される結晶領域となっていることが示唆される。

[0087] そこで、この結晶領域について、制限視野電子回折法により確認した。図 13 は制限視野 ED 図を示す。この制限視野 ED 図に基づいて実測値を求め、実測値を原点から各回折点までの距離に基づく入射角 2θ に換算した結果、この結晶領域には V_4O_7 が多く含有していることがわかる。即ち、内層粒子 31 の表面にマグネリ相 34 が確認された。尚、図 13 によると、原点から各回折点までの距離に基づく入射角 2θ は最内周の 103 面が 21.14° 、次に中心側の 1-2-3 面が 26.76° 、次に中心側の 1-2-4 面が 30.01° 、次に中心側の 104 面が 32.29° 、最外周の 100 面が 36.24° であった。 V_4O_7 は入射角 2θ が 21.19° 、 26.75° 、 30.06° 、 32.61° 、 36.99° にピークが現れる (ICDD カード No. 01-0577)。

- [0088] 以上より、実施例1の造粒体は、リチウムバナジウム酸化物とカーボンを含むこと、外層殻2と内層3の二重構造を有すること、内層3は、リチウムバナジウム酸化物の複数の粒子が粒界を保ちながら集まって成ること、外層殻2は、リチウムバナジウム酸化物の粒子の少なくとも一部が粒界無く繋がって成ること、外層殻2は、50nm以上150nm以下で開口し、内層3と造粒体外部とを連通させる隙間部22を有すること、外層粒子21の少なくとも一部は、内部中空であること、アモルファスカーボン33が内層粒子31の間に介在すること、グラフィティックカーボン32が内層粒子31の表面に付着していること、内層粒子31の表面の一部はマグネリ相34に変質していることが確認できた。
- [0089] この実施例1の造粒体に対応させて、比較例1の造粒体を作製した。比較例1の造粒体は、実施例1と同じく、 Si の係数 x が0.2となり、化学式 $\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$ で表されるリチウムバナジウム酸化物を用いているが、マルチウォールカーボンナノチューブ(MWCNT)との複合体の粒子を造粒して成る点で異なる。また、造粒体の構造も実施例1と異なる。
- [0090] この比較例1の造粒体は、次の通り作製した。即ち、材料源及び混合比は実施例1と同一にし、実施例1と同一方法及び同一条件で混合及び焼成した。焼成後、80℃で一晩真空乾燥させた収集物にマルチウォールカーボンナノチューブ(MWCNT)を、収集物に対して20wt%の割合で添加した。そして、300rpmの回転数で12時間、乾式ボールミル(Fritsch, Premium line P-7 (PL-7))によって混合することで比較例1の造粒体を得た。
- [0091] 即ち、この比較例1の造粒体は、実施例1の造粒体がスクロースの添加、スプレードライ法によるコーティング及び造粒、並びに加熱によるスクロースの炭化を経たのに対し、MWCNTの添加、乾式ボールミルによるコーティング及び造粒、並びに最後の加熱処理がない点で、実施例1の造粒体の製法と異なる。
- [0092] この比較例1の造粒体は、粒径が50以上500nm以下の $\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$ で表されるリチウムバナジウム酸化物の表面にMWCNTが付着

した構造を有する。表面にマグネリ相 34 はない。比較例 1 のリチウムバナジウム酸化物の粒子は各所で凝集して多くの二次粒子を構成し、二次粒子間に MWCNT が介在する。尚、実施例 1 では一次粒子である内層粒子 31 の多くは凝集せず、一次粒子である内層粒子 31 間にアモルファスカーボン 33 が介在する。また、比較例 1 のリチウムバナジウム酸化物の粒子はグラフィティックカーボン 32 に表面が覆われているわけではなく、比較例 1 のリチウムバナジウム酸化物の粒子の表面の多くが露出している。更に、比較例 1 の造粒体には、外層殻 2 はなく、二次粒子間に MWCNT が介在して成る構造物のみで形作られている。

[0093] 実施例 1 と比較例 1 の造粒体の熱重量測定 (TG) を行った。即ち造粒体を 1000℃を上限として温度変化する雰囲気中に静置し、重量測定を行った。その結果、実施例 1 の造粒体は、造粒体全量に対して 10.2 wt % のカーボンが含まれていた。比較例 1 の造粒体は、造粒体全量に対して 20 wt % のカーボンが含まれていた。

[0094] これら実施例 1 と比較例 1 の造粒体を用いてハーフセルを作製した。ハーフセルは 2032 型コインセルとした。具体的には、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) を選択し、造粒体とバインダーとを共に攪拌してスラリー状にし、銅箔の集電体に塗布することで当該集電体上に電極活物質層を形成した後、圧延処理を行った。圧延処理では、30 MPa のプレス圧をかけた。この電極を作用電極 W, E. とした。

[0095] 対極はリチウム金属とし、2032 型コインセルの下蓋に貼り付けた。対極 C, E の上にガラスファイバーセパレータ、ガスケット、作用電極 W, E、スペーサー、スプリング、上蓋の順に載せ、加締めてセルを作製した。電解液は、炭酸エチレン (EC) と炭酸ジメチル (DEC) を溶媒とし、溶質として 1.0 M 六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を添加して調整した。体積比率で $\text{EC} : \text{DEC} = 1 : 1$ とした。この電解液を浸透させてセルとした。

[0096] 図 14 は、実施例 1 の電極活物質層の断面を示す SEM 写真である。図 1

4に示すように、圧延処理によって一部の造粒体は外層殻2の一部が崩れ、内層3が露出していることが確認できる。そのため、外層殻2の一部が崩れた造粒体の内層3は、外層殻2の隙間部22を介さずに電解液に満たされている。

[0097] これら実施例1及び比較例1のハーフセルについて、放電電流密度と放電容量との関係を測定した。図15は、測定の結果得られた実施例1と比較例1の出力特性を示すグラフである。

[0098] 図15に示すように、0.05以上15 A g⁻¹以下までの放電電流密度の全範囲において、実施例1のハーフセルは比較例1のハーフセルを上回る容量が引き出されていることが確認できる。放電電流密度が限りなくゼロに近い場合の放電容量は、比較例1のハーフセルが134 mA h g⁻¹に対し、実施例1のハーフセルが154 mA h g⁻¹であり、実施例1は比較例1と比べて容量が15%向上している。また、放電電流密度が限りなくゼロに近い場合の放電容量に対する15 A g⁻¹の放電電流密度の場合の放電容量の比率は、比較例1のハーフセルが50%に対し、実施例1のハーフセルが68%であり、実施例1は比較例1と比べて容量が18%向上している。

[0099] しかも、実施例1のハーフセルは、比較例1のハーフセルと比べてカーボン量が49%削減された上で、比較例1よりも高入出力となっている。即ち、実施例1の造粒体は、内層3は外層殻2に包まれているにも関わらず、比較例1よりも容量が効率良く引き出され、高入出力となっていることが確認できた。

[0100] 更に、実施例2及び3の造粒体と比較例2の造粒体を作製した。実施例2及び3の造粒体と比較例2の造粒体は、実施例1と比べて、スプレードライ処理の際のスクロースの添加量が異なる。実施例1では、リチウムバナジウム酸化物に対して33 wt %のスクロースを添加したのに対し、実施例2では、リチウムバナジウム酸化物に対して20 wt %のスクロースを添加し、実施例3では、リチウムバナジウム酸化物に対して50 wt %のスクロースを添加し、比較例2では、リチウムバナジウム酸化物に対して11 wt %の

スクロースを添加した。スクロースの添加量以外の製法及び条件については、実施例 1 乃至 3 及び比較例 2 で共通である。

[0101] 図 1 6 は、実施例 1 乃至 3 及び比較例 2 の造粒体において、造粒体中のグラフィティックカーボン 3 2 とアモルファスカーボン 3 3 の量を示すグラフである。グラフィティックカーボン 3 2 とアモルファスカーボン 3 3 の量は、熱重量測定 (T G) に基づく。即ち、実施例 1 乃至 3 及び比較例 2 の造粒体を加熱し、雰囲気温度が 2 0 0 °C 以上 4 0 0 °C 以下の温度範囲で減少した重量分をアモルファスカーボン 3 3 の重量とし、雰囲気温度が 6 0 0 °C 以上 8 0 0 °C 以下の温度範囲で減少した重量分をグラフィティックカーボン 3 2 の重量とした。減少量は、カーボンを未添加とした以外は、実施例 1 と同一製法及び同一条件で作製された造粒体の熱重量測定の結果を基準とした。

[0102] 図 1 6 に示すように、グラフィティックカーボン 3 2 の付着量は、スクロースの添加量に関わらず殆ど一定であった。これに対し、比較例 2 の造粒体にはアモルファスカーボン 3 3 が 0. 2 w t % 含まれていた。カーボン全量としては、比較例 2 の造粒体にはグラフィティックカーボン 3 2 と合計して 2. 2 w t % 含まれていた。実施例 2 の造粒体にはアモルファスカーボン 3 3 が 3. 8 w t % 含まれていた。カーボン全量としては、実施例 2 の造粒体にはグラフィティックカーボン 3 2 と合計して 7. 0 w t % 含まれていた。実施例 1 の造粒体にはアモルファスカーボン 3 3 が 7. 3 w t % 含まれていた。カーボン全量としては、実施例 1 の造粒体にはグラフィティックカーボン 3 2 と合計して 1 0. 2 w t % 含まれていた。実施例 3 の造粒体にはアモルファスカーボン 3 3 が 1 6. 2 w t % 含まれていた。カーボン全量としては、実施例 3 の造粒体にはグラフィティックカーボン 3 2 と合計して 1 8. 3 w t % 含まれていた。

[0103] これら比較例 2 並びに実施例 1 乃至 3 の造粒体を用いてハーフセルを作製した。ハーフセルは、実施例 1 及び比較例 1 と同一製法及び同一条件で作製された。これら比較例 2 並びに実施例 1 乃至 3 のハーフセルについて、放電電流密度と放電容量との関係を測定した。測定結果を図 1 7 に示す。図 1 7

に示すように、アモルファスカーボン 33 が造粒体全体に対して 0.2 wt % であった比較例 2 のハーフセルは、放電電流密度の全範囲において容量が発現しなかった。これに対し、アモルファスカーボン 33 が造粒体全体に対して 3.8 wt % 以上であった実施例 1 乃至 3 のハーフセルは、放電電流密度の全範囲で容量が発現している。

[0104] 従って、内層粒子 31 間にアモルファスカーボン 33 が介在することで、内層粒子 31 の凝集を抑制し、また内層粒子 31 間の電子パスが構築されていれば、外層殻 2 によって内層 3 が包み込まれていても、造粒体を用いた蓄電デバイスの入出力特性は良好となることが確認された。

[0105] 実施例 3 のハーフセルは、グラフィティックカーボン 32 よりも電気抵抗が高いアモルファスカーボン 33 が造粒体全体に対して 16.2 wt % であったため、放電電流密度が高くなると、比例するように引き出される容量が減少した。これに対し、アモルファスカーボン 33 が造粒体全体に対して 3.8 wt % 以上 7.3 wt % 以下の実施例 1 及び 2 のハーフセルは、放電電流密度が 10 A g^{-1} 程度までは、引き出される容量の減少量が抑制された。アモルファスカーボン 33 が造粒体全体に対して 7.3 wt % の実施例 1 のハーフセルは、放電電流密度が 10 A g^{-1} 程度までは、引き出される容量の減少量が特に抑制されていた。

[0106] これにより、アモルファスカーボン 33 が造粒体全体に対して 3.8 wt % 以上 7.3 wt % 以下であると、内層粒子 31 の凝集抑制と、内層粒子 31 間の電気抵抗のバランスが良好に成り、造粒体を用いた蓄電デバイスの入出力特性は更に良好となることが確認された。

[0107] 更に、実施例 4 乃至 6 の造粒体を作製した。実施例 4 の造粒体は、実施例 1 においてスプレードライ処理の際のスクロースを添加したのに対し、グルコースを実施例 1 と同一重量分添加した。実施例 5 の造粒体は、ポリビニルアルコール (PVA) を実施例 1 と同一重量分添加した。実施例 6 の造粒体は、ヒスチジンを実施例 1 と同一重量分添加した。カーボン源の種類以外の製法及び条件については、実施例 1 並びに実施例 4 乃至 6 で共通である。

[0108] そして、実施例4乃至6の造粒体を用いてハーフセルを作製した。ハーフセルは、実施例1と同一製法及び同一条件で作製された。これら実施例4乃至6のハーフセルについて、放電電流密度と放電容量との関係を測定した。測定結果を実施例1の結果と共に図18に示す。図18に示すように、カーボン源の種類に依らずに低電流密度から高電流密度まで容量が発現することが確認でき、特に、糖類であるスクロースとグルコースをカーボン源とする実施例1及び実施例4のハーフセルは、実施例5及び6と比べて放電電流密度の全範囲で大きな容量が発現し、更に、スクロースをカーボン源とする実施例1のハーフセルは、放電電流密度の全範囲で大きな容量を維持していることが確認された。

符号の説明

- [0109] 2 外層殻
- 2 1 外層粒子
 - 2 2 隙間部
 - 2 3 中空部
- 3 内層
- 3 1 リチウムバナジウム酸化物粒子，内層粒子
 - 3 2 グラフィティックカーボン
 - 3 3 アモルファスカーボン
 - 3 4 マグネリ相

請求の範囲

- [請求項1] リチウムバナジウム酸化物粒子が含まれ、
前記リチウムバナジウム酸化物粒子は、粒子表面に化学式 V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 8$) で表されるマグネリ相を有すること、
を特徴とするリチウムバナジウム酸化物粒子群。
- [請求項2] 前記リチウムバナジウム酸化物粒子間に介在し両粒子を繋ぐカーボンを有すること、
を特徴とする請求項1記載のリチウムバナジウム酸化物粒子群。
- [請求項3] 前記リチウムバナジウム酸化物粒子間に介在する前記カーボンは、アモルファスカーボンであり、
前記リチウムバナジウム酸化物粒子の表面を覆うグラフィティックカーボンを更に有すること、
を特徴とする請求項2記載のリチウムバナジウム酸化物粒子群。
- [請求項4] 前記カーボンは、炭化したスクロース又はグルコースであること、
を特徴とする請求項3記載のリチウムバナジウム酸化物粒子群。
- [請求項5] 前記リチウムバナジウム酸化物は、4価の金属種がドーピングされた Li_3VO_4 であること、
を特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載のリチウムバナジウム酸化物粒子群。
- [請求項6] 前記4価の金属種は、Siであること、
を特徴とする請求項5記載のリチウムバナジウム酸化物粒子群。
- [請求項7] 請求項3記載のリチウムバナジウム酸化物粒子群の各粒子が粒界を保ちながら集まって成る内層と、
リチウムバナジウム酸化物粒子の少なくとも一部が粒界無く繋がって成り、前記内層を包み込む外層殻と、
を有し、
前記アモルファスカーボンは、造粒体全体に対して3.0以上8.0wt%以下の割合で含まれること、

を特徴とするリチウムバナジウム酸化物の造粒体。

[請求項8] 請求項1、2及び4乃至6の何れかに記載のリチウムバナジウム酸化物粒子群の各粒子が粒界を保ちながら集まって成る内層と、

リチウムバナジウム酸化物粒子の少なくとも一部が粒界無く繋がって成り、前記内層を包み込む外層殻と、

を有すること、

を特徴とするリチウムバナジウム酸化物の造粒体。

[請求項9] 前記外層殻は、50nm以上150nm以下で開口し、前記内層と造粒体外部とを連通させる隙間部を有すること、

を特徴とする請求項7又は8記載のリチウムバナジウム酸化物の造粒体。

[請求項10] 前記外層殻の前記リチウムバナジウム酸化物の粒子は、内部中空であること、

を特徴とする請求項7又は8記載のリチウムバナジウム酸化物の造粒体。

[請求項11] 請求項1乃至6の何れかに記載のリチウムバナジウム酸化物粒子群が正極又は負極の活物質層に含まれること、

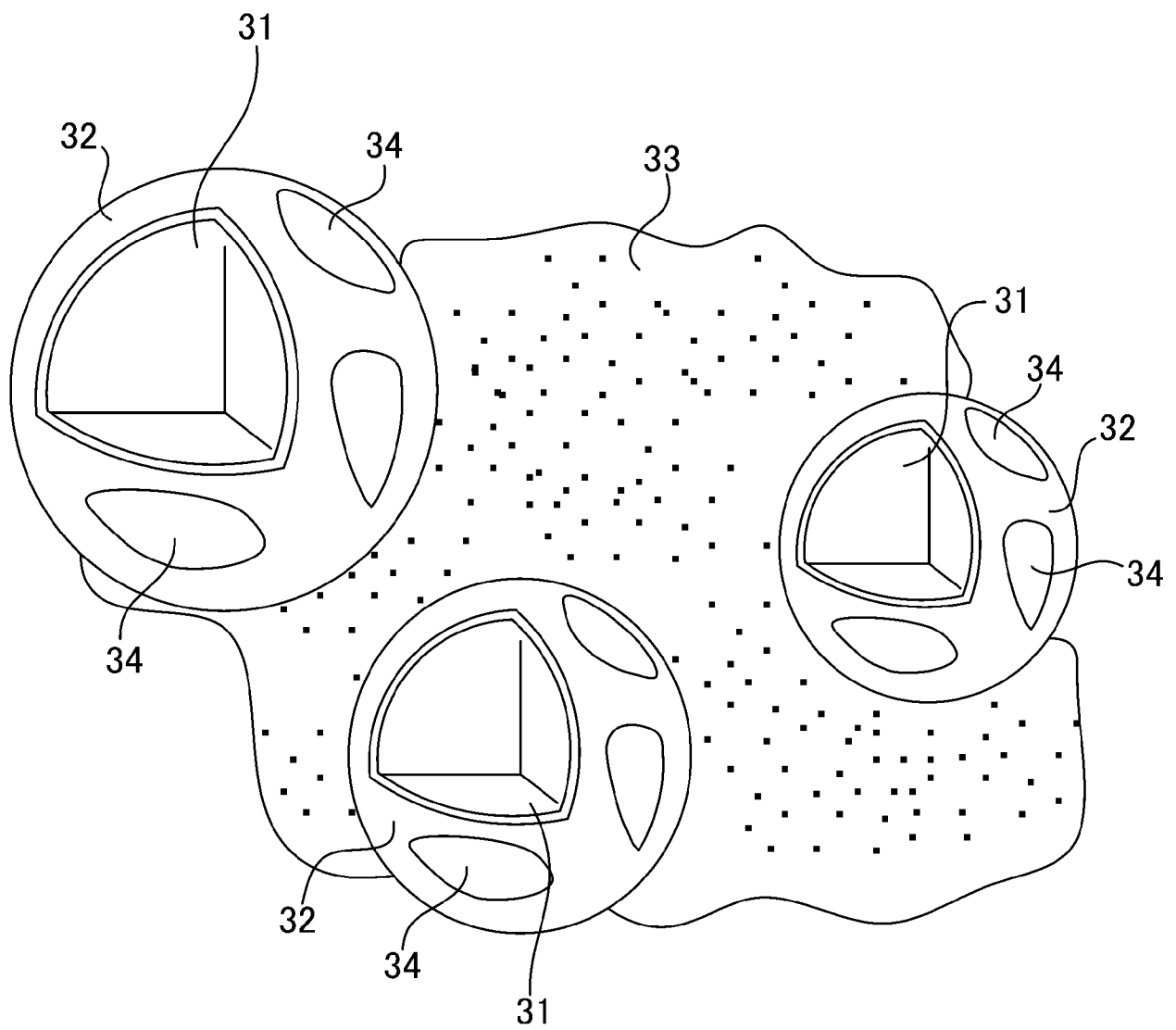
を特徴とする蓄電デバイス。

[請求項12] 請求項7乃至10の何れかに記載のリチウムバナジウム酸化物の造粒体が正極又は負極に含まれ、

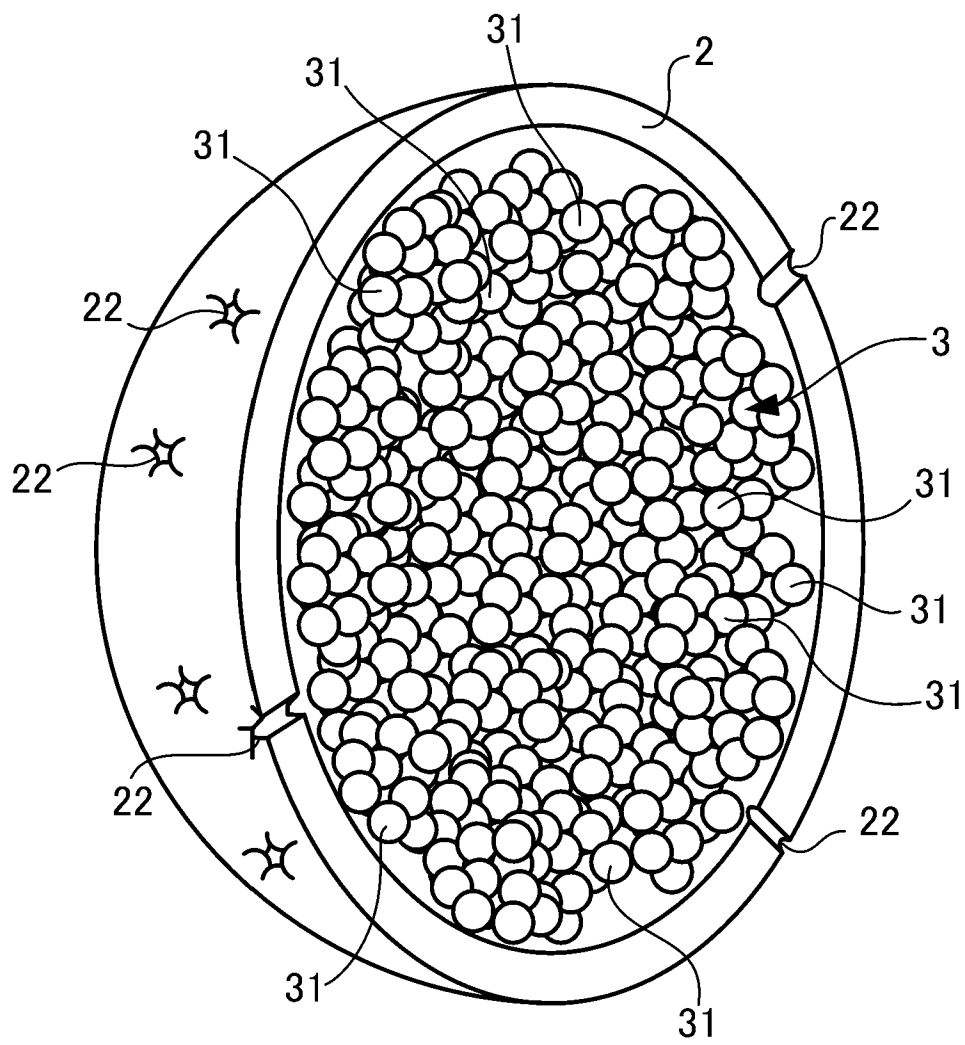
前記造粒体は、前記外層殻の一部が崩れて前記内層の一部又は全部が露出していること、

を特徴とする蓄電デバイス。

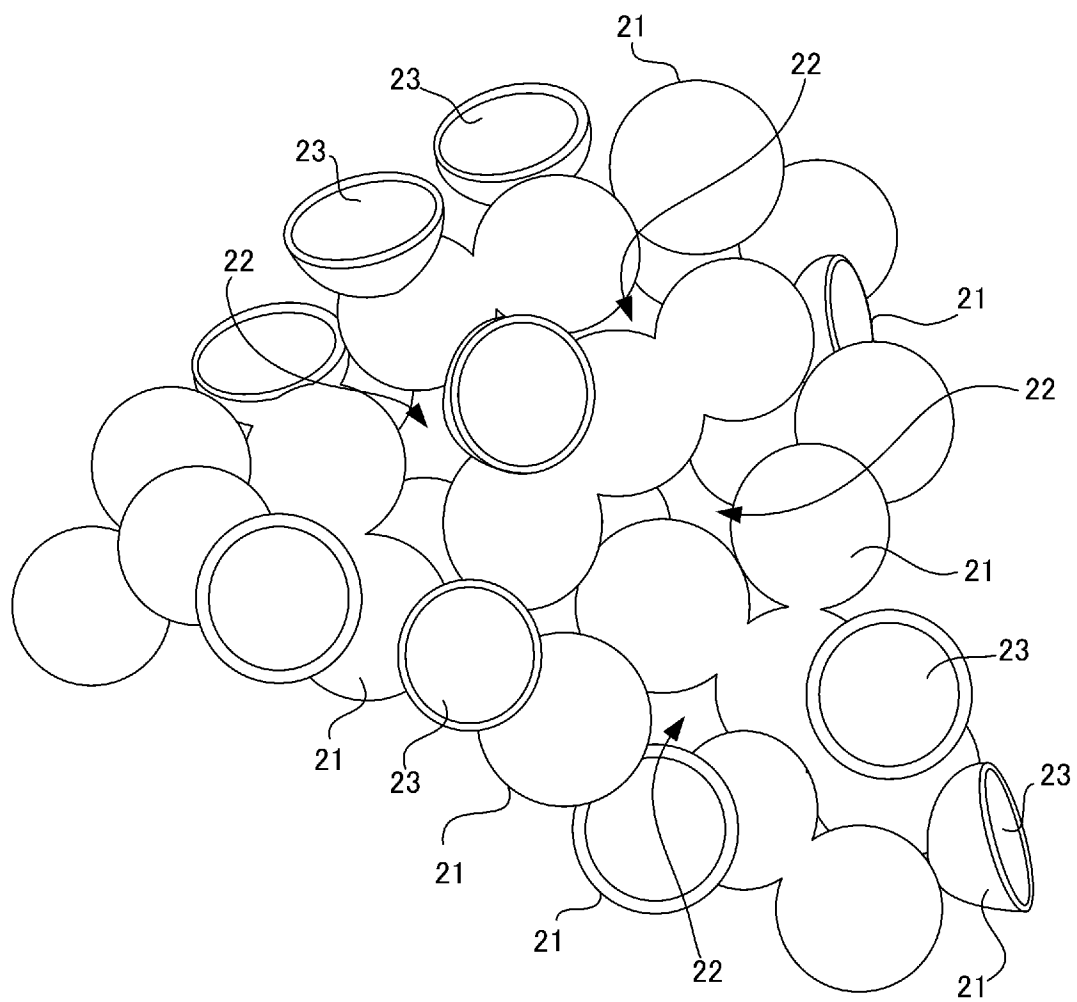
[図1]



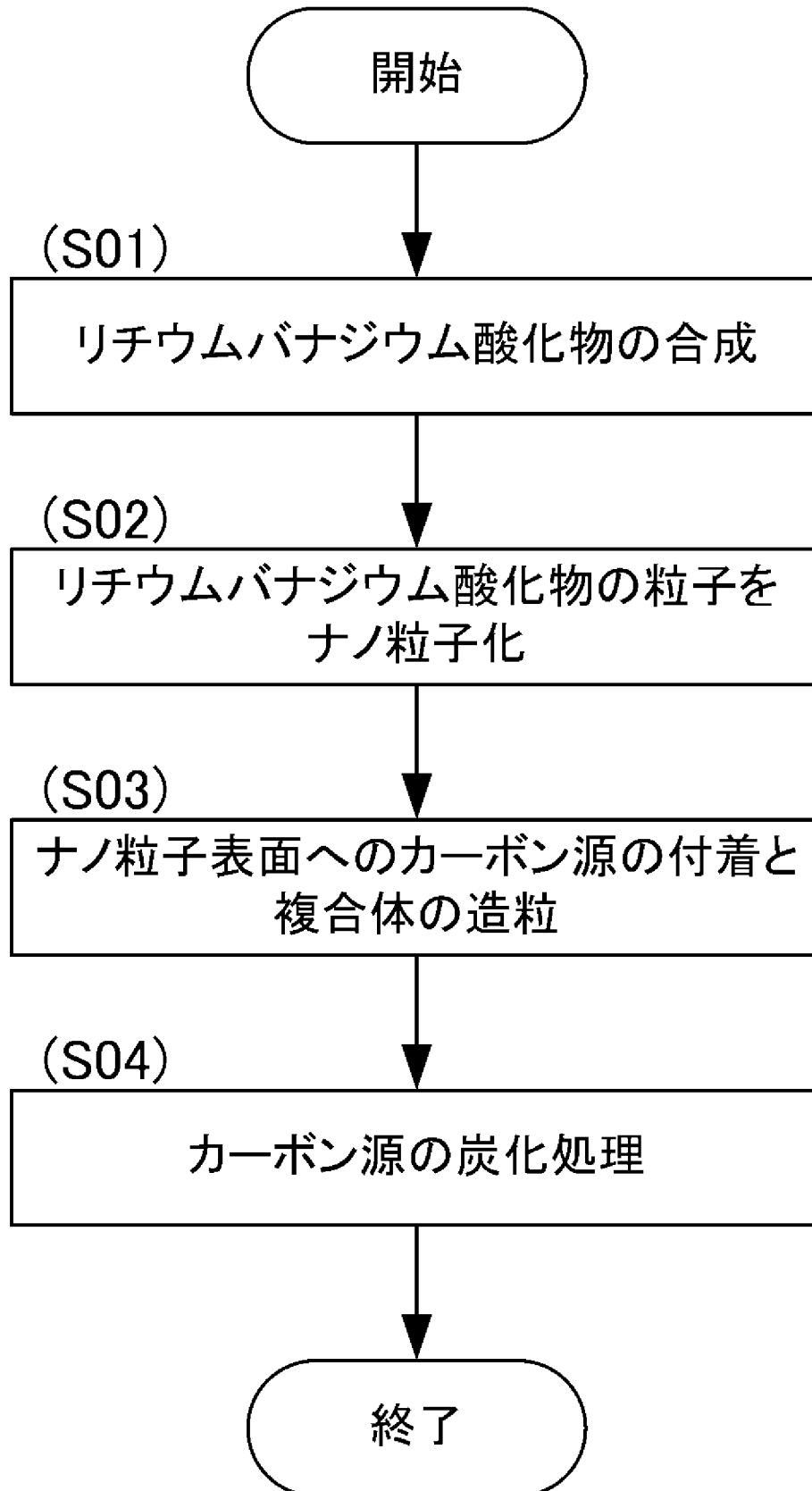
[図2]



[図3]

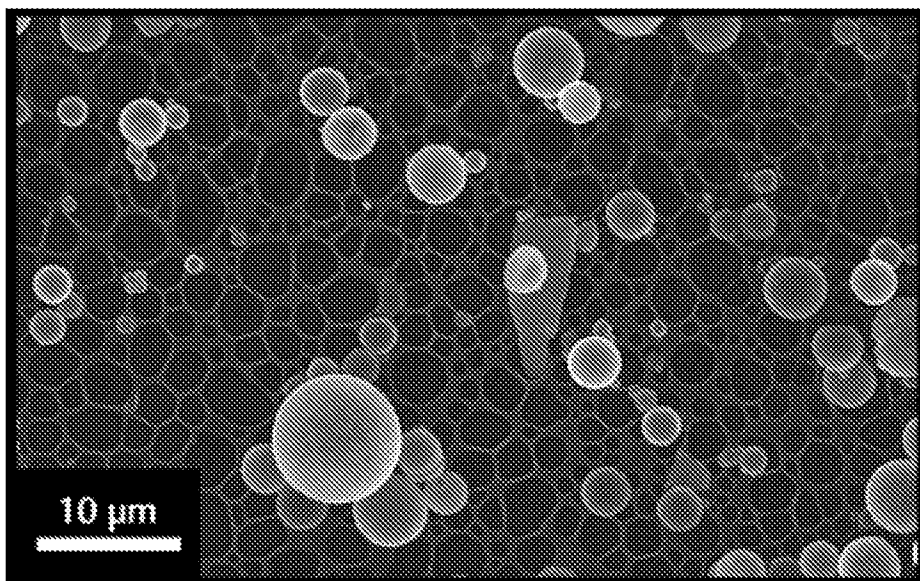


[図4]

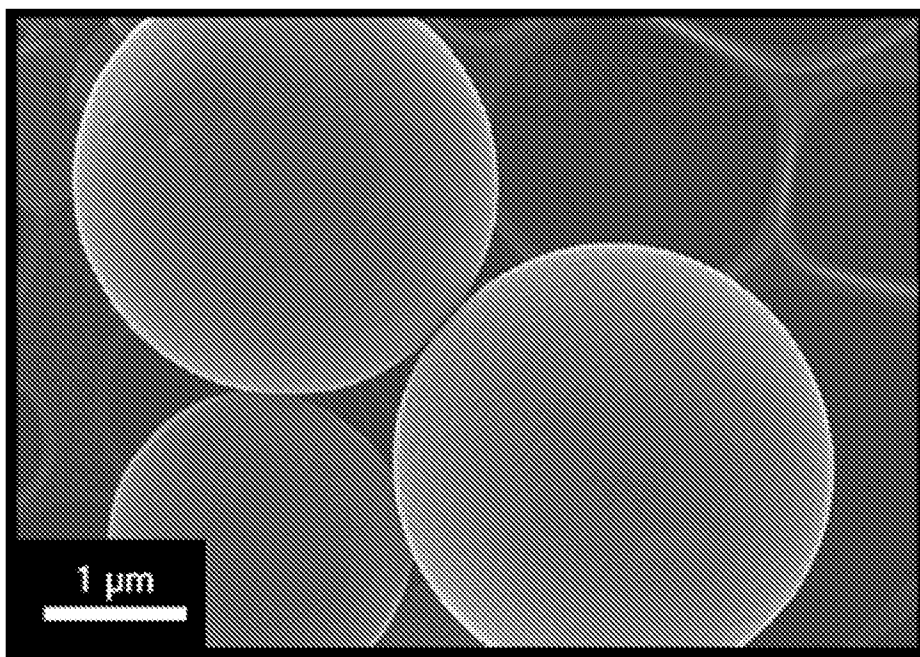


[図5]

(a)

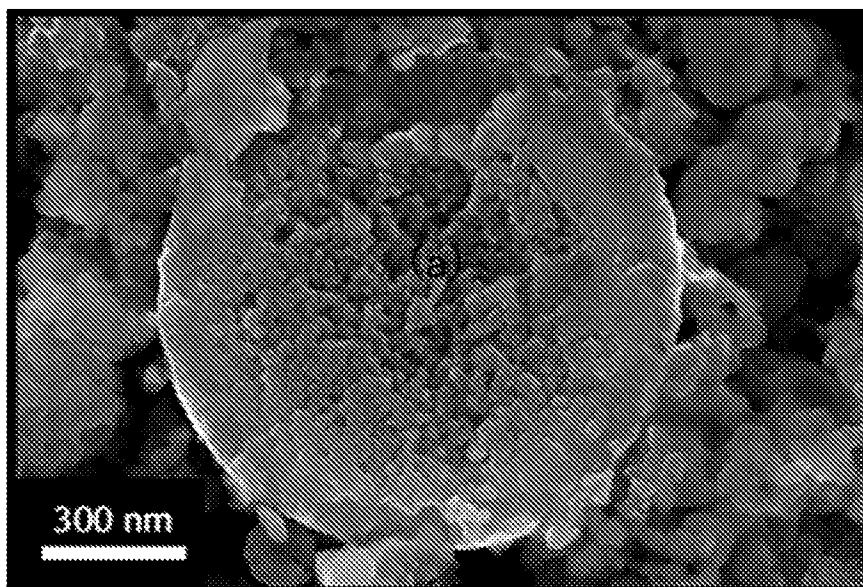


(b)

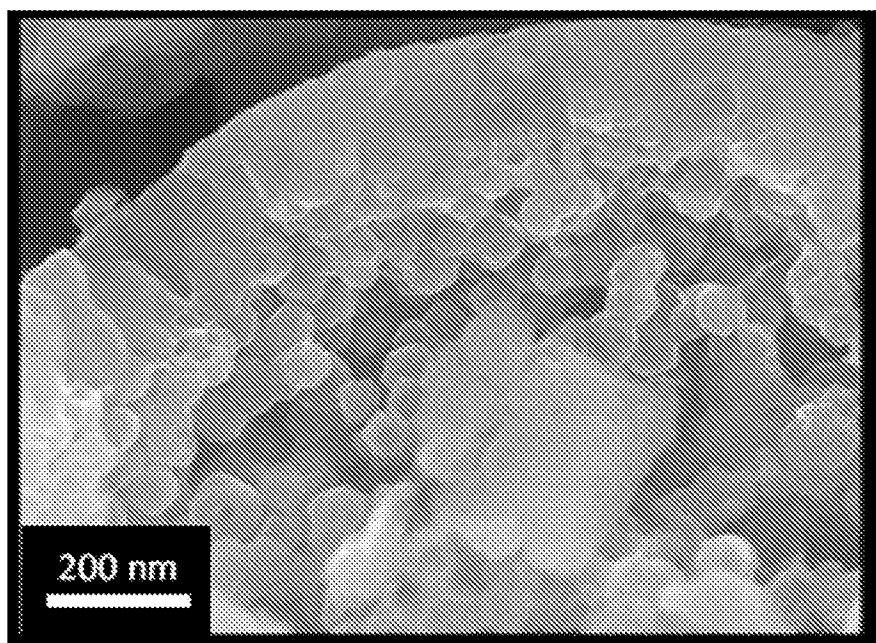


[図6]

(a)

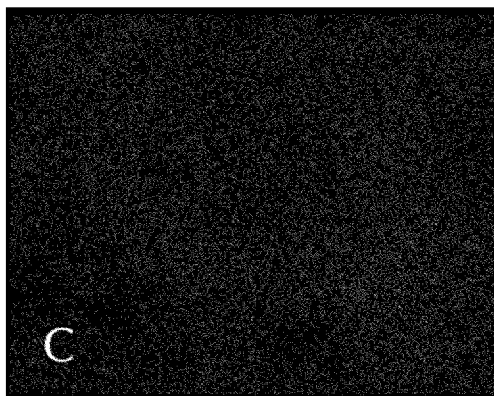


(b)

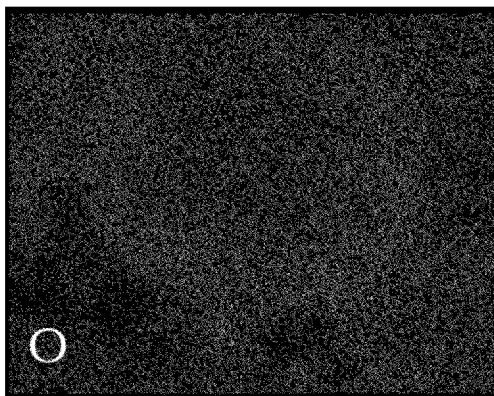


[図7]

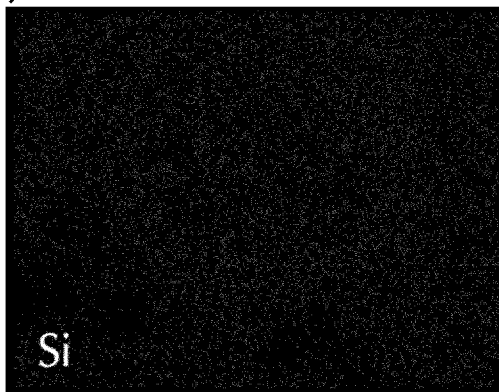
(a)



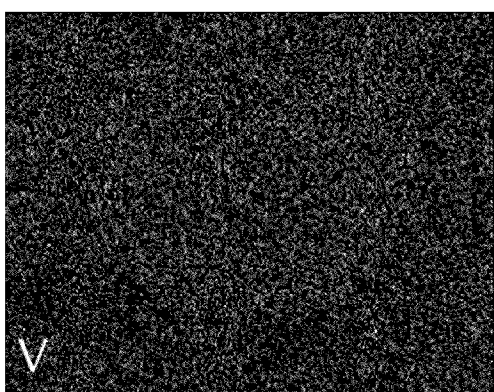
(b)



(c)

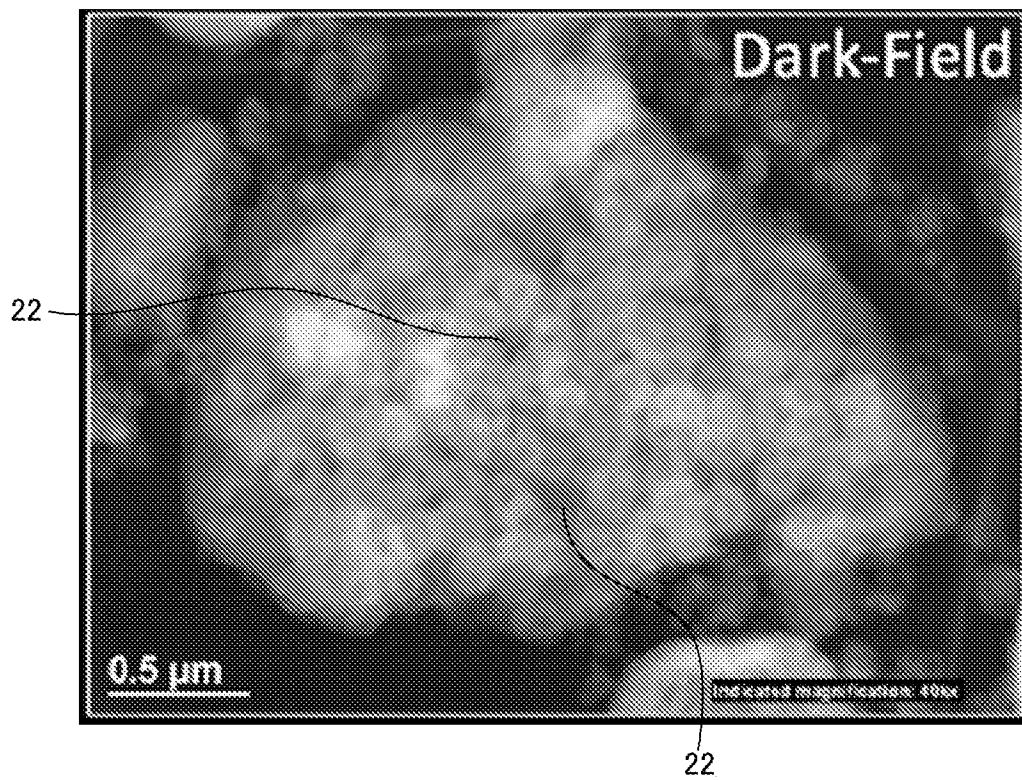


(d)

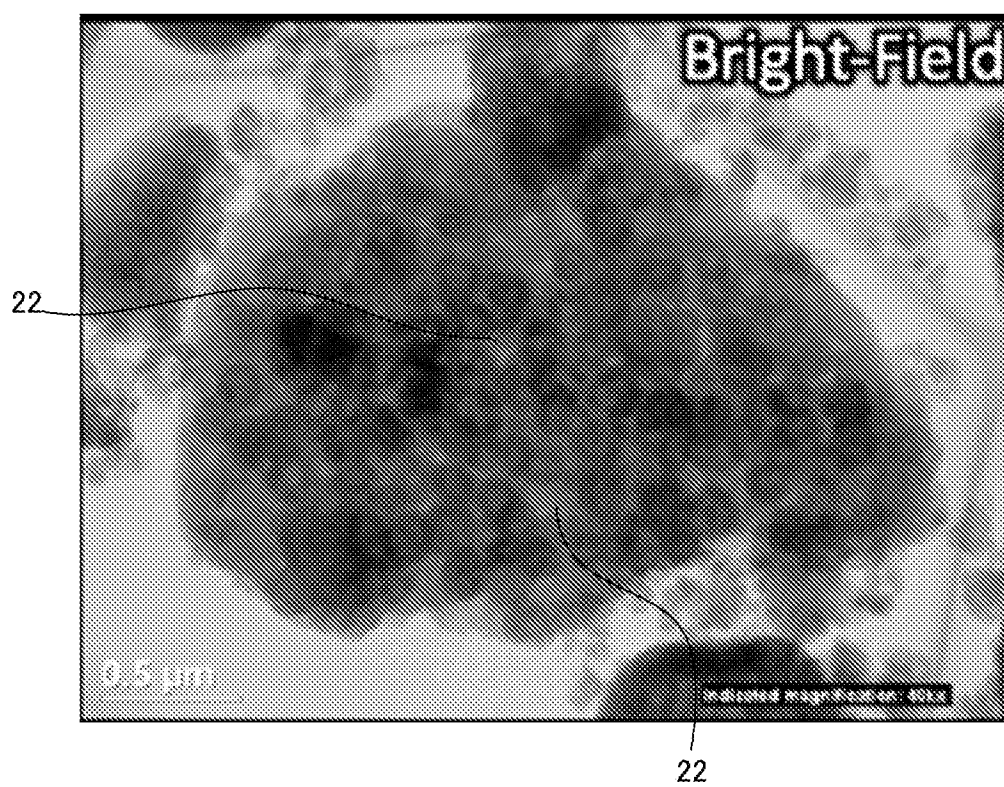


[図8]

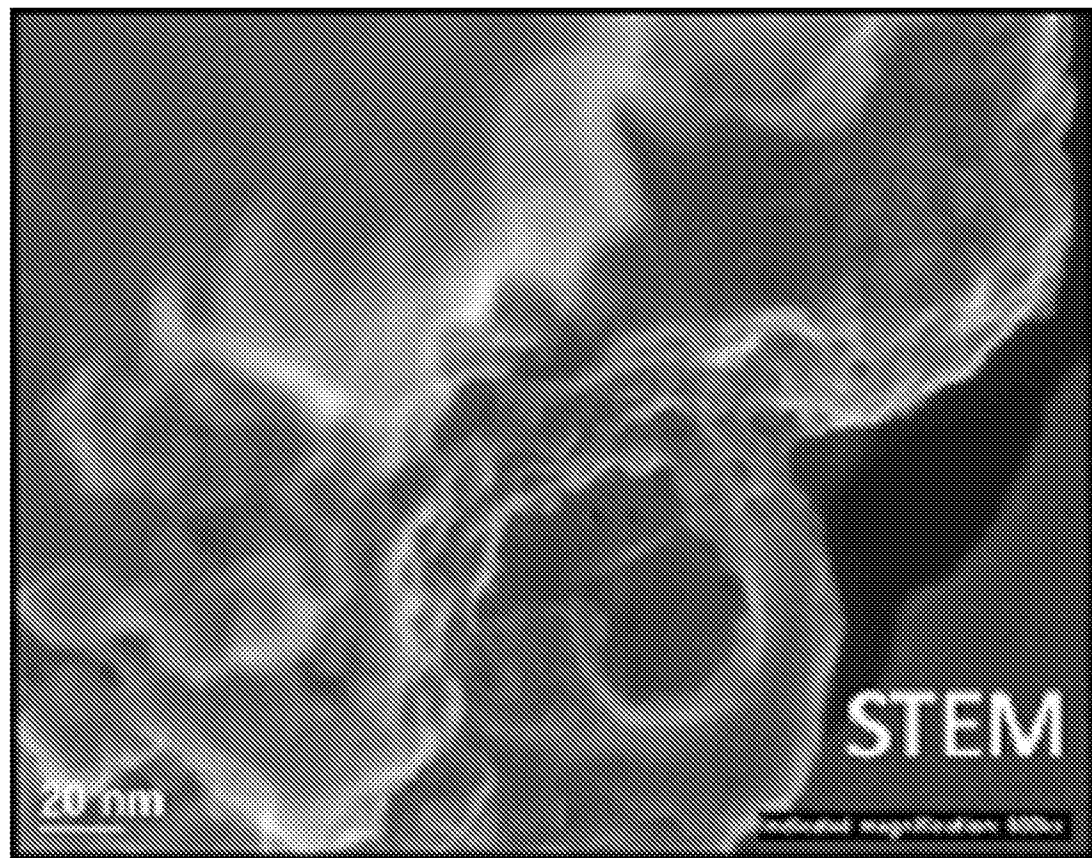
(a)



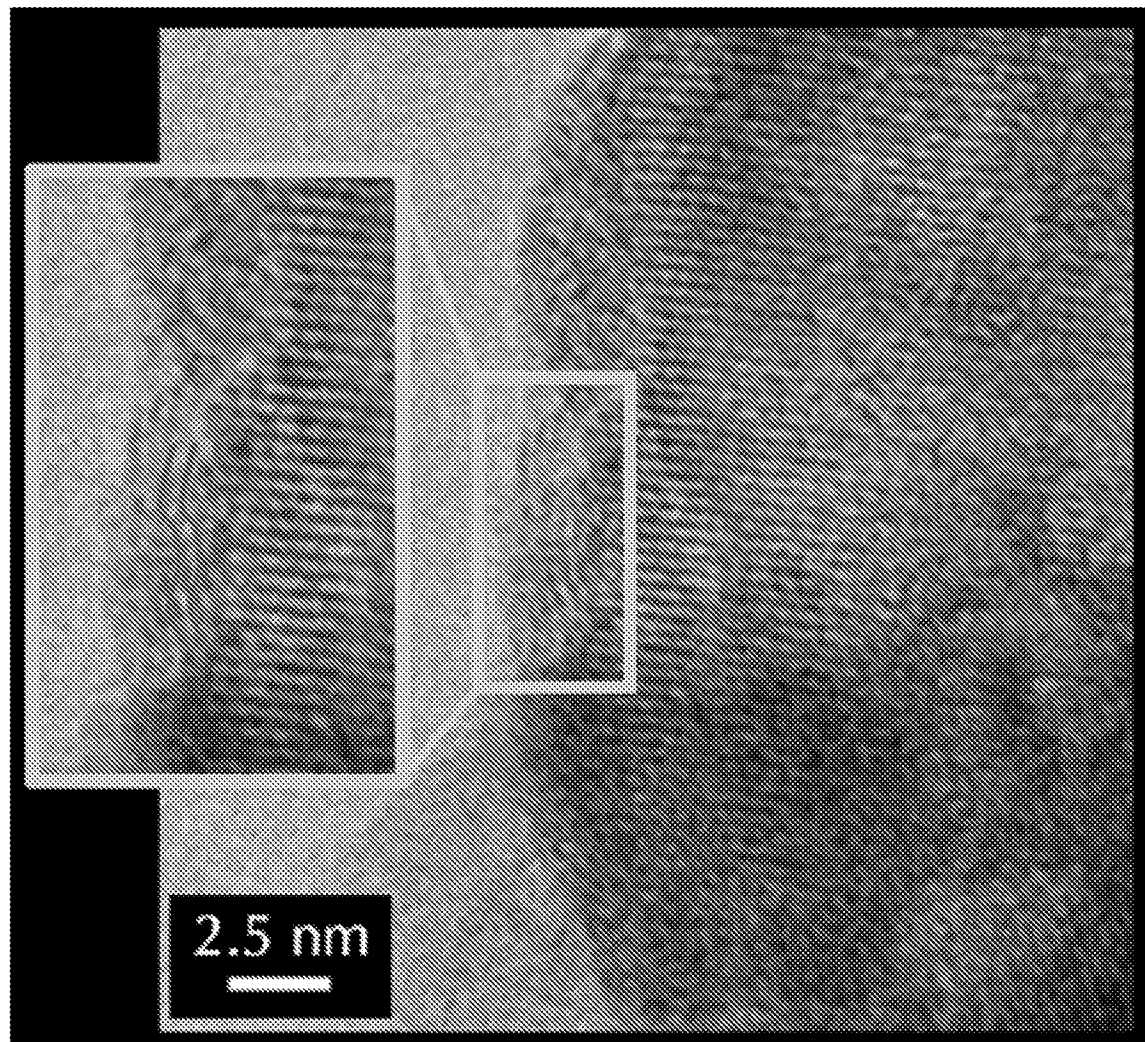
(b)



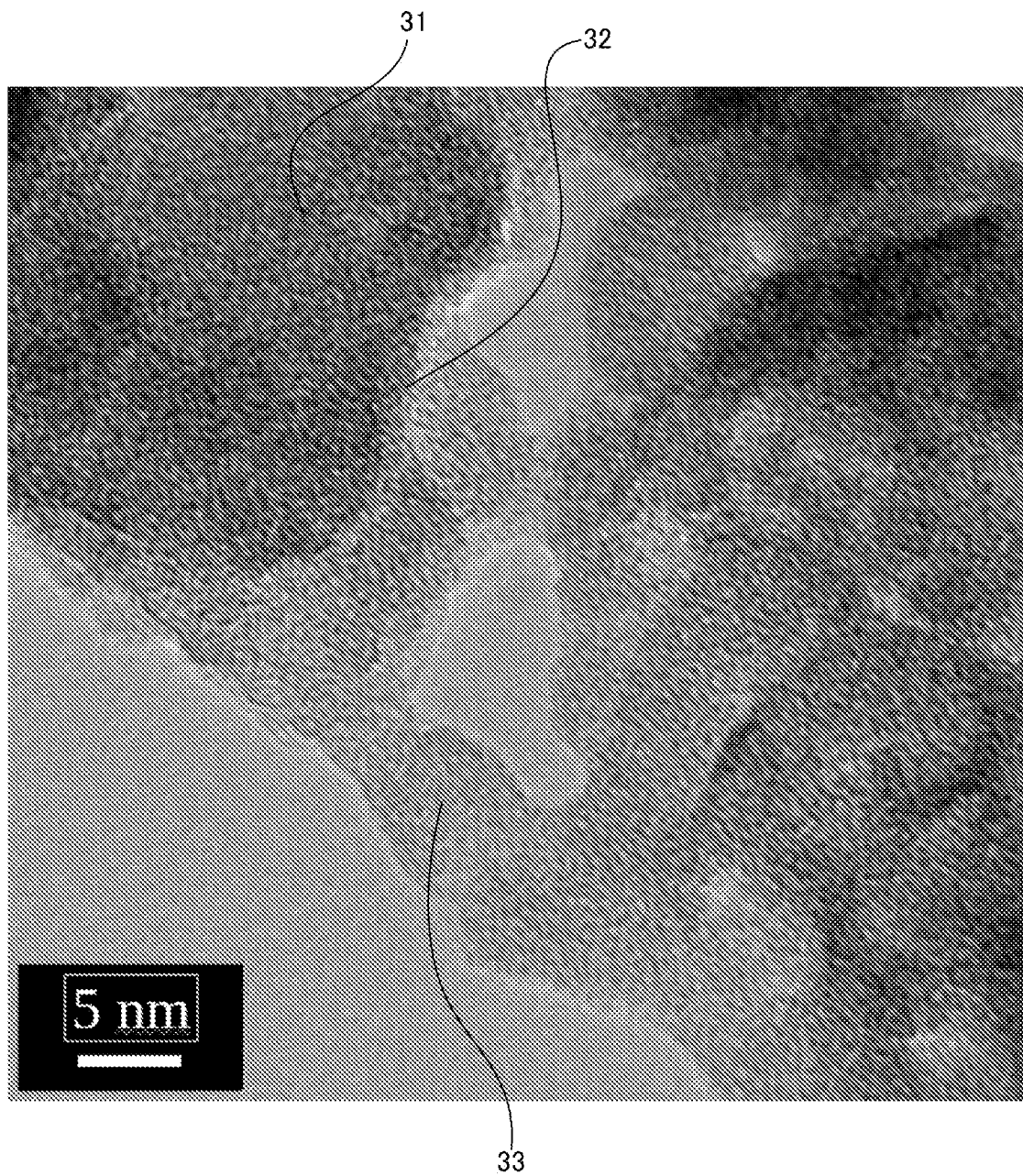
[図9]



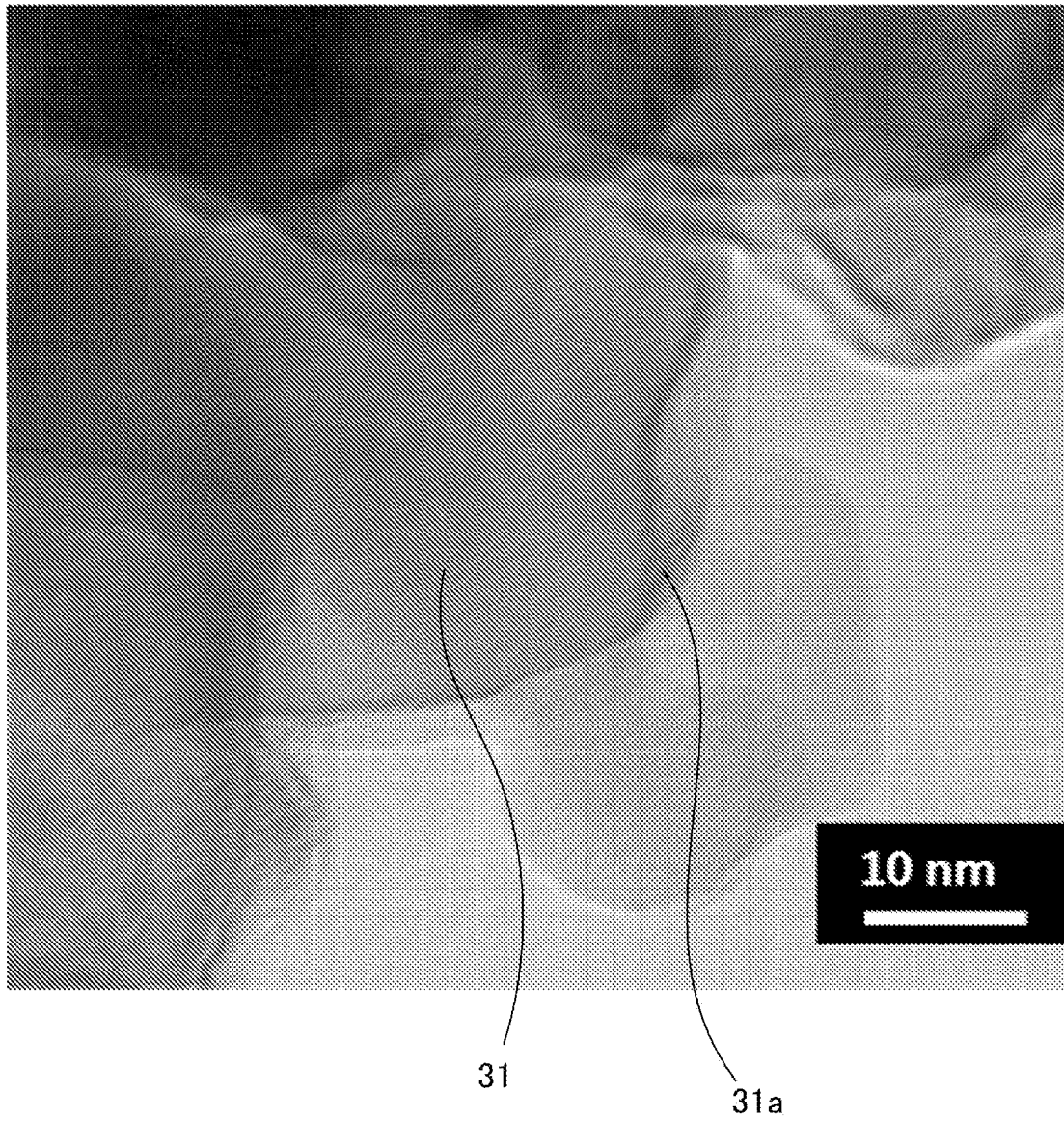
[図10]



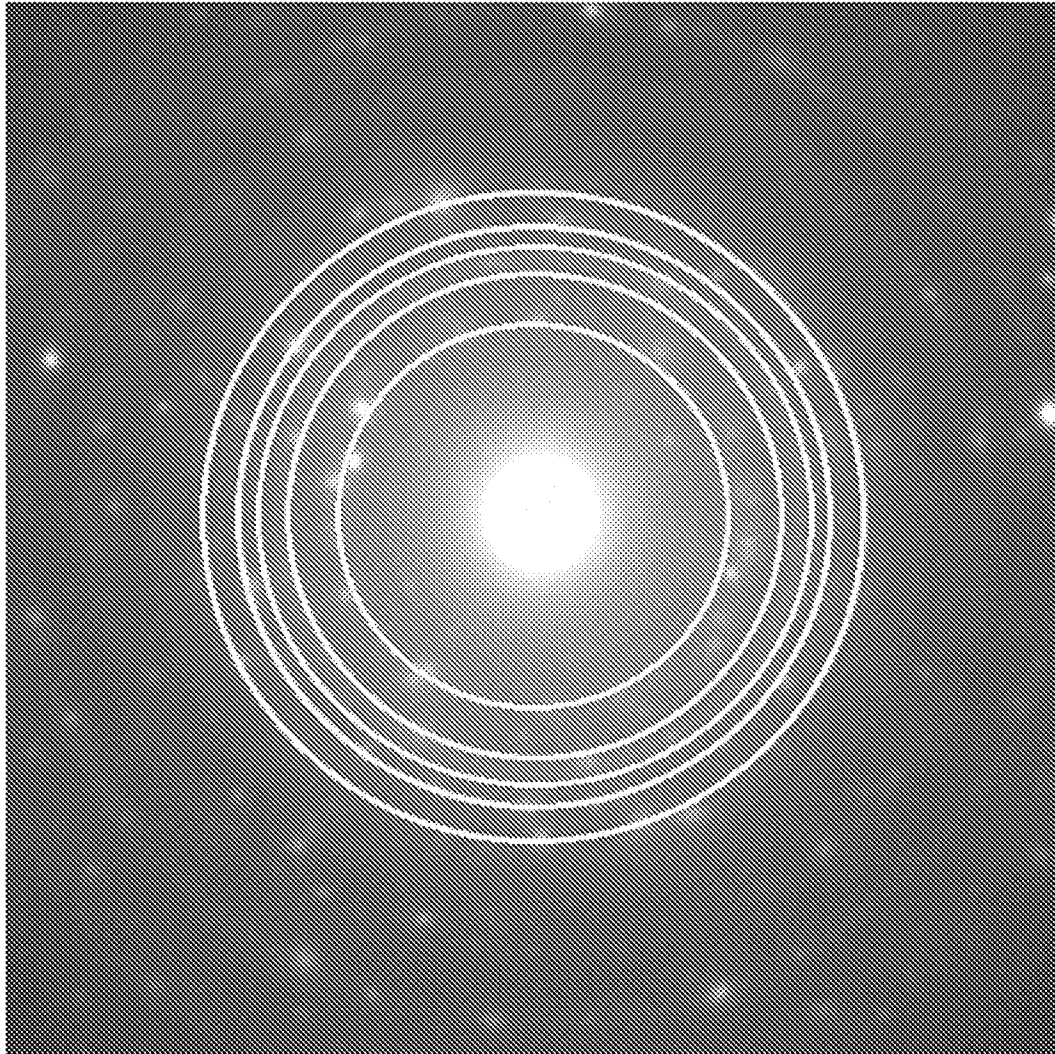
[図11]



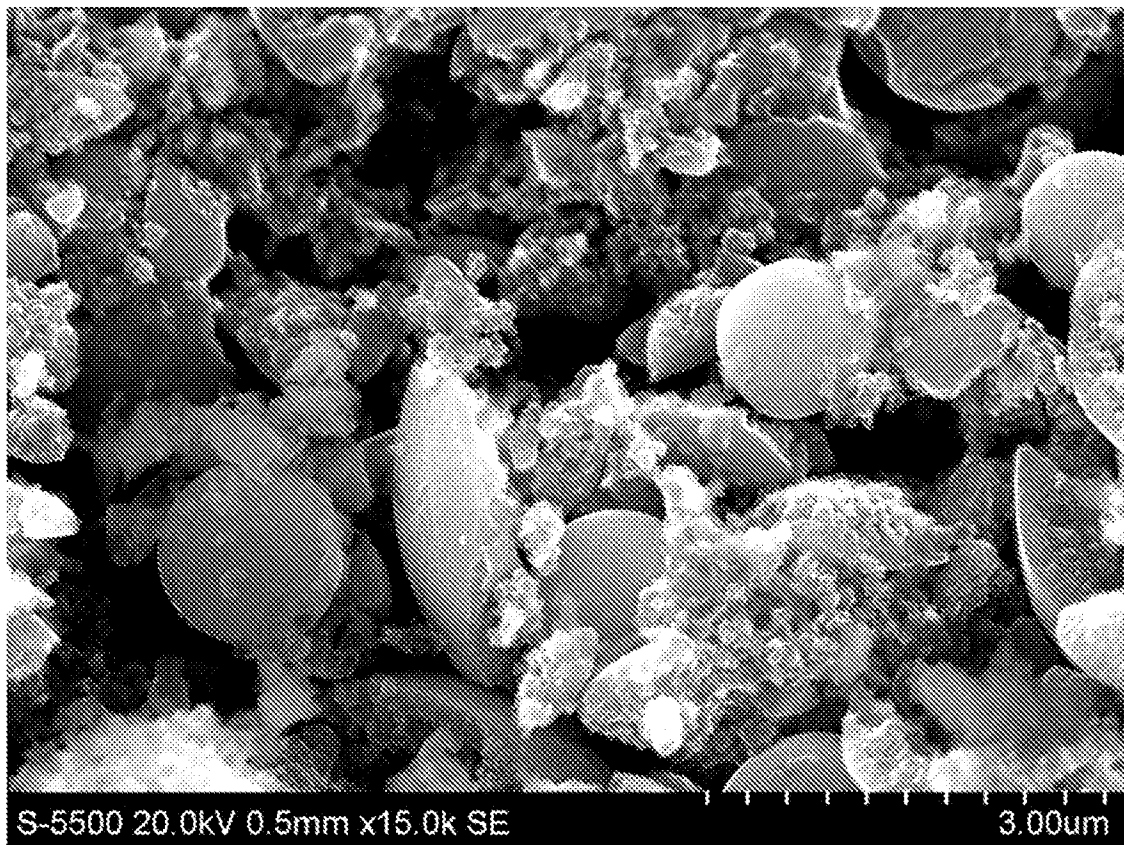
[図12]



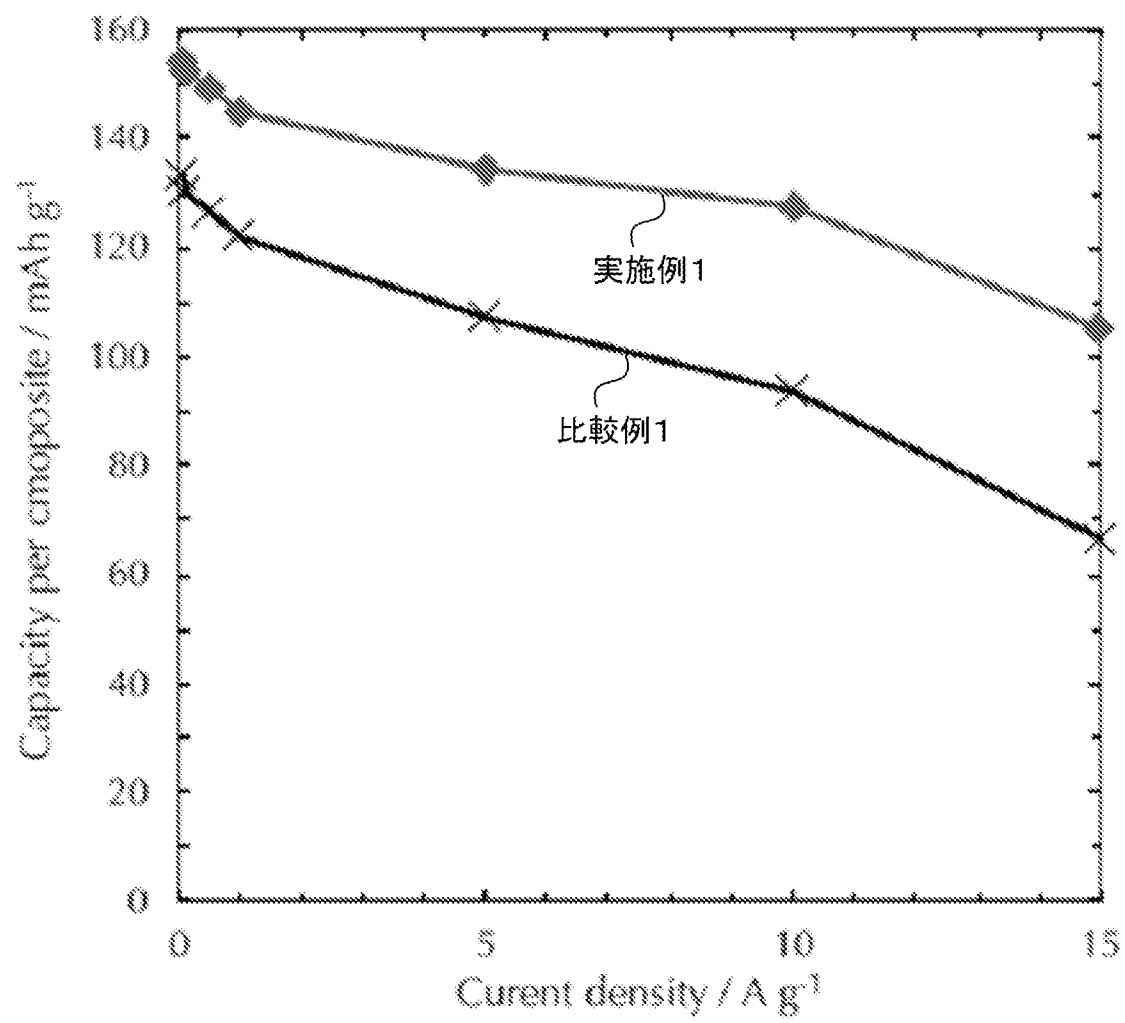
[図13]



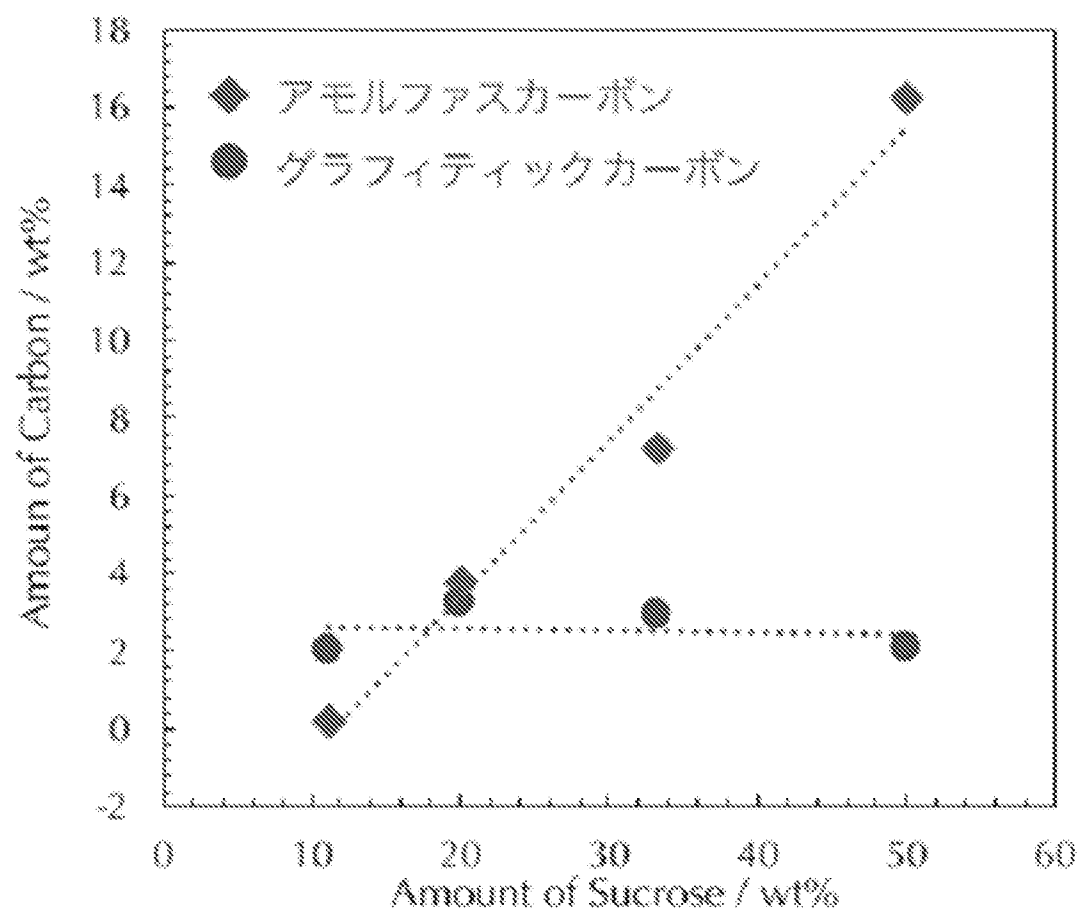
[図14]



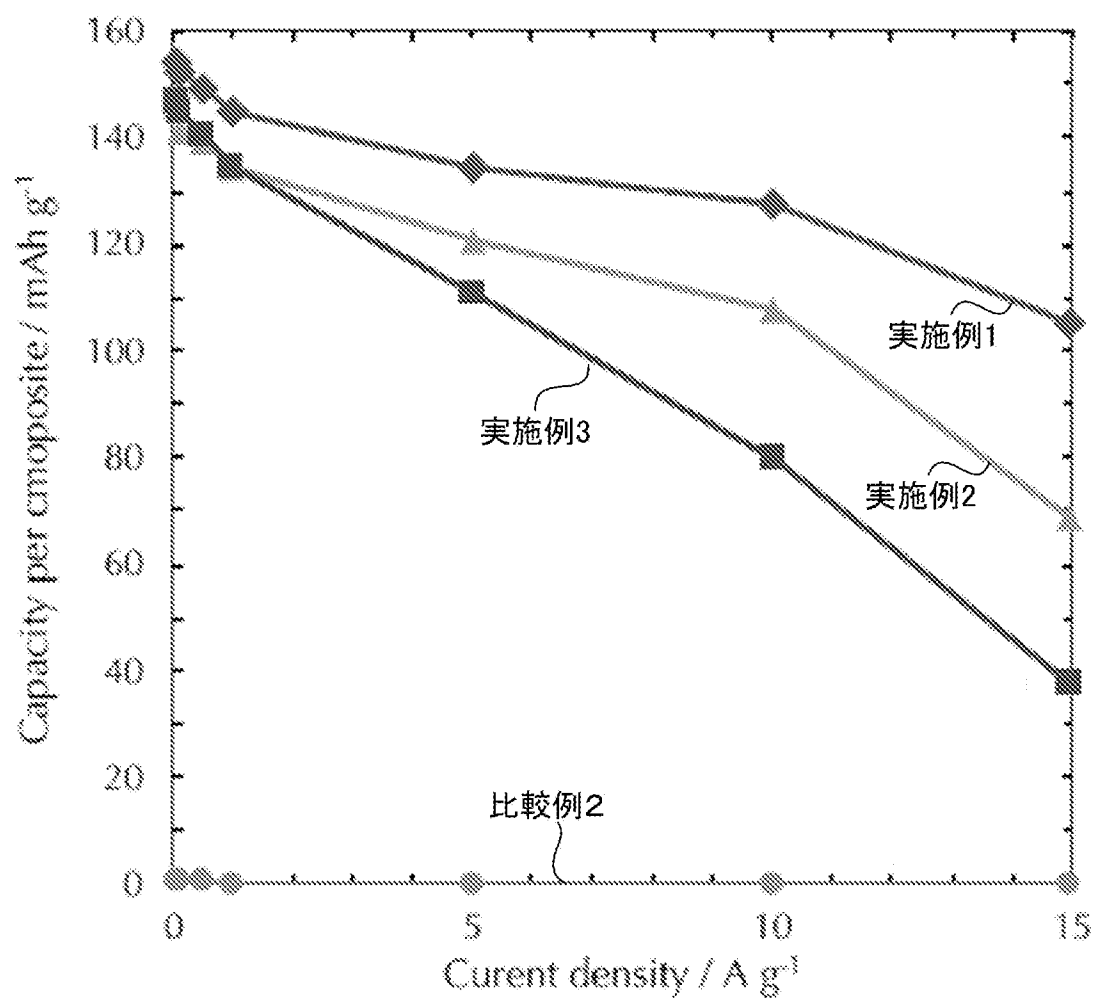
[図15]



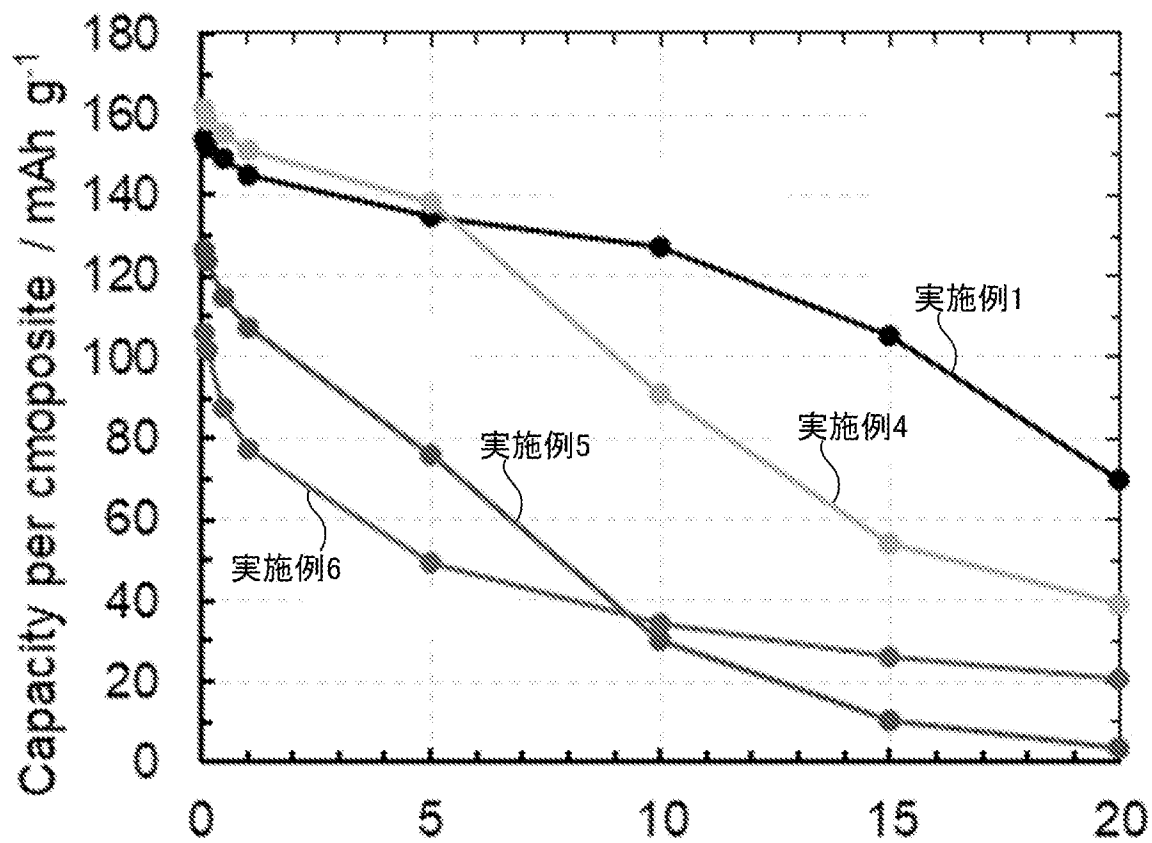
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/027229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 31/00(2006.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/485**(2010.01)i; **H01G 11/30**(2013.01)i; **C01B 32/05**(2017.01)i
 FI: C01G31/00; H01M4/485; H01M4/36 C; H01G11/30; C01B32/05; H01M4/36 A

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)

C01G31/00; H01M4/36; H01M4/485; H01G11/30; C01B32/05

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/093513 A1 (NIPPON CHEMICON) 16 May 2019 (2019-05-16) paragraphs [0076]-[0081]	1-12
A	JP 2005-216855 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 11 August 2005 (2005-08-11) paragraphs [0092], [0093]	1-12
A	CN 108878788 A (ZHEJIANG FUDA TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 November 2018 (2018-11-23) paragraphs [0031]-[0040]	1-12

☐ 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

13 September 2021

Date of mailing of the international search report

28 September 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/027229

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/093513	A1	16 May 2019	(Family: none)	
JP	2005-216855	A	11 August 2005	US 2005/0164090 A1 paragraphs [0108]-[0110] KR 10-2005-0077079 A CN 1649190 A	
CN	108878788	A	23 November 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 31/00(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01G 11/30(2013.01)i; C01B 32/05(2017.01)i FI: C01G31/00; H01M4/485; H01M4/36 C; H01G11/30; C01B32/05; H01M4/36 A														
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（IPC）） C01G31/00; H01M4/36; H01M4/485; H01G11/30; C01B32/05														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2021年													
日本国実用新案登録公報	1996-2021年													
日本国登録実用新案公報	1994-2021年													
国際調査で利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） JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)														
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	WO 2019/093513 A1 (日本ケミコン株式会社) 16.05.2019 (2019-05-16) [0076]-[0081]	1-12												
A	JP 2005-216855 A (三星エスディアイ株式会社) 11.08.2005 (2005-08-11) 段落0092, 0093	1-12												
A	CN 108878788 A (ZHEJIANG FUDA TECHNOLOGY CO., LTD.) 23.11.2018 (2018-11-23) [0031]-[0040]	1-12												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 13.09.2021	国際調査報告の発送日 28.09.2021													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 青木 千歌子 4G 9351 電話番号 03-3581-1101 内線 3416													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/027229

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/093513	A1	16.05.2019	(ファミリーなし)	
JP	2005-216855	A	11.08.2005	US 2005/0164090 A1	
				[0108]-[0110]	
				KR 10-2005-0077079 A	
				CN 1649190 A	
CN	108878788	A	23.11.2018	(ファミリーなし)	