

(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  
2014年8月28日(28.08.2014)



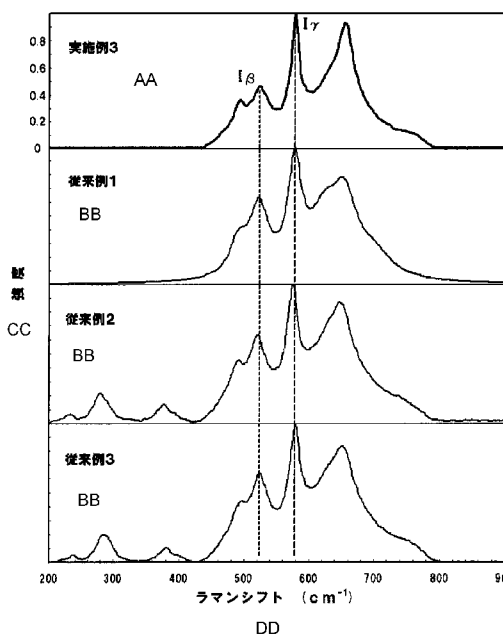
(10) 国際公開番号  
WO 2014/129104 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/50 (2010.01) H01M 4/06 (2006.01)  
C01G 45/02 (2006.01) H01M 6/08 (2006.01)  
C25B 1/21 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/000119
- (22) 国際出願日: 2014年1月14日(14.01.2014)
- (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 2013-029607 2013年2月19日(19.02.2013) JP
- (71) 出願人: パナソニック株式会社 (PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 宇塚 俊介 (UZUKA, Shunsuke). 山本 賢爾 (YAMAMOTO, Kenji).
- (74) 代理人: 河崎 眞一, 外 (KAWASAKI, Shinichi et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: MANGANESE DIOXIDE, AND ALKALINE DRY CELL USING SAME

(54) 発明の名称: 二酸化マンガンおよびそれを用いたアルカリ乾電池



AA Example  
BB Prior art example  
CC Intensity  
DD Raman shift (cm<sup>-1</sup>)

(57) Abstract: Provided is a manganese dioxide such that the peak intensity ratio ( $I_{\beta}/I_{\gamma}$ ) of the peak intensity ( $I_{\beta}$ ) at approximately 525cm<sup>-1</sup>, and the peak intensity ( $I_{\gamma}$ ) at approximately 580cm<sup>-1</sup>, as measured in the Raman spectrum, is 0.62 or less. Further provided is an alkaline dry cell equipped with: a hollow cylindrical positive electrode which includes the manganese dioxide; a gelled negative electrode which is filled into the interior of the hollow section of the positive electrode, and includes a negative electrode active material; a separator which is disposed between the positive electrode and the gelled negative electrode; a negative electrode collector which is inserted into the gelled negative electrode; a negative electrode terminal plate which is electrically connected to the negative electrode collector; and an electrolyte.

(57) 要約: ラマン分光スペクトルで測定される525cm<sup>-1</sup>近傍にあるピーク強度  $I_{\beta}$  と、580cm<sup>-1</sup>近傍にあるピーク強度  $I_{\gamma}$  とのピーク強度比  $I_{\beta}/I_{\gamma}$  が、0.62以下である、二酸化マンガン。また、前記二酸化マンガンを含む中空円筒状の正極と、前記正極の中空部内に充填され、負極活物質を含むゲル状負極と、前記正極と前記ゲル状負極との間に配されるセパレータと、前記ゲル状負極に挿入される負極集電体と、前記負極集電体と電気的に接続される負極端子板と、電解液と、を具備するアルカリ乾電池。

WO 2014/129104 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

## 明 細 書

発明の名称：二酸化マンガンおよびそれを用いたアルカリ乾電池  
技術分野

[0001] 本発明は、二酸化マンガンに関し、特には、アルカリ乾電池の正極活物質として使用される二酸化マンガンに関する。

### 背景技術

[0002] アルカリ乾電池は様々な機器で使用されている。近年、アルカリ乾電池が使用される機器の負荷が増大していることに伴って、強負荷放電特性に優れた電池が要望されている。

アルカリ乾電池の正極は、通常、電解二酸化マンガン（以下、単に二酸化マンガンと称する場合がある）の粉末と黒鉛の粉末とアルカリ電解液との混合物（正極合剤）を含む。正極合剤は、中空円筒状のペレット（正極ペレット）に高圧成形され、アルカリ乾電池の中に収納されている。

[0003] 電解二酸化マンガンには、結晶成長の途中に生じるマイクロツイニング（成長方向の折り返し）による構造欠陥が存在することがある。この構造欠陥は、Mn欠損とその電荷補償として含まれるプロトンとからなるとされており、アルカリ乾電池の強負荷放電性能に影響を与えることが知られている。

マイクロツイニングによる構造欠陥量は、電解液濃度、電解電流密度などの電解条件によって変化するため、電解条件を様々に変化させて構造欠陥を増加させる取り組みが従来からなされてきた。例えば、電解二酸化マンガンを加熱した際の200～400℃での重量の減少を2.7重量%以上とすることで、電解二酸化マンガン中の内部欠陥を増加させて、水素イオンの拡散を容易にし、強負荷放電性能を向上させる技術が提案されている（特許文献1参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-186127号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1のように、二酸化マンガンの内部欠損を増加させる方法で強負荷放電性能を向上させた場合、二酸化マンガンの欠損量増加に伴って結晶性が低下する。そのため、得られる粒子の形状が不均一となり、正極ペレットを成形する際の、正極合剤の充填性が低下する。つまり、正極活物質の密度あるいは充填量が低下して、高いエネルギー密度をもつアルカリ乾電池が得られにくい。アルカリ乾電池の性能の向上には、正極に含まれる二酸化マンガンを、一定容積の電池の中にいかに多く充填できるかという点が、重要である。

[0006] 本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高いエネルギー密度を有するとともに、優れた強負荷放電性能を示すアルカリ乾電池、およびそれに使用される二酸化マンガンを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] すなわち、本発明は、ラマン分光スペクトルで測定される $525\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピーク強度 $I_{\beta}$ と、 $580\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピーク強度 $I_{\gamma}$ とのピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ が、0.62以下である、二酸化マンガに関する。これにより、高いエネルギー密度を有するとともに、優れた強負荷放電性能を示すアルカリ乾電池を得ることができる。

[0008] 前記ピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ が、0.35～0.58であることが好ましい。これにより、強負荷放電性能がさらに向上する。

[0009] 前記二酸化マンガンの粒度分布において、粒子径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である粒子の割合は、5体積%以下であることが好ましく、1.2～3.8体積%であることがより好ましい。ピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ の制御が容易となるためである。

[0010] また、本発明は、前記二酸化マンガンを正極活物質として含む中空円筒状の正極と、前記正極の中空部内に充填され、負極活物質を含むゲル状負極と

、前記正極と前記ゲル状負極との間に配されるセパレータと、前記ゲル状負極に挿入される負極集電体と、前記負極集電体と電氣的に接続される負極端子板と、電解液と、を具備するアルカリ乾電池に関する。

### 発明の効果

[0011] 本発明によれば、正極活物質として用いる二酸化マンガンの結晶構造を制御することによって、高いエネルギー密度を有するとともに、強負荷放電性能に優れるアルカリ乾電池を提供することができる。

本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]従来の二酸化マンガンと、本発明の一実施形態における二酸化マンガンのラマン分光スペクトルを示す図である。

[図2]本発明の一実施形態における単3型(AA)のアルカリ乾電池の一部を断面にした正面図である。

### 発明を実施するための形態

[0013] 二酸化マンガンは、通常、ラムスデライト(Ramsdellite)構造の相とパイロルサイト(Pyrolusite)構造の相(以下、 $\beta$ 相と称する場合がある)との混晶である。 $\beta$ 相は、非常に安定な結晶構造を有するため、不活性であることが知られている。これまで、ラムスデライト構造の相とパイロルサイト構造の相( $\beta$ 相)との割合は、あまり変化しないものと考えられてきた。そのため、従来、活性な結晶構造であるラムスデライト構造をさらに活性化させた、アクテンスカイト(Akhtenskit)構造の相(以下、 $\epsilon$ 相と称する場合がある)の割合を増やす取り組みがなされてきた。特許文献1の方法も、その一例である。しかし、前記のとおり、 $\epsilon$ 相の割合を増やすと結晶性が低下するため、正極合剤の充填量が低下してしまう。

[0014] ここで、本発明者らは、電解二酸化マンガンの製造現場における様々な要因により、ラムスデライト構造とパイロルサイト構造( $\beta$ 相)との割合は、

容易に変化するという知見を得た。例えば、不可避免的な電解電流の変動や、電解槽の陽極に析出した二酸化マンガンの表面に生じた割れによる局所的な電位上昇の発生等により、不活性な $\beta$ 相は増加する。

[0015] また、電解槽の陽極に析出した二酸化マンガんと、この二酸化マンガンの表面および内部に現れる微粒子との間で、ラムスデライト構造およびパイロルサイト構造（ $\beta$ 相）の含有割合が、大きく異なることを突きとめた。すなわち、この微粒子には、通常よりも多い割合でパイロルサイト構造（ $\beta$ 相）が含まれており、陽極に析出した二酸化マンガ人には、通常よりも多い割合でラムスデライト構造を持つ相が含まれている。

[0016] つまり、例えば、微粒子を除去することによって得られる、不活性な $\beta$ 相の割合が小さく、相対的に活性の高いラムスデライト構造の割合が大きい二酸化マンガンを使用すれば、結晶性の低い $\epsilon$ 相を増加させることなく、得られるアルカリ乾電池の強負荷放電性能を向上することが可能となる。また、本発明においては、ラムスデライト構造とパイロルサイト構造（ $\beta$ 相）との割合を変化させているため、二酸化マンガ粒子自体の結晶性は大きく変化しない。そのため、エネルギー密度を低下させずに、得られるアルカリ乾電池の強負荷放電性能を向上させることができる。

[0017] すなわち、本発明の二酸化マンガンは、ラマン分光スペクトルで測定される $525\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピーク強度 $I_{\beta}$ と、 $580\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピーク強度 $I_{\gamma}$ とのピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ が、 $0.62$ 以下である。

[0018] ピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ が $0.62$ 以下である二酸化マンガを用いることで、エネルギー密度が高く、強負荷放電性能に優れたアルカリ乾電池を得ることができる。ピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ は、 $0.35\sim 0.58$ であることが好ましく、 $0.35\sim 0.53$ もしくは $0.35\sim 0.46$ であることがより好ましい。ピーク強度比がこの範囲であると、強負荷放電性能のさらなる向上効果が得られる。なお、ピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ は、ピーク面積の比ではなく、ピークの高さから算出したものである。

[0019] ここで、図1に、現在、工業的に生産、販売されている3種類の電解二酸

化マンガンの（従来例1：東ソー（株）製のHH-TFグレード、従来例2：Quintal社製のMS10グレード、従来例3：Cegasa社製の電池一般グレード）のラマン分光スペクトルを示す。なお、図1における縦軸は、 $580\text{ cm}^{-1}$ 近傍にあるピーク強度 $I_{\gamma}$ を1.0とした相対強度を示している。

[0020] 図1に示すように、二酸化マンガンのラマン分光スペクトルでは、 $525\text{ cm}^{-1}$ 、 $580\text{ cm}^{-1}$ 、 $650\text{ cm}^{-1}$ 近傍に、それぞれピークが観察される。これらのピークは、それぞれ異なる結晶構造の相に由来するピークを含む。 $525\text{ cm}^{-1}$ 、 $580\text{ cm}^{-1}$ および $650\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークは、ラムステライト構造の相に由来するピークであり、 $525\text{ cm}^{-1}$ および $650\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークは、パイロルサイト構造の相（ $\beta$ 相）に由来するピークである。つまり、 $580\text{ cm}^{-1}$ 近傍にあるピークは、ラムステライト構造の相にのみ由来するピークである。また、パイロルサイト構造の相（ $\beta$ 相）に由来する $525\text{ cm}^{-1}$ および $650\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークのうち、 $525\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークが比較的シャープである。

[0021] そこで、本発明においては、パイロルサイト構造の相（ $\beta$ 相）に由来するピークとして、 $525\text{ cm}^{-1}$ 近傍にあるピーク強度 $I_{\beta}$ と、ラムステライト構造の相に由来する $580\text{ cm}^{-1}$ 近傍にあるピーク強度 $I_{\gamma}$ とのピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ を規定している。ここで、ラマン分光スペクトルにおけるピーク位置の「近傍」とは、 $\pm 15\text{ cm}^{-1}$ の範囲を含むことを意味する。なお、従来例1～3におけるピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ は、0.63～0.64であった。

[0022] <ラマン分光分析によるピーク強度の測定>

ピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ は、例えば、以下のようにして求めることができる。

まず、試料である二酸化マンガンの約100mgを、内径5mmの錠剤成型器に入れ、約100kgf/cm<sup>2</sup>で加圧してペレットを作製する。ラマン分光分析装置（例えば、日本分光（株）製、NRS-5100）を用い、試料

を測定する前に、金属シリコンを測定し、そのピークが $520\text{ cm}^{-1}$ となるように波数を校正する。次いで、試料（ペレット）をセットし、レーザー波長 $532\text{ nm}$ 、レーザー出力約 $5\text{ mW}$ 、対物レンズ $20$ 倍、レーザー照射時間 $120$ 秒、積算 $2$ 回の測定条件で、 $1$ 試料につき $5$ 回測定を行い、その平均スペクトルを用いてピーク強度を得る。最後に、 $580\text{ cm}^{-1}$ 近傍にあるピーク強度 $I_{\gamma}$ と $525\text{ cm}^{-1}$ 近傍にあるピーク強度 $I_{\beta}$ とのピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ を計算する。

[0023] アルカリ乾電池から二酸化マンガンを取り出して、ピーク強度を測定する場合は、以下のように行う。すなわち、アルカリ乾電池から取り出した正極をそのままラマン分光分析に供すると、正極中のアルカリ電解液が測定を妨害するおそれがあるため、アルカリ電解液を除去する。また、正極を水に分散させ、濾紙でろ過すると、微粉末が失われてしまう。そのため、ヴィスキングチューブ等を用いて脱アルカリ処理を行う。

[0024] 具体的には、アルカリ乾電池から取り出した正極 $100\text{ mg}$ 程度と水 $5\text{ ml}$ とをヴィスキングチューブに封入し、流水中に浸漬する。浸漬水の $\text{pH}$ が中性になった後、ヴィスキングチューブの内容物をシャーレに移し、 $100^{\circ}\text{C}$ 未満の温度に設定された乾燥機で乾燥する。乾燥物を乳鉢でほぐした後、前記のとおり、ラマン分光分析を行う。

[0025] このようにして算出されたピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ が $0.62$ 以下である二酸化マンガンを使用することにより、マイクロツイニングによる構造欠損量を増加させなくても、つまり、ラムスデライト構造を持つ相を $\epsilon$ 相に変化させなくても、得られるアルカリ乾電池の強負荷放電性能を向上することができる。よって、二酸化マンガンの結晶性が低下し、正極合剤の充填量が小さくなることを抑制できる。例えば、二酸化マンガンの結晶性に影響されるパラメータの一つとして、正極ペレット中の二酸化マンガンの密度がある。本発明においては、単 $3$ 型の電池における正極ペレット中の二酸化マンガンの密度を $1\text{ cm}^3$ あたり $2.7\sim 3.2\text{ g}$ にすることができる。これは、ピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ が $0.63\sim 0.64$ である従来例 $1\sim 3$ を使用し

た場合と、同等である。

- [0026] また、微粒子を構成する結晶構造の大部分が $\beta$ 相であるという知見から、二酸化マンガンの粒子径を制御することにより、ピーク強度比 $I_{\beta}/I_{\gamma}$ を制御することが容易であることを見出した。
- [0027] そこで、二酸化マンガン中に含まれる粒子の大きさと、ラマン分光分析における $525\text{ cm}^{-1}$ 近傍にあるピーク強度 $I_{\beta}$ と、 $580\text{ cm}^{-1}$ 近傍にあるピーク強度 $I_{\gamma}$ との強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ の関係を検討することを目的として、以下の種々の二酸化マンガンを作製して検討を行った。
- [0028] まず、加温装置を設けた内容積20リットルの電解槽に、陽極としてチタン板、陰極としてカーボン板をそれぞれ向かい合うように位置させ、電解槽上部より硫酸マンガン溶液（電解補給液）を補給する為の管を設けた電解槽を準備した。
- [0029] 電解槽の温度を $95^{\circ}\text{C}$ に保ち、硫酸マンガン溶液を電解槽に注入して、電解中の電解液の組成が2価マンガン濃度 $30\text{ g/l}$ 、硫酸濃度 $100\text{ g/l}$ となるように調整しながら、電流密度 $90\text{ A/m}^2$ において、55分間電解し、5分間休止させる電解工程を1サイクルとして、繰り返し行った。電解工程中に休止時間を設けた理由は、あえて電解電流を変動させるためである。
- [0030] 10日間電解した後、二酸化マンガンが析出固着した陽極のチタン板を取り出して純水にて洗浄し、陽極のチタン板上の二酸化マンガンを剥離した。得られた塊状の二酸化マンガンを $10\text{ mm}$ 程度に粗粉碎し、さらにローラーミル粉碎機により微粉碎し、その後に乳鉢によりさらに細かく粉碎を行った。
- [0031] このようにして得られた二酸化マンガンの粉末を純水にて水洗し、洗い流した微粒子を乾式分級し、最大粒子径が $10.0\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ である参考例1～5の二酸化マンガンの粉末を得た。得られた各々の二酸化マンガンについて、前記の方法により、ラマン分光分析を行って、ピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ を算出した。
- [0032] さらに、前記各々の二酸化マンガンの粉末を用いて、後述する手順（2）

～（４）に準じて図２に示したものと同様の単３形のアルカリ乾電池を作製し、後述する評価（Ａ）により強負荷放電特性の評価を行った。これらの評価結果を表１に示す。なお、本検討では、同じ活物質質量で強負荷放電特性の評価を行うために、後述する手順（２）における正極ペレットの加圧力を調整して、正極ペレット２個分（電池１個相当）の充填量を１０．００ｇとした。

[0033] [表1]

|       | 最大粒子径<br>( $\mu\text{m}$ ) | ピーク強度比<br>$I_{\beta}/I_{\gamma}$ | 強負荷放電性能<br>(サイクル回数) |
|-------|----------------------------|----------------------------------|---------------------|
| 参考例 1 | 10.0                       | 0.65                             | 78                  |
| 参考例 2 | 1.0                        | 0.66                             | 78                  |
| 参考例 3 | 0.7                        | 0.66                             | 78                  |
| 参考例 4 | 0.5                        | 0.71                             | 55                  |
| 参考例 5 | 0.3                        | 0.73                             | 42                  |

[0034] 表１の参考例１～３に示すように、最大粒子径が $0.7\mu\text{m}\sim 10.0\mu\text{m}$ である二酸化マンガンのピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ は、ほとんど違いがなかった。一方、参考例４および５に示すように、二酸化マンガンの最大粒子径が $0.3\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ であると、ピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ は、より大きくなっていった。このことから、最大粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子は、ピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ に影響を与えると考えられる。この理由は、電解時に過度な電位集中などによって不活性化した二酸化マンガンは、電極表面に析出を続けることができないため、結晶子が十分に成長せずに微粒子となって現れるためと考えられる。

[0035] そこで、本発明の二酸化マンガンにおいては、粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下である粒子の割合が、５体積％以下であることが好ましく、１．２～３．８体積％であることがより好ましいことが言える。

[0036] なお、前記の従来例１～３について、粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下である粒子

の割合は、それぞれ3.2体積%、2.3体積%および2.9体積%である。しかしながら、ラマン分光分析によるピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ は、0.63~0.64である。すなわち、ピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ は、粒子径が0.5 $\mu\text{m}$ 以下である粒子の割合のみにより、決定されるわけではない。

[0037] 本検討では、電解中に電解電流の変動を生じさせる条件により、二酸化マンガン製造している。そのため、得られる二酸化マンガンの $\beta$ 相の割合は、通常の製造方法で得られる場合と比較して、より多くなっており、かつ、ラムステライト構造を持つ相と $\beta$ 相との割合が、粒子径によって異なったものと考えられる。

[0038] なお、表1からわかるように、参考例4および5の二酸化マンガンを用いたアルカリ乾電池の強負荷放電性能は、ピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ の増大とともに、著しく低下している。すなわち、不活性な $\beta$ 相が多く含まれているため、強負荷放電性能が低下したものと考えられる。

[0039] また、本発明の二酸化マンガンの最大粒子径は、100~160 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、平均粒子径D50は、25~40 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。二酸化マンガンの最大粒子径または平均粒子径D50がこの範囲であれば、正極ペレット中に十分な量の二酸化マンガンを充填することができる。なお、平均粒子径D50は、レーザー回折式の粒度分布測定装置により求められる体積粒度分布におけるメディアン径である（以下、同じ）。

[0040] <粒子径および粒度分布の測定>

粒子径および粒度分布は、例えば、以下のようにして測定することができる。

レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置（例えば、HORIBA製のLA-920）を用い、試料である二酸化マンガンの分散媒として、ヘキサメタリン酸ナトリウム0.05質量%水溶液120mlを測定装置に投入する。測定装置の最大循環速度で分散媒を循環させ、測定装置に内蔵された超音波発信機を作動させて、試料である二酸化マンガンの約20mgを投入し、3分間超音波による分散を継続した後、粒子径および粒度分布の測定を開始

する。1試料につき3回測定を行い、その平均値を算出し、粒子径および粒度分布とする。

[0041] アルカリ乾電池から二酸化マンガンを取り出して、粒子径および粒度分布を測定する場合は、以下のように行う。アルカリ乾電池を分解して取り出した正極ペレットのうち、1g程度を粉砕し、比重を $3.0 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ 程度に調整したポリタングステン酸ナトリウム水溶液中に投入する。その後、遠心分離により二酸化マンガんと黒鉛とを分離し、二酸化マンガンを粉末を得る。得られた二酸化マンガンを、前述した通り、ヘキサメタリン酸ナトリウム0.05質量%水溶液120mlに分散させて、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置で測定する。

[0042] 以下、図面を参照して、本発明のアルカリ乾電池の一実施形態を詳細に説明する。

図2は、本発明の一実施形態における単3形のアルカリ乾電池の一部を断面にした正面図である。

図2に示すように、アルカリ乾電池は、有底円筒状の電池ケース1内に配設された中空円筒状の正極2と、正極2の中空部に充填された亜鉛または亜鉛合金粉末等の負極活物質を含むゲル状負極3と、正極2とゲル状負極3との間に配されたセパレータ4とを備えている。そして、電池ケース1の開口部は、ガスケット5と、負極集電体6が接続された負極端子板7とで構成された封口ユニット9で封口されている。電池ケース1の外表面には外装ラベル8が被覆されている。

[0043] 正極2、セパレータ4、およびゲル状負極3は、アルカリ電解液を含む。アルカリ電解液は、例えば、水酸化カリウム水溶液である。電解液中の水酸化カリウムの濃度は、30~40質量%が好ましい。電解液は、さらに酸化亜鉛を含んでもよい。電解液中の酸化亜鉛の濃度は、1~3質量%が好ましい。

[0044] 正極2は、正極活物質として、少なくとも二酸化マンガンを含む。正極2は、例えば、二酸化マンガンを、導電剤、およびアルカリ電解液の混合物から

なる。導電剤には、黒鉛粉末が用いられる。

[0045] ゲル状負極3は、負極活物質として、亜鉛または亜鉛合金等を含んでもよい。ゲル状負極3は、例えば、アルカリ電解液にゲル化剤を加えたゲル状電解液、およびゲル状電解液に分散する粉末状の負極活物質からなる。ゲル化剤には、例えば、ポリアクリル酸ナトリウムが用いられる。

[0046] ガasket5は、例えば、ナイロンまたはポリプロピレンを所定の寸法、形状に射出成形することにより得られる。電池ケース1の開口端部は、ガasket5を介して負極端子板7の周縁部（鍔部）にかしめつけられている。これにより、電池ケース1の開口部が封口されている。

[0047] <実施例>

以下、実施例により、本発明の一実施形態を詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。また、本発明の効果を奏する範囲を逸脱しない範囲で、適宜変更は可能である。さらに、他の実施形態との組み合わせも可能である。

[0048] 手順（1）：二酸化マンガンの作製

加温装置を設けた内容積20リットルの電解槽に、陽極としてチタン板、陰極としてカーボン板をそれぞれ向かい合うように位置させ、電解槽上部より硫酸マンガン溶液（電解補給液）を補給する為の管を設けた電解槽を準備した。

電解槽の温度を95℃に保ち、硫酸マンガン溶液を電解槽に注入して、電解中の電解液の組成が2価マンガン濃度40g/l、硫酸濃度55g/lとなるように調整しながら、電流密度30A/m<sup>2</sup>において、55分間電解し、5分間休止させる電解工程を1サイクルとして、繰り返し行った。

[0049] 14日間電解した後、二酸化マンガンが析出固着した陽極チタン板を取り出して純水にて洗浄後、陽極チタン板上の二酸化マンガンを剥離した。得られた10cm角程度の塊状の二酸化マンガン、ドラムウォッシャーを用いて80～90℃の熱水で洗浄し、二酸化マンガン表面に付着した微粒子を熱水とともに洗い流した。

[0050] 洗浄された塊状物を、60～80℃で保持された乾燥機で乾燥させた。次いで、塊状物を10mm程度に粗粉碎し、さらにローラーミル粉碎機により微粉碎して、水洗、中和を行った後、フィルターにてろ過した。ろ過した二酸化マンガンを予備乾燥処理を行った後、回収装置としてサイクロンとバグフィルターを備えた気流式乾燥機に、この二酸化マンガンを投入して乾燥させた。次いで、サイクロンで回収された粉末に、バグフィルターで回収された微粒子を所定の割合にて混合し、ナウターミキサーを用いて十分に混合攪拌を行った。このようにして、0.5μm以下の粒子径をもつ微粒子の割合、および、ピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ が、表2に示す所定の値を有する二酸化マンガンの粉末を各々準備した。

[0051] なお、本実施例では、電解中に電解電流の変動を生じさせる条件により二酸化マンガンを製造し、かつ、0.5μm以下の粒子径をもつ粒子の割合を変化させて、ピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ を調整したが、この方法に限定されるものではない。

[0052] 手順（2）：正極の作製

手順（1）で得られた各々の二酸化マンガンの粉末（最大粒子径150μm）に、導電剤である黒鉛の粉末（平均粒子径8μm）を加え、混合物を得た。二酸化マンガンの粉末および黒鉛の粉末の質量比は92.4：7.6とした。混合物にアルカリ電解液を加え、十分に攪拌した後、フレーク状に圧縮成形して、正極合剤を得た。混合物およびアルカリ電解液の質量比は100：1.5とした。アルカリ電解液には、35質量%の水酸化カリウムおよび2質量%の酸化亜鉛を含むアルカリ水溶液を用いた。なお、実施例1～6で用いた二酸化マンガンの粉末の平均粒子径D50は、26～40μmであった。

[0053] フレーク状の正極合剤を粉碎して顆粒状とし、これを篩によって分級した。10～100メッシュの顆粒を、3トンの一定加圧力で中空円筒状に成形して、一定体積の正極ペレット（外径：13.5mm、内径：9.2mm、高さ：22.2mm）を作製した。この際、一定加圧力かつ一定体積で成形

できた正極ペレット2個（電池1個相当）の充填量を、表2に示す。

[0054] 手順（3）：負極の作製

負極活物質である亜鉛合金粉末と、上記のアルカリ電解液と、ゲル化剤とを、200：100：2.1の質量比で混合し、ゲル状の負極3を得た。亜鉛合金には、0.02質量%のインジウムと、0.01質量%のビスマスと、0.005質量%のアルミニウムとを含む亜鉛合金を用いた。

[0055] 手順（4）：アルカリ乾電池の組立て

ニッケルめっき鋼板製の有底円筒形の電池ケースの内面に、日本黒鉛（株）製のバニーハイトを塗布して、厚み約10 $\mu$ mの炭素被膜を形成し、電池ケース1を得た。電池ケース1内に、手順（2）で作製した正極ペレットを2個挿入した後、加圧して、電池ケース1の内面に密着した状態の正極2を形成した。有底円筒形のセパレータ4を正極2の内側に配置した後、手順（2）で使用したのと同じアルカリ電解液を1.50g注入し、セパレータ4に含浸させた。この状態で15分間放置し、アルカリ電解液をセパレータ4から正極2へ浸透させた。その後、手順（3）で得られたゲル状の負極3を、セパレータ4の内側に6.00g充填した。そして、ガスケット5、負極集電体6、および負極端子板7を一体化した封口ユニット9で、電池ケース1の開口部を封口し、外装ラベル8で電池ケース1の外表面を被覆して、所定のアルカリ乾電池を得た。

[0056] 評価（A）：強負荷放電特性の評価

得られたアルカリ乾電池を室温にて7日間静置した後、以下の条件で放電試験を行った。20 $\pm$ 1 $^{\circ}$ Cの環境下で、電池1個を1500mWで2秒間放電させ、その後650mWで28秒間放電させた。これを1パターンとして10回、合計5分間行い、その後55分間休止した。この1時間の工程を1サイクルとして、電池の閉路電圧が1.05Vになるまでのサイクル回数を計測した。計測は5個の電池で行い、これらの平均値を算出して、強負荷放電特性を評価した。

[0057] ピーク強度比： $I_{\beta} / I_{\gamma}$ は、前記の方法により算出した。

以上の手順（１）～（４）により、実施例１～６および比較例１～２の単３形のアルカリ乾電池を作製し、各評価を行った。結果を表２に示す。また、実施例３で使用した二酸化マンガンのラマン分光スペクトルを、図１に併せて示す。

[0058] [表2]

|       | 粒子径が<br>0.5 $\mu$ m以下の<br>粒子の割合<br>(体積%) | ピーク強度比<br>$I_{\beta} / I_{\gamma}$ | 正極ペレットの<br>充填量<br>(g) | 強負荷放電性能<br>(サイクル) |
|-------|--|------------------------------------|-----------------------|-------------------|
| 実施例 1 | 0.8                                      | 0.35                               | 9.99                  | 140               |
| 実施例 2 | 1.2                                      | 0.38                               | 10.01                 | 140               |
| 実施例 3 | 2.3                                      | 0.46                               | 10.01                 | 135               |
| 実施例 4 | 3.0                                      | 0.53                               | 9.99                  | 131               |
| 実施例 5 | 3.8                                      | 0.58                               | 10.02                 | 125               |
| 実施例 6 | 5.0                                      | 0.62                               | 9.99                  | 100               |
| 比較例 1 | 6.2                                      | 0.64                               | 9.98                  | 84                |
| 比較例 2 | 7.5                                      | 0.64                               | 10.00                 | 82                |

[0059] 表２から明らかなように、二酸化マンガンの粉末に占める粒子径0.5  $\mu$ m以下の微粒子の割合が少なくなるにつれて、ピーク強度比： $I_{\beta} / I_{\gamma}$ が小さくなる傾向が確認された。

また、ピーク強度比： $I_{\beta} / I_{\gamma}$ が0.62以下の二酸化マンガンを用いた実施例１～６の電池では、ピーク強度比： $I_{\beta} / I_{\gamma}$ が0.64である比較例１および２の電池と比べて、明らかに強負荷放電性能が向上している。特に、実施例１～５の、ピーク強度比： $I_{\beta} / I_{\gamma}$ が0.35～0.58の範囲にある二酸化マンガンを用いた電池では、強負荷放電性能がさらに向上している。すなわち、 $\beta$ 相を減少させた二酸化マンガンを用いた本発明のアルカリ乾電池によれば、強負荷放電特性の向上効果が得られることが明らかとなった。なお、実施例１（ $I_{\beta} / I_{\gamma} = 0.35$ ）および実施例２（ $I_{\beta} / I_{\gamma} = 0.38$ ）の結果から、ピーク強度比： $I_{\beta} / I_{\gamma}$ が0.35の付

近で、強負荷放電特性の向上効果は飽和すると考えられる。

[0060] 次に、正極ペレットの充填性に関して考察する。ピーク強度比： $|\beta|/|\gamma|$ が0.62以下の二酸化マンガンをを用いた実施例1～6の電池では、一定の加圧力で、同じサイズの正極ペレットを成形する場合、比較例1および2とほぼ同量の正極合剤の充填が可能であった。すなわち、二酸化マンガンの $\beta$ 相の割合を小さくしても、結晶性に大きな変化はなく、正極ペレットの充填性が低下していないことがわかる。

### 産業上の利用可能性

[0061] 本発明による二酸化マンガンをを用いたアルカリ乾電池は、優れた強負荷放電特性を有するため、消費電流の高い機器に好適に用いられる。

本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

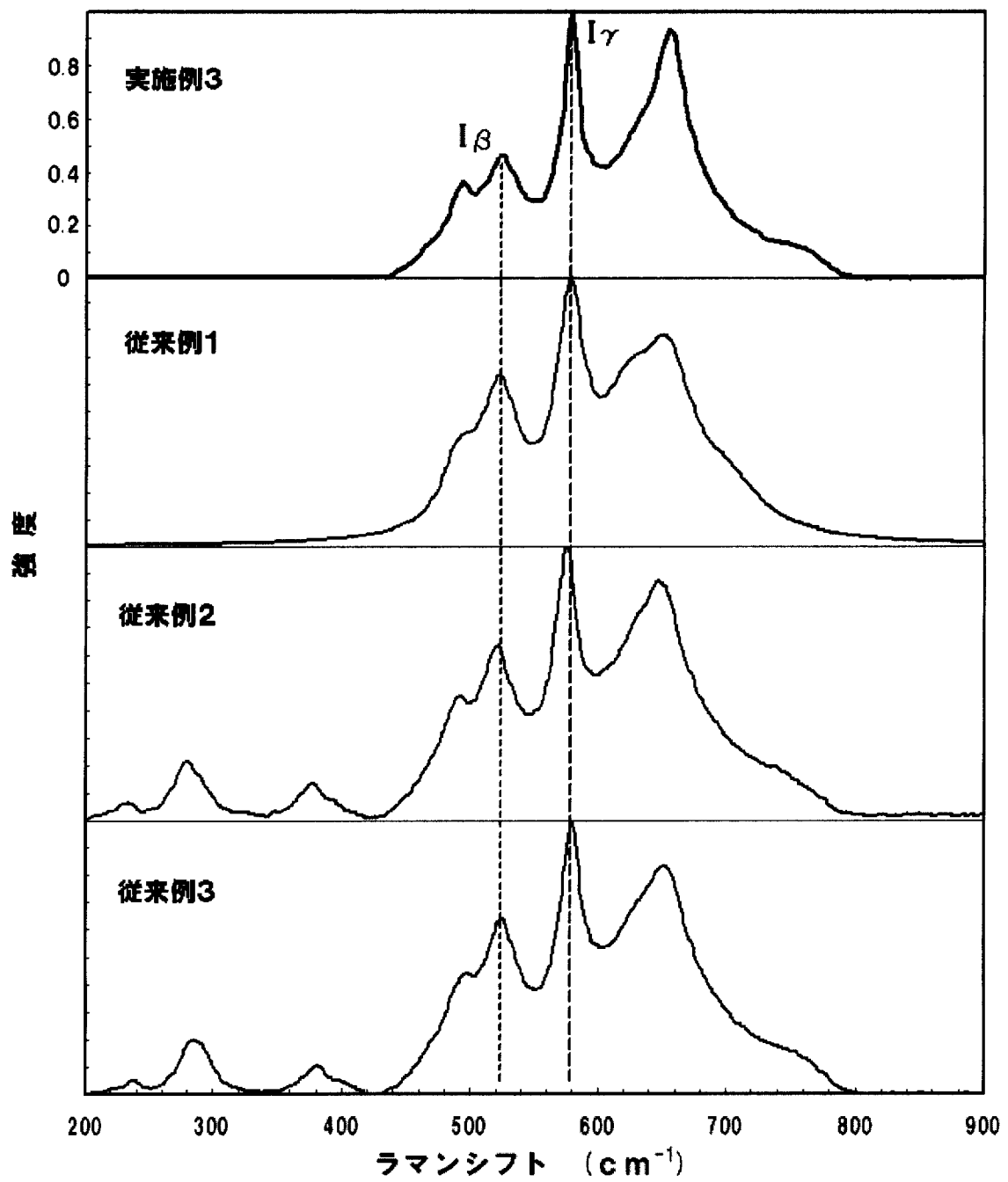
### 符号の説明

- [0062]
- |   |        |
|---|--------|
| 1 | 電池ケース  |
| 2 | 正極     |
| 3 | 負極     |
| 4 | セパレータ  |
| 5 | ガasket |
| 6 | 負極集電体  |
| 7 | 負極端子板  |
| 8 | 外装ラベル  |
| 9 | 封口ユニット |

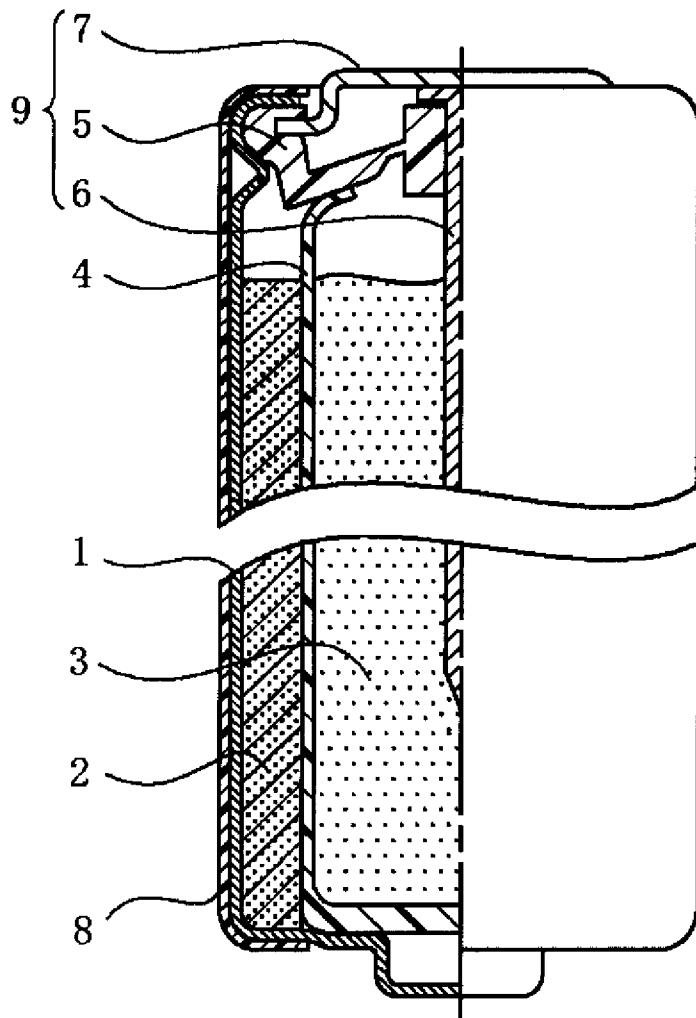
### 請求の範囲

- [請求項1] ラマン分光スペクトルで測定される $525\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピーク強度 $I_{\beta}$ と、 $580\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピーク強度 $I_{\gamma}$ とのピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ が、0.62以下である、二酸化マンガ。
- [請求項2] 前記ピーク強度比： $I_{\beta}/I_{\gamma}$ が、0.35～0.58である、請求項1に記載の二酸化マンガ。
- [請求項3] 粒子径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である粒子の割合が、5体積%以下である粒度分布を有する、請求項1に記載の二酸化マンガ。
- [請求項4] 粒子径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である粒子の割合が、1.2～3.8体積%である粒度分布を有する、請求項1に記載の二酸化マンガ。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の二酸化マンガを正極活物質として含む中空円筒状の正極と、  
前記正極の中空部内に充填され、負極活物質を含むゲル状負極と、  
前記正極と前記ゲル状負極との間に配されるセパレータと、  
前記ゲル状負極に挿入される負極集電体と、  
前記負極集電体と電氣的に接続される負極端子板と、  
電解液と、を具備するアルカリ乾電池。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/000119

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><i>H01M4/50(2010.01)i, C01G45/02(2006.01)i, C25B1/21(2006.01)i, H01M4/06(2006.01)i, H01M6/08(2006.01)i</i>   |  |   |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
|--|--|---|--|---|---|--|---|--|--|---|--|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |   |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br><i>H01M4/50, C01G45/02, C25B1/21, H01M4/06, H01M6/08</i>   |  |   |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br><table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2014</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2014</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2014</td> </tr> </table>   |  |   | Jitsuyo Shinan Koho  | 1922-1996   | Jitsuyo Shinan Toroku Koho  | 1996-2014  | Kokai Jitsuyo Shinan Koho   | 1971-2014  | Toroku Jitsuyo Shinan Koho   | 1994-2014                                     |  |  |
| Jitsuyo Shinan Koho  | 1922-1996  | Jitsuyo Shinan Toroku Koho  | 1996-2014  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho  | 1971-2014  | Toroku Jitsuyo Shinan Koho  | 1994-2014  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| 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<br>Y<br>A  | JP 2-145434 A (Chuo Denki Kogyo Co., Ltd.),<br>04 June 1990 (04.06.1990),<br>claim 1; page 2, upper right column, line 15 to<br>page 4, upper left column, line 20; examples<br>(Family: none)   | 1-2, 5<br>3<br>4  |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| X<br>Y   | JP 2010-251221 A (Tosoh Corp.),<br>04 November 2010 (04.11.2010),<br>paragraphs [0002] to [0018]; examples; fig. 6<br>(Family: none)   | 1, 3, 5<br>3  |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.   |  |   |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| * Special categories of cited documents:<br><table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&amp;" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table> |  |   | "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "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 | "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "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 | "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) | "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 | "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | "&" document member of the same patent family | "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed |  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance   | "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  |   |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  | "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   |   |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| "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)  | "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 |   |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means   | "&" document member of the same patent family  |   |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed   |  |   |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>24 February, 2014 (24.02.14)  |  | Date of mailing of the international search report<br>11 March, 2014 (11.03.14) |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office   |  | Authorized officer  |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| Facsimile No.  |  | Telephone No.   |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/000119

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y         | JP 2002-348693 A (Tosoh Corp.),<br>04 December 2002 (04.12.2002),<br>claims 1 to 2; paragraphs [0015] to [0021];<br>examples<br>& US 2002/0046955 A1      & EP 1184919 A2<br>& DE 60143686 D          & AU 6558601 A<br>& AU 778788 B              & ZA 200107159 A<br>& ES 2355963 T | 3                     |
| A         | JP 2002-289186 A (Tosoh Corp.),<br>04 October 2002 (04.10.2002),<br>entire text<br>(Family: none)   | 1-5                   |
| A         | JP 2008-66100 A (Matsushita Electric<br>Industrial Co., Ltd.),<br>21 March 2008 (21.03.2008),<br>entire text<br>& US 2008/0063938 A1  | 1-5                   |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H01M4/50(2010.01)i, C01G45/02(2006.01)i, C25B1/21(2006.01)i, H01M4/06(2006.01)i, H01M6/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H01M4/50, C01G45/02, C25B1/21, H01M4/06, H01M6/08

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 1971-2014年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2014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<br>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<br>請求項の番号   |
|-----------------|---|------------------|
| X<br>Y<br>A     | JP 2-145434 A（中央電気工業株式会社）1990.06.04,<br>請求項1, 2頁右上欄15行-4頁左上欄20行, 実施例<br>（ファミリーなし） | 1-2, 5<br>3<br>4 |
| X<br>Y          | JP 2010-251221 A（東ソー株式会社）2010.11.04,<br>段落0002-0018, 実施例, 図6（ファミリーなし）             | 1, 3, 5<br>3     |

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

|   |   |
|---|---|
| * 引用文献のカテゴリー  | の日の後に公表された文献  |
| 「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                                | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの     |
| 「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                        | 「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                     |
| 「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） | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                     | 「&」 同一パテントファミリー文献   |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                  |   |

|                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|
| 国際調査を完了した日<br>24.02.2014 | 国際調査報告の発送日<br>11.03.2014 |
|--------------------------|--------------------------|

|  |   |         |
|--|---|---------|
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ISA/J P）<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官（権限のある職員）<br>山下 裕久<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3477 | 4X 3951 |
|--|---|---------|

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                |
|-----------------------|--|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2002-348693 A (東ソー株式会社) 2002.12.04,<br>請求項1-2, 段落0015-0021, 実施例<br>& US 2002/0046955 A1 & EP 1184919 A2 & DE 60143686 D<br>& AU 6558601 A & AU 778788 B & ZA 200107159 A & ES 2355963 T | 3              |
| A                     | JP 2002-289186 A (東ソー株式会社) 2002.10.04,<br>全文 (ファミリーなし)   | 1-5            |
| A                     | JP 2008-66100 A (松下電器産業株式会社) 2008.03.21,<br>全文 & US 2008/0063938 A1  | 1-5            |