

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年9月25日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/147885 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/80 (2006.01) *H01M 4/131* (2010.01)
B22F 9/24 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
D04H 1/4234 (2012.01) *H01M 4/52* (2010.01)
H01B 5/02 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080227
- (22) 国際出願日: 2013年11月8日(08.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-058572 2013年3月21日(21.03.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人京都大学(KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 河盛 誠(KAWAMORI, Makoto); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内 Kyoto (JP).
松原 英一郎(MATSUBARA, Eiichiro); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内 Kyoto (JP).

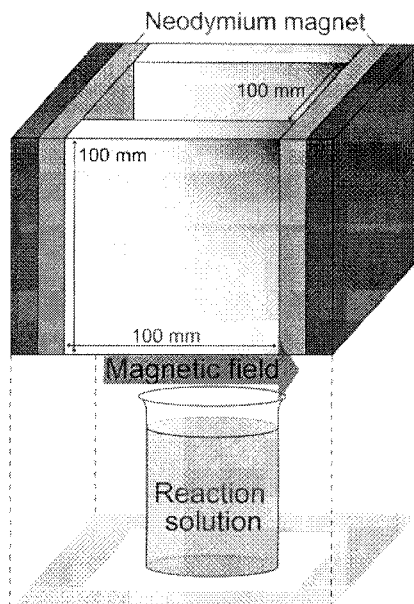
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAE-GUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METAL NANOWIRE NONWOVEN FABRIC AND ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 金属ナノワイヤー不織布、及び二次電池用電極

[図3]



(57) Abstract: The present invention provides a method for manufacturing metal nanowire nonwoven fabric which is a method for manufacturing a nonwoven fabric from metal nanowire by reducing and precipitating ferromagnetic metals from a reaction solution that contains ferromagnetic metal ions and a reducing agent, and which is characterized by making the reducing reaction progress in a state in which a magnetic field is applied such that a gradient in magnetic flux density is generated in the direction of depth of the reaction solution and the magnetic flux density in the vicinity of the surface of the reaction solution is the greatest. The metal nanowire nonwoven fabric obtained by this method has a three-dimensional structure in which nano sized ferromagnetic metal wire is entwined, and by forming an electrode active substance layer thereon, an electrode that achieves high capacity, high cycle characteristics, and high rate characteristics can be obtained.

(57) 要約: 本発明は、強磁性金属イオン及び還元剤を含む反応溶液から強磁性金属を還元析出させて、金属ナノワイヤーからなる不織布を製造する方法であって、該反応溶液の深さ方向に磁束密度の勾配が生じ、該反応溶液の液面近傍の磁束密度が最大となるように磁場を印加した状態で還元反応を進行させることを特徴とする、金属ナノワイヤー不織布の製造方法を提供するものである。本発明の方法で得られる金属ナノワイヤー不織布は、ナノサイズの強磁性金属ワイヤーが絡まりあった三次元構造を有するものであり、これに電

極活物質層を形成することによって、高容量、高サイクル特性、高レート特性を実現した電極が得られる。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 金属ナノワイヤー不織布、及び二次電池用電極

技術分野

[0001] 本発明は、金属ナノワイヤーからなる不織布、該不織布を基材とする新規な二次電池用電極、及びこれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池は、実用電池の中で最もエネルギー密度が高く、持続的発展社会の実現を導くキーテクノロジーとして近年注目されている。市販のリチウムイオン電池の正極および負極は、活物質、導電助剤、バインダー及び集電体で構成された合剤電極を用いており、携帯電話やノート PC 等に最も使用されているリチウムイオン電池は、正極の活物質にコバルト酸リチウム、負極にカーボンを採用することにより、160 Wh/kg 程度のエネルギー密度を実現している。しかしながら、電動車両の大規模導入や、再生可能電力の効率的利用のためには、蓄電池のさらなる高性能化が必要であり、例えば電気自動車の本格的普及には、500 Wh/kg 程度のエネルギー密度が求められる。このため、高エネルギー密度を有する蓄電池の開発には、現在の活物質に代わる、高容量を有する活物質の実用化が必要不可欠である。

[0003] 高容量を有する負極活物質として、Si や Sn などの合金系負極材料または遷移金属酸化物（コンバージョン負極）が注目されている。しかしながら、これらの材料は Li 挿入脱離に伴い、大きな体積膨張収縮を繰り返すため、活物質の微粉化、集電体からの剥離、バインダーの劣化等を引き起こし、サイクルを重ねるにつれて容量が低下することが指摘されている。

[0004] 電極劣化を抑制するため、高い比表面積を有し、体積変化による歪を緩和しやすいナノ粒子の使用がしばしば検討されている。これにより、Li 挿入脱離に伴う微粉化の抑制、および高比表面積に由来する電気化学反応速度の向上が期待される。しかしながら、合剤電極においてはナノ粒子の利点を十分に引き出すことはできない。その理由として、合剤スラリーを集電体上に塗

布乾燥する工程において、ナノ粒子同士が凝集し、ナノ粒子本来の比表面積が失われてしまうことが挙げられる。さらに、Li 挿入脱離に伴う活物質の体積膨張を収容できるだけの空間を合剤電極内部に作製することは難しく、合剤電極を構成する各材料間（活物質-活物質、活物質-導電助剤、活物質-集電体、活物質-バインダー）の剥離を抑制することは困難である。これらの材料同士の結着性を改善するため、従来のポリフッ化ビニリデン（PVDF）に代わる様々なバインダーの開発が行われているが、高エネルギー密度を有する合剤電極の実現には解決すべき問題が数多く残されている。したがって、合剤電極は作製工程が簡便であり、現在に見られる蓄電池の爆発的普及を担ったキーテクノロジーであるが、サイクル特性、エネルギー密度およびレート特性の観点で限界を迎えているのが現状である。

[0005] Li イオン電池の高容量化、サイクル特性、レート特性向上のためには、Li 挿入脱離に伴う体積変化に適した空隙を有し、電子/イオン供給を十分確保した電極設計が必要である。下記非特許文献 1 では、従来の合剤電極に代わる新たな電極として、Ni マイクロワイヤメッシュ上に活物質(Fe_2O_3) 薄膜を被覆した電極が提案されている。このような階層構造を作製することにより、Li 挿入脱離に伴う体積変化に適した空隙および十分な電子/イオン供給パスを構築し、高レート特性および高サイクル特性を実現したとされている。

[0006] しかしながら、高容量 Li イオン電池の実現には、活物質の微粉化を抑制するため、活物質を nm オーダーの厚みで被覆する必要があるが、Ni マイクロワイヤメッシュに、nm オーダーの活物質を被覆した際、集電体に対する活物質の量が極端に少なくなるため、容量の確保が困難である。このため、容量向上のためには、より多くの活物質を、nm オーダーの厚みをもって充填するための工夫が必要である。

[0007] また、下記非特許文献 2 では、ポリスチレン粒子をテンプレートに用いた電析により作製した Ni 共連続構造体上に、活物質を被覆した電極設計が提案されている。これにより、Li 挿入脱離に伴う体積変化に適した空隙および十分な電子/イオン供給パスを有したナノ構造体を構築し、高レート特性、高

サイクル特性および、高エネルギー密度を実現したとされている。

[0008] しかしながら、非特許文献2の方法は、高い制御性をもってナノ構造体を作製できる方法ではあるものの、作製法が複雑であり、特別な装置を必要とするという問題点がある。更に、テンプレート法では、3次元ナノ構造体を得るために、テンプレートの作製および除去を必要とし、少なくとも3STEP以上の工程を必要とするため、実用化には至っていないのが現状である。

[0009] このため、高容量・高サイクル特性・高レート特性を有する蓄電池の開発のために、簡便かつ安価な3次元ナノ構造体の作製法が要望されている。

先行技術文献

非特許文献

[0010] 非特許文献1：E. Hosono et. al., J. Electrochem. Soc., 153, A1273 (2006).

非特許文献2：H. Zhang et. al., Nat. Nanotechnol., 6, 277 (2011).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、高容量、高サイクル特性、高レート特性を有する二次電池の高性能化に向けた、新たな電極を提供することであり、特に、従来の合剤電極に代わり得る優れた性能を有する電極であって、しかも比較的簡便な方法で安価に製造できる新規な電極を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、強磁性金属のイオンを含む溶液から強磁性金属を化学的に還元析出させる方法において、反応液中で磁束密度の勾配を生じさせた状態で磁場を印加しながら還元反応を進行させことによって、還元析出した金属ナノ粒子が磁場方向に沿って配列して自己組織化が進行して、ナノワイヤーが形成され、これと同時に、金属ナノワイヤー同士が絡み合い、これが浮上して不織布が形

成されることを見出した。この様な方法で形成される金属ナノワイヤー不織布は柔軟性、加工性などに優れたものであり、この表面に電極活物質層を形成することによって、バインダー、導電助剤などを必要とすることなく、フレキシブルな電極とすることができることを見出した。しかも、形成される電極は、電極反応のための大きな表面積を保持し、体積膨張/収縮に伴う歪の十分な緩和能力を有し、3次元ネットワーク構造を有することによって、Li挿入脱離に伴う体積変化に適した空隙および十分な電子/イオン供給パスを構築し、高容量、高サイクル特性および高レート特性を有する優れた性能を有する電極となることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて更に研究を重ねた結果、完成されたものである。

[0013] 即ち、本発明は、下記の金属ナノワイヤー不織布の製造方法、金属ナノワイヤー不織布、二次電池用電極の製造方法、及び二次電池用電極を提供するものである。

項1. 強磁性金属のイオン及び還元剤を含む反応溶液から強磁性金属を還元析出させて、金属ナノワイヤーからなる不織布を製造する方法であって、該反応溶液の深さ方向に磁束密度の勾配が生じ、該反応溶液の液面近傍の磁束密度が最大となるように磁場を印加した状態で還元反応を進行させることを特徴とする、金属ナノワイヤー不織布の製造方法。

項2. 磁場を印加する方法が、反応溶液の液面より上方、又は反応溶液の液面近傍に磁力源を配置して磁場を印加する方法である、上記項1に記載の金属ナノワイヤー不織布の製造方法。

項3. 強磁性金属のイオン及び還元剤を含む反応溶液が、更に、錯化剤を含有するものである、上記項1又は2に記載の金属ナノワイヤー不織布の製造方法。

項4. 強磁性金属のイオン及び還元剤を含む反応溶液が、更に、核形成剤を含有するものである、上記項1～3のいずれかに記載の金属ナノワイヤー不織布の製造方法。

項5. 強磁性金属がFe, Co, Ni 又はこれらの合金である、上記項1～4の

いずれかに記載の金属ナノワイヤー不織布の製造方法。

項 6. 還元剤がヒドラジンである、上記項 1～5 のいずれかに記載の金属ナノワイヤー不織布の製造方法。

項 7. 線径がナノサイズの強磁性金属ワイヤーが絡まりあった三次元構造を有する金属ナノワイヤー不織布。

項 8. 強磁性金属がFe, Co, Ni 又はこれらの合金である、上記項 7 に記載の金属ナノワイヤー不織布。

項 9. 上記項 1～6 のいずれかの方法で製造されたものである、上記項 7 又は 8 に記載の金属ナノワイヤー不織布。

項 10. 上記項 7～9 のいずれかの金属ナノワイヤー不織布に電極活物質層を形成することを特徴とする二次電池用電極の製造方法。

項 11. 電極活物質層を形成する方法が、金属ナノワイヤー不織布を酸素含有雰囲気中で加熱して金属酸化物層を形成する方法である、上記項 10 に記載の二次電池用電極の製造方法。

項 12. 上記項 7～9 のいずれかの金属ナノワイヤー不織布の表面に電極活物質層を有する二次電池用電極。

項 13. 強磁性金属がニッケルであり、電極活物質がニッケル酸化物である上記項 12 に記載の二次電池用電極。

[0014] 以下、先ず、本発明の二次電池用電極の基材とする金属ナノワイヤー不織布の製造方法を具体的に説明する。

[0015] 金属ナノワイヤー不織布

本発明の二次電池用電極において、電極基材とする金属ナノワイヤー不織布は、強磁性金属のイオン及び還元剤を含む反応溶液に、該反応溶液の深さ方向に磁束密度の勾配が生じ、該反応溶液の液面近傍の磁束密度が最大となるように磁場を印加して還元反応を進行させる方法によって形成することができる。

[0016] この方法によれば、反応溶液中において、還元反応によって強磁性金属ナノ粒子が形成され、これが磁場方向に沿って磁氣的相互作用によって配列し

、還元反応の進行に伴って金属ナノ粒子が結合して強磁性金属からなるナノワイヤーが形成される。この際、還元反応によって生じるガス成分による泡が発生する等して反応液中に対流が生じて金属ナノワイヤーが絡み合い、更に、反応溶液表面近傍の磁束密度が最も強いことによって、反応溶液の底部で形成された金属ナノワイヤーが浮上して、反応溶液の液面近傍において不織布が形成される。この方法によれば、磁場を印加した状態で還元反応を進行させるという簡単な方法によって、バインダー成分などを用いることなく、金属ナノワイヤーのみからなる不織布を得ることができる。

[0017] 以下、金属ナノワイヤー不織布の製造方法について具体的に説明する

(i) 反応溶液

金属ナノワイヤー不織布を得るために用いる反応溶液は、強磁性金属のイオンと還元剤を含む溶液である。

[0018] 本発明では、磁場中で還元反応によって金属ナノ粒子を配列させるために、金属ナノ粒子は、強磁性金属であることが必要である。このため、反応溶液としては、強磁性金属のイオンを含む溶液を用いる。

[0019] 強磁性金属としては、例えば、Fe, Co, Ni 等の鉄族金属、これらの合金（例えば、Fe-Co, Fe-Ni, Co-Ni等）等を挙げることができる。

[0020] 強磁性金属のイオンを含む溶液は、上記した強磁性金属の塩を溶媒に溶解させることにより得ることができる。金属塩としては、使用する溶媒に可溶であって、還元しやすい状態の金属イオンを形成できる金属塩であればよい。例えば、上記した強磁性金属の塩化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩等を用いることができる。これらの塩は、水和物であってもよく、無水物であってもよい。強磁性金属の金属塩の具体例としては、例えば、酢酸コバルト(II)四水和物、酢酸コバルト(II)無水物、硫酸コバルト(II)七水和物、硫酸コバルト(II)無水物、塩化コバルト(II)六水和物、塩化コバルト(II)無水物、硝酸コバルト(II)六水和物、硝酸コバルト(II)無水物、酢酸ニッケル(II)四水和物、酢酸ニッケル(II)無水物、塩化ニッケル(II)六水和物、塩化ニッケル(II)無水物、硫酸ニッケル(II)六水和物、硫酸ニッケル(II)無水物、硝酸

ニッケル(II)六水和物、硝酸ニッケル(II)無水物、硫酸鉄(II)七水和物、硫酸鉄(II)無水物などが挙げられる。

[0021] 強磁性金属のイオンの濃度については、特に限定的ではないが、例えば、 $0.001 \sim 1 \text{ mol/dm}^3$ 程度とすることができる。

[0022] 還元剤としては、強磁性金属のイオンを還元して強磁性金属を形成できるものであれば、特に限定無く使用できる。例えば、ヒドラジン、塩化第一鉄(FeCl_2)、次亜リン酸、水素化ホウ素、これらの塩、ジメチルアミンボラン(DMAB)などが挙げられる。

[0023] 本発明では、特に、金属の強磁性の特性を維持し、強磁場印加の効果を十分に発揮させ、かつ高純度の強磁性金属ナノワイヤーを得ることができる点から、還元剤としてはヒドラジンが好ましい。特に、ヒドラジンを還元剤とする場合には、還元反応によって N_2 ガスが発生し、これにより反応溶液の対流が生じて、形成される金属ナノワイヤー同士が絡み合っ不織布が形成されやすくなる。

[0024] 反応溶液中における還元剤の濃度は、特に限定的ではなく、使用する強磁性金属イオンと還元剤の組み合わせにおいて、還元反応が良好に進行する濃度とすればよい。通常は、還元剤の濃度として、 $0.1 \sim 10 \text{ mol/dm}^3$ 程度であって、反応溶液中における強磁性金属のイオンの濃度の等モルから10倍モル程度とすることが望ましい。

[0025] 上記した濃度範囲において還元剤の濃度を調整することにより、生成されるナノワイヤーの形態、例えば、線径、アスペクト比等を制御することができる。例えば、反応溶液中における還元剤の濃度を高くすることにより、ナノワイヤーの線径が小さく、アスペクト比が大きい値となるように制御することができ、濃度を低くすることにより、ナノファイバーの線径が大きくアスペクト比が小さい値となるように制御することができる。

[0026] 金属ナノワイヤー不織布を形成するための反応溶液には、更に、錯化剤を配合することが好ましい。錯化剤を配合することによって強磁性金属イオンの還元反応速度を制御することができる。特に、Ni等の磁化が比較的低い金

属イオンについては、還元反応が速すぎると、生成した金属ナノ粒子が磁場に沿って配列することなく還元反応が進行して金属ナノ粒子が形成されやすくなるが、錯化剤を配合することによって、還元反応速度を低下させて、金属ナノワイヤーの形成を容易にすることができる。

[0027] 錯化剤については、特に限定的ではないが、強磁性金属イオンとの錯形成定数が高い錯化剤を用いることが好ましい。このような錯化剤としては、クエン酸塩、酒石酸塩、エチレンジアミン四酢酸、アンモニア、シアノ錯体等を例示できる。

[0028] 錯化剤の使用量については、特に限定的ではないが、使用する遷移金属イオンに対して1/10 倍モル以上のモル濃度であって、反応溶液中の濃度として、 $0.01 \sim 10 \text{ mol/dm}^3$ 程度とすることが好ましい。

[0029] 上記した反応溶液には、更に、強磁性金属ナノ粒子形成のための核を提供する核形成剤として、貴金属塩を配合することが好ましい。一般的に、貴金属塩は還元しやすく、微小な粒子として液相還元され易い。このため、貴金属塩を反応溶液に添加することにより、微小な核を提供して、形成される粒子の粒径を制御することができる。これによりナノワイヤーの線径が制御可能になる。その結果、液中における核形成剤の濃度を高くすることにより、ナノファイバーの線径が小さく、アスペクト比が大きい値となるように制御することができ、前記濃度を低くすることにより、ナノファイバーの線径が大きく、アスペクト比が小さい値となるように制御することができる。

[0030] 例えば、反応溶液中における核形成剤の濃度が高いときには、この核形成剤により形成した1つのナノ粒子核に接触する強磁性金属の量が相対的に減り、形成される金属ナノ粒子の粒径が小さくなり、前記濃度が低いときには、この核形成剤により形成させた1つのナノ粒子核に接触する強磁性金属の量が相対的に増え、形成される金属ナノ粒子の粒径が大きくなると考えられる。

[0031] 核形成剤としては、鉄族金属イオンより貴な酸化還元電位を有する塩が好ましく、塩化白金酸、塩化金酸、塩化パラジウム、塩化ルテニウム、硝酸銀

等の貴金属塩を例示できる。

- [0032] 反応溶液中における核形成剤の濃度は、特に限定的ではないが、通常0.01～10 mmol/dm³とすることができる。なお、かかる濃度は金属イオン換算での濃度である。
- [0033] 反応溶液に用いる溶媒としては、水、極性有機溶媒などを用いることができる。有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、炭素数1～6のアルコール、炭素数2～4のアルキレングリコール、炭素数3～6のケトン、炭素数3～6のアルキレングリコールアルキルエーテルなどを用いることができる。
- [0034] これらの内で、アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールなどが挙げられる。アルキレングリコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコールなどが挙げられる。アルキレングリコールアルキルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテルなどが挙げられる。ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。これらの有機溶媒の中で、入手容易性や、液相中における金属粒子の分散性に優れる観点から、エチレングリコール、プロピレングリコール等が好ましい。
- [0035] 反応溶液のpHは、反応溶液中における強磁性金属イオンの種類及び還元剤の種類に応じて、金属イオンを還元できるpHとすればよい。一般的に、pHが高い程還元剤の還元力が高くなるので、pHを高い値とすることによって、金属粒子の生成を促進して、形成されるナノワイヤーの線径を小さくすることができる。
- [0036] 通常は、還元反応を良好に進行させる点からpHを12程度以上とすること

が好ましく、12.5以上とすることがより好ましい。

[0037] (ii) 金属ナノワイヤー不織布の製造方法

上記した条件を満足する強磁性金属のイオンと還元剤を含有する溶液を調製することによって、強磁性金属のイオンの還元反応が進行して、強磁性金属のナノ粒子が形成される。

[0038] この際、反応溶液に磁場を印加することによって、還元析出した金属ナノ粒子が磁場方向に沿って配列し、自己組織化が進行して、金属ナノワイヤーが形成される。図1は、金属ナノワイヤーが形成される過程を模式的に示す図面である。

[0039] 本発明では、上記した磁場の存在下で強磁性金属イオンの還元反応を進行させる方法において、反応溶液に対する磁場の印加の状態を制御することによって、金属ナノワイヤーからなる不織布を得ることができる。具体的には、強磁性金属のイオン及び還元剤を含む反応溶液の深さ方向に磁束密度の勾配を生じさせ、液面近傍の磁束密度が最大となるように磁場を印加すればよい。

[0040] この方法によれば、反応溶液中で還元反応によって形成された金属ナノワイヤーが磁束密度の勾配に従って、反応溶液の表面近傍に移動する。更に、この際、還元反応に伴って水素ガスなどの気体が発生して反応溶液の対流が生じ、これによって、形成された金属ナノワイヤーが絡み合って金属ナノワイヤー不織布の形成が促進される。特に、還元剤としてヒドラジンを用いる場合には、還元反応によって N_2 ガスが発生し、これによって、反応溶液の対流が促進され、金属なワイヤーの絡み合いが進行して、均一な不織布が容易に形成される。

[0041] 反応溶液の深さ方向に磁束密度の勾配を生じさせる方法については特に限定はないが、通常は、反応溶液の液面より上方、或いは、反応溶液の液面近傍に永久磁石や超電導磁石などの磁力源を配置して磁場を印加すればよい。この際、反応溶液の液面近傍に磁力源を配置する場合には、例えば、反応溶液の液面から反応溶液の全体の深さの1/3程度までの位置より上方、好ま

しくは反応溶液の液面から全体の深さの1/4程度の深さの程度までの位置より上方に磁力源を配置して磁場を印加することによって、反応溶液の深さ方向に適度な磁束密度の勾配を生じさせることができる。

[0042] この際、反応溶液の表面近傍の磁束密度を最大とすることによって、反応溶液中で生成した金属ナノワイヤーが絡み合った状態で表面近傍に浮上して、反応溶液の液面近傍でナノワイヤー不織布が形成される。

[0043] 図2に、本発明方法によって形成された金属ナノワイヤーからなる不織布の一例の走査型電子顕微鏡写真を示す。Fe、Co及びNiについて、ナノサイズの線径の金属ワイヤーからなる不織布が形成されていることが確認できる。

[0044] 反応溶液に印加する磁場の強さについては、形成される金属ナノ粒子の磁性の強さや、目的とする金属ナノワイヤーの粒径等によって異なるので、一概には規定できないが、強磁性金属の種類、その析出速度等に応じて、強磁性金属が金属ナノ粒子として析出することなく、磁氣的相互作用による金属ナノ粒子の配列と、還元析出反応の進行による金属粒子同士の結合が生じるために必要な強さの磁場を印加すればよい。通常は、溶液の表面部分における磁束密度が0.01～1テスラ程度、好ましくは0.05～1テスラ程度となるように磁場を印加すればよい。この際、反応溶液の底部近傍においても、0.005テスラ程度の磁束密度の磁場が印加されていることが好ましい。

[0045] 反応溶液の液温については、特に限定はなく、強磁性金属イオン、還元剤などの種類、濃度、印加する磁場の強さなどに応じて、適度な速度で金属ナノワイヤーが形成される液温とすればよい。例えば、25～90℃程度、好ましくは60～85℃程度の液温とすることができる。

[0046] (iii) 金属ナノワイヤー不織布

上記した方法で得られる金属ナノワイヤー不織布は、線径がナノサイズの金属ワイヤー、例えば50nm～500nm程度の線径の金属ナノワイヤーが絡まりあった三次元構造を有する構造体である。図2に、本発明方法によって形成された金属ナノワイヤーからなる不織布の一例の走査型電子顕微鏡写真を示す

。Fe, Co及びNiについて、ナノサイズの線径の金属ワイヤーからなる不織布が形成されていることが確認できる。

[0047] 本発明の金属ナノワイヤー不織布は、上記した反応溶液を用いた還元反応によって形成することが可能であり、反応溶液における含有成分の種類や添加量、反応条件を前述した条件に従って調製することによって、金属ナノワイヤーの線径、アスペクト比などを制御することが可能である。

[0048] 形成される金属ナノワイヤー不織布の厚さについては、反応時間を制御することによって調整可能であり、更に、不織布形成後に、プレスなどを行うことによって厚さを調整できる。

[0049] 上記した特徴を有する金属ナノワイヤー不織布は、従来知られていない金属ナノワイヤーのみからなる不織布であり、高強度、高比表面積、高空隙率を有し、柔軟性、加工性に優れたフレキシブルな材料として各種の分野において有効に利用できる。

[0050] 例えば、該金属ナノワイヤー不織布の表面に電極活物質層を形成することによって、二次電池の電極として有効に利用できる。

[0051] 以下、本発明の金属ナノワイヤー不織布の二次電池用電極としての用途について具体的に説明する。

[0052] 二次電池用電極

本発明の金属ナノワイヤー不織布の表面に電極活物質層を形成したものであり、例えば、リチウムイオン二次電池用の正極又は負極として有効に利用でき、以下に示す優れた性能を発揮することができる。

(1) 金属ナノワイヤー不織布は柔軟性・加工性に優れており、バインダーを必要とすることなく、フレキシブルな電極として使用可能である。

(2) ナノ粒子と異なり、ナノワイヤー同士はある程度の空間を持って互いに接しているため、十分な空隙が導入されており、Li⁺ 挿入に伴う活物質層の体積膨張を収容することができる。

(3) 空隙は同時に、イオン供給パスの働きを担うため、電解液からの十分な Li⁺ イオン供給を可能にする。

(4) コア-クラッド構造のコアである金属ナノワイヤーは電気伝導性に優れ、十分な電子供給を可能にする。

(5) コア-クラッド構造のクラッドである活物質層は非常に薄いため、固体内での Li^+ 拡散距離が短く、高速充放電に適した構造である。

(6) ナノ粒子と同等の比表面積を有するため、電解液との接触面積が大きく、高い電気化学反応速度を可能にする。

(7) 鉄族金属およびそれらの合金は、充放電時においてLiと合金化反応しないため、Li 挿入による微粉化等の懸念がない導電性基材として使用可能である。

(8) 強磁性金属としてニッケルを用いる場合、耐酸化性が良好であるため、室温大気下におけるハンドリングが容易である。

[0053] 本発明の金属ナノワイヤー不織布の表面に電極活物質層を形成する方法については、特に限定はなく、各種の基材に対して電極活物質を付与する手段として公知の方法を適用できる。

[0054] 例えば、金属ナノワイヤー不織布の表面を酸化して金属酸化物皮膜を形成することによって、簡便な方法で金属酸化物からなる活物質層を形成することができる。酸化法によって活物質層を形成する場合には、通常は、酸化性雰囲気中において、該金属ナノワイヤー不織布を加熱すればよい。これによって、該不織布を構成する金属ナノワイヤーの表面が酸化されて酸化物皮膜が形成される。

[0055] 上記したとおり、本発明の金属ナノワイヤー不織布は、Fe, Co, Ni 等の鉄族金属、これらの合金を構成金属とするものであるが、これらの鉄族金属の酸化物は、従来のカーボン材料 (370 mAh/g) と比較して高い容量 (700 mAh/g 以上) で Li と反応することが報告されている。本発明によれば、このような優れた性能を有する鉄族金属の酸化物層を簡便な方法で形成でき、しかも、形成される酸化物層のLiの挿入脱離に伴う体積変化は、金属ナノワイヤー不織布の内部に存在する空隙によって緩和されるために、優れたサイクル特性も発揮できる。

- [0056] 金属ナノワイヤー不織布の表面に酸化物皮膜を形成するための具体的な条件については特に限定はなく、通常は、大気中などの酸化性雰囲気中で加熱すればよい。加熱温度については、酸化物皮膜を形成できる温度とすればよいが、加熱温度が高くなると、酸化物の生成量が増加し、更に、金属ナノワイヤーの線径が粗大化する傾向がある。更に機械的強度の低下や導電性の低下の懸念がある。このため、金属ナノワイヤーの表面をできるだけ均一に酸化物皮膜で被覆できる範囲において、必要以上に高温に加熱することは避けることが好ましい。例えば、Niから形成される金属ナノワイヤー不織布では、加熱温度は、200～350℃程度とすればよく、250～270℃程度とすることが好ましい。
- [0057] 加熱時間については、加熱温度や雰囲気中の酸素濃度によって異なるが、通常は、均一な酸化物皮膜が形成されるまで加熱することが好ましく、例えば、10～20時間程度の加熱時間とすればよい。
- [0058] 形成される酸化物皮膜の厚さについては特に限定的ではないが、例えば、Niからなるナノワイヤー不織布の表面にニッケル酸化物層を形成する場合には、酸素含有量が8～15原子%程度となるように酸化物皮膜を形成すればよく、酸素含有量が10～12原子%程度となるように酸化物皮膜を形成することが好ましい。
- [0059] 加熱法によって酸化物皮膜を形成する方法の他に、例えば、電析法によって該金属ナノワイヤー不織布の表面に金属皮膜を形成できる。例えば、電析法でSn-Ni合金めっき皮膜を形成することによって、Sn-Ni合金層を有する金属ナノワイヤー不織布を得ることができる。電析法の条件については特に限定はなく、Sn-Niめっき皮膜を形成するための公知の方法を適用できる。Sn-Ni皮膜の厚さについては特に限定はなく、金属ナノワイヤー表面をできるだけ均一に被覆できる条件を適宜採用すればよい。この様にしてSn-Ni合金めっき皮膜を形成した金属ナノワイヤー不織布は、例えば、リチウムイオン二次電池用負極として有効に利用し得るものであり、Liの挿入脱離に伴う体積変化が緩和され、サイクル特性に優れた負極となる。

[0060] また、シリコン（S i）は、現在報告されている負極活物質の中で最も高容量の材料であるが、Liの挿入脱離に伴って約4倍の体積変化を生じて微粉化するために、サイクル特性が劣るという欠点がある。本発明の金属ナノワイヤー不織布の表面にS i層を形成することによって、体積変化が緩和されて、高容量を有し、且つ優れたサイクル特性有する負極を得ることができる。

[0061] S i層を形成する方法については特に限定はなく、例えば、CVD法を適用することによって、本発明の金属ナノワイヤー不織布表面にS i層を形成することができる。

[0062] また、公知のゾルゲル法を利用してS i O₂を被覆した後、還元処理を行う方法によってもS iを含む層を形成することができる。

[0063] その他の用途

更に、本発明の金属ナノワイヤー不織布を基材として、その表面に各種の処理を施すことによって、極めて多様な用途に使用し得るものとなる。

[0064] 例えば、該金属ナノワイヤー不織布を触媒担体として、各種の触媒を担持させることによって、高比表面積の反応性に優れた担持触媒としての使用が可能である。

[0065] また、公知のゾルゲル法を適用して、金属ナノワイヤー不織布に各種の酸化物被膜を形成しすることによって各種の用途に用いることができる。例えば、T i O₂を被覆することによって光応答電極として使用可能である。更に、触媒物質を被覆することによって触媒電極としても使用可能である。

[0066] また、該金属ナノワイヤー不織布に酸化物被膜を形成した後、金属ナノワイヤーを酸で溶出させることによって、酸化物ナノチューブも形成できる。

[0067] 更に、電析法やナノ粒子分散液に浸漬する方法などで表面被膜を形成することも可能である。例えば、電析法でNi-Moめっき皮膜を形成することによって、高効率水素発生電極として使用可能である。

[0068] 更に、本発明の金属ナノワイヤー不織布は、脳波、心電図等の測定に用いる生体用電極としても使用可能である。この場合には、金属アレルギーの発

生を防止するために、金属アレルギーの原因になり難い金属、例えば銀の皮膜を電析法によって形成することが好ましい。

発明の効果

[0069] 以上の通り、本発明の金属ナノワイヤー不織布は、高強度、高比表面積、高空隙率を有し、柔軟性、加工性に優れたフレキシブルな材料として各種の分野において有効に利用し得るものである。

[0070] 例えば、該金属ナノワイヤー不織布を基材としてその表面にリチウムイオン電池用電極活物質層を形成した電極は、導電助剤、バインダー等を用いることなく、それ自身が単独でリチウムイオン電池の電極として作動する一体型の電極として利用できる。この電極は、金属ナノワイヤーと活物質のコア-クラッド構造と、不織布構造からなる階層構造により、高い電子/イオン供給速度を可能にし、高速充放電に適した構造である。さらに高い空隙率は、Li挿入脱離に伴う大きな体積変化にも耐え得る設計である。このため、本発明の電極は、高容量、高サイクル特性、高レート特性を実現した電極として、非常に有用性の高いものである。

図面の簡単な説明

[0071] [図1]金属ナノワイヤーが形成される過程を模式的に示す図面

[図2]本発明方法によって形成された金属ナノワイヤーからなる不織布の一例の走査型電子顕微鏡写真。

[図3]実施例1で用いた反応装置の概略の構成を示す図面。

[図4]実施例1で得られたNiナノワイヤー不織布の外観を示す写真。

[図5]実施例1で得られたNiナノワイヤー不織布の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像。

[図6]実施例2で得られたNiナノワイヤー不織布の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像。

[図7]実施例3で得られたNiナノワイヤー不織布の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像。

[図8]実施例4における熱処理前および熱処理後の Ni ナノワイヤー不織布の

XRD 測定結果を示すグラフ。

[図9]実施例4においてEDX 分析及び質量分析によって求めた熱処理後の Ni ナノワイヤーにおける酸素含有量（原子%）示すグラフ。

[図10]実施例4における熱処理前及び熱処理後のNiナノワイヤー不織布のSEM 像及びNiナノワイヤーの線径分布を示す図面。

[図11]実施例4において250℃で熱処理を行ったNiナノワイヤー不織布の透過型電子顕微鏡（TEM）像。

[図12]実施例4においてサイクリックボルタンメトリーによって得られたボルタモグラム。

[図13]実施例4において、250℃で熱処理した試料を正極として行った充放電試験で得られた充放電曲線。

[図14]実施例4において、250℃、270℃及び300℃の各温度で熱処理した試料を正極として測定したサイクル特性の測定結果を示すグラフ。

[図15]実施例4において、250℃で熱処理して得られた不織布と300℃で熱処理して得られた不織布を正極として行った300サイクルの充放電試験後のSEM 像。

[図16]実施例4において、250℃で熱処理した試料を正極として測定したサイクル特性の測定結果と、NiOナノ粒子を正極活物質とした公知の合剤電極についてのサイクル特性の報告値を示すグラフ。

[図17]実施例5で得られたNiナノワイヤー不織布の走査型電子顕微鏡（SEM）像。

[図18]実施例5で得られたNiナノワイヤー不織布のXRD 測定結果及びEDX 定量分析より求めた Sn の質量比率を示す図面。

[図19]実施例6におけるSi-Ni 被覆 Ni ナノワイヤー不織布の作製法を示す模式図。

[図20]実施例6において、ゾルゲル溶液に浸漬して得られた試料のSEM像。

[図21]実施例6において、ゾルゲル溶液に8時間浸漬後の試料のTEM像。

[図22]実施例6において得られたSi-Ni 被覆 Ni ナノワイヤー不織布のSEM像

。

[図23]実施例6において得られたSi-Ni 被覆 Ni ナノワイヤー不織布のXRD測定結果を示す図面。

発明を実施するための形態

[0072] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

[0073] 実施例1

塩化ニッケル ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.10モル/L、クエン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 37.5ミリモル/L、及び塩化白金酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.2ミリモル/Lをイオン交換水に溶解し、室温でNaOH 水溶液によりpH 12.5 に調整して、強磁性金属のイオンとしてNi (II) イオンを含む溶液50 cm^3 を調製した。

[0074] 一方、ヒドラジン ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 1.00モル/Lをイオン交換水に溶解し、室温でNaOH 水溶液によりpH 12.5 に調整して、還元剤を含む溶液50 cm^3 を調製した。

。

[0075] 上記したNi (II) イオンを含む溶液と還元剤を含む溶液をそれぞれ80℃に加熱し、これらの溶液を容量100mLのビーカー中で混合して反応溶液を得た。その後、直ちに、このビーカーを、ネオジウム磁石2個を100mmの間隔で対向させて形成した磁場中に設置した温浴中に浸漬した。図3は、反応装置の概略を示す図面である。この際、ビーカー中の反応溶液の液面は、ネオジウム磁石の最下部より1cm低い位置となるように温浴中に設置した。ネオジウム磁石間の磁束密度は、テスラメーターでの測定より、100mTであった。

[0076] 反応溶液の液温を80℃に維持して15分間放置した後、反応を終了した。その結果、反応溶液に液面付近において、ナノサイズのNiワイヤーが絡み合った状態の厚さがほぼ、5mmの不織布が得られた。図4は、形成された不織布の外観を示す写真であり、図5は走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

[0077] 実施例2

クエン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の添加量を20.0ミリモル/Lとすること以外は、実施例1と同様にしてNi (II) イオンを含む溶液を調製し、その他は、実施例1と同様の方法でNiナノニッケルワイヤーからなる不織布を作

製した。この場合、還元剤を含む溶液と混合した反応溶液中のクエン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の濃度は、10.0ミリモル/Lである。

[0078] 一方、クエン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を無添加とすること以外は、実施例1と同様にしてNi (II) イオンを含む溶液を調製し、その他は、実施例1と同様の方法で実験を行った。

[0079] 上記した方法で得られた生成物のSEM像を図6に示す。図中、(c) [$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$] = 18.8mMと記載しているSEM像は、実施例1で得られた不織布のSEM像である。

[0080] この結果から、実施例1の条件では、クエン酸ナトリウム無添加では、Ni粒子が形成されて不織布が形成されなかったが、10.0ミリモル/L以上のクエン酸ナトリウムを添加することによってNiナノワイヤーからなる不織布が形成されることが判る。

[0081] 実施例3

Ni (II) イオンを含む溶液を調製する際の塩化白金酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の添加量を2ミリモル/Lとすること以外は、実施例1と同様にしてNi (II) イオンを含む溶液を調製し、その他は、実施例1と同様の方法でNiナノニッケルワイヤーからなる不織布を作製した。この場合、還元剤を含む溶液と混合した反応溶液中の塩化白金酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の濃度は、1.00ミリモル/Lである。

[0082] 上記した方法で得られた生成物のSEM像を図7に示す。図中、(a) [H_2PtCl_6] = 0.10mMと記載しているSEM像は、実施例1で得られた不織布のSEM像である。

[0083] この結果から、実施例1の条件では、核形成剤である塩化白金酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の添加量を増加することによって、形成されるNiナノワイヤーの線径が小さくなり、形成されるNiナノワイヤーの線径の制御が可能であることが判る。

[0084] 実施例4

実施例1の方法で得られたNiナノワイヤー不織布を大気雰囲気中で250℃、

270℃及び300℃の各温度で16時間熱処理した。

[0085] 熱処理前および熱処理を行った Ni ナノワイヤー不織布の XRD 測定結果を図 8 に示す。熱処理温度の上昇に伴い、Ni 由来のピークに対する NiO 由来のピーク強度は増加することがわかる。

[0086] 図 9 に、EDX 分析及び質量分析によって求めた熱処理後の Ni ナノワイヤーの酸素含有量（原子%）を示す。各熱処理温度 250, 270, 300℃における Ni ナノワイヤーの酸素含有量は、それぞれ約11原子%, 約15原子%, 及び約35原子% であることが判る。

[0087] 図 10 は、熱処理前及び熱処理を行った Ni ナノワイヤー不織布の SEM 像及び Ni ナノワイヤーの線径分布を示す図面である。尚、線径分布は、SEM 像中のナノワイヤーを、無作為に 300 個選択し、それぞれの線径を計測した値である。

[0088] 図 10 から、熱処理温度の上昇に伴い、Ni ナノワイヤーの線径の粗大化が認められる。図 11 は、250℃で熱処理を行った Ni ナノワイヤー不織布の透過型電子顕微鏡（TEM）像であり、熱処理によって Ni ナノワイヤー表面に酸化物が形成されていることが確認できる。これらの結果から、Ni ナノワイヤーの線径の粗大化は Ni の外方拡散により、ナノワイヤー表面の酸化が進行したことによるものと考えられる。

[0089] 充放電試験結果

上記した方法で熱処理して酸化物を形成した Ni ナノワイヤー不織布の内、250℃で熱処理して得られた不織布を正極とし、負極としてリチウム金属を用いて 2 極式セルを作製した。電解液としてはエチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）の混合溶媒（EC:DMC=1:2）に 1 モル/L の LiPF_6 を溶解した溶液を使用した。

[0090] スキャンレート 0.01 mVs^{-1} でサイクリックボルタンメトリーを行って得られたボルタモグラムを図 12 に示す。図 12 から、NiO で被覆した Ni ナノワイヤー不織布において、コンバージョン反応が進行することが確認できる。

[0091] 上記 2 極式セルを用いて、カットオフ電圧: $0.02 \sim 2.50 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ 、C

レート: 1 C (82 mA)で充放電試験を行った結果を図13に示す。尚、図13に示す容量は、Niを集電体と見なしてNiOの質量基準で算出した値である。図13から明らかなように、1サイクル目には大きな不可逆容量が確認されたが、2サイクル以降では1.8Vを中心に充放電が進行した。

[0092] 次いで、熱処理温度がサイクル特性に及ぼす影響について評価するために、250°C、270°C及び300°Cの各温度で熱処理した試料を正極として、上記した方法と同様にして2極式セルを作製し、Cレートを変化させて定電流充放電試験を行った。結果を図14に示す。

[0093] 250°Cで熱処理して得られた不織布については、50サイクル以降の容量低下は僅かであったが、270°Cで熱処理した試料及び300°Cで熱処理した試料については、充放電に伴って容量が低下した。図15は、250°Cで熱処理して得られた不織布と300°Cで熱処理して得られた不織布の300サイクルの充放電試験後のSEM像である。250°Cで熱処理して得られた不織布については、充放電試験前のNiナノワイヤーの状態をほぼ維持しているのに対して、300°Cで熱処理して得られた不織布では、充放電試験後に微粉化が顕著に進行しており、これが容量低下の原因と考えられる。この結果より、Niナノワイヤーからなる不織布については、酸素含有量が10~12原子%程度となるまで酸化を進行させることによって、優れたサイクル特性を有する電極が得られることが判る。

[0094] 図16は、250°Cで熱処理して得られた試料を正極として測定した充放電試験結果と、公知文献である“Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries” P. Poizot, J-M. Tarascon et al., Nature, 407, 496 (2000).で報告されているNiOナノ粒子を正極活物質とした合剤電極についての充放電試験結果を示すグラフである。尚、NiOナノ粒子を正極活物質とした合剤電極を用いた試験結果は、正極: NiOナノ粒子電極 (合剤電極)、負極: Li金属、電解液: EC:DMC=1:1 ([LiPF₆]=1 M)、カットオフ電圧: 0.01~3.00 V vs Li⁺/Li、Cレート: 0.2 Cの条件下で行われたものである。

[0095] 図16から明らかなように、NiOナノ粒子電極を用いた合剤電極では、0.2Cという低電流で充放電試験を行ったにもかかわらず、サイクル数の増加と共に放電容量が大きく低下した。これに対して、Niナノワイヤー不織布を酸化処理して得られた電極を用いた場合には、より高いCレートで充放電試験を行った場合であっても容量の低下はわずかであり、優れたサイクル特性を示した。

[0096] 実施例5 (電析による Sn-Ni 被覆 Ni ナノワイヤー不織布の作製)

塩化スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.20モル/L、塩化ニッケル ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.01モル/L、ピロリン酸カリウム ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$) 0.50モル/L、及びグリシン 0.075モル/Lをイオン交換水に溶解した浴において、Ni ナノワイヤー不織布を作用極、白金板を対極として、Ag/AgCl 参照極を用いて、50℃で電析を行った。作用極の電位は、Ag/AgCl 参照電極基準で -820 mV とし、0.5, 1, 2 時間の電析を試みた。このときの電析条件は、下記の公知論文を参考とした(H. Mukaibo, T. Sumi, T. Yokoshima, T. Momma, and T. Osaka, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6, A218 (2003).)。

[0097] 図17に作製した試料の SEM 像を示す。電析前では、120 nm 程度であった Ni ナノワイヤーの線径は、電析後 0.5, 1, 2 時間においてそれぞれ 200, 300, 500 nm 程度となった。これにより、電析時間の経過とともに、ナノワイヤーの線径が増加していることがわかる。

[0098] 図18に作製した試料の XRD 測定結果および、EDX 定量分析より求めた Sn の質量比率を示す。電析前では Ni (fcc) の回折ピークのみが確認されたが、電析後では Ni_3Sn_4 の回折ピークが確認され、その相対強度は電析時間の経過とともに増加していることがわかる。また、EDX 定量分析結果から、電析時間の経過とともに、Sn-Ni 被覆 Ni ナノワイヤー不織布中の Sn 含有量 (wt%) が増加していることがわかる。

[0099] 以上の結果から、上記電析条件によって、Sn-Ni 被覆 Ni ナノワイヤー不織布を作製することができ、電析時間の制御により、ナノワイヤーの線径および Sn 含有量を制御可能であることが示された。

[0100] 得られたSn-Ni 被覆 Ni ナノワイヤー不織布は、金属ナノワイヤー不織布の表面に電極材料として優れた性能を有するSn合金層が形成されたものであり、高容量を有し、且つLiの挿入脱離に伴う体積変化が緩和されたサイクル特性に優れた負極となる。

[0101] 実施例 6 (ゾルゲル法および Mg を用いた還元処理 による Si-Ni 被覆 Ni ナノワイヤー不織布の作製)

ゾルゲル法および Mg を用いた還元処理による Si-Ni 被覆 Ni ナノワイヤー不織布の作製法の模式図を図 19 に示す。

[0102] まず、Ni ナノワイヤー不織布を テトラエトキシ オルソシリケート (tetraethyl orthosilicate: TEOS) を含む室温のゾルゲル溶液に浸漬し、Ni ナノワイヤー不織布のシリカ被覆を行った。このとき使用したゾルゲル溶液は、2-プロパノール 31.2 g、イオン交換水 8.0 g、TEOS 1.0 g 及びアンモニア溶液 (28 wt%) 0.36 g からなるものであり、下記論文を参考にした (“Silver Nanowires Can Be Directly Coated with Amorphous Silica To Generate Well-Controlled Coaxial Nanocables of Silver/Silica” Y. Yin, Y. Lu, Y. Sun, and Y. Xia, Nano Lett., 2, 427 (2002).)。

[0103] 作製した試料の SEM 像を図 20 に示す。ゾルゲル溶液への浸漬時間の経過とともに、ナノワイヤーの線径は増加していることがわかる。また浸漬 8 h 後の試料の TEM 像を図 21 に示す。Ni ナノワイヤー上に 30-50 nm 程度の厚さのシリカ層が被覆されていることがわかる。ここで作製したシリカ被覆 Ni ナノワイヤー不織布におけるシリカの含有量は 12 wt% であることをゾルゲル溶液浸漬前後の試料の質量測定結果で確認した。

[0104] 続いて、作製したシリカ被覆 Ni ナノワイヤー不織布と Mg 粉末を石英管に真空封入し、700 °C、5 h の熱処理を行った。これにより、以下の反応式により、シリカ膜が Mg によって Si に還元され、Si-Ni 被覆 Ni ナノワイヤー不織布が得られた。

[0105]
$$\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Si} + 2\text{MgO}$$

ここで行った Mg を用いたシリカ還元法は以下の公知論文を参考とした (Z.

Bao et al., Nature, 446, 172 (2007).).

[0106] 作製した試料の SEM 像を図 2 2 に示す。また、XRD 測定結果を図 2 3 に示す。これらの結果より、 Ni_3Si 、Si、および MgO の混合物で被覆された Ni ナノワイヤー不織布が得られたことがわかる。

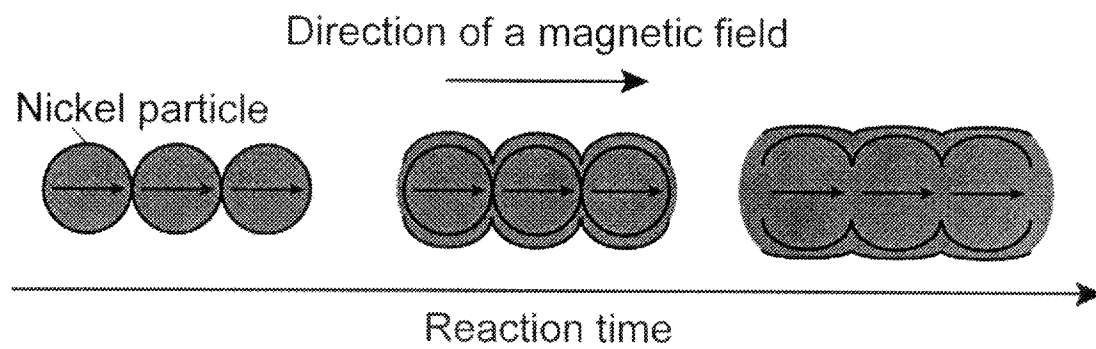
[0107] 更に、得られたNiナノワイヤー不織布を塩酸、硝酸等の酸に浸漬することによって、 MgO を除去して、 Ni_3Si 及びSiで被覆されたNiナノワイヤー不織布を得ることができる。この不織布は、高容量の電極材料として公知のSi及びSi-Ni合金によってNiナノワイヤー不織布が被覆されたものであり、高容量、高サイクル特性、及び高レート特性を有する電極として有用性が高いものとなる。

請求の範囲

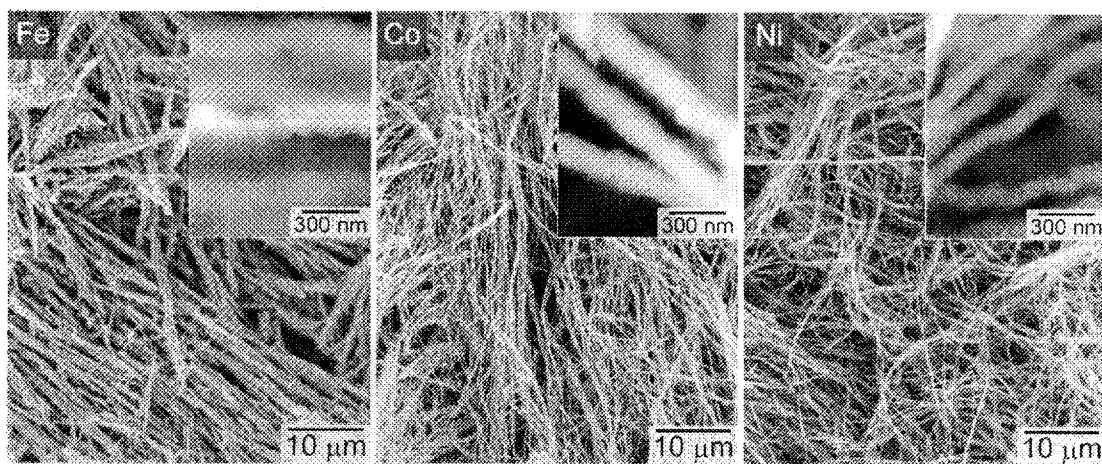
- [請求項1] 強磁性金属イオン及び還元剤を含む反応溶液から強磁性金属を還元析出させて、金属ナノワイヤーからなる不織布を製造する方法であって、
- 該反応溶液の深さ方向に磁束密度の勾配が生じ、該反応溶液の液面近傍の磁束密度が最大となるように磁場を印加した状態で還元反応を進行させることを特徴とする、金属ナノワイヤー不織布の製造方法。
- [請求項2] 磁場を印加する方法が、反応溶液の液面より上方、又は反応溶液の液面近傍に磁力源を配置して磁場を印加する方法である、請求項1に記載の金属ナノワイヤー不織布の製造方法。
- [請求項3] 強磁性金属イオン及び還元剤を含む反応溶液が、更に、錯化剤を含有するものである、請求項1又は2に記載の金属ナノワイヤー不織布の製造方法。
- [請求項4] 強磁性金属イオン及び還元剤を含む反応溶液が、更に、核形成剤を含有するものである、請求項1～3のいずれかに記載の金属ナノワイヤー不織布の製造方法。
- [請求項5] 強磁性金属がFe, Co, Ni又はこれらの合金である、請求項1～4のいずれかに記載の金属ナノワイヤー不織布の製造方法。
- [請求項6] 還元剤がヒドラジンである、請求項1～5のいずれかに記載の金属ナノワイヤー不織布の製造方法。
- [請求項7] 線径がナノサイズの強磁性金属ワイヤーが絡まりあった三次元構造を有する金属ナノワイヤー不織布。
- [請求項8] 強磁性金属がFe, Co, Ni又はこれらの合金である、請求項7に記載の金属ナノワイヤー不織布。
- [請求項9] 請求項1～6のいずれかの方法で製造されたものである、請求項7又は8に記載の金属ナノワイヤー不織布。
- [請求項10] 請求項7～9のいずれかの金属ナノワイヤー不織布に電極活物質層を形成することを特徴とする二次電池用電極の製造方法。

- [請求項11] 電極活物質層を形成する方法が、金属ナノワイヤー不織布を酸素含有雰囲気中で加熱して金属酸化物層を形成する方法である、請求項10に記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項12] 請求項7～9のいずれかの金属ナノワイヤー不織布の表面に電極活物質層を有する二次電池用電極。
- [請求項13] 強磁性金属がニッケルであり、電極活物質がニッケル酸化物である請求項12に記載の二次電池用電極。

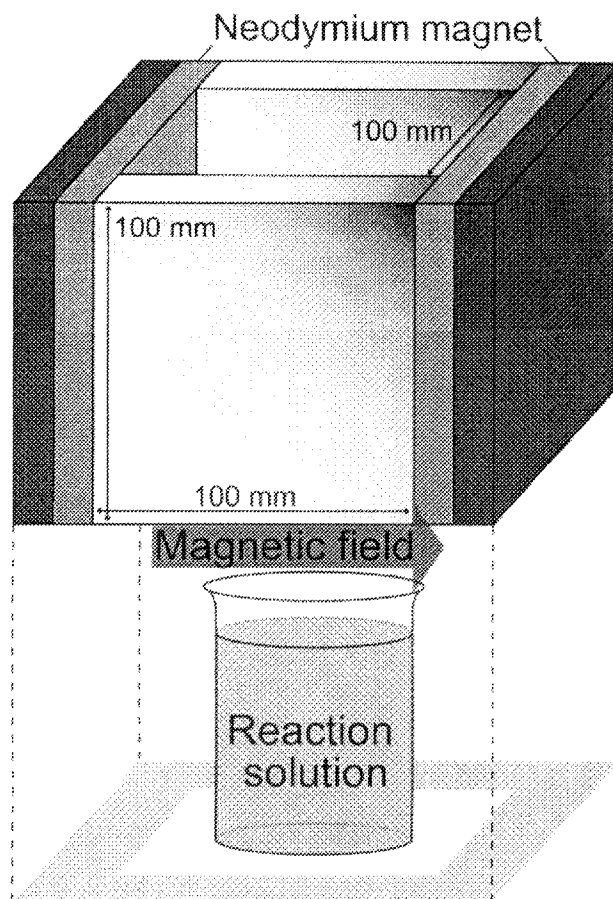
[図1]



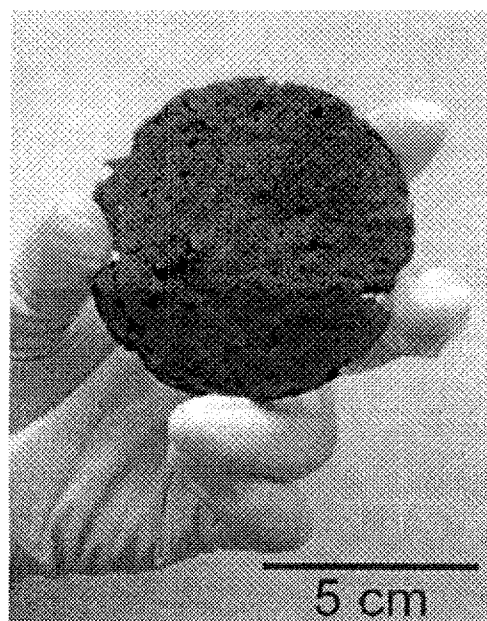
[図2]



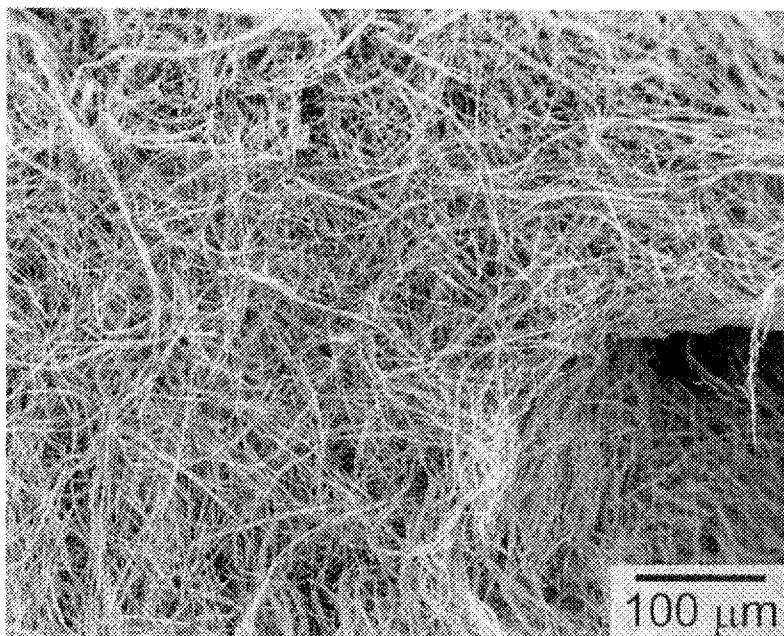
[図3]



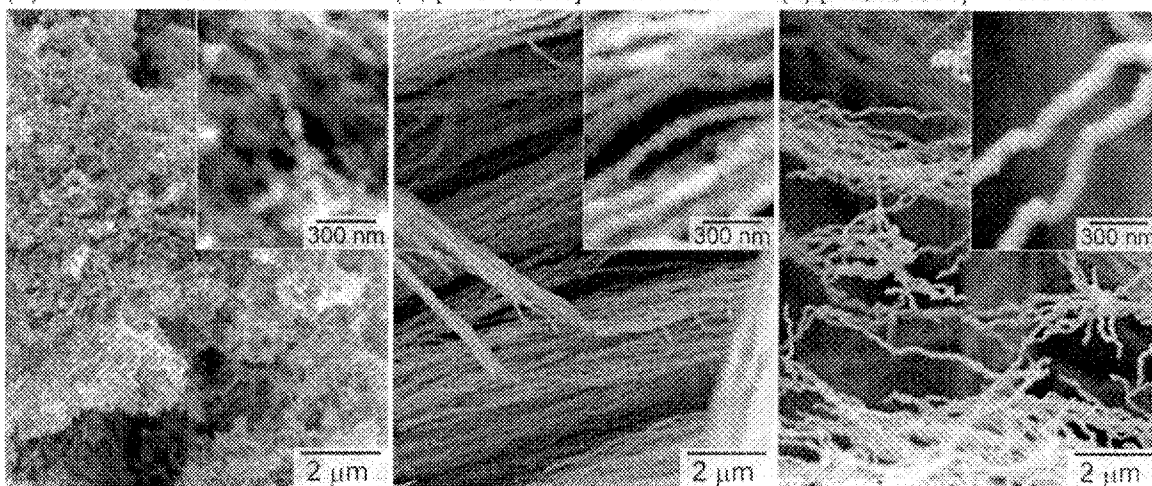
[図4]



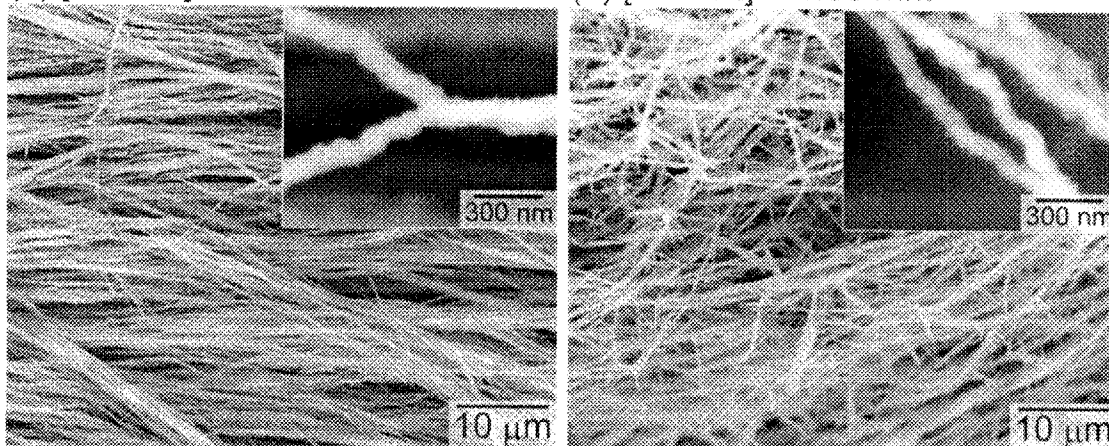
[図5]



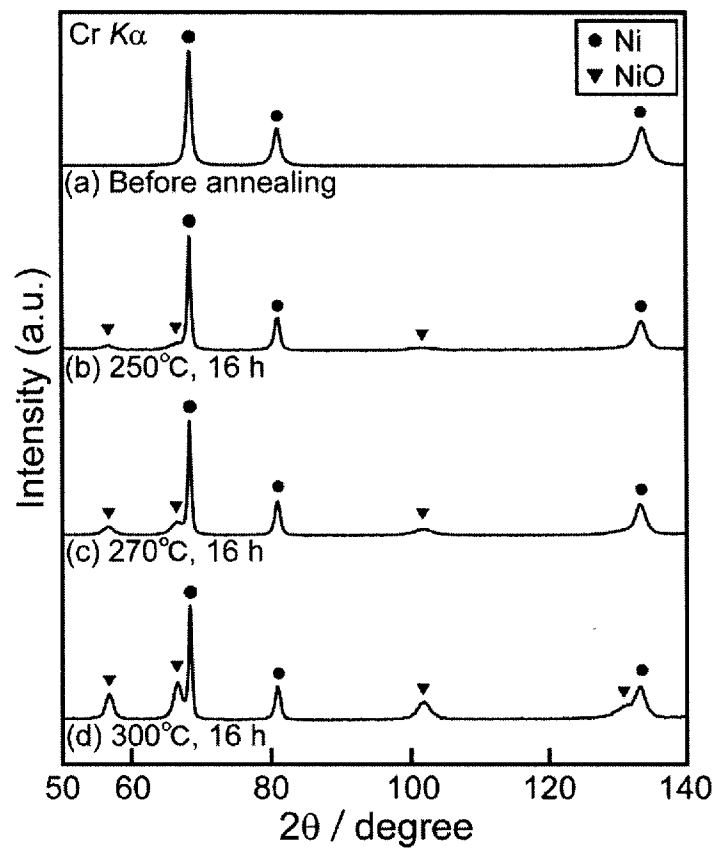
[図6]

(a) Without $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (b) $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 10.0 \text{ mM}$ (c) $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 18.8 \text{ mM}$ 

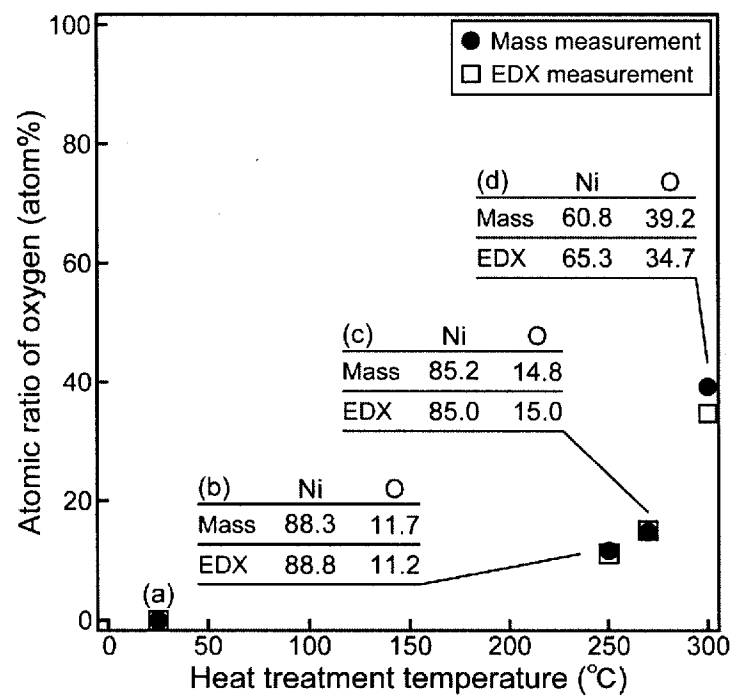
[図7]

(a) $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = 0.10 \text{ mM}$ (b) $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = 1.00 \text{ mM}$ 

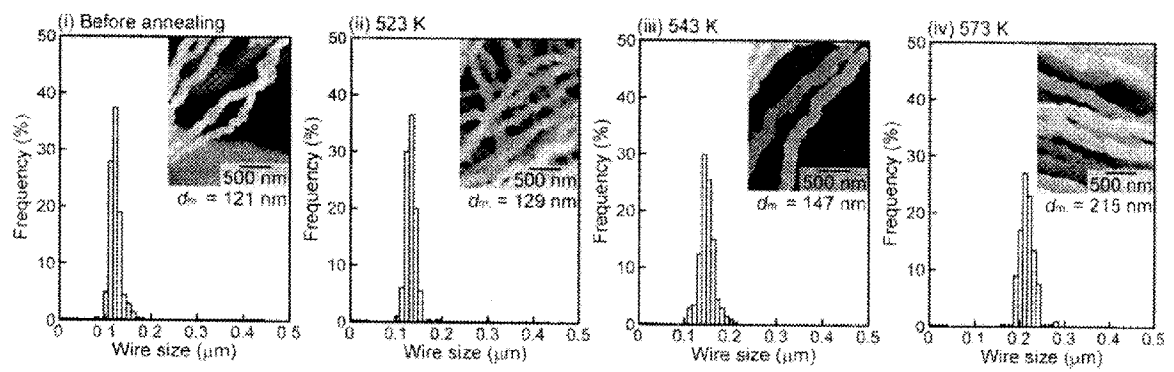
[図8]



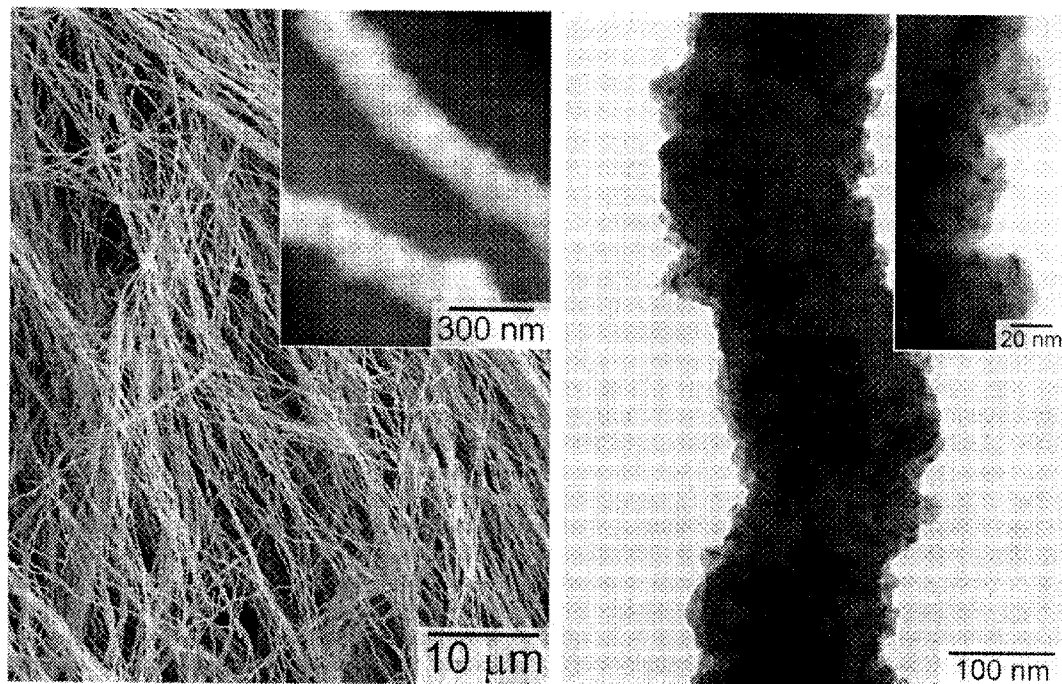
[図9]



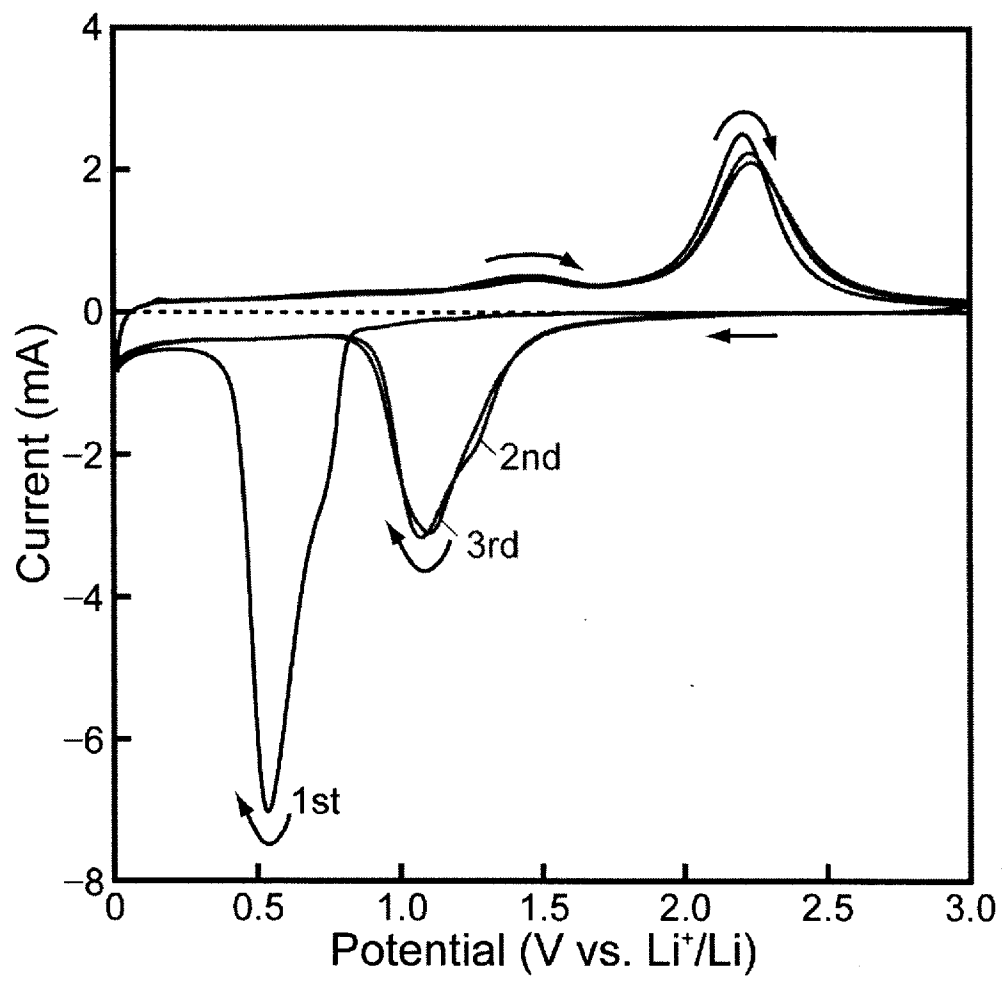
[図10]



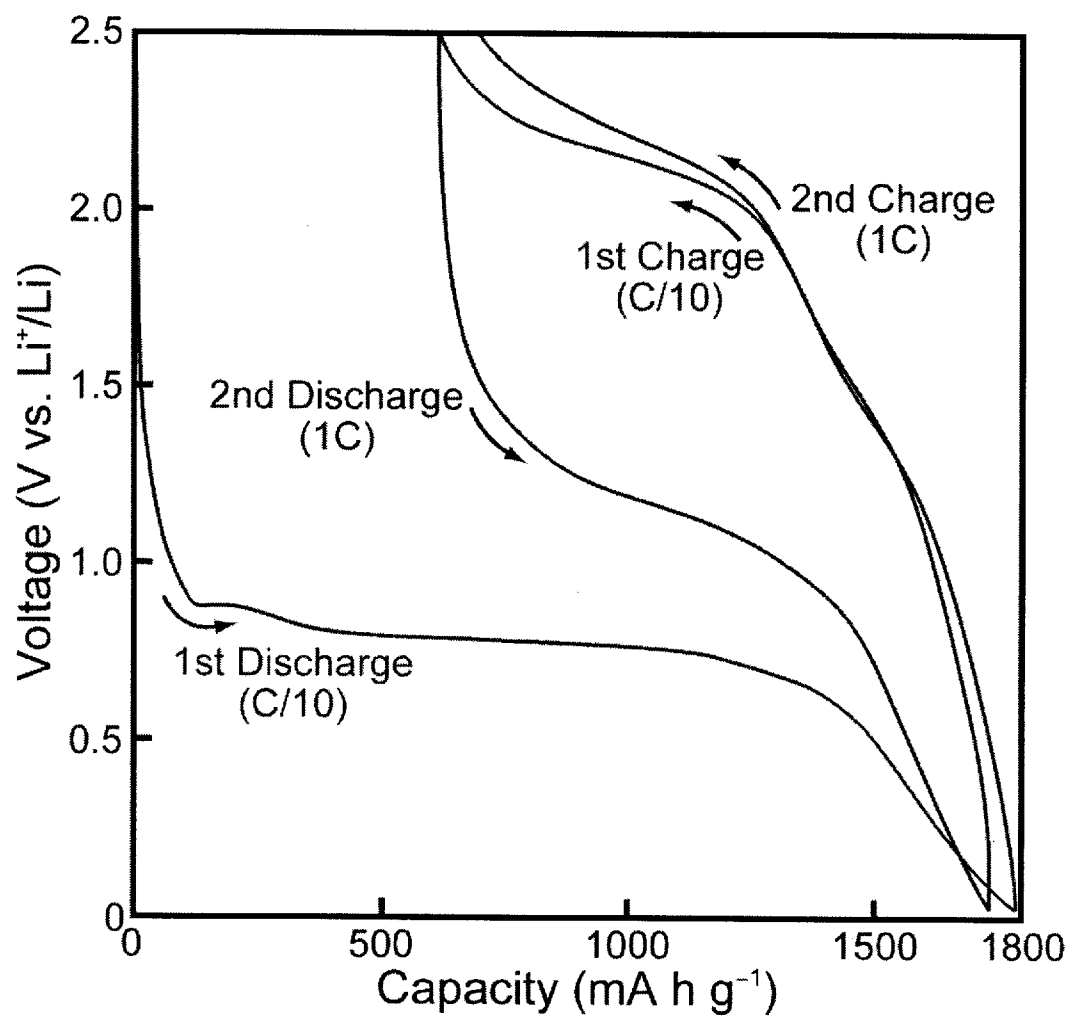
[図11]



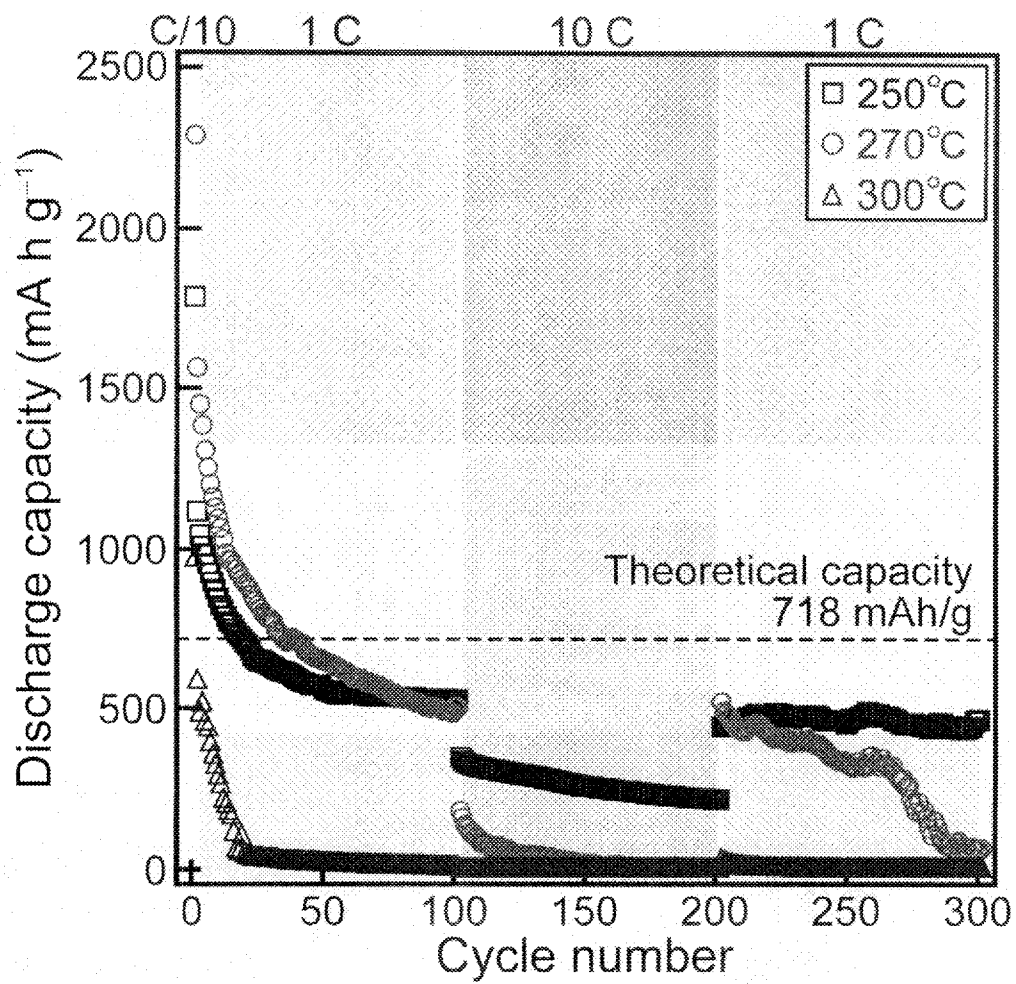
[図12]



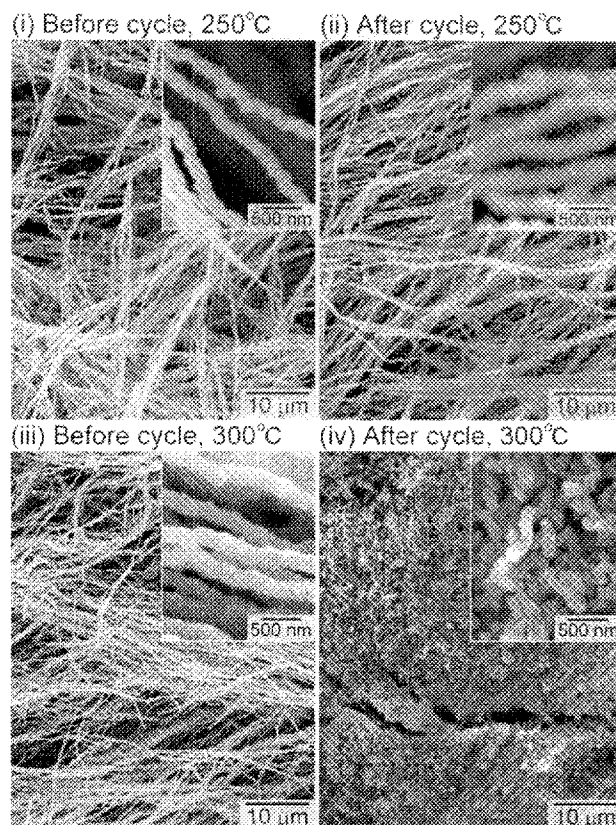
[図13]



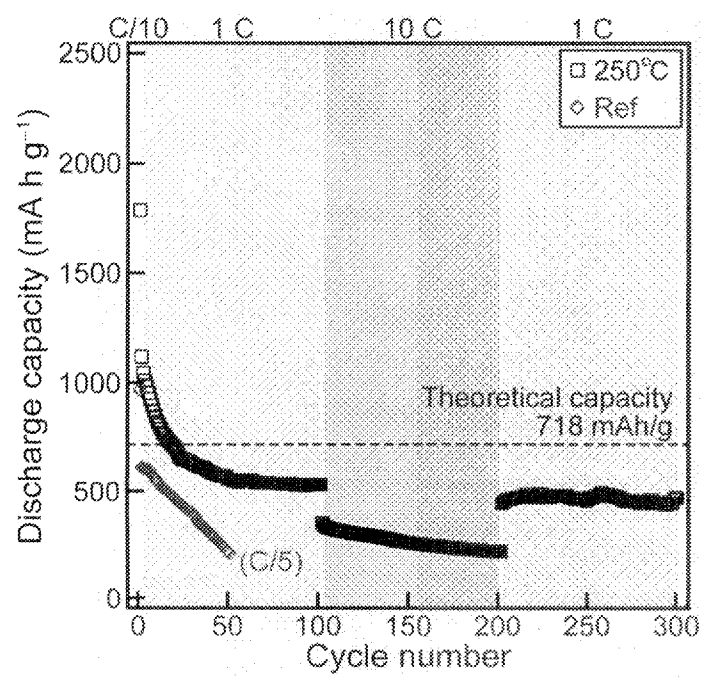
[図14]



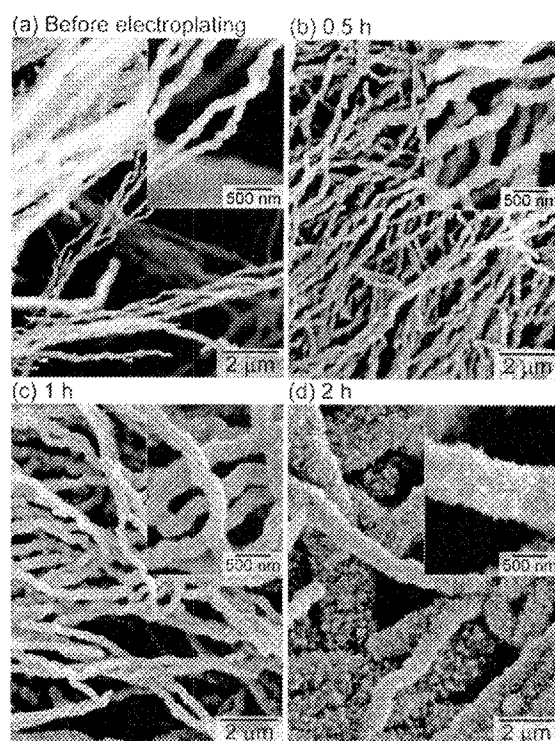
[図15]



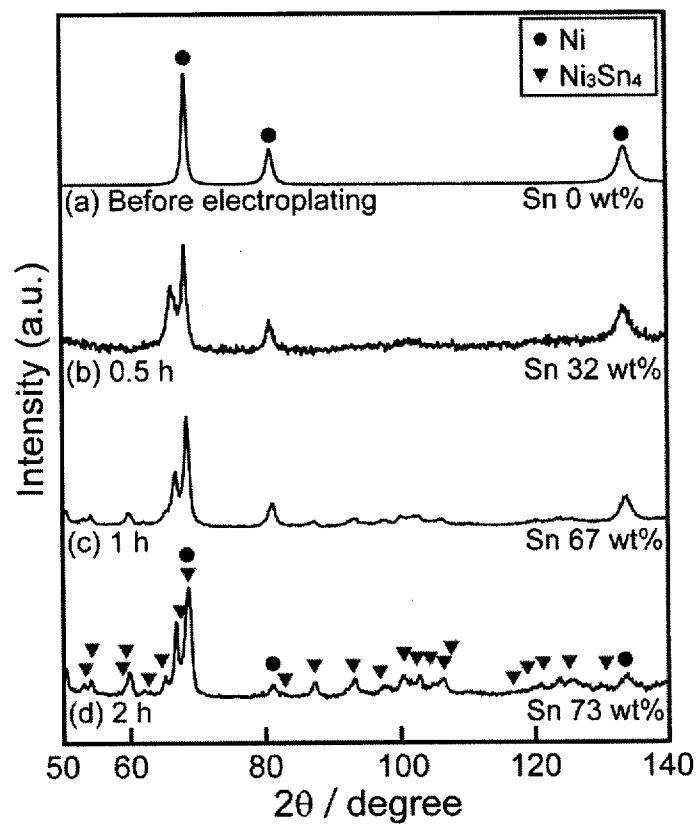
[図16]



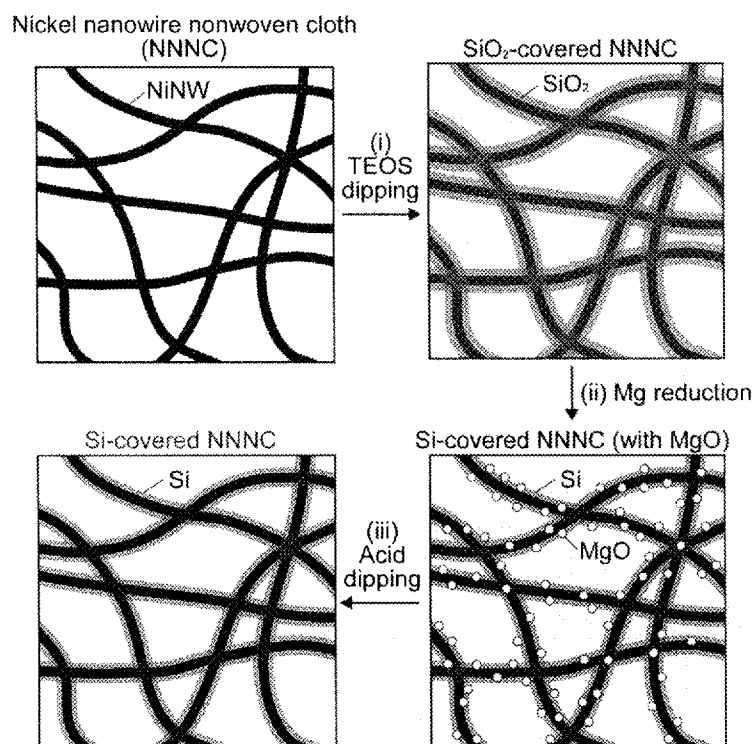
[図17]



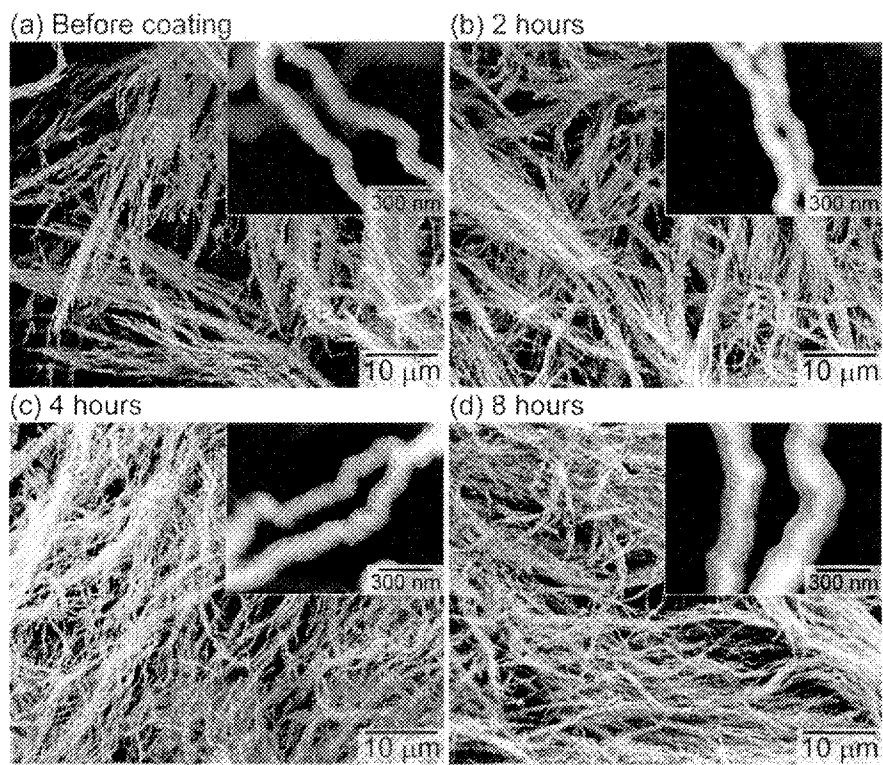
[図18]



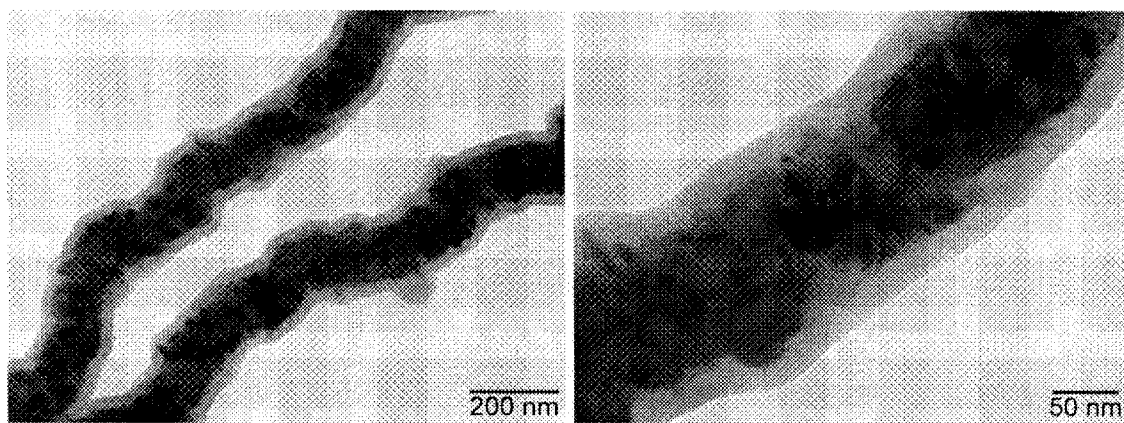
[図19]



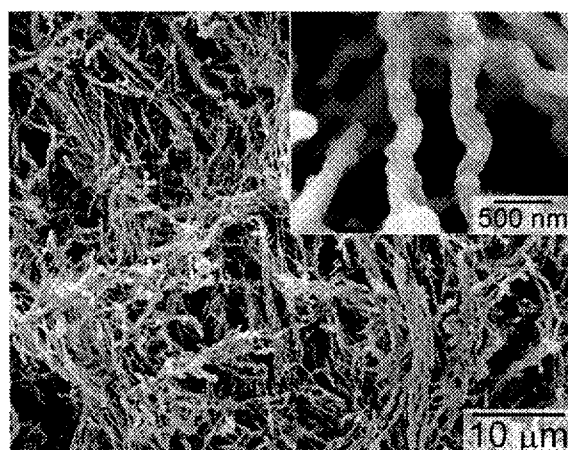
[図20]



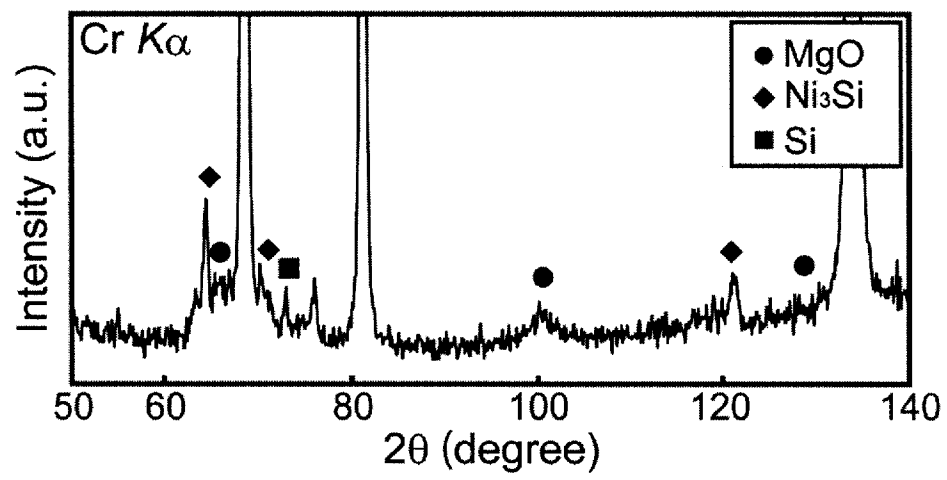
[図21]



[図22]



[図23]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/80(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)i, D04H1/4234(2012.01)i, H01B5/02(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/52(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/80, B22F9/24, D04H1/4234, H01B5/02, H01M4/13, H01M4/131, H01M4/139, H01M4/52, H01M4/66

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.
X	Makoto KAWAMORI, Takahiro ASAI, Yoshiaki SHIRAI, Shunsuke YAGI, Tetsu ICHITSUBO, Eiichiro MATSUBARA, "Nickel Nanowire Fushokufu no Conversion Denkyoku Oyo", Dai 53 Kai Abstracts, Battery Symposium in Japan, 13 November 2012 (13.11.2012), page 231	7-13
X A	Makoto Kawamori, Shunsuke Yagi, Eiichiro Matsubara, Formation of Nickel Nanowires via Electroless Deposition Under a Magnetic Field, Journal of The Electrochemical Society, 2011.06.10, Vol.158, No.8, pp.E79-E83	7-9 1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 January, 2014 (23.01.14)

Date of mailing of the international search report
04 February, 2014 (04.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080227

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-299103 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 24 December 2009 (24.12.2009), entire text; all drawings (Family: none)	7-8 10-13
Y	JP 2010-80419 A (Kuraray Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), entire text; all drawings (Family: none)	10-13
Y	JP 2006-261020 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 28 September 2006 (28.09.2006), entire text; all drawings (Family: none)	11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/80(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)i, D04H1/4234(2012.01)i, H01B5/02(2006.01)i,
H01M4/13(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/52(2010.01)i,
H01M4/66(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/80, B22F9/24, D04H1/4234, H01B5/02, H01M4/13, H01M4/131, H01M4/139, H01M4/52, H01M4/66

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	河盛誠, 浅井貴宏, 白井善晶, 八木俊介, 市坪哲, 松原英一郎, ニッケルナノワイヤー不織布のコンバージョン電極応用, 第53回電池討論会 講演要旨集, 2012.11.13, p.231	7-13
X A	Makoto Kawamori, Shunsuke Yagi, Eiichiro Matsubara, Formation of Nickel Nanowires via Electroless Deposition Under a Magnetic Field, Journal of The Electrochemical Society, 2011.06.10, Vol.158, No.8, pp.E79-E83	7-9 1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

▲辻▼ 弘輔

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 2 3 9

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
X Y	JP 2009-299103 A (三井金属鉱業株式会社) 2009. 12. 24, 全文、全図 (ファミリーなし)	7-8 10-13
Y	JP 2010-80419 A (株式会社クラレ) 2010. 04. 08, 全文、全図 (ファミリーなし)	10-13
Y	JP 2006-261020 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2006. 09. 28, 全文、全図 (ファミリーなし)	11