

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-529243

(P2011-529243A)

(43) 公表日 平成23年12月1日(2011.12.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 7	5 G 3 O 1
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A	5 H O 2 9
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00 5 O 1 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2011-519018 (P2011-519018)
 (86) (22) 出願日 平成21年7月24日 (2009.7.24)
 (85) 翻訳文提出日 平成22年5月28日 (2010.5.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2009/072911
 (87) 国際公開番号 W02010/009680
 (87) 国際公開日 平成22年1月28日 (2010.1.28)
 (31) 優先権主張番号 200810117183.X
 (32) 優先日 平成20年7月25日 (2008.7.25)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (71) 出願人 502192546
 清華大学
 中華人民共和国北京市海淀区清華大学 郵
 編 1 0 0 0 8 4
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100123593
 弁理士 関根 宣夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料およびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、結晶粒子間の粒界にアモルファスの Si または Si 化合物が存在するケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料およびその製造方法に関するものであり、リチウムイオン電池分野に属する。本発明の特徴は、チタン酸リチウムランタン結晶粒子(1)間の粒界にアモルファスの Si または Si 化合物(2)が存在し、かつ湿式化学法を採用してこのアモルファスナ Si または Si 化合物(2)の粒界への導入を実現しており、この湿式化学法では廉価な有機ケイ化合物を添加物として使用してチタン酸リチウムランタン固体電解質材料中に加え、ケイ素含有量は Si での換算に基づき、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が 0.27% ~ 1.35% である際に、焼結を施すことにより、このケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料を製造して得ることができる点にある。その粒界導電率が顕著に向上するため、全導電率が向上し、かつ実験方法のプロセスは、簡単で操作が容易であり、かつ、実験期間を大幅に短縮し、合成温度を低下させ、エネルギー消費および生産コストを節減する。

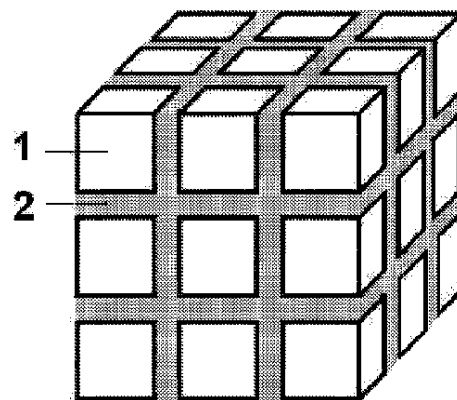


図 1 / Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料であって、化学式が $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ ($0 < x < 0.16$) であるチタン酸リチウムランタン結晶粒子間の粒界にアモルファスの Si または Si 化合物が存在していることを特徴とするケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料。

【請求項 2】

前記 Si または Si 化合物は、Si での換算に基づき、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が 0.27% ~ 1.35% である請求項 1 に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料。

10

【請求項 3】

前記 Si 化合物は SiO_2 および / または Li イオンが含まれた Si 化合物を含有する請求項 1 または 2 に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料。

【請求項 4】

前記 Si または Si 化合物は、アモルファスのナノ高ケイ素層として存在する請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料。

【請求項 5】

ケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法であって、ケイ素前駆体溶液に $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ ($0 < x < 0.16$) を添加して加熱乾燥させた後、ペレット化して焼結するケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

20

【請求項 6】

Si での換算に基づき、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が 0.27% ~ 1.35% であるように前記ケイ素前駆体溶液を配合する請求項 5 に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

【請求項 7】

焼結の温度は 1100 ~ 1400 である請求項 5 または 6 に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

【請求項 8】

焼結の温度は 1200 ~ 1400 である請求項 7 に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

30

【請求項 9】

焼結の時間は 1 ~ 10 時間である請求項 5 ~ 8 の何れかに記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

【請求項 10】

焼結の時間は 2 ~ 10 時間である請求項 9 に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

【請求項 11】

焼結の時間は 2 ~ 8 時間である請求項 10 に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

40

【請求項 12】

以下のステップを行うことを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

(1) LLTO 原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ ($0 < x < 0.16$) を調製し、原料粉をエタノール中に分散させて懸濁液 a を得て使用に備える。

(2) 触媒の調製

水、エタノール、アンモニア水を一定の体積比に基づき配合して混合溶液 b を調製する。

50

(3) ケイ素前駆体溶液の調製

有機ケイ素化合物を計量し、エタノール中に分散させて溶液 c を得る。

(4) 混合液の調製

懸濁液 a と混合溶液 b とを混合した後、溶液 c をこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応

攪拌された混合液を 50 ~ 250 で 1 ~ 5 時間加熱する。

(6) 乾燥

10 ~ 100 で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温 1100 ~ 1400 で 1 ~ 10 時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

10

【請求項 13】

前記ケイ素前駆体溶液の調製ステップにおいて、計量する有機ケイ素化合物は、少なくともテトラエトキシシランとテトラメトキシシランのうちいずれか一つであることを特徴とする請求項 12 に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

【請求項 14】

前記触媒の調製ステップにおいて、水、エタノール、アンモニア水を体積比 1 : 2 : 2 ~ 1 : 4 : 10 の範囲内の配合比に基づき配合して混合溶液 b を調製することを特徴とする請求項 12 に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウムイオン電池分野に属しており、リチウムイオン電池用の安全性が高いケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

30

エネルギーおよび環境面での圧力が高まるにつれ、石油に対する依存および環境に対する汚染を低減させるために、クリーンで高効率の交通手段を發展させてガソリンおよび軽油を燃料とする従来型自動車と代替させることは、世界各国で制定される自動車産業發展の戦略的な政策方向となっている。新エネルギー自動車の發展にあたり、その動力エネルギーの貯蔵に対してより高度な要求がなされている。動力電池として電池はより小さい寸法、より軽い重量およびより高い安全性を有することが必要である。リチウムイオン電池はその高い作動電圧、質量密度およびエネルギー密度により、その他の二次電池よりも優れているため、リチウムイオン電池は将来的な新エネルギー自動車における動力電池の最適な選択肢と見なされている。

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

現在、世界の大手自動車メーカー各社が展開している新エネルギーのコンセプトカーでは、いずれもリチウムイオン電池をその動力電池としているが、実際に量産されている車両型式においては依然としてリチウムイオン電池の姿を見ることは稀である。液状電解質の利点は導電率が高いことであるが、この種の電池は、液状電解質が漏出しなことを保証するため、厳密な封止が必要であり、封止要求によって電池体積の減少に限界が生じていることに加えて、液状またはゲル状の電解質の多くは易燃性の有機物であるため、熱量を受けるまたは電極と化学反応を発生する条件では、電池の燃焼が引き起こされるおそれがある。

50

【0004】

ところが、固体無機電解質は液状またはゲル状電解質の欠点をちょうど補償することが可能であるため、当業者は固体電解質の研究開発に大々的に取り込んでいる。しかし、固体無機電解質の実用化における最大の障壁は、その使用導電率が非常に低く、商用要求（例えば 10^{-3} S/cm に達する導電率）には大きく及ばない点である。

【0005】

現在、当業者が発見した数多くの無機固体電解質のうち、導電率が商用水準に比較的接近しているのはチタン酸リチウムランタン化合物（LLTO）であり、その化学式は $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.16$) である。その結晶粒子導電率は室温で既に 10^{-3} S/cm に達しているが、その粒界導電率は 10^{-5} S/cm を下回っており、このことがLLTOの導電率を低下させているため、商用要求を満たすことはできない。そのため、粒界導電率の向上および改善は、この固体酸化物リチウムイオン導体の導電率を向上させる上での最も直接的かつ効果的な方法であり、それは酸化物固体電解質を使用する上でのボトルネックとなる問題でもある。

10

【0006】

本発明は、LLTOの導電率を効果的に向上させ、高効率の動力リチウムイオン電池に用いられることが有望な、ケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料を提出する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、新型のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料およびその製造方法を提出する。本発明の発明者は、ケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料において、チタン酸リチウムランタンの結晶粒子間の粒界にアモルファスのSiまたはSi化合物が存在する際に、その粒界導電率が顕著に向上するため、全導電率が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0008】

つまり、本発明のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料は、化学式が $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.16$) であるチタン酸リチウムランタン結晶粒子（1）間の粒界にアモルファスのSiまたはSi化合物が存在することを特徴とする。このアモルファスのSiまたはSi化合物の存在により、その粒界導電率が顕著に向上するため、全導電率が向上する。

30

【0009】

また、そのSiまたはSi化合物の含有量は、Siでの換算に基づき、チタン酸リチウムランタン（LLTO）に対する質量比が0.27%～1.35%であることが好ましい。それにより、粒界導電率の向上を確実に実現することができる。

【0010】

本発明は湿式化学法を採用してこのアモルファスのSiまたはSi化合物（2）の粒界への導入を実現しており、この湿式化学法は廉価な有機ケイ化合物を添加物として使用してチタン酸リチウムランタン固体電解質材料中に加え、ケイ素のチタン酸リチウムランタンに対する質量比（ケイ素はSi化合物で存在する場合、Siでの換算に基づく質量比）が0.27%～1.35%である際に、焼結を施すことにより、このケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料を製造して得ることが可能である。また、用いられる有機ケイ素化合物として、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランなどが用いられるが、それらとは限らない。

40

【0011】

更に、本発明のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料において、前記Si化合物は SiO_2 および/またはLiイオンが含まれたSi化合物を含有するのが好ましい。

【0012】

また、本発明では、そのSiまたはSi化合物はアモルファスのナノ高ケイ素層として

50

存在するのが好ましい。当該アモルファスのナノ高ケイ素層のSiまたはSi化合物の存在により、その粒界導電率が顕著に向上するため、全導電率が向上することを発見した。

【0013】

一方、本発明は、ケイ素前駆体溶液に $Li_3 \times La_{2/3 - x} TiO_3$ ($0 < x < 0.16$)を添加して、加熱乾燥させた後、 $Li_3 \times La_{2/3 - x} TiO_3$ をペレット化して焼結することを特徴とするケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法を提供する。また、本発明の上記の製造方法において、Siでの換算に基づき、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が0.27%~1.35%であるように前記ケイ素前駆体溶液を配合する。その製造方法において、前記焼結の温度は1100~1400であり、より好ましいのが1200~1400である。前記焼結の焼結時間は、1~10時間であり、より好ましいのが2~10時間、更に好ましいのが2~8時間である。また、前記加熱の温度は50~250であり、好ましいのが80~250、より好ましいのが80~200、更に好ましいのが120~200であり、前記加熱の時間は1~5時間であり、より好ましいのが2~5時間である。

10

【0014】

更に、本発明で実施される工程の流れは下記のステップで行われる。

(1) LLTO原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して $Li_3 \times La_{2/3 - x} TiO_3$ ($0 < x < 0.16$)を調製し、原料粉をエタノール中に分散させて懸濁液aを得て使用に備える。

(2) 触媒の調製

水、エタノール、アンモニア水を一定の体積比に基づき配合して混合溶液bを調製する。

20

(3) ケイ素前駆体溶液の調製

ケイ素原料である有機ケイ素化合物を計量し、エタノール中に分散させて溶液cを得る。

(4) 混合液の調製

懸濁液aと混合溶液bとを混合した後、溶液cをこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応

攪拌された混合液を50~250で1~5時間加熱する。

30

(6) 乾燥

10~100で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温1100~1400で1~10時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【0015】

上記のステップ(3)に用いられる有機ケイ素化合物として、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランなどが用いられるが、それらとは限らない。

【0016】

上記の方法により製造された固体電解質材料は、電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、粒界導電率が明らかに向上したことを発見し、この時にエネルギー分散型X線分光分析(EDX)と透過型電子顕微鏡(TEM)による特性から、粒界にケイ素が存在していることを発見し、かつX線回折(XRD)及び透過型電子顕微鏡(TEM)により観察すると、当該粒界に存在するケイ素はアモルファスであることを確認することが可能である。

40

【発明の効果】

【0017】

本発明の有益な効果は次の点である。即ち、焼結温度を上昇させて導電率を向上させるその他の固体電解質および実験方法に比べ、本願のLLTO複合固体電解質材料は、導電率の向上効果は明確であり、実験方法のプロセスは、簡単で操作が容易であり、かつ、実

50

験期間を大幅に短縮し、合成温度を低下させ、エネルギー消費および生産コストを節減する。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、本発明におけるLLTO複合固体電解質材料の概略図である。

【図2】図2は、本発明における焼結試料表面の走査電子顕微鏡写真である。

【図3】図3は、本発明における焼結試料の走査透過型電子顕微鏡(STEM)による高角度散乱暗視野(HAADF)を示す図である。

【図4】図4は、図3における直線領域に対するエネルギー分散型X線分光分析(EDX)である。

【図5】図5は、本発明における焼結試料のX線回折図である。

【図6】図6は、本発明における焼結試料の透過型電子顕微鏡(TEM)による観察図である。

【図7】図7は、本発明におけるケイ素含有量が異なる場合の複合LLTO固体電解質の室温導電率の変化規則である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明は、ケイ素含有チタン酸リチウムランタンLLTO複合固体電解質材料およびその製造方法を提出する。図1に示すように、本発明は、主に、チタン酸リチウムランタン($Li_{3-x}La_{2/3-x}TiO_3$ ($0 < x < 0.16$))である結晶粒子1間の粒界にアモルファスのSiまたはSi化合物2が存在することを特徴とする。このアモルファスのSiまたはSi化合物の存在により、その粒界導電率が顕著に向上するため、全導電率が向上する。また、このSiまたはSi化合物の含有量は、Siでの換算に基づき、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が0.27%~1.35%であるのが好ましく、それにより、粒界導電率の向上を確実に実現することができる。

【0020】

本発明は湿式化学法を採用してこのアモルファスのSiまたはSi化合物2の粒界への導入を実現しており、この湿式化学法は廉価な有機ケイ化合物を添加物として使用してチタン酸リチウムランタン固体電解質材料中に加え、ケイ素含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が0.27%~1.35%である際に、焼結を施すことにより、このケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料を製造して得ることが可能である。また、用いられる有機ケイ素化合物として、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランなどが用いられるが、それらとは限らない。

【0021】

更に、本発明のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料において、前記Si化合物にはSiO₂を含有し、および/または前記Si化合物にはLiイオンが含まれたSi化合物を更に含有するのが好ましい。

【0022】

また、本発明では、このSiまたはSi化合物はアモルファスのナノ高ケイ素層として存在するのが好ましい。当該アモルファスのナノ高ケイ素層のSiまたはSi化合物の存在により、その粒界導電率が顕著に向上するため、全導電率が向上することを発見した。

【0023】

一方、本発明のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法において、ケイ素前駆体溶液に $Li_{3-x}La_{2/3-x}TiO_3$ ($0 < x < 0.16$)を添加して、加熱乾燥させた後、 $Li_{3-x}La_{2/3-x}TiO_3$ をペレット化して焼結する。更に、本発明の上記の製造方法において、Siでの換算に基づき、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が0.27%~1.35%であるように、前記ケイ素前駆体溶液を配合するのが好ましい。

【0024】

更に、本発明で実施される工程の流れは下記のステップで行われる。

(1) LLTO原料粉の準備
固相法またはゾルゲル法を使用して $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ ($0 < x < 0.16$) を調製し、原料粉をエタノール中に分散させて懸濁液 a を得て使用に備える。

(2) 触媒の調製

水、エタノール、アンモニア水を一定の体積比に基づき配合して混合溶液 b を調製する。

(3) ケイ前駆体溶液の調製

有機ケイ素化合物 (例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランなど) を計量し、エタノール中に分散させて溶液 c を得る。

(4) 混合液の調製

懸濁液 a と混合溶液 b とを混合した後、溶液 c をこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応

攪拌された混合液を $50 \sim 250$ で $1 \sim 5$ 時間加熱する。

(6) 乾燥

$10 \sim 100$ で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温 $1100 \sim 1400$ で $1 \sim 10$ 時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【0025】

上記のステップ (3) に用いられる有機ケイ素化合物として、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランなどが用いられるが、それらとは限らない。

【実施例】

【0026】

以下、添加される Si の量が変化する実施例と、Si が添加されない比較例とを列記して本発明について更に説明する。

【0027】

1、第1実施形態：テトラエトキシシランを有機ケイ素化合物とし、Si の含有量を変化させる実施形態

【0028】

比較例 1

(1) LLTO原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$ を調製し使用に備える。

(2) 焼結

粉体をシート状にプレスした後、高温 1400 で 2 時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【0029】

上記の方法により得られた固体電解質材料のエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX) と透過型電子顕微鏡 (TEM) による特性から、粒界にケイ素が存在しないことが確認できた。この電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は $0.33 \times 10^{-4} S/cm$ に至り、粒界導電率は $0.34 \times 10^{-4} S/cm$ に至る。

【0030】

実施例 1

(1) LLTO原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して $Li_{0.47}La_{0.51}TiO_3$ を調製し、原料粉 $10g$ をエタノール中に分散させて懸濁液 a を得て使用に備える。

(2) 触媒の調製

水 $80ml$ 、エタノール $320ml$ 、アンモニア水 $800ml$ を配合して混合溶液 b を

10

20

30

40

50

調製する。

(3) ケイ前駆体溶液の調製

テトラエトキシシラン 0.2 g を計量し、エタノール中に分散させて溶液 c を得る。

(4) 混合液の調製

懸濁液 a と混合溶液 b とを混合した後、溶液 c をこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応

攪拌された混合液を 250 で 3 時間加熱する。

(6) 乾燥

100 で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温 1100 で 10 時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【0031】

上記の方法により得られた固体電解質材料のエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX) と透過型電子顕微鏡 (TEM) による特性から、粒界にケイ素が存在していることが確認できた。また、X 線回折 (XRD) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察すると、当該粒界に存在するケイ素はアモルファスであることを確認できた。Si の含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が 0.27% である。更に、得られた固体電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は $0.40 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至り、粒界導電率は $0.42 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至る。

【0032】

実施例 2

(1) LLTO 原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して $\text{Li}_{0.47}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_3$ を調製し、原料粉 10 g をエタノール中に分散させて懸濁液 a を得て使用に備える。

(2) 触媒の調製

水 80 ml、エタノール 240 ml、アンモニア水 400 ml を配合して混合溶液 b を調製する。

(3) ケイ前駆体溶液の調製

テトラエトキシシラン 0.5 g を計量し、エタノール中に分散させて溶液 c を得る。

(4) 混合液の調製

懸濁液 a と混合溶液 b とを混合した後、溶液 c をこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応

攪拌された混合液を 200 で 1 時間加熱する。

(6) 乾燥

90 で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温 1200 で 8 時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【0033】

上記の方法により得られた複合固体電解質材料のエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX) と透過型電子顕微鏡 (TEM) による特性から、粒界にケイ素が存在していることが確認できた。また、X 線回折 (XRD) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察すると、当該粒界に存在するケイ素はアモルファスであることを確認できた。Si の含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が 0.67% である。更に、得られた固体電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は $0.76 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至り、粒界導電率は $1.14 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至る。

【0034】

10

20

30

40

50

実施例 3

(1) LLTO原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ を調製し、原料粉 10 g をエタノール中に分散させて懸濁液 a を得て使用に備える。

(2) 触媒の調製

水 20 ml、エタノール 80 ml、アンモニア水 160 ml を配合して混合溶液 b を調製する。

(3) ケイ前駆体溶液の調製

テトラエトキシシラン 0.8 g を計量し、エタノール中に分散させて溶液 c を得る。

(4) 混合液の調製

懸濁液 a と混合溶液 b とを混合した後、溶液 c をこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応

攪拌された混合液を 120 で 2 時間加熱する。

(6) 乾燥

60 で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温 1350 で 6 時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【0035】

上記の方法により得られた複合固体電解質材料のエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX) と透過型電子顕微鏡 (TEM) による特性から、粒界にケイ素が存在していることが確認できた。また、X 線回折 (XRD) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察すると、当該粒界に存在するケイ素はアモルファスであることを確認できた。Si の含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が 1.08% である。更に、得られた固体電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は $0.89 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至り、粒界導電率は $1.32 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至る。

【0036】

実施例 4

(1) LLTO原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ を調製し、原料粉 10 g をエタノール中に分散させて懸濁液 a を得て使用に備える。

(2) 触媒の調製

水 10 ml、エタノール 60 ml、アンモニア水 50 ml を配合して混合溶液 b を調製する。

(3) ケイ前駆体溶液の調製

テトラエトキシシラン 1 g を計量し、エタノール中に分散させて溶液 c を得る。

(4) 混合液の調製

懸濁液 a と混合溶液 b とを混合した後、溶液 c をこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応

攪拌された混合液を 80 で 5 時間加熱する。

(6) 乾燥

30 で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温 1400 で 2 時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【0037】

上記の方法により得られた複合固体電解質材料のエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX) と透過型電子顕微鏡 (TEM) による特性から、粒界にケイ素が存在していることが

確認できた。また、X線回折(XRD)及び透過型電子顕微鏡(TEM)により観察すると、当該粒界に存在するケイ素はアモルファスであることを確認できた。Siの含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が1.35%である。更に、得られた固体電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は $0.59 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至り、粒界導電率は $0.78 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至る。

【0038】

結晶粒子間の粒界にアモルファスのケイ素が存在することを確認する方法について、以下のように例を挙げて説明する。

【0039】

1) まず、実施例3で得られた複合固体電解質材料試料(Siの含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が1.08%である)を例として、図3に示す当該試料の走査透過型電子顕微鏡(STEM)による高角度散乱暗視野(HAADF)に基づいて、粒界に異なる組成を有する物質が存在することを発見する；

10

【0040】

2) 次に、図3における直線領域に対してエネルギー分散型X線分光分析(EDX)を行うことにより、走査した粒界領域でケイ素の存在を測定した(図4参照)。

【0041】

それにより、得られた複合固体電解質材料の粒界にSiが存在していることが確認できた。

【0042】

3) 更に、上記の比較例と実施例1~4で得られた複合固体電解質材料に対してX線回折(XRD)を行うことにより、図5のX線回折図に示すように、Si化合物の回折ピークを検出しなかったことから、ケイ素はアモルファスとして存在することを証明した。

20

【0043】

4) 更に、図6に示すように、実施例3で得られた複合固体電解質材料試料(Si/LLTOが1.08質量%である)を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察して、粒界領域にアモルファスが存在していることを確認した。

【0044】

上記の検出から分かるように、本発明のチタン酸リチウムランタンの結晶粒子間の粒界にアモルファスのSiが存在している。

30

【0045】

また、上記の比較例及び実施例1~4で得られた複合固体電解質材料に基づいて、図7に示すように、Siの含有量と導電率の関係図(即ち、Siの含有量に応じて、複合固体電解質材料の室温での導電率が変化する図)を作成した。この図7と上記の比較例と各実施例でのデータから明らかに見えるように、Siを含まない場合、粒界導電率は僅かに $0.34 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、総導電率は僅かに $0.33 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ である；Siの含有量が0.27質量%に至る(Si/LLTO、以下は同様)ときに、粒界導電率は $0.42 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、総導電率は $0.40 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、かつSiの含有量が高くなるにつれて、粒界導電率と総導電率は共に顕著に向上し、Siの含有量が1.08質量%に至るときに、粒界導電率はピーク値の $1.32 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至り、総導電率もピーク値の $0.89 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至る。Siの含有量を更に1.35質量%まで高めると、粒界導電率は $0.78 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に低下し、総導電率は $0.59 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に低下するが、Siを含まない場合と比べて、この粒界導電率と総導電率は明らかに向上したものである。上記から分かるように、Siの含有量が0.27~1.35質量%の範囲内である場合は、LLTO複合固体電解質材料の総導電率は明らかに向上した。

40

【0046】

2、第2実施形態：テトラメトキシシランを有機ケイ素化合物とし、Siの含有量を変化させる実施形態

【0047】

50

上記の実施例には、有機ケイ素化合物として、テトラエトキシシランを用いたことについて説明した。以下、有機ケイ素化合物として、テトラメトキシシランを用いたことについて説明する。

【0048】

比較例 2

(1) LLTO原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して $\text{Li}_{0.15}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ を調製し使用に備える。

(2) 焼結

粉体をシート状にプレスした後、高温 1400 で2時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

10

【0049】

上記の方法により得られた固体電解質材料のエネルギー分散型X線分光分析(EDX)と透過型電子顕微鏡(TEM)による特性から、粒界にケイ素が存在しないことが確認できた。この電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は $0.33 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至り、粒界導電率は $0.34 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至る。

【0050】

実施例 5

(1) LLTO原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して $\text{Li}_{0.15}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ を調製し、原料粉 10 g をエタノール中に分散させて懸濁液 a を得て使用に備える。

20

(2) 触媒の調製

水 80 ml 、エタノール 320 ml 、アンモニア水 800 ml を配合して混合溶液 b を調製する。

(3) ケイ前駆体溶液の調製

テトラメトキシシラン 0.085 g を計量し、エタノール中に分散させて溶液 c を得る。

(4) 混合液の調製

懸濁液 a と混合溶液 b とを混合した後、溶液 c をこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

30

(5) 加熱反応

攪拌された混合液を 250 で3時間加熱する。

(6) 乾燥

100 で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温 1100 で10時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【0051】

上記の方法により得られた複合固体電解質材料のエネルギー分散型X線分光分析(EDX)と透過型電子顕微鏡(TEM)による特性から、粒界にケイ素が存在していることが確認できた。また、X線回折(XRD)及び透過型電子顕微鏡(TEM)により観察すると、当該粒界に存在するケイ素はアモルファスであることを確認できた。Siの含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が 0.27% である。更に、得られた固体電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は $0.40 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至り、粒界導電率は $0.42 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至る。

40

【0052】

実施例 6

(1) LLTO原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して $\text{Li}_{0.06}\text{La}_{0.65}\text{TiO}_3$ を調製し、原料

50

粉 10 g をエタノール中に分散させて懸濁液 a を得て使用に備える。

(2) 触媒の調製

水 80 ml、エタノール 240 ml、アンモニア水 400 ml を配合して混合溶液 b を調製する。

(3) ケイ前駆体溶液の調製

テトラメトキシシラン 0.212 g を計量し、エタノール中に分散させて溶液 c を得る。

(4) 混合液の調製

懸濁液 a と混合溶液 b とを混合した後、溶液 c をこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応

攪拌された混合液を 200 で 1 時間加熱する。

(6) 乾燥

90 で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温 1200 で 8 時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【0053】

上記の方法により得られた複合固体電解質材料のエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX) と透過型電子顕微鏡 (TEM) による特性から、粒界にケイ素が存在していることが確認できた。また、X 線回折 (XRD) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察すると、当該粒界に存在するケイ素はアモルファスであることを確認できた。Si の含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が 0.67% である。更に、得られた固体電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は $0.76 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至り、粒界導電率は $1.14 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至る。

【0054】

実施例 7

(1) LLTO 原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して $\text{Li}_{0.45}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_3$ を調製し、原料粉 10 g をエタノール中に分散させて懸濁液 a を得て使用に備える。

(2) 触媒の調製

水 20 ml、エタノール 80 ml、アンモニア水 160 ml を配合して混合溶液 b を調製する。

(3) ケイ前駆体溶液の調製

テトラメトキシシラン 0.339 g を計量し、エタノール中に分散させて溶液 c を得る。

(4) 混合液の調製

懸濁液 a と混合溶液 b とを混合した後、溶液 c をこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応

攪拌された混合液を 120 で 2 時間加熱する。

(6) 乾燥

60 で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温 1350 で 6 時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【0055】

上記の方法により得られた複合固体電解質材料のエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX) と透過型電子顕微鏡 (TEM) による特性から、粒界にケイ素が存在していることが確認できた。また、X 線回折 (XRD) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察する

10

20

30

40

50

と、当該粒界に存在するケイ素はアモルファスであることを確認できた。Siの含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が1.08%である。更に、得られた固体電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は $0.89 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至り、粒界導電率は $1.32 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至る。

【0056】

実施例8

(1) LLTO原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ を調製し、原料粉10gをエタノール中に分散させて懸濁液aを得て使用に備える。

(2) 触媒の調製

水10ml、エタノール60ml、アンモニア水50mlを配合して混合溶液bを調製する。

(3) ケイ前駆体溶液の調製

テトラメトキシシラン0.424gを計量し、エタノール中に分散させて溶液cを得る。

(4) 混合液の調製

懸濁液aと混合溶液bとを混合した後、溶液cをこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応

攪拌された混合液を80℃で5時間加熱する。

(6) 乾燥

30℃で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温1400℃で2時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【0057】

上記の方法により得られた複合固体電解質材料のエネルギー分散型X線分光分析(EDX)と透過型電子顕微鏡(TEM)による特性から、粒界にケイ素が存在していることが確認できた。また、X線回折(XRD)及び透過型電子顕微鏡(TEM)により観察すると、当該粒界に存在するケイ素はアモルファスであることを確認できた。Siの含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が1.35%である。更に、得られた固体電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は $0.59 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至り、粒界導電率は $0.78 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至る。

【0058】

前記のように、上記の実施例5~8で得られた複合固体電解質材料に対して、上記の第1実施形態における結晶粒子間の粒界にアモルファスのケイ素が存在することを確定する方法と同様に測定すると、上記の第1実施形態と同じ結果、即ち、得られた複合固体電解質材料の結晶粒子間の粒界にアモルファスのケイ素が存在していることを得られる。

【0059】

上記の第2実施形態における実施例5~8と比較例2との比較からも分かるように、上記の第1実施形態と同じように、粒界にアモルファスのSi(またはSi化合物)が存在する固体電解質材料において、全体的に比較的高い導電率を示し、それは粒界に存在する当該アモルファスのSiまたはSi化合物が結晶粒子間の電子伝導機能を向上する役割を果たすからであり、それにより従来に総導電率に最も大きな影響を及ぼす粒界導電率が低いことを解決し、固体電解質材料をリチウム電池へより幅広く応用可能になる。しかも、テトラメトキシシランを有機ケイ素化合物とする第2実施形態にも同様にSiの含有量が0.27~1.35質量%の範囲内である場合は、複合固体電解質材料の総導電率は顕著に向上した。

【 图 1 】

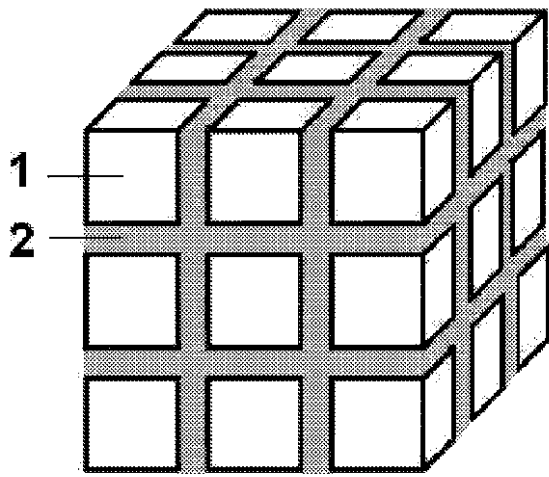


图 1

【 图 2 】

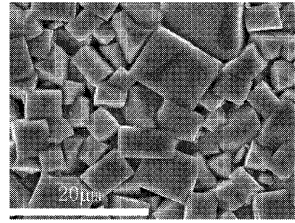


图 2

【 图 3 】

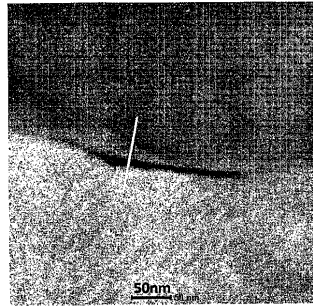


图 3

【 图 4 】

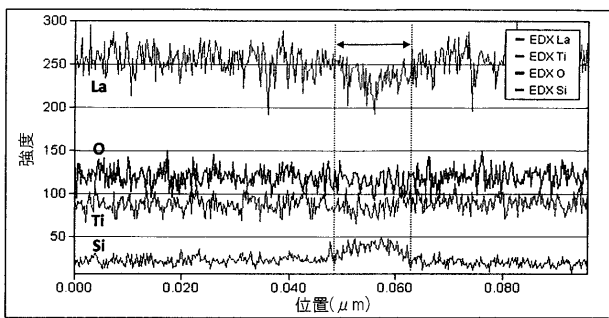


图 4

【 图 6 】

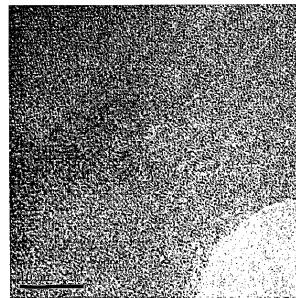


图 6

【 图 5 】

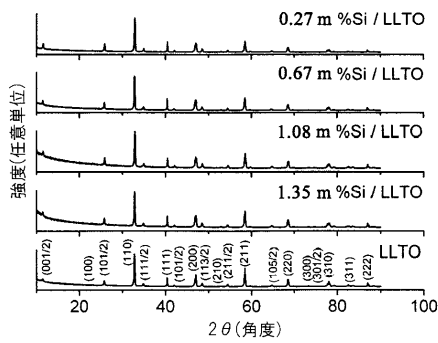


图 5

【 図 7 】

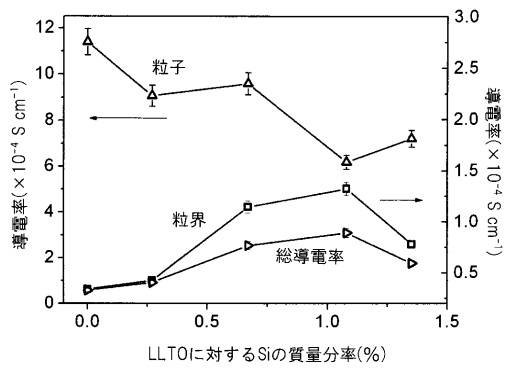


図7

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2009/072911
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
See extra sheet		
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)		
IPC: H01M, H01B, H01G9/022, H01G9/025, H01G9/032		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
WPI;EPODOC;PAJ;CNPAT;CNKI solid electrolyte, solid state electrolyte, lithium, li, lanthanum, la, titanium, ti, titanate, LLTO		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claims No.
X	Shang, Sujun et al, Fabrication and Study On Property of Composite Inactive Phase $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ Solid State Electrolyte, Journal of Functional Materials, 2007, vol. 38, page 554-556, ISSN 1001-9731	1-4
PX	CN 101325094 A (UNIV TSINGHUA ET AL)17Dec.2008(17.12.2008)description Page 2 line 1-page 4 line 25	1-14
A	CN 1970455 A(UNIV TSINGHUA)30 May 2007(30.05.2007) the whole document	1-14
A	JP 2008-59843 A(UNIV KYOTO)13 Mar.2008(13.03.2008) the whole document	1-14
A	JP 2008-130844 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 05Jun.2008(05.06.2008) the whole document	1-14
<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		"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 14 Oct.2009 (14.10.2009)		Date of mailing of the international search report 05 Nov.2009(05.11.2009)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer LI,Hua Telephone No. (86-10)62411623

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

CORRECTED VERSION

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2009/072911

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101325094A	17.12.2008	NONE	
CN1970455A	30.05.2007	CN100450933C	14.01.2009
JP2008-59843A	13.03.2008	NONE	
JP2008-130844A	05.06.2008	US2008117563A1	22.05.2008

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

CORRECTED VERSION

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/072911

Classification of subject matter:

H01M10/0562(2010.01)i
H01M6/18(2010.01)i
H01B1/08(2010.01)i

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2009/072911
A. 主题的分类		
参见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: H01M, H01B, H01G9/022, H01G9/025, H01G9/032		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
WPI;EPODOC;PAJ;CNPAT;CNKI 固体电解质, 锂, 镧, 钛, 硅, solid electrolyte, solid state electrolyte, lithium, li, lanthanum, la, titanium, ti, titanate, LLTO		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	尚随军等, 复合非活性相的 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 固体电解质的制备和性能研究, [J]功能材料, 2007, 第 38 卷, 554-556 页, ISSN 1001-9731	1-4
PX	CN 101325094 A (清华大学等) 17.12 月 2008 (17.12.2008) 说明书第 2 页第 1 行-第 4 页第 25 行	1-14
A	CN 1970455 A (清华大学) 30.5 月 2007 (30.05.2007) 全文	1-14
A	JP 2008-59843 A (国立大学法人京都大学) 13.3 月 2008 (13.03.2008) 全文	1-14
A	JP 2008-130844 A (松下电器产业株式会社) 5.6 月 2008 (05.06.2008) 全文	1-14
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型:		
"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件		"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
"B" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利		"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)		"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件		"&" 同族专利的文件
"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件		
国际检索实际完成的日期 14.10 月 2009 (14.10.2009)		国际检索报告邮寄日期 05.11 月 2009 (05.11.2009)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员 李华 电话号码: (86-10) 62411623

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2009/072911

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101325094A	17.12.2008	无	
CN1970455A	30.05.2007	CN100450933C	14.01.2009
JP2008-59843A	13.03.2008	无	
JP2008-130844A	05.06.2008	US2008117563A1	22.05.2008

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2009/072911

主题的分类:

H01M10/0562(2010.01)i

H01M6/18(2010.01)i

H01B1/08(2010.01)i

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100144417

弁理士 堂垣 泰雄

(72)発明者 ナン, セウエン

中華人民共和国北京市海淀区清華園 1 0 0 0 8 4

(72)発明者 メイ, アオ

中華人民共和国北京市海淀区清華園 1 0 0 0 8 4

(72)発明者 フェン, ユーチューアン

中華人民共和国北京市海淀区清華園 1 0 0 0 8 4

(72)発明者 リン, ユアンファ

中華人民共和国北京市海淀区清華園 1 0 0 0 8 4

(72)発明者 南田 善隆

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 横石 章司

愛知県豊田市トヨタ町1番地

Fターム(参考) 5G301 CA02 CA16 CA25 CD01 CE02

5H029 AJ12 AJ14 AM12 CJ02 CJ08 HJ01 HJ02 HJ07 HJ14