(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
2024年9月19日(19.09.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/190440 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/007584

(22) 国際出願日： 2024年2月29日(29.02.2024)

(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 2023-037941 2023年3月10日(10.03.2023) JP

(71) 出願人：出光興産株式会社(**IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.**) [JP/JP]；〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：石原 悠(**ISHIHARA, Yu**)；〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 樋口 弘幸(**HIGUCHI, Hiroyuki**)；〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 藤井 雄太(**FUJII, Yuta**)；〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 羽二生 大和(**HANIU, Yamato**)；〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP).

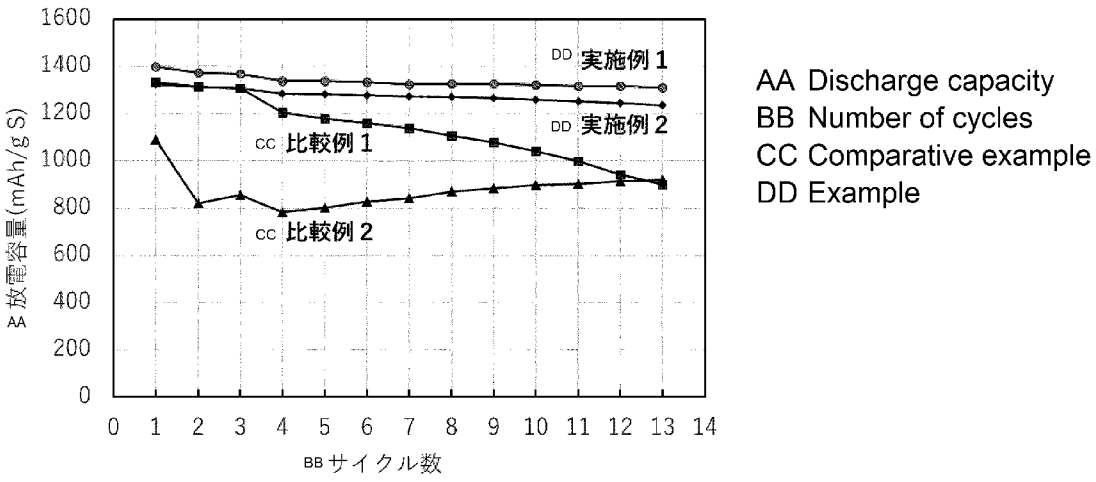
(74) 代理人：弁理士法人平和国際特許事務所 (**HEIWA INTERNATIONAL PATENT OFFICE**)；〒1010054 東京都千代田区神田錦町一丁目１６番地１ いちご神田錦町ビル５階 Tokyo (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE MIXTURE, METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE MIXTURE, AND LITHIUM-ION BATTERY

(54) 発明の名称： 正極合材、正極合材の製造方法及びリチウムイオン電池

[図1]



AA Discharge capacity
BB Number of cycles
CC Comparative example
DD Example

(57) **Abstract:** This positive electrode mixture contains a carbon-sulfur composite and a sulfide solid electrolyte, wherein a recovered specific surface area of a processed product obtained by removing the sulfur and the sulfide solid electrolyte from the positive electrode mixture is 1100 m^2/g or greater.

(57) 要約：炭素－硫黄複合体と、硫化物固体電解質と、を含む正極合材であって、正極合材から、前記硫黄と前記硫化物固体電解質を除去した処理物の回復比表面積が１１００ｍ^2／ｇ以上である、正極合材。

［続葉有］

WO 2024/190440 A1

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

正極合材、正極合材の製造方法及びリチウムイオン電池

技術分野

[0001]　本発明は、正極合材、正極合材の製造方法及びリチウムイオン電池に関する。

背景技術

[0002]　全固体リチウムイオン電池に使用する、高容量な正極合材として、硫黄系活物質と炭素材料の複合材料が提案されている（特許文献１～３、非特許文献１、２）。

リチウムイオン電池の、さらなる高エネルギー密度化には、例えば、電池内のエネルギーを貯める活物質の含有量を増やすことが考えられる。具体的には、活物質を含む層である電極を厚くすることが考えられる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１５－７２７８１号公報

特許文献2：特表２０１４－５２９８５３号公報

特許文献3：特開２０１４－１１０３３号公報

特許文献4：国際公開第２０２２／２６００５６号

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Ｓｍａｌｌ　２０２１，　２１０５６７８

非特許文献2：Ａｄｖ．　Ｍａｔｅｒ．　Ｉｎｔｅｒｆａｃｅｓ　２０２２，　２２００５３９

発明の概要

[0005]　活物質である硫黄と炭素材料の複合材料を正極に使用した場合、電極を厚く形成すると、硫黄の膨張収縮の影響が大きくなり、サイクル特性が低下する課題があった。

本発明の目的の一つは、正極の厚膜化が可能であり、サイクル特性の低下を抑制した正極合材を提供することである。

[0006] 本発明者らは、硫黄と炭素材料の複合材料と、硫化物固体電解質とを使用した正極合材における、硫黄の分散状態と炭素材料の粒径との関係について検討した。その結果、複合材料を形成する炭素材料の粒径が大きいと、炭素材料の細孔に保持される硫黄量が多くなり、充放電時の膨張収縮が大きくなると推定した。充放電時の膨張収縮より、正極内の導電パスが破壊され、サイクル特性が低下するとの結論に至った。

そして、複合材料から硫黄を除去することにより算出される回復比表面積が大きい場合、サイクル特性の低下を抑制できる正極合材が得られることを見出した。

[0007] 本発明によれば、以下の正極合材等が提供される。

１．炭素－硫黄複合体と、硫化物固体電解質と、を含む正極合材であって、

前記正極合材から、前記硫黄と前記硫化物固体電解質を除去した処理物の回復比表面積が１１００ｍ^2／ｇ以上である、正極合材。

２．前記硫化物固体電解質が、リチウム原子、リン原子、硫黄原子及びハロゲン原子を含む、１に記載の正極合材。

３．前記硫化物固体電解質が２種以上のハロゲン原子を含む、２に記載の正極合材。

４．前記硫化物固体電解質における前記リン原子（Ｐ）の質量比（Ｐ／硫化物固体電解質）が０．２０未満である、２に記載の正極合材。

５．前記硫黄及び前記硫黄の放電生成物中の硫黄の合計質量（Ｓ）が２０質量％以上である、１～４のいずれかに記載の正極合材。

６．炭素材料と硫黄を複合化し、炭素－硫黄複合体を得る工程Ａと、

前記炭素－硫黄複合体と硫化物固体電解質を混合粉砕し、正極合材を得る工程Ｂと、を含み、

前記工程Ｂにおいて、前記正極合材から、前記硫黄と前記硫化物固体電解質を除去した処理物の回復比表面積が１１００ｍ^2／ｇ以上となるように調製

する、正極合材の製造方法。

７．前記炭素材料の平均粒径が５０μｍ以下である、６に記載の製造方法。

８．前記炭素材料の比表面積が２３００ｍ^2/g以上である、６又は７に記載の製造方法。

９．前記工程Ｂの混合粉砕を遊星型ボールミルで実施する、６～８のいずれかに記載の製造方法。

１０．６～９のいずれかに記載の製造方法により得られる正極合材。

１１．１～５及び１０のいずれかに記載の正極合材からなる正極。

１２．厚さが３５μｍ以上である、１１に記載の正極。

１３．硫黄と硫化物固体電解質を除去した処理物の回復比表面積が１１００ｍ^2／ｇ以上である、正極。

１４．１１～１３のいずれかに記載の正極を含む、リチウムイオン電池。

[0008] 本発明によれば、正極の厚膜化が可能であり、サイクル特性の低下を抑制した正極合材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例１，２及び比較例１，２で作製した全固体リチウムイオン電池の定電流充放電試験の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] １．正極合材

本発明の一実施形態に係る正極合材は、炭素－硫黄複合体と、硫化物固体電解質と、を含む。そして、正極合材から硫黄と硫化物固体電解質を除去した処理物の回復比表面積が１１００ｍ^2／ｇ以上であることを特徴とする。回復比表面積が１１００ｍ^2／ｇ以上であることは、正極合材に含まれる炭素材料の粒径が十分に小さく、炭素材料が保持する単体硫黄及び単体硫黄の放電生成物の量が適切であることを示す。

[0011] 炭素材料の粒径が大きいと、炭素材料の細孔に保持される硫黄量が多くなる。一粒の炭素材料が保持する硫黄量が多いと、充放電時の膨張収縮が大きくなり、これにより正極内の導電パスが破壊され、サイクル特性が低下する

。

本実施形態の正極合材を使用することにより、充放電時の膨張収縮が抑制できるため、正極の厚膜化が可能となり、かつ、サイクル特性の低下が小さい電池が得られる。

[0012] 回復比表面積とは、下記工程により、正極合材から固体電解質及び硫黄を除去した処理物（主に炭素材料である）の比表面積である。具体的な処理は実施例で説明する。

（１）固体電解質除去工程

正極合材を過剰量の溶媒に分散させることにより、正極合材から固体電解質を除去する。溶媒としては、エタノール等が挙げられる。

（２）硫黄除去工程

上記工程（１）で回収した沈殿物を加熱及び乾燥し、沈殿物から溶媒及び硫黄を除去する。

上記（１）及び（２）を経た処理物の比表面積を回復比表面積とする。

[0013] 炭素材料の粒径が大きいと、炭素材料の深部まで浸透した硫黄が除去されず炭素材料に残存したままとなるため、回復比表面積は小さくなる。一方、炭素材料の粒径が小さいと、炭素材料に保持された硫黄の大部分が除去されるため、回復比表面積は大きくなる。

[0014] 一実施形態において回復比表面積は、好ましくは１２００ｍ^2／ｇ以上であり、より好ましくは、１３００ｍ^2／ｇ以上である。上限は特に限定されないが、２０００ｍ^2／ｇ以下である。

なお、処理物の回復比表面積は、出発原料である炭素材料の比表面積より大きくなることはない。

[0015] 本願において、比表面積はＢｒｅｎａｕｅｒ－Ｅｍｍｅｔ－Ｔｅｌｌｅ（ＢＥＴ）法、ＢＪＨ法（Ｂａｒｒｅｔｔ－Ｊｏｙｎｅｒ－Ｈａｌｅｎｄａ法）により測定することができる。

具体的に、試料を液体窒素温度下において、窒素ガスを吸着して得られる窒素吸着等温線を用いて求めることができる。

測定装置としては、例えば、Ｑｕａｎｔａｃｒｏｍｅ社製の比表面積・細孔分布測定装置（Ａｕｔｏｓｏｒｂ－３）を用いて測定できる。

[0016] 本実施形態の正極合材は、例えば、以下に説明する本発明の製造方法で製造できる。

[0017] ２．正極合材の製造方法

本発明の一実施形態に係る正極合材の製造方法は、下記工程（Ａ）及び（Ｂ）を含む。

工程（Ａ）：炭素材料と硫黄を複合化し、炭素－硫黄複合体を得る工程

工程（Ｂ）：炭素－硫黄複合体と、硫化物固体電解質とを混合粉砕し、正極合材を得る工程

[0018] ［工程（Ａ）］

工程（Ａ）では、炭素材料と硫黄を複合化し、炭素－硫黄複合体を得る。

炭素材料としては、電子伝導性を有し、比表面積が２３００ｍ^2／ｇ以上であり、硫黄と複合化できる材料が使用できる。複数の細孔を有する多孔質炭素材料であることが好ましい。

多孔質炭素材料の例として、カーボンブラック、メソポーラス炭素、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、ファーネスブラック、カーボンナノホーン、フラーレン、グラフェン、グラファイト、無定形炭素、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛及び活性炭等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また、２種以上を併用してもよい。

比表面積は２５００ｍ^2／ｇ以上が好ましく、２７００ｍ^2／ｇ以上が特に好ましい。比表面積の上限は特にないが、６０００ｍ^2／ｇ未満が好ましい。６０００ｍ^2／ｇ以上であると、かさ密度が極めて小さくなる等、取り扱いが困難になるおそれがある。

[0019] 単体硫黄（硫黄）としては、特に限定はないが、好ましくは純度が９５質量％以上であり、より好ましくは９６質量％以上であり、特に好ましくは９７質量％以上である。

単体硫黄の結晶系としては、α硫黄（斜方晶系）、β硫黄（単斜晶系）、

γ硫黄（単斜晶系）、無定形硫黄等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また、２種以上を併用してもよい。単体硫黄は、加熱により融液となる。

[0020] 上記炭素材料と硫黄を複合化して、炭素－硫黄複合体を形成する。例えば、炭素材料と単体硫黄を混合し、封止した後、混合物を加熱して単体硫黄を融解させて細孔に単体硫黄を含浸させることにより、炭素－硫黄複合体を製造する。

[0021] 炭素材料と単体硫黄の合計に対する単体硫黄の配合量は、３０質量％以上が好ましい。電池容量を大きくするためには、単体硫黄の配合量は多いほどよいが、多すぎると正極の電子伝導性が低下する。単体硫黄の配合量は、より好ましくは５０質量％以上であり、さらに好ましくは７０質量％以上である。また、単体硫黄の配合量は、好ましくは９０質量％以下である。

[0022] 一実施形態では、炭素材料と単体硫黄の混合物を密閉状態において、単体硫黄の融点（約１１５℃）以上の温度で加熱する。加熱温度は炭素材料及び単体硫黄に合わせて調整するが、好ましくは１３０℃以上であり、より好ましくは１５０℃以上である。加熱温度の上限は、単体硫黄の沸点（約４４５℃）以下の温度である。加熱時間は０．１～２４時間が好ましい。

加熱後冷却することにより、炭素－硫黄複合体が得られる。必要に応じて冷却後に粉砕工程を実施してもよい。

[0023] 炭素－硫黄複合体は、炭素材料の表面及び／又は細孔に単体硫黄や単体硫黄の放電生成物を保持する。炭素材料がこれらの粒径を小さく保つことで、電子及びイオンをスムーズに供給する機能に加え、炭素材料に起因する高い電子伝導性により、正極全体への電子伝導性を容易にする。

[0024] 正極合材において、単体硫黄の一部又は全部が炭素材料の細孔内に含浸している。該細孔内に含浸されない単体硫黄は、炭素材料の一部又は全体を被覆するようにして存在している。炭素材料の細孔内に硫黄が含浸されているかどうかは、炭素材料の粒子断面をＳＥＭ－ＥＤＳやＴＥＭ－ＥＤＸ等の元素マッピング可能な分析手法を用いて分析し、炭素材料由来の元素及び硫黄

元素の重なりを評価することで確認できる。

[0025] 一実施形態では、正極合材における単体硫黄の含有量が多いため、炭素材料の細孔外にも単体硫黄が存在している。この場合、単体硫黄と炭素材料を複合化したものは、ペレットのような塊となるが、機械的に粉砕することで粉末化することが可能である。

[0026] ［工程（Ｂ）］

工程（Ｂ）では、炭素－硫黄複合体と、硫化物固体電解質を混合粉砕し、正極合材とする。工程Ｂにおいて、正極合材から炭素－硫黄複合体と硫化物固体電解質を除去した処理物の回復比表面積が１１００ｍ^2／ｇ以上となるように調製する。

[0027] 工程（Ｂ）においては、例えば、炭素－硫黄複合体及び硫化物固体電解質に機械的応力を加えて混合粉砕する。ここで、「機械的応力を加える」とは、機械的にせん断力や衝撃力等を加えることである。機械的応力を加える手段としては、例えば、遊星型ボールミル、振動ミル、転動ミル等の粉砕機や、混練機等を挙げることができる。

本工程により、炭素－硫黄複合体及び硫化物固体電解質の一部が粉砕していてもよい。

[0028] 硫化物固体電解質の含有量は、炭素－硫黄複合体を１００質量部としたときに、５～２００質量部であることが好ましく、１０～１２０質量部であることがより好ましい。固体電解質の含有量が５質量部以下ではイオン伝導を十分に得ることが困難になり、２００質量部以上では活物質の含有率が低下し、エネルギー密度の向上が困難になる。

[0029] 一実施形態において、炭素－硫黄複合体と硫化物固体電解質の合計に対する、単体硫黄の含有率は、２０質量％以上である。単体硫黄の含有率は、好ましくは３０質量％以上であり、より好ましくは４０質量％以上である。単体硫黄の含有率が多いと電池の容量は大きくなるが、正極での電子伝導度が低下する。単体硫黄の含有率の上限は、８０質量％以下である。

[0030] 回復比表面積を１１００ｍ^2／ｇ以上とするためには、炭素材料の比表面積

、平均粒径、粉砕機の処理条件（例えば、粉砕メディアの種類、処理時間、回転速度）を調整すればよい。

原料である炭素材料の平均粒径（D_{50}）は、５０μｍ以下であることが好ましい。炭素材料の平均粒径は４０μｍ以下であってもよく、また、１０μｍ以下であってもよい。平均粒径の下限は特に限定されないが、通常０．１μｍである。

本明細書において、平均粒径（D_{50}）は、粒子径分布積算曲線を描いた時に粒子径の最も小さい粒子から順次積算して全体の５０％に達するところの粒子径である。体積分布は、例えば、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定することができる。

炭素材料の平均粒径が小さく、比表面積が大きいほど、粗大な炭素-硫黄複合体粒子が残存しにくく、回復比表面積を１１００m^2／ｇ以上になりやすい。

[0031] 例えば、混合粉砕に遊星型ボールミルを使用した場合、原料である炭素材料の平均粒径等を考慮して、粉砕メディアの種類、処理時間、回転速度を制御する。平均粒径が大きい炭素材料を原料とする場合、粉砕処理を材料の変質が起こらない条件で、なるべく長くかつ強いエネルギーで行うことで、最終的に得られる正極合材中の炭素－硫黄複合体の粒子径を均一に小さくできる。これにより、複合体粒子の内部まで、固体電解質の除去及び硫黄の除去が可能となり、回復比表面積が大きくなる。

また、平均粒径の小さい炭素材料を用いたり、アスペクト比が高く折れやすい繊維状の炭素材料を用いる等、粉砕しなくても粗大粒子がないか、又は短時間で細かく粉砕される形状の炭素材料を用いることも有効である。

[0032] より具体的に、本願実施例で使用した遊星型ボールミル（フリッチュ社製：型番Ｐ－７）の場合、遊星型ボールミルの回転数は１００ｒｐｍ以上６００ｒｐｍ以下が好ましく、１５０ｒｐｍ以上４００ｒｐｍ以下がより好ましい。

粉砕メディアであるボールは、例えば、ジルコニア製ボールを使用した場

合、その直径は０．２～２０ｍｍが好ましい。

[0033] 一実施形態において、正極合材は上記炭素－硫黄複合体と硫化物固体電解質を混合する工程の後に加熱する。混合工程で結晶性が低下した固体電解質を再度結晶化もしくは加熱による界面形成の効果により、イオン伝導性を向上させることで電池特性を向上させることが可能である。

[0034] 本実施形態で使用する硫化物固体電解質は、少なくとも硫黄原子を含み、かつ含まれる金属原子に起因するイオン伝導度を発現する固体電解質であり、硫黄原子の他、好ましくはリチウム原子、リン原子を含み、より好ましくはリチウム原子、リン原子及びハロゲン原子を含み、リチウム原子に起因するイオン伝導度を有する固体電解質である。

硫化物固体電解質としては、非晶性硫化物固体電解質であってもよいし、結晶性硫化物固体電解質であってもよい。

[0035]（非晶性硫化物固体電解質）

非晶性硫化物固体電解質としては、少なくとも硫黄原子を含み、含まれる金属原子に起因するイオン伝導度を発現するものであれば特に制限なく採用することができ、代表的なものとしては、例えば、$Li_2S-P_2S_5$等の硫化リチウムと硫化リンとから構成される、硫黄原子、リチウム原子及びリン原子を含む固体電解質；$Li_2S-P_2S_5-LiI$、$Li_2S-P_2S_5-LiCl$、$Li_2S-P_2S_5-LiBr$、$Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr$等の、硫化リチウムと硫化リンとハロゲン化リチウムとから構成される固体電解質；更に酸素元素、珪素元素等の他の元素を含む、例えば、$Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI$、$Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI$等の固体電解質が好ましく挙げられる。より高いイオン伝導度を得る観点から、$Li_2S-P_2S_5-LiI$、$Li_2S-P_2S_5-LiCl$、$Li_2S-P_2S_5-LiBr$、$Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr$等の、硫化リチウムと硫化リンとハロゲン化リチウムとから構成される固体電解質が好ましい。

非晶性硫化物固体電解質を構成する元素の種類は、例えば、ＩＣＰ発光分光分析装置により確認することができる。

[0036] 非晶性硫化物固体電解質が、少なくともＬｉ$_2$Ｓ－Ｐ$_2$Ｓ$_5$を有するものである場合、Ｌｉ$_2$ＳとＰ$_2$Ｓ$_5$とのモル比は、化学的安定性が高く、より高いイオン伝導度を得る観点から、３０～８５：１５～７０が好ましく、４０～８０：２０～６０がより好ましく、４５～７８：２２～５５が更に好ましい。

非晶性硫化物固体電解質が、例えば、Ｌｉ$_2$Ｓ－Ｐ$_2$Ｓ$_5$－ＬｉＩ－ＬｉＢｒである場合、硫化リチウム及び五硫化二リンの含有量の合計は、３０～９５モル％が好ましく、３５～９０モル％がより好ましく、４０～８５モル％が更に好ましい。また、臭化リチウムとヨウ化リチウムとの合計に対する臭化リチウムの割合は、１～９９モル％が好ましく、２０～９０モル％がより好ましく、４０～８０モル％が更に好ましく、５０～７０モル％が特に好ましい。

[0037] 非晶性硫化物固体電解質において、リチウム原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子を含む場合、これらの原子の配合比（モル比）は、１．０～１．８：１．０～２．０：０．１～０．８：０．０１～０．６が好ましく、１．１～１．７：１．２～１．８：０．２～０．６：０．０５～０．５がより好ましく、１．２～１．６：１．３～１．７：０．２５～０．５：０．０８～０．４が更に好ましい。

また、ハロゲン原子として、臭素及びヨウ素を併用する場合、リチウム原子、硫黄原子、リン原子、臭素原子、及びヨウ素原子の配合比（モル比）は、１．０～１．８：１．０～２．０：０．１～０．８：０．０１～０．３：０．０１～０．３が好ましく、１．１～１．７：１．２～１．８：０．２～０．６：０．０２～０．２５：０．０２～０．２５がより好ましく、１．２～１．６：１．３～１．７：０．２５～０．５：０．０３～０．２：０．０３～０．２がより好ましく、１．３５～１．４５：１．４～１．７：０．３～０．４５：０．０４～０．１８：０．０４～０．１８が更に好ましい。リチウム原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子の配合比（モル比）を上記範囲内とすることにより、後述するチオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造を有する、より高いイオン伝導度の固体電解質が得られやすくなる。

[0038] また、非晶性硫化物固体電解質の形状としては、特に制限はないが、例えば、粒子状を挙げることができる。粒子状の非晶性硫化物固体電解質の平均粒径（D_{50}）は、例えば、０．０１μｍ～５００μｍ、０．１～２００μｍの範囲内を例示できる。

[0039] （結晶性硫化物固体電解質）

結晶性硫化物固体電解質としては、例えば上記の非晶性硫化物固体電解質を結晶化温度以上に加熱して得られる、いわゆるガラスセラミックスであってもよく、以下の結晶構造を有する硫化物固体電解質を採用し得る。

リチウム原子、硫黄原子及びリン原子を含む結晶性硫化物固体電解質が有し得る結晶構造としては、Li_3PS_4結晶構造、$Li_4P_2S_6$結晶構造、Li_7PS_6結晶構造、$Li_7P_3S_{11}$結晶構造、２θ＝２０．２°近傍及び２３．６°近傍にピークを有する結晶構造(例えば、特開２０１３－１６４２３号公報)等が挙げられる。

[0040] また、リチウム原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子を含む結晶性硫化物固体電解質が有し得る結晶構造としては、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系チオリシコンリージョンＩＩ（ｔｈｉｏ－ＬＩＳＩＣＯＮ Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩ）型結晶構造（Ｋａｎｎｏら、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｔｈｅ Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，１４８（７）Ａ７４２－７４６（２００１）参照）、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系チオリシコンリージョンＩＩ（ｔｈｉｏ－ＬＩＳＩＣＯＮ Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩ）型と類似の結晶構造（Ｓｏｌｉｄ Ｓｔａｔｅ Ｉｏｎｉｃｓ，１７７（２００６），２７２１－２７２５参照））等が挙げられる。ここで、「チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造」は、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系チオリシコンリージョンＩＩ（ｔｈｉｏ－ＬＩＳＩＣＯＮ Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩ）型結晶構造、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系チオリシコンリージョンＩＩ（ｔｈｉｏ－ＬＩＳＩＣＯＮ Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩ）型と類似の結晶構造のいずれかであることを示す。

[0041] ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定において、Li_3PS_4結晶構造の回折ピークは、例えば２θ＝１７．５°、１８．３°、２６．１°、２７．３°、

３０．０°付近に現れ、$Li_4P_2S_6$結晶構造の回折ピークは、例えば２θ＝１６．９°、２７．１°、３２．５°付近に現れ、Li_7PS_6結晶構造の回折ピークは、例えば２θ＝１５．３°、２５．２°、２９．６°、３１．０°付近に現れ、$Li_7P_3S_{11}$結晶構造の回折ピークは、例えば２θ＝１７．８°、１８．５°、１９．７°、２１．８°、２３．７°、２５．９°、２９．６°、３０．０°付近に現れ、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系チオリシコンリージョンＩＩ（ｔｈｉｏ－ＬＩＳＩＣＯＮ　Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩ）型結晶構造の回折ピークは、例えば２θ＝２０．１°、２３．９°、２９．５°付近に現れ、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系チオリシコンリージョンＩＩ（ｔｈｉｏ－ＬＩＳＩＣＯＮ　Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩ）型と類似の結晶構造の回折ピークは、例えば２θ＝２０．２°、２３．６°付近に現れる。なお、これらのピーク位置については、±０．５°の範囲内で前後していてもよい。

[0042] また、結晶性の硫化物固体電解質の結晶構造としては、アルジロダイト型結晶構造も挙げられる。アルジロダイト型結晶構造としては、例えば、Li_7PS_6結晶構造；Li_7PS_6の構造骨格を有する組成式$Li_{7-x}P_{1-y}Si_yS_6$及び$Li_{7+x}P_{1-y}Si_yS_6$（ｘは－０．６～０．６、ｙは０．１～０．６）で示される結晶構造；$Li_{7-x-2y}PS_{6-x-y}Cl_x$（０．８≦ｘ≦１．７、０＜ｙ≦－０．２５ｘ＋０．５）で示される結晶構造；$Li_{7-x}PS_{6-x}Ha_x$（ＨａはＣｌもしくはＢｒ、ｘが好ましくは０．２～１．８）で示される結晶構造が挙げられる。

[0043] 上記の結晶構造の中でも、結晶性硫化物固体電解質が有する結晶構造としては、Li_3PS_4結晶構造、チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造、アルジロダイト型結晶構造が好ましい。

[0044] 結晶性硫化物固体電解質の形状としては、特に制限はないが、例えば、粒子状を挙げることができる。粒子状の結晶性硫化物固体電解質の平均粒径（D_{50}）は、既述の非晶性硫化物固体電解質の平均粒径（D_{50}）と同様に、例えば、０．０１μｍ～５００μｍ、０．１～２００μｍの範囲内を例示できる。

[0045] 一実施形態において、硫化物固体電解質はハロゲン原子を含むものがよく、硫化物固体電解質は２種以上のハロゲン原子を含むことが好ましい。また、チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造を有することが好ましい。また、硫化物固体電解質におけるリン原子の質量比（Ｐ／硫化物固体電解質）が０．２０未満であることが好ましい。特に好ましくは０．１５未満、さらに好ましくは０．１３未満が良い。これにより、炭素－硫黄複合体と混合粉砕してもイオン伝導度の低下が小さくなる。また、リンの比率が小さいことで、硫化物固体電解質自体が放電時に反応するため、変質及び膨張の影響が小さくなる。これにより、正極合材内の電子及びリチウムの伝導パスが維持されることで、高いサイクル特性が期待できる。

[0046] 上述した本発明の正極合材及び本発明の製造方法により得られる正極合材は、一実施形態において、炭素材料、硫黄、硫黄の放電生成物、及び硫化物固体電解質以外の他の成分を含んでもよく、また、含まなくてもよい。他の成分は特に限定されないが、例えば、バインダー、溶剤、分散剤が挙げられる。

[0047] ここで、単体硫黄は、電池反応時には一部又は全部が放電生成物に変化する。したがって、一実施形態の正極合材（正極）内においては、単体硫黄の放電生成物が存在する。放電生成物が存在する場合は、正極合材に含まれる硫黄は、単体硫黄と放電生成物に含まれる硫黄の合計量とする。

単体硫黄の放電生成物としては、完全放電状態であるLi_2S及びその途中段階の多硫化リチウムとしてLi_2S_2、Li_2S_4、Li_2S_6、Li_2S_8等が挙げられる。

[0048] 一実施形態において、単体硫黄及び単体硫黄の放電生成物中の硫黄の合計質量（Ｓ）は、２０質量％以上である。合計質量（Ｓ）は、好ましくは３０質量％以上であり、より好ましくは４０質量％以上である。合計質量（Ｓ）が多いと電池の容量は大きくなるが、正極での電子伝導度が低下する。合計質量（Ｓ）の上限は、８０質量％以下である。

[0049] ３．正極及びリチウムイオン電池

本発明の一実施形態に係る正極は、上述した本発明の正極合材を含む。

また、本発明の他の実施形態に係る正極は、正極から硫黄と硫化物固体電解質を除去した処理物の回復比表面積が１１００ｍ^2／ｇ以上である。本実施形態の正極は、厚膜化が可能となり、かつ、サイクル特性の低下が小さい電池が得られる。回復比表面積は、上述した本発明の正極合材と同様である。

正極の厚さは、３５μｍ以上とすることができ、４０μｍ以上とすることもできる。なお、通常５００μｍ以下である。

[0050] 本発明の一実施形態に係るリチウムイオン電池は、上述した本発明の正極合材又は正極を含む。例えば、液体の電解質に替えて固体電解質を使用することにより、全固体リチウムイオン電池を製造できる。本発明の正極合材を使用することにより、レート特性のよい全固体リチウムイオン電池が作製できる。

[0051] 全固体リチウムイオン電池は、主に正極層、負極層及び電解質層からなるが、本発明の正極合材は正極層の構成材料として好適である。負極層及び電解質層は公知の方法により製造できる。また、正極層、負極層、電解質層の他に、集電体が用いられていることが好ましく、集電体も公知のものが用いられる。

固体電解質は特に限定されないが、例えば、上述した硫化物固体電解質が挙げられる。

実施例

[0052] 以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明する。本発明は、実施例に限定されない。

[0053]（実施例１）

（１）炭素－硫黄複合体の作製

ガラス瓶に、活性炭（ＭＳＦ－Ａ３０Ｍ、関西熱化学製、平均粒径（D_{50}）３６μｍ、比表面積３１００ｍ^2／ｇ、繊維状の形状）と硫黄を３：７の質量比で入れ、ＳＵＳ管容器内に封入した。電気炉にて１５０℃で６時間、３００℃で２．７５時間加熱し、活性炭－単体硫黄複合体の粉末を得た。

[0054] （２）硫化物固体電解質の作製

硫化リチウム　０．４１２７ｇ、五硫化二リン　０．６６５５ｇ、ヨウ化リチウム　０．２１３７ｇ、臭化リチウム　０．２０８０ｇと、直径１０ｍｍのジルコニア製ボール１０個を、４５ｍＬのジルコニア製ポットに投入し密閉した。遊星型ボールミル（フリッチュ社製、型番Ｐ－７）を用いて、回転速度３７０ｒｐｍで４０時間混合（メカニカルミリング）して粉末を得た。得られた粉末を１９５℃で３時間加熱し、硫化物固体電解質を得た。硫化物固体電解質中のＰの含有量は０．１２であった。

[0055] （３）正極合材の作製

上記（１）で得た活性炭－単体硫黄複合体の粉末０．７ｇと、上記（２）で得た硫化物固体電解質０．３ｇを、直径１０ｍｍのジルコニア製ボール１０個と共に、４５ｍＬのジルコニア製ポットに投入し、密閉した。遊星型ボールミル（フリッチュ社製、型番Ｐ－７）を用いて、回転速度３７０ｒｐｍ、時間２０時間、室温の条件で粉砕処理を行い、正極合材の粉末を得た。

[0056] （４）全固体リチウムイオン電池の作製

直径１０ｍｍのマコール（登録商標）製の円筒に、上記（２）で作製した硫化物固体電解質１００ｍｇを投入し、加圧成型した。加圧面に、上記（３）で作製した正極合材粉末を、単体硫黄の含有量が３．５ｍｇになるよう投入し、再度加圧成型した。正極合材と反対の加圧面に、インジウム箔とリチウム箔を投入し、加圧することで、全固体電池を作製した。

[0057] （実施例２）

実施例１における活性炭（ＭＳＦ－Ａ３０Ｍ）をＭＳＣ３０－ＳＳＳ（関西熱化学製、平均粒径（D_{50}）３．２μｍ、比表面積３０１６m^2／ｇ）に変更した以外は実施例１と同様にして、正極合材粉末を得た。

得られた正極合材粉末を使用した他は、実施例１と同様にして全固体電池を作製した。

[0058] （比較例１）

実施例１における活性炭（ＭＳＦ－Ａ３０Ｍ）をＭＳＣ３０（関西熱化学

製、平均粒径（D_{50}）５６μｍ、比表面積３２００m^2／ｇ)に変更した以外は実施例１と同様にして、正極合材粉末を得た。

得られた正極合材粉末を使用した他は、実施例１と同様にして全固体電池を作製した。

[0059]（比較例２）

ＭＳＣ３０－ＳＳ（関西熱化学製、平均粒径（D_{50}）５．３μｍ、比表面積３０８７m^2／ｇ）と硫黄、固体電解質としての五硫化二リンを１０：６０：３０の質量比で混合し、混合粉０．２gを直径５ｍｍのジルコニア製ボール４０ｇと共に、４５ｍＬのジルコニア製ポットに投入し、密閉した。遊星型ボールミル（フリッチュ社製、型番Ｐ－７）を用いて、回転速度３７０ｒｐｍで４時間、室温の条件で粉砕処理を行い、正極合材の粉末を得た。

固体電解質として五硫化二リンを用いたため、固体電解質中のＰの含有量は０．２８である。

[0060]［評価］

（回復比表面積の測定）

実施例及び比較例で作製した正極合材について、下記の固体電解質除去工程及び硫黄除去工程後の比表面積を測定した。

（１）固体電解質除去工程

正極合材０．８gを過剰量のエタノール５ｍＬに分散させて、超音波洗浄機で１分間超音波を照射した。分散液を、卓上遠心分離機（ＦＢ－４０００）を用いて１２０００ｒｐｍにて１分間、遠心分離することで固体電解質を溶解させて除去した。本操作を上澄みが着色しなくなるまで４回繰り返した。

[0061]（２）硫黄除去工程

上記遠心分離後の沈殿物を、２００℃で６時間真空乾燥した。その後、さらにグローブボックス中で６００℃、４時間加熱した。これにより、沈殿物からエタノール及び硫黄を除去した。

各実施例及び比較例について、処理物の比表面積（回復比表面積）を測定した。

[0062] （３）処理物の回復比表面積の測定。

Ｑｕａｎｔａｃｒｏｍｅ社製の比表面積・細孔分布測定装置（Ａｕｔｏｓｏｒｂ－３）を用いて測定した。前記操作で得られた沈殿物を液体窒素温度下において、窒素ガスを吸着して得られる窒素吸着等温線を用いてＢｒｅｎａｕｅｒ－Ｅｍｍｅｔ－Ｔｅｌｌｅ（ＢＥＴ）多点法により比表面積を算出した。結果を表１に示す。

[0063] [表1]

	回復比表面積［m^2／ｇ］
実施例１	１３５３
実施例２	１５８８
比較例１	１００３
比較例２	９５１

[0064] （電池特性の評価）

各例で作製した全固体電池の定電流充放電試験を行った。定電流試験のカットオフ電位は０．８－２．２Ｖ　ｖｓ．　Ｌｉ－Ｉｎに設定し、電流密度は表２に示す条件とした。結果を図１に示す。

[0065] [表2]

サイクル	電流密度［$m\Lambda cm^{-2}$］	
	放電	充電
1〜2	0.293	0.293
3	0.293	0.586
4〜13	0.586	0.586

[0066] 図１から、実施例のように複合材料を形成する炭素材料の回復比表面積を１１００m^2／ｇ以上とすることで、全固体リチウムイオン電池のサイクル特性が優れていることが確認できる。

また、比較例１のように複合材料を形成する炭素材料の粒径が大きく、また回復比表面積も小さいと、サイクル特性が低下することが確認できる。

さらに比較例２のように、固体電解質のリン含有量が多い場合、初期の充

放電での容量変化が大きく、その後の充放電容量は一定しているものの小さくなることがわかる。これは初期の充放電において固体電解質が変質するとともに、膨張収縮することで電子伝導パス及びイオン伝導パスが切断されたため、充放電に寄与する硫黄が減少したためと考えられる。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明の正極合材は、リチウムイオン電池の正極に好適である。また、本発明のリチウムイオン電池は、例えば、パソコン、ビデオカメラ、及び携帯電話等の情報関連機器や通信機器、電気自動車等の車両に用いられる電池等に好適に用いられる。

[0068] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

この明細書に記載の文献、及び本願のパリ条約による優先権の基礎となる出願の内容を全て援用する。

請求の範囲

[請求項1] 炭素－硫黄複合体と、硫化物固体電解質と、を含む正極合材であって、

前記正極合材から、前記硫黄と前記硫化物固体電解質を除去した処理物の回復比表面積が１１００ｍ^2／ｇ以上である、正極合材。

[請求項2] 前記硫化物固体電解質が、リチウム原子、リン原子、硫黄原子及びハロゲン原子を含む、請求項１に記載の正極合材。

[請求項3] 前記硫化物固体電解質が２種以上のハロゲン原子を含む、請求項２に記載の正極合材。

[請求項4] 前記硫化物固体電解質における前記リン原子（Ｐ）の質量比（Ｐ／硫化物固体電解質）が０．２０未満である、請求項２に記載の正極合材。

[請求項5] 前記硫黄及び前記硫黄の放電生成物中の硫黄の合計質量（Ｓ）が２０質量％以上である、請求項１～４のいずれかに記載の正極合材。

[請求項6] 炭素材料と硫黄を複合化し、炭素－硫黄複合体を得る工程Ａと、

前記炭素－硫黄複合体と硫化物固体電解質を混合粉砕し、正極合材を得る工程Ｂと、を含み、

前記工程Ｂにおいて、前記正極合材から、前記硫黄と前記硫化物固体電解質を除去した処理物の回復比表面積が１１００ｍ^2／ｇ以上となるように調製する、正極合材の製造方法。

[請求項7] 前記炭素材料の平均粒径が５０μｍ以下である、請求項６に記載の製造方法。

[請求項8] 前記炭素材料の比表面積が２３００ｍ^2/g以上である、請求項６又は７に記載の製造方法。

[請求項9] 前記工程Ｂの混合粉砕を遊星型ボールミルで実施する、請求項６～８のいずれかに記載の製造方法。

[請求項10] 請求項６～９のいずれかに記載の製造方法により得られる正極合材。

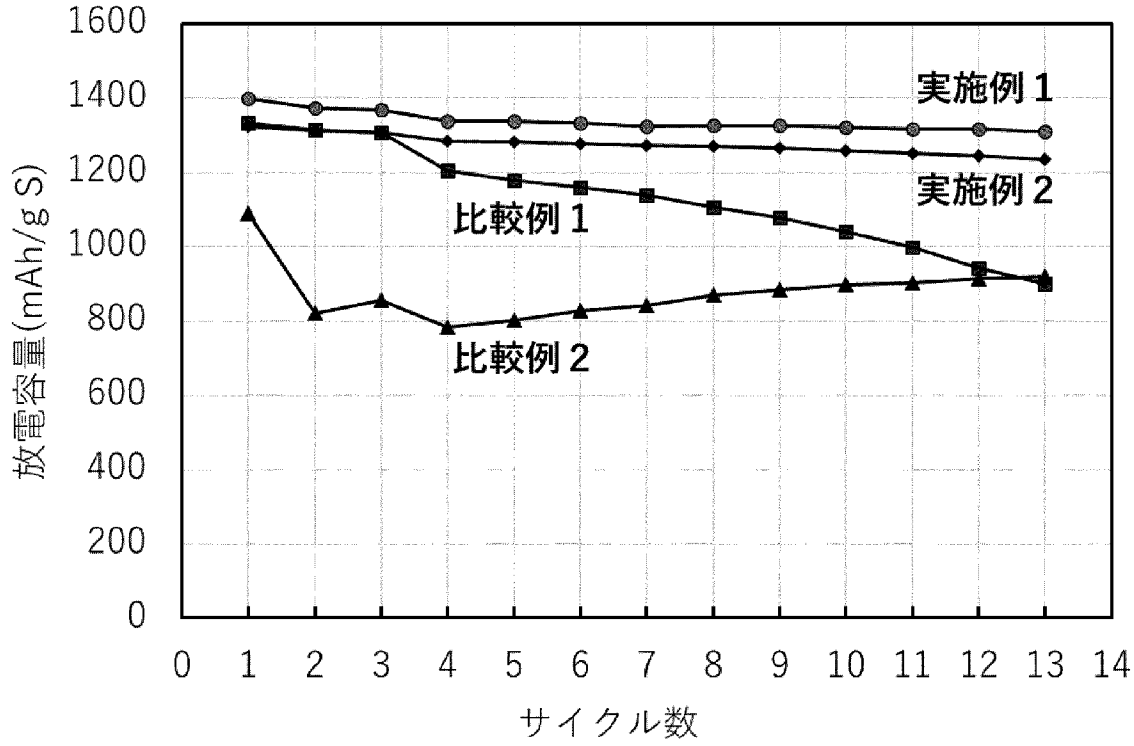
[請求項11] 請求項１～５及び請求項１０のいずれかに記載の正極合材からなる正極。

[請求項12] 厚さが３５μｍ以上である、請求項１１に記載の正極。

[請求項13] 硫黄と硫化物固体電解質を除去した処理物の回復比表面積が１１００ｍ^2／ｇ以上である、正極。

[請求項14] 請求項１１～１３のいずれかに記載の正極を含む、リチウムイオン電池。

[図1]


1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
放電容量(mAh/g S)
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
サイクル数
実施例１
実施例２
比較例１
比較例２

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/007584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/136(2010.01)i; ***H01M 4/36***(2006.01)i; ***H01M 4/58***(2010.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i
FI: H01M4/136; H01M4/36 A; H01M4/58; H01M4/62 Z

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)

H01M4/136; H01M4/36; H01M4/58; H01M4/62

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
X	JP 2014-17240 A (NAGASE CHEMTEX CORP.) 30 January 2014 (2014-01-30) claims 1, 7, paragraphs [0059], [0061], [0064], table 1, example 1	1, 4–7, 9–14
Y	claims 1, 7, paragraphs [0059], [0061], [0064], table 1, example 1	2-3, 8
X	JP 2015-72781 A (NAGASE CHEMTEX CORP.) 16 April 2015 (2015-04-16) claim 1, paragraphs [0072]-[0073], [0100], table 1	1, 4-5, 11-14
Y	claim 1, paragraphs [0072]-[0073], [0100], table 1	2-3, 8
Y	WO 2022/075471 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 14 April 2022 (2022-04-14) paragraphs [0108], [0118]	2-3

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
09 May 2024	**28 May 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/007584

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2014-17240 A	30 January 2014	(Family: none)	
JP 2015-72781 A	16 April 2015	US 2016/0118660 A1 paragraphs [0165], [0179], [0207], table 2 WO 2014/203575 A1 EP 3012887 A1 TW 201501399 A CN 105308774 A KR 10-2016-0005102 A	
WO 2022/075471 A1	14 April 2022	US 2023/0378525 A1 paragraphs [0185]-[0187], [0199] EP 4227276 A1 CN 116348427 A KR 10-2023-0079084 A TW 202224248 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/007584

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i
FI: H01M4/136; H01M4/36 A; H01M4/58; H01M4/62 Z

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））

H01M4/136; H01M4/36; H01M4/58; H01M4/62

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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	JP 2014-17240 A (ナガセケムテックス株式会社) 30.01.2014 (2014-01-30) 請求項１，７，段落００５９，００６１，００６４，表１，実施例１	1,4-7,9-14
Y	請求項１，７，段落００５９，００６１，００６４，表１，実施例１	2-3,8
X	JP 2015-72781 A (ナガセケムテックス株式会社) 16.04.2015 (2015-04-16) 請求項１，段落００７２－００７３，０１００，表１	1,4-5,11-14
Y	請求項１，段落００７２－００７３，０１００，表１	2-3,8
Y	WO 2022/075471 A1 (出光興産株式会社) 14.04.2022 (2022-04-14) 段落０１０８，０１１８	2-3

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
09.05.2024	28.05.2024

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）

松嶋　秀忠 4M 9836

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/JP2024/007584

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-17240 A	30.01.2014	（ファミリーなし）	
JP 2015-72781 A	16.04.2015	US 2016/0118660 A1 段落０１６５，０１７９，０２０７，表２ WO 2014/203575 A1 EP 3012887 A1 TW 201501399 A CN 105308774 A KR 10-2016-0005102 A	
WO 2022/075471 A1	14.04.2022	US 2023/0378525 A1 段落０１８５－０１８７，０１９９ EP 4227276 A1 CN 116348427 A KR 10-2023-0079084 A TW 202224248 A	