

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/156511

発行日 平成29年2月16日 (2017. 2. 16)

(43) 国際公開日 平成26年10月2日 (2014. 10. 2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 G 11/30 (2013. 01)	HO 1 G 11/30	5 E 0 7 8
HO 1 G 11/42 (2013. 01)	HO 1 G 11/42	
HO 1 G 11/36 (2013. 01)	HO 1 G 11/36	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

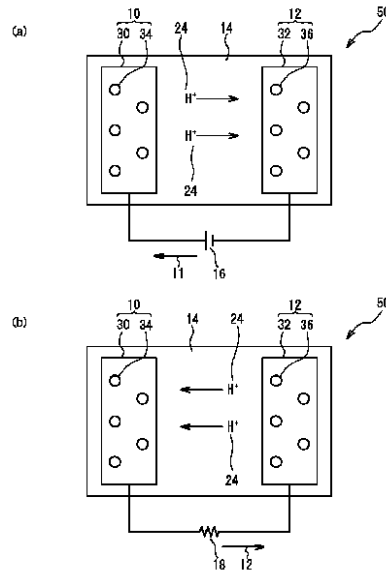
出願番号 特願2015-508220 (P2015-508220)	(71) 出願人 504157024 国立大学法人東北大学 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2014/055471	(74) 代理人 100087480 弁理士 片山 修平
(22) 国際出願日 平成26年3月4日 (2014. 3. 4)	(72) 発明者 本間 格 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
(31) 優先権主張番号 特願2013-70369 (P2013-70369)	(72) 発明者 三谷 諭 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
(32) 優先日 平成25年3月28日 (2013. 3. 28)	(72) 発明者 笈居 高明 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電装置およびその電極用材料

(57) 【要約】

本発明は、ハロゲン基を有するキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む活物質34、36と、前記活物質を担持した多孔質体30、32と、を含むことを特徴とする蓄電装置の電極用材料である。また、本発明は、キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む正極活物質34と、前記正極活物質を担持した正極多孔質体30と、を含む正極10と、キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む負極活物質36と、前記負極活物質を担持した負極多孔質体32と、を含む負極12と、前記正極と前記負極との間に設けられた電解質14と、を具備し、前記正極活物質と前記負極活物質との少なくとも一方に含まれる前記キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方は、ハロゲン基を有する蓄電装置である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハロゲン基を有するキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む活物質と、前記活物質を担持した多孔質体と、を含むことを特徴とする蓄電装置の電極用材料。

【請求項 2】

前記多孔質体は、活性炭またはナノカーボンを含むことを特徴とする請求項 1 記載の蓄電装置の電極用材料。

【請求項 3】

前記ハロゲン基はクロロ基であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の蓄電装置の電極用材料。 10

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか一項記載の蓄電装置の電極用材料を正極および負極の少なくとも一方に含むことを特徴とする蓄電装置。

【請求項 5】

キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む正極活物質と、前記正極活物質を担持した正極多孔質体と、を含む正極と、

キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む負極活物質と、前記負極活物質を担持した負極多孔質体と、を含む負極と、

前記正極と前記負極との間に設けられた電解質と、を具備し、 20

前記正極活物質と前記負極活物質との少なくとも一方に含まれる前記キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方は、ハロゲン基を有することを特徴とする蓄電装置。

【請求項 6】

前記負極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方は、前記正極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方よりベンゼン環を多く含むことを特徴とする請求項 5 記載の蓄電装置。

【請求項 7】

前記負極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方は、前記ハロゲン基を有することを特徴とする請求項 5 または 6 記載の蓄電装置。 30

【請求項 8】

前記負極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方と、前記正極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方と、はともに前記ハロゲン基を有することを特徴とする請求項 5 または 6 記載の蓄電装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電装置およびその電極用材料に関し、例えばキノンまたはヒドロキノンを担持した多孔質を含む蓄電装置およびその電極用材料に関する。

【背景技術】

【0002】

キノン系化合物を電極に用いる電気化学キャパシタが知られている。例えば、非特許文献 1 には、正極に 1, 2 - ジヒドロオキシベンゼンと活性炭との複合体を用い、負極にアントラキノンと活性炭との複合体を用いる電気化学キャパシタが開示されている。また、非特許文献 2 には、正極にルテニウム酸化物と活性炭との複合体と用い、負極にアントラセンと活性炭との複合体を用いる電気化学キャパシタが開示されている。

【0003】

特許文献 1 には、キノン系化合物が結合したポリマーを電極に用いることが開示されている。特許文献 2 には、正極に、水素原子、アルキル基またはハロゲン基を有する 1, 4, 5, 8 - アントラセンテトラロン化合物または 5, 7, 12, 14 - ペンタセントロン化 40

10

20

30

40

50

合物を用い、負極にリチウムを用いる二次電池が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2009-217992号公報

【特許文献2】特開2012-155884号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Electrochemistry Communications 13 (2011) 147-149

【非特許文献2】Journal of Power Sources 187 (2009) 640-643

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

非特許文献1のように、正極と負極との両方にキノン系化合物またはヒドロキノン系化合物を用いることにより、プロトンが伝導するロッキングチェア電気化学キャパシタが実現できることが期待される。正極と負極とに有機系物質を用いることにより、金属を最小限とすることができる。これにより、例えば希少元素や毒性のある物質を用いない蓄電装置が実現できる。しかしながら、キノン系化合物またはヒドロキノン系化合物を多孔質体に担持させても、キノン系化合物またはヒドロキノン系化合物が多孔質体から溶出してしまふ。このため、蓄電装置の寿命が短くなる。

20

【0007】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、蓄電装置を長寿命化させることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、ハロゲン基を有するキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む活物質と、前記活物質を担持した多孔質体と、を含むことを特徴とする蓄電装置の電極用材料である。

【0009】

上記構成において、前記多孔質体は、活性炭またはナノカーボンを含む構成とすることができる。また、上記構成において、前記ハロゲン基はクロロ基である構成とすることができる。

30

【0010】

本発明は、電極用材料を正極および負極の少なくとも一方に含むことを特徴とする蓄電装置である。

【0011】

本発明は、キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む正極活物質と、前記正極活物質を担持した正極多孔質体と、を含む正極と、キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む負極活物質と、前記負極活物質を担持した負極多孔質体と、を含む負極と、前記正極と前記負極との間に設けられた電解質と、を具備し、前記正極活物質と前記負極活物質との少なくとも一方に含まれる前記キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方は、ハロゲン基を有することを特徴とする蓄電装置である。

40

【0012】

上記構成において、前記負極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方は、前記正極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方よりベンゼン環を多く含む構成とすることができる。

【0013】

上記構成において、前記負極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方は、前記ハロゲン基を有する構成とすることができる。

【0014】

50

上記構成において、前記負極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方と、前記正極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方と、はともにも前記ハロゲン基を有する構成とすることができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、蓄電装置を長寿命化させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1(a)および図1(b)は、本発明の実施形態に係る蓄電装置の模式図である。

10

【図2】図2(a)は、放電状態における正極活物質および負極活物質の例を示す図であり、図2(b)は、充電状態における正極活物質および負極活物質の例を示す図である。

【図3】図3(a)から図3(d)は、正極活物質に含まれるヒドロキノンの例の化学式を示す図である。

【図4】図4(a)から図4(f)は、負極活物質に含まれるキノンの例の化学式を示す図(その1)である。

【図5】図5(a)から図5(d)は、負極活物質に含まれるキノンの例の化学式を示す図(その2)である。

【図6】図6(a)から図6(d)は、負極活物質に含まれるキノンの例の化学式を示す図(その3)である。

20

【図7】図7は、実施例1から5に係る蓄電装置を示す図である。

【図8】図8は、実施例1における容量に対する電圧を示す図である。

【図9】図9は、実施例1における時間に対する電位を示す図である。

【図10】図10は、実施例1における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。

【図11】図11は、実施例2における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。

【図12】図12は、実施例3における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。

【図13】図13は、実施例4における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。

【図14】図14は、実施例4におけるサイクルに対するエネルギー密度を示す図である。

【図15】図15は、実施例5における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。

30

【図16】図16は、X線回折分析結果を示す図である。

【図17】図17は、細孔半径に対する細孔の面積分布を示す図である。

【図18】図18は、細孔半径に対する dV_m / dr_m を示す図である。

【図19】図19は、細孔半径に対する面積分布を示す図である。

【図20】図20は、細孔内のキノンを示す模式図である。

【図21】図21(a)は、実施例6における時間に対する電圧を示す図、図21(b)は、サイクルに対するエネルギー密度を示す図である。

【図22】図22(a)は、実施例7における時間に対する電圧を示す図、図22(b)は、サイクルに対するエネルギー密度を示す図である。

【図23】図23(a)は、ヒドロキノンの分子式を示す図、図23(b)は、サイクル数に対する放電容量レートを示す図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0017】

図1(a)および図1(b)は、本発明の実施形態に係る蓄電装置の模式図である。図1(a)および図1(b)を参照し、蓄電装置50は、正極10、負極12および電解質14を有している。正極10は、正極多孔質体30と正極活物質34とを含む。正極多孔質体30は正極活物質34を担持している。負極12は、負極多孔質体32と負極活物質36とを含む。負極多孔質体32は負極活物質36を担持している。図1(a)を参照し、蓄電装置50を充電するときには、正極10に正電圧、負極12に負電圧が印加されるように、直流電源16を接続する。これにより、直流電源16を介し負極12から正極1

50

0に電流I₁が流れる。電解質14内を正極10から負極12にプロトン24(H⁺)が伝導する。図1(b)を参照し、蓄電装置50を放電するときには、正極10と負極12との間に負荷18を接続する。これにより、負荷18内を正極10から負極12に電流I₂が流れる。電解質14内を負極12から正極10にプロトン24(H⁺)が伝導する。

【0018】

正極活物質34としてテトラヒドロキノン、負極活物質36としてアントラキノンを用いた場合を例に説明する。図2(a)は、放電状態における正極活物質および負極活物質の例を示す図であり、図2(b)は、充電状態における正極活物質および負極活物質の例を示す図である。図2(a)を参照し、放電状態では、正極活物質34はテトラクロロヒドロキノンであり、負極活物質36はアントラキノンである。図2(b)を参照し、蓄電装置50を充電すると、正極10において、テトラクロロヒドロキノンのOHが電子とプロトンを放出し、キノンのOとなる。プロトンは電解質14内を負極12に伝導する。負極12において、キノンのOがプロトンと電子を受容しOHとなる。以上により、正極活物質34はテトラクロロキノンとなり、負極活物質36はアントラヒドロキノンとなる。

10

【0019】

以上のように、正極活物質34は、放電状態ではヒドロキノンであり、充電状態ではキノンであり、放電または充電途中ではキノンとヒドロキノンの混合状態である。負極活物質36は、放電状態ではキノンであり、充電状態ではヒドロキノンであり、放電または充電途中ではヒドロキノンとキノンの混合状態である。これにより、プロトンが伝導する蓄電装置が実現できる。

20

【0020】

正極活物質34および負極活物質36であるキノンおよび/またはヒドロキノンは、活性炭等の正極多孔質体30および負極多孔質体32に担持される。しかしながら、このような蓄電装置は、充電および放電のサイクルを繰り返すと、蓄電性能が劣化してしまう。

【0021】

本発明者らは、このように蓄電性能が劣化する原因として、キノンおよび/またはヒドロキノンが電解質14に溶出してしまうためと考えた。

【0022】

そこで、本実施形態においては、キノンおよび/またはヒドロキノンがハロゲン基を有する。ハロゲン基は、電子求引性が大きいいため正極多孔質体30および負極多孔質体32の炭素等の官能基との分子間力が増大する。このため、キノンおよび/またはヒドロキノンが電解質14に溶出し難くなる。

30

【0023】

以上のように、蓄電装置の正極10および負極12の少なくとも一方に含まれる電極用材料は、ハロゲン基を有するキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む活物質と、活物質を担持した多孔質体と、を含む。これにより、キノンおよび/またはヒドロキノンが電解質14に溶出し難くなる。よって、蓄電装置の長寿命化が可能となる。

【0024】

さらに、正極10は、キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む正極活物質34と、正極活物質34を担持する正極多孔質体30を含む。負極12は、キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む負極活物質36と、負極活物質36を担持する負極多孔質体32と、を含む。さらに、正極活物質34と負極活物質36との少なくとも一方に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方は、ハロゲン基を有する。これにより、エネルギー密度が高く、長寿命な蓄電装置を提供することができる。

40

【0025】

本実施形態で用いられるキノンおよび/またはヒドロキノンは、環式有機化合物であり、例えばベンゼン環を1または複数含む。正極活物質34に含まれるキノンおよび/またはヒドロキノンは、反応電位を下げるためベンゼン環が少ないことが好ましい。負極活物質36に含まれるキノンおよび/またはヒドロキノンは、反応電位を上げるためベンゼン環が多いことが好ましい。このように、正極活物質34に含まれるキノンおよび/または

50

ヒドロキノン は負極活物質 36 よりベンゼン環が少ないことが好ましい。例えば、正極活物質 34 に含まれるキノンおよび/またはヒドロキノンはベンゼン環を 1 個有し、負極活物質 36 に含まれるキノンおよび/またはヒドロキノンはベンゼン環を 3 個以上含むことが好ましい。

【0026】

正極多孔質体 30 および/または負極多孔質体 32 が活性炭の場合、キノンおよび/またはヒドロキノンのベンゼン環と多孔質体のベンゼン環との相互作用によりキノンおよび/またはヒドロキノンは電解質 14 に溶出し難くなる。よって、キノンおよび/またはヒドロキノンはベンゼン環を多く含むことが好ましい。しかしながら、前述のように、正極活物質 34 に含まれるキノンおよび/またはヒドロキノンは、ベンゼン環が少ないことが好ましい。このため、正極活物質 34 と正極多孔質体 30 との相互作用が小さくなる。よって、正極活物質 34 に含まれるキノンおよび/またはヒドロキノンは、ハロゲン基を有することが好ましい。

10

【0027】

図 3 (a) から図 3 (d) は、正極活物質に含まれるヒドロキノンの例の化学式を示す図である。図 3 (a) から図 3 (c) を参照し、正極活物質 34 としては、例えばテトラクロロヒドロキノンは、2,5-ジクロロ-3,5-エチルヒドロキノンは、ナフトヒドロキノンをを用いることができる。正極活物質 34 としては、図 3 (d) に示す化学式の R がそれぞれハロゲン基、アルキル基および水素原子のいずれかであるヒドロキノンであってもよい。なお、図 3 (a) および図 3 (b) は図 3 (d) の一例である。

20

【0028】

図 4 (a) から図 6 (d) は、負極活物質に含まれるキノンの例の化学式を示す図である。図 4 (a) から図 4 (f) を参照し、負極活物質 36 としては、例えば 1,4-ジクロロアントラキノン、1,5-ジクロロアントラキノン、1,8-ジクロロアントラキノン、アントラキノン、5,12-ナフタセンキノンは、ナフトキノンをを用いることができる。

【0029】

図 5 (a) から図 5 (d) を参照し、例えば 5,7,12,14-ペンタセنتेटロン、1,2,4,8,9,11-ヘキサクロロ-5,7,12,14-ペンタセنتेटロン、1,2,3,4,8,9,10,11-オクタクロロ-5,7,12,14-ペンタセنتेटロンまたは 1,2,3,4,6,8,9,10,11,13-オクタクロロ-5,7,12,14-ペンタセنتेटロンを用いることができる。

30

【0030】

さらに、負極活物質 36 は、図 6 (a) から図 6 (d) に示す化学式の R がそれぞれハロゲン基、アルキル基および水素原子のいずれかであるヒドロキノンであってもよい。図 4 (f) は、図 6 (a) の一例である。図 4 (e) は、図 6 (b) の一例である。図 5 (b) から図 5 (d) は、図 6 (c) の一例である。図 4 (a) から図 4 (d) は、図 6 (d) の一例である。

【0031】

キノンにおいて、ケトン構造およびハロゲン基の配置および個数は任意である。ヒドロキノンにおいて、OH 基およびハロゲン基の配置および個数は任意である。キノンおよび/またはヒドロキノンは、アルキル基、ビニル基およびアリール基の少なくとも 1 つを有してもよい。アルキル基、ビニル基およびアリール基の少なくとも 1 つの配置および個数は任意である。

40

【0032】

ハロゲン基は、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基およびアスタト基の少なくとも 1 つであればよい。ハロゲン基としては、電子求引性を適度に有するクロロ基が好ましい。

【0033】

正極多孔質体 30 および/または負極多孔質体 32 の粉体の径は、例えば 2 μm から 1

50

00 μmである。正極多孔質体30および/または負極多孔質体32は、半径が3 nm以下の細孔を有することが好ましい。正極多孔質体30および/または負極多孔質体32は、キノンおよび/またはヒドロキノンの間に - 相互作用が生じるように、活性炭またはナノメータサイズカーボン（ナノカーボン）を含むことが好ましい。ナノカーボンを凝集することにより空隙を有し、多孔質体となる。ナノカーボンとしては、例えば、グラフェン、カーボンナノチューブおよびカーボンナノファイバを少なくとも1つを含む。

【0034】

電解質14としては、水溶性電解質、固体電解質および有機系電解質を用いることができる。プロトンを伝導させるため、電解質14はpHが7以上の酸性であることが好ましい。電解質14は、硫酸、硝酸または塩酸等の酸を含むことが好ましい。また、蓄電装置の長寿命化のため、電解質14内の酸素濃度が低いことが好ましい。

10

【実施例1】

【0035】

図7は、実施例1から5に係る蓄電装置を示す図である。蓄電装置52は、正極10、集電体11、負極12、集電体13、電解質14、参照電極20および管22を備えている。正極10および負極12は、それぞれ集電体11および13を介し、直流電源16または負荷に接続される。集電体11はAu（金）メッシュであり、集電体13はAu（金）メッシュである。電解質14は硫酸（ H_2SO_4 ）水溶液である。参照電極20は、Ag（銀）とAgCl（塩化銀）の混合物である。管22は、電解質14内に窒素ガスを供給しバブリングする。これにより、電解質14内の酸素が脱気される。

20

【0036】

実施例1から5における正極10および負極12の作製方法は以下である。

有機溶剤（実施例ではアセトン）にキノンまたはヒドロキノンを活性炭とを分散させる。

室温より高温（実施例では約70℃）とし、有機溶剤を蒸発させる。これにより、活性炭にキノンまたはヒドロキノンを担持される。

活性炭と結合剤（実施例ではPTFE）を混合する。

活性炭と結合剤との混合体を成型する。

【0037】

表1は、実施例1における正極10の材料、負極12の材料、正極10と負極12との重量比、電解質14の硫酸濃度、参照電極20およびCレートを示す表である。

30

【表1】

正極		負極		正極/負極	1/1
Chloranol	26wt%	AQ	26wt%	電解質	0.5モル/リットル H_2SO_4
活性炭1	64wt%	活性炭1	64wt%	参照電極	Ag/AgCl
PTFE	10wt%	PTFE	10wt%	Cレート	5C(AQ基準)

【0038】

表1を参照し、正極10には、テトラクロロヒドロキノン（Chloranol: $T C H Q$ ）、活性炭1およびPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）を用いた。負極12には、アントラキノン（AQ）、活性炭1およびPTFEを用いた。活性炭1は、比較的高価であるが半径が3 nm以下の細孔の多いMaxorb（登録商標）である。正極10と負極12との重量比は、1:1である。電解質14の硫酸濃度は、0.5モル/リットルである。参照電極20は、AgとAgClの混合体である。充電特性および放電特性の測定は、AQ基準で5Cとした。

40

【0039】

図8は、実施例1における容量に対する電圧を示す図である。実線は充電時の正極10と負極12との間の電圧を示し、破線は放電時の正極10と負極12との間の電圧を示す。容量は、正極10の単位質量あたりで表している。図8を参照し、充電時において、電圧は、40 mAh/g程度まで急激に上がり、40 mAh/gから180 mAh/g程度

50

まで傾斜がなだらかとなり、180 mAh/g以上で再び急激に上がる。放電時において、電圧は、40 mAh/g程度まで急激に下がり、40 mAh/gから150 mAh/g程度まで傾斜がなだらかとなり、150 mAh/g以上で再び急激に下がり、220 mAh/g程度において0 Vとなる。

【0040】

電圧が急激に下がるまたは上がる領域40および44においては、電気二重層キャパシタとして電荷が蓄積されている。電圧の傾斜がなだらかな領域42においては、プロトンが伝導するロッキングチェア型電気化学キャパシタとして電荷が蓄積されている。このように、実施例1に係る蓄電装置52は、電気二重層キャパシタとロッキングチェア型電気化学キャパシタとの機能を有するため、容量を大きくできる。図8から二極式容量を算出すると、電気二重層キャパシタとしては41.5 F/g、電気化学キャパシタとしては104.3 F/gとなる。また最大容量は220 mAh/gである。

10

【0041】

図9は、実施例1における時間に対する電位を示す図である。実線は参照電極20に対する正極10の電位を示し、破線は参照電極20に対する負極12の電位を示している。時間が0秒から約650秒までが充電過程であり、約650秒から約1250秒までが放電過程である。正極10の平均電位は0.501 Vであり、負極12の平均電位は-0.159 Vである。反応電位は約0.65 Vである。図9の正極10と負極12との電位差が図8の電圧に相当する。

20

【0042】

図10は、実施例1における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。図10内の曲線に付した数字はサイクルを示している。サイクルは充電および放電を繰り返した回数である。太線は参照電極20に対する正極10の電位を示し、細線は参照電極20に対する負極12の電位を示す。以下、図11から図13および図15において同じである。

【0043】

表2は、実施例1における各サイクルのエネルギー密度、電気二重層キャパシタ(EDLC)の容量(二極式)を示す表である。

【表2】

サイクル	1	10	50	150
エネルギー密度 (Wh/kg)	14.5	17.6	17.1	3.5
EDLC容量 (F/g)	105	127	123	26

30

【0044】

図10および表2を参照し、1サイクル目から50サイクル目において、エネルギー密度は約14 Wh/kgから約18 Wh/kgである。EDLC容量は、 $E(\text{エネルギー密度}) = 1/2 \times C(\text{EDLC容量}) \times V(\text{電圧})^2$ により算出した。10サイクル目は1サイクル目に比べエネルギー密度およびEDLC容量が増加している。50サイクル目と10サイクル目とは、エネルギー密度およびEDLC容量がほぼ同じである。示していないが100サイクル目までエネルギー密度はほぼ同じである。100サイクル目に窒素ガスのバブリングを停止した。150サイクル目においては、エネルギー密度が低下している。このように、窒素バブリングにより、電解質14中の酸素濃度を低下させることにより、長寿命化できる。

40

【実施例2】

【0045】

表3は、実施例2における正極10の材料、負極12の材料、正極10と負極12との重量比、電解質14の硫酸濃度、参照電極20およびレートを示す表である。

【表 3】

正極		負極		正極/負極	1/1.2
Chloranol	26wt%	AQ	26wt%	電解質	0.5モル/リットル H ₂ SO ₄
活性炭1	64wt%	活性炭1	64wt%	参照電極	Ag/AgCl
PTFE	10wt%	PTFE	10wt%	Cレート	5C(Chloranol基準)

【0046】

表3を参照し、正極10と負極12との重量比を1:1.2とした。Cレートをテトラクロロヒドロキノン基準とした。その他の使用した材料、正極10および負極12の作製方法、および充電特性および放電特性の測定方法は実施例1と同じであり、説明を省略する。

10

【0047】

図11は、実施例2における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。表4は、実施例2における各サイクルのエネルギー密度を示す表である。

【表 4】

サイクル	1	50	100
エネルギー密度 (Wh/kg)	10.7	13.8	12.7

【0048】

図11および表4を参照し、エネルギー密度は約10Wh/kgから13Wh/kgである。また、100サイクル目までエネルギー密度はほとんど低下していない。実施例2は、実施例1に比べエネルギー密度が小さいものの10Wh/kg以上である。

20

【実施例 3】

【0049】

表5は、実施例3における正極10の材料、負極12の材料、正極10と負極12との重量比、電解質14の硫酸濃度、参照電極20およびCレートを示す表である。

【表 5】

正極		負極		正極/負極	1/1.2
Chloranol	26wt%	AQ	26wt%	電解質	1.75モル/リットル H ₂ SO ₄
活性炭1	64wt%	活性炭1	64wt%	参照電極	Ag/AgCl
PTFE	10wt%	PTFE	10wt%	Cレート	10C(Chloranol基準)

30

【0050】

表5を参照し、電解質14の濃度を1.75モル/リットルとした。その他の使用した材料、正極10および負極12の作製方法、および充電特性および放電特性の測定方法は実施例2と同じであり、説明を省略する。

【0051】

図12は、実施例3における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。表6は、実施例3における各サイクルのエネルギー密度を示す表である。

【表 6】

サイクル	1	50	100	150
エネルギー密度 (Wh/kg)	13.4	17.4	16.8	15.9

40

【0052】

図12および表6を参照し、エネルギー密度は約13Wh/kgから18Wh/kgである。また、150サイクル目までエネルギー密度はほとんど低下していない。実施例3では、実施例1に比べCレートを2倍としてもエネルギー密度は実施例1と同じである。

【0053】

実施例1から3のように、正極10と負極12との比率および電解質14の硫酸濃度を適宜設定することにより、エネルギー密度およびCレートを最適化できる。

50

【実施例 4】

【0054】

表 7 は、実施例 4 における正極 10 の材料、負極 12 の材料、正極 10 と負極 12 との重量比、電解質 14 の硫酸濃度、参照電極 20 およびクレートを示す表である。

【表 7】

正極		負極		正極/負極	1/1
Chloranol	23wt%	AQ	23wt%	電解質	0.5モル/リットル H ₂ SO ₄
活性炭2	57wt%	活性炭2	57wt%	参照電極	Ag/AgCl
KB	10wt%	KB	10wt%	プレート	5C(AQ基準)
PTFE	10wt%	PTFE	10wt%		

10

【0055】

表 7 を参照し、正極 10 および負極 12 の活性炭として活性炭 2 を使用した。活性炭 2 としては椰子柄炭を用いている。椰子柄炭は Maxorb (登録商標) と比べ安価であるが、半径が 3 nm 以下の細孔が少ない。また、正極 10 および負極 12 にカーボンブラック (KB) を加えている。一般的な蓄電装置と同様にカーボンブラックを添加すると容量が向上する。その他の使用した材料、正極 10 および負極 12 の作製方法、および充電特性および放電特性の測定方法は実施例 1 と同じであり、説明を省略する。

【0056】

図 13 は、実施例 4 における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。図 14 は、実施例 4 におけるサイクルに対するエネルギー密度を示す図である。図 13 および図 14 を参照し、エネルギー密度は 8 Wh/kg から 12 Wh/kg である。サイクル数とともにエネルギー密度が低下するが、1800 サイクル目においてもエネルギー密度は 1 サイクル目の約 80% 程度である。このように、充放電サイクルによるエネルギー密度の低下は小さい。

20

【0057】

実施例 4 によれば、安価な椰子柄炭を用いても 10 Wh/kg 程度の大きなエネルギー密度を実現できる。また、約 2000 サイクルの充放電を行っても劣化は少ない。

【実施例 5】

【0058】

表 8 は、実施例 5 における正極 10 の材料、負極 12 の材料、正極 10 と負極 12 との重量比、電解質 14 の硫酸濃度、参照電極 20 およびクレートを示す表である。

30

【表 8】

正極		負極		正極/負極	1/1
Chloranol	26wt%	1,5-ジクロロアントラキノン	26wt%	電解質	0.5モル/リットル H ₂ SO ₄
活性炭1	64wt%	活性炭1	64wt%	参照電極	Ag/AgCl
PTFE	10wt%	PTFE	10wt%	プレート	5C(1,5-ジクロロアントラキノン基準)

【0059】

表 8 を参照し、負極活物質として 1,5-ジクロロアントラキノン (DCAQ) を用いている。プレートは、1,5-ジクロロアントラキノン基準である。その他の使用した材料、正極 10 および負極 12 の作製方法、および充電特性および放電特性の測定方法は実施例 1 と同じであり、説明を省略する。

40

【0060】

図 15 は、実施例 5 における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。表 9 は、実施例 5 における各サイクルのエネルギー密度を示す表である。

【表 9】

サイクル	1	50	100	200
エネルギー密度 (Wh/kg)	9.1	14.7	14.8	15.4

【0061】

図15および表9を参照し、エネルギー密度は約9Wh/kgから約16Wh/kgである。200サイクル目までエネルギー密度が向上している。実施例1では、10サイクル目以降エネルギー密度が若干低下しているのに対し、実施例5においては、200サイクル目までエネルギー密度が向上している。これは、正極活物質に加え負極活物質がハロゲン基を有することにより、負極活物質の電解質への溶出を抑制するためと考えられる。1,8-ジクロロアントラキノン(1,8-DCAQ)を活物質として用いた場合、1,5-ジクロロアントラキノン(1,5-DCAQ)に比べ電解質14への溶出を抑制しにくかった。この結果からハロゲン基は、キノンまたはヒドロキノン内の対称な位置に配置されることが好ましいと考えられる。

10

【0062】

実施例1から5のように、正極活物質および/または負極活物質がハロゲン基を有することにより、正極活物質および/または負極活物質の電解質への溶出を抑制し、充放電のサイクル特性を向上できる。負極活物質が主に含むキノンおよび/またはヒドロキノンは、ベンゼン環が少ないため、ハロゲン基を有することが好ましい。実施例5のように、負極活物質が主に含むキノンおよび/またはヒドロキノンと、正極活物質が主に含むキノンおよび/またはヒドロキノンと、がともにハロゲン基を有することが好ましい。

20

【0063】

実施例1から5によれば、鉛二次電池のエネルギー密度である20Wh/kg程度のエネルギー密度を希少元素および毒性の高い元素を用いることにより実現することができる。多孔質体、活物質および電解質を最適化することにより、より高いエネルギー密度を実現することができる。

【0064】

次に、活物質が多孔質体の細孔内に位置しているか調査した。まず、活性炭1(Maxsorb(登録商標))とアントラキノン(AQ)の複合体を2:5の重量比で実施例と同じ方法で作製した。さらに、活性炭1とナフタキノン(NQ)の複合体を2:5の重量比で実施例と同じ方法で作製した。

30

【0065】

AQ単体、NQ単体、活性炭1単体、AQと活性炭1の複合体、NQと活性炭1の複合体についてXRD(X線回折分析)法を用い結晶構造を調べた。図16は、X線回折分析結果を示す図である。図16を参照し、AQおよびNQは結晶の信号が観測される。活性炭1は多数の細孔を有するため、なだらかな信号となる。AQと活性炭1の複合体、NQと活性炭1の複合体においては、なだらかな信号となる。これは、活性炭1に担持されたAQまたはNQの結晶がナノメータサイズになっていることを示している。

【0066】

活性炭1単体、活性炭1に10wt%から50wt%のAQを添加した複合体を作製した。細孔半径に対する活性炭1の単位重量あたりの面積分布をBJH(Barrett-Joyner-Halenda)を用い測定した。細孔半径に対する dV_m/dr_m を窒素吸脱着測定MP(Micropore analysis)法を用い測定した。活性炭2(椰子柄炭)の細孔半径に対する単位重量あたりの面積分布をBJH法を用い測定した。

40

【0067】

図17は、細孔半径に対する面積分布を示す図である。図18は、細孔半径に対する dV_m/dr_m を示す図である。図17および図18を参照し、AQ濃度が高くなると半径が小さい細孔が少なくなる。また、 dV_m/dr_m が小さくなる。なお、 dV_m/dr_m ($cm^3 \cdot g^{-1} \cdot nm^{-1}$)は各細孔面積の2倍の値である。これは、AQ濃度が大きくなると、細孔内でAQ粒子が成長していることを示している。

【0068】

50

図19は、細孔半径に対する面積分布を示す図である。図19を参照し、実線が活性炭1を示し、破線が活性炭2を示す。活性炭1は半径が3nm以下の細孔が活性炭2に比べて多く、特に半径が2nm以下の細孔が非常に多い。実施例1が実施例4に比べエネルギー密度が高いのは、半径の小さな細孔（例えば径が2nm以下のマイクロ孔）が多いためと考えられる。

【0069】

図20は、細孔内のキノンを示す模式図である。多孔質体の分子54に細孔56が形成されている。細孔56内にキノンおよび/またはヒドロキノンとしてA-Qが粒子化している。このように、活物質であるキノンおよび/またはヒドロキノンが多孔質体の細孔56内において結晶化している。

10

【0070】

以上のように、多孔質体内の半径が小さい細孔の面積分布が多いことにより、多孔質体はキノンおよび/またはヒドロキノンを細孔内により多く担持できる。よって、蓄電装置のエネルギー密度を向上できる。多孔質体は、直径が2nm以下であるマイクロ孔の面積が全体表面積の50%以上であることが好ましく、70%以上がより好ましい。これにより、蓄電装置のエネルギー密度を向上できる。

【実施例6】

【0071】

実施例6は、実施例1の表1と同じ構成の蓄電装置について、1000サイクルまで充放電特性を測定した例である。図21(a)は、実施例6における時間に対する電圧を示す図、図21(b)は、サイクルに対するエネルギー密度を示す図である。図21(a)内の曲線に付した数字はサイクル数を示している。図21(a)に示すように、1000サイクル目では、100サイクル目に比べ、セル電圧が0Vのときの電圧が正極側に上昇している（矢印参照）。これは、負極の劣化により、エネルギー損失が生じていることを示している。図21(b)に示すように、最大のエネルギー密度は、約19Wh/kgであり、その後、サイクル数が増すとエネルギー密度は低下する。1000サイクル目でのエネルギー密度は最大のエネルギー密度の約71%である。以上のように、1000サイクル目まで充放電特性は良好である。

20

【0072】

また、実施例6の蓄電装置について、50サイクル目の充放電曲線から負極および正極の容量を測定した。負極の容量は199mAh/gであった。これは、アントラキノンの理論容量257mAh/gの77%である。正極の容量は186mAh/gであった、これはテトラクロロヒドロキノンの理論容量216mAh/gの86%である。このように、理論容量に近い容量を得ることができた。

30

【実施例7】

【0073】

実施例7は、実施例5の表8と同じ構成の蓄電装置について、1000サイクルまで充放電特性を測定した例である。図22(a)は、実施例7における時間に対する電圧を示す図、図22(b)は、サイクルに対するエネルギー密度を示す図である。図22(a)内の曲線に付した数字はサイクル数を示している。図22(b)は、実施例6と実施例7を示している。図22(a)に示すように、100サイクル目と1000サイクル目では、充放電特性はほとんど変化しない。図22(b)に示すように、実施例7の最大のエネルギー密度は、約12Wh/kgである。1000サイクル目でのエネルギー密度は最大のエネルギー密度の約95%である。以上のように、負極活物質を、実施例6のアントラキノンをから実施例7の1,5-ジクロロアントラキノンにすることにより、充放電サイクルによるエネルギー密度の劣化を抑制できる。これは、負極活物質がハロゲン基を有することにより、負極活物質の電界質への溶出を抑制するためと考えられる。

40

【実施例8】

【0074】

ハイドロ基の効果を確認するため、正極活物質をハイドロキノン（比較例1）またはテ

50

トラクロロヒドロキノン(実施例 8)、負極を活性炭のみとした。その他は実施例 1 と同じである。図 2 3 (a) は、ヒドロキノンの分子式を示す図である。図 2 3 (a) に示すように、ヒドロキノンには図 2 (b) のテトラクロロキノンを比ベクロロ基が結合していない。

【 0 0 7 5 】

電圧と電流密度特性より、実施例 8 は比較例 1 より高電位となることを確認した。これは、クロロ基の電子吸引性によるものである。図 2 3 (b) は、サイクル数に対する放電容量レートを示す図である。図 2 3 (b) に示すように、比較例 1 では、サイクル数が増加すると放電容量レートが低下する。一方、実施例 8 では、サイクル数が増加しても放電容量レートはほとんど変化しない。このように、活物質がハロゲン基を有することにより、高電位反応とサイクル特性を両立することができる。

10

【 0 0 7 6 】

以上、発明の好ましい実施例について詳述したが、本発明は係る特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

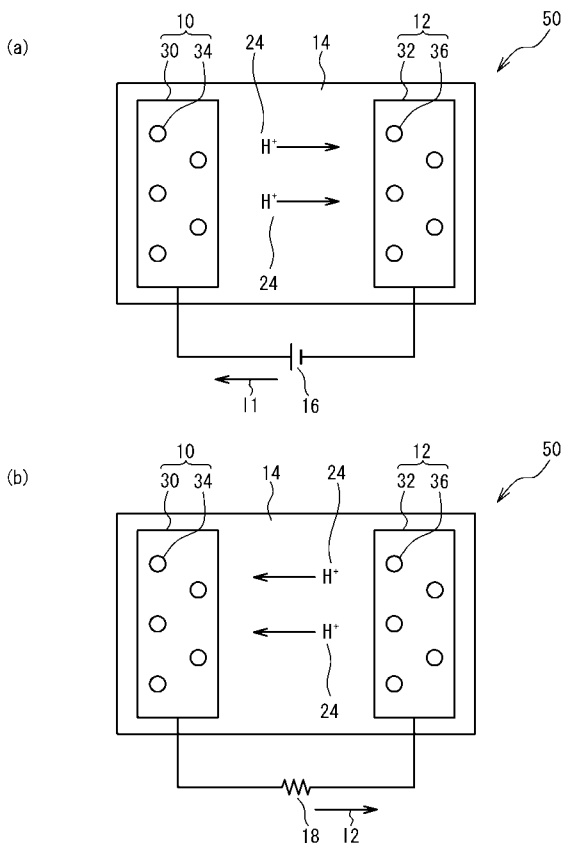
【 符号の説明 】

【 0 0 7 7 】

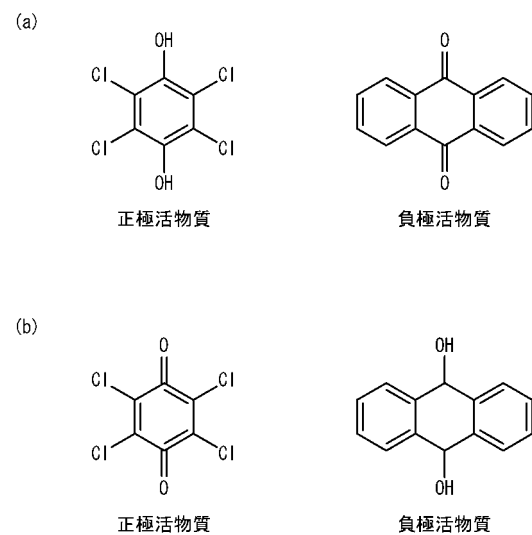
- 1 0 正極
- 1 2 負極
- 1 4 電解質
- 3 0 正極多孔質体
- 3 2 負極多孔質体
- 3 4 正極活物質
- 3 6 負極活物質
- 5 6 細孔

20

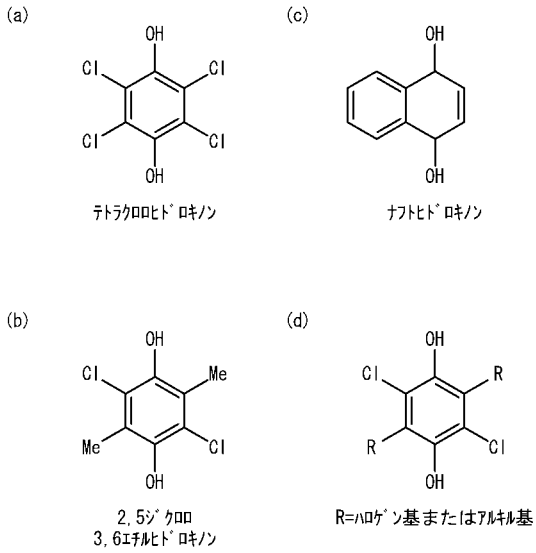
【 図 1 】



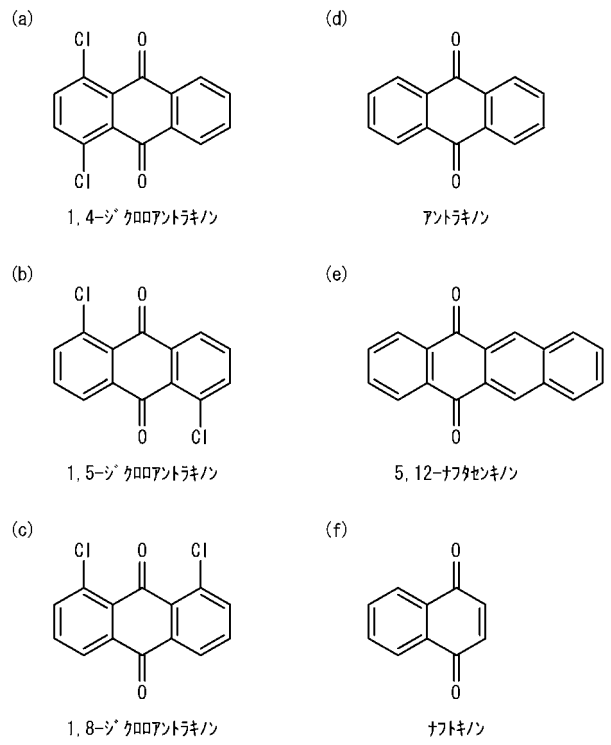
【 図 2 】



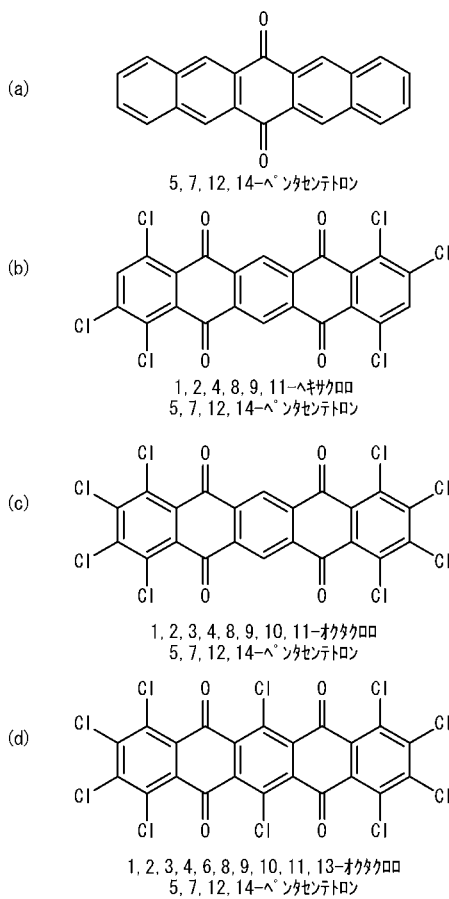
【 図 3 】



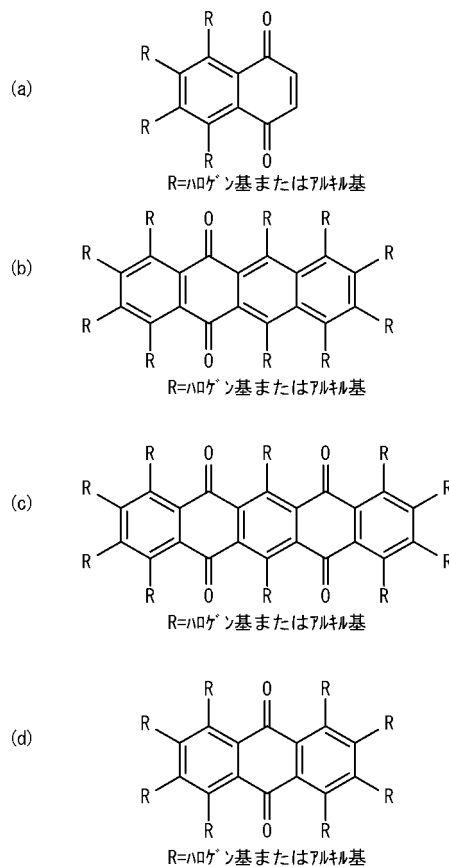
【 図 4 】



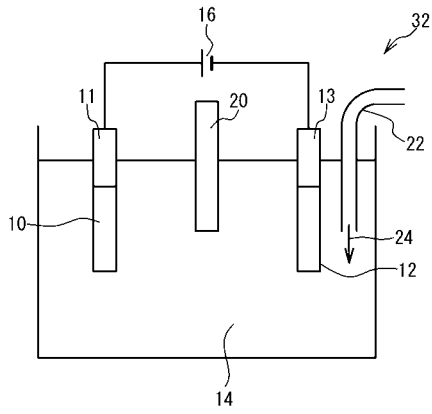
【 図 5 】



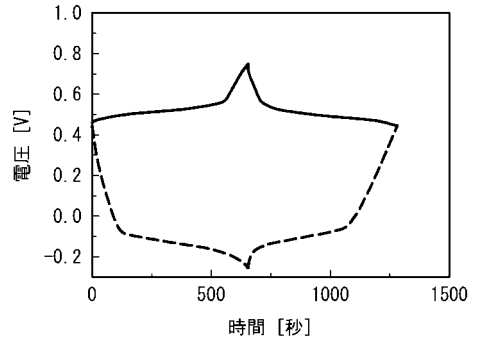
【 図 6 】



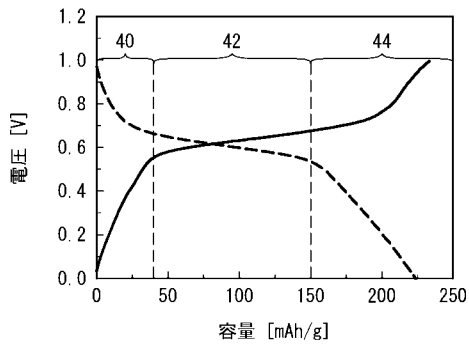
【 図 7 】



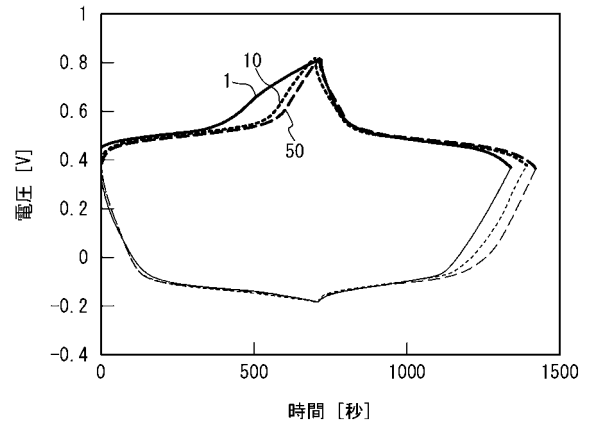
【 図 9 】



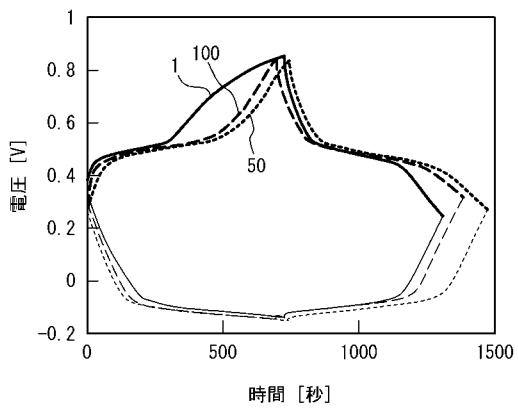
【 図 8 】



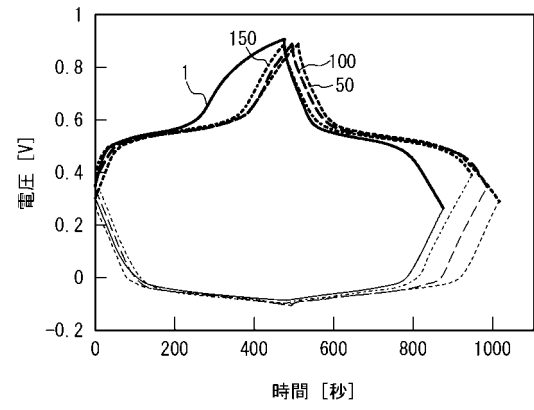
【 図 10 】



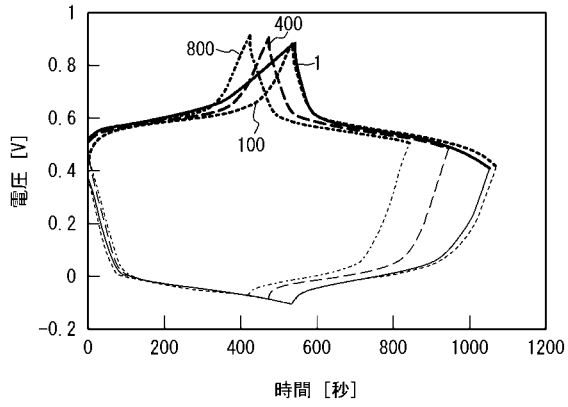
【 図 11 】



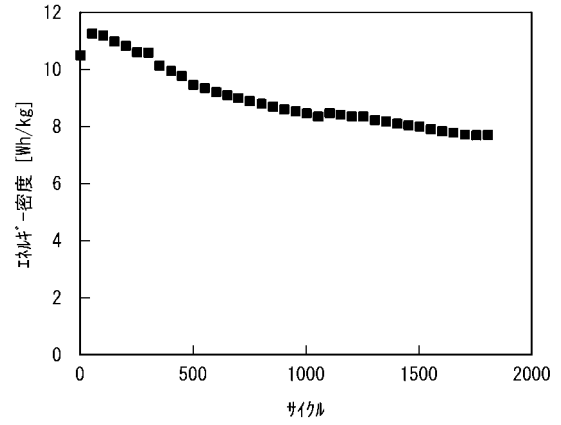
【 図 12 】



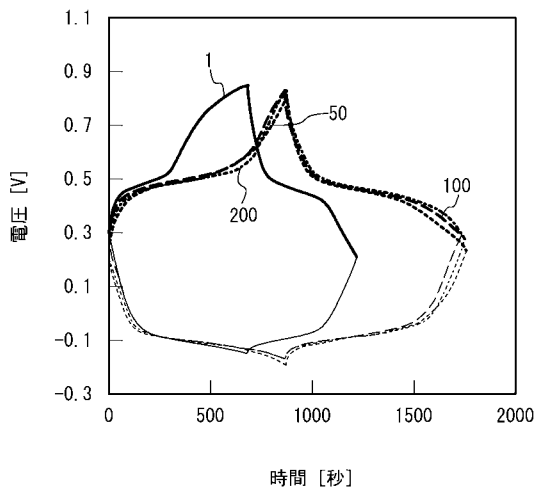
【 図 1 3 】



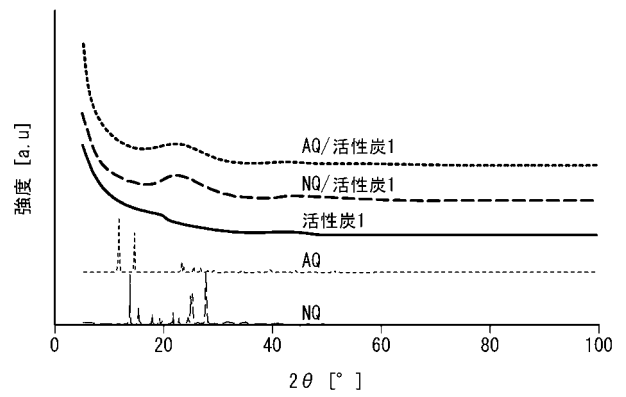
【 図 1 4 】



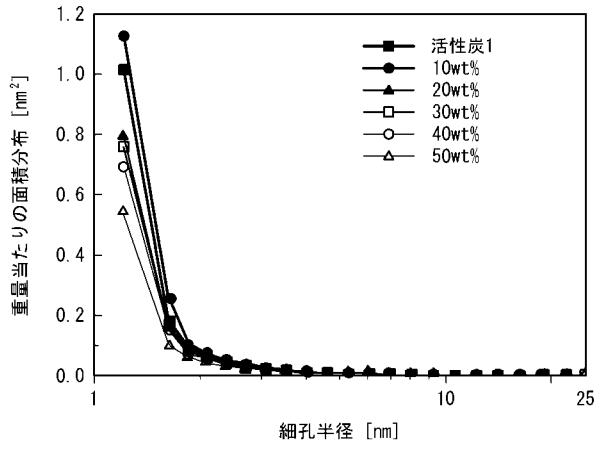
【 図 1 5 】



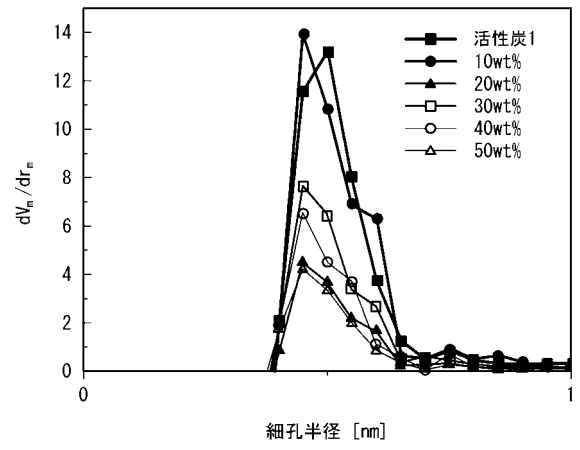
【 図 1 6 】



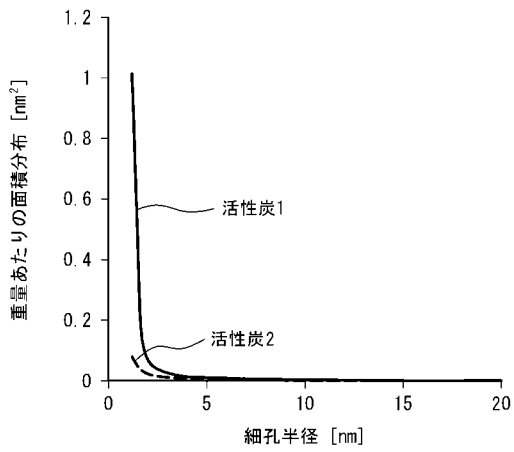
【 図 1 7 】



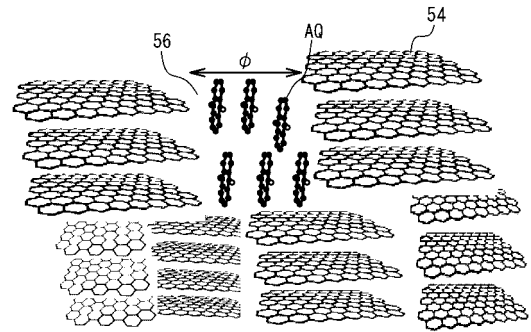
【 図 1 8 】



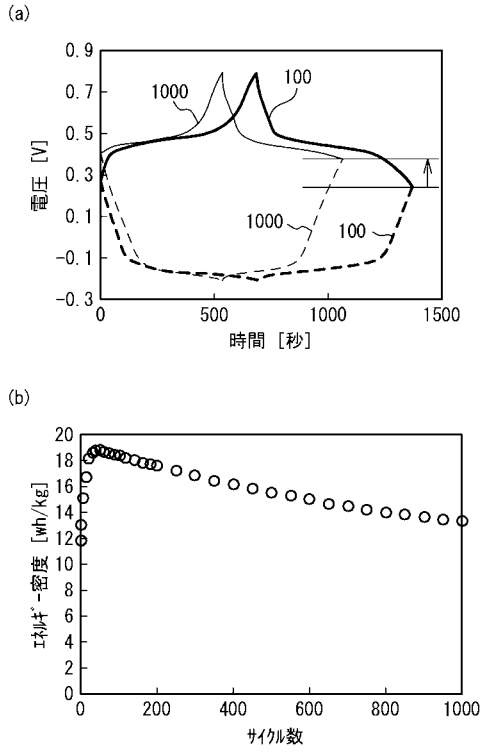
【 図 1 9 】



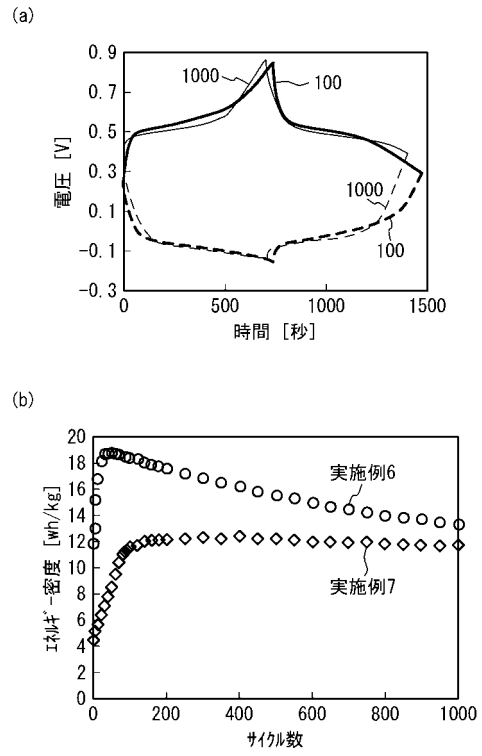
【 図 2 0 】



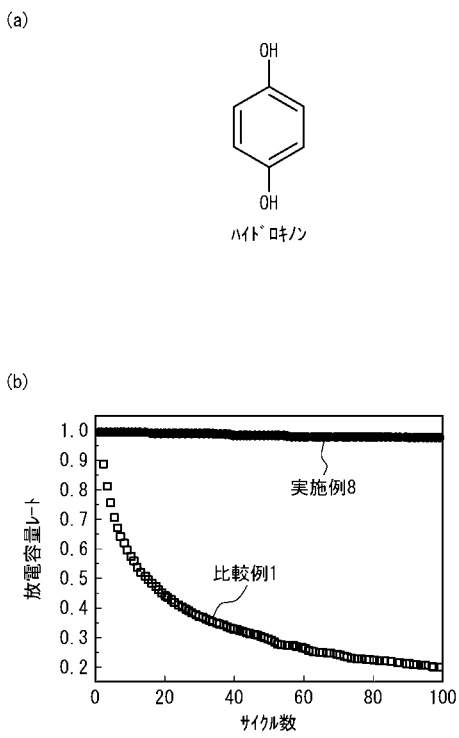
【 図 2 1 】



【 図 2 2 】



【 図 2 3 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2014/055471
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01G11/34(2013.01)i, H01G11/30(2013.01)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) H01G11/34, H01G11/30 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 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-56989 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 01 March 1994 (01.03.1994), claims; paragraphs [0001], [0042], [0047] to [0064] (Family: none)	1-8
A	JP 2004-43528 A (NEC Corp.), 12 February 2004 (12.02.2004), paragraphs [0008], [0047], [0067], [0071] (Family: none)	1-8
A	JP 2004-137133 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 13 May 2004 (13.05.2004), paragraphs [0001], [0034] to [0036] (Family: none)	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "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 25 March, 2014 (25.03.14)		Date of mailing of the international search report 08 April, 2014 (08.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055471

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-294107 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 November 1998 (04.11.1998), paragraph [0014] (Family: none)	1-8

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 5 5 4 7 1	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01G11/34(2013.01)i, H01G11/30(2013.01)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. H01G11/34, H01G11/30			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年			
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用了用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 6-56989 A (大阪瓦斯株式会社) 1994.03.01, 特許請求の範囲, 段落【0001】,段落【0042】,段落【0047】-段落【0064】 (ファミリーなし)	1-8	
A	JP 2004-43528 A (日本電気株式会社) 2004.02.12, 段落【0008】, 段落【0047】,段落【0067】,段落【0071】 (ファミリーなし)	1-8	
A	JP 2004-137133 A (三洋電機株式会社) 2004.05.13, 段落【0001】, 段落【0034】-段落【0036】 (ファミリーなし)	1-8	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 25.03.2014		国際調査報告の発送日 08.04.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 太田 龍一	5D 3462
		電話番号 03-3581-1101 内線 3551	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 5 5 4 7 1
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
A	JP 10-294107 A (松下電器産業株式会社) 1998. 11. 04, 段落【0014】 (ファミリーなし)	1-8

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

特許法第30条第2項適用申請有り 開催日 平成25年11月25日 集会名 The 7th Asian Conference on Electrochemical Power Sources 主催者名 公益社団法人電気化学会電池技術委員会、キャパシタ技術委員会、燃料電池研究会

特許法第30条第2項適用申請有り 発行日 平成25年11月24日 刊行物名 Book of Abstracts ACEPS-7 12頁 発行者名 公益社団法人電気化学会電池技術委員会、キャパシタ技術委員会、燃料電池研究会

特許法第30条第2項適用申請有り 発行日 平成25年10月6日 刊行物名 第54回電池討論会講演要旨集 発行者名 公益社団法人電気化学会電池技術委員会

特許法第30条第2項適用申請有り 開催日 平成25年10月9日 集会名 第54回電池討論会主催者名 公益社団法人電気化学会電池技術委員会

特許法第30条第2項適用申請有り 掲載年月日 平成26年1月7日 掲載アドレス <http://www.nature.com/srep/2014/140107/srep03591/full/srep03591.html>

Fターム(参考) 5E078 AA05 AB01 AB02 BA13 BA15 BA30 BA31 BA32 BA44

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。