

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-506304

(P2013-506304A)

(43) 公表日 平成25年2月21日(2013.2.21)

(51) Int.Cl.

H01G 9/00 (2006.01)
H01G 11/22 (2013.01)

F 1

H01G 9/00
H01G 9/00 301A
H01G 9/24 Z

テーマコード(参考)

5E078

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2012-531185 (P2012-531185)
 (86) (22) 出願日 平成22年9月30日 (2010.9.30)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年5月30日 (2012.5.30)
 (86) 國際出願番号 PCT/AU2010/001288
 (87) 國際公開番号 WO2011/038463
 (87) 國際公開日 平成23年4月7日 (2011.4.7)
 (31) 優先権主張番号 2009904798
 (32) 優先日 平成21年10月2日 (2009.10.2)
 (33) 優先権主張国 オーストラリア(AU)

(71) 出願人 512086172
 ニューカッスル イノベーション リミテッド
 オーストラリア ニュー サウス ウェールズ 2308 カラハン ユニバーシティ ドライブ インダストリー ティペロ
 プメント センター
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100085279
 弁理士 西元 勝一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】スーパーキャパシタ電極

(57) 【要約】

本発明は、スーパーキャパシタ電極用の電着された金属酸化物被覆を生成する方法に関する。本発明は、析出物の表面積が増大することにより優れた性能が得られる、数秒から約30秒までの期間にわたる金属酸化物のクロノアンペロメトリー電着に関する。本発明によれば、達成される静電容量は通常1300 F/gより大きく、場合によっては4000 F/gを超える。

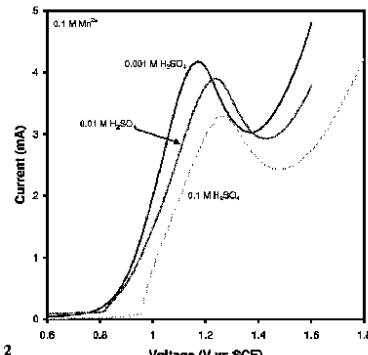


FIGURE 2

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

作用電極上に金属酸化物をクロノアンペロメトリーで電着させる方法であって、

電気化学セル内に作用電極と、対極と、前記金属の陽イオン及び酸を含む電解液とを準備する工程；

前記電気化学セル内で前記作用電極、前記対極、及び前記電解液を作動可能に連結する工程；

前記電気化学セルに1以上の所定のクロノアンペロメトристップ電圧を所定の期間印加することにより、前記作用電極上への前記金属酸化物の電着がなされる工程

を含む、方法。

10

【請求項 2】

前記金属が遷移金属からなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記金属が、マンガン、チタン、及びルテニウムからなる群から選択される、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

前記金属酸化物が二酸化マンガンである、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記作用電極が、白金、チタン、及び導電性ガラスからなる群から選択される、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記作用電極が、白金ディスク作用電極である、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記対極が、炭素ロッド対極である、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記電解液が、金属陽イオン／酸電解液である、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記電解液が、前記金属陽イオンを約0.001～約1.0Mの濃度で含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 10】

前記金属陽イオンがMn²⁺である、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記電解液が、前記酸を約1.0Mの濃度まで含む、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記酸がH₂SO₄である、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記電解液がMnSO₄ / H₂SO₄溶液である、請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 14】

前記方法が約0～約40で行われる、請求項1～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記方法が実質的に周囲温度で行われる、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

前記所定の期間が約5～約60秒間である、請求項1～15のいずれか一項に記載の方法。

50

【請求項 17】

前記所定の期間が約30秒間である、請求項1～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

前記電解液が前記電着前にコンディショニングされる、請求項1～17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

前記電解液のコンディショニングが、前記液を湿潤窒素ガスで約10分間脱気することによりなされる、請求項18に記載の方法。

【請求項 20】

前記1以上の所定のクロノアンペロメトリー・ステップ電圧が、前記電解液中での参照電極に対する前記作用電極のリニアスイープボルタモグラムの分析から選択される、請求項1～19のいずれか一項に記載の方法。 10

【請求項 21】

前記参照電極が、飽和カロメル(SCE)参照電極である、請求項20に記載の方法。

【請求項 22】

前記電解液中での前記作用電極の前記リニアスイープボルタモグラムが、5mV/sで開回路電圧から1.6Vで得られる、請求項20又は21に記載の方法。

【請求項 23】

前記1以上の所定のクロノアンペロメトリー・ステップ電圧が、非拡散律速の電圧範囲及び拡散律速の電圧範囲から選択される、請求項1～22のいずれか一項に記載の方法。 20

【請求項 24】

前記1以上の所定のクロノアンペロメトリー・ステップ電圧が、非拡散律速の電圧範囲に含まれる少なくとも1つ及び拡散律速の電圧範囲に含まれる少なくとも1つを含む、請求項1～23のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 25】

前記1以上の所定のクロノアンペロメトリー・ステップ電圧が、非拡散律速の電圧範囲に含まれる2つ及び拡散律速の電圧範囲に含まれる2つを含む、請求項1～24のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 26】

前記1以上の所定のクロノアンペロメトリー・ステップ電圧が、前記電解液に応じて定まる、請求項1～25のいずれか一項に記載の方法。 30

【請求項 27】

前記金属酸化物の電着が起こる電圧が、前記電解液中の前記陽イオンの濃度及び前記酸の濃度の両方に依存する、請求項8～26のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 28】

前記金属陽イオンが比較的低濃度で存在し、前記酸が比較的高濃度で存在し、前記ステップ電圧が非拡散律速の範囲内にある、請求項1～27のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 29】

前記金属陽イオンが約0.01Mの濃度のMn²⁺であり、前記酸が約0.1Mの濃度のH₂SO₄であり、前記ステップ電圧が1.05Vである、請求項28に記載の方法。 40

【請求項 30】

請求項1～29のいずれか一項に記載のクロノアンペロメトリー電着法により金属酸化物で被覆された作用電極。

【請求項 31】

請求項1～29のいずれか一項に記載のクロノアンペロメトリー電着法により金属酸化物で被覆された電極を含むエネルギー貯蔵ユニットを有する電気デバイス。

【請求項 32】

金属酸化物で被覆された、比静電容量が約1300F/gより大きい電極。

【請求項 33】

前記比静電容量が約2000F/g～約4000F/gである、請求項32に記載の電 50

極。

【請求項 3 4】

前記金属酸化物が二酸化マンガンである、請求項 3 2 又は 3 3 に記載の電極。

【請求項 3 5】

前記電極が、白金、チタン、又は導電性ガラスである、請求項 3 2 ~ 3 4 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 3 6】

前記電極が白金である、請求項 3 2 ~ 3 5 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 3 7】

前記金属酸化物が、前記電極上に約 4 0 nm の厚さで被覆されている、請求項 3 2 ~ 3 6 のいずれか一項に記載の電極。 10

【請求項 3 8】

前記金属酸化物が比較的多孔質である、請求項 3 2 ~ 3 7 のいずれか一項に記載の電極。
。

【請求項 3 9】

前記金属酸化物が、前記電極上に約 4 . 0 g / cm³ 未満の密度で被覆されている、請求項 3 2 ~ 3 8 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 4 0】

前記金属酸化物の比表面積 (BET) が 1 0 0 0 m² / g 以上である、請求項 3 2 ~ 3 9 のいずれか一項に記載の電極。 20

【請求項 4 1】

前記金属酸化物の比表面積 (BET) が約 1 3 0 0 m² / g である、請求項 3 2 ~ 4 0 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 4 2】

スーパーキャパシタにおいて使用するための電極であって、前記電極が、金属酸化物で被覆されており、比静電容量が約 1 3 0 0 F / g より大きい、電極。

【請求項 4 3】

前記比静電容量が約 2 0 0 0 F / g ~ 約 4 0 0 0 F / g である、請求項 4 2 に記載の電極。

【請求項 4 4】

前記金属酸化物が二酸化マンガンである、請求項 4 2 又は 4 3 に記載の電極。 30

【請求項 4 5】

前記電極が、白金、チタン、又は導電性ガラスである、請求項 4 2 ~ 4 4 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 4 6】

前記電極が白金である、請求項 4 2 ~ 4 5 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 4 7】

前記金属酸化物が、前記電極上に約 4 0 nm の厚さで被覆されている、請求項 4 2 ~ 4 6 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 4 8】

前記金属酸化物が比較的多孔質である、請求項 4 2 ~ 4 7 のいずれか一項に記載の電極。
。

【請求項 4 9】

前記金属酸化物が、前記電極上に約 4 . 0 g / cm³ 未満の密度で被覆されている、請求項 4 2 ~ 4 8 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 5 0】

前記金属酸化物の比表面積 (BET) が 1 0 0 0 m² / g 以上である、請求項 4 2 ~ 4 9 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 5 1】

前記金属酸化物の比表面積 (BET) が約 1 3 0 0 m² / g である、請求項 4 2 ~ 5 0 50

のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 5 2】

金属酸化物で被覆された、電気デバイスにおいて使用された時の比静電容量が約 1 3 0 0 F / g より大きい、電極。

【請求項 5 3】

前記比静電容量が約 2 0 0 0 F / g ~ 約 4 0 0 0 F / g である、請求項 5 2 に記載の電極。

【請求項 5 4】

基材と、その上に遷移金属の被覆と、を含む電極であって、前記被覆が約 4 0 n m の厚さ及び 1 0 0 0 m² / g 以上の比表面積 (B E T) を有する、電極。

10

【請求項 5 5】

前記比表面積 (B E T) が約 1 3 0 0 m² / g である、請求項 5 4 に記載の電極。

【請求項 5 6】

前記金属酸化物が二酸化マンガンである、請求項 5 4 又は 5 5 に記載の電極。

【請求項 5 7】

請求項 1 ~ 2 9 のいずれか一項に記載のクロノアンペロメトリー電着法により金属酸化物で被覆された作用電極の静電容量を決定する方法であって、

前記作用電極をサイクル電解液と作動可能に連結する工程；

前記作用電極を第 2 の所定の期間平衡化する工程；及び

開回路条件下で前記作用電極を所定の回数サイクルすることにより、前記静電容量の計算を可能にするデータを得る工程

20

を含む、方法。

【請求項 5 8】

前記サイクル電解液が、第 2 の電気化学セル内にある、請求項 5 7 に記載の方法。

【請求項 5 9】

前記作用電極が、前記平衡化工程の前に洗浄される、請求項 5 7 又は 5 8 に記載の方法

。

【請求項 6 0】

前記洗浄が、すすぎ工程及び乾燥工程を含む、請求項 5 9 に記載の方法。

【請求項 6 1】

前記第 2 の所定の期間が約 1 時間である、請求項 5 7 ~ 6 0 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 6 2】

前記サイクル電解液が、窒素でバージされた 0 . 5 M の Na₂SO₄ である、請求項 5 7 ~ 6 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6 3】

前記開回路条件が、飽和カロメル参照電極に対して約 0 ~ 約 0 . 8 V の電圧範囲で 5 m V / s で炭素対極に対して少なくとも 5 0 回サイクルすることを含む、請求項 5 7 ~ 6 2 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 6 4】

前記データがボルタモグラムの形態である、請求項 5 7 ~ 6 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6 5】

添付の図面及び / 又は実施例中に記載されている本発明の実施形態のいずれか 1 つを参照して実質的に明細書中に説明されている、作用電極上に金属酸化物をクロノアンペロメトリーで電着する方法。

【請求項 6 6】

添付の図面及び / 又は実施例中に記載されている本発明の実施形態のいずれか 1 つを参照して実質的に明細書中に説明されているクロノアンペロメトリー電着法によって金属酸化物で被覆された作用電極。

50

【請求項 6 7】

添付の図面及び／又は実施例中に記載されている本発明の実施形態のいずれか1つを参照して実質的に明細書中に説明されているクロノアンペロメトリー電着法によって金属酸化物で被覆された電極を含むエネルギー貯蔵ユニットを有する電気デバイス。

【請求項 6 8】

添付の図面及び／又は実施例中に記載されている本発明の実施形態のいずれか1つを参照して実質的に明細書中に説明されている、金属酸化物で被覆された電極。

【請求項 6 9】

添付の図面及び／又は実施例中に記載されている本発明の実施形態のいずれか1つを参照して実質的に明細書中に説明されている、スーパーキャパシタにおいて使用するための電極。 10

【請求項 7 0】

添付の図面及び／又は実施例中に記載されている本発明の実施形態のいずれか1つを参照して実質的に明細書中に説明されている、金属酸化物で被覆された、使用時の比静電容量が約1300F/gより大きい、電極。

【請求項 7 1】

添付の図面及び／又は実施例中に記載されている本発明の実施形態のいずれか1つを参照して実質的に明細書中に説明されている、基材とその上に遷移金属の被覆とを含む電極。

【請求項 7 2】

添付の図面及び／又は実施例中に記載されている本発明の実施形態のいずれか1つを参照して実質的に明細書中に説明されている、作用電極の静電容量を決定する方法。 20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、スーパーキャパシタ電極、特にクロノアンペロメトリー電着により電極上に酸化マンガンを被覆させた酸化マンガニベースのスーパーキャパシタ電極に関する。本発明をその応用例を具体的に参照して以下に説明するが、これは、この特定の使用分野に限定するものではない。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

本明細書中の先行技術の記載は、そのような先行技術が広く知られている又はその分野で一般的な共通知識の一部を形成することを自認するものと解釈されるべきではない。

【0 0 0 3】

現代社会が直面している最大の課題の1つは、エネルギーの効率的供給である。現在、エネルギーの大部分は化石燃料を燃焼させる発電所で生産されており、これは環境的温室効果ガス排出の大きな原因となっている。最近、水力、太陽、地熱、風力、バイオマス等の「再生可能」エネルギーの開発及び拡大にかなりの努力がなされている。しかし、現在のところ、これらの新規な技術のいずれも、化石燃料ベースの電力に経済的に代わる現実的能力を有していない（非特許文献1）。したがって、より規模の小さいこれらの「再生可能」形態のエネルギーを活用するために、将来のエネルギー生産はより分散され且つ断続的になるであろう。 40

【0 0 0 4】

エネルギー需要を増大させている主な原因の1つは、コンピューター、通信機器、プログラム可能な家庭用電化製品等の増え続ける電子製品である。これら及び他の電子製品の性能を向上させるために、そのような製品に使用されるキャパシタの容量及び安定性は常に向上し続ける必要がある。消費者商品の大きな変革と共に、エネルギー貯蔵及びエネルギー効率の重要性への認識が高まった。種々のエネルギー貯蔵の選択肢があり、特に化学的エネルギーとして貯蔵される場合、バッテリー、キャパシタ（スーパーキャパシタを含む）、及び燃料電池が選択肢となる。

10

20

30

40

50

【0005】

バッテリー、スーパーキャパシタ、及び燃料電池の相対的特性が非特許文献2にまとめられている。要約すると、燃料電池は、出力密度を犠牲にしてエネルギー密度が最も高く、一方、スーパーキャパシタの性能は本質的に反対である。バッテリーは通常、燃料電池ヒスーパーキャパシタの中間であり、スーパーキャパシタよりエネルギー密度が大きく、燃料電池より出力密度が大きい。各電源の性能を最適化し、好ましい応用を特定するために、世界的に広く研究がなされてきた。そのような研究の焦点は、大まかに、先端材料の開発（本発明の場合と同様）又はより効率的でより高性能なデバイスの構築によるシステム開発に分類される。

【0006】

10

従来のキャパシタでは、一方の金属板から電荷キャリア（通常は電子）を取り出して他方の金属板上にそれらを堆積させることによりエネルギーを貯蔵する。この電荷分離により、2つの板の間で電位差が生じ、これを外部回路に利用することができる。この様式で貯蔵される全エネルギーは、蓄えられる電荷の数及び板間の電位の両方に比例する。蓄えられる電荷の数は本質的に板の材料及びサイズに応じ、板間の電位は絶縁破壊により限定される、すなわち、板の間のスペーサー材料が異なると電圧が異なる。スペーサーを最適化すると、任意の所定のサイズのキャパシタにおいて、エネルギー密度がより高くなる。

【0007】

20

スーパーキャパシタの1つの形態は、比表面積が大きい粒子又は纖維を電極材料として用いる電気二重層キャパシタ（EDLC）として大まかに分類することができる。他の形態のスーパーキャパシタは、金属酸化物又は導電性ポリマーを含む。

【0008】

30

EDLCは比較的寿命が長いが、電気二重層の表面でのみ電荷が蓄積されるため、EDLCの静電容量は一般的に金属酸化物ベース又は導電性ポリマーベースのスーパーキャパシタより小さい。金属酸化物ベースのキャパシタの金属は、複数の原子価状態の変化を受けることができ、これにより、急速な還元反応及び急速な酸化反応が起こることが可能となる。放充電プロセスにそれぞれ対応する酸化還元反応では、イオン及び電子が電解質と電極の間を素早く移動する必要がある。したがって、電極は比表面積が大きい方が好ましく、電極活性材料は導電率が大きいと理想的である。

【0009】

40

本発明は、スーパーキャパシタのエネルギー密度を増大又は最適化することによりスーパーキャパシタを電源としてより広範囲に応用可能にしようとする当該技術分野で進行中の試みに関する。市販のスーパーキャパシタは、水性（例えば、H₂SO₄）又は非水性（例えば、テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボラートを含むアセトニトリル）電解質（非特許文献3）と共に活性炭電極を用いる対称性のデバイスである（同一の電極）。そのようなデバイスの性能は通常、出力密度が大きくサイクル寿命が長いが、前述したようにエネルギー密度は限定される。スーパーキャパシタのエネルギー密度を向上させる戦略は、二重層中に、電荷を貯蔵でき（すなわち従来のスーパーキャパシタ電極がするように）且つ急速な可逆的表面酸化還元反応を受けることができる電極である疑似容量電極（pseudo-capacitive electrode）を組み込むことである（非特許文献4）。これらの種類の電極は、「ファラデー寄与（faradaic contribution）」の結果、炭素ベースの電極よりも静電容量が大きく、より密度が高い。その結果、体積エネルギー密度も増大する。

【0010】

プロトタイプのスーパーキャパシタ電極用材料には非晶質の水和二酸化ルテニウム（RuO₂·xH₂O）があり、水性H₂SO₄電解質中で900F/gを超える静電容量を有することが報告されている（非特許文献5）。しかし、RuO₂の商業的範囲は主にコストにより制限されている。したがって、当該技術分野では同様な挙動を示す好適な代替物が求められてきた。

【0011】

50

他の金属酸化物及び導電性ポリマーに基づく代替的システムが RuO_2 と同様に振る舞うことが文献に報告されている。これらのうち、金属酸化物はエネルギー密度がより高いため好ましい（前述した非特許文献 4 及び 5 参照）。このカテゴリーの金属酸化物の中では、二酸化マンガンに基づくシステムが科学界から現在かなり注目されている（非特許文献 6）。二酸化マンガンは、幅広い形態を得ることができる多くの合成方法により形成することができ、優れたファラデー電気化学的性能、低コスト、及び比較的環境に優しいこともあります、魅力的である（例えば、非特許文献 7 ~ 14）。

【0012】

例えば、特許文献 1 は、二酸化マンガン、酸化銀、硫化鉄、及びそれらの混合物から選択される材料を正端子とする非対称性のスーパーキャパシタを開示している。負極は炭素質の活性材料である。好ましい実施形態では、電極の少なくとも 1 つはナノ構造 / ナノ織維性材料を有する。

【0013】

特許文献 2 は、二酸化マンガン電気化学スーパーキャパシタを開示している。正極は静電容量の大きい二酸化マンガン材料であり、負極は表面積の大きい炭素材料であり、電解質は二価陽イオンを含む水溶液であり、したがって、非対称性の電気化学キャパシタを形成している。同じ電解質の異なる電気化学窓において異なる材料を採用しているので、非対称性電気化学キャパシタの個々の電圧は 2 V 以上まであり得、電解質の陽イオンとして二価陽イオンを採用しているので、正極及び負極の比容量が向上する。

【0014】

本発明は、スーパーキャパシタ電極での、電着された酸化マンガンの使用に関する。電着により酸化マンガンを得ることは新規ではないが（実際、二酸化マンガンの商業的製造は主に電着によるものである）、既存のプロセスにより製造された材料はスーパーキャパシタではなくアルカリ電池での使用が意図されている。

【0015】

市販のスーパーキャパシタは活性炭電極を使用しており、これは通常、比静電容量がせいぜい約 150 F / g である。二酸化マンガン電極材料で過去に報告されている最も大きい静電容量は約 800 F / g である。更に、これまでにスーパーキャパシタ電極材料で報告されてい最良の静電容量は水和二酸化ルテニウムのものである（約 1300 F / g）。

【0016】

一般的に、本発明が先行技術と異なるのは、第 1 に、電着が行われる時間である。二酸化マンガンの商業的製造は通常約 3 週間かけて行われる。しかし、スーパーキャパシタの文献では、電着は約 1 分以上の期間と報告されている。対照的に、本出願人は、驚くべきことに、数秒から約 30 秒までの二酸化マンガンの電着により、おそらくは析出物の表面積増大の結果、優れた性能が得られることを示した。第 2 に、本出願人が使用する電解質は、既存のスーパーキャパシタの文献で使用されているものと異なる。第 3 に、本発明では、電着と試験レジームの間の移り変わりに乾燥工程が含まれない点で顕著に異なる。これは、電着された二酸化マンガンの細孔構造を保持する効果があると考えられ、乾燥させた場合にはこの構造は著しく減少するであろう。最後に、マンガン酸化物の電着には、スーパーキャパシタデバイス中に含めるのに既に適した状態の電極が製造されるという更なる利点がある。

【0017】

出願人は、水性電解質中における電着された二酸化マンガン薄膜の優れた驚くべき性能を見出した。この電着された材料の主な利点の 1 つは、複数の処理工程が必要な代替的な粉体コーティング法と比べて必要な追加的処理が最小限だけであるという処理上の固有な特徴である。更なる利点は、そのようなプロセスにより生産された材料の静電容量によるものである。そのような材料は通常、約 2000 ~ 約 4000 F / g の静電容量を示す。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

10

20

30

40

50

【特許文献 1】米国特許第 7,199,997 号明細書

【特許文献 2】中国特許第 101286418 号明細書

【非特許文献】

【0019】

【非特許文献 1】N. S. Lewis, Scientific Challenges in Sustainable Energy Technology, Plenary Lecture 208th Meeting of the Electrochemical Society, Los Angeles, October 2005

【非特許文献 2】D. Ragone, Proc. Soc. Automotive Engineers Conference, Detroit, May 1968

【非特許文献 3】P. Simon and Y. Gogotsi, Nature Materials, 7(11) (2008) 845

10

【非特許文献 4】B. E. Conway, Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications, Kluwer-Plenum Publishing Company, New York (1999)

【非特許文献 5】K. Naoi and P. Simon, Interface, 17(1) (2008) 34

【非特許文献 6】D. Belanger, T. Brousse and J. W. Long, Interface, 17(1) (2008) 49

【非特許文献 7】W. Feitknecht and W. Marti, Helv. Chim. Acta, 28 (1945) 129

【非特許文献 8】W. Feitknecht and W. Marti, Helv. Chim. Acta, 28 (1945) 149

【非特許文献 9】O. Glemser, G. Gattow and H. Meisiek, Z. anorg. allg. Chem., 309 (1961) 1

20

【非特許文献 10】Y. F. Yao and H. S. Wroblowa, J. Electroanal. Chem., 223 (1987) 107

【非特許文献 11】R. M. McKenzie, Miner. Mag., 38 (1971) 493

【非特許文献 12】J. B. Fernandes, B. D. Desai and V. N. Kamat Dalal, J. Power Sources, 15 (1985) 209

【非特許文献 13】E. Narita and T. Okabe, Bull. Chem. Soc, Japan, 53 (1980) 525

【非特許文献 14】M. H. Rossouw, D. C. Liles and M. M. Thackeray, Prog. Batteries and Battery Mater., 15 (1996)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0020】

本発明の目的は、先行技術の不都合の少なくとも 1 つを克服若しくは改善すること又は有用な別の選択肢を提供することである。

【0021】

特に好ましい形態の本発明の目的は、スーパーキャパシタ用の電極を被覆する手段であって、被覆は比表面積が比較的大きく且つ導電率が比較的良好であり、スーパーキャパシタが高速充放電サイクル中に比較的大きい比静電容量を維持することを理想的に可能とする、手段を提供することである。

【0022】

本発明の更なる利点は、本発明の電着プロセスを用いて電極を提供することである。本発明の電着プロセスにとって好ましい基材は白金であるが、任意のその他の好適な基材が使用され得、特に好適な候補にはチタン及び導電性ガラスが含まれる。

【0023】

文脈から明確にそうでないことが求められない限り、明細書及び特許請求の範囲において、「含む」等の語は、除外又は排他的な意味ではなく、包含的意味、すなわち「限定されるものではないが、～を含む」という意味で解釈されるものとする。

【0024】

具体例に言及して本発明を説明するが、当業者には、本発明が多くの他の形態で実施され得ることが理解されよう。

【課題を解決するための手段】

40

50

【0025】

本発明の第1の態様では、作用電極上に金属酸化物をクロノアンペロメトリーで電着する方法であつて、

電気化学セル内に作用電極と、対極と、前記金属の陽イオン及び酸を含む電解液とを準備する工程；

前記電気化学セル内で前記作用電極、前記対極、及び前記電解液を作動可能に連結する工程；

1以上の所定のクロノアンペロメトリーステップ電圧を前記電気化学セルに所定の期間印加することにより、前記作用電極上に前記金属酸化物を電着する工程

を含む方法が提供される。

10

【0026】

本発明において用いられる「作用電極」という用語は、その上で電着が起こる基材を意味することが意図される。

【0027】

一実施形態では、前記金属は遷移金属からなる群から選択される。より好ましくは、前記金属は、マンガン、チタン、及びルテニウムからなる群から選択される。好ましい実施形態では、前記金属酸化物は二酸化マンガンである。

【0028】

一実施形態では、前記作用電極は、白金、チタン、及び導電性ガラスからなる群から選択される。好ましくは、前記作用電極は白金ディスク作用電極である。一実施形態では、前記対極は炭素ロッド対極である。

20

【0029】

一実施形態では、前記電解液は金属陽イオン／酸電解液である。好ましくは、前記電解液は、前記金属陽イオンを約0.001～約1.0Mの濃度で含む。一実施形態では、前記金属陽イオンはMn²⁺である。一実施形態では、前記電解液は、前記酸を約1.0Mまでの濃度で含む。好ましくは、前記酸はH₂SO₄である。好ましい実施形態では、前記電解液はMnSO₄ / H₂SO₄溶液である。

【0030】

一実施形態では、前記方法は約0～約40で行われる。好ましくは、前記方法は実質的に周囲温度で行われる。

30

【0031】

一実施形態では、前記所定の期間は約5～約60秒間である。好ましくは、前記所定の期間は約30秒間である。

【0032】

特に好ましい実施形態では、作用電極は白金であり、対極は炭素であり、所定の期間は約30秒間であり、電解液は0.001M MnSO₄ / 0.1M H₂SO₄であり、1以上の所定のクロノアンペロメトリーステップ電圧を電気化学セルに印加することにより、白金作用電極の表面に二酸化マンガンの薄層が被覆される。得られた被覆された電極は、静電容量が約2000～約4000F/gであることが見出された。

40

【0033】

一実施形態では、前記電解液は前記電着の前にコンディショニングされる。好ましくは、前記電解液のコンディショニングは、前記液を湿潤窒素ガスで約10分間脱気することによりなされる。

【0034】

一実施形態では、前記1以上の所定のクロノアンペロメトリーステップ電圧は、前記電解液中での参照電極を基準とした前記作用電極のリニアスイープボルタモグラムの分析から選択される。

【0035】

一実施形態では、前記参照電極は飽和カロメル(SCE)参照電極である。好ましくは、前記電解液中での前記作用電極の前記リニアスイープボルタモグラムは、5mV/sで

50

開回路電圧から 1 . 6 V で得られる。

【 0 0 3 6 】

一実施形態では、前記 1 以上の所定のクロノアンペロメトリー・ステップ電圧は、非拡散律速の電圧範囲及び拡散律速の電圧範囲から選択される。

【 0 0 3 7 】

一実施形態では、前記 1 以上の所定のクロノアンペロメトリー・ステップ電圧は、非拡散律速の電圧範囲における少なくとも 1 つ及び拡散律速の電圧範囲における少なくとも 1 つを含む。好ましくは、前記 1 以上の所定のクロノアンペロメトリー・ステップ電圧は、非拡散律速の電圧範囲における 2 つ、および、拡散律速の電圧範囲における 2 つを含む。一実施形態では、前記 1 以上の所定のクロノアンペロメトリー・ステップ電圧は、電解液に応じて定まる。

10

【 0 0 3 8 】

一実施形態では、前記金属酸化物の電着が起こる電圧は、前記電解液中の前記陽イオンの濃度及び前記酸の濃度の両方に依存する。

【 0 0 3 9 】

一実施形態では、前記金属陽イオンは比較的低濃度で存在し、前記酸は比較的高濃度で存在し、前記ステップ電圧は非拡散律速の範囲内にある。最も好ましくは、前記金属陽イオンは約 0 . 0 1 M の濃度の Mn²⁺ であり、前記酸は濃度が約 0 . 1 M の H₂SO₄ であり、前記ステップ電圧は 1 . 0 5 V である。

20

【 0 0 4 0 】

本発明の第 2 の態様では、本発明の第 1 の態様に係るクロノアンペロメトリー電着法により金属酸化物で被覆された作用電極が提供される。

【 0 0 4 1 】

本発明の第 3 の態様では、本発明の第 1 の態様に係るクロノアンペロメトリー電着法により金属酸化物で被覆された電極を含むエネルギー貯蔵ユニットを有する電気デバイスが提供される。

【 0 0 4 2 】

本発明の第 4 の態様では、金属酸化物で被覆された、比静電容量が約 1 3 0 0 F / g より大きい電極が提供される。好ましくは、前記比静電容量は約 2 0 0 0 ~ 約 4 0 0 0 F / g である。

30

【 0 0 4 3 】

一実施形態では、前記金属酸化物は二酸化マンガンである。別の実施形態では、前記電極は白金、チタン、又は導電性ガラスである。好ましくは、前記電極は白金である。

【 0 0 4 4 】

一実施形態では、前記金属酸化物は約 4 0 nm の厚さで前記電極上に被覆される。一実施形態では、前記金属酸化物は比較的多孔質である。好ましくは、前記金属酸化物は、約 4 . 0 g / cm³ 未満の密度で前記電極上に被覆される。

【 0 0 4 5 】

一実施形態では、前記金属酸化物の比表面積 (BET) は 1 0 0 0 m² / g 以上である。好ましくは、前記金属酸化物の比表面積 (BET) は約 1 3 0 0 m² / g である。

40

【 0 0 4 6 】

本発明の第 5 の態様では、スーパー・キャパシタにおいて使用するための電極であって、金属酸化物で被覆されており、比静電容量が約 1 3 0 0 F / g より大きい電極が提供される。好ましくは、前記比静電容量は約 2 0 0 0 ~ 約 4 0 0 0 F / g である。

【 0 0 4 7 】

一実施形態では、前記金属酸化物は二酸化マンガンである。別の実施形態では、前記電極は白金、チタン、又は導電性ガラスである。好ましくは、前記電極は白金である。

【 0 0 4 8 】

一実施形態では、前記金属酸化物は約 4 0 nm の厚さで前記電極上に被覆される。一実施形態では、前記金属酸化物は比較的多孔質である。好ましくは、前記金属酸化物は約 4

50

.0 g / cm³ 未満の密度で前記電極上に被覆される。

【0049】

一実施形態では、前記金属酸化物の比表面積（BET）は1000 m² / g以上である。好ましくは、前記金属酸化物の比表面積（BET）は約1300 m² / gである。

【0050】

本発明の第6の態様では、金属酸化物で被覆されており、電気デバイスにおいて使用された時に比静電容量が約1300 F / gより大きい電極が提供される。好ましくは、前記比静電容量は約2000～約4000 F / gである。

【0051】

本発明の第7の態様では、基材とその上に遷移金属の被覆とを含む電極であって、前記被覆の厚さが約40 nmであり、前記被覆の比表面積（BET）が1000 m² / g以上である、電極が提供される。

【0052】

一実施形態では、前記電極の比表面積（BET）は約1300 m² / gである。別の実施形態では、前記金属酸化物は二酸化マンガンである。

【0053】

本発明の第8の態様では、本発明の第1の態様に係るクロノアンペロメトリー電着法によって金属酸化物で被覆された作用電極の静電容量を決定する方法であって、

前記作用電極をサイクル電解液に作動可能に連結する工程；

前記作用電極を、第2の所定の期間平衡化する工程；及び

前記作用電極を、開回路条件下で所定の回数サイクルさせることにより、前記静電容量の計算を可能にするデータを得る工程

を含む方法が提供される。

【0054】

一実施形態では、前記サイクル電解液は第2の電気化学セル内にある。一実施形態では、前記作用電極は、前記平衡化工程の前に洗浄（cleanse）される。好ましくは、前記洗浄は、すすぎ工程及び乾燥工程を含む。

【0055】

一実施形態では、前記第2の所定の期間は約1時間である。別の実施形態では、前記サイクル電解液は、窒素でバージされた0.5 MのNa₂SO₄である。

【0056】

一実施形態では、前記開回路条件は、飽和カロメル参照電極に対して約0～約0.8 Vの電圧範囲で、5 mV / sで、炭素対極に対して少なくとも50回のサイクルを含む。一実施形態では、前記データはボルタモグラムの形態である。

【0057】

添付の図面を参照して以下に例としてのみ本発明の好ましい実施形態を記載する。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】電気化学セルの模式図である。作用電極（白金）は「WE」、対極（炭素）は「CE」、参照電極（飽和カロメル電極）は「RE」と表記されている。ガス出入り口ポートは、湿潤窒素ガスで電解液を脱氣するためのものである。

【図2】0.1 M Mn²⁺ (MnSO₄として) 及び0.001～0.1 Mの種々の濃度のH₂SO₄中における白金作用電極の掃引から得られたりニアスイープボルタンメーターの例を示す図である。

【図3】本発明に係る二酸化マンガンの電着に提唱される機構経路（以下の経路A、B、及びC参照）を示す図である。実際には3つ全ての組合せであると考えられる。

【図4】電解質が0.001 M H₂SO₄中の0.1 M Mn²⁺ (MnSO₄として) である場合に得られたクロノアンペロメトリーデータの典型的な例を示す図である。0.95及び1.05 Vへのステップは活性化律速（activation-control）であり、1.15及び1.25 Vへのステップは物質輸送律速（mass transfer）である。

10

20

30

40

50

ransport-controlled) であった。

【図5】クロノアンペロメトリー析出中(期間 = 30秒間)に通過した電荷の量の例を示す図である。この場合では、電解質は、種々の量の Mn²⁺(0.001~1.0M、MnSO₄として)及び0.01M H₂SO₄からなる。

【図6】本発明に従って作製された電着二酸化マンガン電極の典型的なボルタモグラムである。

【図7】本発明に従って白金電極上に電着された二酸化マンガンのサイクル寿命の例(サイクル数に対する静電容量)を示す図である。

【図8a】Mn²⁺濃度に応じて、電着された二酸化マンガン試料の50サイクル目における比静電容量を示す図である(0.001M)。
10

【図8b】Mn²⁺濃度に応じて、電着された二酸化マンガン試料の50サイクル目における比静電容量を示す図である(0.01M)。

【図8c】H₂SO₄濃度に応じて、電着された二酸化マンガン試料の50サイクル目における比静電容量を示す図である(0.1M)。

【図9】本発明に従って作製された白金電極上の二酸化マンガン電着物の静電容量に対する析出温度の影響を示す図である。

【図10】比静電容量への析出時間の影響を示す図であり、本発明の比較的短期間の析出で比較的最適化された静電容量が得られることを確認する図である。

【図11】塩基性及び酸性の電解質中におけるマンガン放出メカニズムの模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0059】

添付の図面の図1を参照して以下に本発明の好ましい実施形態を例としてのみ説明する。図中、電着に用いられるセルは、機械加工されたPTFE製の蓋を備えた250mLのガラスビーカーからなる。電極はエポキシボディ白金ディスク作用電極(WE)(1.325cm²)、炭素ロッド対極(CE)、及び飽和カロメル参照電極(RE)であり、特に断りのない限り、全ての電圧はREに対して報告される。温度は周囲温度(すなわち22.0±0.5)であるが、これは氷水浴を用いて0.0±0.5又はサーモスタットで制御された加熱ジャケットを用いて約40に変化され得る。

【0060】

作用電極を最初に酸性過酸化水素(0.1M H₂SO₄+10%H₂O₂)浴中で清浄化して前の実験からの残留二酸化マンガンを除いた。次いで、1μmのアルミナ粒子で被覆された湿った布で約2分間こすることにより白金を磨いた。次いで、ミリQ超純水で電極を十分にすすいで付着したアルミナ粒子を除いた後、糸くずのでないティッシュペーパー(lint-free tissue)でパッティングして乾燥させた。次いで、清浄な作用電極を対極及び参照電極と共に電気化学セル中に配置し、湿潤窒素ガスで10分間脱気した0.01M MnSO₄及び0.1M H₂SO₄の電解液を、電解液、WE、CE、及びREそれぞれがセル内で作動可能に連結されるように添加した。

【0061】

好適なクロノアンペロメトリーステップ電圧を特定するために、開回路電圧から1.6Vまで5mV/sで、電解液中のWEのリニアスイープボルタモグラムを行った。得られたボルタモグラムを分析し、適切なステップ電圧を選択した：非拡散律速の電圧範囲において2つ(すなわち0.95及び1.05V)及び拡散律速の電圧範囲において2つ(すなわち1.15及び1.25V)。選択されるクロノアンペロメトリー電圧はMn²⁺濃度及び酸濃度の両方に応じて定まる。

【0062】

ステップ電圧を決定した後、WEを清浄化し、その後、セルに戻した。次いで、開回路電圧から、前に特定したステップ電圧の1つへと、約30秒間、WE電圧をステップすることによりクロノアンペロメトリーを行い、白金WE上に二酸化マンガンの電着を行った。その後、WEをセルからすぐに取り出し、ミリQ水で十分にすすいでついてきた電解液を除いた後、糸くずのでないティッシュペーパーでパッティングして乾燥させた。

10

20

30

40

50

【0063】

次いで、被覆されたWEを、窒素でページされた0.5M Na₂SO₄を含む第2の同様なセルに直接浸し、開回路条件下で1時間平衡化させた。その後、再度炭素CE及び飽和カロメルREを用いて、二酸化マンガンで被覆されたWEを、REに対する電圧範囲0.0~0.8Vで5mV/sで少なくとも50回サイクルさせた。

【0064】

得られた二酸化マンガンで被覆されたWEは、1300F/gより大、典型的には約2000~4000F/gの優れた比静電容量を有することが見出された。

【実施例】

【0065】

10

本実施例で使用される主な材料は、MnSO₄·H₂O(シグマ・アルドリッヂ社製；>99.5%)、濃H₂SO₄(シグマ・アルドリッヂ社製；>98%)、及びNa₂SO₄(シグマ・アルドリッヂ社製；>99%)である。これらの化学物質から得られる全ての溶液はミリQ超純水(抵抗が18Mより大)を用いて作製された。二酸化マンガン電着は、組成範囲が0.001~1.0M Mn²⁺及び0.0~1.0M H₂SO₄を網羅する電解質のマトリックスから行った。電着された二酸化マンガン試料のスーパーキャパシタ電極としての性能を評価するために、0.5M Na₂SO₄の電解質を用いた。

【0066】

20

電着に用いたセルの模式図を図1に示す。このセルは、機械加工されたPTFE製の蓋を備えた250mLのガラスビーカーからなる。使用された電極は、エポキシボディ白金ディスク作用電極(1.325cm²)、炭素ロッド対極、及び飽和カロメル参照電極(SCCE)であり、特に断りのない限り、全ての電圧はSCCEに対して報告される。ほとんどの実験は周囲温度(22.0±0.5)で行ったが、少数の実験は氷水浴中にて0.0±0.5で又はサーモスタット制御された(±1)加熱ジャケットを用いて高温を行った。

【0067】

30

全ての電着実験の前に、酸性過酸化水素(0.1M H₂SO₄+10%H₂O₂)浴中で白金電極を化学的に清浄化して、前の実験からの残留二酸化マンガンを除いた。次いで、1μmのアルミナ粒子で被覆された湿った布でこすることにより白金を機械的に磨いた(2分間)。その後、ミリQ超純水で電極を十分にすすいで付着したアルミナ粒子を除いた後、糸くずのないティッシュペーパーでパッティングして乾燥させた。次いで、清浄な白金電極を、対極と、参照電極と、湿潤窒素ガスで10分間脱気しておいたMnSO₄/H₂SO₄電解質と共に電気化学セル中に配置した。

【0068】

40

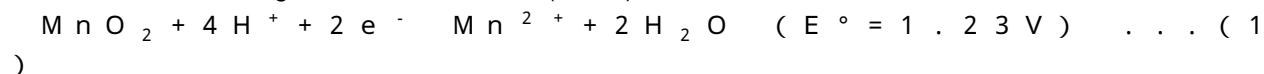
本発明者は、クロノアンペロメトリーを用いて二酸化マンガンを基材上に電着させた。最初に好適なクロノアンペロメトリーステップ電圧を特定するために、Echemソフトウェアにより制御されたパークリンエルマー社(Perkin-Elmer)製のVMP16チャネルポテンシオスタットを用いて開回路電圧から1.6Vまで5mV/sで、選択された電解質中の白金のリニアスイープボルタモグラムを行った。このボルタモグラムから、適切なステップ電圧が、非拡散律速の電圧範囲において2つ、拡散律速の電圧範囲において2つ選択された。二酸化マンガンの電着が起こる電圧は電解質中のMn²⁺濃度及び酸濃度の両方に依存するので、選択されるクロノアンペロメトリー電圧は電解質に応じて異なった。ステップ電圧を決定した後、白金電極を清浄化し、その後、電着セルにもとした。次いで、白金電極電圧を、OCVから、前に特定したステップ電圧の1つまで、適切な時間(通常30秒間)ステップすることにより、クロノアンペロメトリー実験を行った。その後すぐに、白金電極を電気化学セルから取り出し、ミリQ水で十分にすすいでついてきた電解質を除いた後、糸くずのないティッシュペーパーでパッティングして乾燥させた。次いで、窒素でページされた0.5M Na₂SO₄を含む第2の同様な電気化学セルに直接浸し、開回路条件下で1時間平衡化させた。その後、再度炭素対極及び

50

SCE 参照電極を用いて、二酸化マンガン電極を、SCE に対して 0.0 ~ 0.8 V の電圧範囲で 5 mV / s で少なくとも 50 回サイクルさせた。

【0069】

測定された析出ボルタンメトリー挙動の典型例を図 2 に示す。観察されたボルタンメトリー波は酸素の放出と重なる Mn^{2+} から MnO_2 への酸化に相当する。これは、2つの酸化還元半反応の E° 値が同じであるとした場合に予測されたものであった [M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston (1974)] ; すなわち、



【0070】

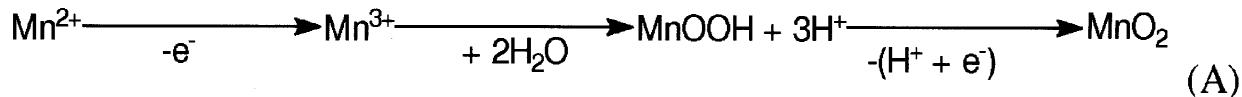
文献ではこれらの条件下で生じる相は準安定な $-MnO_2$ であると記載されているが [C. B. Ward, A. I. Walker and A. R. Taylor, *Prog. Batt. Batt. Mater.*, 11 (1992) 40]、 MnO_2 / Mn^{2+} 酸化還元対の E° 値からは、生じる二酸化マンガン相として熱力学的に安定な $-MnO_2$ が推定される。図 2 を参照すると、両方の酸化還元プロセスにおいて、電圧がより正の値側へシフトしており、更に、特に MnO_2 / Mn^{2+} 酸化還元対において、ピーク電流が減少していた。高電圧側へのシフトは、各半反応についてネルンストの式を考慮することで理解される。しかし、ピーク電流の減少はそれほど単純ではなく、二酸化マンガンの電着メカニズムを考慮する必要がある。

【0071】

二酸化マンガンの電着に関する文献には、使用される実験条件、すなわち電解質組成 (Mn^{2+} 及び H_2SO_4 の濃度)、温度、及び電流密度に応じてプロセスが取り得る 3 つの潜在的機構経路があることが示されている。図 3 にこれらの経路の概要を示す。電着プロセスの第 1 のステップは、 Mn^{2+} から Mn^{3+} への酸化であると受け入れられている。これに続き、電解質中での Mn^{3+} の挙動により、全体のプロセスがとる主な機構経路(以降、経路 A、B、及び C)が決まる。

【0072】

【数 1】

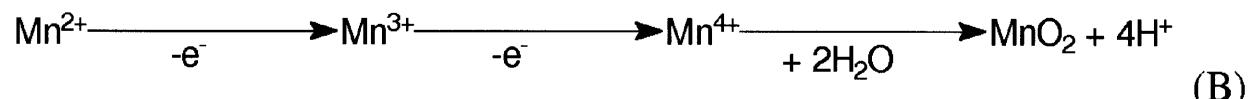


【0073】

経路 A では、可溶性の Mn^{3+} は、非錯化水性溶媒中で準安定性であり、加水分解して固体の $MnOOH$ を形成し、これは電極表面に析出する。次いで、 $MnOOH$ は、トポタクティックな固体状態酸化を受けて MnO_2 を形成することができる。このメカニズムは、弱酸性条件中等の可溶性 Mn^{3+} が不安定な条件下で起こりやすい。更に、生じる $MnOOH$ の構造により、得られる MnO_2 の構造が決まると考えられている。

【0074】

【数 2】



【0075】

経路 B では、最初の Mn^{2+} から Mn^{3+} への酸化プロセスの後、もう 1 つの 1 電子酸化プロセスにより Mn^{4+} が形成され、良好な錯化リガンドを含まない水性電解質中で可

10

20

30

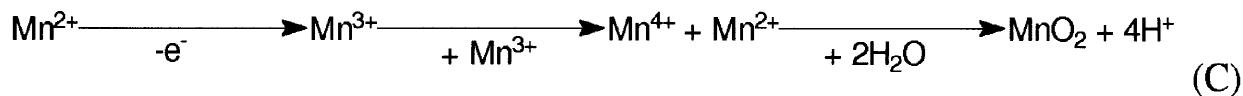
40

50

溶性 Mn⁴⁺ 種の存在が報告されていないことから、これはすぐに加水分解して電極上に MnO₂ を析出させる。使用する走査速度に関わらず、2つの連続する酸化還元プロセスを示す電気化学的証拠がない（図 2 参照）ことを考えると、この経路が存在するかどうかは疑問である。

【0076】

【数3】



10

【0077】

経路 C では、最初の酸化ステップで生じた準安定 Mn³⁺ の寿命は、別の Mn³⁺ イオンと反応し且つ不均化して Mn²⁺ 及び Mn⁴⁺ を形成するのに十分な長さであり、後者はすぐに加水分解して電極表面上に MnO₂ を析出させる。これらの電解質条件は通常、より高い酸濃度の電解質を含む。

【0078】

これらの良く描寫された機構経路にも関わらず、得られた二酸化マンガンが生じるには、実際、経路 A、B、及び C が組み合わさって起こっているようである。得られた二酸化マンガンの結晶構造及び形態は、電解質の条件及び優勢なメカニズムに応じて定まる。

20

【0079】

調べた各電解質のリニアスイープボルタンメトリーデータ（例えば図 2）から、4つのステップ電位を選択した：ピーク電圧より低い電圧で2つ、この場合、反応速度論は活性化律速である；及びピーク電圧を超える電圧で2つ、この場合、反応速度論は物質輸送律速である（場合によっては移動が寄与するが主に拡散）。得られたクロノアンペロメトリーデータの典型例を図 4 に示す。この場合は、0.001 M H₂SO₄ 中の 0.1 M Mn²⁺ についてのものである。

20

【0080】

異なる条件で製造した電極間で比較ができるように、電極表面上に析出される二酸化マンガンの質量を決定する必要がある。最も明確なアプローチは、クロノアンペロメトリー析出中に通過する電荷量を数値積分した後、二酸化マンガンの質量に変換することにより決定することである。図 5 は、化学量論的二酸化マンガンが生成物であると仮定した、クロノアンペロメトリー析出中に析出される二酸化マンガンの理論的質量の例を含む。更に、二酸化マンガン密度を 4.0 g / cm³ とし、高密度の析出物が生成すると仮定すると、0.05 C の電荷通過（22.5 μg の MnO₂）に対して電極の厚さは約 40 nm である。電極の多くの化学的、電気化学的、及び形態学的特徴が理想的挙動から逸脱するため、これらの計算はおおまかに概算でしかないと考えるべきである。

30

【0081】

最初に、ほとんどの二酸化マンガン試料が自然には非化学量論的であるということは周知であり、このことは、Mn (IV) が存在する唯一の酸化状態でない場合、構造中に電荷のバランスを取る何らかの形態の対イオンも存在するに違いないということを意味する。例えば、図 3 の経路 A では、Mn (III) 種の MnOOH は、構造中にプロトンが含まれて Mn (IV) ではなく Mn (III) を補償している中間体である。多くの場合、特により低いクロノアンペロメトリーステップ電圧で、部分的酸化が起こり得る。このことは、構造中にかなりの比率の Mn (III) が存在し得ることを意味する。更に、本発明者が使用する電着電解質では、プロトン置換により電荷が補償されている可能性が非常に高い。確かに、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンを含む電解質中で、それらはホストの二酸化マンガンの構造中に極めて容易に取り込まれ得る [V. M. Burns, R. G. Burns and W. K. Zwicker, Proc. MnO₂ Symp., Vol. 1, Eds. A. Kozawa and R. J. Brodd (1975) 288. R. G. Burns and V. M. Burns, Proc. MnO₂ Symp., Vol. 1, Eds. A.

40

50

Kozawa and R. J. Brodd (1975) 306. R. G. Burns and V. M. Burns, Proc. MnO₂ Symp., Vol. 2, Eds. B. Schumm, H. M. Joseph and A. Kozawa (1980) 97]。二酸化マンガン構造中への陽イオン置換の正味の効果は、分子量、したがって析出物の質量を増大させることである。二酸化マンガンは更に、比較的水和した種であることが知られており、例えば加熱によりプロトンが除去され、これは構造水と見なされている。更に、二酸化マンガン表面は親水性でもあり、このことは、大気水を非常に効果的に吸着及び保持することを意味する。析出物の分子量に直接関係しないが、この表面結合水は電極材料の質量に寄与する。

【0082】

特により高いステップ電圧で、二酸化マンガンの電着が酸素の発生と重複していることも図2に示されている。したがって、クロノアンペロメトリー実験中に通過した電荷の一部は酸素の発生に使われ、電極の最終的な質量には寄与しない。このような状況下で、計算される質量は、実際の析出物質量よりも大きくなる。同様に、二酸化マンガンの優勢な電着メカニズムも、得られる析出物質量に劇的な影響を有し得る。図3に記載されているメカニズムのそれぞれにおいて、加水分解するか不均化及び加水分解して電極表面上に析出し得る種を形成する可溶性中間体が必要となるステップがある。当然、この加水分解又は不均化プロセスの電極表面に対する場所は、電極上に析出するマンガンの割合の決定において重要である。中間体の寿命が比較的長い場合、中間体は加水分解又は不均化の前に電極表面から拡散又は移動して離れ得、このことは析出物から事実上失われることを意味する。したがって、電荷効率は100%未満となり、析出する質量は予想より少なくなる。

【0083】

形態学的に、生成した二酸化マンガンは高密度な析出物を形成しないと考えられる。バルク電着二酸化マンガンは、本発明に従って生成された薄膜と異なり、BET表面積が10~100m²/gであり得、この表面の大部分に細孔、特にミクロ孔が存在する。更に、化学的に析出させた二酸化マンガンは、BET表面積が更に大きい傾向がある。熱的方法を用いて生成された最も高密度な形態の二酸化マンガン(- MnO₂; 5.1 g / cm³ [G. Aylward and T. Findlay, SI Chemical Data, 6th Edition, John Wiley & Sons (2008)])でさえ、BET表面積は依然として約10m²/gと大きい。したがって、高い可能性で、本発明に従って生成された材料の薄膜は非常に多孔性であり、そうでない場合に予想されるよりもはるかに厚い析出物になる。最終的に、多孔性であることで、より多くの表面積が電解質に曝されるので、多孔性はスーパーキャパシタの性能に有益である。

【0084】

本発明者は、構造分析又はイメージングでは二酸化マンガンを析出させた電極をめっき電解質から取り出して乾燥させる必要があるが、この時に材料の特性が変化し、構造的及び形態学的な測定に問題が生じるという単純な理由により、本発明に従って作製された析出物の形態又は結晶構造の特徴解析は試みなかった。二酸化マンガン試料を調製し、その後乾燥させた時に、その形態、特に材料の多孔度の特徴が劇的に変化し、かなり減少することが文献で示唆されている。更に、二酸化マンガンの表面化学、例えば表面結晶化、水和、反応性、結合極性等に対する乾燥の影響は比較的知られていない。

【0085】

析出後、二酸化マンガン被覆白金電極を電解槽から取り出し、ミリQ超純水で十分に洗浄し、パッティングにより乾燥させ、その後すぐに、サイクル電解質を含む電気化学セルに移した。1時間平衡化した後、電極を動電位的にサイクルにかけて性能を評価した。図6は、電着された二酸化マンガン電極から得られた典型的なボルタモグラムを示す図であり、その見た目はスーパーキャパシタの電極材料で期待されるものである。各サイクル中にアノード及びカソードを通過した電荷を決定した後、静電容量に変換した。

【0086】

図7は、検討したサイクル寿命の間に静電容量がどのように変化したかの典型例を示す

10

20

30

40

50

図である。静電容量はサイクルと共にわずかに増加し、これは、材料の細孔中への電解質の浸透が増加した結果又は還元により起こる構造的拡大のために二酸化マンガンが機械的にいくらか分解された結果、電解質に曝される表面が漸進的に発達したためであると考えられる。後者の場合、サイクル完了後、析出物の白金基材への付着が失われた証拠はなかった。二酸化マンガンの電着に全電荷が関わったと仮定して計算される電極の比静電容量が非常に大きいことも図7から明らかである。

【0087】

図8は、製造された全電極の比静電容量データを含む。上記と同様に、達成された比静電容量は、以前に文献で報告されている比静電容量をはるかに上回る [S. C. Pang, M. A. Anderson and T. W. Chapman, J Electrochem. Soc, 147(2) (2000) 444]。理論値から変わり得る質量の誤差の範囲内でも、達成された静電容量は相当大きい。検討した電解質のマトリックスを、対応する静電容量と併せて考慮すると、本発明者が用いた条件下で、比較的高濃度のH₂SO₄及び比較的低濃度のMn²⁺を用いた時に、更にステップ電圧が物質輸送律速ではなく活性化律速の範囲内にある時に、最も大きい静電容量を得ることができると結論づけることができる。
10

【0088】

この挙動を説明するためには、最初に、電解質がアクセス可能な析出物の比表面積が、得られた静電容量に比例すると仮定する必要がある。電着された二酸化マンガンの試料は全て同様な電解質から得られたものであるので、これらの材料の化学的性質は同様であると予想される、すなわち、別の試料と比較してある試料の表面の化学的性質に影響を与える異なる異種陽イオンが存在しないと予想され、同じ理由で材料の結晶構造も同様であると予想されるため、上記の仮定は妥当である。したがって、これらの電着条件で最も大きい表面積の析出物が得られると考えられる。
20

【0089】

H₂SO₄濃度がより高い電解質では、可溶性Mn³⁺中間体の安定性がより大きいことが示されており、このことは、加水分解又は不均化の前の寿命がより長いことを意味する。より高濃度のH₂SO₄を用いることにより更に、支持電解質が提供され、その結果、Mn²⁺の物質輸送が拡散及び移動（これは輸送をより速くする）の組合せよりも主に拡散により起こる。また、低濃度Mn²⁺の使用もやはり、電極表面への拡散による物質輸送が比較的遅くなることを意味する。活性化律速の析出電圧と組み合わせた場合も、物質輸送の駆動力（バルク電解質と電極表面の間の活性化勾配）がそれほど大きくななく、Mn²⁺が電極表面に到着する速度も遅くなる。
30

【0090】

併せて、システムの上記特徴のそれぞれは、最高の性能の電極を得るために、したがつて表面積が最大の電極を得るために、電極表面へのMn²⁺の物質輸送が可能な限り遅くなければならないことを示している。これらの状況下での二酸化マンガンの成長メカニズムについては、結晶核形成が優勢であることで、構造中の細孔が埋まってより高密度の析出物となる前に最大の表面積が得られるようである。

【0091】

これらの仮説を裏付けるために、0.01MのMn²⁺を含む0.1MのH₂SO₄の電解質及び活性化律速のステップ電圧を用いて、周囲温度よりも低い温度及び高い温度の両方（すなわち0及び40）で、一連の電着実験を行った。当然ながら、より低い温度で物質輸送の拡散係数はより小さくなり、高温ではその逆である。
40

【0092】

図9の静電容量データに示されるように、温度を下げることにより物質輸送を遅くすると、得られる静電容量を増加させる効果があり、これは物質輸送及び形態に関する本発明者の理論を裏付けている。更に、温度を上げることで、形成中の析出物中で結晶の成長速度を速めることも可能であり得る。当然ながら、これには、利用可能な比表面積及びしたがって静電容量を低下させる効果もある。

【0093】

10

20

30

40

50

電着中の結晶成長のメカニズムを調べるために行った別の実験群では、種々の期間二酸化マンガンを析出させ、その後、得られた電極から得られる静電容量を測定した。再度、0.01MのMn²⁺を含む0.1MのH₂SO₄の電解質及び活性化律速ステップ電圧を用いて、10秒～5分の種々の時間、二酸化マンガンの電着を行った。得られた静電容量データを図10に示す。析出時間が長くなても二酸化マンガンの電着が同じ様式で続いた場合、一定の比静電容量が期待される。静電容量が低下する事実は、利用可能な表面積も時間と共に減少することを示している。前述したように、電着条件の効果の分析後、析出の初期段階では結晶の核形成が明らかに優勢である。しかし、時間が経過するにつれて、二酸化マンガンは、より多くの結晶の核となって表面積を増やすのではなく、細孔を埋める又は閉じるような様式で析出し、利用可能な表面積を制限する。これは、最初に析出した結晶の結晶成長によるものであるか、細孔内での核形成によるものであり得る。

10

【0094】

スーパーキャパシタ電極材料の主な特性は、急速な可逆的表面酸化還元反応を受ける能力である。電気化学的サイクル中の、二酸化マンガンの酸化還元の化学的性質は非常に複雑であり、電解質が酸性、塩基性、又は中性である場合で異なる反応が現れる。これらのプロセスの概要を図11に模式的に示す。塩基性電解質中では、最初に二酸化マンガンにプロトンが挿入される。ほとんどの相の二酸化マンガンで、その後、生成したMn(III)種が可溶化する。例外は、バーネサイト相であり、これはプロトン挿入により格子ひずみが増大する結果、構造的再編成を受けて電気化学的に不活性なMn₃SO₄を形成する。挿入が起こる程度()は、二酸化マンガンの相及びその構造を介してプロトンを輸送する能力に依存する。しかし、Mn(III)可溶化の程度は、二酸化マンガン表面での放電深度及び電解質中の塩基濃度に依存する。例えば、-MnO₂はその構造全体にプロトンを非常によく挿入及び分散させることができ、そのため、可溶化が起こり得る前に0.9。しかし、-MnO₂はプロトンのホストとして劣っており(poor)、このことは、表面組成はMnOOH_{0.9}に近いがその全体的放電深度がかなり低いことを意味する。いずれの場合でも、次のステップの可溶化は、より濃縮された塩基性電解質(例えば7M)により促進され、実際、1Mに濃縮された電解質中でも起こる溶解は非常にわずかである。電極電圧が好ましい低さであれば、可溶性Mn(III)はMn(II)に還元され得、これは電極全体にMn(OH)₂としてすぐに析出する。起こる可溶化が非常にわずかである場合でも、Mn(OH)₂は本質的に絶縁体であるので、この第2の電子還元は活性材料表面上で非常にわずかではあるが起こり得る。可溶化は基本的に、不動態化が起こる前の電極全体へのMn(OH)₂の分散を促進する。理想的状況下でさえ、この第2の電子還元効率は約40%でしかない。

20

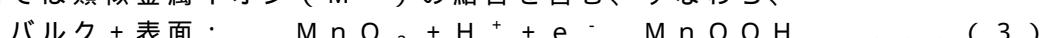
【0095】

塩基性電解質中と酸性電解質中の二酸化マンガンの還元には多くの類似点がある。第1ステップはやはりプロトン挿入であり、その後、複数の異なる経路が続いてMn²⁺が形成され、これは酸性電解質中で可溶性である。選択肢としては、(i) 固体Mn(III)種の直接還元；(ii) Mn(III)の可溶化及びその後の可溶性Mn(II)への還元；又は(iii) 可溶性Mn(III)の不均化による可溶性Mn(II)及び不溶性Mn(V)(MnO₂として)の形成、が含まれる。いずれの場合でも、可溶性Mn(II)の形成は、電極表面の不動態化が避けられるため、幾分有益である。しかし、これはかなりの悪影響を与える電気活性イオンを電解質中に放出する。

30

【0096】

中性電解質中では、二酸化マンガンが受ける還元メカニズムは、これらの条件下でMn(II)又はMn(III)種のどちらも適切な溶解性を有さないことから、酸性及び塩基性でのメカニズムの中間且つ幾分短縮されたものである可能性が最も高い。したがって、二酸化マンガンは1電子還元のみを受け、これは、バルクではプロトン挿入を含み、表面では類似金属イオン(M⁺)の結合を含む、すなわち、



40



50

と考えるのが妥当である。

【0097】

H⁺ 及び Li⁺ より大きな金属が二酸化マンガン構造中に挿入されることについての文献中による証拠は説得力がない。このプロセスの理論的静電容量は、出発材料を化学量論的な二酸化マンガン（ほとんどの場合はそうではなく、化学量論を低下させる、より低い価数のマンガンイオン、陽イオンの空格子点、及び異種金属イオンが存在する）とし、電位窓を 0.8 V と仮定した場合、1386 F/g である。本発明に従って測定される静電容量はこれより実質的に大きいことから、他の何らかの様式で電荷が電極内に貯蔵される必要がある。当然ながら、急速な酸化還元プロセスの発生に続いて二酸化マンガン - 電解質界面の二重層に電荷が蓄えられている可能性がある。もしもそうであった場合、本発明の析出物の表面積は非常に大きくなり且つ / 又は固有の電荷貯蔵容量 (F/cm²) は通常より大きくなる。

10

【0098】

表面積の点では、上記実験過程で電着された二酸化マンガンは、特に電着を行った時間が比較的短い場合、表面積が大きい可能性が高い。この証拠は図 10 に見られ、前述のように利用可能な表面積を効果的に閉じる既存の細孔内での結晶核形成のため、静電容量は析出時間と共に低下する。その場合、表面の比静電容量、例えば 15 μF/cm²、及び合計比静電容量 2000 F/g に対して、表面積は 1.3 × 10⁴ m²/g を超えると予想される。これほど大きな比表面積の二酸化マンガンは報告されたことがないので、本発明の電着された材料はより大きな表面積を有し得るもの、これほど大きいと仮定するのは現実的でない。前述の計算で表面比静電容量に使用される値は、多くの金属（及び炭素）電極 - 電解質系に一般的な値である。しかし、これは金属酸化物系には適切ではない可能性があり、その場合、表面のオキシド基の構造及び極性はかなり異なると予想される。このことを実証するために、二酸化マンガンについて文献で報告されている「典型的な」比静電容量の値が、比表面積 (BET) が約 120 m²/g の材料で約 180 F/g であることを考慮しなければならない。これは、150 μF/cm² の表面比静電容量と等しく、これは金属電極で仮定されるよりも 1 枝大きい。この値を仮定し、前述の計算を再度行うと、比表面積は約 1300 m²/g となり、これは幾分高いが非現実的ではない。

20

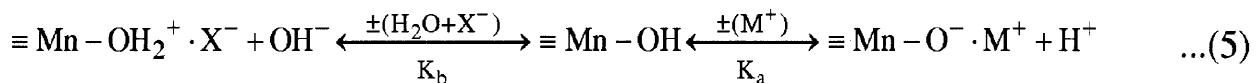
【0099】

この向上された比静電容量の源は、本発明者が以前に示した、水性環境中の二酸化マンガンの表面が、両性の挙動、すなわち

30

【0100】

【数 4】



（式中、K_a 及び K_b は酸性及び塩基性での平衡定数であり、X⁻ 及び M⁺ は一般的な陰イオン性及び陽イオン性の対電荷である）を示す比較的高濃度の表面ヒドロキシル基からなることに関連し得る。表面が酸性様式で振る舞うか塩基性様式で振る舞うかは、二酸化マンガンの結晶構造により決まり、特定の部位は K_a 及び K_b 並びに二酸化マンガンを浸す電解質の pH に依存して機能するが、その場合、ヒドロキシル基は電解質にプロトンを放出するか電解質からプロトンを引き抜く。これらの表面ヒドロキシル基が電荷貯蔵部位であり、表面を活性化又は不活性化する手段として溶液 pH を用いる代わりに電極電位を用いることができることは明らかである。例えば、電極電位をより負（陰極性）にすれば、二酸化マンガン上の表面ヒドロキシル基を極性化させることができ、その結果、これらは電荷平衡の手段として電解質からプロトン又は金属イオンを引き抜くことができる。このプロセスは、当然、電極に印加された電荷が二酸化マンガン - 電解質界面への道を大き

40

50

なオーム分極を受けずに見つける必要があるため、二酸化マンガンの導電率に依存する。更に、二酸化マンガン($-MnO_2$)の導電率は、少なくともバルク形態で、還元された時にかなり(約5桁)低下することが報告されている。しかし、本発明はナノスケールの析出物を使用しており、その場合に、バルクよりも導電経路長がはるかに短いことに基づくと、材料の導電率は問題ではないと考えられる。理想的なスーパーキャパシタ電極に典型的な図6のボルタモグラムから、低い導電率又は導電率変化が顕著でないのは明らかである。

【0101】

このモデルを用いて表面の比電荷を推定するためには、二酸化マンガンの結晶構造を再度参照しなければならない。最初に、構造中の1式単位の表面積($A_f ; m^2$)、すなわち、

【0102】

【数5】

$$A_f = \frac{2(a_0 b_0 + a_0 c_0 + b_0 c_0)}{N} \dots(6)$$

10

20

(式中、 a_0 、 b_0 、及び c_0 は、 $-MnO_2$ の斜方晶単位格子次元(それぞれ9.32、4.46、及び2.85)であり、Nは単位格子当たりの式単位の数である($-MnO_2$ ではN=4))を考慮する[V. M. Burns, R. G. Burns and W. K. Zwicker, Proc. MnO₂Symp., Vol. 1, Eds. A. Kozawa and R. J. Brodd (1975) 288. R. G. Burns and V. M. Burns, Proc. MnO₂ Symp., Vol. 1, Eds. A. Kozawa and R. J. Brodd (1975) 306. R. G. Burns and V. M. Burns, Proc. MnO₂ Symp., Vol. 2, Eds. B. Schumm, H. M. Joseph and A. Kozawa (1980) 97])。したがって、ここで、化学量論のMnO₂を仮定すると、この面積は合計2個の酸素イオンに関連し、酸素イオンはどちらも表面ヒドロキシル基の形成に関連すると考えられるので、酸素イオン1個当たりの表面積($A_o ; m^2$)、すなわち

30

【0103】

【数6】

$$A_O = \frac{A_f}{2} \dots(7)$$

が与えられる。ここで、

【0104】

【数7】

40

$$Q_{OH} = \frac{q_O}{A_O} \dots(8)$$

(式中、 q_O は表面酸素イオン上の電荷である)を用いて表面容量($Q_{OH} ; C / m^2$)を計算することができる。 q_O が電子の電荷($q_e = 1.6 \times 10^{-19} C$)と同じと仮定すると、二酸化マンガン表面に関連する合計静電容量は

【0105】

【数8】

$$C_T = \frac{Q_{OH}}{V} \quad \dots(9)$$

(式中、Vは電位窓である(0.8Vが想定される))で与えられる。これらの状況下でC_Tを計算すると約100μF/cm²となり、これは、表面ヒドロキシル基が全体の静電容量に寄与し得る可能性を明確に示すものである。しかし、この計算は個々の単位格子それぞれが電解質に曝されると仮定しているが、これは当然不可能であることに留意すべきである。単位格子のクラスターが規則的な10nm×10nm×10nmの結晶(約800個の単位格子、約3200式単位)を生じると想定すると、利用可能な面積は約20分の1に減少し、これは表面静電容量が約5μF/cm²に低下することを意味する。当然ながら、生じる結晶が針状又はレース状(lath e)である場合、これは電解質に曝される単位格子面に影響を与える、したがって、ヒドロキシル基の表面密度に影響を与える。

10

【0106】

更に、全てのオキシド陰イオンがヒドロキシル基を形成することができるという仮定に留意すべきである。これは、溶液中でマンガンがアコ錯体を形成する能力及びMn⁺-O⁻結合の固有の分極から考えて、おそらく妥当である。更に、この結合極性は、表面オキシドイオンが完全に電子電荷に関連し得るという仮定、すなわちマンガンと酸素の間の結合が自然の状態で本質的にイオン性であるという仮定(明らかに当てはまらない)にも影響を与える。マンガンと酸素の間の結合の共有結合性は、各酸素イオンに利用可能な総電荷(q_o)を低下させるように、したがって合計静電容量(C_T)を低下させるよう作用する。現時点で、この影響を推定することはできない。

20

【0107】

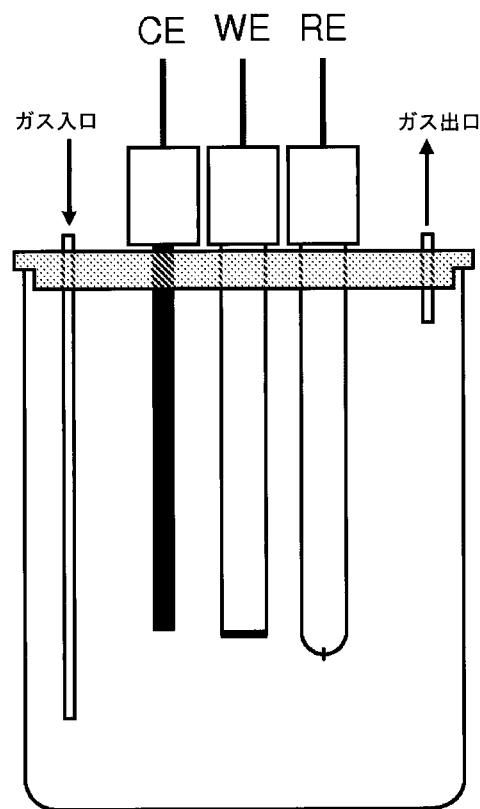
当業者には、広く記載される本発明の精神又は範囲から逸脱することなく、特定の実施形態中に示した本発明に対して多くの変更及び/又は改変が可能であることが理解されよう。本発明を具体例に言及して説明したが、本発明は多くの他の形態でも具体化することができることが当業者には理解されよう。

30

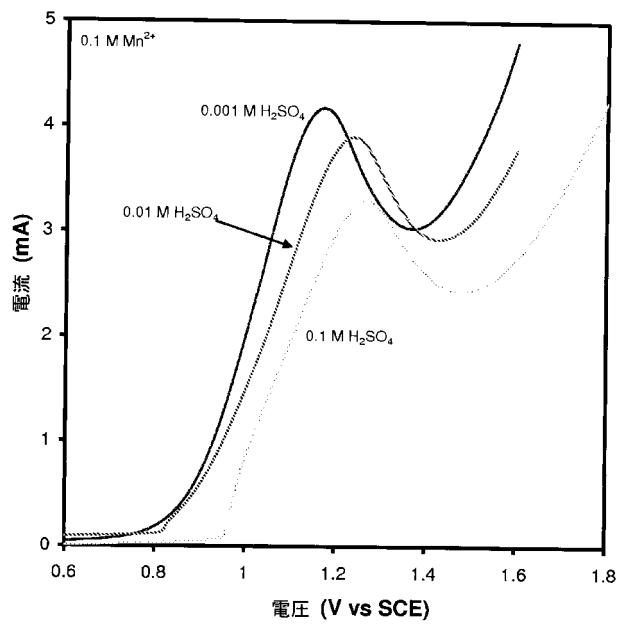
【0108】

本明細書及び特許請求の範囲で特定の用語が相互に交換可能に使用されていることが当業者には理解されよう。例えば「電解質」及び「電解液」は同義であることが意図される。更に、当業者であれば、「拡散律速の電圧範囲」が「物質輸送律速の電圧範囲」と同義であり、「非拡散律速の電圧範囲」が「活性化律速の電圧範囲」と同じであると理解するであろう。

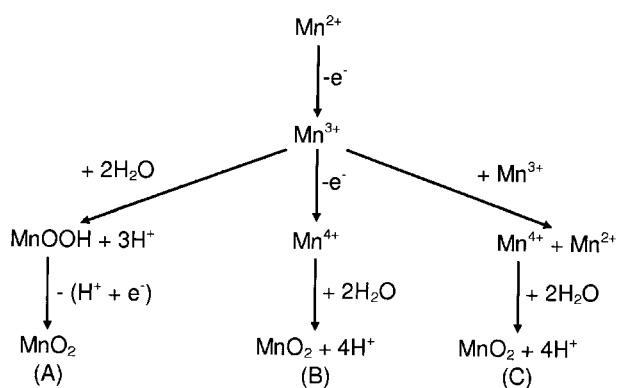
【図1】



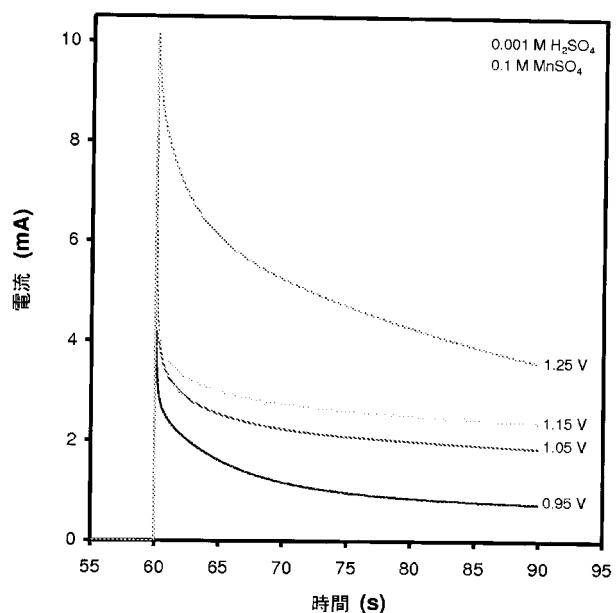
【図2】



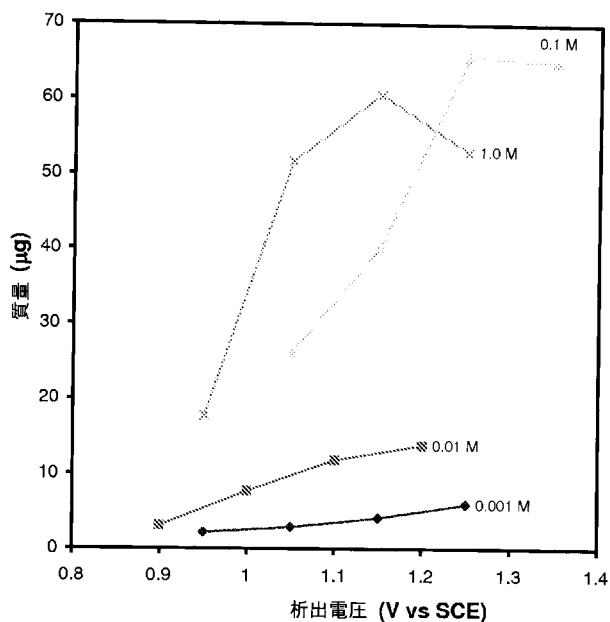
【図3】



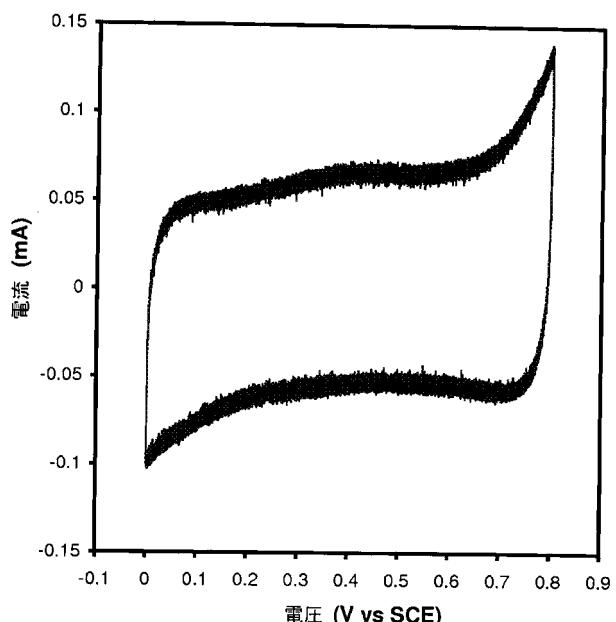
【図4】



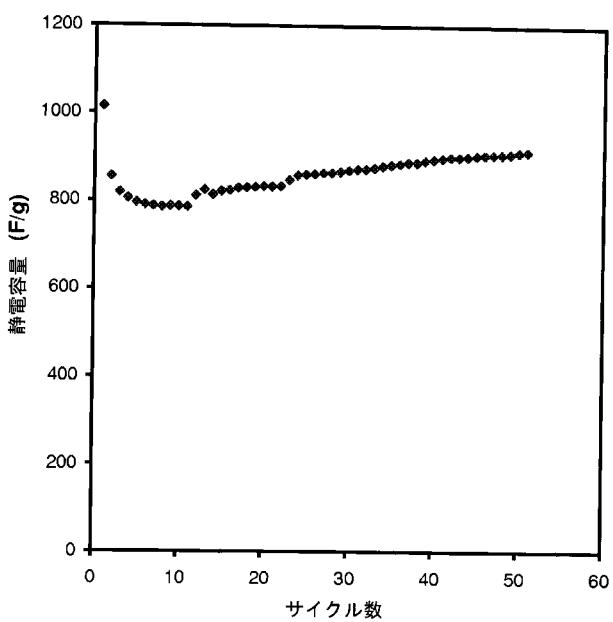
【図5】



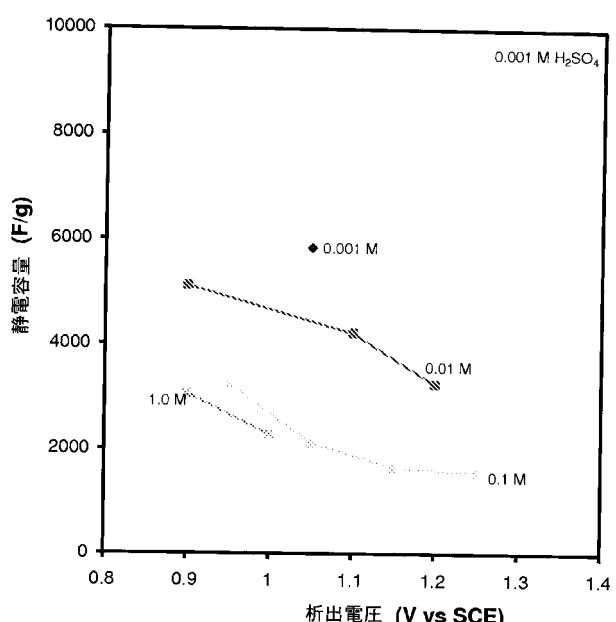
【図6】



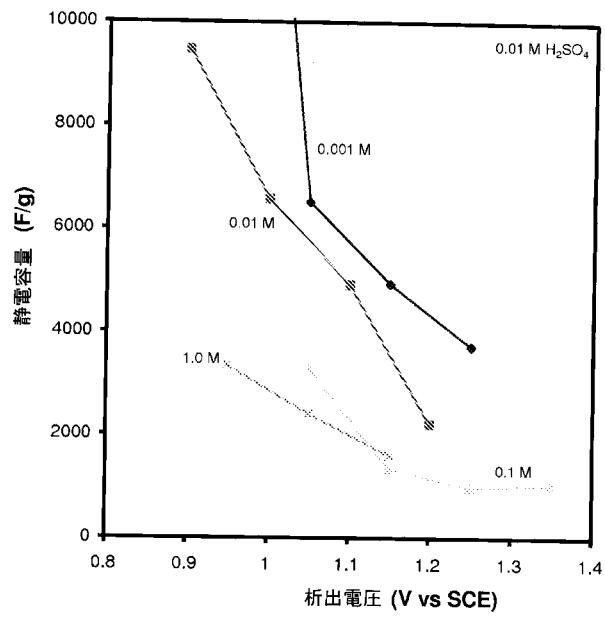
【図7】



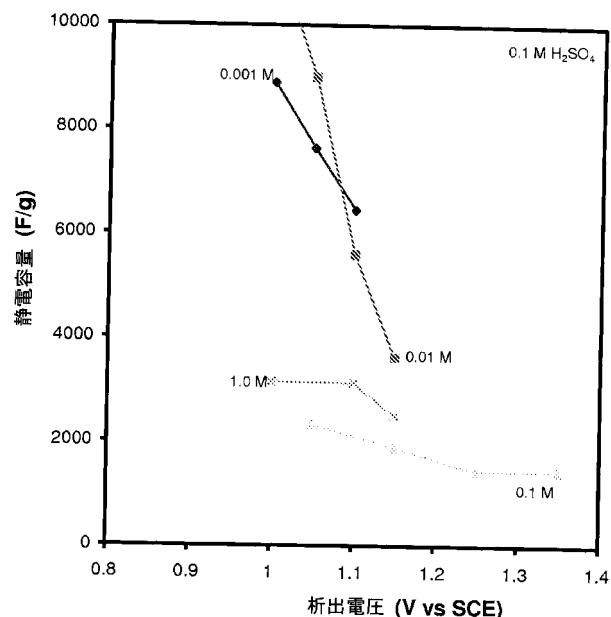
【図8 a】



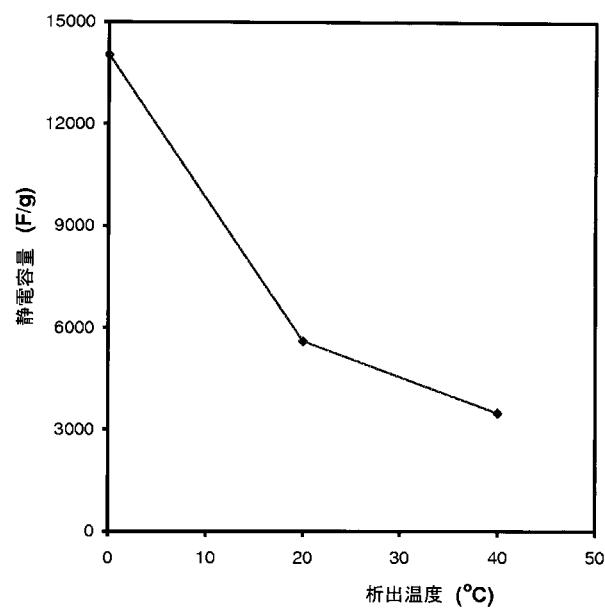
【図 8 b】



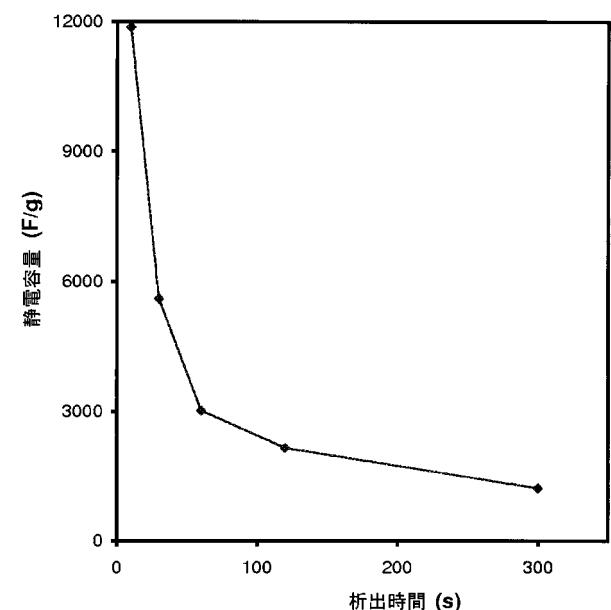
【図 8 c】



【図 9】

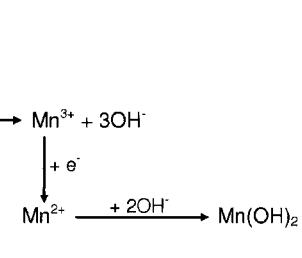
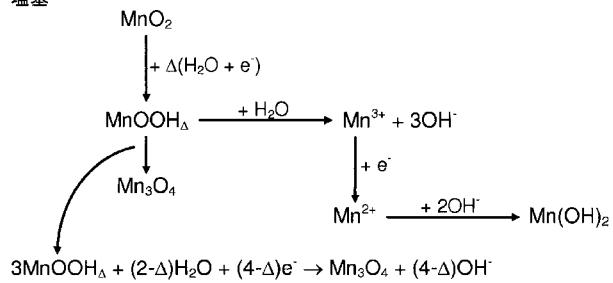


【図 10】

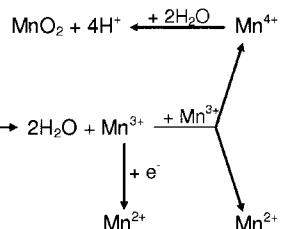
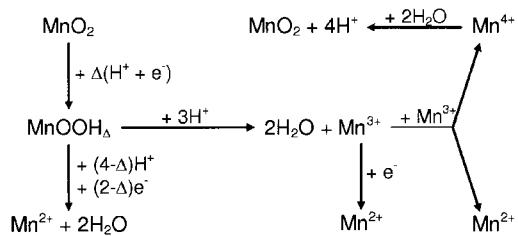


【図 1 1】

塩基



酸



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU2010/001288															
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. C25D 3/00 (2006.01) C25D 5/00 (2006.01) 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) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI, EPPODOC; IPC/ECLA – C25D & Keywords – electro_deposit+, transition 2d metal, manganese, platinum, electrolyt+, volt+ 3d step, chrono ampero+ and similar terms																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Category*</th> <th style="text-align: left;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>EP 1471348 A1 (RÖHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC), 27 October 2004 <i>Abstract; paragraphs [0016]-[0028], [0030], [0034], [0040]-[0056]</i></td> <td style="text-align: center;">1-3, 57-64</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>US 2003/0215712 A1 (FEDDRIX, F.H. et al.), 20 November 2003 <i>Abstract; figure 2; paragraphs [0009], [0033], [0043], [0072], [0088]</i></td> <td style="text-align: center;">1-31, 57-64</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>US 2004/0009400 A1 (YAMAGUCHI, M. et al.), 15 January 2004 <i>Abstract; paragraphs [0017], [0019], [0031], [0040], [0043]</i></td> <td style="text-align: center;">1-31, 57-64</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>US 3841978 A1 (LAI, S.C. et al.), 15 October 1974 <i>Abstract; column 1, lines 18-23; column 2, lines 15-21; example 1</i></td> <td style="text-align: center;">1-31, 57-64</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	EP 1471348 A1 (RÖHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC), 27 October 2004 <i>Abstract; paragraphs [0016]-[0028], [0030], [0034], [0040]-[0056]</i>	1-3, 57-64	A	US 2003/0215712 A1 (FEDDRIX, F.H. et al.), 20 November 2003 <i>Abstract; figure 2; paragraphs [0009], [0033], [0043], [0072], [0088]</i>	1-31, 57-64	A	US 2004/0009400 A1 (YAMAGUCHI, M. et al.), 15 January 2004 <i>Abstract; paragraphs [0017], [0019], [0031], [0040], [0043]</i>	1-31, 57-64	A	US 3841978 A1 (LAI, S.C. et al.), 15 October 1974 <i>Abstract; column 1, lines 18-23; column 2, lines 15-21; example 1</i>	1-31, 57-64
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
A	EP 1471348 A1 (RÖHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC), 27 October 2004 <i>Abstract; paragraphs [0016]-[0028], [0030], [0034], [0040]-[0056]</i>	1-3, 57-64															
A	US 2003/0215712 A1 (FEDDRIX, F.H. et al.), 20 November 2003 <i>Abstract; figure 2; paragraphs [0009], [0033], [0043], [0072], [0088]</i>	1-31, 57-64															
A	US 2004/0009400 A1 (YAMAGUCHI, M. et al.), 15 January 2004 <i>Abstract; paragraphs [0017], [0019], [0031], [0040], [0043]</i>	1-31, 57-64															
A	US 3841978 A1 (LAI, S.C. et al.), 15 October 1974 <i>Abstract; column 1, lines 18-23; column 2, lines 15-21; example 1</i>	1-31, 57-64															
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex															
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt 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																	
Date of the actual completion of the international search 06 January 2010	Date of mailing of the international search report 11 JAN 2011																
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaaustralia.gov.au Facsimile No. +61 2 6283 7999	Authorized officer MARULI SAPUTRA AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No : +61 3 9935 9626																

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AU2010/001288

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4295943 A1 (TOMOV, N.R. et al.), 20 October 1981 <i>Abstract; column 2, lines 59-63; column 3, lines 10-12; example 1</i>	1-31, 57-64
A	GB 977569 A (UNION CARBIDE CORPORATION), 09 December 1964 <i>Abstract; page 1, lines 12-20, 58-64; page 2, lines 4-6</i>	1-31, 57-64

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/AU2010/001288

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 65-72 because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

The claims do not comply with Rule 6.2(a) because they rely on references to the description and/or drawings.

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a)

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See Supplemental Box I

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-31 and 57-64

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/AU2010/001288

Supplemental Box 1

(To be used when the space in any of Boxes I to IV is not sufficient)

Continuation of Box No: III

This International Application does not comply with the requirements of unity of invention because it does not relate to one invention or to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

In assessing whether there is more than one invention claimed, I have given consideration to those features which can be considered to potentially distinguish the claimed combination of features from the prior art. Where different claims have different distinguishing features they define different inventions.

This International Searching Authority has found that there are different inventions as follows:

- Group I: Claims 1-31 and 57-64 are directed to a method for chronoamperometrically electrodepositing a metal oxide upon a working electrode. It is considered that the method is based on chronoamperometry comprises a first distinguishing feature.
- Group II: Claims 32-41 are directed to an electrode coated with a metal oxide. Claims 42-51 are directed to an electrode for use in a supercapacitor. Claims 52-53 are directed to an electrode coated with metal oxide when used in an electrical device. It is considered that the electrode having a specific capacitance of greater than about 1300 F/g comprises a second distinguishing feature.
- Group III: Claims 54-56 are directed to an electrode. It is considered that the electrode comprising a substrate and a coating of a transition metal thereupon, wherein the coating has a thickness of about 40 nm and a specific surface area (BET) of $\geq 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ comprises a third distinguishing feature.

PCT Rule 13.2, first sentence, states that unity of invention is only fulfilled when there is a technical relationship among the claimed inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features. PCT Rule 13.2, second sentence, defines a special technical feature as a feature which makes a contribution over the prior art.

Group I is related to a method of electrodepositing an electrode.

Group II is related to a characteristic of an electrode, i.e. specific capacitance.

Group III is related to a characteristic of an electrode coating i.e. thickness and specific surface.

Each of the above mentioned group of claims defines different distinguishing features and are directed to different inventions. The only feature common to all of the claims is an electrode. However this common feature is generic in the art. This means that the common feature can not constitute a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, since it makes no contribution over the prior art.

Because the common feature does not satisfy the requirement for being a special technical feature it follows that it cannot provide the necessary technical relationship between the identified inventions. Therefore the claims do not satisfy the requirement of unity of invention *a posteriori*.

Because no additional search fees were paid, the International Search Report and the Written Opinion of the International Searching Authority was restricted to the invention claimed in claims 1-31 and 57-64. Consequently, the International Preliminary Examination must be likewise restricted, without the need to issue an invitation to so restrict it.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/AU2010/001288

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report				Patent Family Member			
EP	1471348	CN	1550578	JP	2004325441	KR	20040092432
		US	2006151327				
US	2003215712	AU	65294/01	AU	75139/01	EP	1290740
		EP	1297581	HK	1052082	US	2003215385
		US	7081235	US	7501208	WO	0193348
		WO	0193352				
US	2004009400	AU	2003204165	GR	2003100208	JP	2004047445
		ZA	200303639				
US	3841978	NONE					
US	4295943	NONE					
GB	977569	NONE					

Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.

END OF ANNEX

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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,S,E,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,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

(72)発明者 ダン、スコット ダブリュ.

オーストラリア ニュー サウス ウエールズ 2308 カラハン ユニバーシティ ドライブ
インダストリー ディベロブメント センター ニューカッスル イノベ - ション リミテッド
内

F ターム(参考) 5E078 AA01 AA14 AB04 BA27 BA68 BA71 BA73 ZA04 ZA06