

【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 29 年 1 月 19 日 (2017.1.19)

【公開番号】特開 2015-88467 (P2015-88467A)

【公開日】平成 27 年 5 月 7 日 (2015.5.7)

【年通号数】公開・登録公報 2015-030

【出願番号】特願 2014-176444 (P2014-176444)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/485 (2010.01)

H 0 1 M 2/10 (2006.01)

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

C 0 1 G 33/00 (2006.01)

C 0 1 B 35/12 (2006.01)

C 0 1 B 25/45 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 4/485

H 0 1 M 2/10 E

H 0 1 M 2/10 S

H 0 1 M 4/36 C

C 0 1 G 33/00 A

C 0 1 B 35/12 D

C 0 1 B 25/45 M

【手続補正書】

【提出日】平成 28 年 12 月 2 日 (2016.12.2)

【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】

活物質の一次粒子が凝集した二次粒子であって、前記活物質の一次粒子が  $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+)}$  (式中、M は、Ti 及び Zr からなる群から選択される少なくとも 1 種であり、x、y および は、それぞれ  $0 < x < 6$ 、 $0 < y < 1$  および  $-1 <$  を満たす数である) で表されるニオブ複合酸化物を含み、圧縮破壊強度が 10 MPa 以上である二次粒子と、

前記二次粒子の表面の少なくとも一部上に形成された炭素材料相とを含む電池用活物質材料。

【請求項 2】

前記電池用活物質材料中の炭素含有量が、前記電池用活物質材料の質量に対して、0.1 質量% 以上 10 質量% 以下の範囲内である請求項 1 に記載の電池用活物質材料。

【請求項 3】

中心部における炭素濃度が周辺部における炭素濃度よりも低い請求項 1 又は 2 に記載の電池用活物質材料。

【請求項 4】

前記一次粒子は、平均粒子径が 1 nm 以上 10  $\mu\text{m}$  以下の範囲内にある請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の電池用活物質材料。

【請求項 5】

前記二次粒子は、平均粒子径が  $1\ \mu\text{m}$  以上  $100\ \mu\text{m}$  以下の範囲内にある請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の電池用活物質材料。

【請求項 6】

前記ニオブ複合酸化物は、ホウ素及びリンから選ばれる少なくとも 1 種の更なる元素を含み、

前記更なる元素の含有量が  $0.03\ \text{質量}\%$  以上  $3\ \text{質量}\%$  以下の範囲内にある請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の電池用活物質材料。

【請求項 7】

前記ニオブ複合酸化物の結晶構造は、単斜晶系に属することを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載の電池用活物質材料。

【請求項 8】

前記ニオブ複合酸化物の結晶構造は、空間群  $C2/m$  または  $P12_1/m1$  に属する請求項 1 乃至 7 の何れか 1 項に記載の電池用活物質材料。

【請求項 9】

正極と、

請求項 1 乃至 8 の何れか 1 項に記載の電池用活物質材料を含む負極と、

非水電解質と、

を備える非水電解質電池。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の非水電解質電池を具備する電池パック。

【請求項 11】

複数個の前記非水電解質電池を具備し、

前記複数個の非水電解質電池は、互いに電氣的に接続されており、

各非水電解質電池の電圧が検知可能な保護回路をさらに備える請求項 10 に記載の電池パック。

【請求項 12】

前記複数個の非水電解質電池は、直列若しくは並列に電氣的に接続されている、又は直列接続及び並列接続を組み合わせて電氣的に接続されている請求項 11 に記載の電池パック。

【請求項 13】

通電用の外部端子を更に具備する請求項 10 乃至 12 の何れか 1 項に記載の電池パック

。

【請求項 14】

請求項 10 乃至 13 の何れか 1 項に記載の電池パックを具備する自動車。

【請求項 15】

前記電池パックは、前記自動車の動力の回生エネルギーを回収するものである請求項 14 に記載の自動車。

【請求項 16】

$\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_{2-y}\text{O}_{(7+x-y)}$  (式中、M は、Ti 及び Zr からなる群から選択される少なくとも 1 種であり、 $x$ 、 $y$  および  $z$  は、それぞれ  $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 1$  および  $0 \leq z \leq 1$  を満たす数である) で表されるニオブ複合酸化物を含む電池用活物質材料の製造方法であって、

固相反応によって前記ニオブ複合酸化物を得ることと、

前記ニオブ複合酸化物を粉砕して前記ニオブ複合酸化物の粉砕物を得ることと、

前記粉砕物を含んだスラリーを調製することと、

前記スラリーからスプレードライ法により前記ニオブ複合酸化物の二次粒子を得ることと、

前記ニオブ複合酸化物の二次粒子を焼成することと、

焼成された前記ニオブ複合酸化物の二次粒子の表面に炭素前駆体を配して、前記ニオブ複合酸化物の二次粒子と前記炭素前駆体とを含む複合体をつくることと、

前記炭素前駆体を炭化させることとを含む製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

第2の実施形態によると、電池用活物質材料の製造方法が提供される。電池用活物質材料は、 $Li_xM_{(1-y)}Nb_yNb_2O_{(7+)}$ （式中、Mは、Ti及びZrからなる群から選択される少なくとも1種であり、x、yおよびは、それぞれ $0 < x < 6$ 、 $0 < y < 1$ および $-1 <$ を満たす数である）で表されるニオブ複合酸化物を含む。この製造方法は、固相反応によってニオブ複合酸化物を得ることと、ニオブ複合酸化物を粉砕してニオブ複合酸化物の粉砕物を得ることと、粉砕物を含んだスラリーを調製することと、スラリーからスプレードライ法によりニオブ複合酸化物の二次粒子を得ることと、ニオブ複合酸化物の二次粒子を焼成することと、焼成されたニオブ複合酸化物の二次粒子の表面に炭素前駆体を配して複合体をつくることと、炭素前駆体を炭化させることとを含む。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0237

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0237】

本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

以下に、本願の出願当初の特許請求の範囲に記載していた発明を付記する。

〔1〕活物質の一次粒子が凝集した二次粒子であって、前記活物質の一次粒子が $Li_xM_{(1-y)}Nb_yNb_2O_{(7+)}$ （式中、Mは、Ti及びZrからなる群から選択される少なくとも1種であり、x、yおよびは、それぞれ $0 < x < 6$ 、 $0 < y < 1$ および $-1 <$ を満たす数である）で表されるニオブ複合酸化物を含み、圧縮破壊強度が10MPa以上である二次粒子と、前記二次粒子の表面の少なくとも一部上に形成された炭素材料相とを含む電池用活物質材料。

〔2〕前記電池用活物質材料中の炭素含有量が、前記電池用活物質材料の質量に対して、0.1質量%以上10質量%以下の範囲内である〔1〕に記載の電池用活物質材料。

〔3〕中心部における炭素濃度が周辺部における炭素濃度よりも低い〔1〕又は〔2〕に記載の電池用活物質材料。

〔4〕前記一次粒子は、平均粒子径が1nm以上10μm以下の範囲内にある〔1〕乃至〔3〕の何れか1つに記載の電池用活物質材料。

〔5〕前記二次粒子は、平均粒子径が1μm以上100μm以下の範囲内にある〔1〕乃至〔4〕の何れか1つに記載の電池用活物質材料。

〔6〕前記ニオブ複合酸化物は、ホウ素及びリンから選ばれる少なくとも1種の更なる元素を含み、前記更なる元素の含有量が0.03質量%以上3質量%以下の範囲内にある〔1〕乃至〔5〕の何れか1つに記載の電池用活物質材料。

〔7〕前記ニオブ複合酸化物の結晶構造は、単斜晶系に属することを特徴とする〔1〕乃至〔6〕の何れか1つに記載の電池用活物質材料。

〔8〕前記ニオブ複合酸化物の結晶構造は、空間群C2/mまたはP12/m1に属す

る [ 1 ] 乃至 [ 7 ] の何れか 1 つに記載の電池用活物質材料。

[ 9 ] 正極と、[ 1 ] 乃至 [ 8 ] の何れか 1 つに記載の電池用活物質材料を含む負極と、非水電解質と、を備える非水電解質電池。

[ 1 0 ] [ 9 ] に記載の非水電解質電池を具備する電池パック。

[ 1 1 ] 複数個の前記非水電解質電池を具備し、前記非水電解質電池は、互いに電氣的に接続されており、各非水電解質電池の電圧が検知可能な保護回路をさらに備える [ 1 0 ] に記載の電池パック。

[ 1 2 ] [ 1 0 ] 又は [ 1 1 ] に記載の電池パックを具備する自動車。

[ 1 3 ] 固相反応によってニオブ複合酸化物を得ることと、前記ニオブ複合酸化物を粉碎して粉碎物を得ることと、前記粉碎物を二次粒子にすることと、前記二次粒子を焼成することと、焼成された前記二次粒子の表面に炭素前駆体を配して、前記二次粒子と前記炭素前駆体とを含む複合体をつくることと、前記炭素前駆体を炭化させることとを含む、 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+)}$  (式中、M は、Ti 及び Zr からなる群から選択される少なくとも 1 種であり、x、y および は、それぞれ  $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 1$  および  $-1$

1 を満たす数である) で表されるニオブ複合酸化物を含む電池用活物質材料の製造方法。