

【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 27 年 3 月 5 日 (2015.3.5)

【公開番号】特開 2014-175238 (P2014-175238A)

【公開日】平成 26 年 9 月 22 日 (2014.9.22)

【年通号数】公開・登録公報 2014-051

【出願番号】特願 2013-48881 (P2013-48881)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/58 (2010.01)

H 0 1 M 10/0566 (2010.01)

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/587 (2010.01)

【F I】

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 10/0566

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 4/36 E

H 0 1 M 4/36 C

H 0 1 M 4/587

【手続補正書】

【提出日】平成 27 年 1 月 19 日 (2015.1.19)

【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、一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、

前記活物質粒子は、下記の式 (1) で表されるポリアニオン系化合物を含み、

前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第 1 炭素材料と、前記第 1 炭素材料が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第 2 炭素材料とを含み、

全有機炭素量 (T O C : Total Organic Carbon) 分析法により測定される前記活物質の全炭素量を A、X 線光電子分光法 (X P S : X-ray Photoelectron Spectroscopy) により測定される前記活物質の表面炭素量を B としたとき、比  $B / A$  は  $7 < B / A < 11.5$  を満たし、

B E T 1 点法により測定される前記活物質の比表面積を C、給油量測定法 (J I S K 5 1 0 1 - 1 3 - 1) により測定される N - メチル - 2 - ピロリドンの前記活物質に対する給油量を D としたとき、比  $D / C$  は  $1.5 < D / C \leq 2$  を満たす、

二次電池。

$$L i_a M_b X O_c Y_d \cdots (1)$$

(M は少なくとも 1 種類の遷移金属元素であり、X はリン (P)、ヒ素 (As)、ケイ素 (Si)、硫黄 (S)、バナジウム (V)、モリブデン (Mo) およびタンゲステン (W) のうちの少なくとも 1 種類の元素であり、Y は少なくとも 1 種類のハロゲン元素である。a ~ d は  $0 < a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 < c \leq 4$  および  $0 \leq d \leq 1$  を満たす。)

【請求項 2】

前記 M は鉄 ( F e )、コバルト ( C o )、マンガン ( M n ) およびニッケル ( N i ) のうちの少なくとも 1 種であり、

前記 X はケイ素 ( S i ) およびリン ( P ) のうちの少なくとも一方であり、

前記 Y はフッ素 ( F )、塩素 ( C l )、臭素 ( B r ) およびヨウ素 ( I ) のうちの少なくとも 1 種である、

請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】

前記 X は P である、

請求項 1 または請求項 2 に記載の二次電池。

【請求項 4】

前記ポリアニオン系化合物は下記の式 ( 2 ) で表される、

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池。



( Z は F e、C o および N i のうちの少なくとも 1 種類である。 e は  $0 < e \leq 1$  を満たす。 )

【請求項 5】

前記 Z は F e である、

請求項 4 記載の二次電池。

【請求項 6】

前記 e は  $0.5 \leq e \leq 0.9$  を満たす、

請求項 5 記載の二次電池。

【請求項 7】

充電電圧の上限値は 3.9 V 以上 4.4 V 以下である、

請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 8】

リチウム二次電池である、

請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 9】

活物質を含み、

前記活物質は、一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、

前記活物質粒子は、下記の式 ( 1 ) で表されるポリアニオン系化合物を含み、

前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第 1 炭素材料と、前記第 1 炭素材料が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第 2 炭素材料とを含み、

全有機炭素量 ( T O C : Total Organic Carbon ) 分析法により測定される前記活物質の全炭素量を A、X 線光電子分光法 ( X P S : X-ray Photoelectron Spectroscopy ) により測定される前記活物質の表面炭素量を B としたとき、比  $B / A$  は  $7 < B / A < 11.5$  を満たし、

B E T 1 点法により測定される前記活物質の比表面積を C、給油量測定法 ( J I S K 5101-13-1 ) により測定される N - メチル - 2 - ピロリドンの前記活物質に対する給油量を D としたとき、比  $D / C$  は  $1.5 < D / C \leq 2$  を満たす、

二次電池用電極。



( M は少なくとも 1 種類の遷移金属元素であり、X はリン ( P )、ヒ素 ( A s )、ケイ素 ( S i )、硫黄 ( S )、バナジウム ( V )、モリブデン ( M o ) およびタンゲステン ( W ) のうちの少なくとも 1 種類の元素であり、Y は少なくとも 1 種類のハロゲン元素である。 a ~ d は  $0 < a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 < c \leq 4$  および  $0 \leq d \leq 1$  を満たす。 )

【請求項 10】

一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、

前記活物質粒子は、下記の式 ( 1 ) で表されるポリアニオン系化合物を含み、

前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第 1 炭素材料と、前記第 1 炭素材料

が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第 2 炭素材料とを含み、

全有機炭素量 ( T O C : Total Organic Carbon ) 分析法により測定される前記活物質の全炭素量を A、X 線光電子分光法 ( X P S : X-ray Photoelectron Spectroscopy ) により測定される前記活物質の表面炭素量を B としたとき、比  $B / A$  は  $7 < B / A < 11.5$  を満たし、

B E T 1 点法により測定される前記活物質の比表面積を C、給油量測定法 ( J I S K 5 1 0 1 - 1 3 - 1 ) により測定される N - メチル - 2 - ピロリドンの前記活物質に対する給油量を D としたとき、比  $D / C$  は  $1.5 < D / C \leq 2$  を満たす、

二次電池用活物質。

$L i_a M_b X O_c Y_d \cdots (1)$

( M は少なくとも 1 種類の遷移金属元素であり、X はリン ( P )、ヒ素 ( A s )、ケイ素 ( S i )、硫黄 ( S )、バナジウム ( V )、モリブデン ( M o ) およびタンゲステン ( W ) のうちの少なくとも 1 種類の元素であり、Y は少なくとも 1 種類のハロゲン元素である。 a ~ d は  $0 < a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 < c \leq 4$  および  $0 \leq d \leq 1$  を満たす。 )

【請求項 1 1】

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、一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、

前記活物質粒子は、下記の式 ( 1 ) で表されるポリアニオン系化合物を含み、

前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第 1 炭素材料と、前記第 1 炭素材料が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第 2 炭素材料とを含み、

全有機炭素量 ( T O C : Total Organic Carbon ) 分析法により測定される前記活物質の全炭素量を A、X 線光電子分光法 ( X P S : X-ray Photoelectron Spectroscopy ) により測定される前記活物質の表面炭素量を B としたとき、比  $B / A$  は  $7 < B / A < 11.5$  を満たし、

B E T 1 点法により測定される前記活物質の比表面積を C、給油量測定法 ( J I S K 5 1 0 1 - 1 3 - 1 ) により測定される N - メチル - 2 - ピロリドンの前記活物質に対する給油量を D としたとき、比  $D / C$  は  $1.5 < D / C \leq 2$  を満たす、

電池パック。

$L i_a M_b X O_c Y_d \cdots (1)$

( M は少なくとも 1 種類の遷移金属元素であり、X はリン ( P )、ヒ素 ( A s )、ケイ素 ( S i )、硫黄 ( S )、バナジウム ( V )、モリブデン ( M o ) およびタンゲステン ( W ) のうちの少なくとも 1 種類の元素であり、Y は少なくとも 1 種類のハロゲン元素である。 a ~ d は  $0 < a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 < c \leq 4$  および  $0 \leq d \leq 1$  を満たす。 )

【請求項 1 2】

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、一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、

前記活物質粒子は、下記の式 ( 1 ) で表されるポリアニオン系化合物を含み、

前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第 1 炭素材料と、前記第 1 炭素材料が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第 2 炭素材料とを含み、

全有機炭素量 ( T O C : Total Organic Carbon ) 分析法により測定される前記活物質の全炭素量を A、X 線光電子分光法 ( X P S : X-ray Photoelectron Spectroscopy ) により

測定される前記活物質の表面炭素量を  $B$  としたとき、比  $B/A$  は  $7 < B/A < 11.5$  を満たし、

BET 1 点法により測定される前記活物質の比表面積を  $C$ 、給油量測定法 (JIS K 5101-13-1) により測定される  $N$ -メチル-2-ピロリドンの前記活物質に対する給油量を  $D$  としたとき、比  $D/C$  は  $1.5 < D/C \leq 2$  を満たす、

電動車両。

$Li_a M_b X O_c Y_d \cdots (1)$

( $M$  は少なくとも 1 種類の遷移金属元素であり、 $X$  はリン (P)、ヒ素 (As)、ケイ素 (Si)、硫黄 (S)、バナジウム (V)、モリブデン (Mo) およびタンゲステン (W) のうちの少なくとも 1 種類の元素であり、 $Y$  は少なくとも 1 種類のハロゲン元素である。 $a \sim d$  は  $0 < a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 < c \leq 4$  および  $0 \leq d \leq 1$  を満たす。)

#### 【請求項 13】

二次電池と、

その二次電池から電力を供給される 1 または 2 以上の電気機器と、

前記二次電池からの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、一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、

前記活物質粒子は、下記の式 (1) で表されるポリアニオン系化合物を含み、

前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第 1 炭素材料と、前記第 1 炭素材料が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第 2 炭素材料とを含み、

全有機炭素量 (TOC: Total Organic Carbon) 分析法により測定される前記活物質の全炭素量を  $A$ 、X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) により測定される前記活物質の表面炭素量を  $B$  としたとき、比  $B/A$  は  $7 < B/A < 11.5$  を満たし、

BET 1 点法により測定される前記活物質の比表面積を  $C$ 、給油量測定法 (JIS K 5101-13-1) により測定される  $N$ -メチル-2-ピロリドンの前記活物質に対する給油量を  $D$  としたとき、比  $D/C$  は  $1.5 < D/C \leq 2$  を満たす、

電力貯蔵システム。

$Li_a M_b X O_c Y_d \cdots (1)$

( $M$  は少なくとも 1 種類の遷移金属元素であり、 $X$  はリン (P)、ヒ素 (As)、ケイ素 (Si)、硫黄 (S)、バナジウム (V)、モリブデン (Mo) およびタンゲステン (W) のうちの少なくとも 1 種類の元素であり、 $Y$  は少なくとも 1 種類のハロゲン元素である。 $a \sim d$  は  $0 < a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 < c \leq 4$  および  $0 \leq d \leq 1$  を満たす。)

#### 【請求項 14】

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、一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、

前記活物質粒子は、下記の式 (1) で表されるポリアニオン系化合物を含み、

前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第 1 炭素材料と、前記第 1 炭素材料が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第 2 炭素材料とを含み、

全有機炭素量 (TOC: Total Organic Carbon) 分析法により測定される前記活物質の全炭素量を  $A$ 、X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) により測定される前記活物質の表面炭素量を  $B$  としたとき、比  $B/A$  は  $7 < B/A < 11.5$  を満たし、

BET 1 点法により測定される前記活物質の比表面積を  $C$ 、給油量測定法 (JIS K 5101-13-1) により測定される  $N$ -メチル-2-ピロリドンの前記活物質に対する給油量を  $D$  としたとき、比  $D/C$  は  $1.5 < D/C \leq 2$  を満たす、

電動工具。

$L i_a M_b X O_c Y_d \cdots (1)$

(Mは少なくとも1種類の遷移金属元素であり、Xはリン(P)、ヒ素(As)、ケイ素(Si)、硫黄(S)、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)およびタングステン(W)のうちの少なくとも1種類の元素であり、Yは少なくとも1種類のハロゲン元素である。a~dは $0 < a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 < c \leq 4$ および $0 \leq d \leq 1$ を満たす。)

【請求項15】

二次電池を電力供給源として備え、

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、一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、

前記活物質粒子は、下記の式(1)で表されるポリアニオン系化合物を含み、

前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第1炭素材料と、前記第1炭素材料が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第2炭素材料とを含み、

全有機炭素量(TOC: Total Organic Carbon)分析法により測定される前記活物質の全炭素量をA、X線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)により測定される前記活物質の表面炭素量をBとしたとき、比 $B/A$ は $7 < B/A < 11.5$ を満たし、

BET1点法により測定される前記活物質の比表面積をC、給油量測定法(JIS K 5101-13-1)により測定されるN-メチル-2-ピロリドンの前記活物質に対する給油量をDとしたとき、比 $D/C$ は $1.5 < D/C \leq 2$ を満たす、

電子機器。

$L i_a M_b X O_c Y_d \cdots (1)$

(Mは少なくとも1種類の遷移金属元素であり、Xはリン(P)、ヒ素(As)、ケイ素(Si)、硫黄(S)、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)およびタングステン(W)のうちの少なくとも1種類の元素であり、Yは少なくとも1種類のハロゲン元素である。a~dは $0 < a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 < c \leq 4$ および $0 \leq d \leq 1$ を満たす。)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0141

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0141】

第2手順では、正極33に正極リード31を取り付けると共に、負極34に負極リード32を取り付ける。続いて、セパレータ35を介して正極33と負極34とを積層してから巻回させて、巻回電極体30の前駆体である巻回体を作製したのち、その最外周部に保護テープ37を貼り付ける。続いて、2枚のフィルム状の外装部材40の間に巻回体を配置したのち、熱融着法などを用いて一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を接着させて、袋状の外装部材40の内部に巻回体を収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、さらに重合禁止剤などの他の材料とを混合して、電解質用組成物を調製する。続いて、袋状の外装部材40の内部に電解質用組成物を注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材40を密封する。続いて、モノマーを熱重合させて、高分子化合物を形成する。これにより、高分子化合物に電解液が含浸され、その高分子化合物がゲル化するため、電解質層36が形成される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0174

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0174】

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 9 2 およびパワーハブ 9 3 を介して電源 9 1 に電力が蓄積されると共に、独立電源である自家発電機 9 5 からパワーハブ 9 3 を介して電源 9 1 に電力が蓄積される。この電源 9 1 に蓄積された電力は、制御部 9 0 の指示に応じて電気機器 9 4 および電動車両 9 6 に供給されるため、その電気機器 9 4 が稼働可能になると共に、電動車両 9 6 が充電可能になる。すなわち、電力貯蔵システムは、電源 9 1 を用いて、家屋 8 9 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 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 8 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 8 8】

サイクル特性を調べる場合には、電池状態を安定化させるために常温環境中（23）において二次電池を1サイクル充放電させたのち、同環境中において二次電池をさらに1サイクル充放電させて放電容量を測定した。続いて、同環境中においてサイクル数の合計が300サイクルになるまで充放電を繰り返して放電容量を測定した。この結果から、サイクル維持率（％）＝（300サイクル目の放電容量／2サイクル目の放電容量）×100を算出した。充電時には、1Cの電流で上限電圧が4.2Vに到達するまで定電流充電したのち、4.2Vの電圧で電流が0.05Cに到達するまで定電圧充電した。放電時には、1Cの電流で終止電圧2.5Vに到達するまで定電流放電した。「1C」とは、電池容量（理論容量）を1時間で放電しきる電流値であり、「0.05C」とは、電池容量を20時間で放電しきる電流値である。