

(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
2009年11月19日(19.11.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/139382 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/36 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/058835
- (22) 国際出願日: 2009年5月12日(12.05.2009)
- (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 2008-125862 2008年5月13日(13.05.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前川 英己 (MAEKAWA Hideki) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 高村 仁 (TAKAMURA Hitoshi) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 折茂 慎一 (ORIMO Shinichi) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 松尾 元彰 (MATSUO Motoaki) [JP/JP]; 〒

9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 中森裕子 (NAKAMORI Yuko) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 安東 真理子 (ANDO Mariko) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 野田 泰斗 (NODA Yasuto) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 唐橋 大樹 (KARAHASHI Taiki) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

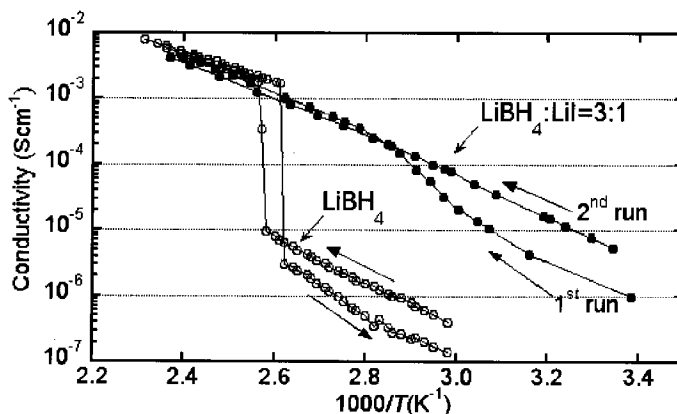
- (74) 代理人: 長濱 範明 (NAGAHAMA Noriaki); 〒1040031 東京都中央区京橋2-8-21 金鳳堂ビル9階 特許業務法人セントクレスト国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, 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,

[続葉有]

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND SECONDARY BATTERY COMPRISING SOLID ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: 固体電解質、その製造方法、および固体電解質を備える二次電池

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is a solid electrolyte containing LiBH_4 and an alkali metal compound represented by the following formula (1). MX (1) (In formula (1), M represents an alkali metal atom, and X represents one member selected from the group consisting of halogen atoms, NR_2 groups (wherein R represents a hydrogen atom or an alkyl group) and N_2R groups (wherein R represents a hydrogen atom or an alkyl group).)

(57) 要約: LiBH_4 と、下記式(1) : MX (1) (式(1)中、Mはアルカリ金属原子を表し、Xは、ハロゲン原子、 NR_2 基 (Rは水素原子またはアルキル基を表す) および N_2R 基 (Rは水素原子またはアルキル基を表す) からなる群から選択される1種を表す。) で表されるアルカリ金属化合物とを備える固体電解質。

WO 2009/139382 A1



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.

GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

(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, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

固体電解質、その製造方法、および固体電解質を備える二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、固体電解質およびその製造方法に関し、より詳しくは、リチウムイオン伝導性固体電解質およびその製造方法に関する。また本発明はこのような固体電解質を備える二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、ポータブル機器の普及に伴い、小型大容量の二次電池に対する需要が高まっている。現在実用化されている二次電池の中で、最もエネルギー密度の高い電池としてはリチウムイオン二次電池が知られている。従来のリチウムイオン二次電池においては電解質として高いイオン伝導性を示す有機溶媒電解液が用いられている。しかしながら、有機溶媒電解液は液体でかつ可燃性であるため、リチウムイオン二次電池の電解質として用いた場合には、液漏れや発火などの危険性があり、その安全性が懸念されている。このため、リチウムイオン二次電池の電解質として、より安全な固体電解質が求められてきた。

[0003] リチウムイオン伝導性を有する固体電解質としてはポリマー系、酸化物系、および硫化物系のものなどが知られている。例えば、特開2005-228570号公報（特許文献1）には、リチウム、リンおよび硫黄の各元素を含有するリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスを原料とする固体電解質が開示されている。また、特開2007-273217号公報（特許文献2）には、リチウム、リン、硫黄および酸素の各元素、ならびに周期律表13～16族のうちのいずれかに属する元素（ただし、リン、硫黄および酸素を除く。）を含有する固体電解質が開示されている。

[0004] また、本発明者らは、 LiBH_4 が約 117°C （約 390K ）以上の高温で高いイオン伝導性を示すことを見出した [M. M a t s u o, Y. N a k a

mori, S. Orimo, H. Maekawa, and H. Takamura, Appl. Phys. Lett., 2007年、91巻、224103 (非特許文献1)]。しかしながら、 LiBH_4 は、その高イオン伝導相(高温相)の転移温度である 115°C (388K)未満においては抵抗が大きく、リチウムイオン二次電池の電解質として使用するには低温、特に室温付近でのイオン伝導度が低いという問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2005-228570号公報
特許文献2：特開2007-273217号公報

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：M. Matsuo, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Maekawa, and H. Takamura, Appl. Phys. Lett., 2007年、91巻、224103

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、 LiBH_4 の高温相の転移温度(115°C)未満においても高いイオン伝導性を示す LiBH_4 系固体電解質を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、 LiBH_4 と特定のアルカリ金属化合物とを混合し、この混合物を加熱して熔融または焼結させることによりこの熔融混合物や焼結物の高温相の転移温度が低下し、 LiBH_4 の転移温度未満においても高いイオン伝導性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0009] すなわち、本発明の固体電解質は、 LiBH_4 と、下記式(1)：



(式(1)中、Mはアルカリ金属原子を表し、Xは、ハロゲン原子、 NR_2 基 (Rは水素原子またはアルキル基を表す) および N_2R 基 (Rは水素原子またはアルキル基を表す) からなる群から選択される1種を表す。) で表されるアルカリ金属化合物とを備えるものである。前記 LiBH_4 と前記アルカリ金属化合物とのモル比としては LiBH_4 :アルカリ金属化合物=1:1~20:1が好ましい。このような固体電解質はリチウムイオン二次電池用固体電解質として有用である。

[0010] また、本発明の固体電解質は、 115°C 未満でのX線回折($\text{CuK}\alpha$: $\lambda=1.5405\text{\AA}$)において、少なくとも、 $2\theta=24.0\pm 1.0\text{deg}$ 、 $25.6\pm 1.2\text{deg}$ 、 $27.3\pm 1.2\text{deg}$ 、 $35.4\pm 1.5\text{deg}$ 、および $42.2\pm 2.0\text{deg}$ の5箇所に回折ピークを有するものであることが好ましい。

[0011] 本発明の固体電解質は、 LiBH_4 と、下記式(1)：



(式(1)中、Mはアルカリ金属原子を表し、Xは、ハロゲン原子、 NR_2 基 (Rは水素原子またはアルキル基を表す) および N_2R 基 (Rは水素原子またはアルキル基を表す) からなる群から選択される1種を表す。)

で表されるアルカリ金属化合物とを混合し、この混合物を加熱して熔融または焼結させ、その後、冷却することによって製造することができる。

[0012] 本発明の固体電解質の製造方法において、前記 LiBH_4 と前記アルカリ金属化合物との混合モル比としては LiBH_4 :アルカリ金属化合物=1:1~20:1が好ましい。また、前記混合物の加熱温度は通常 50°C 以上である。

[0013] このようにしては得られた固体電解質を 115°C 以上で加熱し、その後、冷却することが好ましい。これにより LiBH_4 の高温相の転移温度未満における固体電解質のイオン電導度が増大する傾向にある。

[0014] 本発明において、前記式(1)中のXとしてはヨウ素原子およびアミノ基のうちのいずれか1種が好ましく、前記アルカリ金属化合物としてはLi:I

、RbIおよびCsIからなる群から選択される少なくとも1種がより好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、高温相の転移温度が低く、 LiBH_4 の高温相の転移温度（ 115°C ）未満においても高いイオン伝導性を示す LiBH_4 系固体電解質を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例1～3で得た LiBH_4 と LiI とを備える固体電解質のX線回折パターンを示すグラフである。

[図2]実施例4および比較例1で得た固体電解質のイオン伝導度と測定温度との関係を示すグラフである。

[図3]実施例4～5および比較例1で得た固体電解質のイオン伝導度と測定温度との関係を示すグラフである。

[図4A]実施例4で得た固体電解質の ^7Li -NMRスペクトルを示すグラフである。

[図4B]比較例1で得た固体電解質の ^7Li -NMRスペクトルを示すグラフである。

[図5]実施例4および比較例1で得た固体電解質の ^7Li -NMR縦緩和時間と測定温度との関係を示すグラフである。

[図6]実施例6～8で得た LiBH_4 と LiI と RbI とを備える固体電解質のX線回折パターンを示すグラフである。

[図7]実施例9で得た固体電解質のイオン伝導度と測定温度との関係を示すグラフである。

[図8]実施例9で得た固体電解質の ^7Li -NMRスペクトルを示すグラフである。

[図9]実施例9で得た固体電解質の ^7Li -NMR縦緩和時間と測定温度との関係を示すグラフである。

[図10]実施例10で得た固体電解質のイオン伝導度と測定温度との関係を示

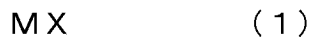
すグラフである。

[図11]実施例 11～12で得た固体電解質のイオン伝導度と測定温度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

[0018] 先ず、本発明の固体電解質について説明する。本発明の固体電解質は、 LiBH_4 と、下記式(1)：



(式(1)中、Mはアルカリ金属原子を表し、Xは、ハロゲン原子、 NR_2 基(Rは水素原子またはアルキル基を表す)および N_2R 基(Rは水素原子またはアルキル基を表す)からなる群から選択される1種を表す。)

で表されるアルカリ金属化合物とを備えるものである。

[0019] 本発明において LiBH_4 としては特に制限はなく、還元剤や水素吸蔵媒体として用いられている従来公知のものを使用することができる。前記 LiBH_4 の純度は80%以上が好ましく、90%以上がより好ましい。 LiBH_4 の純度が前記下限未満になると固体電解質の性能が低下する傾向にある。

[0020] また、本発明に用いられるアルカリ金属化合物は前記式(1)で表されるものであり、前記式(1)中のMはリチウム原子(Li)、ナトリウム原子(Na)、カリウム原子(K)、ルビジウム原子(Rb)、セシウム原子(Cs)などのアルカリ金属原子を表す。前記式(1)中のXであるハロゲン原子としてはヨウ素原子(I)、臭素原子(Br)、フッ素原子(F)、塩素原子(Cl)などが挙げられる。また、 NR_2 基や N_2R 基中のRとしては水素原子、アルキル基が挙げられ、アルキル基の炭素数としては1～5個が好ましい。 NR_2 基中の2個のRは同じものであっても異なるものであってもよい。

[0021] 前記アルカリ金属原子としてはリチウム原子、ルビジウム原子およびセシウム原子が好ましい。前記式(1)中のXとしては、ヨウ素原子、臭素原子、 NR_2 基が好ましく、ヨウ素原子、 NH_2 基がより好ましい。このような原

子や基を有するアルカリ金属化合物を用いることにより、固体電解質の性能を向上させることができる。

[0022] このようなアルカリ金属化合物は1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。前記アルカリ金属化合物のうち、固体電解質の性能がより向上する点で、アルカリ金属のハロゲン化物、アミン塩が好ましく、 LiI 、 LiBr 、 LiF および LiCl といったハロゲン化リチウム； RbI 、 RbBr 、 RbF 、 RbCl といったハロゲン化ルビジウム； CsI 、 CsBr 、 CsF 、 CsCl といったハロゲン化セシウム； LiNH_2 、 LiNHR 、 LiNR_2 といったアミノリチウムがより好ましく、 LiI 、 RbI 、 CsI 、 LiNH_2 が特に好ましく、 LiI と RbI とを併用することが最も好ましい。

[0023] このようなアルカリ金属化合物についても従来公知のものを使用することができる。また、前記アルカリ金属化合物の純度としては80%以上が好ましく、90%以上がより好ましい。前記アルカリ金属化合物の純度が前記下限未満になると固体電解質の性能が低下する傾向にある。

[0024] 本発明の固体電解質においては、前記 LiBH_4 と前記アルカリ金属化合物との含有モル比（ LiBH_4 ：アルカリ金属化合物）としては1：1～20：1が好ましく、1：1～10：1がより好ましい。前記モル比が前記下限未満になると固体電解質中の LiBH_4 の割合が少なく、高いイオン伝導度が得られにくい傾向にあり、他方、前記上限を超えると前記アルカリ金属化合物の添加効果、すなわち、高温相（高イオン伝導相）の転移温度が低下しにくく、 LiBH_4 の高温相の転移温度（115℃）未満においてイオン伝導度が十分に増大しない傾向にある。

[0025] また、前記アルカリ金属化合物を2種以上併用する場合においてその含有比率は特に制限されないが、例えば、 LiI と他のアルカリ金属化合物（好ましくは RbI または CsI ）とを併用する場合においては、 LiI ：他のアルカリ金属化合物＝1：1～20：1が好ましく、5：1～20：1がより好ましい。前記モル比が前記下限未満になると固体電解質中の LiI の割

合が少なく、固体電解質の熱的な安定性が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると他のアルカリ金属化合物の添加効果が十分に得られず、イオン伝導度が十分に増大しない傾向にある。

[0026] このような固体電解質は、 LiBH_4 の高温相の転移温度未満、すなわち 115°C 未満でのX線回折 ($\text{CuK}\alpha : \lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) において、少なくとも、 $2\theta = 24.0 \pm 1.0 \text{ deg}$ 、 $25.6 \pm 1.2 \text{ deg}$ 、 $27.3 \pm 1.2 \text{ deg}$ 、 $35.4 \pm 1.5 \text{ deg}$ 、および $42.2 \pm 2.0 \text{ deg}$ の5箇所に回折ピークを有するものであることが好ましく、少なくとも、 $2\theta = 23.7 \pm 0.7 \text{ deg}$ 、 $25.2 \pm 0.8 \text{ deg}$ 、 $26.9 \pm 0.8 \text{ deg}$ 、 $35.0 \pm 1.0 \text{ deg}$ 、および $41.3 \pm 1.0 \text{ deg}$ の5箇所に回折ピークを有するものであることがより好ましく、少なくとも、 $2\theta = 23.6 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $24.9 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $26.7 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $34.6 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $40.9 \pm 0.5 \text{ deg}$ の5箇所に回折ピークを有するものであることがさらに好ましく、少なくとも、 $2\theta = 23.6 \pm 0.3 \text{ deg}$ 、 $24.9 \pm 0.3 \text{ deg}$ 、 $26.7 \pm 0.3 \text{ deg}$ 、 $34.6 \pm 0.3 \text{ deg}$ 、 $40.9 \pm 0.3 \text{ deg}$ 、の5箇所に回折ピークを有するものであることが特に好ましい。これらの5領域の回折ピークは、 LiBH_4 の高温相の回折ピークに相当するものであり、 LiBH_4 の高温相の転移温度未満においてもこのような5領域に回折ピークを有する固体電解質は、前記転移温度未満においても高いイオン伝導度を示す傾向にある。

[0027] 次に、本発明の固体電解質の製造方法について説明する。本発明の固体電解質は、前記 LiBH_4 と前記式(1)で表されるアルカリ金属化合物とを混合し、得られた混合物を加熱して熔融または焼結させ、その後、冷却することにより製造することができるが、特にこの方法に限定されない。このような製造方法のうち、 LiBH_4 と前記アルカリ金属化合物とを均一に備える固体電解質を得ることができる点で熔融混合を施す方法が好ましい。

[0028] 前記 LiBH_4 と前記アルカリ金属化合物との混合モル比 (LiBH_4 : アルカリ金属化合物) としては $1 : 1 \sim 20 : 1$ が好ましく、 $1 : 1 \sim 10 :$

1がより好ましい。前記モル比が前記下限未満になると、得られる固体電解質中の LiBH_4 の割合が少なくなり、高いイオン伝導度を示す固体電解質が得られにくい傾向にあり、他方、前記上限を超えると、得られる固体電解質の高温相（高いイオン伝導相）の転移温度が低下しにくく、 LiBH_4 の高温相の転移温度（ 115°C ）未満においても高いイオン伝導度を示す固体電解質が得られにくい傾向にある。

[0029] 前記混合物の加熱温度としては、通常 50°C 以上であり、 150°C 以上が好ましく、 200°C 以上がより好ましく、 250°C 以上が特に好ましく、 300°C 以上が最も好ましい。加熱温度が前記下限未満になると混合物の熔融や焼結が不十分となる傾向にある。特に、前記混合物を焼結させる場合の加熱温度としては通常 $50\sim 240^\circ\text{C}$ であり、 $150\sim 240^\circ\text{C}$ が好ましく、 $200\sim 240^\circ\text{C}$ がより好ましい。

[0030] 本発明において、固体電解質を所定の形状に成形する場合、 LiBH_4 と前記アルカリ金属化合物との混合物を、予め成形した後、加熱してもよいし、加熱後に成形してもよい。例えば、 LiBH_4 と前記アルカリ金属化合物との混合物をプレス成形などにより所定の形状に成形した後、この形状を保持したまま加熱して熔融または焼結させ、その後、冷却してもよい。また、 LiBH_4 と前記アルカリ金属化合物との混合物を加熱して熔融させ、この熔融混合物を所定の形状に成形して冷却したり、 LiBH_4 と前記アルカリ金属化合物との混合物を加熱して焼結させ、この焼結物を冷却した後、所定の形状に成形してもよい。

[0031] また、本発明の固体電解質の製造方法においては、このようにして得られた固体電解質を 115°C 以上に加熱し、その後、冷却することが好ましい。これにより、 LiBH_4 の高温相の転移温度未満における固体電解質のイオン伝導度が増大する傾向にある。

[0032] 次に、本発明の二次電池について説明する。本発明の二次電池は、前記本発明の固体電解質と正極と負極とを備えるものである。前記正極材料としては、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムなどの

従来公知のリチウムイオン二次電池用正極材料が挙げられ、前記負極材料としては、炭素材料などの従来公知のリチウムイオン二次電池用負極材料が挙げられる。

[0033] 本発明の二次電池は、例えば、膜状に成形した固体電解質の一方の面に前記正極材料を塗布して正極を形成させ、他方の面に前記負極材料を塗布して負極を形成させたり、あるいは、膜状に成形した固体電解質の一方の面に膜状の前記正極材料を貼り付け、他方の面に膜状の前記負極材料を貼り付けることにより製造することができる。

実施例

[0034] 以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0035] (実施例 1)

LiBH_4 (アルドリッチ社製、純度 90%) と LiI (アルドリッチ社製、純度 99.999%) とを、 $\text{LiBH}_4 : \text{LiI} = 3 : 1$ のモル比で混合し、この混合物をガラスセルに移した後、 320°C に加熱して熔融混合した。その後、この熔融混合物を室温まで冷却して固体電解質を得た。

[0036] 得られた固体電解質 ($\text{LiBH}_4 : \text{LiI} = 3 : 1$) について 25°C において X 線回折測定 ($\text{CuK}\alpha : \lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) を実施した。その結果を図 1 に示す。なお、図 1 には、 LiBH_4 の高温相 (高イオン伝導相) および低温相の X 線回折スペクトル、ならびに LiI の X 線回折スペクトルについても示す。

[0037] 図 1 に示した結果から明らかなように、 $2\theta = 23.4 \text{ deg}$ 、 25.1 deg 、 26.7 deg 、 34.7 deg 、 41.2 deg 、 45.3 deg および 49.0 deg の位置に X 線回折ピークが観察された。

[0038] (実施例 2)

LiBH_4 と LiI とのモル比を $\text{LiBH}_4 : \text{LiI} = 7 : 1$ に変更した以外は実施例 1 と同様にして固体電解質を調製した。この固体電解質 ($\text{LiBH}_4 : \text{LiI} = 7 : 1$) について実施例 1 と同様にして X 線回折測定を実施し

た。その結果を図1に示す。図1に示した結果から明らかなように、 $2\theta = 23.6 \text{ deg}$ 、 25.0 deg 、 26.6 deg 、 34.5 deg 、 40.9 deg 、 44.8 deg および 48.6 deg の位置にX線回折ピークが観察された。

[0039] (実施例3)

LiBH_4 と LiI とのモル比を $\text{LiBH}_4 : \text{LiI} = 15 : 1$ に変更した以外は実施例1と同様にして固体電解質を調製した。この固体電解質($\text{LiBH}_4 : \text{LiI} = 15 : 1$)について実施例1と同様にしてX線回折測定を実施した。その結果を図1に示す。図1に示した結果から明らかなように、 $2\theta = 23.8 \text{ deg}$ 、 24.8 deg 、 26.9 deg 、 34.6 deg 、 40.7 deg 、 44.8 deg および 48.1 deg の位置にX線回折ピークが観察された。

[0040] 図1に示した結果から明らかなように、本発明の LiBH_4 と LiI とを備える固体電解質の場合(実施例1~3)には、 25°C において LiBH_4 の高温相に相当するX線回折ピークが観察された。すなわち、本発明の LiBH_4 と LiI とを備える固体電解質においては 25°C においても LiBH_4 の高温相における状態が維持されていることが確認された。

[0041] (実施例4)

実施例1と同様にして調製した熔融混合物($\text{LiBH}_4 : \text{LiI} = 3 : 1$)を円盤状(直径10mm、厚さ約2mm)にプレス成形(25°C 、 100 MPa)して固体電解質膜を作製した。この固体電解質膜の両面に電極としてリチウム箔を装着してイオン伝導度測定セルを作製した。このイオン伝導度測定セルを約 5°C 刻みで1点につき5分程度の測定時間で 25°C (298 K)付近から 150°C (423 K)付近まで加熱しながら周波数 $0.1 \text{ Hz} \sim 10 \text{ MHz}$ においてソーラートロン社製「SI-1260インピーダンスアナライザ」を用いて前記固体電解質膜のイオン伝導度を測定した。このときのイオン伝導度(1 s t)と測定温度との関係を図2に示す。

[0042] 次に、測定後の前記イオン伝導度測定セルを室温まで冷却した後、上記

条件と同一の条件で加熱しながらイオン伝導度を測定した。このときのイオン伝導度 (2nd) と測定温度との関係を図2および図3に示す。また、77°C (350K) におけるイオン伝導度 (2nd) を表1に示す。

[0043] 次に、前記固体電解質膜について、固体NMR装置 (Chemagnetics社製「CMX Infinity 300」) を用いて共鳴周波数116MHz、温度50°C (323K) ~260°C (533K) の条件で⁷Li-NMRを測定し、⁷Li-NMR縦緩和時間を求めた。図4Aには各温度における⁷Li-NMRスペクトルを示す。また、図5には⁷Li-NMR縦緩和時間と測定温度との関係を示す。

[0044] (実施例5)

前記溶融混合物 (LiBH₄:LiI=3:1) の代わりに実施例2と同様にして調製した溶融混合物 (LiBH₄:LiI=7:1) を用いた以外は実施例4と同様にして固体電解質膜を作製し、約5°C刻みで1点につき5分程度の測定時間で20°C (293K) 付近から150°C (423K) 付近まで加熱しながらイオン伝導度を測定した。このイオン伝導度と測定温度との関係を図3に示す。また、77°C (350K) におけるイオン伝導度を表1に示す。

[0045] (比較例1)

前記溶融混合物 (LiBH₄:LiI=3:1) の代わりにLiBH₄ (アルドリッチ社製、純度90%) を用いた以外は実施例4と同様にして固体電解質膜を作製し、約2.5°C刻みで1点につき5分程度の測定時間で60°C (333K) 付近から160°C (433K) 付近まで加熱しながらイオン伝導度を測定した。このときのイオン伝導度と測定温度との関係を図2および図3に示す。

[0046] 次いで、約2.5°C刻みで1点につき5分程度の測定時間で160°C (433K) から60°C (333K) まで冷却しながらイオン伝導度を測定した。このときのイオン伝導度と測定温度との関係を図2および図3に示す。なお、図3にはPoulsenら (F. W. Poulsen et al.,

Solid State Ionics 9/10, 119 (1983))
 によるLiIを備える固体電解質膜について測定した結果も示す。また、77°C (350K)におけるイオン伝導度を表1に示す。

[0047] 次に、前記固体電解質膜について実施例4と同様にして共鳴周波数116MHz、温度30°C (303K) ~ 260°C (533K)の条件で⁷Li-NMRを測定し、⁷Li-NMR縦緩和時間を求めた。図4Bには各温度における⁷Li-NMRスペクトルを示す。また、図5には⁷Li-NMR縦緩和時間と測定温度との関係を示す。

[0048] [表1]

	モル比		350Kにおける導電率 (Scm ⁻¹)
	LiBH ₄	LiI	
比較例1	10	0	2.8×10 ⁻⁷
実施例8	3	1	1.9×10 ⁻⁴
実施例9	7	1	3.6×10 ⁻⁴
Poulsenら	0	10	2.9×10 ⁻⁷

[0049] 図2~3に示した結果から明らかなように、LiBH₄のみを備える固体電解質膜の場合(比較例1)には、LiBH₄の高温相の転移温度(115°C)未満において、高温相に比べてイオン伝導度が急激に低下した。また、LiIのみを備える固体電解質膜の場合には、LiBH₄に比べてイオン伝導度が低く、特に前記転移温度(115°C)以上においても高いイオン伝導度は得られなかった。一方、LiBH₄とLiIとを備える本発明の固体電解質膜の場合(実施例4~5)には、前記転移温度(115°C)以上においてはLiBH₄のみを備える固体電解質膜(比較例1)と同程度の高いイオン伝導度を示し、前記転移温度(115°C)未満においては比較例1の固体電解質膜に比べて高いイオン伝導度を示した。すなわち、LiBH₄にLiIを混合することによって、好ましくは、さらに加熱処理を施すことによってLiBH₄のみの場合に比べて高温相の転移温度が低下し、LiIのイオン伝導度が低いにも係わらず、LiBH₄の高温相の転移温度未満におけるイオン伝導度が高

められ、より広い温度範囲において高いイオン伝導度が得られることが確認された。

[0050] また、図2に示した結果から明らかなように、 LiBH_4 と LiI とを備える本発明の固体電解質膜においては、前記転移温度（ 115°C ）以上に加熱することによって前記転移温度（ 115°C ）未満におけるイオン伝導度が増大することが確認された。これは、加熱により固体電解質の結晶性が高くなり、高温相の割合が増大したためであると推察される。

[0051] 図4Bに示した結果から明らかなように、 LiBH_4 のみを備える固体電解質膜の場合（比較例1）には、 115°C （ 388K ）以上においては高温相を示す鋭いピークが観察されたが、 112°C （ 385K ）未満においては鋭いピークは観察されなかった。一方、図4Aに示した結果から明らかなように、本発明の LiBH_4 と LiI とを備える固体電解質膜の場合（実施例4）には、 120°C （ 393K ）以上だけでなく、 120°C 未満においても高温相を示すピークが観察された。

[0052] 図5に示した結果から明らかなように、 LiBH_4 のみを備える固体電解質膜の場合（比較例1）には、前記転移温度（ 115°C ）未満および前記転移温度を超える範囲においては、 ^7Li -NMR縦緩和時間は測定温度の変化に対して連続的に変化した。一方、本発明の LiBH_4 と LiI とを備える固体電解質膜の場合（実施例4）には、急激な ^7Li -NMR縦緩和時間の変化は観察されず、 ^7Li -NMR縦緩和時間は測定温度の変化に対して連続的に変換することが確認された。

[0053] （実施例6）

LiBH_4 （アルドリッチ社製、純度90%）と LiI （アルドリッチ社製、純度99.999%）と RbI （アルドリッチ社製、純度99.999%）とを、 $\text{LiBH}_4 : \text{LiI} : \text{RbI} = 3 : 0.9 : 0.1$ のモル比で混合し、この混合物をプレス成形（ 25°C 、 100MPa ）してペレットを調製した。このペレットをガラスセルに移した後、真空下で 240°C まで段階的に加熱して焼結させた。その後、この焼結物を冷却して固体電解質を得た。

[0054] この固体電解質 ($\text{LiBH}_4 : \text{LiI} : \text{RbI} = 3 : 0.9 : 0.1$) について実施例 1 と同様にして X 線回折測定を実施した。その結果を図 6 に示す。なお、図 6 には、 LiBH_4 の高温相 (高イオン伝導相) および低温相、ならびに $\text{LiBH}_4 : \text{LiI} = 3 : 1$ の固体電解質の X 線回折スペクトルについても示す。

[0055] 図 6 に示した結果から明らかなように、 $2\theta = 23.4 \text{ deg}$ 、 25.1 deg 、 26.7 deg 、 35.0 deg および 41.5 deg の位置に X 線回折ピークが観察された。また、 $\text{LiBH}_4 : \text{LiI} = 3 : 1$ の固体電解質とは異なる回折ピーク ($2\theta = 11.1 \text{ deg}$ 、 19.6 deg 、 22.4 deg 、 27.7 deg 、 30.0 deg および 35.9 deg) も観察された。

[0056] (実施例 7)

LiBH_4 と LiI と RbI とのモル比を $\text{LiBH}_4 : \text{LiI} : \text{RbI} = 3 : 0.95 : 0.05$ に変更した以外は実施例 6 と同様にして固体電解質を調製した。この固体電解質 ($\text{LiBH}_4 : \text{LiI} : \text{RbI} = 3 : 0.95 : 0.05$) について実施例 1 と同様にして X 線回折測定を実施した。その結果を図 6 に示す。図 6 に示した結果から明らかなように、 $2\theta = 23.4 \text{ deg}$ 、 25.1 deg 、 26.7 deg 、 35.0 deg および 41.5 deg の位置に X 線回折ピークが観察された。また、 $\text{LiBH}_4 : \text{LiI} = 3 : 1$ の固体電解質とは異なる回折ピーク ($2\theta = 19.6 \text{ deg}$ 、 22.4 deg 、 27.7 deg 、 30.0 deg および 35.9 deg) も観察された。

[0057] (実施例 8)

LiBH_4 と LiI と RbI とのモル比を $\text{LiBH}_4 : \text{LiI} : \text{RbI} = 3 : 0.8 : 0.2$ に変更した以外は実施例 6 と同様にして固体電解質を調製した。この固体電解質 ($\text{LiBH}_4 : \text{LiI} : \text{RbI} = 3 : 0.8 : 0.2$) について実施例 1 と同様にして X 線回折測定を実施した。その結果を図 6 に示す。図 6 に示した結果から明らかなように、 $2\theta = 23.4 \text{ deg}$ 、 25

. 1 d e g、26. 7 d e g、34. 9 d e g および 41. 4 d e g の位置に X 線回折ピークが観察された。また、 $\text{LiBH}_4 : \text{LiI} = 3 : 1$ の固体電解質とは異なる回折ピーク ($2\theta = 11. 1 \text{ d e g}$ 、 $19. 6 \text{ d e g}$ 、 $22. 4 \text{ d e g}$ 、 $27. 7 \text{ d e g}$ 、 $30. 0 \text{ d e g}$ および $35. 9 \text{ d e g}$) も観察された。

[0058] 図 6 に示した結果から明らかなように、本発明の LiBH_4 と LiI と RbI とを備える固体電解質の場合 (実施例 6 ~ 8) には、 25°C において LiBH_4 の高温相に相当する X 線回折ピークが観察された。すなわち、本発明の LiBH_4 と LiI と RbI とを備える固体電解質においても 25°C において LiBH_4 の高温相における状態が維持されていることが確認された。

[0059] (実施例 9)

前記溶融混合物 ($\text{LiBH}_4 : \text{LiI} = 3 : 1$) の代わりに実施例 6 と同様にして調製したペレット ($\text{LiBH}_4 : \text{LiI} : \text{RbI} = 3 : 0. 9 : 0. 1$) を用いた以外は実施例 4 と同様にして固体電解質膜を作製し、 5°C 刻みで 1 点につき 5 分程度の測定時間で 30°C (303 K) 付近から 150°C (423 K) 付近まで加熱しながらイオン伝導度を測定した。このときのイオン伝導度と測定温度との関係を図 7 に示す。

[0060] 次いで、 5°C 刻みで 1 点につき 5 分程度の測定時間で 150°C (423 K) 付近から 30°C (303 K) 付近まで冷却しながらイオン伝導度を測定した。このときのイオン伝導度と測定温度との関係を図 7 に示す。なお、図 7 には、比較例 1 における結果も示した。

[0061] 次に、前記固体電解質膜について実施例 4 と同様にして共鳴周波数 116 MHz 、温度 50°C (323 K) ~ 240°C (513 K) の条件で $^7\text{Li-NMR}$ を測定し、 $^7\text{Li-NMR}$ 縦緩和時間を求めた。図 8 には各温度における $^7\text{Li-NMR}$ スペクトルを示す。また、図 9 には $^7\text{Li-NMR}$ 縦緩和時間と測定温度との関係を示す。なお、図 9 には、比較例 1 における結果も示した。

[0062] 図 7 に示した結果から明らかなように、 LiBH_4 と LiI と RbI とを備

える本発明の固体電解質膜の場合（実施例9）には、30～150℃の温度範囲において、常にLiBH₄のみを備える固体電解質膜（比較例1）よりも高いイオン伝導度を示した。また、図2および図7に示した結果から明らかのように、LiBH₄とLiIとRbIとを備える固体電解質膜（実施例9）は、LiBH₄とLiIとを備える固体電解質膜（実施例4）よりも高いイオン伝導度を示した。すなわち、LiBH₄にLiIとRbIとを混合することによって、好ましくは、さらに加熱処理を施すことによって、LiBH₄のみの場合に比べて高温相の転移温度が低下し、LiIのイオン伝導度が低いにも係わらず、広い温度範囲において高いイオン伝導度が得られ、特に、LiBH₄の高温相の転移温度以上においてもLiBH₄より高いイオン伝導度が得られることが確認された。

[0063] 図8に示した結果から明らかのように、本発明のLiBH₄とLiIとRbIとを備える固体電解質膜の場合（実施例9）においても、120℃（393K）以上だけでなく、120℃未満において高温相を示すピークが観察された。

[0064] 図9に示した結果から明らかのように、本発明のLiBH₄とLiIとRbIとを備える固体電解質膜の場合（実施例9）においても、LiBH₄のみを備える固体電解質膜（比較例1）のような急激な⁷Li-NMR縦緩和時間の変化は観察されず、⁷Li-NMR縦緩和時間は測定温度の変化に対して連続的に変化することが確認された。

[0065] （実施例10）

RbIの代わりにCsI（アルドリッチ社製、純度99.999%）を用いた以外は実施例6と同様にしてペレット（LiBH₄:LiI:CsI（モル比）=3:0.9:0.1）を調製した。前記ペレット（LiBH₄:LiI:RbI）の代わりにこのペレット（LiBH₄:LiI:CsI=3:0.9:0.1）を用いた以外は実施例9と同様にして固体電解質膜を作製し、10℃刻みで1点につき5分程度の測定時間で30℃（303K）付近から130℃（403K）付近まで加熱しながらイオン伝導度を測定した。こ

のときのイオン伝導度と測定温度との関係を図10に示す。

[0066] 次いで、 10°C 刻みで1点につき5分程度の測定時間で 130°C (403K) 付近から 40°C (313K) 付近まで冷却しながらイオン伝導度を測定した。このときのイオン伝導度と測定温度との関係を図10に示す。なお、図10には、比較例1における結果も示した。

[0067] 図10に示した結果から明らかなように、 LiBH_4 と LiI と CsI とを備える本発明の固体電解質膜の場合（実施例10）においても、 LiBH_4 のみの場合（比較例1）に比べて高温相の転移温度が低下し、 LiI のイオン伝導度が低いにも係わらず、 LiBH_4 の高温相の転移温度未満においてイオン伝導度が高められ、より広い温度範囲において高いイオン伝導度が得られることが確認された。

[0068] （実施例11）

LiBH_4 （アルドリッチ社製、純度90%）と LiNH_2 （アルドリッチ社製）とを、 $\text{LiBH}_4 : \text{LiNH}_2 = 1 : 3$ のモル比で、遊星型ボールミルを用いてアルゴン雰囲気下で1時間混合した。この混合物をプレス成形（ 25°C 、 100MPa ）した後、アルゴン雰囲気下、 100°C で5時間加熱して焼結させて固体電解質膜を作製した。

[0069] この固体電解質膜（ $\text{LiBH}_4 : \text{LiNH}_2 = 1 : 3$ ）について実施例4と同様にして、約 10°C 刻みで1点につき5分程度の測定時間で 25°C (298K) 付近から 135°C (408K) 付近まで加熱しながらイオン伝導度を測定した。このときのイオン伝導度と測定温度との関係を図11に示す。

[0070] 次いで、約 10°C 刻みで1点につき5分程度の測定時間で 135°C (408K) 付近から 30°C (303K) 付近まで冷却しながらイオン伝導度を測定した。このときのイオン伝導度と測定温度との関係を図11に示す。なお、図11には、 LiBH_4 のみまたは LiNH_2 のみを備える固体電解質膜について測定した結果も示した。

[0071] （実施例12）

LiBH_4 と LiNH_2 の混合モル比を $\text{LiBH}_4 : \text{LiNH}_2 = 1 : 1$ に変

更し、加熱温度を60°Cに変更した以外は実施例11と同様にして固体電解質を作製し、約10°C刻みで1点につき5分程度の測定時間で30°C（303 K）付近から65°C（338 K）付近まで加熱しながらイオン伝導度を測定した。このときのイオン伝導度と測定温度との関係を図11に示す。

[0072] 次いで、約10°C刻みで1点につき5分程度の測定時間で65°C（338 K）付近から30°C（303 K）付近まで冷却しながらイオン伝導度を測定した。このときのイオン伝導度と測定温度との関係を図11に示す。

[0073] 図11に示した結果から明らかなように、LiBH₄とLiNH₂とをモル比=1:3で備える本発明の固体電解質膜の場合（実施例11）においても、LiBH₄のみの場合に比べて高温相の転移温度が低下し、LiNH₂のイオン伝導度が低いにも係わらず、LiBH₄の高温相の転移温度未満においてイオン伝導度が高められ、より広い温度範囲において高いイオン伝導度が得られることが確認された。また、LiBH₄とLiNH₂とを備える固体電解質膜においては、LiNH₂の含有量が少なくなるとイオン伝導度がより高くなる傾向があることが確認された。

産業上の利用可能性

[0074] 以上説明したように、本発明によれば、LiBH₄に特定のアルカリ金属化合物を添加することによってLiBH₄の高温相（高イオン伝導相）の転移温度を低下させることが可能となる。

[0075] したがって、本発明の固体電解質は、LiBH₄の高温相の転移温度（115°C）未満においても高いイオン伝導性を示すため、リチウムイオン二次電池用固体電解質などとして有用である。

請求の範囲

- [請求項1] LiBH_4 と、下記式(1)：
- $$\text{MX} \quad (1)$$
- (式(1)中、Mはアルカリ金属原子を表し、Xは、ハロゲン原子、 NR_2 基(Rは水素原子またはアルキル基を表す)および N_2R 基(Rは水素原子またはアルキル基を表す)からなる群から選択される1種を表す。)
- で表されるアルカリ金属化合物とを備える固体電解質。
- [請求項2] 前記 LiBH_4 と前記アルカリ金属化合物とのモル比が LiBH_4 ：アルカリ金属化合物＝1：1～20：1である、請求項1に記載の固体電解質。
- [請求項3] 115℃未満でのX線回折($\text{CuK}\alpha$ ： $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)において、少なくとも、 $2\theta = 24.0 \pm 1.0 \text{ deg}$ 、 $25.6 \pm 1.2 \text{ deg}$ 、 $27.3 \pm 1.2 \text{ deg}$ 、 $35.4 \pm 1.5 \text{ deg}$ 、および $42.2 \pm 2.0 \text{ deg}$ の5箇所に回折ピークを有する請求項1に記載の固体電解質。
- [請求項4] 前記式(1)中のXがヨウ素原子およびアミノ基のうちのいずれか1種である、請求項1に記載の固体電解質。
- [請求項5] 前記アルカリ金属化合物が LiI 、 RbI および CsI からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項4に記載の固体電解質。
- [請求項6] 請求項1に記載の固体電解質を備える二次電池。
- [請求項7] LiBH_4 と、下記式(1)：
- $$\text{MX} \quad (1)$$
- (式(1)中、Mはアルカリ金属原子を表し、Xは、ハロゲン原子、 NR_2 基(Rは水素原子またはアルキル基を表す)および N_2R 基(Rは水素原子またはアルキル基を表す)からなる群から選択される1種を表す。)

で表されるアルカリ金属化合物とを混合し、該混合物を加熱して熔融または焼結させ、その後、冷却する、固体電解質の製造方法。

[請求項8] 前記混合物の加熱温度が 50°C 以上である、請求項7に記載の固体電解質の製造方法。

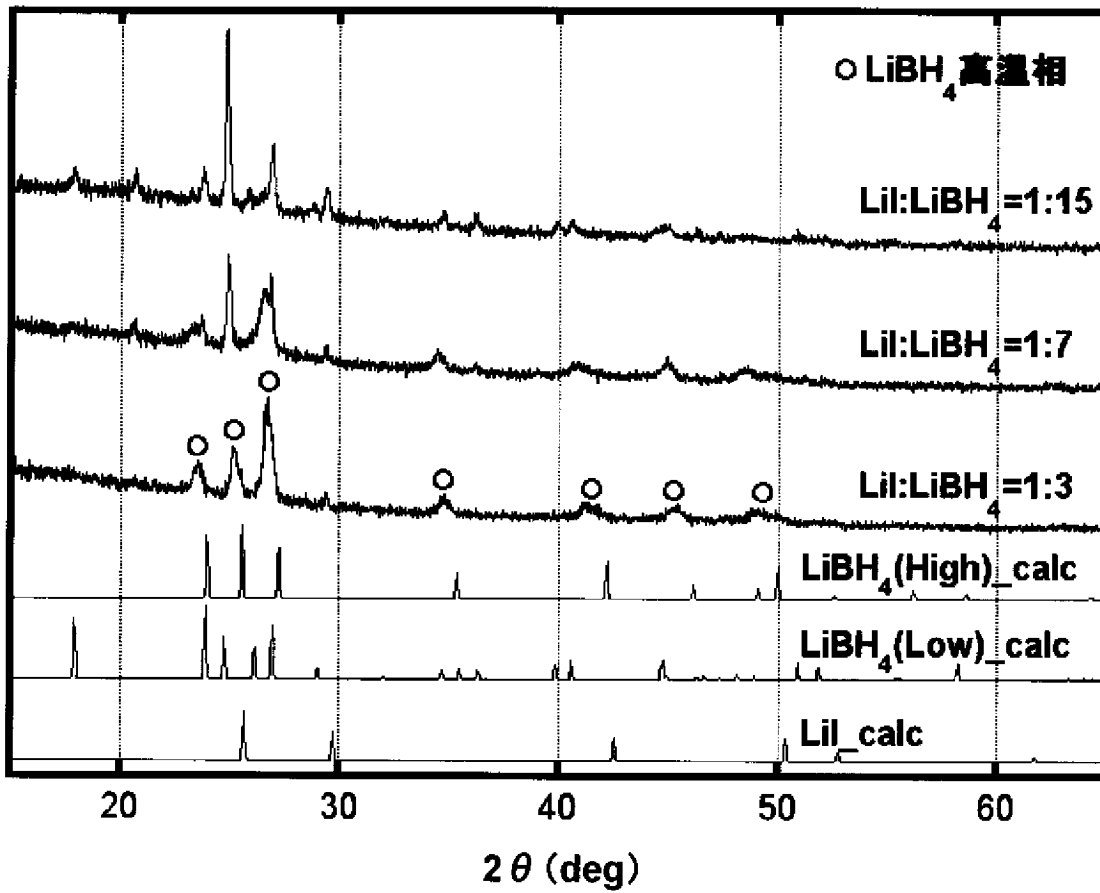
[請求項9] 前記 LiBH_4 と前記アルカリ金属化合物との混合モル比が LiBH_4 : アルカリ金属化合物 = $1 : 1 \sim 20 : 1$ である、請求項7に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項10] 前記式(1)中のXがヨウ素原子およびアミノ基のうちのいずれか1種である、請求項7に記載の固体電解質の製造方法。

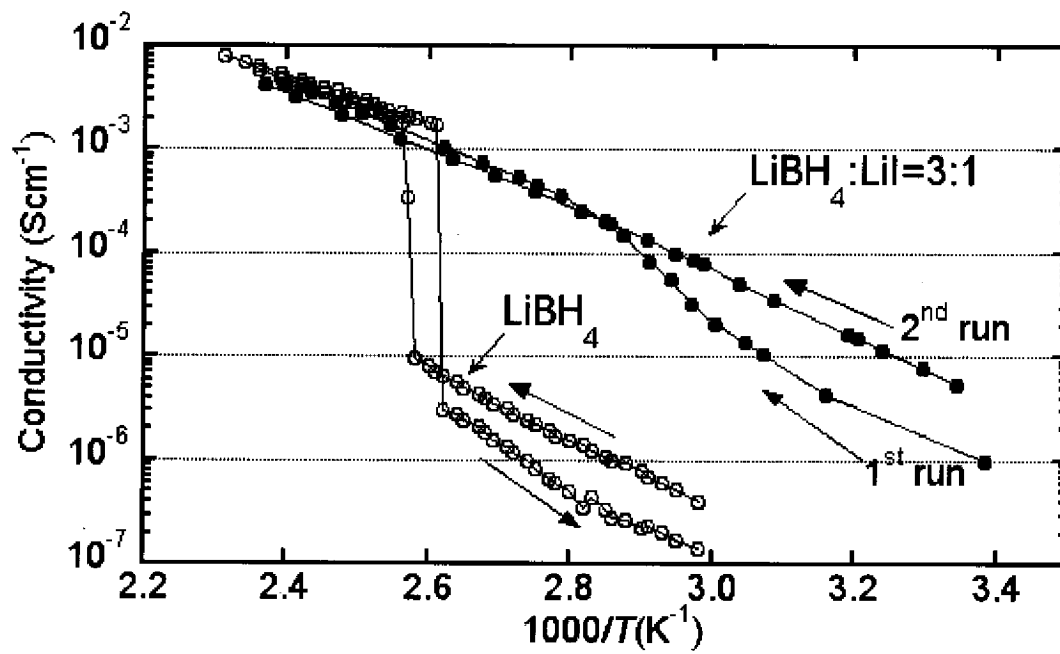
[請求項11] 前記アルカリ金属化合物が LiI 、 RbI および CsI からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項10に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項12] 請求項7に記載の製造方法により得られた固体電解質を、 115°C 以上で加熱し、その後、冷却する、固体電解質の製造方法。

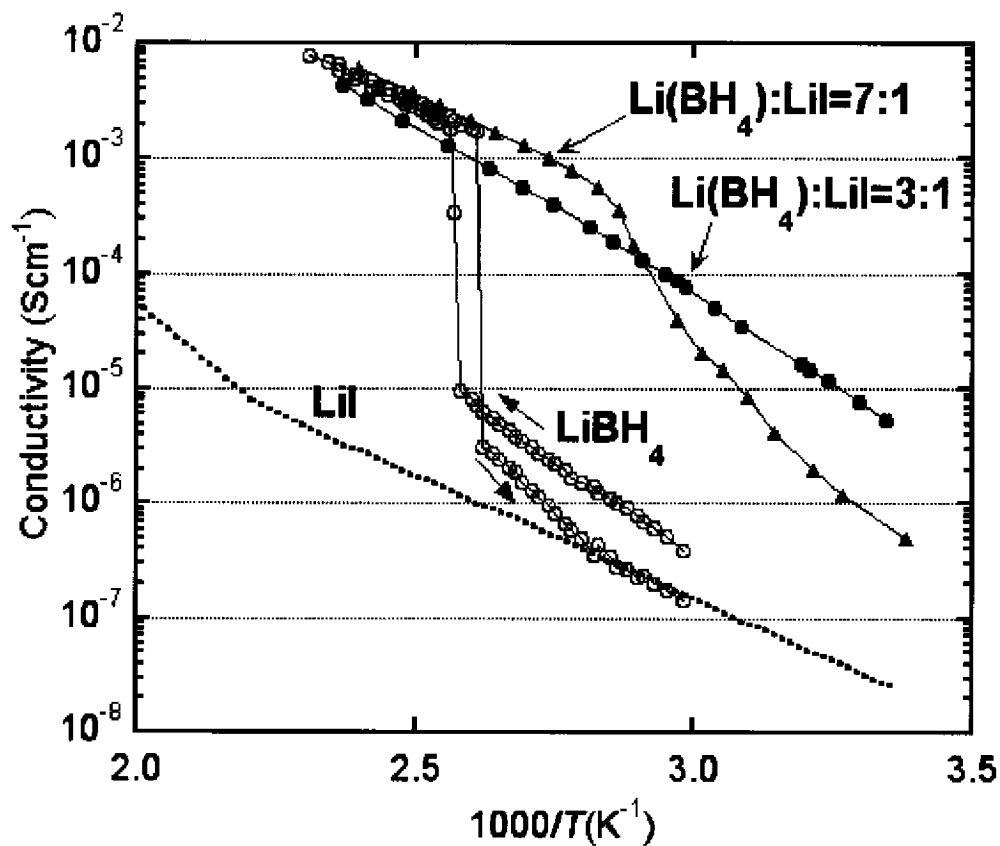
[図1]



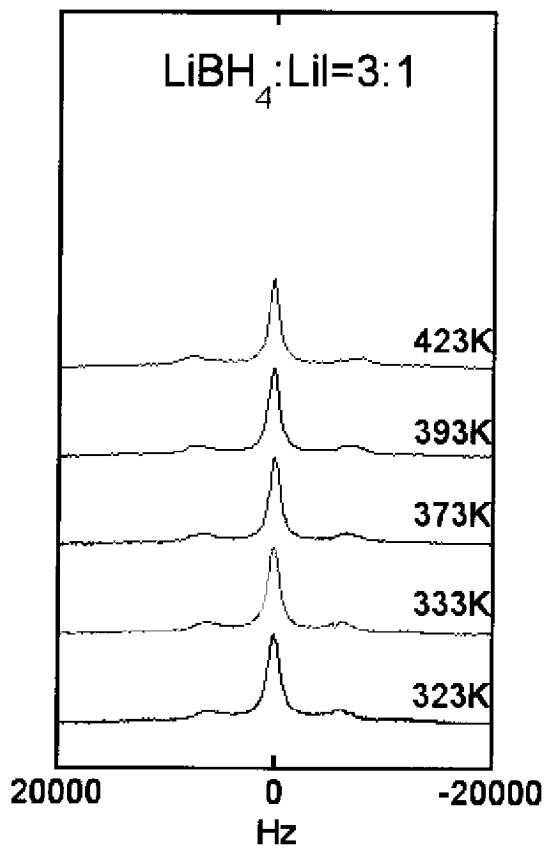
[図2]



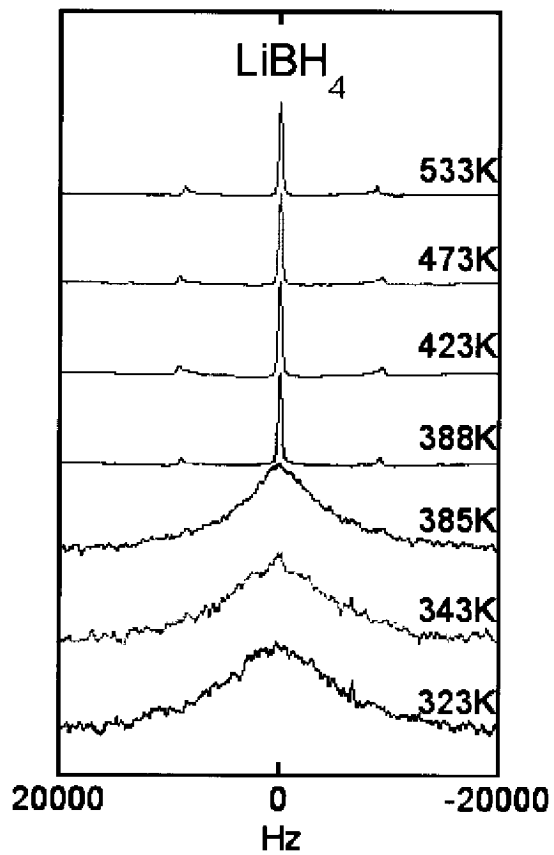
[图3]



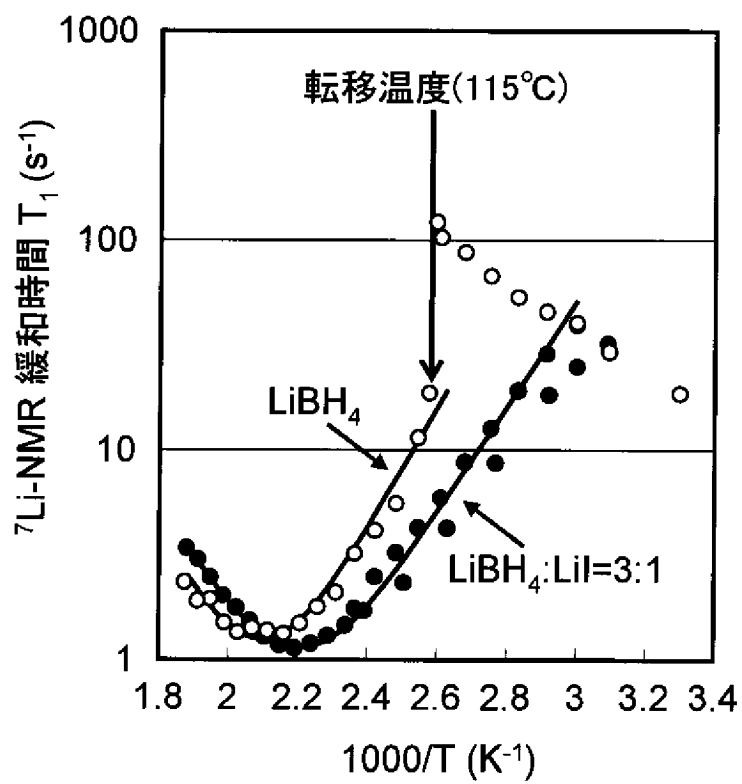
[图4A]



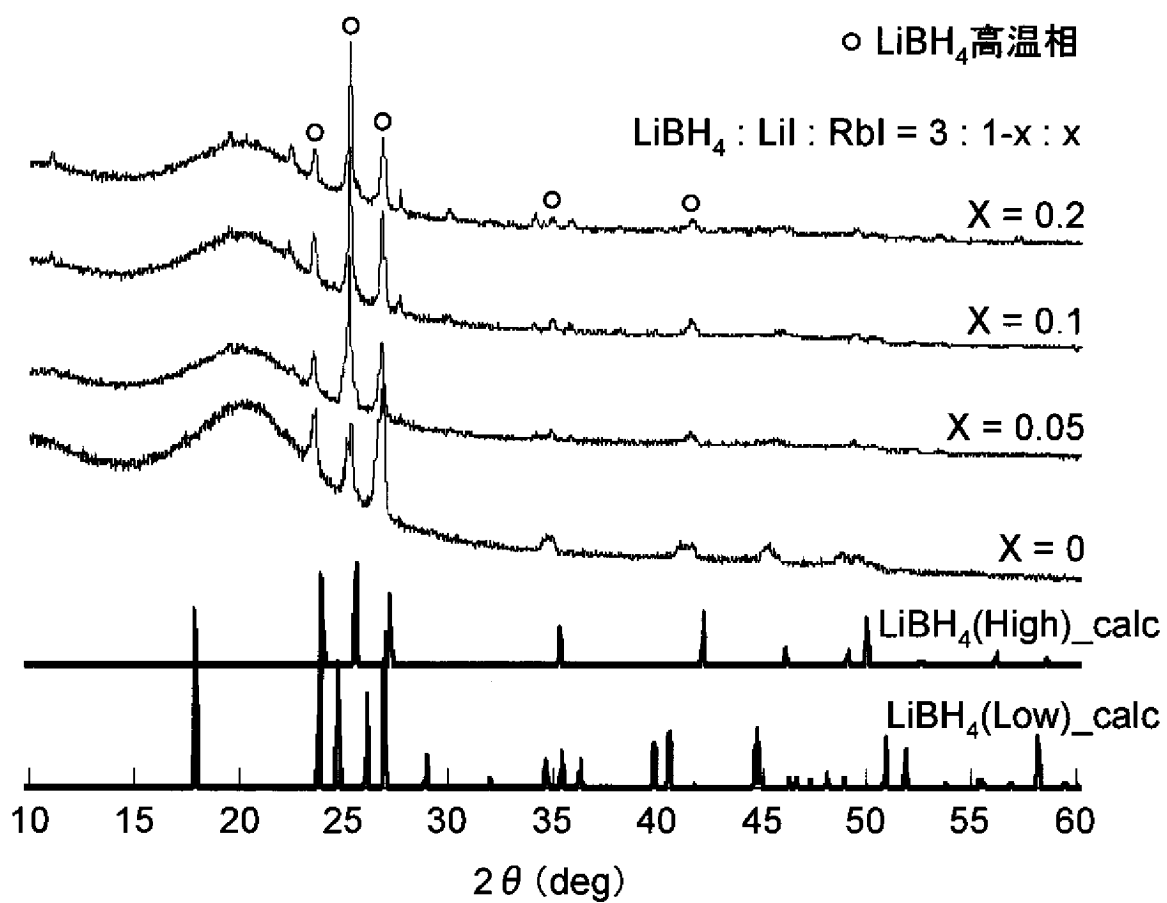
[図4B]



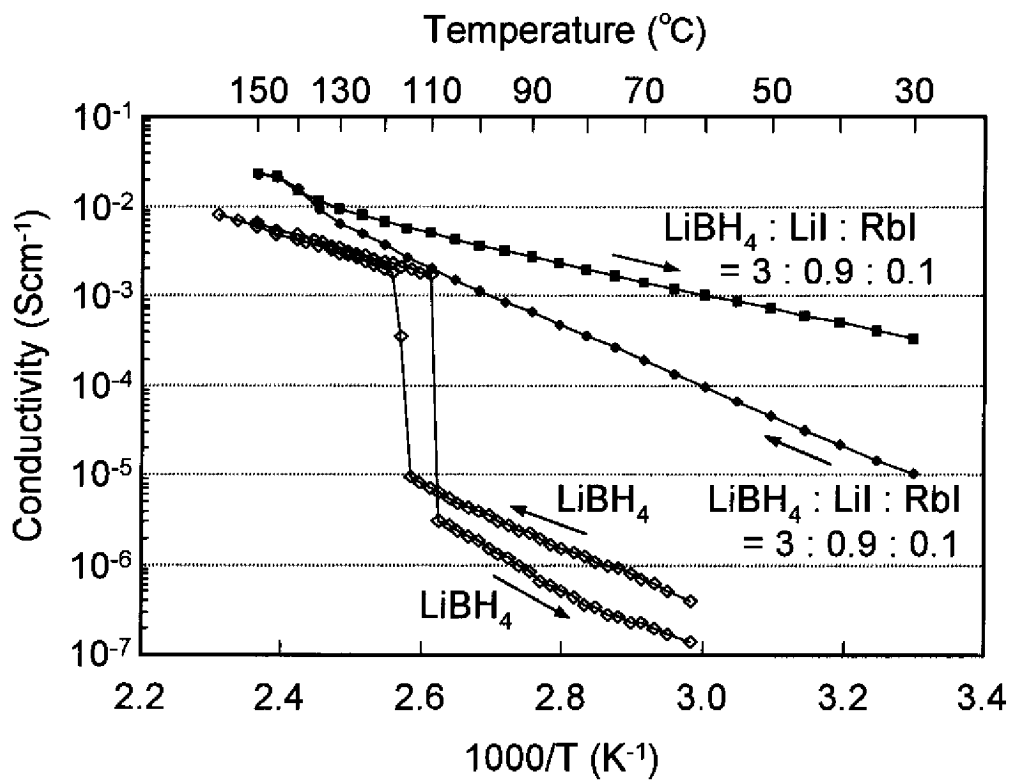
[図5]



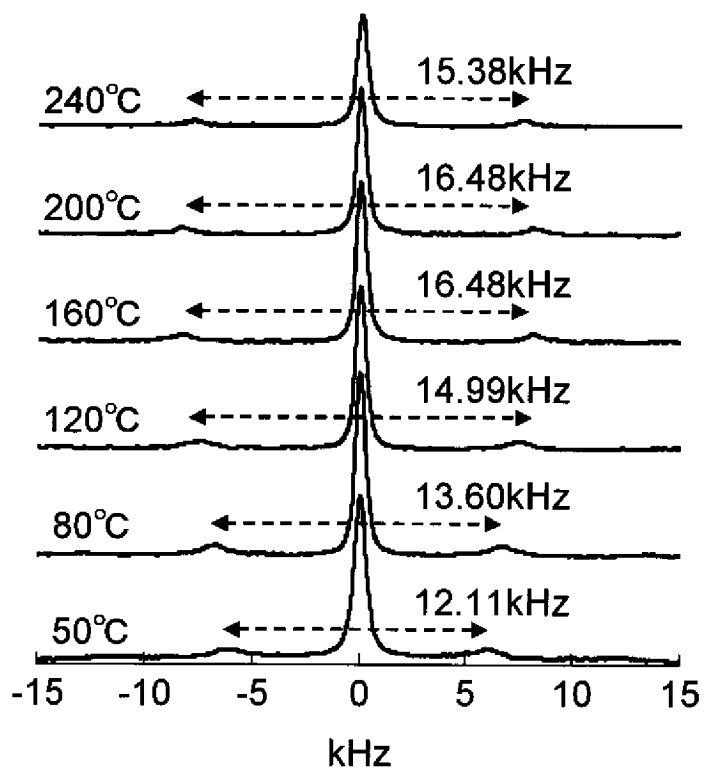
[图6]



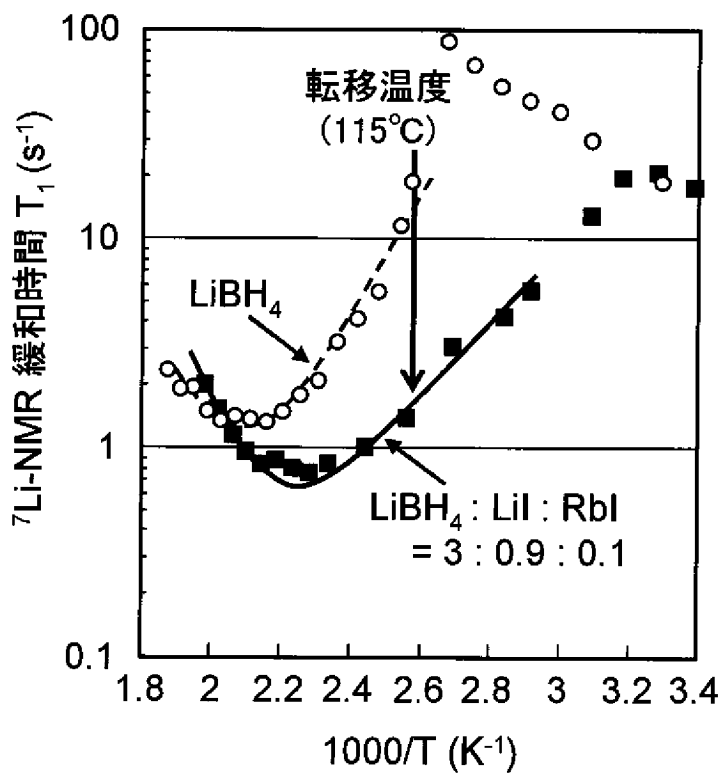
[图7]



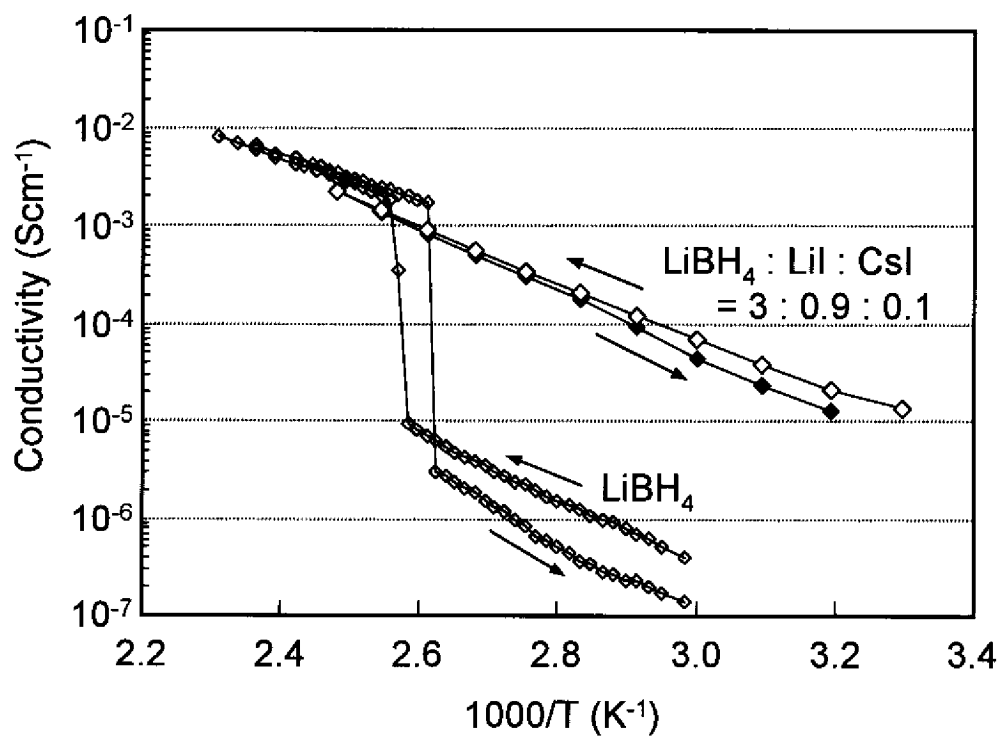
[図8]



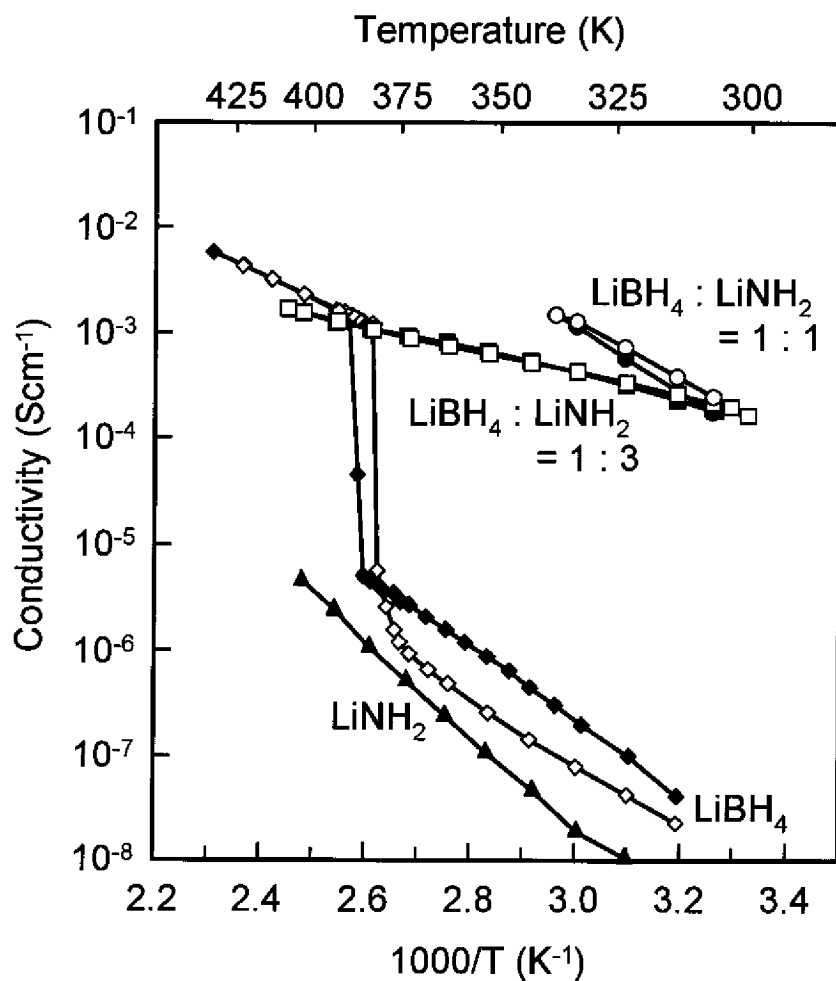
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/058835

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/36(2006.01) 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)

H01M10/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

Science Direct, [LiBH₄*electrolyte*solid*lithium], JSTPlus (JDreamII), [KOTAI DENKAISHITSU*LiBH₄] (in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	Hideki MAEKAWA et al., Halide-Stabilized LiBH ₄ , a Room-Temperature Lithium Fast-Ion Conductor, Journal of the American Chemical Society, 2009.01.02, vol.131, pp.894-895	1-12
A	Motoaki MATSUO et al., "LiBH ₄ ni Okeru Li Cho Ion Dendo", Abstracts of the Japan Institute of Metals, 2008 Nen Shunki Dai 142 Kai Taikai, The Japan Institute of Metals, 26 March, 2008 (26.03.08), page 171	1-12

 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

"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
24 July, 2009 (24.07.09)Date of mailing of the international search report
11 August, 2009 (11.08.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/058835

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-123874 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 April, 2000 (28.04.00), Par. No. [0003] & US 6368746 B1 & EP 1049186 A1 & WO 2000/024077 A1 & DE 69936092 D & DE 69936092 T	1-12
A	JP 2003-77462 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 14 March, 2003 (14.03.03), Claim 4 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M10/36(2006.01)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. H01M10/36

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 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009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)
 Science Direct, [LiBH₄*electrolyte*solid*lithium]
 JSTPlus(JDreamII), [固体電解質*LiBH₄]

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
P, X	Hideki MAEKAWA et al., Halide-Stabilized LiBH ₄ , a Room-Temperature Lithium Fast-Ion Conductor, Journal of the American Chemical Society, 2009.01.02, vol.131, pp.894-895	1-12
A	松尾元彰他, LiBH ₄ におけるLi超イオン伝導, 日本金属学会講演概要, 2008年春期第142回大会, 日本金属学会, 2008.03.26, p.171	1-12

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。

<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 24.07.2009	国際調査報告の発送日 11.08.2009
--------------------------	--------------------------

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) 近野 光知	4 X	3 8 3 9
	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
A	JP 2000-123874 A (松下電器産業株式会社) 2000.04.28, [0003] & US 6368746 B1 & EP 1049186 A1 & WO 2000/024077 A1 & DE 69936092 D & DE 69936092 T	1-12
A	JP 2003-77462 A (日本電池株式会社) 2003.03.14, 請求項4 (ファミリーなし)	1-12