(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年9月19日(19.09.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/190792 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 12/08 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/009623

(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 2023-039116 2023年3月13日(13.03.2023) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人科学技術振興機構(**JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY**) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目１番８号 Saitama (JP).

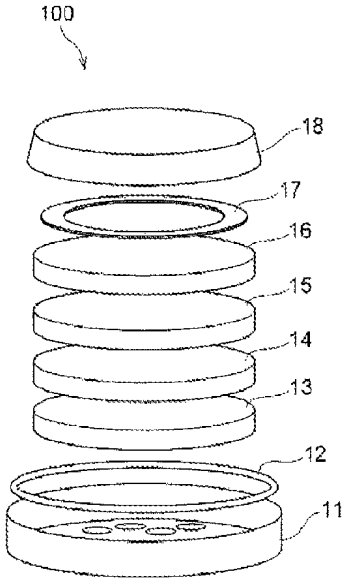
(72) 発明者: 多々良 涼一 (**TATARA, Ryoichi**); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目３番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP). 駒場 慎一 (**KOMABA, Shinichi**); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目３番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP). 保坂 知宙(**HOSAKA, Tomooki**); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目３番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP). 五十嵐 大輔 (**IGARASHI, Daisuke**); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目３番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP). 藤本 竜成(**FUJIMOTO, Ryusei**); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目３番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 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,

(54) **Title:** AIR BATTERY AND SULFUR BATTERY

(54) 発明の名称： 空気電池及び硫黄電池



(57) **Abstract:** This air battery is provided with a positive electrode, a negative electrode containing an alkali metal ion, and an electrolyte containing an alkali metal salt, wherein both the alkali metal ion and the alkali metal constituting the alkali metal salt are rubidium or cesium.

(57) 要約: 正極と、アルカリ金属イオンを含む負極と、アルカリ金属塩を含む電解液と、を備え、アルカリ金属イオン、及び、アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属はいずれも、ルビジウム又はセシウムである、空気電池。

WO 2024/190792 A1

[続葉有]

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).

規則4.17に規定する申立て:

— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

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 ： 空気電池及び硫黄電池

技術分野

[0001] 本開示は、空気電池及び硫黄電池に関する。

背景技術

[0002] 金属空気電池は空気(酸素)をエネルギー源とし、高エネルギー密度が可能であることから、次世代電池として期待されている。

また、金属硫黄電池は、正極に用いられる硫黄系化合物が低コストであることから、次世代電池として期待されている。

[0003] アルカリ金属イオンを用いた空気電池のうち、リチウム空気電池、ナトリウム空気電池、及びカリウム空気電池は既に多数報告されている。

[0004] 例えば、特許文献１には、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極と、空気中の酸素を正極活物質として用いるように構成された正極と、負極と正極との間に介在する電解質と、を備え、電解質は、エーテルと、特定の化合物とを含む、リチウム空気電池が記載されている。

特許文献２には、単体硫黄、金属硫化物、金属多硫化物、及び有機硫黄化合物からなる群から選択される少なくとも一つを含む硫黄系電極活物質を有する正極又は負極と、グライムとアルカリ金属塩とを含み、グライムとアルカリ金属塩との少なくとも一部が錯体を形成している電解液と、正極又は負極の対極であって、アルカリ金属、アルカリ金属を含む合金、又は炭素を有する対極と、を備え、グライムに対するアルカリ金属塩の混合比が、モル換算で０．５０以上、グライム中のアルカリ金属塩の飽和濃度で決まる値以下であるアルカリ金属－硫黄系二次電池が記載されている。負極としては、リチウム、ナトリウム、リチウム合金、ナトリウム合金、リチウム／不活性硫黄の複合物からなる群から選択される１または２以上の負極活物質を含むと記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０２０－１９８１４９号公報

特許文献2：特開２０１２－１０９２２３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 空気電池において、充放電サイクル特性のさらなる向上が求められていた。

本開示に係る実施形態が解決しようとする課題は、充放電サイクル特性に優れる空気電池を提供することである。

また、本開示に係る実施形態が解決しようとする課題は、充放電サイクル特性に優れる硫黄電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示は、以下の態様を含む。

＜１＞

正極と、アルカリ金属イオンを含む負極と、アルカリ金属塩を含む電解液と、を備え、

アルカリ金属イオン、及び、アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属はいずれも、ルビジウム又はセシウムである、空気電池。

＜２＞

前記アルカリ金属塩は、アルカリ金属と、ビス(フルオロスルホニル)イミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド、（フルオロスルホニル）（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、及び過塩素酸からなる群より選択される少なくとも１種との塩である、＜１＞に記載の空気電池。

＜３＞

前記電解液は、溶媒としてエーテルをさらに含む、＜１＞又は＜２＞に記載の空気電池。

＜４＞

前記エーテルは、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、及びペンタエチレングリコールジメチルエーテルからなる群より選択される少なくとも１種である、＜３＞に記載の空気電池。

＜５＞

負極は、アルカリ金属イオンがドープされた炭素材料である、＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の空気電池。

＜６＞

電解液中、アルカリ金属塩の濃度は、２ｍｏｌ／ｋｇ以上である、＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の空気電池。

＜７＞

硫黄単体及び硫黄化合物の少なくとも一方を含む正極と、アルカリ金属イオンを含む負極と、アルカリ金属塩を含む電解液と、を備え、

前記アルカリ金属イオン、及び、前記アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属はいずれも、ルビジウム又はセシウムである、硫黄電池。

＜８＞

前記アルカリ金属塩は、前記アルカリ金属と、ビス(フルオロスルホニル)イミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド、(フルオロスルホニル) (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、及び過塩素酸からなる群より選択される少なくとも１種との塩である、＜７＞に記載の硫黄電池。

＜９＞

前記電解液は、溶媒としてエーテルをさらに含む、＜７＞又は＜８＞に記載の硫黄電池。

＜１０＞

前記エーテルは、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、及びペンタエチレングリコールジメチル

エーテルからなる群より選択される少なくとも１種である、＜９＞に記載の硫黄電池。

＜１１＞

前記負極は、前記アルカリ金属イオンがドープされた炭素材料である、＜７＞～＜１０＞のいずれか１つに記載の硫黄電池。

＜１２＞

前記電解液中、前記アルカリ金属塩の濃度は、２ｍｏｌ／ｋｇ以上である、＜７＞～＜１１＞のいずれか１つに記載の硫黄電池。

発明の効果

[0008] 本開示に係る実施形態によれば、充放電サイクル特性に優れる空気電池が提供される。

また、本開示に係る実施形態によれば、充放電サイクル特性に優れる硫黄電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は本開示に係る空気電池におけるセル構成の一例を示す模式図である。

[図2]図２は本開示に係る硫黄電池におけるセル構成の一例を示す模式図である。

[図3]図３は、測定用の空気電池セルの断面図である。

[図4]図４は、正極の半電池試験における１サイクル目の充放電試験結果を示す図である。

[図5]図５は、正極の半電池試験における５０サイクル目までの充電容量の推移を表す結果を示す図である。

[図6]図６は、正極の半電池試験における５０サイクル目までの充電容量の推移を表す結果を示す図である。

[図7]図７は、アルカリ金属をルビジウムとして作製した空気電池の５サイクル目までの充放電曲線を示す図である。

[図8]図８は、測定用の硫黄電池セルの断面図である。

[図9]図９は、電解液として溶液Ｒ１を用いた場合の充放電試験結果を示す図である。

[図10]図１０は、電解液として溶液Ｃ１を用いた場合の充放電試験結果を示す図である。

[図11]図１１は、電解液として溶液Ｒ２を用いた場合の充放電試験結果を示す図である。

[図12]図１２は、電解液として溶液Ｃ２を用いた場合の充放電試験結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本開示の実施形態について詳細に説明する。本開示は、以下の実施形態に何ら制限されない。以下の実施形態は、本開示の目的の範囲内において適宜変更されてもよい。

[0011] 本開示において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0012] 本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値に置き換えられてもよく、ある数値範囲で記載された下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の下限値に置き換えられてもよい。本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えられてもよい。

[0013] 本開示において、「工程」との用語は、独立した工程だけでなく、所期の目的が達成される場合には他の工程と明確に区別できない工程も包含する。

[0014] 本開示において、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中の各成分の量は、組成物中に存在する上記複数の物質の合計量を意味する。

[0015] 本開示において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0016] ［空気電池］

本開示に係る空気電池は、正極と、アルカリ金属イオンを含む負極と、アルカリ金属塩を含む電解液と、を備え、アルカリ金属イオン、及び、アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属はいずれも、ルビジウム又はセシウムである。

[0017] 従来、アルカリ空気電池の研究開発においては、質量あたりのエネルギー密度を高くできるリチウムを主として、ナトリウム、カリウムについての研究がなされてきた。ルビジウム及びセシウムに関する実験結果について、公表されたものはなかった。本発明者らは、負極に含まれるアルカリ金属イオン、及び、電解液に含まれるアルカリ金属塩を構成するアルカリ金属として、ルビジウム又はセシウムを用いることにより、ナトリウム、及びカリウムを用いた場合と比較して大幅に充放電サイクル特性が向上することを見出した。

[0018] この理由は定かではないが、以下のように推測される。

空気電池の放電生成物は、AO_2（A^+：アルカリ金属イオン、O_2^-：超酸化物イオン）であることが知られている。超酸化物イオンのイオン半径が１．４９Åであるのに対して、リチウムイオンのイオン半径は０．７６Å、ナトリウムイオンのイオン半径は１．０２Å、カリウムイオンのイオン半径は１．３８Å、ルビジウムイオンのイオン半径は１．５２Å、セシウムイオンのイオン半径は１．６７Åである。ルビジウムイオン及びセシウムイオンのイオン半径は、超酸化物イオンのイオン半径と同程度であることから、放電生成物が安定であるため、放電サイクル特性に優れると推測される。

[0019] 以下、空気電池に含まれる各要素について詳細に説明する。

[0020] ＜電解液＞

本開示に係る空気電池は、電解液を備える。電解液はアルカリ金属塩を含む。

[0021] （アルカリ金属塩）

電解液に含まれるアルカリ金属塩を構成するアルカリ金属はルビジウム又はセシウムであり、ルビジウムであることが好ましい。

[0022] アルカリ金属塩は、超酸化物存在下での安定性の観点から、アルカリ金属と、ビス(フルオロスルホニル)イミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド、（フルオロスルホニル）（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、及び過塩素酸からなる群より選択される少なくとも１種との塩であることが好ましい。

[0023] 電解液中のアルカリ金属塩の濃度は、特に限定されないが、負極の安定性の観点から、２ｍｏｌ／ｋｇ以上であることが好ましく、３．７ｍｏｌ／ｋｇ以上であることがより好ましい。濃度の上限値は、例えば、１２ｍｏｌ／ｋｇである。

[0024] 特に、負極が負極活物質として黒鉛を含む場合には、電池を良好に動作させるために、電解液中のアルカリ金属塩の濃度は高いことが好ましい。具体的には、電解液中のアルカリ金属塩の濃度は、２ｍｏｌ／ｋｇ以上であることが好ましく、３．７ｍｏｌ／ｋｇ以上であることがより好ましい。

[0025] （溶媒）

電解液はアルカリ金属塩以外に、溶媒を含むことが好ましい。

[0026] 溶媒としては、例えば、エーテル、ニトリル、スルホン、及びスルホキシドが挙げられる。

[0027] 中でも、還元安定性の観点から、溶媒はエーテルであることが好ましい。

[0028] エーテルとしては、例えば、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、及びペンタエチレングリコールジメチルエーテルが挙げられる。

[0029] 中でも、沸点が高く、蒸発しにくい点で、エーテルは、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、及びペンタエチレングリコールジメチルエーテルからなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0030] （その他の成分）

電解液は、アルカリ金属塩及び溶媒以外に、必要に応じて、その他の成分

を含んでいてもよい。

[0031] その他の成分としては、公知の添加剤を用いることができ、例えば、アルカリ金属の硝酸塩、炭酸フルオロエチレン等が挙げられる。

また、その他の成分としては、過充電防止剤、脱水剤、脱酸剤等が挙げられる。

[0032] ＜負極＞

本開示に係る空気電池は、負極を備える。負極は、アルカリ金属イオンを含む。

[0033] 負極に含まれるアルカリ金属イオンを構成するアルカリ金属は、ルビジウム又はセシウムであり、ルビジウムであることが好ましい。

[0034] なお、電解液に含まれるアルカリ金属塩を構成するアルカリ金属がルビジウムである場合には、負極に含まれるアルカリ金属イオンを構成するアルカリ金属もルビジウムである。同様に、電解液に含まれるアルカリ金属塩を構成するアルカリ金属がセシウムである場合には、負極に含まれるアルカリ金属イオンを構成するアルカリ金属もセシウムである。

[0035] 負極は、アルカリ金属イオン以外に負極活物質を含むことが好ましい。

[0036] 負極活物質は、アルカリ金属イオンを挿入することが可能な物質であれば特に限定されず、例えば、黒鉛、コークス類、ハードカーボン、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維、有機高分子化合物焼成体等の炭素材料；$KTi_2(PO_4)_3$、P、Sn、Sb、MXene（複合原子層物質）などが挙げられる。炭素材料の形状としては、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化炭素繊維のような繊維状、又は、粒子状の凝集体等のいずれでもよい。

[0037] 中でも、負極活物質は、アルカリ金属イオンがドープされた炭素材料であることが好ましく、アルカリ金属イオンがドープされた黒鉛であることがより好ましい。

[0038] 黒鉛とは、黒鉛系炭素材料のことをいう。

[0039] 黒鉛系炭素材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛等が挙

げられる。天然黒鉛としては、例えば鱗片状黒鉛、塊状黒鉛等が使用可能である。人造黒鉛としては、例えば、塊状黒鉛、気相成長黒鉛、鱗片状黒鉛、繊維状黒鉛等が使用可能である。これらの中でも、充填密度が高い等の理由で、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛が好ましい。また、２種以上の黒鉛が併用されてもよい。

[0040] 黒鉛の平均粒子径は、上限値として３０μｍが好ましく、１５μｍがより好ましく、１０μｍがさらに好ましく、下限値として０．５μｍが好ましく、１μｍがより好ましく、２μｍがさらに好ましい。黒鉛の平均粒子径は、電子顕微鏡観察の方法により測定する値である。

[0041] 黒鉛としては、また、面間隔ｄ（００２）が３．３５４Å～３．３７０Å（オングストローム、１Å＝０．１ｎｍ）であり、結晶子サイズＬｃが１５０Å以上であるもの等が挙げられる。

[0042] また、負極は、電池の負極の作製に用いられる公知の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、結着剤、及び導電性炭素が挙げられる。

[0043] 結着剤としては特に限定されず、公知の結着剤を用いることができ、例えば、高分子化合物が挙げられる。高分子化合物としては、具体的には、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、ゴム状重合体、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、グルタミン酸、デンプン、セルロース系化合物、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム及びポリアクリロニトリルが挙げられる。

[0044] フッ素樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＨＦＰ系フッ素ゴム）、及びビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＨＦＰ－ＴＦＥ系フッ素ゴム）が挙げられる。

[0045] ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、シンジオタクチック－１，２－ポリブタジエン、エチレン－酢酸ビニル共重合体、及びプロピレン－α－オレフィン（炭素数２～１２）共重合体が挙げられる。

[0046] ゴム状重合体としては、スチレン－ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン－プロピレンゴム、スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレン－エチレン－ブタジエン－スチレン共重合体、並びに、スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体及びその水素添加物が挙げられる。

[0047] セルロース系化合物としては、セルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、及びニトロセルロースが挙げられる。

[0048] 中でも、結着剤は、被覆による表面保護の観点から、セルロース系化合物であることが好ましく、カルボキシメチルセルロースであることがより好ましい。カルボキシメチルセルロースは、塩の形態であってもよい。

[0049] 負極において、結着剤の含有量は、結着剤及び負極活物質の合計含有量に対して、１質量％～２０質量％であることが好ましい。

[0050] 負極の形状及び大きさは、特に限定されず、使用する電池の形状及び大きさに合わせ、所望の形状及び大きさとすることができる。

[0051] ＜正極＞

本開示に係る空気電池は、正極を備える。

[0052] 正極は、気体からの酸素を正極活物質とする。気体は、酸素を含む気体である空気であってもよく、酸素ガスであってもよい。

[0053] 正極は、酸素を酸化還元可能とする材料を含むことが好ましい。このような材料として、例えば、ケッチェンブラック；アセチレンブラック等のカーボンブラック；カーボンナノチューブ等の炭素質材料；ポリチアジル、ポリアセチレン等の導電性高分子が挙げられる。

[0054] また、正極は、電池の正極の作製に用いられる公知の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、結着剤、及び導電性炭素が挙げられる。

[0055] 結着剤としては、上記負極に含まれていてもよい結着剤と同様のものが挙げられる。

中でも、結着剤は、超酸化物に対する安定性の観点から、フッ素樹脂であることが好ましい。

[0056] 正極の形状及び大きさは、特に限定されず、使用する電池の形状及び大きさに合わせ、所望の形状及び大きさとすることができる。

[0057] ＜セパレータ＞

本開示に係る空気電池は、セパレータを備えることが好ましい。

[0058] セパレータは、正極と負極とを物理的に隔絶して、内部短絡を防止する役割を果たす。

セパレータは、多孔質材料からなり、その空隙には電解液が含浸され、電池反応を確保するために、イオン透過性を有する。

[0059] セパレータとしては、例えば、樹脂製の多孔膜、及び不織布が挙げられる。セパレータは、多孔膜の層又は不織布の層からなる単層であってもよく、複数の層で構成される積層体であってもよい。積層体としては、組成の異なる複数の多孔膜の層を有する積層体、及び、多孔膜の層と不織布の層とを有する積層体が挙げられる。

[0060] セパレータの材質は、電池の使用温度、電解液の組成等の条件を考慮して選択できる。多孔膜及び不織布を形成する繊維に含まれる樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体等のポリオレフィン樹脂；ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンサルファイドケトン等のポリフェニレンサルファイド樹脂；芳香族ポリアミド樹脂等のポリアミド樹脂；及びポリイミド樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。また、不織布を形成する繊維は、ガラス繊維等の無機繊維であってもよい。

[0061] セパレータの形状及び大きさは、特に限定されず、使用する電池の形状及び大きさに合わせ、所望の形状及び大きさとすることができる。

[0062] 図１は、本開示に係る空気電池１００の構成の一例を示す模式図である。ただし、本開示に係る空気電池は、これに限定されない。図１に示す空気電池１００は、コイン型電池であり、空気孔付き電池ケース１１、ガスケット

１２、正極１３、セパレータ１４、負極１５、スペーサー１６、スプリング１７、及び、電池ケース１８を備えている。セパレータ１４には、電解液（不図示）が含浸されている。

空気孔付き電池ケース１１は正極１３と電気的に接続され、電池ケース１８は負極１５とスペーサー１６を介して電気的に接続される、空気孔付き電池ケース１１と電池ケース１８の間はガスケット１２により電気的に絶縁される。

[0063] ［硫黄電池］

本開示に係る硫黄電池は、硫黄単体及び硫黄化合物の少なくとも一方を含む正極と、アルカリ金属イオンを含む負極と、アルカリ金属塩を含む電解液と、を備え、アルカリ金属イオン、及び、アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属はいずれも、ルビジウム又はセシウムである。

[0064] 以下、硫黄電池に含まれる各要素について詳細に説明する。

[0065] ＜電解液＞

本開示に係る硫黄電池は、電解液を備える。電解液はアルカリ金属塩を含む。

硫黄電池に含まれる電解液の好ましい態様は、空気電池に含まれる電解液の好ましい態様と同様である。

[0066] ＜負極＞

本開示に係る硫黄電池は、負極を備える。負極は、アルカリ金属イオンを含む。

硫黄電池に含まれる負極の好ましい態様は、空気電池に含まれる負極の好ましい態様と同様である。

[0067] ＜正極＞

本開示に係る硫黄電池は、正極を備える。

[0068] 正極は、硫黄単体及び硫黄化合物の少なくとも一方を含む。

硫黄化合物は、硫黄を含有する化合物であれば特に限定されず、例えば、硫黄変性ポリアクリロニトリル、及び金属硫化物が挙げられる。

[0069] 正極は、硫黄を酸化還元可能とする材料を含むことが好ましい。このような材料として、例えば、ケッチェンブラック；アセチレンブラック等のカーボンブラック；カーボンナノチューブ等の炭素質材料；ポリチアジル、ポリアセチレン等の導電性高分子が挙げられる。

[0070] また、正極は、電池の正極の作製に用いられる公知の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、結着剤、及び導電性炭素が挙げられる。

[0071] 結着剤としては、上記結着剤と同様のものが挙げられる。

中でも、結着剤は、結着性の観点から、セルロース系化合物であることが好ましい。

[0072] 正極の形状及び大きさは、特に限定されず、使用する電池の形状及び大きさに合わせ、所望の形状及び大きさとすることができる。

[0073] ＜セパレータ＞

本開示に係る硫黄電池は、セパレータを備えることが好ましい。

硫黄電池に含まれるセパレータの好ましい態様は、空気電池に含まれるセパレータの好ましい態様と同様である。

[0074] 図２は、本開示に係る硫黄電池２００の構成の一例を示す模式図である。ただし、本開示に係る硫黄電池は、これに限定されない。図２に示す硫黄電池２００は、コイン型電池であり、負極側の電池ケース２１、ガスケット２２、負極２３、セパレータ２４、正極２５、スペーサー２６、スプリング２７、及び、正極側の電池ケース２８を備えている。セパレータ２４には、電解液（不図示）が含浸されている。

実施例

[0075] 以下に実施例を挙げて本開示を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本開示の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。したがって、本開示の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0076] ［空気電池］

＜測定用空気電池（半電池）の作製＞

図３に示す構造の測定用空気電池を作製した。図３は、測定用の空気電池セルの断面図である。

図３に示す測定用の空気電池セル３００では、対極３１と作用極３３とがセパレータ３２を介して対向して配置されている。セパレータ３２には、電解液（不図示）が含浸されている。作用極３３の上には、作用極３３の位置がずれないよう固定するために電極ガイド３４が設けられている。また、対極３１及び作用極３３は、短絡防止のためセルボディ３５で挟まれている。セルボディの外側に外装材３６が設けられている。

測定用の空気電池セル３００の内部には、参照極３８が挿入されている。電極押さえ３９によって、対極３１、セパレータ３２、及び作用極３３が押さえつけられる。スプリング３７は、電極押さえ３９を加圧する役割を有する。

外装材３６には、ガス配管継手４２が設けられており、空気送入管４１を介して空気電池セル３００の内部に空気が送られる。

また、外装材３６には、ガス配管継手４４が設けられており、空気送出管４３を介して空気電池セル３００の内部から空気が排出される。

対極端子４５及び作用極端子４６はポテンショスタットと接続される端子である。

[0077] 本実施例では、電池特性を半電池として評価した。電極、電解液、及び充放電条件は以下のとおりである。

[0078] （電極）

・作用極 …ケッチェンブラック：ポリテトラフルオロエチレン＝８０：２０（質量比）をＮ－メチルピロリドンに分散させ、１５ｍｍφカーボンペーパー（多孔質のガス拡散基材）へ単位面積あたりのケッチェンブラック量が１．２５ｍｇ／ｃｍ^{2}となるよう塗工したもの。

・参照極 …５０ｍｍｏｌ／Ｌのトリフルオロメタンスルホン酸銀のトリエチレングリコールジメチルエーテル溶液にＡｇ線を浸漬させた。

・対極 …活性炭：ケッチェンブラック：ポリテトラフルオロエチレン＝

８０：１０：１０(質量比)をＮ－メチルピロリドンに分散させ、アルミニウム箔へ塗工したもの。

・セパレータ　…ガラスフィルター（製品名「ＧＢ－１００Ｒ」、ＡＤＶＡＮＴＥＣ社製）

・積層方向：作用極と対極の活物質塗工面とがセパレータを挟んで対向するように積層する。

[0079]（電解液）

・１ｍｏｌ／ＬのＬｉＴＦＳＩのトリエチレングリコールジメチルエーテル溶液

・１ｍｏｌ／ＬのＮａＴＦＳＩのトリエチレングリコールジメチルエーテル溶液

・１ｍｏｌ／ＬのＫＴＦＳＩのトリエチレングリコールジメチルエーテル溶液

・１ｍｏｌ／ＬのＲｂＴＦＳＩのトリエチレングリコールジメチルエーテル溶液

・１ｍｏｌ／ＬのＣｓＴＦＳＩのトリエチレングリコールジメチルエーテル溶液

ＴＦＳＩは、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドを意味する。

[0080]（充放電条件）

・放電　：１時間放電又は下限電位－１．９Ｖ　ｖｓ　Ａｇ／Ag^+

・充電　：上限電位０．６Ｖ(電解液：ＮａＴＦＳＩ)、０．２Ｖ(電解液：ＫＴＦＳＩ)、０．１Ｖ(電解液：ＲｂＴＦＳＩ、ＣｓＴＦＳＩ)　ｖｓ　Ａｇ／Ag^+

・電流密度　：０．５ｍＡ(０．２８３ｍＡｃｍ$^{-2}$)

・セル　：純酸素置換３極式セル

・温度　：２５℃

[0081]　調製した各電解液について、密度、粘度、及びイオン伝導度を測定した。

密度・比重・濃度計（製品名「ＤＭＡ４１００Ｍ」、Ａｎｔｏｎ　Ｐａａ

ｒ社製）を用いて密度を測定した。

粘度計（製品名「Ｌｏｖｉｓ２０００ＭＥ」、Ａｎｔｏｎ　Ｐａａｒ社製）を用いて粘度を測定した。

電気伝導率計（製品名「ＣＭ－４１Ｘ」、ＴＯＡＤＫＫ社製）を用いて、イオン伝導度を測定した。

測定結果を表１に示す。

[0082] [表1]

アルカリ金属塩	密度 [g cm^{-3}]	粘度 [mPa s]	イオン伝導度 [mS cm^{-1}]
LiTFSI	1.16	7.82	4.2
NaTFSI	1.16	7.75	4.06
KTFSI	1.15	7.85	4.1
RbTFSI	1.2	7.38	4.54
CsTFSI	1.24	7.21	4.77

[0083] アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属がルビジウム又はセシウムである場合には、リチウム、ナトリウム、又はカリウムである場合と比較して、粘度が低く、かつ、イオン伝導度が高いことが分かった。

[0084] 作製した半電池を用いて、充放電試験を行った。

図４は、正極の半電池試験における１サイクル目の充放電試験結果を示す図である。図４中の数値（％）はクーロン効率である。

[0085] 図４に示すように、電解液において、アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属がルビジウム又はセシウムである場合には、ナトリウム、又はカリウムである場合と比較して、１サイクル目のクーロン効率が高いことが分かった。

[0086] 図５は、正極の半電池試験における５０サイクル目までの充電容量の推移を表す結果を示す図である。

[0087] 図５に示すように、電解液において、アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属がルビジウム又はセシウムである場合には、ナトリウム、又はカリウムである場合と比較して、５サイクル目までの充電容量が高いまま維持される

ことが分かった。

特に、アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属がルビジウムである場合には、長期安定性に優れることが分かった。

[0088] 次に、充電時の上限電位及び下限電位を変更して、充放電試験を行った。

[0089] （充放電条件）

・放電　：１時間放電又は下限電位－１．５Ｖ　ｖｓ　Ａｇ／Ａｇ$^{+}$

・充電　：上限電位－０．８Ｖ　ｖｓ　Ａｇ／Ａｇ$^{+}$

・電流密度　：０．５ｍＡ(０．２８３ｍＡｃｍ$^{-2}$)

・セル　：純酸素置換３極式セル

・温度　：２５℃

[0090] 図６は、正極の半電池試験における５０サイクル目までの充電容量の推移を表す結果を示す図である。

[0091] 図６に示すように、電解液において、アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属がルビジウム又はセシウムである場合には、ナトリウム、又はカリウムである場合と比較して、４０サイクル目までの充電容量が高いまま維持されることが分かった。

特に、アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属がルビジウムである場合には、長期安定性に優れることが分かった。

[0092] 次に、空気電池を作製した。

＜ルビジウムイオンがドープされた黒鉛の作製＞

黒鉛にルビジウムイオンを挿入するために、図２に示す構造のコインセルを作製した。対極としてルビジウム金属を使用した。作用極として、天然黒鉛：ＣＭＣ(カルボキシメチルセルロースナトリウム)バインダー＝９５：５(質量比)を混合して作製した合剤電極を使用した。電解液にＲｂＴＦＳＩ：トリエチレングリコールジメチルエーテル＝１：１（質量比）を使用した。以下の条件で充放電を行った。

・電圧範囲：０．００２～２Ｖ（ｖｓ．Ｒｂ$^{+}$／Ｒｂ）

・電流密度：２７．９ｍＡｇ$^{-1}$

２サイクル目の充電反応後、セルを解体し、ルビジウムイオンがドープされた黒鉛を得た。

[0093] ＜空気電池の作製＞

図３に示す構造の測定用空気電池を作製した。図３の作用極を正極とし、図３の対極を負極とした。

[0094] ・正極　…ケッチェンブラック：ポリテトラフルオロエチレン＝８０：２０（質量比）をＮ－メチルピロリドンに分散させ、１５ｍｍφカーボンペーパーへ塗工したもの。

・負極　…作製した、ルビジウムイオンがドープされた黒鉛

・電解液　…２．９ｍｏｌ／Ｌ（５．６ｍｏｌ／ｋｇ）のＲｂＴＦＳＩのトリエチレングリコールジメチルエーテル溶液

[0095] 以下の条件で、充放電試験を行った。

・電圧範囲：１．０～３．５Ｖ

・電流値：０．１ｍＡ

[0096] 図７は、アルカリ金属をルビジウムとして作製した空気電池の５サイクル目までの充放電曲線を示す図である。

[0097] 図７に示すように、正極と、アルカリ金属イオンを含む負極と、アルカリ金属塩を含む電解液と、を備え、アルカリ金属イオン、及び、アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属がいずれも、ルビジウムである空気電池において、ルビジウムイオンと超酸化物イオンのイオン半径が近く、放電生成物であるRbO_2が安定であることから、充放電サイクル特性に優れることが分かった。また、半電池による充放電試験結果より、アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属がいずれも、セシウムである空気電池においても、充放電サイクル特性に優れると推測できる。

[0098] ［硫黄電池］

＜測定用硫黄電池（半電池）の作製＞

図８に示す構造の測定用硫黄電池を作製した。図８は、測定用の硫黄電池セルの断面図である。

図８に示す測定用の硫黄電池セル５００では、対極５１と作用極５３とがセパレータ５２を介して対向して配置されている。セパレータ５２には、電解液（不図示）が含浸されている。作用極５３の上には、作用極５３の位置がずれないよう固定するために電極ガイド５４が設けられている。また、対極５１及び作用極５３は、短絡防止のためセルボディ５５で挟まれている。セルボディの外側に外装材５６が設けられている。

測定用の空気電池セル３００の内部には、参照極３８が挿入されている。電極押さえ５９によって、対極５１、セパレータ５２、及び作用極５３が押さえつけられる。スプリング５７は、電極押さえ５９を加圧する役割を有する。

[0099] －電極箔の作製－

ケッチェンブラックと硫黄単体とを質量比６７：３３で混合し、乳棒及び乳鉢を用いて粉砕混合した。あらかじめ１５５℃に加熱しておいた恒温槽内で、溶融含浸法にて硫黄炭素複合材を作製した。イオン交換水を分散媒（１００ｍｇ：４００μＬ）として、得られた硫黄炭素複合材とカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）とを質量比９０：１０で、軟膏容器内で混合し、スラリーを作製した。スラリーをドクターブレードを用いてアルミニウム箔上に塗布し、大気圧下で１日静置した。その後、８０℃で乾燥することで硫黄担持量１．４ｍｇ／ｃｍ^{2}の電極箔を得た。

[0100] ・作用極　…上記電極箔を１５ｍｍφに打ち抜いたもの

・参照極　…Ａｇ／Ａｇ$^+$電極

・対極　　…活性炭：ケッチェンブラック：ポリテトラフルオロエチレン＝８０：１０：１０(質量比)をＮ－メチルピロリドンに分散させ、アルミニウム箔へ塗工したもの。

・セパレータ　…ガラスフィルター

・積層方向：作用極と対極の活物質塗工面とがセパレータを挟んで対向するように積層する。

[0101] （電解液）

・１ｍｏｌ／ＬのＲｂＴＦＳＩのトリエチレングリコールジメチルエーテル溶液Ｒ１

・１ｍｏｌ／ＬのＣｓＴＦＳＩのトリエチレングリコールジメチルエーテル溶液Ｃ１

・５．６ｍｏｌ／ｋｇのＲｂＴＦＳＩのトリエチレングリコールジメチルエーテル溶液Ｒ２

・５．６ｍｏｌ／ｋｇのＣｓＴＦＳＩのトリエチレングリコールジメチルエーテル溶液Ｃ２

[0102] （充放電条件）

・電圧範囲　：－２．５Ｖ～０．１Ｖ（ｖｓ．Ａｇ／Ag^{+}）

・電流密度　：１６７．２ｍAg^{-1}）

・セル　：三極式セル（（株）イーシーフロンティア製ＳＢ９）

[0103] 作製した半電池を用いて、充放電試験を行った。

図９は、電解液として溶液Ｒ１を用いた場合の充放電試験結果を示す図である。

図１０は、電解液として溶液Ｃ１を用いた場合の充放電試験結果を示す図である。

図１１は、電解液として溶液Ｒ２を用いた場合の充放電試験結果を示す図である。

図１２は、電解液として溶液Ｃ２を用いた場合の充放電試験結果を示す図である。

[0104] 図９～図１２に示すように、アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属がルビジウム又はセシウムである電解液を用いた硫黄電池において、充放電サイクル特性に優れることが分かった。

図１１に示すように、電解液中、ＲｂＴＦＳＩの濃度が５．６ｍｏｌ／ｋｇである場合に、初回放電容量は３４３ｍＡｈ／ｇであった。２回目の充放電量は２５０ｍＡｈ／ｇに低下し、３回目以降の充放電量は２００～２５０

ｍＡｈ／ｇを維持した。

図１２に示すように、電解液中、ＣｓＴＦＳＩの濃度が５．６ｍｏｌ／ｋｇである場合に、初回放電容量は４４１ｍＡｈ／ｇであった。２回目以降の充放電量も４００ｍＡｈ／ｇ以上を維持した。

[0105] なお、２０２３年３月１３日に出願された日本国特許出願２０２３－０３９１１６号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。また、本明細書に記載された全ての文献、特許出願及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 正極と、アルカリ金属イオンを含む負極と、アルカリ金属塩を含む電解液と、を備え、

前記アルカリ金属イオン、及び、前記アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属はいずれも、ルビジウム又はセシウムである、空気電池。

[請求項2] 前記アルカリ金属塩は、前記アルカリ金属と、ビス(フルオロスルホニル)イミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル）イミド、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド、（フルオロスルホニル）（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、及び過塩素酸からなる群より選択される少なくとも１種との塩である、請求項１に記載の空気電池。

[請求項3] 前記電解液は、溶媒としてエーテルをさらに含む、請求項１又は請求項２に記載の空気電池。

[請求項4] 前記エーテルは、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、及びペンタエチレングリコールジメチルエーテルからなる群より選択される少なくとも１種である、請求項３に記載の空気電池。

[請求項5] 前記負極は、前記アルカリ金属イオンがドープされた炭素材料である、請求項１又は請求項２に記載の空気電池。

[請求項6] 前記電解液中、前記アルカリ金属塩の濃度は、２ｍｏｌ／ｋｇ以上である、請求項１又は請求項２に記載の空気電池。

[請求項7] 硫黄単体及び硫黄化合物の少なくとも一方を含む正極と、アルカリ金属イオンを含む負極と、アルカリ金属塩を含む電解液と、を備え、

前記アルカリ金属イオン、及び、前記アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属はいずれも、ルビジウム又はセシウムである、硫黄電池。

[請求項8] 前記アルカリ金属塩は、前記アルカリ金属と、ビス(フルオロスルホニル)イミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル）イミド、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド、（フルオロスルホニル）

（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、及び過塩素酸からなる群より選択される少なくとも１種との塩である、請求項７に記載の硫黄電池。

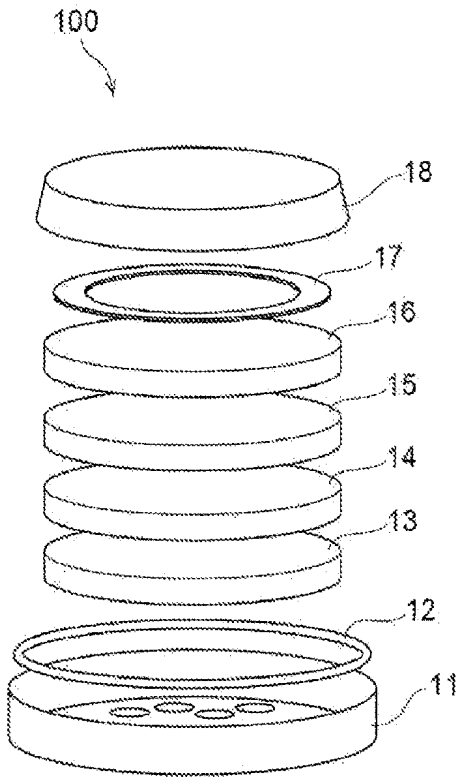
[請求項9] 前記電解液は、溶媒としてエーテルをさらに含む、請求項７又は請求項８に記載の硫黄電池。

[請求項10] 前記エーテルは、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、及びペンタエチレングリコールジメチルエーテルからなる群より選択される少なくとも１種である、請求項９に記載の硫黄電池。

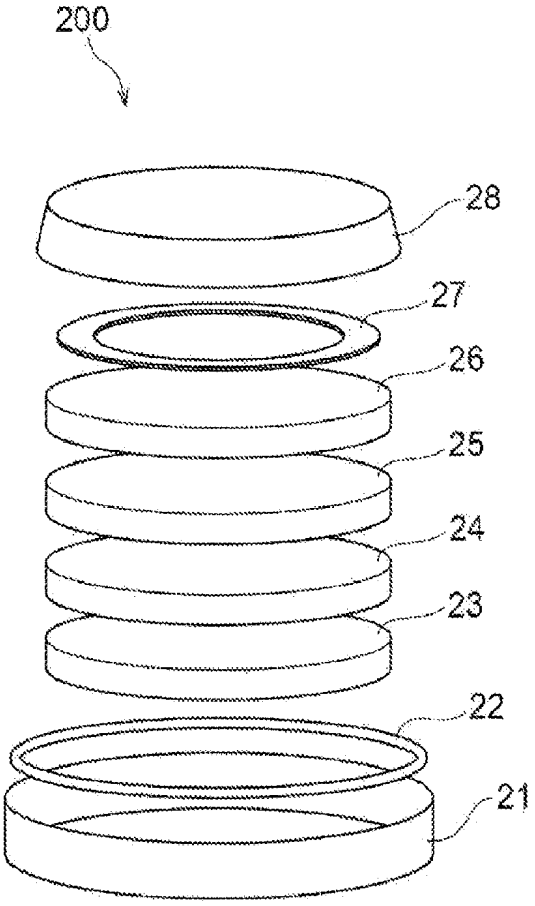
[請求項11] 前記負極は、前記アルカリ金属イオンがドープされた炭素材料である、請求項７又は請求項８に記載の硫黄電池。

[請求項12] 前記電解液中、前記アルカリ金属塩の濃度は、２ｍｏｌ／ｋｇ以上である、請求項７又は請求項８に記載の硫黄電池。

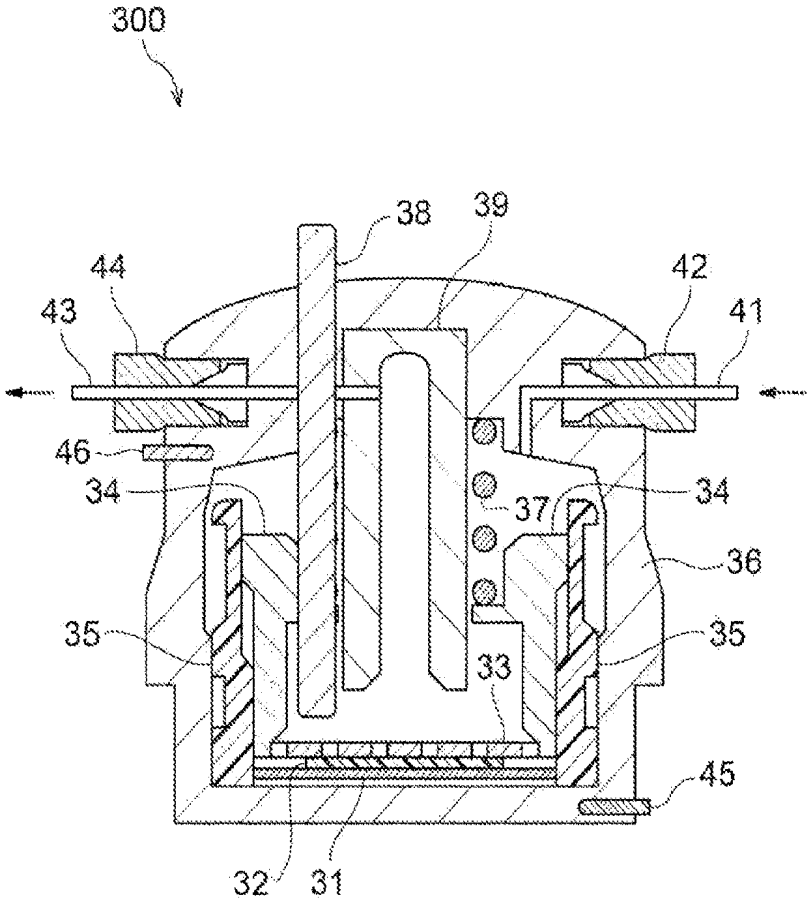
[図1]



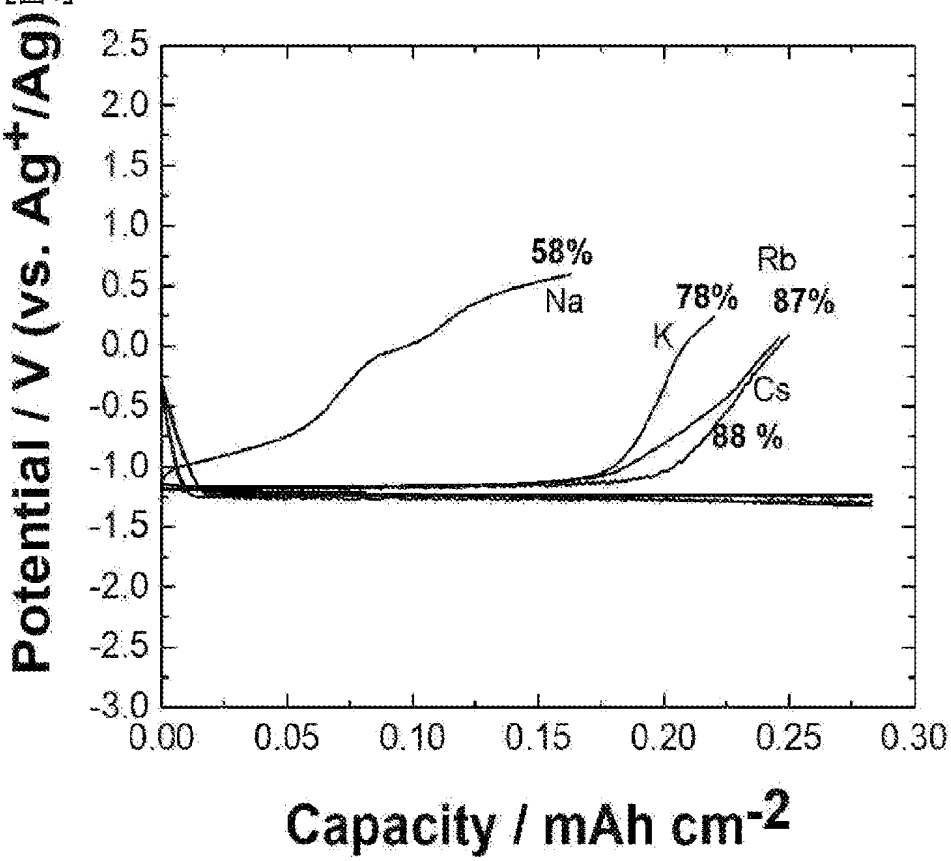
[図2]



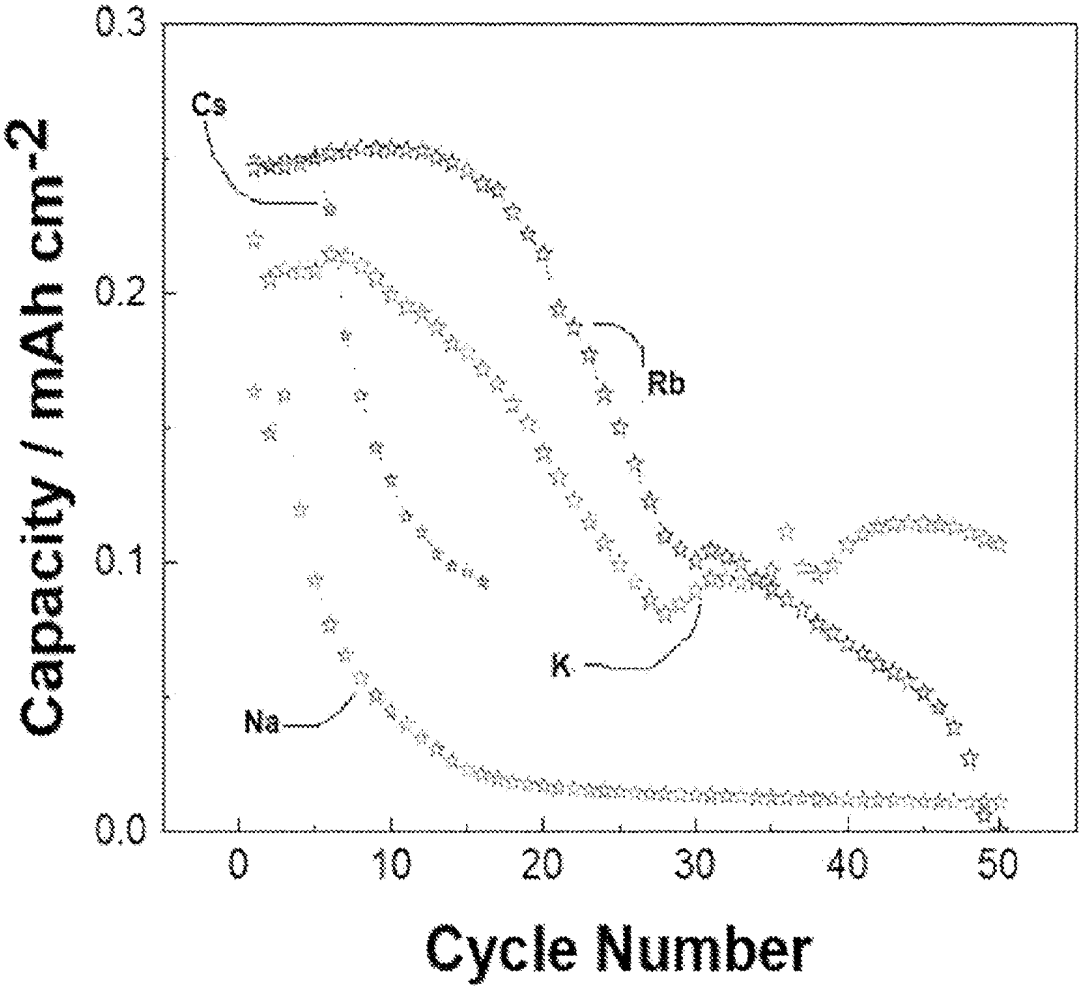
[図3]


300
38
39
44
42
43
41
46
34
37
34
36
35
35
33
45
32
31

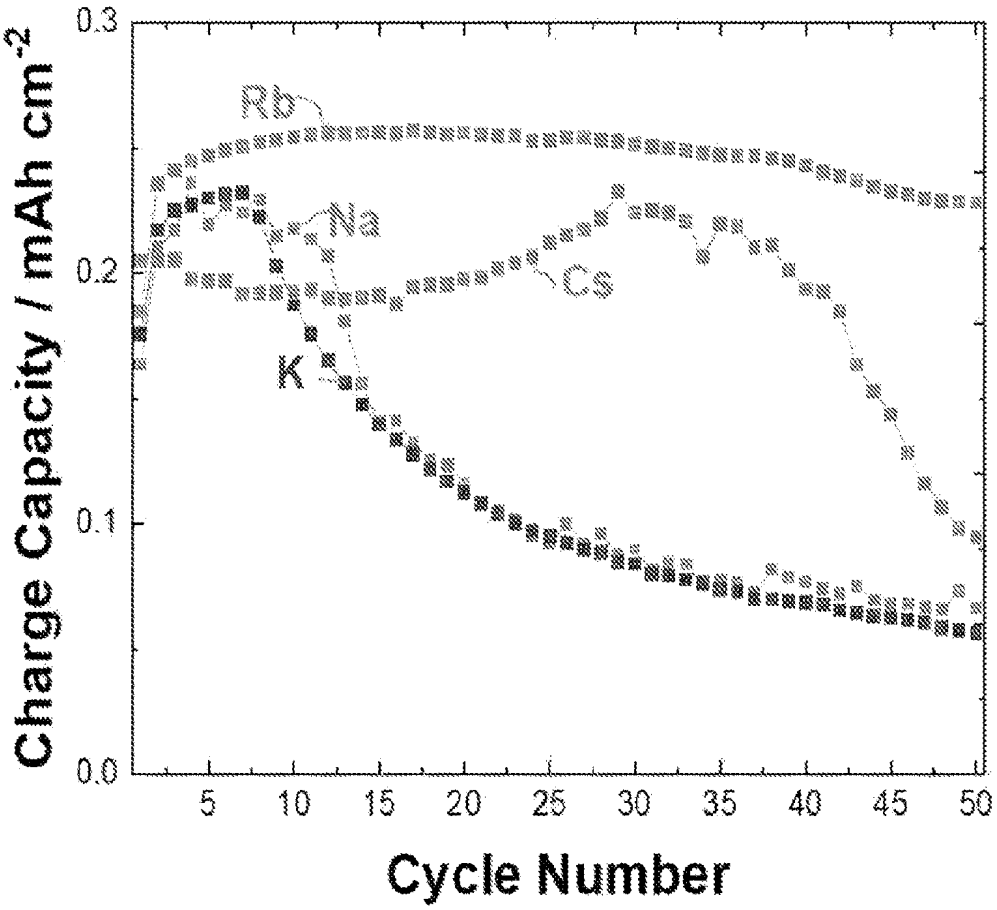
[図4]


Potential / V (vs. Ag+/Ag)
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
-2.5
-3.0
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
Capacity / mAh cm-2
58%
Na
78%
K
Rb
87%
Cs
88 %

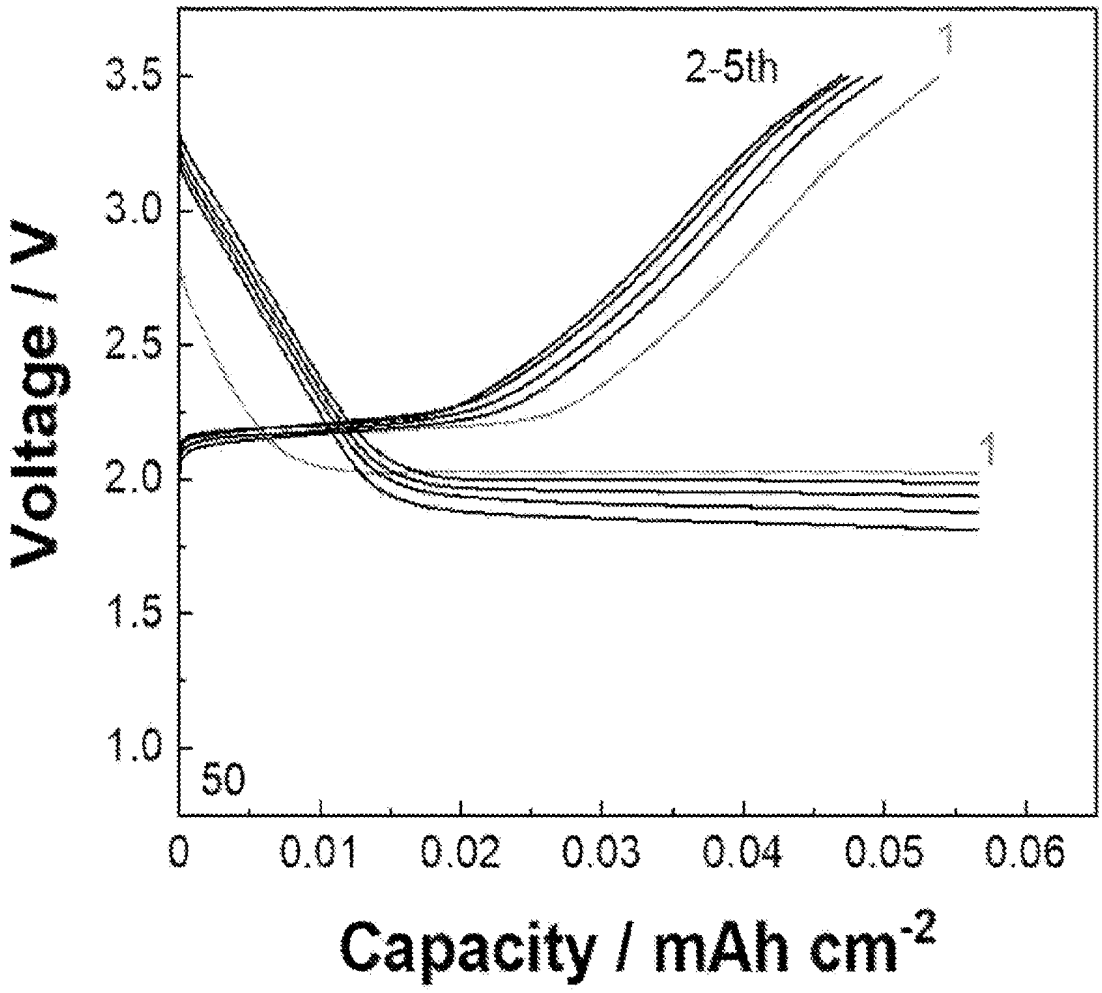
[図5]


Capacity / mAh cm-2
0.3
0.2
0.1
0.0
0
10
20
30
40
50
Cycle Number
Cs
Rb
K
Na

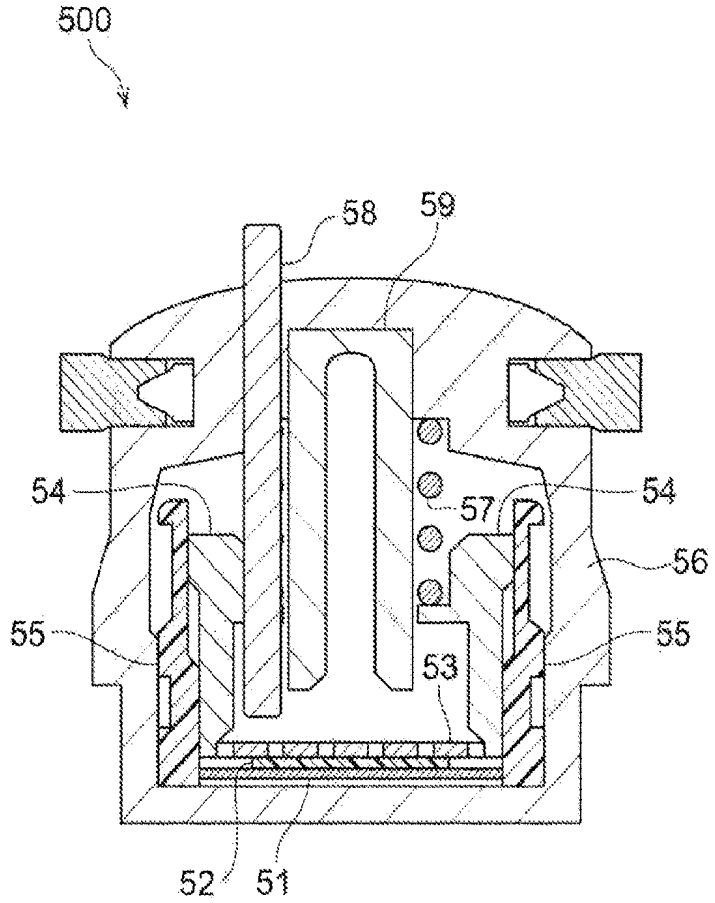
[図6]


Charge Capacity / mAh cm-2
0.0
0.1
0.2
0.3
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
Cycle Number
Rb
Na
Cs
K

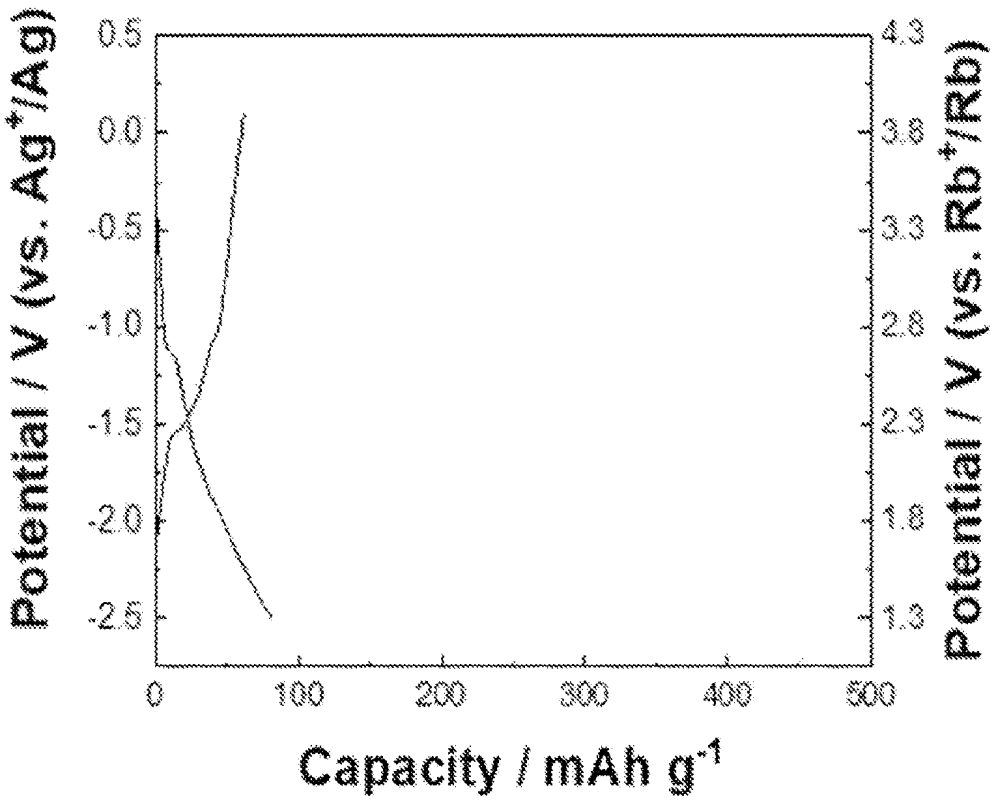
[図7]


Voltage / V
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
2-5th
1
1
50
0
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
0.06
Capacity / mAh cm-2

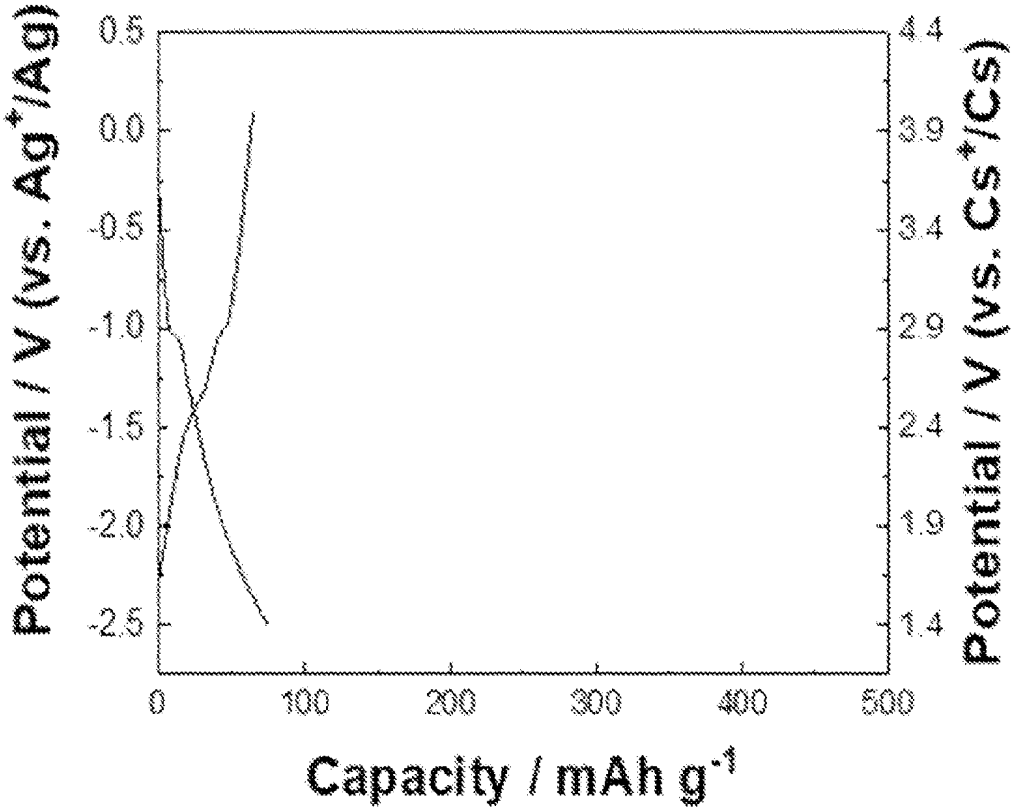
[図8]


500
58
59
54
54
57
56
55
55
53
52
51

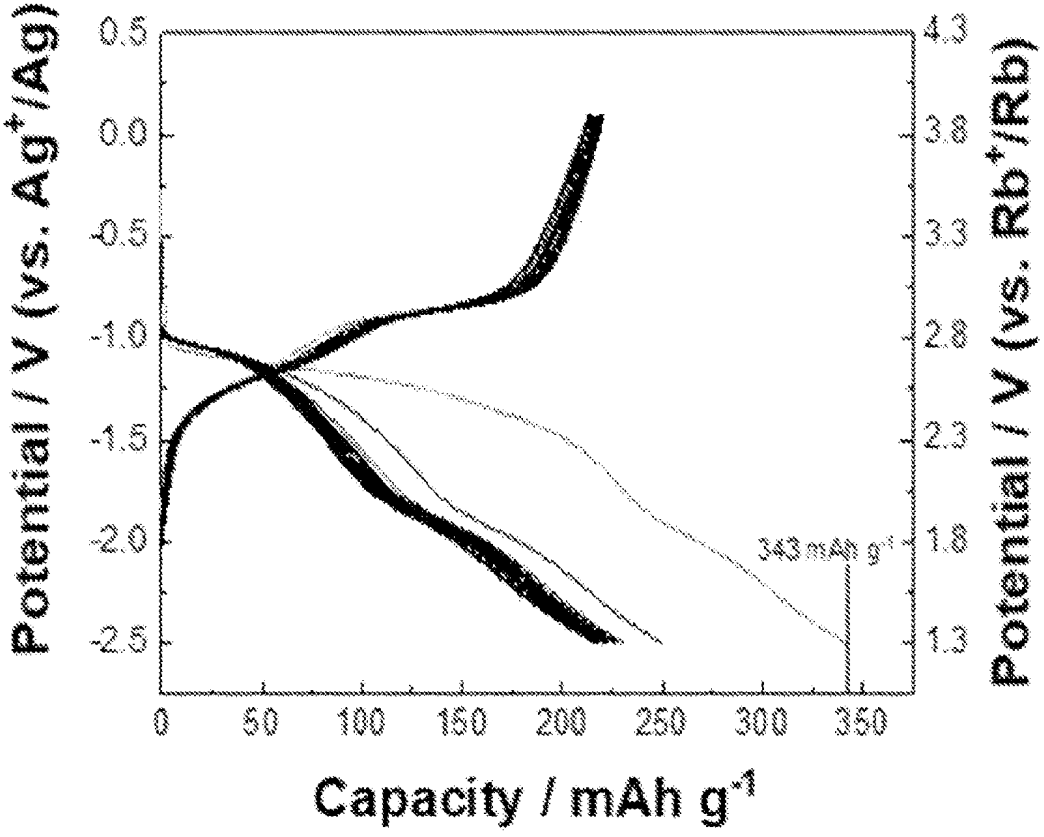
[図9]


Potential / V (vs. Ag+/Ag)
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
-2.5
4.3
3.8
3.3
2.8
2.3
1.8
1.3
Potential / V (vs. Rb+/Rb)
0
100
200
300
400
500
Capacity / mAh g-1

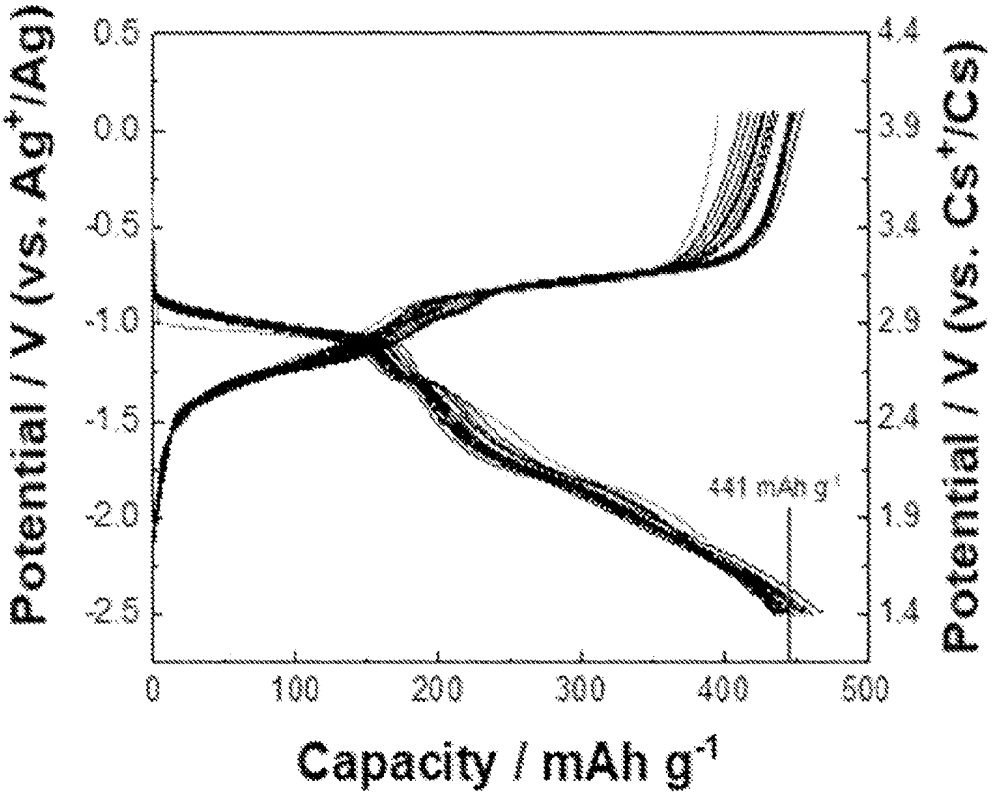
[図10]


Potential / V (vs. Ag+/Ag)
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
-2.5
Potential / V (vs. Cs+/Cs)
4.4
3.9
3.4
2.9
2.4
1.9
1.4
0
100
200
300
400
500
Capacity / mAh g-1

[図11]


Potential / V (vs. Ag+/Ag)
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
-2.5
Potential / V (vs. Rb+/Rb)
4.3
3.8
3.3
2.8
2.3
1.8
1.3
343 mAh g-1
0
50
100
150
200
250
300
350
Capacity / mAh g-1

[図12]


Potential / V (vs. Ag+/Ag)
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
-2.5
Potential / V (vs. Cs+/Cs)
4.4
3.9
3.4
2.9
2.4
1.9
1.4
441 mAh g-1
0
100
200
300
400
500
Capacity / mAh g-1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/009623

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 12/08(2006.01)i; ***H01M 4/133***(2010.01)i; ***H01M 4/38***(2006.01)i
FI: H01M12/08 K; H01M4/133; H01M4/38 Z

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M12/08; H01M4/133; 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.
A	JP 2012-156114 A (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) 16 August 2012 (2012-08-16) paragraphs [0007]-[0009], [0018], [0021], [0026], [0027], [0031], [0039]-[0042], [0062]	1-12
A	JP 2022-516332 A (OHIO STATE INNOVATION FOUNDATION) 25 February 2022 (2022-02-25) paragraphs [0017]-[0026]	1-12
A	JP 2014-192128 A (KYOTO UNIVERSITY) 06 October 2014 (2014-10-06) paragraphs [0014]-[0018], [0023], [0071]-[0090]	1-12
A	WO 2021/049609 A1 (THE DOSHISHA) 18 March 2021 (2021-03-18)	1-12

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 May 2024	**04 June 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/JP2024/009623

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2012-156114 A	16 August 2012	(Family: none)	
JP 2022-516332 A	25 February 2022	US 2022/0102759 A1 paragraphs [0040]-[0066] WO 2020/146274 A1 EP 3908573 A1 KR 10-2021-0112341 A	
JP 2014-192128 A	06 October 2014	(Family: none)	
WO 2021/049609 A1	18 March 2021	US 2022/0320488 A1 KR 10-2022-0040505 A CN 114424362 A CA 3151028 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/009623

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 12/08(2006.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i
FI: H01M12/08 K; H01M4/133; H01M4/38 Z

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M12/08; H01M4/133; 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
A	JP 2012-156114 A (株式会社豊田中央研究所) 16.08.2012 (2012-08-16) [0007]-[0009],[0018],[0021],[0026]-[0027],[0031],[0039]-[0042],[0062]	1-12
A	JP 2022-516332 A (オハイオ ステイト イノベイション ファウンデーション) 25.02.2022 (2022-02-25) [0017]-[0026]	1-12
A	JP 2014-192128 A (国立大学法人京都大学) 06.10.2014 (2014-10-06) [0014]-[0018],[0023],[0071]-[0090]	1-12
A	WO 2021/049609 A1 (学校法人同志社) 18.03.2021 (2021-03-18)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
16.05.2024	04.06.2024

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 3877

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/JP2024/009623

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-156114 A	16.08.2012	（ファミリーなし）	
JP 2022-516332 A	25.02.2022	US 2022/0102759 A1 [0040]-[0066] WO 2020/146274 A1 EP 3908573 A1 KR 10-2021-0112341 A	
JP 2014-192128 A	06.10.2014	（ファミリーなし）	
WO 2021/049509 A1	18.03.2021	US 2022/0320488 A1 KR 10-2022-0040505 A CN 114424362 A CA 3151028 A1	