

(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
2025年5月1日(01.05.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/089322 A1

(51) 国際特許分類:

C01G 35/00 (2006.01) H01B 1/06 (2006.01)

C01G 35/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/037864

(22) 国際出願日: 2024年10月24日(24.10.2024)

(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 2023-183092 2023年10月25日(25.10.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社デンソー (DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 (JP).

(72) 発明者: 小野 寺 仁 志 (ONODERA Hitoshi); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株

式会社デンソー内 (JP). 吉田 周平 (YOSHIDA Shuhei); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 (JP). 下西 裕太 (SHIMONISHI Yuta); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 (JP).

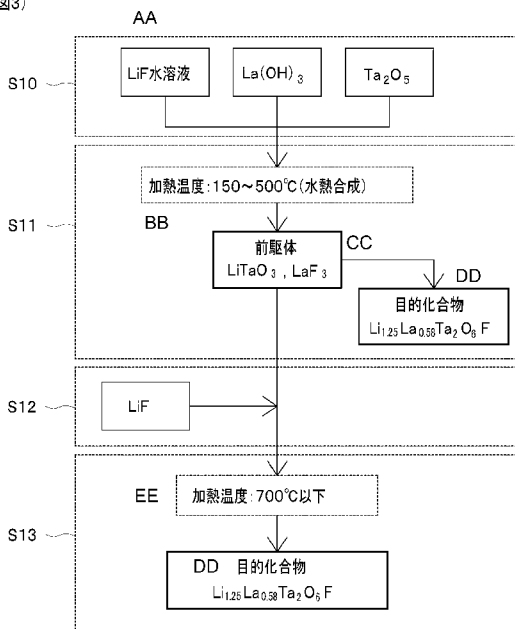
(74) 代理人: 弁理士法人かいせい特許事務所 (KAI-SEI PATENT FIRM); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅二丁目3番2号 協和ビル4階 (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PYROCHLORE-TYPE OXIDE

(54) 発明の名称: パイロクロア型酸化物の製造方法

(図3)



AA Aqueous LiF solution
BB Heating temperature: 150-500°C (hydrothermal synthesis)
CC Precursor
DD Intended compound
EE Heating temperature: at most 700°C

(57) Abstract: A method for producing a pyrochlore-type oxide including, in the composition, a plurality of cations including an alkali metal cation, the method comprising: a mixing step (S10, S20) for mixing a plurality of raw materials each containing a plurality of cations; and a heating step (S11, S21) for heating the mixture containing the plurality of raw materials at a prescribed temperature by using a liquid phase method to generate a composite oxide including, in the composition, at least an alkali metal cation and having a corundum structure.

[続葉有]

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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: アルカリ金属カチオンを含む複数のカチオンを組成中に含んだパイロクロア型酸化物の製造方法において、複数のカチオンをそれぞれ含んだ複数の原料を混合する混合工程 (S 1 0、S 2 0) と、複数の原料を含んだ混合物を液相法によって所定温度で加熱し、組成中に少なくともアルカリ金属カチオンを含んだコランダム構造の複合酸化物を生成する加熱工程 (S 1 1、S 2 1) とを設ける。

明 細 書

発明の名称：パイロクロア型酸化物の製造方法

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2023年10月25日に出願された日本特許出願番号2023-183092号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、パイロクロア型酸化物の製造方法に関する。

背景技術

[0003] 非特許文献1には、パイロクロア型酸化物の製造方法として、Liを含む複合酸化物からなる前駆体と、LiFおよびLaF₃からなる原料を混合し、前駆体がTaを含む場合は1200℃で焼成することが記載されている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1: Cyrille Galven et al, New Oxyfluoride Pyrochlores Li₂-xLa_{(1+x)/3}□_{(2x-1)/3}B₂O₆F (B=Nb, Ta): Average and Local Structure Characterization by XRD, TEM and 19F Solid-State NMR Spectroscopy, European Journal of Inorganic Chemistry, ドイツ, 2010年10月11日, 33, 5272-5283

発明の概要

[0005] しかしながら、上記従来技術の製造方法では、焼成温度が高温であるため、生成するパイロクロア型酸化物の粒子同士が粒成長してしまい粗大化する。例えばパイロクロア型酸化物を二次電池用固体電解質として用いる場合には、抵抗を低減するために固体電解質の厚みをできるだけ薄くすることが望ましく、パイロクロア型酸化物の粒子を微細化することが望まれる。

[0006] 本開示は上記点に鑑み、パイロクロア型酸化物の粒子を微細化すること可能なパイロクロア型酸化物の製造方法を提供することを目的とする。

[0007] 上記目的を達成するため、本開示の一態様では、アルカリ金属カチオンを

含む複数のカチオンを組成中に含んだパイロクロア型酸化物の製造方法であって、混合工程と、加熱工程とを備える。混合工程では、複数のカチオンをそれぞれ含んだ複数の原料を混合する。加熱工程では、複数の原料を含んだ混合物を液相法によって所定温度で加熱し、組成中に少なくともアルカリ金属カチオンを含んだコランダム構造の複合酸化物を生成する。

[0008] これにより、加熱工程では、液相法で生成したコランダム構造の複合酸化物がさらに反応し、パイロクロア型酸化物を生成することができる。液相法では、固相反応よりも低温でパイロクロア型酸化物を生成することができ、加熱温度を低温にすることでパイロクロア型酸化物の粒子を微細化できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]第1実施形態に係る二次電池の構成を示す断面図である。

[図2]パイロクロア型酸化物の結晶構造を示す図である。

[図3]第1実施形態のパイロクロア型酸化物の製造工程を示す図である。

[図4]第1実施形態のパイロクロア型酸化物のSEM画像である。

[図5]第1実施形態のパイロクロア型酸化物の粒子径を実施例と比較例を用いて示す図表である。

[図6]第2実施形態のパイロクロア型酸化物の製造工程を示す図である。

[図7]第2実施形態のパイロクロア型酸化物のSEM画像である。

[図8]第2実施形態のパイロクロア型酸化物の粒子径を実施例と比較例を用いて示す図表である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、図面を参照しながら本開示を実施するための複数の形態を説明する。各形態において先行する形態で説明した事項に対応する部分には同一の参照符号を付して重複する説明を省略する場合がある。各形態において構成の一部のみを説明している場合は、構成の他の部分については先行して説明した他の形態を適用することができる。各実施形態で具体的に組合せが可能であることを明示している部分同士の組合せばかりではなく、特に組合せに支障が生じなければ、明示してなくとも実施形態同士を部分的に組み合わせる

ことも可能である。

[0011] (第1実施形態)

以下、本開示のパイロクロア型酸化物を二次電池用固体電解質に適用した第1実施形態について図面を用いて説明する。本第1実施形態の二次電池10は、リチウムイオンが負極12と正極14の間を移動することで充放電が行われるリチウムイオン電池である。

[0012] 図1に示すように、二次電池10は、負極集電体11、負極12、正極集電体13、正極14、固体電解質15を備えている。固体電解質15が二次電池用固体電解質に相当する。

[0013] 正極14と負極12との間に固体電解質15が挟まれている。負極12と固体電解質15とが接触している。正極14と固体電解質15とが接触している。負極12と正極14とが固体電解質15を介して連結されている。本第1実施形態の二次電池10は、リチウムイオンが固体電解質15を介して負極12と正極14との間を移動することで充放電が行われるリチウムイオン電池である。

[0014] これら負極12、正極14、および、固体電解質15を含む積層体が、負極集電体11と正極集電体13との間に設けられている。負極集電体11と負極12とが接触している。正極集電体13と正極14とが接触している。負極集電体11と正極集電体13とが積層体を介して連結されている。

[0015] 負極集電体11および正極集電体13は、リチウムイオン電池用の集電体として使用可能な任意の材料を用いることができる。本第1実施形態では、負極集電体11としてCuを用い、正極集電体13としてAlを用いている。

[0016] 負極12を構成する負極材料は、リチウムイオン電池用の負極活物質として使用可能な任意の材料を用いることができ、例えば炭素系負極材料、酸化物系負極材料、金属系負極材料などを用いることができる。本第1実施形態では、リチウム系負極材料あるいはSi系負極材料を用いている。

[0017] 正極14を構成する正極材料は、リチウムイオン電池用の正極活物質とし

て使用可能な任意の材料を用いることができる。正極 14 としては、例えばコバルト系正極材料 (LiCoO_2)、ニッケル系正極材料 (LiNiO_2)、マンガン系正極材料 (LiMn_2O_4)、リン酸鉄系正極材料 (LiFePO_4)、ニッケル・マンガン・コバルトを主成分とする三元系正極材料 (NMC) 等を用いることができる。

[0018] 固体電解質 15 は、イオン伝導性を有しており、負極 12 と正極 14 の間でリチウムイオンを移動させることができる。固体電解質 15 は、二次電池 10 の抵抗を低減するために、できるだけ薄く形成されていることが望ましい。

[0019] 固体電解質 15 は酸化物系固体電解質であり、組成式が「 $\text{A}_{a-2-\alpha}\text{A}_b(1+\alpha)/3\text{B}_2\text{O}_{7-\beta}\text{X}_\gamma$ 」で表されるパイロクロア構造を有するパイロクロア型酸化物である。固体電解質 15 をできるだけ薄くするために、固体電解質 15 を構成するパイロクロア型酸化物は粒子径ができるだけ小さいことが望ましい。本第 1 実施形態のパイロクロア型酸化物は、1 次粒子径がナノオーダーないしミクロンオーダーであり、具体的には $20\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲内である。

[0020] パイロクロア型酸化物の粒子径は、粒子の径が最も大きい部分の長さであり、最大径や長径ということもできる。本第 1 実施形態では、粒子径分布の最頻値（ピーク値）を粒子径としている。パイロクロア型酸化物の粒子径は、次のように取得することができる。

[0021] 電子顕微鏡（SEM、TEM）や原子間力顕微鏡（AFM）によって粒子の幾何学的形状観察を行い、測定対象の粒子の最大径を測定する。測定サンプル数 N は例えば 30 以上とする。測定した各粒子の最大径の分布が対数正規分布になると仮定することで推定される最頻値を粒子径として取得する。

[0022] 上記組成式において、 O は酸素原子であり、 A_a 、 A_b 、 B 、 X は任意の元素あるいは基を表している。 A_a 、 A_b および B はそれぞれ異なる種類のカチオンであり、 O および X はそれぞれ異なる種類のアニオンである。 A_a はアルカリ金属カチオンである。パイロクロア型酸化物は、アルカリ金属カ

チオン A a とアルカリ金属カチオン A a 以外の複数のカチオン A b、B からなる複数のカチオンを組成中に含んでいる。つまり、パイロクロア型酸化物は、アルカリ金属カチオン A a を含む複数のカチオンを組成中に含んでいる。

[0023] 図 2 に示すように、パイロクロア構造の固体電解質 15 は、 BO_6 からなる八面体の 3 次元的ネットワークが形成された結晶構造を有している。 BO_6 は、カチオン B を中心として O が頂点に配置され、隣接する BO_6 と頂点を共有している。 BO_6 からなる 3 次元的ネットワークには、カチオン A と、アニオン X が配置された六角形のトンネル構造が形成されている。

[0024] 上記組成式において、 $0.6 < \alpha < 2.0$ であり、 $0 < \beta \leq 1$ であり、 $0 < \gamma \leq 1$ である。 α が変化することで A a と A b の組成比が変化し、 β が変化することで O と X の組成比が変化する。

[0025] カチオン A a はアルカリ金属カチオンである。A a で表されるアルカリ金属として、Li、Na、K、Rb、Cs のいずれかを用いることができる。カチオン A a として、アルカリ金属以外の Mg あるいは H を用いてもよい。つまり、カチオン A a には、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg および H から選択される少なくとも 1 以上が含まれている。本第 1 実施形態では、A a として Li を用いている。A a の組成比 $(2 - \alpha)$ は、 $0 < (2 - \alpha) < 1.4$ の範囲内である。

[0026] カチオン A b は少なくともランタノイドが含まれている。A b で表されるランタノイドとして、La、Ce、Nd、Sm の少なくともいずれかを用いることができる。本第 1 実施形態では、A b として La を用いている。A b の組成比 $(1 + \alpha) / 3$ は、 $0.53 < (1 + \alpha) / 3 < 1$ の範囲内である。

[0027] カチオン A b の基本構成はランタノイドからなり、A b を構成するランタノイドの一部がアルカリ土類金属 (Ca、Mg、Sr など) で置換されていてもよい。本第 1 実施形態の固体電解質 15 は、上記組成式において、 $0.6 < \alpha < 2.0$ であり、 $0 < \beta \leq 1$ であるパイロクロア構造にランタノイド

が含まれることで結晶構造中に欠陥が生じ、イオン伝導率が向上していると考えられる。本第1実施形態では、A bとしてL aを用いている。

[0028] 本第1実施形態の固体電解質15は、一般的なパイロクロア構造の組成式「 $A_2B_2O_7$ 」におけるカチオンAがリチウム金属とランタノイドを用いた複合カチオンとなっている。このことが固体電解質15のイオン伝導率の向上に寄与していると考えられる。

[0029] カチオンBは、A aおよびA bとは異なる金属カチオンであり、遷移金属あるいは第13～第15族元素から選択される金属である。Bは、結晶中で6個のO原子に囲まれた八面体を構成する。Bで表される遷移金属としては、第4族遷移金属あるいは第5族遷移金属を用いることができ、より具体的にはNb、Ta、Ti、Zr、Hf、Vの少なくともいずれかを用いることができる。Bで表される第13族元素としてはAl、Ga、In、第14族元素としてはGe、Sn、第15族元素としてはSb、Biを用いることができる。本第1実施形態では、BとしてTaを用いている。

[0030] アニオンXは、パイロクロア構造を構成するO原子と置換可能なアニオンである。Xは、O原子と電気陰性度および分極率が異なっている。Xで表されるアニオンとして、O、F、Cl、Br、I、S、OH、Pの少なくともいずれかを用いることができる。Xの組成比 γ は $0 < \gamma \leq 1$ の範囲内であり、パイロクロア構造を構成するO原子の少なくとも一部がXで置換されている。本第1実施形態では、XとしてFを用いている。

[0031] 本第1実施形態の固体電解質15は、パイロクロア構造を構成するO原子の一部がO原子と電気陰性度および分極率が異なるアニオンで置換されることで、結晶に格子欠陥が含まれた欠陥構造を有している。本第1実施形態の固体電解質15は、パイロクロア構造に欠陥構造が含まれていることで、イオン伝導率が向上していると考えられる。

[0032] 本第1実施形態の固体電解質15では、欠陥構造としてA a、A bの一部が欠損した状態となっている。一般的なパイロクロア構造の組成式は「 $A_2B_2O_7$ 」であり、カチオンAの組成比は2である。これに対し、本第1実施形

態の固体電解質15では、A_a、A_bの組成比がそれぞれ「 $2-\alpha$ 」と「 $(1+\alpha)/3$ 」であり、かつ、 $0.6 < \alpha < 2.0$ であることから、A_a、A_bの組成比の合計は2未満となっている。つまり、本第1実施形態の固体電解質15の結晶構造では、A_aおよびA_bの少なくともいずれかの一部が欠損している。なお、A_aとA_bの欠損部分に対応する組成比は、 $(2\alpha-1)/3$ である。

[0033] また、組成比のズレ以外にも、上記組成式において、A_a、A_bおよびBからなるカチオンとOおよびXからなるアニオンの価数の総和をマイナスにすることによっても欠陥構造を形成することができる。

[0034] また、本第1実施形態の固体電解質15は、パイロクロア構造にOおよびXのように複数のアニオンが含まれた複合アニオン化合物となっており、B O₆配位八面体構造にXで表されるアニオンがあるため、A_aのアルカリ金属がB O₆配位八面体に寄ることなく、B O₆配位八面体との空間の中央部に位置できる。そのため、本第1実施形態の固体電解質15は、電池のような電場をかけて用いた際に高いイオン伝導を有したと考えられる。

[0035] また、上記組成式の α 、 β および γ は格子欠陥およびイオン伝導度に影響を及ぼすため、適切な範囲で使用する事が望ましい。 α 、 β および γ の値が大きいと結晶格子内の欠陥濃度が大きくなるが、一定量を超えると、A_aで表されるアルカリ金属の濃度が減少し、イオン伝導度が低下する。このため、 α を $0.6 < \alpha < 2.0$ の範囲内、 β を $0 < \beta \leq 1$ の範囲内、 γ を $0 < \gamma \leq 1$ の範囲内で制御することが望ましい。

[0036] 本第1実施形態では、固体電解質15として、「 $\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ 」または「 $\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ 」で表されるパイロクロア型酸化物を用いている。つまり、カチオンA_aとしてLi、カチオンA_bとしてLa、カチオンBとしてTaまたはNb、アニオンXとしてFを用い、 $\alpha=0.75$ 、 $\beta=1$ 、 $\gamma=1$ としている。以下、「 $\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ 」を「LLTOF」とも称し、「 $\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ 」を「LLNOF」とも称する。

[0037] 次に、本第1実施形態の固体電解質15の製造方法について図3を用いて説明する。図3は、LLTOFの製造方法を示している。固体電解質15の製造方法では、第1混合工程S10、第1加熱工程S11、第2混合工程S12、第2加熱工程S13が順に行われる。第1混合工程S10と第1加熱工程S11が混合工程と加熱工程に相当している。

[0038] (第1混合工程)

第1混合工程S10では、目的化合物LLTOFに含まれる複数のカチオンをそれぞれ含んだ複数の原料を混合して混合物を得る。第1混合工程S10で混合する複数の原料には、リチウム源、ランタン源およびタンタル源が含まれる。リチウム源はカチオンAaの原料であり、アルカリ金属化合物である。ランタン源はカチオンAbの原料であり、タンタル源はカチオンBの原料である。リチウム源、ランタン源、タンタル源としては、フッ化物、酢酸塩、塩化物、水酸化物、炭酸塩および酸化物からなる群から選択される少なくともいずれかの一種を用いることができる。本第1実施形態では、リチウム源としてLiF、ランタン源としてLa(OH)₃、タンタル源としてTa₂O₅を用いている。本第1実施形態では、アルカリ金属化合物としてフッ化物を用いており、LiFはフッ素源でもある。なお、LLNOFを製造する場合は、タンタル源Ta₂O₅に代えて、ニオブ源Nb₂O₅を用いればよい。

[0039] 本第1実施形態で用いるアルカリ金属化合物は水溶性であり、LiFは水溶液（溶解液）の状態で用いられる。溶解したLiFは、水溶液中でイオン化している。LiF水溶液には、必ずしもLiFの全量が溶解していなくてもよく、LiFの少なくとも一部が溶解していればよい。第1混合工程S10では、LiF水溶液にLa(OH)₃およびTa₂O₅の粒子を所定の比率で混合する。第1混合工程S10では、混合物は混合溶液の状態で得られる。混合溶液は、LiFが溶解していることでアルカリ性に調整される。混合溶液をアルカリ性にすることで、後述する第1加熱工程で水熱合成の反応性を向上させることができ、前駆体の収率を向上させることができる。

[0040] 本第1実施形態では、LiFとして供給されるLi量を目的化合物LiLiTOFに対する化学量論を上回る過剰な量としている。つまり、混合物には、目的化合物に対して過剰な量のLiが含まれている。過剰なLi量は、例えば50～100mol%とすることができる。Li量を過剰にすることで、混合溶液のpHを高めることができ、反応性を高めることができる。

[0041] (第1加熱工程)

次に、LiF水溶液にLa(OH)₃およびTa₂O₅を混合した混合溶液を加熱する第1加熱工程S11を行う。第1加熱工程S11では、大気雰囲気あるいは不活性雰囲気で液相法によって混合溶液を所定温度で加熱して前駆体を生成する。

[0042] 液相法は、液体を利用して結晶を生成する合成法である。液相法で用いる液体は、溶媒に原料を溶解させた溶液であってもよく、融解した液相の原料であってもよい。液相法としては、例えば水熱合成法、固液合成法、フラックス法、ゾルゲル法、共沈法などを用いることができる。

[0043] 液相法によれば、融解して液相になりうる低融点のアルカリ金属化合物（本第1実施形態ではLi化合物）が高融点で安定な遷移金属化合物（本第1実施形態ではTa化合物）を溶解し、コランダム構造の前駆体を生成することができる。このため、液相法では、固体状態で合成反応を行う固相法よりも低温で合成反応を行うことができ、生成物の粒子径を小さくすることができる。

[0044] 本第1実施形態では、液相法として水熱合成法を用いている。水熱合成法では、水の沸点よりも高い温度かつ大気圧よりも高い圧力で、溶媒として用いられる水が反応に関わる水熱反応によって化合物の合成が行われる。

[0045] 水熱合成に用いる水熱合成装置は、オートクレーブや流通式（連続式）の水熱合成装置を用いることができる。本第1実施形態では、耐熱性および耐圧性を有する密閉容器であるオートクレーブを用いている。本第1実施形態では、オートクレーブに混合溶液を入れて密閉し、オートクレーブを加熱炉で加熱することによって水熱合成を行っている。オートクレーブ内の密閉空

間で混合溶液を水の沸点よりも高い温度で加熱することで、混合溶液の圧力は大気圧よりも高い圧力になる。

[0046] 第1加熱工程S11の加熱時間は、数秒～数十時間とすることがより望ましい。第1加熱工程S11で水熱合成を行う際の加熱温度は、 $150^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の範囲内とすることが望ましく、水熱合成装置の耐熱性の観点から 500°C 以下とすることが望ましい。水熱合成での加熱温度は、 $200^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ の範囲内とすることがより望ましい。また、水熱合成での加熱温度が低い方が前駆体および目的生成物の粒子径を小さくすることができる。

[0047] 水熱合成は、混合溶液の温度および圧力が水の臨界点（ 374°C 、 22.1MPa ）より低い亜臨界水の状態で行ってもよく、混合溶液の温度および圧力が臨界点よりも高い超臨界水の状態で行ってもよい。

[0048] 第1加熱工程S11では、前駆体としてコランダム構造の LiTaO_3 とタイソナイト構造の LaF_3 が生成する。前駆体 LiTaO_3 は、複数のカチオンを含んだ複合酸化物であり、組成中に少なくともアルカリ金属カチオンを含んでいる。

[0049] 第1加熱工程S11では、混合溶液を加熱することで、 $\text{La}(\text{OH})_3$ および Ta_2O_5 が溶液に溶解し、前駆体の生成反応が進行する。溶解した $\text{La}(\text{OH})_3$ および Ta_2O_5 は、溶液中でイオン化している。 $\text{La}(\text{OH})_3$ および Ta_2O_5 は、必ずしも全量が溶液に溶解しなくてもよく、少なくとも一部が溶解していればよい。

[0050] 第1加熱工程S11では、水熱合成によって、前駆体の生成反応が進行し、さらに前駆体が反応して目的化合物であるパイロクロア型酸化物の生成反応が進行する。つまり、第1加熱工程S11では、水熱合成で生成した前駆体 LiTaO_3 、 LaF_3 が反応して目的化合物 LLTOF が生成するため、水熱合成生成物に前駆体 LiTaO_3 、 LaF_3 と目的化合物 LLTOF が含まれる。第1加熱工程S11では、水熱合成を行うことで、固相反応よりも低温で反応を進行させることができ、 LLTOF の粒子径を微細化することができる。

[0051] 前駆体と目的化合物を含んだ水熱合成生成物は必要に応じて水や有機溶媒（例えばアルコール、アセトン等）で洗浄し、乾燥させる。これにより、粒子状の前駆体および目的化合物を得ることができる。

[0052] 本第1実施形態では、第1加熱工程S11で目的化合物LLTOFが得られるため、以下の第2混合工程S12および第2加熱工程S13は、必要に応じて行えばよい。

[0053] （第2混合工程）

次に、第1加熱工程で得られた水熱合成生成物にLiFを混合して混合物を得る第2混合工程S12を行う。前駆体へのLiFの混合は必要に応じて行えばよい。

[0054] （第2加熱工程）

次に、前駆体とLiFの混合物を加熱して焼成する第2加熱工程S13を行う。第2加熱工程S13では、例えば大気雰囲気あるいは不活性雰囲気で混合物を所定温度で加熱して目的合成物LLTOFを焼成する。第2加熱工程S13による目的合成物LLTOFの生成は、例えば固相反応、液相反応、固液反応等を用いた任意の方法で行うことができる。

[0055] 第2加熱工程S13では、第1加熱工程S11の水熱合成温度よりも高い温度で加熱を行う。本第1実施形態の第2加熱工程S13では、加熱温度を500℃～1000℃の範囲内としている。第2加熱工程S13の加熱温度は700℃以下とすることが望ましい。第2加熱工程によって、前駆体LiTaO₃、LaF₃から目的化合物LLTOFを生成することができる。さらに、第2加熱工程S13では、第1加熱工程S11よりも高い温度で加熱を行うことで、目的化合物LLTOFの粒子径を大きくすることができる。第2加熱工程S13での加熱温度を高くするほど、目的生成物LLTOFの粒子径が大きくなる。

[0056] 以上の工程により、組成式「Li_{1.25}La_{0.58}Ta₂O₆F」で表されるパイクロア型酸化物の結晶を得ることができる。

[0057] なお、上記製造工程でLiF、La(OH)₃、Ta₂O₅の混合比を変更す

ることで、組成式「 $\text{Li}_{2-\alpha}\text{La}_{(1+\alpha)/3}\text{Ta}_2\text{O}_{7-\beta}\text{F}_\gamma$ 」で表されるパイロクロア構造の結晶を得ることができる。 LiF 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 Ta_2O_5 の混合比を変更することで、組成式の α 、 β および γ を調整することができる。また、加熱を行うと材料の一部が昇華する。そのため、第1加熱工程および第2加熱工程の加熱条件や焼成炉雰囲気および焼成炉サイズを変更することによっても、 α 、 β および γ を調整できる。

[0058] 図4は、本第1実施形態および比較例のパイロクロア型酸化物のSEM画像を示している。本第1実施形態では、水熱反応によって生成した前駆体を加熱してパイロクロア型酸化物を生成し、比較例では固相反応によって生成した前駆体を加熱してパイロクロア型酸化物を生成した。本第1実施形態および比較例のパイロクロア型酸化物は、LLTOFである。本第1実施形態および比較例のSEM画像のスケールは $10\mu\text{m}$ となっている。

[0059] 比較例では、 La_2O_3 、 Li_2CO_3 、 Ta_2O_5 の混合物を焼成して得た前駆体 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ に LiF と LaF_3 を混合し、 1200°C で焼成し、固相反応でLLTOFを生成した。

[0060] 図4に示すように、比較例では、パイロクロア型酸化物の粒子径が $10\mu\text{m}$ を大きく上回っているのに対し、本第1実施形態では粒子径が数 μm 以下のパイロクロア型酸化物が得られている。このように本第1実施形態では、パイロクロア型酸化物の粒子を微細化できている。本第1実施形態のパイロクロア型酸化物を二次電池10の固体電解質15として用いることで、固体電解質15を薄くすることができ、二次電池10の抵抗を低減することができる。

[0061] ここで、本第1実施形態のパイロクロア型酸化物の粒子径について、図5に示す実施例および比較例を用いて説明する。実施例1～6は、水熱合成で生成した前駆体を焼成して目的化合物LLTOFを生成した。実施例7は、水熱合成で生成した前駆体を焼成して目的化合物LLNOFを生成した。比較例1は、水熱合成で生成した前駆体を焼成してパイロクロア型酸化物を生成した。

- [0062] 実施例1～5、7、比較例1のLi化合物はLiFであり、実施例6のLi化合物はLiFとLiOHである。目的化合物に対する過剰なLi量は、実施例1、7は50mol%、実施例2～6、比較例1は100mol%である。
- [0063] 実施例1、2、7の水熱合成温度は200℃、実施例3の水熱合成温度は240℃、実施例4の水熱合成温度は300℃、実施例5、6の水熱合成温度は400℃、比較例1の水熱合成温度は130℃である。
- [0064] 実施例1～7、比較例1で得られた化合物の生成相をX線回折(XRD)で評価し、目的化合物であるパイロクロア相の生成の有無を確認した。この結果、実施例1～6では目的化合物であるパイロクロア相が少なくとも一部で生成したことを確認できた。一方、比較例1では目的化合物であるパイロクロア相の生成を全く確認できなかった。つまり、水熱合成温度が130℃ではパイロクロア型酸化物が得られなかった。
- [0065] 得られたパイロクロア型酸化物の1次粒子径は、実施例1が0.3μm、実施例2が0.5μm、実施例3が0.6μm、実施例4が0.9μm、実施例5が2.2μm、実施例6が3.0μm、実施例7が2.0μmだった。なお、実施例1～7における1次粒子径の測定は、前駆体と目的化合物を区別するために、SEM-EDXを用いて行った。
- [0066] 実施例1～7では、粒子径が3.0μm以下のパイロクロア型酸化物を得ることができた。実施例1～7では、水熱合成温度が低い方がパイロクロア型酸化物の粒子径が小さくなっている。また、水熱合成温度が同一の実施例1、2では、実施例1よりも過剰Li量が多い実施例2の方がパイロクロア型酸化物の粒子径が大きくなっている。これは、過剰Li量が多いほど反応性が向上し、粒子径が大きくなったと考えられる。
- [0067] 以上説明した本第1実施形態では、第1加熱工程S11において、水熱合成によってコランダム構造の複合酸化物である前駆体を生成している。水熱合成では、生成した前駆体が反応してパイロクロア型酸化物が生成する。水熱合成反応では、固相反応よりも低温でパイロクロア型酸化物を生成するこ

とができ、加熱温度を低温にすることでパイロクロア型酸化物の粒子を微細化できる。微細化したパイロクロア型酸化物を二次電池 10 の固体電解質 15 として用いることで、固体電解質 15 を薄くして二次電池 10 の抵抗を低減することができる。

[0068] また、本第 1 実施形態では、第 1 加熱工程 S 1 1 で前駆体として生成したコランダム構造の複合酸化物を第 2 加熱工程 S 1 3 で焼成し、パイロクロア型酸化物を生成している。このように、水熱合成で得た前駆体からパイロクロア型酸化物を得ることができる。さらに、第 2 加熱工程 S 1 3 では加熱温度を第 1 加熱工程の水熱合成よりも高温にしており、必要に応じてパイロクロア型酸化物の粒径を大きくすることができる。

[0069] また、本第 1 実施形態ではアルカリ性の混合溶液を用いて水熱合成を行っている。これにより、水熱合成の反応性を向上させることができ、前駆体の収率を向上させることができる。

[0070] (第 2 実施形態)

次に、本開示の第 2 実施形態について説明する。本第 2 実施形態では、上記第 1 実施形態と同様の部分については説明を省略し、異なる部分についてのみ説明する。

[0071] 図 6 は、本第 2 実施形態の固体電解質 15 の製造方法を示している。図 6 は、LLTOF の製造方法を示している。本第 2 実施形態の固体電解質 15 の製造方法においても、上記第 1 実施形態と同様、第 1 混合工程 S 2 0、第 1 加熱工程 S 2 1、第 2 混合工程 S 2 1、第 2 加熱工程 S 2 3 が順に行われる。第 1 混合工程 S 2 0 と第 1 加熱工程 S 2 1 が混合工程と加熱工程に相当している。

[0072] 本第 2 実施形態の第 1 加熱工程 2 1 では、液相法として固液合成法を用いている。固体合成法では、低融点のアルカリ金属化合物（本第 2 実施形態では Li 化合物）が融解して融解液となり、液相の Li 化合物と固相の遷移金属化合物（本第 2 実施形態では Ta 化合物）との反応が行われ、コランダム構造の前駆体を生成することができる。

[0073] (第1混合工程)

第1混合工程S20では、出発原料であるLiF、La(OH)₃、Ta₂O₅、Li化合物を混合して混合体を得る。Li化合物は、例えばLiF、LiOH、Li₂CO₃を用いることができる。Li化合物として供給されるLi量は、目的化合物LLTOFに対する化学量論を上回る過剰な量となる。なお、出発原料にLaの酸化物やフッ化物、またはそれらを経由する原材料を追加してもよいし、水酸化物をそれらに置き換えてもよい。

[0074] (第1加熱工程)

次に、第1混合工程S20で作製した混合体を加熱する第1加熱工程S21を行う。第1加熱工程S21では、大気雰囲気あるいは不活性雰囲気で固液合成法によって混合体を所定温度で加熱して前駆体を生成する。第1加熱工程S21の固液反応では、LiFを含むLi化合物が融解して液相になる。

[0075] 第1加熱工程S21で固液合成を行う際の加熱温度は、Li化合物の融点以上の温度であり、500℃～1000℃の範囲内とすることが望ましい。固液合成での加熱温度は、例えば600℃～900℃の範囲内とすることがより望ましい。Li化合物は、必ずしも全量が融解しなくてもよく、少なくとも一部が融解していればよい。

[0076] 第1加熱工程S21では、前駆体としてコランダム構造のLiTaO₃とタイソナイト構造のLaF₃が生成する。

[0077] 第1加熱工程S21では、固液合成によって、前駆体の生成反応が進行し、さらに前駆体が反応して目的化合物であるパイロクロア型酸化物の生成反応が進行する。つまり、第1加熱工程S21では、固液合成で生成した前駆体LiTaO₃、LaF₃が反応して目的化合物LLTOFが生成するため、固液合成生成物に前駆体LiTaO₃、LaF₃と目的化合物LLTOFが含まれる。固液合成生成物には、出発原料のLi化合物が残留して含まれていることがある。第1加熱工程S11では、固液合成を行うことで、固相反応よりも低温で反応を進行させることができ、LLTOFの粒子径を微細化す

ることができる。

[0078] 第1加熱工程S21の固液合成では、加熱を1回のみ行ってもよく、加熱を2回以上行ってもよい。第1加熱工程S21で加熱を2回行う場合は、1回目の加熱温度を2回目の加熱温度よりも低くすることができる。

[0079] 加熱処理を2回行う場合は、1回目の加熱による生成物を粉砕し、2回目の加熱を行えばよい。1回目の加熱による生成物には、前駆体 LiTaO_3 、 LaF_3 や出発原料である Li 化合物が含まれる。必要に応じて2回目の加熱時に Li 化合物を加えてもよい。

[0080] 2回目の加熱では、 Li 化合物が融解して液相となる。1回目の加熱で生成した前駆体を粉砕することで前駆体を均一に混合することができ、2回目の加熱によって目的化合物 LLTOF の生成反応を促進できる。

[0081] 本第2実施形態では、第1加熱工程S21で目的化合物 LLTOF が得られるため、第2混合工程S22および第2加熱工程S23は、必要に応じて行えばよい。第2混合工程S22では、第1加熱工程S21で得られた固液合成生成物に LiF と Li 化合物を混合して混合物を得る第2混合工程S22を行う。第2混合工程S22では、 LiF のみを混合してもよく、あるいは LiF 以外の Li 化合物のみを混合してもよい。なお、第2加熱工程S23は、上記第1実施形態と同様であるので、説明を省略する。

[0082] 図7は、本第2実施形態のパイロクロア型酸化物のSEM画像を示している。本第2実施形態では、固液反応によって生成した前駆体を加熱してパイロクロア型酸化物を生成した。本第2実施形態パイロクロア型酸化物は、 LLTOF である。本第2実施形態のSEM画像のスケールは $10\mu\text{m}$ となっている。

[0083] 図7に示すように、本第2実施形態の製造方法によって、粒子径が数 μm 以下のパイロクロア型酸化物が得られている。このように本第2実施形態では、パイロクロア型酸化物の粒子を微細化できている。

[0084] ここで、本第2実施形態のパイロクロア型酸化物の粒子径について、図8に示す実施例8～11および比較例2を用いて説明する。実施例2は、固液

合成で生成した前駆体を焼成して目的化合物LLTOFを生成した。比較例2は、Li化合物を添加しなかった。

[0085] 実施例10、11、比較例2のLi化合物はLiFであり、実施例8のLi化合物はLiFとLiOHであり、実施例9のLi化合物はLiFと Li_2CO_3 である。目的化合物に対する過剰なLi量は、実施例8～11は100mol%、比較例2は0mol%である。

[0086] 実施例8、比較例2の固液合成温度は600℃、実施例9の固液合成温度は700℃、実施例10の固液合成温度は900℃である。実施例11は、固液合成での加熱を2回行っており、1回目の固液合成温度は400℃であり、2回目の固液合成温度は700℃である。

[0087] 実施例8～11、比較例2で得られた化合物の生成相をX線回折(XRD)で評価し、目的化合物であるパイロクロア相の生成の有無を確認した。この結果、実施例8～11では目的化合物であるパイロクロア相が少なくとも一部で生成したことを確認できた。一方、比較例2では目的化合物であるパイロクロア相の生成を全く確認できなかった。つまり、過剰Li量が0mol%の場合はパイロクロア型酸化物が得られなかった。

[0088] 得られたパイロクロア型酸化物の1次粒子径は、実施例8が0.9μm、実施例9が2.5μm、実施例10が6.1μm、実施例11が3.1μmだった。なお、実施例8～11における1次粒子径の測定は、前駆体と目的化合物を区別するために、SEM-EDXを用いて行った。

[0089] 実施例8～11では、粒子径が6.1μm以下のパイロクロア型酸化物を得ることができた。特に固液合成温度が700℃以下の実施例8、9、11では、粒子径が3.1μm以下のパイロクロア型酸化物を得ることができた。つまり、固液合成温度が低い方がパイロクロア型酸化物の粒子径が小さくなっている。

[0090] 以上説明した本第2実施形態では、第1加熱工程S21において、固液合成によってコランダム構造の複合酸化物である前駆体を生成している。固液合成では、生成した前駆体が反応してパイロクロア型酸化物が生成する。固

液合成反応では、固相反応よりも低温でパイロクロア型酸化物を生成することができ、加熱温度を低温にすることでパイロクロア型酸化物の粒子を微細化できる。

[0091] 本開示は上述の実施形態に限定されることなく、本開示の趣旨を逸脱しない範囲内で、以下のように種々変形可能である。また、上記各実施形態に開示された手段は、実施可能な範囲で適宜組み合わせてもよい。

[0092] 例えば、上記実施形態では、本開示のパイロクロア型酸化物をリチウムイオン電池の固体電解質に適用したが、本開示のパイロクロア型酸化物を他の二次電池に適用してもよい。具体的には、パイロクロア型酸化物の組成式中のA aで表されるアルカリ金属としてKを用いた場合には、カリウムイオン電池用固体電解質として用いることができ、組成式中のA aで表されるアルカリ金属としてNaを用いた場合には、ナトリウムイオン電池用固体電解質として用いることができる。

[0093] また、上記実施形態では、第1加熱工程S 1 1の水熱合成において、アルカリ金属フッ化物（具体的にはLiF）を用いて水熱合成を行ったが、フッ化物以外のアルカリ金属化合物（例えば水酸化物など）を用いて水熱合成を行ってもよい。この場合、水熱合成で生成する前駆体にF元素が含まれないため、第2混合工程S 1 2で前駆体にF元素を含む化合物を混合して、第2加熱工程S 1 3で焼成を行うことで、アニオンXとしてF元素を含んだパイロクロア型酸化物を得ることができる。

[0094] 本明細書に開示されたパイロクロア型酸化物の製造方法の特徴を以下の通り示す。

（項目1）

アルカリ金属カチオンを含む複数のカチオンを組成中に含んだパイロクロア型酸化物の製造方法であって、

前記複数のカチオンをそれぞれ含んだ複数の原料を混合する混合工程（S 1 0、S 2 0）と、

前記複数の原料を含んだ混合物を液相法によって所定温度で加熱し、組成

中に少なくとも前記アルカリ金属カチオンを含んだコランダム構造の複合酸化物を生成する加熱工程（S 1 1、S 2 1）と、

を備えるパイロクロア型酸化物の製造方法。

（項目 2）

前記液相法では、前記複数の原料の少なくともいずれかの原料は、少なくとも一部が溶解あるいは融解する項目 1 に記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。

（項目 3）

前記液相法は水熱合成法である項目 1 または 2 に記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。

（項目 4）

前記所定温度は 1 5 0℃～1 0 0 0℃の範囲内である項目 1 または 2 に記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。

（項目 5）

前記液相法で用いられる液体は、前記アルカリ金属カチオンを含んだアルカリ金属化合物の溶液あるいは融解液である項目 1 ないし 4 のいずれか 1 つに記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。

（項目 6）

前記液相法で用いられる液体はアルカリ性である項目 1 ないし 5 のいずれか 1 つに記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。

（項目 7）

前記複合酸化物から生成される前記パイロクロア型酸化物は、粒子径がナノオーダーないしミクロンオーダーの粒子である項目 1 ないし 6 のいずれか 1 つに記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。

（項目 8）

前記加熱工程を第 1 加熱工程とした場合に、前記第 1 加熱工程で生成した前記複合酸化物を加熱して前記パイロクロア型酸化物を生成する第 2 加熱工程（S 1 3、S 2 3）を備える項目 1 ないし 7 のいずれか 1 つに記載のパイ

ロクロア型酸化物の製造方法。

(項目 9)

前記第 2 加熱工程の加熱温度は、前記第 1 加熱工程の加熱温度よりも高温である項目 8 に記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。

(項目 10)

前記複数の原料は、それぞれフッ化物、酢酸塩、塩化物、水酸化物、炭酸塩および酸化物からなる群から選択される少なくともいずれかの一種である項目 1 ないし 9 のいずれか 1 つに記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。

(項目 11)

前記パイロクロア型酸化物は、二次電池用電解質 (15) である項目 1 ないし 10 のいずれか 1 つに記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。

[0095] 本開示は、実施例に準拠して記述されたが、本開示は当該実施例や構造に限定されるものではないと理解される。本開示は、様々な変形例や均等範囲内の変形をも包含する。加えて、様々な組み合わせや形態が本開示に示されているが、それらに一要素のみ、それ以上、あるいはそれ以下、を含む他の組み合わせや形態をも、本開示の範疇や思想範囲に入るものである。

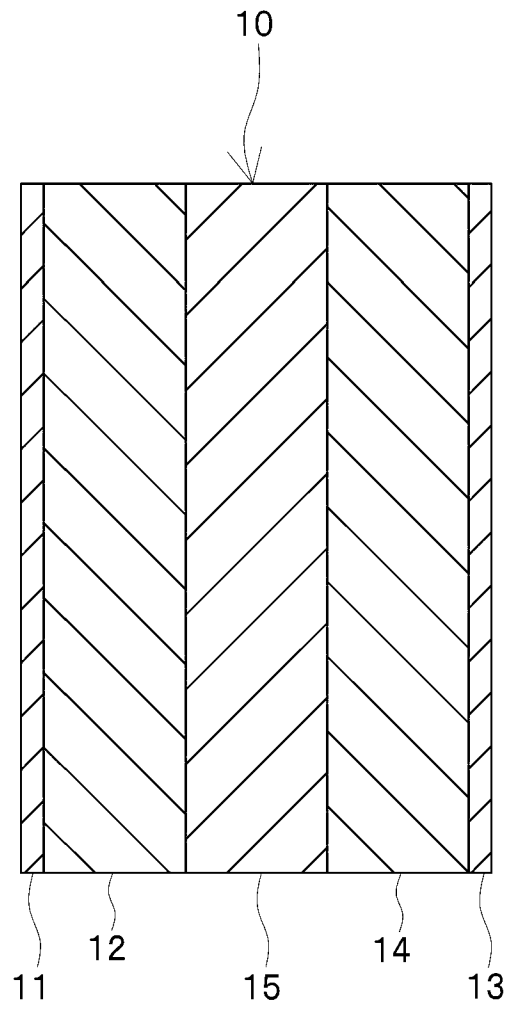
請求の範囲

- [請求項1] アルカリ金属カチオンを含む複数のカチオンを組成中に含んだパイロクロア型酸化物の製造方法であって、
- 前記複数のカチオンをそれぞれ含んだ複数の原料を混合する混合工程（S10、S20）と、
- 前記複数の原料を含んだ混合物を液相法によって所定温度で加熱し、組成中に少なくとも前記アルカリ金属カチオンを含んだコランダム構造の複合酸化物を生成する加熱工程（S11、S21）と、
- を備えるパイロクロア型酸化物の製造方法。
- [請求項2] 前記液相法では、前記複数の原料の少なくともいずれかの原料は、少なくとも一部が溶解あるいは融解する請求項1に記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。
- [請求項3] 前記液相法は水熱合成法である請求項1に記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。
- [請求項4] 前記所定温度は150℃～1000℃の範囲内である請求項1に記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。
- [請求項5] 前記液相法で用いられる液体は、前記アルカリ金属カチオンを含んだアルカリ金属化合物の溶液あるいは融解液である請求項1に記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。
- [請求項6] 前記液相法で用いられる液体はアルカリ性である請求項1に記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。
- [請求項7] 前記複合酸化物から生成される前記パイロクロア型酸化物は、粒子径がナノオーダーないしミクロンオーダーの粒子である請求項1に記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。
- [請求項8] 前記加熱工程を第1加熱工程とした場合に、前記第1加熱工程で生成した前記複合酸化物を加熱して前記パイロクロア型酸化物を生成する第2加熱工程（S13）を備える請求項1に記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。

- [請求項9] 前記第2加熱工程の加熱温度は、前記第1加熱工程の加熱温度よりも高温である請求項7に記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。
- [請求項10] 前記複数の原料は、それぞれフッ化物、酢酸塩、塩化物、水酸化物、炭酸塩および酸化物からなる群から選択される少なくともいずれかの一種である請求項1に記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。
- [請求項11] 前記パイロクロア型酸化物は、二次電池用電解質（15）である請求項1ないし10のいずれか1つに記載のパイロクロア型酸化物の製造方法。

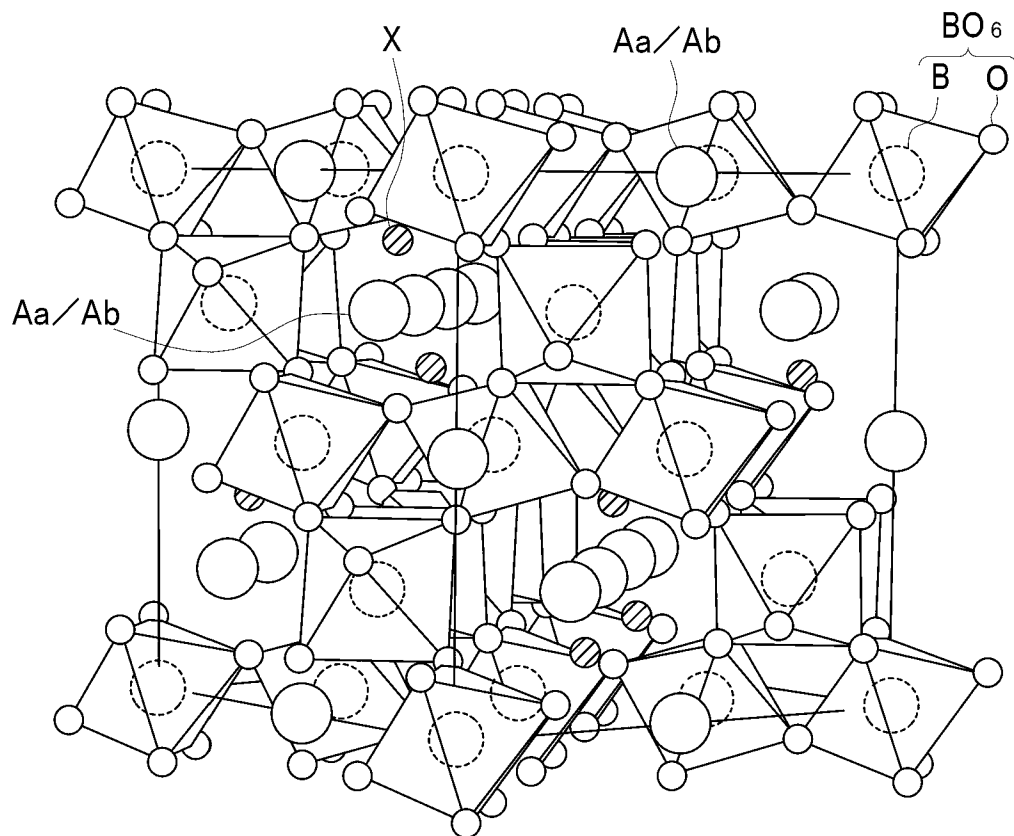
[図1]

(図1)



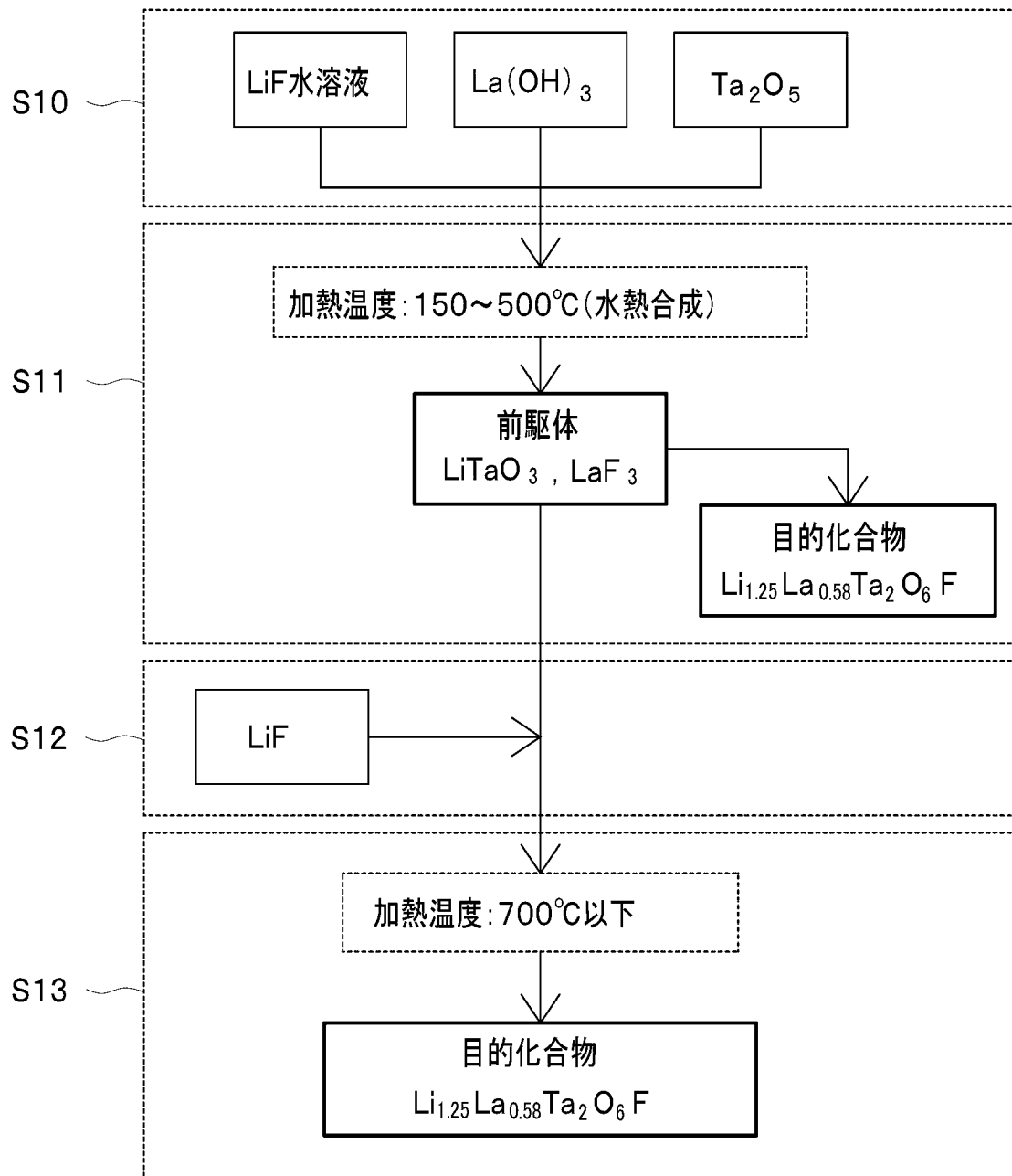
[図2]

(図2)



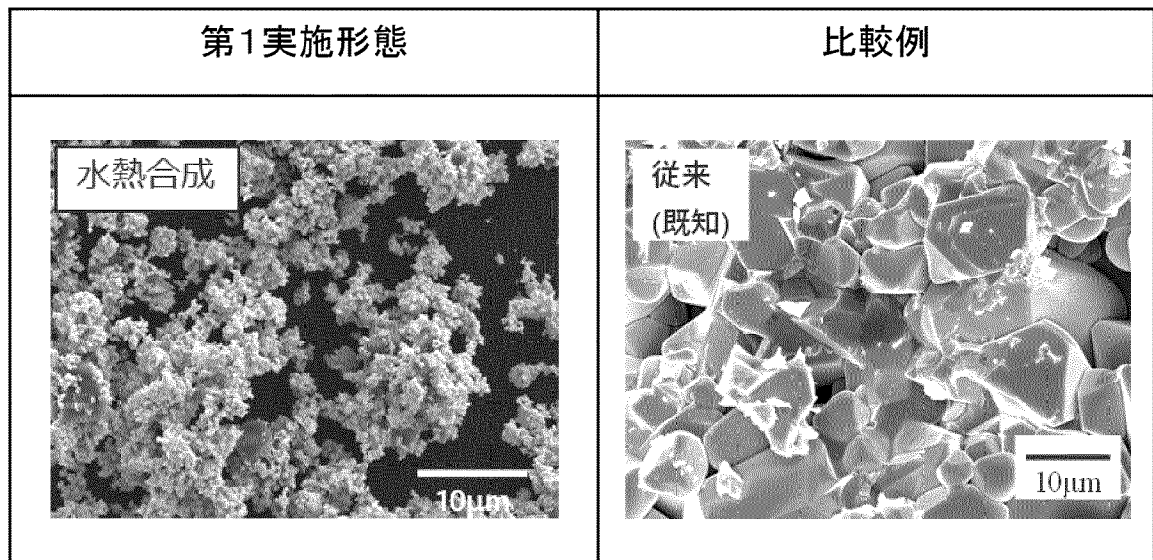
[図3]

(図3)



[図4]

(図4)



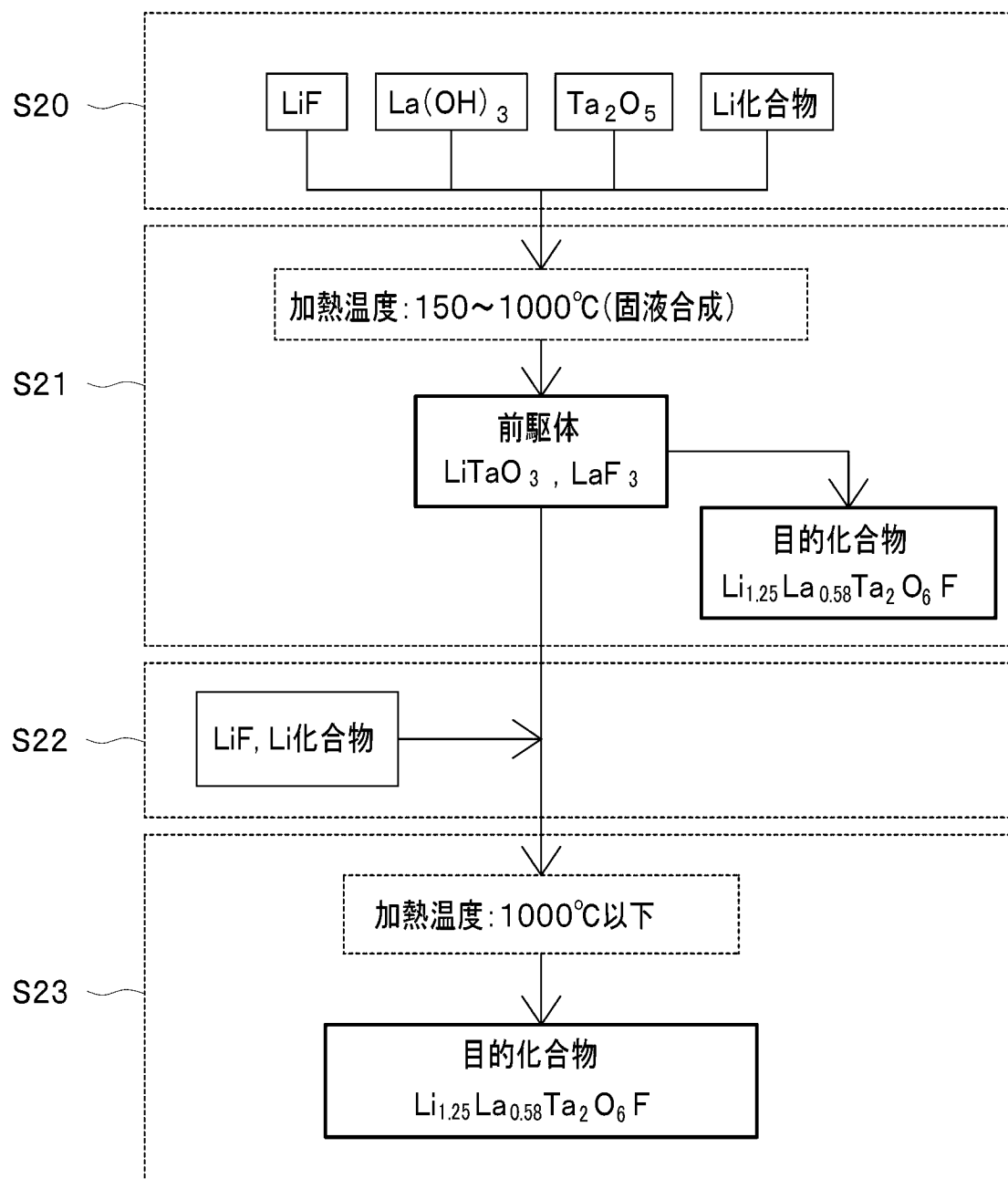
[図5]

(図5)

	目的化合物	Li化合物水溶液	過剰Li量 (mol%)	水熱合成 温度(°C)	パイクロア相 (XRD)	1次粒子径 (SEM μm)
実施例1	LLTOF	LiF	50	200	有り	0.3
実施例2	LLTOF	LiF	100	200	有り	0.5
実施例3	LLTOF	LiF	100	240	有り	0.6
実施例4	LLTOF	LiF	100	300	有り	0.9
実施例5	LLTOF	LiF	100	400	有り	2.2
実施例6	LLTOF	LiF-LiOH	100	400	有り	3.0
実施例7	LLNOF	LiF	50	200	有り	2.0
比較例1	LLTOF	LiF	100	130	無し	—

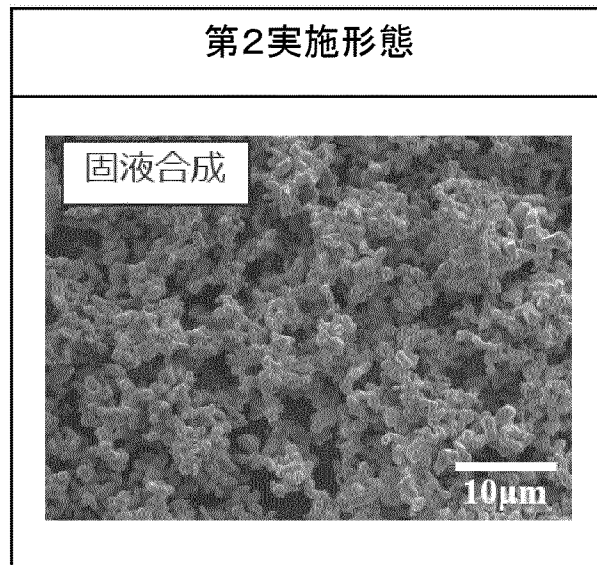
[図6]

(図6)



[図7]

(図7)



[図8]

(図8)

	目的化合物	Li化合物	過剰Li量 (mol%)	加熱温度 (°C)	パイクロア相 (XRD)	1次粒子径 (SEM μm)
実施例8	LLTOF	LiF-LiOH・H ₂ O	100	600	有り	0.9
実施例9	LLTOF	LiF-Li ₂ CO ₃	100	700	有り	2.5
実施例10	LLTOF	LiF	100	900	有り	6.1
実施例11	LLTOF	LiF	100	400(1回目) 700(2回目)	有り	3.1
比較例2	LLTOF	LiF	0	600	無し	—

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/037864

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C01G 35/00**(2006.01)i; **C01G 35/02**(2006.01)i; **H01B 1/06**(2006.01)i

FI: C01G35/00 C; H01B1/06 A; C01G35/02

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)

C01G35/00; C01G35/02; H01B1/06

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 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII); Cplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/174785 A1 (SEIKO EPSON CORPORATION) 03 September 2020 (2020-09-03) paragraphs [0018]-[0029], examples 1-7, claim 1	1-11
P, X	AIMI, Akihisa et al. High Li-Ion Conductivity in Pyrochlore-Type Solid Electrolyte Li ₂ -xLa(1+x)/3M ₂ O ₆ F (M = Nb, Ta). Chemistry of Materials. vol. 26, issue 8, pp. 3717-3725. EXPERIMENTAL PROCEDURES, RESULTS AND DISCUSSION EXPERIMENTAL PROCEDURES, RESULTS AND DISCUSSION	1-11
A	CN 111792672 A (ZHEJIANG FENGLI NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 20 October 2020 (2020-10-20) entire text, all drawings	1-11
A	WO 2020/050896 A1 (NANOTEK INSTRUMENTS, INC.) 12 March 2020 (2020-03-12) entire text, all drawings	1-11
A	JP 2015-153628 A (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 24 August 2015 (2015-08-24) entire text, all drawings	1-11



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

03 December 2024

Date of mailing of the international search report

17 December 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/194290 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 10 October 2019 (2019-10-10) entire text, all drawings	1-11
A	GALVEN, Cyrille et al. New Oxyfluoride Pyrochlores $\text{Li}_{2-x}\text{La}_{(1+x)/3}\square_{(2x-1)}/3\text{B}_2\text{O}_6\text{F}$ (B=Nb, Ta): Average and Local Structure Characterization by XRD, TEM and ^{19}F Solid-State NMR Spectroscopy. European Journal of Inorganic Chemistry. 2010, vol. 33, pp. 5272-5283, entire text, all drawings	1-11
A	PHRAEWPHIPHAT, thanya et al., Synthesis and Lithium-Ion Conductivity of $\text{LiSrB}_2\text{O}_6\text{F}$ (B=Nb $^{5+}$, Ta $^{5+}$) with a Pyrochlore Structure, 粉体および粉末冶金, 2018, vol. 65, no. 1, pp. 26-33, entire text, all drawings, (Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy) entire text, all drawings	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/037864

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/174785	A1	03 September 2020	US 2022/0158227 A1 paragraphs [0046]-[0058], examples 1-7, claim 1 CN 113490643 A	
CN	111792672	A	20 October 2020	(Family: none)	
WO	2020/050896	A1	12 March 2020	US 2019/0393482 A1 entire text, all drawings US 2019/0393508 A1 entire text, all drawings	
JP	2015-153628	A	24 August 2015	(Family: none)	
WO	2019/194290	A1	10 October 2019	CN 111918837 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C01G 35/00(2006.01)i; C01G 35/02(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)i
FI: C01G35/00 C; H01B1/06 A; C01G35/02

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））
C01G35/00; C01G35/02; H01B1/06

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 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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）
JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII); Cplus/REGISTRY (STN)

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	WO 2020/174785 A1 (セイコーエプソン株式会社) 03.09.2020 (2020 - 09 - 03) [0018]-[0029]、実施例1-7、請求項1	1-11
P, X	AIMI Akihisa et al., High Li-Ion Conductivity in Pyrochlore-Type Solid Electrolyte Li2-xLa(1+x)/3M2O6F (M = Nb, Ta), Chemistry of Materials, Vol. 26, Issue 8, pp. 3717-3725, EXPERIMENTAL PROCEDURES, RESULTS AND DISCUSSION EXPERIMENTAL PROCEDURES, RESULTS AND DISCUSSION	1-11
A	CN 111792672 A (ZHEJIANG FENGLI NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 20.10.2020 (2020 - 10 - 20) 全文、全図	1-11
A	WO 2020/050896 A1 (NANOTEK INSTRUMENTS, INC.) 12.03.2020 (2020 - 03 - 12) 全文、全図	1-11
A	JP 2015-153628 A (古河電気工業株式会社) 24.08.2015 (2015 - 08 - 24) 全文、全図	1-11

☒ 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
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
03.12.2024

国際調査報告の発送日
17.12.2024

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）
末松 佳記 4G 2356
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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	WO 2019/194290 A1 (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 10.10.2019 (2019 - 10 - 10) 全文、全図	1-11
A	GALVEN Cyrille et al., New Oxyfluoride Pyrochlores $\text{Li}_{2-x}\text{La}_{(1+x)/3}\text{B}_2\text{O}_6$ (B=Nb, Ta): Average and Local Structure Characterization by XRD, TEM and ^{19}F Solid-State NMR Spectroscopy, European Journal of Inorganic Chemistry, 2010, Vol. 33, pp. 5272-5283, 全文、全図	1-11
A	PHRAEWPHIPAT thanya et al., Synthesis and Lithium-Ion Conductivity of LiSrB_2O_6 (B=Nb $^{5+}$, Ta $^{5+}$) with a Pyrochlore Structure, 粉体および粉末冶金, 2018, 第65巻第1号, pp. 26-33, 全文、全図	1-11

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/JP2024/037864

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/174785	A1	03.09.2020	US 2022/0158227 A1 [0046]-[0058], Example 1-7, Claim 1 CN 113490643 A	
CN	111792672	A	20.10.2020	(ファミリーなし)	
WO	2020/050896	A1	12.03.2020	US 2019/0393482 A1 全文、全図 US 2019/0393508 A1 全文、全図	
JP	2015-153628	A	24.08.2015	(ファミリーなし)	
WO	2019/194290	A1	10.10.2019	CN 111918837 A	