

(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
2020年4月2日(02.04.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/067425 A1

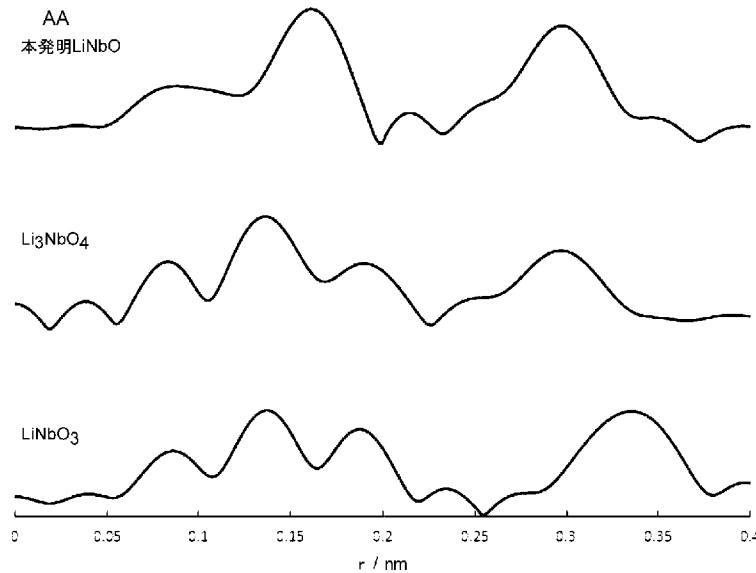
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01G 33/00 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/038154
- (22) 国際出願日: 2019年9月27日(27.09.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2018-182980 2018年9月27日(27.09.2018) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.)

[JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者: 鷲田 大輔 (WASHIDA, Daisuke); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 井手仁彦 (IDE, Hitohiko); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 光本 徹也 (MITSUMOTO, Tetsuya); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 大村 淳 (OMURA, Jun); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 薦田 康夫 (KOMODA, Yasuo); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 柴田 泰宏 (SHIBATA, Yasuhiro); 〒3620021 埼

(54) Title: ACTIVE MATERIAL, AND POSITIVE ELECTRODE MIXTURE AND SOLID-STATE BATTERY THAT USE SAID ACTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 活物質、それを用いた正極合剤及び全固体電池



AA LiNbO according to present invention

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an active material with which it is possible to improve battery performance by reducing resistance at an interface with a sulfide solid electrolyte. In a radius vector distribution function obtained through measurement of an X-ray absorption fine structure, this active material shows at least one peak in a range of 0.145-0.185 nm, and at least one peak in a range of 0.28-0.31 nm. The active material is intended for use in a solid-state battery. It is preferable for the active material to have core material particles and a covering layer disposed on the surface of said core material particles.



WO 2020/067425 A1

玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鋳業株式会社内 Saitama (JP). 田平 泰規 (TABIRA, Yasunori); 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鋳業株式会社内 Saitama (JP). 前田 知志 (MAEDA, Tomoyuki); 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鋳業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 翔和国際特許事務所 (SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目 5 番 7 号 N I K K E N 赤坂ビル 7 階 Tokyo (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 硫化物固体電解質との界面抵抗を低減し、電池性能の向上を図ることが可能な活物質を提供することを目的とする。X線吸収微細構造の測定によって得られる動径分布関数において、0.145 nm以上 0.185 nm以下の範囲にピークが少なくとも1つ観察されるとともに、0.28 nm以上 0.31 nm以下の範囲にピークが少なくとも1つ観察される活物質である。この活物質は全固体電池に用いられるものである。活物質は、芯材粒子と、該芯材粒子の表面に配置された被覆層とを有することが好適である。

明 細 書

発明の名称：活物質、それを用いた正極合剤及び全固体電池

技術分野

[0001] 本発明は、全固体電池に用いられる活物質に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が大きく、小型化及び軽量化が容易であることから、ノート型パソコン、携帯電話機等の携帯型電子機器などの電源として広く用いられている。また、最近では、電気自動車やハイブリッド電気自動車などに搭載される高出力・高容量のリチウムイオン二次電池の開発が進められている。

[0003] 現在、多くのリチウムイオン二次電池には、可燃性の有機溶剤を含む電解液が使用されている。このため、短絡などにより電池が高温となった場合に電解液が発火する危険性がある。これに対して、電解液の代わりに固体電解質を使用し、可燃性の有機溶剤を含まない全固体電池は、発火の危険性が小さくなるため、安全性と高エネルギー密度とを兼ね備えた電池として実用化が期待されている。

[0004] 全固体電池に用いる固体電解質の一つとして、硫化物固体電解質が検討されている。しかし硫化物固体電解質を含む全固体電池は、これに対して充放電を行うと、電極活物質と硫化物固体電解質との界面抵抗が高くなり、リチウムイオンの移動が制限されるという問題点がある。この理由は、電極活物質と硫化物固体電解質とが反応することにより、それらの界面に抵抗層が形成されるためであると考えられている。この問題に対して、例えば特許文献1においては、正極活物質の表面を特定の化合物で被覆することにより、界面抵抗の上昇を抑制することが試みられている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：US2018/0219229A1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来、活物質に関して様々な技術が提案されている。一方、電池性能の更なる向上が求められている現在、硫化物固体電解質との界面抵抗を低減することが可能な活物質が求められている。

[0007] 本発明は、前記の問題に鑑み、硫化物固体電解質との界面抵抗を低減し、電池性能の向上を図ることが可能な活物質を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、X線吸収微細構造の測定によって得られる動径分布関数において、0.145 nm以上0.185 nm以下の範囲にピークが少なくとも1つ観察されるとともに、0.28 nm以上0.31 nm以下の範囲にピークが少なくとも1つ観察され、且つ全固体電池に用いられる活物質を提供するものである。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、硫化物固体電解質との界面抵抗を低減し、電池性能の向上を図ることが可能な活物質が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、リチウム及びニオブを含む酸化物を対象として測定されたX線吸収微細構造の測定によって得られる動径分布関数である。

[図2]図2は、実施例で得られた正極活物質を対象として測定されたX線吸収微細構造の測定によって得られる動径分布関数である。

[図3]図3は、実施例及び比較例で得られた正極活物質を対象として測定されたX線吸収微細構造の測定によって得られる動径分布関数である。

[図4]図4は、実施例及び比較例で得られた正極活物質を用いて得られた電池における界面抵抗を示すグラフである。

[図5]図5は、実施例1正極活物質を対象として測定されたX線吸収微細構造の測定によって得られる動径分布関数にピークが存在するか否かを判定する

方法を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明は、全固体電池に用いられる活物質に関するものである。

[0012] A. 活物質

本発明の活物質は、X線吸収微細構造（以下「XAFS」ともいう。）の測定によって得られる動径分布関数において、0.145 nm以上0.185 nm以下の範囲にピークが少なくとも1つ観察されるとともに、0.28 nm以上0.31 nm以下の範囲にピークが少なくとも1つ観察される。

[0013] 詳細には、図1に示すとおり、本発明の活物質は、XAFSの測定によって得られる動径分布関数において、0.145 nm以上0.185 nm以下の範囲にピークが少なくとも1つ観察される。ピーク位置は、ピーク頂点の位置により特定される。なお、ピークの定義については後述する。

本発明において観察されるピーク位置は、例えば、0.148 nm以上であってよく、0.151 nm以上であってよく、0.154 nm以上であってよい。一方、前記ピーク位置は、例えば、0.180 nm以下であってよい。

前記範囲に観察されるピークは、少なくとも1つであればよく、例えば1つのみであってよく、2つ以上であってよい。これとともに本発明の活物質は、0.28 nm以上0.31 nm以下の範囲にピークが少なくとも1つ観察される。本発明において観察されるピーク位置は、例えば、0.285 nm以上であってよい。一方、前記ピーク位置は、例えば、0.310 nm以下であってよく、0.308 nm以下であってよい。

[0014] 本発明の活物質は、好適には、芯材粒子と、該芯材粒子の表面に配置された被覆層とを有する。

ここで、本発明の活物質における被覆層は、Li及びNbを含む酸化物を有する。Li及びNbを含む酸化物には種々のものが知られているところ、本発明においては、特定の化学構造を有する酸化物を用いる。以下、この酸

化物のことを便宜的に「LiNbO」と表記する。本発明で用いられるLiNbOは、活物質に対するX線吸収微細構造（以下「XAFS」ともいう。）の測定によって得られる動径分布関数において、特定の原子間距離にピークが観察されることによって特徴付けられる。具体的には、図1に示す動径分布関数の横軸は、ニオブ原子の位置を基準とした原子間距離を示している。縦軸は、ニオブの周囲に位置する原子の存在確率を示している。0.145nm以上0.185nm以下の範囲に観察されるピークは、ニオブ原子と酸素原子との距離に相当するものであり、0.28nm以上0.31nm以下の範囲に観察されるピークはニオブ原子どうしの距離に相当するものである。XAFSから得られる動径分布関数において、上述した所定の範囲にピークが観察されるLiNbOを被覆層に含有させることで、本発明の活物質は、硫化物固体電解質との界面抵抗の増加を抑制し、結果として電池性能の向上を図ることが可能である。

[0015] 動径分布関数にピークが観察されるとは、動径分布関数が上に凸のような部分やショルダー部分を含んでいてもよいことを意味する。動径分布関数の横軸を x 、縦軸を y とする関数 $y = f(x)$ を2回微分することにより得られたに二次導関数が極小値を持つ場合のことをピークを有すると定義する。本発明においてはOrigin 9.1 (Light Stone社製)を用いて動径分布関数を2回微分することによりピークの有無の判定を行った。なお、例えば、後述する実施例1においては、図5に示すように、0.145nm以上0.185nm以下の範囲に観察されるピークについて動径分布関数を2回微分することにより極小値を持つ。このことから、実施例1は、0.145nm以上0.185nm以下の範囲にピークが観察されると言える。

[0016] 上述のとおり、本発明で好適に用いられるLiNbOは、XAFSから得られる動径分布関数における特定の原子間距離の所定の位置にピークを有するものである。このこととは対照的に、これまで知られているLi-Nb-O系の化合物は、XAFSから得られる動径分布関数において、本発明で規

定する所定の位置にピークを有するものではない。例えば図1に示すとおり、従来知られているLi-Nb-O系の化合物の一種であるLiNbO₃は、0.145nm以上0.185nm以下の範囲、及び0.28nm以上0.31nm以下の範囲にピークは観察されない。また、従来知られているLi-Nb-O系の化合物の別の一種であるLi₃NbO₄は、0.28nm以上0.31nm以下の範囲にピークが観察されるものの、0.145nm以上0.185nm以下の範囲にピークは観察されない。このように、本発明で好適に用いられるLiNbOは、これまでに知られていない新規な構造を有する。

[0017] XAFSは、物質にX線を照射することで得られる吸収スペクトルを解析する手法である。物質にX線を照射することで得られる吸収スペクトルには、物質中に含まれる元素特有の急峻な立ち上がり、すなわち吸収端が観察される。この吸収端近傍±50eV程度に現れる微細構造はXANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) と呼ばれる。また、吸収端から高エネルギー側1000eV程度に現れる振動構造はEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼ばれる。XANESとEXAFSを合わせた領域がXAFSと呼ばれる。XAFSによれば、試料中の着目元素周囲の局所構造（原子間距離、配位数）や、化学状態（価数、配位構造）の評価が可能である。またXAFSは非破壊測定法であり、且つ物質の最表面の情報から得られる測定方法であることから、本発明の活物質そのものを測定対象として用いることができ、且つ活物質における被覆層の情報を得ることができる。

[0018] 本発明において、活物質のXAFSを測定するには、以下に述べる手順で操作を行う。

試料調製

試料をメノウ乳鉢で粉砕した後、窒化ホウ素粉末と混合し、直径10mm、厚さ約1mmの錠剤にする。測定する試料に含まれるNbの濃度や、ニオブ化合物及び芯材粒子を構成する化合物の吸収係数に応じて、試料と窒化ホ

ウ素の分量を適宜最適にする。

[0019] Nb-K端のXAFSを測定するときの条件は以下のとおりである。

- ・実験施設：Spring-8
- ・実験ステーション：BL14b2
- ・分光器：モノクロメータSi(311)
- ・高次光除去：Rhコートミラー2.4mrad×2枚
- ・入射X線サイズ：縦1mm×横5mm(試料前スリットサイズ)
- ・測定法：透過法
- ・検出器：イオンチャンバー
- ・測定吸収端：Nb-K吸収端(18986eV)

各入射X線エネルギー(E、x軸)において、 I_0 、 I_t を測定し、次式により、X線吸光度(y軸)を求め、x軸-y軸でプロットすることにより、XAFSスペクトルを得た。

$$\text{X線吸光度 } \mu_t = -\ln(I_t/I_0)$$

[0020] 以上のようにして得られたデータに基づき動径分布関数を取得して原子間距離を決定するには、以下に述べる手順で操作を行う。

EXAFSスペクトルをフーリエ変換して得られる動径分布関数について説明する。

解析ソフトウェアとして「Athena」(Demeter ver. 0.9.25)を用いる。

初めに、同ソフトにてXAFSスペクトルを読み込んだ後に、バックグラウンド吸収であるPre-edge領域(吸収端から-150~-45eV程度の領域)と、Post-edge領域(吸収端から150~1300eV程度の領域)とをフィッティングして、XAFSスペクトルを規格化する。次にEXAFSスペクトル($\chi(k)$)を抽出するために、スプライン曲線でフィッティングを行う。同ソフトでの解析においてスプライン曲線のフィッティングに用いたパラメータは以下の値である。

- ・Rbkg=1

- ・ Spline range in k : 1 ~ 15
- ・ Spline clamps low : None、 high : None
- ・ k-weight = 3
- ・ Plotting k-weights : 3

最後に EXAFS スペクトル ($\chi(k)$) をフーリエ変換して、動径分布関数を示すスペクトルを得る。同ソフトでのフーリエ変換のパラメータは、以下の値を用いた。

- ・ k-range : 3.5 ~ 11.5
- ・ dk : 1
- ・ window : Hanning
- ・ arbitrary k-weight : 1
- ・ phase correction : 未使用

[0021] 活物質と硫化物固体電解質との界面抵抗を一層小さくする観点から、本発明の活物質はその水分率が一定の範囲に調整されていることが有利である。詳細には、活物質の水分率が過度に高いと、活物質と硫化物固体電解質との間の界面抵抗が上昇する場合がある。

[0022] 活物質における芯材粒子が層状化合物を含む場合、該活物質は、カールフィッシャー法によって測定された 110°C までの水分率 B (質量 ppm) は、例えば、50 ppm 以上であってもよく、150 ppm 以上であってもよく、200 ppm 以上であってもよい。一方、前記水分率 B は、例えば、8000 ppm 以下であってもよく、5000 ppm 以下であってもよく、3500 ppm 以下であってもよく、3000 ppm 以下であってもよい。

活物質における芯材粒子がスピネル型化合物を含む場合、該活物質は、カールフィッシャー法によって測定された 110°C までの水分率 B (質量 ppm) は、例えば、1 ppm 以上であってもよく、50 ppm 以上であってもよく、100 ppm 以上であってもよく、200 ppm 以上であってもよい。一方、前記水分率 B は、例えば、8000 ppm 以下であってもよく、5000 ppm 以下であってもよく、3500 ppm 以下であってもよく、2

000 ppm以下であってもよく、1000 ppm以下であってもよい。

[0023] 活物質における芯材粒子が層状化合物を含む場合、該活物質は、カールフィッシャー法によって測定された250℃までの水分率（質量 ppm）が、例えば350 ppm以上であってもよく、380 ppm以上であってもよく、400 ppm以上であってもよい。一方、前記水分率は、例えば10000 ppm以下であってもよく、6000 ppm以下であってもよく、3000 ppm以下であってもよい。

また、活物質における芯材粒子がスピネル型化合物を含む場合、該活物質は、カールフィッシャー法によって測定された250℃までの水分率（質量 ppm）が、例えば、100 ppm以上であってもよく、150 ppm以上であってもよく、200 ppm以上であってもよく、250 ppm以上であってもよく、300 ppm以上であってもよく、350 ppm以上であってもよく、380 ppm以上であってもよく、400 ppm以上であってもよい。一方、前記水分率は、例えば、10000 ppm以下であってもよく、6000 ppm以下であってもよく、3500 ppm以下であってもよく、3000 ppm以下であってもよい。

[0024] 本発明の活物質は、そのBET比表面積A（ m^2/g ）が、 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよく、 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよく、 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよく、 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。

[0025] 更に、本発明の活物質は、BET比表面積A（ m^2/g ）に対するカールフィッシャー法によって測定された110℃までの水分率B（質量 ppm）の比であるB/Aの値が、例えば1以上であってもよく、20以上であってもよく、40以上であってもよく、50以上であってもよく、100以上であってもよく、200以上であってもよい。一方、前記B/Aの値は、例えば8000以下であってもよく、5000以下であってもよく、3500以下であってもよく、2000以下であってもよく、1000以下であってもよく、

く、1000未満であってもよい。

上述した B/A の値は、活物質を構成する物質の種類に応じて、適切な範囲を選定することが、活物質と硫化物固体電解質との界面抵抗を一層低減させるといった観点から有利である。

詳細には、芯材粒子が、コバルト酸リチウム ($LiCoO_2$) やニッケルコバルトマンガン酸リチウム ($Li(Ni, Co, Mn)O_2$) などの層状化合物から構成されている場合には、 B/A の値は、例えば、50以上であってもよく、100以上であってもよく、200以上であってもよい。一方、前記 B/A の値は、例えば、8000以下であってもよく、5000以下であってもよく、2000以下であってもよい。

また、芯材粒子が、ニッケルマンガン酸リチウム ($LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$) などのスピネル型化合物から構成される場合には、 B/A の値は、例えば、5以上であってもよく、20以上であってもよく、50以上であってもよく、100以上であってもよく、150以上であってもよく、200以上であってもよい。一方、前記 B/A の値は、8000以下であってもよく、5000以下であってもよく、2000以下であってもよい。

[0026] なお、当該技術分野においてこれまでは、一般に、活物質の水分率は低ければ低いほど好ましいと考えられてきた。この理由は、硫化物固体電解質が水と反応して劣化すると考えられていたからである。しかし本発明者の詳細な検討の結果、活物質の水分率が過度に低い場合にも、活物質と硫化物固体電解質との間の界面抵抗が上昇する傾向にあることが判明した。この理由は、活物質に若干量の水分が存在することで、活物質と硫化物固体電解質との密着性が高まり、良好な界面が形成され、そのことに起因して界面抵抗が低下するためであると本発明者は考えている。なお、活物質の水分率の測定の対象となる水は、活物質に含まれる付着水及び結晶水の双方を包含する。

[0027] 活物質の水分率に関し、カールフィッシャー法によって測定された水分率 B を、 BET 比表面積 A で除す理由は、活物質の水分率を規格化するためである。カールフィッシャー法によって水分率を測定する手順は、以下のとお

りである。すなわち、カールフィッシャー水分計を用いて、110℃又は250℃に測定サンプルを加熱し、放出された水分量（ppm）を測定する。測定はアルゴン雰囲気中で行い、例えば測定装置として899 Coulometer（Metrohm社製）と860 KF Thermoprep（Metrohm社製）を用いる。

一方、BET比表面積は、測定装置として全自動比表面積測定装置Mac sorb（株式会社マウンテック製）を用い、BET1点法によって求める。具体的には、サンプルをガラスセル（標準セル）に秤量し、窒素ガスでガラスセル内を置換した後、前記窒素ガス雰囲気中で250℃15分間、熱処理する。その後、窒素・ヘリウム混合ガスを流しながら、4分間冷却を行う。冷却後、サンプル（粉体）をBET1点法にて測定する。なお、冷却時及び測定時の吸着ガスは、窒素30%：ヘリウム70%の混合ガスを用いる。

[0028] 活物質のB/Aの値は、例えば、後述する方法によって活物質を製造した後に、該活物質を熱処理したり、あるいは真空加熱乾燥したりすることで調整できる。

[0029] 本発明の活物質は、所定の界面抵抗を有することが好ましい。特に、活物質における芯材粒子が層状化合物を含む場合、活物質の界面抵抗は、例えば、40Ω以下であることが好ましく、30Ω以下、25Ω以下、更には15Ω以下であることが好ましい。なお、界面抵抗の測定は、例えば後述する実施例と同様とすることができるため、ここでの記載は省略する。

[0030] 活物質に含まれるLiNbO₃の割合を、便宜上、活物質の質量に対するニオブの質量の割合として表すると、例えば、0.01質量%以上であってもよく、0.1質量%以上であってもよく、0.5質量%以上であってもよい。一方、前記割合は、例えば、10質量%以下であってもよく、5質量%以下であってもよく、3質量%以下であってもよい。当該割合は、活物質を溶解した溶液を対象としたICP発光分光分析法によって求めることができる。また、当該割合は、後述する活物質の製造方法において、使用するニオブ源化合物の量を調整することでコントロールできる。

[0031] 活物質の表面に炭酸イオンが存在する場合、炭酸イオンの量は所定の範囲内であることが好ましい。これにより、活物質と硫化物固体電解質との界面抵抗を効果的に低減することができるからである。活物質の表面に存在する炭酸イオンの量は、活物質に対して2.0質量%未満であることが好ましく、中でも1.5質量%未満、その中でも1.0質量%未満、更にその中でも0.5質量%未満、更にその中でも0.35質量%未満、更にその中でも0.30質量%未満、更にその中でも0.20質量%未満であることが好ましい。

芯材粒子が層状化合物を含む場合、活物質の表面に存在する炭酸イオンの量は、活物質に対して0.35質量%未満であることが好ましく、中でも0.30質量%未満、その中でも0.20質量%未満であることが更に好ましい。

一方、芯材粒子がスピネル型化合物を含む場合、活物質の表面に存在する炭酸イオンの量は、活物質に対して2.0質量%未満であることが好ましく、中でも1.5質量%未満、その中でも1.0質量%未満、更にその中でも0.5質量%未満、更にその中でも0.3質量%未満であることが好ましい。

活物質の表面に存在する炭酸イオンの量を低下させる方法としては、例えば、窒素雰囲気下や酸素雰囲気下などの二酸化炭素を含まない雰囲気中で焼成する方法が挙げられる。

[0032] 炭酸イオンの量の測定方法としては、例えば以下のような方法が挙げられる。すなわち、0.48gの活物質を、純水48mlに入れて5分攪拌した後、ろ過を行う。このようにして炭酸イオンを抽出した液を対象としてイオンクロマトグラフィー測定を行い、 CO_3^{2-} を定量することで、炭酸イオンの量を求めることができる。

なお、測定装置には、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 DIONEX ICS-2000を用い、カラムにDIONEX IonPac AS17-C、キャリア液（溶離液）に水酸化カリウムを用い、35℃の条

件下で測定を行うことができる。

[0033] 活物質は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積50容量%における体積累積粒径 D_{50} が、例えば $20\mu\text{m}$ 以下、中でも $15\mu\text{m}$ 未満、その中でも $1\mu\text{m}$ 超 $10\mu\text{m}$ 未満、その中でも更に $2\mu\text{m}$ 超 $8\mu\text{m}$ 以下であることがより一層好ましい。 D_{50} が $20\mu\text{m}$ 以下であることにより、例えば活物質を正極合剤に用いた場合に、当該正極合剤中の硫化物固体電解質と良好な接触を確保でき、活物質中のリチウムイオン利用率を高めることができる。また D_{50} が $1\mu\text{m}$ より大きいことにより、粒子が凝集してスラリー粘度が上昇するのを防ぐことができる。活物質の D_{50} を前記範囲に調整するには、スプレードライ造粒法や転動流動層造粒法の運転条件の調整、あるいは解砕条件の調整等を行えばよいが、これらの調整方法に限定されるものではない。

[0034] 以下、本発明の活物質の好適な実施形態である、芯材粒子及び被覆層を備えた活物質に関し、それを構成する該芯材粒子及び該被覆層について説明する。

[0035] 1. 芯材粒子

芯材粒子は、活物質として機能するものであればよく、特に限定されない。芯材粒子は、例えば、リチウム金属複合酸化物を含んでいてもよい。リチウム金属複合酸化物としては、公知のリチウム金属複合酸化物を用いることができる。リチウム金属複合酸化物における金属としては、例えば遷移元素及び典型元素の双方を用いることができ、好ましくは遷移元素が用いられる。リチウム金属複合酸化物としては、例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム ($\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、及びニッケルマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) などのリチウム遷移金属酸化物が挙げられる。これらの酸化物の構造は、特に制限されるものではなく、例えば層状岩塩型化合物であってもよく、あるいはスピネル型化合物であってもよい。

スピネル型化合物の芯材粒子は、Li、Mn及びOとこれら以外の1種類以上の元素を含む粒子である。また、添加元素として、Na、Mg、Al、P、K、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、In、Ta、W、Re及びCeからなる群から選択される1種以上の元素の組み合わせで添加することが可能である。この中でもNa、Mg、Al、P、K、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Zr、Nb、Mo及びWからなる群から選択されるのが好ましい。

更に、下記のとおり、添加元素種・添加元素量を選定することで、主に金属Li基準電位で、4.5V以上の作動電位を発現することができる。すなわち、スピネル型化合物の芯材粒子を、Li、Mn及びOとこれら以外の1種類以上の元素を含む粒子とし、前記の「これら以外の1種類以上の元素」のうち、少なくとも1元素がNi、Co、Feからなる群から選択される元素M1とすることができる。芯材粒子に含まれるM1元素の量は、芯材粒子中の全元素に対して、例えば7質量%以上であることが好ましく、中でも9質量%以上であることが好ましく、その中でも11質量%以上であることが好ましい。一方、芯材粒子に含まれるM1元素の量は、芯材粒子中の全元素に対して、例えば35質量%以下が好ましく、30質量%以下が好ましく、25質量%が好ましい。これらの元素が含まれると、主に金属Li基準電位で、4.5V以上の作動電位を発現する。M1元素以外にもM2元素を含んでもよく、M2元素としては、Na、Mg、Al、P、K、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、In、Ta、W、Re及びCeからなる群から選択される1種以上の元素の組み合わせからであればよい。前記のM2元素の中でもNa、Mg、Al、P、K、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Zr、Nb、Mo及びWからなる群から選択されるのが好ましい。

[0036] 芯材粒子がリチウム金属複合酸化物を含む場合、芯材粒子におけるリチウム金属複合酸化物の含有量は、例えば80質量%以上であってもよく、90質量%以上であってもよく、95質量%以上であってもよい。また、芯材粒

子は、リチウム金属複合酸化物のみからなるものであってもよい。リチウム金属複合酸化物は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせる用いてもよい。

[0037] 2. 被覆層

芯材粒子の表面に配置される被覆層は、芯材粒子の表面を満遍なく被覆していてもよく、あるいは芯材粒子の表面の一部が露出するように、部分的に芯材粒子の表面を被覆していてもよい。すなわち、被覆層は、本発明の効果が得られる程度に芯材粒子の表面を被覆することが好ましい。具体的には、被覆層の被覆率は、例えば、50%以上であってもよく、70%以上であってもよく、90%以上であってもよく、100%であってもよい。

[0038] 被覆層を構成する材料は、芯材粒子に被覆できる材料であり、且つ本発明の活物質に対し上述したXAFSの測定を行った際に、得られる動径分布関数において所定の位置にピークが観察されるような材料であればよい。このような材料としては、例えば、リチウム(Li)元素及びニオブ(Nb)元素を含む酸化物が挙げられる。Li元素及びNb元素を含む酸化物は、例えば、金属元素としてLi元素、及びNb元素のみを含んでいてもよく、他の金属元素を更に含んでいてもよい。他の金属元素としては、例えば、チタン(Ti)元素やジルコニウム(Zr)元素が挙げられる。被覆層を構成する酸化物に含まれる元素の種類は、正極活物質を対象とした元素マッピングや、X線光電子分光分析(XPS)、走査型透過電子顕微鏡(STEM)と必要に応じてエネルギー分散型X線分析(EDS)を組み合わせる芯材粒子の表面を観察することや、オージェ電子分光分析法により確認することができる。また、正極活物質を溶解した溶液を対象としたICP発光分光分析法によっても元素の種類を同定できる。被覆層を構成する酸化物が、Li元素及びNb元素以外の他の金属元素を含有する場合、Nb元素と他の金属元素の比率は、モル比率で表して、Li元素及びNb元素以外の他の金属元素/Nb元素の値が、例えば0.5以下であることが好ましく、0.3以下であることがより好ましく、0.2以下であることが更に好ましく、0.1以下で

あることが更に好ましい。

[0039] 3. 活物質の製造方法

(1) 芯材粒子の形成

本発明で用いる芯材粒子は、例えばリチウム塩化合物、マンガン塩化合物、ニッケル塩化合物及びコバルト塩化合物などの原料を秤量して混合し、湿式粉碎機等で粉碎した後、造粒し、焼成し、必要に応じて熱処理し、好ましい条件で解砕し、更に必要に応じて分級して得ることができる。この方法に代えて、マンガン塩化合物、ニッケル塩化合物及びコバルト塩化合物を含む水溶液に水酸化ナトリウムなどの塩基性物質を添加して金属複合水酸化物を沈殿させ、次いで該金属複合水酸化物とリチウム塩化合物とを混合して焼成することでも、芯材粒子を得ることができる。

[0040] 原料であるリチウム塩化合物としては、例えば、水酸化リチウム (LiOH)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、硝酸リチウム (LiNO_3)、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、酸化リチウム (Li_2O)、脂肪酸リチウム及びリチウムハロゲン化物等が挙げられる。中でもリチウムの水酸化物、炭酸塩、硝酸塩が好ましい。

[0041] マンガン塩化合物としては、例えば、炭酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガン及び二酸化マンガン等が挙げられる。中でも炭酸マンガン及び二酸化マンガンが好ましく、電解法によって得られる電解二酸化マンガンが特に好ましい。

ニッケル塩化合物としては、例えば、炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、オキシ水酸化ニッケル、水酸化ニッケル及び酸化ニッケル等が挙げられ、中でも炭酸ニッケル、水酸化ニッケル及び酸化ニッケルが好ましい。

コバルト塩化合物としては、例えば、塩基性炭酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、オキシ水酸化コバルト、水酸化コバルト及び酸化コバルト等が挙げられ、中でも塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、酸化コバルト及びオキシ水酸化コバルトが好ましい。

[0042] 上述した原料の混合は、水や分散剤などの液媒体を加えて湿式混合してスラリー化させることが好ましい。そして、後述するスプレードライ法を採用する場合には、得られたスラリーを湿式粉砕機で粉砕することが好ましいが、乾式粉砕しても構わない。

[0043] 上述した造粒の方法は、前工程で粉砕された各種原料が分離せずに造粒粒子内で分散していれば湿式でも乾式でもよい。例えば、押し出し造粒法、転動造粒法、流動造粒法、混合造粒法、噴霧乾燥造粒法、加圧成型造粒法及びロール等を用いたフレーク造粒法等が挙げられる。

[0044] 湿式造粒した場合には、焼成前に十分に乾燥させることが必要である。乾燥方法としては、噴霧熱乾燥法、熱風乾燥法、真空乾燥法、フリーズドライ法などの公知の乾燥方法によって乾燥させればよく、中でも噴霧熱乾燥法が好ましい。噴霧熱乾燥法は、熱噴霧乾燥機（スプレードライヤー）を用いて行うことが好ましい。

[0045] 焼成は、焼成炉にて、大気雰囲気下、酸素ガス雰囲気下、酸素分圧を調整した雰囲気下、二酸化炭素ガス雰囲気下又はその他の雰囲気下において、例えば700℃より高く、1000℃未満の温度、好ましくは750℃以上1000℃以下、より好ましくは800℃以上950℃以下の温度にて0.5時間以上30時間以下で保持することが好ましい。この際、遷移金属が原子レベルで固溶し単一相となる焼成条件を選択することが好ましい。焼成炉の種類は特に限定されず、例えばロータリーキルン、静置炉及びその他の焼成炉を用いて焼成することができる。

[0046] 焼成後の熱処理は、結晶構造の調整が必要な場合に行うことが好ましく、例えば大気雰囲気下、酸素ガス雰囲気下又は酸素分圧を調整した雰囲気下などの酸化雰囲気の条件で熱処理を行う。

[0047] (2) 被覆層の形成

前記のようにして得られた芯材粒子の表面に被覆層を形成する方法としては、リチウム源化合物及びニオブ源化合物を含有する処理液と芯材粒子とを接触させればよい。リチウム源化合物としては、例えば水酸化リチウム、硫

酸リチウム、塩化リチウムなどを用いることができる。ニオブ源化合物としては、例えばペルオキシニオブ酸アンモニウム、などを用いることができる。これらの化合物を水に溶解した処理液と芯材粒子とを混合してスラリーとし、該スラリーを90℃以上で加熱することによりリチウム原料とペルオキシニオブ酸アンモニウムが溶液内で反応することにより、LiNbO₃が生成する。LiNbO₃は正極活物質の表面に吸着しやすい性質を持つため、該スラリーを乾燥させることにより、芯材粒子の表面にLiNbO₃を含んで構成された被覆層を形成することができる。リチウム原料とペルオキシニオブ酸アンモニウムを90℃以上に加熱した処理液を用いて、それを芯材粒子に噴霧してもよいし、90℃以上に加熱した処理液からLiNbO₃を精製して被覆に用いてもよい。その後、必要に応じて解砕及び熱処理を行う。

[0048] 処理液の使用量は、活物質に占めるニオブの割合が、例えば、0.01質量%以上であることが好ましく、中でも0.1質量%以上であることが好ましく、特に0.5質量%以上であることが好ましい。一方、前記割合は、例えば、10質量%以下であることが好ましく、中でも5質量%以下であることが好ましく、特に3質量%以下であることが好ましい。前記処理液の濃度は、特に制限されない。

[0049] 前記のスラリーを乾燥することにより特定の構造を有するLiNbO₃を含む被覆層を得ることができる。スラリーを乾燥させるには、例えばスプレードライ造粒法や、転動流動層造粒法を用いることができる。その後必要に応じて熱処理を行えばよく、具体的には、炭酸ガスを極力含まない、酸素や窒素、アルゴン雰囲気下で熱処理することが好ましい。乾燥及び熱処理温度は、好ましくは105℃以上400℃以下、更に好ましくは150℃以上400℃以下、一層好ましくは200℃以上380℃以下とすることができる。より一層好ましくは205℃以上350℃以下とすることができる。熱処理時間は、好ましくは1時間以上20時間以下、更に好ましくは1時間以上15時間以下、一層好ましくは1時間以上10時間以下とする。これによって、XAFSから得られる動径分布関数における特定の原子間距離の位置にピ

ークを有する $LiNbO_3$ を首尾よく生成させることができる。過度に高温で熱処理を行うと、 Li_3NbO_4 （この化合物は、XAFSから得られる動径分布関数における特定の原子間距離の位置にピークを有さない。）が生成することを本発明者は確認している。

[0050] このようにして得られた活物質は、水分率を一層低くするために、例えば再度熱処理を実施したり、活物質を真空加熱乾燥に付したりしてもよい。

[0051] 4. 活物質の用途

本発明の活物質は、通常、正極活物質として用いることができる。また、本発明の活物質は、全固体電池に用いられるものである。特に本発明の活物質は、固体電解質として硫化物固体電解質を含む全固体電池に用いられることが有利である。全固体電池において、本発明の活物質と、硫化物固体電解質との接触部分が存在することにより、本発明の効果を享受することができる。ここで「活物質と、硫化物固体電解質との接触部分が存在する」とは、（ア）正極合剤中に硫化物固体電解質を含有させること（この場合、固体電解質層は非硫化物でも可。）、（イ）正極合剤中に硫化物固体電解質を含有させず、固体電解質層に硫化物固体電解質を含有させること、及び（ウ）正極合剤中に硫化物固体電解質を含有させ、且つ固体電解質層に硫化物固体電解質を含有させることのいずれかを意味する。

[0052] B. 正極合剤

本発明の正極合剤は、活物質と、硫化物固体電解質とを含む。なお、正極合剤に含まれる活物質については、前記「A. 活物質」の項に記載した内容と同様とすることができるため、ここでの記載は省略する。

[0053] 本発明で用いる硫化物固体電解質は、一般的な全固体電池に用いられる硫化物固体電解質と同様とすることができる。本発明における硫化物固体電解質は、例えば、 Li 及び S を含みリチウムイオン伝導性を有するものであってもよい。硫化物固体電解質は、結晶性材料、ガラスセラミックス、ガラスのいずれであってもよい。硫化物固体電解質は、*Argyrodite*型構造の結晶相を有していてもよい。このような硫化物固体電解質としては、例

例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiHa}$ （「Ha」は1種以上のハロゲン元素を示す。）、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Ha}_x$ （Argyrodite型固体電解質、「Ha」は1種以上のハロゲン元素を示し、 $0.2 < x < 2.0$ 又は $0.2 < x < 1.8$ である。）などが挙げられる。

[0054] 本発明の正極合剤に含まれる活物質は、本発明の活物質のみであってもよく、その他の活物質と組み合わせて使用することもできる。その他の活物質としては、前記の公知のリチウム遷移金属複合酸化物からなる粒子が挙げられ、当該粒子は被覆層を有していてもよく、あるいは有していなくてもよい。組み合わせて使用する場合は、活物質全体に対して本発明の活物質を50モル%以上、更に好ましくは70%以上含有していることが好ましい。

[0055] 本発明の正極合剤における硫化物固体電解質の割合は、典型的には10質量%以上50質量%以下である。また、正極合剤は、必要に応じて導電助剤やバインダー等の他の材料を含んでもよい。また、前記正極合剤と溶剤とを混合してペーストを作製し、アルミニウム箔等の集電体上に塗布、乾燥させることによって正極層を作製できる。

[0056] C. 全固体電池

本発明の全固体電池は、正極層、負極層、及び固体電解質層を備え、前記正極層が、上述した正極合剤を含む。

[0057] 本発明の全固体電池は、例えば、前記のようにして作製した正極層、固体電解質層、及び負極層を3層重ねて加圧成型することによって作製できる。

[0058] 前記負極層に用いる負極活物質は、一般的な全固体電池に用いられる負極活物質と同様とすることができる。具体的な負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵放出する材料、例えば炭素材料、シリコン及びSi-Oなどの酸化ケイ素系化合物、スズ系化合物、チタン酸リチウム等の公知の材料を用いることができる。前記炭素材料としては、例えばポリアクリロニトリル、

フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、セルロースなどの有機高分子化合物を焼結したもの、人造黒鉛や天然黒鉛を挙げることができる。前記負極層は、このような負極活物質を用いる以外は正極層の作製と同様にして作製できる。

実施例

[0059] 以下、実施例に基づいて、本発明を更に具体的に説明する。しかし本発明は以下に示す実施例に限定されるものではない。

[0060] [実施例1]

(1A) 芯材粒子の製造

硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンとを溶解した水溶液に、水酸化ナトリウムを供給し、共沈法によって金属複合水酸化物を作製した。この金属複合水酸化物におけるニッケル、コバルト及びマンガンのモル比は、 $Ni : Co : Mn = 0.6 : 0.2 : 0.2$ であった。この金属複合水酸化物を炭酸リチウムと混合し、静置式電気炉を用いて大気下で $720^{\circ}C$ 、5時間仮焼成した後、大気下で $905^{\circ}C$ 、22時間本焼成してリチウム金属複合酸化物を得た。このリチウム金属複合酸化物を乳鉢で解砕し、次いで目開き $53\mu m$ の篩で分級し、篩下のリチウム金属複合酸化物粉体からなる芯材粒子を回収した。芯材粒子は層状岩塩型化合物であり、ニッケル、コバルト及びマンガンのモル比は、前記金属複合水酸化物と同様に、 $Ni : Co : Mn = 0.6 : 0.2 : 0.2$ であった。

[0061] (2A) 活物質（正極活物質）の製造

3.68gの $LiOH \cdot H_2O$ 及び24gのペルオキシニオブ酸アンモニウムを、2000mLの水に溶解して処理液を調製した。この処理液を処理液Aという。前記(1)で得られた芯材粒子200gに処理液Aを添加し、 $90^{\circ}C$ 以上で加熱した。 $90^{\circ}C$ 以上で加熱することにより、リチウム原料とペルオキシニオブ酸アンモニウムとが溶液内で反応する。これにより、芯材粒子の表面に吸着しやすい性質を持つ $LiNbO_3$ が、芯材粒子の表面に生成する。その後、スプレードライ造粒法によって $310^{\circ}C$ で乾燥して正極活物質

を得た。得られた正極活物質の D_{50} は $2.9 \mu\text{m}$ であった。このサンプルは 0.145 nm 以上 0.185 nm 以下の範囲に1本ピークを有し、 0.28 nm 以上 0.31 nm 以下の範囲にも1本ピークを有した。

[0062] [実施例2]

(1A)において、芯材粒子の粒子径を変更した。また(2A)において、処理液Aの作製時に添加する $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の量を 1.7 g とし、且つペルオキシニオブ酸アンモニウムの量を 11.1 g に変更した。これら以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。このサンプルは 0.145 nm 以上 0.185 nm 以下の範囲に1本ピークを有し、 0.28 nm 以上 0.31 nm 以下の範囲にも1本ピークを有した。

[0063] [実施例3]

表1に示す条件を採用した以外は実施例1と同様にして正極活物質を得た。このサンプルは 0.145 nm 以上 0.185 nm 以下の範囲に1本ピークを有し、 0.28 nm 以上 0.31 nm 以下の範囲にも1本ピークを有した。

[0064] [実施例4]

(1A)において、芯材粒子の組成を $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 0.33 : 0.33 : 0.33$ に設定した。また(2A)において、 500 g の芯材粒子と、 6.8 g の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と、 44.4 g のペルオキシニオブ酸アンモニウムとを 2500 mL の水に添加し、スラリーを作製し、乾燥温度を 110°C に設定し、更に乾燥後に熱処理を 350°C で5時間行った。これら以外は実施例1と同様にして正極活物質を得た。このサンプルは 0.145 nm 以上 0.185 nm 以下の範囲に1本ピークを有し、 0.28 nm 以上 0.31 nm 以下の範囲にも1本ピークを有した。

[0065] [実施例5]

(2A)において最後に 120°C で2時間真空乾燥を追加した以外は実施例1と同様にして正極活物質を得た。このサンプルは 0.145 nm 以上 0.185 nm 以下の範囲に1本ピークを有し、 0.28 nm 以上 0.31 nm

m以下の範囲にも1本ピークを有した。

[0066] [実施例6]

(2A)において最後に120°Cで2時間真空乾燥を追加した以外は実施例3と同様にして正極活物質を得た。このサンプルは0.145nm以上0.185nm以下の範囲に1本ピークを有し、0.28nm以上0.31nm以下の範囲にも1本ピークを有した。

[0067] [実施例7]

(2A)においてLiOH・H₂Oを添加しなかったこと、及び熱処理を行わなかったこと以外は実施例4と同様にして正極活物質を得た。このサンプルは0.145nm以上0.185nm以下の範囲に1本ピークを有し、0.28nm以上0.31nm以下の範囲にも1本ピークを有した。

[0068] [実施例8]

(2A)において熱処理を行わなかった以外は実施例4と同様にして正極活物質を得た。このサンプルは0.145nm以上0.185nm以下の範囲に1本ピークを有し、0.28nm以上0.31nm以下の範囲にも1本ピークを有した。

[0069] [実施例9]

(2A)においてLiOH・H₂Oの量を20.3gに変更し、また水を1000mLに変更し、熱処理を行わなかった以外は実施例4と同様にして正極活物質を得た。このサンプルは0.145nm以上0.185nm以下の範囲に1本ピークを有し、0.28nm以上0.31nm以下の範囲にも1本ピークを有した。

[0070] [実施例10]

(1B) 芯材粒子の製造

炭酸リチウムと、電解二酸化マンガんと、水酸化ニッケルと、酸化チタンをそれぞれ秤量した。これらの材料をイオン交換水中へ投入して、湿式粉砕機で粉砕して粉砕スラリーを得た。得られた粉砕スラリーを熱噴霧乾燥させて造粒粉を得た。得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、大気雰囲気

において、900℃で37時間焼成した。焼成物を解砕し、750℃で37時間熱処理した。その後、水洗ろ過を行い、500℃で7時間乾燥させた。解砕を行った後、解砕物を管状型静置炉に設置し、該静置炉内に供給量0.5 L/minで酸素を流入させながら、725℃で5時間熱処理した。熱処理物を目開き53 μmの篩で分級し、篩下のリチウムマンガン含有複合酸化物からなる芯材粒子を回収した。この芯材粒子はXRD測定で、スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物であることを同定した。化学分析の結果、このリチウムマンガン含有複合酸化物は、Li:4.2質量%、Ni:13.0質量%、Mn:42.5質量%、Ti:5.3質量%であった。

[0071] (2B) 活物質（正極活物質）の製造

13.47gのLiOH・H₂Oと、29.30gのペルオキシニオブ酸アンモニウムとを586mLの水に溶解して水溶液を得た。この水溶液を90℃以上で2時間加熱した後に冷却し、LiNbO₅を精製した。前記(1)で得られた芯材粒子2gを、Li濃度を11.4g/Lに調整した水酸化リチウム水溶液18mLに添加し、90℃以上で10分間加熱した。90℃以上で加熱することによりリチウム原料とペルオキシニオブ酸アンモニウムが溶液内で反応することにより、本発明のLiNbO₅が生成し、本発明のLiNbO₅が正極活物質の表面に吸着しやすい性質を持つためである。そこへ9.9mLの水に、精製したLiNbO₅を0.346g溶かして、混合溶液中へ添加して更に混合した。混合溶液をデカンテーションして120℃で乾燥後、350℃で2時間熱処理して正極活物質を得た。このサンプルは0.145nm以上0.185nm以下の範囲に1本ピークを有し、0.28nm以上0.31nm以下の範囲にも1本ピークを有した。

[0072] [比較例1]

本比較例は、(1A)において芯材粒子の組成をNi:Co:Mn=0.33:0.33:0.33に設定し、且つ(1B)において20gの芯材粒子を、0.17gのLiOH・H₂Oと、1.13gのペルオキシニオブ酸アンモニウムとが33mLの水に溶解した処理液に添加し、熱風乾燥炉にて1

20℃で乾燥させて水分を蒸発させた後、大気雰囲気下に500℃で5時間熱処理して正極活物質を得た例である。このサンプルは0.145nm以上0.185nm以下の範囲にピークを有さず、0.28nm以上0.31nm以下の範囲に1本ピークを有した。

[0073] [比較例2]

本比較例は、前記(1B)で得られた芯材粒子そのものを正極活物質として用いた例である。

[0074] [評価]

実施例1、4、及び7~10並びに比較例1で得られた正極活物質について、上述の方法でXAFSを測定して動径分布関数を得た。その結果を図2及び図3に示す。また、実施例及び比較例で得られた正極活物質について、上述の方法でB/Aの値、粒径 D_{50} 、BET比表面積及び水分率(110℃及び250℃)を測定し、以下に述べる方法で固体電解質との界面抵抗又は放電容量を測定した。それらの結果を表1及び表2に示す。

[0075] [界面抵抗の測定]

実施例1ないし9及び比較例1の層状型正極活物質を用い、常法に従って正極層を作製した。具体的には、得られた正極活物質と、硫化物固体電解質(Argyrodite型固体電解質)である $Li_{5.8}PS_{4.8}Cl_{1.2}$ と、導電助剤であるVGCf(登録商標)を80:17:3の質量比で混合して正極合剤を作製し、これを正極層とした。また、負極活物質としてグラファイトを用い、常法に従って負極層を作製した。次に正極層、硫化物固体電解質層(Argyrodite型固体電解質である $Li_{5.8}PS_{4.8}Cl_{1.2}$)、及び負極層をこの順で重ねて加圧成型し全固体電池を作製した。この全固体電池について、初期3サイクル目の充放電を行った後に放電容量の50%まで充電した後、交流インピーダンス測定を行った。測定結果の複素インピーダンス平面プロットであるCole-Coleプロットにおける、横軸との交点から界面抵抗値(Ω)を算出した。結果を図4に示す。

比較例1の界面抵抗値から実施例の界面抵抗値を引いた値を、比較例1の

界面抵抗値で除して、100倍したものを界面抵抗改善率として表1及び表2に記載した。界面抵抗改善率の数値が大きいほど、界面抵抗が小さくなったことを意味する。

測定に使用した機器仕様・条件等は以下のとおりである。

・測定装置：東洋テクニカ（株）SOLARTRON 1255B FREQUENCY RESPONSE ANALYZER

・交流振幅：10mV

・周波数領域： $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^1$ Hz

[0076] [放電容量の測定]

実施例10及び比較例2のようなスピネル型化合物では、活物質と硫化物固体電解質との界面抵抗は非常に大きく、界面抵抗が高いサンプルではほとんど放電容量が得られないことが判った。そこで、スピネル型化合物の場合は放電容量を界面抵抗の代替指標とし、評価を行った。放電容量の増加は界面抵抗の低減を示唆している。

[0077] 具体的には、実施例10及び比較例2のスピネル型正極活物質を用い、常法に従って正極層を作製した。具体的には、得られた正極活物質と、硫化物固体電解質（Argyrodite型固体電解質）である $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{0.8}\text{Br}_{0.8}$ と、導電助剤であるVGCF（登録商標）を60：30：10の質量比で混合して正極合剤を作製し、これを正極層とした。また、負極活物質としてグラファイトを用い、常法に従って負極層を作製した。次に正極層、固体電解質層（Argyrodite型固体電解質である $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{0.8}\text{Br}_{0.8}$ ）、及び負極層をこの順で重ねて加圧成型し全固体電池を作製した。この全固体電池について、0.1Cの電流値で5.0Vまで充電し、更に0.025Cの電流値になるまで定電圧充電を行った後、0.1Cで3.0Vまで放電した容量を初回放電容量として表2に記載した。

[0078]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
芯材粒子	Li[Ni _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2}]O ₂	Li[Ni _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2}]O ₂	Li[Ni _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2}]O ₂	Li[Ni _{0.33} Co _{0.33} Mn _{0.33}]O ₂	Li[Ni _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2}]O ₂	Li[Ni _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2}]O ₂
被覆層の 形成	乾燥温度 (°C)	310	310	320	110	320
	熱処理温度 (°C)	なし	なし	なし	350	なし
	熱処理時間 (h)	なし	なし	なし	5	なし
活物質	正極活物質中の Nbの割合(wt%)	1.7	1.3	1.8	1.9	1.8
	D50 (μm)	2.9	7.7	2.9	4.7	2.9
	比表面積A (m ² g ⁻¹)	2.5	1.3	1.8	1.2	2.1
	110°C水分率B (ppm)	1944	400	821	846	85
評価	250°C水分率 (ppm)	2683	813	1247	1618	749
	残留炭酸イオン (質量%)	0.14	0.11	0.11	0.22	0.1
	B/A	778	306	456	705	40
評価	界面抵抗 (Ω)	15.2	12.7	13.2	15.0	26.0
	界面抵抗改善率 (%)	83	86	85	83	71
	放電容量 (mAh/g)	-	-	-	-	-

[0079] [表2]

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2
芯材粒子	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}]\text{O}_2$	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}]\text{O}_2$	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}]\text{O}_2$	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_4$	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}]\text{O}_2$	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_4$
被覆層の形成	乾燥温度 (°C)	110	110	120	120	-
	熱処理温度 (°C)	なし	なし	なし	500	-
	熱処理時間 (h)	なし	なし	なし	5	-
活物質	正極活物質中の Nb の割合 (wt%)	1.9	1.9	2.0	1.7	-
	D ₅₀ (μm)	3.5	2.5	2.5	4.2	4.8
	比表面積 A (m ² g ⁻¹)	1.5	1.1	3.3	2.4	2.1
	110°C 水分率 B (ppm)	6015	6934	6684	536	966
	250°C 水分率 (ppm)	9108	8777	9143	1491	1330
残留炭酸イオン (質量%)	0.08	0.09	0.27	1.09	0.21	< 0.01
B/A	4145	6105	2054	223	459	153
評価	界面抵抗 (Ω)	31.8	28.4	31.8	-	90.6
	界面抵抗改善率 (%)	65	69	65	-	0
	放電容量 (mAh/g)	-	-	-	81	-

[0080] 図2及び図3に示すXAFSの測定結果から、各実施例の正極活物質は、 0.145 nm 以上 0.185 nm 以下の範囲にピークが1つ観察されるとともに、 0.28 nm 以上 0.31 nm 以下の範囲にピークが1つ観察されることが判る。これに対して比較例1の正極活物質は、 0.28 nm 以上 0.31 nm 以下の範囲にピークが観察されるが、 0.145 nm 以上 0.185 nm 以下の範囲にはピークが観察されないことが判る。

また、表1及び表2に示す結果から明らかとなっており、各実施例で得られた正極活物質を用いた全固体電池は、界面抵抗が低減されたものであることが判る。これに対して比較例1で得られた正極活物質を用いた全固体電池は、界面抵抗が各実施例よりも高いことが判る。また、比較例2で得られた正極活物質を用いた全固体電池は、放電容量が実施例10よりも低く、界面抵抗が高いことが判る。以上のことから、本発明の活物質を用いることにより、電池性能の向上を図れることが判った。

[0081] [実施例11]

31 g の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び 6.4 g のペルオキシニオブ酸アンモニウムを、 450 mL の水に溶解して処理液を調製した。この処理液を処理液Aという。

硫酸リチウム 32 g を 2000 mL の水に溶解して処理液を調製した。この処理液を処理液Bという。

芯材粒子としてスピネル型化合物である $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_4$ を用いた。

芯材粒子 100 g を処理液Aに添加し、 90°C 以上で加熱した後、固液分離により残渣Cを得た。残渣Cと 900 mL の処理液とBを混合し固液分離により残渣Dを得た。残渣Dを 900 mL の処理液Bと混合し固液分離により残渣Eを得た。残渣Eを 120°C で2時間乾燥させて正極活物質を得た。 90°C 以上で加熱する理由は、リチウム原料とペルオキシニオブ酸アンモニウムとが溶液内で反応することによって、本発明の LiNbO が生成し、本発明の LiNbO が正極活物質の表面に吸着しやすい性質を持つためである

。

得られた正極活物質は0.145 nm以上0.185 nm以下の範囲にピークが1つ観察され、0.28 nm以上0.31 nm以下の範囲にもピークが1つ観察された。

得られた正極活物質について、実施例1と同様の方法でB/Aの値、粒径 D_{50} 、BET比表面積、水分率(110°C及び250°C)及び放電容量を測定した。それらの結果を表3に示す。

[0082] [実施例12]

62 gのLiOH・H₂O及び6.4 gのペルオキシニオブ酸アンモニウムを、450 mLの水に溶解して処理液を調製した。この処理液を処理液Aという。

硫酸リチウム32 gを2000 mLの水に溶解して処理液を調製した。この処理液を処理液Bという。

芯材粒子としてスピネル型化合物であるLi[Ni_{0.4}Mn_{1.4}Ti_{0.2}]O₄を用いた。

芯材粒子100 gを処理液Aに添加し、90°C以上で加熱した後、固液分離により残渣Cを得た。残渣Cと900 mLの処理液Bとを混合し固液分離により残渣Dを得た。残渣Dを900 mLの処理液Bと混合し固液分離により残渣Eを得る。残渣Eを200°Cで2時間乾燥させて正極活物質を得た。90°C以上で加熱する理由は、実施例12と同じである。

得られた正極活物質は0.145 nm以上0.185 nm以下の範囲にピークが1つ観察され、0.28 nm以上0.31 nm以下の範囲にもピークが1つ観察された。

得られた正極活物質について、実施例1と同様の方法でB/Aの値、粒径 D_{50} 、BET比表面積、水分率(110°C及び250°C)及び放電容量を測定した。それらの結果を表3に示す。

[0083] [実施例13]

62 gのLiOH・H₂O及び6.2 gのペルオキシニオブ酸アンモニウム

を、450 mLの水に溶解して処理液を調製した。この処理液を処理液Aという。

硫酸リチウム32 gを2000 mLの水に溶解して処理液を調製した。この処理液を処理液Bという。

芯材粒子としてスピネル型化合物である $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_4$ を用いた。

芯材粒子100 gを処理液Aに添加し、90°C以上で加熱した後、固液分離により残渣Cを得た。残渣Cと900 mLの処理液Bとを混合し固液分離により残渣Dを得た。残渣Dを900 mLの処理液Bと混合し固液分離により残渣Eを得る。残渣Eを200°Cで2時間乾燥させて正極活物質を得た。90°C以上で加熱する理由は、実施例12と同じである。

得られた正極活物質は0.145 nm以上0.185 nm以下の範囲にピークが1つ観察され、0.28 nm以上0.31 nm以下の範囲にもピークが1つ観察された。

このサンプルは全固体電池によって、0.33 Cの電流値で5.0 Vまで充電し、更に0.01 Cの電流値になるまで定電圧充電を行った後、0.33 Cで3.0 Vまで放電し、更に0.01 Cの電流値になるまで定電圧放電を行うサイクル特性試験において63サイクル目でも113 mAh/gの放電容量を示した。

得られた正極活物質について、実施例1と同様の方法でB/Aの値、粒径 D_{50} 、BET比表面積、水分率(110°C及び250°C)及び放電容量を測定した。それらの結果を表3に示す。

[0084]

[表3]

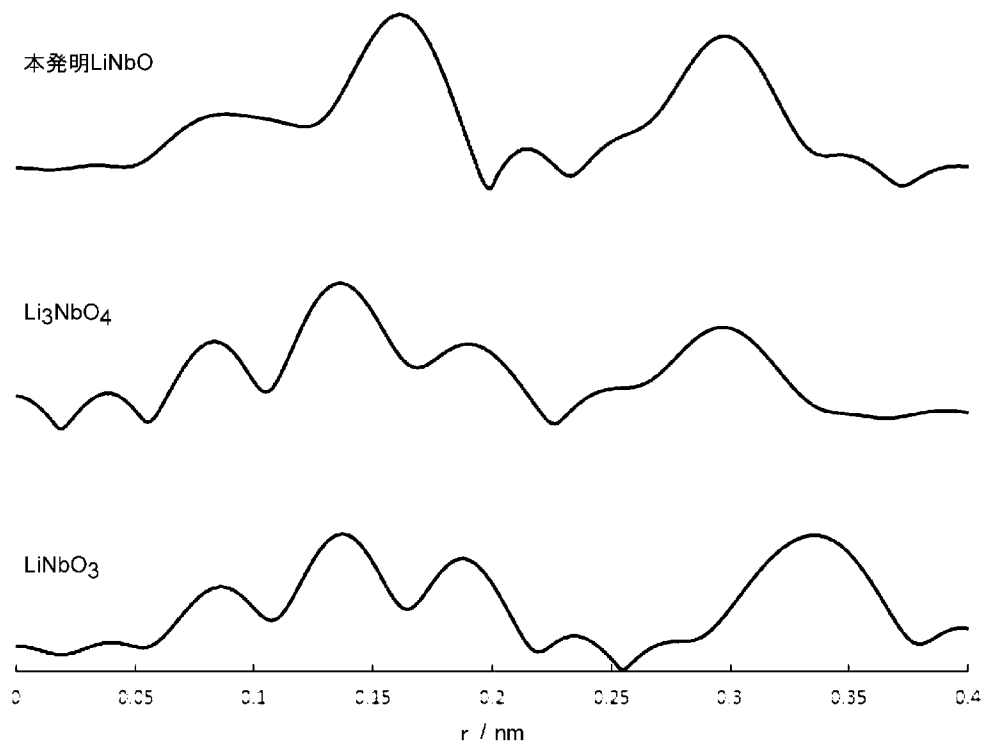
	実施例11	実施例12	実施例13
芯材粒子	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_4$	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_4$	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_4$
正極活物質中のNbの割合(wt%)	1.4	1.7	1.6
D_{50} (μm)	3.8	3.8	3.7
A : 比表面積 (m^2g^{-1})	3.2	2.1	2.2
B : 110°C水分 (ppm)	4022	914	1161
250°C水分 (ppm)	5038	2060	2438
残留炭酸イオン (wt%)	0.09	0.19	0.22
B/A	1257	435	528
放電容量 (mAh/g)	126	128	123

[0085] 表3に示す結果から明らかとなお、スピネル型化合物を芯材粒子とする実施例11ないし13で得られた正極活物質を用いた全固体電池は、比較例2に比べて放電容量が大きいものであることが判る。

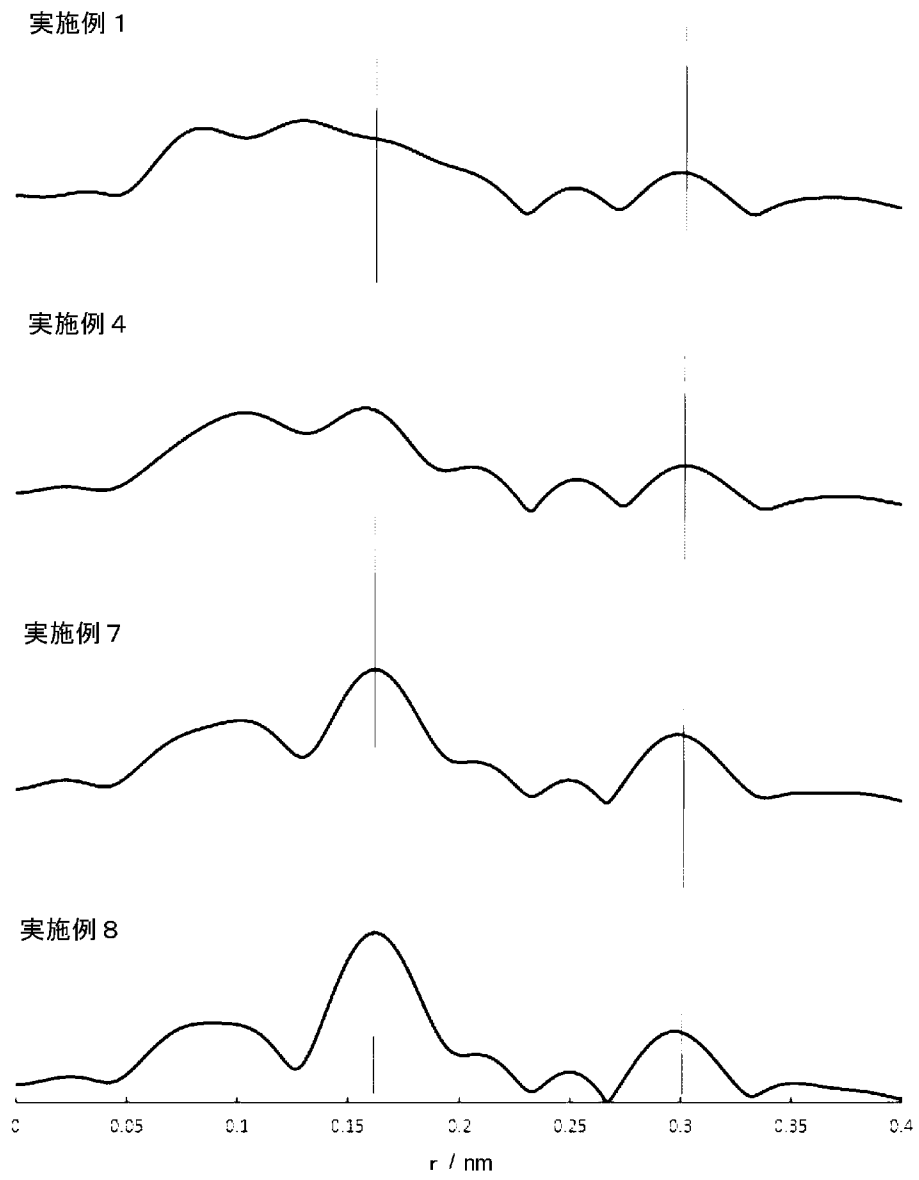
請求の範囲

- [請求項1] X線吸収微細構造の測定によって得られる動径分布関数において、 0.145 nm 以上 0.185 nm 以下の範囲にピークが少なくとも1つ観察されるとともに、 0.28 nm 以上 0.31 nm 以下の範囲にピークが少なくとも1つ観察され、且つ全固体電池に用いられる活物質。
- [請求項2] BET比表面積 A (m^2/g) に対するカールフィッシャー法によって測定された 110°C までの水分率 B (質量 ppm) の比である B/A の値が5以上8000以下である請求項1に記載の活物質。
- [請求項3] 芯材粒子と、前記芯材粒子の表面に配置された被覆層とを有し、前記芯材粒子がリチウム金属複合酸化物を含み、前記リチウム金属複合酸化物が、層状岩塩型化合物であるか又はスピネル型化合物である請求項1又は2に記載の活物質。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか一項に記載の活物質と、硫化物固体電解質とを含む正極合剤。
- [請求項5] 前記硫化物固体電解質が、Li元素及びS元素を含み、且つリチウムイオン伝導性を有する請求項4に記載の正極合剤。
- [請求項6] 前記硫化物固体電解質が、Argyrodite型構造の結晶相を有する請求項5に記載の正極合剤。
- [請求項7] 正極層、負極層、及び固体電解質層を備えた全固体電池において、前記正極層が、請求項4ないし6のいずれか一項に記載の正極合剤を含む全固体電池。

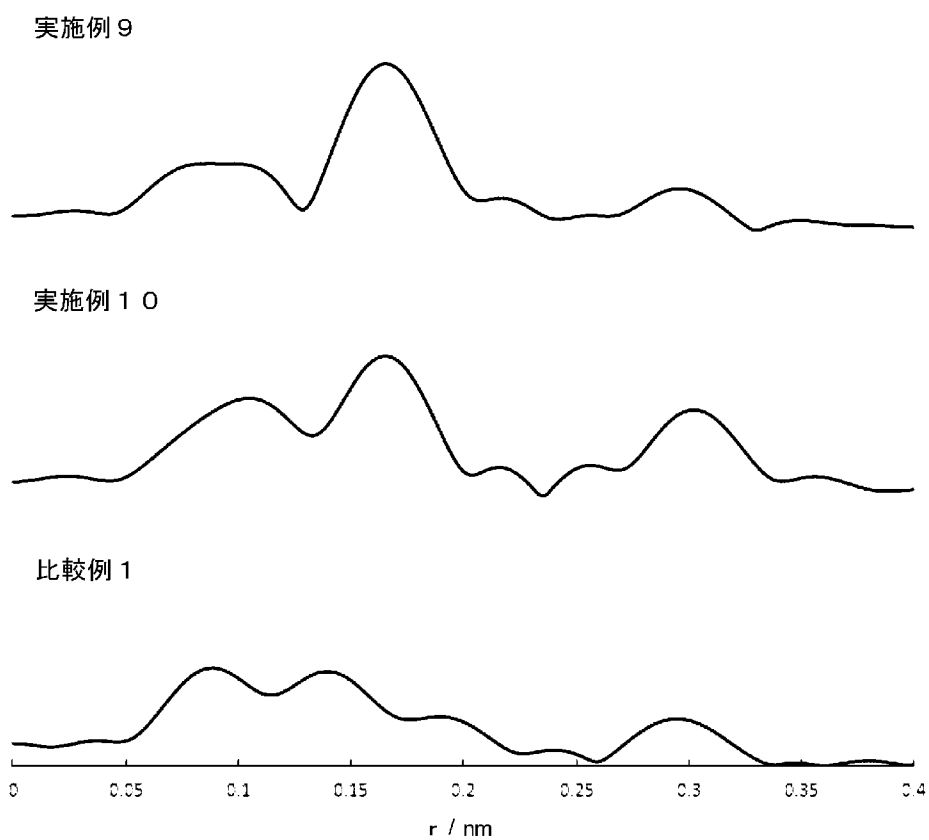
[図1]



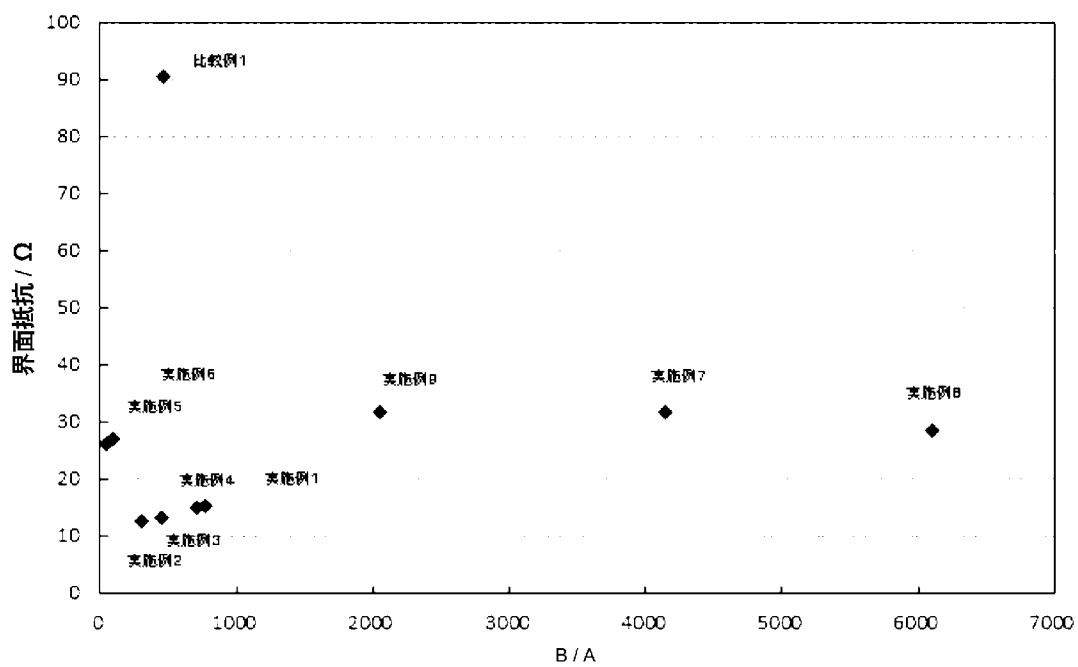
[図2]



[图3]



[图4]

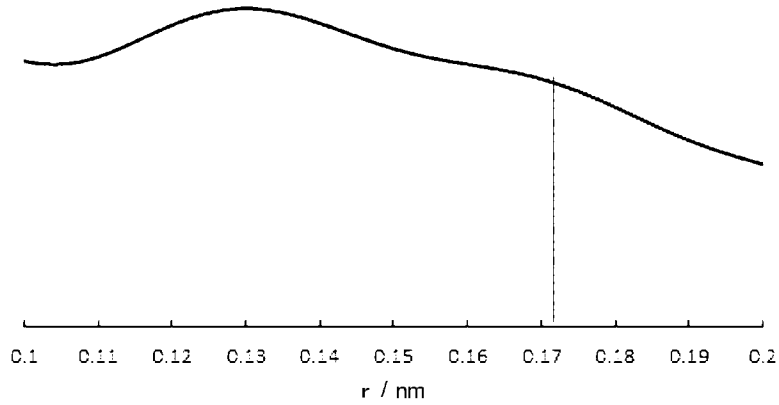


[図5]

実施例 1
二次導関数
(初期関数の2回微分後)



実施例 1
初期関数



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/038154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i,
H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i,
H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)i

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)

Int.Cl. H01M4/525, C01G33/00, C01G53/00, H01M4/131, H01M4/36, H01M4/505,
H01M4/62, H01M10/0562

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
X Y A	JP 11-297323 A (SONY CORP.) 29 October 1999, paragraphs [0017]-[0019], [0025], [0095]-[0098], fig. 4 (Family: none)	1, 7 4-7 2-3
X A	JP 2006-261072 A (SONY CORP.) 28 September 2006, paragraphs [0085]-[0101], fig. 13-14 (Family: none)	1, 7 2-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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

“I” 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
19 November 2019 (19.11.2019)

Date of mailing of the international search report
03 December 2019 (03.12.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/038154

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2018/164224 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 13 September 2018, paragraphs [0010], [0050]-[0053] (Family: none)	4-7
Y	JP 2015-153628 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 24 August 2015, paragraphs [0017]-[0020], fig. 1-2 (Family: none)	4-5, 7
A	TSAI, P. C. et al. "Defect structure of highly Zn-doped LiNbO ₃ single crystal revealed by extended x-ray absorption spectra", Appl. Phys. Lett. 92, 161902 (2008)	1-7
A	JP 2007-330877 A (TAIHEIYO CEMENT CORP.) 27 December 2007, paragraphs [0044]-[0046] (Family: none)	1-7
A	JP 2009-32655 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 12 February 2009 & US 2011/0059363 A1 & WO 2009/005164 A1 & EP 2174915 A1 & KR 10-2010-0037599 A & CN 101790496 A & TW 200920699 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)i

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))

Int.Cl. H01M4/525, C01G33/00, C01G53/00, H01M4/131, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/62, H01M10/0562

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
X Y A	JP 11-297323 A (ソニー株式会社) 1999. 10. 29, [0017]-[0019], [0025], [0095]-[0098], 図 4 (ファミリーなし)	1, 7 4-7 2-3
X A	JP 2006-261072 A (ソニー株式会社) 2006. 09. 28, [0085]-[0101], 図 13-14 (ファミリーなし)	1, 7 2-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

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	の日の後に公表された文献
「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	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 19. 11. 2019	国際調査報告の発送日 03. 12. 2019
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小森 重樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 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
Y	WO 2018/164224 A1 (出光興産株式会社) 2018. 09. 13, [0010], [0050]-[0053] (ファミリーなし)	4-7
Y	JP 2015-153628 A (古河電気工業株式会社) 2015. 08. 24, [0017]-[0020], 図 1-2 (ファミリーなし)	4-5, 7
A	TSAI, P.C. et al. "Defect structure of highly Zn-doped LiNbO ₃ single crystal revealed by extended x-ray absorption spectra", Appl. Phys. Lett. 92, 161902 (2008)	1-7
A	JP 2007-330877 A (太平洋セメント株式会社) 2007. 12. 27, [0044]-[0046] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2009-32655 A (住友化学株式会社) 2009. 02. 12, & US 2011/0059363 A1 & WO 2009/005164 A1 & EP 2174915 A1 & KR 10-2010-0037599 A & CN 101790496 A & TW 200920699 A	1-7