

(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)



(10) 国際公開番号

WO 2024/190765 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/1397 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/009496

(22) 国際出願日: 2024年3月12日(12.03.2024)

(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 2023-041901 2023年3月16日(16.03.2023) 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: 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). 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). 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).

(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,

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))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE MIX, PRODUCTION METHOD FOR POSITIVE ELECTRODE MIX, 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

(57) Abstract: A positive electrode mix containing a sulfur-based active substance and a sulfide solid electrolyte, wherein the sulfide solid electrolyte contains phosphorous (P) and at least one halogen (X) including at least iodine (I) as constituent elements, the molar ratio (X/P) of the halogen (X) to the phosphorous (P) is 0.86 or greater, and the molar ratio (I/P) of the iodine (I) to the phosphorous (P) is 0.10 or greater.

(57) 要約: 硫黄系活物質と、硫化物固体電解質と、を含み、前記硫化物固体電解質が、構成元素としてリン (P) と、少なくともヨウ素 (I) を含むハロゲン (X) と、を含み、前記リン (P) に対する前記ハロゲン (X) のモル比 (X/P) が0.86以上であり、前記リン (P) に対する前記ヨウ素 (I) のモル比 (I/P) が0.10以上である、正極合材。



WO 2024/190765 A1

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される硫黄系正極合材においては、絶縁性である硫黄系活物質の反応を十分に起こすため、導電助剤及び固体電解質と複合化する必要がある。硫黄系活物質と炭素材料の複合材料に対して固体電解質を加え、強いエネルギーをかけて機械混合し加熱することで正極合材を製造する方法が開示されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第6243103号

発明の概要

[0004] 特許文献1に記載の正極合材においては、硫黄系活物質と炭素材料との複合材料と固体電解質を、機械混合により複合化させると、固体電解質が変質し、リチウムイオン伝導度が低下する。固体電解質のリチウムイオン伝導度の低下は、これを含む正極合材及び全固体リチウムイオン電池のレート特性の低下につながる。

[0005] 機械混合により低下した固体電解質のリチウムイオン伝導度を復活させるために、加熱処理が必要となるが、工程数の増加やエネルギー消費量が増すなど、製造コストの増加に繋がる。また、機械混合により固体電解質と複合化した硫黄系活物質の流出などを伴う。

[0006] 本発明の目的は、リチウムイオン伝導度を復活させるための加熱処理が不要であり、かつレート特性に優れる電池が得られる正極合材を提供すること

である。

[0007] 本発明によれば以下の正極合材等が提供される。

1. 硫黄系活物質と、硫化物固体電解質と、を含み、

前記硫化物固体電解質が、構成元素としてリン (P) と、少なくともヨウ素 (I) を含むハロゲン (X) と、を含み、

前記リン (P) に対する前記ハロゲン (X) のモル比 (X/P) が0.86以上であり、

前記リン (P) に対する前記ヨウ素 (I) のモル比 (I/P) が0.10以上である、正極合材。

2. 前記硫化物固体電解質が構成元素としてリチウム (Li) を含み、

前記リン (P) に対する前記リチウム (Li) のモル比 (Li/P) が2.00以上である、1に記載の正極合材。

3. 前記硫黄系活物質が、単体硫黄又はその放電生成物を含む、1又は2に記載の正極合材。

4. さらに導電助剤を含む、1～3のいずれかに記載の正極合材。

5. 前記導電助剤が活性炭である、4に記載の正極合材。

6. 前記硫化物固体電解質のイオン伝導度 α と、前記正極合材のイオン抵抗 β から算出される、固体電解質変質パラメータ Δ ($\Delta = \alpha \times \beta$) が750より小さい、1～5のいずれかに記載の正極合材。

7. 硫黄系活物質と、硫化物固体電解質とを、機械混合して複合化する工程を含む、正極合材の製造方法であって、

前記硫化物固体電解質が、リチウム (Li) と、リン (P) と、少なくともヨウ素 (I) を含むハロゲン (X) と、を含む混合原料から合成され、

前記混合原料が硫化リチウム (Li_2S)、五硫化二リン (P_2S_5) 及びハロゲン化リチウム (LiX) の混合物であると仮定したときに、下記式 (1) 及び (2) をみたす、製造方法。

$$45 \leq [\text{Li}_2\text{S}] \times 100 / ([\text{Li}_2\text{S}] + [\text{P}_2\text{S}_5]) \leq 90 \quad (1)$$

$$30 \leq [LiX] \times 100 / ([Li_2S] + [P_2S_5] + [LiX])$$

(2)

(式中、 $[Li_2S]$ は Li_2S のモル比であり、 $[P_2S_5]$ は P_2S_5 のモル比であり、 $[LiX]$ は LiX のモル比である。)

8. 前記混合原料が、硫化リチウム (Li_2S)、五硫化ニリン (P_2S_5) 及びハロゲン化リチウム (LiX) の混合物である、7に記載の製造方法。

9. 前記式 (1) $[Li_2S] \times 100 / ([Li_2S] + [P_2S_5])$ が 74 以上 76 以下である、7又は8に記載の製造方法。

10. 前記硫黄系活物質が、単体硫黄又はその放電生成物を含む、7～9のいずれかに記載の製造方法。

11. 前記硫黄系活物質と導電助剤から、硫黄系活物質－導電助剤複合材料を形成し、その後、前記硫化物固体電解質と機械混合する、7～10のいずれかに記載の製造方法。

12. 7～11のいずれかに記載の製造方法により得られる正極合材。

13. 1～6及び12のいずれかに記載の正極合材を含む正極。

14. 13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、リチウムイオン伝導度を復活させるための加熱処理が不要であり、かつレート特性に優れる電池が得られる正極合材を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施形態について説明する。なお、本明細書において、「以上」、「以下」、「～」の数値範囲に係る上限及び下限の数値は任意に組み合わせできる数値であり、また実施例の数値を上限及び下限の数値として用いることもできる。

[0010] 1. 正極合材

本発明の一実施形態に係る正極合材は、硫黄系活物質と、硫化物固体電解質と、を含む。そして、硫化物固体電解質が、構成元素としてリン (P) と、少なくともヨウ素 (I) を含むハロゲン (X) と、を含み、リン (P) に

対する前記ハロゲン（X）のモル比（ X/P ）が0.86以上であり、リン（P）に対するヨウ素（I）のモル比（ I/P ）が0.10以上である。

[0011] 本実施形態の正極合材は、硫化物固体電解質が十分に高いリチウムイオン伝導性を示し、かつ従来の正極合材と比べて、機械混合後も硫化物固体電解質の変質が抑えられる。これにより、リチウムイオン伝導度を復活させるための加熱処理が不要となる。また、従来の正極合材を使用した場合と、同等以上に高いレート特性を有するリチウムイオン電池が得られる。

以下、本実施形態の構成部材について説明する。

[0012] （硫化物固体電解質）

本願で使用する硫化物固体電解質は、少なくともヨウ素（I）を含むハロゲン（X）を所定量含有する。該硫化物固体電解質は、機械混合による変質が小さい。したがって、リチウムイオン伝導度を復活させるための加熱処理が不要である。

[0013] 一実施形態においてモル比（ X/P ）は、好ましくは0.90～2.5であり、より好ましくは1.00～2.00、さらに好ましくは1.05～1.80である。

ヨウ素以外のハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素が挙げられる。ハロゲン（X）はヨウ素のみを含んでいてもよく、ヨウ素と他の1種のハロゲンからなっているもよい。好ましくは、ハロゲン（X）はヨウ素と臭素を含む。

[0014] モル比（ I/P ）は、好ましくは0.50～2.00であり、より好ましくは1.00～1.80である。

[0015] 一実施形態において、硫化物固体電解質はガラス（非晶質）成分を含む固体電解質であることが好ましい。ガラス成分を含むことは、X線回折（XRD）測定において非晶質成分に起因するブロードなピーク（ハローパターン）の存在により確認できる。硫化物固体電解質のXRD測定において、一部に結晶成分に由来するピークや、原料由来のピークが観測されてもよい。

[0016] 一実施形態において、硫化物固体電解質は、構成元素としてリチウム（L

i) を含むことが好ましい。リン (P) に対するリチウム (Li) のモル比 (Li / P) は、好ましくは 3.00~5.25 であり、より好ましくは 3.50~5.20 であり、4.00~5.00、さらに 4.00~4.80 としてもよい。

[0017] 一実施形態において、リン (P) に対する硫黄 (S) のモル比 (S / P) は、好ましくは 3.0~4.4 であり、より好ましくは 3.5~4.3 であり、3.8~4.2、さらに好ましくは 3.9~4.1 である。

[0018] 硫化物固体電解質の構成元素の種類及びモル比は、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。

硫化物固体電解質の構成元素のモル比は、原料配合を制御することにより調整できる。なお、原料における構成元素のモル比と、得られる硫化物固体電解質の構成元素のモル比はほぼ等しい。

[0019] 一実施形態において、使用する硫化物固体電解質のイオン伝導度は $1.0 \text{ mS} / \text{cm}$ 以上が好ましく、 $1.5 \text{ mS} / \text{cm}$ 以上がより好ましい。

[0020] 本実施形態で使用する硫化物固体電解質は、例えば、公知のリチウムイオン硫化物固体電解質の出発材料を、構成元素のモル比が上記範囲を満たすように調製し、機械混合することにより製造できる。

[0021] 出発原料としては、リチウム、リン、硫黄、及び、少なくともヨウ素を含むハロゲンを含む構成元素として含む 2 種以上の化合物又は単体を組み合わせて使用することができ、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る。

[0022] リチウム (Li) を含む原料としては、例えば、硫化リチウム (Li_2S)、酸化リチウム (Li_2O)、炭酸リチウム (Li_2CO_3) 等のリチウム化合物、及びリチウム金属単体等が挙げられる。中でも、リチウム化合物が好ましく、硫化リチウムがより好ましい。

[0023] 上記硫化リチウムは、特に制限なく使用できるが、高純度のものが好ましい。硫化リチウムは、例えば、特開平 7-330312 号公報、特開平 9-283156 号公報、特開 2010-163356 号公報、特開 2011-

8 4 4 3 8 号公報に記載の方法により製造することができる。

[0024] 具体的には、炭化水素系有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを 70°C ～ 300°C で反応させて、水硫化リチウムを生成し、次いでこの反応液を脱硫化水素化することにより硫化リチウムを合成できる（特開 2010-163356 号公報）。

[0025] また、水溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを 10°C ～ 100°C で反応させて、水硫化リチウムを生成し、次いでこの反応液を脱硫化水素化することにより硫化リチウムを合成できる（特開 2011-84438 号公報）。

[0026] リン（P）を含む原料としては、例えば、三硫化二リン（ P_2S_3 ）、五硫化二リン（ P_2S_5 ）等の硫化リン、リン酸ナトリウム（ Na_3PO_4 ）等のリン化合物、及びリン単体等が挙げられる。これらの中でも、硫化リンが好ましく、五硫化二リン（ P_2S_5 ）がより好ましい。五硫化二リン（ P_2S_5 ）等のリン化合物、リン単体は、工業的に製造され、販売されているものであれば、特に限定なく使用することができる。

[0027] 構成元素としてハロゲンを含む原料としては、例えば、下記式で表される、ハロゲン化合物を含むことが好ましい。

[0028] $\text{M}_l - \text{X}_m$

式中、Mは、ナトリウム（Na）、リチウム（Li）、ホウ素（B）、アルミニウム（Al）、ケイ素（Si）、リン（P）、硫黄（S）、ゲルマニウム（Ge）、ヒ素（As）、セレン（Se）、スズ（Sn）、アンチモン（Sb）、テルル（Te）、鉛（Pb）、ビスマス（Bi）、又はこれらの元素に酸素元素、硫黄元素が結合したものを示し、リチウム（Li）又はリン（P）が好ましく、リチウム（Li）がより好ましい。

[0029] Xは、フッ素（F）、塩素（Cl）、臭素（Br）、及びヨウ素（I）から選択されるハロゲン元素である。

[0030] また、lは1又は2の整数であり、mは1～10の整数である。mが2～10の整数の場合、すなわち、Xが複数存在する場合は、Xは同じであってもよいし、異なってもよい。例えば、 SiBrCl_3 は、mが4であって

、XはBrとClという異なる元素からなるものである。

[0031] ハロゲン化合物としては、具体的には、NaI、NaF、NaCl、NaBr等のハロゲン化ナトリウム；LiF、LiCl、LiBr、LiI等のハロゲン化リチウム；BCl₃、BBr₃、BI₃等のハロゲン化ホウ素；AlF₃、AlBr₃、AlI₃、AlCl₃等のハロゲン化アルミニウム；SiF₄、SiCl₄、SiCl₃、Si₂Cl₆、SiBr₄、SiBrCl₃、SiBr₂Cl₂、SiI₄等のハロゲン化ケイ素；PF₃、PF₅、PCl₃、PCl₅、POCl₃、PBr₃、POBr₃、PI₃、P₂Cl₄、P₂I₄等のハロゲン化リン；SF₂、SF₄、SF₆、S₂F₁₀、SCl₂、S₂Cl₂、S₂Br₂等のハロゲン化硫黄；GeF₄、GeCl₄、GeBr₄、GeI₄、GeF₂、GeCl₂、GeBr₂、GeI₂等のハロゲン化ゲルマニウム；AsF₃、AsCl₃、AsBr₃、AsI₃、AsF₅等のハロゲン化ヒ素；SeF₄、SeF₆、SeCl₂、SeCl₄、Se₂Br₂、SeBr₄等のハロゲン化セレン；SnF₄、SnCl₄、SnBr₄、SnI₄、SnF₂、SnCl₂、SnBr₂、SnI₂等のハロゲン化スズ；SbF₃、SbCl₃、SbBr₃、SbI₃、SbF₅、SbCl₅等のハロゲン化アンチモン；TeF₄、Te₂F₁₀、TeF₆、TeCl₂、TeCl₄、TeBr₂、TeBr₄、TeI₄等のハロゲン化テルル；PbF₄、PbCl₄、PbF₂、PbCl₂、PbBr₂、PbI₂等のハロゲン化鉛；BiF₃、BiCl₃、BiBr₃、BiI₃等のハロゲン化ビスマス等が挙げられる。

[0032] 中でも、塩化リチウム（LiCl）、臭化リチウム（LiBr）、ヨウ化リチウム（LiI）等のハロゲン化リチウム、五塩化リン（PCl₅）、三塩化リン（PCl₃）、五臭化リン（PBr₅）、三臭化リン（PBr₃）等のハロゲン化リンが好ましく、LiCl、LiBr、LiI等のハロゲン化リチウム、PBr₃がより好ましく、LiCl、LiBr、LiI等のハロゲン化リチウムがさらに好ましく、LiIとLiBrが特に好ましい。

[0033] ハロゲン化合物は、上記の化合物の中からヨウ素を含む化合物を一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0034] 一実施形態では、混合原料が硫化リチウム (Li_2S)、五硫化ニリン (P_2S_5) 及びハロゲン化リチウム (LiX) の混合物であると仮定したときに、下記式 (1) 及び (2) をみたす。

$$45 \leq [\text{Li}_2\text{S}] \times 100 / ([\text{Li}_2\text{S}] + [\text{P}_2\text{S}_5]) \leq 90 \quad (1)$$

$$30 \leq [\text{LiX}] \times 100 / ([\text{Li}_2\text{S}] + [\text{P}_2\text{S}_5] + [\text{LiX}]) \quad (2)$$

(式中、 $[\text{Li}_2\text{S}]$ は Li_2S のモル比であり、 $[\text{P}_2\text{S}_5]$ は P_2S_5 のモル比であり、 $[\text{LiX}]$ は LiX のモル比である。)

[0035] 上記式 (1) $[\text{Li}_2\text{S}] \times 100 / ([\text{Li}_2\text{S}] + [\text{P}_2\text{S}_5])$ は、70 以上 80 以下であることが好ましく、72 以上 78 以下であることがさらに好ましく、74 以上 76 以下であることが特に好ましい。

上記式 (2) $[\text{LiX}] \times 100 / ([\text{Li}_2\text{S}] + [\text{P}_2\text{S}_5] + [\text{LiX}])$ は、30 以上 60 以下であることが好ましく、35 以上 55 以下であることがさらに好ましい。

[0036] 一実施形態において、硫化物固体電解質の混合原料は、硫化リチウム (Li_2S)、五硫化ニリン (P_2S_5)、ヨウ化リチウム (LiI) 及び任意のハロゲン化リチウム (LiX : X は F 、 Cl 又は Br である。) の混合物である。なお、リン (P) に対するヨウ素 (I) のモル比 (I/P) が 0.10 以上とすることが好ましい。

[0037] 本実施形態においては、上記の原料に機械的応力を加えて反応させ、硫化物固体電解質とする。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。強い機械的応力により、原料粉末の少なくとも一部が結晶性を維持できない状態まで粉砕混合する。

[0038] 粉砕混合の条件としては、例えば、粉砕機として遊星型ボールミルを使用した場合、回転速度を数十～数百回転/分とし、0.5 時間～100 時間処

理すればよい。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500rpm以下が好ましく、150rpm以上400rpm以下がより好ましい。粉砕時の温度は室温としてもよく、この場合、外部からの冷却は行わず、例えば、1時間ごとに5分間の運転休止期間を設けてもよい。なお、粉砕時に結晶化を伴わないような条件であれば、運転休止期間を設けず、冷却しながらの粉砕であってもよい。

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。

[0039]（硫黄系活物質）

[0040] 硫黄系活物質としては、特に限定はないが、硫黄、硫化リチウム（ Li_2S ）、多硫化リチウム（ Li_2S_n ： n は $1 < n \leq 8$ を満たす。）、硫化チタン（ TiS_2 ）、硫化モリブデン（ MoS_2 ）、硫化鉄（ FeS 、 FeS_2 ）、硫化銅（ CuS ）、硫化ニッケル（ Ni_3S_2 ）、硫黄含有ポリマー化合物等が挙げられる。

硫黄としては、特に限定はないが、純度が高いものが好ましい。具体的に、純度は95質量%以上が好ましく、さらに96質量%以上が好ましく、特に、97質量%以上が好ましい。

硫黄の結晶系は、 α 硫黄（斜方晶系）、 β （単斜晶系）、 γ （単斜晶系）、無定形硫黄等が挙げられる。これらは単独でも2種以上でも併用可能である。

[0041] なお、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。

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。

[0042]（導電助剤）

本発明の一実施形態において、正極合材は、さらに導電助剤を含むことが好ましい。

導電助剤は、電子伝導性のある材料であればよい。導電助剤は複数の細孔を有することが好ましい。特に好ましくは、細孔を有する炭素材料である。炭素材料は導電性が高く、かつ他の導電性のある材料よりも軽いため、電池の重量当りの出力密度と容量を高くすることができる。

[0043] 導電助剤の比表面積は、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $5000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、さらに好ましくは $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、最も好ましくは、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0044] 導電助剤の細孔容積は、 $0.1 \text{ cc}/\text{g}$ 以上 $5.0 \text{ cc}/\text{g}$ 以下であるものが好ましい。

導電助剤の細孔は、好ましくは平均直径が 0.1 nm 以上 40 nm 以下、より好ましくは 0.5 nm 以上 40 nm 以下、さらに好ましくは 0.5 nm 以上 20 nm 以下、最も好ましくは 1 nm 以上 20 nm 以下である。

[0045] 導電助剤の比表面積及び細孔容積、細孔径は、液体窒素温度下において、導電助剤に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。具体的には、比表面積は、窒素吸着等温線を用いて、B r e n a u e r - E m m e t - T e l l e (BET) 多点法により算出することができる。また、細孔容積及び細孔径は、窒素吸着等温線を用いて、B a r r e t - J o y n e r - H a l e n d a (BJH) 法により求めることができる。

測定装置としては、例えば、Q u a n t a c r o m e 社製の比表面積・細孔分布測定装置 (A u t o s o r b - 3) を用いて測定できる。

[0046] 炭素材料としては、特に限定しないが、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、デンカブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、メソポーラス炭素、活性炭、無定形炭素、カーボンナノチューブ、気相成長カーボンファイバ (V G C F) 、カーボンナノホーン等が

挙げられ、導電性の炭素材料としては、フラーレン、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン等が挙げられる。なかでも、活性炭が好ましい。また、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらの複合材を用いることもできる。

[0047] 一実施形態において、正極合材は、硫黄系活物質、硫化物固体電解質及び導電助剤以外の他の成分を含んでもよいし、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、分散剤等が挙げられる。

[0048] 一実施形態において、硫化物固体電解質のイオン伝導度 α と、正極合材のイオン抵抗 β から算出される、固体電解質変質パラメータ Δ ($\Delta = \alpha \times \beta$) が750より小さい。

固体電解質変質パラメータ Δ が大きいほど、固体電解質のイオン伝導度の維持率が低いことを示す。すなわち、正極合材の製造時に生じる固体電解質の変質の度合いが大きいことを示す。

本発明においては、正極合材の固体電解質変質パラメータ Δ が750以上であるとき、固体電解質が変質していると評価する。固体電解質変質パラメータ Δ は600以下であることが好ましく、500以下であることがより好ましく、250以下であることがさらに好ましい。

[0049] 硫化物固体電解質のイオン伝導度 α は、交流インピーダンス法により測定することができる。測定方法の詳細については後述する。

正極合材のイオン抵抗 β は、正極合材と固体電解質を含むイオン抵抗測定セルを作製し、該イオン抵抗測定セルについて交流インピーダンス法を適用することにより測定することができる。測定方法の詳細については後述する。

本実施形態に係る正極合材は、例えば、以下に説明する方法により製造することができる。

[0050] 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、上述した硫黄系活物質

と、上述した式（１）及び（２）で表される組成を満たす硫化物固体電解質とを、機械混合して複合化する工程を含む。

[0051] 一実施形態において、上述した硫黄系活物質と導電助剤から硫黄系活物質－導電助剤複合材料を形成し、その後、硫化物固体電解質と硫黄系活物質－導電助剤複合材料とを機械混合してもよい。

[0052] 硫黄系活物質が単体硫黄である場合、硫黄－導電助剤複合材料を形成する工程においては、例えば、上述した導電助剤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、硫黄－導電助剤複合材料を形成する。

[0053] 単体硫黄と導電助剤の混合比は、使用する材料に合わせて適宜調整することができる。例えば、硫黄系活物質－導電助剤複合材料における単体硫黄（Ｓ）と導電助剤（Ｃ）の質量比（Ｓ／Ｃ）は、０．５以上である。正極合材内において、単体硫黄の比率が高い程、硫黄の利用率が同じであれば、電池のエネルギー密度の向上が期待できる。一方で、正極内の電子伝導を十分に付与することが難しくなるため、質量比（Ｓ／Ｃ）は１０以下が好ましい。

[0054] 一実施形態では、単体硫黄と導電助剤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、硫黄－導電助剤複合材料が得られる。必要に応じて冷却後に粉碎工程を実施してもよい。

[0055] 本実施形態においては、硫黄系活物質又は硫黄系活物質－導電助剤複合材料と、硫化物固体電解質とを、機械混合し正極合材とする。ここで、「機械混合」とは、機械的にせん断力や衝撃力等を加えることである。機械混合の手段としては、例えば、遊星型ボールミル、振動ミル、転動ミル等の粉碎機や、混練機を挙げることができる。

本工程により、硫黄系活物質、硫黄系活物質－導電助剤複合材料及び硫化

物固体電解質の一部が粉碎していてもよい。

[0056] 例えば、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500rpm以下が好ましく、150rpm以上400rpm以下がより好ましい。

粉碎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。

[0057] 硫化物固体電解質の含有量は、硫黄系活物質又は硫黄系活物質－導電助剤複合材料を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。

[0058] 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又はリチウムイオン電池は、上述した本発明の正極合材を含む。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。

[0059] 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ず、公知の固体電解質を使用できる。

実施例

[0060] 以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明する。本発明の実施形態は、実施例に限定されない。

[0061] （実施例1）

（1）硫黄系活物質－導電助剤複合材料の作製

ガラス瓶に、活性炭（関西熱化学製MSC-30）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、次いで300℃で2.75時間加熱し、活性炭と硫黄を含む硫黄系活物質－導電助剤複合材料を得た。

[0062] (2) 硫化物固体電解質の作製

硫化リチウム0.2309g、五硫化ニリン0.3719g及びヨウ化リチウム0.5972gを原料とした。混合原料及び直径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時間混合することで硫化物固体電解質を得た。

[0063] (3) 正極合材の作製

硫黄系活物質－導電助剤複合材料0.45gと上記の固体電解質0.45g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、室温の条件で20時間混合を行い、正極合材を得た。

[0064] (実施例2)

実施例1(2)の硫化物固体電解質の製造において、原料を硫化リチウム0.2553g、五硫化ニリン0.4112g及びヨウ化リチウム0.5334gとした以外は、実施例1と同様にして、正極合材を得た。

[0065] (実施例3)

実施例1(2)の硫化物固体電解質の製造において、原料を硫化リチウム0.2360g、五硫化ニリン0.3802g、ヨウ化リチウム0.5342g及び臭化リチウム0.0495gとした以外は、実施例1と同様にして、正極合材を得た。

[0066] (比較例1)

下記の製造方法で作製した硫化物固体電解質を使用した他は、実施例1と同様にして正極合材を得た。

硫化リチウム0.4127 g、五硫化ニリン0.6655 g、ヨウ化リチウム0.2137 g及び臭化リチウム0.2080 gを原料とした。混合原料及び直径10 mmのジルコニア製ボール10個を、45 mL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370 rpmで40時間混合し、ガラス状の処理物を得た。処理物を195℃で3時間加熱して、硫化物固体電解質を作製した。

[0067]（比較例2）

下記の製造方法で作製した硫化物固体電解質を使用した他は、実施例1と同様にして正極合材を得た。

硫化リチウム0.3830 g及び五硫化ニリン0.6170 gを原料とした。混合原料及び直径10 mmのジルコニア製ボール10個を、45 mL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370 rpmで40時間混合処理した。

得られた処理物0.8053 gと、水素化ホウ素リチウム0.1947 gと、直径4 mmのジルコニア製ボール100 gとを、45 mLのジルコニア製ポットに投入し密閉し、遊星型ボールミルを用いて、回転速度510 rpmで15時間混合して硫化物固体電解質を得た。

[0068]（比較例3）

下記の製造方法で作製した硫化物固体電解質を使用した他は、実施例1と同様にして正極合材を得た。

硫化リチウム0.4129 g、五硫化ニリン0.5875 g、塩化リチウム0.2241 g及び臭化リチウム0.2755 gを原料とした。混合原料及び直径10 mmのジルコニア製ボール10個を、45 mL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370 rpmで40時間混合処理した。

処理物を430℃で8時間加熱して、硫化物固体電解質を得た。

[0069]（比較例4）

下記の製造方法で作製した硫化物固体電解質を使用した他は、実施例 1 と同様にして正極合材を得た。

硫化リチウム 0.3830 g 及び五硫化ニリン 0.6170 g を原料とした。混合原料及び直径 10 mm のジルコニア製ボール 10 個を、45 mL 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 370 rpm で 40 時間混合処理した。

得られた処理物 0.8936 g と、水素化ホウ素リチウム 0.1064 g と、直径 4 mm のジルコニア製ボール 100 g とを、45 mL のジルコニア製ポットに投入し密閉し、遊星型ボールミルを用いて、回転速度 370 rpm で 15 時間混合して硫化物固体電解質を得た。

[0070] 各例で作製した硫化物固体電解質の評価方法は、以下の通りである。

(1) 固体電解質のイオン伝導度

固体電解質から、直径 10 mm（断面積 $S : 0.785 \text{ cm}^2$ ）、高さ（ L ）0.1～0.5 cm の円形ペレットを成形して試料とした。その試料の上下から電極端子を取り、25℃において交流インピーダンス法により測定し（周波数範囲：1 MHz～1 Hz、振幅：10 mV）、Cole-Cole プロットを得た。高周波側領域に観測される円弧の右端付近で、 $-Z''$ （ Ω ）が最小となる点での実数部 Z' （ Ω ）を電解質のバルク抵抗 R （ Ω ）とし、以下式に従い、イオン伝導度 σ （ S/cm ）を計算した。

$$R = \rho (L / S)$$

$$\sigma = 1 / \rho$$

[0071] (2) 正極合材のイオン抵抗

・固体電解質 A の作製

硫化リチウム 0.4127 g、五硫化ニリン 0.6655 g、ヨウ化リチウム 0.2137 g、臭化リチウム 0.2080 g と、直径 10 mm のジルコニア製ボール 10 個を、45 mL 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 370 rpm 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、固体電解質 A を得た。

[0072] ・イオン抵抗測定セルの作製

直径 10 mm のマコール製の円筒内で上記手順により作製した固体電解質 A 100 mg を加圧成型した。加圧面に、正極合材粉末を 20 mg 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、正極合材粉末を 20 mg になるよう投入し、加圧することで、イオン抵抗測定セルを作製した。

[0073] ・イオン抵抗測定

上記の手順で作製したイオン抵抗測定セルを用いて、以下の条件で交流インピーダンス測定を行った。

・周波数範囲： 1 MHz – 1 mHz

・振幅： 10 mV

[0074] (3) 固体電解質変質パラメータの計算方法

固体電解質変質パラメータ Δ は、以下の計算により求めた。

(固体電解質変質パラメータ Δ) = [固体電解質のイオン伝導度 α] × [正極合材のイオン抵抗 β]

固体電解質変質パラメータ Δ が 750 以上であるとき、固体電解質が変質していると判定した。

[0075] (4) 電池特性の評価

直径 10 mm のマコール製の円筒内で、上記 (2) にて作製した固体電解質 A 100 mg を加圧成型した。加圧面に、実施例及び比較例で作製した正極合材粉末を、硫黄量が 1.75 mg 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 3 枚とリチウム箔 2 枚を交互に積層するように投入し、加圧することで、全固体リチウムイオン電池を作製した。

得られた電池の定電流充放電試験を行った。定電流充放電試験の電圧範囲は 0.8 – 2.2 V に設定し、電流値は下記表 1 の条件とした。0.5 C での放電容量(硫黄質量当たり)として、下記条件における 7 サイクル目での値

を測定した。

[0076] [表1]

サイクル [-]	電流値 [mA]	
	放電	充電
1, 2	0.147	0.147
3	0.147	0.293
4	0.293	0.293
5	0.586	0.293
6	0.977	0.293
7	1.47	0.293

[0077] (5) 固体電解質の性状

粉末X線回折(XRD)測定で分析した。下記のXRD測定で得たスペクトルに、ピークがない場合又は原料由来のピークのみがある場合、固体電解質は非晶質であると判断した。一方、リチウムイオン伝導性結晶構造由来のピークがある場合は結晶質であると判断した。

なお、比較例1の硫化物固体電解質では、チオリシコンリージョンII型結晶構造が観測され、比較例2及び3の硫化物固体電解質では、アルジロダイト型結晶構造が観測された。

[0078] ・XRD測定

測定対象の粉末を、直径20mm、深さ0.2mmの溝に充填し、ガラスで均して試料とした。試料を、XRD用カプトンフィルムでシールして空気に触れさせずに測定した。

株式会社BRUKERの粉末X線回折測定装置D2 PHASERを用いて下記測定条件にて実施した。

[0079] [測定条件]

管電圧：30kV

管電流：10mA

X線波長：Cu-K α 線(1.5418Å)

光学系：集中法

スリット構成：ソーラースリット4°(入射側・受光側共に)、発散

スリット 1 mm、K β フィルター（Ni 板 0.5 %）、エアスキャッタースクリーン 3 mm を使用）

検出器：半導体検出器

測定範囲： $2\theta = 10 - 60 \text{ deg}$

ステップ幅、スキャンスピード： 0.05 deg 、 0.05 deg/秒

[0080] 上記各実施例及び比較例について、硫化物固体電解質の原料組成を表 2 に示す。硫化物固体電解質の原料組成を式（1）及び（2）で表した結果を表 3 に示す。原料構成元素のリン（P）に対するモル比を表 4 に示す。硫化物固体電解質、正極合材及び電池の評価結果を表 5 に示す。

[0081] [表2]

	原料混合物のモル比					
	Li ₂ S	P ₂ S ₅	LiI	LiBr	LiCl	LiBH ₄
実施例1	45	15	40	0	0	0
実施例2	48.75	16.25	35	0	0	0
実施例3	45	15	35	5	0	0
比較例1	56.25	18.75	10	15	0	0
比較例2	37.5	12.5	0	0	0	50
比較例3	44.2	13.3	0	15.9	26.6	0
比較例4	50.25	16.75	0	0	0	33

[0082] [表3]

	モル比			式(1)		式(2)
	Li ₂ S	P ₂ S ₅	LiX	$\frac{[Li_2S]}{[Li_2S] + [P_2S_5]}$	$\frac{[P_2S_5]}{[Li_2S] + [P_2S_5]}$	$\frac{[LiX]}{[Li_2S] + [P_2S_5] + [LiX]}$
実施例1	45	15	40	75	25	40
実施例2	48.75	16.25	35	75	25	35
実施例3	45	15	40	75	25	40
比較例1	56.25	18.75	25	75	25	25
比較例2	37.5	12.5	0	75	25	0
比較例3	44.2	13.3	42.5	77	23	42.5
比較例4	50.25	16.75	0	75	25	0

[0083] [表4]

	リン(P)に対するモル比					
	Li	S	I	Br	Cl	BH ₄
実施例1	4.33	4.00	1.33	0.00	0.00	0.00
実施例2	4.08	4.00	1.08	0.00	0.00	0.00
実施例3	4.33	4.00	1.17	0.17	0.00	0.00
比較例1	3.67	4.00	0.27	0.40	0.00	0.00
比較例2	5.00	4.00	0.00	0.00	0.00	2.00
比較例3	4.92	4.16	0.00	0.60	1.00	0.00
比較例4	4.05	4.00	0.00	0.00	0.00	0.99

[0084] [表5]

	固体電解質の 性状	固体電解質の イオン伝導度 (mS/cm)	正極合材の イオン抵抗 (Ω cm)	固体電解質 変質パラメータ Δ	固体電解質 の変質	放電容量 (mAh/g)
実施例1	非晶質	1.6	153	245	なし	1527
実施例2	非晶質	2.0	190	380	なし	1283
実施例3	非晶質	1.5	150	225	なし	1722
比較例1	結晶質	5.2	157	816	あり	1067
比較例2	結晶質	5.3	1676	8883	あり	243
比較例3	結晶質	5.3	858	4547	あり	783
比較例4	非晶質	1.1	2464	2710	あり	696

[0085] 表2～5から、実施例1～3で製造した硫化物固体電解質と硫黄系活物質－導電助剤複合材料とを機械混合した正極合材は、固体電解質の変質が抑えられている。該固体電解質を正極合材として含む全固体リチウムイオン電池は、レート特性（放電容量）に優れていることがわかる。

他方、比較例1～4の硫化物固体電解質を含む正極合材は、固体電解質のイオン伝導度が実施例1～3より高いにもかかわらず、正極合材のイオン抵抗も実施例1～3より高いため、導出される固体電解質変質パラメータ Δ も高い。また、比較例1～4の正極合材をリチウムイオン電池としたときの放電容量（レート特性）が実施例1～3よりも低くなっている。そのため、比較例1～4の正極合材では固体電解質が機械混合により変質したと推測され

る。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明の正極合材は、リチウムイオン電池の正極として好適である。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。

[0087] 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] 硫黄系活物質と、硫化物固体電解質と、を含み、
前記硫化物固体電解質が、構成元素としてリン（P）と、少なくともヨウ素（I）を含むハロゲン（X）と、を含み、
前記リン（P）に対する前記ハロゲン（X）のモル比（ X/P ）が0.86以上であり、
前記リン（P）に対する前記ヨウ素（I）のモル比（ I/P ）が0.10以上である、正極合材。
- [請求項2] 前記硫化物固体電解質が構成元素としてリチウム（Li）を含み、
前記リン（P）に対する前記リチウム（Li）のモル比（ Li/P ）が2.00以上である、請求項1に記載の正極合材。
- [請求項3] 前記硫黄系活物質が、単体硫黄又はその放電生成物を含む、請求項1又は2に記載の正極合材。
- [請求項4] さらに導電助剤を含む、請求項1～3のいずれかに記載の正極合材。
- [請求項5] 前記導電助剤が活性炭である、請求項4に記載の正極合材。
- [請求項6] 前記硫化物固体電解質のイオン伝導度 α と、前記正極合材のイオン抵抗 β から算出される、固体電解質変質パラメータ Δ （ $\Delta = \alpha \times \beta$ ）が750より小さい、請求項1～5のいずれかに記載の正極合材。
- [請求項7] 硫黄系活物質と、硫化物固体電解質とを、機械混合して複合化する工程を含む、正極合材の製造方法であって、
前記硫化物固体電解質が、リチウム（Li）と、リン（P）と、少なくともヨウ素（I）を含むハロゲン（X）と、を含む混合原料から合成され、
前記混合原料が硫化リチウム（ Li_2S ）、五硫化二リン（ P_2S_5 ）及びハロゲン化リチウム（ LiX ）の混合物であると仮定したときに、下記式（1）及び（2）をみたす、製造方法。
$$45 \leq [Li_2S] \times 100 / ([Li_2S] + [P_2S_5]) \leq 9$$

0 (1)

$$30 \leq [\text{LiX}] \times 100 / ([\text{Li}_2\text{S}] + [\text{P}_2\text{S}_5] + [\text{LiX}]) \quad (2)$$

(式中、 $[\text{Li}_2\text{S}]$ は Li_2S のモル比であり、 $[\text{P}_2\text{S}_5]$ は P_2S_5 のモル比であり、 $[\text{LiX}]$ は LiX のモル比である。)

[請求項8] 前記混合原料が、硫化リチウム (Li_2S)、五硫化二リン (P_2S_5) 及びハロゲン化リチウム (LiX) の混合物である、請求項7に記載の製造方法。

[請求項9] 前記式(1) $[\text{Li}_2\text{S}] \times 100 / ([\text{Li}_2\text{S}] + [\text{P}_2\text{S}_5])$ が74以上76以下である、請求項7又は8に記載の製造方法。

[請求項10] 前記硫黄系活物質が、単体硫黄又はその放電生成物を含む、請求項7～9のいずれかに記載の製造方法。

[請求項11] 前記硫黄系活物質と導電助剤から、硫黄系活物質－導電助剤複合材料を形成し、その後、前記硫化物固体電解質と機械混合する、請求項7～10のいずれかに記載の製造方法。

[請求項12] 請求項7～11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13] 請求項1～6及び12のいずれかに記載の正極合材を含む正極。

[請求項14] 請求項13に記載の正極を含む、リチウムイオン電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 4/136**(2010.01)i; **H01M 4/1397**(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i

FI: H01M4/62 Z; H01M4/38 Z; H01M4/136; H01M4/1397

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)

H01M4/62; H01M4/136; H01M4/1397; H01M4/38

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 2018-029058 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 22 February 2018 (2018-02-22) claim 7, paragraphs [0046], [0054], [0061]-[0062], example 8	1-5, 7-9, 12-14
A		6, 10, 11
A	JP 2017-112041 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 22 June 2017 (2017-06-22) entire text, all drawings	1-14
A	JP 2018-045997 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 22 March 2018 (2018-03-22) entire text, all drawings	1-14
A	JP 2019-067572 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 25 April 2019 (2019-04-25) entire text, all drawings	1-14

☐ 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

17 May 2024

Date of mailing of the international search report

28 May 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
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/JP2024/009496

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-029058	A	22 February 2018	(Family: none)	
JP	2017-112041	A	22 June 2017	US 2017/0179545 A1 entire text, all drawings EP 3182499 A1 CN 106898827 A KR 10-2017-0073490 A	
JP	2018-045997	A	22 March 2018	US 2018/0069262 A1 entire text, all drawings	
JP	2019-067572	A	25 April 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/1397(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i

FI: H01M4/62 Z; H01M4/38 Z; H01M4/136; H01M4/1397

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））

H01M4/62; H01M4/136; H01M4/1397; H01M4/38

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 2018-029058 A（出光興産株式会社）22.02.2018（2018-02-22） 請求項7, [0046], [0054], [0061]-[0062], 実施例8	1-5, 7-9, 12-14
A		6, 10, 11
A	JP 2017-112041 A（トヨタ自動車株式会社）22.06.2017（2017-06-22） 全文, 全図	1-14
A	JP 2018-045997 A（出光興産株式会社）22.03.2018（2018-03-22） 全文, 全図	1-14
A	JP 2019-067572 A（トヨタ自動車株式会社）25.04.2019（2019-04-25） 全文, 全図	1-14

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“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

17.05.2024

国際調査報告の発送日

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）

富士 美香 4M 9271

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/JP2024/009496

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-029058	A	22.02.2018	(ファミリーなし)	
JP	2017-112041	A	22.06.2017	US 2017/0179545	A1
				全文, 全図	
				EP 3182499	A1
				CN 106898827	A
				KR 10-2017-0073490	A
JP	2018-045997	A	22.03.2018	US 2018/0069262	A1
				全文, 全図	
JP	2019-067572	A	25.04.2019	(ファミリーなし)	