【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第７部門第１区分
【発行日】平成26年7月24日(2014.7.24)

【公開番号】特開2013-30350(P2013-30350A)
【公開日】平成25年2月7日(2013.2.7)
【年通号数】公開・登録公報2013-007
【出願番号】特願2011-165514(P2011-165514)
【国際特許分類】
Ｈ０１Ｍ　4/58　(2010.01)
Ｈ０１Ｍ　2/10　(2006.01)
Ｈ０１Ｍ　10/44　(2006.01)
Ｃ０１Ｂ　25/45　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｈ０１Ｍ　4/58　１０１
Ｈ０１Ｍ　2/10　Ｅ
Ｈ０１Ｍ　10/44　Ｐ
Ｃ０１Ｂ　25/45　Ｚ

【手続補正書】
【提出日】平成26年6月10日(2014.6.10)
【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】
活物質を含む正極と、負極と、電解液とを備え、
前記活物質は下記の式（１）で表される組成を有し、
レーザ回折法により測定される前記活物質のメジアン径（Ｄ９０）は１０．５μｍ～６０μｍであると共に、Ｘ線回折法により測定される前記活物質の（０２０）結晶面に起因する回折ピークの半値幅（２θ）は０．１５°～０．２４°である、
二次電池。
$Li_aMn_bFe_cM_dPO_4$　・・・（１）
（ＭはＭｇ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｗ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｃｒ、ＣｕおよびＺｎのうちの少なくとも１種であると共に、$0<a\leqq 2$、$0<b<1$、$0<c<1$、$0\leqq d<1$および$b+c+d=1$である。）
【請求項２】
前記活物質は下記の式（２）で表される組成を有する、
請求項１記載の二次電池。
$LiMn_{b1}Fe_{c1}PO_4$　・・・（２）
（$0<b1<1$、$0<c1<1$および$b1+c1=1$である。）
【請求項３】
前記正極は前記活物質を含む活物質層を有し、水銀圧入法により測定される前記活物質層に対する水銀浸入量の変化率の最大ピークの孔径は０．０２３μｍ～０．０６μｍである、
請求項１記載の二次電池。
【請求項４】
リチウムイオン二次電池である、

請求項１記載の二次電池。
【請求項５】
下記の式（１）で表される組成を有し、
レーザ回折法により測定されるメジアン径（Ｄ９０）は１０．５μｍ～６０μｍであると共に、Ｘ線回折法により測定される（０２０）結晶面に起因する回折ピークの半値幅（２θ）は０．１５°～０．２４°である、
活物質。
$Li_aMn_bFe_cM_dPO_4$　・・・（１）
（ＭはＭｇ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｗ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｃｒ、ＣｕおよびＺｎのうちの少なくとも１種であると共に、０＜ａ≦２、０＜ｂ＜１、０＜ｃ＜１、０≦ｄ＜１およびｂ＋ｃ＋ｄ＝１である。）
【請求項６】
粉末状の原材料を圧縮して成型体を形成したのち、その成型体を焼成してから粉砕することにより、下記の式（１）で表される組成を有する活物質を形成し、
圧縮工程における前記成型体の密度を０．５ｍｇ／ｃｍ^3～２．３ｍｇ／ｃｍ^3、粉砕工程における前記活物質のメジアン径（Ｄ５０）を５μｍ～３０μｍとする、
活物質の製造方法。
$Li_aMn_bFe_cM_dPO_4$　・・・（１）
（ＭはＭｇ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｗ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｃｒ、ＣｕおよびＺｎのうちの少なくとも１種であると共に、０＜ａ≦２、０＜ｂ＜１、０＜ｃ＜１、０≦ｄ＜１およびｂ＋ｃ＋ｄ＝１である。）
【請求項７】
圧縮工程における前記成型体の厚さを６ｍｍ以下、焼成工程における焼成温度を４００℃～８００℃とする、
請求項６記載の活物質の製造方法。
【請求項８】
活物質を含み、その活物質は下記の式（１）で表される組成を有し、
レーザ回折法により測定される前記活物質のメジアン径（Ｄ９０）は１０．５μｍ～６０μｍであると共に、Ｘ線回折法により測定される前記活物質の（０２０）結晶面に起因する回折ピークの半値幅（２θ）は０．１５°～０．２４°である、
電極。
$Li_aMn_bFe_cM_dPO_4$　・・・（１）
（ＭはＭｇ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｗ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｃｒ、ＣｕおよびＺｎのうちの少なくとも１種であると共に、０＜ａ≦２、０＜ｂ＜１、０＜ｃ＜１、０≦ｄ＜１およびｂ＋ｃ＋ｄ＝１である。）
【請求項９】
二次電池と、
その二次電池の使用状態を制御する制御部と、
その制御部の指示に応じて前記二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部と
を備え、
前記二次電池は、活物質を含む正極と、負極と、電解液とを備え、
前記活物質は下記の式（１）で表される組成を有し、
レーザ回折法により測定される前記活物質のメジアン径（Ｄ９０）は１０．５μｍ～６０μｍであると共に、Ｘ線回折法により測定される前記活物質の（０２０）結晶面に起因する回折ピークの半値幅（２θ）は０．１５°～０．２４°である、
電池パック。
$Li_aMn_bFe_cM_dPO_4$　・・・（１）
（ＭはＭｇ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｗ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｃｒ、ＣｕおよびＺｎのうちの少なくとも１種であると共に、０＜ａ≦２、０＜ｂ＜１、０＜ｃ＜１、０≦ｄ＜１およびｂ＋ｃ＋ｄ＝１である。）

【請求項１０】
二次電池と、
その二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、
その駆動力に応じて駆動する駆動部と、
前記二次電池の使用状態を制御する制御部と
を備え、
前記二次電池は、活物質を含む正極と、負極と、電解液とを備え、
前記活物質は下記の式（１）で表される組成を有し、
レーザ回折法により測定される前記活物質のメジアン径（Ｄ９０）は１０．５μｍ～６０μｍであると共に、Ｘ線回折法により測定される前記活物質の（０２０）結晶面に起因する回折ピークの半値幅（２θ）は０．１５°～０．２４°である、
電動車両。
$Li_aMn_bFe_cM_dPO_4$　・・・（１）
（ＭはＭｇ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｗ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｃｒ、ＣｕおよびＺｎのうちの少なくとも１種であると共に、０＜ａ≦２、０＜ｂ＜１、０＜ｃ＜１、０≦ｄ＜１およびｂ＋ｃ＋ｄ＝１である。）
【請求項１１】
二次電池と、
１または２以上の電気機器と、
前記二次電池から前記電気機器に対する電力供給を制御する制御部と
を備え、
前記二次電池は、活物質を含む正極と、負極と、電解液とを備え、
前記活物質は下記の式（１）で表される組成を有し、
レーザ回折法により測定される前記活物質のメジアン径（Ｄ９０）は１０．５μｍ～６０μｍであると共に、Ｘ線回折法により測定される前記活物質の（０２０）結晶面に起因する回折ピークの半値幅（２θ）は０．１５°～０．２４°である、
電力貯蔵システム。
$Li_aMn_bFe_cM_dPO_4$　・・・（１）
（ＭはＭｇ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｗ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｃｒ、ＣｕおよびＺｎのうちの少なくとも１種であると共に、０＜ａ≦２、０＜ｂ＜１、０＜ｃ＜１、０≦ｄ＜１およびｂ＋ｃ＋ｄ＝１である。）
【請求項１２】
二次電池と、
その二次電池から電力を供給される可動部と
を備え、
前記二次電池は、活物質を含む正極と、負極と、電解液とを備え、
前記活物質は下記の式（１）で表される組成を有し、
レーザ回折法により測定される前記活物質のメジアン径（Ｄ９０）は１０．５μｍ～６０μｍであると共に、Ｘ線回折法により測定される前記活物質の（０２０）結晶面に起因する回折ピークの半値幅（２θ）は０．１５°～０．２４°である、
電動工具。
$Li_aMn_bFe_cM_dPO_4$　・・・（１）
（ＭはＭｇ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｗ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｃｒ、ＣｕおよびＺｎのうちの少なくとも１種であると共に、０＜ａ≦２、０＜ｂ＜１、０＜ｃ＜１、０≦ｄ＜１およびｂ＋ｃ＋ｄ＝１である。）
【請求項１３】
二次電池から電力を供給され、
前記二次電池は、活物質を含む正極と、負極と、電解液とを備え、
前記活物質は下記の式（１）で表される組成を有し、
レーザ回折法により測定される前記活物質のメジアン径（Ｄ９０）は１０．５μｍ～６

０μｍであると共に、Ｘ線回折法により測定される前記活物質の（０２０）結晶面に起因する回折ピークの半値幅（２θ）は０．１５°～０．２４°である、

電子機器。

$Li_aMn_bFe_cM_dPO_4$ ・・・（１）

（MはＭｇ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｗ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｃｒ、ＣｕおよびＺｎのうちの少なくとも１種であると共に、０＜ａ≦２、０＜ｂ＜１、０＜ｃ＜１、０≦ｄ＜１およびｂ＋ｃ＋ｄ＝１である。）

【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１７】

ここで、メジアン径（Ｄ９０，Ｄ５０）は、株式会社堀場製作所製のレーザ回折式粒度分布計ＬＡ－９２０を用いて測定されると共に、半値幅は、株式会社リガク製のＸ線回折装置ＲＩＮＴ２０００を用いて測定される。この半値幅の測定条件は、管球としてＣｕＫα線を用いると共に、測定範囲（２θ）＝１０°～９０°、ステップ＝０．０２°、計数時間＝１．２とする。また、成型体の密度は、密度（ｍｇ／ｃｍ^3）＝成型体の重量（ｍｇ）／成型体の体積（ｃｍ^3）により算出される。

【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３３】

ここで、メジアン径（Ｄ９０）は、株式会社堀場製作所製のレーザ回折式粒度分布計ＬＡ－９２０を用いて測定されると共に、半値幅は、株式会社リガク製のＸ線回折装置ＲＩＮＴ２０００を用いて測定される。この半値幅の測定条件は、管球としてＣｕＫα線を用いると共に、測定範囲（２θ）＝１０°～９０°、ステップ＝０．０２°、計数時間＝１．２とする。なお、半値幅を規定するために（０２０）結晶面に着目しているのは、電極反応物質（ここではＬｉ）が拡散する面だからである。

【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１２０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１２０】

［二次電池の動作］

この二次電池では、例えば、充電時において、正極３３から放出されたリチウムイオンが電解質層３６を介して負極３４に吸蔵される。また、例えば、放電時において、負極３４から放出されたリチウムイオンが電解質層３６を介して正極３３に吸蔵される。

【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１３６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１３６】

スイッチ制御部６７は、電流測定部６４および電圧測定部６６から入力される信号に応じて、スイッチ部６３の動作を制御するものである。

【手続補正６】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１３７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１３７】
このスイッチ制御部６７は、例えば、電池電圧が過充電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部６３（充電制御スイッチ）を切断して、電源６２の電流経路に充電電流が流れないように制御するようになっている。これにより、電源６２では、放電用ダイオードを介して放電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部６７は、例えば、充電時に大電流が流れた場合に、充電電流を遮断するようになっている。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１５２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１５２】
この電力貯蔵システムでは、例えば、外部電源である集中型電力系統９７からスマートメータ９２およびパワーハブ９３を介して電源９１に電力が蓄積されると共に、独立電源である太陽光発電機９５からパワーハブ９３を介して電源９１に電力が蓄積される。この電源９１に蓄積された電力は、制御部９０の指示に応じて、必要に応じて電気機器９４または電動車両９６に供給されるため、その電気機器９４が稼働可能になると共に、電動車両９６が充電可能になる。すなわち、電力貯蔵システムは、電源９１を用いて、家屋８９内における電力の蓄積および供給を可能にするシステムである。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１５３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１５３】
電源９１に蓄積された電力は、任意に利用可能である。このため、例えば、電気使用料が安い深夜に集中型電力系統９７から電源９１に電力を蓄積しておき、その電源９１に蓄積しておいた電力を電気使用料が高い日中に用いることができる。
【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１５６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１５６】
制御部９９は、電動工具全体の動作（電源１００の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、ＣＰＵなどを含んでいる。電源１００は、１または２以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この制御部９９は、図示しない動作スイッチの操作に応じて、必要に応じて電源１００からドリル部１０１に電力を供給して可動させるようになっている。
【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１５９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１５９】
正極活物質を得る場合には、最初に、原材料として、リン酸リチウム、リン酸鉄および

リン酸マンガンの粉末を準備した。続いて、原材料の粉末を混合したのち、純水に分散させて溶液とした。続いて、２００℃の高温環境中において噴霧乾燥法を用いて溶液を噴霧して粉末状の正極活物質前駆体（$LiMn_{0.75}Fe_{0.25}PO_4$）を得たのち、２００℃で加熱した。続いて、錠剤成型機を用いて粉末の正極活物質前駆体を圧縮して、ペレット状に成型した。この場合には、成型体の厚さを６μｍとすると共に、その密度を表１～表５に示したように変化させた。続いて、N_2 ガスの雰囲気下、正極活物質前駆体の成型体を６００℃で焼成した。最後に、ボールミルを用いて正極活物質前駆体の成型体を粉砕して、粉末状の正極活物質を得た。この場合には、粉砕強度および粉砕時間を調整して、粉砕後の正極活物質の粒径（一次粒子のメジアン径（Ｄ５０））を表１～表５に示したように変化させた。なお、二次電池の作製に用いた正極活物質（二次粒子）のメジアン径（Ｄ９０）は、表１～表５に示した通りである。