

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年4月21日(21.04.2022)



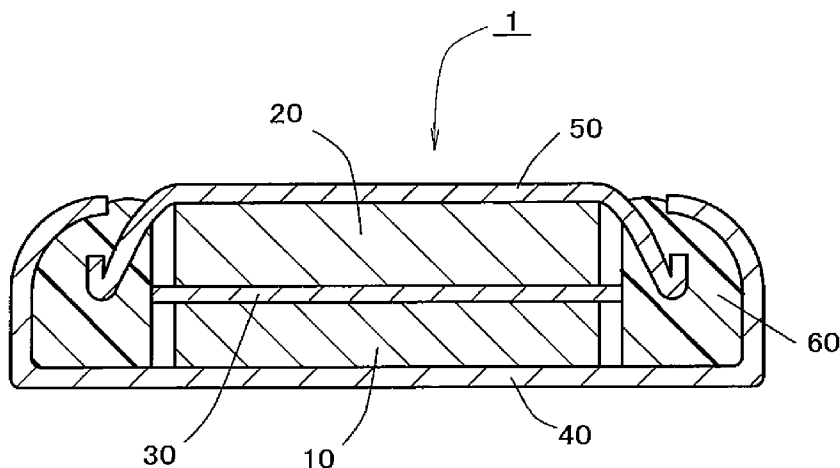
(10) 国際公開番号

WO 2022/080083 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 33/00 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01) *H01G 11/30* (2013.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01G 11/56* (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/034246
- (22) 国際出願日: 2021年9月17日(17.09.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-174408 2020年10月16日(16.10.2020) JP
- (71) 出願人: マクセル株式会社 (MAXELL, LTD.)
[JP/JP]; 〒6188525 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 富田 健太郎 (TOMITA, Kentaro);
〒6188525 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉1番地 マクセル株式会社内 Kyoto (JP). 佐藤 優太 (SATO, Yuta); 〒6188525 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉1番地 マクセル株式会社内 Kyoto (JP). 上荆 春樹 (KAMIZORI, Haruki); 〒6188525 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉1番地 マクセル株式会社内 Kyoto (JP).

(54) Title: ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENT AND METHOD FOR PRODUCING SAME, ELECTRODE MATERIAL FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENT, ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENT, ELECTROCHEMICAL ELEMENT, AND MOBILE OBJECT

(54) 発明の名称: 電気化学素子用電極活物質およびその製造方法、電気化学素子用電極材料、電気化学素子用電極、電気化学素子、並びに移動体



(57) Abstract: Provided are an electrochemical element having excellent load characteristics and charge/discharge cycle characteristics; an electrode active material capable of constituting the electrochemical element; a method for producing the electrode active material; an electrode material and an electrode; and a mobile object having the electrochemical element. The electrode active material for an electrochemical element of the present invention is characterized by including an oxide that has a monoclinic crystal structure and satisfies general formula (1). $A_yM^1_\alpha Al_{x-\alpha} Nb_{12-x-z} M^2_z O_{29-\delta}$ (1) [In general formula (1), A is at least one element of Li and Na, M^1 is at least one element selected from the group consisting of Fe, Mn, Zn, Cu, Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Eu, Y, Bi, La,



WO 2022/080083 A1

(74) 代理人: 三輪 英樹, 外 (MIWA, Hideki et al.);
〒5320002 大阪府大阪市淀川区東三国2丁目3
4番4号 コーケンビル501号室 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

Ce, Nd, Sm, and Gd, M^2 is a specific element, $0 < x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 24$, $0 \leq z \leq 2$, $-1 \leq \delta \leq 2$, $0 < \alpha \leq 0.4x$.]

(57) 要約: 負荷特性と充放電サイクル特性と優れる電気化学素子、前記電気化学素子を構成し得る電極活物質、その製造方法、電極材料および電極、並びに前記電気化学素子を有する移動体を提供する。本発明の電気化学素子用電極活物質は、単斜晶型の結晶構造を有しており、下記一般式(1)を満たす酸化物を含むことを特徴とするものである。 $A_y M^1_\alpha A_{1-x-\alpha} N b_{1.2-x-z} M^2_z O_{2.9-\delta}$ 。(1) [前記一般式(1)中、AはLiおよびNaのうちの少なくとも一方の元素、 M^1 はFe、Mn、Zn、Cu、Ag、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Eu、Y、Bi、La、Ce、Nd、SmおよびGdよりなる群から選択される少なくとも1種の元素、 M^2 は特定の元素であり、 $0 < x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 24$ 、 $0 \leq z \leq 2$ 、 $-1 \leq \delta \leq 2$ 、 $0 < \alpha \leq 0.4x$ である。]

明 細 書

発明の名称：

電気化学素子用電極活物質およびその製造方法、電気化学素子用電極材料、電気化学素子用電極、電気化学素子、並びに移動体

技術分野

[0001] 本発明は、負荷特性と充放電サイクル特性とに優れる電気化学素子、前記電気化学素子を構成し得る電極活物質、その製造方法、電極材料および電極、並びに前記電気化学素子を有する移動体に関するものである。

背景技術

[0002] 電気化学素子の一種である非水電解質二次電池は、携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータなどのポータブル電子機器や、電気自動車などの電源用途に利用されているが、これらの小型化や高機能化などに伴って、非水電解質二次電池にも、より小型・軽量で、かつ高容量・高エネルギー密度であることが求められている。

[0003] 現在の非水電解質二次電池では、通常、正極活物質にリチウム含有複合酸化物が用いられ、負極活物質に黒鉛などが用いられている。

[0004] また、例えば負極でのリチウム析出による内部短絡を起こさずに大きな電流値で充放電可能な電池を構成するために、負極活物質にスピネル型のチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を使用することも試みられている。ところが、チタン酸リチウムは、理論容量 [175mAh/g (600mAh/cm^3)] が黒鉛の理論容量 [372mAh/g (830mAh/cm^3)] に比べて小さく、かかる点において課題を抱えている。

[0005] こうしたことから、近年、チタン酸リチウムよりも容量が大きい負極活物質として、 TiNb_2O_7 、 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 、 $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ 、 $\text{Zn}_2\text{Nb}_3\text{O}_{87}$ 、 $\text{Cu}_{0.02}\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{2.04}\text{O}_7$ などのニオブと他の金属との酸化物の適用が検討されている（特許文献1～5、非特許文献1～4など）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2018-160365号公報
特許文献2：特開2019-53945号公報
特許文献3：特開2019-160729号公報
特許文献4：特開2021-82420号公報
特許文献5：国際公開第2021/074592号

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：Electrochemistry Communications、2012年、25巻、39-42頁
非特許文献2：ACS Applied Material Interfaces、2019年、11巻、6086-6096頁
非特許文献3：Journal of Materials Chemistry A、2019年、7巻、25537-25547頁
非特許文献4：Journal of Power Sources、2016年、328巻、336-344頁

発明の概要

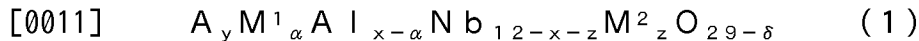
発明が解決しようとする課題

- [0008] ところで、非水電解質二次電池には、負荷特性や充放電サイクル特性の向上も求められているが、特許文献1～5や非特許文献1～4に開示されているような材料を活物質とした場合、負荷特性と充放電サイクル特性との両立が困難である。
- [0009] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、負荷特性と充放電サイクル特性と優れる電気化学素子、前記電気化学素子を構成し得る電極活物質、その製造方法、電極材料および電極、並びに前記電気化学素子を有する移動体を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明の電気化学素子用電極活物質は、単斜晶型の結晶構造を有しており

、下記一般式（１）を満たす酸化物であることを特徴とするものである。



[0012] 前記一般式（１）中、AはLiおよびNaのうちの少なくとも一方の元素、M¹はFe、Mn、Zn、Cu、Ag、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Eu、Y、Bi、La、Ce、Nd、SmおよびGdよりなる群から選択される少なくとも１種の元素、M²はK、Ti、Ni、Zr、V、Mo、TaおよびWよりなる群から選択される少なくとも１種の元素であり、 $0 < x \leq 1$ 、 1 、 $0 \leq y \leq 24$ 、 $0 \leq z \leq 2$ 、 $-1 \leq \delta \leq 2$ 、 $0 < \alpha \leq 0.4x$ である。

[0013] また、本発明の電気化学素子用電極材料は、本発明の電気化学素子用電極活物質を含有することを特徴とするものである。

[0014] さらに、本発明の電気化学素子用電極は、本発明の電気化学素子用電極活物質を含有するか、または本発明の電気化学素子用電極材料を含有することを特徴とするものである。

[0015] そして、本発明の電気化学素子は、正極および負極を有し、前記正極および前記負極のいずれか一方が本発明の電気化学素子用電極であることを特徴とするものである。

[0016] また、本発明の移動体は、本発明の電気化学素子を有することを特徴とするものである。

[0017] なお、本発明の電気化学素子用電極活物質は、前記一般式（１）で表される酸化物またはその前駆体を、真空雰囲気下において、カーボン製の容器内で焼成する工程を経て製造することで、その特性をより高めることができる。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、負荷特性と充放電サイクル特性と優れる電気化学素子、前記電気化学素子を構成し得る電極活物質、その製造方法、電極材料および電極、並びに前記電気化学素子を有する移動体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の一実施形態の電気化学素子の一例を模式的に表す断面図である

。

[図2]本発明の一実施形態の電気化学素子の他の例を模式的に表す平面図である。

[図3]図2の1-1線断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明を実施形態に基づいて説明する。

[0021] <電気化学素子用電極活物質>

本実施形態の電気化学素子用電極活物質（以下、単に「活物質」という場合がある）は、単斜晶型の結晶構造を有しており、下記一般式（1）を満たす酸化物である。

[0022] $A_y M^1_{\alpha} A l_{x-\alpha} N b_{12-x-z} M^2_z O_{29-\delta}$ (1)

[0023] 前記一般式（1）中、AはLiおよびNaのうちの少なくとも一方の元素、M¹はFe、Mn、Zn、Cu、Ag、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Eu、Y、Bi、La、Ce、Nd、SmおよびGdよりなる群から選択される少なくとも1種の元素、M²はK、Ti、Ni、Zr、V、Mo、TaおよびWよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 < x \leq 1$ 、 1 、 $0 \leq y \leq 24$ 、 $0 \leq z \leq 2$ 、 $-1 \leq \delta \leq 2$ 、 $0 < \alpha \leq 0.4x$ である。

[0024] 元素M¹であるFe (Fe²⁺)、Mn (Mn²⁺)、Zn (Zn²⁺)、Cu (Cu⁺、Cu²⁺)、Ag (Ag⁺)、Mg (Mg²⁺)、Ca (Ca²⁺)、Sr (Sr²⁺)、Ba (Ba²⁺)、Co (Co²⁺)、Eu (Eu²⁺、Eu³⁺)、Y (Y³⁺)、Bi (Bi³⁺)、La (La³⁺)、Ce (Ce³⁺、Ce⁴⁺)、Nd (Nd³⁺)、Sm (Sm³⁺) およびGd (Gd³⁺) は、Nb (Nb⁵⁺) やAl (Al³⁺) よりも有効イオン半径が大きい。よって、前記一般式（1）で表される酸化物は、AlNb₁₁O₂₉をベースとし、そのAlの一部が元素M¹によって置換されていることで、AlNb₁₁O₂₉に比べて結晶の格子定数が大きくなり、内部での元素Aイオンの拡散性が増大する。そのため、本実施形態の活物質を用いて構成した電気化学素子においては、その負荷特性が向上する。

[0025] なお、 $A \mid N b_{11} O_{29}$ において、 $A \mid$ は、その結晶構造を安定にする作用を有しており、その一部を元素 M^1 で置換することで、酸化物の結晶構造の安定性が損なわれることも考えられ、これにより、この酸化物を活物質として構成した電気化学素子において、充放電を繰り返した際に、容量低下がより生じやすくなる（充放電サイクル特性が低下する）ことが予想される。

[0026] しかしながら、こうした予想に反して、前記一般式（1）で表されるように、元素 M^1 によって $A \mid$ を置換する量が一定範囲内であれば、この酸化物を活物質として構成した電気化学素子において、充放電を繰り返した際の容量低下を、 $A \mid N b_{11} O_{29}$ を使用した場合よりも良好に抑えることができる。その理由は、イオン半径が $N b$ ($N b^{5+}$) や $A \mid$ ($A \mid^{3+}$) より大きい元素 M^1 を含有させることで、キャリアとなる元素 A イオンが挿入される前の段階における前記酸化物の格子定数が大きくなり、元素 A イオンが吸蔵される空間が広がることで、充放電に伴う元素 A イオンの挿入・脱入の際の酸化物（活物質）の体積変化を抑制することができることから、電気化学素子の充放電を繰り返しても、電極の劣化を抑えることが可能となるためであると推測される。

[0027] このように、本実施形態の活物質によれば、電気化学素子の負荷特性向上と高い充放電サイクル特性の維持とを両立することが可能となる。

[0028] 前記一般式（1）で表される酸化物は、元素 M^1 として、 $F e$ 、 $M n$ 、 $Z n$ 、 $C u$ 、 $A g$ 、 $M g$ 、 $C a$ 、 $S r$ 、 $B a$ 、 $C o$ 、 $E u$ 、 Y 、 $B i$ 、 $L a$ 、 $C e$ 、 $N d$ 、 $S m$ および $G d$ のうちのいずれか1種の元素のみを含有していてもよく、2種以上を含有していてもよい。これらの元素 M^1 の中でも、電子配置の関係から特に $A \mid$ を置換しやすく、また、前記酸化物の電子伝導性を高める効果が高いことから、 $F e$ 、 $M n$ 、 $Z n$ 、 $C u$ が好ましく、 $Z n$ 、 $C u$ がより好ましい。

[0029] なお、前記一般式（1）で表される酸化物が、元素 M^1 として、例えば $F e^{3+} / F e^{2+}$ や $C u^{2+} / C u^{+}$ など、複数の価数が混在する元素を含有する場合には、酸素欠損が多く生じる〔すなわち、前記一般式（1）において、 δ が

0より大きくなる] ことがあり、これにより、前記一般式(1)で表される酸化物の電子伝導性およびイオン伝導性がより向上する。よって、前記一般式(1)で表される酸化物が、元素MとしてFeやCuを含有する場合には、電気化学素子の負荷特性のさらなる向上が期待できる。

[0030] また、前記一般式(1)で表される酸化物は、A1の一部を置換する元素M¹と別に、K、Ti、Ni、Zr、V、Mo、TaおよびWよりなる群から選択される少なくとも1種の元素M²を含有していてもよい。これらの元素M²は、単斜晶型の結晶構造を有する前記一般式(1)で表される酸化物において、結晶を構成するA1の一部を置換せずに、Nbを置換しているか、あるいは結晶中に固溶したり不純物として含まれたりする成分である。前記一般式(1)で表される酸化物は、元素M²を含有していなくてもよく、その量zは0であってもよいが、元素M²を含む場合は、その量zが2以下であれば、本実施形態の活物質の性能に影響しないため許容される。また、前記一般式(1)で表される酸化物は、水分を含んでいてもよい。

[0031] 前記一般式(1)で表される酸化物において、A1は、前記酸化物の構造安定性を高めるための成分であり、このA1の作用によって、電気化学素子の充放電時における活物質の可逆性が向上する。

[0032] 前記一般式(1)で表される酸化物において、前記の通り、A1の一部は元素M¹によって置換されているが、A1の量と元素M¹の量との合計xは、0より大きく、A1および元素M¹による前記の各作用をより良好に発揮させる観点から、0.8以上であることが好ましい。ただし、前記酸化物中のA1および元素M¹の量が多すぎると、前記酸化物におけるNbの量が少なくなりすぎて、その作用が良好に発揮されない虞があることから、A1の量と元素M¹の量との合計xは、1.1以下であり、1.05以下であることが好ましい。

[0033] また、前記一般式(1)で表される酸化物において、元素M¹の量αは、0より大きく、また、電気化学素子に負荷特性を高める効果をより良好に確保する観点から、0.05以上であることが好ましい。ただし、前記一般式(

1) で表される酸化物において、元素M¹の量が多すぎると、結晶構造の安定性が低下して、電気化学素子の充放電サイクル特性を高く維持できない虞がある。よって、電気化学素子の充放電サイクル特性を良好にする観点からは、前記一般式(1)で表される酸化物において、元素M¹の量 α は、 $0.4x$ 以下であり、より具体的には、 0.44 以下であることが好ましく、 0.4 以下であることがより好ましい。

[0034] 前記一般式(1)で表される酸化物において、元素Aは、LiおよびNaのうちの少なくとも一方の元素であり、電気化学素子の充放電により、前記酸化物に吸蔵されたり、前記酸化物から脱離したりする(すなわち、キャリアとして機能する)。前記酸化物は、元素Aを含有していなくてもよく、含有していてもよい。元素Aを含有しない前記酸化物の場合は、例えば負極活物質として使用された電気化学素子の充電や、電気化学素子に使用する前の元素Aのイオンのプレドープにより、元素Aのイオンが挿入されて元素Aを含有するようになる。

[0035] 前記一般式(1)で表される酸化物における元素Aの量 y は、 0 以上 2.4 以下である。

[0036] 前記一般式(1)で表される酸化物において、酸素の量は、本来は $A_1N_{b_{11}}O_{2.9}$ と同様に 2.9 であるが、元素M¹が存在することなどによって変動する可能性がある。具体的には、前記一般式(1)において、 δ は、 -1 以上であり、 2 以下、好ましくは 1.95 以下である。前記一般式(1)における δ が 0 より大きいときには、前記酸化物において酸素欠損が生じていることになるが、この場合、前記酸化物を含む活物質の電子伝導性および元素Aイオンの伝導性が向上するため、このような活物質を使用することで、電気化学素子のエネルギー密度をより高めることが可能となる。

[0037] 前記一般式(1)で表される酸化物において、酸素の量に関する δ は、陽イオンを形成する元素M¹、元素M²、NbおよびAlの量と、陰イオンを形成する酸素の量とによって決定される。

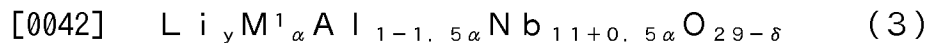
[0038] 本実施形態の活物質のうち、より好ましい形態の一つとして、前記一般式

(1) で表される酸化物として、下記一般式 (2) を満たすものを含むものが挙げられる。



[0040] 前記一般式 (2) における元素M¹は、ZnおよびCuのうちの少なくとも一方であり、 $0 < \alpha \leq 0.4$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.5\alpha$ である。そして、前記一般式 (2) における元素M¹の量 α は、0.05以上であることが好ましく、0.4以下であることが好ましく、0.35以下であることがより好ましい。また、前記一般式 (2) において、酸素の量に関する δ は、0以上0.5 α 以下であるが、前記の通り、 $0 < \alpha \leq 0.4$ であるため、 δ の値は0以上0.2以下となる。

[0041] 前記一般式 (1) で表され、かつ前記一般式 (2) を満たす酸化物は、Liイオンが挿入されることで、例えば下記一般式 (3) を満たすようになる。



[0043] 前記一般式 (3) において、元素M¹、その量 α および酸素の量に関する δ は、前記一般式 (2) と同じであり、 $0 < y \leq 22$ である。

[0044] 本実施形態の活物質においては、前記一般式 (1) で表される酸化物が還元処理を施されたものであることが好ましい。前記酸化物においては、通常、Nbは通常5価 (Nb⁵⁺) であるが、還元処理されることで4価のNb (Nb⁴⁺) が混在するようになる。Nb⁴⁺はNb⁵⁺よりもイオン半径が大きいいため、前記酸化物中において4価のNbが存在することで、単斜晶型の結晶構造を有する前記酸化物の格子サイズが大きくなる。また、前記一般式 (1) で表される酸化物が元素M¹を含有するだけでなく、還元処理されることによっても酸素欠損が生じる〔その結果、前記一般式 (1) における δ の値が大きくなる〕。還元処理された前記酸化物を含む活物質では、前記の格子サイズの増大による作用と、酸素欠損による作用とが相乗的に機能して、電子伝導性および元素Aイオンの拡散性がより向上する。よって、還元処理を施された前記酸化物を含む活物質を使用することで、例えば電気化学素子のエ

エネルギー密度をより高めることが可能となる。

- [0045] 活物質が以下の (a) または (b) を満たしている場合には、活物質の電子伝導性および元素Aイオンの拡散性がより向上する程度に、活物質中の前記酸化物が還元処理されているといえる。
- [0046] (a) 活物質に含まれる前記一般式 (1) で表される酸化物における全Nb中のNb⁴⁺の比率Z (原子%) が、 $3.5 \leq Z \leq 30$ 。
- [0047] (b) 前記酸化物を含む活物質において、波長500nmにおける吸光度をA1、波長600nmにおける吸光度をA2、および波長700nmにおける吸光度をA3としたとき、 $A1 < A2$ の関係を満たし、かつ $A3 < A2$ の関係を満たす。
- [0048] 前記酸化物を含む活物質は、還元処理を施すことで白色乃至黄色から、青色に変色する。よって、前記 (b) を満たす場合、すなわち、 $A1 < A2$ の関係を満たし、かつ $A3 < A2$ の関係を満たす場合には、活物質中の前記酸化物が、活物質の電子伝導性および元素Aイオンの拡散性が向上する程度に、前記酸化物が還元処理されていると判断できる。
- [0049] 還元処理が施される前記酸化物のより具体的な一態様として、例えば、前記一般式 (1) で表されるものうち、元素M¹がFe、CuおよびZnよりなる群から選択される少なくとも1種の元素で、 $0 < \delta \leq 2$ であるものが挙げられる。
- [0050] なお、還元処理を経た前記酸化物を含む活物質においては、その表面と内部とで、元素M¹の割合が異なり、元素M¹が表面部分に偏在する傾向がある。具体的には、活物質において、X線光電子分光分析 (XPS) によって求められるNbに対する元素M¹の原子比率P (Nb原子の数を100としたときの、元素M¹原子の数の比率。原子比率Qについても同じ。) と、誘導結合プラズマ発光分光分析 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: ICP-AES) によって求められるNbに対する元素M¹の原子比率Qとが、 $P > Q$ の関係を満たすことが好ましい。この場合には、電気化学素子のエネ

ルギー密度を向上させる効果がより良好となる。

[0051] 本実施形態の活物質において、活物質全量中の、単斜晶型の結晶構造を有し、かつ前記一般式(1)で表される酸化物の割合は、20質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、100質量%であってもよい。

[0052] 本実施形態の活物質は出力に優れるため、活物質粒子の粒子サイズが大きくなることによる活物質内部のLiイオン拡散に伴う分極の影響を受け難い。同じ理由で、活物質の一次粒子同士が凝集体(二次粒子)を形成していてもよい。ただし、電気化学素子の負荷特性と充放電サイクル特性とを向上させる観点から、二次粒子である場合は活物質の一次粒子同士が互いに焼結していることが好ましく、一次粒子であることがより好ましい。

[0053] <電気化学素子用活物質の製造方法>

本実施形態の活物質の製造方法は特に限定されないが、例えば、Nb、Al、元素M¹などの各種金属酸化物といった活物質〔前記一般式(1)で表される酸化物〕の前駆体を混合・焼成する固相反応法や、各金属の塩化物塩や硝酸塩、アルコキシドを液相中で共沈させることで作製した金属化合物の混合物を前駆体として用いる反応法によって、ニオブ酸化物〔前記一般式(1)で表される酸化物〕を合成して製造することができる。

[0054] 固相反応法では各種金属イオンの相互拡散を高める観点から、800℃以上の温度で焼成することが好ましく、900℃から1400℃の範囲で焼成することがより好ましい。焼成時間は特に限定されないが、1~1000時間の条件で行うことができる。焼成温度が1200℃を超える場合、徐々に試料から酸素が放出されることで、単斜晶型の結晶相以外の結晶相が生じたり、組成が前記一般式(1)を満たさなくなったりするため、1200℃以上で保持する時間は10時間以内であることがより好ましい。焼成時の試料の冷却速度については、単斜晶型の結晶相が得られる限り特に限定されないが、高温で安定な単斜晶型の結晶相を得るために、冷却速度：15℃/分~60℃/分(自然冷却も含む)であることが好ましい。冷却速度が1℃/秒

～1000℃/秒の範囲で急冷処理してもよい。

[0055] また、還元処理する方法としては、前記前駆体をカーボン製の容器に入れ、真空雰囲気下において焼成すればよい。焼成時の条件としては、温度は、例えば800℃～1200℃であることが好ましく、また、時間は、例えば1～1000時間であることが好ましい。

[0056] なお、本明細書でいう「真空雰囲気下」とは、焼成炉内の圧力がISO 3529-1におけるlow vacuum (100Pa～31kPa) 以下であることを意味しており、medium vacuum (0.1Pa～100Pa) 以下であることがより好ましい。

[0057] <電気化学素子用活物質の組成の決定方法>

本実施形態の活物質の組成は、例えば、ICP-AESを用いて分析することができる。本実施形態の活物質が酸化物系の固体電解質と焼結されており、各成分を分離することが難しいなどの理由により、前記のICP-AESを用いた定量が困難である場合、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型電子顕微鏡(TEM)にエネルギー分散型X線分光器(EDS)や波長分散型X線分光器(WDS)などの各種元素分析法を組み合わせた方法で組成を決定することもできる。

[0058] 本実施形態の活物質に含まれる酸素欠損量 δ は、ICP-AES分析により決定される元素M¹、元素M²、AlおよびNbの各モル量の和に対する、LECOジャパン合同会社製酸素窒素分析装置(ON736など)を用いて決定される酸素のモル量により決定される。

[0059] 本実施形態の活物質における全Nbモル量に対するNb⁴⁺のモル量Z(%)は、XPSスペクトルのNb3d5/2に帰属されるピークの面積比より求められる。

[0060] <電気化学素子用活物質の単斜晶構造の確認方法>

本実施形態の活物質の結晶構造は、Rigaku製RINT2500VPC(使用するX線:CuK α 線)を用いて粉末X線回折(粉末XRD)パターンを測定し、Powder Diffraction File(PDF

) データベースと照合するか、あるいはリートベルト法によって解析することで結晶構造を決定することができる。結晶格子サイズを異なるサンプル間で比較する場合、粉末XRD測定用のサンプル調製時に、内部参照としてSi粉末(Rigaku製、 $a_0 = 5.4308 \text{ \AA}$ at 298.1 K)を混合し、Siの(111)面のX線回折に帰属されるピークが $2\theta = 28.442 \text{ degree}$ となるようにスペクトルを補正する。単位格子のb軸方向の格子定数(d_{010})は、X線の波長を 1.5418 \AA とし、(020)面の回折に帰属されるピークから求めた面間隔を2倍することで算出できる。本実施形態の活物質が負極活物質として負極に含有されている場合、 $1 \text{ k}\Omega$ の抵抗体を接続して100時間の定抵抗放電を実施した後の電気化学素子(電池など)の負極を取り出し、前記電極の集電体と接合している面と対向している面を集電体と平行となるように平らに加工後、粉末XRD用の試料台に固定することで、電極の粉末XRDパターンを取得することができる。本実施形態の活物質が正極活物質として正極に含有されている場合、上限電圧3Vの条件で $10 \mu\text{A}$ の定電流充電を行った後、さらに3Vの定電圧状態で100時間保持した後の電気化学素子(電池など)の正極を取り出し、負極の場合と同様に、前記電極の集電体と接合している面と対向している面を集電体と平行となるように平らに加工後、粉末XRD用の試料台に固定することで、電極の粉末XRDパターンを取得することができる。

[0061] 本実施形態の活物質が、結晶性の硫化物系固体電解質や、酸化物系の固体電解質と焼結された形態を有する場合、集束イオンビーム(FIB)加工を利用して本実施形態の活物質を含むサンプルの成形体から試料片を摘出し、TEM試料台に搭載後、薄膜化加工を行うことで厚み 100 nm 以下の薄片とし、TEMを用いてその制限視野電子線回折(Selected area electron diffraction: SAD)パターンを取得し、それを解析することで単斜晶構造を確認することができる。

[0062] <電気化学素子用活物質の吸光度の測定方法>

本実施形態の活物質の吸光度は、超音波分散機を用いて前記活物質 5 mg

を水20mlに分散させた懸濁液を1cm角のキュベットに投入し、近赤外可視分光光度計を用いて波長500nm、600nmおよび700nmにおける吸光度を測定することで得られる。

[0063] <電気化学素子用活物質における前記Pおよび前記Qの測定方法>

前記PはXPSスペクトルNbに帰属されるピークの面積に対する元素M¹に帰属されるピークの面積の比より求められる。前記QはICP-AESにより求められるNbのモル量に対する元素M¹のモル量の比である。

[0064] <電気化学素子用電極材料>

本実施形態の電気化学素子用電極材料（以下、単に「電極材料」という場合がある）は、前記実施形態の電気化学素子用電極活物質を含有するものであり、前記活物質と共に、電気化学素子用電極を構成するための他の材料を含有することができる。このような材料としては、カーボンブラックなどの導電助剤、バインダ、固体電解質などが挙げられ、電極材料は、必要に応じてこれらのうちの1種または2種以上を、前記実施形態の活物質と共に含有することができる。

[0065] 電極材料は、前記活物質の表面に他の材料を付着させてもよいし、前記活物質と他の材料との混合物であってもよく、前記活物質と他の材料とが共にあればよい。

[0066] 電極材料がカーボンブラックを含有する場合、そのカーボンブラックとしては、サーマルブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラックなどが挙げられる。電極材料がカーボンブラックを含有する場合、電極材料におけるカーボンブラックの含有量は、例えば前記実施形態の活物質100質量部に対して、0.1~25質量部とすることができる。

[0067] 電極材料がバインダを含有する場合、そのバインダとしては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などのフッ素樹脂などが挙げられる。電極材料がバインダを含有する場合、電極材料におけるバインダの含有量は、例えば前記実施形態の活物質100質量部に対して、0.1~25質量部とすることができる。

できる。

[0068] 電極材料が固体電解質を含有する場合、その固体電解質には、Liイオン伝導性を有していれば特に限定されず、例えば、硫化物系固体電解質、水素化物系固体電解質、ハロゲン化物系固体電解質、酸化物系固体電解質などを使用できる。

[0069] 硫化物系固体電解質としては、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 Li_2S-SiS_2 、 $Li_2S-P_2S_5-GeS_2$ 、 $Li_2S-B_2S_3$ 系ガラスなどの粒子が挙げられる他、近年、Liイオン伝導性が高いものとして注目されているthio-LISICON型のもの〔 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 、 $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$ などの、 $Li_{12-12a-b+c+6d-e}M^1_{3+a-b-c-d}M^2_bM^3_cM^4_dM^5_{12-e}X_e$ （ただし、 M^1 はSi、GeまたはSn、 M^2 はPまたはV、 M^3 はAl、Ga、YまたはSb、 M^4 はZn、Ca、またはBa、 M^5 はSまたはSおよびOのいずれかであり、XはF、Cl、BrまたはI、 $0 \leq a < 3$ 、 $0 \leq b+c+d \leq 3$ 、 $0 \leq e \leq 3$ 〕や、アルジロナイト型のもの〔 Li_6PS_5Cl などの、 $Li_{7-f+g}PS_{6-x}Cl_{x+y}$ （ただし、 $0.05 \leq f \leq 0.9$ 、 $-3.0f+1.8 \leq g \leq -3.0f+5.7$ ）で表されるもの、 $Li_{7-h}PS_{6-h}Cl_iBr_j$ （ただし、 $h=i+j$ 、 $0 < h \leq 1.8$ 、 $0.1 \leq i/j \leq 10.0$ ）で表されるものなど〕も使用することができる。

[0070] 水素化物系固体電解質としては、例えば、 $LiBH_4$ 、 $LiBH_4$ と下記のアリカリ金属化合物との固溶体（例えば、 $LiBH_4$ とアリカリ金属化合物とのモル比が1：1～20：1のもの）などが挙げられる。前記固溶体におけるアリカリ金属化合物としては、ハロゲン化リチウム（LiI、LiBr、LiF、LiClなど）、ハロゲン化ルビジウム（RbI、RbBr、RbF、RbClなど）、ハロゲン化セシウム（CsI、CsBr、CsF、CsClなど）、リチウムアミド、ルビジウムアミドおよびセシウムアミドよりなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。

[0071] ハロゲン化物系固体電解質としては、例えば、単斜晶型の $LiAlCl_4$ 、欠陥スピネル型または層状構造の $LiInBr_4$ 、単斜晶型の $Li_{6-3m}Y_mX$

6 (ただし、 $0 < m < 2$ かつ $X = \text{C l}$ または B r)などが挙げられ、その他にも例えば国際公開第2020/070958や国際公開第2020/070955に記載の公知のものを使用することができる。

[0072] 酸化物系固体電解質としては、例えば、ガーネット型の $\text{L i}_7\text{L a}_3\text{Z r}_2\text{O}_{12}$ 、NASICON型の $\text{L i}_{1+0}\text{A l}_{1+0}\text{T i}_{2-0}(\text{P O}_4)_3$ 、 $\text{L i}_{1+p}\text{A l}_{1+p}\text{G e}_{2-p}(\text{P O}_4)_3$ 、ペロブスカイト型の $\text{L i}_{3q}\text{L a}_{2/3-q}\text{T i O}_3$ などが挙げられる。

[0073] これらの固体電解質の中でも、 L i イオン伝導性が高いことから、硫化物系固体電解質が好ましく、 L i および P を含む硫化物系固体電解質がより好ましく、特に L i イオン伝導性が高く、化学的に安定性の高いアルジロダイト型の硫化物系固体電解質がさらに好ましい。

[0074] 電極材料が固体電解質を含有する場合、電極材料における固体電解質の含有量は、例えば前記実施形態の活物質100質量部に対して、0.1~500質量部とすることができる。

[0075] <電気化学素子用電極>

本実施形態の電気化学素子用電極（以下、単に「電極」という場合がある）は、前記実施形態の活物質または前記実施形態の電極材料を含有しており、二次電池などの電気化学素子の正極または負極として使用される。

[0076] 本実施形態の電極としては、例えば、活物質や電極材料を含む電極合剤を成形してなる成形体（ペレットなど）や、電極合剤の成形体からなる層（電極合剤層）を集電体上に形成してなる構造のものなどが挙げられる。

[0077] 電極を構成する電極合剤には、前記実施形態の活物質を使用する場合には、前記活物質とともに、導電助剤、バインダ、固体電解質などの中から必要な材料を含有させる。また、前記実施形態の電極材料を使用する場合の電極を構成する電極合剤にも、前記電極材料とともに、導電助剤、バインダ、固体電解質などの中から必要な材料を含有させることができるが、前記電極材料の成分組成によっては、前記電極材料だけで電極合剤を構成することもできる。

- [0078] 電極合剤に係る導電助剤としては、電極材料に使用し得るものとして先に例示した各種のカーボンブラックや、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛）、グラフェン、気相成長炭素繊維、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブなどの炭素材料；Cu、Ni、Al、Au、Pdの単体やその合金の粉末、または、その多孔体；などが挙げられ、これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。電極合剤における導電助剤の含有量（電極合剤に使用する電極材料がカーボンブラックを含有する場合、そのカーボンブラックの量も含む）は、0～25質量%であることが好ましい。
- [0079] 電極合剤に係るバインダには、電極材料に使用し得るものとして先に例示したのと同じものが使用できる。なお、例えば電極合剤に硫化物系固体電解質を含有させる場合（電極合剤を構成する電極材料に硫化物系固体電解質を含有させる場合を含む）のように、バインダを使用しなくても、電極合剤の成形体を形成する上で良好な成形性が確保できる場合には、電極材料にはバインダを含有させなくてもよい。
- [0080] 電極合剤において、バインダを要する場合には、その含有量（電極合剤に使用する電極材料がバインダを含有する場合、そのバインダの量も含む）は、15質量%以下であることが好ましく、また、0.5質量%以上であることが好ましい。他方、電極合剤において、硫化物系固体電解質を含有しているためバインダを要しなくても成形性が得られる場合には、その含有量が、0.5質量%以下であることが好ましく、0.3質量%以下であることがより好ましく、0質量%である（すなわち、バインダを含有させない）ことがさらに好ましい。
- [0081] 電極合剤に係る固体電解質には、電極材料に使用し得るものとして先に例示した各種の硫化物系固体電解質、水素化物系固体電解質、ハロゲン化物系固体電解質および酸化物系固体電解質のうちの1種または2種以上を使用することができる。電気化学素子の特性をより優れたものとするためには、硫化物系固体電解質を含有させることが望ましく、アルジロダイト型の硫化物系固体電解質を含有させることがより望ましい。

- [0082] なお、固体電解質の平均粒子径は、粒界抵抗軽減の観点から、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、一方、活物質と固体電解質との間での十分な接触界面形成の観点から、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。
- [0083] 本明細書でいう各種粒子（固体電解質、正極活物質など）の平均粒子径は、粒度分布測定装置（日機装株式会社製マイクロトラック粒度分布測定装置「HRA9320」など）を用いて、粒度の小さい粒子から積分体積を求める場合の体積基準の積算分率における50%径の値（ D_{50} ）を意味している。
- [0084] 電極合剤に固体電解質を含有させる場合、その含有量（電極合剤に使用する電極材料が固体電解質を含有する場合、その固体電解質の量も含む）は、4～80質量%であることが好ましい。
- [0085] また、電極合剤における活物質の含有量（電極合剤に使用される活物質または電極材料由来の活物質の量）は、20～95質量%であることが好ましい。
- [0086] 電極が集電体を有する場合、その集電体には以下のものを使用できる。電極が電気化学素子の正極となる場合の集電体には、アルミニウムやニッケル、ステンレス鋼などの金属の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタル、発泡メタル；カーボンシート；などを用いることができる。また、電極が電気化学素子の負極となる場合の集電体には、銅製やニッケル製、アルミニウム製の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタル、発泡メタル；カーボンシート；などを用いることができる。
- [0087] 電極合剤の成形体は、例えば、前記実施形態の活物質または前記実施形態の電極材料に、必要に応じて添加される導電助剤、バインダ、固体電解質などを混合して調製した電極合剤を、加圧成形などによって圧縮することで形成することができる。
- [0088] 集電体を有する電極の場合には、前記のような方法で形成した電極合剤の成形体を集電体と圧着するなどして貼り合わせることで製造することができる。

る。

[0089] また、前記の電極合剤と溶媒とを混合して電極合剤含有組成物を調製し、これを集電体や電極と対向させる固体電解質層（全固体電池を形成する場合）といった基材上に塗布し、乾燥した後にプレス処理を行うことで、電極合剤の成形体を形成してもよい。

[0090] 電極合剤含有組成物の溶媒には、水やN-メチル-2-ピロリドン（NMP）などの有機溶媒を使用することができる。なお、電極合剤含有組成物に固体電解質も含有させる場合の溶媒は、固体電解質を劣化させ難いものを選択することが好ましい。特に、硫化物系固体電解質や水素化物系固体電解質は、微量の水分によって化学反応を起こすため、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、デカリン、トルエン、キシレンなどの炭化水素溶媒に代表される非極性非プロトン性溶媒を使用することが好ましい。特に、含有水分量を0.001質量%（10ppm）以下とした超脱水溶媒を使用することがより好ましい。また、三井・デュポンフロロケミカル社製の「パートレル（登録商標）」、日本ゼオン社製の「ゼオローラ（登録商標）」、住友3M社製の「ノベック（登録商標）」などのフッ素系溶媒、並びに、ジクロロメタン、ジエチルエーテルなどの非水系有機溶媒を使用することもできる。

[0091] 電極合剤の成形体の厚み（集電体を有する電極の場合は、集電体の片面あたりの電極合剤の成形体の厚み。以下、同じ。）は、通常は50 μ m以上であるが、電気化学素子の高容量化の観点から、200 μ m以上であることが好ましい。なお、電気化学素子の負荷特性は、一般に正極や負極を薄くすることで向上しやすいが、本実施形態の電極によれば、電極合剤の成形体が200 μ m以上と厚い場合においても、その負荷特性を高めることが可能である。よって、本実施形態においては、電極合剤の成形体の厚みが例えば200 μ m以上の場合に、その効果がより顕著となる。また、電極合剤の成形体の厚みは、通常、3000 μ m以下である。

[0092] なお、溶媒を含有する電極合剤含有組成物を用いて集電体上に電極合剤層

を形成することで製造される電気化学素子用電極の場合には、電極合剤層の厚みは、50～1000 μ mであることが好ましい。

[0093] <電気化学素子>

本実施形態の電気化学素子は、正極および負極を有し、前記正極および前記負極のうちのいずれか一方が前記実施形態の電気化学素子用電極であればよく、その他の構成および構造については特に制限はなく、従来から知られている二次電池などの電気化学素子で採用されている各種構成および構造を適用することができる。

[0094] 本実施形態の電気化学素子には、正極と負極との間に介在するセパレータと電解液とを有する二次電池、正極と負極との間に固体電解質層を有する全固体二次電池などの二次電池；スーパーキャパシタ；などの電気化学素子が包含されるが、以下には、本実施形態の電気化学素子の代表的な態様である二次電池について詳述する。

[0095] 本実施形態の電気化学素子の一例である二次電池を模式的に表す断面図を図1に示す。図1に示す二次電池1は、外装缶40と、封口缶50と、これらの間に介在する樹脂製のガスケット60で形成された外装体内に、正極10、負極20、および正極10と負極20との間に介在するセパレータ（二次電池が全固体二次電池の場合は固体電解質層）30、および電解液（二次電池が電解液を有する二次電池の場合）が封入されている。

[0096] 封口缶50は、外装缶40の開口部にガスケット60を介して嵌合しており、外装缶40の開口端部が内方に締め付けられ、これによりガスケット60が封口缶50に当接することで、外装缶40の開口部が封口されて電池内部が密閉構造となっている。

[0097] 外装缶および封口缶にはステンレス鋼製のものなどが使用できる。また、ガスケットの素材には、ポリプロピレン、ナイロンなどを使用できるほか、電池の用途との関係で耐熱性が要求される場合には、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルコキシエチレン共重合体（PFA）などのフッ素樹脂、ポリフェニレンエーテル（PEE）、ポリスルホン（PSF）、ポリア

リレート（PAR）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）などの融点が240℃を超える耐熱樹脂を使用することもできる。また、電池が耐熱性を要求される用途に適用される場合、その封口には、ガラスハーメチックシールを利用することもできる。

[0098] また、図2および図3に、本実施形態の電気化学素子の一例である二次電池の他の例を模式的に表す図面を示す。図2は二次電池の平面図であり、図3は図2の1-1線断面図である。

[0099] 図2および図3に示す二次電池100は、2枚の金属ラミネートフィルムで構成したラミネートフィルム外装体500内に電極体200を収容しており、ラミネートフィルム外装体500は、その外周部において、上下の金属ラミネートフィルムを熱融着することにより封止されている。

[0100] 電極体200は、二次電池100が全固体二次電池の場合には、正極と、負極と、これらの間に介在する固体電解質層とが積層されて構成されている。他方、二次電池100が、全固体二次電池以外の二次電池の場合には、電極体200は、正極と、負極と、これらの間に介在するセパレータとが積層されて構成されており、ラミネートフィルム外装体500内には、この電極体200と共に電解質（電解液など）が封入されている。そして、前記電極体200が有する正極および負極のうちの少なくとも一方が、前記実施形態の電極である。

[0101] なお、図3では、図面が煩雑になることを避けるために、ラミネートフィルム外装体500を構成している各層や、電極体200を形成している各構成要素（正極、負極など）を区別して示していない。

[0102] 電極体200の有する正極は、電池100内で正極外部端子300と接続しており、また、図示していないが、電極体200の有する負極も、電池100内で負極外部端子400と接続している。そして、正極外部端子300および負極外部端子400は、外部の機器などと接続可能なように、片端側をラミネートフィルム外装体500の外側に引き出されている。

[0103] なお、二次電池が全固体二次電池の場合には、前記実施形態の電極のうち、電極合剤が固体電解質を含有するものを使用する。他方、二次電池が、非水電解液二次電池の場合には、前記実施形態の電極に係る電極合剤は、固体電解質を含有していなくてもよい。

[0104] また、前記実施形態の活物質を含有した電極を正極とし、電池の充放電に関与するLi (Liイオン) を含有しない負極を用いて非水電解質二次電池を製造する場合、電池の充放電に関与するLi (Liイオン) を、前記実施形態の電極に係る活物質に導入しておく必要がある。この場合、例えば、前記実施形態の活物質に、定法によって予めLiイオンをドーピング (系外プレドーピング) しておいたり、また、非水電解質二次電池が非水電解液を有する場合には、その内部の非水電解液と接触できる箇所にLi源 (金属Li箔、Li合金箔など) を配置しておいて、電池内で前記実施形態の電極が有する活物質にLiイオンをドーピング (系内プレドーピング) したりする方法が採用できる。なお、前記の系内プレドーピングの場合、例えば、集電体の表面にLi源を貼り付けてあり、かつ負極と電氣的に接続されているプレドーピング用電極を使用することができる。

[0105] <前記実施形態の電極を正極とする二次電池に係る負極>

非水電解質二次電池に係る正極が前記実施形態の電極の場合、負極としては、例えば、負極活物質および導電助剤などを含む負極合剤の成形体のみからなるものや、負極合剤の成形体からなる層 (負極合剤層) を集電体上に形成してなる構造のものなどが挙げられる。

[0106] 負極活物質としては、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソフェーズカーボンマイクロビーズ (MCMB)、炭素繊維などのリチウムを吸蔵・放出可能な炭素系材料の1種または2種以上の混合物が用いられる。また、Al、Si、Sn、Ge、Bi、Sb、In、Zn、Pなどの元素を含む単体、化合物およびその合金；リチウム含有窒化物またはリチウム含有硫化物などのリチウム金属に近い低電圧で充放電できる化合物；リチウム金属；も、負極活物質として用い

ることができる。

- [0107] 負極合剤における負極活物質の含有量は、15～100質量%であることが好ましい。
- [0108] 負極の導電助剤には、前記実施形態の電極に使用し得るものとして先に例示したのと同じものを使用することができる。負極合剤における導電助剤の含有量は0.1～15質量%であることが好ましい。
- [0109] 前記実施形態の電極を正極とする非水電解質二次電池が全固体二次電池であり、負極活物質が粒子状である場合、負極合剤には固体電解質を含有させることができる。
- [0110] 負極の固体電解質には、前記実施形態の電極材料に使用し得るものとして先に例示した各種の硫化物系固体電解質、水素化物系固体電解質、ハロゲン化物系固体電解質および酸化物系固体電解質のうちの1種または2種以上を使用することができる。電池特性をより優れたものとするためには、硫化物系固体電解質を含有させることが望ましく、アルジロダイト型の硫化物系固体電解質を含有させることがより望ましい。
- [0111] 負極合剤における固体電解質の含有量は、4～90質量%であることが好ましい。
- [0112] 負極合剤には、バインダは含有させてもよく、硫化物系固体電解質も含有する負極の場合などのように、バインダを使用しなくても良好な成形性が確保できる場合には含有させなくてもよい。バインダには、前記実施形態の電極に使用し得るものとして先に例示したのと同じものが使用できる。
- [0113] 負極合剤において、バインダを要する場合には、その含有量は、15質量%以下であることが好ましく、また、0.5質量%以上であることが好ましい。他方、負極合剤において、成形性の観点からバインダを要しない場合には、その含有量が、0.5質量%以下であることが好ましく、0.3質量%以下であることがより好ましく、0質量%である（すなわち、バインダを含有させない）ことがさらに好ましい。
- [0114] 負極に集電体を使用する場合、その集電体としては、前記実施形態の電極

が負極の場合に使用し得るものとして先に例示したのと同じ集電体を使用できる。

[0115] 負極合剤の成形体は、例えば、負極活物質に、必要に応じて添加される導電助剤やバインダ、固体電解質などを混合して調製した負極合剤を、加圧成形などによって圧縮することで形成することができる。負極合剤の成形体のみで構成される負極の場合は、前記の方法により製造することができる。

[0116] 集電体を有する負極の場合には、前記のような方法で形成した負極合剤の成形体を集電体と圧着するなどして貼り合わせることで製造することができる。

[0117] また、集電体を有する負極の場合、前記の負極合剤を溶媒に分散させた負極合剤含有組成物（ペースト、スラリーなど）を、集電体に塗布し、乾燥した後、必要に応じてカレンダー処理などの加圧成形をして、集電体の表面に負極合剤の成形体（負極合剤層）を形成する方法によっても、製造することができる。

[0118] 負極合剤含有組成物の溶媒には、水やNMPなどの有機溶媒などを使用することができる。なお、負極合剤含有組成物に固体電解質も含有させる場合の溶媒は、固体電解質を劣化させ難いものを選択することが望ましく、固体電解質を含有する電極合剤含有組成物用の溶媒として先に例示した各種の溶媒と同じものを使用することが好ましい。

[0119] 負極合剤の成形体の厚み（集電体を有する負極の場合、集電体の片面あたりの正極合剤の成形体の厚み。以下、同じ。）は、通常は50 μm 以上であるが、電池の高容量化の観点から、200 μm 以上であることが好ましい。また、負極合剤の成形体の厚みは、通常、2000 μm 以下である。

[0120] なお、溶媒を含有する負極合剤含有組成物を用いて集電体上に負極合剤層を形成することで製造される負極の場合には、負極合剤層の厚みは、50～1000 μm であることが好ましい。

[0121] <前記実施形態の電極を負極とする二次電池に係る正極>

二次電池に係る負極が前記実施形態の電極の場合、正極としては、例えば

、正極活物質および導電助剤などを含む正極合剤の成形体のみからなるものや、正極合剤の成形体からなる層（正極合剤層）を集電体上に形成してなる構造のものなどが挙げられる。

[0122] 正極活物質は、従来から知られている二次電池に用いられている正極活物質、すなわち、 Li イオンを吸蔵・放出可能な活物質であれば特に制限はない。正極活物質の具体例としては、 $\text{LiM}_r\text{Mn}_{2-r}\text{O}_4$ （ただし、 M は、 Li 、 Na 、 K 、 B 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Zr 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 Sb 、 In 、 Nb 、 Ta 、 Mo 、 W 、 Y 、 Ru および Rh よりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq r \leq 1$ ）で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物、 $\text{Li}_r\text{Mn}_{(1-s-r)}\text{Ni}_s\text{M}_t\text{O}_{(2-u)}\text{F}_v$ （ただし、 M は、 Co 、 Mg 、 Al 、 B 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Fe 、 Cu 、 Zn 、 Zr 、 Mo 、 Sn 、 Ca 、 Sr および W よりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.8 \leq r \leq 1.2$ 、 $0 < s < 0.5$ 、 $0 \leq t \leq 0.5$ 、 $u+v < 1$ 、 $-0.1 \leq u \leq 0.2$ 、 $0 \leq v \leq 0.1$ ）で表される層状化合物、 $\text{LiCo}_{1-r}\text{M}_r\text{O}_2$ （ただし、 M は、 Al 、 Mg 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Zr 、 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 Nb 、 Mo 、 Sn 、 Sb および Ba よりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq r \leq 0.5$ ）で表されるリチウムコバルト複合酸化物、 $\text{LiNi}_{1-r}\text{M}_r\text{O}_2$ （ただし、 M は、 Al 、 Mg 、 Ti 、 Zr 、 Fe 、 Co 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 Nb 、 Mo 、 Sn 、 Sb および Ba よりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq r \leq 0.5$ ）で表されるリチウムニッケル複合酸化物、 $\text{Li}_{1+s}\text{M}_{1-r}\text{N}_r\text{PO}_4\text{F}_s$ （ただし、 M は、 Fe 、 Mn および Co よりなる群から選択される少なくとも1種の元素で、 N は、 Al 、 Mg 、 Ti 、 Zr 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 Nb 、 Mo 、 Sn 、 Sb 、 V および Ba よりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq r \leq 0.5$ 、 $0 \leq s \leq 1$ ）で表されるオリビン型複合酸化物、 $\text{Li}_2\text{M}_{1-r}\text{N}_r\text{P}_2\text{O}_7$ （ただし、 M は、 Fe 、 Mn および Co よりなる群から選択される少なくとも1種の元素で、 N は、 Al 、 Mg 、 T

i、Zr、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Nb、Mo、Sn、Sb、VおよびBaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq r \leq 0.5$)で表されるピロリン酸化合物などが挙げられ、これらのうちの1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0123] 二次電池が全固体二次電池の場合には、正極活物質の平均粒子径は、 $1 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $2 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $8 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。なお、正極活物質は一次粒子でも一次粒子が凝集した二次粒子であってもよい。平均粒子径が前記範囲の正極活物質を使用すると、正極に含まれる固体電解質との界面を多くとれるため、電池の負荷特性がより向上する。

[0124] 二次電池が全固体二次電池の場合、正極活物質は、その表面に、正極に含まれる固体電解質との反応を抑制するための反応抑制層を有していることが好ましい。

[0125] 正極合剤の成形体内において、正極活物質と固体電解質とが直接接触すると、固体電解質が酸化して抵抗層を形成し、成形体内のイオン伝導性が低下する虞がある。正極活物質の表面に、固体電解質との反応を抑制する反応抑制層を設け、正極活物質と固体電解質との直接の接触を防止することで、固体電解質の酸化による成形体内のイオン伝導性の低下を抑制することができる。

[0126] 反応抑制層は、イオン伝導性を有し、正極活物質と固体電解質との反応を抑制できる材料で構成されていればよい。反応抑制層を構成し得る材料としては、例えば、Liと、Nb、P、B、Si、Ge、TiおよびZrよりなる群から選択される少なくとも1種の元素とを含む酸化物、より具体的には、 LiNbO_3 などのNb含有酸化物、 Li_3PO_4 、 Li_3BO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_4GeO_4 、 LiTiO_3 、 LiZrO_3 、 Li_2WO_4 などが挙げられる。反応抑制層は、これらの酸化物のうちの1種のみを含有していてもよく、また、2種以上を含有していてもよく、さらに、これらの酸化物のうちの複数種が複合化合物を形成していてもよい。これらの酸化物の中でも、N

b含有酸化物を使用することが好ましく、 LiNbO_3 を使用することがより好ましい。

[0127] 反応抑制層は、正極活物質：100質量部に対して0.1～1.0質量部で表面に存在することが好ましい。この範囲であれば正極活物質と固体電解質との反応を良好に抑制することができる。

[0128] 正極活物質の表面に反応抑制層を形成する方法としては、ゾルゲル法、メカノフュージョン法、CVD法、PVD法、ALD法などが挙げられる。

[0129] 正極合剤における正極活物質の含有量は、20～95質量%であることが好ましい。

[0130] 正極の導電助剤としては、前記実施形態の電極に使用し得るものとして先に例示したものと同一ものを使用することができる。正極合剤における導電助剤の含有量は、0.1～15質量%であることが好ましい。

[0131] 二次電池が全固体二次電池である場合、正極合剤には固体電解質を含有させる。

[0132] 正極の固体電解質には、前記実施形態の電極材料に使用し得るものとして先に例示した各種の硫化物系固体電解質、水素化物系固体電解質、ハロゲン化物系固体電解質および酸化物系固体電解質のうちの1種または2種以上を使用することができる。電池特性をより優れたものとするためには、硫化物系固体電解質を含有させることが望ましく、アルジロダイト型の硫化物系固体電解質を含有させることがより望ましい。

[0133] 正極合剤における固体電解質の含有量は、4～80質量%であることが好ましい。

[0134] 正極合剤には、バインダは含有させてもよく、硫化物系固体電解質も含有する正極の場合などのように、バインダを使用しなくても良好な成形性が確保できる場合には含有させなくてもよい。バインダには、前記実施形態の電極に使用し得るものとして先に例示したものと同一ものが使用できる。

[0135] 正極合剤において、バインダを要する場合には、その含有量は、15質量%以下であることが好ましく、また、0.5質量%以上であることが好まし

い。他方、正極合剤において、成形性の観点からバインダを要しない場合には、その含有量が、0.5質量%以下であることが好ましく、0.3質量%以下であることがより好ましく、0質量%である（すなわち、バインダを含有させない）ことがさらに好ましい。

[0136] 正極に集電体を使用する場合、その集電体としては、前記実施形態の電極が正極の場合に使用し得るものとして先に例示したのと同じ集電体を使用できる。

[0137] 正極合剤の成形体は、例えば、正極活物質や導電助剤に、さらに必要に応じて添加されるバインダや固体電解質などを混合して調製した正極合剤を、加圧成形などによって圧縮することで形成することができる。正極合剤の成形体のみで構成される正極の場合は、前記の方法により製造することができる。

[0138] 集電体を有する正極の場合には、前記のような方法で形成した正極合剤の成体を集電体と圧着するなどして貼り合わせることで製造することができる。

[0139] また、集電体を有する正極の場合、前記の正極合剤を溶媒に分散させた正極合剤含有組成物（ペースト、スラリーなど）を、集電体に塗布し、乾燥した後、必要に応じてカレンダー処理などの加圧成形をして、集電体の表面に正極合剤の成形体（正極合剤層）を形成する方法によっても、製造することができる。

[0140] 正極合剤含有組成物の溶媒には、NMPなどの有機溶媒などを使用することができる。なお、正極合剤含有組成物に固体電解質も含有させる場合の溶媒は、固体電解質を劣化させ難いものを選択することが望ましく、固体電解質を含有する電極合剤含有組成物用の溶媒として先に例示した各種の溶媒と同じものを使用することが好ましい。

[0141] 正極合剤の成形体の厚み（集電体を有する正極の場合は、集電体の片面あたりの正極合剤の成形体の厚み。以下、同じ。）は、通常は50 μ m以上であるが、電池の高容量化の観点から、200 μ m以上であることが好ましい。

。また、正極合剤の成形体の厚みは、通常、 $2000\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0142] なお、溶媒を含有する正極合剤含有組成物を用いて集電体上に正極合剤層を形成することで製造される正極の場合には、正極合剤層の厚みは、 $50\sim 1000\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0143] (固体電解質層)

二次電池が全固体二次電池である場合、正極と負極との間に介在させる固体電解質層における固体電解質には、前記実施形態の電極材料に使用し得るものとして先に例示した各種の硫化物系固体電解質、水素化物系固体電解質、ハロゲン化物系固体電解質および酸化物系固体電解質のうちの1種または2種以上を使用することができる。ただし、電池特性をより優れたものとするためには、硫化物系固体電解質を含有させることが望ましく、アルジロダイト型の硫化物系固体電解質を含有させることがより望ましい。そして、正極、負極および固体電解質層の全てに、硫化物系固体電解質を含有させることがさらに望ましく、アルジロダイト型の硫化物系固体電解質を含有させることがさらに望ましい。

[0144] 固体電解質層は、樹脂製の不織布などの多孔質体を支持体として有していてもよい。

[0145] 固体電解質層は、固体電解質を加圧成形などによって圧縮する方法；固体電解質を溶媒に分散させて調製した固体電解質層形成用組成物を基材や正極、負極の上に塗布して乾燥し、必要に応じてプレス処理などの加圧成形を行う方法：などで形成することができる。

[0146] 固体電解質層形成用組成物に使用する溶媒は、固体電解質を劣化させ難いものを選択することが望ましく、固体電解質を含有する電極合剤含有組成物の溶媒として先に例示した各種の溶媒と同じものを使用することが好ましい。

[0147] 固体電解質層の厚みは、 $10\sim 500\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0148] (セパレータ)

二次電池が全固体二次電池以外の電池である場合、正極と負極との間に介

在させるセパレータとしては、強度が十分で、かつ非水電解質を多く保持できるものがよく、そのような観点から、厚さが10～50 μm で開口率が30～70%の、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはエチレン-プロピレン共重合体を含む微多孔フィルムや不織布などが好ましい。

[0149] (非水電解質)

二次電池が全固体二次電池以外の電池である場合の電解質には、通常、非水系の液状電解質（以下、これを「非水電解液」という）が用いられる。そして、その非水電解液としては有機溶媒にリチウム塩などの電解質塩を溶解させたものが用いられる。その有機溶媒としては、特に限定されることはないが、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネートなどの鎖状エステル；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの誘電率の高い環状エステル；鎖状エステルと環状エステルとの混合溶媒；などが挙げられ、特に鎖状エステルを主溶媒とした環状エステルとの混合溶媒が適している。

[0150] 非水電解液の調製にあたって有機溶媒に溶解させる電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)、 $\text{LiN}(\text{RfSO}_2)(\text{Rf}'\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{RfSO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ [ここでRf、Rf' はフルオロアルキル基] などが単独でまたは2種以上混合して用いられる。非水電解液中における電解質塩の濃度は、特に制限はないが、0.3 mol/l以上であることが好ましく、0.4 mol/l以上であることがより好ましく、また、1.7 mol/l以下であることが好ましく、1.5 mol/l以下であることがより好ましい。

[0151] 二次電池において、非水電解質には、前記非水電解液以外にも、前記非水電解液をポリマーなどからなるゲル化剤でゲル化したゲル状の電解質を用いることもできる。

[0152] (水系電解質)

二次電池に係る負極が前記実施形態の電極の場合、水系電解質を用いることもできる。水系電解質としては、例えば、フルオロアルキル基を有する有機アニオンを構成要素に含むアルカリ金属塩 1 mol に対して水 4 mol 超～15 mol を混合した組成物が挙げられる。

[0153] (電極体)

正極と負極とは、固体電解質層またはセパレータを介して積層した積層電極体や、さらにこの積層電極体を巻回した巻回電極体の形態で、電池に用いることができる。

[0154] なお、固体電解質層を有する電極体を形成するに際しては、正極と負極と固体電解質層とを積層した状態で加圧成形することが、電極体の機械的強度を高める観点から好ましい。

[0155] (電池の形態)

二次電池の形態は、図1に示すような、外装缶と封口缶とガスケットとで構成された外装体を有するもの、すなわち、一般にコイン形電池やボタン形電池と称される形態のものや、図2および図3に示すような、樹脂フィルムや金属-樹脂ラミネートフィルムで構成された外装体を有するもの以外にも、金属製で有底筒形(円筒形や角筒形)の外装缶と、その開口部を封止する封止構造とを有する外装体を有するものであってもよい。

実施例

[0156] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではない。

[0157] 実施例 1

<活物質の合成>

各種金属酸化物の粉末(全て株式会社高純度化学より入手)を出発原料とした固相反応法を用いて活物質を合成した。 Nb_2O_5 (純度:>99.9%)と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (純度:>99.99%)および ZnO (純度:>99.99%)を、それぞれ14.507g、427.6mg、80.3mg秤量

して混合した。前記出発原料の混合物を、エタノール：15 gおよび直径5 mmのYSZボール：120 gとともに内容積500 mlのジルコニア製の容器に加え、遊星型ボールミル〔フリッチュ社製「planetary mill pulverisette 5」(商品名)〕で250 rpmの条件のもと3時間混合処理し、混合処理後の試料からジルコニアボールを分離することで得たスラリーを乾燥させることで活物質の前駆体粉末を得た。前記前駆体の粉末をアルミナるつぼに移し、大気雰囲気のもと昇温速度16°C/分で1150°Cまで昇温後、そのまま8時間保持し、室温まで自然冷却した。得られた粉末を乳鉢で5分間解砕処理し、目開き150 μmのふるいを通すことで活物質の粗生成物を得た。前記活物質の粗生成物4 gを、エタノール：4 gおよび直径5 mmのYSZボール：30 gとともに内容積12.5 mlのジルコニア製の容器に加え、前記遊星型ボールミルで250 rpmの条件のもと3時間の解砕処理を行った。得られたスラリーを60°Cで一晩真空乾燥することで、 $Zn_{0.1}Al_{0.85}Nb_{11.05}O_{29}$ を得た。得られた $Zn_{0.1}Al_{0.85}Nb_{11.05}O_{29}$ の粉末XRDパターンを測定し、前記活物質が単斜晶型の結晶構造を有していることを確認した。

[0158] <固体電解質層の形成>

直径10 mmの強化樹脂製のシリンダーに、硫化物系固体電解質($Li_{5.4}PS_{4.2}Cl_{0.8}Br_{0.8}$): 80 mgを投入し、プレス機を用いて1000 kgf/cm²の圧力で成形を行い、固体電解質層を形成した。

[0159] <正極の作製>

合成した $Zn_{0.1}Al_{0.85}Nb_{11.05}O_{29}$ (活物質)と、固体電解質層に使用したのと同じ硫化物固体電解質と、グラフェン(導電助剤)とを、質量比で60:33:7の割合で混合し、よく混練して正極合剤を調製した。次に、前記正極合剤: 15 mgを前記強化樹脂製のシリンダー内の前記固体電解質層の上に投入し、プレス機を用いて4000 kgf/cm²の圧力で成形を行い、前記固体電解質層の上に正極合剤成形体よりなる正極を形成することにより、正極と固体電解質層とが積層された積層体を作製した。

[0160] <シート状全固体二次電池の組み立て>

前記積層体の固体電解質層側に、圧延法によって作製した直径10mm、厚み100 μ mのリチウム金属板と直径10mm、厚み100 μ mのインジウム金属板を貼り合わせたものを負極として入れた後、直径10mm、厚み1mmのSUS円板を正極側と負極側にそれぞれ入れて固定することで積層電極体とした。前記の積層電極体を使用し、図2に示すものと同様のシート状の全固体電池を作製した。ラミネートフィルム外装体を構成するアルミニウムラミネートフィルムの、外装体の内側となる面に、正極集電箔（SUS箔）および負極集電箔（SUS箔）を、間にある程度の間隔を設けつつ横に並べて貼り付けた。前記各集電箔には、前記積層電極体の正極側表面または負極側表面と対向する本体部と、前記本体部から電池の外部に向けて突出する正極外部端子300および負極外部端子400となる部分とを備えた形状に切断したものをを用いた。

[0161] 前記ラミネートフィルム外装体の負極集電箔上に前記積層電極体を載せ、正極集電箔が前記積層電極体の正極上に配置されるように前記ラミネートフィルム外装体で前記積層電極体を包み、真空下で前記ラミネートフィルム外装体の残りの3辺を熱融着によって封止して、シート状全固体二次電池を得た。

[0162] 実施例2

活物質を単斜晶型の $Zn_{0.2}Al_{0.7}Nb_{11.1}O_{29}$ に変更した以外は、実施例1と同様にしてシート状全固体二次電池を作製した。なお、正極に用いた活物質が単斜晶型の結晶であることは、実施例1と同様にして確認した。

[0163] 実施例3

活物質を単斜晶型の $Zn_{0.3}Al_{0.55}Nb_{11.15}O_{29}$ に変更した以外は、実施例1と同様にしてシート状全固体二次電池を作製した。なお、正極に用いた活物質が単斜晶型の結晶であることは、実施例1と同様にして確認した。

[0164] 実施例4

活物質を単斜晶型の $\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_{0.85}\text{Nb}_{11.05}\text{O}_{29}$ に変更した以外は、実施例1と同様にしてシート状全固体二次電池を作製した。なお、正極に用いた活物質が単斜晶型の結晶であることは、実施例1と同様にして確認した。

[0165] 実施例5

活物質を単斜晶型の $\text{Cu}_{0.2}\text{Al}_{0.7}\text{Nb}_{11.1}\text{O}_{29}$ に変更した以外は、実施例1と同様にしてシート状全固体二次電池を作製した。なお、正極に用いた活物質が単斜晶型の結晶であることは、実施例1と同様にして確認した。

[0166] 実施例6

活物質を単斜晶型の $\text{Cu}_{0.3}\text{Al}_{0.55}\text{Nb}_{11.15}\text{O}_{29}$ に変更した以外は、実施例1と同様にしてシート状全固体二次電池を作製した。なお、正極に用いた活物質が単斜晶型の結晶であることは、実施例1と同様にして確認した。

[0167] 比較例1

活物質を単斜晶型の $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ に変更した以外は、実施例1と同様にしてシート状全固体二次電池を作製した。なお、正極に用いた活物質が単斜晶型の結晶であることは、実施例1と同様にして確認した。

[0168] 比較例2

活物質を単斜晶型の $\text{Zn}_{0.67}\text{Nb}_{11.33}\text{O}_{29}$ ($\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$)に変更した以外は、実施例1と同様にしてシート状全固体二次電池を作製した。なお、正極に用いた活物質が単斜晶型の結晶であることは、実施例1と同様にして確認した。

[0169] 比較例3

活物質を単斜晶型の $\text{Zn}_{0.566}\text{Al}_{0.1}\text{Nb}_{11.31}\text{O}_{29}$ に変更した以外は、実施例1と同様にしてシート状全固体二次電池を作製した。なお、正極に用いた活物質が単斜晶型の結晶であることは、実施例1と同様にして確認した。

[0170] 比較例4

活物質を単斜晶型の $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ に変更した以外は、実施例1と同様にしてシート状全固体二次電池を作製した。なお、正極に用いた活物質が単斜晶型の結晶であることは、実施例1と同様にして確認した。

[0171] 比較例5

活物質を単斜晶型の $TiNb_2O_7$ に変更した以外は、実施例1と同様にしてシート状全固体二次電池を作製した。なお、正極に用いた活物質が単斜晶型の結晶であることは、実施例1と同様にして確認した。

[0172] 実施例および比較例の各シート状全固体二次電池について、以下の各評価を行った。

[0173] 〔負荷特性評価〕

実施例および比較例の各シート状全固体二次電池について、 1000 kg/cm^2 の圧力で電池を加圧拘束し、 0.05 C の電流値で電圧が 0.38 V になるまで定電流放電し、続いて電流値が 0.01 C になるまで定電圧放電を行った後に 0.05 C の電流値で電圧が 1.88 V になるまで定電流充電させて、充電容量（初期容量）を測定した。次に、各電池について、初期容量測定時と同じ条件で定電流放電および定電圧放電、定電流充電を行い、再び初期容量測定時と同じ条件で定電流放電および定電圧放電を行い、 0.24 C の電流値で電圧が 1.88 V になるまで定電流充電させて充電容量（ 0.24 C 充電容量）を測定した。そして、各電池について、 0.24 C 充電容量を初期容量で除して容量維持率を求め、これにより負荷特性を評価した。

[0174] 〔充放電サイクル特性〕

実施例および比較例の各シート状全固体二次電池について、負荷特性評価と同じ条件で、2サイクルの充放電を行った後に 0.24 C 充電容量を測定し、1時間の開放端電圧の測定を行った後、 0.1 C の電流値で電圧が 1.88 V になるまで定電流充電させ、再び1時間の開放端電圧の測定を行った後、 0.05 C の電流値で電圧が 1.88 V になるまで定電流条件でステップ充電させた。そして、前記 0.24 C 、 0.1 C 、 0.05 C の全ての定

電流ステップ充電容量の和（0.05C充電容量）を求めた。そして、各電池について、0.05C充電容量を初期容量で除した値を百分率で表して容量維持率を求め、これにより充放電サイクル特性を評価した。

[0175] 前記の各評価結果を、活物質の組成および物性と併せて表1に示す。表1の活物質の欄における「 α 」は、前記一般式（1）における α の値を意味しており、「 d_{010} 」は、X線回折法によって求めた（010）面の面間隔の値を意味している（後記の表3も同様である）。

[0176] [表1]

	活物質			シート状全固体二次電池	
	組成式	α	d_{010} (Å)	負荷特性 容量維持率 (%)	充放電サイクル特性 容量維持率 (%)
実施例1	$Zn_{0.1}Al_{0.85}Nb_{11.05}O_{29}$	0.1	3.819	88	94
実施例2	$Zn_{0.2}Al_{0.7}Nb_{11.1}O_{29}$	0.2	3.822	86	100
実施例3	$Zn_{0.3}Al_{0.55}Nb_{11.15}O_{29}$	0.3	3.825	85	95
実施例4	$Cu_{0.1}Al_{0.85}Nb_{11.05}O_{29}$	0.1	3.819	91	96
実施例5	$Cu_{0.2}Al_{0.7}Nb_{11.1}O_{29}$	0.2	3.822	91	97
実施例6	$Cu_{0.3}Al_{0.55}Nb_{11.15}O_{29}$	0.3	3.827	89	96
比較例1	$AlNb_{11}O_{29}$	0	3.817	84	93
比較例2	$Zn_{0.67}Nb_{11.33}O_{29}$	0.67	3.833	79	92
比較例3	$Zn_{0.566}Al_{0.1}Nb_{11.31}O_{29}$	0.566	3.831	66	68
比較例4	$Ti_2Nb_{10}O_{29}$	—	3.817	64	86
比較例5	$TiNb_2O_7$	—	3.805	69	80

[0177] 表1に示す通り、前記一般式（1）で表される酸化物を活物質とする正極を有する実施例1～6のシート状全固体二次電池は、負荷特性評価時の容量維持率および充放電サイクル特性評価時の容量維持率のいずれもが高く、優れた負荷特性および充放電サイクル特性を有していた。

[0178] これに対し、元素M¹を含有しない酸化物を活物質とする正極を用いた比較例1の電池、Alを含有しない酸化物を活物質とする正極を用いた比較例2

、4、5の電池、および元素M¹の量が不適な酸化物を活物質とする正極を用いた比較例3の電池は、負荷特性評価時の容量維持率および充放電サイクル特性評価時の容量維持率のいずれもが実施例の電池よりも低く、負荷特性および充放電サイクル特性が劣っていた。

[0179] 実施例7

<正極材料の調製>

394gの脱水エタノール中で、0.86gのリチウムおよび38.7gのペンタエトキシニオブを混合し、反応抑制層形成用コート液を調製した。次に、転動流動層を用いたコート装置にて、1000gの正極活物質(LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄)上に、前記反応抑制層形成用コート液を毎分2gの速度で塗布した。得られた粉末を350℃で熱処理することで、正極活物質：100質量部に対して、2質量部のLiNbO₃で構成された反応抑制層が表面に形成された正極材料を得た。

[0180] 前記正極材料と、気相成長炭素繊維(導電助剤)と、Li_{5.8}PS_{4.6}Cl_{1.6}(硫化物系固体電解質)とを混合して正極合剤を調製した。前記正極材料と導電助剤と硫化物系固体電解質の混合比は、質量比で67:4:29であった。この正極合剤：102mgを直径：7.5mmの粉末成形金型に投入し、プレス機を用いて1000kgf/cm²の圧力で成形を行い、円柱形状の正極合剤成形体よりなる正極を作製した。

[0181] <固体電解質層の形成>

前記粉末成形金型内の前記固体電解質層の上に、正極に使用したのと同じ硫化物系固体電解質：17mgを入れ、プレス機を用いて1000kgf/cm²の圧力で成形を行い、正極合剤成形体の上に固体電解質層を形成した。

[0182] <負極の作製>

単斜晶型のZn_{0.1}Al_{0.85}Nb_{11.05}O₂₉(負極活物質)と、硫化物系固体電解質(Li_{5.4}PS_{4.2}Cl_{0.8}Br_{0.8})と、グラフェン(導電助剤)とを、質量比で60:33:7の割合で混合し、よく混練して負極合剤を

調製した。次に、前記負極合剤：67mgを前記粉末成形金型内の前記固体電解質層の上に投入し、プレス機を用いて10000kgf/cm²の圧力で成形を行い、前記固体電解質層の上に負極合剤成形体よりなる負極を形成することにより、正極、固体電解質層および負極が積層された積層電極体を作製した。

[0183] <全固体電池の組み立て>

東洋炭素株式会社製の可撓性黒鉛シート「PERMA-FOL（製品名）」（厚み：0.1mm、見かけ密度：1.1g/cm³）を前記積層電極体と同じ大きさに打ち抜いたものを2枚用意し、そのうちの1枚を、ポリプロピレン製の環状ガスケットをはめ込んだステンレス鋼製の封口缶の内底面上に配置した。次に、前記黒鉛シートの上に、負極を前記黒鉛シート側にして前記積層電極体を重ね、その上に前記黒鉛シートのもう1枚を配置し、さらにステンレス鋼製の外装缶をかぶせた後、外装缶の開口端部を内方にかしめて封止を行うことにより、封口缶の内底面と前記積層体との間、および、外装缶の内底面と前記積層電極体との間に、それぞれ前記黒鉛シートが配置された、直径約9mmの扁平形全固体二次電池を作製した。

[0184] 実施例8

負極活物質を単斜晶型のCu_{0.1}Al_{0.85}Nb_{11.05}O₂₉に変更した以外は、実施例7と同様にして扁平形全固体二次電池を作製した。

[0185] 比較例6

負極活物質を単斜晶型のAlNb₁₁O₂₉に変更した以外は、実施例7と同様にして扁平形全固体二次電池を作製した。

[0186] 実施例7、8および比較例6の各扁平形全固体二次電池について、以下の各評価を行った。

[0187] [負荷特性]

実施例7、実施例8および比較例6の全固体電池について、0.07Cの電流値で電圧が3.8Vになるまで定電流充電し、続いて電流値が0.005Cになるまで定電圧充電を行った後に0.07Cの電流値で電圧が1.5

Vになるまで定電流放電を行い、初期容量を求めた。再度定電流充電および定電圧充電を行い、その後に、定電流ステップ放電を行い、各電流値での放電容量（定電流ステップ放電容量）を測定した。前記定電流ステップ放電は、充電後の電池について、0.6 Cの電流値で電圧が1.5 Vになるまで定電流放電させ、次に0.3 Cの電流値で電圧が1.5 Vになるまで定電流放電させ、次に0.1 Cの電流値で電圧が1.5 Vになるまで定電流放電させることによって行った。そして、前記0.6 C～0.1 Cの全ての定電流ステップ放電容量の和（0.1 C放電容量）を求め、0.6 C放電容量（定電流ステップ放電時の、0.6 Cで放電した際のステップ放電容量と同じ）を0.1 C放電容量で除して、負荷特性を評価した。

[0188] [充放電サイクル特性]

実施例7、実施例8および比較例6の全固体電池について、0.07 Cの電流値で電圧が3.8 Vになるまで定電流充電し、続いて電流値が0.005 Cになるまで定電圧充電を行った後に0.07 Cの電流値で電圧が1.5 Vになるまで定電流放電を行い、初期容量を求めた。再度0.07 Cの電流値で電圧が3.8 Vになるまで定電流充電し、続いて電流値が0.005 Cになるまで定電圧充電を行った後に、定電流ステップ放電を行い、各電流値での放電容量（定電流ステップ放電容量）を測定した。前記定電流ステップ放電は、充電後の電池について、0.6 Cの電流値で電圧が1.5 Vになるまで定電流放電させ、次に0.3 Cの電流値で電圧が1.5 Vになるまで定電流放電させ、次に0.1 Cの電流値で電圧が1.5 Vになるまで定電流放電させることによって行った。そして、前記0.6 C～0.1 Cの全ての定電流ステップ放電容量の和（0.1 C放電容量）を求めた。続いて、前記各電池について、0.3 Cの電流値で3.8 Vになるまで定電流充電し、0.005 Cになるまで定電圧充電を行った後に、前記と同じ条件で0.6 C～0.1 Cの定電流ステップ放電を行い、0.1 C放電容量を測定した。

[0189] 前記の一連の充放電操作のうち、初期容量測定時の操作を1サイクル目とし、最後の、定電圧充電を0.3 Cの電流値で行い、続いて定電流ステップ

放電を行った操作を3サイクル目としたときに、3サイクル目の0.1C放電容量を、定電流充電を0.1Cの電流値で行った充放電サイクル（2サイクル目）の0.1C放電容量で除して、充放電サイクル特性を評価した。

[0190] 実施例7、実施例8および比較例6の全固体電池における前記の評価結果を、比較例6の全固体電池の結果を100としたときの相対値で表2に示す。

[0191] [表2]

	負極活物質組成式	扁平形全固体二次電池	
		負荷特性容量維持率(%)	充放電サイクル特性容量維持率(%)
実施例7	$Zn_{0.1}Al_{0.85}Nb_{11.05}O_{29}$	1456	102
実施例8	$Cu_{0.1}Al_{0.85}Nb_{11.05}O_{29}$	1535	101
比較例6	$AlNb_{11}O_{29}$	100	100

[0192] 表2に示す通り、前記一般式(1)で表される酸化物を活物質とする負極を有する実施例7、8の扁平形全固体二次電池は、負荷特性評価時の容量維持率および充放電サイクル特性評価時の容量維持率のいずれもが高く、優れた負荷特性および充放電サイクル特性を有していた。

[0193] これに対し、元素M¹を含有しない酸化物を活物質とする負極を用いた比較例6の電池は、負荷特性評価時の容量維持率および充放電サイクル特性評価時の容量維持率のいずれもが実施例の電池よりも低く、負荷特性および充放電サイクル特性が劣っていた。

[0194] 実施例9

活物質を単斜晶型の $Cu_{0.21}Al_{0.74}Nb_{11.05}O_{27.89}$ に変更した以外は、実施例1と同様にしてシート状全固体二次電池を作製した。なお、活物質が単斜晶型の結晶であることは、実施例1と同様にして確認した。活物質の組成はICP-AES測定と酸素窒素分析装置による測定により求めた。

[0195] 実施例10

各種金属酸化物の粉末（全て株式会社高純度化学より入手）の混合物を、カーボン製の容器に入れ、圧力が100Pa以下の真空雰囲気下で、1000°Cで4時間焼成することで還元処理を施し、単斜晶型の $\text{Cu}_{0.14}\text{Al}_{0.73}\text{Nb}_{11.13}\text{O}_{28.00}$ を得た。活物質を、前記の単斜晶型の $\text{Cu}_{0.14}\text{Al}_{0.73}\text{Nb}_{11.13}\text{O}_{28.00}$ に変更した以外は、実施例1と同様にしてシート状全固体二次電池を作製した。なお、活物質が単斜晶型の結晶であることは、実施例1と同様にして確認した。活物質の組成はICP-AES測定と酸素窒素分析装置による測定により求めた。

[0196] 実施例11

活物質を単斜晶型の $\text{Fe}_{0.20}\text{Al}_{0.83}\text{Nb}_{10.97}\text{O}_{28.23}$ に変更した以外は、実施例1と同様にしてシート状全固体二次電池を作製した。なお、活物質が単斜晶型の結晶であることは、実施例1と同様にして確認した。活物質の組成はICP-AES測定と酸素窒素分析装置による測定により求めた。

[0197] 比較例7

活物質を、還元処理を施した単斜晶型の $\text{Al}_{0.87}\text{Nb}_{11.13}\text{O}_{28.47}$ に変更した以外は、実施例1と同様にしてシート状全固体二次電池を作製した。なお、活物質が単斜晶型の結晶であることは、実施例1と同様にして確認した。活物質の組成はICP-AES測定と酸素窒素分析装置による測定により求めた。

[0198] 実施例9～11および比較例7のシート状全固体二次電池について、放電下限電圧を0.18Vに変更した以外は実施例1の電池などと同様にして負荷特性および充放電サイクル特性を評価すると共に、電極中に含まれる活物質の重さで電池容量を除いて、活物質重量あたりのエネルギー密度を求めた。

[0199] 実施例9～11および比較例7のシート状全固体二次電池について、活物質の組成および物性を表3および表4に示し、前記の評価結果を表5に示す。なお、表3の「還元処理の有無」の欄において、「○」は還元処理を施したことを、「×」は還元処理を施していないことを、それぞれ意味している

[0200] [表3]

	活物質			
	組成式	α	d_{010} (Å)	還元処理 の有無
実施例9	$\text{Cu}_{0.21}\text{Al}_{0.74}\text{Nb}_{11.05}\text{O}_{27.89}$	0.21	3.828	×
実施例10	$\text{Cu}_{0.14}\text{Al}_{0.73}\text{Nb}_{11.13}\text{O}_{28.00}$	0.14	3.833	○
実施例11	$\text{Fe}_{0.20}\text{Al}_{0.83}\text{Nb}_{10.97}\text{O}_{28.23}$	0.20	3.824	×
比較例7	$\text{Al}_{0.87}\text{Nb}_{11.13}\text{O}_{28.47}$	0	3.831	○

[0201] [表4]

	活物質					
	Z (原子%)	吸光度			P (原子%)	Q (原子%)
		A1	A2	A3		
実施例9	3.22	0.982	0.998	1.009	3.3	1.9
実施例10	5.21	0.826	0.858	0.847	9.4	1.3
実施例11	3.07	0.985	0.994	1.001	1.5	1.1
比較例7	9.59	1.043	1.045	0.981	0	0

[0202] [表5]

	シート状全固体二次電池		
	負荷特性 容量維持率 (%)	充放電サイクル特性 容量維持率 (%)	エネルギー密度 (mAh/g)
実施例9	94.7	98.3	287
実施例10	96.4	98.7	305
実施例11	97.2	98.6	284
比較例7	94.3	96.3	253

- [0203] 表3～表5に示す通り、前記一般式(1)で表される酸化物を活物質とする正極を有する実施例9～11のシート状全固体二次電池は、負荷特性評価時の容量維持率および充放電サイクル特性評価時の容量維持率のいずれもが高く、優れた負荷特性および充放電サイクル特性を有していたのに比べて、元素M¹を含まないアルミニウムニオブ複合酸化物を活物質とする正極を有する比較例7の電池では負荷特性評価時の容量維持率および充放電サイクル特性評価時の容量維持率のいずれも劣っていた。
- [0204] また、カーボン製容器内で還元処理を施し、Zの値が好適で、吸光度A₁、A₂およびA₃が、 $A_1 < A_2$ 、かつ $A_3 < A_2$ の関係を満たし、原子比率Pと原子比率Qとが $P > Q$ の関係を満たす前記酸化物を活物質とする正極を有する実施例10の電池は、還元処理を施していない前記酸化物を活物質とする正極を有する実施例9、11の電池や、元素M¹を含まないアルミニウムニオブ複合酸化物を活物質とする正極を有する比較例7の電池に比べて、エネルギー密度が大きくなった。
- [0205] 本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、前記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、本発明は、これらの実施形態には限定されない。本発明の範囲は、前記の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

- [0206] 本発明の電気化学素子は、従来から知られている非水電解質（非水電解液やゲル状電解質）を有する二次電池や、水系電解質を有する二次電池、全固体二次電池、スーパーキャパシタと同様の用途に適用できる。また、本発明の電気化学素子用電極は本発明の電気化学素子を構成でき、本発明の電気化学素子用活物質および本発明の電気化学素子用電極材料は、本発明の電気化学素子用電極を構成できる。
- [0207] なお、本発明の電気化学素子は、優れた負荷特性を有していることから、このような特性が要求されることの多い用途、例えば、産業用機器や移動体

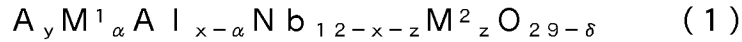
(電気自動車やハイブリッドカー、電動バイクなどの車両、船舶、潜水艦、ラジコン、ロケットや人工衛星などの飛翔体、ドローンなど)の電源用途などに好適である。また、移動体の中には、ハイブリッドカーのように、回生エネルギーによって使用している電池の充電を行うものがあるが、この場合、充電電流・電圧が安定しない場合があるため、電池内において元素Aのデンドライトが発生しやすく、これによって電池劣化が生じる虞がある。しかしながら、本発明の電気化学素子は、元素Aのデンドライトが生じ難い酸化物を活物質としていることから、回生エネルギーによって充電を行っても元素Aのデンドライトに起因する劣化を抑制することが可能であり、こうした充電を行うことのある移動体などにも好ましく適用できる。

符号の説明

- [0208] 1、100 電気化学素子 (二次電池)
- 10 正極
 - 20 負極
 - 30 固体電解質層またはセパレータ
 - 40 外装缶
 - 50 封口缶
 - 60 ガスケット
 - 200 電極体
 - 300 正極外部端子
 - 400 負極外部端子
 - 500 ラミネートフィルム外装体

請求の範囲

[請求項1] 単斜晶型の結晶構造を有しており、下記一般式（1）を満たす酸化物を含むことを特徴とする電気化学素子用電極活物質。



[前記一般式（1）中、AはLiおよびNaのうちの少なくとも一方の元素、M¹はFe、Mn、Zn、Cu、Ag、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Eu、Y、Bi、La、Ce、Nd、SmおよびGdよりなる群から選択される少なくとも1種の元素、M²はK、Ti、Ni、Zr、V、Mo、TaおよびWよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、0 < x ≤ 1.1、0 ≤ y ≤ 2.4、0 ≤ z ≤ 2、-1 ≤ δ ≤ 2、0 < α ≤ 0.4xである。]

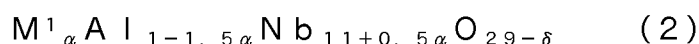
[請求項2] 前記一般式（1）において、元素M¹がFe、ZnおよびCuよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、0 < δ ≤ 2である請求項1に記載の電気化学素子用電極活物質。

[請求項3] 前記一般式（1）で表される酸化物における全Nbに対するNb⁴⁺の比率Z（原子%）が、3.5 ≤ Z ≤ 30である請求項1または2に記載の電気化学素子用電極活物質。

[請求項4] 波長500nmにおける吸光度をA₁、波長600nmにおける吸光度をA₂、および波長700nmにおける吸光度をA₃としたとき、A₁ < A₂の関係を満たし、かつA₃ < A₂の関係を満たす請求項1または2に記載の電気化学素子用電極活物質。

[請求項5] X線光電子分光分析によって求められるNbに対する元素M¹の原子比率Pと、誘導結合プラズマ発光分光分析によって求められるNbに対する元素M¹の原子比率Qとが、P > Qの関係を満たす請求項1～4のいずれかに記載の電気化学素子用電極活物質。

[請求項6] 前記一般式（1）で表される酸化物が、下記一般式（2）を満たすものである請求項1に記載の電気化学素子用電極活物質。



[前記一般式(2)中、 M^1 はZnおよびCuのうちの少なくとも一方の元素であり、 $0 < \alpha \leq 0.4$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.5\alpha$ である。]

[請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の電気化学素子用電極活物質を製造する方法であって、

前記一般式(1)で表される酸化物またはその前駆体を、真空雰囲気下において、カーボン製の容器内で焼成することを特徴とする電気化学素子用電極活物質の製造方法。

[請求項8] 請求項1～6のいずれかに記載の電気化学素子用電極活物質を含有することを特徴とする電気化学素子用電極材料。

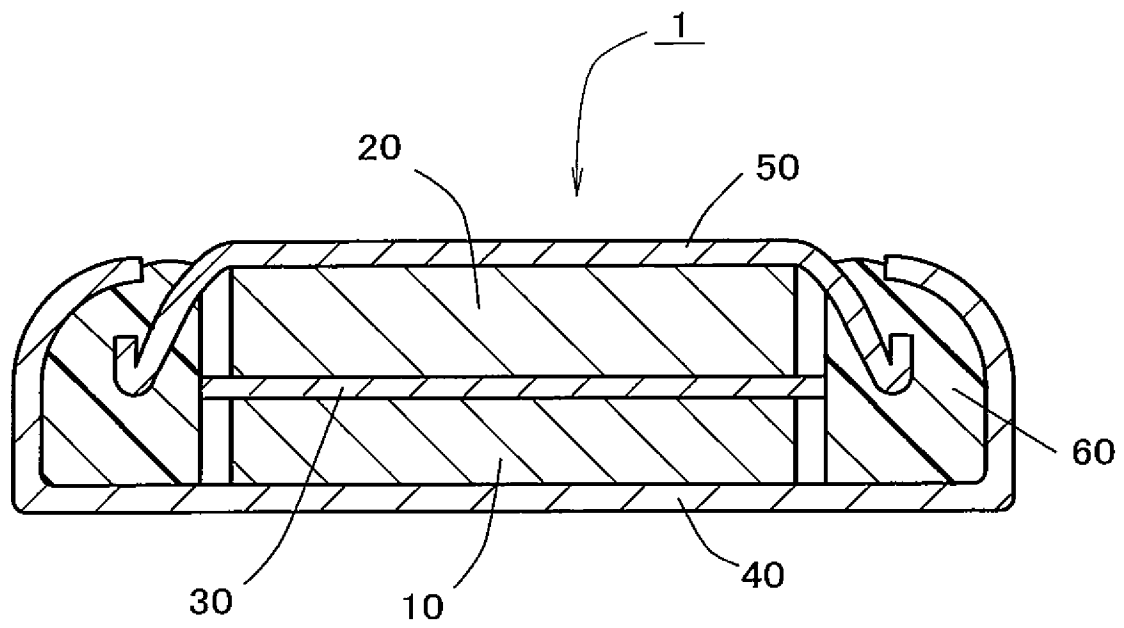
[請求項9] 固体電解質をさらに含有する請求項8に記載の電気化学素子用電極材料。

[請求項10] 請求項1～6のいずれかに記載の電気化学素子用電極活物質を含有するか、または請求項8もしくは9に記載の電気化学素子用電極材料を含有することを特徴とする電気化学素子用電極。

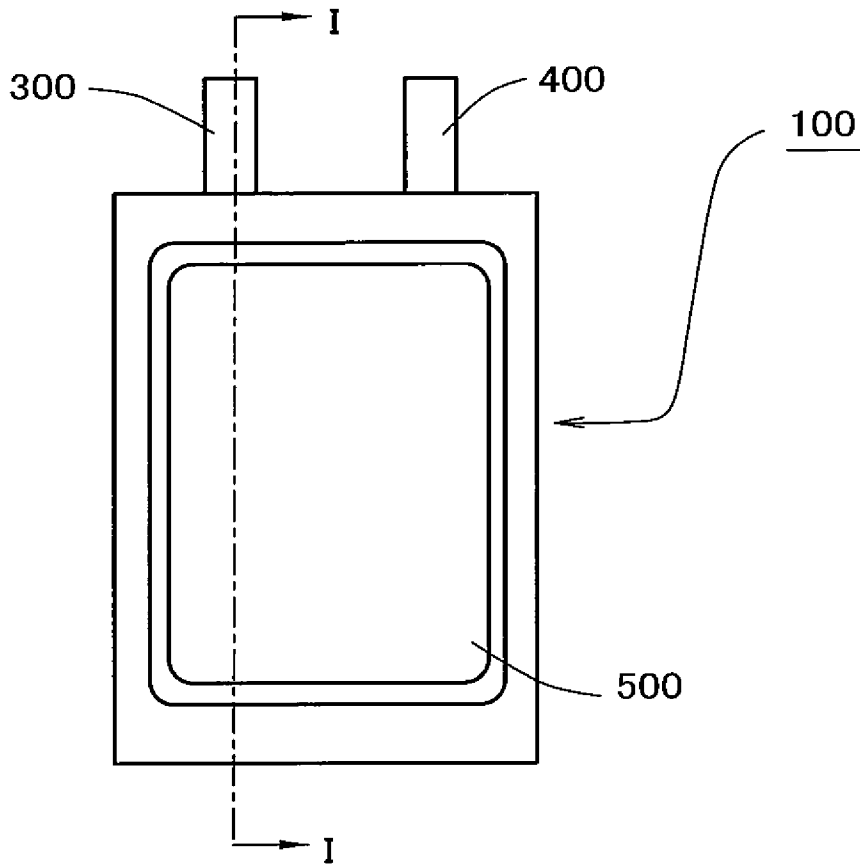
[請求項11] 正極および負極を有し、前記正極および前記負極のいずれか一方が請求項10に記載の電気化学素子用電極であることを特徴とする電気化学素子。

[請求項12] 請求項11に記載の電気化学素子を有することを特徴とする移動体。
。

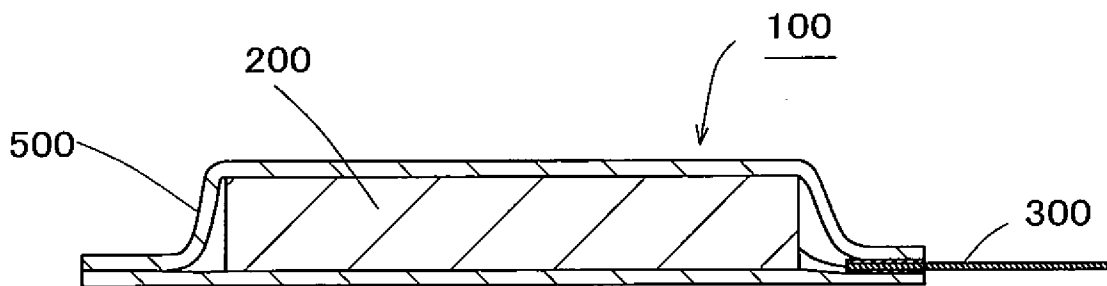
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/034246

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01G 33/00</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/48</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/485</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01G 11/30</i> (2013.01)i; <i>H01G 11/56</i> (2013.01)i		
FI: H01M4/48; H01M4/485; H01M4/62 Z; H01G11/30; H01G11/56; C01G33/00 Z		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
H01M4/00-4/62; C01G33/00; H01G11/30; H01G11/56		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-160729 A (TOSHIBA CORP) 19 September 2019 (2019-09-19) claims 1-5, example 24	1-12
A	CN 107742716 A (HAINAN UNIVERSITY) 27 February 2018 (2018-02-27) claim 1, example 1	1-12
A	JP 2017-134972 A (TAIHEIYO CEMENT CORP) 03 August 2017 (2017-08-03) paragraph [0028], examples 8-9	1-12
A	CN 109904441 A (AAC TECHNOLOGIES (SINGAPORE) CO., LTD.) 18 June 2019 (2019-06-18) claims 1-2, examples 10-21	1-12
A	LOU, Xiaoming et al. New Anode Material for Lithium-Ion Batteries: Aluminium Niobate (AINb11029). ACS Applied Materials Interfaces. 04 February 2019, vol. 11, pp. 6089-6096 p. 6090, right column, lines 23-66	1-12
P, X	WO 2021/074594 A1 (ECHION TECHNOLOGIES LIMITED) 22 April 2021 (2021-04-22) specification, p. 20, lines 31-34, p. 23, lines 3-8, p. 28, lines 1-12, table 1	1-8, 10-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
26 November 2021		07 December 2021
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		
		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/034246

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-160729	A	19 September 2019	US 2019/0288283 A1 claims 1-5, example 24	
				EP 3539927 A1	
				CN 110277556 A	

CN	107742716	A	27 February 2018	(Family: none)	

JP	2017-134972	A	03 August 2017	(Family: none)	

CN	109904441	A	18 June 2019	(Family: none)	

WO	2021/074594	A1	22 April 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 33/00(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01G 11/30(2013.01)i; H01G 11/56(2013.01)i FI: H01M4/48; H01M4/485; H01M4/62 Z; H01G11/30; H01G11/56; C01G33/00 Z		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/00-4/62; C01G33/00; H01G11/30; H01G11/56 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2019-160729 A (株式会社東芝) 19.09.2019 (2019-09-19) 請求項1-5, 実施例24	1-12
A	CN 107742716 A (HAINAN UNIVERSITY) 27.02.2018 (2018-02-27) 請求項1, 実施例1	1-12
A	JP 2017-134972 A (太平洋セメント株式会社) 03.08.2017 (2017-08-03) 段落0028, 実施例8-9	1-12
A	CN 109904441 A (AAC TECHNOLOGIES (SINGAPORE) CO., LTD.) 18.06.2019 (2019-06-18) 請求項1-2, 実施例10-21	1-12
A	LOU Xiaoming et al., New Anode Material for Lithium-Ion Batteries: Aluminium Niobate (AlNb11029), ACS Applied Materials Interfaces, 2019.02.04, Vol 11, pp. 6089-6096 第6090頁右欄第23-66行	1-12
P, X	WO 2021/074594 A1 (ECHION TECHNOLOGIES LIMITED) 22.04.2021 (2021-04-22) 明細書第20頁第31-34行, 第23頁第3-8行, 第28頁第1-12行, 表1	1-8, 10-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	26.11.2021	国際調査報告の発送日 07.12.2021
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 森 透 4X 8394 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/034246

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
JP	2019-160729	A	19.09.2019	US 2019/0288283	A1	
				請求項1-5, 実施例24		
				EP 3539927	A1	
				CN 110277556	A	

CN	107742716	A	27.02.2018	(ファミリーなし)		

JP	2017-134972	A	03.08.2017	(ファミリーなし)		

CN	109904441	A	18.06.2019	(ファミリーなし)		

WO	2021/074594	A1	22.04.2021	(ファミリーなし)		
