

【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】令和7年1月8日(2025.1.8)

【公開番号】特開2024-113004(P2024-113004A)
 【公開日】令和6年8月21日(2024.8.21)
 【年通号数】公開公報(特許)2024-156
 【出願番号】特願2024-88524(P2024-88524)
 【国際特許分類】

H 0 1 M 4/485(2010.01)

10

H 0 1 M 10/052(2010.01)

H 0 1 M 10/054(2010.01)

H 0 1 M 4/36(2006.01)

C 0 1 G 33/00(2006.01)

【F I】

H 0 1 M 4/485

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 10/054

H 0 1 M 4/36 C

C 0 1 G 33/00

20

【手続補正書】

【提出日】令和6年12月24日(2024.12.24)

【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】

30

ニオブ混合酸化物を含む活電極物質であって、前記ニオブ混合酸化物は、組成 $M_1 a M_2 2 - a M_3 b N b_3 4 - b O_8 7 - c - d Q d$ を有し、式中、

M 1 と M 2 は異なり、

M 1 は、Mg、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、B、Al、Si、Ge、P、及びそれらの混合物から選択され、

M 2 は Zn または Cu であり、

M 3 は、Mg、Ti、Zr、V、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、B、Al、Si、P、及びそれらの混合物から選択され、

Q は、F、Cl、N、S、及びそれらの混合物から選択され、

0 a < 1.0、0 b 3.4、-0.5 c 4.35、0 d 4.35 であり

40

a 及び b の少なくとも1つが0超であり、

X線回折によって決定される前記ニオブ混合酸化物の結晶構造が、 $Zn_2 Nb_3 4 O_8 7$ 及び $Cu_2 Nb_3 4 O_8 7$ の1つまたは複数の結晶構造に対応し、かつ

前記ニオブ混合酸化物は、 $0.1 \sim 100 m^2 / g$ の範囲のBET表面積を有する、前記活電極物質。

【請求項2】

$0 < a < 1.0$ である、請求項1に記載の活電極物質。

【請求項3】

$0 a 0.6$ である、請求項1に記載の活電極物質。

50

- 【請求項 4】
0 < b 3, 4 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の活電極物質。
- 【請求項 5】
0 b 1, 5 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の活電極物質。
- 【請求項 6】
c 0 である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の活電極物質。
- 【請求項 7】
0 c 4, 3 5 である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の活電極物質。
- 【請求項 8】
0 < c 4, 3 5 である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の活電極物質。 10
- 【請求項 9】
0 < d 4, 3 5 である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の活電極物質。
- 【請求項 10】
0 d 3, 0 である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の活電極物質。
- 【請求項 11】
a と b の両方が 0 超である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の活電極物質。
- 【請求項 12】
M 1 が、Mg、Zr、V、Cr、Mo、W、Fe、Cu、Zn、Al、Ge、P、及びそれらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の活電極物質。
- 【請求項 13】 20
M 2 が Zn である、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の活電極物質。
- 【請求項 14】
M 3 が、Ti、Zr、V、Cr、Mo、W、Fe、Cu、Zn、Al、P、及びそれらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の活電極物質。
- 【請求項 15】
M 1 は 2 + と同等またはそれより高い原子価を有する、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の活電極物質。
- 【請求項 16】
M 3 は 5 + より低い原子価を有する、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の活電極物質。 30
- 【請求項 17】
M 1 は 2 + と同等またはそれより高い原子価を有し、M 3 は 5 + より低い原子価を有する、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の活電極物質。
- 【請求項 18】
M 1 が Nb を含まず、M 3 が Zn 及び / または Cu を含まない、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の活電極物質。
- 【請求項 19】
Q は、F、N、及びそれらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の活電極物質。
- 【請求項 20】 40
M 1 は、Cr、Al、Ge、及びそれらの混合物から選択され、
M 3 は、Ti、Zr、Fe、及びそれらの混合物から選択され、任意選択に Ti を含み、
0 < a < 1, 0、
0 < b 1, 5、
- 0, 5 c 4, 3 5、
d = 0 である、請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の活電極物質。
- 【請求項 21】
M 1 は Cr であり、
M 2 は Zn であり、
M 3 は、Ti、Zr、及びそれらの混合物から選択され、任意選択に Ti を含み、 50

0.01 < a < 1.0、

0.01 < b < 1.0、

-0.5 < c < 2、

d = 0 である、請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の活電極物質。

【請求項 22】

前記ニオブ混合酸化物が酸素欠乏である、請求項 1 ~ 21 のいずれか一項に記載の活性電極物質。

【請求項 23】

前記ニオブ混合酸化物が炭素でコーティングされている、請求項 1 ~ 22 のいずれか一項に記載の活電極物質。

10

【請求項 24】

前記炭素コーティングが多芳香族 sp²炭素を含む、請求項 23 に記載の活電極物質。

【請求項 25】

前記ニオブ混合酸化物が粒子形態である、請求項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の活電極物質。

【請求項 26】

前記ニオブ混合酸化物は、0.5 ~ 50 m²/g の範囲の BET 表面積を有する、請求項 1 ~ 25 のいずれか一項に記載の活電極物質。

【請求項 27】

前記ニオブ混合酸化物が Li 及び / または Na をさらに含む、請求項 1 ~ 26 のいずれか一項に記載の活電極物質。

20

【請求項 28】

X 線回折によって決定される前記ニオブ混合酸化物の結晶構造が、Zn₂Nb₃4O₈ の結晶構造に対応する、請求項 1 ~ 27 のいずれか一項に記載の活電極物質。

【請求項 29】

前記ニオブ混合酸化物及び少なくとも 1 つの他の成分を含み、前記少なくとも 1 つの他の成分が、結合剤、溶媒、導電性添加剤、異なる活電極物質、及びそれらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 28 のいずれか一項に記載の活電極物質。

【請求項 30】

集電体と電気的に接触している、請求項 1 ~ 29 のいずれか一項に記載の活電極物質を含む電極。

30

【請求項 31】

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 ~ 29 のいずれか一項に記載の活電極物質を含み、前記電気化学デバイスがリチウムイオン電池またはナトリウムイオン電池である、前記電気化学デバイス。

【請求項 32】

20 mA/g で 190 mAh/g より大きい可逆的アノード活性物質比容量を有するリチウムイオン電池であり、

40

20 mA/g で初期のセル容量の 70% 以上を保持しながら、前記電池は、200 mA/g 以上の前記アノード活性物質に対する電流密度で充電及び放電することができる、請求項 31 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 33】

請求項 1 ~ 28 のいずれか一項により定義されたニオブ混合酸化物の製造方法であって、前記方法は、

1 つ以上の前駆体物質を得るステップ、

前記前駆体物質を混合して、前駆体物質混合物を形成するステップ、及び

前記前駆体物質混合物を 400 ~ 1350 の温度範囲で熱処理して、前記ニオブ混合酸化物を得るステップ

50

を含む、前記方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0143

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0143】

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、上段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。記載された実装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。疑問を避けるために、本明細書で提示されている理論的説明は、読者の理解を向上させる目的で提示されている。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。本明細書で使用されているいずれのセクションの見出しも、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ない。

10

本発明の具体的な態様は以下のとおりである。

【態様1】

ニオブ混合酸化物を含む活電極物質であって、前記ニオブ混合酸化物は、組成 $M_1 a M_2 2 - a M_3 b N b_3 4 - b O_8 7 - c - d Q_d$ を有し、式中、

20

M_1 と M_2 は異なり、

M_1 は、 $Mg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi$ 及びそれらの混合物から選択され、

M_2 は Zn または Cu であり、

M_3 は、 $Mg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi$ 及びそれらの混合物から選択され、

Q は、 F, Cl, Br, I, N, S, Se 、及びそれらの混合物から選択され、

$0 < a < 1, 0 < b < 3.4, -0.5 < c < 4.35, 0 < d < 4.35$ であり、

30

a, b, c 、及び d の1つ以上が0と等価ではなく、かつ

a, b 、及び d が0の場合、 c は0より大きい、前記活電極物質。

【態様2】

(i) $a > 0$ 、及び/または

(ii) $0 < a < 0.6$ 及び/または

(iii) $0 < a < 0.2$ である、態様1に記載の活電極物質。

【態様3】

(i) $b > 0$ 、及び/または

(ii) $0 < b < 1.5$ 、及び/または

(iii) $0 < b < 0.3$ 、または

40

(iv) $b = 0$ である、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。

【態様4】

(i) $c = 0$ 、または

(ii) $0 < c < 4.35$ 、または

(iii) $0 < c < 4.35$ である、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。

【態様5】

(i) $d > 0$ 、及び/または

(ii) $0 < d < 3.0$ 、及び/または

(iii) $0 < d < 2.17$ 、または

(iv) $d = 0$ である、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。

50

[態様 6]

a 及び b の少なくとも 1 つが 0 超、または a と b の両方が 0 超のときである、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。

[態様 7]

M 1 が、

(i) Mg、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、B、Al、Ga、Si、Ge、Sn、P、及びそれらの混合物、または

(ii) Mg、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、B、Al、Si、Ge、P、及びそれらの混合物、または

(iii) Mg、Zr、V、Cr、Mo、W、Fe、Cu、Zn、Al、Ge、P、及びそれらの混合物から選択される、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。

10

[態様 8]

M 2 が Zn である、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。

[態様 9]

M 3 が、

(i) Mg、Ti、Zr、Hf、V、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、B、Al、Ga、Si、Sn、P、及びそれらの混合物、または

(ii) Mg、Ti、Zr、V、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、B、Al、Si、P、及びそれらの混合物、または

(iii) Ti、Zr、V、Cr、Mo、W、Fe、Cu、Zn、Al、P、及びそれらの混合物から選択される、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。

20

[態様 10]

(i) M 1 は 6 配位のイオン半径 $0.1 < r < 1.0$ オングストロームを有し、及び / または

(ii) M 1 は、6 配位の $M 2^{2+}$ とは異なる 6 配位のイオン半径を有し、任意選択で 6 配位の $M 2^{2+}$ よりも小さい 6 配位のイオン半径を有する、及び / または

(iii) M 1 は 6 配位のイオン半径 $0.52 < r < 0.84$ オングストロームを有する、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。

[態様 11]

(i) M 3 は 6 配位のイオン半径 $0.1 < r < 1.0$ オングストロームを有し、及び / または

(ii) M 3 は、6 配位の Nb^{5+} とは異なる 6 配位のイオン半径を有し、任意選択で 6 配位の Nb^{5+} よりも大きい 6 配位のイオン半径を有する、及び / または

(iii) M 3 は 6 配位のイオン半径 $0.54 < r < 0.74$ オングストロームを有する、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。

30

[態様 12]

(i) M 1 は $2+$ と同等またはそれより高い原子価を有し、任意選択でそれより高い原子価を有する、または

(ii) M 3 は $5+$ より低い原子価を有する、または

(iii) M 1 は、 $2+$ と同等またはそれより高い原子価を有し、M 3 は $5+$ より低い原子価を有する、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。

40

[態様 13]

M 1 が Nb を含まず、M 3 が Zn 及び / または Cu を含まない、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。

[態様 14]

(i) Q は、F、Cl、N、S、及びそれらの混合物から選択される、または

(ii) Q は、F、N、及びそれらの混合物から選択される、または

(iii) Q は F である、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。

[態様 15]

50

M 1 は、Cr、Al、Ge、及びそれらの混合物から選択され、
M 3 は、Ti、Zr、Fe、及びそれらの混合物から選択され、任意選択にTiを含み、
 $0 < a < 1.0$ 、
 $0 < b < 1.5$ 、
 $-0.5 < c < 4.35$ 、
 $d = 0$ である、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。

[態様 16]

M 1 はCrであり、
M 2 はZnであり、
M 3 は、Ti、Zr、及びそれらの混合物から選択され、任意選択にTiを含み、 10
 $0.01 < a < 1.0$ 、
 $0.01 < b < 1.0$ 、
 $-0.5 < c < 2$ 、
 $d = 0$ である、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。

[態様 17]

前記ニオブ混合酸化物が酸素欠乏であり、任意選択に、前記ニオブ混合酸化物が酸素欠乏を誘発する、先行態様のいずれかに記載の活性電極物質。

[態様 18]

前記ニオブ混合酸化物が炭素でコーティングされている、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。 20

[態様 19]

前記炭素コーティングが多芳香族sp²炭素を含み、任意選択で前記炭素コーティングがピッチ炭素に由来する、態様 18 に記載の活電極物質。

[態様 20]

前記ニオブ混合酸化物が粒子形態であり、任意選択で前記ニオブ混合酸化物が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、または $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、または $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲のD₅₀の粒径を有する、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。

[態様 21]

前記ニオブ混合酸化物は、 $0.1 \sim 100 \text{m}^2/\text{g}$ 、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、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。 30

[態様 22]

前記ニオブ混合酸化物がLi及び/またはNaをさらに含む、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。

[態様 23]

X線回折によって決定される前記ニオブ混合酸化物の結晶構造が、 $\text{Zn}_2\text{Nb}_3\text{O}_8$ 及び $\text{Cu}_2\text{Nb}_3\text{O}_8$ の1つまたは複数の結晶構造に対応する、または、 $\text{Zn}_2\text{Nb}_3\text{O}_8$ の結晶構造に対応する、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。

[態様 24]

前記ニオブ混合酸化物及び少なくとも1つの他の成分を含み、任意選択で、前記少なくとも1つの他の成分が、結合剤、溶媒、導電性添加剤、異なる活電極物質、及びそれらの混合物から選択される、先行態様のいずれかに記載の活電極物質。 40

[態様 25]

前記少なくとも1つの他の成分は、先行態様のいずれかによって定義される組成を有する異なるニオブ混合酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブ酸化物、及びそれらの混合物から選択される異なる活電極物質である、態様 24 に記載の活電極物質。

[態様 26]

集電体と電気的に接触している、態様 1 ~ 25 のいずれかに記載の活電極物質を含む電極。

[態様 27]

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、態様 1 ~ 25 のいずれかに記載の活電極物質を含み、任意選択で、前記電気化学デバイスがリチウムイオン電池またはナトリウムイオン電池である、前記電気化学デバイス。

[態様 28]

20 mA / g で 190 mAh / g より大きい可逆的アノード活性物質比容量を有するリチウムイオン電池であり、

20 mA / g で初期のセル容量の 70 % 以上を保持しながら、前記電池は、200 mA / g 以上、または 1000 mA / g 以上、または 2000 mA / g 以上、または 4000 mA / g 以上の前記アノード活性物質に対する電流密度で充電及び放電することができる、態様 27 に記載の電気化学デバイス。

10

[態様 29]

態様 1 ~ 23 のいずれかにより定義されたニオブ混合酸化物の製造方法であって、前記方法は、

1 つ以上の前駆体物質を得るステップ、

前記前駆体物質を混合して、前駆体物質混合物を形成するステップ、及び

前記前駆体物質混合物を 400 ~ 1350 または 800 ~ 1250 の温度範囲で熱処理して、前記ニオブ混合酸化物を得るステップ

を含む、前記方法。

20

[態様 30]

前記ニオブ混合酸化物を、元素 Q を含む前駆体と混合して、さらなる前駆体物質混合物を得るステップ、及び

任意選択に還元条件下で、300 ~ 1200 または 800 ~ 1200 の温度範囲で前記さらなる前駆体物質混合物を熱処理し、元素 Q を含む前記ニオブ混合酸化物を得るステップ

をさらに含む、態様 29 に記載の方法。

[態様 31]

前記ニオブ混合酸化物または前記元素 Q を含むニオブ混合酸化物を還元条件下で 400 ~ 1350 または 800 ~ 1250 の温度範囲で熱処理し、前記ニオブ混合酸化物に酸素空孔を誘発するさらなるステップを含む、態様 29 または 30 に記載の方法。

30

[態様 32]

前記ニオブ混合酸化物または前記元素 Q を含むニオブ混合酸化物を、多芳香族 sp²-炭素を含む炭素前駆体と組み合わせて、中間物質を形成するステップ、及び

還元条件下で前記中間物質を加熱して前記炭素前駆体を熱分解し、前記ニオブ混合酸化物に炭素コーティングを形成し、前記ニオブ混合酸化物に酸素空孔を誘発するステップをさらに含む、態様 29 から 31 のいずれかに記載の方法。

40

50