

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7675352号
(P7675352)

(45)発行日 令和7年5月13日(2025.5.13)

(24)登録日 令和7年5月1日(2025.5.1)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	4/133(2010.01)	H 0 1 M	4/133
H 0 1 M	4/587(2010.01)	H 0 1 M	4/587
H 0 1 M	4/1393(2010.01)	H 0 1 M	4/1393
H 0 1 M	10/0525(2010.01)	H 0 1 M	10/0525

請求項の数 5 (全23頁)

(21)出願番号	特願2022-212870(P2022-212870)	(73)特許権者	504139662 国立大学法人東海国立大学機構 愛知県名古屋市千種区不老町1番
(22)出願日	令和4年12月30日(2022.12.30)	(73)特許権者	516341888 NU - R e i 株式会社 愛知県名古屋市千種区不老町 国立大学 法人東海国立大学機構 T O I C 名古屋 サイト4階402 産学連携オープンラボ
(65)公開番号	特開2024-95896(P2024-95896A)	(74)代理人	100167276 弁理士 渡邊 秀樹
(43)公開日	令和6年7月11日(2024.7.11)	(72)発明者	堀 勝 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立 大学法人東海国立大学機構内
審査請求日	令和5年11月7日(2023.11.7)	(72)発明者	小田 修 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 蓄電デバイス用電極、二次電池、および、蓄電デバイス用電極の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

蓄電デバイス用電極であって、
集電体を構成する金属基板と、
前記金属基板の表面に形成され、活物質としてカーボンを含む活物質層と、
を備え、

前記活物質層は、前記金属基板の厚み方向に細長く延びているグラフェンが積層された基部と、前記カーボンによって構成され、前記基部から延び出ている複数の延出部と、を有するカーボンナノ構造体によって構成されている、蓄電デバイス用電極。

【請求項2】

請求項1記載の蓄電デバイス用電極であって、
前記カーボンナノ構造体の高さは、0.5 μm以上である、蓄電デバイス用電極。

【請求項3】

請求項1記載の蓄電デバイス用電極であって、
前記活物質層における前記カーボンナノ構造体の平均間隔は、40 nm以下である、蓄電デバイス用電極。

【請求項4】

二次電池であって、
請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用電極によって構成された第1電極と、

イオン化して前記第 1 電極に移動する金属原子を含む第 2 電極と、
を備える、二次電池。

【請求項 5】

蓄電デバイス用電極の製造方法であって、

ラジカル注入型プラズマ CVD 装置によって、金属基板の表面に、前記金属基板の厚み
方向に細長く延びているグラフェンが積層された基部を成長させる工程と、

容量結合型プラズマ CVD 装置によって、カーボンによって構成され、前記金属基板の
前記基部の表層から延び出ている複数の延出部を形成する工程と、
を備える、製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、蓄電デバイス用電極、二次電池、および、蓄電デバイス用電極の製造方法に関
する。

【背景技術】

【0002】

充放電可能な蓄電デバイスとしては、例えば、二次電池や、電気二重層キャパシタ等が
知られている。それら蓄電デバイス用電極では、集電体表面に配置される活物質としてカー
ボンが用いられる場合がある。例えば、下記の特許文献 1, 2 には、リチウムイオン二
次電池の負極の活物質層をグラファイトやカーボンナノウォールによって構成する技術が
開示されている。活物質層にカーボンナノウォールを適用した場合、グラファイトを適用
した場合よりも、充電容量や充電速度等の蓄電デバイスの電池性能が向上することが期待
できる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特許第 2 6 6 8 6 7 8 号公報

【文献】特開 2 0 1 0 - 9 9 8 0 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上述したような従来の活物質層では、依然として、蓄電デバイスに求め
られている高い電池性能の目標を十分に達成できてはいなかった。本願は、蓄電デバイ
スの性能を向上させることができる新規な活物質層を有する蓄電デバイス用電極を提供す
ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本願発明の発明者らは、カーボンを活物質として用いる蓄電デバイス用電極の研究を重
ねるうちに、従来のグラファイトやカーボンナノウォールとは構造が異なり、蓄電デバイ
スの性能を飛躍的に向上させることができる活物質層の開発に成功した。本願発明は、例
えば、以下の形態として実現することが可能である。

【0006】

本願発明の第 1 形態は、蓄電デバイス用電極として提供される。この形態の蓄電デバイ
ス用電極は、集電体を構成する金属基板と、前記金属基板の表面に形成され、活物質とし
てカーボンを含む活物質層と、を備え、前記活物質層は、前記金属基板の厚み方向に細長
く延びているグラフェンが積層された基部と、前記カーボンによって構成され、前記基部
から延び出ている複数の延出部と、を有するカーボンナノ構造体によって構成されている
。

【0007】

この形態の蓄電デバイス用電極によれば、活物質層が新規な構造のカーボンナノ構造体

10

20

30

40

50

によって構成される。この活物質層であれば、蓄電デバイスでの充電の際に、その表面に、充電反応に關与する金属イオンが析出した金属の層が、緻密、かつ、平坦に、状態良く形成される。よって、蓄電デバイスの電池性能を高めることができる。

【0008】

本願発明は、蓄電デバイス用電極以外の種々の形態で実現することが可能である。例えば、蓄電デバイス用電極を備える二次電池等の蓄電デバイス、蓄電デバイス用電極の製造方法、蓄電デバイスの製造方法、活物質層の製造方法、それらの製造方法の実行に適した製造装置、その製造装置を制御するための制御プログラム、その制御プログラムが記録された記録媒体等の形態で実現することもできる。

【図面の簡単な説明】

10

【0009】

【図1】蓄電デバイス用電極を備える二次電池の構成を示す概略図。

【図2】電極の断面構造を模式的に示す概略断面図。

【図3】カーボンナノ構造体の構成を模式的に示す概略図。

【図4】充電の際に活物質層に金属原子が析出する様子を示す模式図。

【図5】二次電池の製造工程を示す工程フロー図。

【図6】第1処理装置の構成を示す概略図。

【図7】第2処理装置の構成を示す概略図。

【図8】カーボンナノ構造体の延出部の生成過程を示す模式図。

【図9】実施例の撮影画像を示す説明図。

20

【図10】実施例のカーボンナノ構造体の成長過程を撮影画像で示す説明図。

【図11】実施例と比較例の撮影画像を示す説明図。

【図12】実施例の電池性能の評価試験結果を示す説明図。

【図13】第1の比較例の電池性能の評価試験結果を示す説明図。

【図14】第2の比較例の電池性能の評価試験結果を示す説明図。

【図15】実施例と比較例の電池性能の評価試験結果を示す説明図。

【図16】実施例と比較例の金属原子の析出層の撮影画像を示す説明図。

【図17】表面に水滴が落とされた実施例と比較例の活物質層の撮影画像を示す説明図。

【図18】実施例と異なる製造方法で作製された比較例の活物質層の撮影画像を示す説明図。

30

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、図を参照しながら、本願発明に係る蓄電デバイス用電極の実施形態を説明する。なお、本明細書において、「蓄電デバイス」とは、例えば、二次電池や電気二重層キャパシタ等、充放電可能な蓄電体、および、その蓄電体を備える装置を意味する。

【0011】

1. 実施形態：

1-1. 二次電池の構成：

図1は、本実施形態の二次電池10の構成を示す概略図である。本実施形態の二次電池10は、充放電にリチウムイオンが關与するリチウムイオン二次電池である。二次電池10は、容器11と、電解液12と、セパレータ15と、第1電極20と、第2電極30とを備える。図1では、便宜上、容器11を一点鎖線で図示し、セパレータ15を破線で図示してある。

40

【0012】

容器11は、電解液12が満たされた内部空間を有している。容器11は、電解液12に対して反応しにくい材質の材料によって液密に構成されている。電解液12は、第1電極20と第2電極30との間で、充放電に關与する金属イオンを伝達可能な性質を有する。本実施形態では、電解液12は、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた溶液によって構成され、第1電極20と第2電極30との間でリチウムイオンを伝達可能である。電解液12のリチウム塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を用いること

50

ができる。また、有機溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）や、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等を用いることができる。

【0013】

セパレータ15は、容器11の内部空間を、第1電極20が収容される第1電極室16と、第2電極30が収容される第2電極室17と、に区画する。セパレータ15は、電気絶縁性とイオン伝導性とを有し、第1電極20と第2電極30とを電氣的に絶縁するとともに、電解液12を介して伝達されるリチウムイオンを透過する。セパレータ15は、例えば、多孔質構造を有する樹脂フィルムや不織布などによって構成される。

【0014】

第1電極20は、本実施形態の蓄電デバイス用電極に相当する。本実施形態の二次電池10では、第1電極20は負極を構成する。第1電極20は、金属基板21と、活物質層22と、を備える。

【0015】

金属基板21は、集電体を構成する。本実施形態では、金属基板21は、銅（Cu）の金属箔によって構成される。金属基板21は、Cu以外の金属によって構成されてもよい。他の実施形態では、金属基板21は、例えば、Cu合金や、アルミニウム（Al）、Al合金のうちのいずれか1つによって構成されてもよい。金属基板21は、金属箔によって構成されていなくてもよく、例えば、金属薄板によって構成されてもよい。金属基板21は、平板状に構成されていなくてもよく、例えば、筒状や波状など、様々な形状に曲げ加工されていてもよい。

【0016】

活物質層22は、金属基板21の第1面21aと第2面21bの両方に設けられている。活物質層22は、活物質としてカーボン（C）を含んでいる。第1電極20の金属基板21や活物質層22の構成の詳細、および、製造方法については後述する。なお、以下の説明においては、第1電極20を、単に「電極20」とも呼ぶ。

【0017】

第2電極30は、二次電池10の正極を構成する。第2電極30は、正極集電体31と、正極活物質層32と、を有する。正極集電体31は、例えば、Alやチタン（Ti）等の金属箔によって構成される。正極集電体31は、他の金属によって構成されてもよいし、金属箔以外の形態を有していてもよい。正極集電体31は、平坦な形状で構成されていなくてもよく、筒状や波状など、様々な形状に曲げ加工されていてもよい。

【0018】

正極活物質層32は、正極集電体31の第1面31aと第2面31bのそれぞれに形成されている。正極活物質層32は、Li原子を含む正極活物質と、導電助剤と、結着剤とを含有する。正極活物質層32は、増粘剤を含んでいてもよい。正極活物質としては、例えば、三元系の物質を用いることができ、コバルト酸リチウム（LiCoO₂）や、マンガン酸リチウム（LMO）、ニッケル酸リチウム（NCA）を用いることができる。導電助剤としては、例えば、アセチレンブラックやカーボンブラックを用いることができる。結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）やスチレンブタジエンゴム（SBR）を用いることができる。増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）を用いることができる。

【0019】

図2、および、図3を順に参照して、本実施形態の電極20の構成を説明する。

【0020】

図2は、厚み方向に沿った任意の切断面における電極20の断面構造を模式的に例示する概略断面図である。図2には、金属基板21の第1面21a側の電極20の構成を抜き出して図示してある。金属基板21の第2面21b側の電極20の構成は図2に示す第1面21a側の構成と同様である。

【0021】

10

20

30

40

50

上述したように、金属基板 2 1 の表面には、活物質層 2 2 が設けられている。活物質層 2 2 は、金属基板 2 1 の表面を覆うアモルファスカーボン層 2 3 と、アモルファスカーボン層 2 3 の上に形成されたカーボンナノ構造体 2 5 と、を有する。

【 0 0 2 2 】

アモルファスカーボン層 2 3 は、カーボンで構成された薄膜層であり、カーボンナノ構造体 2 5 の成長の起点である。アモルファスカーボン層 2 3 が良好に形成されていることにより、カーボンナノ構造体 2 5 の形成状態が改善される。アモルファスカーボン層 2 3 の膜厚は、例えば、1 0 n m 以上 3 0 0 n m 以下であることが好ましい。アモルファスカーボン層 2 3 の膜厚は、1 0 n m 以上 1 0 0 n m 以下であることがより好ましく、1 2 n m 以上 3 0 n m 以下であることがさらに好ましい。

10

【 0 0 2 3 】

カーボンナノ構造体 2 5 は、全体がカーボンで構成された微小な構造体であり、アモルファスカーボン層 2 3 の表面全体にわたって分布するように形成されている。カーボンナノ構造体 2 5 は、金属基板 2 1 の厚み方向に細長く伸びている基部 2 6 と、基部 2 6 から伸び出ている複数の延出部 2 7 と、を有する。複数の延出部 2 7 の多くは、基部 2 6 の上端側において枝状に分岐するように形成されている。カーボンナノ構造体 2 5 は、グラファイト様の物質であるため、活性炭等の炭素材料に比べて高い電気伝導率を有する。

【 0 0 2 4 】

図 3 は、単体のカーボンナノ構造体 2 5 の構成を模式的に示す概略図である。図 3 では、便宜上、基部 2 6 を構成するグラフェン G S を略長方形のシート状に図示してある。また、図 3 では、便宜上、複数の延出部 2 7 を破線で図示してある。

20

【 0 0 2 5 】

基部 2 6 は、複数のグラフェン G S がその厚み方向に積層された多層構造を有する。グラフェン G S は、グラフェンシートとも呼ばれ、炭素の六員環構造、つまり、炭素原子を頂点とする六角形格子構造によって構成された、炭素原子 1 つ分の厚みを有するシート状の物質である。

【 0 0 2 6 】

基部 2 6 におけるグラフェン G S の積層数は様々であり、基部 2 6 は、針状や、板片状、ひだ状に形成される。基部 2 6 は、カーボンナノウォールや、それに類するカーボンナノフレーク、カーボンナノフラワーと同種の構造体であると解釈することもできる。基部 2 6 は、後に撮影画像で示すように、金属基板 2 1 の表面上にランダムな網目状に配置される。

30

【 0 0 2 7 】

基部 2 6 は、炭素の六員環の全面単結晶によって構成されていなくてもよい。基部 2 6 を構成するグラフェン G S は、完全なグラフェン構造でなく、六員環構造の炭素を主成分とする薄膜であってもよい。グラフェン G S は、六員環構造の炭素を主成分とするモザイク構造を有していてもよい。モザイク構造とは、炭素の六員環構造によって構成された複数の領域が離散的に配置された構成を意味する。

【 0 0 2 8 】

基部 2 6 の高さ H_a は、基部 2 6 の金属基板 2 1 側の下端から頂点までの長さ、つまり、アモルファスカーボン層 2 3 の表面からグラフェン G S の上端までの高さに対応する。基部 2 6 の平均高さ H_a は、0 . 1 μ m 以上であることが好ましく、0 . 5 μ m 以上であることがより好ましい。基部 2 6 の平均高さ H_a は、0 . 8 μ m 以上であることがさらに好ましい。また、基部 2 6 の平均高さ H_a は、5 0 . 0 μ m 以下でよい。基部 2 6 の平均高さ H_a は、2 5 . 0 μ m 以下であることが好ましく、1 0 . 0 μ m 以下であることがより好ましい。基部 2 6 の平均高さ H_a は、5 . 0 μ m 以下であることがさらに好ましい。基部 2 6 の平均高さ H_a は、2 . 5 μ m 以下であることがさらに好ましく、2 . 0 μ m 以下であることが、より一層、好ましい。

40

【 0 0 2 9 】

基部 2 6 の平均厚み W は、例えば、0 . 5 n m 以上 1 0 0 . 0 n m 以下であることが好

50

ましい。平均厚みWは、1.0 nm以上50.0 nm以下であることがより好ましく、1.5 nm以上30.0 nm以下であることがさらに好ましい。

【0030】

各延出部27は、カーボンによって構成されており、針状や、柱状、板片状、ひだ状に形成される。各延出部27の多くは、基部26の上端部の表面上にランダムに分布する。各延出部27が基部26に形成されることにより、活物質層22の表層近くにおいてカーボンナノ構造体25同士の間隙が低減されている。

【0031】

カーボンナノ構造体25の高さHbは、基部26の金属基板21側の下端から延出部27の上端まで高さに相当する。カーボンナノ構造体25の高さHbは、0.5 μm以上であることが好ましく、0.8 μm以上であることがより好ましい。また、カーボンナノ構造体25の高さHbは、1.0 μm以上であることがさらに好ましく、1.2 μm以上であることがより一層、好ましい。

10

【0032】

ただし、より高いカーボンナノ構造体25を形成しようとする、それだけ、カーボンナノ構造体25を形成するためにかかる時間が長くなる。そのため、電極20の生産性を高める観点からは、カーボンナノ構造体25の平均高さHbは10.0 μm以下とすることが好ましい。カーボンナノ構造体25の平均高さHbは8.0 μm以下とすることがより好ましく、5.0 μm以下とすることがさらに好ましい。カーボンナノ構造体25の平均高さHbは、3.0 μm以下とすることが、より一層、好ましい。

20

【0033】

ここで、活物質層22におけるカーボンナノ構造体25の密度は大きい方が、二次電池10の電池性能を高めることができる。本明細書では、活物質層22におけるカーボンナノ構造体25の密度は、以下のようにして求めた値である。各カーボンナノ構造体25を、所定の体積ごとに複数の単位ユニットに分割する。活物質層22の表面に正対して撮影した撮影画像において単位面積あたりに存在するその単位ユニットの個数を密度として計測する。

【0034】

活物質層22において、カーボンナノ構造体25の密度は、1 μm²あたり50個以上であることが好ましく、1 μm²あたり60個以上であることがより好ましい。カーボンナノ構造体25の密度は、70個以上であることがさらに好ましい。

30

【0035】

ただし、活物質層22におけるカーボンナノ構造体25の密度を過度に大きくしようとすると、カーボンナノ構造体25の形成に時間と手間がかかり、電極20の生産性が低下する可能性がある。活物質層22におけるカーボンナノ構造体25の密度は、1 μm²あたり200個以下であることが好ましく、100個以下であることがより好ましい。

【0036】

活物質層22におけるカーボンナノ構造体25の密度は、活物質層22において隣り合うカーボンナノ構造体25同士の間隔が小さいほど大きくなり、平均間隔が大きいほど小さくなる。ここでの平均間隔は、カーボンナノ構造体25を高さ方向に射影した撮影画像上において所定の複数の箇所て一定方向に直線を引き、それぞれの直線において隣り合うカーボンナノ構造体25によって区画される線分の長さの測定値の平均値として算出される値である。

40

【0037】

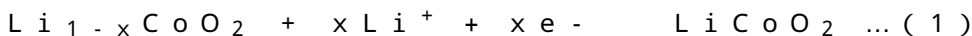
活物質層22におけるカーボンナノ構造体25の平均間隔は、40 nm以下であることが好ましく、30 nm以下であることがより好ましい。カーボンナノ構造体25の平均間隔は、20 nm以下であることがさらに好ましい。ただし、平均間隔は、10 nm以上であることが好ましい。

【0038】

1-2. 二次電池での電池反応：

50

二次電池 10 での充放電の際の化学反応は、例えば、以下のような反応式により表すことができる。正極物質が LiCoO_2 である場合、正極である第 2 電極 30 での反応式は、下記の式 (1) で表される。x は、反応する原子の割合を表し、0 より大きく 1 未満の実数である。



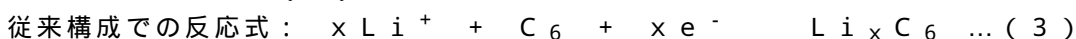
【0039】

これに対して、負極である電極 20 での反応式は、下記の式 (2) で表される。式 (2) が示しているように、二次電池 10 での充電の際には、電極 20 の表層にリチウムが析出する。



【0040】

ここで、平坦な金属基板の表面に活物質としてグラファイトを配置した従来の負極の構成の場合、充電の際には、原理的に、炭素原子 6 個に対してリチウムイオン 1 個が吸蔵され、炭化リチウム (LiC_6) が形成される。そのため、比較例としてのその従来構成での反応式は、下記の式 (3) のように表される。



【0041】

上記の式 (3) が示すように、負極活物質としてグラファイトを用いている従来構成の電極の場合には、充電によって吸蔵できるリチウムイオンの数が、活物質層に含まれる炭素原子の数によって定まってくる。

【0042】

これに対して、本実施形態の二次電池 10 に用いられている電極 20 の場合には、上記の式 (2) で示されているように、理論的には、活物質層 22 での炭素原子の数の制限を受けることなく、リチウムを析出させることができる限り、充電が可能である。つまり、本実施形態の電極 20 によれば、1 度の充電または放電において、炭素原子 1 個あたり 2 個以上のリチウムイオンを充放電反応に関与させることができる。よって、本実施形態の二次電池 10 は、電極 20 を負極として備えていることにより、充電容量が高められている。

【0043】

さらに、本実施形態の二次電池 10 では、電極 20 の活物質層 22 のカーボンナノ構造体 25 が延出部 27 を有していることにより、カーボンナノ構造体 25 が延出部 27 を有していない場合よりも、電池性能が向上する。本願発明の発明者は、その理由を、以下のように推察した。

【0044】

図 4 (a) は、本実施形態の二次電池 10 において、充電により電極 20 の活物質層 22 に金属原子 28 が析出している様子を示す模式図である。金属原子 28 は、上述の通り、リチウム原子である。

【0045】

図 4 (b) は、比較例の二次電池 10 a において、充電により、電極 20 a の活物質層 22 a に金属原子 28 が析出している様子を示す模式図である。比較例の二次電池 10 a は、電極 20 a の活物質層 22 a が、延出部 27 を有しておらず、基部 26 に相当する部位のみで構成されたカーボンナノ構造体 25 a によって構成されている点以外は、本実施形態の二次電池 10 の構成とほぼ同じである。

【0046】

核生成理論によれば、本実施形態の二次電池 10 の活物質層 22 では、カーボンナノ構造体 25 が有する複数の延出部 27 が、金属原子 28 の析出を促進させる起点となる凸部として機能し得る。よって、多数の微小な凸部が存在する本実施形態の活物質層 22 によれば、充電の際に、金属原子 28 が効率よく析出する。

【0047】

これに対して、図 4 (b) に示すように、比較例の二次電池 10 a の活物質層 22 a を

10

20

30

40

50

構成するカーボンナノ構造体 25 a は、平坦な表面が多く、本実施形態のカーボンナノ構造体 25 よりも金属原子 28 が析出する効率が低くなる。よって、本実施形態の二次電池 10 によれば、比較例の二次電池 10 a よりも、充電時に金属原子 28 を、効率よく、短時間で析出させることが可能になる。

【0048】

また、本実施形態の二次電池 10 の活物質層 22 では、複数の延出部 27 が存在することによって、各カーボンナノ構造体 25 の間に存在する空隙が低減されている。そのため、二次電池 10 の充電時には、より緻密で、より平滑な表面を有する金属原子 28 の層の形成が促進され、金属原子 28 の層の厚みが増大し、金属原子 28 の析出量を増大させることができる。

10

【0049】

これに対して、比較例の二次電池 10 a の活物質層 22 a では、延出部 27 を有していない分だけ、カーボンナノ構造体 25 a の間の隙間が多くなる。そのため、カーボンナノ構造体 25 a の間に十分に金属原子 28 が析出せず、金属原子 28 の層の内部に空隙 V S が生じる可能性がある。

【0050】

このように、本実施形態の二次電池 10 によれば、同じ充電条件で充電を実施したときに、比較例の二次電池 10 a よりも、電極 20 での金属原子 28 の析出量を増大させることができる。そのため、本実施形態の二次電池 10 によれば、比較例の二次電池 10 a よりも、充電容量を増大させることができる。

20

【0051】

さらに、本実施形態の二次電池 10 によれば、上記のように、電極 20 での金属原子 28 の析出が促進されるため、金属原子 28 の層を一樣に形成させやすく、安定した円滑な充放電反応が可能になる。加えて、本実施形態の二次電池 10 によれば、金属原子 28 の層がより平坦に形成されるため、金属原子 28 の析出量が局所的に多くなることが抑制されるため、デンドライトの発生を抑制することができる。

【0052】

1 - 3 . 二次電池の製造方法 :

図 5 は、二次電池 10 の製造工程を示す工程フロー図である。工程 P 1 , P 2 は、電極 20 の製造工程である。工程 P 1 , P 2 では、2 種類の CVD (chemical vapor deposition) 法によって、電極 20 の活物質層 22 を構成するカーボンナノ構造体 25 が形成される。本実施形態の 2 種類の CVD 法は、ラジカル注入型プラズマ (Radical - Injection Plasma - Enhanced ; R I - P E) CVD 法と、容量結合型プラズマ (Capacitively Coupled Plasma ; C P P) CVD 法である。

30

【0053】

工程 P 1 は、R I - P E CVD 装置によって、金属基板 21 の表面に、カーボンナノ構造体 25 の基部 26 を成長させる工程に相当する。

【0054】

図 6 は、工程 P 1 で用いられる R I - P E CVD 装置である第 1 処理装置 40 の構成を示す概略図である。第 1 処理装置 40 は、上段に、プラズマ生成室 41 と、導波路 42 と、石英窓 43 と、スロットアンテナ 44 と、マイクロ波発生部 45 と、ラジカル源供給部 46 と、を備える。

40

【0055】

プラズマ生成室 41 は、マイクロ波により表面波プラズマ (Surface Wave Plasma ; S W P) が生成される空間である。導波路 42 は、プラズマ生成室 41 にマイクロ波を伝達するための空間である。導波路 42 は、プラズマ生成室 41 の上段に石英窓 43 によって区画されている。石英窓 43 には、スロットアンテナ 44 が配列されている。

【0056】

50

マイクロ波発生部 4 5 は、導波路 4 2 にマイクロ波 MW を導入する。マイクロ波発生部 4 5 は、例えば、300 ~ 500 W の電力で、2.00 ~ 3.00 GHz の周波数のマイクロ波を発生可能である。導波路 4 2 に導入されたマイクロ波 MW は、スロットアンテナ 4 4 によってプラズマ生成室 4 1 へと導入される。

【0057】

プラズマ生成室 4 1 にマイクロ波 MW が導入されると、石英窓 4 3 に高密度プラズマ (High Density Plasma; HDP) が発生する。高密度プラズマ HDP は、プラズマ生成室 4 1 内に拡散し、表面波プラズマ SWP となる。

【0058】

ラジカル源供給部 4 6 は、プラズマ生成室 4 1 にラジカル源となるガスを供給する。ラジカル源としては、例えば、水素を用いることができる。なお、ラジカル源となるガスは、水素には限定されず、例えば、酸素や窒素、その他の気体であってもよい。プラズマ生成室 4 1 の表面波プラズマ SWP には、ラジカル源のガスのイオンが混入する。

10

【0059】

第 1 処理装置 4 0 は、さらに、プラズマ生成室 4 1 の下段に、反応室 5 0 と、隔壁 5 1 と、原料ガス供給部 5 4 と、電源部 5 5 と、支持基台 5 6 と、ヒーター 5 7 と、排気部 5 8 と、を備える。

【0060】

反応室 5 0 は、金属製の隔壁 5 1 によってプラズマ生成室 4 1 の下段に区画されている。隔壁 5 1 には、プラズマ生成室 4 1 で生成された表面波プラズマ SWP を反応室 5 0 に流入させるための複数の貫通孔 5 2 が設けられている。

20

【0061】

上述した通り、プラズマ生成室 4 1 では、表面波プラズマ SWP にラジカル源のイオンが混入する。ラジカル源のイオンの多くは、反応室 5 0 との間に設けられた隔壁 5 1 に衝突して中性化することによってラジカルとなり、表面波プラズマ SWP とともに反応室 5 0 に導入される。

【0062】

隔壁 5 1 の内部には、反応室 5 0 に原料ガスを供給するためのガス流路 5 3 が設けられている。原料ガス供給部 5 4 は、ガス流路 5 3 に接続されており、ガス流路 5 3 を通じて、反応室 5 0 内に原料ガスを供給する。

30

【0063】

原料ガスは、カーボンナノ構造体 2 5 を構成するカーボンを含む炭素系ガスと、カーボンナノ構造体 2 5 の成長に寄与する反応寄与ガスと、を含む。図 6 では便宜上、詳細な図示を省略しているが、原料ガス供給部 5 4 は、図 7 に図示されている第 2 処理装置 6 0 の原料ガス供給部 6 5 と同様な構成を有しており、炭素系ガスと反応寄与ガスのそれぞれの流量を調整可能である。

【0064】

炭素系ガスとしては、例えば、メタン (CH₄) や、六フッ化エタン (C₂F₆) を用いることができる。反応寄与ガスとしては、例えば、水素 (H₂) や、アルゴン (Ar) を用いることができる。反応寄与ガスは、プラズマ処理において、ペニング効果により、炭素系ガスのプラズマ化を促進する。また、反応寄与ガスは、プラズマ処理において、イオン化して処理対象である金属基板 2 1 に衝突することにより、カーボンナノ構造体 2 5 の成長起点となる核を形成する。

40

【0065】

電源部 5 5 は、隔壁 5 1 に接続されており、隔壁 5 1 にプラズマ処理のための高周波電圧を印加する。電源部 5 5 は、300 ~ 400 W の電力、かつ、80 ~ 120 MHz の周波数の高周波電圧を印加可能である。隔壁 5 1 は、プラズマ処理のための電極として機能する。

【0066】

支持基台 5 6 は、隔壁 5 1 の下方に設けられており、隔壁 5 1 と面する載置面 5 6 s を

50

有する。載置面 5 6 s には、金属基板 2 1 が配置される。支持基台 5 6 は、アースされており、プラズマ処理のための電極として機能する。ヒーター 5 7 は、支持基台 5 6 の内部に設けられており、支持基台 5 6 の載置面 5 6 s 上に配置された金属基板 2 1 を所定の温度で加熱する。

【 0 0 6 7 】

排気部 5 8 は、反応室 5 0 に接続されている。排気部 5 8 は、真空ポンプを備えており、真空ポンプによって、プラズマ処理中の反応室 5 0 内を所定の圧力に制御する。なお、第 1 処理装置 4 0 は、上述した各構成部の他に、図 7 に示す第 2 処理装置 6 0 の真空計 8 1 や熱電対 8 2 に相当する計測部を備えているものとしてもよい。

【 0 0 6 8 】

工程 P 1 では、まず、第 1 処理装置 4 0 の反応室 5 0 に金属基板 2 1 が配置される。金属基板 2 1 は、支持基台 5 6 の載置面 5 6 s 上に配置される。ヒーター 5 7 は、例えば、6 0 0 ~ 8 0 0 程度の温度で、金属基板 2 1 を加熱する。

【 0 0 6 9 】

また、工程 P 1 では、マイクロ波発生部 4 5 は、例えば、3 0 0 ~ 5 0 0 W の電力で、2 . 0 0 ~ 3 . 0 0 G H z の周波数のマイクロ波を発生させる。マイクロ波は、導波路 4 2 及びスロットアンテナ 4 4 を通じてプラズマ生成室 4 1 に導入される。プラズマ生成室 4 1 には、ラジカル源供給部 4 6 からプラズマ生成室 4 1 にラジカル源となるガスも供給される。これにより、上記のように、プラズマ生成室 4 1 において、ラジカルを含む表面波プラズマ S W P が生成され、隔壁 5 1 の貫通孔 5 2 を介して反応室 5 0 に導入される。

【 0 0 7 0 】

さらに、工程 P 1 では、原料ガス供給部 5 4 が、反応室 5 0 に、原料ガスを供給する。原料ガス供給部 5 4 は、原料ガスとして、例えば、炭素系ガスを、8 0 ~ 1 2 0 s c c m の流量で供給するとともに、反応寄与ガスを、4 0 ~ 6 0 s c c m の流量で供給する。反応室 5 0 内の圧力は、排気部 5 8 によって、例えば、0 . 5 ~ 1 . 5 P a 程度に制御される。

【 0 0 7 1 】

反応室 5 0 に原料ガスを供給されている間に、電源部 5 5 は、隔壁 5 1 に高周波電圧を印加する。電源部 5 5 は、例えば、3 0 0 ~ 5 0 0 W の電力で、8 0 ~ 1 2 0 M H z の周波数の高周波電圧を印加する。第 1 処理装置 4 0 でのプラズマ処理は、例えば、5 ~ 1 5 分程度継続される。

【 0 0 7 2 】

プラズマ処理では、隔壁 5 1 と、支持基台 5 6 上の金属基板 2 1 との間に、容量結合型プラズマ C C P が発生する。容量結合型プラズマ C C P が発生すると、まず、金属基板 2 1 の表面全体を覆うようにアモルファスカーボン層 2 3 が形成される。その後、カーボンナノ構造体 2 5 の基部 2 6 が、金属基板 2 1 の表面全体にわたって分布するように生成される。各基部 2 6 は、アモルファスカーボン層 2 3 から上方に延びるように成長する。

【 0 0 7 3 】

図 5 に戻る。工程 P 2 は、C C P - C V D 装置によって、工程 P 1 で生成した基部 2 6 に複数の延出部 2 7 を形成する工程に相当する。

【 0 0 7 4 】

図 7 は、工程 P 2 で用いられる C C P - C V D 装置である第 2 処理装置 6 0 の構成を示す概略図である。第 2 処理装置 6 0 は、反応室 6 1 と、排気部 6 2 と、原料ガス供給部 6 5 と、支持基台 7 0 と、上部電極 7 5 と、電源部 7 6 と、を備える。第 2 処理装置 6 0 は、さらに、計測部として、真空計 8 1 と、熱電対 8 2 と、を備える。

【 0 0 7 5 】

反応室 6 1 は、真空中に保持可能な気密構造を有する。反応室 6 1 には、排気部 6 2 と原料ガス供給部 6 5 とが接続されている。排気部 6 2 は、真空ポンプを備えており、プラズマ処理中に、反応室 6 1 を所定の圧力（真空度）に制御する。反応室 6 1 の真空度は、真空計 8 1 により測定される。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 6 】

原料ガス供給部 6 5 は、反応室 6 1 に、原料ガスを供給する。原料ガス供給部 6 5 は、貯留部 6 6 と、流量制御部 6 7 と、導入配管 6 8 と、を備える。貯留部 6 6 は、原料ガスを構成する複数種類のガスが、種類ごとに貯留されている。第 2 処理装置 6 0 で用いられる原料ガスは、第 2 処理装置 6 0 で説明したものと同一である。

【 0 0 7 7 】

貯留部 6 6 では、それら複数種類のガスがそれぞれ個別に、図示しないタンクに貯留されている。流量制御部 6 7 は、ガス送出装置 6 7 a と、流量調整弁 6 7 b と、を備える。ガス送出装置 6 7 a と流量調整弁 6 7 b とは、貯留部 6 6 に接続された複数種類のガスごとの配管にそれぞれ設けられている。ガス送出装置 6 7 a は、例えば、エジェクタやポンプによって構成され、貯留部 6 6 からガスを所定の圧力で送り出す。ガス送出装置 6 7 a により送り出されたガスは、流量調整弁 6 7 b によってその流量が制御される。流量調整弁 6 7 b で流量が調整された各種のガスは、導入配管 6 8 において合流する。導入配管 6 8 は、それら複数種類のガスが所定の割合で混合された原料ガスを反応室 6 1 内に導入する。

10

【 0 0 7 8 】

反応室 6 1 内には、支持基台 7 0 が設けられている。支持基台 7 0 は、サセプター 7 1 と、石英カバー 7 2 と、ヒーター 7 3 と、を備える。サセプター 7 1 は、金属基板 2 1 の載置面を構成する。金属基板 2 1 は、サセプター 7 1 の上に配置される。サセプター 7 1 は、アースされている。サセプター 7 1 はフローティングされていてもよい。

20

【 0 0 7 9 】

サセプター 7 1 は、石英カバー 7 2 の上に配置されており、石英カバー 7 2 の下には、ヒーター 7 3 が設けられている。石英カバー 7 2 は、ヒーター 7 3 を保護する。また、石英カバー 7 2 は、サセプター 7 1 を支持するとともにヒーター 7 3 がサセプター 7 1 に直接接触することを防止する。

【 0 0 8 0 】

プラズマ処理中には、金属基板 2 1 は、サセプター 7 1 を介してヒーター 7 3 の輻射熱を受けて加熱される。熱電対 8 2 は、ヒーター 7 3 の加熱温度を測定する。プラズマ処理中には、熱電対 8 2 によって測定される温度に基づいてヒーター 7 3 による金属基板 2 1 の加熱が制御される。

30

【 0 0 8 1 】

反応室 6 1 の上部には、上部電極 7 5 が設置されている。上部電極 7 5 は、処理対象となる金属基板 2 1 と面するように、サセプター 7 1 の上に設置されている。上部電極 7 5 は、金属基板 2 1 に対してほぼ平行になるように設置されていることが好ましい。上部電極 7 5 とサセプター 7 1 との間の距離は、例えば、1 ~ 5 cm 程度である。上部電極 7 5 は、反応室 6 1 の外部に設けられた電源部 7 6 に接続されている。

【 0 0 8 2 】

電源部 7 6 は、高周波電源装置である。電源部 7 6 は、例えば、2000 ~ 3000 W の電力で、12 ~ 15 MHz の周波数の高周波電圧を上部電極 7 5 に印加可能である。電源部 7 6 は、貯留部 6 6 によって反応室 6 1 に原料ガスが供給されているときに、上部電極 7 5 に対して高周波電圧を印加し、反応室 6 1 内に高密度の容量結合型プラズマを発生させる。

40

【 0 0 8 3 】

工程 P 2 では、まず、反応室 6 1 内の支持基台 7 0 は、工程 P 1 でカーボンナノ構造体 2 5 の基部 2 6 が生成された金属基板 2 1 が配置される。ヒーター 7 3 は、例えば、600 ~ 800 の温度で、金属基板 2 1 を加熱する。

【 0 0 8 4 】

また、工程 P 2 では、原料ガス供給部 6 5 が、反応室 5 0 に、原料ガスを供給する。原料ガス供給部 6 5 は、原料ガスとして、例えば、炭素系ガスを、80 ~ 120 s c c m の流量で供給するとともに、反応寄与ガスを、40 ~ 60 s c c m の流量で供給する。排気

50

部 6 2 は、反応室 5 0 内の圧力を、例えば、5 ~ 1 5 P a に制御する。

【 0 0 8 5 】

反応室 6 1 に原料ガスが供給されている間に、電源部 7 6 は、上部電極 7 5 に高周波電圧を印加する。電源部 7 6 は、例えば、2 0 0 0 ~ 3 0 0 0 W の電力で、1 2 ~ 1 5 M H z の周波数の高周波電圧を印加する。電源部 7 6 は、数十秒 ~ 数分程度で、目標電力まで徐々に電力を上昇させる。

【 0 0 8 6 】

第 2 処理装置 6 0 でのプラズマ処理は、例えば、5 ~ 1 5 分程度継続される。第 2 処理装置 6 0 でのプラズマ処理により、工程 P 1 で金属基板 2 1 に形成された各基部 2 6 の表面に複数の延出部 2 7 が形成される。

10

【 0 0 8 7 】

図 8 は、工程 P 2 でのプラズマ処理による複数の延出部 2 7 の形成過程を示す模式図である。図 8 では、工程 P 2 のプラズマ処理実行中の経過時刻 t_1 , t_2 , t_3 , t_4 ごとに金属基板 2 1 上の様子が模式的に示されている。

【 0 0 8 8 】

時刻 t_1 において、工程 P 2 のプラズマ処理が開始される際には、上述したように、金属基板 2 1 上には、アモルファスカーボン層 2 3 から延び出ている基部 2 6 が形成されている。時刻 t_2 では、基部 2 6 の表面に、カーボンによって構成された中間カーボンナノ構造物 C M が形成される。中間カーボンナノ構造物 C M の多くは、基部 2 6 の上端部側に形成される。時刻 t_3 ~ t_4 では、中間カーボンナノ構造物 C M から突起部 P M が次第に延び出してきて延出部 2 7 となる。このようにして、金属基板 2 1 上に、本実施形態のカーボンナノ構造体 2 5 が形成される。

20

【 0 0 8 9 】

図 5 に戻る。工程 P 3 では、正極となる第 2 電極 3 0 が製造される。工程 P 4 では、図 1 に示すように、第 1 電極 2 0 と第 2 電極 3 0 とが、電解液 1 2 が満たされた容器 1 1 に組付けられる。以上の工程により、二次電池 1 0 が完成する。

【 0 0 9 0 】

上記の工程によれば、基部 2 6 に複数の延出部 2 7 が形成されたカーボンナノ構造体 2 5 を形成することができ、そのカーボンナノ構造体 2 5 を電極 2 0 の活物質層 2 2 として備える二次電池 1 0 を得ることができる。上述したように、カーボンナノ構造体 2 5 が活物質層 2 2 として適用されている二次電池 1 0 であれば、その充電容量や充電速度を高めることができ、その電池性能が向上される。

30

【 実施例 】

【 0 0 9 1 】

図 9 は、上述した活物質層 2 2 の実施例 E 1 の撮影画像を示す説明図である。図 9 (a 1) , (b 1) には、工程 P 1 によって形成されたカーボンナノ構造体 2 5 の基部 2 6 を示す撮影画像が示されている。図 9 (a 2) , (b 2) には、工程 P 2 によって延出部 2 7 が形成されたカーボンナノ構造体 2 5 を示す撮影画像が示されている。図 9 (a 1) , (a 2) の撮影画像はそれぞれ、走査電子顕微鏡によって金属基板 2 1 の厚み方向に撮影したものであり、図 9 (a 1) , (a 2) の撮影画像はそれぞれ、走査電子顕微鏡によって金属基板 2 1 の厚み方向に直交する方向から撮影したものである。

40

【 0 0 9 2 】

実施例 E 1 では、金属基板 2 1 として銅箔を用いた。また、実施例 E 1 は、下記の表 1 に示す条件で工程 P 1 および工程 P 2 のプラズマ処理を行うことによって製造した。なお、工程 P 2 では、電源部 7 6 に、約 1 分間で 0 W から 2 0 0 0 W まで徐々に電力を上昇させた。

【 0 0 9 3 】

50

【表 1】

CVD法の種類		工程P1	工程P2
		RI-PECVD	CCP-CVD
原料ガスの 流量 [sccm]	CH ₄	100	100
	H ₂	50	50
マイクロ ウェーブ	電力 [W]	400	—
	周波数 [GHz]	2.45	—
反応室内の圧力 [Pa]		1	10
電源部 (CCP)	電力 [W]	400	2500
	周波数 [MHz]	100	13.56
ヒーター温度 [°C]		700	700
処理時間 [min]		10	10

10

20

【0094】

図9(b1)の撮影画像が示すように、工程P1で形成された基部26の高さHaの平均値は、約1.0 μmであった。また、図9(b2)の撮影画像が示すように、工程P2で延出部27が形成されたカーボンナノ構造体25の高さHbの平均値は、約1.3 μmであった。このように、カーボンナノ構造体25の高さは、延出部27が形成された分だけ、基部26に対して30%程度高くなった。

【0095】

工程P1で形成された基部26同士の平均間隔は約73 nmであり、基部26の密度は、1 μm²あたり約17個であった。工程P2で延出部27が形成されたことにより、カーボンナノ構造体25同士の平均間隔は、約20 nmとなり、カーボンナノ構造体25の密度は、1 μm²あたり約74個となった。このように、基部26の平均間隔に対して、カーボンナノ構造体25同士の平均間隔は約30%程度低減され、基部26の密度に対して、カーボンナノ構造体25の密度は約50%増加した。

30

【0096】

なお、実施例E1では、カーボンナノ構造体25の下に、アモルファスカーボン層23が形成されていた。アモルファスカーボン層23の膜厚は、概ね、10 nm以上300 nm以下の範囲内であった。

【0097】

図10は、工程P2での延出部27の成長過程を示す撮影画像である。図10の各撮影画像は、工程P2の処理時間を変えた複数のサンプルS1～S4を撮影したものである。上段の撮影画像が、走査電子顕微鏡によって金属基板21の厚み方向に撮影したものであり、下段の撮影画像が、走査電子顕微鏡によって金属基板21の厚み方向に直交する方向から撮影したものである。工程P1, P2の処理条件は、上記の実施例E1と同じであった。

40

【0098】

サンプルS1は、工程P2を実行する前の基部26のみが形成されたものに相当する。サンプルS2は、工程P2の実行開始後、1分が経過したときの様子を示している。サンプルS2の撮影画像では、基部26の表面に図8で説明した中間カーボンナノ構造物CMが形成され始めていることが確認された。

【0099】

50

サンプル S 3 は、工程 P 2 の実行開始後、5 分が経過したときの様子を示している。サンプル S 3 の撮影画像では、中間カーボンナノ構造物 C M から図 8 で説明した突起部 P M が形成され始めていることが確認された。サンプル S 4 は、工程 P 2 の実行開始後、1 0 分が経過したときの様子を示している。サンプル S 4 の撮影画像では、突起部 P M が成長して延出部 2 7 となっていることが確認された。

【 0 1 0 0 】

図 1 1 ~ 図 1 5 を参照して、実施例 E 1 と比較例 C 1 , C 2 の電極を用いた二次電池の電池性能の評価結果を説明する。

【 0 1 0 1 】

図 1 1 は、実施例 E 1 と比較例 C 1 , C 2 の活物質層の撮影画像を示す説明図である。図 1 1 の撮影画像は、走査電子顕微鏡により、活物質層の表面に正対して撮影したものである。

10

【 0 1 0 2 】

実施例 E 1 は、図 9 で説明したものと同一である。比較例 C 1 , C 2 では、金属基板として実施例 E 1 と同様な銅箔を用いた。比較例 C 1 は、延出部 2 7 を形成するための工程 P 2 を実施していない点以外は、実施例 E 1 と同じ条件で作製した。比較例 C 1 の活物質層は、カーボンナノウォールによって構成されていた。比較例 C 2 では、グラファイトを用いて一様な厚みの活物質層を設けた。

【 0 1 0 3 】

図 1 2 ~ 図 1 4 はそれぞれ、上記の実施例 E 1 および比較例 C 1 , C 2 の電極を負極とする二次電池の充放電によって得られたグラフが示されている。図 1 2 ~ 図 1 4 では、二次電池の電圧と充電容量との関係が、充電時については実線のグラフで、放電時については一点鎖線のグラフで示されている。図 1 5 には、実施例 E 1 と比較例 C 1 , C 2 を用いた二次電池の充電容量および比容量がそれぞれ棒グラフで示されている。本評価試験では、充電電流および放電電流はいずれも 0 . 5 m A とした。

20

【 0 1 0 4 】

実施例 E 1 と比較例 C 1 , C 2 を用いた二次電池は、リチウムイオン二次電池であり、下記の表 2 に示す構成で作製した。

【 0 1 0 5 】

【表 2】

30

正極	正極集電体	A l
	正極活物質	L i C o O ₂
	導電助剤	アセチレンブラック
	結着剤	P V D F
	重量比 (正極活物質 : 導電助剤 : 結着剤)	1 0 0 : 5 : 3
	正極活物質層の形成領域	直径 1 . 3 c m の領域
負極	負極活物質層の形成領域	直径 1 . 6 c m の領域
電解液	1 M の L i P F ₆	

40

【 0 1 0 6 】

実施例 E 1 を用いた二次電池によれば、充電容量が 1 6 . 8 [m A h] であり、比容量が 1 2 . 7 [m A h / c m ²] であった。これに対して、比較例 C 1 を用いた二次電池によれば、充電容量が 1 2 . 6 [m A h] であり、比容量が 9 . 4 [m A h / c m ²] であった。また、比較例 C 2 を用いた二次電池によれば、充電容量が 4 . 0 [m A h] であり、比容量が 2 . 0 [m A h / c m ²] であった。

【 0 1 0 7 】

カーボンナノウォールによって活物質層が構成された比較例 C 1 を用いた二次電池であ

50

れば、グラファイトによって活物質層が構成された比較例 C 2 よりも、3 倍以上の充電容量、および、比容量が得られた。基部 2 6 に延出部 2 7 が形成されたカーボンナノ構造体 2 5 によって活物質層が構成された実施例 E 1 であれば、その比較例 C 1 に対して、充電容量、および、比容量が 3 0 % 以上、向上していた。このことから、上記実施形態で説明した、延出部 2 7 を有するカーボンナノ構造体 2 5 を活物質層として用いることにより、二次電池の電池性能を飛躍的に向上することがわかる。

【 0 1 0 8 】

図 1 6 は、上記の実施例 E 1 および比較例 C 1 の電極の二次電池での充電を完了した後の様子を、走査電子顕微鏡によって金属基板の厚み方向に直交する方向から撮影した撮影画像である。実施例 E 1 と比較例 C 1 のいずれにおいても、充電反応により活物質層に析出した L i の層が確認された。ただし、これらの撮影画像からもわかる通り、実施例 E 1 の L i の層の方が、比較例 C 1 の L i の層よりも緻密であった。また、実施例 E 1 の L i の層の厚み T a は約 5 0 μ m であったのに対して、比較例 C 1 の L i の層の厚み T b は約 3 2 μ m であり、実施例 E 1 の方が、比較例 C 1 よりも L i の層の厚みが著しく大きくなった。このことから、実施例 E 1 の電極を用いた二次電池の方が、比較例 C 1 の電極を用いた二次電池よりも飛躍的に充電容量が向上することがわかる。

10

【 0 1 0 9 】

以上のように、本願発明に係る蓄電デバイス用電極によれば、蓄電デバイスの電池性能を著しく向上させることができる。

【 0 1 1 0 】

図 1 7 を参照して、実施例 E 1 と比較例 C 3、C 4 の活物質層の表面についての静滴法による評価結果を説明する。比較例 C 3 は、C C P - C V D 法によってカーボンナノウォールの活物質層を形成したものに相当し、比較例 C 4 は、R I - P E C V D 法によってカーボンナノウォールの活物質層を形成したものに相当する。比較例 C 3、C 4 の C V D 法の条件は、表 1 に示されたものとほぼ同じである。

20

【 0 1 1 1 】

図 1 7 (a) は、静滴法による接触角の計測方法を説明するための説明図である。静滴法では、評価対象面 S P に水滴 L Q を落とし、水滴 L Q の表面と評価対象面 S P との交点を通る、水滴 L Q の表面の接線 L と評価対象面 S P との間水滴 L Q 側の角度を接触角として求められる。接触角 が大きいほど、評価対象面 S P の撥水性が高いことを示す。

30

【 0 1 1 2 】

図 1 7 (b)、(c)、(d) はそれぞれ、実施例 E 1、比較例 C 3、比較例 C 4 について、活物質層の表面上に水滴 L Q を落としたときの様子を撮影した画像である。実施例 E 1 での接触角 は約 1 5 0 ° であり、比較例 C 3 での接触角 は約 1 3 8 ° であり、比較例 C 4 での接触角 は約 1 3 4 ° であった。このように、実施例 E 1 での接触角 が最も大きく、超撥水性を示した。このような超撥水性を示すカーボンナノ構造体 2 5 であれば、例えば、油分離や防食技術等、コーティング技術への応用が可能である。

【 0 1 1 3 】

図 1 8 は、実施例と異なる製造方法で作製された活物質層の比較例 C 5 ~ C 9 を示す撮影画像である。比較例 C 5 ~ C 9 の活物質層のカーボンナノ構造体は、金属基板としての銅箔の表面に、R I - P E C V D 法、または、C C P - C V D 法によるプラズマ処理を 1 回、または、2 回、行うことによって形成された。C V D 法の処理条件は、表 1 に示されたものと同じである。

40

【 0 1 1 4 】

比較例 C 5 のカーボンナノ構造体は、C C P - C V D 装置での 1 回のプラズマ処理によって形成された。比較例 C 5 では、厚みや高さ、長さが小さく、より細かく、よりランダムな構成のカーボンナノウォールが形成された。

【 0 1 1 5 】

比較例 C 6 のカーボンナノ構造体は、C C P - C V D 装置によって、プラズマ処理を 2 回行うことによって形成された。比較例 C 6 では、2 回目のプラズマ処理によって、1 回

50

目で得られたようなカーボンナノウォールの量が増えたものの、上記実施形態で説明した延出部 27 に相当する構成は得られなかった。

【0116】

比較例 C7 のカーボンナノ構造体は、RI-PECVD 装置での 1 回のプラズマ処理によって形成された。比較例 C7 のカーボンナノ構造体は、上記の実施形態で説明した基部 26 に相当する構成であった。

【0117】

比較例 C8 のカーボンナノ構造体は、RI-PECVD 装置によって、プラズマ処理を 2 回行うことによって形成された。比較例 C8 では、2 回目のプラズマ処理により、1 回目のプラズマ処理で形成されたカーボンナノウォールの高さが増大したが、上記実施形態

10

【0118】

比較例 C9 のカーボンナノ構造体は、CCP-CVD 装置による 1 回目のプラズマ処理の後に、RI-PECVD 装置によって 2 回目のプラズマ処理を行うことによって形成された。比較例 C9 では、比較例 C8 と同様に、2 回目のプラズマ処理により、カーボンナノウォールの高さが増大したが、上記実施形態で説明した延出部 27 に相当する構成は得られなかった。

【0119】

比較例 C5 ~ C9 の結果から、上記実施形態で説明したカーボンナノ構造体 25 を得るためには、RI-PECVD 装置によって 1 回目のプラズマ処理を行った後に、CPC-CVD 装置によって 2 回目のプラズマ処理を行うことが好ましいことがわかる。

20

【0120】

以上のように、本願発明に係る製造方法によれば、蓄電デバイスの電池性能を著しく向上させることができる蓄電デバイス用電極を得ることができる。

【0121】

2. 他の実施形態：

本願発明は、上述の実施形態や実施例の構成に限定されることはなく、例えば、以下のような形態で実現することもできる。以下において、他の実施形態として説明する構成はいずれも、上記の実施形態や実施例と同様に、本願発明を実施するための一形態例として位置づけられる。

30

【0122】

2-1. 他の実施形態 1：

上記実施形態の電極 20 を用いた二次電池は、リチウムイオン以外の金属イオンを充放電に関与させる構成であってもよい。上記実施形態の電極 20 を用いた二次電池は、例えば、ナトリウム (Na) イオンや、カリウム (K) イオン、マグネシウム (Mg) イオン等を充放電に関与させる構成であってもよい。

【0123】

2-2. 他の実施形態 2：

上記実施形態の電極 20 は、二次電池以外の蓄電デバイスに用いられてもよい。上記実施形態の電極 20 は、例えば、電気二重層キャパシタに用いられてもよい。この場合には、電極 20 は、電気二重層キャパシタの正極と負極の両方に用いられてもよい。

40

【0124】

3. 形態例：

本願発明は、以下のような形態によって実現することが可能である。

【0125】

[第1形態] 第1形態は、蓄電デバイス用電極として提供される。第1実施形態の蓄電デバイス用電極は、集電体を構成する金属基板と、前記金属基板の表面に形成され、活物質としてカーボンを含む活物質層と、を備え、前記活物質層は、前記金属基板の厚み方向に細長く伸びているグラフェンが積層された基部と、前記カーボンによって構成され、前記基部から伸び出ている複数の延出部と、を有するカーボンナノ構造体によって構成されて

50

いる。

第1形態の蓄電デバイス用電極によれば、活物質層が新規な構造のカーボンナノ構造体によって構成される。この活物質層であれば、蓄電デバイスでの充電の際に、その充電反応に参与する金属イオンが金属として析出する量を増大させることができる。よって、蓄電デバイスの充電容量を高めることができる。

【0126】

[第2形態] 上記第1形態の蓄電デバイス用電極において、前記カーボンナノ構造体の高さは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であってよい。

第2形態の蓄電デバイス用電極によれば、適用された蓄電デバイスの電池性能をさらに向上させることができる。

【0127】

[第3形態] 上記第1形態、または、第2形態の蓄電デバイス用電極において、前記活物質層における前記カーボンナノ構造体の平均間隔は、 $40\ \text{nm}$ 以下でよい。

第3形態の蓄電デバイス用電極によれば、活物質層におけるカーボンナノ構造体の密度が大きくなるため、適用された蓄電デバイスの電池性能をさらに向上させることができる。

【0128】

[第4形態] 第4形態は、二次電池として提供される。第4形態の二次電池は、上記第1形態、第2形態、および、第3形態のいずれか一つに記載の蓄電デバイス用電極によって構成された第1電極と、イオン化して前記第1電極に移動する金属原子を含む第2電極と、を備える。

第4形態の二次電池によれば、新規な構造のカーボンナノ構造体によって構成された活物質層の適用により、高い電池性能を得ることができる。

【0129】

[第5形態] 第5形態は、電デバイス用電極の製造方法として提供される。第5形態の製造方法は、ラジカル注入型プラズマCVD装置によって、金属基板の表面に、前記金属基板の厚み方向に細長く伸びているグラフェンが積層された基部を成長させる工程と、容量結合型プラズマCVD装置によって、前記カーボンによって構成され、前記金属基板の前記基部の表層から伸び出ている複数の延出部を形成する工程と、を備える。

第5形態の製造方法によれば、新規な構造のカーボンナノ構造体によって構成された活物質層を有する電極を得ることができる。このカーボンナノ構造体によれば、延出部を有することにより、蓄電デバイスの電池性能を飛躍的に向上させることができる。

【符号の説明】

【0130】

10...二次電池、10a...比較例の二次電池、11...容器、12...電解液、15...セパレータ、16...第1電極室、17...第2電極室、20...第1電極(蓄電デバイス用電極)、20a...比較例の電極、21...金属基板、21a...第1面、21b...第2面、22...活物質層、22a...比較例の活物質層、23...アモルファスカーボン層、25...カーボンナノ構造体、25a...比較例のカーボンナノ構造体、26...基部、27...延出部、28...金属原子、30...第2電極、31...正極集電体、31a...第1面、31b...第2面、32...正極活物質層、40...第1処理装置、41...プラズマ生成室、42...導波路、43...石英窓、44...スロットアンテナ、45...マイクロ発生部、46...ラジカル源供給部、50...反応室、51...隔壁、52...貫通孔、53...ガス流路、54...原料ガス供給部、55...電源部、56...支持基台、56s...載置面、57...ヒーター、58...排気部、60...第2処理装置、61...反応室、62...排気部、65...原料ガス供給部、66...貯留部、67...流量制御部、67a...ガス送出装置、67b...流量調整弁、68...導入配管、70...支持基台、71...サセプター、72...石英カバー、73...ヒーター、75...上部電極、76...電源部、81...真空計、82...熱電対、CCP...容量結合型プラズマ、CM...中間カーボンナノ構造物、GS...グラフェン、HDP...高密度プラズマ、LQ...水滴、MW...マイクロ波、PM...突起部、SP...評価対象面、SWP...表面波プラズマ、VS...空隙

10

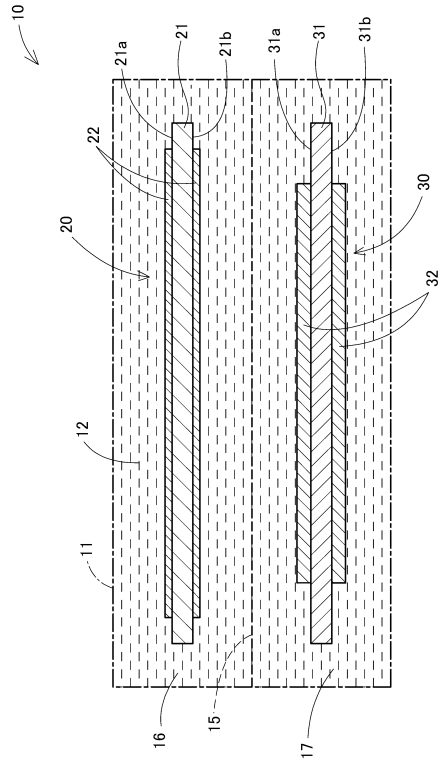
20

30

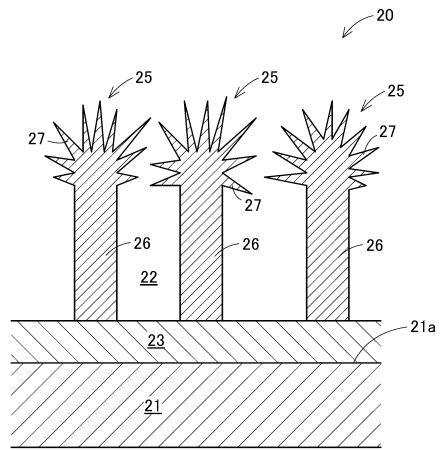
40

50

【図面】
【図 1】



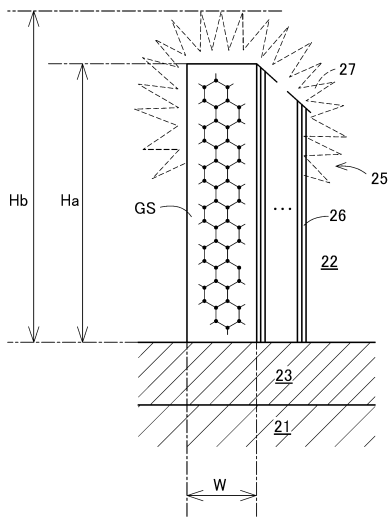
【図 2】



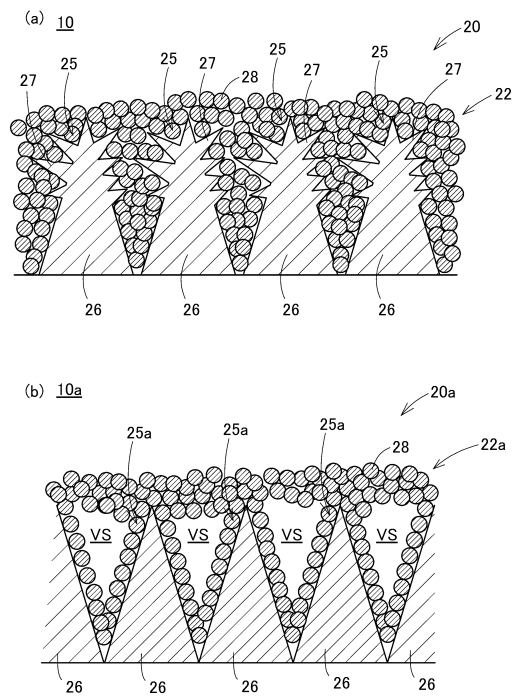
10

20

【図 3】



【図 4】

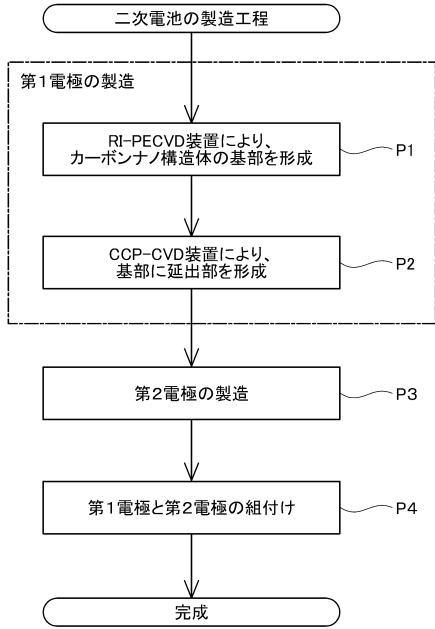


30

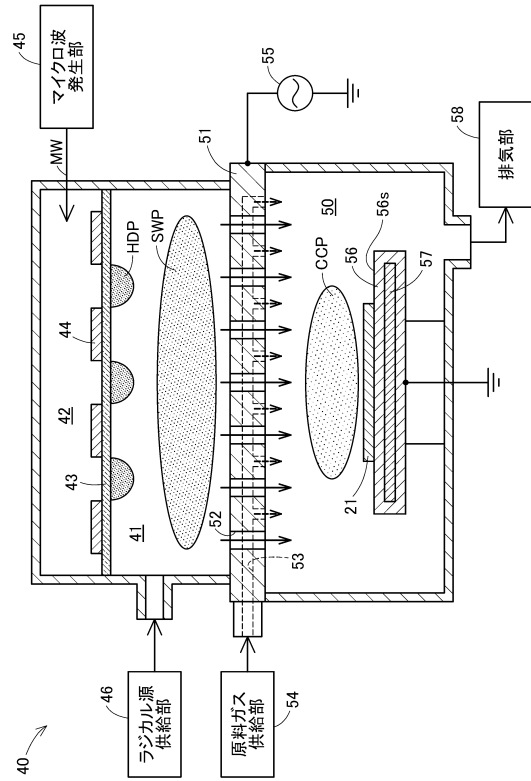
40

50

【図5】



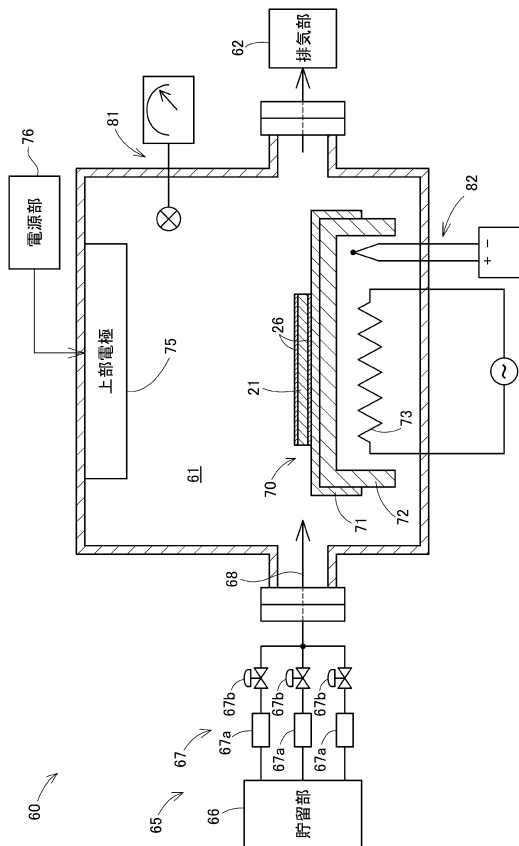
【図6】



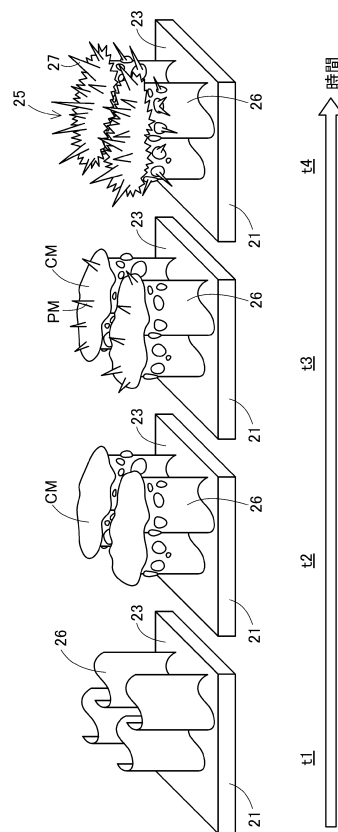
10

20

【図7】



【図8】



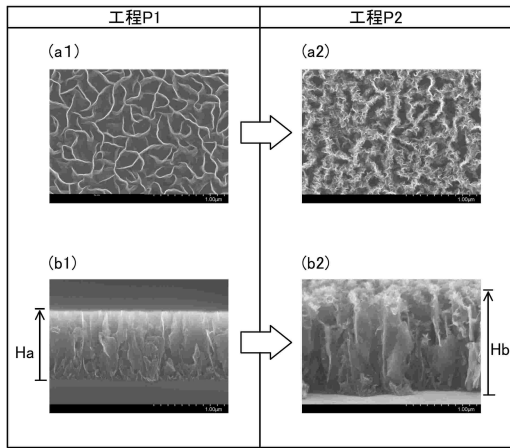
30

40

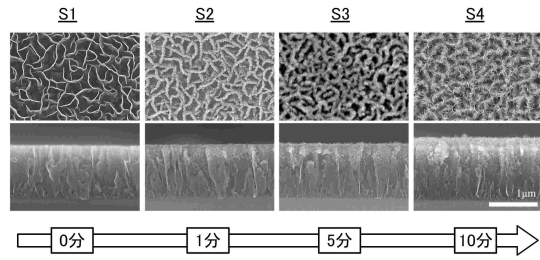
50

【 図 9 】

実施例E1

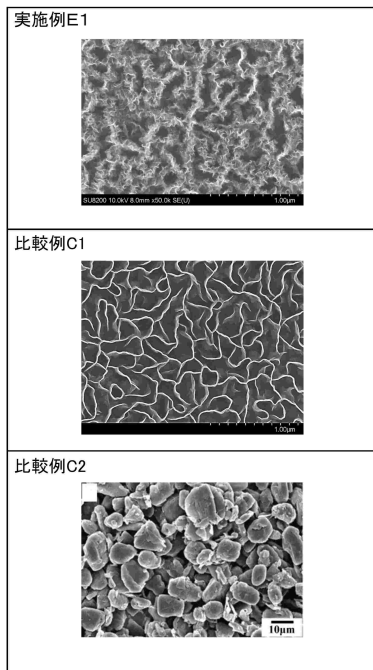


【 図 1 0 】

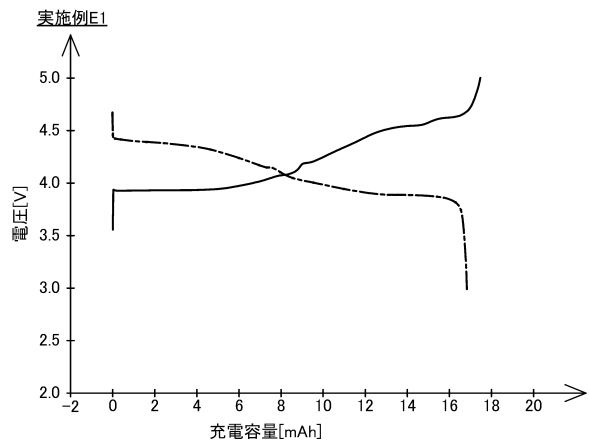


10

【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



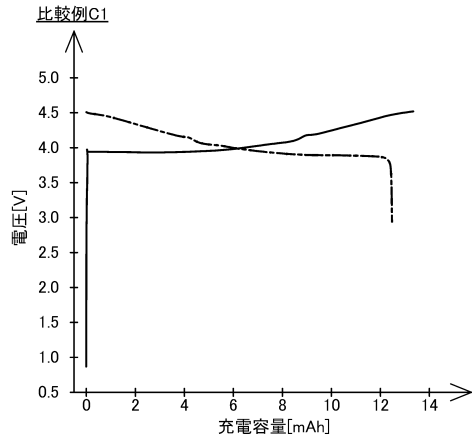
20

30

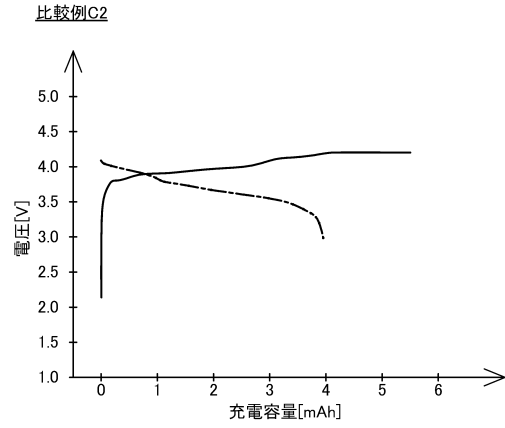
40

50

【図 1 3】

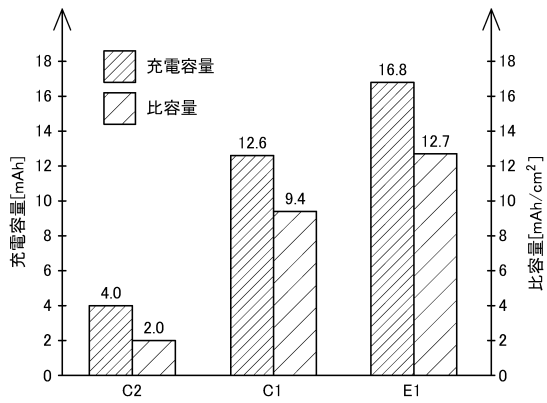


【図 1 4】

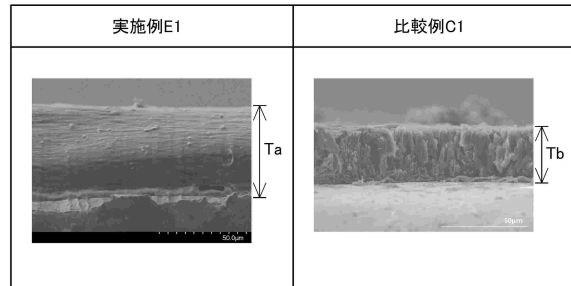


10

【図 1 5】



【図 1 6】



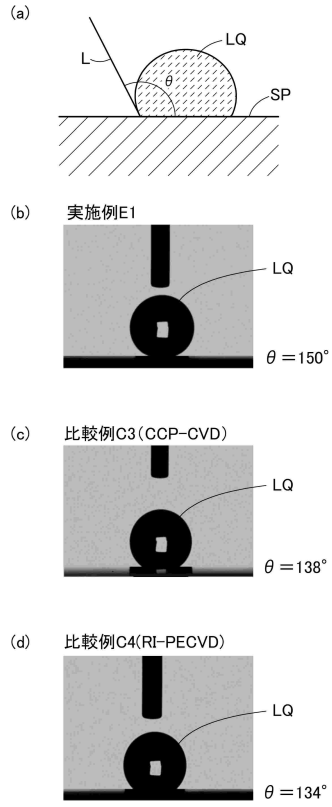
20

30

40

50

【 図 17 】



【 図 18 】

比較例C9	CCP-CVD	RI-PECVD	
比較例C8	RI-PECVD	RI-PECVD	
比較例C7	RI-PECVD	-	
比較例C6	CCP-CVD	CCP-CVD	
比較例C5	CCP-CVD	-	

10

20

30

40

50

フロントページの続き

大学法人東海国立大学機構内

(72)発明者 ノ・ヴァン・ノン

愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人東海国立大学機構内

(72)発明者 杉本 浩一

愛知県名古屋市東区葵3丁目23-3 第14オーシャンビル5階 NU - Re i 株式会社内

審査官 小森 利永子

(56)参考文献 特開2022-187853(JP,A)
特表2017-502898(JP,A)
特開2011-103256(JP,A)
特開2010-009980(JP,A)
特開2020-004627(JP,A)
国際公開第2014/129545(WO,A1)
特開2010-192367(JP,A)
特表2012-518891(JP,A)
国際公開第2021/201199(WO,A1)
国際公開第2013/187452(WO,A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 4/133-4/1393
H01M 4/587
H01M 10/0525
H01G 11/36
H01M 4/70