世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 **H01M 4/58, 10/36, 4/02**	**A1**	(11) 国際公開番号 **WO00/28608** (43) 国際公開日 2000年5月18日(18.05.00)

(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06219

(22) 国際出願日 1999年11月8日(08.11.99)

(30) 優先権データ
特願平10/318739 1998年11月10日(10.11.98) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
松下電器産業株式会社
(MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.)
[JP/JP]
〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
高田和典(TAKADA, Kazunori)[JP/JP]
〒305-0045 茨城県つくば市梅園2-28-8
ハイツアルテミス201号 Ibaraki, (JP)
近藤繁雄(KONDO, Shigeo)[JP/JP]
〒573-1111 大阪府枚方市楠葉朝日一丁目16-14 Osaka, (JP)
菅野了次(KANNO, Ryoji)[JP/JP]
〒658-0032 兵庫県神戸市東灘区向洋町中5丁目5-534-718
Hyogo, (JP)

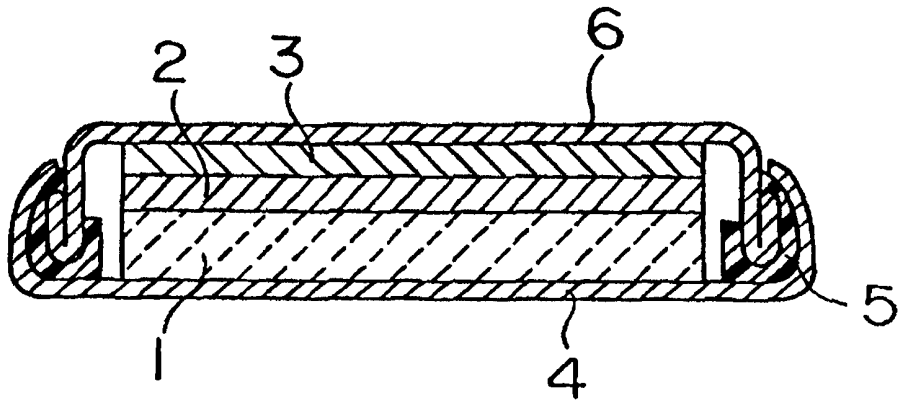
(74) 代理人
弁理士 石井和郎(ISHII, Kazuo)
〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号
北浜山本ビル Osaka, (JP)

(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: **LITHIUM SECONDARY CELL**

(54)発明の名称 リチウム二次電池



(57) Abstract

In the case of a conventional lithium secondary cell which comprises a chargeable/dischargeable anode, a chargeable/dischargeable cathode, and an electrolyte, and of which at least one of the anode and cathode is made of a lithium-containing halide having a spinel or spinellike structure, the lithium-containing halide having a high ionic bondability dissolves into the electrolyte prepared by dissolving a salt into an organic solvent. A chargeable/dischargeable lithium secondary cell according to the invention comprises a lithium-ion conduction inorganic solid electrolyte, and therefore at least one of the anode and cathode can be made of a lithium-containing halide having a spinel or spinellike structure.

(57)要約

充放電可能な正極、充放電可能な負極および電解質からなるリチウム二次電池であって、正極および負極の少なくとも１つがスピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物からなる二次電池においては、イオン結合性の高いスピネル型構造またはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物が、有機溶媒に塩を溶解させた電解質中に溶解してしまう。

本発明の二次電池には、電解質としてリチウムイオン伝導性無機固体電解質が用いられているため、正極および負極の少なくとも１つがスピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物からなる充放電可能なリチウム電池を得ることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボズニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルギナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
DM ドミニカ
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TZ タンザニア
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィェトナム
YU ユーゴースラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明　細　書

リチウム二次電池

技術分野

本発明は、固体電解質と活物質としてスピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するハロゲン化物を用いたリチウム二次電池に関する。

背景技術

近年、パーソナルコンピュータ・携帯電話等のポータブル機器の開発にともない、その電源として電池の需要は非常に大きなものとなっている。特に、リチウム電池は、リチウムが小さな原子量を持ち、かつ、イオン化エネルギーが大きな物質であることから、高エネルギー密度を得ることができる電池として、各方面で盛んに研究が行われている。

電池の電極においては、電解質中を移動するイオンと外部回路を流れる電流との間で電荷の移動が生じる。そのため、リチウム電池の活物質としては、リチウムイオン伝導性と電子伝導性を兼ね備えた混合伝導体が好ましく用いられる。このようなリチウムイオン－電子の混合伝導体の一つに、スピネル型構造を有する各種の化合物が有る。スピネル型構造の化合物は、三次元的なリチウムイオンの拡散経路を有し、リチウムイオンの移動に対して好ましい構造を有している。

また、電池を充放電すると、活物質中のリチウムイオン量は変化し、この変化とともに活物質の体積も変化する。この体積変化があまりに大きな場合には、電池の作動中に活物質間の接合状態が低下するなど、電池特性の低下を引き起こす。現在、リチウム二次電池用の正極活物質として用いられている$LiCoO_2$は、CoO_2が形成する層間にリチウム

イオンが存在する二次元的な構造を有している。この層間のリチウムイオン量が変化すると、その層間距離が大きく変化する。それに対して、スピネル型構造は三次元的な骨格を有し、電池の活物質に用いた場合には、このような充放電に伴う体積変化を小さく抑えることができる。

リチウム電池用の活物質として検討されてきたスピネル型構造の化合物としては、$LiMn_2O_4$、$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$などの酸化物、$Cu_pTi_2S_4$などの硫化物があげられる。

その他に、同様のスピネル型構造を有するリチウム含有化合物には、塩化物、臭化物などのハロゲン化物が報告されている。これらは、例えばLi_2MnCl_4 (C.J.J. van Loon and J.de Jong, Acta Crystallographica B, 24,1968 (1982))、Li_2FeCl_4 (R.Kanno, Y.Takeda, A.Takahashi, O.Yamamoto, R.Suyama, and S.Kume, Journal of Solid State Chemistry, 72, 363 (1988))、Li_2CrCl_4 (R.Kanno, Y.Takeda, A.Matsumoto, O.Yamamoto, R.Suyama, S.Kume, Journal of Solid State Chemistry, 75, 41 (1988))、Li_2CoCl_4 (R.Kanno, Y.Takeda, and O.Yamamoto, Solid State Ionics, 28, 1276 (1988))、$Li_{2-2p}Mn_{1+p}Br_4$ (R.Kanno, Y.Takeda, O.Yamamoto, C.Cros, W.Gang, and P.Hagenmuller, Journal of Electrochemical Society, 133, 1052 (1986))などである。

しかしながら、これらのスピネル型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物は、イオン結合性が高いため、通常の有機溶媒に支持塩を溶解させた電解質を用いた場合、電解質中に溶解しやすい。すなわち、前記ハロゲン化物をリチウム電池の活物質として用いることは困難であった。

本発明は、上記従来の問題点を解決するものである。具体的には、本発明は、スピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物を用いたリチウム二次電池を提供することを目的とす

る。

発明の開示

本発明は、充放電可能な正極、充放電可能な負極およびリチウムイオン伝導性無機固体電解質からなるリチウム二次電池であって、正極および負極の少なくとも１つが、スピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物からなることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

前記リチウム含有ハロゲン化物は、式：$Li_{2-2p-q}Me_{1+p}X_4$（Meは、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、ＮｉおよびＣｕよりなる群から選ばれた少なくとも１種の遷移金属元素、Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、ＢｒおよびＩよりなる群から選ばれた少なくとも１種のハロゲン元素、$0 \leqq p \leqq 0.5$、$0 \leqq q \leqq 2-2p$）で表されることが好ましい。

前記リチウム含有ハロゲン化物は、Li_2MeX_4で表され、ＭｅがＦｅ、ＭｎまたはＣｏであることが、さらに好ましい。

前記リチウムイオン伝導性無機固体電解質は、硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質であることが好ましい。

前記リチウムイオン伝導性無機固体電解質は、ケイ素を含有する硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質であり、ケイ素に対して５～７０モル％の酸素を含有することが好ましい。

電解質としてリチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いることにより、活物質としてスピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物を用いた再充電可能なリチウム電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

図１は、本発明の一実施例におけるリチウム二次電池の断面図である。

図２は、本発明の一実施例におけるリチウム二次電池が示した充放電曲線図である。

図３は、本発明の比較例に係るリチウム二次電池の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、リチウムイオン伝導性無機固体電解質と、スピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物を活物質とする電極により構成されたリチウム二次電池である。

無機の固体電解質中では、単一のイオン種のみが伝導する。すなわち、リチウムイオン伝導性無機固体電解質中では、リチウムイオンのみが移動する。そのため、活物質としてイオン結合性の高いリチウム含有ハロゲン化物を用いた場合も、ハロゲン化物の構造は保たれ、再充電可能なリチウム電池を作製することができる。

それに対して、通常のリチウム電池に用いられる有機溶媒電解質、あるいは固体電解質であっても高分子固体電解質は、このようなイオン選択性を持たない。例えば高分子固体電解質を用いた場合、活物質であるリチウム含有ハロゲン化物と接触しているだけではハロゲン化物の溶解はほとんど起こらない。しかし、電池の作動中においてはハロゲン化物イオンも電解質中を移動し、その結果、リチウム含有ハロゲン化物の構造を保つことができない。すなわち、再充電可能なリチウム二次電池を作製することは困難である。

本発明におけるリチウム含有ハロゲン化物としては、リチウムイオンの拡散に優れるスピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するものが好ましく、特に好ましいものは、リチウムイオンの移動速度の高い正方晶のものである。

本発明に係るスピネル型構造のリチウム含有ハロゲン化物は、例えばAB_2X_4で表される。

ここで、スピネル型構造には、逆スピネル型構造も含まれる。また、スピネル類似型構造とは、AB_2X_4で表されるスピネル型構造の骨格において、Ａ元素やＢ元素の一部が欠損している場合や、部分的にＡ元素のサイトの一部がＢ元素のサイトに入れかわった構造である。

但し、ここで、Ｘはハロゲンイオンであり、Ａはハロゲンイオンを頂点とする四面体の中心位置、Ｂはハロゲンイオンを頂点とする八面体の中心位置である。Ａを主としてリチウムイオンが、Ｂをリチウムイオンと遷移金属元素などが占める。Ｂを占める遷移金属元素としては、電池の充放電に伴う価数の変化が生じやすい遷移金属元素が好ましく、具体的にはＴｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕなどが好ましい。

スピネル型のリチウム含有ハロゲン化物としては、例えばLi_2FeCl_4（ＡをＬｉが占め、ＢをＬｉとＦｅが１：１のモル比で占めている）、Li_2CrCl_4、Li_2VCl_4、Li_2TiCl_4、Li_2CoCl_4、Li_2MnCl_4などの塩化物、Li_2CrBr_4、$Li_{2-2p}Mn_{1+p}Br_4$などの臭化物、Li_2CoI_4などのヨウ化物、Li_2NiF_4などのフッ化物、$Li_2MnCl_4-Li_2MnBr_4$固溶系など複数のハロゲン化物イオンを含むものなどが挙げられる。

また、スピネル類似型構造のリチウム含有ハロゲン化物としては、例えば四面体中心位置にリチウムイオン以外のイオンが存在する$Li_{1.6}Cu_{0.4}MnCl_4$、八面体中心位置に別種の元素が位置する$Li_2Fe_{1-p}Cd_pCl_4$などが挙げられる。

本発明におけるリチウム含有ハロゲン化物は、例えばMeX_2とＬｉＸとを混合し、加熱することにより合成される。

MeX_2とＬｉＸとの混合割合は、得ようとするリチウム含有ハロゲン

化物の組成に合わせて選択すればよい。例えば、MeX_2とLiXとを1：2（モル比）で混合すれば、逆スピネル型構造のLi_2MeX_4が合成できる。

このハロゲン化物中での元素（Me）の形式的な価数は2価である。Meが2価のとき、本発明におけるリチウム含有ハロゲン化物は一般的に式：$Li_{2-2p}Me_{1+p}X_4$で表すことができる。

すなわち、逆スピネル型構造のLi_2MeX_4の合成方法において、MeX_2とLiXとの混合モル比を、1：2から$(1+p):(2-2p)$にすると、スピネル類似型構造の$Li_{2-2p}Me_{1+p}X_4$が得られる。

ただし、pは、Bを占めるリチウムイオンとMeとの比が1：1～0：1となる$0 \leqq p \leqq 0.5$の範囲である。

また、リチウム含有ハロゲン化物は、リチウム電池中で酸化され得るので、$Li_{2-2p-q}Me_{1+p}X_4$の組成でも表される。

また、前記方法において、MeX_2に代えて、3価の形式価数を持つ遷移金属元素を含むMeX_3を出発物質として用いると、$Li_{2-2p-q}Me_{1+p}X_4$で表されるリチウム含有ハロゲン化物となる。具体的には、前記$Li_{2-2p}Me_{1+p}X_4$の合成方法において、$(1+p)$モルのMeX_2のうち、qモルをMeX_3に変えると、$Li_{2-2p-q}Me_{1+p}X_4$となる。また、$Li_{2-2p}Me_{1+p}X_4$のMeを化学的に酸化しても$Li_{2-2p-q}Me_{1+p}X_4$で表されるリチウム含有ハロゲン化物となる。

以上のリチウム含有ハロゲン化物は、いずれもリチウム二次電池の活物質として作用する。

従って、本発明におけるリチウム含有ハロゲン化物は、式：$Li_{2-2p-q}Me_{1+p}X_4$（Meは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、NiおよびCuよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素、

Xは、F、Cl、BrおよびIよりなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン元素、$0 \leqq p \leqq 0.5$、$0 \leqq q \leqq 2-2p$）で表すことができる。

Meとしては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、NiおよびCuのうち、任意の元素を1種のみ用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせで用いてもよい。前記元素の中では、特にFe、CoまたはMnが好ましい。

本発明におけるリチウム含有ハロゲン化物のハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を選択することができる。ハロゲンが臭素あるいはヨウ素の場合には、ハロゲン化物イオンの分極が大きなものであるため、これらハロゲン化物イオンとリチウムイオンとの間の静電的な相互作用が小さなものとなる。すなわち、リチウムイオンはこれらのハロゲン化物中で比較的動きやすく、これらハロゲン化物中でのリチウムイオンの移動速度が大きなものとなる。そして、出力電流特性に優れたリチウム二次電池を得ることができる。それに対して、ハロゲンが塩素、フッ素の場合には、ハロゲン化物イオンのイオン半径が小さなものとなり、高容量のリチウム二次電池を作製することができる。

本発明におけるリチウムイオン伝導性無機固体電解質としては、電池の出力を大きなものとするために、イオン伝導性の高いものを用いることが好ましい。なかでも硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を使用するのがよい。Li_2S-SiS_2、$Li_2S-B_2S_3$、$Li_2S-P_2S_5$などの硫化物系の非晶質（ガラス状）リチウムイオン伝導性無機固体電解質は、10^{-4}S／cm以上の高いイオン伝導性を有することから好適である。

また、これら硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質は、リチウム含有ハロゲン化物に対して安定である。たとえば、ハロゲン化リチ

ウムと硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を高温で加熱した場合、ハロゲン化リチウムが固体電解質の骨格中に取り込まれ、ハロゲン化リチウムからなる微細領域を形成する。固体電解質の結晶構造、あるいはハロゲン化リチウムの微細構造そのものには変化が生じない。そのため、これらリチウム含有ハロゲン化物と硫化物系固体電解質とを混合した場合にも、両者が互いに反応して特性を低下させることがない。

これらの硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質は、一般的に出発物質の混合物を高温で溶融し、急冷することで合成される。中でも、Li_2S-SiS_2は、SiS_2の蒸気圧がB_2S_3やP_2S_5に比べて高いため、電解質合成時の出発物質の蒸散が少ない。よって、Li_2S-SiS_2は工業的な大量合成に最も適している。

Li_2S-SiS_2系の固体電解質においては、SiS_2が非晶質マトリックスを形成し、これにマトリックスを修飾する硫化物としてLi_2Sを加えることによりリチウムイオン伝導性が発現される。したがって、高いイオン伝導性を発現させるためには、Li_2Sの含有量の高い組成とすることが好ましい。ただし、あまりに高濃度のLi_2Sでは、逆にガラス骨格（マトリックス）の安定性が低くなり、結晶化が生じることにより、イオン伝導性が低くなる。従って、次に例示する方法に示す混合割合で出発物質を混合することが好ましい。

硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質の合成方法の一例を具体的に説明する。

原料として、１モルのLi_2Sに対し、０．２５～１モル、好ましくは０．４～０．７モルのSiS_2、B_2S_3、P_2S_5などを混合する。この混合物を７００～１３００℃、好ましくは９００～１１００℃で、１～１２時間、好ましくは２～６時間加熱し、溶融物を得る。そして、最後に溶融物を急冷する。急冷方法としては、溶融物を双ローラーにかけて、

薄く引き延ばした状態で固化させる方法などが挙げられる。加熱温度が１３００℃を超えると、Li_2SおよびSiS_2が熱分解して組成が変化し、７００℃未満になると、混合物が溶融しない。また、加熱時間が１２時間を超えると、組成の変化が大きくなり、１時間未満になると、混合物が充分に溶融混合されない。

Li_2S-SiS_2系の固体電解質中の硫黄は、≡Ｓｉ－Ｓ－Ｓｉ≡の構造で表される架橋硫黄と、≡Ｓｉ－Ｓ－…Ｌｉ＋の構造で表される非架橋硫黄とに分けられる。Li_2S-SiS_2系の固体電解質の硫黄の一部を酸素で置換すると、酸素は架橋硫黄と選択的に置換し、架橋酸素にケイ素が結合した構造（≡Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ≡）となる。なお、ここで、－、≡は共有結合性の強い結合、…はイオン結合性の強い結合を表す。ケイ素間が架橋酸素に結合された場合は、架橋硫黄で結合された場合に比べ、ケイ素間の結合が強くなり、ガラス骨格の安定性が高くなる。その結果、マトリックスを修飾する硫化物の含有率を高くしても、非晶質の固体電解質を得ることが可能となる。そして、高いイオン伝導性を示す硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を得ることができる。

一方、リチウムイオンとの結合に寄与する非架橋硫黄が酸素と置換された場合には、リチウムイオンとの静電的引力が強いものとなる、すなわち、リチウムイオンが移動しにくくなり、イオン伝導性が低下する。そのため、非架橋サイトは硫黄により占められていることが好ましい。

以上より、リチウムイオン伝導性の硫化物系無機固体電解質としては、上記のようにケイ素に結合した架橋酸素を有するものが特に好ましい。このような、架橋酸素と前記架橋酸素に結合したケイ素を有する硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質は、硫化リチウム、硫化ケイ素および酸素源としてLi_2Oなどのリチウム酸化物もしくはLi_3PO_4、Li_4SiO_4などのリチウム酸素酸塩を出発物質として混合物を作り、

溶融・急冷することにより得られる。

例えば、前記硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質の合成方法の一例において、Li_2Sと、SiS_2、B_2S_3、P_2S_5などとを混合した混合物中に、さらにLi_2Oなどのリチウム酸化物、Li_3PO_4、Li_4SiO_4などのリチウム酸素酸塩を含有させる。これにより、架橋酸素とその架橋酸素に結合したケイ素を有する硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質が得られる。ここで、$Li_2S-M_xS_y$（MはＳｉ、Ｂ、Ｐなどを示す。）１モルに対して、リチウム酸素酸塩を０．００５～０．１モル、さらに好ましくは０．００８～０．０５モル含有させることが好ましい。

また、前記硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質中での酸素含有率が、ケイ素に対して４０～６０モル％になるように調節することで、ケイ素原子と結合した架橋酸素量を最適にすることができる。

以下、本発明について、実施例を用いて詳細に説明する。

実施例１

本実施例においては、スピネル型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物であるLi_2FeCl_4を正極活物質として用いた。また、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として、

０．０１Li_3PO_4－０．６３Li_2S－０．３６SiS_2（１モル％のLi_3PO_4と、６３モル％のLi_2Sと、３６モル％のSiS_2との混合物を出発物質とすることを示す。）で表される非晶質無機固体電解質を、負極活物質として金属リチウムを用いた。そして、下記のようにリチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。

Li_2FeCl_4は下記の方法で合成した。

出発物質としては、塩化リチウム（ＬｉＣｌ）と塩化鉄（$FeCl_2$）

を用いた。これらをモル比で２：１の割合で混合した後、ペレット状に加圧成形し、ガラス管中に減圧封入した。この出発物質の混合物を封入したガラス管を５００℃で３日間加熱した。その後、乳鉢で粉砕し、Li_2FeCl_4を得た。

次に、硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を、下記の方法で合成した。

出発物質としてリン酸リチウム（Li_3PO_4）、硫化リチウム（Li_2S）および硫化ケイ素（SiS_2）を、モル比で１：６３：３６の割合で混合し、この出発物質の混合物をガラス状カーボンの坩堝中にいれた。その坩堝を縦型炉中にいれ、アルゴン気流中、９５０℃で加熱し、混合物を溶融状態とした。２時間加熱の後、溶融物を双ローラーで引き延ばして急冷し、$0.01Li_3PO_4-0.63Li_2S-0.36SiS_2$で表されるリチウムイオン伝導性無機固体電解質を得た。

このようにして得たLi_2FeCl_4、固体電解質および導電剤としての繊維状黒鉛を、重量比で５０：４８：２の割合で混合し、正極材料とした。

負極としては、金属リチウム箔（厚み０．１ｍｍ）を９．４ｍｍφの大きさに打ち抜いたものを用いた。

本実施例におけるリチウム二次電池Ａの断面図を図１に示す。図１において、１は正極であり、上記で得た正極材料を活物質重量が５０ｍｇとなるように秤量したものを用いた。２は調製したリチウムイオン伝導性無機固体電解質であり、正極１と一体に加圧成型した後、負極である金属リチウム箔３を圧接した。この一体に成型されたペレットをステンレス製の電池容器４に入れ、絶縁性ガスケット５を介しステンレス製の蓋６により密封した。

このようにして作製したリチウム二次電池の特性を、５０μＡの定電流で４．５～１．５Ｖの電圧範囲での充放電試験により調べた。その結果、得られた充放電曲線を図２に示す。この図から明らかなように、本発明により作製したリチウム二次電池は、約３．５Ｖの電池電圧を示し、かつ充放電可能なものであることがわかった。

実施例２

本実施例においては、実施例１で得たLi_2FeCl_4に代えて、スピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物である$Li_{1.6}Fe_{1.2}Cl_4$を正極活物質として用いた。また、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として$0.01Li_3PO_4-0.63Li_2S-0.36SiS_2$で表される非晶質無機固体電解質を、負極活物質として金属リチウムを用いてリチウム二次電池を構成し、その特性を調べた。

$Li_{1.6}Fe_{1.2}Cl_4$は下記の方法で合成した。

出発物質としては、実施例１と同様にＬｉＣｌとＦｅCl_2を用いた。これらをモル比で１．６：１．２の割合で混合した後、ペレット状に加圧成形し、ガラス管中に減圧封入した。この出発物質の混合物を封入したガラス管を５００℃で３日間加熱した。その後、乳鉢で粉砕し、$Li_{1.6}Fe_{1.2}Cl_4$を得た。

このようにして得た$Li_{1.6}Fe_{1.2}Cl_4$を正極活物質として用いた以外は、実施例１と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を調べた。その結果、充放電容量は実施例１で得られたものに比べて低いものであったが、電池電圧は約３．５Ｖを示し、充放電可能な電池であることがわかった。

本実施例で用いた$Li_{1.6}Fe_{1.2}Cl_4$は、実施例１で用いた

Li_2FeCl_4に比べてリチウムイオンの含有量が少ない。このリチウム二次電池の充電反応は、$Li_{1.6}Fe_{1.2}Cl_4$からのリチウムイオンの脱離反応である。したがって、本実施例で用いた$Li_{1.6}Fe_{1.2}Cl_4$ではリチウムイオンが少ないため、容量が小さくなっていると考えられる。

実施例３

本実施例においては、実施例１で得たLi_2FeCl_4に代えて、スピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物である$Li_{1.6}FeCl_4$を正極活物質として用いた。また、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として$0.01Li_3PO_4-0.63Li_2S-0.36SiS_2$で表される非晶質無機固体電解質を、負極活物質として金属リチウムを用いてリチウム二次電池を構成し、その特性を調べた。

$Li_{1.6}FeCl_4$は下記の方法で合成した。

出発物質としては、LiCl、$FeCl_2$および$FeCl_3$を用いた。これらをモル比で１．６：０．６：０．４の割合で混合した後、ペレット状に加圧成形し、ガラス管中に減圧封入した。この出発物質の混合物を封入したガラス管を５００℃で３日間加熱した。その後、乳鉢で粉砕し、$Li_{1.6}FeCl_4$を得た。

このようにして得た$Li_{1.6}FeCl_4$を正極活物質として用いた以外は、実施例１と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を調べた。その結果、充放電容量は実施例１で得られたものに比べて低いものであったが、電池電圧は約３．５Ｖを示し、充放電可能な電池であることがわかった。

本実施例で用いた$Li_{1.6}FeCl_4$をFeの価数とともに書き表すと、$Li_{1.6}Fe^{2+}_{0.6}Fe^{3+}_{0.4}Cl_4$であり、実施例１で用いた

Li_2FeCl_4に比べてFe^{2+}の含有量が少ない。このリチウム二次電池の充電反応は、$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$の反応である。したがって、本実施例で用いた$Li_2FeCl_4$では$Fe^{2+}$が少ないため、容量が小さくなっていると考えられる。

実施例４

本実施例においては、実施例１で得たLi_2FeCl_4に代えて、スピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物である$Li_{1.8}FeCl_4$を正極活物質として用いた。また、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として$0.01Li_3PO_4-0.63Li_2S-0.36SiS_2$で表される非晶質無機固体電解質を、負極活物質として金属リチウムを用いてリチウム二次電池を構成し、その特性を調べた。

$Li_{1.8}FeCl_4$は下記の方法で合成した。

出発物質としては、実施例３と同様にLiCl、$FeCl_2$および$FeCl_3$を用いた。これらをモル比で１．８：０．８：０．２の割合で混合した後、ペレット状に加圧成形し、ガラス管中に減圧封入した。この出発物質の混合物を封入したガラス管を５００℃で３日間加熱した。その後、乳鉢で粉砕し、$Li_{1.8}FeCl_4$を得た。

このようにして得た$Li_{1.8}FeCl_4$を正極活物質として用いた以外は、実施例１と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を調べた。その結果、充放電容量は実施例１で得られたものに比べて低いものであったが、電池電圧は約３．５Ｖを示し、充放電可能な電池であることがわかった。

本実施例で用いた$Li_{1.8}FeCl_4$をFeの価数とともに書き表すと、$Li_{1.8}Fe^{2+}_{0.8}Fe^{3+}_{0.2}Cl_4$であり、実施例１で用いた

Li_2FeCl_4に比べてFe^{2+}の含有量が少ない。このリチウム二次電池の充電反応は、$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$の反応である。したがって、本実施例で用いた$Li_{1.8}FeCl_4$では$Fe^{2+}$が少ないため、容量が小さくなっていると考えられる。

実施例５

本実施例においては、実施例１で得たLi_2FeCl_4に代えて、スピネル型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物であるLi_2MnCl_4を正極活物質として用いた。また、負極活物質としてインジウムーリチウム合金を用いた以外は、実施例１と同様の方法でリチウム二次電池を構成し、その特性を調べた。

Li_2MnCl_4は下記の方法で合成した。

出発物質としては、LiClと$MnCl_2$を用いた。これらをモル比で２：１の割合で混合した後、ペレット状に加圧成形し、ガラス管中に減圧封入した。この出発物質の混合物を封入したガラス管を５００℃で３日間加熱した。その後、乳鉢で粉砕し、Li_2MnCl_4を得た。

このようにして得たLi_2MnCl_4を正極活物質として用い、負極には金属インジウム箔（厚さ１００μｍ）を用いた以外は、実施例１と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、４．０～２．０Ｖの電圧範囲で充放電試験を行った。その結果、本発明によるこのリチウム二次電池は、４．０～２．０Ｖの間で充放電可能であった。

実施例６

本実施例においては、スピネル型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物であるLi_2CoCl_4を正極活物質として用いた以外は、実施例５と同様の方法でリチウム二次電池を構成し、その特性を調べた。

Li_2CoCl_4は、出発物質として$LiCl$と$CoCl_2$を用いた以外は、実施例５と同様の方法で合成した。

このようにして得たLi_2CoCl_4を正極活物質として用い、実施例５と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、４．０～２．０Ｖの電圧範囲で充放電試験を行った。その結果、本発明によるこのリチウム二次電池は、実施例５と同様に４．０～２．０Ｖの間で充放電可能であった。

実施例７

本実施例においては、スピネル型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物であるLi_2MnBr_4を正極活物質として用いた以外は、実施例５と同様の方法でリチウム二次電池を構成し、その特性を調べた。

Li_2MnBr_4は、出発物質として$LiBr$と$MnBr_2$を用いた以外は、実施例５と同様の方法で合成した。

このようにして得たLi_2MnBr_4を正極活物質として用い、実施例５と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、充放電試験を行った結果、本発明によるこのリチウム二次電池は、充放電が可能であった。

実施例８

本実施例においては、電解質として実施例１で用いた

$0.01Li_3PO_4-0.63Li_2S-0.36SiS_2$で表される非晶質無機固体電解質に代えて、

$0.05Li_4SiO_4-0.60Li_2S-0.35SiS_2$で表される硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質、負極活物質として黒鉛を用いた以外は、実施例１と同様の方法でリチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。

$0.05Li_4SiO_4-0.60Li_2S-0.35SiS_2$で表され

る硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質は、出発物質の混合物としてオルトケイ酸リチウム（Li_4SiO_4）、硫化リチウムおよび硫化ケイ素をモル比で５：６０：３５の割合で混合したものを用いた以外は、実施例１と同様の方法で合成した。

正極材料としては、上記で得た固体電解質、実施例１で得たLi_2FeCl_4および繊維状黒鉛材料を、重量比で４８：５０：２の割合で混合したものを用いた。また、負極材料としては、上記で得た固体電解質と黒鉛とを重量比で１：１の割合で混合したものを用いた。

正極材料を１００ｍｇ、負極材料を５０ｍｇ秤量し、正極と負極との間に固体電解質を配して一体に加圧成形し、実施例１と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を評価した。その結果、本実施例におけるリチウム二次電池の動作電圧は約３．４Ｖを示し、充放電可能な電池であることがわかった。

実施例９

本実施例においては、電解質として実施例１で用いた$0.01Li_3PO_4-0.63Li_2S-0.36SiS_2$で表される非晶質固体電解質に代えて、$0.05Li_2O-0.60Li_2S-0.35SiS_2$で表される硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質、負極活物質として金属インジウムを用いた以外は、実施例１と同様の方法でリチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。

$0.05Li_2O-0.60Li_2S-0.35SiS_2$で表される硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質は、出発物質の混合物としてLi_2O、硫化リチウムおよび硫化ケイ素をモル比で５：６０：３５の割合で混合したものを用いた以外は、実施例１と同様の方法で合成した。

また、負極としては厚み０．１ｍｍのインジウム箔を９．４ｍｍφの大きさに打ち抜いたものを用い、実施例１と同様の方法でリチウム二次電池を作製した。

このリチウム二次電池の充放電特性を調べるにあたり、負極の電位が金属リチウム電極基準で約０．６Ｖを示すことから、充電上限電圧を４．０Ｖ、放電下限電圧１．０Ｖとした。その結果、本実施例におけるリチウム二次電池は約３．０Ｖの動作電圧を示し、充放電可能な電池であることがわかった。

実施例１０

本実施例においては、電解質として実施例１で用いた０．０１Li_3PO_4－０．６３Li_2S－０．３６SiS_2で表される非晶質固体電解質に代えて、０．６Li_2S－０．４SiS_2で表される硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いた以外は、実施例１と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を評価した。その結果、本実施例におけるリチウム二次電池も実施例１におけるものとほぼ同様の特性を示した。

実施例１１

本実施例においては、電解質として実施例１で用いた０．０１Li_3PO_4－０．６３Li_2S－０．３６SiS_2で表される非晶質固体電解質に代えて、０．６Li_2S－０．４P_2S_5で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を用いた以外は、実施例１と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を評価した。その結果、本実施例におけるリチウム二次電池も実施例１におけるものとほぼ同様の特性を示した。

実施例１２

本実施例においては、電解質として実施例１で用いた
$0.01Li_3PO_4-0.63Li_2S-0.36SiS_2$で表される非晶質固体電解質に代えて、$0.5Li_2S-0.5B_2S_3$で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を用いた以外は、実施例１と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を評価した。その結果、本実施例におけるリチウム二次電池も実施例１におけるものとほぼ同様の特性を示した。

実施例１３

本実施例においては、電解質として実施例１で用いた
$0.01Li_3PO_4-0.63Li_2S-0.36SiS_2$で表される非晶質固体電解質に代えて、
$0.30LiI-0.35Li_2S-0.35SiS_2$で表される硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いた以外は、実施例１と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を評価した。その結果、本実施例におけるリチウム二次電池も実施例１におけるものとほぼ同様の特性を示した。

実施例１４

本実施例においては、負極活物質として実施例１得たLi_2FeCl_4で表されるスピネル型構造を有するリチウム含有塩化物を、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として
$0.01Li_3PO_4-0.63Li_2S-0.36SiS_2$で表される非晶質固体電解質を、正極活物質として$LiCoO_2$を用い、リチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。

正極活物質である$LiCoO_2$は、下記の方法で合成した。

出発物質としては、酸化コバルト（Co_3O_4）と炭酸リチウム（Li_2CO_3）とを用いた。これらをCo／Li＝1のモル比となるよう秤量、混合し、大気中900℃で焼成することで$LiCoO_2$を合成した。

このようにして合成した$LiCoO_2$を固体電解質粉末と重量比で6：4の割合で混合し、正極材料とした。

負極材料としては、実施例1で得たLi_2FeCl_4、固体電解質および繊維状黒鉛の混合物を用いた。

このようにして得た正極材料150mgと負極材料50mgを秤量して正極と負極の間に固体電解質を配し一体に加圧成形し、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を評価した。0～3．5Vの電圧範囲で充放電を行ったところ、このリチウム二次電池が充放電可能な電池であることがわかった。

比較例1

比較のために電解質として液体電解質である非水溶媒電解質を用い、実施例1で得たLi_2FeCl_4を正極活物質とし、負極活物質として金属リチウムを用いたリチウム二次電池を作製した。

非水溶媒電解質としては、エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とを体積比で1：1の割合で混合した溶媒に、6フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）を1M（モル／リットル）の濃度で溶解したものと、プロピレンカーボネート（PC）に$LiPF_6$を1Mの濃度で溶解したものの2種類を用いた。

実施例1で得たLi_2FeCl_4に、導電材として黒鉛繊維を5重量％加え、さらに結着材としてフッ素樹脂を5重量％加えて混練した。この

混合物を混合物中のLi_2FeCl_4の重量が５０ｍｇとなるよう秤量し、９．４ｍｍφのハイクロムステンレス鋼製のメッシュに充填し、正極ペレットとした。

この正極ペレットと、負極として厚さ０．３４ｍｍの金属リチウム箔、セパレータとして厚さ５０μｍのポリプロピレン製多孔質膜を用い、上記非水溶媒電解質を用いて図３に示すような断面を持つリチウム電池を構成した。図３において、７は正極ペレット、８はセパレータ、９は負極、１０はステンレス製の電池容器であり、非水溶媒電解質１１を注液した後、ガスケット１２を介して、蓋１３により封止した。

このようにして作製したリチウム二次電池を実施例１と同様の方法で充放電特性を評価した。その結果、充放電効率が７０％以下の低い値を示し、充放電サイクルにともなう容量低下が顕著であった。この原因を探るために電池を分解したところ、負極の金属リチウム上に金属鉄の析出が観察され、正極活物質として用いたLi_2FeCl_4が非水電解質中に溶解したことが原因であると考えられた。

なお、本発明の実施例においては、スピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物として、Li_2FeCl_4、Li_2MnCl_4などを用いた場合についてのみ説明を行った。しかし、その他のスピネル型構造またはスピネル類似型構造のリチウム含有ハロゲン化物を用いた場合も、同様に良好なリチウム二次電池を構成することができる。

また、本発明の実施例においては、スピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物を正極活物質あるいは負極活物質のいずれか一方に用いた例についてのみ説明を行った。しかし、これらのハロゲン化物は電解質としてリチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いたリチウム二次電池中において高い可逆性を示すことから、

正極と負極との両方に用いてリチウム二次電池を作製することも可能である。

また、本発明の実施例においては、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として、Li_2S-SiS_2系などを用いた場合についてのみ説明を行った。しかし、$Li_2S-Al_2S_3$など他の固体電解質を用いた場合、架橋酸素と前記架橋酸素イオンに結合したケイ素イオンを有する硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質として
$LiBO_2-Li_2S-SiS_2$など他の硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いた場合、さらには酸化物系のリチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いた場合も同様の効果が得られた。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、電解質としてリチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いることで、電極活物質がスピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物である充放電可能なリチウム二次電池を得ることができる。

請　求　の　範　囲

1．　充放電可能な正極、充放電可能な負極およびリチウムイオン伝導性無機固体電解質からなるリチウム二次電池であって、正極および負極の少なくとも1つが、スピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物からなることを特徴とするリチウム二次電池。

2．　前記リチウム含有ハロゲン化物が、式：$Li_{2-2p-q}Me_{1+p}X_4$（Meは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、NiおよびCuよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素、Xは、F、Cl、BrおよびIよりなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン元素、$0 \leqq p \leqq 0.5$、$0 \leqq q \leqq 2-2p$）で表される請求項1記載のリチウム二次電池。

3．　前記リチウム含有ハロゲン化物が、Li_2MeX_4で表され、MeがFe、MnまたはCoである請求項1記載のリチウム二次電池。

4．　リチウムイオン伝導性無機固体電解質が、硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質である請求項1記載のリチウム二次電池。

5．　リチウムイオン伝導性無機固体電解質が、ケイ素を含有する硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質であり、ケイ素に対して5～70モル%の酸素を含有する請求項1記載のリチウム二次電池。

FIG. 1

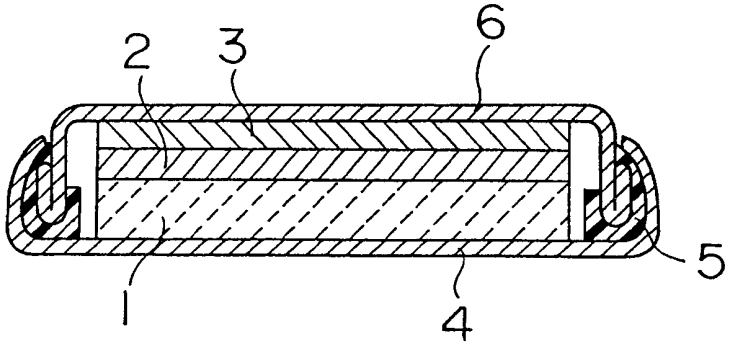


FIG. 2

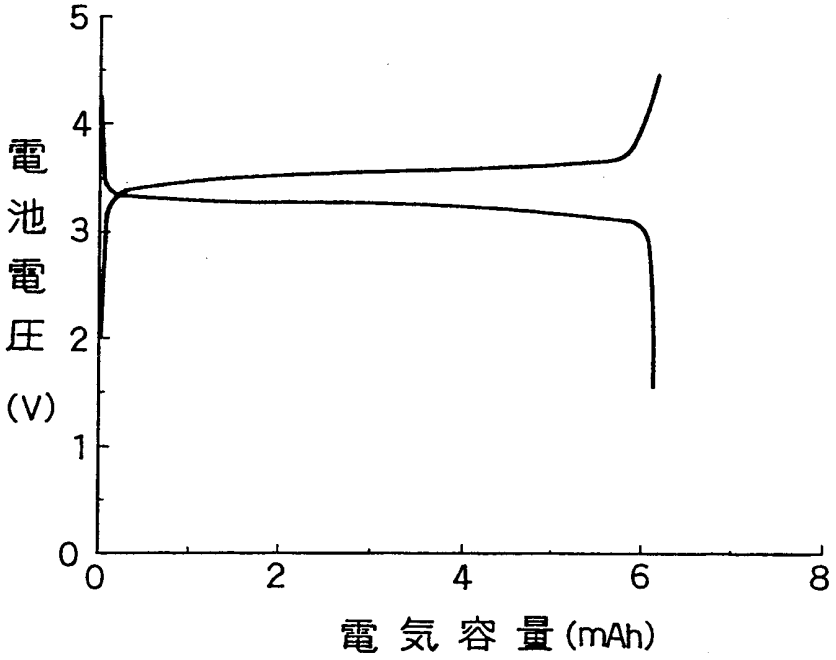
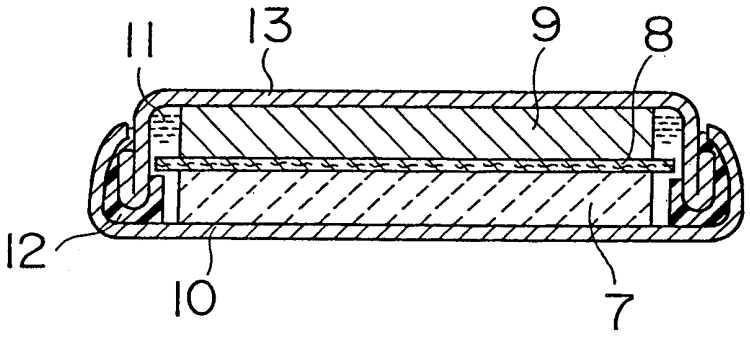


FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/06219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] H01M4/58, 10/36, 4/02

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)
Int.Cl[7] H01M4/00-4/04, 4/36-4/62, 10/36-10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JICST lithium battery, lithium secondary battery, solid electrolyte

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-162151, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 21 June, 1996 (21.06.96) (Family: none)	1-5
A	JP, 7-37617, A (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.), 07 February, 1995 (07.02.95) (Family: none)	1-5
A	JP, 10-294100, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 November, 1998 (04.11.98) (Family: none)	1-5
A	K. Takada, S. Kondo, "Inorganic Solid Electrolyte" (in Japanese), Electrochemistry and Industrial Physical Chemistry, Vol.65, No.11, November, 1997 (Tokyo), p.914-919	1-5

☐ 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 document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 January, 2000 (31.01.00)	08 February, 2000 (08.02.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９９／０６２１９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷ Ｈ０１Ｍ４／５８，１０／３６，４／０２

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））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷ Ｈ０１Ｍ４／００－４／０４，４／３６－４／６２，１０／３６－１０／４０

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　　１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０００年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０００年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０００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）
ＪＩＣＳＴ　リチウム電池、リチウム二次電池、固体電解質

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP, 8-162151, A(松下電器産業株式会社), 21. 6月. 1996(21. 06. 96) (ファミリーなし)	１－５
A	JP, 7-37617, A(新神戸電機株式会社), 7. 2月. 1995(07. 02. 95) (ファミリーなし)	１－５
A	JP, 10-294100, A(富士写真フィルム株式会社), 4. 11月. 1998 (04. 11. 98)　(ファミリーなし)	１－５
A	電気化学および工業物理化学, 第65巻, 第11号, 11月. 1997(東京)高田和典, 近藤繁雄「無機固体電解質」p. 914-919	１－５

☐ 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、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
「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	国際調査報告の発送日
３１．０１．００	08.02.00

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｘ	９５４１
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	高木　正博 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）