

(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5月10日(10.05.2024)



(10) 国際公開番号  
**WO 2024/095854 A1**

(51) 国際特許分類:

*H01M 4/60* (2006.01) *H01M 4/1399* (2010.01)  
*H01M 4/136* (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)  
*H01M 4/137* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 4/1397* (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/038473

(22) 国際出願日: 2023年10月25日(25.10.2023)

(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 2022-176054 2022年11月2日(02.11.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 攪上 健二 (KAKIAGE, Kenji); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 矢野 亨 (YANO, Toru); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 曾我 道治, 外(SOGA, Michiharu et al.); 〒1050014 東京都港区芝三丁目43番16号 KDX三田ビル8階 曾我特許事務所 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: SULFUR-CONTAINING MATERIAL FOR POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIALS, LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, METHOD FOR CHARGING AND DISCHARGING LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND COMPOSITION FOR FORMING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL LAYER

(54) 発明の名称: 正極活物質用硫黄含有材料、リチウムイオン二次電池、リチウムイオン二次電池の充放電方法及び正極活物質層形成用組成物

(57) Abstract: The present invention provides a sulfur-containing material for positive electrode active materials for lithium ion secondary batteries; and this sulfur-containing material for positive electrode active materials is characterized by containing a sulfur-modified compound and by being used while setting the end-of-discharge potential of the positive electrode to less than 1.0 V ( $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) in the charge and discharge cycle of a lithium ion secondary battery.

(57) 要約: リチウムイオン二次電池の正極活物質用硫黄含有材料であって、硫黄変性化合物を含み、前記リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の放電終止電位を 1.0 V ( $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) 未満にして使用されることを特徴とする正極活物質用硫黄含有材料を提供する。



WO 2024/095854 A1

## 明 細 書

発明の名称：

正極活物質用硫黄含有材料、リチウムイオン二次電池、リチウムイオン二次電池の充放電方法及び正極活物質層形成用組成物

### 技術分野

[0001] 本開示は、正極活物質用硫黄含有材料、リチウムイオン二次電池、リチウムイオン二次電池の充放電方法、正極活物質層形成用組成物に関する。

### 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は様々な用途に使用される。リチウムイオン二次電池の特性は、その構成部材である電極、セパレータ、電解質等に依存し、各構成部材の研究開発が盛んに行われている。電極においては、結着剤、集電材等と共に、正極活物質層における活物質が重要であり、研究開発が盛んに行われている。活物質としては、例えば、硫黄変性ポリアクリロニトリル系化合物が知られている（例えば、特許文献1及び2を参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-153296号公報  
特許文献2：特開2012-099342号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 放電容量がより増大し、サイクル特性にも優れるリチウムイオン二次電池を形成可能な活物質が求められている。

[0005] 本開示は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、放電容量がより増大し、かつサイクル特性にも優れるリチウムイオン二次電池を形成可能な正極活物質用硫黄含有材料、リチウムイオン二次電池、リチウムイオン二次電池の充放電方法及び正極活物質層形成用組成物を提供することを主目的とす

る。

本開示において、「サイクル特性」とは、充放電を繰り返し実施しても二次電池の充放電容量が維持される特性をいう。したがって、充放電の繰り返しに伴い、充放電容量の低下の度合いが大きく、容量維持率が低い二次電池はサイクル特性が劣っているのに対し、逆に、充放電容量の低下の度合いが小さく、容量維持率が高い二次電池はサイクル特性が優れている。

### 課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、所定の条件を満たす正極活物質用硫黄含有材料、リチウムイオン二次電池、リチウムイオン二次電池の充放電方法及び正極活物質層形成用組成物が、上記課題を解決できることを見出した。
- [0007] すなわち、本開示は、リチウムイオン二次電池の正極活物質用硫黄含有材料であって、硫黄変性化合物を含み、リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の放電終止電位を、リチウム酸化還元電位を基準として1.0V（以下、「V(Li<sup>+</sup>/Li)」と表記することがある）未満にして使用されることを特徴とする、正極活物質用硫黄含有材料である。
- [0008] 本開示において、上記硫黄変性化合物が、硫黄変性アクリル系化合物であることが好ましい。
- [0009] 本開示において、上記硫黄変性アクリル系化合物が、硫黄変性ポリアクリロニトリル系化合物であることが好ましい。
- [0010] 本開示において、正極活物質用硫黄含有材料の硫黄全含量が10質量%～80質量%の範囲内であることが好ましい。
- [0011] 本開示において、上記正極活物質用硫黄含有材料が、リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の充電終止電位を3.1V(Li<sup>+</sup>/Li)～5.0V(Li<sup>+</sup>/Li)の範囲内にして使用されることが好ましい。
- [0012] 本開示は、正極活物質層を有する正極を備えるリチウムイオン二次電池であって、正極活物質層が、硫黄変性化合物を含み、リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の放電終止電位が1.0V(Li<sup>+</sup>/Li)未

満であることを特徴とする、リチウムイオン二次電池である。

[0013] 本開示において、リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の充電終止電位が $3.1\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ ～ $5.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ の範囲内であることが好ましい。

[0014] 本開示は、正極活物質層を有する正極を備えるリチウムイオン二次電池の充放電方法であって、正極活物質層が硫黄変性化合物を含み、リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の放電終止電位が $1.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ 未満となる条件で放電を行う放電工程を有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池の充放電方法である。

[0015] 本開示において、リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の充電終止電位が $3.1\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ ～ $5.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ の範囲内となる条件で充電を行う充電工程を有することが好ましい。

[0016] 本開示は、リチウムイオン二次電池の正極活物質層形成用組成物であって、硫黄変性化合物と、導電助剤、結着剤及び溶媒からなる群から選択される少なくとも1種の添加成分とを含み、リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の放電終止電位を $1.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ 未満にして使用されることを特徴とする、正極活物質層形成用組成物である。

### 発明の効果

[0017] 本開示によれば、放電容量がより増大し、かつサイクル特性にも優れるリチウムイオン二次電池を形成可能な正極活物質用硫黄含有材料を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0018] 本開示の正極活物質用硫黄含有材料、リチウムイオン二次電池、リチウムイオン二次電池の充放電方法及び正極活物質層形成用組成物について詳細に説明する。

[0019] A. 正極活物質用硫黄含有材料

まず、本開示の正極活物質用硫黄含有材料について説明する。

本開示の正極活物質用硫黄含有材料は、硫黄変性化合物を含み、リチウム

イオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の放電終止電位を  $1.0\text{ V}$  ( $L i^+ / L i$ ) 未満にして使用されることを特徴とするものである。

[0020] 本開示によれば、リチウムイオン二次電池の放電容量の増大効果とサイクル特性が優れる効果とを達成することができる。

本開示の正極活物質用硫黄含有材料について、正極の放電終止電位を  $1.0\text{ V}$  ( $L i^+ / L i$ ) 未満にして使用することは、上記特許文献 1、2 等の従来の知見に基づいて容易に想到することができないものである。なぜなら、有機含有材料を正極活物質に使用した場合は、一般的に正極の放電終止電位を  $1.0\text{ V}$  ( $L i^+ / L i$ ) 以上にして使用するからである。正極の放電終止電位を下げると過放電が生じてサイクル特性の低下を招くため、サイクル特性を維持しつつ、放電容量を増大させることはできないと考えられていた。従って、本開示における正極活物質用硫黄含有材料は、公知技術から当業者といえども容易に想到できないものである。

[0021] 本開示の正極活物質用硫黄含有材料を用いることで、このような効果を達成できる理由については、明確ではないが、以下のように推測される。例えば、正極活物質用硫黄含有材料に含まれる硫黄変性化合物の化学構造式骨格が放電に寄与することで、放電容量が増大し、かつサイクル特性に優れる効果を同時に達成できると推測される。

[0022] 本開示の正極活物質用硫黄含有材料は、硫黄変性化合物を含むものである。

以下、本開示の正極活物質用硫黄含有材料の各成分等について、詳細に説明する。

[0023] 1. 硫黄変性化合物

本開示の正極活物質用硫黄含有材料に用いられる硫黄変性化合物としては、例えば、硫黄と有機化合物由来の原子とが共有結合等を形成した化合物を用いることができる。このような硫黄変性化合物の製造方法としては、単体硫黄と有機化合物とを加熱する方法が挙げられる。

[0024] 上記硫黄変性化合物中において、有機化合物由来の原子と共有結合等を形

成している硫黄としては、1つの硫黄原子からなるものであってもよく、ジスルフィド、トリスルフィド等複数の硫黄原子であってもよい。複数の硫黄原子の場合にはその一部の硫黄原子が相互作用していればよく、例えば、複数の硫黄原子が、直鎖状の硫黄である場合は、少なくとも片方の末端の硫黄が安定的な相互作用を形成しているものであってもよい。安定的な相互作用としては、例えば、共有結合、イオン結合等が挙げられる。

[0025] 上記有機化合物としては、例えば、アクリル系化合物、ポリエーテル化合物、ピッチ化合物、多核芳香環化合物、脂肪族炭化水素化合物、チエノアセン化合物等が挙げられる。

すなわち、上記硫黄変性化合物としては、例えば、硫黄変性アクリル系化合物、硫黄変性ポリエーテル化合物、硫黄変性ピッチ化合物、硫黄変性多核芳香環化合物、硫黄変性脂肪族炭化水素化合物、ポリチエノアセン化合物、ポリ硫化カーボン等が挙げられる。

[0026] 本開示において、放電容量がより増大するという観点から、硫黄変性化合物が、硫黄変性アクリル系化合物、硫黄変性多核芳香環化合物及び硫黄変性ポリエーテル化合物からなる群から選択されることが好ましく、硫黄変性アクリル系化合物であることがより好ましい。

[0027] 硫黄変性化合物中の硫黄含有量は、特に限定されるものではないが、放電容量がより増大するという観点から、10質量%～80質量%の範囲内であることが好ましく、20質量%～80質量%の範囲内であることがより好ましく、30質量%～80質量%の範囲内であることがさらにより好ましく、35質量%～75質量%の範囲内であることがさらにより好ましく、35質量%～70質量%の範囲内であることがさらにより好ましく、35質量%～65質量%の範囲内であることがさらにより好ましく、45質量%～65質量%の範囲内であることがさらにより好ましく、45質量%～60質量%の範囲内であることが最も好ましい。

ここで、「硫黄含有量」とは、例えば、硫黄変性化合物の全重量当たりの硫黄原子の全含量を示すものとすることができる。硫黄変性化合物中の硫黄

含有量は、硫黄及び酸素を分析可能なCHNS分析装置を用いた分析結果から算出することができる。

[0028] 本開示において、放電容量が増大するという観点から、硫黄変性化合物は、正極活物質用硫黄含有材料100質量部中に、70質量部以上含まれることが好ましく、75質量部以上含まれることがより好ましく、80質量部以上含まれることがさらにより好ましく、90質量部以上含まれることがさらにより好ましく、95質量部以上含まれることがさらにより好ましく、98質量部以上含まれることが最も好ましい。

[0029] 本開示において、硫黄変性化合物の含有量は、公知の方法で測定することができる。例えば、正極活物質用硫黄含有材料を熱重量分析することにより硫黄変性化合物の含有量を測定することができる。熱重量分析法では、加熱開始温度を100℃以下とし、昇温速度を10℃/分の一定速度とする条件にて、350℃到達時までの熱重量減少維持率を測定し、残存した物質の含有割合（質量％）を確認することで、正極活物質用硫黄含有材料における硫黄変性化合物の含有量を測定することができる。

[0030] (1) 硫黄変性アクリル系化合物

上記硫黄変性アクリル系化合物としては、例えば、硫黄とアクリル系化合物中の原子とが共有結合等を形成した化合物を用いることができる。このような硫黄変性アクリル系化合物の製造方法としては、単体硫黄とアクリル系化合物とを加熱する方法が挙げられる。

[0031] 本開示において、硫黄変性アクリル系化合物としては、例えば、硫黄変性ポリアクリロニトリル系化合物、その他の硫黄変性アクリル系化合物が挙げられる。放電容量が増大するという観点から、硫黄変性アクリル系化合物は、硫黄変性ポリアクリロニトリル系化合物であることが好ましい。

[0032] 硫黄変性化合物が硫黄変性アクリル系化合物である場合の硫黄含有量は、特に限定されるものではないが、放電容量がより増大するという観点から、10質量％～80質量％の範囲内であることが好ましく、20質量％～80質量％の範囲内であることがより好ましく、30質量％～80質量％の範囲

内であることがさらにより好ましく、35質量%～75質量%の範囲内であることがさらにより好ましく、35質量%～70質量%の範囲内であることがさらにより好ましく、35質量%～65質量%の範囲内であることがさらにより好ましく、45質量%～65質量%の範囲内であることがさらにより好ましく、45質量%～60質量%の範囲内であることが最も好ましい。

[0033] (1-1) 硫黄変性ポリアクリロニトリル系化合物

上記硫黄変性ポリアクリロニトリル系化合物としては、例えば、硫黄とポリアクリロニトリル系化合物中の原子とが共有結合した化合物を用いることができる。このような硫黄変性ポリアクリロニトリル系化合物の製造方法としては、単体硫黄とポリアクリロニトリル系化合物とを加熱する方法が挙げられる。また、本開示における硫黄変性ポリアクリロニトリル系化合物は、ポリアクリロニトリル系化合物からなる外殻に炭化水素を包含させた粒子と単体硫黄とを加熱する方法で得られたものを含んでいてもよい。包含する炭化水素は、炭素数3～8の飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素とすることができる。

[0034] 本開示において、ポリアクリロニトリル系化合物は、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルの少なくとも一方に由来する構成単位を含むものであればよい。放電容量が増大するという観点から、ポリアクリロニトリル系化合物は、少なくともアクリロニトリルに由来する構成単位を含むことが好ましい。

[0035] 放電容量が増大するという観点から、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルに由来する構成単位の含有量は、ポリアクリロニトリル系化合物100質量部中に、10質量部以上であることが好ましく、30質量部以上であることがより好ましい。

[0036] ポリアクリロニトリル系化合物が、アクリロニトリルに由来する構成単位を含む場合、放電容量が増大するという観点から、アクリロニトリルに由来する構成単位の含有量は、ポリアクリロニトリル系化合物100質量部中に、10質量部以上であることが好ましく、30質量部以上であることがより



好ましく、50質量部以上であることがさらに好ましく、80質量部以上であることがさらに好ましく、85質量部以上であることがさらに好ましく、90質量部以上であることがさらに好ましく、95質量部以上であることがさらに好ましく、100質量部、すなわちポリアクリロニトリル系化合物がアクリロニトリルに由来する構成単位のみからなることが最も好ましい。

[0037] ポリアクリロニトリル系化合物が、メタクリロニトリルに由来する構成単位を含む場合、放電容量が増大するという観点から、メタクリロニトリルに由来する構成単位の含有量は、ポリアクリロニトリル系化合物100質量部中に、10質量部以上であることが好ましく、30質量部以上であることがより好ましく、30質量部以上95質量部以下であることがさらに好ましく、30質量部以上90質量部以下であることがさらに好ましく、30質量部以上85質量部以下であることがさらに好ましく、30質量部以上80質量部以下であることが最も好ましい。

[0038] ポリアクリロニトリル系化合物は、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルを除くその他のモノマーに由来する構成単位を含んでいてもよい。その他のモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、エチレングリコール(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオール(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート等のアクリル系モノマー；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン等が挙げられる。これらのその他のモノマーは、2種以上を組み合わせ用いることができる。

ここで、「(メタ)アクリレート」は、「アクリレート」及び「メタクリレート」の何れかを表す。「(メタ)アクリル」は、「アクリル」及び「メタクリル」の何れかを表す。

[0039] 本開示の正極活物質用硫黄含有材料が、硫黄変性化合物として硫黄変性ポリアクリロニトリル系化合物を含む場合、本開示の正極活物質用硫黄含有材

料のラマンスペクトルとしては、本開示の正極活物質用硫黄含有材料が所望の効果を発揮できるものであればよいが、放電容量が増大するという観点から、ラマンシフト  $1327\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内にピークが存在するものであることが好ましい。放電容量が増大するという観点から、上記正極活物質用硫黄含有材料のラマンスペクトルとしては、上述の  $1327\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内以外にも、 $1531\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内、 $939\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内、 $479\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内、 $377\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内及び  $318\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内の少なくとも1つの範囲内にピークを有するものであることが好ましく、 $1531\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内、 $939\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内、 $479\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内、 $377\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内及び  $318\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内の少なくとも2つの範囲内にピークを有するものであることがより好ましく、 $1531\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内、 $939\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内、 $479\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内、 $377\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内及び  $318\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内の全ての範囲内にピークを有するものであることがさらにより好ましい。

[0040] 放電容量が増大するという観点から、上記正極活物質用硫黄含有材料のラマンスペクトルとしては、 $1327\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内のピーク強度  $A1$  ( $1327\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内の最大ピークと、 $300\text{ cm}^{-1}$  から  $1800\text{ cm}^{-1}$  の範囲内の最小ピークとの差) と、 $1531\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内のピーク強度  $B1$  ( $1531\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$  の範囲内の最大ピークと、 $300\text{ cm}^{-1}$  から  $1800\text{ cm}^{-1}$  の範囲内の最小ピークとの差) との比率 ( $A1/B1$ ) が、 $0.30 \sim 5.0$  であることが好ましく、 $0.50 \sim 4.5$  であることがより好ましく、 $0.70 \sim 4.0$  であることがさらにより好ましく、 $0.80 \sim 3.5$  であることが最も好ましい。

[0041] なお、上記したラマンスペクトルは、日本分光社製  $\text{NRS-3100}$  (励起波長  $\lambda = 532\text{ nm}$ 、グレーチング： $600\text{ l/mm}$ 、分解能： $1\text{ cm}^{-1}$ 、露光時間： $30$ 秒、スリット幅： $\phi 50\text{ }\mu\text{m}$ ) で測定することができる。

[0042] (1-2) その他の硫黄変性アクリル系化合物

本開示において、その他の硫黄変性アクリル系化合物は、単体硫黄とアクリロニトリル又はメタクリロニトリルに由来する構成単位を含まない他のアクリル系モノマーのホモポリマー又はコポリマーとを加熱する方法が挙げられる。他のアクリル系モノマーとしては、上記「(1-1) 硫黄変性ポリアクリロニトリル系化合物」における他のアクリル系モノマーとして記載したものと同一ものを使用することができる。

[0043] (2) 硫黄変性多核芳香環化合物

上記硫黄変性多核芳香環化合物は、例えば、硫黄と多核芳香環化合物中の原子とが共有結合した化合物を用いることができる。硫黄変性多核芳香環化合物は、例えば、単体硫黄と、有機化合物としての多核芳香環化合物との混合物を加熱することで製造することができる。

[0044] 多核芳香環化合物の例としては、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、フェナントレン、クリセン、ピセン、ピレン、ベンゾピレン、ペリレン、コロネン等のベンゼン系芳香環化合物、ベンゼン系芳香環化合物の一部が5員環となった芳香族環化合物、又はこれらの炭素原子の一部が硫黄、酸素、窒素等に置き換わったヘテロ原子含有複素芳香環化合物が挙げられる。更に、これらの多核芳香環化合物は、炭素原子数1以上12以下の鎖状若しくは分岐状アルキル基、アルコキシル基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミノカルボニル基、アミノチオ基、メルカプトチオカルボニルアミノ基、カルボキシアルキルカルボニル基等の置換基を有してもよい。

[0045] 硫黄変性化合物が硫黄変性多核芳香環化合物である場合の硫黄含有量は、特に限定されるものではないが、放電容量がより増大するという観点から、30質量%~80質量%の範囲内であることが好ましく、40質量%~75質量%の範囲内であることがより好ましく、45質量%~70質量%の範囲内であることが最も好ましい。

[0046] (3) 硫黄変性ポリエーテル化合物

上記硫黄変性ポリエーテル化合物としては、特開2022-65974号

公報に記載したものと同一ものを使用することができる。

[0047] 2. 硫黄全含量

本開示の「硫黄全含量」とは、正極活物質用硫黄含有材料中の硫黄原子の全含量を示すものである。正極活物質用硫黄含有材料中の硫黄全含量は、硫黄及び酸素を分析可能なCHNS分析装置を用いた分析結果から算出することができる。

[0048] 本開示の正極活物質用硫黄含有材料中の硫黄全含量は、放電容量がより増大するという観点から、10質量%~80質量%の範囲内であることが好ましく、20質量%~80質量%の範囲内であることがより好ましく、30質量%~80質量%の範囲内であることがさらにより好ましく、35質量%~75質量%の範囲内であることがさらにより好ましく、35質量%~70質量%の範囲内であることがさらにより好ましく、35質量%~65質量%の範囲内であることがさらにより好ましく、45質量%~65質量%の範囲内であることがさらにより好ましく、45質量%~60質量%の範囲内であることが最も好ましい。

[0049] 3. 正極の放電終止電位

本開示において、正極の放電終止電位とは、リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおいて放電を終了する正極の電位をいう。

本開示において、正極活物質用硫黄含有材料は、正極の放電終止電位を1.0V(Li<sup>+</sup>/Li)未満にして使用するが、放電容量が増加し、かつサイクル特性が優れるという観点から、0.05V(Li<sup>+</sup>/Li)から0.9V(Li<sup>+</sup>/Li)の範囲内にして使用することが好ましく、0.05V(Li<sup>+</sup>/Li)から0.6V(Li<sup>+</sup>/Li)の範囲内にして使用することがより好ましい、0.05V(Li<sup>+</sup>/Li)から0.3V(Li<sup>+</sup>/Li)の範囲内にして使用することが最も好ましい。

[0050] 4. 正極の充電終止電位

本開示において、正極の充電終止電位とは、リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおいて充電を終了する正極の電位をいう。

本開示において、正極活物質用硫黄含有材料は、放電容量が増加し、かつサイクル特性が優れるという観点から、正極の充電終止電位を、 $3.1\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$  から  $5.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$  の範囲内にして使用することが好ましく、 $3.5\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$  から  $5.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$  の範囲内にして使用することがより好ましく、 $4.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$  から  $5.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$  の範囲内にして使用することがさらにより好ましく、 $4.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$  から  $4.5\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$  の範囲内にして使用することが最も好ましい。

#### [0051] 5. その他の成分

本開示の正極活物質用硫黄含有材料は、硫黄変性化合物を含むものであるが、必要に応じて、その他の成分を含むものであってもよい。

その他の成分としては、例えば、単体硫黄及び不純物が挙げられる。なお、本開示において、単体硫黄とは、硫黄変性化合物と安定的な相互作用を形成していない硫黄とすることができる。安定的な相互作用としては、例えば、共有結合、イオン結合等が挙げられる。具体的には、単体硫黄としては、特に限定されないが、 $S_8$ 構造を有する $\alpha$ 硫黄、 $\beta$ 硫黄及び $\gamma$ 硫黄が挙げられる。

#### [0052] 6. 用途

本開示の正極活物質用硫黄含有材料は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いられるものである。

本開示において、正極活物質とは、リチウムイオン二次電池を構成する正極活物質層に含まれる活物質を示すものである。

正極活物質層及びリチウムイオン二次電池については、後述する「B. リチウムイオン二次電池」の項に記載したものと同一ものを使用することができるため、ここでの説明は省略する。

#### [0053] B. リチウムイオン二次電池

次に、本開示のリチウムイオン二次電池について説明する。

本開示のリチウムイオン二次電池は、正極活物質層を有する正極を備え、

正極活物質層が、硫黄変性化合物を含み、リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の放電終止電位が1.0V (Li<sup>+</sup>/Li) 未満であることを特徴とするものである。

[0054] 本開示によれば、リチウムイオン二次電池の放電容量を増大し、かつサイクル特性が優れる効果を奏することができる。

[0055] 以下、本開示のリチウムイオン二次電池の各構成について詳細に説明する。なお、本開示のリチウムイオン二次電池は、リチウム硫黄二次電池を包含する。

[0056] 1. 正極

本開示において、正極は、正極活物質層を有するものである。本開示において、正極活物質層とは、正極の電極層である。

[0057] (1) 正極活物質層

本開示において、正極活物質層は、硫黄変性化合物を含むものである。本開示において、硫黄変性化合物は、活物質（以下、「正極活物質」と記載することがある）として効果的に機能する。

[0058] (1-1) 硫黄変性化合物

本開示において、正極活物質層に含まれる硫黄変性化合物は、上記「A. 正極活物質用硫黄含有材料」の項に記載したのと同じものを使用することができるため、ここでの説明は省略する。

[0059] 放電容量が増大するという観点から、硫黄変性化合物は、正極活物質層100質量部中に、75質量部～99.5質量部含まれることが好ましく、80質量部～99質量部含まれることがより好ましく、85質量部～98質量部含まれることがさらにより好ましい。

[0060] (1-2) その他の成分

上記正極活物質層は、硫黄変性化合物を含むものであるが、必要に応じて、その他の成分を含むものであってもよい。

[0061] 本開示において、正極活物質層に含まれるその他の成分としては、結着剤及び導電助剤が挙げられ、必要に応じて、硫黄変性化合物以外の活物質、粘

度調整剤、補強材、酸化防止剤等を含んでもよい。

[0062] 上記結着剤としては、正極活物質層の結着剤として公知のものを用いることができる。結着剤の例としては、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、フッ素ゴム、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、アクリロニトリルブタジエンゴム、スチレン-イソプレンゴム、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、メチルセルロース、セルロースナノファイバー、ポリエチレンオキサイド、デンプン、ポリビニルピロリドン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸等が挙げられる。結着剤は、1種のみ使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。これらの中でも、環境負荷が低く、結着性に優れるという観点から、水系結着剤が好ましく、スチレン-ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースナトリウム及びポリアクリル酸がより好ましい。

[0063] 正極活物質層における結着剤の含有量は、放電容量がより増大するという観点から、正極活物質層中の硫黄変性化合物100質量部に対して、1質量部～30質量部であることが好ましく、1質量部～20質量部であることがより好ましい。

[0064] 上記導電助剤としては、正極活物質層の導電助剤として公知のものを用いることができる。導電助剤の例としては、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、カーボンナノチューブ、気相法炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber：VGCF）、グラフェン、フラーレン、ニードルコークス等の炭素材料；アルミニウム粉、ニッケル粉、チタン粉等の金属粉末；酸化亜鉛、酸化

チタン等の導電性金属酸化物； $La_2S_3$ 、 $Sr_2S_3$ 、 $Ce_2S_3$ 、 $TiS_2$ 等の硫化物が挙げられる。導電助剤は、1種のみ使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0065] 導電助剤の平均粒子径は、放電容量が増大するという観点から、 $0.0001\ \mu m \sim 100\ \mu m$ であることが好ましく、 $0.01\ \mu m \sim 50\ \mu m$ であることがより好ましい。本開示において、「平均粒子径」とは、レーザー回折光散乱法により測定された50%粒子径を表す。レーザー回折光散乱法では、粒子径は体積基準の直径であり、測定対象物の二次粒子径が測定される。レーザー回折光散乱法で平均粒子径を測定する場合、測定対象物を水等の分散媒に分散させて測定する。

[0066] 正極活物質層における導電助剤の含有量は、放電容量が増大するという観点から、正極活物質層中の硫黄変性化合物100質量部に対して、0.05質量部～20質量部であることが好ましく、0.1質量部～10質量部であることがより好ましく、0.5質量部～8.0質量部であることがさらにより好ましい。

[0067] 上記硫黄変性化合物以外の活物質（以下、「他の活物質」と記載することがある。）としては、活物質として公知の材料、例えば、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物、リチウム含有ケイ酸塩化合物等が挙げられる。

[0068] 上記粘度調整剤としては、正極活物質層の粘度調整剤として公知のものを用いることができる。粘度調整剤の例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系ポリマー及びこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；（変性）ポリ（メタ）アクリル酸及びこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；（変性）ポリビニルアルコール、アクリル酸又はアクリル酸塩とビニルアルコールの共重合体、無水マレイン酸又はマレイン酸もしくはフマル酸とビニルアルコールの共重合体などのポリビニルアルコール類；ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、変性ポリアクリル酸



、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、各種変性デンプン、アクリロニトリルブタジエン共重合体水素化物等が挙げられる。

[0069] 上記補強材としては、正極活物質層の補強材として公知のものを用いることができる。補強材の例としては、各種の無機及び有機の球状、板状、棒状又は繊維状のフィラー等が挙げられる。

[0070] 上記酸化防止剤としては、正極活物質層の酸化防止剤として公知のものを用いることができる。酸化防止剤の例としては、フェノール化合物、ハイドロキノン化合物、有機リン化合物、硫黄化合物、フェニレンジアミン化合物、ポリマー型フェノール化合物等が挙げられる。

[0071] (1-3) 正極活物質層の形成方法

上記正極活物質層の形成方法としては、上記正極活物質層を形成可能な方法であればよく、例えば、上記硫黄変性化合物、必要に応じて含有されるその他の成分、及び溶媒を含む正極活物質層形成用組成物を塗布した後、塗膜から溶媒を乾燥除去する方法等が挙げられる。正極活物質層の厚さは、通常  $1\ \mu\text{m}$  ~  $1000\ \mu\text{m}$  とすることができる。

[0072] 溶媒の例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 3-ジオキサラン、ニトロメタン、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N, N-ジメチルアミノプロピルアミン、ポリエチレンオキシド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、水、アルコール等が挙げられる。溶媒の使用量は、塗布方法にあわせて調整することができる。例えば、ドクターブレード法の場合、溶媒の使用量は、製造が容易であるという観点から、硫黄変性化合物、結着剤及び導電助剤の合計量100質量部に対して、20質量部~300質量部であることが

好ましく、30質量部～200質量部であることがより好ましい。

[0073] 正極活物質層形成用組成物を調製する方法としては、特に制限されないが、例えば、通常のボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、自転・公転ミキサー、プラネタリーミキサー、フィルミックス、ディスパー、ジェットペースタ等を使用する方法を挙げることができる。

[0074] 塗布方法としては、特に限定されず、ダイコーター法、コンマコーター法、カーテンコーター法、スプレーコーター法、グラビアコーター法、フレキシソコーター法、ナイフコーター法、ドクターブレード法、リバーロール法、ハケ塗り法、ディップ法等の各手法を用いることができる。正極活物質層形成用組成物の粘性等の物性及び乾燥性に合わせて、良好な塗膜の表面状態を得ることができるという観点から、ダイコーター法、ドクターブレード法、ナイフコーター法、コンマコーター法が好ましい。

[0075] 乾燥除去方法としては、特に限定されず、加熱、減圧及びこれらを組み合わせた方法を用いることができる。加熱温度としては、40℃～200℃とすることができる。加熱、減圧する装置としては、加熱炉、赤外線加熱炉、真空オーブン等を用いることができる。

[0076] この乾燥により、溶媒等の揮発成分が揮発し、正極活物質層が形成される。この後、必要に応じて正極活物質層をプレス処理してもよい。プレス方法としては、例えば、金型プレス法、ロールプレス法が挙げられる。

[0077] (2) その他の構成

上記正極は、正極活物質層を有するものであるが、必要に応じてその他の構成を有するものであってもよい。その他の構成としては、集電体が挙げられる。

上記集電体の構成材料としては、チタン、チタン合金、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼、導電性樹脂等の導電材料が用いられる。これらの導電材料は表面がカーボンでコートされている場合がある。集電体の形状としては、箔状、板状、メッシュ状

、多孔状等が挙げられる。これらの中でも、導電性や価格の観点から、アルミニウムが好ましく、アルミニウム箔がより好ましい。集電体が箔状である場合、放電容量がより増大し且つ製造が容易であるという観点から、その厚さは、通常 $1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ とすることができる。

[0078] 本開示のリチウムイオン二次電池は、リチウムを挿入するプリドープ処理を予め行ってもよい。リチウムのプリドープ法としては、公知の方法に従えばよく、例えば、対極に金属リチウムを用いて半電池を組み、電気化学的にリチウムをドープする電解ドープ法、金属リチウム箔を電極に貼り付けて液体電解質の中に放置し電極へのリチウムの拡散を利用してドープする拡散ドープ法等が挙げられる。

[0079] 本開示において、電極は、必要に応じてプレス処理してもよい。プレス処理の方法としては、例えば、金型プレス法、ロールプレス法が挙げられる。

[0080] 本開示のリチウムイオン二次電池は、上記正極を有するものであるが、その他の構成として、負極、電解質、セパレータ等を有してもよい。

[0081] 2. 負極

上記負極は、負極活物質層を有するものであるが、必要に応じてその他の構成を有するものであってもよい。

[0082] (1) 負極活物質層

本開示において、負極活物質層とは、負極の電極層である。上記負極活物質層としては、少なくとも公知の活物質（以下、「負極活物質」と記載することがある）を含むものを用いることができる。

負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、リチウム、リチウム合金、珪素、珪素合金、酸化珪素、スズ、スズ合金、酸化スズ、リン、ゲルマニウム、インジウム、酸化銅、硫化アンチモン、酸化チタン、酸化鉄、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化鉛、酸化ルテニウム、酸化タングステン、酸化亜鉛の他、 $\text{LiVO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等の複合酸化物が挙げられる。負極活物質は、1種のみを使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

本開示において、負極活物質は、放電容量がより増大するという観点から、珪素、珪素合金、酸化珪素又はリチウムがより好ましく、リチウムがさらにより好ましい。

[0083] 上記負極活物質層は、上記負極活物質を含有するものであるが、必要に応じて、例えば、結着剤、導電助剤等を含んでいてもよい。

上記負極活物質層に用いられる結着剤及び導電助剤については、上記「B. リチウムイオン二次電池」の「(1) 正極活物質層」の「(1-2) その他の成分」の項に記載の結着剤及び導電助剤と同様のものを用いることができるため、ここでの説明は省略する。

[0084] (2) その他の構成

本開示のリチウムイオン二次電池に用いられる負極は、上記負極活物質層を有するものであるが、必要に応じて、その他の構成を有するものであってもよい。その他の構成としては、集電体が挙げられる。集電体は、上記「B. リチウムイオン二次電池」の「1. 正極」の「(2) その他の構成」の項に記載したものと同一ものを使用することができるため、ここでの説明は省略する。

[0085] 3. 電解質

上記電解質としては、特に限定されるものではないが、公知の電解質を使用することができる。電解質の例としては、支持電解質を有機溶媒に溶解して得られる液体電解質、支持電解質を有機溶媒に溶解し高分子でゲル化した高分子ゲル電解質、有機溶媒を含まず、支持電解質を高分子に分散させた高分子電解質、無機固体電解質等が挙げられる。また、上記電解質を2種類以上組み合わせて用いてもよい。放電容量がより増大し且つ製造が容易であるという観点から、電解質が、液体電解質、高分子電解質又は無機固体電解質であることが好ましく、液体電解質であることがより好ましい。

[0086] 本開示において、液体電解質及び高分子ゲル電解質に用いる支持電解質としては、リチウムイオン二次電池の場合、従来公知のリチウム塩が用いられる。支持電解質の例としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}$

$\text{Li}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSiF}_5$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 及びこれらの誘導体等が挙げられる。これらの中でも、放電容量がより増大するという観点から、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 並びに $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ の誘導体、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ の誘導体からなる群から選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

[0087] 液体電解質又は高分子ゲル電解質における支持電解質の含有量は、放電容量がより増大するという観点から、 $0.3\text{ mol/L} \sim 7\text{ mol/L}$ であることが好ましく、 $0.8\text{ mol/L} \sim 1.8\text{ mol/L}$ であることがより好ましい。

[0088] 高分子電解質に用いる支持電解質としては、リチウムイオン二次電池の場合、例えば、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ が挙げられる。

[0089] 本開示において、無機固体電解質としては、リチウムイオン二次電池の場合、例えば、 $\text{Li}_{1+x}\text{A}_x\text{B}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{A}=\text{Al}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Sc}, \text{Y}$ 、 $\text{B}=\text{Ti}, \text{Ge}, \text{Zn}$ 、 $0 < x < 0.5$ )、 $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 等のリン酸系材料； $\text{Li}_3\text{XO}_4$  ( $\text{X}=\text{As}, \text{V}$ )、 $\text{Li}_{3+x}\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_4$  ( $\text{A}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ 、 $\text{B}=\text{P}, \text{As}, \text{V}$ 、 $0 < x < 0.6$ )、 $\text{Li}_{4+x}\text{A}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$  ( $\text{A}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}$ である場合、 $0 < x < 0.4$ ； $\text{A}=\text{Ni}, \text{Co}$ である場合、 $0 < x < 0.1$ )、 $\text{Li}_{4-3y}\text{Al}_y\text{SiO}_4$  ( $0 < y < 0.06$ )、 $\text{Li}_{4-2y}\text{Zn}_y\text{GeO}_4$  ( $0 < y < 0.25$ )、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{BO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{XO}_4$  ( $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ )、リチウムチタネート ( $\text{LiTiO}_2$ 、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{TiO}$

3、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) 等のリチウム複合酸化物； $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 等のリチウムとハロゲンを含む化合物； $\text{LiPON}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2$ 等のリチウムと窒素を含む化合物； $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 等のリチウムイオン伝導性を有するペロブスカイト構造を有する結晶； $\text{Li}_7\text{-La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{13}$ 等のガーネット型構造を有する結晶； $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $90\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4$ 等のガラス； $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{C}_{10.3}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{P}_{1.44}\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等のリチウム・リン硫化物系の結晶； $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 17\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 33\text{LiBH}$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 等のリチウム・リン硫化物系のガラス； $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 等のガラスセラミック等が挙げられる。なお、無機固体電解質は、高分子ゲル電解質で被覆されていてもよい。また、無機固体電解質を使用する場合は、無機固体電解質の層と電極との間に、高分子ゲル電解質の層を設けてもよい。

[0090] 本開示において、液体電解質及び高分子ゲル電解質に用いる有機溶媒としては、液状の電解質に通常用いられているものを用いることができる。有機溶媒の具体例としては、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物、アמיד化合物、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物、飽和鎖状エステル化合物等が挙げられる。これらの中でも、比誘電率が高く電解質の誘電率を上げる役割を果たし、放電容量がより増大するという観点から、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物及びアמיד化合物が好ましく、飽和環状カーボネート化合物がより好ましい。また、これらの中でも、電解質の粘度を低くすること

ができ、電解質イオンの移動性を高くして出力密度等の電池特性を優れたものにすることができるという観点から、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物及び飽和鎖状エステル化合物が好ましく、飽和鎖状カーボネート化合物がより好ましい。

[0091] 上記飽和環状カーボネート化合物の例としては、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、1, 2-プロピレンカーボネート、1, 3-プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、1, 3-ブチレンカーボネート、1, 1-ジメチルエチレンカーボネート等が挙げられる。

[0092] 上記飽和環状エステル化合物の例としては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\delta$ -ヘキサノラクトン、 $\delta$ -オクタノラクトン等が挙げられる。

[0093] 上記スルホキシド化合物の例としては、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジプロピルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、チオフエン等が挙げられる。

[0094] 上記スルホン化合物の例としては、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジプロピルスルホン、ジフェニルスルホン、スルホラン（テトラメチレンスルホンともいう）、3-メチルスルホラン、3, 4-ジメチルスルホラン、3, 4-ジフェニメチルスルホラン、スルホレン、3-メチルスルホレン、3-エチルスルホレン、3-ブromoメチルスルホレン等が挙げられる。これらの中でも、放電容量がより増大するという観点から、スルホラン及びテトラメチルスルホランが好ましい。

[0095] 上記アמיד化合物の例としては、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

[0096] 上記飽和鎖状カーボネート化合物の例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルブチルカーボネート、メチル-*t*-ブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルプロピルカーボネート等が挙げられる。

[0097] 上記鎖状エーテル化合物及び環状エーテル化合物の例としては、ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサラン、ジオキサソラン、1, 2-ビス(メトキシカルボニルオキシ)エタン、1, 2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)エタン、1, 2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)プロパン、エチレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル、プロピレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル、エチレングリコールビス(トリフルオロメチル)エーテル、ジエチレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 2-トリフルオロエチルエーテル、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、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)エーテル、グライム類等が挙げられる。これらの中でも、放電容量がより増大するという観点から、ジオキサソランが好ましい。

[0098] 上記飽和鎖状エステル化合物の例としては、分子中の炭素数の合計が2～8であるモノエステル化合物及びジエステル化合物が挙げられる。飽和鎖状エステル化合物の具体例としては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル、マロン酸メチル、マロン酸エチル、コハク酸メチル、コハク酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールジアセチル、プロピレングリコールジアセチル等が挙げられる。これらの中でも、放電容量がより増大するという観点から、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルが好ましい。

[0099] 電解質の調製に用いることのできる他の有機溶媒として、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタンやこれらの誘導体、各種イオン液体等が挙げられる。



[0100] 高分子ゲル電解質に用いる高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリビニルクロライド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン等が挙げられる。高分子ゲル電解質中の高分子の配合比率、ゲル化の方法については特に制限はなく、本技術分野で公知の配合比率、公知のゲル化方法を採用すればよい。

[0101] 高分子電解質に用いる高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸が挙げられる。高分子電解質中の高分子の配合比率、複合化の方法については特に制限はなく、本技術分野で公知の配合比率、公知の複合化方法を採用すればよい。

[0102] 電解質は、電池寿命の向上、安全性の向上等のため、例えば、電極被膜形成剤、酸化防止剤、難燃剤、過充電防止剤等、公知の他の添加剤を含んでもよい。放電容量がより増大するという観点から、他の添加剤の含有量は、電解質全体100質量部に対して、通常0.01質量部～10質量部であり、0.1質量部～5質量部であることが好ましい。

[0103] 正極の充電終止電位が3.1V (Li<sup>+</sup>/Li) から3.5V (Li<sup>+</sup>/Li) の範囲の場合は、放電容量の増大の観点から、電解質が、液体電解質、高分子ゲル電解質、高分子電解質又は無機固体電解質であることが好ましい。

液体電解質又は高分子ゲル電解質に用いる有機溶媒としては、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物、アמיד化合物、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物及び飽和鎖状エステル化合物が好ましく、飽和環状カーボネート化合物、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物及び環状エーテル化合物がより好ましい。

無機固体電解質としては、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{P}_{1.44}\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等のリチウム・リン硫化物系及び $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 17\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 33\text{LiBH}$

、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 等のリチウム・リン硫化物系のガラスの結晶が好ましい。

[0104] 正極の充電終止電位が $3.5\text{V}(\text{Li}^+/\text{Li})$ から $4.5\text{V}(\text{Li}^+/\text{Li})$ の範囲の場合は、放電容量の増大の観点から、電解質が、液体電解質、高分子ゲル電解質、高分子電解質及び無機固体電解質であることが好ましい。

液体電解質又は高分子ゲル電解質に用いる有機溶媒としては、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物、アמיד化合物、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物及び飽和鎖状エステル化合物が好ましく、飽和環状カーボネート化合物及び飽和鎖状カーボネート化合物がより好ましい。

液体電解質又は高分子ゲル電解質における支持電解質の含有量が $1.5\text{mol/L}$ 以上の場合には、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物、アמיד化合物、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物及び飽和鎖状エステル化合物がより好ましく、飽和環状カーボネート化合物、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物及び環状エーテル化合物がさらに好ましい。

無機固体電解質としては、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{P}_{1.44}\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等のリチウム・リン硫化物系及び $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 17\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 33\text{LiBH}$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 等のリチウム・リン硫化物系のガラスの結晶が好ましい。

[0105] 正極の充電終止電位が $4.5\text{V}(\text{Li}^+/\text{Li})$ から $5.0\text{V}(\text{Li}^+/\text{Li})$ の範囲の場合は、放電容量の増大の観点から、電解質が、高分子電解質又は無機固体電解質であることが好ましい。

無機固体電解質としては、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{P}_{1.44}\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等のリチウム・リン硫化物系及び $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 17\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 33\text{LiBH}$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 等のリチウム・リン硫化物系のガラスの結晶が好ましい。

[0106] 4. セパレータ

上記セパレータとしては、リチウムイオンを透過し、正極と負極との接触を防ぐことができるものであればよく、特に限定されるものでないが、例えば、高分子の微多孔性のフィルムや不織布を使用できる。フィルムの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等のポリエーテル類、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロース等の種々のセルロース類、ポリ（メタ）アクリル酸及びその種々のエステル類等を主体とする高分子化合物やその誘導体、これらの共重合体や混合物からなるもの等が挙げられ、これらのフィルムは、アルミナやシリカなどのセラミック材料や、酸化マグネシウム、アラミド樹脂、ポリフッ化ビニリデンでコートされていてもよい。

[0107] これらのフィルムは、単独で用いてもよいし、フィルムを重ね合わせて複層フィルムとして用いてもよい。更に、これらのフィルムには、種々の添加剤を用いてもよく、その種類や含有量は特に制限されない。これらのフィルムの中でも、リチウムイオン二次電池の放電容量がより増大するという観点から、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン又はポリスルホンからなるフィルムが好ましい。

なお、電解質が高分子電解質や無機固体電解質の場合には、セパレータを

含まなくてもよい。

[0108] 5. 充放電方法

本開示のリチウムイオン二次電池は、正極の放電終止電位が  $1.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$  未満であるものである。

本開示において、正極の放電終止電位の好ましい範囲については、上記「A. 正極活物質用硫黄含有材料」の「3. 正極の放電終止電位」の項に記載の内容と同様とすることができる。

また、本開示のリチウムイオン二次電池の正極の充電終止電位については、上記「A. 正極活物質用硫黄含有材料」の「4. 正極の充電終止電位」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0109] C. リチウムイオン二次電池の充放電方法

次に、本開示のリチウムイオン二次電池の充放電方法について説明する。

本開示のリチウムイオン二次電池の充放電方法は、正極活物質層を有する正極を備え、正極活物質層が硫黄変性化合物を含むリチウムイオン二次電池において、正極の放電終止電位が  $1.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$  未満となる条件で放電を行う放電工程を有することを特徴とするものである。

[0110] 本開示によれば、リチウムイオン二次電池の放電容量を増大し、かつサイクル特性が優れる効果を奏することができる。

[0111] 以下、本開示の充放電方法に含まれる各工程について説明する。

なお、本開示の充放電方法に用いられる正極、正極活物質層、リチウムイオン二次電池の内容については、「B. リチウムイオン二次電池」の項に記載の内容と同様とすることができるので、ここでの説明は省略する。

[0112] 1. 放電工程

本開示の充放電方法における放電工程は、正極の放電終止電位が  $1.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$  未満となる条件で放電を行う工程である。

本工程において、上記正極の放電終止電位の好ましい範囲は、上記「A. 正極活物質用硫黄含有材料」の「3. 正極の放電終止電位」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0113] 2. 充電工程

本開示の充放電方法においては、通常、充電工程を有するものである。

このような充電工程としては、放電容量がより増大し、かつサイクル特性が優れるものとなるように充電する工程であればよい。

このような充電工程における正極の充電終止電位としては、上記「A. 正極活物質用硫黄含有材料」の「4. 正極の充電終止電位」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0114] D. 正極活物質層形成用組成物

次に、本開示の正極活物質層形成用組成物について説明する。

本開示の正極活物質層形成用組成物は、硫黄変性化合物と、導電助剤、結着剤及び溶媒からなる群から選択される少なくとも1種の添加成分と、を含み、リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の放電終止電位を1.0V ( $Li^+/Li$ ) 未満にして使用されるものである。

[0115] 本開示によれば、上記正極活物質層形成用組成物から形成された正極活物質層を用いることにより、放電容量が大きなりチウムイオン二次電池を形成することができる。

[0116] 以下、本開示の正極活物質層形成用組成物の各成分について詳細に説明する。

[0117] 1. 硫黄変性化合物

本開示において、硫黄変性化合物は、上記「A. 正極活物質用硫黄含有材料」の項に記載したものと同一ものを用いることができるため、ここでの説明は省略する。

[0118] 上記硫黄変性化合物の含有量としては、所望の正極活物質層を形成可能なものであれば特に限定されるものではないが、添加成分として溶媒を含む場合、正極活物質層の形成が容易になり、かつリチウムイオン二次電池の放電容量が増大するという観点から、正極活物質層形成用組成物100質量部中に、10質量部～80質量部の範囲内であることが好ましく、20質量部～70質量部の範囲内であることがより好ましく、25質量部～65質量部の

範囲内であることがさらにより好ましく、30質量部～60質量部の範囲内であることが最も好ましい。

[0119] 上記硫黄変性化合物の含有量としては、所望の正極活物質層を形成可能なものであれば特に限定されるものではないが、正極活物質層の形成が容易になり、かつリチウムイオン二次電池の放電容量が増大するという観点から、正極活物質層形成用組成物の固形分100質量部中に、50質量部～99質量部の範囲内であることが好ましく、70質量部～98質量部の範囲内であることがより好ましく、80質量部～97質量部の範囲内であることがさらにより好ましく、90質量部～97質量部の範囲内であることが最も好ましい。なお、正極活物質層形成用組成物の固形分とは、正極活物質層形成用組成物に含まれる成分のうち、溶媒以外の全ての成分をいうものであり、通常、正極活物質層に含まれる成分となるものである。

[0120] 2. 添加成分

本開示における添加成分は、導電助剤、結着剤及び溶媒からなる群から選択される少なくとも1種である。添加成分は、導電助剤、結着剤及び溶媒から選択される1種のみを含むものであってもよく、2種以上を含むものであってもよい。

本開示において、正極活物質層の形成が容易になり、かつリチウムイオン二次電池の放電容量が増大するという観点から、上記添加成分が、導電助剤、結着剤及び溶媒からなる群から選択される2種以上を含むことが好ましく、導電助剤、結着剤及び溶媒からなる群から選択される3種、すなわち、導電助剤、結着剤及び溶媒の全てを含むことがより好ましい。

なお、導電助剤、結着剤及び溶媒の内容及び含有量については、上記「B. リチウムイオン二次電池」の項に記載の内容と同様とすることができるので、ここでの説明は省略する。

[0121] 3. その他の成分

本開示の正極活物質層形成用組成物は、硫黄変性化合物と、添加成分とを含むものであるが、必要に応じて、その他の成分を含むことができる。

このようなその他の成分としては、上記「B. リチウムイオン二次電池」の「1. 正極」の「(1) 正極活物質層」の「(1-2) その他の成分」の項に、上記添加成分以外の成分として記載されるものを挙げるができる。

[0122] 4. その他

本開示の正極活物質層形成用組成物は、リチウムイオン二次電池の正極活物質層の形成に用いられるものである。

正極活物質層及びリチウムイオン二次電池については、上記「B. リチウムイオン二次電池」の項に記載と同じものを使用することができるため、ここでの説明は省略する。

[0123] 本開示の正極活物質層形成用組成物は、上記正極活物質層形成用組成物から形成される正極活物質層を有する正極を備えるリチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の放電終止電位を  $1.0\text{V} (\text{Li}^+/\text{Li})$  未満にして使用されるものである。

このような正極の放電終止電位の好ましい範囲については、上記「A. 正極活物質用硫黄含有材料」の「3. 正極の放電終止電位」の項に記載の内容と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。

[0124] また、上記正極活物質層形成用組成物から形成される正極活物質層を有する正極を備えるリチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の充電終止電位の好ましい範囲については、上記「A. 正極活物質用硫黄含有材料」の「4. 正極の充電終止電位」の項に記載の内容と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。

[0125] 正極活物質層の形成方法としては、上記正極活物質層形成用組成物を用い、所望の放電容量、サイクル特性等を示すリチウム二次電池を得ることができる方法であれば特に限定されるものではなく、上記「B. リチウムイオン二次電池」の項に記載の内容と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。

[0126] E. その他

本開示において、以下の態様が挙げられる。

[1] リチウムイオン二次電池の正極活物質用硫黄含有材料であって、  
硫黄変性化合物を含み、

前記リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の放電終止電位を  $1.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$  未満にして使用されることを特徴とする、正極活物質用硫黄含有材料。

[2] 前記硫黄変性化合物が、硫黄変性アクリル系化合物であることを特徴とする、[1] に記載の正極活物質用硫黄含有材料。

[3] 前記硫黄変性アクリル系化合物が、硫黄変性ポリアクリロニトリル系化合物であることを特徴とする、[2] に記載の正極活物質用硫黄含有材料。

[4] 前記正極活物質用硫黄含有材料の硫黄全含量が  $10\text{ 質量}\% \sim 80\text{ 質量}\%$  の範囲内であることを特徴とする、[1] ~ [3] の何れかに記載の正極活物質用硫黄含有材料。

[5] 前記リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の充電終止電位を  $3.1\text{ V (Li}^+/\text{Li)} \sim 5.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$  の範囲内にして使用されることを特徴とする、[1] ~ [4] の何れかに記載の正極活物質用硫黄含有材料。

[6] 正極活物質層を有する正極を備えるリチウムイオン二次電池であって、

前記正極活物質層が硫黄変性化合物を含み、

前記リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の放電終止電位が  $1.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$  未満であることを特徴とする、リチウムイオン二次電池。

[7] 前記リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の充電終止電位が  $3.1\text{ V (Li}^+/\text{Li)} \sim 5.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$  の範囲内であることを特徴とする、[6] に記載のリチウムイオン二次電池。

[8] 正極活物質層を有する正極を備えるリチウムイオン二次電池の充放電



方法であって、

前記正極活物質層が硫黄変性化合物を含み、

前記リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の放電終止電位が $1.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ 未満となる条件で放電を行う放電工程を有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池の充放電方法。

[9] 前記リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の充電終止電位が $3.1\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ ～ $5.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ の範囲内となる条件で充電を行う充電工程を有することを特徴とする、[8]に記載のリチウムイオン二次電池の充放電方法。

[10] リチウムイオン二次電池の正極活物質層形成用組成物であって、

硫黄変性化合物と、

導電助剤、結着剤及び溶媒からなる群から選択される少なくとも1種の添加成分と、

を含み、

前記リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の放電終止電位を $1.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ 未満にして使用されることを特徴とする、正極活物質層形成用組成物。

[0127] 本開示は、上記した実施形態に限定されるものではない。上記した実施形態は、例示であって、特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し且つ同様な作用効果を奏するものはすべて、本開示の技術的範囲に包含される。

## 実施例

[0128] 以下、実施例及び比較例により本開示を更に詳細に説明する。ただし、以下の実施例等により本開示は何ら制限されるものではない。なお、実施例中の「部」や「%」は、特にことわらない限り質量によるものである。

[0129] [正極活物質用硫黄含有材料Aの製造]

特開2013-054957号公報の製造例に準じた方法で加熱工程のみを行った。すなわち、ポリアクリロニトリル粉末（シグマアルドリッチ製、

平均粒径 $200\mu\text{m}$ ) 10質量部及び単体硫黄(シグマアルドリッチ製、平均粒径 $200\mu\text{m}$ ) 30質量部を混合した原料PAN混合物20gを外径4.5mm、長さ120mmの有底円筒状ガラス管に収容したのち、ガラス管の開口部にガス導入管及びガス排出管を有するシリコン栓を取り付けた。ガラス管内部の空気を窒素で置換した後、ガラス管の下部をルツボ型電気炉に挿入し、ガス導入管から窒素を導入して発生する硫化水素を除去しながら $400^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱し、加熱処理物1を得た。なお、硫黄蒸気はガラス管の上部又は蓋部で凝結して還流させた。

得られた加熱処理物1を $260^{\circ}\text{C}$ のガラスチューブオーブンに入れ、減圧し $20\text{hPa}$ で3.0時間加熱して単体硫黄を除去し、硫黄変性ポリアクリロニトリル系化合物Aを得た。以下では、硫黄変性ポリアクリロニトリル系化合物Aを正極活物質用硫黄含有材料Aとして用いた。

[0130] [正極活物質用硫黄含有材料Bの製造]

正極活物質用硫黄含有材料Aの製造における、加熱処理物1に対する加熱温度を $260^{\circ}\text{C}$ から $300^{\circ}\text{C}$ に変えること以外は正極活物質用硫黄含有材料Aの製造と同様にして、硫黄変性ポリアクリロニトリル系化合物Bを得た。以下では、硫黄変性ポリアクリロニトリル系化合物Bを正極活物質用硫黄含有材料Bとして用いた。

[0131] [硫黄全含量]

上記で得られた正極活物質用硫黄含有材料の硫黄全含量を、硫黄及び酸素が分析可能なCHNS分析装置(Elementar Analysensysteme GmbH製 型式: variOMICROcube)を用いた分析結果から算出したところ、正極活物質用硫黄含有材料Aは48.0質量%、正極活物質用硫黄含有材料Bは38.2質量%であった。なお、燃焼管温度は $1150^{\circ}\text{C}$ 、還元管温度は $850^{\circ}\text{C}$ とし、サンプル容器は錫ポートを使用した。

[0132] [正極活物質用硫黄含有材料Aを用いた電池の評価]

上記で得られた正極活物質用硫黄含有材料Aを用いてリチウムイオン二次

電池を作製した。

(1) 正極の調製

活物質として、正極活物質用硫黄含有材料A 90.0質量部、導電助剤としてのアセチレンブラック（デンカ製）5.0質量部、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴム（水分散液、日本ゼオン製）3.0質量部及びカルボキシメチルセルロースナトリウム（ダイセルファインケムダイセルミライズ製）2.0質量部、並びに溶媒としての水120質量部を、自転・公転ミキサーを用いて混合し、正極活物質層形成用組成物Aを調製した。

この正極活物質層形成用組成物Aを、ドクターブレード法により、正極の放電終止電位が0.3V未満のときはSUS箔（厚さ10 $\mu$ m）上に、正極の放電終止電位が0.3V～1.0Vの範囲内のときはカーボンコートされたアルミニウム箔（厚さ20 $\mu$ m）上に、それぞれ塗布し、90℃で1時間乾燥させた。その後、この電極を所定の大きさに切断し、130℃で2時間真空乾燥を行い、円盤状の正極Aを調製した。

[0133] (2) 負極の調製

厚さ500 $\mu$ mのリチウム金属を所定の大きさに切断し、円盤状の負極を調製した。

[0134] (3) 電解質の調製

フルオロエチレンカーボネート50体積%及びジエチルカーボネート50体積%からなる混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1.0mol/Lの濃度で溶解し電解質溶液1を調製した。

[0135] (4) 電池の作製

先に調製した正極A及び負極で、セパレータとしてのガラスフィルターを挟んでケース内に保持した。その後、先に調製した電解質溶液1をケース内に注入し、ケースを密閉し、封止して、リチウムイオン二次電池（ $\phi$ 20mm、厚さ3.2mmのコイン型）をそれぞれ作製した。なお、この作製は、露点温度が-70℃の雰囲気にて行った。

## [0136] (5) 評価方法

上記で作製したリチウムイオン二次電池を、25℃の恒温槽に入れ、表1に示す正極の充電終止電位と放電終止電位の条件にて、充電レート0.1C、放電レート0.1Cの充放電を100サイクル行い、10サイクル目及び100サイクル目の放電容量(mAh/g)を測定した。10サイクル目の放電容量(mAh/g)の結果を表1に示す。なお、本開示において、放電容量(mAh/g)における「g」は正極活物質層における活物質の質量を示す。

また、10サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の割合を容量維持率(%)とし、サイクル特性について評価した。結果を表1に示す。

## [0137] [表1]

正極活物質用硫黄含有材料Aを用いた電池の評価

	正極の充電終止電位	正極の放電終止電位	放電容量	容量維持率
実施例1	3.0V(Li <sup>+</sup> /Li)	0.6V(Li <sup>+</sup> /Li)	825mAh/g	92%
実施例2	4.3V(Li <sup>+</sup> /Li)	0.6V(Li <sup>+</sup> /Li)	855mAh/g	99%
実施例3	3.0V(Li <sup>+</sup> /Li)	0.3V(Li <sup>+</sup> /Li)	920mAh/g	81%
実施例4	4.3V(Li <sup>+</sup> /Li)	0.3V(Li <sup>+</sup> /Li)	960mAh/g	96%
実施例5	3.5V(Li <sup>+</sup> /Li)	0.3V(Li <sup>+</sup> /Li)	900mAh/g	96%
実施例6	4.3V(Li <sup>+</sup> /Li)	0.1V(Li <sup>+</sup> /Li)	1020mAh/g	90%
比較例1	3.0V(Li <sup>+</sup> /Li)	1.0V(Li <sup>+</sup> /Li)	685mAh/g	99%
比較例2	4.3V(Li <sup>+</sup> /Li)	1.0V(Li <sup>+</sup> /Li)	695mAh/g	85%
比較例3	3.5V(Li <sup>+</sup> /Li)	1.0V(Li <sup>+</sup> /Li)	690mAh/g	100%

## [0138] [正極活物質用硫黄含有材料Bを用いた電池の評価]

上記で得られた正極活物質用硫黄含有材料Bを用いてリチウムイオン二次電池を作製した。

## (1) 正極の調製

活物質として、正極活物質用硫黄含有材料B 90.0質量部、導電助剤としてのアセチレンブラック(デンカ製)5.0質量部、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴム(水分散液、日本ゼオン製)3.0質量部及びカルボキシメチルセルロースナトリウム(ダイセルファインケムダイセルミライズ製)2.0質量部、並びに溶媒としての水120質量部を、自転・公転ミ

キサーを用いて混合し、正極活物質層形成用組成物Bを調製した。

この正極活物質層形成用組成物Bを、ドクターブレード法により、正極の放電終止電位が0.3V未満のときはSUS箔（厚さ10 $\mu$ m）上に、正極の放電終止電位が0.3V～1.0Vの範囲内のときはカーボンコートされたアルミニウム箔（厚さ20 $\mu$ m）上に、それぞれ塗布し、90 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥させた。その後、この電極を所定の大きさに切断し、130 $^{\circ}$ Cで2時間真空乾燥を行い、円盤状の正極Bを調製した。

[0139] (2) 負極の調製

厚さ500 $\mu$ mのリチウム金属を所定の大きさに切断し、円盤状の負極を調製した。

[0140] (3) 電解質の調製

エチレンカーボネート50体積%及びジエチルカーボネート50体積%からなる混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1.0mol/Lの濃度で溶解し電解質溶液2を調製した。

[0141] (4) 電池の作製

先に調製した正極B及び負極で、セパレータとしてのガラスフィルターを挟んでケース内に保持した。その後、先に調製した電解質溶液2をケース内に注入し、ケースを密閉し、封止して、リチウムイオン二次電池（ $\phi$ 20mm、厚さ3.2mmのコイン型）をそれぞれ作製した。なお、この作製は、露点温度が-70 $^{\circ}$ Cの雰囲気にて行った。

[0142] (5) 評価方法

上記で作製したリチウムイオン二次電池を、25 $^{\circ}$ Cの恒温槽に入れ、表2に示す正極の充電終止電位と放電終止電位の条件にて、充電レート0.1C、放電レート0.1Cの充放電を100サイクル行い、10サイクル目及び100サイクル目の放電容量（mAh/g）を測定した。10サイクル目の放電容量（mAh/g）の結果を表2に示す。なお、本開示において、放電容量（mAh/g）における「g」は正極活物質層における活物質の質量を示す。

また、10サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の割合を容量維持率（％）とし、サイクル特性について評価した。結果を表2に示す。

[0143] [表2]

正極活物質用硫黄含有材料Bを用いた電池の評価

	正極の充電終止電位	正極の放電終止電位	放電容量	容量維持率
実施例7	3.0V(Li <sup>+</sup> /Li)	0.3V(Li <sup>+</sup> /Li)	801mAh/g	83%
実施例8	4.3V(Li <sup>+</sup> /Li)	0.3V(Li <sup>+</sup> /Li)	850mAh/g	96%
実施例9	4.3V(Li <sup>+</sup> /Li)	0.1V(Li <sup>+</sup> /Li)	970mAh/g	88%
比較例4	3.0V(Li <sup>+</sup> /Li)	1.0V(Li <sup>+</sup> /Li)	545mAh/g	100%
比較例5	4.3V(Li <sup>+</sup> /Li)	1.0V(Li <sup>+</sup> /Li)	572mAh/g	88%

[0144] 上記結果より、実施例の正極活物質用硫黄含有材料を用いたリチウムイオン二次電池は、放電容量が800mAh/g以上に増大し、容量維持率も80%以上と優れている。従って、放電容量及びサイクル特性（容量維持率）の両者に優れることが分かった。

## 請求の範囲

- [請求項1] リチウムイオン二次電池の正極活物質用硫黄含有材料であって、硫黄変性化合物を含み、  
前記リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の放電終止電位を $1.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ 未満にして使用されることを特徴とする、正極活物質用硫黄含有材料。
- [請求項2] 前記硫黄変性化合物が、硫黄変性アクリル系化合物であることを特徴とする、請求項1に記載の正極活物質用硫黄含有材料。
- [請求項3] 前記硫黄変性アクリル系化合物が、硫黄変性ポリアクリロニトリル系化合物であることを特徴とする、請求項2に記載の正極活物質用硫黄含有材料。
- [請求項4] 前記正極活物質用硫黄含有材料の硫黄全含量が $10\text{ 質量}\% \sim 80\text{ 質量}\%$ の範囲内であることを特徴とする、請求項1に記載の正極活物質用硫黄含有材料。
- [請求項5] 前記リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の充電終止電位を $3.1\text{ V (Li}^+/\text{Li)} \sim 5.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ の範囲内にして使用されることを特徴とする、請求項1～4の何れか一項に記載の正極活物質用硫黄含有材料。
- [請求項6] 正極活物質層を有する正極を備えるリチウムイオン二次電池であって、  
前記正極活物質層が硫黄変性化合物を含み、  
前記リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の放電終止電位が $1.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ 未満であることを特徴とする、  
リチウムイオン二次電池。
- [請求項7] 前記リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の充電終止電位が $3.1\text{ V (Li}^+/\text{Li)} \sim 5.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ の範囲内であることを特徴とする、請求項6に記載のリチウムイオン二次電池。

- [請求項8] 正極活物質層を有する正極を備えるリチウムイオン二次電池の充放電方法であって、
- 前記正極活物質層が硫黄変性化合物を含み、
- 前記リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の放電終止電位が $1.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ 未満となる条件で放電を行う放電工程を有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池の充放電方法。
- [請求項9] 前記リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の充電終止電位が $3.1\text{ V (Li}^+/\text{Li)} \sim 5.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ の範囲内となる条件で充電を行う充電工程を有することを特徴とする、請求項8に記載のリチウムイオン二次電池の充放電方法。
- [請求項10] リチウムイオン二次電池の正極活物質層形成用組成物であって、
- 硫黄変性化合物と、
- 導電助剤、結着剤及び溶媒からなる群から選択される少なくとも1種の添加成分と、
- を含み、
- 前記リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおける正極の放電終止電位を $1.0\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ 未満にして使用されることを特徴とする、正極活物質層形成用組成物。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/038473

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/60</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/136</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/137</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/1397</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/1399</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/058</i> (2010.01)i FI: H01M4/60; H01M4/136; H01M4/137; H01M4/1397; H01M4/1399; H01M4/38 Z; H01M10/052; H01M10/058		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/60; H01M4/136; H01M4/137; H01M4/1397; H01M4/1399; H01M4/38; H01M10/052; H01M10/058		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/044437 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 22 April 2010 (2010-04-22) paragraphs [0095]-[0104], [0120], fig. 3	1-10
Y	JP 2022-62519 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 20 April 2022 (2022-04-20) paragraphs [0058], [0065]	1-10
Y	JP 2021-114435 A (ADEKA CORP.) 05 August 2021 (2021-08-05) paragraphs [0178]-[0180], [0208]	1-10
X	JP 2021-172814 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 01 November 2021 (2021-11-01) paragraphs [0081]-[0084], [0091], [0092]	1-2, 4-10
A		3
Y	WO 2019/189146 A1 (ADEKA CORP.) 03 October 2019 (2019-10-03) paragraph [0008]	1-10
<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 <b>28 December 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>16 January 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/038473**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2010/044437	A1	22 April 2010	US 2011/0200875 A1 paragraphs [0145]-[0154], [0170], fig. 3	
				EP 2337126 A1	
				CN 102160217 A	
				KR 10-2011-0070868 A	
JP	2022-62519	A	20 April 2022	(Family: none)	
JP	2021-114435	A	05 August 2021	(Family: none)	
JP	2021-172814	A	01 November 2021	US 2021/0328224 A1 paragraphs [0097]-[0102], tables 2, 3	
				EP 3923377 A1	
				CN 113540450 A	
				KR 10-2021-0130101 A	
WO	2019/189146	A1	03 October 2019	CN 111837263 A	
				KR 10-2020-0135301 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/60(2006.01)i; H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/137(2010.01)i; H01M 4/1397(2010.01)i; H01M 4/1399(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/058(2010.01)i FI: H01M4/60; H01M4/136; H01M4/137; H01M4/1397; H01M4/1399; H01M4/38 Z; H01M10/052; H01M10/058		
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）） H01M4/60; H01M4/136; H01M4/137; H01M4/1397; H01M4/1399; H01M4/38; H01M10/052; H01M10/058 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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	WO 2010/044437 A1（独立行政法人産業技術総合研究所）22.04.2010（2010 - 04 - 22） [0095]-[0104], [0120], 図3	1-10
Y	JP 2022-62519 A（日産自動車株式会社）20.04.2022（2022 - 04 - 20） [0058], [0065]	1-10
Y	JP 2021-114435 A（株式会社A D E K A）05.08.2021（2021 - 08 - 05） [0178]-[0180], [0208]	1-10
X A	JP 2021-172814 A（住友ゴム工業株式会社）01.11.2021（2021 - 11 - 01） [0081]-[0084], [0091]-[0092]	1-2, 4-10 3
Y	WO 2019/189146 A1（株式会社A D E K A）03.10.2019（2019 - 10 - 03） [0008]	1-10
<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	28.12.2023	国際調査報告の発送日 16.01.2024
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）  小森 重樹 4X 4145  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/JP2023/038473

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
WO	2010/044437	A1	22.04.2010	US 2011/0200875	A1	
				[0145]-[0154], [0170], Fig. 3		
				EP 2337126	A1	
				CN 102160217	A	
				KR 10-2011-0070868	A	
JP	2022-62519	A	20.04.2022	(ファミリーなし)		
JP	2021-114435	A	05.08.2021	(ファミリーなし)		
JP	2021-172814	A	01.11.2021	US 2021/0328224	A1	
				[0097]-[0102], TABLE2-3		
				EP 3923377	A1	
				CN 113540450	A	
				KR 10-2021-0130101	A	
WO	2019/189146	A1	03.10.2019	CN 111837263	A	
				KR 10-2020-0135301	A	