

【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3部門第1区分

【発行日】令和6年10月9日(2024.10.9)

【公開番号】特開2023-93557(P2023-93557A)

【公開日】令和5年7月4日(2023.7.4)

【年通号数】公開公報(特許)2023-124

【出願番号】特願2023-62613(P2023-62613)

【国際特許分類】

C 01 G 33/00(2006.01)

10

H 01 M 4/485(2010.01)

H 01 M 4/36(2006.01)

【F I】

C 01 G 33/00 A

H 01 M 4/485

H 01 M 4/36 C

【手続補正書】

【提出日】令和6年9月30日(2024.9.30)

20

【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】

アルカリ金属元素を0.05原子%以上0.30原子%より少なく含み、

A1、Y、La、Ce、Pr及びSmの少なくとも1つの元素を含み、

Ti、Nb、及びOの各元素を含み、

残部が不純物であって、

30

Ti及びNbの総原子%に対するA1、Y、La、Ce、Pr及びSmの総原子%の比が、0.025以下であり、

チタンニオブ複合酸化物の一次粒子の短軸長に対する長軸長の比で表されるアスペクト比を体積基準の対数正規分布で表した場合、前記アスペクト比が3を超える前記一次粒子の割合が11体積%以下である、

電極活物質用チタンニオブ複合酸化物。

【請求項2】

前記チタンニオブ複合酸化物の一次粒子の長軸長を体積基準の対数正規分布で表した場合、前記長軸長が3μmを超える前記一次粒子の割合が10.8体積%以下である、

請求項1に記載の電極活物質用チタンニオブ複合酸化物。

40

【請求項3】

前記チタンニオブ複合酸化物のX線回折スペクトルにおいて、回折角2が26.2°～26.4°の範囲のピークの強度に対する回折角2が27.2°～27.6°の範囲のピークの強度の比が8.7%以下、回折角2が26.2°～26.4°の範囲のピークの強度に対する回折角2が24.8°～25.1°の範囲のピークの強度の比が9.9%以下である、

請求項1又は請求項2に記載の電極活物質用チタンニオブ複合酸化物。

【請求項4】

前記チタンニオブ複合酸化物の表面の一部が炭素材料で被覆されている、

請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の電極活物質用チタンニオブ複合酸化物。

50

【請求項 5】

電極活物質を備え、

前記電極活物質の少なくとも一部が請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか一項に記載のチタンニオブ複合酸化物である、

電極。

【請求項 6】

正極及び負極を備え、

前記正極又は前記負極のいずれか一方が請求項 5 に記載の電極である、
リチウムイオン二次電池。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

上記目的を達成すべく、本発明の第1局面に係るチタンニオブ複合酸化物は、アルカリ金属元素を0.05原子%以上0.30原子%より少なく含み、Al、Y、La、Ce、Pr及びSmの少なくとも1つの元素を含み、Ti、Nb、及びOの各元素を含み、残部が不純物であって、Ti及びNbの総原子%に対するAl、Y、La、Ce、Pr及びSmの総原子%の比が、0.001以上である構成(第1の構成)である。

10

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

また、上記第1の構成のチタンニオブ複合酸化物において、Ti及びNbの総原子%に対するAl、Y、La、Ce、Pr及びSmの総原子%の比が、0.002以上である構成(第2の構成)であることが好ましい。

20

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

また、上記第1又は第2の構成のチタンニオブ複合酸化物において、Ti及びNbの総原子%に対するAl、Y、La、Ce、Pr及びSmの総原子%の比が、0.024より小さい構成(第3の構成)であることが好ましい。

30

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

上記目的を達成すべく、本発明の第2局面に係るチタンニオブ複合酸化物は、アルカリ金属元素を0.05原子%以上0.30原子%より少なく含み、Al、Y、La、Ce、Pr及びSmの少なくとも1つの元素を含み、Ti及びNbの総原子%に対するYの総原子%の比が、0.001以上0.011以下である構成(第4の構成)である。

40

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

50

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

上記目的を達成すべく、本発明の第3局面に係るチタンニオブ複合酸化物は、アルカリ金属元素を0.05原子%以上0.30原子%より少なく含み、Al、Y、La、Ce、Pr及びSmの少なくとも1つの元素を含み、Ti及びNbの総原子%に対するAl、Y、La、Ce、Pr及びSmの総原子%の比が、0.001以上であり、前記チタンニオブ複合酸化物の一次粒子の短軸長に対する長軸長の比で表されるアスペクト比を体積基準の対数正規分布で表した場合、前記アスペクト比が3を超える前記一次粒子の割合が11体積%以下である構成（第5の構成）である。

【手続補正7】

【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】

上記目的を達成すべく、本発明の第4局面に係るチタンニオブ複合酸化物は、アルカリ金属元素を0.05原子%以上0.30原子%より少なく含み、Al、Y、La、Ce、Pr及びSmの少なくとも1つの元素を含み、Ti及びNbの総原子%に対するAl、Y、La、Ce、Pr及びSmの総原子%の比が、0.001以上であり、前記チタンニオブ複合酸化物の一次粒子の長軸長を体積基準の対数正規分布で表した場合、前記長軸長が3μmを超える前記一次粒子の割合が5体積%以下である構成（第6の構成）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】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

<概要>

本発明に係るチタンニオブ複合酸化物は、アルカリ金属元素を0.30原子%より少なく含み、Al、Y、La、Ce、Pr及びSmの少なくとも1つの元素を含み、Ti及びNbの総原子%に対するAl、Y、La、Ce、Pr及びSmの総原子%の比が、0.01以上である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

本発明に係るチタンニオブ複合酸化物では、Al、Y、La、Ce、Pr及びSmの少なくとも1つの元素を含み、Ti及びNbの総原子%に対するAl、Y、La、Ce、Pr及びSmの総原子%の比が、0.001以上である。これにより、チタンニオブ複合酸化物におけるTi席の一部及びNb席の一部がAl、Y、La、Ce、Pr及びSmの少なくとも1つの元素で置換されると推定され、そのような置換によって結晶粒の纖維状成長が抑制されていると考えられる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

10

20

30

40

50

【補正の内容】

【0023】

しかしながら、Ti及びNbの総原子%に対するAl、Y、La、Ce、Pr及びSmの総原子%の比が0.025以上になると、Al、Y、La、Ce、Pr及びSmの総原子%がTi席の一部及びNb席の一部の置換限度を超えると推定され、その影響によりアルカリ金属元素による反応促進効果を阻害させる可能性がある。したがって、Ti及びNbの総原子%に対するAl、Y、La、Ce、Pr及びSmの総原子%の比は0.025より小さいことが望ましい。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

10

【補正対象項目名】0101

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0101】

各チタンニオブ複合酸化物のTi、Nb、K、Na、総アルカリ金属、Al、Y、La、Ce、Pr、Smの原子%は、蛍光X線分析装置の分析結果から求めた。各チタンニオブ複合酸化物の各原子%比であるAl / (Ti + Nb)、Y / (Ti + Nb)、La / (Ti + Nb)、Ce / (Ti + Nb)、Pr / (Ti + Nb)、Sm / (Ti + Nb)、(Al + Y + La + Ce + Pr + Sm) / (Ti + Nb)は、上述した原子%から求めた。

20

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0112

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0112】

実施例1～30の各チタンニオブ複合酸化物は、アルカリ金属元素を0.30原子%より少なく含み、Al、Y、La、Ce、Pr及びSmの少なくとも1つの元素を含み、Ti及びNbの総原子%に対するAl、Y、La、Ce、Pr及びSmの総原子%の比が0.001以上であるという構成であるのに対し、比較例1～3の各チタンニオブ複合酸化物はそのような構成ではない。なお、アルカリ金属元素は0.05原子%以上0.28原子%以下であることが好ましい。

30

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0113

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0113】

比較例1のチタンニオブ複合酸化物は、Ti及びNbの総原子%に対するAl、Y、La、Ce、Pr及びSmの総原子%の比が小さ過ぎるため、一次粒子の纖維状粒成長を十分に抑制できておらず、その結果として実施例1～30の各チタンニオブ複合酸化物よりも一次粒子のアスペクト比(L/D)が大きくなる傾向を特性として有すると考えられる。比較例2及び比較例3の各チタンニオブ複合酸化物は、アルカリ金属元素の含有量が多過ぎるため、一次粒子の纖維状粒成長を十分に抑制できておらず、その結果として実施例1～30の各チタンニオブ複合酸化物よりも一次粒子のアスペクト比(L/D)が大きくなる傾向を特性として有すると考えられる。

40

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0115

【補正方法】変更

50

【補正の内容】

【0 1 1 5】

実施例 1 ~ 1 1 , 1 3 ~ 3 0 の各チタンニオブ複合酸化物は、T i 及び N b の総原子%に対する A 1 、 Y 、 L a 、 C e 、 P r 及び S m の総原子%の比が 0 . 0 0 2 以上であるという構成であるのに対し、実施例 1 2 のチタンニオブ複合酸化物はそのような構成ではない。

【手続補正 1 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 6

【補正方法】変更

10

【補正の内容】

【0 1 1 6】

実施例 1 ~ 1 1 , 1 3 ~ 3 0 の各チタンニオブ複合酸化物は、実施例 1 2 のチタンニオブ複合酸化物よりも T i 及び N b の総原子%に対する A 1 、 Y 、 L a 、 C e 、 P r 及び S m の総原子%の比が大きいため、実施例 1 2 のチタンニオブ複合酸化物よりも一次粒子の成長を抑制でき、その結果として実施例 1 2 のチタンニオブ複合酸化物よりも一次粒子の長軸長 (L) が小さくなる傾向を特性として有すると考えられる。

【手続補正 1 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 8

20

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 8】

実施例 1 ~ 1 1 、 1 4 ~ 1 7 、 2 0 ~ 3 0 の各チタンニオブ複合酸化物は、T i 及び N b の総原子%に対する A 1 、 Y 、 L a 、 C e 、 P r 及び S m の総原子%の比が 0 . 0 2 0 より小さいという構成であるのに対し、実施例 1 3 、 1 8 、 1 9 の各チタンニオブ複合酸化物はそのような構成ではない。なお、T i 及び N b の総原子%に対する A 1 、 Y 、 L a 、 C e 、 P r 及び S m の総原子%の比は 0 . 0 2 0 より小さい、より厳密には 0 . 0 1 8 以下であることが好ましい。

【手続補正 1 7】

30

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 9】

実施例 1 ~ 1 1 、 1 4 ~ 1 7 、 2 0 ~ 3 0 の各チタンニオブ複合酸化物は、実施例 1 3 、 1 8 、 1 9 の各チタンニオブ複合酸化物とは異なり、T i 及び N b の総原子%に対する A 1 、 Y 、 L a 、 C e 、 P r 及び S m の総原子%の比が大き過ぎないため、実施例 1 3 、 1 8 、 1 9 の各チタンニオブ複合酸化物よりも T i O 2 の混在を抑制できると考えられる。

40

【手続補正 1 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 0】

実施例 7 ~ 1 1 の各チタンニオブ複合酸化物は、T i 及び N b の総原子%に対する Y の総原子%の比が 0 . 0 0 1 以上 0 . 0 1 1 以下という構成であるのに対し、実施例 1 3 のチタンニオブ複合酸化物はそのような構成ではない。

【手続補正 1 9】

50

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0121

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0121】

実施例7～11の各チタンニオブ複合酸化物は、Yの含有量が多過ぎず、Ti及びNbの総原子%に対するYの総原子%の比が適切な範囲内であるため、Alの含有量が多過ぎる実施例13のチタンニオブ複合酸化物よりもTiO₂の混在を抑制できると考えられる。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0127

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0127】

例えば、上述した実施例では、チタンニオブ複合酸化物に含まれるアルカリ金属元素は、K、Naであったが、Li等の他のアルカリ金属元素であってもよい。Li等の他のアルカリ金属元素は、K及びNaを含有していないチタンニオブ複合酸化物に含まれていてもよく、Kとともにチタンニオブ複合酸化物に含まれていてもよく、Naとともにチタンニオブ複合酸化物に含まれていてもよい。また、実施例18と実施例19とを比較すると、アルカリ金属元素が1種類である構成とアルカリ金属元素が2種類である構成とにおいて、アルカリ金属元素の含有量に大差がなく、Ti及びNbの総原子%に対するAl、Y、La、Ce、Pr及びSmの総原子%の比に大差がなければ、TiO₂やTi₂Nb₁₀O₂₉の混在及び結晶粒の成長を抑制する効果が同程度であると考えられる。このことから、例えば実施例1～30それぞれに対して、アルカリ金属元素の含有量を略変化させず、Ti及びNbの総原子%に対するAl、Y、La、Ce、Pr及びSmの総原子%の比を変化させず、アルカリ金属元素の種類数を変化させた場合、実施例1～30それぞれと比較して、TiO₂やTi₂Nb₁₀O₂₉の混在及び結晶粒の成長を抑制する効果が同程度であると考えられる。

【手続補正21】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1A

【補正方法】変更

【補正の内容】

10

20

30

40

50

【図 1 A】

| Ti | 成分(原子量換算) | | | 原子%比 | | | 一次粒子の形状 長さ アスペクト比 | 構造(X線回折結果) | | | | |
|-------|-----------|-------|------|-------|------|-------|-------------------------|------------|-----------|-------------------------------|--|------|
| | Nb | K | Na | 総アルカリ | Al | Y | | Al/(Ti+Nb) | Y/(Ti+Nb) | Al/(Y+La+Ce+ P+Sr)/(Ti+Nb) | Ti ₂ Nb ₅ O ₉ | |
| 実施例1 | 9.44 | 20.15 | 0.06 | 0.06 | 0.37 | | 0.013 | 0.013 | 0.1% | 0.8% | 3983 | |
| 実施例2 | 9.58 | 20.10 | 0.10 | 0.10 | 0.23 | | 0.008 | | 0.1% | 2.4% | 3873 | |
| 実施例3 | 9.36 | 20.22 | 0.15 | 0.15 | 0.35 | | 0.012 | | 0.2% | 7.9% | 4217 | |
| 実施例4 | 9.47 | 19.81 | 0.15 | 0.15 | 0.54 | | 0.018 | | 0.2% | 1.7% | 4273 | |
| 実施例5 | 9.47 | 20.07 | 0.17 | 0.17 | 0.40 | | 0.013 | | 1.2% | 10.2% | 3643 | |
| 実施例6 | 9.42 | 20.04 | 0.26 | 0.02 | 0.28 | 0.41 | | 0.014 | | 4.0% | 10.8% | 3643 |
| 実施例7 | 9.80 | 20.05 | 0.05 | | 0.09 | | | 0.003 | | 0.0% | 0.7% | 4290 |
| 実施例8 | 9.74 | 20.01 | 0.09 | 0.09 | 0.01 | 0.09 | 0.000 | 0.003 | 0.03% | 0.2% | 3957 | |
| 実施例9 | 9.83 | 19.97 | 0.15 | 0.15 | 0.01 | 0.09 | 0.000 | 0.003 | 0.03% | 2.6% | 4217 | |
| 実施例10 | 9.73 | 20.07 | 0.09 | 0.01 | 0.10 | 0.02 | 0.03 | 0.001 | 0.002 | 0.5% | 3747 | |
| 実施例11 | 9.19 | 20.27 | 0.11 | 0.02 | 0.12 | 0.02 | 0.32 | 0.011 | 0.011 | 0.0% | 3650 | |
| 実施例12 | 9.79 | 20.08 | 0.06 | | 0.06 | 0.02 | 0.001 | | 0.001 | 10.8% | 8.6% | |
| 実施例13 | 9.38 | 19.76 | 0.17 | | 0.17 | 0.71 | 0.025 | | 0.025 | 0.9% | 3777 | |
| 比較例1 | 9.73 | 20.14 | 0.17 | 0.17 | 0.01 | | 0.000 | | 0.000 | 1.72% | 4140 | |
| 比較例2 | 9.49 | 19.52 | 0.31 | | 0.78 | | 0.027 | | 0.027 | 6.0% | 4113 | |
| 比較例3 | 9.78 | 19.54 | 0.30 | 0.06 | 0.30 | 0.002 | 0.010 | 0.012 | 5.6% | 16.7% | 3777 | |

【手続補正22】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1B

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 1 B】

| | 成分(原子量換算) | | | | | | 原子量比 | | | 一次粒子の形状 | | | | | | 構造(X線回折結果) | | | |
|-------|-----------|-------|------|------|------|-------|------------|------------|----------------------------|---------|--------|----------------------------------|--------------|--------------|----------------------------------|--------------|------|--|--|
| | Ti | Nb | K | Na | Al | 総アルカリ | Al/(Ti+Nb) | La/(Ti+Nb) | (Al+Y+La+Oe+Pr+Se)/(Ti+Nb) | 長さ | アスペクト比 | TiNb ₂ O ₇ | 26.2° ~26.4° | 24.8° ~25.1° | TiNb ₂ O ₇ | 27.2° ~27.6° | | | |
| 実施例14 | 9.67 | 20.16 | 0.09 | 0.09 | 0.01 | 0.06 | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 0.0% | 0.1% | 2860 | 0.19 | 1.00 | 3.5% | 83 | 2.9% | | |
| 実施例15 | 9.68 | 20.03 | 0.15 | 0.15 | 0.01 | 0.17 | 0.000 | 0.006 | 0.006 | 0.0% | 0.6% | 2593 | 0.20 | 1.03 | 4.0% | 127 | 4.9% | | |
| 実施例16 | 9.56 | 20.00 | 0.19 | 0.19 | 0.01 | 0.37 | 0.013 | 0.013 | 0.013 | 0.0% | 0.1% | 2533 | 0.18 | 1.00 | 3.9% | 160 | 6.3% | | |
| 実施例17 | 9.55 | 19.97 | 0.23 | 0.23 | 0.01 | 0.38 | 0.013 | 0.013 | 0.013 | 0.0% | 1.3% | 2413 | 0.20 | 1.00 | 4.1% | 157 | 6.5% | | |
| 実施例18 | 9.68 | 19.75 | 0.12 | 0.01 | 0.13 | 0.01 | 0.57 | 0.000 | 0.019 | 0.0% | 1.9% | 2680 | 0.17 | 0.97 | 3.6% | 227 | 8.5% | | |
| 実施例19 | 9.51 | 19.83 | 0.12 | 0.12 | 0.01 | 0.70 | 0.000 | 0.024 | 0.024 | 0.0% | 2.4% | 2557 | 0.17 | 1.07 | 4.2% | 237 | 9.3% | | |

10

20

30

40

【手続補正2 3】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1 C

【補正方法】変更

【補正の内容】

50

【図 1 C】

| 成分(原子量換算) | | | | | | | 原子% | | | | | | | 一次粒子の形状 | | | | | | | 構造(X線回折結果) | | | | | | | |
|-----------|------|-------|---------------------------------------|------|------|------|--------------------------------|-----------|------------|----------------------------------|-----------|------------|--------------------------------|-----------|------------|--|-----------|------------|--|-----------|------------|---|-----------|------------|-------|-------|-------|-------|
| 総アルカリ | | | 原子% Al/(Y+La+Ce+ Pr+Se)/(Ti+Nb) | | | | Al/(Y+La+Ce+ Pr+Se)/(Ti+Nb) | | | 長さ L \geq 3 μ m vol% | | | アスペクト比 L/D \geq 3 vol% | | | T ₁ Nb ₂ O ₇ 26.2° \sim 26.4° 强度 cps | | | T ₁ Nb ₂ O ₇ 24.8° \sim 25.1° 强度 cps | | | T ₁ O ₂ (Rutile) 27.2° \sim 27.6° 强度 cps | | | | | | |
| Nb | K | Na | 金属 | Al | Y | La | Al/(Y+La+Ce+ Pr+Se)/(Ti+Nb) | Y/(Ti+Nb) | La/(Ti+Nb) | Al/(Y+La+Ce+ Pr+Se)/(Ti+Nb) | Y/(Ti+Nb) | La/(Ti+Nb) | Al/(Y+La+Ce+ Pr+Se)/(Ti+Nb) | Y/(Ti+Nb) | La/(Ti+Nb) | Al/(Y+La+Ce+ Pr+Se)/(Ti+Nb) | Y/(Ti+Nb) | La/(Ti+Nb) | Al/(Y+La+Ce+ Pr+Se)/(Ti+Nb) | Y/(Ti+Nb) | La/(Ti+Nb) | Al/(Y+La+Ce+ Pr+Se)/(Ti+Nb) | Y/(Ti+Nb) | La/(Ti+Nb) | | | | |
| Ti | 9.64 | 20.02 | 0.09 | 0.02 | 0.11 | 0.13 | 0.12 | 0.004 | 0.004 | 0.008 | 0.004 | 0.002 | 0.004 | 0.004 | 0.008 | 0.004 | 0.008 | 0.004 | 0.002 | 0.004 | 0.008 | 0.004 | 0.002 | 0.004 | 0.008 | 0.004 | | |
| 実施例20 | 9.64 | 20.02 | 0.09 | 0.02 | 0.11 | 0.13 | 0.12 | 0.004 | 0.004 | 0.008 | 0.004 | 0.002 | 0.004 | 0.004 | 0.008 | 0.004 | 0.008 | 0.004 | 0.002 | 0.004 | 0.008 | 0.004 | 0.002 | 0.004 | 0.008 | 0.004 | | |
| 実施例21 | 9.53 | 20.01 | 0.29 | 0.29 | 0.07 | 0.11 | 0.12 | 0.002 | 0.002 | 0.004 | 0.004 | 0.010 | 0.004 | 0.004 | 0.008 | 0.004 | 0.008 | 0.004 | 0.010 | 0.004 | 0.002 | 0.004 | 0.008 | 0.004 | 0.010 | 0.004 | 0.002 | 0.004 |

10

20

30

40

【手続補正24】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1D

【補正方法】変更

【補正の内容】

50

【図 1 D】

| 成分(原子量換算) | | | | | | 原子% | | | | | | 一次粒子の形状 | | | | | | 構造(X線回折結果) | | | | | | | | | | | |
|-----------|------|-------|---|------|------|-----|------|------|----|------|-------|---------------------------|-------|-------|------------|------|------|------------|---------------|---------------|----------------------------------|---|---------------|---|---------------------------|---------------|---------------------------|--|--|
| Nb | | | K | | | Al | | | Ce | | | (Al+Y+L+Ce+Pr+Se)/(Ti+Nb) | | | L/D ≥ 3 μm | | | L/D ≥ 3 μm | | | TiNb ₂ O ₇ | | | Ti ₂ Nb ₅ O ₂₉ | | | TiO ₂ (Rutile) | | |
| Ti | 9.80 | 19.98 | K | 0.18 | 0.09 | Al | 0.18 | 0.01 | Ce | 0.09 | 0.003 | (Al+Y+L+Ce+Pr+Se)/(Ti+Nb) | 0.003 | 0.003 | L/D ≥ 3 μm | 0.0% | 0.7% | 强度 cps | 26.2° ~ 26.4° | 24.8° ~ 25.1° | 强度 cps | Ti ₂ Nb ₅ O ₂₉ | 24.8° ~ 25.1° | 强度 cps | TiO ₂ (Rutile) | 27.2° ~ 27.6° | 强度 cps | | |
| 実施例22 | 9.56 | 20.10 | K | 0.22 | 0.01 | Al | 0.22 | 0.01 | Ce | 0.15 | 0.000 | (Al+Y+L+Ce+Pr+Se)/(Ti+Nb) | 0.005 | 0.005 | L/D ≥ 3 μm | 0.0% | 0.6% | 强度 cps | 27.17 | 0.23 | 强度 cps | 113 | 4.2% | 强度 cps | 107 | 3.9% | 强度 cps | | |
| 実施例23 | 9.72 | 20.09 | K | 0.12 | 0.02 | Al | 0.14 | 0.01 | Ce | 0.04 | 0.000 | (Al+Y+L+Ce+Pr+Se)/(Ti+Nb) | 0.001 | 0.001 | L/D ≥ 3 μm | 0.0% | 0.0% | 强度 cps | 2570 | 0.21 | 强度 cps | 100 | 3.9% | 强度 cps | 133 | 5.2% | 强度 cps | | |
| 実施例24 | 9.72 | 20.09 | K | 0.12 | 0.02 | Al | 0.14 | 0.01 | Ce | 0.04 | 0.000 | (Al+Y+L+Ce+Pr+Se)/(Ti+Nb) | 0.002 | 0.002 | L/D ≥ 3 μm | 0.0% | 0.0% | 强度 cps | 2980 | 0.17 | 强度 cps | 100 | 3.4% | 强度 cps | 117 | 3.9% | 强度 cps | | |

10

20

30

40

【手続補正25】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1E

【補正方法】変更

【補正の内容】

50

【図 1 E】

| 成分(原子量換算) | | | | | | 一次粒子の形状 | | | | | | 構造(X線回折結果) | | | | | | |
|---------------|-------|------|------|------|-------|---------|-------|------------|------------|------------------------------|-----------------------|-------------------|--------|---------|---------------|---------|--------|---------|
| 原子% | | | 原子%比 | | | 長さ | | | アスペクト比 | | | $Ti_2Nb_5O_7$ | | | $Ti_2Nb_5O_7$ | | | |
| Ti | Nb | K | Na | 金屬 | 純アルカリ | Al | Pr | Al/(Ti+Nb) | Pr/(Ti+Nb) | $(Al+Y+La+Ce+Pr+Se)/(Ti+Nb)$ | $L \geq 3 \mu m$ vol% | $L/D \geq 3$ vol% | 強度 cps | 半面幅 deg | 強度 cps | 半面幅 deg | 強度 cps | 半面幅 deg |
| 実施例25 9.70 | 20.03 | 0.23 | 0.23 | 0.23 | 0.23 | 0.08 | 0.08 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.0% | 1.8% | 2783 | 0.18 | 107 | 3.8% | 137 | 4.9% |
| 実施例26 9.67 | 19.94 | 0.12 | 0.02 | 0.14 | 0.01 | 0.27 | 0.000 | 0.009 | 0.009 | 0.009 | 0.0% | 4.2% | 2717 | 0.19 | 87 | 3.2% | 120 | 4.4% |
| 実施例27 9.75 | 20.07 | 0.11 | 0.03 | 0.13 | 0.01 | 0.05 | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.0% | 1.4% | 2867 | 0.18 | 77 | 2.7% | 107 | 3.7% |

10

20

30

40

【手続補正26】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1F

【補正方法】変更

【補正の内容】

50

【図 1 F】

| 成分(原子量換算) | | | | | | 一次粒子の形状 | | | | | | 構造(X線回折結果) | | | | | | | | | | | |
|-----------|------|-------|------|------|------|---------|-----------|------------|----------------------------|----------|--------------|--------------------------------|---------|--------|----------------------------------|--------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|------|
| 原子% | | | 原子%比 | | | 長さ | | | アスペクト比 | | | Nb ₂ O ₇ | | | TiO ₂ (Rutile) | | | | | | | | |
| Ti | Nb | K | Na | アルカリ | Al | Sm | A/(Ti+Nb) | Sm/(Ti+Nb) | (Al+Y+La-Ce+Pr+Sr)/(Ti+Nb) | L ≥ 3 μm | L/D ≥ 3 vol% | 強度 cps | 半面幅 deg | 强度 cps | TiNb ₂ O ₉ | 24.8° ~25.1° | 强度 cps | 强度 cps | 强度比 % | 强度比 % | 强度比 % | 强度比 % | |
| 実施例28 | 9.66 | 20.14 | 0.11 | 0.11 | 0.09 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.0% | 3.5% | 2710 | 0.19 | 97 | 3.6% | 83 | 3.1% | 83 | 3.2% | 83 | 3.2% | 83 | 3.7% |
| 実施例29 | 9.53 | 20.16 | 0.13 | 0.13 | 0.01 | 0.18 | 0.000 | 0.006 | 0.006 | 0.0% | 6.1% | 2617 | 0.18 | 83 | 3.2% | 83 | 3.1% | 83 | 3.2% | 83 | 3.2% | 83 | 3.7% |
| 実施例30 | 9.55 | 19.90 | 0.22 | 0.22 | 0.48 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.0% | 8.8% | 2367 | 0.19 | 93 | 3.9% | 87 | 3.7% | 87 | 3.7% | 87 | 3.7% | 87 | 3.7% |

10

20

30

40

50