

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02019/049826

発行日 令和2年10月22日(2020.10.22)

(43) 国際公開日 平成31年3月14日(2019.3.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	5 H O 5 0
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く		

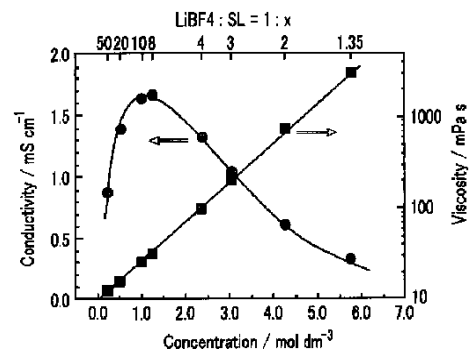
出願番号 特願2019-540945 (P2019-540945)	(71) 出願人 504182255 国立大学法人横浜国立大学 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 7 9 番 1 号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2018/032618	
(22) 国際出願日 平成30年9月3日(2018.9.3)	
(31) 優先権主張番号 特願2017-172006 (P2017-172006)	(74) 代理人 110002907 特許業務法人イトーシン国際特許事務所
(32) 優先日 平成29年9月7日(2017.9.7)	(72) 発明者 渡邊 正義 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 7 9 番 1 号 国立大学法人横浜国立大学内
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72) 発明者 獨古 薫 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 7 9 番 1 号 国立大学法人横浜国立大学内
	(72) 発明者 仲西 梓 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 7 9 番 1 号 国立大学法人横浜国立大学内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄電池

(57) 【要約】

本発明は、高性能なリチウム硫黄二次電池を提供することを目的とする。

本発明の、電池(10)は、硫黄系正極活物質を有する正極(11)と、リチウム、リチウム合金またはリチウムを吸蔵脱離する負極活物質を有する負極(12)と、溶媒とリチウム塩とを含む電解液(14)と、を具備し、前記溶媒がスルホニル基を有する化合物であり、前記電解液の前記リチウム塩 1 モルに対する前記溶媒の量が、1 . 3 モル以上 4 モル以下である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄系正極活物質を有する正極と、
リチウム、リチウム合金またはリチウムを吸蔵脱離する負極活物質を有する負極と、
溶媒とリチウム塩とを含む電解液と、を具備し、
前記溶媒がスルホニル基を有する化合物であり、
前記電解液は、前記リチウム塩 1 モルに対する前記溶媒の量が、1.3 モル以上 4 モル以下であることを特徴とするリチウム硫黄電池。

【請求項 2】

充放電サイクル試験における過電圧が、0.5 V 未満であり、1.5 C における放電容量が、0.1 C における放電容量の 50 % 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池。

10

【請求項 3】

前記正極が、単体硫黄とカーボンナノチューブとを含むことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 4】

前記正極が、バインダーを含んでいないことを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 5】

前記リチウム塩 1 モルに対する前記溶媒の量が 4 モル超の電解液を含むリチウム硫黄電池よりも、充放電試験における過電圧が小さく、高いレート特性であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

20

【請求項 6】

前記溶媒が、スルホラン、3-メチルスルホラン、エチルメチルスルホン、および、エチルイソプロピルスルホンの少なくともいずれかであることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 7】

前記電解液は、リチウムイオンの自己拡散係数が前記溶媒の自己拡散係数よりも大きいことを特徴とする請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 8】

前記電解液において、前記化合物のスルホニル基の 2 つの酸素が、それぞれリチウムイオンを介して、隣り合う前記化合物のスルホニル基の酸素と配位結合し、架橋構造が形成されていることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

30

【請求項 9】

前記電解液が、前記溶媒に加えて、補助溶媒としてフッ素系溶媒およびイオン液体の少なくともいずれかを更に含み、

前記電解液の多硫化リチウム (Li_2S_8) の溶解度が、前記補助溶媒を含まない電解液の前記溶解度の 1/10 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

40

【請求項 10】

硫黄系正極活物質を有する正極と、
リチウム、リチウム合金またはリチウムを吸蔵脱離する負極活物質を有する負極と、
溶媒とリチウム塩とを含む電解液と、を具備するリチウム硫黄電池であって、
前記溶媒が、スルホランまたはエチルメチルスルホンであり、
前記電解液は、前記リチウム塩 1 モルに対する前記溶媒の量が、1.3 モル以上 3 モル以下であり、

さらに、前記電解液は、補助溶媒としてハイドロフルオロエーテルを含んでおり、前記補助溶媒の量が、前記溶媒 1 モルに対して、1 モル以上 5 モル以下であることを特徴とするリチウム硫黄電池。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫黄系正極活物質を有する正極と、リチウムを吸蔵脱離する負極活物質を有する負極と、溶媒とリチウム塩とを含む電解液と、を具備するリチウム硫黄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話端末の普及、環境問題に対応した電気自動車およびハイブリッド電気自動車の研究開発に伴い、高容量の二次電池が要望されている。二次電池としては、リチウムイオン二次電池が広く普及している。

10

【0003】

一方、リチウムイオン電池よりさらに高容量の二次電池として、リチウム硫黄電池が着目されている。正極活物質として硫黄を有するリチウム硫黄電池の理論容量は、 1672 mAh/g であり、正極活物質として LiCoO_2 を有するリチウムイオン電池の理論容量 137 mAh/g の10倍と非常に高い。また硫黄は、低コストで資源が豊富である。

【0004】

自動車用二次電池の特性として、特に、レート特性、すなわち、高電流放電特性は重要である。また、実際に報告されているリチウム硫黄電池の容量は理論容量よりもかなり低かった。さらに、エネルギー効率（クーロン効率）も実用化のために重要な特性である。

【0005】

また、リチウム硫黄電池においては、放電時には正極において例えば、単体硫黄(S_8)が、 S_8^{2-} 、 S_6^{2-} 、 S_4^{2-} 、 S_2^{2-} へと順次、還元され多硫化物アニオンとなり、最終的に Li_2S が生成する。一方、負極では、リチウムがリチウムイオンとして放出され、電解液を経由して正極へと到達し、 Li_2S 生成のためのLi源となる。

20

【0006】

すなわち、硫黄系正極活物質を含む正極は、放電中は多硫化リチウムを含み、放電終了時には硫化リチウム(Li_2S)を含む。

【0007】

硫黄の還元中間生成物である、 S_8^{2-} 、 S_6^{2-} 、 S_4^{2-} 、 S_2^{2-} 等の多硫化物とリチウムとからなる多硫化リチウムは有機溶媒に溶解しやすく電解液にも溶出する。多硫化リチウムが溶出すると正極活物質が減少するため、電池の充放電容量が低下してしまう。

30

【0008】

さらに、充電中に、電解液に溶出した多硫化アニオンは、負極表面に到達すると還元され、正極表面に到達すると酸化され、電解液中で、物質移動による短絡が起こる。すると、充電電流を加え続けても充電されないという、いわゆるシャトル効果によって充放電効率が著しく低下してしまう。このため、リチウム硫黄電池においては、多硫化リチウムの電解液への溶出防止も重要な課題である。

【0009】

日本国特開2014-41811号公報には、エーテル化合物とリチウムイオンとが錯体を形成している溶媒和イオン液体に、フッ素系溶媒を添加した電解液を有するリチウム硫黄二次電池が開示されている。溶媒和イオン液体は、多硫化リチウムの溶解度が小さく、サイクル試験における充放電容量の減少および充放電効率の低下が小さい。さらに溶媒和イオン液体を補助溶媒であるフッ素系溶媒により希釈することで、電解液の粘度が低下しイオン導電率が向上している。

40

【0010】

リチウム硫黄電池の更なる高性能化、すなわち、レート特性、放電容量、または、エネルギー効率、さらには、充放電特性（サイクル特性）の向上が求められていた。

【0011】

なお、米国特許第9614252号明細書（日本国特開2016-122657号公報）には、リチウム塩1モルに対して非水溶媒の量が3モル以下の高濃度電解液を含むリチ

50

ウム電池が開示されている。高濃度電解液を用いることで、正極活物質に酸素を用いても、負極の炭素材料への可逆的なリチウムイオンの挿入／離脱を実現している。電解液の溶媒としては、ジメトキシエタン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、ブチロラクトン、およびスルホラン等のリチウム二次電池用として一般的な非プロトン性有機溶媒が列挙されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2014-41811号公報

【特許文献2】特開2016-122657号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の実施形態は、高性能なリチウム硫黄二次電池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】

【0014】

実施形態のリチウム硫黄二次電池は、硫黄系正極活物質を有する正極と、リチウム、リチウム合金またはリチウムを吸蔵脱離する負極活物質を有する負極と、溶媒とリチウム塩とを含む電解液と、を具備し、前記溶媒がスルホニル基を有する化合物であり、前記電解液の前記リチウム塩1モルに対する前記溶媒の量が、1.3モル以上4モル以下である。

20

【発明の効果】

【0015】

本発明の実施形態によれば、高性能なリチウム硫黄二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】実施形態の二次電池の構成を示す断面図である。

【図2】第1実施形態の二次電池の電解液の濃度に対するイオン導電率および粘度を示す図である。

【図3】第1実施形態の二次電池の電解液の濃度に対する自己拡散係数を示す図である。

【図4】第1実施形態および比較例の二次電池の電解液の拡散限界電流を示す図である。

30

【図5】第1実施形態の二次電池の電解液の濃度に対するリチウムイオンと溶媒との自己拡散係数比を示す図である。

【図6】第1実施形態の別の二次電池の電解液の濃度に対するイオン導電率および粘度を示す図である。

【図7】第1実施形態の各種の二次電池の電解液の濃度に対するリチウムイオンと溶媒との自己拡散係数比を示す図である。

【図8】第1実施形態の各種の二次電池の電解液の濃度に対するリチウムイオンと溶媒との自己拡散係数比を示す図である。

【図9】第1実施形態の各種の二次電池の電解液の濃度に対するリチウムイオンと溶媒との自己拡散係数比を示す図である。

40

【図10】比較例の二次電池の各種の電解液の濃度に対するリチウムイオンと溶媒との自己拡散係数比を示す図である。

【図11】第1実施形態の二次電池の電解液の構造の模式図である。

【図12】第1実施形態および比較例の二次電池のレート特性およびサイクル特性を示す図である。

【図13】第1実施形態および比較例の二次電池の充放電曲線を示す図である。

【図14】第1実施形態の変形例の二次電池のレート特性およびサイクル特性を示す図である。

【図15】第1実施形態の変形例の二次電池の充放電曲線を示す図である。

【図16】第2実施形態の二次電池の補助溶媒添加量に対するイオン導電率および粘度を

50

示す図である。

【図 1 7】第 1 実施形態および第 2 実施形態の二次電池のレート特性およびサイクル特性を示す図である。

【図 1 8】第 1 実施形態および第 2 実施形態比較例の二次電池の充放電曲線を示す図である。

【図 1 9】第 2 実施形態の変形例 1 の二次電池の補助溶媒添加量に対するイオン導電率および粘度を示す図である。

【図 2 0】第 2 実施形態の変形例 1 の二次電池のレート特性およびサイクル特性を示す図である。

【図 2 1】第 2 実施形態の変形例 1 の二次電池の充放電曲線を示す図である。

10

【図 2 2】第 2 実施形態の変形例 2 の二次電池のレート特性およびサイクル特性を示す図である。

【図 2 3】第 2 実施形態の変形例 2 の二次電池の充放電曲線を示す図である。

【図 2 4】第 2 実施形態の変形例 3 の二次電池のレート特性およびサイクル特性を示す図である。

【図 2 5】第 2 実施形態の変形例 3 の二次電池の充放電曲線を示す図である。

【図 2 6】第 3 実施形態の二次電池の放電曲線を示す図である。

【図 2 7】第 3 実施形態の変形例の二次電池のレート特性およびサイクル特性を示す図である。

【図 2 8】第 3 実施形態の変形例の二次電池の放電曲線を示す図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0017】

< 第 1 実施形態 >

図 1 に示すように本実施形態のリチウム硫黄二次電池（以下「電池」という）10 は、カソード（正極）11 と、アノード（負極）12 と、セパレータ 13 と、電解液 14 と、を具備する。

【0018】

コイン型の電池 10 では、カソード 11 とアノード 12 とが電解液 14 が注入されたセパレータ 13 を介して積層されて、コインセルケース 15 に封入されている。すなわち、アノード 12 の上にスプリング 16 が配設され、蓋 17 でコインセルケース 15 は封止されている。コインセルケース 15 の側壁にはガスケット 18 が介装されている。

30

【0019】

カソード 11 は、硫黄系正極活物質を有する。アノード 12 は、リチウムを吸蔵脱離するアノード活物質である金属リチウムを有する。セパレータ 13 は、電解液 14 を吸収し保持する機能を有する。

【0020】

電池 10 の電解液 14 は、溶媒とリチウム塩とを含む。溶媒は、スルホニル基を有する化合物である。リチウム塩は、ホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）、または、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド（ $\text{Li}[\text{TFSA}]$ ）等である。以下に説明するように、本発明の電池 10 は、電解液 14 の溶媒および塩濃度が従来のリチウム硫黄電池の電解液と異なる。

40

【0021】

< 電解液の特性 >

最初に、電解液 14 の特性について説明する。なお、以下の評価は全て 30℃で行った。また、比較のため、リチウム電池の電解液の溶媒として知られている、スルホニル基を有する化合物ではない各種の溶媒を用いた電解液も評価した。

【0022】

イオン導電率は、複素インピーダンス法により測定機器（Biologic社製、VMP2）を用いて測定した。測定は、周波数範囲を 500kHz から 1Hz とし、印加電圧を 10mV とした。電解液をグローブボックス中で白金黒電極セル（東亜ディーケーケ

50

ー社製、C G - 5 1 1 B)を投入し測定した。尚、白金黒電極セルは、測定前に予め標準塩酸水溶液を用いてセル定数を算出した。

【 0 0 2 3 】

粘度 および密度は、スタビンガー粘度計 (A N T O N P a a r 社製、S M V 3 0 0 0) を用いて測定した。単結晶 X 線回折は、結晶 X 線構造解析装置 (リガク製、XtaLAB) を用いて測定した。ラマン分光測定は、レーザーラマン分光計 (日本分光製、NRS - 4 1 0 0) を用いて行った。

【 0 0 2 4 】

自己拡散係数 D は、核磁気共鳴装置 (J E O L 社製、E C X 4 0 0) を用いて、磁場勾配とスピンエコー法を用いた公知のパルス磁場勾配 N M R 法により測定した。すなわち、磁場勾配強度を変化させてエコーシグナル強度の変化を求め、Stejskal-Tannerの式にしたがって自己拡散係数を算出した。

10

【 0 0 2 5 】

図 2 に、電解液のリチウム塩濃度に対するイオン導電率および粘度を示す図である。電解液は、溶媒がスルホニル基を有する化合物であるスルホラン (S L) であり、リチウム塩がホウフッ化リチウム (L i B F ₄) である。

【 0 0 2 6 】

例えば、リチウム塩 1 モルに対して溶媒の量が 2 モルの相対濃度は、体積モル濃度 4 . 3 M (モル / リットル) に相当する。なお、リチウム塩 1 モルに対して溶媒が 1 . 3 モル (L i B F ₄ : S L = 1 : 1 . 3) の電解液が飽和溶液であった。このため、リチウム塩 1 モルに対する溶媒の下限は、3 0 における溶解限度である、1 . 3 モル以上である。

20

【 0 0 2 7 】

リチウム塩の濃度増加に応じて、粘度は急激に増加した。これに対して、イオン導電率は、リチウム塩の濃度が増加すると最大値を示した後は、緩やかに減少した。すなわち、電解質であるリチウム塩の濃度増加によりイオン導電率は増加する。しかし、リチウム塩の濃度が高すぎると、粘度が上昇するため、電解質の移動が困難となり、イオン導電率は減少する。

【 0 0 2 8 】

ただし、本電解液では、粘度の急激な上昇に対してイオン導電率の減少は緩やかである。例えば、濃度 1 M の電解液は、粘度が 2 5 . 5 m P a ・ s 、イオン導電率が 1 . 6 3 m S / c m であるのに対して、濃度 5 . 8 M の電解液は、粘度が 3 0 2 9 m P a ・ s 、イオン導電率が 0 . 3 3 m S / c m である。すなわち、濃度増加により、粘度は、1 2 0 倍 (1 2 0 0 0 %) に増加したが、イオン導電率は、5 分の 1 (2 0 %) にしか減少していない。

30

【 0 0 2 9 】

図 3 に、電解液の濃度と、L i イオン、S L 、および B F ₄⁻ の自己拡散係数との関係を示す。濃度が高くなると、自己拡散係数は低下している。例えば、L i イオンの自己拡散係数 D は、1 M 電解液では、 $4 . 5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ だったが、4 . 3 M 電解液では、 $0 . 4 0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、5 . 8 M 電解液では、 $0 . 1 5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。

40

【 0 0 3 0 】

次に、図 4 に、電解液の濃度と拡散限界電流との関係を示す。実施形態の高濃度電解液 1 4 は、リチウム塩 1 モルに対する溶媒の量が 2 モル (モル濃度 4 . 3 M) であり、比較例の電解液 1 1 4 はリチウム塩 1 モルに対する溶媒の量が 1 0 モル (モル濃度 1 . 0 M) である。

【 0 0 3 1 】

モル濃度は、リチウム塩 1 モルに対する溶媒のモル数と電解液の密度と分子量とから換算できる。例えば、スルホラン 2 モルに対して、リチウム塩 (L i B F ₄) を 1 モル含む電解液 1 4 の場合、密度が、1 . 4 2 3 6 g / c m ³ で、分子量が、3 3 4 . 1 g / モル (: 9 3 . 7 5 + 1 2 0 . 1 7 \times 2) なので、モル濃度は、4 . 3 M になる。

50

【0032】

1 M 電解液では、電圧が 450 mV で、 $2.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の拡散限界電流に達した。これに対して 4.3 M 電解液では、電圧 700 mV で、 $3.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の拡散限界電流に達した。

【0033】

以上の説明のように、4.3 M 電解液 14 は、1 M 電解液 114 と比較すると、Li イオンの自己拡散係数 D は、 $1/10$ 以下まで低下した。しかし、前述のように、イオン導電率は、5 分の 1 にしか減少していない。そして、4.3 M 電解液 14 は、1 M 電解液 114 よりも、Li イオンの自己拡散係数 D が小さく、かつ、イオン導電率が低いにも関わらず、拡散限界電流が高いという特異な挙動を示した。

10

【0034】

この原因を解明するために、Li イオンと溶媒の自己拡散係数比 ($D_{\text{SOL}} / D_{\text{Li}}$) を算出した。電解液を構成しているリチウムイオンの自己拡散係数 (D_{Li}) に対する溶媒 (SL) の自己拡散係数 (D_{SOL}) の比が、自己拡散係数比 ($D_{\text{SOL}} / D_{\text{Li}}$) である。自己拡散係数比 ($D_{\text{SOL}} / D_{\text{Li}}$) が 1 未満の電解液では、リチウムイオンの自己拡散係数が、溶媒の自己拡散係数よりも大きいことを示している。

【0035】

図 5 に示すように、リチウム塩 (LiBF_4) 1 モルに対する溶媒 (スルホラン: SL) の量が 3 モル以下の高濃度電解液では、自己拡散係数比 ($D_{\text{SOL}} / D_{\text{Li}}$) が 1 未満となっている。すなわち、リチウムイオンの拡散が、溶媒の拡散よりも速い。

20

【0036】

高濃度電解液 14 の特異な挙動の原因を更に解明するために、ホウフッ化リチウム (LiBF_4) とは異なるリチウム塩を用いた電解液の特性を測定した。

【0037】

図 6 は、溶媒がスルホラン (SL) の電解液における、リチウム塩が ($\text{Li}[\text{TFS A}]$) の電解液の塩濃度と、イオン導電率および粘度との関係を示している。

【0038】

図 2 に示した、(ホウフッ化リチウム + SL) 電解液の特性と同じように、塩濃度に対して、粘度は対数関数的に増加しているが、イオン導電率は、1 次関数 (直線) 的にしか減少していない。

30

【0039】

次に、図 7 は、溶媒がスルホラン (SL) であり、リチウム塩が、 $\text{Li}[\text{TFS A}]$ 、リチウムビス (フルオロスルホニル) アミド ($\text{Li}[\text{FSA}]$)、(LiBF_4)、または過塩素酸リチウム (LiClO_4) の各電解液の Li イオンと SL の自己拡散係数比 ($D_{\text{SOL}} / D_{\text{Li}}$) を示している。

【0040】

図 7 からリチウム塩の種類によらず、塩濃度が高濃度になると、Li イオンと溶媒の自己拡散係数比 ($D_{\text{SOL}} / D_{\text{Li}}$) が、1 未満となっている。以上の結果から、実施形態の電解液の特異な挙動の原因は、リチウム塩の種類ではなく、濃度にあることが明確となった。

40

【0041】

すなわち、図 8 に示すように、電解液のリチウム塩 1 モルに対する溶媒の量が、溶解限度以上の、例えば 1.3 モル以上で、かつ、3 モル以下であれば、リチウム塩の種類によらず、Li イオンと溶媒の自己拡散係数比 ($D_{\text{SOL}} / D_{\text{Li}}$) が、1 未満となっている。

【0042】

また、リチウム塩が、 $\text{Li}[\text{FSA}]$ および (LiClO_4) の場合には、電解液のリチウム塩 1 モルに対する溶媒の量が 4 モル以下であれば、自己拡散係数比 ($D_{\text{SOL}} / D_{\text{Li}}$) が、1 未満となっている。すなわち、リチウム塩の種類によっては、電解液は、リチウム塩 1 モルに対する溶媒の量が 3 モル超であっても、4 モル以下であれば、イオ

50

ン導電率が低いにも関わらず、拡散限界電流が高いという特異な挙動を示す。

【0043】

次に、溶媒の異なる電解液の測定を行った。図9は、溶媒としてスルホニル基を有する化合物であるエチルメチルスルホン(EMS)を用い、リチウム塩として、 $\text{Li}[\text{FSa}]$ 、または(LiClO_4)を用いた電解液の塩濃度と、 Li イオンとEMS(溶媒)の自己拡散係数比($D\text{-SOl}/D\text{-Li}$)と、の関係を示す。

【0044】

溶媒がSLの場合(図5、図7および図8)と同じように、溶媒がEMSであっても、電解液は、リチウム塩が高濃度になると、自己拡散係数比($D\text{-SOl}/D\text{-Li}$)が1未満となっている。

10

【0045】

一方、図10は、溶媒がスルホニル基を有していない電解液の濃度と、 Li イオンと溶媒の自己拡散係数比($D\text{-SOl}/D\text{-Li}$)と、の関係を示している。リチウム塩は、($\text{Li}[\text{TFSa}]$)である。溶媒は、DEC(ジエチルカーボネート)、THF(テトラヒドロフラン)、AN(アセトニトリル)、DMSO(ジメチルスルホキシド)、または、PC(ポリカーボネート)である。いずれの溶媒も、リチウム電池の溶媒として、スルホラン等とともに一般的に使用されている。

【0046】

図10に示すように、溶媒がスルホニル基を有していない電解液では、リチウム塩が高濃度になっても、自己拡散係数比($D\text{-SOl}/D\text{-Li}$)が1未満とはならなかった。

20

【0047】

以上のように、リチウム電池の電解液の溶媒として知られている多くの溶媒の中で、スルホラン(SL)またはエチルメチルスルホン(EMS)が溶媒の電解液だけが、電解液のリチウム塩が高濃度になると、自己拡散係数比($D\text{-SOl}/D\text{-Li}$)が1未満となった。解析の結果、この現象は、溶媒のスルホニル基とリチウムイオンとが特別な構造を形成するためであった。

【0048】

すなわち、図11に示すように、溶媒が、スルホニル基を有する化合物の場合には、電解液のリチウム塩が高濃度になると、溶媒(化合物)の分子のスルホニル基の2つの酸素が、それぞれリチウムイオンを介して、隣り合う溶媒分子のスルホニル基の酸素と配位結合することで、架橋構造が形成される。リチウムイオンは、隣のリチウムイオンが配位しているサイトに、ホッピングすることで、容易に移動できる。このため、架橋構造が形成された電解液では、リチウムイオンと溶媒の自己拡散係数比($D\text{-SOl}/D\text{-Li}$)が1未満となる。

30

【0049】

すなわち、電解液から得られた単結晶をX線回折法にて解析すると、溶媒分子のスルホニル基の2つの酸素が、それぞれリチウムイオンを介して、隣り合う溶媒分子のスルホニル基の酸素と配位結合することで、架橋構造が形成されていることが確認された。また、ラマン分光法によりスルホニル基由来のピークが、リチウム塩が高濃度になると、シフトすることから確認された。すなわち、スルホニル基のピークシフトは、リチウム塩が高濃度になると、スルホニル基がリチウムイオンと強く配位していることを示している。

40

【0050】

スルホニル基を有する溶媒に高濃度にリチウム塩が溶解した電解液14における特殊な挙動は、特殊な架橋構造が原因であった。そして、電解液14はその架橋構造により、拡散限界電流が高いことが判明した。

【0051】

<電池の製造方法>

次に、実施形態の電池10の製造方法を簡単に説明する。

【0052】

最初に、単体硫黄(S_8)を硫黄系電極活物質とし、導電剤としてケッチェンブラック

50

(K B)と単体硫黄(S)とを、1:2の重量混合比で混合し、さらに155、アルゴン雰囲気下で6時間の加熱処理を行うことで、S/K B(硫黄/ケッチェンブラック)複合体が作製された。

【0053】

なお、導電剤としては、アセチレンブラック等の安価な球状炭素材料を用いてもよい。

【0054】

S/K B複合体に結着剤としてカルボキシメチルセルロース(ダイセルファインケム社製、CMC-2200)を、10重量%添加し、適量の水を分散溶媒として加え、スラリー状に混練した。得られたスラリーを、20 μ m厚のアルミニウム箔(集電体)に塗布した後、乾燥して水を蒸発させた後、プレスすることにより、S/K Bを含むカソード11

10

【0055】

なお、カソード11は、単体硫黄、金属硫化物、金属多硫化物、及び有機硫黄化合物からなる群から選択される少なくとも一つを含む硫黄系正極活物質を有していればよい。金属硫化物としては、リチウム多硫化物; Li_2S_n ($1 \leq n \leq 8$)が挙げられ、金属多硫化物としては、 TS_n ($\text{T}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{Ti}, 1 \leq n \leq 4$)が挙げられる。又、有機硫黄化合物としては、有機ジスルフィド化合物、カーボンスルフィド化合物が挙げられる。

【0056】

カソード11は、上記硫黄系活物質に加えて、結着剤及び導電剤を含んでもよい。そして、これら電極材料のスラリー(ペースト)を、導電性の担体(集電体)に塗布して乾燥することにより、電極材料を担体に担持させて正極が製造される。集電体としては、アルミニウム、ニッケル、銅、ステンレス鋼などの導電性の金属を、箔、メッシュ、エキスパンドグリッド(エキスパンドメタル)、パンチドメタルなどに形成したものが挙げられる。また、導電性を有する樹脂又は導電性フィラーを含有させた樹脂を集電体として使用してもよい。集電体の厚さは、例えば5~30 μ mであるが、この範囲に限定されない。

20

【0057】

正極電極活物質の複合体中の含有量は、好ましくは50~98質量%であり、より好ましくは80~98質量%である。活物質の含有量が前記範囲であれば、エネルギー密度を高くすることができるため好適である。電極材料の厚さ(塗布層の片面の厚さ)は、好ましくは、10~500 μ mであり、より好ましくは20~300 μ mであり、さらに好ましくは10~50 μ mである。

30

【0058】

結着剤としては、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテルニトリル(PEN)、ポリイミド(PI)、ポリアミド(PA)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメチルアクリレート(PMA)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリアクリル酸(PAA)、ポリアクリル酸リチウム(PAALi)、エチレンオキシド若しくは一置換エポキシサイドの開環重合物などのポリアルキレンオキシサイド、又はこれらの混合物が挙げられる。

40

【0059】

アノード12は、厚さ200 μ mのリチウム金属板を、厚さ500 μ mのステンレスディスクに、貼り付けることで作製した。

【0060】

なお、アノード12は、リチウム、リチウム合金、リチウムを吸蔵脱離可能な炭素もしくは金属、リチウム/不活性硫黄の複合物、ナトリウム合金からなる群から選択される1又は2以上の負極活物質を含んでいればよい。アノード12に含まれる負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵脱離するよう作用する。

【0061】

負極活物質としては、チタン酸リチウム、リチウム金属、ナトリウム金属、リチウムア

50

ルミ合金、リチウムスズ合金、リチウムケイ素合金、ナトリウムケイ素合金、リチウムアンチモン合金等の金属材料、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト、活性炭、カーボンファイバー、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボンなどの結晶性炭素材や非結晶性炭素材等の炭素材料といった従来公知の負極材料を用いることができる。

【0062】

このうち、容量、入出力特性に優れた電池を構成できることから、炭素材料、リチウム、または、リチウム遷移金属複合酸化物を用いるのが望ましい。

【0063】

セパレータ13は、電解液14を吸収保持する機能を有する厚さ200 μ mのガラスフィルタ（東洋濾紙社製：GA-55）、または、1～4枚の厚さ25 μ mのポリプロピレン膜（Polypore社製：Celgard（登録商標）3501）である。セパレータ13としては、例えば、電解液を吸収保持するガラス繊維製セパレータ、ポリマーからなる多孔性シート及び不織布を挙げることができる。

10

【0064】

多孔性シートは、例えば、微多孔質のポリマーで構成される。このような多孔性シートを構成するポリマーとしては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）などのポリオレフィン；PP/PE/PPの3層構造をした積層体、ポリイミド、アラミドが挙げられる。特にポリオレフィン系微多孔質セパレータ及びガラス繊維製セパレータは、有機溶媒に対して化学的に安定であるという性質があり、電解液との反応性を低く抑えることができることから好ましい。

20

【0065】

多孔性シートからなるセパレータの厚みは限定されないが、車両のモータ駆動用二次電池の用途においては、単層又は多層で全体の厚み4～60 μ mであることが好ましい。また、多孔性シートからなるセパレータの微細孔径は、最大で10 μ m以下（通常、10～100nm程度）、空孔率は20～80%であることが好ましい。

【0066】

電解液14は、溶媒にリチウム塩を溶解して調製される。リチウム塩の濃度が高い電解液14は、融点が高く、室温で固体の溶媒を用いても、凝固点降下効果により液体化する。溶媒は、スルホニル基を有する化合物、例えば、スルホラン（SL）、3-メチルスルホラン、エチルメチルスルホン（EMS）、および、エチルイソプロピルスルホンの少なくともいずれかである。

30

【0067】

リチウム塩は、従来のリチウムイオン電池に用いられているリチウム塩、例えば、（LiBF₄）、（Li[TFSA]）、（Li[FSa]）、（LiClO₄）等である。なお、すでに説明したように、電解液のリチウム塩1モルに対する溶媒（SL）の量が3モル超の場合には、リチウム塩としては、Li[FSa]または（LiClO₄）を用いる。

【0068】

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、カソード11に電解液14を適量加え、60で60分間、電解液14をカソード11に浸漬させた。カソード11とアノード12とを、セパレータ13を介して積層し、さらに電解液14を注入した後、2032型のコインセルケース15（SUS304製の厚さ3.2mm）に封入し、アノード12の上にスプリング16を配置した。スプリング16の上から蓋17でコインセルケース15を封止した。

40

【0069】

なお、電池10は、コイン型に限られるものではなく、公知の各種の構造、例えば、巻回型、またはラミネート型等でもよい。また電池10は複数の単位セル（カソード/電解液/アノード）を有していてもよいし、複数の単位セルからなるユニットを複数個有していてもよい。

50

【 0 0 7 0 】

< 電池特性 >

< 電池 1 0 および電池 1 1 0 >

上記方法で作製した、(L i [T F S A] : S L = 1 : 2) の 3 M 電解液 1 4 を有する電池 1 0 の特性評価結果を以下に示す。なお、比較のため、(L i [T F S A] : S L = 1 : 9) と、低濃度の 1 M 電解液 1 1 4 を有する比較例の電池 1 1 0 も作製し、同様に評価を行った。なお、以下の図において、明らかに測定誤差と判断された測定データは図示していない。

【 0 0 7 1 】

例えば、レート特性および充放電サイクル評価は、電流密度を $C / 10$ レート (10 時間率 : 電極活物質の理論容量を n (時間) で放電または充電する電流値を C / n と表す) とした。なお、 $C / 10$ レートは、電極の単位面積当たり $100 \mu A / cm^2$ の電流密度に相当する。

【 0 0 7 2 】

電池の充放電は、電流密度、 $1 / 10 C$ 、充放電電圧 $1.0 V \sim 3.3 V$ にて行った。

【 0 0 7 3 】

レート特性の評価について、 $1 / 10 C$ の電流密度で 10 サイクルの充放電を行い、次に、充電電流は $1 / 10 C$ で放電電流を増加しながら、それぞれの電流で 5 サイクルの放電を行った。サイクル特性は、所定の回数の充放電サイクル試験の後に、 $1 / 10 C$ で再び充放電を行い評価した。充放電サイクルの各サイクルで、クーロン効率 (%) = 放電容量 / 充電容量を求めた。クーロン効率 (エネルギー効率) は、充電した電気量を放電でどれだけ取りだせるかを示す値であり、値が 100 (%) に近いほど良い。

【 0 0 7 4 】

図 1 2 に示すように、電池 1 0 のクーロン効率は、いずれのレートにおいても 98 % 以上であった。なお、低レートにおけるクーロン効率が 100 % 以上となっているのは測定誤差のためである。

【 0 0 7 5 】

これに対して、電池 1 1 0 のクーロン効率は、低レートでも 96 % 以下であり、レートが $1.5 C$ では 94 % 以下であった。

【 0 0 7 6 】

さらに、電池 1 0 は、高レートでも、放電容量が大きくは低下しなかった。すなわち、 $0.1 C$ における放電容量 $695 mA h g^{-1} - S$ に対して、 $1.5 C$ における放電容量は、 $490 mA h g^{-1} - S$ であり、 $0.1 C$ における放電容量の 71 % ($= 490 / 695$) であった。これに対して、電池 1 1 0 では、 $0.1 C$ における放電容量に対する、 $1.5 C$ における放電容量は、47 % ($= 330 / 695$) であった。

【 0 0 7 7 】

次に、図 1 3 に、電池 1 0 および電池 1 1 0 の、40 サイクル後の充放電曲線 (放電レート : $1.5 C$) を示す。

【 0 0 7 8 】

電池 1 0 では過電圧 $V - 3 M$ が、 $0.5 V$ 未満の $0.3 V$ であるのに対して、電池 1 1 0 では過電圧 $V - 1 M$ は、 $0.6 V$ であった。過電圧は、理論電圧と、実際に反応が進行する電圧との差であり過電圧が大きいと、充電時の電力ロスが多くなり、エネルギー効率が低下する。すなわち、過電圧から、電池 1 0 は電池 1 1 0 よりもエネルギー効率、すなわち、クーロン効率が高いことは明らかである。

【 0 0 7 9 】

別途、作製したリチウム塩の濃度が異なる複数の電池の評価から、リチウム塩 1 モルに対する溶媒の量が 3 モル以下の場合に、電池の容量が高くなることが判明した。すでに説明したように、リチウム塩 1 モルに対する溶媒の量が 3 モル以下の電解液は、リチウムイオンと溶媒の自己拡散係数比 ($D - SOl / D - Li$) が 1 未満の電解液は、拡散限界電流が高いという特異な挙動を示す。リチウム塩 1 モルに対する溶媒の量が 3 モル以下の電

10

20

30

40

50

解液を含む電池は、拡散限界電流が高いために、高容量が得られる。

【0080】

特に、リチウム塩 1 モルに対する溶媒の量が 1 . 8 モル以上 2 . 0 モル以下の電解液は、粘度と導電率とのバランスが良いため、この電解液を含む電池は、特に高容量で、かつ、レート特性、サイクル特性も良好である。

【0081】

< 第 1 実施形態の変形例 >

第 1 実施形態の変形例の電池 10A は、電解液 14A が、(Li [T F S A] : E M S = 1 : 2) である。変形例のリチウム硫黄電池 10A は、リチウム硫黄電池 10 と類似し、同じ効果を有しているので、同じ機能の構成要素には同じ符号を付し説明は省略する。

10

【0082】

図 14 および図 15 に電池 10A の特性を示す。

【0083】

溶媒がエチルメチルスルホンの電池 10A は、溶媒がスルホランの電池 10 と同じように、クーロン効率は、いずれのレートにおいても 98% 以上であった。また、電池 10A は、過電圧 V が、電池 10 と同じ 0 . 3 V であった。

【0084】

さらに、溶媒が、スルホニル基を有する化合物である、3 - メチルスルホランまたは、エチルイソプロピルスルホンの少なくともいずれかであれば、電池 10 と略同じ電池特性が確認された。また、上記溶媒を用いても、リチウム塩 1 モルに対する溶媒の量が 4 モル超の低濃度電解液では、電池 110 と略同じ電池特性であった。

20

【0085】

以上の説明のように、本実施形態の電池 10、10A は、低濃度電解液を有する電池 110 よりも、レート特性およびエネルギー効率が優れている。電池 10、10A と電池 110 との相違点は電解液だけである。このため、電池 10、10A が高性能なのは、電解液 14 は、リチウムイオンの拡散が溶媒の拡散よりも速い、すなわち、リチウムイオンと溶媒の自己拡散係数比 (D - S O l / D - L i) が 1 未満であるためである。電解液 14 では、スルホニル基の 2 つの酸素が、それぞれリチウムイオンを介して、隣り合う前記化合物のスルホニル基の酸素と配位結合し、架橋構造が形成されているため、電池 10、10A は高性能である。

30

【0086】

言い替えれば、電解液のリチウム塩 (Li [T F S A]) 1 モルに対する溶媒 (S L) の量が 1 . 3 モル以上 3 モル以下である電池 10、10A は、充放電サイクル試験における過電圧が、0 . 5 V 未満であり、1 . 5 C における放電容量が、0 . 1 C における放電容量の 50% 以上である。

【0087】

なお、すでに説明したように日本国特開 2016 - 122657 号公報 (米国特許第 9614252 号明細書) には、リチウム塩 1 モルに対する非水溶媒の量が 3 モル以下の高濃度電解液が開示されている。しかし、このリチウム電池は、リチウムイオン空気電池であり、かつ、低濃度電解液、すなわち、リチウム塩 1 モルに対する溶媒の量が 3 モル超では、充放電不可能であった。これに対して、本発明では、低濃度電解液を有する比較例の電池 110 においても充放電はもちろん可能である点に留意すべきである。

40

【0088】

これは、本発明はリチウム硫黄電池であるためと考えられる。すなわち、正極が硫黄系正極活物質を有するリチウム硫黄電池は、上記公報のリチウムイオン空気電池とは、少なくとも電解液の濃度による影響が全く異なる。高濃度電解液 14 を有するリチウム硫黄電池 10 は、電解液のリチウムイオンと溶媒の自己拡散係数比 (D - S O l / D - L i) が 1 未満となり、低濃度電解液 114 を有する電池 110 よりも、レート特性、サイクル特性、およびエネルギー効率が優れる高性能電池であることは、従来知られていない予測不可能な優れた効果である。

50

【 0 0 8 9 】

< 第 2 実施形態 >

第 2 実施形態のリチウム硫黄電池 1 0 B は、リチウム硫黄電池 1 0 と類似し、同じ効果を有しているので、同じ機能の構成要素には同じ符号を付し説明は省略する。

【 0 0 9 0 】

例えば、溶媒和イオン液体を溶媒とするリチウム硫黄電池では、電解液に補助溶媒としてフッ素系溶媒を添加することで粘度が低下し、イオン導電率が増加することが知られている。

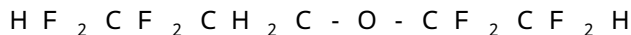
【 0 0 9 1 】

電池 1 0 B の電解液 1 4 B の基本組成は、電池 1 0 の電解液 1 4 と略同じ ($\text{Li}[\text{TFSAl}] : \text{SL} = 1 : 2$) の高濃度溶液である。電解液 1 4 A には、さらに補助溶媒が添加されている。

【 0 0 9 2 】

補助溶媒は、以下に示すフッ素系溶媒であるハイドロフルオロエーテル (H F E) である。

【 0 0 9 3 】



【 0 0 9 4 】

図 1 6 は、補助溶媒 (H F E) の添加量 x と、電解液のイオン導電率および粘度との関係を示す。

【 0 0 9 5 】

補助溶媒の添加により、粘度は大きく低下し、イオン導電率も上昇したが、H F E 添加量が 1 以上の電解液では、粘度およびイオン導電率は大きくは変化しなかった。イオン導電率は、($\text{Li}[\text{TFSAl}] : \text{SL} : \text{HFE} = 1 : 2 : 2$) の電解液 1 4 B が最大となった。すなわち、電解液 1 4 B では、イオン導電率 $= 0.9 \text{ mS} / \text{cm}$ 、粘度 $= 25 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

【 0 0 9 6 】

なお、図示しないが、H F E を添加していない比較例の低濃度電解液 1 4 A ($1 \text{ M} : \text{Li}[\text{TFSAl}] : \text{SL} = 1 : 1$) では、イオン導電率 $= 2.7 \text{ mS} / \text{cm}$ 、粘度 $= 28 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

【 0 0 9 7 】

図 1 7 および図 1 8 に、電解液 1 4 B を有する電池 1 0 B および電解液 1 4 を有する電池 1 0 の、レート特性および充放電特性 (図 1 7)、充放電曲線 (図 1 8)、を示す。

【 0 0 9 8 】

電池 1 0 B は、電池 1 0 よりも、電解液のイオン導電率が高いことから容量が大きい、一方、過電圧に大きな変化は見られなかった。例えば、電池 1 0 B では、 $1 / 10 \text{ C}$ (10 サイクル後) における放電容量が、 $930 \text{ mAh} / \text{g}$ である。一方、電池 1 0 B のレート特性は、 1.5 C では、 $1 / 10 \text{ C}$ の 70% ($650 / 930$) と、電池 1 0 と略同じである。また、サイクル特性および図 1 7 に示す過電圧も、電池 1 0 B と電池 1 0 とは略同じである。

【 0 0 9 9 】

電池 1 0 B の容量が大きいのは電池 1 0 よりも電解液の粘度が 100 倍以上小さく、より速いイオン / 物質輸送が起こるためと推定される。

【 0 1 0 0 】

すでに説明したように、スルホニル基を有する溶媒を含む高濃度電解液 1 4 では、特殊な架橋構造が形成されているため、イオン導電率が比較的低くても、拡散限界電流が高く、電池 1 0 はレート特性が優れていた。

【 0 1 0 1 】

電池 1 0 B でもレート特性が優れているのは、補助溶媒の添加により粘度が低下しても、特殊な架橋構造が少なくとも部分的には維持されているためである。

10

20

30

40

50

【0102】

ただし、クーロン効率は、電池110Aでは98%以上であったのに対して電池10Bでは97.5%であった。すなわち、図17に示す過電圧から推定される効率と、充放電試験から得られた効率とは異なっている。これは、負極での副反応が関係していると推定される。

【0103】

次に、電解液への多硫化リチウムの溶解度を測定した。

【0104】

溶解度は、電解液への多硫化リチウムの溶解度は以下の方法で測定した。 S_8 （和光純薬工業社製の粉末）と、 Li_2S （Aldrich社製の粉末）を混合し、その過剰量を電解液に添加する。そして電解液を、60で100時間攪拌し、さらに室温で48時間静置後に遠心分離し、上澄み溶液を飽和溶液として採取する。この飽和溶液を電気化学的にすべて S_8 に酸化させ、 S_8 の紫外可視吸収スペクトルから、全S濃度として溶解度を算出した。なお、多硫化リチウムの中でも、 Li_2S_8 は、有機溶媒への溶解度が最も高い。

10

【0105】

多硫化リチウムの溶解度は、HFE = 0モルの電解液14 ($Li[TFSA] : SL : HFE = 1 : 2 : 0$) では、230mMであった。これに対して、HFE = 2モルの電解液14A ($Li[TFSA] : SL : HFE = 1 : 2 : 2$) の溶解度は、10mMであった。さらに、HFE = 4モルの電解液14A ($Li[TFSA] : SL : HFE = 1 : 2 : 4$) の溶解度は、1.4mMであった。

20

【0106】

すなわち、補助溶媒HFEの添加により、電解液14Bの多硫化リチウム (Li_2S_8) の溶解度は、補助溶媒を含まない電解液114Aの溶解度の1/10以下の、1/20以下、または1/160以下となっている。

【0107】

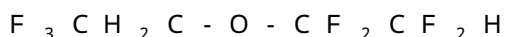
サイクル特性においては、70サイクル程度では、電池10と電池10Bとに大きな差はなかった。しかし、多硫化リチウムの溶解度が少ない電池10Bは、より多くの回数のサイクル試験においては、電池10よりも高性能となる。

【0108】

なお、補助溶媒として、以下に示すハイドロフルオロエーテルを用いた電池でも、電池10Bと略同じ効果が得られた。

30

【0109】



【0110】

なお、補助溶媒を主溶媒1モルに対して1モル以上5モル以下添加した電解液を含む電池は、電池10Aと略同じ充放電特性であった。補助溶媒の添加が主溶媒1モルに対して1モル未満では効果が顕著ではなく、5モル超では、レート特性が劣化することがある。

【0111】

< 第2実施形態の変形例 >

第2実施形態の変形例のリチウム硫黄電池10C - 10Eは、リチウム硫黄電池10Bと類似し、同じ効果を有しているので、同じ機能の構成要素には同じ符号を付し説明は省略する。

40

【0112】

< 第2実施形態の変形例1 >

本変形例の電池10Cは、電解液14Cが、($Li[TFSA] : EMS : HFE = 1 : 2 : 2$) である。用いたHFEは、電池10Bと同じである。

【0113】

図19に、補助溶媒の添加量xと、EMSを主溶媒とする電解液のイオン導電率および粘度との関係を示す。

【0114】

50

EMSを主溶媒とする電解液でも、SLを主溶媒とする電解液と同じように（図16参照）、補助溶媒の添加により、粘度は大きく低下し、イオン導電率も上昇したが、EMS添加量が1以上の電解液では、粘度およびイオン導電率は大きくは変化しなかった。イオン導電率は、(Li[TFSA]:EMS:HFE=1:2:3)の電解液が最大となった。

【0115】

図20および図21に、電解液14Cを有する電池10Cの、レート特性および充放電特性（図20）、充放電曲線（図21）、を示す。

【0116】

主溶媒がEMSの電池10Cは、主溶媒がSLの電池10Bと同じように、補助溶媒を含まない電池10よりも容量が大きく過電圧が低かった。

10

【0117】

<第2実施形態の変形例2>

本変形例の電池10Dの電解液14Dは、補助溶媒として、主溶媒であるSLと同じ2モルのイオン液[P13][TFSA]を含んでいる。P13は、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム-ピズ（トリフルオロメタンスルホニル）アミドである。電解液14Dの組成は、(Li(SL)₂[TFSA]+2[P13][TFSA]である。

【0118】

図22および図23に、電解液14Dを有する電池10Dの、レート特性および充放電特性（図22）、充放電曲線（図23）、を示す。

20

【0119】

補助溶媒がイオン液体[P13][TFSA]の電池10Dは、補助溶媒がHFEの電池10B、10Cと同じように、補助溶媒を含まない電池10よりもレート特性が良く、容量が大きかった。

【0120】

<第2実施形態の変形例3>

本変形例の電池10Eの電解液14Eは、補助溶媒として、イオン液体である[DME][TFSA](N,N-ジエチル-N-(2-メトキシエチル)-N-メチルアンモニウム-ピズ（トリフルオロメチルスルホニル）アミド)を有する。電池10Eの電解液14Eの組成は、(Li(SL)₂[TFSA]+2[DME][TFSA]である。

30

【0121】

図24および図25に、電解液14Eを有する電池10Eの、レート特性および充放電特性（図24）、充放電曲線（図25）、を示す。

【0122】

補助溶媒がイオン液体[DME][TFSA]の電池10Eは、補助溶媒を含まない電池10よりもレート特性は良くはないが、容量は大きかった。

【0123】

電解液が、スルホニル基を有する主溶媒に加えて、補助溶媒としてフッ素系溶媒およびイオン液体の少なくともいずれかを更に含んでいるリチウム硫黄電池は、補助溶媒を含まない電池よりも、高性能である。

40

【0124】

<第3実施形態>

第3実施形態のリチウム硫黄電池10Fは、リチウム硫黄電池10と類似し、同じ効果を有しているので、同じ機能の構成要素には同じ符号を付し説明は省略する。

【0125】

リチウム硫黄電池10Fは、単体硫黄を正極活物質とするカソード11Aが、導電剤として、円筒状のグラファイト（グラフェンシート）であるカーボンナノチューブ（CNT）を含む。なお、電解液14Fは、(Li[TFSA]:SL:HFE=1:2:4)である。

【0126】

50

具体的には、15重量%のCNTと22重量%の硫黄粉末と63重量%の電解液14とを混練することで、結着剤（バイダー）および分散溶媒を有していなくとも活物質はゲル状となり、集電体に塗布してカソード11を製造した。正極の硫黄担持量は 7.9 mg/cm^2 である。

【0127】

図26に、電池10Fの放電曲線を示す。電池10Fは容量が 1086 mAh/g である。電池10Fを構成している部材（セルを除く）の重量から算出したエネルギー密度は、 213 Wh/kg に達した。

【0128】

なお、電池10Fと同じ構成で正極の硫黄担持量を、 9.9 mg/cm^2 とした電池では、容量は 1100 mAh/g に達した。

【0129】

CNTは高い電子伝導性を有し、かつ、表面積が広いため、硫黄担持量が多い。さらに、カソード11がバインダーを含んでいないため、高容量が実現した。

【0130】

CNTとしては、グラフェンが1層だけ筒状になっている単層チューブ、または、炭素の層が複数層積層した状態で筒状になっている多層チューブのいずれも用いることができる。また、CNTは、直径は $0.4 \sim 50 \text{ nm}$ 、平均長さが $100 \text{ nm} \sim 2000 \mu\text{m}$ であればよい。

【0131】

< 第3実施形態の変形例 >

第3実施形態の変形例のリチウム硫黄電池10Gは、リチウム硫黄電池10Fと類似し、同じ効果を有しているので、同じ機能の構成要素には同じ符号を付し説明は省略する。

【0132】

リチウム硫黄電池10Gは、単体硫黄を正極活物質とするカソード11Bが、導電剤として、円筒状のグラファイト（グラフェンシート）であるカーボンナノチューブ（CNT）と導電性カーボンであるケッチェンブラック（KB）を含む。すなわち、電池10Gの正極活物質は、電池10Fと同じ15重量%の導電剤を含み、CNT：KB（重量比）＝1：1である。

【0133】

なお、リチウム硫黄電池10Gの電解液14Gは、電解液14Fと同じ、（Li[TFSA]：SL：HFE＝1：2：4）である。

【0134】

図27および図28に、電池10Gの、レート特性および充放電特性（図27）、放電曲線（図28）、を示す。

【0135】

電池10Gは、高レート（ $1/8 \text{ C}$ ）においても、 800 mAh/g の高容量であり、かつ、充放電サイクル試験では100サイクル後にも、容量低下が起こっていない。CNTにKBを加えたことによって、CNTとKBとの複合による電子伝導経路と、導電剤の隙間のイオン伝導経路とが、良好に機能しているためと考えられる。

【0136】

なお、すでに説明した実施形態のリチウム硫黄電池10、10A - 10Eにおいても、単体硫黄を正極活物質とするカソード11が、導電剤としてカーボンナノチューブ（CNT）、または、CNTとKB、を含んでいれば、リチウム硫黄電池10F、10Gと同じ効果が有られる。

【0137】

本発明は、上述した各実施形態に限定されるものではなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲内において種々の変更、組み合わせ、及び応用が可能である。

【0138】

本出願は、2017年9月7日に日本国に出願された特願2017-172006号を

10

20

30

40

50

優先権の基礎として出願するものであり、上記開示内容は、本願明細書、請求の範囲、図面に引用されたものとする。

【符号の説明】

【0139】

10、10A-10G・・・リチウム硫黄電池

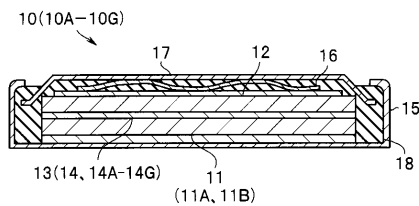
11・・・カソード

12・・・アノード

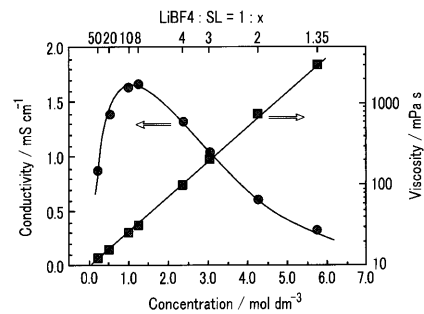
13・・・セパレータ

14・・・電解液

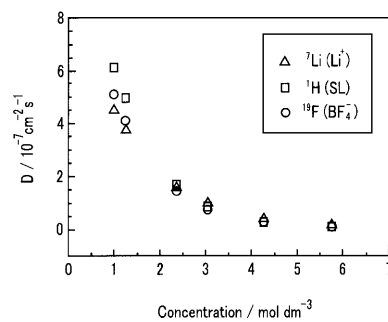
【図1】



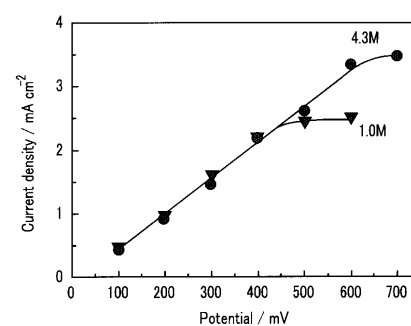
【図2】



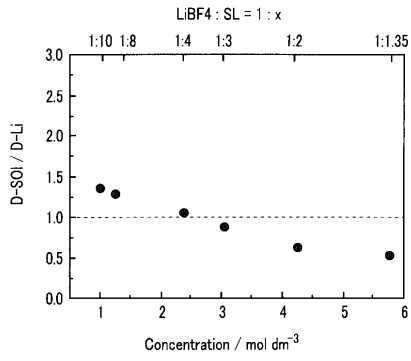
【図3】



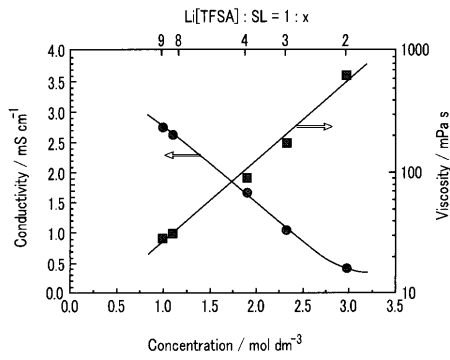
【図4】



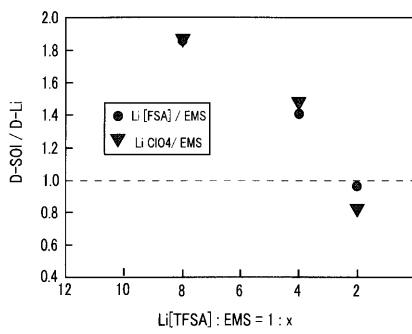
【 図 5 】



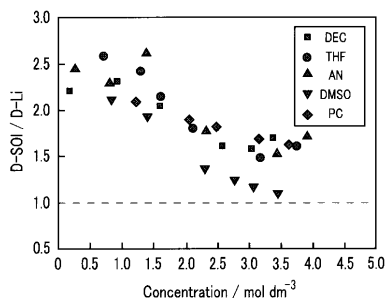
【 図 6 】



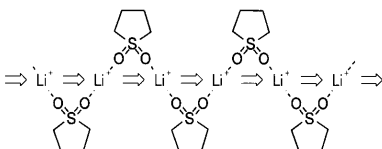
【 図 9 】



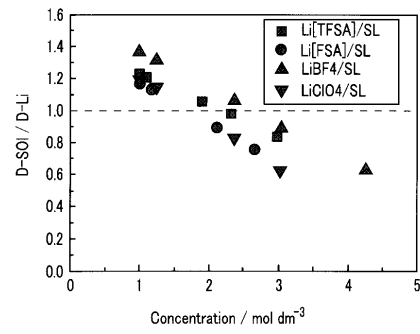
【 図 10 】



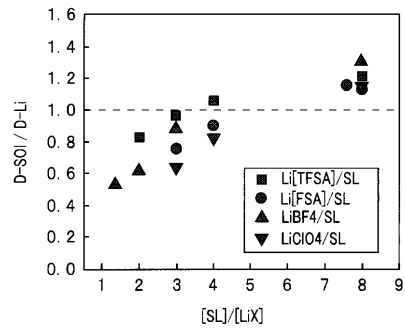
【 図 11 】



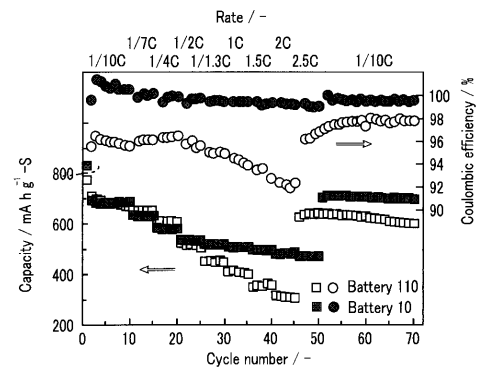
【 図 7 】



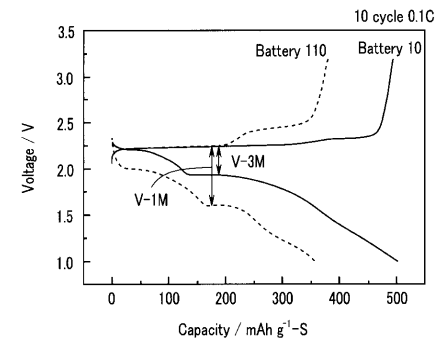
【 図 8 】



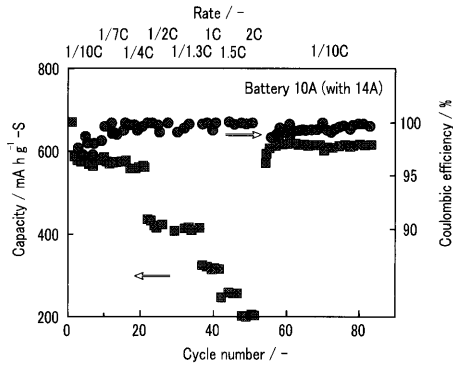
【 図 12 】



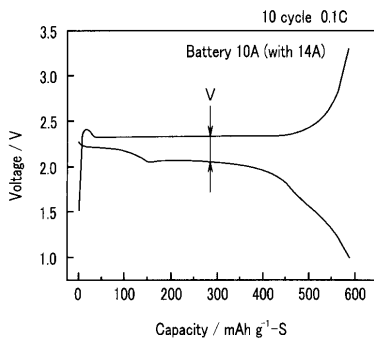
【 図 13 】



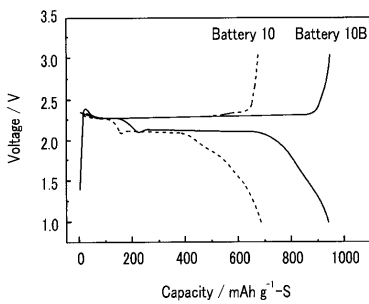
【図 14】



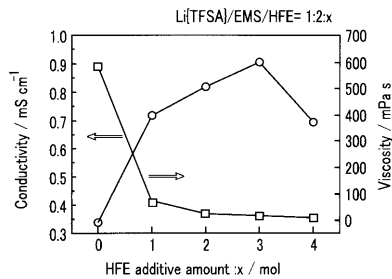
【図 15】



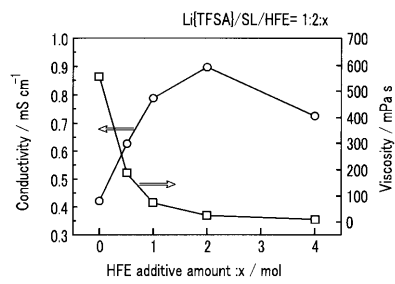
【図 18】



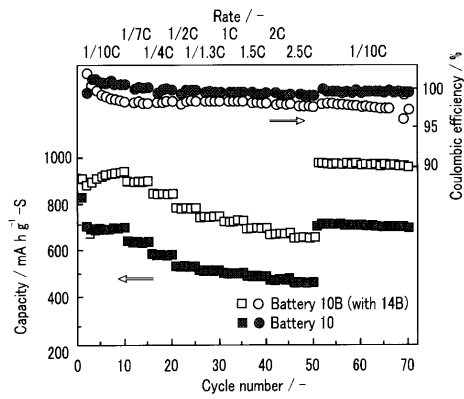
【図 19】



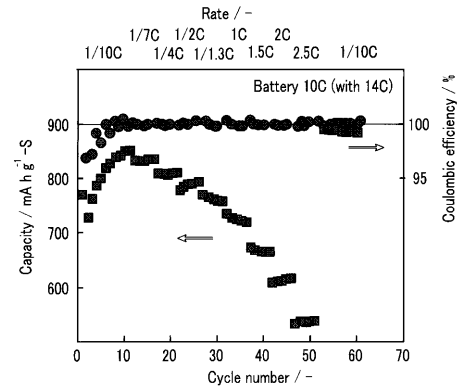
【図 16】



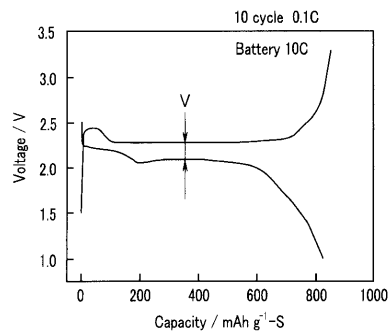
【図 17】



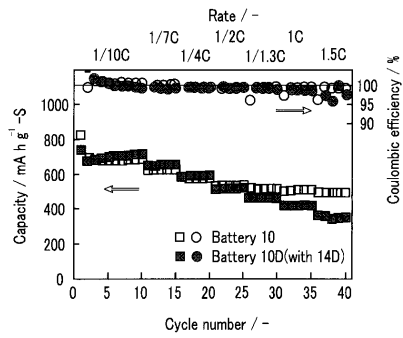
【図 20】



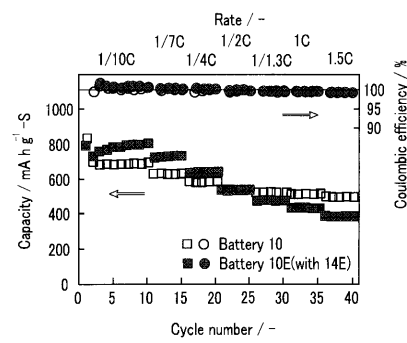
【図 21】



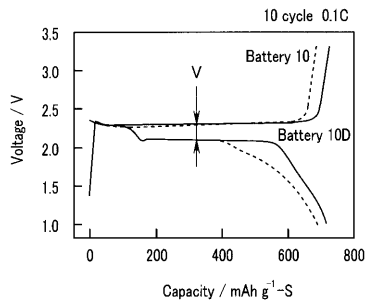
【 図 2 2 】



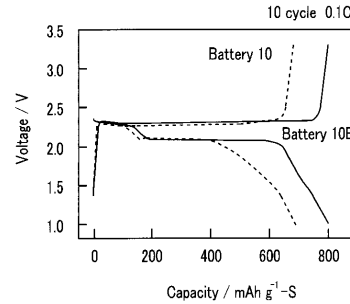
【 図 2 4 】



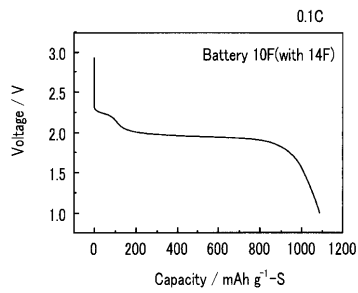
【 図 2 3 】



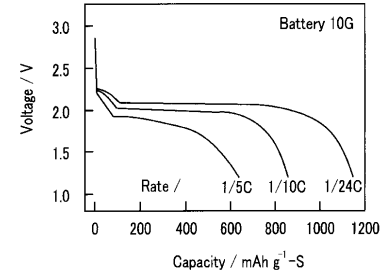
【 図 2 5 】



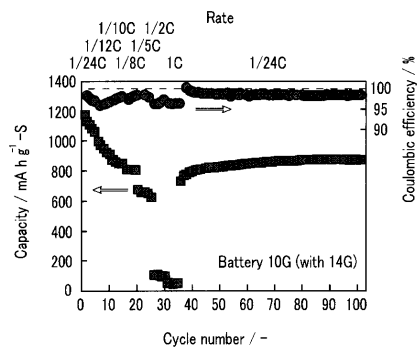
【 図 2 6 】



【 図 2 8 】



【 図 2 7 】



【手続補正書】

【提出日】令和2年2月27日(2020.2.27)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

実施形態のリチウム硫黄二次電池は、単体硫黄とカーボンナノチューブとを含み、バインダーを含んでいない正極と、リチウム、リチウム合金またはリチウムを吸蔵脱離する負極活物質を有する負極と、溶媒とリチウム塩と含む電解液と、を具備し、前記溶媒がスルホニル基を有する化合物であり、前記電解液の前記リチウム塩 1 モルに対する前記溶媒の量が、1.3 モル以上 4 モル以下である。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

単体硫黄とカーボンナノチューブとを含み、バインダーを含んでいない正極と、リチウム、リチウム合金またはリチウムを吸蔵脱離する負極活物質を有する負極と、溶媒とリチウム塩と含む電解液と、を具備し、前記溶媒がスルホニル基を有する化合物であり、前記電解液は、前記リチウム塩 1 モルに対する前記溶媒の量が、1.3 モル以上 4 モル以下であることを特徴とするリチウム硫黄電池。

【請求項 2】

充放電サイクル試験における過電圧が、0.5 V 未満であり、1.5 C における放電容量が、0.1 C における放電容量の 50 % 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 3】

前記リチウム塩 1 モルに対する前記溶媒の量が 4 モル超の電解液を含むリチウム硫黄電池よりも、充放電試験における過電圧が小さく、高いレート特性であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 4】

前記溶媒が、スルホラン、3 - メチルスルホラン、エチルメチルスルホン、および、エチルイソプロピルスルホンの少なくともいずれかであることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 5】

前記電解液は、リチウムイオンの自己拡散係数が前記溶媒の自己拡散係数よりも大きいことを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 6】

前記電解液において、前記化合物のスルホニル基の 2 つの酸素が、それぞれリチウムイオンを介して、隣り合う前記化合物のスルホニル基の酸素と配位結合し、架橋構造が形成されていることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 7】

前記電解液が、前記溶媒に加えて、補助溶媒としてフッ素系溶媒およびイオン液体の少なくともいずれかを更に含み、

前記電解液の多硫化リチウム (Li_2S_8) の溶解度が、前記補助溶媒を含まない電解

液の前記溶解度の 1 / 10 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 8】

単体硫黄とカーボンナノチューブとを含み、バインダーを含んでいない正極と、
リチウム、リチウム合金またはリチウムを吸蔵脱離する負極活物質を有する負極と、
溶媒とリチウム塩と含む電解液と、を具備し、
前記溶媒が、スルホランまたはエチルメチルスルホンであり、
前記電解液は、前記リチウム塩 1 モルに対する前記溶媒の量が、 1 . 3 モル以上 3 モル以下であり、
さらに、前記電解液は、補助溶媒としてハイドロフルオロエーテルを含んでおり、前記補助溶媒の量が、前記溶媒 1 モルに対して、 1 モル以上 5 モル以下であることを特徴とするリチウム硫黄電池。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/032618												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. H01M10/0569(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. H01M10/0569, H01M4/13, H01M4/38, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0568 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 1971-2018 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>WO 2017/098918 A1 (YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) 15 June 2017, paragraphs [0005], [0019], [0020], [0051]-[0075], [0104]-[0111] (Family: none)</td> <td>1, 2, 5-8 3, 4, 9, 10</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2015-65053 A (THE UNIVERSITY OF TOKYO) 09 April 2015, claims 1, 11-13, paragraphs [0224], [0225], [0227], table 8 (Family: none)</td> <td>1, 2, 5-8 3, 4, 9, 10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2015-506899 A (BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 05 March 2015, examples 1-3 & US 2013/0164626 A1, examples 1-3 & WO 2013/096751 A1 & KR 10-2014-0107583 A & CN 104254938 A</td> <td>3, 4</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y	WO 2017/098918 A1 (YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) 15 June 2017, paragraphs [0005], [0019], [0020], [0051]-[0075], [0104]-[0111] (Family: none)	1, 2, 5-8 3, 4, 9, 10	X Y	JP 2015-65053 A (THE UNIVERSITY OF TOKYO) 09 April 2015, claims 1, 11-13, paragraphs [0224], [0225], [0227], table 8 (Family: none)	1, 2, 5-8 3, 4, 9, 10	Y	JP 2015-506899 A (BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 05 March 2015, examples 1-3 & US 2013/0164626 A1, examples 1-3 & WO 2013/096751 A1 & KR 10-2014-0107583 A & CN 104254938 A	3, 4
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X Y	WO 2017/098918 A1 (YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) 15 June 2017, paragraphs [0005], [0019], [0020], [0051]-[0075], [0104]-[0111] (Family: none)	1, 2, 5-8 3, 4, 9, 10												
X Y	JP 2015-65053 A (THE UNIVERSITY OF TOKYO) 09 April 2015, claims 1, 11-13, paragraphs [0224], [0225], [0227], table 8 (Family: none)	1, 2, 5-8 3, 4, 9, 10												
Y	JP 2015-506899 A (BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 05 March 2015, examples 1-3 & US 2013/0164626 A1, examples 1-3 & WO 2013/096751 A1 & KR 10-2014-0107583 A & CN 104254938 A	3, 4												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 "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 20 November 2018 (20.11.2018)		Date of mailing of the international search report 04 December 2018 (04.12.2018)												
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/032618

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-520379 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 21 August 2014, examples 1, 2 & US 2014/0234723 A1, examples 1, 2 & WO 2012/175486 A1 & DE 102011077932 A1 & KR 10-2014-0051901 A	3, 4
Y	WO 2012/070184 A1 (ULVAC, INC.) 31 May 2012, examples 1, 2 & US 2013/0209880 A1, examples 1, 2 & CN 103210525 A & KR 10-2013-0087570 A	3, 4
Y	JP 2008-522376 A (OXIS ENERGY LIMITED) 26 June 2008, paragraph [0011] & US 2006/0121355 A1, paragraph [0012] & GB 2420907 A & WO 2006/059085 A1 & KR 10-2007-0085575 A & CN 101084595 A	9, 10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 3 2 6 1 8									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0569(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0569, H01M4/13, H01M4/38, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0568											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2018年										
日本国実用新案登録公報	1996-2018年										
日本国登録実用新案公報	1994-2018年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X Y	WO 2017/098918 A1 (国立大学法人横浜国立大学) 2017.06.15, [0005][0019][0020][0051]-[0075][0104]-[0111] (ファミリーなし)	1, 2, 5-8 3, 4, 9, 10									
X Y	JP 2015-65053 A (国立大学法人東京大学) 2015.04.09, 請求項1、11-13、【0224】【0225】【0227】【表8】 (ファミリーなし)	1, 2, 5-8 3, 4, 9, 10									
Y	JP 2015-506899 A (ボード・オブ・リージェンツ、ザ・ユニバーシ テイ・オブ・テキサス・システム) 2015.03.05,	3, 4									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 20.11.2018		国際調査報告の発送日 04.12.2018									
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) 青木 千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 9351								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 3 2 6 1 8
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
	<p>実施例 1－実施例 3 & US 2013/0164626 A1, Example1-Example3 & WO 2013/096751 A1 & KR 10-2014-0107583 A & CN 104254938 A</p>	
Y	<p>JP 2014-520379 A (フラウンホーファー・ゲゼルシャフト ツア フ オルデルング デア アンゲヴァンテン フォルシュング エー ファウ) 2014.08.21, 実施例 1、実施例 2 & US 2014/0234723 A1, Example1, Example2 & WO 2012/175486 A1 & DE 102011077932 A1 & KR 10-2014-0051901 A</p>	3, 4
Y	<p>WO 2012/070184 A1 (株式会社アルバック) 2012.05.31, 実施例 1、実施例 2 & US 2013/0209880 A1, EXAMPLE1, EXAMPLE2 & CN 103210525 A & KR 10-2013-0087570 A</p>	3, 4
Y	<p>JP 2008-522376 A (オクシス・エナジー・リミテッド) 2008.06.26, 【0011】 & US 2006/0121355 A1, [0012] & GB 2420907 A & WO 2006/059085 A1 & KR 10-2007-0085575 A & CN 101084595 A</p>	9, 10

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/13 (2010.01) H 0 1 M 4/13

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

(出願人による申告)平成28年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(72)発明者 渡部 大樹
 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内
 (72)発明者 上野 和英
 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内
 (72)発明者 松前 義治
 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内
 (72)発明者 柳 逸人
 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ04 AJ05 AJ06 AK05 AL12 AM02 AM04 AM07
 AM09 EJ04 HJ10 HJ16 HJ18
 5H050 AA02 AA07 AA08 AA09 AA12 BA16 CA11 CB03 CB07 CB08
 CB09 CB11 CB12 DA10 EA10

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。