

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02020/175555

発行日 令和3年12月23日 (2021.12.23)

(43) 国際公開日 令和2年9月3日 (2020.9.3)

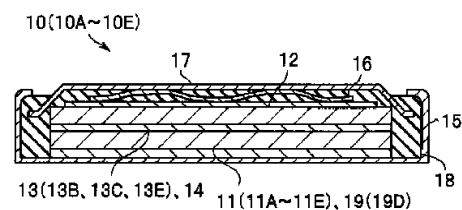
(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 2 9
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	5 H O 5 0
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2021-502318 (P2021-502318)	(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79番1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2020/007760	(74) 代理人	110002907 特許業務法人イトーシン国際特許事務所
(22) 国際出願日	令和2年2月26日 (2020.2.26)	(72) 発明者	渡邊 正義 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
(31) 優先権主張番号	特願2019-34605 (P2019-34605)	(72) 発明者	猿渡 彩 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
(32) 優先日	平成31年2月27日 (2019.2.27)	(72) 発明者	玉手 亮多 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
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄電池、および、リチウム硫黄電池の製造方法

(57) 【要約】

リチウム硫黄電池 10 は、硫黄と、炭素粒子と、リチウム塩および正極溶媒を含む正極電解液 19 と、を有する複合正極 11 と、負極活物質を有する負極 12 と、複合正極 11 と負極 12 との間に配設されている、リチウム塩および電池溶媒を含む電池電解液 14 を有するスペーサ 13 と、を具備し、複合正極 11 に含まれる硫黄の質量 S に対する、複合正極 11 に含まれる正極電解液 19 の容量 E の比である、 E / S が、 $7 \mu L / mg$ 以下である。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

硫黄系正極活物質と、炭素粒子と、リチウム塩および正極溶媒を含む正極電解液と、を有する複合正極と、

負極活物質を有する負極と、

前記複合正極と前記負極との間に配設されている、リチウム塩および電池溶媒を含む電池電解液を有するスペーサと、を具備し、

前記複合正極に含まれる硫黄の質量 S に対する、前記複合正極に含まれる前記正極電解液の容量 E の比である、 E / S が、 $7 \mu L / mg$ 以下であることを特徴とするリチウム硫黄電池。

10

【請求項 2】

前記正極電解液および前記電池電解液が、グライム系溶媒和イオン液体、または、スルホニル基含有化合物系濃厚電解液であり、

前記スルホニル基含有化合物系濃厚電解液は、リチウム塩 1 モルに対する正極溶媒の量が、1.3 モル以上 5 モル以下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】

前記複合正極が、ポリマーを更に有する自立性のある正極シートであり、

前記正極シートの破断伸度が 5 % 以上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。

20

【請求項 4】

前記スペーサが、高分子ゲル電解質からなる自立性のあるスペーサシート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】

前記硫黄系正極活物質が、単体硫黄、多硫化リチウムまたは硫化リチウムの少なくともいずれであり、

前記炭素粒子が、多孔質グラファイトまたはアスペクト比 500 以上のカーボンナノチューブの少なくともいずれかであり、

前記ポリマーが、ビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体であり、

30

前記正極シートが、前記炭素粒子を、1 質量 % 以上 20 質量 % 以下含み、前記ポリマーを、5 質量 % 以上 30 質量 % 以下含む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 6】

前記炭素粒子が、前記カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 5 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 7】

前記炭素粒子が、前記多孔質グラファイトおよび前記カーボンナノチューブであり、

前記正極シートが、前記カーボンナノチューブを、1 質量 % 以上含むことを特徴とする請求項 5 に記載のリチウム硫黄電池。

40

【請求項 8】

前記正極電解液のリチウム塩の濃度が、前記電池電解液のリチウム塩の濃度よりも高い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。

【請求項 9】

前記 E / S が、 $0.1 \mu L / mg$ 以上 $5 \mu L / mg$ 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。

【請求項 10】

硫黄系正極活物質と、炭素粒子と、リチウム塩および正極溶媒とを含む正極電解液と、分散溶媒と、ポリマーと、を含む正極スラリーを作製する工程と、

前記正極スラリーの前記分散溶媒を蒸発することによって、自立性のある正極シートを

50

作製する工程と、

前記正極シートと、電池電解液を含むスペーサと、負極活物質を含む負極と、を積層することによって、積層シートを作製する工程と、を具備することを特徴とするリチウム硫黄電池の製造方法。

【請求項 1 1】

前記正極電解液および前記電池電解液が、グライム系溶媒和イオン液体、または、スルホニル基含有化合物系濃厚電解液であり、

前記スルホニル基含有化合物系濃厚電解液は、リチウム塩 1 モルに対する正極溶媒の量が、1 . 3 モル以上 5 モル以下であり、

前記分散溶媒が、メチルイソブチルケトン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランまたは、N - メチルピロリドンであることを特徴とする請求項 1 0 に記載のリチウム硫黄電池の製造方法。

【請求項 1 2】

前記正極スラリーを作製する工程において、

前記硫黄系正極活物質と、前記炭素粒子と、を含む複合粒子が作製され、

前記複合粒子に前記正極電解液を加えられ、混練されることを特徴とする請求項 1 0 または請求項 1 1 に記載のリチウム硫黄電池の製造方法。

【請求項 1 3】

前記炭素粒子が、アスペクト比 5 0 0 以上のカーボンナノチューブを含み、

前記複合粒子と前記正極電解液との混練物に、さらに、前記ポリマーが加えられ、

前記正極シートは、破断伸度が 5 % 以上であることを特徴とする請求項 1 0 から請求項 1 2 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池の製造方法。

【請求項 1 4】

前記炭素粒子が、多孔質グラファイトおよびアスペクト比 5 0 0 以上のカーボンナノチューブであり、

前記正極シートは、前記カーボンナノチューブを、1 質量 % 以上含んでいることを特徴とする請求項 1 0 から請求項 1 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、硫黄系正極活物質を含有する正極を具備するリチウム硫黄電池、および、硫黄系正極活物質を有する正極を具備するリチウム硫黄電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

携帯電話および電気自動車の開発に伴い、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。

【0 0 0 3】

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。

【0 0 0 4】

これに対して、硫黄系正極活物質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 1 0 倍と非常に大きい。また硫黄は、低コストであり、かつ、資源が豊富である。

【0 0 0 5】

日本国特開 2 0 1 4 - 4 1 8 1 1 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 (SIL: Solvate Ionic Liquid) 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。溶媒和イオン液体に補助溶媒であるフッ素系溶媒を添加するこ

10

20

30

40

50

とよって電解液のイオン導電率が向上している。

【0006】

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。

【0007】

国際公開第2013/096751号には、カーボンナノチューブのシートを正極として用いるリチウム硫黄電池が開示されている。

【0008】

しかし、カーボンナノチューブの表面に硫黄を核形成する工程、および、カーボンナノチューブをシート化する工程は、繁雑である。さらに、カーボンナノチューブシートの内部には、電解液が充填される広い空間があるため、正極に含まれる硫黄の質量 S に対する正極に含まれる電解液の容量 E の比である E/S ($\mu\text{L}/\text{mg}$) が大きい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2014-41811号公報

【特許文献2】特開2016-122657号公報

【特許文献3】国際公開第2013/096751号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の実施形態は、製造が容易であり、かつ、容量、エネルギー密度の高いリチウム硫黄電池、および、容量、エネルギー密度の高いリチウム硫黄電池の容易な製造方法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】

【0011】

実施形態のリチウム硫黄二次電池は、硫黄系正極活物質と、炭素粒子と、リチウム塩および正極溶媒を含む正極電解液と、を有する複合正極と、負極活物質を有する負極と、前記複合正極と前記負極との間に配設されている、リチウム塩および電池溶媒を含む電池電解液を有するスペーサと、を具備し、前記複合正極に含まれる硫黄の質量 S に対する、前記複合正極に含まれる前記正極電解液の容量 E の比である、 E/S が、 $7\mu\text{L}/\text{mg}$ 以下である。

【0012】

実施形態のリチウム硫黄二次電池の製造方法は、硫黄系正極活物質と、炭素粒子と、リチウム塩および正極溶媒とを含む正極電解液と、分散溶媒と、ポリマーと、を含む正極スラリーを作製する工程と、前記正極スラリーの前記分散溶媒を蒸発することによって、自立性のある正極シートを作製する工程と、前記正極シートと、電池電解液を含むスペーサと、負極活物質を含む負極と、を積層することによって、積層シートを作製する工程と、を具備する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の実施形態によれば、製造が容易であり、かつ、容量、エネルギー密度の高いリチウム硫黄電池、および、容量、エネルギー密度の高いリチウム硫黄電池の容易な製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 4 】

【図 1】第 1 実施形態のリチウム硫黄電池の構成を示す断面図である。

【図 2】第 1 実施形態のリチウム硫黄電池の放電特性を示す図である。

【図 3】リチウム硫黄電池の E / S とエネルギー密度との関係を示す図である。

【図 4】シートの引張特性を示す図である。

【図 5】第 1 実施形態の変形例 1 のリチウム硫黄電池の充放電特性を示す図である。

【図 6】第 1 実施形態の変形例 2 のリチウム硫黄電池の充放電特性を示す図である。

【図 7】第 1 実施形態の変形例 3 のリチウム硫黄電池の充放電特性を示す図である。

【図 8】第 2 実施形態のリチウム硫黄電池の充放電特性を示す図である。

【図 9】第 2 実施形態の変形例のリチウム硫黄電池の充放電特性を示す図である。

10

【図 10】第 3 実施形態のリチウム硫黄電池の放電特性を示す図である。

【図 11】第 4 実施形態のリチウム硫黄電池の充放電特性を示す図である。

【図 12】第 4 実施形態のリチウム硫黄電池のサイクル特性を示す図である。

【図 13】第 5 実施形態のリチウム硫黄電池の充放電特性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

< 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電池（以下「電池」ともいう。）10 は、複合正極 11 と、負極（アノード）12 と、電池電解液 14 を含むスペーサ 13 と、を具備する。

20

【 0 0 1 6 】

コイン型の電池 10 では、複合正極 11 と負極 12 とがスペーサ 13 を間に挟んで積層された状態で、コインセルケース 15 に封入されている。負極 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。

【 0 0 1 7 】

複合正極 11 は、硫黄系正極活物質である単体硫黄（ S_8 ）と、炭素粒子であるカーボンナノチューブ（CNT）と、ポリマーと、正極電解液 19 と、を有する。ポリマーを含む複合正極 11 は、自立性のある正極シートである。「自立性」は、基板または担体の補助なしで独立したシートとして取り扱うことができることを意味する。すなわち、「自立性」は、「自己支持性」と同じ意味を持つ。

30

【 0 0 1 8 】

正極電解液 19 は、リチウム塩および正極溶媒を含む $[Li(SL)_2][TFS A]$ である。すなわち、リチウム塩は、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド ($Li[TFS A]$) であり、正極溶媒は、スルホラン (SL) である。

【 0 0 1 9 】

ポリマーは、ビニリデンフルオライド (VDF) とヘキサフルオロプロピレン (HFP) との共重合体である PVDF - HFP である。

【 0 0 2 0 】

複合正極 11 の組成物の質量比 (CNT : $[Li(SL)_2][TFS A]$: PVDF - HFP : S_8) は、(2 : 6 : 1.5 : 2) である。複合正極 11 の硫黄量は、 2.38 mg/cm^2 である。また、複合正極 11 に含まれる硫黄の質量 S に対する、複合正極 11 に含まれる正極電解液 19 の容量 E の比である、E / S は、 $1.91 \mu\text{L/mg}$ と、極めて小さい。これは、後述するように、複合正極 11 が、混練された正極スラリーのシート化によって作製されているためである。

40

【 0 0 2 1 】

負極 12 は、リチウムを吸蔵脱離する負極活物質である金属リチウムである。

【 0 0 2 2 】

スペーサ 13 は、電池電解液 14 を吸収保持する機能を有するセパレータであり、厚さ $200 \mu\text{m}$ のガラスフィルタ（東洋濾紙社製：GA - 55）である。

50

【0023】

スパーサ13が含む電池電解液14は、正極電解液19と同じ $[Li(SL)_2][TFS A]$ に、フッ素系溶媒であるハイドロフルオロエーテル(HFE)が加えられることによって、希釈されている。

【0024】

HFEは、 $H F_2 C F_2 C H_2 C - O - C F_2 C F_2 H$ (1,1,2,2-テトラフルオロエチル(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)エーテル) (ダイキン工業社製)である。電池電解液の組成物のモル比は、 $([Li(SL)_2][TFS A] : HFE = 1 : 2)$ である。

【0025】

<電池特性>

電池10の放電特性(30 : 1stサイクル)を図2に示す。電流密度は、 $C / 100$ レートである。なお、 $C / 100$ レートは、電極の単位面積当たり $40 \mu A / cm^2$ の電流密度に相当する。

【0026】

電池10の放電容量は、 $1500 mAh / g - S$ 以上であった。また、エネルギー密度は、 $176 Wh / kg$ である。

【0027】

図3に、 $E / S (\mu L / mg)$ とエネルギー密度との関係の一例を示す。 E / S が小さい電池は、硫黄担持量を増加することによって、エネルギー密度を大幅に増やすことができる。このため、 E / S は、 $7 \mu L / mg$ 以下が好ましく、 $5 \mu L / mg$ 以下が特に好ましい。 E / S が、前記上限以下であれば、エネルギー密度を高くできる。

【0028】

なお、エネルギー密度をより高くするためには、複合正極11の硫黄量は、 $2 mg / cm^2$ 以上であることが好ましく、 $4 mg / cm^2$ 以上であることが特に好ましい。複合正極11の硫黄量の上限は、電子伝導性とイオン伝導性とを担保するために、例えば $30 mg / cm^2$ である。複合正極11の硫黄量が前記範囲下限以上であれば、エネルギー密度を高くできる。

【0029】

<電池の製造方法>

次に、実施形態の電池10の製造方法について説明する。電池10の製造方法は、正極スラリー作製工程(ステップS10)と、正極シート作製工程(ステップS20)と、積層シート作製工程(ステップS30)と、組立工程(ステップS40)を具備する。

【0030】

<ステップS10>正極スラリー作製工程

硫黄系正極活物質である単体硫黄 S_8 と、カーボンナノチューブと、ポリマーと、リチウム塩と正極溶媒とを含む正極電解液19と、分散溶媒と、含む正極スラリーが作製される。

【0031】

硫黄系正極活物質としては、単体硫黄 S_8 に限られるものではなく、金属硫化物、金属多硫化物、およ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、硫化リチウム、多硫化リチウムが挙げられる。金属多硫化物としては、 TS_n ($T=Li, Co, Cu, Fe, Mo, Ti, 1 \leq n \leq 4$)が挙げられる。また、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。異なる種類の正極活物質を混合して用いてもよい。

【0032】

硫黄系正極活物質は、単体硫黄、多硫化リチウムまたは硫化リチウムの少なくともいずれであることが、特に好ましい。

【0033】

カーボンナノチューブは、直径 $1 nm \sim 5 nm$ 、長さ $0.4 \mu m \sim 600 \mu m$ 、の単層カーボンチューブ(SWCNT)、または、直径 $10 nm \sim 100 nm$ 、長さ $0.4 \mu m$

10

20

30

40

50

～15 μm、の多層カーボンナノチューブ(MWCNT)である。CNTは、多数のチューブが絡み合ったバンドル構造である。しかし、後述するように、溶媒和イオン液体である正極電解液19は、CNTの分散性に優れているため、正極電解液19と混合することによって、バンドル構造は低減する。

【0034】

カーボンナノチューブは、アスペクト比が、500以上が好ましく、10000以上が特に好ましい。前記範囲下限以上であれば、複合正極の厚さが厚くなっても、電子伝導性が担保できる。なお、アスペクト比の上限は、製造が困難であることから、例えば、20000である。

【0035】

ポリマーは、PVDF-HFP、ビニリデンフルオライド(VDF)ホモポリマーであるPVDF、ポリN-イソプロピルアクリルアミド、ポリ(スチレン-メタクリル酸メチル-スチレン)トリブロック共重合体、ポリ(スチレン-アクリル酸ブチル-スチレン)トリブロック共重合体、ポリ(スチレン-エチレンオキシド-スチレン)トリブロック共重合体、または、ポリビニルピロリドンの少なくともいずれかである。

【0036】

なお、複合正極のポリマー含有量は、5質量%以上30質量%以下が好ましく、8質量%以上20質量%以下が特に好ましい。前記範囲下限以上であれば、シート化が容易である。前記範囲上限以下であれば、エネルギー密度が低下することがない。

【0037】

リチウム塩として、(LiBF₄)、(Li[FSa])：リチウムビス(フルオロスルホン)アミド)、または、(LiClO₄)を用いてもよい。

【0038】

正極溶媒には、高濃度化しても、粘度は指数関数的に増加するものの、イオン導電率が、1次関数(直線)的にしか減少しないスルホン基含有化合物を用いることができる。正極溶媒としては、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ことが好ましい。また、スルホン基含有化合物系濃厚電解液である正極電解液19は、リチウム塩1モルに対する正極溶媒の量が、1.3モル以上5モル以下であることが好ましい。

【0039】

分散溶媒は、メチルイソブチルケトン(MP：4-メチル-2-ペンタノン)である。正極電解液19である[Li(SL)₂][TFSa]の10%重量減少温度は、約220であるのに対して、MPの10%重量減少温度は、40である。10%重量減少温度は、窒素雰囲気、大気圧において、室温から昇温速度10 /分にて温度を上げていった場合に、重量が10%減少する温度である。

【0040】

分散溶媒としては、蒸発による除去が容易であるために、10%重量減少温度が正極電解液19よりも180 以上低い有機溶剤から選択することが好ましい。分散溶媒には、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、または、N-メチルピロリドン等を用いることもできる。

【0041】

なお、正極スラリーに含まれる分散溶媒は、複合正極に対して100質量%以上10000質量%以下であることが好ましく、200質量%以上5000質量%以下であることが特に好ましい。前記範囲下限以上であれば、良好なコーティング特性のスラリーとなり、前記範囲上限以下であればコーティング後の不均一化を防ぐことができる。

【0042】

例えば、CNTと硫黄とが、30分間、乳鉢を用いて混練される。次に、アルゴン雰囲気下において155 6時間、加熱することによって、CNTを含む複合粒子が作製される。次に、室温に冷却後、CNTを含む硫黄に正極電解液19[Li(SL)₂][TFSa]を加えて、30分間、乳鉢を用いて混練される。

10

20

30

40

50

【0043】

CNTは難分散性であるが、正極電解液19と混練してから、分散溶媒によって希釈されることによって、バンドル構造が低減する。正極スラリーは、正極電解液19と分散溶媒とを含む状態において、機械的分散工程が行われる。

【0044】

さらに、ポリマーとしてPVDF-HFPを添加してから、室温で1時間、攪拌される。次に、室温で1時間の超音波分散処理が行われ、さらに、1時間、攪拌することによって、正極スラリーが作製される。

【0045】

以上の説明のように、正極スラリー作製工程S10においては、硫黄系正極活物質とカーボンナノチューブとを含む複合粒子が作製され、複合粒子に正極電解液を加えて混練されてから、分散溶媒が加えられることが好ましい。

10

【0046】

ここで、「混練」とは、単に「混ぜる」ことを意味するのではなく、複合粒子を正極電解液とともに、練る(knead)作業である。なお、ポリマーは、分散溶媒とともに混練後に添加されてもよいし、正極電解液とともに添加され混練されてもよい。

【0047】

<ステップS20>正極シート作製工程

正極スラリーの分散溶媒を蒸発することによって、正極シートが作製される。分散溶媒を短時間で蒸発するために、真空乾燥法を用いてもよい。

20

【0048】

例えば、正極スラリーを、基体にコーティングしてから、室温にて24時間放置したり真空乾燥したりすることによって、分散溶媒が蒸発するため、正極シートが配設された基体を得られる。正極シートの厚さは、 $50\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ である。なお、分散溶媒は、PVDF-HFPを含む複合正極に対して400質量%加えられていた。

【0049】

図4に、参考として、後述するイオン液体を溶媒とし硫黄を含まない正極シートの引張特性を示す。

【0050】

測定には、引張試験機を用い、25において、引張速度10mm/分、試料幅10mm、試料長50mmである。

30

【0051】

正極シートの質量比は、(CNT:[Li(G4)][TFSA]:PVDF-HFP)は、(X:12:3)である。ポリマーを含まない正極スラリーは、分散溶媒を蒸発しても、シート化できなかった。

【0052】

CNTの含有量が多いと、シートは硬く、破断伸度が小さいが破断強度は大きい。これに対して、CNTの含有量が少ないと、シートは軟らかく、破断伸度が大きいが破断強度は小さい。

【0053】

シートは、破断伸度が5%以上であると、取り扱いが容易である。特に、破断伸度が100%以上200%以下であるシートは、巻回しても破断したり、大きく伸びたりすることが殆どないため、例えば、ロール状に巻回することも可能であり、取り扱いが容易である。

40

【0054】

カーボンナノチューブは、複合正極の1質量%以上30質量%以下であることが好ましく、特に好ましくは、5質量%以上20質量%以下である。前記範囲下限以上であれば電子伝導性が担保され、前記範囲上限以下であれば、破断伸度が大きい。

【0055】

なお、硫黄を含む正極シートの引張特性およびステップS20において作製された正極

50

シートの引張特性は、図 4 に示した硫黄を含まない正極シートの引張特性と略同じであった。

【0056】

<ステップ S30> 積層シート作製工程

正極シートと、電池電解液を含むスペーサシートと、負極活物質を含む負極シートと、を積層することによって、積層シートが作製される。

【0057】

すでに説明したように、スペーサシートは、セパレータであるガラスフィルタである。スペーサシートには、電池電解液が添加されている。電池電解液は、正極電解液 19 と略同じであるが、希釈溶媒 HFE が添加されていることが好ましい。

10

【0058】

セパレータには、電池電解液を吸収保持するガラス繊維、セラミックもしくはポリマーからなる多孔性シートまたは不織布を用いてもよい。

【0059】

多孔性シートは、例えば、微多孔質のポリマー等で構成される。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およ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

【0060】

セパレータの厚みは限定されないが、自動車用二次電池においては、単層または多層で全体の厚みが $4\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、セパレータは、孔径が $10\mu\text{m}$ 以下 (例えば、 $10\text{nm} \sim 100\text{nm}$) であり、空孔率は $20\% \sim 95\%$ であることが好ましい。

【0061】

希釈溶媒としては、フッ素系溶媒が好ましい。例えば、クロロフルオロカーボン (CFC)、パーフルオロカーボン (PFC)、ハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC)、ハイドロフルオロカーボン (HFC)、ハイドロフルオロエーテル (HFE)、パーフルオロポリエーテル (PFPE) またはハイドロフルオロポリエーテル (HFPE) が挙げられ、好ましくはハイドロフルオロカーボン (HFC) またはハイドロフルオロエーテル (HFE) であり、より好ましくはハイドロフルオロエーテル (HFE) である。

30

【0062】

希釈溶媒は、リチウム塩 1 モルに対し、 0.3 モル以上 10 モル以下であることが好ましく、 0.5 モル以上 5 モル以下であることが特に好ましい。前記範囲下限以上であれば十分な粘度低下が起こり、前記範囲上限以下であれば十分なリチウムイオン濃度を担保できる。

【0063】

負極 12 は、厚さ $200\mu\text{m}$ のリチウム金属シートである。

【0064】

なお、負極 12 は、リチウムイオンを吸蔵脱離する負極活物質を含んでいればよい。

40

【0065】

負極活物質としては、金属材料または炭素材料等の従来公知の負極材料を用いることができる。金属材料は、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である。炭素材料は、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、グラフェン、活性炭、カーボンファイバー、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボン等であり、結晶性でも非結晶性でもよい。

【0066】

負極活物質としては、炭素材料、リチウム、または、リチウム遷移金属複合酸化物が、

50

容量および入出力特性に優れた電池を構成できることから好ましい。

【0067】

<ステップ40>組立工程

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、2032型のコインセルケース15(SUS304製の厚さ3.2mm)に積層シートを封入し、負極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。

【0068】

以上の説明のように、複合正極11は、電解液を含むスペーサと積層される前に、すでに、電解液(正極電解液19)を含んでいる電解液含有正極である。複合正極11は、CNT、正極電解液19、正極活物質およびポリマーを含有する。

10

【0069】

正極電解液19のリチウム塩の濃度は、希釈溶媒を含む電池電解液のリチウム塩の濃度よりも高い。

【0070】

本実施形態の製造法によれば、自立性のある正極シートとスペーサと負極シートとを積層することによって、積層シートが作製できるため、製造が容易である。

【0071】

<第1実施形態の変形例>

第1実施形態の変形例のリチウム硫黄電池10A等は、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。

20

【0072】

<変形例1>

本変形例の電池10Aの複合正極11Aの組成物の質量比(CNT:[Li(SL)₂][TFSA]:PVDF-HFP:S₈)は、(2:12:3:2)である。複合正極11Aの硫黄量は、3.59mg/cm²である。また、複合正極11Aに含まれる硫黄の質量Sに対する、複合正極11Aに含まれる正極電解液19の容量Eである、E/Sは、3.8μL/mgであり、電池10Aのエネルギー密度は、100Wh/kgである。

【0073】

図5に、電池10Aの放電特性(30)を示す。電流密度は、C/50レートである。なお、C/50レートは、電極の単位面積当たり120μA/cm²の電流密度に相当する。

30

【0074】

電池10Aの放電容量は、3rdサイクルでも、700mAh/g-S以上であった。

【0075】

<変形例2>

本変形例の電池10A1の複合正極11A1の組成物の質量比(CNT:[Li(SL)₂][TFSA]:PVDF-HFP:S₈)は、(1:11:2.7:1)である。複合正極11A1の硫黄量は、1.02mg/cm²である。また、複合正極11A1に含まれる硫黄の質量Sに対する、複合正極11A1に含まれる正極電解液19の容量Eである、E/Sは、7μL/mgである。

40

【0076】

図6に、電池10A1の放電特性(30)を示す。電流密度は、C/20レートである。電池10A1の放電容量(2サイクル目)は、1000mAh/g-Sであった。

【0077】

<変形例3>

本変形例の電池10A2の複合正極11A2は、炭素粒子としてカーボンナノチューブだけでなく、多孔質グラファイトであるケッチェンブラック(KB)を有する。

【0078】

本変形例の電池10A2の複合正極11A2の組成物の質量比(KB:CNT:[Li

50

(SL)₂][TFSA]:PVDF-HFP: S_8)は、(18:1:13:12:56)である。複合正極11A2の硫黄量は、1.11mg/cm²である。また、複合正極11A2に含まれる硫黄の質量Sに対する、複合正極11A2に含まれる正極電解液19の容量Eである、E/Sは、0.15μL/mgである。

【0079】

KBは、CNTよりも分散性が良いため、少量の正極電解液19しか含んでいない複合正極11A2が作製できる。なお、E/Sは、下限が技術的な問題から、例えば、0.1μL/mgであり、上限がエネルギー密度担保のため、例えば、7μL/mgである。

【0080】

図7に、電池10A2の放電特性(30)示す。電流密度は、C/48レートである。電池10A2の放電容量は、10thサイクル後でも、1100mAh/g-Sであった。

10

【0081】

CNTを含まない正極シートは、ポリマーを含んでいるため、自立性はあるが、破断強度が小さい。このため、CNTが複合正極11A2の1質量%以上含まれていることが好ましい。ただし、CNTの含有量が少ない正極シート、または、CNTを含まない正極シートであっても、例えば、アルミニウムからなる保持シートを基板として正極シートを作製し、スペーサシートと積層後に、保持シートを剥離することによって、正極シートの破断を防止できる。

【0082】

20

例えば、KBだけでCNTを含まない正極を具備する電池では、E/S=3.1の場合でも、E/S=0.5の場合でも、初期サイクルの放電容量は、1300mAh/g-S以上であった。

【0083】

<第2実施形態>

第2実施形態のリチウム硫黄電池10Bは、リチウム硫黄電池10と類似しているので、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。

【0084】

電池10Bでは、スペーサ13Bだけが電池10Aと異なる。電池10Bの複合正極11Bの組成物の質量比(CNT:[Li(SL)₂][TFSA]:PVDF-HFP: S_8)は、(2:12:3:2)であり、電池10Aと同じである。

30

【0085】

電池10Bのスペーサ13Bは、電池電解液を含む高分子ゲル電解質からなるシート(電解質シート)である。PVDF-HFPと、正極電解液19[Li(SL)₂][TFSA]と、分散溶媒であるアセトンと、を混合することによって、スペーサスラリーが作製される。スペーサスラリーをコーティングしてから、アセトンを蒸発することによってスペーサ13Bが作製された。アセトンを短時間で蒸発するために、真空乾燥法を用いてもよい。分散溶媒には、テトラヒドロフランまたは、N-メチルピロリドン等を用いることもできる。厚さ86μmのスペーサ13Bの組成物の質量比([Li(SL)₂][TFSA]:PVDF-HFP)は、(80:20)である。なお、電池電解液は、フッ素溶媒によって希釈されていない。正極シートと電解質シートとは、集電体の上に正極スラリーとスペーサスラリーとを連続してコーティングして作製してもよい。

40

【0086】

図8に、電池10Bの放電特性(30)示す。電流密度は、C/20レートである。なお、C/20レートは、電極の単位面積当たり76μA/cm²の電流密度に相当する。

【0087】

電池10Bの放電容量は、4thサイクル後でも、1000mAh/g-S以上であった。

【0088】

50

< 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10B1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。

【0089】

本変形例の電池10B1の複合正極11B1は、複合正極11A2と同じである。また、スペーサは、電池10Bのスペーサ13と同じである。

【0090】

図9に、電池10B1の放電特性(30)を示す。電流密度は、C/48レートである。電池10B1の放電容量は、4thサイクルでも、750mAh/g-S以上であった。

10

【0091】

< 第3実施形態 >

第3実施形態のリチウム硫黄電池10Cは、リチウム硫黄電池10と類似しているので、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。

【0092】

電池10Cの複合正極11Cは、ポリマーを含んでいない。また、スペーサ13Cは電池電解液を含んだ多孔質金属、多孔質セラミックまたは多孔質樹脂からなるセパレータである。

【0093】

電池10Cの複合正極11Cは、電池10の複合正極11と類似の方法によって作製される。しかし、ポリマーを含んでいない複合正極11Cは自立性がないゲルであった。このため、正極スラリーは、集電体である発泡アルミニウム箔にコーティングされた。複合正極11Cの組成物の質量比(CNT:[Li(SL)₂][TFSA]:S₈)は、(15:63:22)である。複合正極11Cの硫黄量は、9.9mg/cm²である。E/Sは、1.8μL/mgであり、電池10Cのエネルギー密度は、231Wh/kgである。

20

【0094】

電池電解液は、HFEの添加によって希釈されている。電池電解液の組成は、(([Li(SL)₂][TFSA]) + 4HFE) である。

30

【0095】

図10に、電池10Cの放電特性(30)を示す。電流密度は、C/165レートである。なお、C/165レートは、電極の単位面積当たり100μA/cm²の電流密度に相当する。

【0096】

電池10Cの放電容量(1st サイクル)は、1000mAh/g-S以上である。また、電池10Cのエネルギー密度は、231Wh/kgである。

【0097】

< 第4実施形態 >

第4実施形態のリチウム硫黄電池10Dは、リチウム硫黄電池10等と類似しているので、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

【0098】

電池10Dでは、正極電解液19Dおよび電池電解液が、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グライム系溶媒和イオン液体である。

【0099】

具体的には、正極電解液19Dおよび電池電解液は、エーテル化合物であるテトラグライム(G4)が、リチウム塩TFSAと錯体を形成したグライム系溶媒和イオン液体[Li(G4)][TFSA]である。

【0100】

電池10Dの複合正極11Dの組成物の質量比(CNT:[Li(G4)][TFSA]

50

〕：P V D F - H F P : S₈) は、(2 : 1 2 : 3 : 2) である。ポリマーを含む複合正極 1 1 D は、E / S が 4 . 2 μ L / m g であり、自立性のある正極シートである。

【 0 1 0 1 】

図 1 1、図 1 2 に、電池 1 0 D の放電特性 (3 0) 示す。電流密度は、C / 8 レートである。なお、C / 8 レートは、電極の単位面積当たり 1 7 0 μ A / c m² の電流密度に相当する。

【 0 1 0 2 】

電池 1 0 D は、9 0 サイクル後でも、放電容量 7 3 0 m A h / g、クーロン効率 9 8 . 4 % であった。

【 0 1 0 3 】

なお、グライム系溶媒和イオン液体を構成するリチウム塩として、(L i B F₄)、(L i [F S A])、または、(L i C l O₄) を用いてもよい。グライム系溶媒和イオン液体を構成するエーテル化合物として、モノグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、メチルモノグライム、エチルモノグライム、エチルジグライム、または、ブチルジグライムを用いてもよい。

【 0 1 0 4 】

グライム系溶媒和イオン液体は、特に C N T の分散性に優れているため、正極溶媒および電池溶媒として特に好ましい。

【 0 1 0 5 】

< 第 5 実施形態 >

第 5 実施形態のリチウム硫黄電池 1 0 E は、リチウム硫黄電池 1 0 D と類似しているもので、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 1 0 6 】

電池 1 0 E は、電池 1 0 D とは、スペーサ 1 3 E が、電解質シートである点だけが異なる。例えば、電池 1 0 E の複合正極 1 1 E は、電池 1 0 D の複合正極 1 1 D と同じである。

【 0 1 0 7 】

電解質シートであるスペーサ 1 3 E の組成物の質量比 ([L i (G 4)] [T F S A] : P V D F - H F P) は、(8 0 : 2 0) である。

【 0 1 0 8 】

図 1 3 に、電池 1 0 E の放電特性 (3 0) 示す。電池 1 0 E の放電容量は、3 サイクル後でも 6 0 0 m A h / g 以上である。

【 0 1 0 9 】

なお、電池 1 0、1 0 A ~ 1 0 E 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 1 0 等は複数の単位セル (正極 / 電解液 / 負極) 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。

【 0 1 1 0 】

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、および、応用が可能である。

【 0 1 1 1 】

本出願は、2 0 1 9 年 2 月 2 7 日に日本国に出願された特願 2 0 1 9 - 3 4 6 0 5 号を優先権主張の基礎として出願するものであり、上記の内容は、本願明細書、請求の範囲、図面に引用されたものである。また、平成 2 9 年、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 1 9 条の適用を受ける特許出願である。

【 符号の説明 】

【 0 1 1 2 】

1 0、1 0 A ~ 1 0 E . . . リチウム硫黄電池

1 1、1 1 A ~ 1 1 E . . . 複合正極

10

20

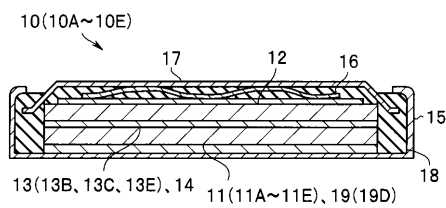
30

40

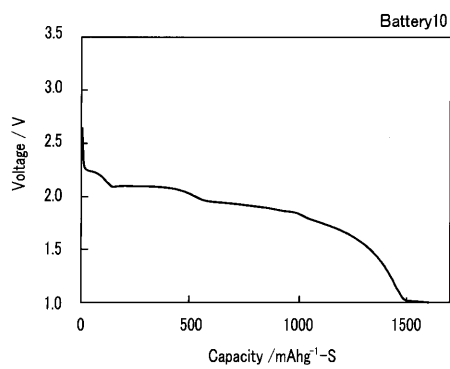
50

1 2 . . . 負極
 1 3、1 3 B、1 3 C、1 3 E . . . スペーサ
 1 4 . . . 電池電解液
 1 9、1 9 D . . . 正極電解液

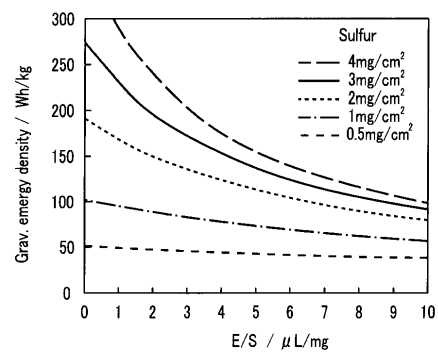
【図 1】



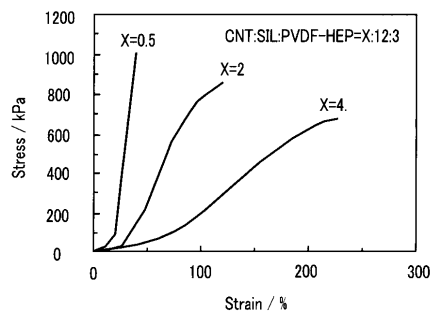
【図 2】



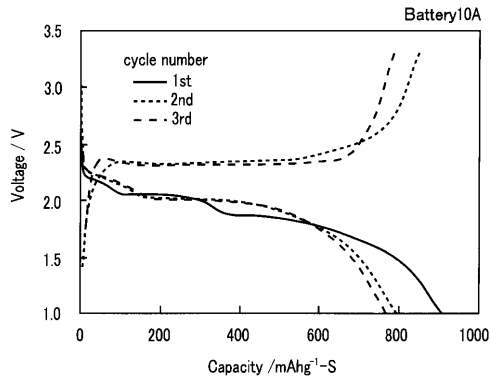
【図 3】



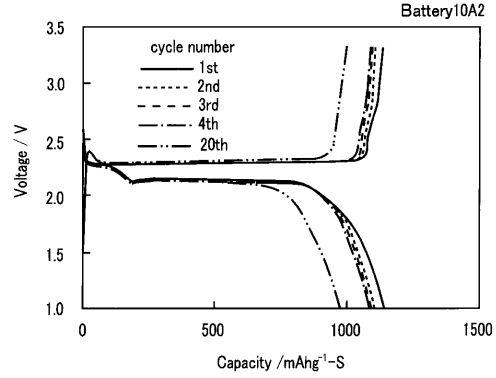
【図 4】



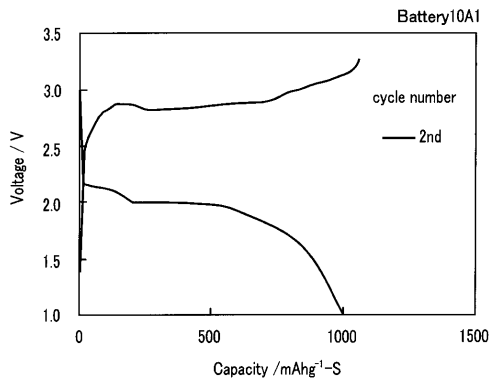
【 図 5 】



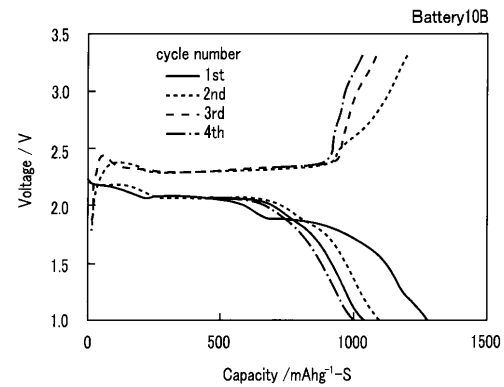
【 図 7 】



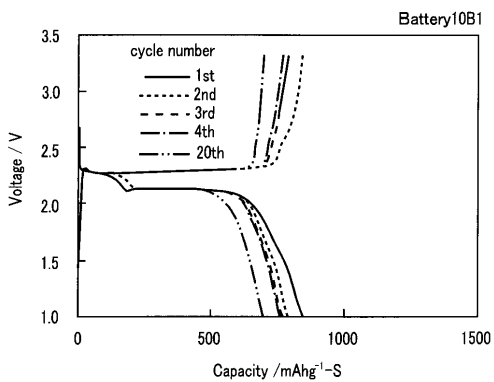
【 図 6 】



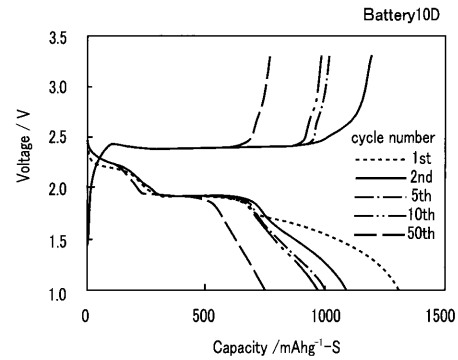
【 図 8 】



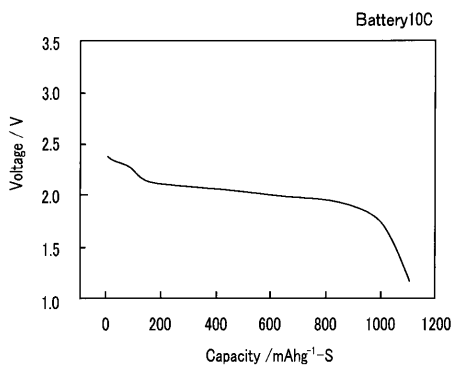
【 図 9 】



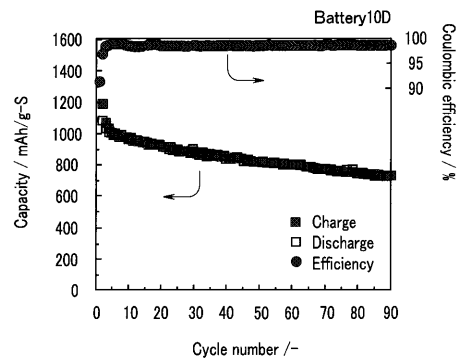
【 図 1 1 】



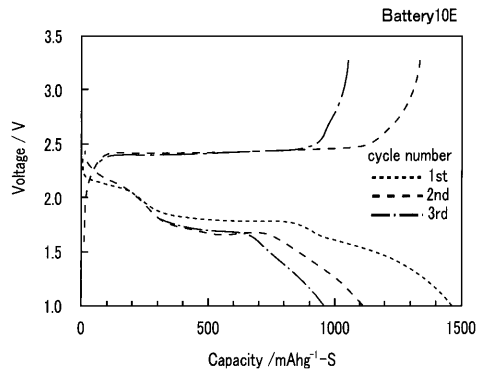
【 図 1 0 】



【 図 1 2 】



【図 13】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2020/007760
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0565(2010.01)i; H01M 10/0566(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i FI: H01M10/052; H01M4/62 Z; H01M4/38 Z; H01M10/0566; H01M10/0568; H01M10/0565; H01M4/13; H01M4/139 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) H01M10/052; H01M4/13; H01M4/139; H01M4/38; H01M4/62; H01M10/0565; H01M10/0566; 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 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-168435 A (TOKYO ELECTRIC POWER COMPANY HOLDINGS, INC., TOKYO METROPOLITAN UNIV.) 21.09.2017 (2019-09-21)	1-14
A	JP 2012-109223 A (YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) 07.06.2012 (2012-06-07)	1-14
A	JP 2014-41811 A (YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) 06.03.2014 (2014-03-06)	1-14
A	JP 2016-122657 A (THE UNIVERSITY OF TOKYO) 07.07.2016 (2016-07-07)	1-14
A	JP 2015-506899 A (BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 05.03.2015 (2015-03-05)	1-14
P, X	WO 2019/049826 A1 (YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) 14.03.2019 (2019-03-14) paragraphs [0124]-[0136]	1-2, 9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 18 May 2020 (18.05.2020)		Date of mailing of the international search report 02 June 2020 (02.06.2020)
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/007760

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-168435 A	21 Sep. 2017	US 2019/0288277 A1 WO 2017/155012 A1 KR 10-2018-0104173 A CN 108780880 A	
JP 2012-109223 A	07 Jun. 2012	JP 2015-216124 A	
JP 2014-41811 A	06 Mar. 2014	US 2015/0072248 A1 WO 2013/141195 A1 EP 2830141 A1 CN 104221203 A	
JP 2016-122657 A	07 Jul. 2016	KR 10-2014-0127886 A US 2015/0050563 A1 US 2017/0098861 A1 WO 2013/146714 A1	
JP 2015-506899 A	05 Mar. 2015	US 2013/0164626 A1 WO 2013/096751 A1 KR 10-2014-0107583 A CN 104254938 A	
WO 2019/049826 A1	14 Mar. 2019	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号

PCT/JP2020/007760

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0565(2010.01)i; H01M 10/0566(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i; FI: H01M10/052; H01M4/62 Z; H01M4/38 Z; H01M10/0566; H01M10/0568; H01M10/0565; H01M4/13; H01M4/139		
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）） H01M10/052; H01M4/13; H01M4/139; H01M4/38; H01M4/62; H01M10/0565; H01M10/0566; 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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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
A	JP 2017-168435 A（東京電力ホールディングス株式会社、公立大学法人首都大学東京）21.09.2017（2017-09-21）	1-14
A	JP 2012-109223 A（国立大学法人横浜国立大学）07.06.2012（2012-06-07）	1-14
A	JP 2014-41811 A（国立大学法人横浜国立大学）06.03.2014（2014-03-06）	1-14
A	JP 2016-122657 A（国立大学法人 東京大学）07.07.2016（2016-07-07）	1-14
A	JP 2015-506899 A（ボード・オブ・リージェンツ、ザ・ユニバーシティ・オブ・テキサス・システム）05.03.2015（2015-03-05）	1-14
P, X	WO 2019/049826 A1（国立大学法人 横浜国立大学）14.03.2019（2019-03-14） 段落0124-0136	1-2, 9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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、一般的な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、国際出願日後に公表されたもの “I” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “Z” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18.05.2020		国際調査報告の発送日 02.06.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小森 利永子 4X 4491 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/007760

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2017-168435	A	21.09.2017	US	2019/0288277	A1	
				WO	2017/155012	A1	
				KR	10-2018-0104173	A	
				CN	108780880	A	
JP	2012-109223	A	07.06.2012	JP	2015-216124	A	
JP	2014-41811	A	06.03.2014	US	2015/0072248	A1	
				WO	2013/141195	A1	
				EP	2830141	A1	
				CN	104221203	A	
				KR	10-2014-0127886	A	
JP	2016-122657	A	07.07.2016	US	2015/0050563	A1	
				US	2017/0098861	A1	
				WO	2013/146714	A1	
JP	2015-506899	A	05.03.2015	US	2013/0164626	A1	
				WO	2013/096751	A1	
				KR	10-2014-0107583	A	
				CN	104254938	A	
WO	2019/049826	A1	14.03.2019	(ファミリーなし)			

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 4/58 (2010.01)	H 0 1 M 4/58	
H 0 1 M 10/0585 (2010.01)	H 0 1 M 10/0585	
H 0 1 M 4/139 (2010.01)	H 0 1 M 4/139	

(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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(出願人による申告) 平成 2 9 年、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 (A L C A)) 、産業技術力強化法第 1 9 条の適用を受ける特許出願

(72) 発明者 上野 和英

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 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

F ターム (参考) 5H029 AJ03 AJ14 AK05 AL03 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12 AL13
AM04 AM07 CJ08 HJ00 HJ01 HJ02 HJ04 HJ07
5H050 AA08 AA19 BA16 BA17 CA11 CB03 CB07 CB08 CB09 CB11
CB12 DA02 DA10 DA13 EA08 EA11 GA10 HA00 HA01 HA02
HA05 HA07

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) 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 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 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。