

(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
2012年10月4日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/131499 A2

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/50 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/IB2012/001077
- (22) 国際出願日: 2012年4月25日(25.04.2012)
- (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 2011-071178 2011年3月28日(28.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): NIPPON CHEMI-CON CORPORATION(NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1418605 5-6-4, Osaki, Shinagawa-ku, Tokyo (JP).
- (71) 出願人(日本についてのみ): National University Corporation, Tokyo University of Agriculture and Technology(National University Corporation, Tokyo University of Agriculture and Technology) [JP/JP]; 〒1838538 3-8-1, Harumi-cho, Fuchu-shi, Tokyo (JP). K & W Incorporated(K & W Incorporated) [JP/JP]; 〒1860002 1-3-16-901, Higashi, Kunitachi-shi, Tokyo (JP).

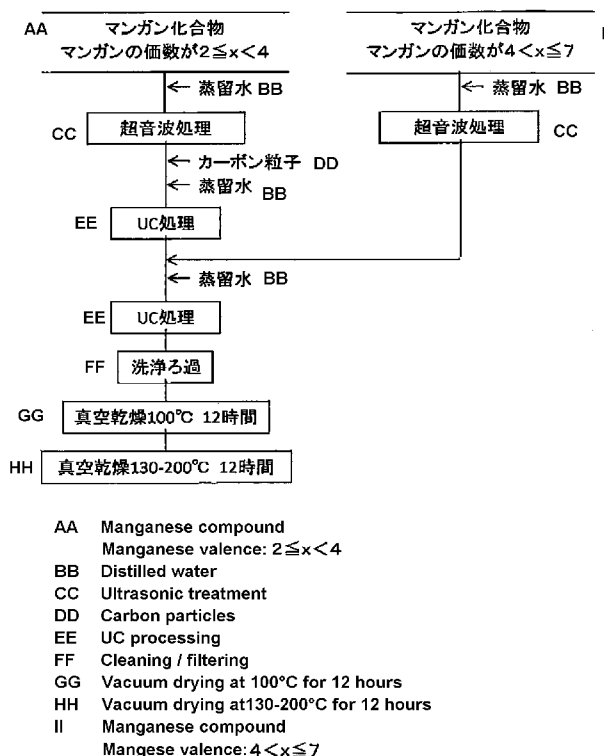
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): NAOI, Katsuhiko(NAOI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒1838538 C/O National University Corporation, Tokyo University of Agriculture and Technology 3-8-1, Harumi-cho, Fuchu-shi, Tokyo (JP). IGARASHI, Yoshiyuki(IGARASHI, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒1838538 C/O National University Corporation, Tokyo University of Agriculture and Technology 3-8-1, Harumi-cho, Fuchu-shi, Tokyo (JP). NAOI, Wako(NAOI, Wako) [JP/JP]; 〒1860002 1-3-16-901, Higashi, Kunitachi-shi, Tokyo (JP). TAMAMITSU, Kenji(TAMAMITSU, Kenji) [JP/JP]; 〒1418605 C/O NIPPON CHEMI-ON CORPORATION, 5-6-4, Osaki, Shinagawa-ku, Tokyo (JP). ISHIMOTO, Shuichi(ISHIMOTO, Shuichi) [JP/JP]; 〒1418605 C/O NIPPON CHEMI-ON CORPORATION, 5-6-4, Osaki, Shinagawa-ku, Tokyo (JP). YONEKURA, Daisuke(YONEKURA, Daisuke) [JP/JP]; 〒1418605 C/O NIPPON CHEMI-ON CORPORATION, 5-6-4, Osaki, Shinagawa-ku, 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,

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE OF MANGANESE COMPOUND AND CARBON, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND ELECTRODE AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT USING COMPOSITE

(54) 発明の名称: マンガン化合物とカーボンと複合体、その製造方法、この複合体を用いた電極及び電気化学素子

[図1]



(57) Abstract: The present invention is a composite of manganese compound and carbon with which an electrode and an electrochemical element with output characteristics and high energy density can be obtained, and a manufacturing method therefor. The composite comprises a manganese compound with 2-8 Å subnano-sized tunnel structures and carbon, and is obtained by a first composite treatment in which composite powder is generated by subjecting a solution containing manganese compound and carbon powder starting materials to shear stress and centrifugal force within a rotation reactor vessel to induce a reaction; and a heat treatment in which the composite powder resulting from the composite treatment is heated in a vacuum. The composite includes MnO, MnOOH, or Mn₃O₄. Furthermore, ketjen black can be used for the carbon particles.

(57) 要約: 出力特性及び高エネルギー密度を達成した電極や電気化学素子を得ることのできるマンガン化合物とカーボンの複合体、及びその製造方法に関する。旋回する反応容器内で出発原料のマンガン化合物とカーボン粉末とを含む溶液に、ずり応力と遠心力を加えて反応させた複合体粉末を生成する第1の複合処理と、複合処理を終った複合体粉末を真空中において加熱する加熱処理により、2~8 Åのサブナノサイズのトンネル構造を有するマンガン化合物とカーボンとからなる複合体とする。この複合体がMnO、MnOOHまたはMn₃O₄のいずれかを含む。また、カーボン粒子として、ケッチンブラックを使用できる。



BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, MD, RU, TJ, TM), ヨー

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告なし；国際調査報告を受け取り次第公開される。（規則 48.2(g)）
- 国際出願日が優先期間の満了の日から二箇月以内（規則 26 の 2.3）

明 細 書

発明の名称：

マンガン化合物とカーボンと複合体、その製造方法、この複合体を用いた電極及び電気化学素子

技術分野

[0001] 本発明は、マンガン化合物とカーボンの複合体、その製造方法、この複合体を用いた電極及び電気化学素子に関する。

背景技術

[0002] 現在、リチウム電池の電極としてリチウムを貯蔵、放出するカーボン材料等が用いられているが、マイナス電位が電解液の還元分解電位より小さいので電解液の分解という危険性がある。そこで、特許文献1や特許文献2に記載のように、マイナス電位が水素の還元分解電位より大きいチタン酸リチウムの使用が検討されているが、チタン酸リチウムは出力特性が低いという問題点がある。そこで、チタン酸リチウムをナノ粒子化し、炭素に担持させた電極によって、出力特性を向上させる試みがある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2007-160151号公報
特許文献2：特開2008-270795号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] これらの特許文献に記載の発明は、旋回する反応器内で反応物にずり応力と遠心力を加えて、化学反応を促進させる方法（一般に、メカノケミカル反応と呼ばれる）によって、カーボンに分散担持されたチタン酸リチウムを得るものである。この場合、反応物としては、例えば、チタン酸リチウムの出発原料であるチタンアルコキシドと酢酸リチウム、及びカーボンナノチュー

ブやケッチェンブラック等のカーボン、酢酸等を使用する。

【0005】 これらの特許文献に記載のチタン酸リチウムナノ粒子を担持したカーボンを使用した電極は、優れた出力特性を発揮するものの、最近では、この種の電極において、さらに出力特性を向上させ、電気伝導度を向上させる要求がある。また、チタン酸リチウムに代えて、より入手が容易なマンガン化合物を使用することも要望されている。

【0006】 本発明は、上述したような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであって、その目的は、出力特性及び高エネルギー密度を達成した電極や電気化学素子を得ることのできるマンガン化合物とカーボンの複合体、及びその製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、前記複合体を用いた電極及び電気化学素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

【0007】 前記の目的を達成するため、本発明の複合体は、2～8 Åのサブナノサイズのトンネル構造を有するマンガン化合物とカーボンとからなることを特徴とする。

【0008】 前記マンガン酸化物が、1×2のトンネル構造であるラムスデライト型マンガン酸化物及び／または2×2のトンネル構造であるクリプトメラン型マンガン酸化物であることも本発明の一態様である。

【0009】 前記複合体の表面に、グラフェン層を含むポリマーを形成することも本発明の一態様である。

【0010】 前記複合体が、 MnOOH または Mn_3O_4 のいずれかを含むものであることも本発明の一態様である。

【0011】 前記カーボンがケッチェンブラックであることも本発明の一態様である。

【0012】 前記マンガン酸化物として3×3のトンネル構造であるトドロカイト型マンガン酸化物を含むことも本発明の一態様である。

【0013】 さらに、本発明は、マンガン化合物とカーボンの複合体の製造方法において、出発原料のマンガン化合物とカーボン粉末とを含む溶液に、旋回する反応容器内でずり応力と遠心力を加えて反応させて複合体粉末を生成する第1

の複合処理と、複合化処理を経た複合体粉末を真空中において加熱する加熱処理と、を有することを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、トンネル構造を有するマンガン化合物とカーボンの複合体により、大容量の充放電特性を発現することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の実施形態におけるUC処理（超遠心力処理）を複数回行う場合の作業手順を示したブロック図である。

[図2]本発明の実施形態における1×2のラムスデライトの構造を示す模式図である。

[図3]本発明の実施形態における2×2のクリプトメランの構造を示す模式図である。

[図4]本発明の実施形態における3×3のクリプトメランの構造を示す模式図である。

[図5]本発明の実施形態におけるMnO₂ ラムスデライトの構造の構造を示すHR-TEMである。

[図6]本発明の実施形態におけるMnO₂ クリプトメランの構造の構造を示すHR-TEMである。

[図7]本発明の製造方法に使用する反応器の一例を示す斜視図である。

[図8]本発明の実施形態における電極における状放電前と10サイクル目の複合体のHR-TEMである。

[図9]本発明の実施形態のマンガン酸化物とKBの組成比が50：50の複合体における10サイクル目のHR-TEMである。

[図10]本発明の実施形態のマンガン酸化物とKBの組成比が70：30の複合体における10サイクル目のHR-TEMである。

[図11]本発明の実施形態のマンガン酸化物とKBの組成比が90：10の複合体における10サイクル目のHR-TEMである。

[図12]本発明の実施例1～4及び比較例1，2の複合体の10サイクル目の

放電カーブを示す図である。

[図13]本発明の実施例1～4及び比較例1, 2の複合体の10サイクル目の充電カーブを示す図である。

[図14]本発明の実施例1～3の複合体に対して行ったXRDによる結晶構造解析の結果を表したグラフである。

[図15]本発明の実施例1～3の複合体に対して行ったXRDによる結晶構造解析の結果を表したグラフである。

[図16]本発明の実施例1～3の複合体に対して行ったXRDによる結晶構造解析の結果を表したグラフである。

[図17]本発明の実施例1～3の複合体に対して行ったXRDによる結晶構造解析の結果を表したグラフである。

[図18]本発明の実施例2の複合体の1サイクル目の充放電時のHR-TEMによる複合体の表面の様子と、複合体あたりの容量と電位を示した図である。

[図19]本発明の本実施例1～3及び比較例1の複合体における10サイクル目の充放電時に発現している容量を表したグラフである。

[図20]本発明の実施例1～4及び比較例1の複合体の放電サイクル特性を表したグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を実施する形態について、説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものでない。

[0017] 図1は、本実施形態の作業手順を示すブロック図である。図1に示すように、本実施の形態に係るマンガン化合物とカーボン粉末複合体は、出発原料であるマンガン化合物を水溶液中で、メカノケミカル反応の一つである超遠心力処理 (Ultra-Centrifugal force processing method: 以下、UC処理という。) し、その生成物を洗浄・ろ過し、その後、熱処理することにより得られる。

[0018] 一例としては、図1に示すように、

(1) マンガンの価数が $2 \leq x < 4$ のマンガン化合物に対して、蒸留水を加える。

その後、蒸留水を加えた $2 \leq x < 4$ のマンガン化合物に対して超音波処理を施す。

(2) 超音波処理を施した $2 \leq x < 4$ のマンガン化合物と、カーボン粉末とを、蒸留水とを加え、UC処理を行い、中間生成物である第1の複合体を生成する。

(3) マンガンの価数が $4 < x \leq 7$ のマンガン化合物に対して、蒸留水を加える。その後、蒸留水を加えた $4 < x \leq 7$ のマンガン化合物に対して超音波処理を施す。

(4) 上記処理を施した第1の複合体と、 $4 < x \leq 7$ のマンガン化合物とに、蒸留水とを加え、UC処理を行い、最終生成物である複合体を生成する。

[0019] 本実施形態の複合体は、サブナノサイズのトンネル構造を有する。このトンネル構造は、八面体のマンガン酸化物の管が複数集まったものである。トンネル部分は、マンガン化合物1〜3個に相当する空洞が設けられる。サブナノサイズのトンネル構造の具体例としては、 1×2 のトンネル構造であるラムスデライト、 2×2 のトンネル構造であるクリプトメランまたは 3×3 のトンネル構造であるクリプトメレンを有するマンガン化合物である。

[0020] 図2〜4は、本実施形態のマンガン化合物の形状を表す図である。図2は、 1×2 のラムスデライトの構造を示す。ラムスデライトは、マンガン化合物により形成された管であり、管の内部に(マンガン化合物1個) $\times$ (マンガン化合物2個)のトンネル構造を有する。図3は、 2×2 のクリプトメランの構造を示す。クリプトメランは、マンガン化合物により形成された管であり、管の内部に(マンガン化合物2個) $\times$ (マンガン化合物2個)のトンネル構造を有する。図4は、 3×3 のクリプトメレンの構造を示す。クリプトメレンは、マンガン化合物により形成された管であり、管の内部に(マンガン化合物3個) $\times$ (マンガン化合物3個)のトンネル構造を有する。

[0021] 本実施形態の複合体では、図5、6に示すマンガン酸化物が形成される。図5では、層間平均距離が $4.21 \text{ \AA}$ の MnO_2 ラムスデライトが形成されている。図6では、層間平均距離が $4.91 \text{ \AA}$ の MnO_2

クリプトメランが形成されている。また、図示していないが、 MnO_2 トドロカイトが形成されている。それぞれのマンガン酸化物のトンネル構造の一辺は、 1×2 の MnO_2 ラムスデライトで $2.732 \text{ \AA} \times 4.680 \text{ \AA}$ であり、 2×2 の MnO_2 クリプトメランで、 $4.711 \text{ \AA} \times 4.711 \text{ \AA}$ である。従って、本実施形態のマンガン酸化物のトンネルの一辺として適している範囲は、 $2 \sim 8 \text{ \AA}$ の範囲となる。

[0022] このトンネル構造により、充放電時の高電位においてトンネル構造への表面吸着がおこる。トンネル径が $2 \sim 8 \text{ \AA}$ の範囲外であると、トンネル構造への表面吸着が効率よく起こらなくなり充放電容量が低下する。

[0023] (UC 処理)

実施形態で用いる UC 処理は、メカノケミカル反応を利用した処理である。このメカノケミカル反応は、化学反応の過程で、旋回する反応の過程で、旋回する反応器内で反応物にずり応力と遠心力を加えて化学反応を促進させる。

[0024] この反応方法は、例えば、図 7 に示すような反応器を用いて行うことができる。図 7 に示すように、反応器は、開口部にせき板 1-2 を有する外筒 1 と、貫通孔 2-1 を有し旋回する内筒 2 からなる。この反応器の内筒内部に反応物を投入し、内筒を旋回することによってその遠心力で内筒内部の反応物が内筒の貫通孔を通して外筒の内壁 1-3 に移動する。この時反応物は内筒の遠心力によって外筒の内壁に衝突し、薄膜状となって内壁の上部へずり上がる。この状態では反応物には内壁との間のずり応力と内筒からの遠心力の双方が同時に加わり、薄膜状の反応物に大きな機械的エネルギーが加わることになる。この機械的なエネルギーが反応に必要な化学エネルギー、いわゆる活性化エネルギーに転化するものと思われるが、短時間で反応が進行する。

[0025] この反応において、薄膜状であると反応物に加えられる機械的エネルギーは大きなものとなるため、薄膜の厚みは 5 mm 以下、好ましくは 2.5 mm 以下、さらに好ましくは 1.0 mm 以下である。なお、薄膜の厚みはせき板

の幅、反応液の量によって設定することができる。

[0026] この反応方法は、反応物に加えられるずり応力と遠心力の機械的エネルギーによって実現できるものと考えられるが、このずり応力と遠心力は内筒内の反応物に加えられる遠心力によって生じる。したがって、本発明に必要な内筒内の反応物に加えられる遠心力は $1500\text{ N(kgms}^{-2}\text{)}$ 以上、好ましくは $6000\text{ N(kgms}^{-2}\text{)}$ 以上、さらに好ましくは $27000\text{ N(kgms}^{-2}\text{)}$ 以上である。

[0027] この反応方法においては、反応物にずり応力と遠心力の双方の機械的エネルギーが同時に加えられることによって、このエネルギーが化学エネルギーに転化することによるものと思われるが、従来にない速度で化学反応を促進させることができる。

[0028] (超高圧分散処理)

超高圧分散処理では、一般的にジェットミキシング（噴流衝合）と呼ばれる既知の方法を用いる。すなわち、筒状のチャンバの内壁の互いに対向する位置に一对のノズルを設け、高圧ポンプにより加圧された炭素材料の混合溶液を、各ノズルから噴射してチャンバ内で正面衝突させる。これにより、繊維構造を有する炭素材料のバンドルが粉碎され、分散及び均質化することができる。一例としては、 200 MPa , 3 Pass , 0.5 g/l の圧力及び濃度で処理を行う。

[0029] (マンガン化合物)

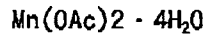
本実施形態で使用するマンガン化合物としては、マンガンの価数が $2 \leq x < 4$ のマンガン化合物及び $4 < x \leq 7$ のマンガン化合物を使用する。それぞれのマンガン化合物は、無水物でもよいし、水和物でもよい。

[0030] マンガンの価数が $2 \leq x < 4$ のマンガン化合物は、出発原料として使用する。

具体的には、マンガンの価数が $2 \leq x < 4$ のマンガン化合物として、以下にあげる2価のマンガン化合物を使用することができる。

酢酸マンガン Manganese acetate: $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$

酢酸マンガン4水和物



ギ酸マンガン	Manganese formate:	$\text{Mn}(\text{COO})_2$
シュウ酸マンガン	Manganese oxalate:	MnC_2O_4
酒石酸マンガン	Manganese tartrate:	$\text{MnC}_4\text{H}_4\text{O}_6$
オレイン酸マンガン	Manganese oleate:	$\text{Mn}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$
塩化マンガン	Manganese chloride:	MnCl_2
臭化マンガン	Manganese bromide:	MnBr_2
フッ化マンガン	Manganese fluoride:	MnF_2
ヨウ化マンガン	Manganese iodide:	MnI_2
水酸化マンガン	Manganese hydroxide:	$\text{Mn}(\text{OH})_2$
硫化マンガン	Manganese sulfide:	MnS
炭酸マンガン	Manganese carbonate:	MnCO_3
過塩素酸マンガン	Manganese perchlorate:	$\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$
硫酸マンガン	Manganese sulfate:	MnSO_4
硝酸マンガン	Manganese nitrate:	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$
リン酸マンガン	Manganese phosphate:	$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, MnHPO_4 , $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
ニリン酸マンガン	Manganese diphosphate:	$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
次亜リン酸マンガン	Manganese Hypophosphite:	$\text{H}_4\text{MnO}_4\text{P}_2$
メタリン酸マンガン	Manganese metaphosphate:	$\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$
ヒ酸マンガン	Manganese arsenate:	$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$
ホウ酸マンガン	Manganese borate:	MnB_4O_7

[0031] また、マンガンの価数が $2 \leq x < 4$ のマンガン化合物として、以下にあげる 3 価のマンガン化合物を使用することができる。

酢酸マンガン	Manganese acetate:	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$
ギ酸マンガン	Manganese formate:	$\text{Mn}(\text{COO})_3$
フッ化マンガン	Manganese fluoride:	MnF_3
水酸化マンガン	Manganese hydroxide:	$\text{MnO}(\text{OH})$

硫酸マンガン Manganese sulfate: $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$

リン酸マンガン Manganese phosphate: MnPO_4

ニリン酸マンガン Manganese diphosphate: $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$

ヒ酸マンガン Manganese arsenate: MnAsO_4

マンガンアセチルアセトナート Manganese acetylacetonate: $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$

[0032] 一方、マンガンの価数が $4 < x \leq 7$ のマンガン化合物は、U C 処理を複数回行う場合に、複合化処理を経た中間生成物の複合物に対して、更に複合化する材料として使用する。具体的には、マンガンの価数が $4 < x \leq 7$ のマンガン化合物として、以下にあげる 7 価のマンガン化合物を使用することができる。

過マンガン酸カリウム Potassium permanganate: KMnO_4

過マンガン酸ナトリウム Sodium permanganate:
 NaMnO_4

過マンガン酸リチウム Lithium permanganate:
 LiMnO_4

過マンガン酸マグネシウム Magnesium permanganate: $\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2$

過マンガン酸カルシウム Calcium permanganate: $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$

[0033] (カーボン粒子)

反応過程で所定のカーボン粒子を加えることによって、マンガン化合物とカーボン粒子との複合体を得ることができる。すなわち、反応器の内筒の内部にマンガン化合物を投入して、内筒を回転してカーボン粒子を混合、分散する。さらに、内筒を回転させながらマンガン化合物を投入して混合する。反応終了後にこれを加熱することで、サブナノサイズのトンネル構造を有するマンガン化合物とカーボンとの複合体を形成することができる。

[0034] ここで用いるカーボン粒子としては、中空シェル状の構造を持っているカーボン粒子を使用することができる。具体的には、繊維構造であるカーボンナノチューブ（以下、CNTとする）やカーボンナノファイバー（以下、CNFとする）、中空シェル状の構造を有するカーボンブラックであるケッチ

エンブラック（以下、KBとする）を使用することが望ましい。

[0035]（溶媒）

溶媒としては、アルコール類、水、これらの混合溶媒を用いることができる。例えば、酢酸と酢酸リチウムをイソプロパノールと水の混合物に溶解した混合溶媒を使用することができる。

[0036]（加熱）

本実施形態では、メカノケミカル反応によりサブナノサイズのトンネル構造を有するマンガン化合物とカーボン粒子との複合体を得ると共に、この複合体を真空中で加熱することによって、マンガン化合物のトンネル構造化を促進させ、この複合体を使用した電極や電気化学素子の容量、出力特性を向上させる。

[0037] すなわち、UC処理によって得られた複合体の加熱工程において、真空中において、100℃～200℃の温度の範囲で加熱を行う。この範囲内で加熱を行うことにより、マンガン化合物の凝集を防止することができ、トンネル構造を有するマンガン酸化物が得られる。加熱処理時の温度が100℃以下であると、アモルファス（非晶質）のマンガン酸化物が形成され、トンネル構造のマンガン酸化物は生成されない。また、加熱処理時の温度が200℃を超えると、粒子の凝集が進行し、トンネル構造の径が小さくなったり、トンネル構造が崩壊し、充放電容量が低下する。

[0038]（電極）

本発明により得られたマンガン化合物とカーボン粒子との複合体は、バインダーと混練、成型し、電気化学素子の電極、すなわち電気エネルギー貯蔵用電極とすることができ、その電極は高出力特性、高容量特性を示す。

[0039] この様な電極としては、マンガン化合物とカーボン粒子との複合体にバインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を加えて、銅集電体上に製膜した電極である。この電極の対極には、Li金属を用い、電解液に1, 0MLiPF₆/EC DEC(1:1)を用いることで、コインセルとすることができる。

[0040]（ポリマーの形成）

複合体では、電解液中で放電することにより、電解液の還元分解によりポリマーが形成指される。図8は、複合体を電極として使用した場合の充放電前と10サイクル目のHR-TEMによる複合体の表面の様子である。図8に示すように、1サイクル目の充電の前は、マンガン酸化物の周りには、ポリマーは存在していない。1サイクル目の放電により、電極の周りの電解液がポリマーとなり安定化する。このポリマー内にUC処理されたカーボン粒子がグラフェン層として取り込まれる。ポリマー層は、充電と放電の2サイクル目以降（図8では10サイクル目）では、1サイクル目で安定化したポリマー層を保ちつつレドックス反応をおこす。このポリマー層は、充放電の際に一部が可逆反応を起こすが、全体的には安定化している。すなわち、ポリマー層は、充放電のサイクルを経て安定化した後は、成長が抑制され、一定の形状を保つ。

[0041] (組成比)

また、マンガン酸化物とカーボン粒子の複合体では、マンガン酸化物とカーボン粒子の組成比を70:30~12:88、好ましくは、65:35~12:88とする。この範囲よりマンガン酸化物の量が多くなると、複合体の微細化が起こらずポリマー内にグラフェン層が分布しなくなるためである。

[0042] 図9~11は、マンガン酸化物とカーボン粒子の組成比が50:50~90:10の複合体に対して、2.5Vで10サイクルの充放電を行い、その際の複合体の表面の様子を観察したHR-TEMである。図9に示すように、マンガン酸化物とカーボン粒子の組成比が50:50では、酸化マンガンの微細化が進んでいることがわかる。図10に示すように、マンガン酸化物とカーボン粒子の組成比が70:30では、酸化マンガンの微細化が一部で進んでいることがわかる。図11に示すように、マンガン酸化物とカーボン粒子の組成比が90:10では、針状結晶が残っており、この針状結晶の周りにはポリマーが観察されない。

[0043] (電気化学素子)

この電極を用いることができる電気化学素子は、リチウムやマグネシウムなどの金属イオンを含有する電解液を用いる電気化学キャパシタや電池である。

- [0044] すなわち、本発明の電極は、金属イオンの吸蔵、脱着を行うことができ、負極や正極として作動する。したがって、金属イオンを含有する電解液を用い、対極として活性炭、金属イオンが吸蔵、脱着するカーボンや金属酸化物等を用いることによって、電気化学キャパシタや電池を構成することができる。

実施例

- [0045] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

- [0046] 本特性比較では、図 1 に示すようにマンガンの価数が $2 \leq x < 4$ のマンガン化合物として、酢酸マンガン 4 水和物 ($\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を使用し、マンガンの価数が $4 < x \leq 7$ のマンガン化合物として、過マンガン酸カリウム (KMnO_4) とを使用した。本特性比較では、KB 500mg に対する $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と KMnO_4 との添加量を変更させて実施例 1～4 及び比較例 1, 2 の複合体を作成し、その複合体の特性を比較した。

- [0047] 実施例 1～4 及び比較例 1, 2 は、次のようにして合成した。

- (1) $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に対して、蒸留水 20mL を加え、5 分間の超音波処理を施す。
- (2) 超音波処理後、KB 500mg と、蒸留水 15mL とを加え、5 分間の UC 処理を行い、中間生成物である第 1 の複合体を生成する。
- (3) KMnO_4 に対して、蒸留水 10mL を加え、5 分間の超音波処理を施す。
- (4) 上記処理を施した第 1 の複合体と、 KMnO_4 とに、蒸留水 10mL とを加え、3 分間の UC 処理を行う。
- (5) さらに、洗浄・ろ過の後、 100°C で 1 回目の真空乾燥を 12 時間、 130°C で 2 回目の真空乾燥を 12 時間行い、最終生成物であるマンガン化合物と KB の複合体を合成した。

- [0048] 実施例 1～4 及び比較例 1, 2 の複合体では、マンガン化合物である $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と KMnO_4 との添加量を調整して、マンガンの価数を $2 \leq x < 4$ と $4 < x \leq 7$ の範囲で調整し、マンガンの価数が $2 \leq x < 4$ のマンガン化合物と $4 < x \leq 7$ のマンガン化合物の複合体を合成した。

c) $2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と KMnO_4 との添加量を、KB に対して変化させた。マンガン化合物と KB の添加量は、以下の表 1 の様に変更した。

[表1]

	マンガン化合物	KB
比較例 1	90	10
実施例 1	65	35
実施例 2	46	54
実施例 3	29	71
実施例 4	12	88
比較例 2	0	100

[0049] この実施例 1～4 及び比較例 1, 2 の複合体に対して、複合体を用いた電極の特性比較、XRD (X線粉末回折法) による結晶構造の解析、TEM (透過型電子顕微鏡) による結晶系の同定および形態観察及び複合体の放電サイクル特性比較をおこなった。

[0050] [1. 複合体を用いた電極の特性比較]

実施例 1～4 及び比較例 1, 2 の複合体に、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を加えて、銅集電体上に製膜し電極を作製した。この電極の対極には、Li 金属を用い、電解液に $1.0 \text{ M LiPF}_6 / \text{EC} : \text{DEC} (1:1)$ を用い、2032 コインセルを作製した。このコインセルに対して、電流密度 2

0.0 mA g⁻¹、0.0～2.5 Vで充放電を行い、充放電特性を評価した。

[0051] 図12、13は、実施例1～4及び比較例1、2の複合体を用いた電極の充放電特性を示した図である。図12は、10サイクル目の放電カーブを示す図である。図13は、10サイクル目の充電カーブを示す図である。

[0052] 図12に示していないが、マンガン化合物とKBの複合体の組成比が0:100の比較例2の放電容量は、約680 mA h g⁻¹である。また、図13に示すように、比較例2の複合体あたりの充電容量は、586 mA h g⁻¹である。これに対して、マンガン化合物とKBの組成比が90:10の比較例1では、複合体あたりの充放電容量がともに比較例2の値を下回ることがわかる。一方、組成比が29:71～65:35の範囲の実施例1～3の複合体あたりの充電容量は、比較例2の値を上回ることがわかる。また、マンガン化合物とKBの組成比が12:88の実施例4では、複合体あたりの充放電容量がともに比較例2の値と同等の値を示すことがわかる。

[0053] 以上より、マンガン化合物とKBの組成比が、12:88～65:35となるように、マンガン化合物とKBとの量を調整することにより、複合体あたりの充放電容量が向上することがわかる。

[0054] [2. XRDによる結晶構造解析]

図14～16は、実施例1～3の複合体に対して行ったXRD（X線粉末回折法）による結晶構造解析の結果を表した図である。

[0055] 特に図14では、実施例1において、2×2のMnO₂クリプトメランのピークがみられる。これは、KBに対するマンガン化合物の量を多くすることにより、マンガン源に含まれるカリウムの量が多くなり、複合体の結晶構造が小さくなることによるものである。

[0056] また、図15では、実施例3において1×2のMnO₂ラムスデライトのピークがみられる。これは、KBに対するマンガン化合物の量を少なくすることにより、マンガン源に含まれるカリウムの量が大きくなり、複合体の結晶構造が小さくなることによるものである。また、図16に示すように、実施例2では、複合体の結晶構造は、2つの結晶構造の多形になっている。この2×

2の MnO_2 クリプトメランと1×2の MnO_2 ラムスデライトの結晶構造の差は、マンガン源のカリウムの差によるものである。このマンガン源のカリウムの鋳型効果により、ポーラス構造のマンガン化合物とカーボンの複合体が形成される。

[0057] 以上の結果、XRDによる結晶構造解析では、実施例1～3の結晶構造において、 MnO_2 ラムスデライトまたは、 MnO_2 クリプトメランが存在していることがわかる。

[0058] また、図17に示すように、実施例2、3の結晶構造において、 Mn_3O_4 が存在していることがわかる。実施例3の結晶構造においては、 MnOOH が存在している。すなわち、図17の測定結果より、本実施例の結晶構造をもつ複合体においては、 MnOOH 及び Mn_3O_4 のいずれか1つを含むことが望ましい。

[0059] [3. TEMによる結晶系の同定および形態観察]

図18は、実施例2の複合体を電極としてしようした場合の1サイクル目の充放電時のHR-TEMによる複合体の表面の様子と、複合体あたりの容量と電位を示した図である。図17に示すように、1サイクル目の放電時において、電位が2.5V～0.7Vまでは、マンガン酸化物は針状であり、周囲に皮膜が生成させていないことがわかる。図18に示すように、0.7V～0Vまで放電を続けることにより、0Vとなった際の複合体の表面には、顕著なポリマー層の生成がみられる。図18に示すように、0V～2.5Vまで充電することにより、ポリマー層の一部が可逆反応を起こしていることがわかる。

[0060] [4. 各電位における発現容量]

図19は、本実施例1～3及び比較例の複合体における10サイクル目の充放電時に発現している容量を表したグラフである。各実施例及び比較例では、高電位領域、プラトー領域及び低電位領域において、それぞれ異なる反応がメインとなることで容量の発現が起こる。

[0061] 高電位領域においては、トンネル構造への表面吸着がおこる。プラトー領域においては、マンガン酸化物の微粒子とコンバージョン反応 ($\text{MnO} + 2\text{Li}^+ + 2$

$e^- \rightarrow Mn + Li_2O$) が起こる。コンバージョン反応では、ポリマー層でリチウムが拡散し、複合体の利用率向上することにより、容量が拡大する。低電位領域においては、ポリマー層の一部において、F、Pを含む電解液分解生成物のレドックス反応が起こる。

[0062] [5. 充電サイクル特性]

図20は、複合体の放電サイクル特性を表した図である。図20からは、実施例1～4のすべての複合体において、100サイクルを超えても比較例1と比較して複合体あたりの充電容量が大きくなる。特に、実施例1においては、充放電容量が安定的に容量を発現していることが判る。すなわち、本実施例の複合体を用いた電極では、優れた充放電特性だけでなく、放電サイクルを経ても容量の減少が起きることのない特性を有している。

[0063] [6. 効果]

トンネル構造を有するマンガン化合物とカーボンの複合体により、高電位領域、プラトー領域及び低電位領域において、それぞれ異なる反応が起こることにより、大容量の充放電特性を発現することができる。また、この複合体を用いて作成した電池は、放電サイクルを経ても容量の減少が起きることのない特性を有している。

[0064] (他の実施例)

本発明により得られた複合体は、バインダと混練、成型し、電気化学素子の電極、すなわち電気エネルギー貯蔵用電極とすることができる。この電極は、リチウムイオン二次電池として使用することができる。本発明の複合体を電極活物質として集電体上に設けることにより形成することができる。この集電体としては、白金、金、ニッケル、アルミニウム、チタン、鋼、カーボンなどの導電材料を使用することができる。集電体の形状は、膜状、箔状、板状、網状、エキスパンドメタル状、円筒状などの任意の形状を採用することができる。

[0065] 活物質層は、本発明の電極活である複合体に、必要に応じてバインダ、導電材などを添加した混合材料を用いて形成する。

- [0066] バインダとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニル、カルボキシメチルセルロースなどの公知のバインダが使用される。バインダの含有量は、混合材料の総量に対して1〜30質量%であるのが好ましい。1質量%以下であると活物質層の強度が十分でなく、30質量%以上であると、負極の放電容量が低下する、内部抵抗が過大になるなどの不都合が生じる。導電材としては、カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛などの炭素粉末を使用することができる。
- [0067] 非水系電解液の溶質としては、有機電解液に溶解したときにリチウムイオンを生成する塩を、特に限定なく使用することができる。例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、又はこれらの混合物を好適に使用することができる。非水系電解液の溶質としてさらに、第4級アンモニウムカチオン又は第4級ホスホニウムカチオンを有する第4級アンモニウム塩又は第4級ホスホニウム塩を使用することができる。例えば、 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+$ 又は $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{P}^+$ で表されるカチオン(ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は炭素数1〜6のアルキル基を表す)と、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 AsF_6^- 又は SbF_6^- からなるアニオンとからなる塩、又はこれらの混合物を好適に使用することができる。
- [0068] 正極を構成するための正極活物質として、公知の正極活物質を特に限定なく使用することができる。例えば、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiV_3O_6 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 などのリチウムと遷移金属との複合酸化物、 TlS_2 、 MoS_2 などの硫化物、 NbSe_3 などのセレン化物、 Cr_3O_6 、 V_2O_6 、 V_6O_{13} 、 VO_2 、 Cr_2O_6 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 などの遷移金属の酸化物、ポリフルオレン、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリパラフェニレンなどの導電性高分子を使用することができる。
- [0069] 正極のための複合体は、上記正極活物質に必要な応じて負極に関して例示したバインダ、導電材などを加えた混合材料を用いて形成することができる。この混合材料を用いた正極は、バインダを溶解した溶媒に正極活物質及び必要に応じて他の添加物を分散させ、得られた分散液をドクターブレード法

などによって負極に関して例示した集電体上に塗工し、乾燥することにより作成することができる。また、得られた混合材料に必要な応じて溶媒を添加して所定形状に成形し、集電体上に圧着しても良い。

[0070] 本発明の複合体は、リチウムイオン二次電池のほか、ハイブリッドキャパシタのための負極活物質としても好適である。ハイブリッドキャパシタにおいては、正極活物質として、活性炭、カーボンナノチューブ、メソポーラス炭素などが使用され、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの非水系溶媒に LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 などのリチウム塩を溶解した電解液が使用される。

符号の説明

[0071] 1 … 外筒
1-2 … せき板
1-3 … 内壁
2 … 内筒
2-1 … 貫通孔

請求の範囲

- 【請求項1】 2～8 Åのサブナノサイズのトンネル構造を有するマンガン化合物とカーボンを含むことを特徴とするマンガン化合物とカーボン粉末の複合体。
- 【請求項2】 前記マンガン酸化物が、1×2のトンネル構造であるラムスデライト型マンガン酸化物及び／または2×2のトンネル構造であるクリプトメラン型マンガン酸化物であることを特徴とする請求項1に記載のマンガン化合物とカーボン粉末の複合体。
- 【請求項3】 前記複合体の表面に、グラフェン層を含むポリマーを形成したことを特徴とする請求項1または請求項2に記載のマンガン化合物とカーボン粉末の複合体
- 【請求項4】 MnOOH または Mn_3O_4 のいずれかを含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のマンガン化合物とカーボン粉末の複合体。
- 【請求項5】 前記カーボンがケッチンブラックであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のマンガン化合物とカーボン粉末の複合体。
- 【請求項6】 前記マンガン酸化物として3×3のトンネル構造であるトドロカイト型マンガン酸化物を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のマンガン化合物とカーボン粉末の複合体。
- 【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載のマンガン化合物とカーボン粉末の複合体をバインダーを用いて成形することによって形成された電極。
- 【請求項8】 請求項7に記載の電極を用いた電気化学素子。
- 【請求項9】 旋回する反応容器内で出発原料のマンガン化合物とカーボン粒子とを含む溶液にずり応力と遠心力を加えて反応させて、2～8 Åのサブナノサイズのトンネル構造を有するマンガン化合物とカーボンの複合体を生成する複合化処理と、この複合化処理を経た複合体を真空中において100℃～200℃の間で加熱する加熱処理と、を有すること

を特徴とするマンガン化合物とカーボン粉末の複合体の製造方法。

【請求項10】 前記複合化処理が、旋回する反応容器内で出発原料のマンガン化合物とカーボン粒子とを含む溶液にずり応力と遠心力を加えて中間生成物である複合体を生成する第1の複合処理と、

この中間生成物の複合体とマンガン化合物を、旋回する反応容器内でずり応力と遠心力を加えて反応させて最終生成物である複合体を生成する第2の複合処理とを有することを特徴とする請求項9に記載のマンガン化合物とカーボン粉末の複合体の製造方法。

【請求項11】 前記2～8 Åのサブナノサイズのトンネル構造を有するマンガン化合物とカーボンの複合体が、1×2のトンネル構造であるラムステライト型及び／または2×2のトンネル構造であるクリプトメラン型であることを特徴とする請求項9または請求項10に記載のマンガン化合物とカーボン粉末の複合体の製造方法。

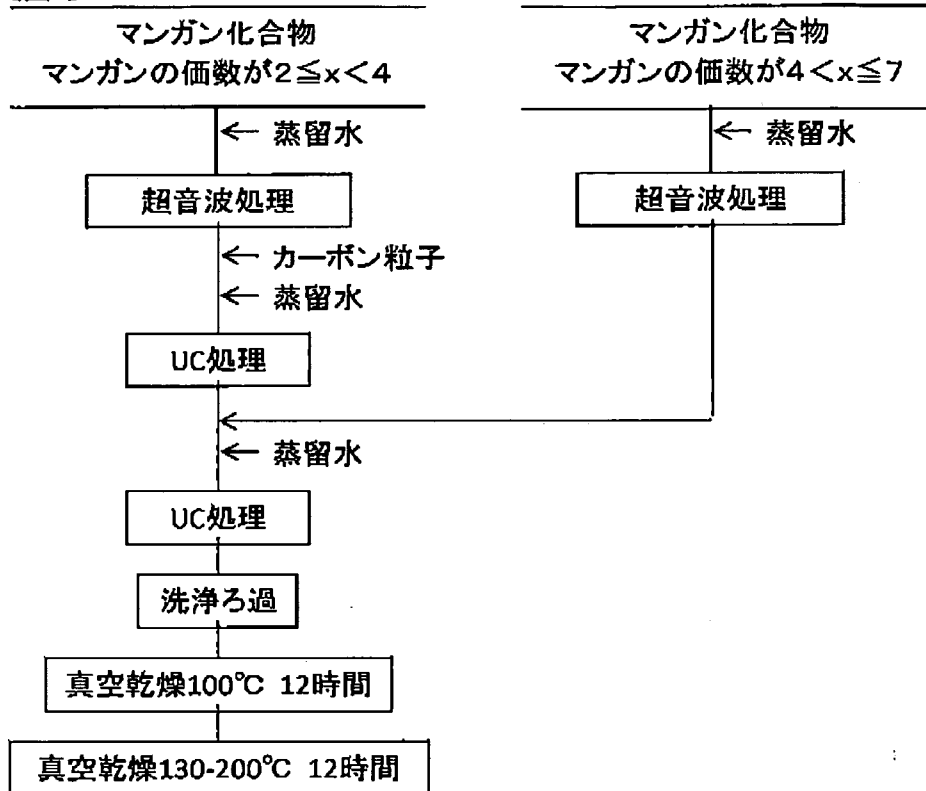
【請求項12】 前記第1の複合処理のマンガン化合物のマンガンの価数が $2 \leq x < 4$ であり、

前記第2の複合処理のマンガン化合物のマンガンの価数が $4 < x \leq 7$ であることを特徴とする請求項9～11のいずれか1項に記載のマンガン化合物とカーボン粉末の複合体の製造方法。

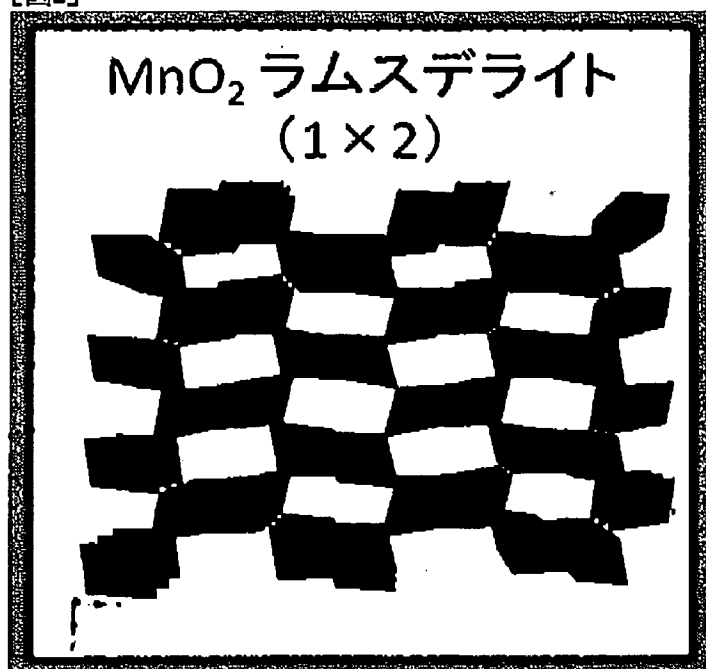
【請求項13】 前記カーボン粒子がケッチンブラックであることを特徴とする請求項12に記載のマンガン化合物とカーボン粉末の複合体の製造方法。

1/10

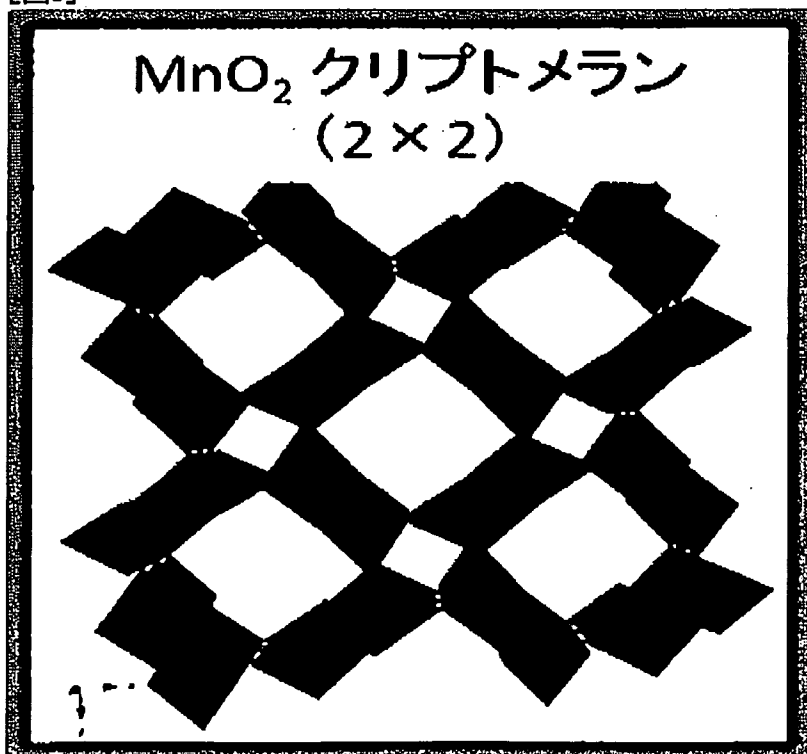
[図1]



【図2】

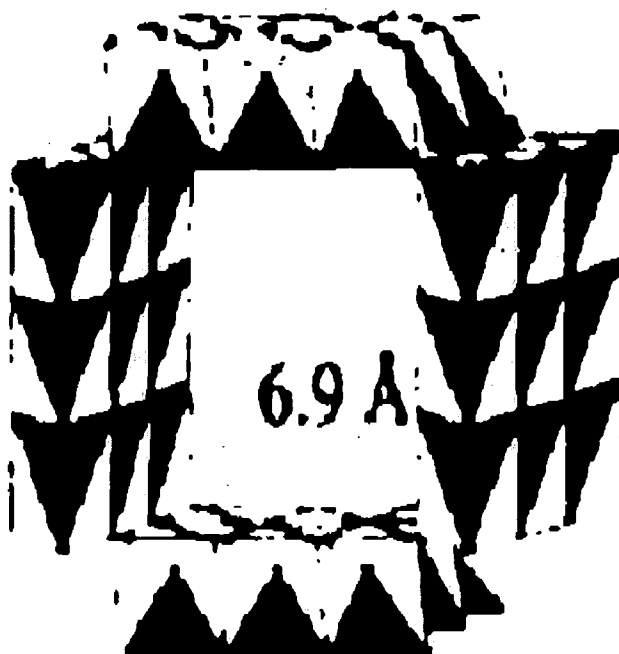


【図3】

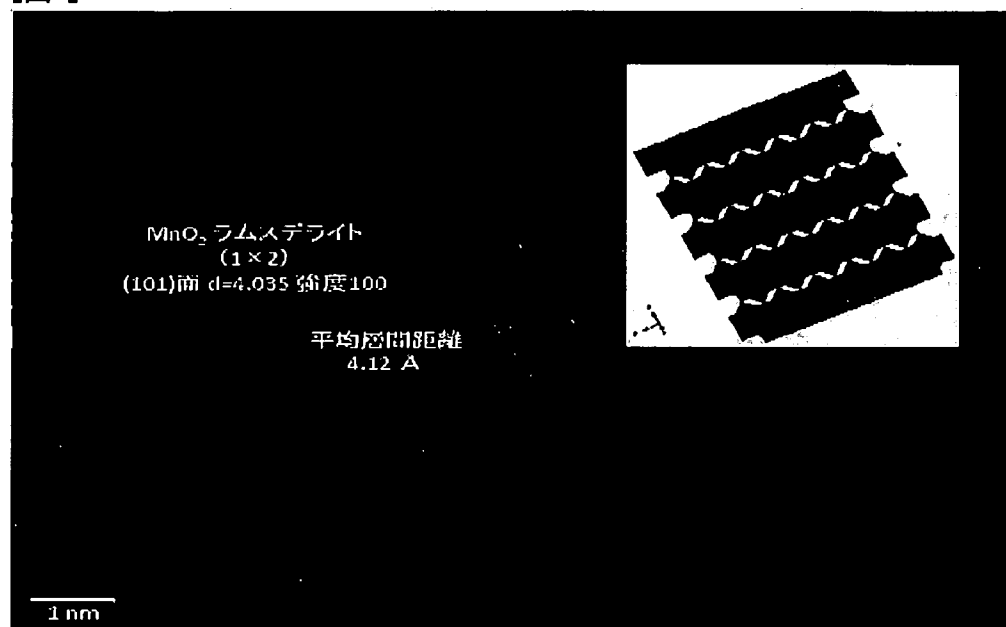


3/10

【図4】



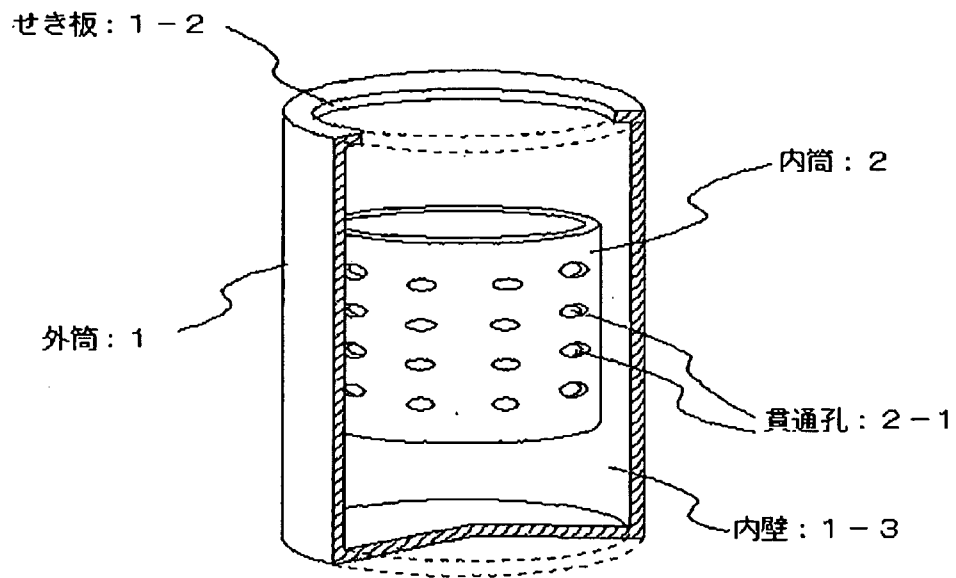
【図5】



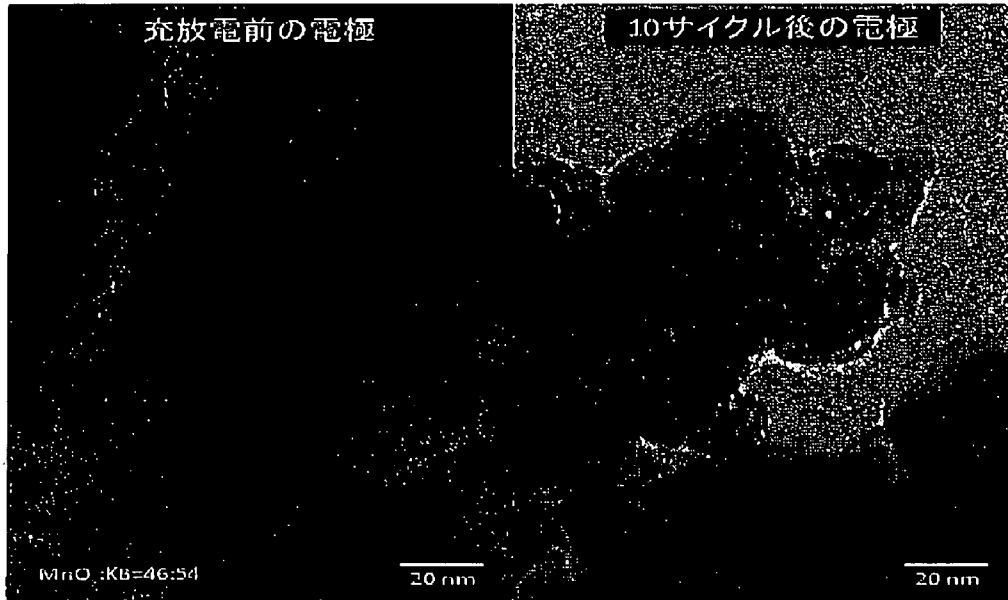
[図6]



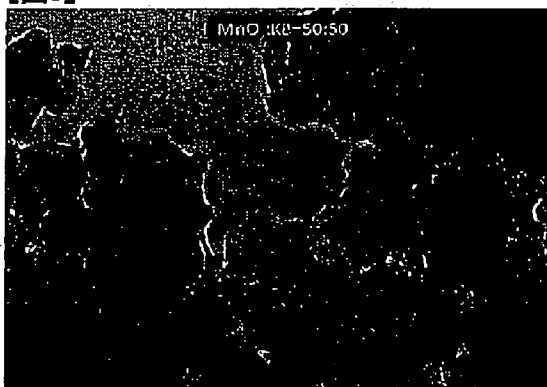
[図7]



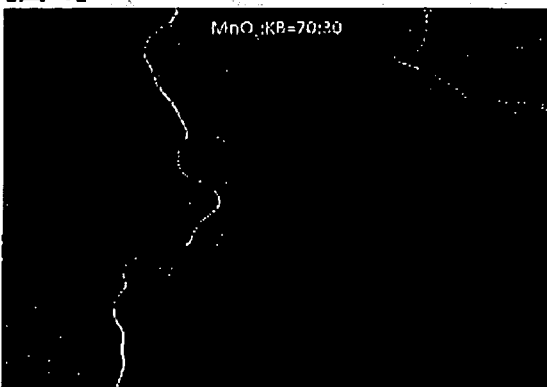
【図8】



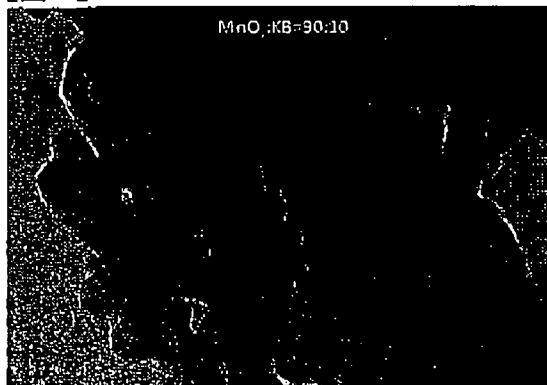
【図9】



【図10】

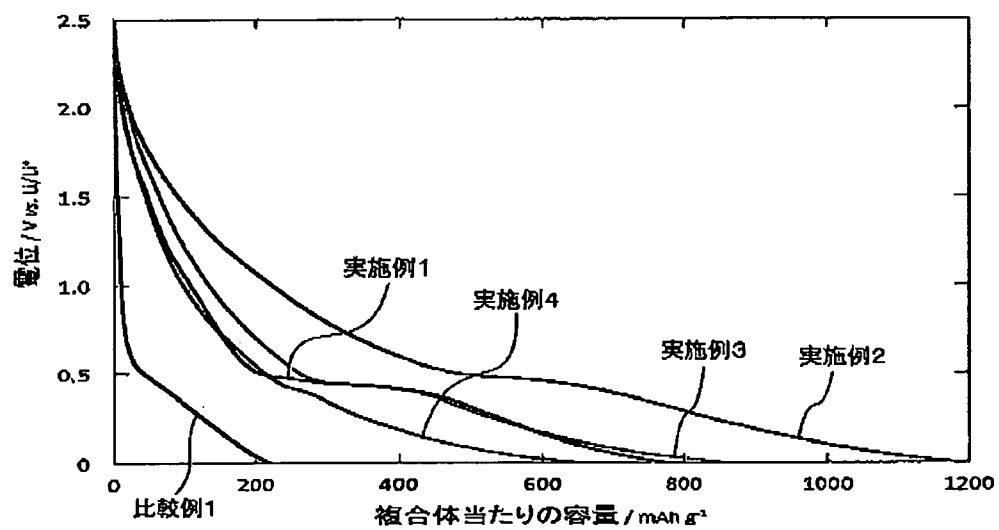


[図11]

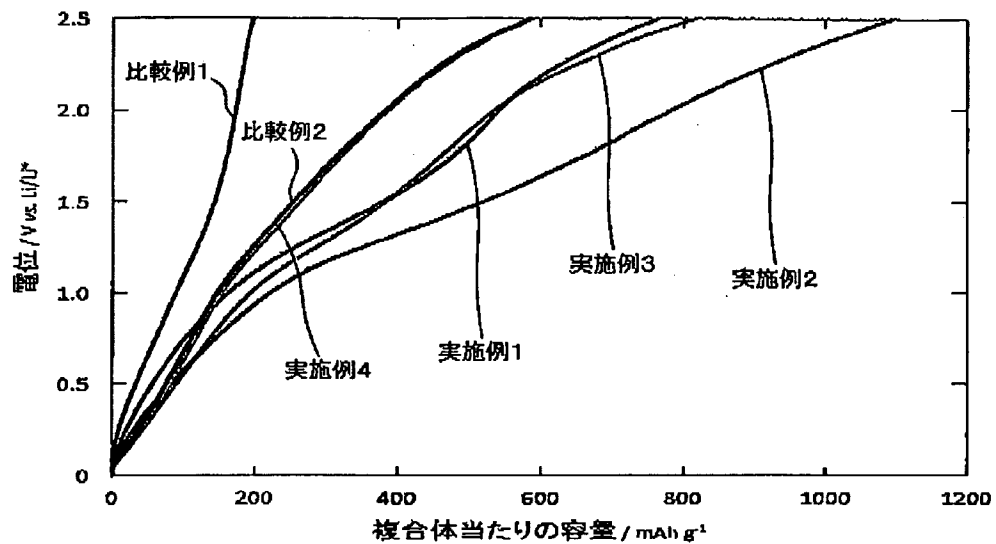


[図12]

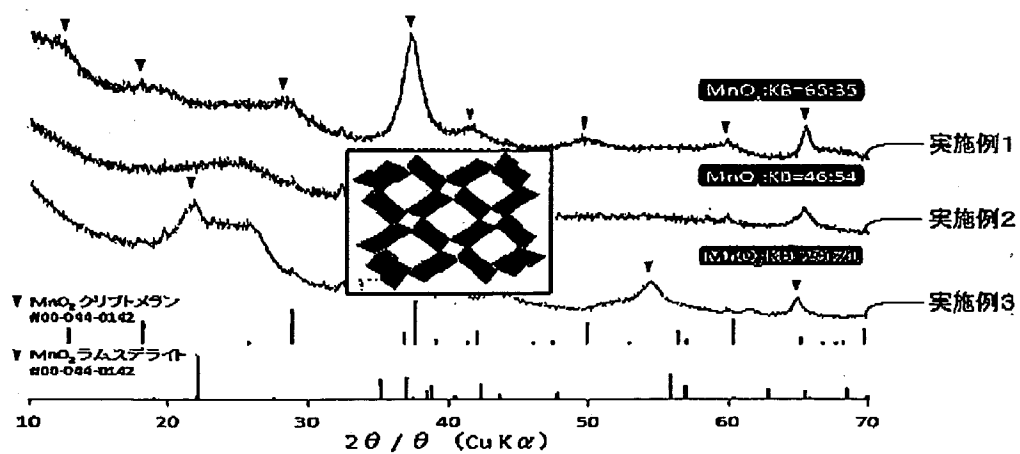
10サイクル目放電カーブ



[図13]
10サイクル目充電カーブ



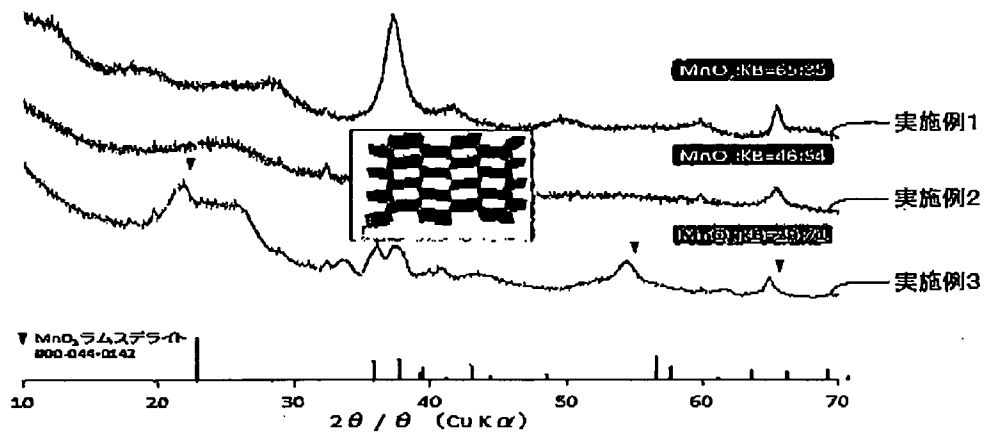
[図14]
XRDによる同定



8/10

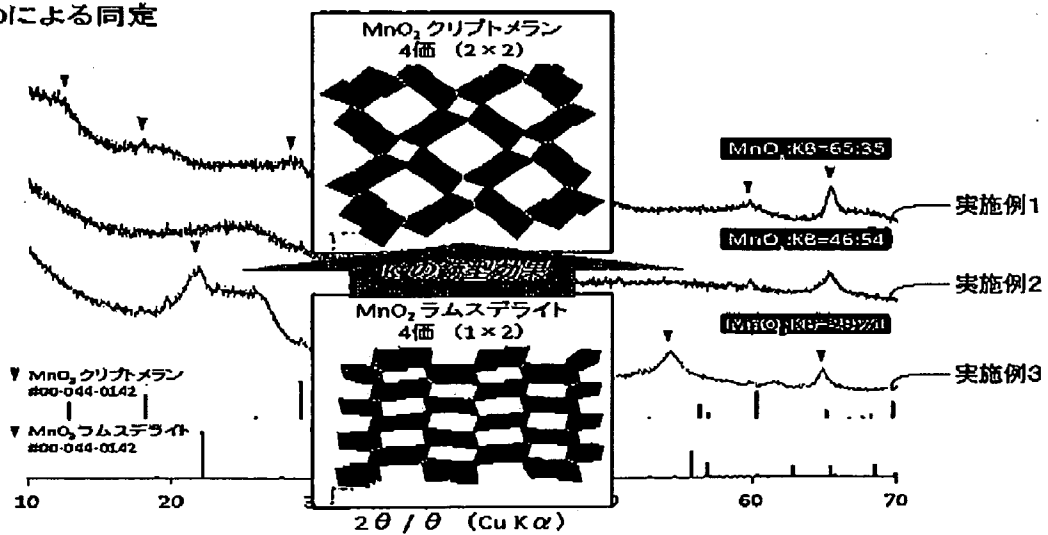
[図15]

XRDによる同定



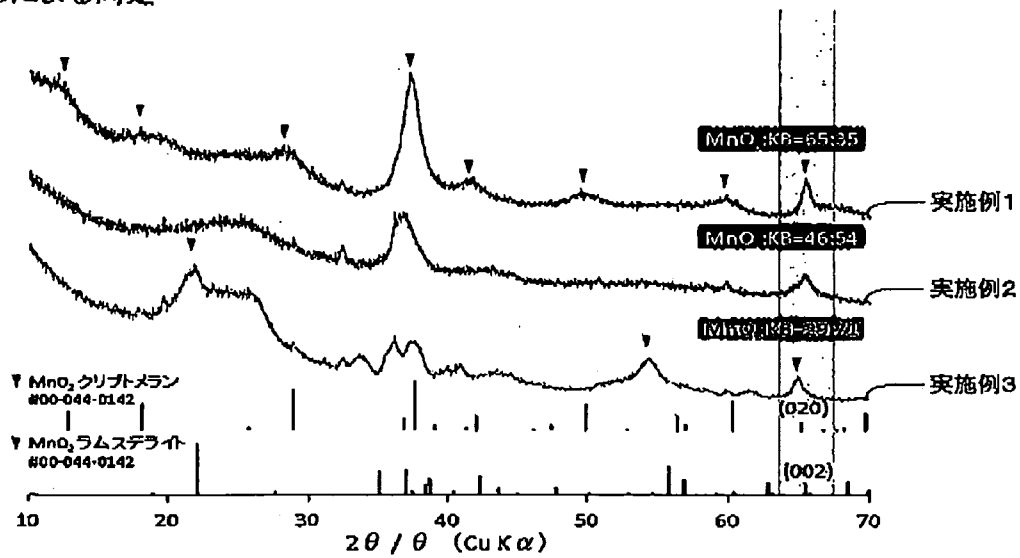
[図16]

XRDによる同定

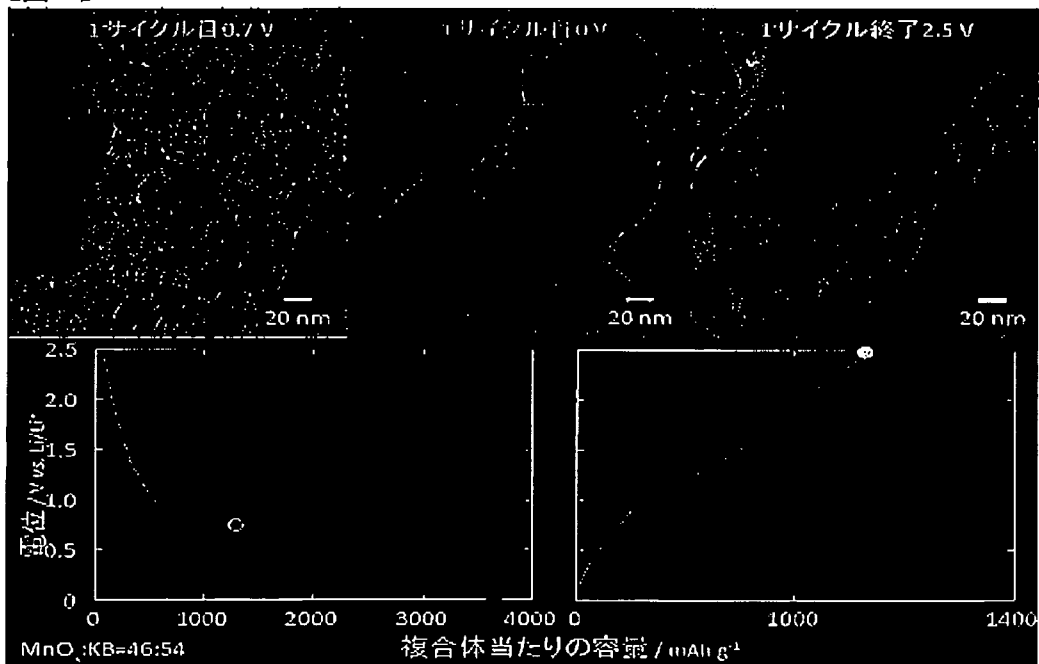


9/10

【図17】
XRDによる同定



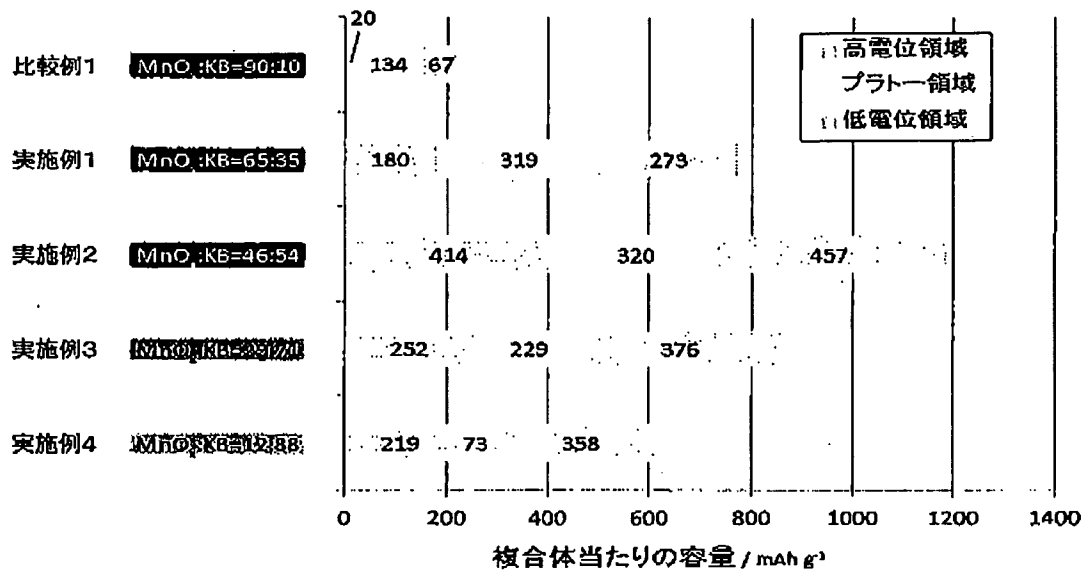
【図18】



10/10

[図19]

10サイクル目の放電時に発現している容量



[図20]

各複合比のサイクル特性

