(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/133599 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/13* (2010.01)
C01G 45/00 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058273

(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012)

(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 (日本についてのみ): 国立大学法人東京農工大学 **(National University Corporation, Tokyo University of Agriculture and Technology)** [JP/JP]; 〒1838538 東京都府中市晴見町３－８－１ Tokyo (JP). 有限会社ケー・アンド・ダブル **(K & W Incorporated)** [JP/JP]; 〒1860002 東京都国立市東１－３－１６ アトランティス国立９０１号室 Tokyo (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ケミコン株式会社 **(NIPPON CHEMI-CON CORPORATION)** [JP/JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目６番４号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 直井 勝彦 **(NAOI, Katsuhiko)** [JP/JP]; 〒1838538 東京都府中市晴見町３－８－１国立大学法人 東京農工大学内 Tokyo (JP). 五十嵐 吉幸 **(IGARASHI, Yoshiyuki)** [JP/JP]; 〒1838538 東京都府中市晴見町３－８－１国立大学法人 東京農工大学内 Tokyo (JP). 直井 和子 **(NAOI, Wako)** [JP/JP]; 〒1860002 東京都国立市東１－３－１６ アトランティス国立９０１号室 Tokyo (JP). 玉光 賢次 **(TAMAMITSU, Kenji)** [JP/JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目６番４号日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP). 石本 修一 **(ISHIMOTO, Shuichi)** [JP/JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目６番４号日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP). 米倉 大介 **(YONEKURA, Daisuke)** [JP/JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目６番４号日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 木内 光春 **(KIUCHI Mitsuharu)**; 〒1050003 東京都港区西新橋１丁目６番１３号虎ノ門吉荒ビルディング５階 Tokyo (JP).

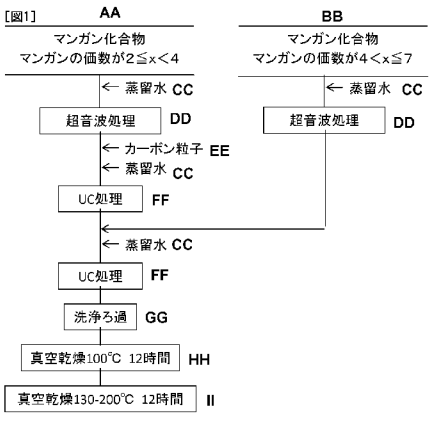
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

WO 2012/133599 A1

(54) **Title**: MANGANESE COMPOUND AND CARBON COMPLEX, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ELECTRODE AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT USING SAID COMPLEX

(54) 発明の名称 : マンガン化合物とカーボン複合体、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



AA Manganese compound
Valence of manganese is $2 \leq x < 4$
BB Manganese compound
Valence of manganese is $4 < x \geq 7$
CC Distilled water
DD Sonication
EE Carbon particles
FF UC processing
GG Cleaning filtration
HH Vacuum drying at 100°C for 12 hours
II Vacuum drying at 130 to 200°C for 12 hours

(57) **Abstract**: The present invention pertains to: a manganese compound and carbon complex that enables an electrode and an electrochemical element that achieve output characteristics and high energy density to be obtained; and a method of producing the manganese compound and carbon complex. The complex, comprising a manganese compound and carbon having a sub-nano-sized tunnel structure of 2 to 8 Å, is produced according to a first complex-forming process in which a composite powder is produced through a reaction generated by applying shear stress and centrifugal force to a solution containing a manganese compound and carbon powder starting material inside a rotating reaction vessel, and a heating process in which the composite powder that has undergone the complex-forming process is heated in a vacuum. The complex contains MnO, MnOOH or Mn_3O_4. Furthermore, Ketjenblack can be used as 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により、２～８Å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 Mn_3O_4 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。

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（条約第 21 条(3)）

— 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、２～８Å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のクリプトメレ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MnO_2 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MnO_2 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≦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≦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≦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≦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≦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≦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）×（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）×（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）×（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４．２１ÅのMn0_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４．９１ÅのMn0_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２．７３２Å×４．６８０Åであり、２×２のMnO_2 クリプトメランで、４．７１１Å×４．７１１Å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、２～８Å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２～８Å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って外筒の内壁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５ｍｍ以下、好ましくは２．５ｍｍ以下、さらに好ましくは１．０ｍｍ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１５００N($kgms^{-2}$)以上、好ましくは６００００N($kgms^{-2}$)以上、さらに好ましくは２７００００N($kgms^{-2}$)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対のノズルを設け、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砕され、分散及び均質化することができる。一例としては、２００ＭＰａ，３Ｐａｓｓ，０．５ｇ／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$2 \leqq x < 4$のマンガン化合物及び$4 < x \leqq 7$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$2 \leqq x < 4$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$2 \leqq x < 4$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: $Mn(CH_3CO_2)_2$

酢酸マンガン4水和物

$Mn(OAc)2 \cdot 4H_2O$

ギ酸マンガン Manganese formate: $Mn(COO)_2$

シュウ酸マンガンManganese oxalate: MnC_2O_4

酒石酸マンガン Manganese tartrate: $MnC_4H_4O_6$

オレイン酸マンガンManganese oleate: $Mn(C_{17}H_{33}COO)_2$

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: $Mn(OH)_2$

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: $Mn(ClO_4)_2$

硫酸マンガン Manganese sulfate: $MnSO_4$

硝酸マンガン Manganese nitrate: $Mn(NO_3)_2$

リン酸マンガン Manganese phosphate: $Mn_3(PO_4)_2$, $MnHPO_4$, $Mn(H_2PO_4)_2$

二リン酸マンガンManganese diphosphate: $Mn_2P_2O_7$

次亜リン酸マンガン Manganese Hypophosphite: $H_4MnO_4P_2$

メタリン酸マンガン Manganese metaphosphate: $Mn(PO_3)_2$

ヒ酸マンガン Manganese arsenate: $Mn_3(AsO_4)_2$

ホウ酸マンガン Manganese borate: MnB_4O_7

[0031] また、マンガンの価数が2≦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: $Mn(CH_3CO_2)_3$

ギ酸マンガン Manganese formate: $Mn(COO)_3$

フッ化マンガン Manganese fluoride: MnF_3

水酸化マンガン Manganese hydroxide: $MnO(OH)$

硫酸マンガン　Manganese sulfate:　　$Mn_2(SO_4)_3$

リン酸マンガン Manganese phosphate:　$MnPO_4$

二リン酸マンガンManganese diphosphate:　$Mn_4(P_2O_7)_3$

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: $Mn(CH_3COCHCOCH_3)_3$

[0032]　一方、マンガンの価数が4＜x≦7のマンガン化合物は、ＵＣ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≦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: $Mg(MnO_4)_2$

過マンガン酸カルシウム　Calcium permanganate:　$Ca(MnO_4)_2$

[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、内筒を旋回してカーボン粒子を混合、分散する。さらに、内筒を旋回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

ェンブラック（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、バインダーと混錬、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１．０MLiPF_6／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≦x＜4のマンガン化合物として、酢酸マンガン4水和物（$Mn(OAc)2・4H_2O$）を使用し、マンガンの価数が4＜x≦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、ＫＢ５００ｍｇに対する$Mn(OAc)2・4H_2O$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) $Mn(OAc)2・4H_2O$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、KB500mg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℃で１回目の真空乾燥を１２時間、130℃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Mn(OA

c)2・$4H_2O$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１．０MLiPF_6／EC 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

００mAg^{-1}、０．０～２．５Ｖ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６８０ｍＡｈｇ$^{-1}$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、５８６ｍＡｈｇ$^{-1}$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MnO_2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MnO_2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少な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（$MnO+2Li^{+}+2$

e^-→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、バインダと混錬、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ー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、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、LiN(CF3SO2)$_2$、$LiCF_3SO_3$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、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、R1R2R3R4N$^+$又はR1R2R3R4P$^+$で表されるカチオン(ただし、R1、R2、R3、R4は炭素数1~6のアルキル基を表す)と、PF6$^-$、BF4$^-$、ClO4$^-$、N(CF3SO3)2$^-$、CF3SO3$^-$、C(SO2CF3)3$^-$、$N(SO_2C_2F_5)^{2-}$、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_5、$LiNiO_2$、$LiCoO_2$などのリチウムと遷移金属との複合酸化物、TiS2、MoS_2などの硫化物、$NbSe_3$などのセレン化物、Cr_3O_8、V_2O_5、V_5O1_3、VO_2、Cr_2O_5、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に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に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] ２～８Å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、２～８Å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。

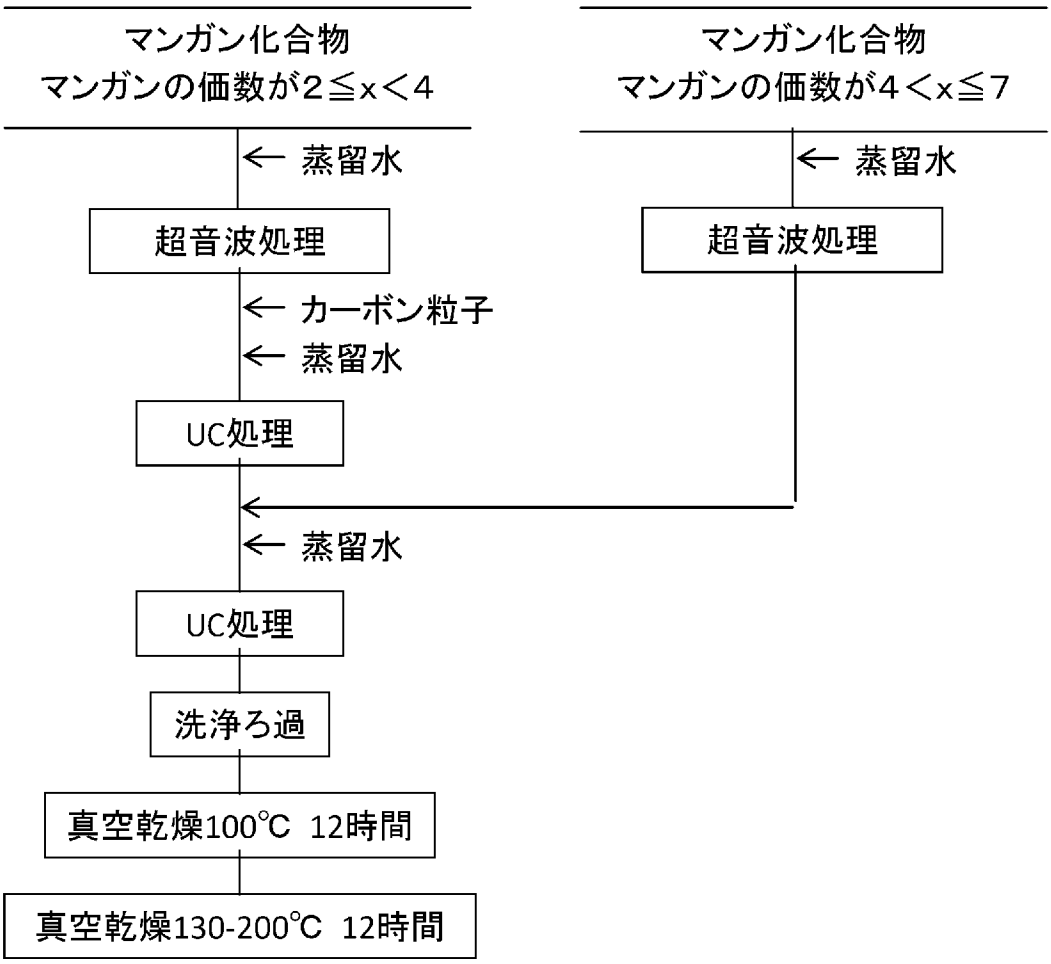
[請求項11] 前記２～８Åのサブナノサイズのトンネル構造を有するマンガン化合物とカーボンの複合体が、１×２のトンネル構造であるラムスデライト型及び／または２×２のトンネル構造であるクリプトメラン型であることを特徴とする請求項９または請求項１０に記載のマンガン化合物とカーボン粉末の複合体の製造方法。

[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$2 \leqq x < 4$であり、

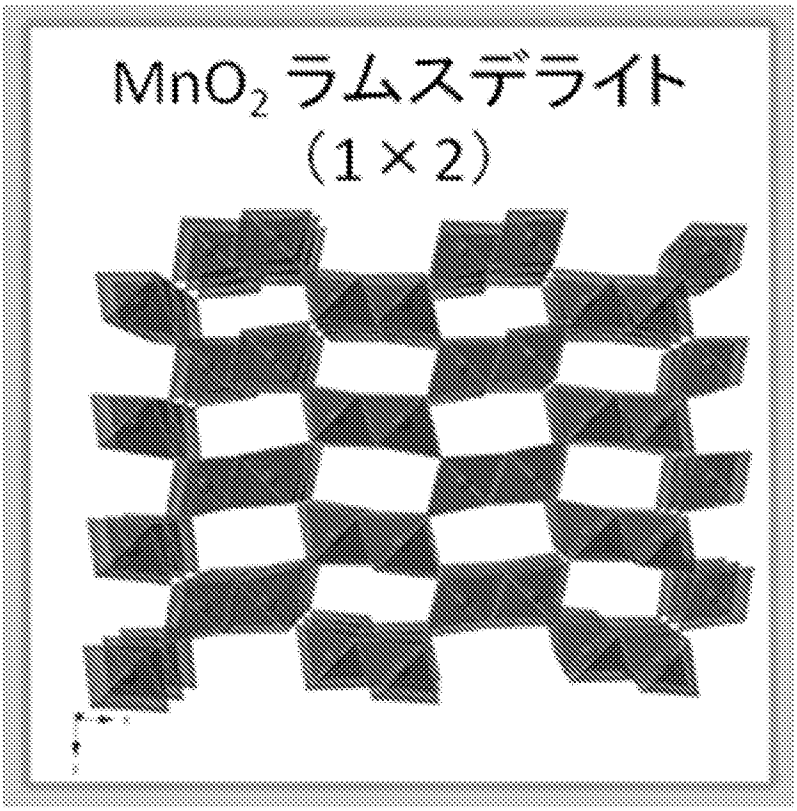
前記第２の複合処理のマンガン化合物のマンガンの価数が$4 < x \leqq 7$であることを特徴とする請求項９～１１のいずれか１項に記載のマンガン化合物とカーボン粉末の複合体の製造方法。

[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。

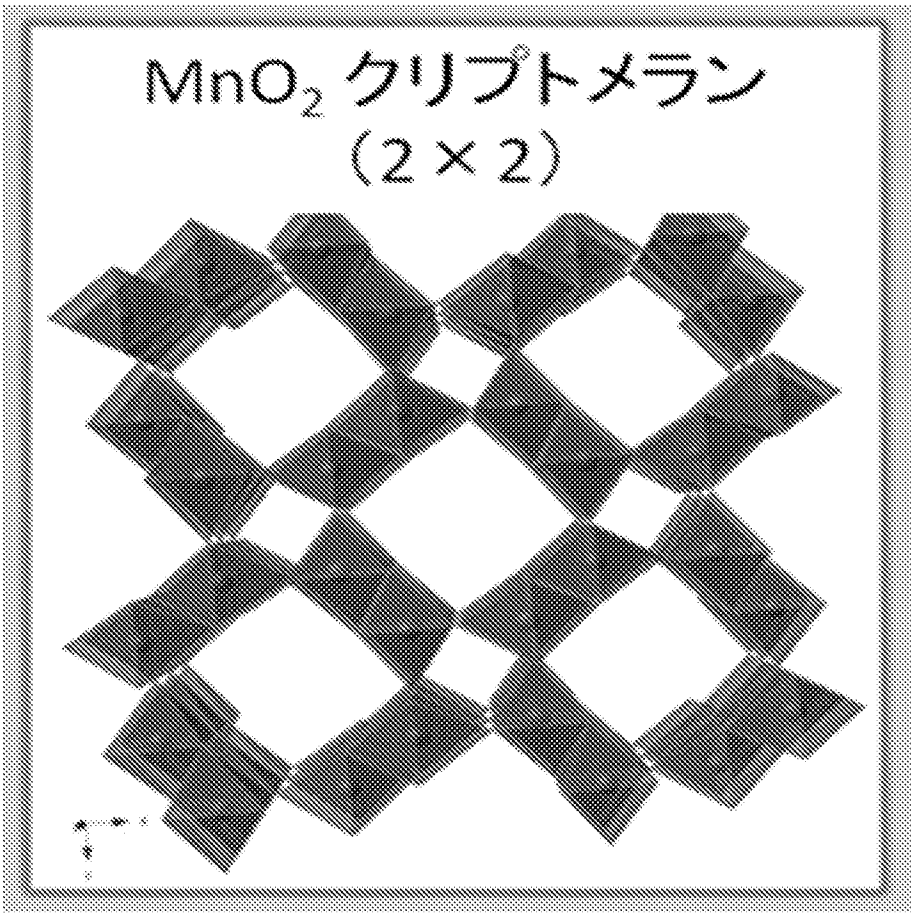
[図1]


マンガン化合物
マンガンの価数が2≦x＜4
マンガン化合物
マンガンの価数が4＜x≦7
← 蒸留水
← 蒸留水
超音波処理
超音波処理
← カーボン粒子
← 蒸留水
UC処理
← 蒸留水
UC処理
洗浄ろ過
真空乾燥100℃ 12時間
真空乾燥130-200℃ 12時間

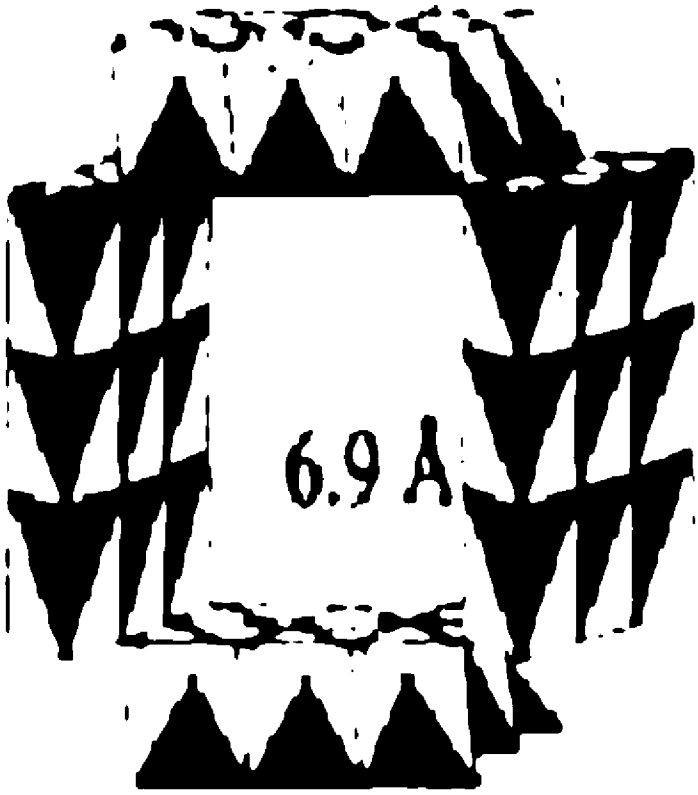
[図2]



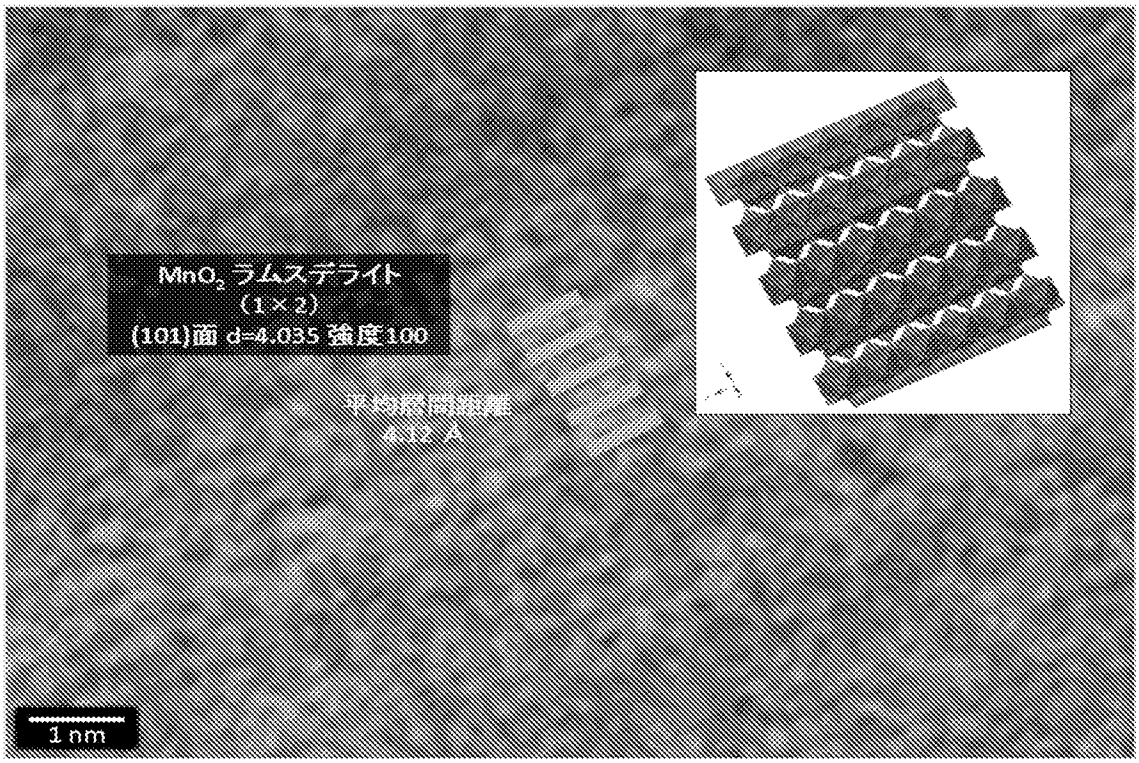
[図3]



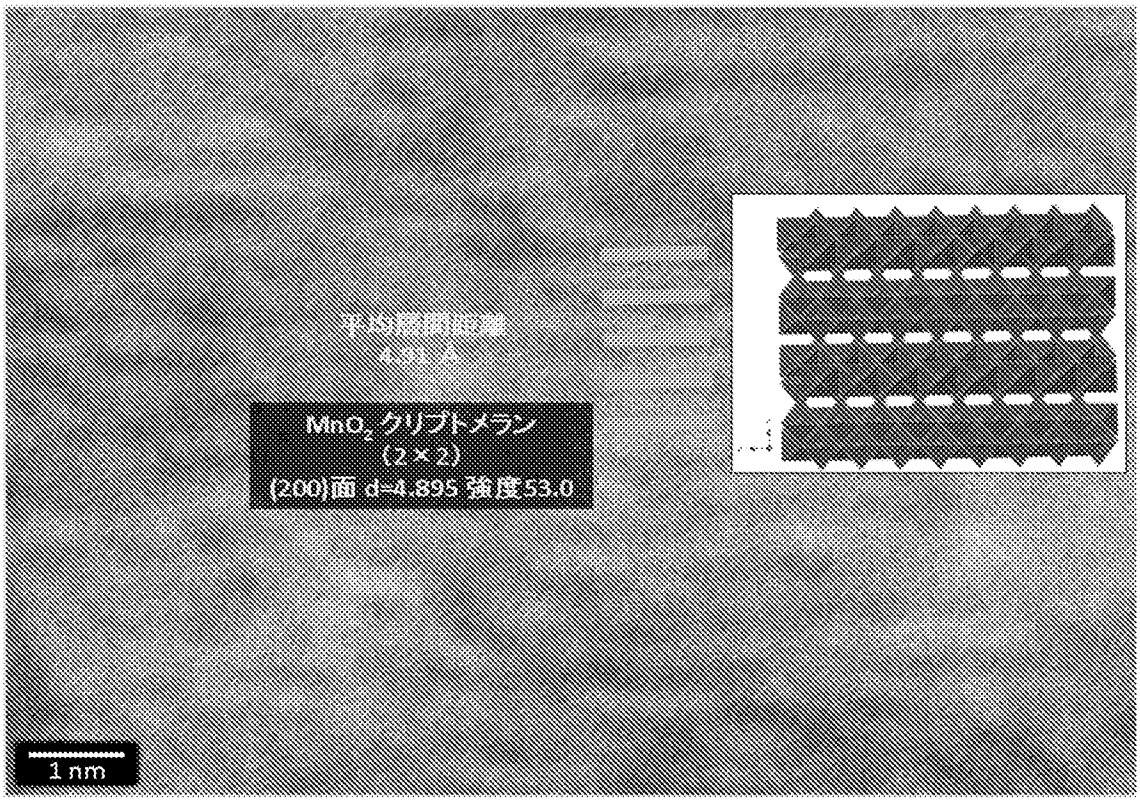
[図4]



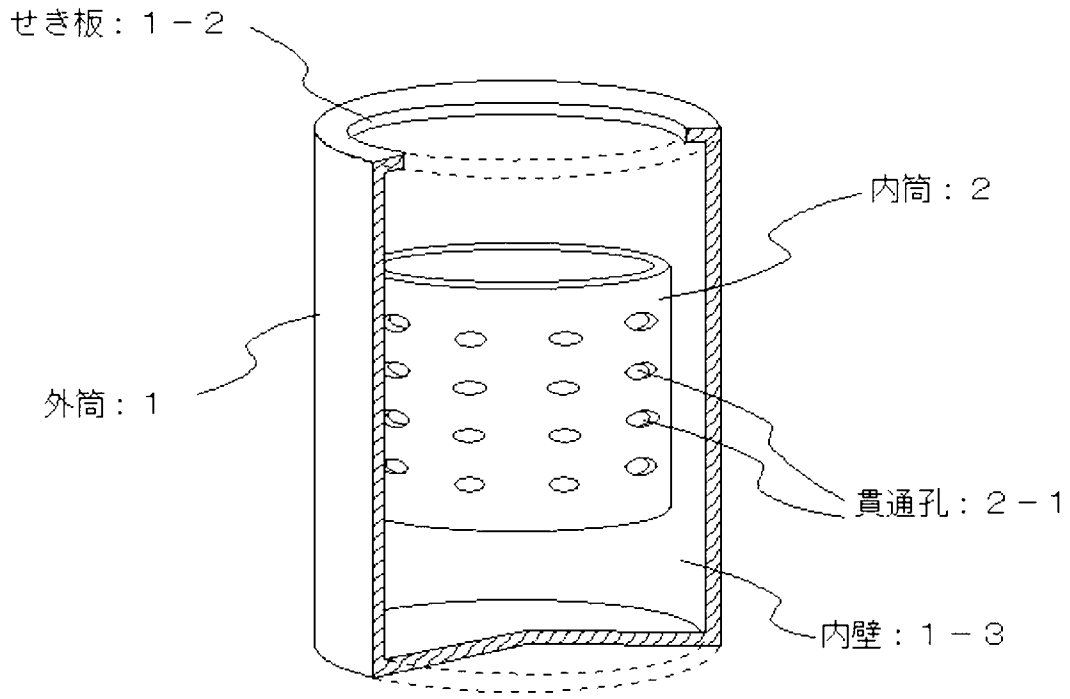
[図5]



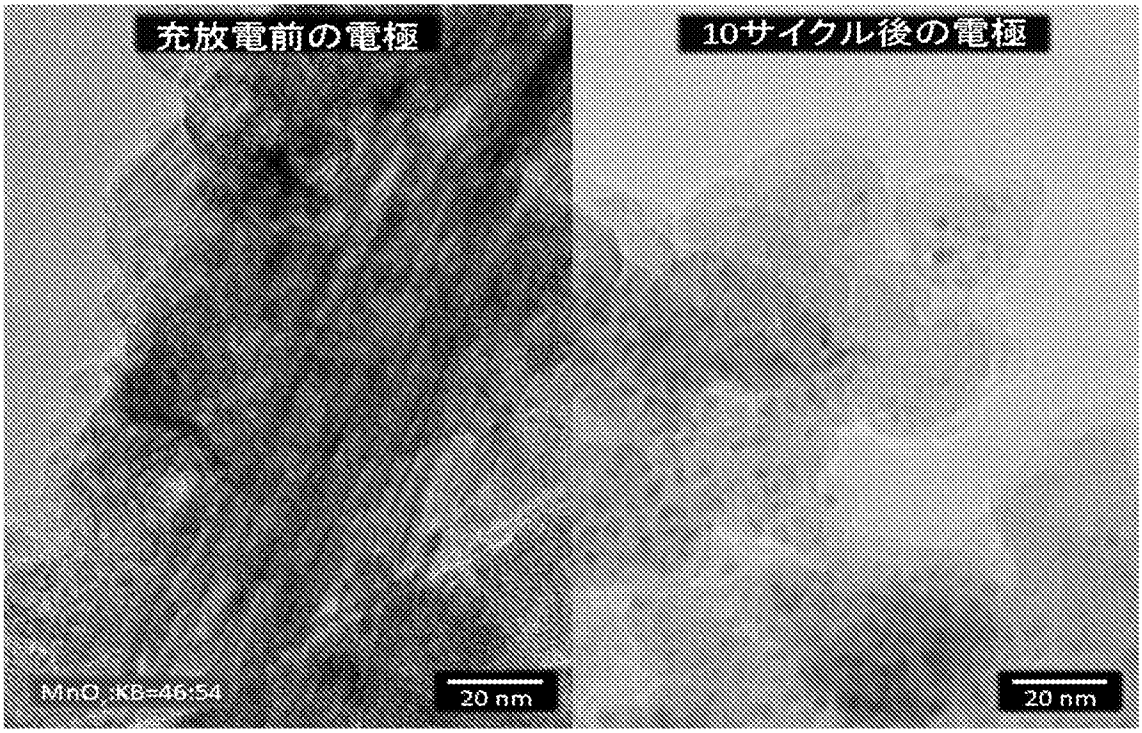
[図6]


平均格間距離
4.91 Å
MnO_2 クリプトメラン
(2×2)
(200)面 d=4.895 強度53.0
1 nm

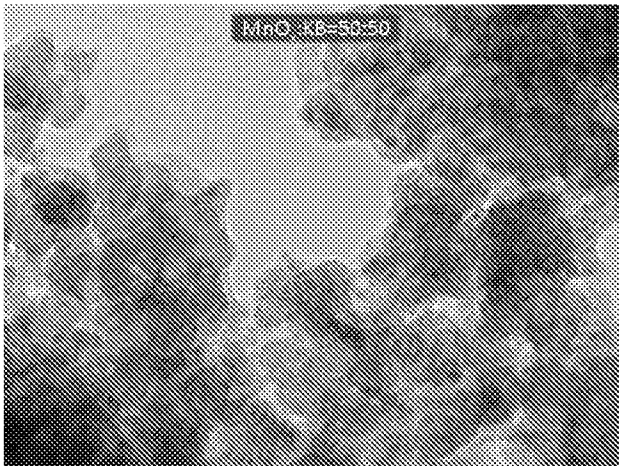
[図7]


せき板：１－２
内筒：２
外筒：１
貫通孔：２－１
内壁：１－３

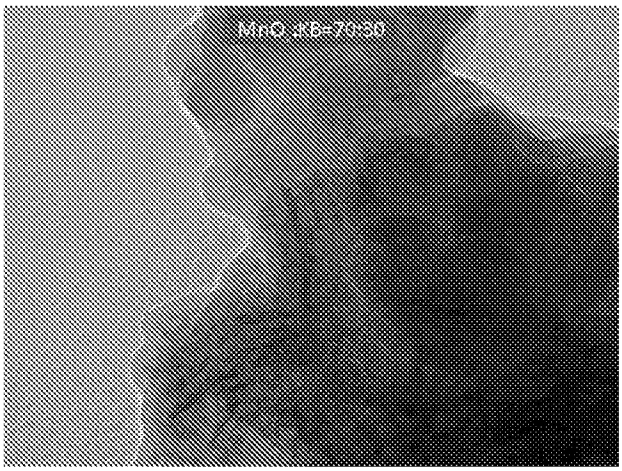
[図8]


充放電前の電極
10サイクル後の電極
MnO Kb=46:54
20 nm
20 nm

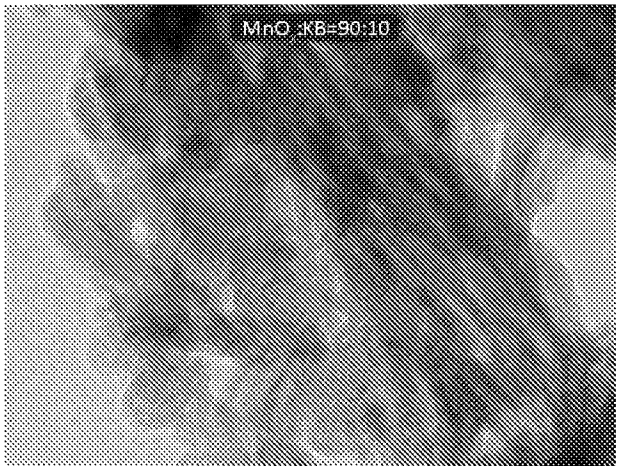
[図9]


MnO Kb=56:50

[図10]

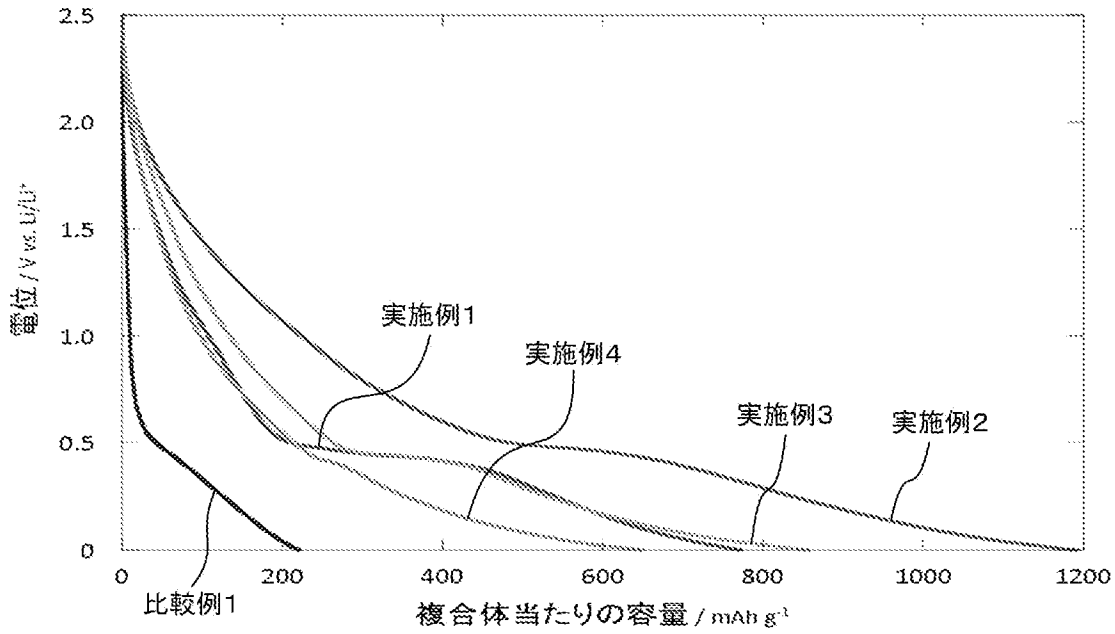

MnO Kb=70:30

[図11]



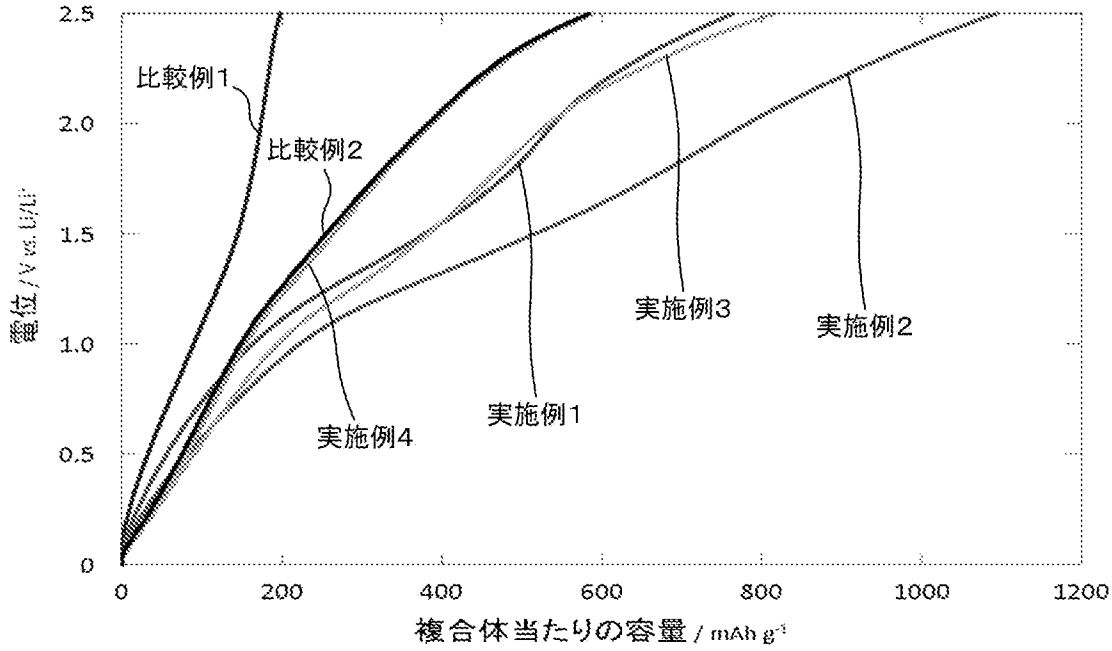
[図12]

10サイクル目放電カーブ



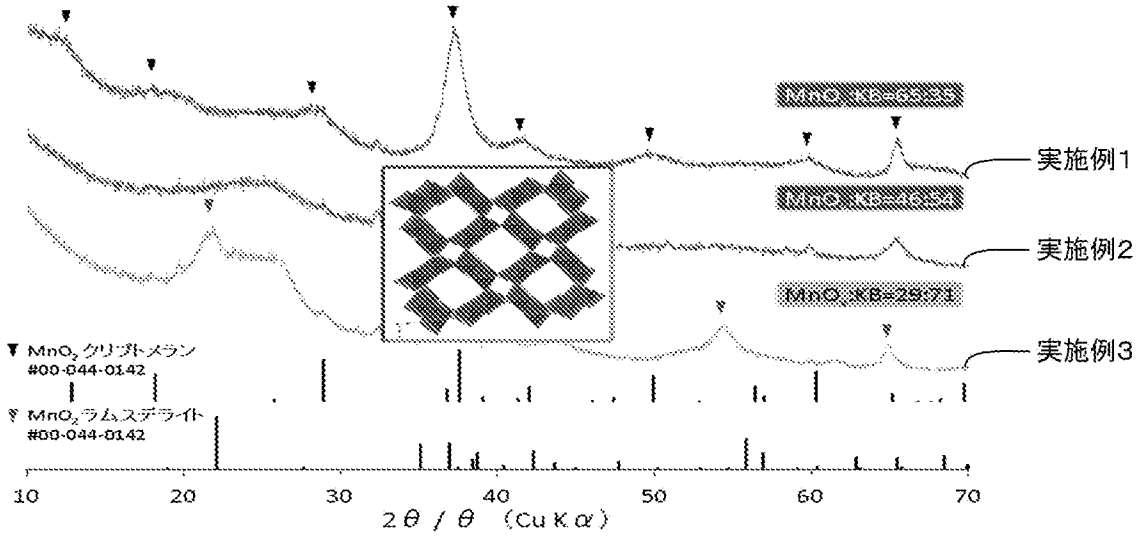
[図13]

10サイクル目充電カーブ



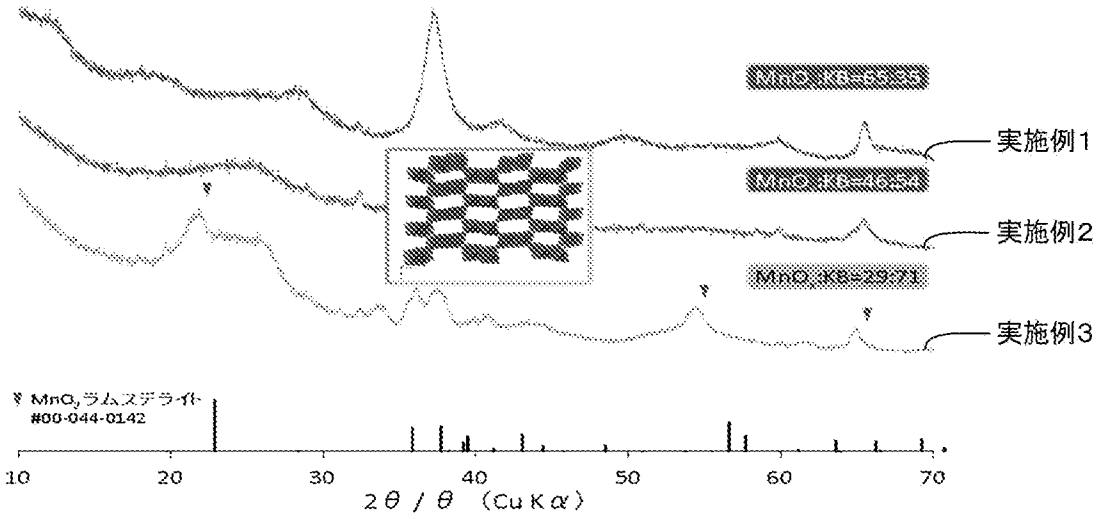
[図14]

XRDによる同定



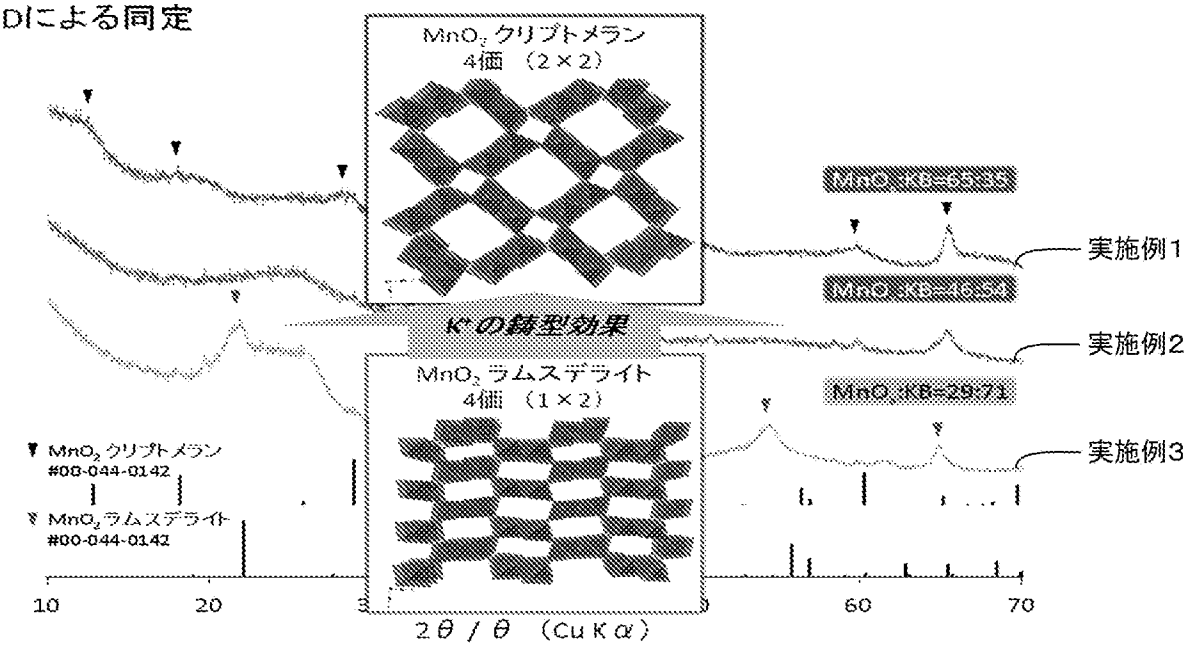
[図15]

XRDによる同定



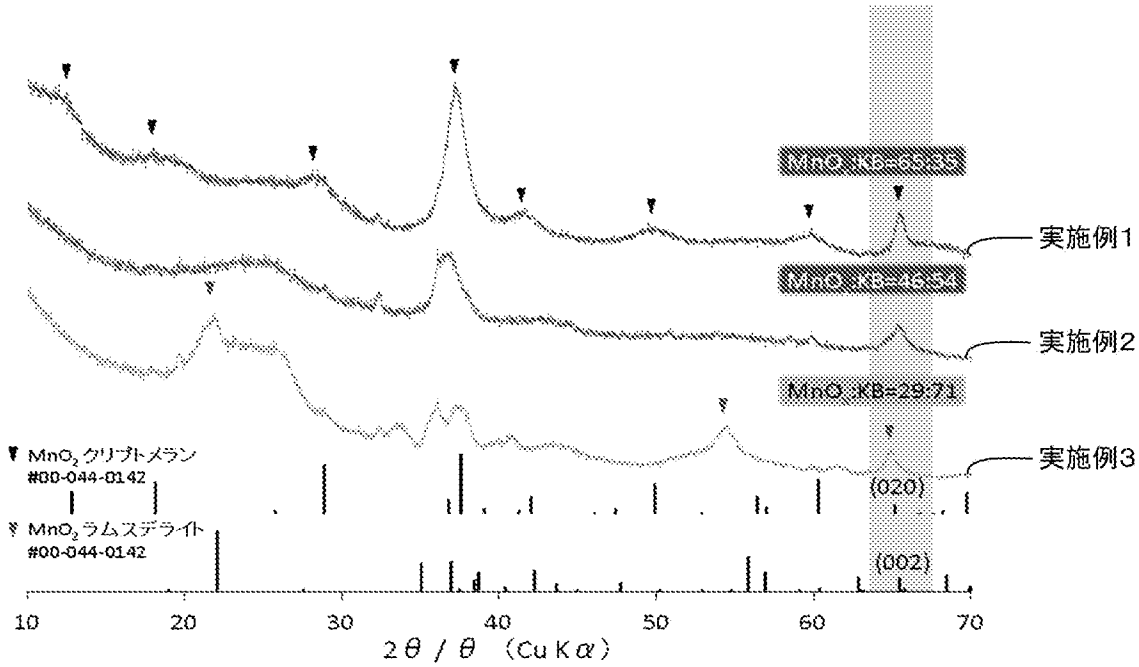
[図16]

XRDによる同定

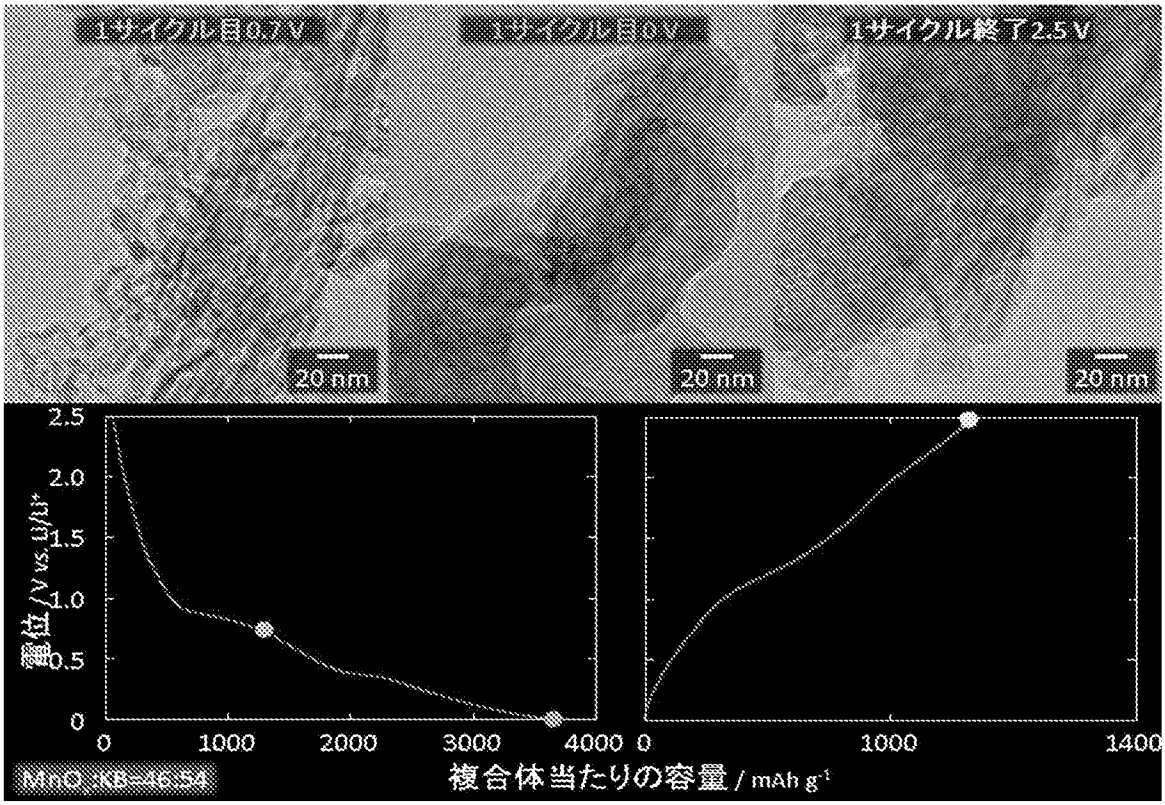


[図17]

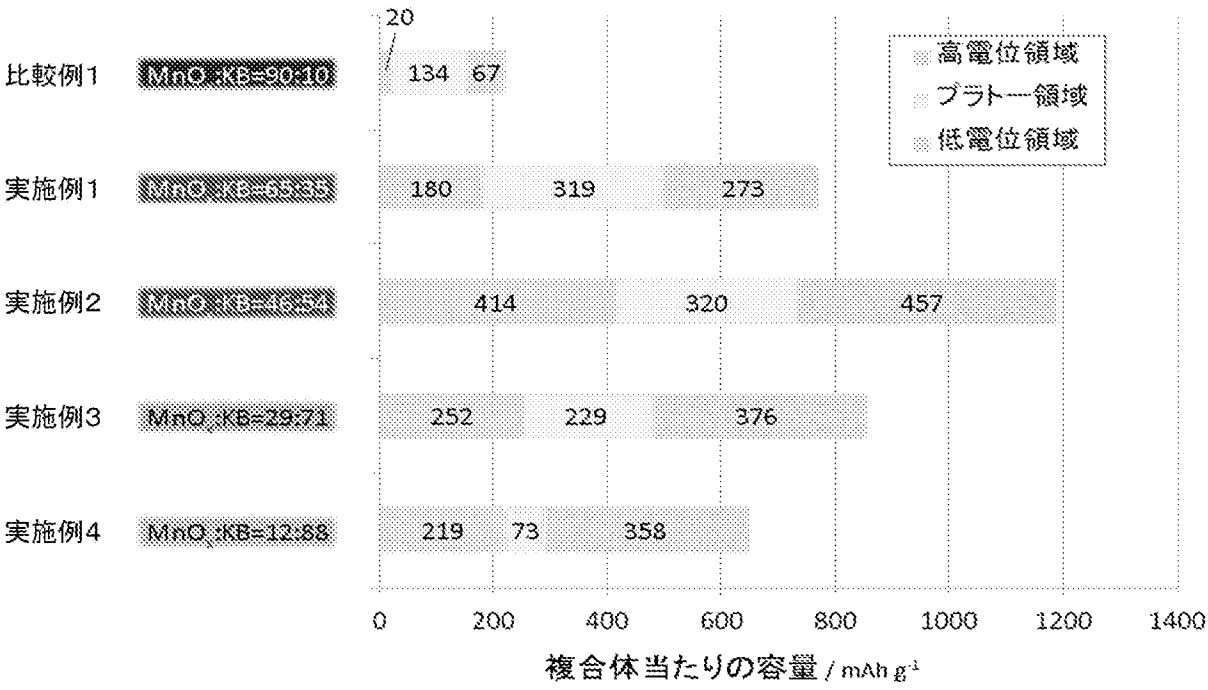
XRDによる同定



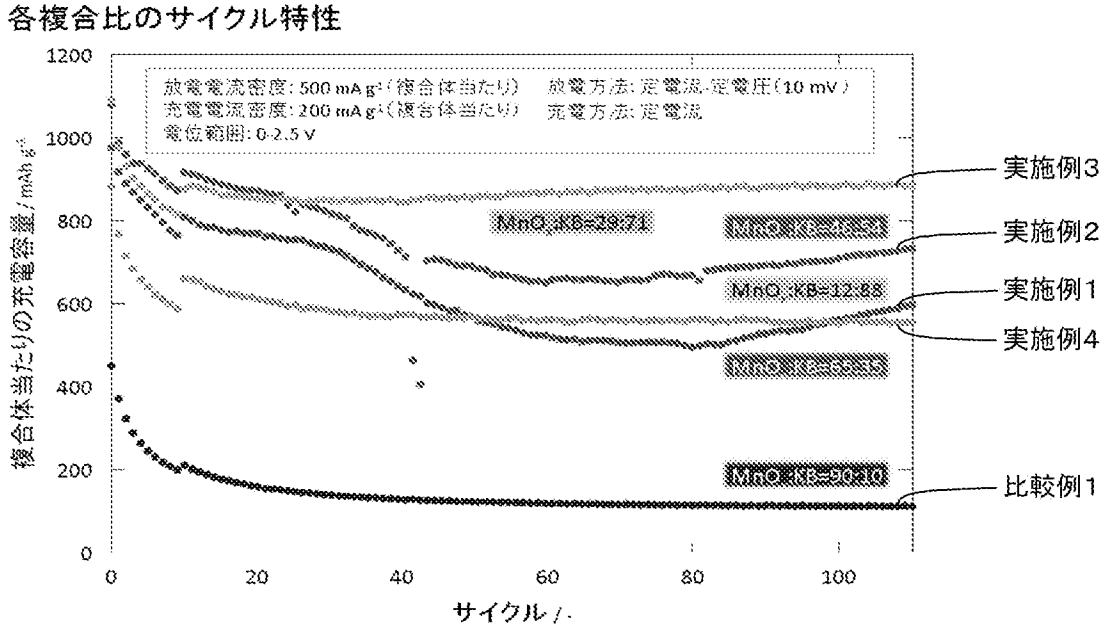
[図18]



[図19]


10サイクル目の放電時に発現している容量
比較例1
MnO:KB=90:10
実施例1
MnO:KB=63:37
実施例2
MnO:KB=43:57
実施例3
MnO:KB=29:71
実施例4
MnO:KB=12:88
20
134
67
180
319
273
414
320
457
252
229
376
219
73
358
高電位領域
プラトー領域
低電位領域
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
複合体当たりの容量 / mAh g-1

[図20]


各複合比のサイクル特性
放電電流密度: 500 mA g-1（複合体当たり）
充電電流密度: 200 mA g-1（複合体当たり）
電位範囲: 0-2.5 V
放電方法: 定電流-定電圧（10 mV）
充電方法: 定電流
MnO:KB=29:71
MnO:KB=12:88
MnO:KB=90:10
実施例3
実施例2
実施例1
実施例4
比較例1
複合体当たりの充電容量 / mAh g-1
サイクル / -
0
200
400
600
800
1000
1200
0
20
40
60
80
100

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/058273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/505(2010.01)i, *C01G45/00*(2006.01)i, *H01M4/13*(2010.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/505, C01G45/00, H01M4/13, H01M4/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Tang Weiping et al., "β-MnO2/Carbon Black no Nano Fukugotai no Gosei", Japan Association of Ion Exchange, Japan Association of Solvent Extraction Rengo Nenkai Koen Yoshishu, 2002, page 21	1,7-8 2-6,9-13
X A	Tang Weiping et al., "β-MnO2/Carbon Black no Nano Fukugotai no Gosei to Hoden Seino", Abstracts, Battery Symposium in Japan, 2002, 43rd, pages 136 to 137	1,7-8 2-6,9-13
P,X P,A	Megumi HIRAGA et al., "Subnanoporous Mangan Sankabutsu/Tanso Fukugotai no Daiyoryo Lithium Kyuzo Tokusei", 2011 Nen Abstracts of Autumn Meeting of the Electrochemical Society of Japan, 2011, page 34	1-2,5-6 3-4,7-13

☒ 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
"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
26 June, 2012 (26.06.12)	10 July, 2012 (10.07.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/058273

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	Yoshiyuki IGARASHI et al., "Cho Enshin Nanohybrid Gijutsu o Mochiita Subnanoporous Mangan Sankabutsu/Carbon Fukugotai no Sosei to Daiyoryo Fukyoku Tokusei", Abstracts, Battery Symposium in Japan, 17 October 2011 (17.10. 2011), 52nd, page 221	1-2,5 3-4,6-13
A	Hiroaki HASHIMOTO et al., "Electrochemical Characteristics of Nano Structured MnOx/Carbon Composite for Supercapacitors", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, 2005, 85th, 1, page 462	1-13
P,A	JP 2011-251889 A (Nippon Chemi-Con Corp., K&W Ltd., Tokyo University of Agriculture and Technology), 15 December 2011 (15.12.2011), entire text; fig. 1 to 25 & WO 2011/122047 A	1-13
A	JP 2007-160151 A (K&W Ltd., Nippon Chemi-Con Corp.), 28 June 2007 (28.06.2007), entire text; fig. 1 to 5 & US 2010/0025627 A1 & EP 2027916 A1 & WO 2007/066581 A1	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５８２７３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/505(2010.01)i, C01G45/00(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(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.　H01M4/505, C01G45/00, H01M4/13, H01M4/36

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

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 A	湯衛平、外２名，β－ＭｎＯ２／カーボンブラックのナノ複合体の合成，日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会講演要旨集，2002，ｐ．２１	1,7-8 2-6,9-13
X A	湯衛平、外２名，β－ＭｎＯ２／カーボンブラックのナノ複合体の合成と放電性能，電池討論会講演要旨集，2002，４３ｒｄ，ｐ．ｐ．１３６－１３７	1,7-8 2-6,9-13

☑　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
「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
「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
２６．０６．２０１２	１０．０７．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｘ　９５４４
市川　篤
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　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
Ｐ，Ｘ Ｐ，Ａ	平賀愛美、外３名，サブナノポーラスマンガン酸化物／炭素複合体の大容量リチウム吸蔵特性，２０１１年　電気化学秋季大会講演要旨集，2011，ｐ．３４	1-2,5-6 3-4,7-13
Ｐ，Ｘ Ｐ，Ａ	五十嵐吉幸、外４名，超遠心ナノハイブリッド技術を用いたサブナノポーラスマンガン酸化物／カーボン複合体の創製と大容量負極特性，電池討論会講演要旨集，2011.10.17，５２ｎｄ，ｐ．２２１	1-2,5 3-4,6-13
Ａ	橋本浩明、外２名，ナノＭｎＯｘ／カーボン複合体の電気化学特性，日本化学会講演予稿集，2005，８５ｔｈ，１，ｐ．４６２	1-13
Ｐ，Ａ	JP 2011-251889 A（日本ケミコン株式会社、有限会社ケー・アンド・ダブル、国立大学法人東京農工大学）2011.12.15，全文、図１－２５ & WO 2011/122047 A	1-13
Ａ	JP 2007-160151 A（有限会社ケー・アンド・ダブル、日本ケミコン株式会社）2007.06.28，全文、図１－５ & US 2010/0025627 A1 & EP 2027916 A1 & WO 2007/066581 A1	1-13