(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
2016 年 5 月 6 日(06.05.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/068043 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
C01B 17/26 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0569* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/079981

(22) 国際出願日: 2015 年 10 月 23 日(23.10.2015)

(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 2014-218504 2014 年 10 月 27 日(27.10.2014) JP

(71) 出願人: 国立大学法人 横浜国立大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台７９番１号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 渡邉 正義(WATANABE Masayoshi); 〒2408501 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 Kanagawa (JP). 獨古 薫(DOKKO Kaoru). 李 ▲テツ▼(LI Zhe). 張 世国(ZHANG Shiguo).

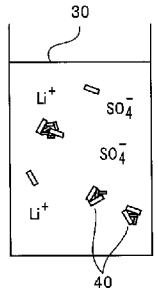
(74) 代理人: 伊藤 進(ITOH Susumu); 〒1600023 東京都新宿区西新宿七丁目４番４号 武蔵ビル Tokyo (JP).

[続葉有]

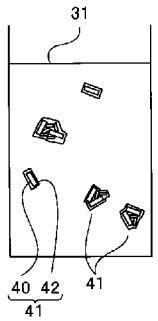
(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY, CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY, AND LITHIUM-SULFUR BATTERY

(54) 発明の名称 : リチウム硫黄電池のカソード材料の製造方法、リチウム硫黄電池のカソード材料、およびリチウム硫黄電池

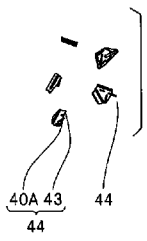
[図3A]



[図3B]



[図3C]



(57) **Abstract**: An objective of the present invention is to provide a simple method for producing a cathode material for a high-performance lithium-sulfur battery. This method for producing a cathode material for a lithium-sulfur battery comprises, in the following order, a step for producing a first dispersant in which carbon particles are dispersed in a lithium sulfate solution, a step for adding, to the first dispersant, a solvent in which lithium sulfate does not dissolve, a step for separating precursor particles from the first dispersant to which the solvent was added, and a step for heating the precursor particles in an inert atmosphere to produce cathode active material particles.

(57) 要約: 本発明は、高性能なリチウム硫黄電池のカソード材料の容易な製造方法を提供することを目的の一つとする。 本発明のリチウム硫黄電池のカソード材料の製造方法は、炭素粒子が硫酸リチウム溶液に分散している第１の分散液を作製する工程と、硫酸リチウムが溶解しない溶媒を、前記第１の分散液に加える工程と、前記溶媒を加えた前記第１の分散液から前駆体粒子を分離する工程と、前記前駆体粒子を、不活性雰囲気下で加熱し、カソード活物質粒子とする工程と、を順に具備する。

WO 2016/068043 A1

(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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

リチウム硫黄電池のカソード材料の製造方法、リチウム硫黄電池のカソード材料、およびリチウム硫黄電池

技術分野

[0001] 本発明は、（硫化リチウム／炭素）複合体からなるリチウム硫黄電池のカソード材料の製造方法、前記製造方法で製造されたリチウム硫黄電池のカソード材料、および前記カソード材料を有するリチウム硫黄電池に関する。

背景技術

[0002] カソード材料として硫黄を有するリチウム硫黄二次電池の理論容量は、１６７２ｍＡｈ／ｇであり、普及しているカソード活物質としてＬｉＣｏＯ$_2$等を有するリチウム二次電池の理論容量１３７ｍＡｈ／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。

[0003] 日本国特開２０１３－２２９２２７号公報には、硫酸リチウム粒子と炭素粒子との混合物を８３０℃に加熱することで、硫酸リチウムを還元し、炭素粒子と硫化リチウム粒子とからなるカソード材料を製造する方法が開示されている。

[0004] しかし、硫酸リチウムを含む微粒子と炭素微粒子とを均一に混合しながら高温に加熱することは容易ではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１３－２２９２２７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の実施形態は、高性能なリチウム硫黄電池のカソード材料の容易な製造方法、前記製造方法で製造されたカソード材料、および前記カソード材

料を有するリチウム硫黄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

[0007] 実施形態のリチウム硫黄電池のカソード材料の製造方法は、炭素粒子が硫酸リチウム溶液に分散している第１の分散液を作製する工程と、硫酸リチウムが溶解しない溶媒を前記第１の分散液に加える工程と、前記溶媒を加えた前記第１の分散液から前駆体粒子を分離する工程と、前記前駆体粒子を、不活性雰囲気下で加熱し、活物質粒子とする工程と、を順に具備する。

[0008] 別の実施形態のリチウム硫黄電池のカソード材料は、炭素粒子が硫酸リチウム溶液に分散している第１の分散液を作製する工程と、硫酸リチウムが溶解しない溶媒を前記第１の分散液に加える工程と、前記溶媒を加えた前記第１の分散液から前駆体粒子を分離する工程と、前記前駆体粒子を、不活性雰囲気下で加熱し、カソード活物質粒子とする工程と、を順に具備する製造方法により製造される。

[0009] また別の実施形態のリチウム硫黄電池は、炭素粒子が硫酸リチウム溶液に分散している第１の分散液を作製する工程と、硫酸リチウムが溶解しない溶媒を前記第１の分散液に加える工程と、前記溶媒を加えた前記第１の分散液から前駆体粒子を分離する工程と、前記前駆体粒子を、不活性雰囲気下で加熱し、カソード活物質粒子とする工程と、を順に具備する製造方法で製造されたカソード材料を有する。

[0010] また別の実施形態のリチウム硫黄電池のカソード材料は、外面に硫化リチウムが形成された炭素粒子からなる（硫化リチウム／炭素）複合体を有する。

[0011] また別の実施形態のリチウム硫黄電池は、外面に硫化リチウムが形成された炭素粒子からなる（硫化リチウム／炭素）複合体を有するカソード材料を有する。

発明の効果

[0012] 本発明の実施形態によれば、高性能なリチウム硫黄電池のカソード材料の容易な製造方法、高性能なリチウム硫黄電池のカソード材料、および高性能

なカソード材料を有するリチウム硫黄電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施形態の電池の構成を示す断面図である。

[図2]実施形態の電池のカソード材料の製造方法のフローチャートである。

[図3A]実施形態の電池のカソード材料の製造方法を説明するための模式図である。

[図3B]実施形態の電池のカソード材料の製造方法を説明するための模式図である。

[図3C]実施形態の電池のカソード材料の製造方法を説明するための模式図である。

[図4A]実施形態の電池の炭素粒子のＳＥＭ写真である。

[図4B]実施形態の電池の炭素粒子のＳＥＭ写真である。

[図5]実施形態の電池の前駆体粒子のＳＥＭ写真である。

[図6A]実施形態の電池の前駆体粒子のＳＥＭ写真である。

[図6B]図６Ａの前駆体粒子の四角内の炭素分布を示す図である。

[図6C]図６Ａの前駆体粒子の四角内の硫黄分布を示す図である。

[図7A]実施形態の電池の活物質粒子のＳＥＭ写真である。

[図7B]実施形態の電池の活物質粒子のＳＥＭ写真である。

[図8]実施形態の電池の活物質粒子の炭素のＳＥＭ写真である。

[図9]実施形態の電池の充放電試験結果を示すグラフである。

[図10]実施形態の電池の充放電試験結果を示すグラフである。

[図11]第２実施形態の電池のカソード材料の製造方法のフローチャートである。

[図12]第２実施形態の電池の活物質粒子のＳＥＭ写真である。

[図13]第２実施形態の電池の充放電試験結果を示すグラフである。

[図14]第２実施形態の電池の充放電試験結果を示すグラフである。

[図15]第３実施形態の電池の構成を示す構成図である。

[図16]第３実施形態の電池の充放電試験結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] ＜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」という）１０は、カソード１１と、アノード１２と、セパレータ１３と、電解液１４と、を具備する。カソード（正極）１１は（硫化リチウム／炭素）複合体を含むカソード活物質層１１Ａと集電体１１Ｂとからなる。アノード（負極）１２は金属リチウムからなる。

[0015] ＣＲ２０３２コイン型の電池１０では、カソード１１とアノード１２とは、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２０に封入されている。すなわち、アノード１２の上にスペーサ２１、スプリング２２が配設され、ふた２３でコインセルケース２０は封止されている。なお、コインセルケース２０の側壁にはガスケット２４が介装されている。

[0016] アノード１２のアノード活物質層１２Ａは以下の（式１）に示すように、充電／放電する。

[0017] $Li^+ + e^- \leftarrow$（放電）$\leftrightarrow$（充電）$\rightarrow Li$ （式１）

一方、カソード１１のカソード活物質層１１Ａは、リチウムイオンを吸蔵放出可能なカソード活物質として、以下の（式２）に示すように硫黄を有する。

[0018] $S_8 + 16Li^+ + 16e^- \leftarrow$（充電）$\leftrightarrow$（放電）$\rightarrow 8Li_2S$ （式２）

充電開始型、すなわち初期状態が放電状態の電池１０では、アノード１２はアノード活物質として金属リチウムを含み、カソード１１はカソード活物質として硫化リチウムを含む。

[0019] 電解液１４は、従来のリチウムイオン電池にも用いられている各種の溶媒からなる。中でも、エーテルとリチウム塩とが錯体を形成した非プロトン性溶媒和イオン液体は、難揮発性、低粘性、高リチウムイオン濃度、高いリチウムイオン導電性を有するため、特に好ましく用いられる。また、前記非プ

ロトン性溶媒和イオン液体に、溶媒を添加し、希釈した電解液も用いることができる。前記、添加溶媒には、エーテルとリチウム塩とが形成した錯体の構造を壊さない溶媒が好ましく用いられる。このような添加溶媒としては、フッ素系の溶媒である　$HF_2CF_2CH_2C-O-CF_2CF_2H$、及び、$F_3CH_2C-O-CF_2CF_2H$などのハイドロフルオロエーテル（HFE）が例示される。

[0020] カソード１１とアノード１２との間に配置されているセパレータ１３としては、例えば、ガラス繊維、ポリマーからなる多孔性シートおよび不織布を挙げることができる。

[0021] 充電開始型の電池１０では、カソード１１（カソード活物質）は、特に、炭素粒子の外面に硫化リチウムが形成されている（硫化リチウム／炭素）複合体（Li_2S　ｏｎ　Ｃａｒｂｏｎ）４４を有する。詳細は後述するが、外面に硫酸リチウム４２が析出している炭素粒子４０（図３Ｂ）である前駆体粒子４１が硫酸リチウム溶液に炭素粒子４０が分散している第１の分散液３０（図３Ａ）から作製される。そして前駆体粒子４１が不活性雰囲気下で高温に加熱されることで（硫化リチウム４３／炭素４０Ａ）複合体（活物質粒子）４４（図３Ｃ）は、製造される。

[0022] 硫化リチウムは導電率が低いが、電池１０のカソード１１では、硫化リチウムが導電率の高い炭素粒子と複合化されているため、電池１０は充放電特性が良く高性能である。

[0023] なお、図３Ａ～図３Ｃでは模式的に炭素粒子４０、４０Ａを偏平体および偏平体の凝集体（aggregate）として表示しているが、炭素粒子は球形または無定型等であってもよい。なお、（硫化リチウム４３／炭素４０Ａ）複合体４４（図３Ｃ）は後述するように還元反応時に二酸化炭素が放出されるため、硫化リチウム４３に貫通孔やひび割れがあったり、または、複数の小片に分割されていたりしてもよい。

[0024] （硫化リチウム／炭素）複合体４４の炭素４０Ａは、外面に硫化リチウムが形成されている。ここで「形成」とは外面に析出した硫酸リチウムが還元

反応により硫化リチウムに変化していることを意味し、例えば、単に物理的に固着している、日本国特開２０１３－２２９２２７号公報記載の構成とは異なることを示している。

[0025] ＜製造方法＞

次に、図２に示すフローチャートに沿って、リチウム硫黄系二次電池である電池１０のカソード材料の製造方法について説明する。

[0026] ＜ステップＳ１１＞分散液調製

図３Ａに示すように、硫酸リチウム溶液に炭素粒子４０が分散された第１の分散液３０が作製される。

[0027] 硫酸リチウム溶液、すなわち、リチウムイオンと硫酸イオンを含む溶液は、第１の溶媒に固体の硫酸リチウム１水和物を溶解することで作製される。第１の溶媒としては、硫酸リチウム１水和物の溶解度が高く、安価安全である水を用いることが好ましい。

[0028] 例えば、１．６ｇの硫酸リチウム１水和物が、７０ｍＬの水に溶解されて、硫酸リチウム水溶液３０が作製される。

[0029] 炭素粒子４０としては、特に限定されないが、例えば、グラフェンが積層されたグラフェン積層微小板（以下「ＧＮＰ」という）、多孔質炭素材料、アセチレンブラック、逆オパール炭素、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、カーボンブラック、グラファイトなどが挙げられる。これらの炭素粒子は、１種で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよいし、凝集体を形成している２次粒子でもよい。これらの中でも、取り扱いが容易で比較的低価格のため、図４Ａ、図４Ｂに示すように、ＧＮＰ（Strem Chemicals社製、CAS No.1034343-98-0）が凝集して２次粒子となっているグラフェン積層微小板凝集体（以下「ＧＮＡｓ」という）が好ましい。

[0030] ＧＮＰは、グラフェンが数十層から数百層、積層された略矩形の偏平体であり、最大厚さは例えば数μｍ程度である。ＧＮＰは、微細粒子であるため、比表面積が７５０ｍ^2／ｇであるが、比表面積が２００ｍ^2／ｇ以上のＧＮＰであれば、グラフェン積層数が少なく特に導電率が高い。なお、比表面積

の上限は、コストおよび技術的には、例えば、３０００ｍ^2／ｇ程度である。

[0031] なお、図４Ａ、図４Ｂに示したＧＮＡｓでは、粒子径（２次粒子径）が、０．３μｍ～７μｍである。

[0032] （硫酸リチウム１水和物１．６ｇ／水７０ｍＬ）の硫酸リチウム水溶液に、０．４８ｇの炭素粒子４０（ＧＮＡｓ）が加えられ、超音波による攪拌が２時間行われた後に、さらに４時間の機械攪拌が行われて、硫酸リチウム溶液に炭素粒子４０が分散している第１の分散液３０が作製される。

[0033] なお、第１の分散液３０の作製においては、水に炭素粒子４０と硫酸リチウムとを略同時に加えてもよいし、炭素粒子分散水に硫酸リチウムを加えて溶解しても良い。

[0034] ＜ステップＳ１２＞メタノール滴下

硫酸リチウムが溶解しない沈殿剤である第２の溶媒が第１の分散液３０に加えられる。すると、図３Ｂに示すように炭素粒子４０の外面に硫酸リチウム４２が析出する。言い替えれば、第１の分散液３０が、硫酸リチウム４２が外面に形成された炭素粒子４０からなる前駆体粒子である（硫酸リチウム／炭素）複合体４１が水に分散した第２の分散液３１に変化する。

[0035] 第２の溶媒としては、硫酸リチウムが殆ど溶解しない、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトン、アセトニトリル、ジエチルエーテルなどが挙げられる。これらの第２溶媒は、１種で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。これらの中でも、メタノール、エタノールなどのアルコールが好ましく、安全性および価格の点から、エタノールが特に好ましい。

[0036] 例えば、（硫酸リチウム１水和物１．６ｇ／水７０ｍＬ）の硫酸リチウム水溶液に、０．４８ｇの炭素粒子４０（ＧＮＡｓ）が分散している第１の分散液３０を機械攪拌しながら、８００ｍＬのエタノールが１分間に２００滴の割合で滴下される。なお、エタノール１滴は、約０．０５ｍＬである。

[0037] 沈殿剤であるエタノールの添加により、水に溶解していた硫酸リチウム（リチウムイオン／硫酸イオン）は、炭素粒子４０を核として析出（結晶化）

する。すなわち図３Ｂに示すように、外面に硫酸リチウム１水和物４２が析出した炭素粒子４０である（硫酸リチウム／炭素）複合体４１（Li_2SO_4 on Carbon）が作製される。なお、凝集している複数の炭素粒子の外面に硫酸リチウムが析出したり、分散していた炭素粒子の表面に硫酸リチウムが厚く析出し結合したりすることにより、複数の炭素粒子からなる２次粒子の周囲が硫酸リチウムにより覆われている凝集体となる場合もある（図５）。

[0038] 図４Ａ、図４Ｂに示した粒径が０．３μｍ～７μｍのＧＮＡｓ（炭素粒子４０）は、硫酸リチウムの析出反応により粒径が増加し、図５に示すように、粒径が１．０μｍ～１０．０μｍ（平均粒径ｄ５０＝６．５μｍ）の（硫酸リチウム／炭素）複合体（前駆体粒子）４１となった。なお、粒径は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真から測定した。平均粒径ｄ５０は、３０個の粒子の粒径の算術平均値である。

[0039] 図６Ｂおよび図６Ｃに、図６Ａに示した（硫酸リチウム／炭素）複合体４１の四角内の、炭素分布（図６Ｂ）または硫黄分布（図６Ｃ）を示すＥＤＸ分析（エネルギー分散型Ｘ線分光法）を示す。図６Ｂおよび図６Ｃから、炭素の周囲に均一に硫黄が分布しており、炭素粒子４０を核として硫酸リチウムが析出していることがわかる。

[0040] ＜ステップＳ１３＞分離（乾燥）

第２の分散液３１を濾過し、エタノールにて洗浄し、真空乾燥（４０℃）を１２時間行うことで。硫酸リチウムが外面上に析出した炭素粒子からなる黒色粉末（Li_2SO_4－ＧＮＡｓ　Ｍｉｘ）である前駆体粒子４１が得られる。なお、濾過しないで、分散液の温度を上げて溶媒を蒸発させて前駆体粒子４１を分離してもよい。

[0041] ＜ステップＳ１４＞熱処理還元

前駆体粒子４１（図３Ｂ、図５）を不活性雰囲気下で約８００℃に加熱することで、活物質粒子４４である（硫化リチウム／炭素）複合体（図３Ｃ、図７Ａ、図７Ｂ）が作製される。

[0042] すなわち、以下の（式３）に示すように硫酸リチウムは炭素により還元さ

れ硫化リチウムとなる。

[0043] $Li_2SO_4 + 2C \rightarrow Li_2S + 2CO_2$ （式３）

不活性雰囲気としては、例えば、アルゴンおよび窒素等の不活性ガス中、または、真空中である。

[0044] 図示しないが、熱重量－質量同時分析装置（ＴＧ－ＭＳ）を用いた測定により、（硫酸リチウム／炭素）複合体４１は、８４℃～１３４℃で吸着水と硫酸リチウム結晶水とが離脱し、７８１℃にて（式３）の反応によるCO_2発生が確認された。すなわち、還元反応のための加熱は、不活性雰囲気下で、７５０℃以上８５０℃以下で行えばよい。７５０℃以上であれば還元反応が短時間に十分に進行し、８５０℃以下であれば、酸化反応等の好ましくない副反応が生じにくい。

[0045] ＴＧ－ＭＳの結果を基に、（硫酸リチウム／炭素）複合体４１を、チューブ炉にアルゴンを流しながら加熱処理を行った。昇温条件は以下の（Ａ）から（Ｆ）の通りである。

[0046] （Ａ）３０℃１時間、（Ｂ）１０℃／分で２００℃まで昇温、（Ｃ）２００℃で１時間、（Ｄ）１０℃／分で７８１℃まで昇温、（Ｅ）７８１℃で２時間、（Ｆ）自然冷却

（硫酸リチウム／炭素）複合体４１の炭素粒子４０は、（式３）に示した還元反応により消費されるため、小さくなる。残った炭素粒子４０Ａは、硫化リチウムの電子伝導性の担体としての機能を有する。

[0047] ここで、図７Ａ、図７Ｂに示すように、粒径が１μｍ～１０μｍ（平均粒径ｄ５０＝６．５μｍ）の（硫化リチウム／炭素）複合体４４は、外面の一部から偏平なＧＮＰが突出している場合がある。これは、硫酸リチウムに外面が覆われていた凝集体（前駆体粒子４１）が還元反応により発生した二酸化炭素により粉砕されたためと推定される。すなわち、（硫化リチウム／炭素）複合体（活物質粒子）４４は、（硫酸リチウム／炭素）複合体（前駆体粒子）４１の炭素粒子４０と異なり、炭素粒子４０Ａは一部の外面が硫化リ

チウムに覆われていないこともある。

[0048] 言い替えれば、実施形態のリチウム硫黄電池のカソード材料は、活物質粒子４４の外面に炭素粒子４０Ａの一部が露出していることがある。

[0049] 硫化リチウムはメタノールに溶解する。このため、（硫化リチウム／炭素）複合体４４をメタノールで洗浄することにより、還元反応により消費されず残った炭素粒子４０Ａを観察することができる。

[0050] 図８に示すように、炭素粒子として、ＧＮＡｓを用いた実施形態では、ＧＮＡｓを構成するＧＮＰの厚さが薄くなっている。

[0051] また、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）による測定では、還元反応前のあるＧＮＰの厚さは、９０ｎｍであったが、還元反応後の別のＧＮＰでは、１．０ｎｍ～１．３ｎｍであった。

[0052] なお、メタノール洗浄前後の重量測定から、（硫化リチウム／炭素）複合体４４の７８重量％が硫化リチウムであり、２２重量％がＧＮＡｓであることが判明した。

[0053] ＜評価＞

次に、（硫化リチウム／炭素）複合体４４からなるカソード材料を用いて電池１０が作製され、充放電特性が評価された。

[0054] 評価はアノード４０に金属リチウムを用いた。すなわち、アノード４０は、厚さ２００μｍのリチウム金属板を、厚さ５００μｍのステンレスディスクに、貼り付けることで作製した。

[0055] カソード活物質作製には、（硫化リチウム／炭素）複合体（活物質粒子）７７重量％に、導電剤であるカーボンブラック（Ｓｕｐｅｒ－Ｐ）１３重量％と、硫化リチウムと親和性の高い結着剤であるポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）１０重量％とを、混合した、

すでに説明したように、（硫化リチウム／炭素）複合体４４の７８．３重量％が硫化リチウムであるため、上記混合物の、（硫化リチウム／炭素）複合体７７重量％は、硫化リチウム６０重量％とＧＮＡｓ１７重量％とからなる。そして、上記混合物の炭素成分はカーボンブラック１３重量％とＧＮＡ

ｓ１７重量％とからなり、合計で３０重量％である。

[0056] カソード１１は、上記混合物を熱処理した後に適量のＮＭＰ（Ｎ－メチル－２－ピロリドン）を加え混錬したスラリーを、アルミニウム箔からなる集電体１１Ｂに塗布し、乾燥／プレスすることで作製された。

[0057] なお、集電体１１Ｂ、１２Ｂ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を用いることができる。また、導電性を有する樹脂また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５～３０μｍである。

[0058] セパレータ１３は厚さ２００μｍのガラスフィルタ（東洋濾紙社製：ＧＡ－５５）である。電解液１４は、エーテルとリチウム金属塩とが錯体を形成した非プロトン性溶媒和イオン液体を、溶媒で希釈した。エーテルとしては、テトラグライム（Ｇ４：テトラエチレングリコールジメチルエーテル）を、リチウム金属塩としては、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド（ＬｉＴＦＳＡ)を、溶媒としてはリチウムの４倍モルのハイドロフルオロエーテル（ＨＦＥ）を用いた。すなわち、電解液１４は、化学式で示すと、［Ｌｉ（Ｇ４）$_1$］［ＴＦＳＡ］－４ＨＦＥで示される。

[0059] 非プロトン性溶媒和イオン液体のエーテルとして、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ：和光純薬工業社製）、及び、キシダ化学社製のモノグライム（Ｇ１：１，２‐ジメトキシエタン）、ジグライム（Ｇ２：ジエチレングリコールジメチルエーテル）、トリグライム（Ｇ３：トリエチレングリコールジメチルエーテル）、テトラグライム（Ｇ４：テトラエチレングリコールジメチルエーテル）を用いることができる。ＴＨＦ、Ｇ１、Ｇ２、Ｇ３、Ｇ４は、それぞれ一分子中にエーテル酸素[O]を、１個、２個、３個、４個、５個有する。

[0060] 硫黄を活物質とする二次電池の放電反応では硫黄がLi_2Sまで還元される過程で、リチウムポリスルフィドと呼ばれる（Li_2S_N：Li_2S_8、Li_2S

$_4$、Li_2S_2）の化学種を経由する。溶媒和イオン液体は、リチウムポリスルフィドに対する溶解度が極めて低いため、リチウム／硫黄二次電池に用いると高サイクル特性を実現できる。

[0061] 非プロトン性溶媒和イオン液体を希釈するハイドロフルオロエーテルとしては、例えば、以下に示すダイキン工業社製溶媒のいずれかを好ましく用いることができる。

[0062] $HF_2CF_2CH_2C-O-CF_2CF_2H$

$F_3CH_2C-O-CF_2CF_2H$

溶媒の添加量は、例えば、イオン伝導率（３０℃）が、０．１ｍＳ／ｃｍ以上、粘度（３０℃）が、１０ｍＰａ・ｓ以下となるように設定される。

[0063] 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を介して積層し電解液１４を注入した後、コインセルケース２０（ＳＵＳ３０４、厚さ３．２ｍｍ）に封入し、アノード１２の上にスペーサ２１を載置した。スペーサ２１の上にスプリング２２を配置した。スプリング２２の上から蓋２３でコインセルケース２０を封止した。

[0064] 充放電試験は、３０℃、電流密度、１／１２Ｃ（１Ｃ＝１１６６ｍＡ／ｇ－Li_2S）にて行った。１回目の充電だけは活性化のため、４．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）まで行い、以降の充放電は１．５Ｖ～３．５Ｖにて行った。

[0065] 図９に示すように、１回目の充電ではLi_2Sの活性化に伴い４．２Ｖに平坦部が出現したが、図１０に示したように充電容量は１１１６ｍＡｈ／ｇであり、Li_2Sの理論容量１１６６ｍＡｈ／ｇと、ほぼ等しい値が得られた、

放電では、２．２Ｖおよび２．０Ｖに平坦部が出現した。２．２Ｖ平坦部は硫黄（S_6）から（Li_2S_N：４≦N≦８）への還元反応に相当する。そして、２．０Ｖ平坦部は（Li_2S_N：４≦N≦８）から、Li_2S_2さらにLi_2Sへの還元反応に相当する。

[0066] なお、２回目以降の充電における２．３Ｖ付近の平坦部は、Li_2Sの酸化

反応に相当する。

[0067] そして、図１０に示すように、初期放電容量は６９３ｍＡｈ／ｇと高く、５０回充放電試験（５０サイクル）後でも４９７ｍＡｈ／ｇであった。そして、５０サイクルの平均クーロン効率は９５％であった。

[0068] （硫化リチウム／炭素）複合体４４の組成比は、第１の分散液３０の作製時の硫酸リチウム１水和物と炭素粒子との混合比で略決定される。第１の分散液３０の硫酸リチウム１水和物に対する炭素粒子４０の重量比（炭素粒子重量／硫酸リチウム１水和物重量）は、上記実施形態では、０．３０（０．４８ｇ／１．６０ｇ）であったが、０．２０以上０．４０未満が好ましい。前記下限以上であれば、（硫化リチウム／炭素）複合体４４の、炭素含有量が１０重量％以上となり、高い導電率が得られるため、充放電特性が良い。また、前記上限未満であれば炭素含有量が３０重量％以下となり、硫化リチウム含有率が高く、高容量が得られる。

[0069] 次に、電池１０と略同じ構成で、（硫化リチウム／炭素）複合体４４とカーボンブラックとを含むカソード活物質（混合物）に含まれる炭素成分の含有率を同じ３０重量％であるが、（硫化リチウム／炭素）複合体４４に含まれる炭素（炭素粒子４０Ａ）とカーボンブラックとの混合比を替えて電池を作製し充放電特性を評価した。

[0070] カーボンブラックが１０重量％以上１５重量％以下、すなわち、カーボンブラック／炭素粒子４０Ａの重量比が、０．３３以上０．５０以下では、カーボンブラック１３重量％の場合と略同じ高特性が確認された。しかし、カーボンブラックが１０重量％未満および１５重量％超では、いずれの場合も、１回目の充電における平坦部が４．４Ｖ以上に上昇し、Li_2Sの活性化が容易ではなくなった。また充電容量および５０回充放電試験の結果も低下する傾向であった。

[0071] これは（硫化リチウム／炭素）複合体４４に含まれる炭素が、硫化リチウムへの集電に寄与するのに対して、カーボンブラックは、（硫化リチウム／炭素）複合体間の電子伝導性を改善するため、両者の混合比に最適値が存在

することを示している。

[0072] また、実施形態のアルカリ金属／硫黄二次電池１０は、カソード１１とアノード１２とをセパレータ１３を介して離間して配置し、セパレータ内に電解液１４を含ませてセルを構成しているが、このセルを複数個積層または巻回してケースに収容した構造でもよい。カソードおよびアノードの集電体は、それぞれケース外部に引き出され、タブ（端子）に電気的に接続される。

[0073] ＜第２実施形態＞

次に、カソード材料として活物質粒子４４Ａを有するリチウム硫黄電池１０Ａ等について説明する。本実施形態のリチウム硫黄電池１０Ａ等は、リチウム硫黄電池１０等と類似しているので同じ構成要素には同じ符号を付し説明は省略する。

[0074] 図１１のフローチャートに示すように、電池１０Ａのカソード材料の製造方法においては、ステップＳ１４の前駆体粒子４１を活物質粒子４４とする熱処理の後に、活物質粒子４４の粒径を小さくする工程（ステップＳ１５）を更に具備する。

[0075] ステップＳ１５において、活物質粒子４４は機械的な粉砕処理である遊星ボールミル処理により、より粒径の小さい活物質粒子４４Ａになる。

[0076] 例えば、図７Ｂおよび図１２に示すように、粒径が１．０μｍ～１０．０μｍ（平均粒径ｄ５０＝６．５μｍ）であった活物質粒子４４は、遊星ボールミル処理により、粒径が０．６８μｍ～１．０８μｍ（平均粒径ｄ５０＝０．８５μｍ）の（硫化リチウム／炭素）複合体（活物質粒子）４４Ａに粉砕された。粉砕処理は、露点－９５℃のアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で行われた。

[0077] （硫化リチウム／炭素）複合体として、活物質粒子４４Ａを用いて第１実施形態の電池１０と同じ方法／構成の電池１０Ａが作製された。

[0078] 図１３に示すように、電池１０Ａの充放電特性では、粒径の大きい（硫化リチウム／炭素）複合体４４を有する電池１０と比較して、第１回充電工程における過電圧が、４．２Ｖから２．９Ｖに大きく減少した。

[0079] さらに図１４に示すように、電池１０Ａの初期放電容量は８１２ｍＡｈ／ｇと、電池１０よりも高く、５０回充放電試験（５０サイクル）後でも５８８ｍＡｈ／ｇであった。そして、電池１０Ａの５０サイクルの平均クーロン効率も、電池１０よりも高く、９７％であった。

[0080] ステップＳ１５の処理条件、具体的には、処理時間を変えて評価を行った結果、電池１０Ａが電池１０よりも良好な特性を有するのは、活物質粒子４４Ａの平均粒径ｄ５０が１μｍ以下となったためであることが判明した。なお、活物質粒子４４Ａの平均粒径ｄ５０が０．１μｍ未満では、カーボンブラック等と混合しカソード材料（混合物）を作製するときに、高密度に分散することが容易ではなかった。

[0081] なお、ステップＳ１１（分散液調製）の前に、炭素粒子４０を機械的に粉砕し粒径を小さくする工程を行うことで、熱処理工程（Ｓ１４）で作製される活物質粒子の粒径を小さくすることもできる。しかし、この方法で作製された粒径１μｍ以下の活物質粒子を有する電池は、電池１０Ａよりも特性が良くはなかった。

[0082] このため、電池１０Ａの特性が電池１０よりも良かったのは、活物質粒子の表面積が増加したためだけでなく、機械的粉砕処理により、外面に、硫化リチウムより導電率が低い炭素粒子４０Ａの表面が露出したためと考えられる。

[0083] 機械的な粉砕処理は、機械的な処理であれば、例えば、回転ボールミル、振動ボールミル、またはジェットミル等でもよい。また、ボールミルのボールとしては、アルミナ球石、天然ケイ石、鉄球、ジルコニアボール等が用いられる。また、例えば、粒径１μｍ以下とするための、回転速度は、５００～２０００ｒｐｍであり、処理時間は１時間～７２時間である。

[0084] 以上の説明のように、本実施形態の、活物質粒子の粒径を小さくする工程をさらに具備する製造方法によれば、活物質粒子の粒径が１μｍ以下となるため、より高性能なリチウム硫黄電池等を製造できる。さらに、上記工程は、前駆体粒子を活物質粒子とする工程の後に行われる、機械的な粉砕処理で

あると、活物質粒子の外面に炭素粒子の一部が露出するため、より好ましい。

[0085] ＜第３実施形態＞

次に、アノード材料としてグラファイトを有するリチウム硫黄電池１０Ｂ等について説明する。本実施形態のリチウム硫黄電池１０Ｂ等は、リチウム硫黄電池１０等と類似しているので同じ構成要素には同じ符号を付し説明は省略する。

[0086] 図１５に示すように、電池１０Ｂは、アノード１２にアノード活物質として、単体炭素であるグラファイトを有する。カソード１１は、粉砕処理された（硫化リチウム／炭素）複合体である活物質粒子４４Ａを有し、電解液１４は、エーテルとリチウム塩とが錯体を形成した非プロトン性溶媒和イオン液体である。

[0087] グラファイトはリチウムイオンを吸蔵放出する。以下の（式４）に示すように、炭素は炭化リチウムに可逆的に変化するため、リチウムイオンの吸蔵（充電）／放出（放電）が可能である。

[0088] $6C + Li^+ + e^- \leftarrow$（放電）$\leftrightarrow$（充電）$\rightarrow LiC_6$ （式４）

図１６に示すように、電池１０Ｂは、金属リチウムをアノード活物質とした電池１０、１０Ａと略同じ特性が得られた。

[0089] 例えば、電池１０Ｂのアノード１２には、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、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単体炭素、もしくは、非結晶性単体炭素等の炭素材料、または、シリコンおよび錫等の炭素族元素（第１４族に属する元素）から選ばれた少なくとも一種を含む材料からなるアノード活物質を、結着剤等と混合して用いることが好ましい。

[0090] なお、電池１０においても、電池１０Ｂと同様に、炭素族元素化合物をアノード活物質として用いることができることは言うまでも無い。アノード活物質が金属リチウムではない電池１０Ｂは、電池１０、１０Ａよりも安全性

が高い。

[0091] なお、本発明の製造方法により製造された物（カソード材料／電池）は、当該物をその構造により直接特定することが、およそ実際的でないという事情が存在する。すでに説明したように、本発明の活物質粒子では、炭素粒子４０Ａの外面に硫化リチウム４３が形成されている。ここで「形成」とは炭素粒子４０の外面に析出した硫酸リチウムが還元反応により硫化リチウムに変化していることを意味し、例えば、単に物理的に「固着」している、日本国特開２０１３－２２９２２７号公報記載の構成とは異なることを示している。炭素粒子に「析出形成」された硫化リチウム層を特定するには、例えば、炭素粒子と硫化リチウム層との界面の原子配列を特定することが必要であり実際的でない。

[0092] 本発明は、上述した各実施例等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。

[0093] 本出願は、２０１４年１０月２７日に日本国に出願された特願２０１４－２１８５０４号を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

[0094] １０、１０Ａ、１０Ｂ・・・リチウム硫黄二次電池

１１・・・カソード

１１Ａ・・・カソード活物質層

１１Ｂ・・・集電体

１２・・・アノード

１２Ａ・・・アノード活物質層

１２Ｂ・・・集電体

１３・・・セパレータ

１４・・・電解液

２０・・・コインセルケース

２１・・・スペーサ

２２・・・スプリング

２３・・・蓋

２４・・・ガスケット

４０、４０Ａ・・・炭素粒子

４１・・・（硫酸リチウム／炭素）複合体（前駆体粒子）

４２・・・硫酸リチウム層

４３・・・硫化リチウム層

４４、４４Ａ・・・（硫化リチウム／炭素）複合体（活物質粒子）

請求の範囲

[請求項1] 炭素粒子が硫酸リチウム溶液に分散している第１の分散液を作製する工程と、

硫酸リチウムが溶解しない溶媒を、前記第１の分散液に加える工程と、

前記溶媒を加えた前記第１の分散液から前駆体粒子を分離する工程と、

前記前駆体粒子を、不活性雰囲気下で加熱し、カソード活物質粒子とする工程と、を順に具備することを特徴とするリチウム硫黄電池のカソード材料の製造方法。

[請求項2] 前記溶媒を加える工程において、前記炭素粒子を核として前記炭素粒子の外面に硫酸リチウムが析出す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のカソード材料の製造方法。

[請求項3] 前記加熱する工程において、硫酸リチウムが炭素により還元され硫化リチウムとなることを特徴とする請求項２に記載のリチウム硫黄電池のカソード材料の製造方法。

[請求項4] 前記カソード活物質粒子の粒径を小さくする工程をさらに具備することを特徴とする請求項３に記載のリチウム硫黄電池のカソード材料の製造方法。

[請求項5] 前記カソード活物質粒子の粒径を小さくする工程が、前記前駆体粒子を前記カソード活物質粒子とする工程の後に行われる、機械的な粉砕処理であることを特徴とする請求項４に記載のリチウム硫黄電池のカソード材料の製造方法。

[請求項6] 請求項１から請求項５のいずれか１項に記載の製造方法で製造されたことを特徴とするリチウム硫黄電池のカソード材料。

[請求項7] 請求項６に記載のカソード材料を有することを特徴とするリチウム硫黄電池。

[請求項8] 含有する電解液が、エーテルとリチウム塩とが錯体を形成した非プ

ロトン性溶媒和イオン液体であることを特徴とする請求項７に記載のリチウム硫黄電池。

[請求項9] 前記電解液がハイドロフルオロエーテルを含み、イオン伝導率（３０℃）が、０．１ｍＳ／ｃｍ以上、粘度（３０℃）が、１０ｍＰａ・ｓ以下であることを特徴とする請求項８に記載のリチウム硫黄電池。

[請求項10] アノード活物質が、単体炭素であることを特徴とする請求項７または請求項８に記載のリチウム硫黄電池。

[請求項11] 外面に硫化リチウムが形成された炭素粒子からなる（硫化リチウム／炭素）複合体であるカソード活物質粒子を有することを特徴とするリチウム硫黄電池のカソード材料。

[請求項12] 前記カソード活物質粒子の平均粒径が１μｍ未満であることを特徴とする請求項１１に記載のリチウム硫黄電池のカソード材料。

[請求項13] 前記カソード活物質粒子の外面に前記炭素粒子の一部が露出していることを特徴とする請求項１２に記載のリチウム硫黄電池のカソード材料。

[請求項14] 前記炭素粒子がグラフェン積層微小板の凝集体であることを特徴とする請求項１３に記載のリチウム硫黄電池のカソード材料。

[請求項15] 前記グラフェン積層微小板の比表面積が２００m^2／ｇ以上であることを特徴とする請求項１４に記載のリチウム硫黄電池のカソード材料。

[請求項16] 前記（硫化リチウム／炭素）複合体の、炭素含有量が１０重量％以上３０重量％以下であることを特徴とする請求項１１から請求項１５のいずれか１項に記載のリチウム硫黄電池のカソード材料。

[請求項17] 前記（硫化リチウム／炭素）複合体に加えて、さらに導電性炭素粒子を含むことを特徴とする請求項１１から請求項１６のいずれか１項に記載のリチウム硫黄電池のカソード材料。

[請求項18] 前記導電性炭素粒子／前記（硫化リチウム／炭素）複合体の炭素の重量比が、０．３３以上０．５０以下であることを特徴とする請求項

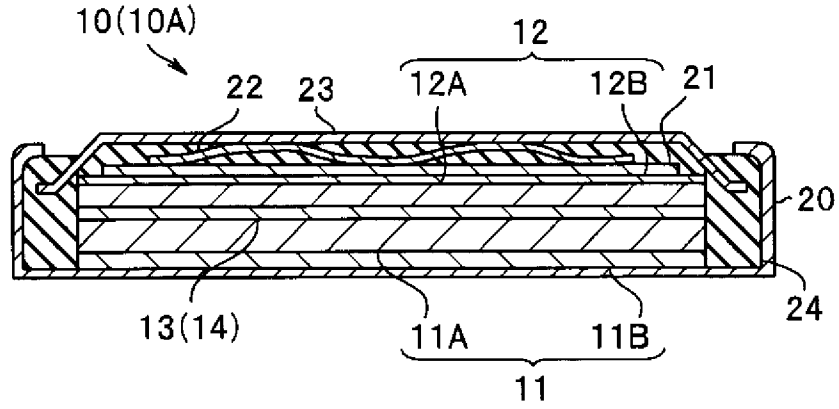
１７に記載のリチウム硫黄電池のカソード材料。

[請求項19] 請求項１１から請求項１８のいずれか１項に記載のリチウム硫黄電池のカソード材料を有することを特徴とする電池。

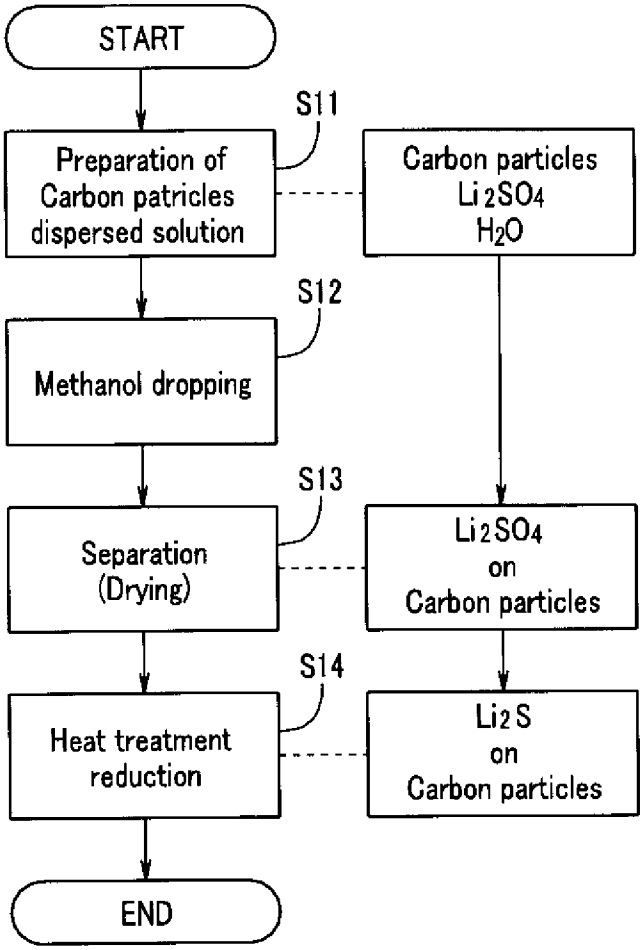
[請求項20] 含有する電解液が、エーテルとリチウム塩とが錯体を形成した非プロトン性溶媒和イオン液体であることを特徴とする請求項１９に記載のリチウム硫黄電池。

[請求項21] 前記電解液がハイドロフルオロエーテルを含み、イオン伝導率（３０℃）が、０．１ｍＳ／ｃｍ以上、粘度（３０℃）が、１０ｍＰａ・ｓ以下であることを特徴とする請求項２０に記載のリチウム硫黄電池。

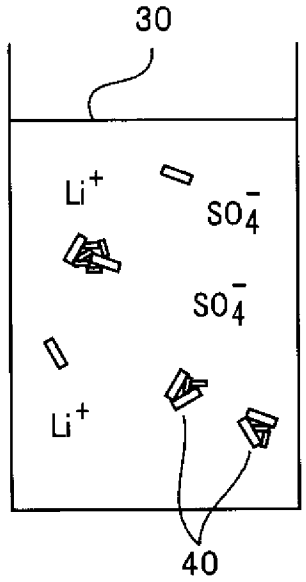
[図1]


10(10A)
12
22
23
12A
12B
21
20
24
13(14)
11A
11B
11

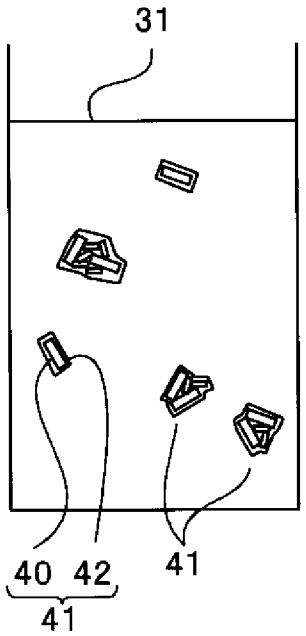
[図2]


START
S11
Preparation of Carbon patricles dispersed solution
Carbon particles
Li2SO4
H2O
S12
Methanol dropping
S13
Separation (Drying)
Li2SO4 on Carbon particles
S14
Heat treatment reduction
Li2S on Carbon particles
END

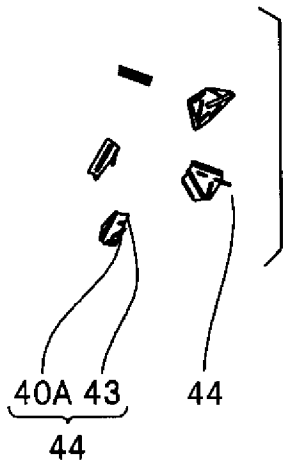
[図3A]



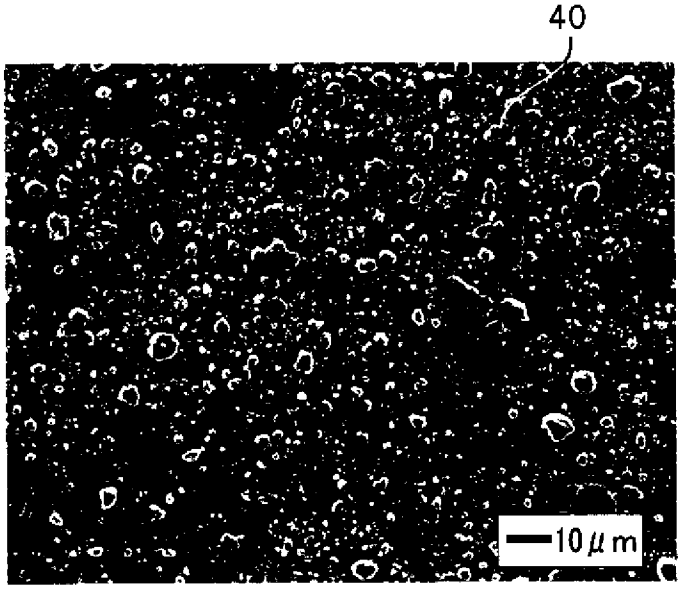
[図3B]



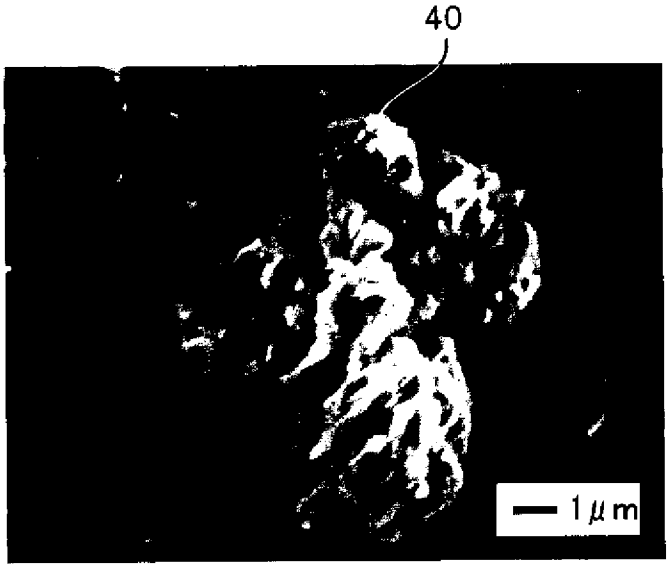
[図3C]



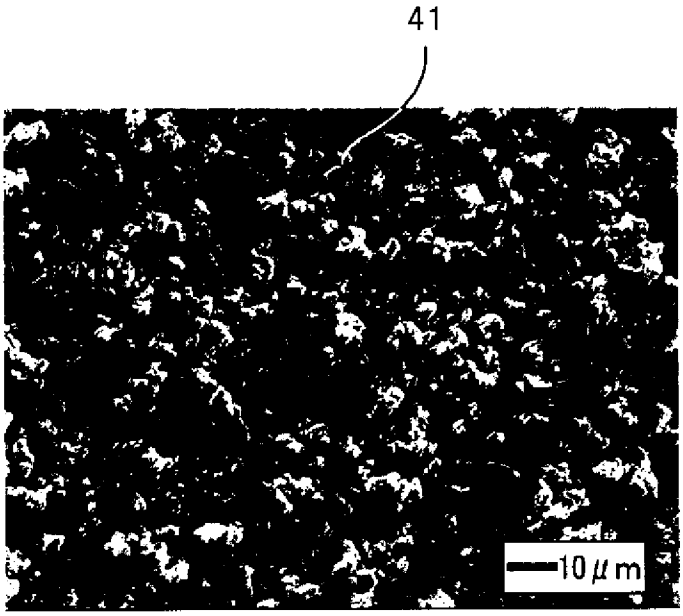
[図4A]



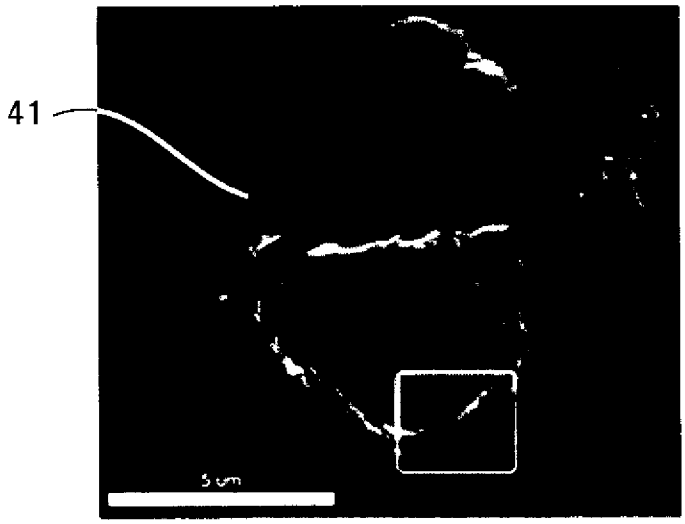
[図4B]



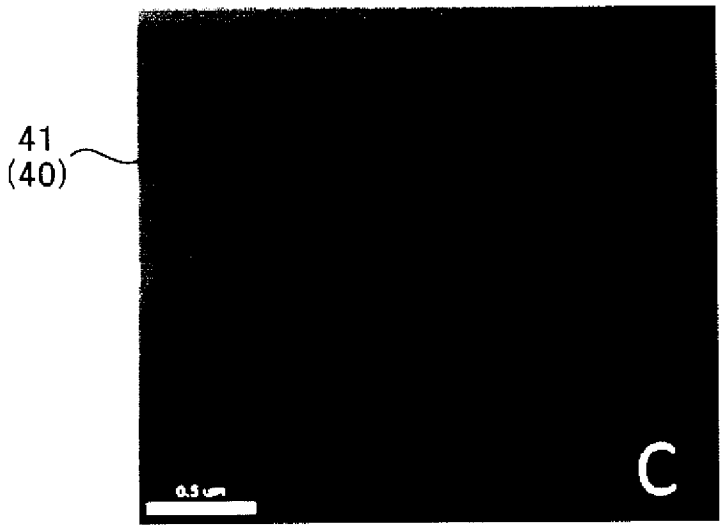
[図5]



[図6A]



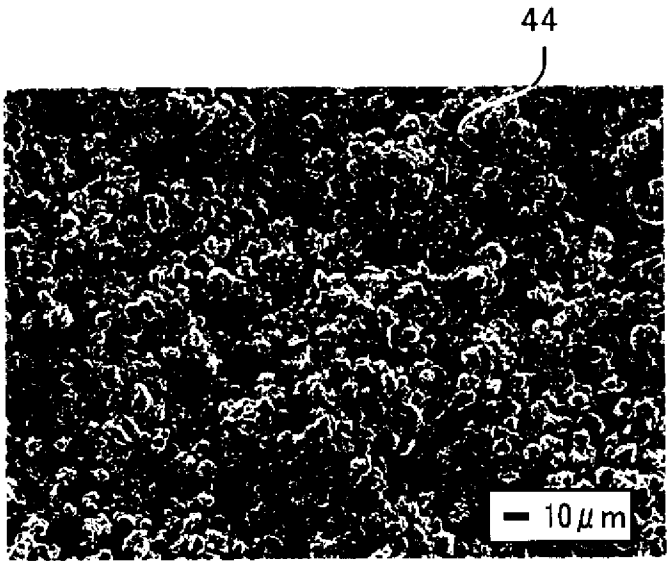
[図6B]



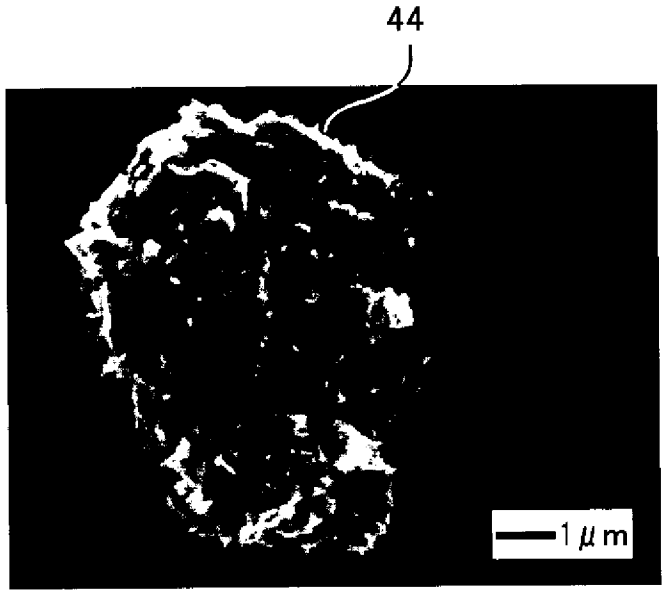
[図6C]



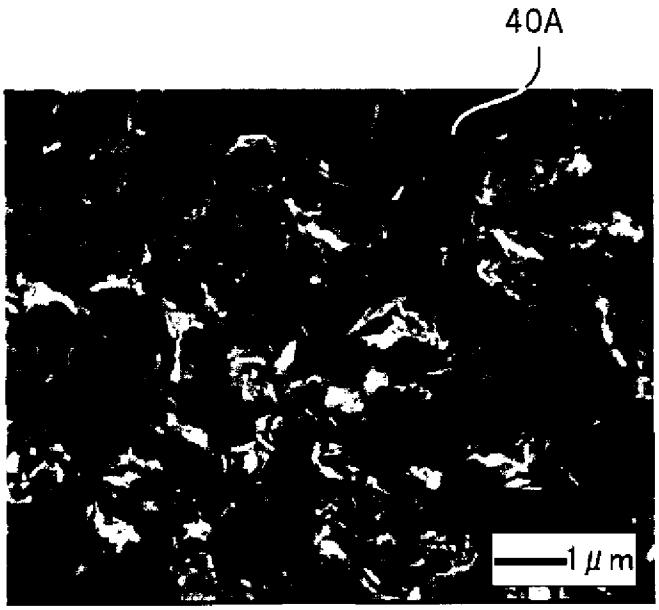
[図7A]



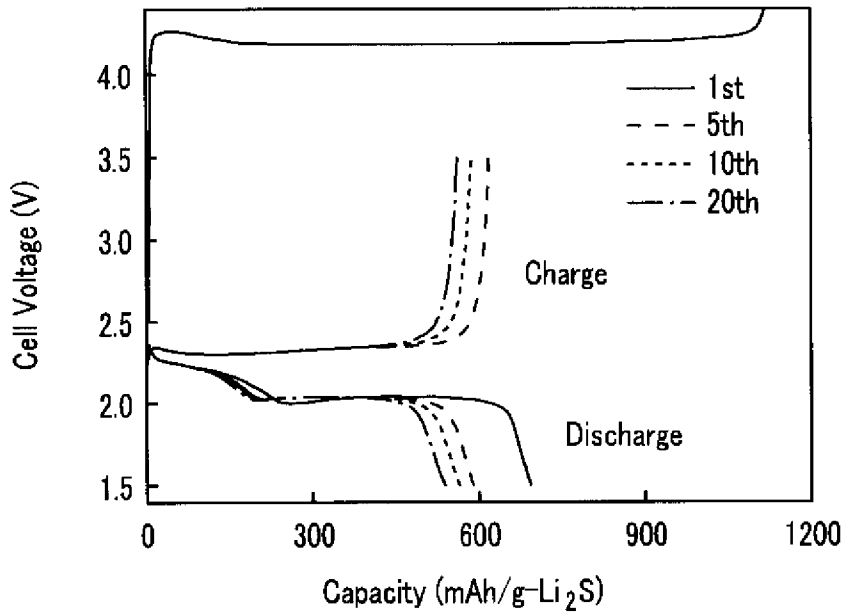
[図7B]



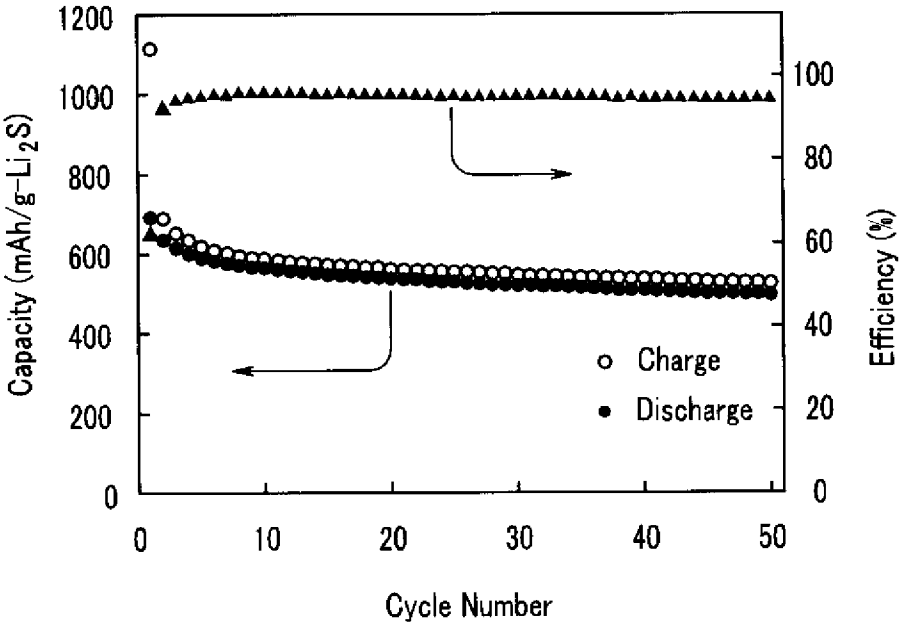
[図8]



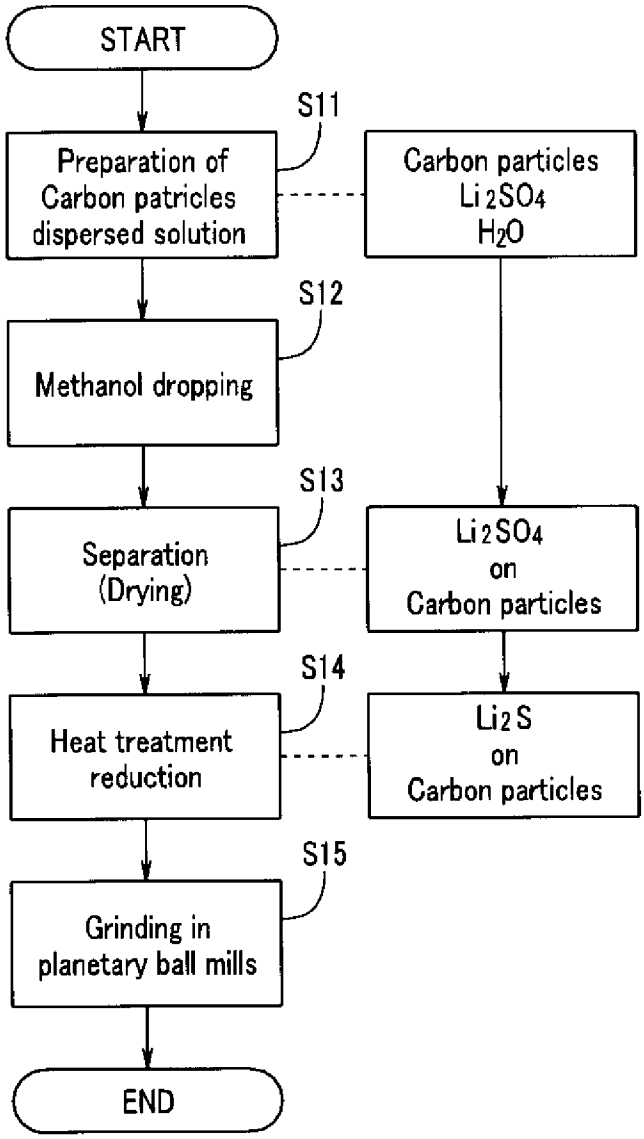
[図9]


4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
Cell Voltage (V)
0
300
600
900
1200
Capacity (mAh/g-Li2S)
1st
5th
10th
20th
Charge
Discharge

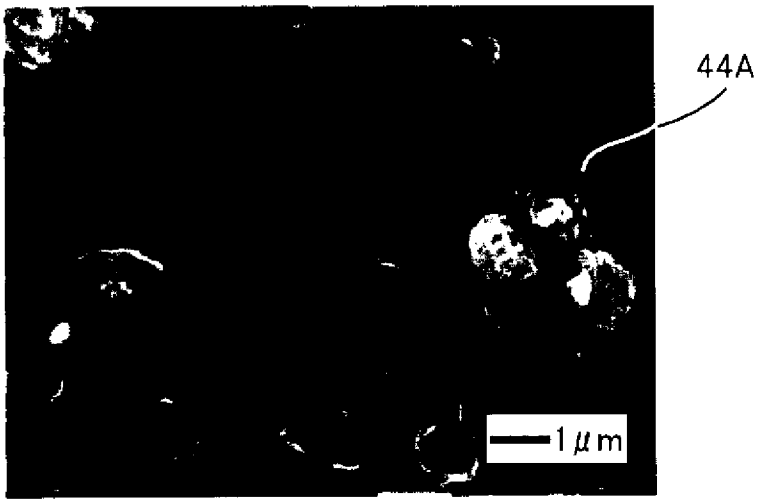
[図10]


1200
1000
800
600
400
200
0
Capacity (mAh/g-Li2S)
100
80
60
40
20
0
Efficiency (%)
0
10
20
30
40
50
Cycle Number
Charge
Discharge

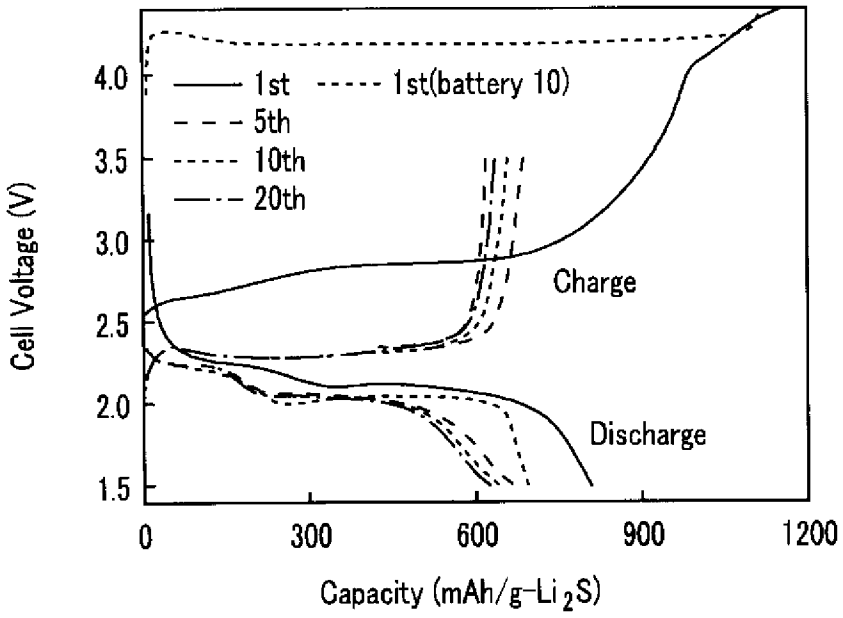
[図11]


START
S11
Preparation of Carbon patricles dispersed solution
Carbon particles
Li2SO4
H2O
S12
Methanol dropping
S13
Separation (Drying)
Li2SO4 on Carbon particles
S14
Heat treatment reduction
Li2S on Carbon particles
S15
Grinding in planetary ball mills
END

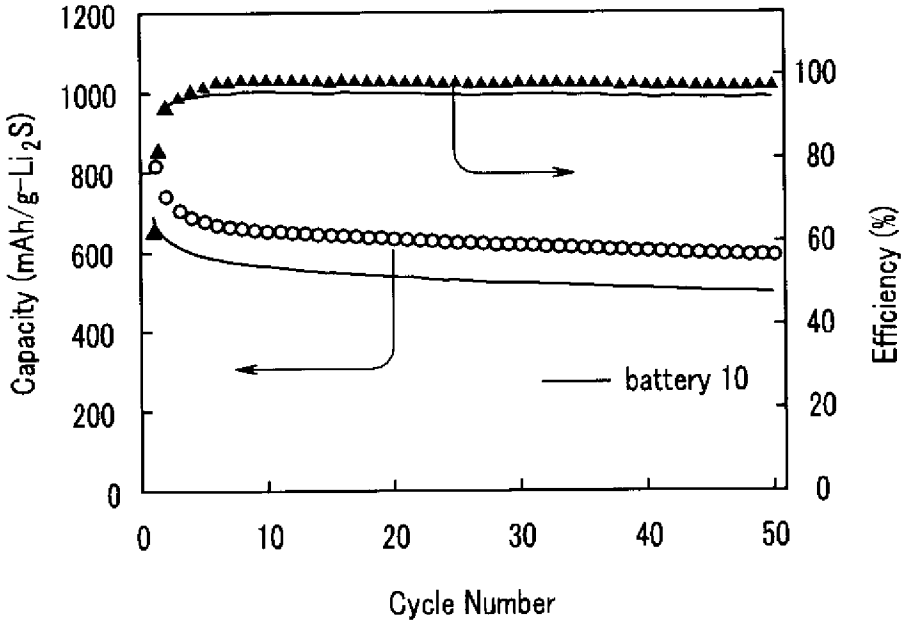
[図12]


44A
1 μm

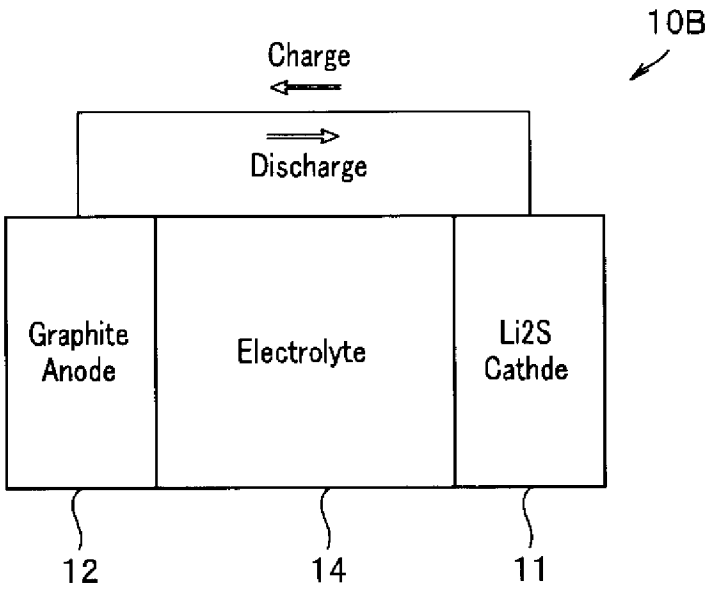
[図13]


1st
1st(battery 10)
5th
10th
20th
Charge
Discharge
Cell Voltage (V)
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
300
600
900
1200
Capacity (mAh/g-Li2S)

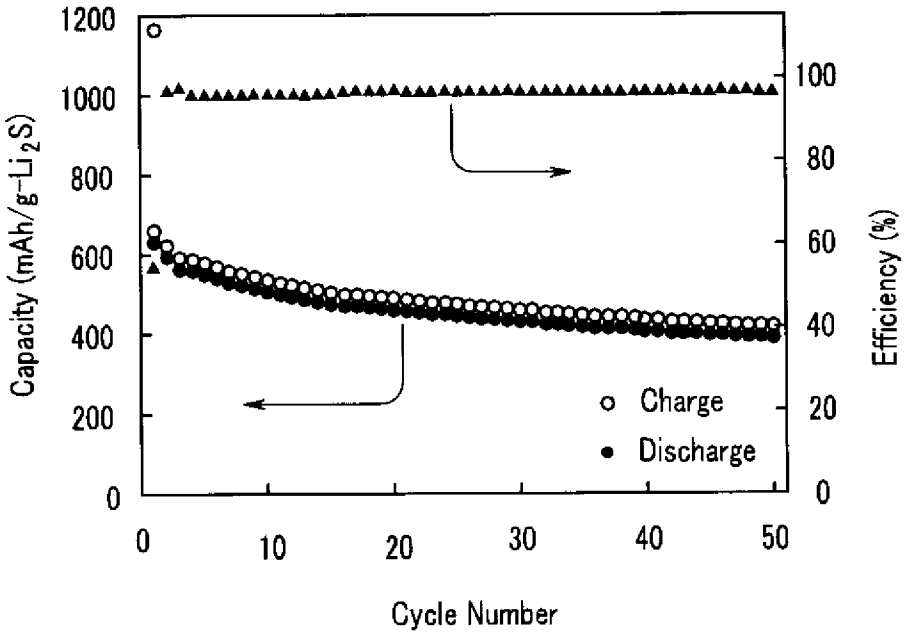
[図14]


battery 10
Capacity (mAh/g-Li2S)
Efficiency (%)
Cycle Number
1200
1000
800
600
400
200
0
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50

[図15]


10B
Charge
Discharge
Graphite Anode
Electrolyte
Li2S Cathde
12
14
11

[図16]


Capacity (mAh/g-Li2S)
Efficiency (%)
Cycle Number
Charge
Discharge
0
200
400
600
800
1000
1200
0
20
40
60
80
100
0
10
20
30
40
50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/079981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/58(2010.01)i, *C01B17/26*(2006.01)i, *H01M4/136*(2010.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *H01M4/62*(2006.01)i, *H01M10/052*(2010.01)i, *H01M10/0568*(2010.01)i, *H01M10/0569*(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)
H01M4/58, H01M4/136, H01M4/36, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0568, H01M10/0569

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Scopus, JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	Feixiang Wu et al., Solution-Based Processing of Graphene-Li2S Composite Cathodes for Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Batteries, Particle & Particle Systems Characterization, 2014.06, Vol.31/Issue 6, pp.639-644	6,7,10-13, 16-19 6-13,17-21 1-5,14,15
Y	JP 2014-112526 A (Yokohama National University), 19 June 2014 (19.06.2014), claims; paragraphs [0007] to [0009], [0115] to [0118] (Family: none)	6-13,17-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 January 2016 (15.01.16)	02 February 2016 (02.02.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/079981

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/102037 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 02 August 2012 (02.08.2012), claims 1 to 10; paragraphs [0010], [0014] to [0016] & US 2013/0295464 A1 claims 1 to 11; paragraphs [0019], [0031] to [0035] & EP 2669974 A1 & CN 103329319 A & KR 10-2014-0003514 A & TW 201232904 A	6-13,17-21
A	Zichao Yang et al., In situ synthesis of lithium sulfide-carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium batteries, Journal of Materials Chemistry A, 2013.01.28, Vol.1/No.4, pp.1433-1440	1-21
A	Jusef Hassoun et al., Rechargeable lithium sulfide electrode for a polymer tin/sulfur lithium-ion battery, Journal of Power Sources, 2011, Vol.196/Issue 1, pp.343-348	1-21

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０７９９８１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/58(2010.01)i, C01B17/26(2006.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(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.　H01M4/58, H01M4/136, H01M4/36, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0568, H01M10/0569

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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）

Scopus ,　JSTPlus/JSTChina/JST7580（JDreamIII）

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 A	Feixiang Wu　et al., Solution-Based Processing of Graphene-Li2S Composite Cathodes for Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Batteries, Particle & Particle Systems Characterization, 2014.06, Vol.31/Issue 6, pp.639-644	6,7,10-13,16-19 6-13,17-21 1-5,14,15
Y	JP 2014-112526 A（国立大学法人横浜国立大学）2014.06.19, 【特許請求の範囲】【0007】-【0009】【0115】-【0118】 （ファミリーなし）	6-13,17-21

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１５．０１．２０１６	０２．０２．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９３５１
青木　千歌子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2012/102037 A1 (出光興産株式会社) 2012.08.02, [請求項１]-[請求項１０][0010][0014]-[0016] & US 2013/0295464 A1, Claims 1-11, [0019][0031]-[0035] & EP 2669974 A1 & CN 103329319 A & KR 10-2014-0003514 A & TW 201232904 A	6-13,17-21
A	Zichao Yang et al., In situ synthesis of lithium sulfide-carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium batteries, Journal of Materials Chemistry A, 2013.01.28, Vol.1/No.4, pp.1433-1440	1-21
A	Jusef Hassoun et al., Rechargeable lithium sulfide electrode for a polymer tin/sulfur lithium-ion battery, Journal of Power Sources, 2011, Vol.196/Issue 1, pp.343-348	1-21