(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
2021年10月7日(07.10.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/201199 A1

(51) 国際特許分類:
*H01M 4/06* (2006.01) *H01G 11/36* (2013.01)
*H01M 4/133* (2010.01) *H01G 11/50* (2013.01)
*H01M 4/587* (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
*H01M 4/66* (2006.01) *C01B 32/18* (2017.01)
*H01G 11/06* (2013.01) *H01M 6/16* (2006.01)
*H01G 11/28* (2013.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/014103

(22) 国際出願日： 2021年4月1日(01.04.2021)

(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 2020-066211 2020年4月1日(01.04.2020) JP
特願 2021-005803 2021年1月18日(18.01.2021) JP

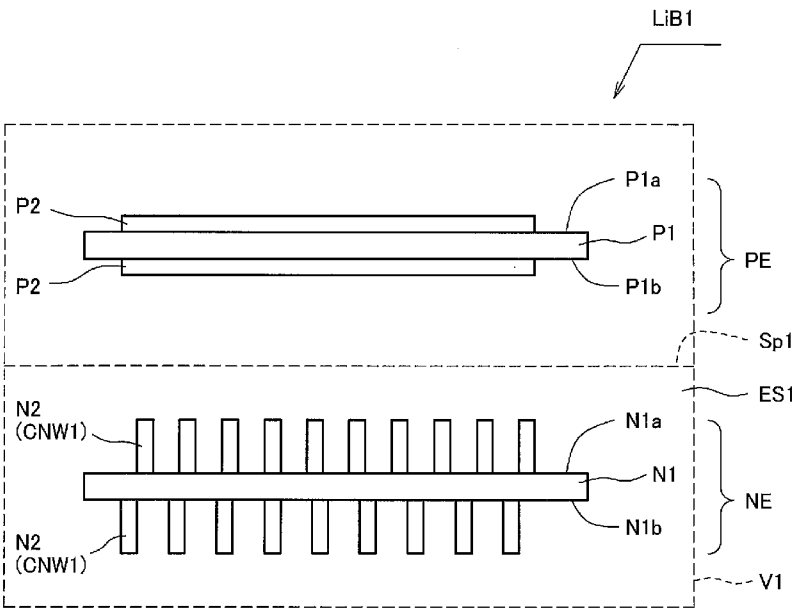
(71) 出願人: 国立大学法人東海国立大学機構 **(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOKAI NATIONAL HIGHER EDUCATION AND RESEARCH SYSTEM)** [JP/JP]; 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町１番 Aichi (JP). 富士通商株式会社**(FUJITUSYOU CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒1040033 東京都中央区新川一丁目３番３号 グリーンオーク茅場町４階 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 堀 勝**(HORI Masaru)**; 〒4648601 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 Aichi (JP). 小田 修**(ODA Osamu)**; 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老

(54) **Title:** POWER STORAGE DEVICE AND ELECTRODE FOR POWER STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称： 蓄電デバイスおよび蓄電デバイス用電極

[図1]




(57) **Abstract:** The purpose of the present technology is to provide an electrode for power storage device and a power storage device that make it possible to involve more lithium ions in a charge-discharge reaction. A lithium-ion secondary battery (LiB1) has: a positive electrode current collector (P1); a positive electrode active material layer (P2) on the positive electrode current collector (P1); a negative electrode current collector (N1); and a negative electrode active material layer (N2) on the negative electrode current collector (N1). The negative electrode active material layer (N2) has a carbon

WO 2021/201199 A1

[続葉有]

町１番 国立大学法人東海国立大学機構内 Aichi (JP). 加藤 正明(**KATO Masaaki**); 〒1040033 東京都中央区新川一丁目３番３号 グリーンオーク茅場町４階 富士通商株式会社内 Tokyo (JP). 于 暁玲(**YU Xiaoling**); 〒1040033 東京都中央区新川一丁目３番３号 グリーンオーク茅場町４階 富士通商株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 藤谷 修, 外 (**FUJITANI Osamu** et al.); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内２丁目１８番２５号 丸の内ＫＳビル１６階 Aichi (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

nanowall (CNW1). The carbon nanowall (CNW1) is capable of involving, in the charge-discharge reaction, two or more lithium ions per carbon atom in a single charge or discharge.

(57) 要約：本技術の目的は、より多く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蓄電デバイス用電極および蓄電デバイスを提供することである。リチウムイオン二次電池（ＬｉＢ１）は、正極集電体（Ｐ１）と、正極集電体（Ｐ１）の上の正極活物質層（Ｐ２）と、負極集電体（Ｎ１）と、負極集電体（Ｎ１）の上の負極活物質層（Ｎ２）と、を有する。負極活物質層（Ｎ２）は、カーボンナノウォール（ＣＮＷ１）を有する。カーボンナノウォール（ＣＮＷ１）は、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可能である。

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 蓄電デバイスおよび蓄電デバイス用電極

## 技術分野

[0001] 本明細書の技術分野は、炭素材料を用いる蓄電デバイスおよび蓄電デバイス用電極に関する。

## 背景技術

[0002] 充放電可能な蓄電デバイスとして例えば、二次電池、電気二重層キャパシタ等が挙げられる。また、リチウムイオンを利用する蓄電デバイスとして、例えば、リチウムイオン二次電池、リチウムイオン一次電池、リチウムイオンキャパシタが挙げられる。

[0003] 例えば、特許文献１には、正極と負極とセパレータと非水電解液とを有するリチウムイオン二次電池が開示されている。正極活物質としてコバルト酸リチウムまたはニッケル酸リチウムを用い、負極活物質としてカーボンを用いる技術が開示されている（特許文献１の特許請求の範囲および実施例）。カーボン材料としてグラファイト（黒鉛）が用いられることが多い。グラファイトは、六員環の炭素原子６個あたり１個のリチウムイオンを吸蔵または放出することができる。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特許第２６６８６７８号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] 現状、リチウムイオン二次電池の重量エネルギー密度は、最大２５０Ｗｈ／ｋｇ程度である。二次電池の重量エネルギー密度が向上すれば、例えば、電気自動車の出力や航続距離が向上する。また、電子機器類を長時間動作させることができる。そのためには、正極活物質または負極活物質がより多くのリチウムイオンを吸蔵または放出することができることが好ましい。また

は、吸蔵もしくは放出以外の方法であっても、より多くのリチウムイオンまたはリチウム原子を化学反応に関与させることができることが好ましい。

[0006] 本明細書の技術が解決しようとする課題は、より多く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蓄電デバイス用電極および蓄電デバイスを提供することである。

## 課題を解決するための手段

[0007] 第１の態様における蓄電デバイス用電極は、集電体と、集電体の上の活物質層と、を有する。活物質層は、カーボンナノウォールを有する。カーボンナノウォールは、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可能である。

[0008] この蓄電デバイス用電極は、カーボンナノウォールを有する。カーボンナノウォールは、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可能である。

[0009] これに対して、従来の電極に用いられているグラファイトは、六員環の炭素原子６個あたり１個のリチウムイオンを吸蔵または放出することができる。すなわち、グラファイトは、炭素原子１個あたり１／６個のリチウムイオンを吸蔵または放出することができる。

[0010] カーボンナノウォールを用いた蓄電デバイス用電極は、グラファイトを用いた電極に比べて１２倍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。このため、カーボンナノウォールを用いた電極を有する蓄電デバイスは、優れた体積エネルギー密度と重量エネルギー密度とを備えている。したがって、１回の充電により、この蓄電デバイスは、電子機器類、家電製品、車両等を長時間にわたって稼働させることができる。

## 発明の効果

[0011] 本明細書では、より多く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蓄電デバイス用電極および蓄電デバイスが提供されている。

## 図面の簡単な説明

[0012] [図1]第１の実施形態のリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１の概略構成図である

。

[図2]第１の実施形態のリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１のカーボンナノウォールＣＮＷ１の構造を概念的に示す図である。

[図3]第１の実施形態のリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１のカーボンナノウォールＣＮＷ１の断面を模式的に示す図である。

[図4]第１の実施形態のリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１のカーボンナノウォールの傾きを模式的に示す図である。

[図5]第１の実施形態のリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１のカーボンナノウォールを負極集電体Ｎ１の表面から垂直な向きから視た図である。

[図6]負極集電体Ｎ１の第１面Ｎ１ａとカーボンナノウォールとの間の平均角度θが小さい場合を説明する図である。

[図7]第１の実施形態のリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１のカーボンナノウォールＣＮＷ１によるリチウムイオンの吸蔵およびリチウムまたはリチウム化合物の析出の様子を仮定的に示す図である。

[図8]第１の実施形態のリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１におけるカーボンナノウォールＣＮＷ１を成長させる製造装置の構成を示す概略構成図である。

[図9]第２の実施形態のリチウムイオンキャパシタＬｉＣ１の概略構成図である。

[図10]第２の実施形態の変形例のリチウムイオンキャパシタＬｉＣ２の概略構成図である。

[図11]金属板の板面に垂直な方向から視たカーボンナノウォールの顕微鏡写真である。

[図12]金属板の板面に垂直な断面を示すカーボンナノウォールの顕微鏡写真である。

[図13]高さ１μｍのカーボンナノウォールを負極に用いたリチウムイオン二次電池の容量と電圧との間の関係を示すグラフである。

[図14]高さ４μｍのカーボンナノウォールを負極に用いたリチウムイオン二次電池の容量と電圧との間の関係を示すグラフである。

[図15]高さ１０μｍのカーボンナノウォールを負極に用いたリチウムイオン二次電池の容量と電圧との間の関係を示すグラフである。

[図16]グラファイトを負極に用いたリチウムイオン二次電池の容量と電圧との間の関係を示すグラフである。

[図17]カーボンナノウォールとグラファイトとを負極に用いた場合のリチウムイオン二次電池の充電電圧を比較する図である。

[図18]高さ０ｎｍのカーボンナノウォールを有する負極を用いたリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフである。

[図19]高さ２０ｎｍのカーボンナノウォールを有する負極を用いたリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフである。

[図20]高さ５０ｎｍのカーボンナノウォールを有する負極を用いたリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフである。

[図21]高さ１００ｎｍのカーボンナノウォールを有する負極を用いたリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフである。

[図22]高さ２００ｎｍのカーボンナノウォールを有する負極を用いたリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフである。

[図23]高さ５００ｎｍのカーボンナノウォールを有する負極を用いたリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフである。

[図24]高さ５００ｎｍのカーボンナノウォールの表面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

[図25]高さ５００ｎｍのカーボンナノウォールの断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

[図26]高さ５０ｎｍのカーボンナノウォールの表面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

[図27]高さ５０ｎｍのカーボンナノウォールの断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

[図28]充放電を繰り返した後のカーボンナノウォールを示す走査型電子顕微鏡写真（その１）である。

[図29]充放電を繰り返した後のカーボンナノウォールを示す走査型電子顕微鏡写真（その２）である。

[図30]充放電を繰り返した後のカーボンナノウォールを示す走査型電子顕微鏡写真（その３）である。

[図31]充電後のリチウムイオン二次電池の負極の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

[図32]充電後のリチウムイオン二次電池の負極のＸ線回折結果を示すグラフである。

## 発明を実施するための形態

[0013] 以下、具体的な実施形態について、蓄電デバイス用電極および蓄電デバイスを例に挙げて図を参照しつつ説明する。本明細書において、蓄電デバイスとは充放電することが可能な装置である。蓄電デバイスは、リチウムイオン一次電池とリチウムイオン二次電池とリチウムイオンキャパシタとその他のリチウムイオンを利用して充放電するデバイスとを含む。

[0014] （第１の実施形態）

１．リチウムイオン二次電池

図１は、第１の実施形態のリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１の概略構成図である。リチウムイオン二次電池ＬｉＢ１は、正極ＰＥと、負極ＮＥと、セパレータＳｐ１と、電解液ＥＳ１と、容器Ｖ１と、を有する。

[0015] 正極ＰＥは、リチウムイオン二次電池ＬｉＢ１の正極である。正極ＰＥは、正極集電体Ｐ１と、正極活物質層Ｐ２と、を有する。正極集電体Ｐ１の第１面Ｐ１ａおよび第２面Ｐ１ｂの表面には、正極活物質層Ｐ２が形成されている。

[0016] 正極集電体Ｐ１は、例えば、金属箔である。正極集電体Ｐ１の形状はその他の形状であってもよい。正極集電体Ｐ１の材質は、例えば、ＡｌまたはＴｉである。正極集電体Ｐ１の材質は、その他の金属などの導電体であってもよい。

[0017] 正極活物質層Ｐ２は、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Ｐ２は、増粘剤等を含んでいてもよい。正極活物質として例えば、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、三元系が挙げられる。導電助剤として例えば、カーボンブラックが挙げられる。結着剤として例えば、ＳＢＲが挙げられる。増粘剤として例えば、カルボキシメチルセルロースが挙げられる。このように、正極活物質層Ｐ２は、リチウム原子を有する。

[0018] 負極ＮＥは、リチウムイオン二次電池ＬｉＢ１の負極である。負極ＮＥは、負極集電体Ｎ１と、負極活物質層Ｎ２と、を有する。負極集電体Ｎ１の第１面Ｎ１ａおよび第２面Ｎ１ｂの表面には、負極活物質層Ｎ２が形成されている。

[0019] 負極集電体Ｎ１は、例えば、金属箔である。負極集電体Ｎ１の形状はその他の形状であってもよい。負極集電体Ｎ１の材質は、例えば、Ｃｕである。負極集電体Ｎ１の材質は、その他の金属などの導電体であってもよい。

[0020] 負極活物質層Ｎ２は、負極活物質を含有する。負極活物質層Ｎ２は、負極活物質としてカーボンナノウォールＣＮＷ１を含む。カーボンナノウォールＣＮＷ１については後述する。

[0021] セパレータＳｐ１は、正極ＰＥと負極ＮＥとを電気的に絶縁するためのものである。セパレータＳｐ１は、電解液ＥＳ１中のリチウムイオンを透過させることが可能である。

[0022] 電解液ＥＳ１は、正極ＰＥと負極ＮＥとの間でリチウムイオンを伝達する特性を有する。電解液ＥＳ１は、容器Ｖ１を満たしている。電解液ＥＳ１は、例えば、六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）などのリチウム塩をジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）などに溶かした液体である。

[0023] 容器Ｖ１は、正極ＰＥと負極ＮＥとセパレータＳｐ１と電解液ＥＳ１とをその内部に収容する。容器Ｖ１は、電解液ＥＳ１に対して反応しにくい材質を備えている。

[0024] ２．カーボンナノウォール

本明細書において、カーボンナノウォールとは、負極集電体Ｎ１などの基材上に壁状に配置された炭素原子を主成分とする導電性ナノ構造体である。

[0025] 図２は、第１の実施形態のリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１のカーボンナノウォールＣＮＷ１の構造を概念的に示す図である。図２では、１つのグラフェンシートＧＳ１が概念的に例示されている。カーボンナノウォールＣＮＷ１は、導電性を備えている。カーボンナノウォールＣＮＷ１は、複数のグラフェンシートＧＳ１から構成されていてもよい。また、グラフェンシートＧＳ１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。また、グラフェンシートＧＳ１は六員環構造の炭素を主成分とするモザイク構造のものであってもよい。モザイク構造とは、六員環構造を有する複数の領域が離散的に配置されている構造である。つまり、カーボンナノウォールＣＮＷ１は、六員環の全面単結晶でなくともよい。

[0026] 負極ＮＥは、負極集電体Ｎ１と、負極活物質層Ｎ２と、を有する。負極活物質層Ｎ２は、アモルファスカーボン層ＡＣ１と、カーボンナノウォールＣＮＷ１と、を有する。

[0027] カーボンナノウォールＣＮＷ１は、グラフェンシートＧＳ１がカーボンナノウォールＣＮＷ１の厚み方向に１０層程度積層されたグラファイト様の物質である。その積層数は上記以外であってもよい。カーボンナノウォールＣＮＷ１がグラファイト様の物質であるため、カーボンナノウォールＣＮＷ１は活性炭等の炭素材料に比べて高い電気伝導率を備えている。

[0028] アモルファスカーボン層ＡＣ１は、金属などの導電体である負極集電体Ｎ１とカーボンナノウォールＣＮＷ１との間に位置している。アモルファスカーボン層ＡＣ１は、カーボンナノウォールＣＮＷ１を構成するグラフェンシートＧＳ１の成長の起点となり得る層である。アモルファスカーボン層ＡＣ１の膜厚は、例えば、１０ｎｍ以上３００ｎｍ以下である。好ましくは、１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下である。より好ましくは、１２ｎｍ以上３０ｎｍ以下である。なお、カーボンナノウォールの成長方法によっては、アモルファスカーボン層ＡＣ１が無くてもよい場合がある。アモルファスカーボン層

ＡＣ１は、導電性である。

[0029] カーボンナノウォールＣＮＷ１において、負極集電体Ｎ１の側には根元部Ｒ１があり、負極集電体Ｎ１の反対側には、先端部Ｅ１がある。根元部Ｒ１は、多くの場合アモルファスカーボン層ＡＣ１を介して負極集電体Ｎ１に固定されている固定部である。また、根元部Ｒ１は、負極集電体Ｎ１またはアモルファスカーボン層ＡＣ１に電気的に接続されている接続部である。

[0030] カーボンナノウォールＣＮＷ１において、グラフェンシートＧＳ１は、負極集電体Ｎ１の表面（第１面Ｎ１ａ、第２面Ｎ１ｂ）に交差する向きに形成されている。図２では、グラフェンシートＧＳ１と、負極集電体Ｎ１とは、ほぼ垂直である。そのため、グラフェンシートＧＳ１の先端には、先端部Ｅ１がある。先端部Ｅ１は、グラフェンシートＧＳ１の先端に位置する箇所である。

[0031] また、前述のように、カーボンナノウォールＣＮＷ１は、グラフェンシートＧＳ１を多数枚積層したグラファイトである。実際には、互いのグラフェンシートＧＳ１が完全に平行に延びているわけではない。各々の初期成長核で異なる方向にグラフェンシートＧＳ１が成長するため、実際には、グラフェンシートＧＳ１がランダムに合流して重ね合わせられた形状となっている（図１１参照）。図２に示すように、隣り合う壁状のグラファイト間の距離をウォール間隔ということとする。

[0032] このウォール間隔の平均値である平均ウォール間隔Ｄ１は、カーボンナノウォールＣＮＷ１の密度と関連している。つまり、平均ウォール間隔Ｄ１が広いほど、カーボンナノウォールＣＮＷ１の密度は低い。逆に、平均ウォール間隔Ｄ１が狭いほど、カーボンナノウォールＣＮＷ１の密度は高い。

[0033] ２－１．ウォールのサイズ

図３は、第１の実施形態のリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１のカーボンナノウォールＣＮＷ１の断面を模式的に示す図である。カーボンナノウォールＣＮＷ１の平均高さＨ１は１００ｎｍ以上であるとよい。また、カーボンナノウォールＣＮＷ１の平均高さＨ１は、２００ｎｍ以上であってもよい。カ

ーボンナノウォールＣＮＷ１の平均高さＨ１が１００ｎｍ以上の場合には、カーボンナノウォールＣＮＷ１を起点にしてリチウムが析出しやすい。

[0034] カーボンナノウォールＣＮＷ１の平均高さＨ１は高くても問題はない。しかし、高さの高いカーボンナノウォールＣＮＷ１を形成する場合には時間がかかる。生産性の観点から、カーボンナノウォールＣＮＷ１の平均高さＨ１は２００μｍ以下であるとよい。好ましくは、１００μｍ以下である。より好ましくは、５０μｍ以下である。さらに好ましくは、１０μｍ以下である。

[0035] したがって、カーボンナノウォールＣＮＷ１の平均高さＨ１は、例えば、１００ｎｍ以上２００μｍ以下である。好ましくは、１００ｎｍ以上５０μｍ以下である。より好ましくは、１００ｎｍ以上１０μｍ以下である。また、カーボンナノウォールＣＮＷ１の平均高さＨ１は、２００ｎｍ以上２００μｍ以下であってもよい。また、２００ｎｍ以上１００μｍ以下であってもよい。また、２００ｎｍ以上１０μｍ以下であってもよい。

[0036] カーボンナノウォールＣＮＷ１の平均厚みＷ１は例えば、０．５ｎｍ以上１００ｎｍ以下である。好ましくは、１ｎｍ以上５０ｎｍ以下である。より好ましくは、１．５ｎｍ以上３０ｎｍ以下である。

[0037] グラファイトの層間隔は約０．３５ｎｍである。このため、１０層のグラフェンシートＧＳ１から構成されるカーボンナノウォールＣＮＷ１の厚さは約３．５ｎｍである。製造条件に依存するが、カーボンナノウォールＣＮＷ１の平均的な厚みは約３．５ｎｍであると考えられる。典型的には、カーボンナノウォールＣＮＷ１は５層から２０層のグラフェンシートＧＳ１から構成されると考えられる。カーボンナノウォールＣＮＷ１の厚みは例えば１．５ｎｍ以上７ｎｍ以下である。

[0038] ２－２．ウォール間隔

隣り合うカーボンナノウォールＣＮＷ１とカーボンナノウォールＣＮＷ１との間の平均ウォール間隔Ｄ１は、例えば、１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下である。好ましくは、１５ｎｍ以上１００ｎｍ以下である。より好ましくは、

２０ｎｍ以上５０ｎｍ以下である。これらの数値範囲は例示であり、上記以外の数値であってもよい。なお、カーボンナノウォールは長い壁が必ずしも並行して成長しているわけではなく、ウォール同士が互いに合流することがある（図１１参照）。そのため、この合流箇所付近におけるカーボンナノウォールＣＮＷ１同士の間隔は、その他の箇所におけるカーボンナノウォールＣＮＷ１同士の間隔より狭い。

[0039] ２－３．ウォールの角度

図４は、第１の実施形態のリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１のカーボンナノウォールの傾きを模式的に示す図である。図４は、カーボンナノウォールＣＮＷ１を負極集電体Ｎ１の第１面Ｎ１ａに射影する場合を示している。

[0040] カーボンナノウォールＣＮＷ１（ａ）を負極集電体Ｎ１の第１面Ｎ１ａに射影した射影領域ＰＲ１は、そのカーボンナノウォールＣＮＷ１（ａ）以外のカーボンナノウォールＣＮＷ１（ｂ）を含まない。ただし、カーボンナノウォールＣＮＷ１の合流箇所では、この限りではない。合流するカーボンナノウォールＣＮＷ１により区画された微小な領域に、電解液およびリチウムイオンが入り込むことができればよい。電解液およびリチウムイオンがカーボンナノウォールＣＮＷ１により区画された微小な領域に入ることができれば、その微小な領域において電池の動作に必要な反応が発生する。

[0041] 図４に示すように、射影領域ＰＲ１と射影領域ＰＲ１との間には中間領域ＰＲ２が存在する。中間領域ＰＲ２は、図４の矢印Ｊ１の向きから負極集電体Ｎ１を視たときに観察者が走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）等で観察可能な可視領域である。ここで、図４の矢印Ｊ１の向きは、負極集電体Ｎ１の第１面Ｎ１ａに垂直な向きである。

[0042] 負極集電体Ｎ１の第１面Ｎ１ａとカーボンナノウォールＣＮＷ１との間の平均角度θは、８０°以上９０°以下である。ここで、平均角度θは、９０°以下の角度の平均値である。カーボンナノウォールが負極集電体Ｎ１となす角の一方の角度θ１が鋭角であれば、他方の角度θ２は鈍角である。このような角度のうち、小さい角度θ１について平均したものが平均角度θであ

る。

[0043] それぞれのカーボンナノウォールがほぼ垂直に成長して配置されていることで、カーボンナノウォールの先端部Ｅ１でカーボンナノウォール同士が接触せず、電解液およびリチウムイオンがカーボンナノウォール間に入り込むことができる。このため、カーボンナノウォール全体が電極として効果的に機能することができる。

[0044] ただし、カーボンナノウォール同士が互いに合流する部分の近傍はこの限りではない。また、大面積の基板にカーボンナノウォールを形成した場合には、部分的にカーボンナノウォールの先端部Ｅ１でカーボンナノウォール同士が接触する箇所も発生しうるが、全体的な機能を低下させるものではない。

[0045] カーボンナノウォールの成長条件により平均角度θは決まるが、その平均角度θにより、カーボンナノウォールの上端でカーボンナノウォール同士が接触しないようなカーボンナノウォールの平均高さＨ１と平均ウォール間隔Ｄ１とを設定する必要がある。これらの平均高さＨ１および平均ウォール間隔Ｄ１の値によっては、電解液およびリチウムイオンがカーボンナノウォール同士の隙間に入り込むことができず、カーボンナノウォールの一部が電極として機能できない。

[0046] 例えば、カーボンナノウォールの平均高さＨ１が５μｍであり平均ウォール間隔Ｄ１が１００ｎｍの場合には、隣接する垂直の壁に接触しないためには８８．９°以上の角度が必要である。あるいは、カーボンナノウォールの平均高さＨ１が０．６μｍであり平均ウォール間隔Ｄ１が１００ｎｍの場合には、隣接する垂直の壁に接触しないためには８０．４°以上の角度が必要である。

[0047] これらカーボンナノウォールＣＮＷ１の構造を示す数値を表１に示す。ただし、これらの数値範囲は例示であり、これらの数値範囲に限らない。

[0048] ［表１］

| | | |
|---|---|---|
| ウォールの高さ | １００ｎｍ以上 | ２００μｍ以下 |

| | | |
|---|---|---|
| ウォールの厚み | ０．５ｎｍ以上 | １００ｎｍ以下 |
| ウォールの間隔 | １０ｎｍ以上 | ５００ｎｍ以下 |
| ウォールの角度 | ８０°以上 | ９０°以下 |

[0049] ２－４．カーボンナノウォールの表面積

ここで、カーボンナノウォールＣＮＷ１の表面積について説明する。単純な理解のために、カーボンナノウォールの形状を升目状と仮定する。ウォールが直線状に伸びることは稀であるため、実際には、カーボンナノウォールの形状は升目状からずれている。

[0050] 図５は、第１の実施形態のリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１のカーボンナノウォールを負極集電体Ｎ１の表面から垂直な向きから視た図である。なお、図５では、前述のようにカーボンナノウォールの形状を升目状と仮定している。

[0051] カーボンナノウォールのピッチの間隔Ｉ１とすると、一辺が間隔Ｉ１の正方形の面積ＳＳ１は$I1^2$である。面積ＳＳ１は、カーボンナノウォールではなく、負極集電体Ｎ１の表面にカーボン材料がベタ塗りされている場合の炭素材料の表面積である。図５において、繰り返し単位である一辺が間隔Ｉ１の正方形に占めるカーボンナノウォールの側面の面積ＳＳ２は次式で与えられる。

$$SS2 = 8 \times (D1/2) \times H1$$
$$= 4 \times D1 \times H1$$

Ｈ１：カーボンナノウォールの平均高さ

Ｄ１：平均ウォール間隔

[0052] カーボンナノウォールが存在する場合における一辺が間隔Ｉ１の正方形の領域のカーボンナノウォールの表面積ＳＳ３は、次式で与えられる。

$$SS3 = SS1 + SS2$$

[0053] したがって、比ＳＳ３／ＳＳ１は、カーボンナノウォールの有無による表面積の増加率を示している。

$$SS3/SS1 = (4 \times D1 \times H1 + I1^2) / I1^2$$

≒　４×Ｄ１×Ｈ１／Ｉ１$^2$

≒　４×Ｈ１／Ｄ１

ここで、Ｈ１＞＞Ｉ１、Ｄ１≒Ｉ１、を用いた。

[0054] このように、カーボンナノウォールの高さが高く、カーボンナノウォールの間隔が狭いほど、リチウムイオン二次電池ＬｉＢ１の炭素材料の表面積は大きい。

[0055] 表２は、カーボンナノウォールのサイズおよび角度と表面積の増加率との間の関係を示す表である。カーボンナノウォールの表面積が大きいほど、活物質層の表面で反応するリチウムイオンの数が多いと考えられる。そのため、カーボンナノウォールの表面積が大きいほど、リチウムイオン二次電池ＬｉＢ１の充放電の速度は速いと考えられる。

[0056] 表２に示すように、負極集電体Ｎ１の第１面Ｎ１ａとカーボンナノウォールとの間の平均角度θが８０°以上９０°以下であれば、リチウムイオン二次電池ＬｉＢ１の炭素材料の表面積を２０倍以上にすることができる。平均角度θは、好ましくは、８３°以上である。平均角度θは、より好ましくは、８５°以上である。平均角度θは、さらに好ましくは、８８°以上である。また、８９°以上の場合には、表面積の増加率は約４００倍以上になる。

[0057] ［表２］

| ウォール高さ（μｍ） | ウォール間隔（ｎｍ） | ウォール角度（°） | 表面積の増加率（倍） |
|---|---|---|---|
| １．０ | ２００ | ７８．５ | ２０ |
| １．０ | ５０ | ８７．１ | ８０ |
| ２．０ | ４００ | ７８．５ | ２０ |
| ２．０ | ５０ | ８８．６ | １６０ |
| ５．０ | ５００ | ８４．３ | ４０ |
| ５．０ | ５０ | ８９．４ | ４００ |
| １０．０ | ５０ | ８９．７ | ８００ |
| １０．０ | ２０ | ８９．９ | ２０００ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| ２０．０ | ５０ | ８９．９ | １６００ |
| ２０．０ | ２０ | ８９．９ | ４０００ |
| ３０．０ | ５０ | ８９．９ | ２４００ |
| ３０．０ | ２０ | ８９．９ | ６０００ |
| ５０．０ | ５０ | ８９．９ | ４０００ |
| ５０．０ | ２０ | ８９．９ | １００００ |

[0058] ２－５．平均角度が小さい場合

ここで、負極集電体Ｎ１の第１面Ｎ１ａとカーボンナノウォールとの間の平均角度θが小さい場合について説明する。

[0059] 図６は、負極集電体Ｎ１の第１面Ｎ１ａとカーボンナノウォールとの間の平均角度θが小さい場合を説明する図である。図６に示すように、カーボンナノウォールＣＮＷ１（ｃ）を負極集電体Ｎ１の第１面Ｎ１ａに射影した射影領域ＰＲ３は、そのカーボンナノウォールＣＮＷ１（ｃ）以外のカーボンナノウォールＣＮＷ１（ｄ）を含む。

[0060] カーボンナノウォールＣＮＷ１（ｃ）の先端部Ｅ１を負極集電体Ｎ１の第１面Ｎ１ａに射影する場合に、カーボンナノウォールＣＮＷ１（ｃ）の先端部Ｅ１が、隣接するカーボンナノウォールＣＮＷ１（ｄ）の側面を横切る。

[0061] このように、平均角度θが小さい場合には、電解液がカーボンナノウォールＣＮＷ１の根元部Ｒ１付近まで入りにくい。電解液がカーボンナノウォールの全体を覆わない場合には、その分だけ電池容量は低減する。

[0062] ３．リチウムイオンの介在する充放電反応

３－１．充放電反応

負極ＮＥは、カーボンナノウォールＣＮＷ１を有する。カーボンナノウォールＣＮＷ１は、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可能である。

[0063] ここで、充放電反応とは、例えば、下記の化学反応式で表される化学反応のことである。

$$Li^{+} + e^{-} \Leftrightarrow Li \quad \cdots (1)$$

$$6C + xLi^+ + xe^- \Leftrightarrow C_6Li_x \quad \cdots(2)$$

$$Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \Leftrightarrow LiCoO_2 \quad \cdots(3)$$

式（１）または式（２）は、例えば、負極活物質層Ｎ２の内部で発生しうる反応である。式（３）は、例えば、正極活物質層Ｐ２の内部で発生しうる反応である。いずれの反応も、リチウムイオンおよび電子が介在している。充放電反応とは、正極ＰＥまたは負極ＮＥにおいて、リチウムイオンが介在するとともに電子の授受が生じる化学反応のことである。この充放電反応により、リチウムイオンの吸蔵または放出、およびリチウムまたはリチウム化合物の析出、堆積、吸着、溶解などの現象が生じうる。なお、リチウムまたはリチウム化合物が析出等する場合には、充放電反応は正極活物質層Ｐ２または負極活物質層Ｎ２の外部で発生しうる。なお、正極活物質層Ｐ２および負極活物質層Ｎ２の材料によっては、充放電反応の種類は変わる。

[0064] ３－２．カーボンナノウォールにおけるリチウムの析出

カーボンナノウォールＣＮＷ１は、リチウムを析出可能な表面を有する。このため、充電または放電において、リチウムがカーボンナノウォールＣＮＷ１の表面に析出することがある。

[0065] カーボンナノウォールＣＮＷ１は、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可能である。カーボンナノウォールＣＮＷ１は、１度の充電または放電において、炭素原子１個あたり１０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可能である。カーボンナノウォールＣＮＷ１は、１度の充電または放電において、炭素原子１個あたり２０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可能である。

[0066] カーボンナノウォールＣＮＷ１は、リチウムを析出させることができる。そのため、原理的には炭素原子１個あたり充放電反応に関与させることが可能なリチウムイオンの数に上限はない。しかし、１度の充電または放電において、炭素原子１個あたり充放電反応に関与させるリチウムイオンの数が大きいほど、析出するリチウムの体積は大きくなる。したがって、炭素原子１

個あたり充放電反応に関与させるリチウムイオンの数は、例えば、１０００００個以下であるとよい。好ましくは、１００００個以下である。より好ましくは、１０００個以下である。さらに好ましくは、１５０個以下である。

[0067] 析出するリチウムの高さは、例えば、２００μｍ以下であるとよい。好ましくは、１００μｍ以下であるとよい。より好ましくは、５０μｍ以下であるとよい。

[0068] 例えば、炭素原子１個あたり３０個のリチウムがカーボンナノウォールＣＮＷ１の表面に析出している場合に、その状態を仮想的に次の化学式（組成式）で表すことができる。

$Li_{30}C$

[0069] このように、リチウムがカーボンナノウォールＣＮＷ１の表面に析出している場合には、仮想的に次の化学式（組成式）で表される。

$Li_{X}C$

ここで、Ｘは０以上の実数であり、充放電により変動する。リチウムが析出するため、理論上のＸの最大値は無限大である。

[0070] ３－３．従来との比較

従来、炭素原子の六員環１つあたり１個のリチウムイオンが入ることとなる。その状態は次式で表される。

$LiC_6$

したがって、第１の実施形態のカーボンナノウォールＣＮＷ１は、従来に比べて非常に多く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。つまり、第１の実施形態のリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１の性能は高い。

[0071] ３－４．吸蔵状態および析出状態

図７は、第１の実施形態のリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１のカーボンナノウォールＣＮＷ１によるリチウムイオンの吸蔵およびリチウムまたはリチウム化合物の析出の様子を仮定的に示す図である。

[0072] 図７には、仮想的な例が示されている。図７の領域ＬＡ１に示すように、リチウムイオンは、カーボンナノウォールＣＮＷ１の内部に入り込むことが

考えられる。理論的には、リチウムイオンのインターカレーションの最大値は$LiC_6$である。このため、炭素原子１個あたりのリチウム原子の数は１／６個を超えることができない。

[0073] 図７の領域ＬＡ２に示すように、リチウム原子またはリチウムイオンがカーボンナノウォールＣＮＷ１の表面に吸着または堆積し、金属状態のリチウムまたはリチウム化合物が析出することが考えられる。

[0074] 上記のように、カーボンナノウォールＣＮＷ１は、リチウムを吸蔵または析出させることができる。リチウムの吸蔵がリチウムの析出よりも熱力学的に有利であれば、まず、リチウムの吸蔵が生じ、リチウムの吸蔵が飽和し、その後リチウムの析出が生じると考えられる。リチウムの析出がリチウムの吸蔵よりも熱力学的に有利であれば、リチウムの吸蔵が生じることなく、リチウムが析出すると考えられる。

[0075] リチウムイオン二次電池ＬｉＢ１に充電を続けると、リチウムがカーボンナノウォールＣＮＷ１の表面に析出する。さらにリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１の充電を続けると、リチウムはカーボンナノウォールＣＮＷ１の隙間を埋める。さらにリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１の充電を続けると、リチウムはカーボンナノウォールＣＮＷ１の高さを超えて析出すると考えられる。

[0076] ３－５．その他の状態

リチウムイオンの吸蔵または放出およびリチウムの析出、堆積、吸着以外に、リチウムの溶解、リチウム化合物の析出、堆積、吸着、溶解などの現象が生じうる。

[0077] ４．製造装置

負極集電体Ｎ１の表面にカーボンナノウォールＣＮＷ１を形成する製造装置について説明する。

[0078] 図８は、第１の実施形態のリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１におけるカーボンナノウォールＣＮＷ１を成長させる製造装置１の構成を示す概略構成図である。製造装置１は、プラズマ生成室４６と、反応室１０とを有している

。プラズマ生成室４６は、その内部でプラズマを発生させるとともに、反応室１０に供給するラジカルをも発生させるためのものである。反応室１０は、プラズマ生成室４６で生じたラジカルを利用して、カーボンナノウォールＣＮＷ１を形成するためのものである。

[0079] また、製造装置１は、導波路４７と、石英窓４８と、スロットアンテナ４９とを、有している。導波路４７は、マイクロ波３９を導入するためのものである。スロットアンテナ４９は、石英窓４８からプラズマ生成室４６にマイクロ波３９を導入するためのものである。

[0080] プラズマ生成室４６は、マイクロ波３９により表面波プラズマ（ＳＷＰ）を発生させるためのものである。プラズマ生成室４６には、ラジカル源導入口４２が設けられている。ラジカル源導入口４２は、プラズマ生成室４６に発生するプラズマ６１の内部にラジカル源となるガスを供給するためのものである。

[0081] プラズマ生成室４６と、反応室１０との間には、隔壁４４が設けられている。隔壁４４は、プラズマ生成室４６と、反応室１０とを仕切るためのものである。隔壁４４は、電圧を印加するための第１電極２２も兼ねている。そして、隔壁４４には、貫通孔１４が形成されている。プラズマ生成室４６で生成されたラジカルを反応室１０に供給するためである。

[0082] 反応室１０は、容量結合型プラズマ（ＣＣＰ）を発生させるためのものである。また、反応室１０は、負極集電体Ｎ１にカーボンナノウォールＣＮＷ１を形成するためのものでもある。反応室１０は、第２電極２４と、ヒーター２５と、原料導入口１２と、排気口１６とを有している。第２電極２４は、第１電極２２との間に電圧を印加するためのものである。ヒーター２５は、負極集電体Ｎ１を加熱して、負極集電体Ｎ１の温度を制御するためのものである。原料導入口１２は、カーボンナノウォールの原料となる炭素系ガス３２を供給するためのものである。排気口１６は、真空ポンプ等に接続されている。真空ポンプは、反応室１０の内部の圧力を調整するためのものである。

[0083] 前述のように、隔壁４４は、第２電極２４との間に電圧を印加するための第１電極２２を兼ねている。第１電極２２には、電源および回路が接続されている。第１電極２２の電位を時間的に制御するためである。第２電極２４は、第１電極２２との間に電圧を印加するためのものである。そして、第２電極２４は、負極集電体Ｎ１を載置するための載置台でもある。第２電極２４は、接地されている。第１電極２２と第２電極２４との間の距離は約５ｃｍである。もちろん、この値に限らない。

[0084] ５．負極の製造方法

５－１．アモルファスカーボン層形成工程

まず、製造装置１の内部に、カーボンナノウォールＣＮＷ１を形成する前の負極集電体Ｎ１を載置する。このとき、負極集電体Ｎ１の第１面Ｎ１ａが上になっており、第２面Ｎ１ｂが第２電極２４に接触している。次に、マイクロ波３９を導波路４７に導入する。マイクロ波３９は、スロットアンテナ４９により、石英窓４８から、プラズマ生成室４６に導入される。これにより、高密度プラズマ６０が発生する。

[0085] そして、この高密度プラズマ６０がプラズマ生成室４６の内部で拡散して、プラズマ６１となる。このプラズマ６１は、ラジカル源導入口４２から供給されるラジカル源のイオンを含んでいる。ラジカル源として、水素を用いる。もしくは、酸素、窒素、その他の気体であってもよい。プラズマ６１中の大部分のイオンは、隔壁４４に衝突して中性化して、ラジカルとなる。ラジカル３８は、隔壁４４の貫通孔１４を通過して、反応室１０に入る。

[0086] 反応室１０の内部には、ラジカル３８の他に、原料導入口１２から炭素系ガス３２が供給される。炭素系ガス３２とは、例えば、$CH_4$や$C_2F_6$である。もちろん、それ以外のものであってもよい。そして、第１電極２２と、第２電極２４との間に電圧を印加する。これにより、反応室１０の内部にプラズマ３４が発生する。

[0087] プラズマ３４の雰囲気中には、原料である炭素系ガス３２に由来する粒子等と、ラジカル３８とが混在している。そして、このプラズマ３４の雰囲気

中で負極集電体Ｎ１の表面にアモルファスカーボン層ＡＣ１が成長する。

[0088] このように、製造装置１の内部でプラズマ化した炭素系ガスを負極集電体Ｎ１に供給して負極集電体Ｎ１の上にアモルファスカーボン層ＡＣ１を形成する。

[0089] 反応室１０の内部の圧力は、５ｍＴｏｒｒ以上２０００ｍＴｏｒｒ以下（０．６５Ｐａ以上２６７Ｐａ以下）の範囲内である。また、負極集電体Ｎ１の温度は、１００℃以上８００℃以下の範囲内である。もちろん、これらは例示であり、これらの数値範囲に限らない。

[0090] ５－２．カーボンナノウォール成長工程

続いて、製造装置１の内部で、アモルファスカーボン層ＡＣ１の上にカーボンナノウォールＣＮＷ１を成長させる。アモルファスカーボン層ＡＣ１を成長させる場合と同様に、プラズマ６１を発生させる。ラジカル３８のラジカル源として水素ガスを用い、炭素系ガス３２として、例えば、$CH_4$や$C_2F_6$を用いる。

[0091] このように、製造装置１の内部でプラズマ化した炭素系ガスを負極集電体Ｎ１に供給してアモルファスカーボン層ＡＣ１の上にカーボンナノウォールを成長させる。

[0092] 反応室１０の内部の圧力は、５ｍＴｏｒｒ以上２０００ｍＴｏｒｒ以下（０．６５Ｐａ以上２６７Ｐａ以下）の範囲内である。また、負極集電体Ｎ１の温度は、１００℃以上８００℃以下の範囲内である。もちろん、これらは例示であり、これらの数値範囲に限らない。

[0093] ５－３．洗浄工程

カーボンナノウォールＣＮＷ１の成長がある程度進んだ後に、負極集電体Ｎ１を製造装置１から取り出す。このときのカーボンナノウォールＣＮＷ１の高さＨ１は、例えば、１０００ｎｍである。

[0094] 次に、製造装置１の内部を洗浄する。内壁面から炭素材料をそぎ落とす。または、水素プラズマ等により、内壁面の炭素材料を除去する。このようにこの工程では、成長工程を停止するとともに製造装置１の内部を洗浄する。

[0095] ５－４．工程の反復等

そして、上記のカーボンナノウォール成長工程と洗浄工程とを反復する。これにより、十分な高さＨ１のカーボンナノウォールＣＮＷ１が得られる。また、負極集電体Ｎ１を裏返して負極集電体Ｎ１の第２面Ｎ１ｂの上にカーボンナノウォールＣＮＷ１を形成する。なお、カーボンナノウォールＣＮＷ１を下側にして負極集電体Ｎ１を配置しても、カーボンナノウォールＣＮＷ１に問題が生じることは無い。

[0096] ６．リチウムイオン二次電池の製造方法

６－１．負極製造工程

前述のように、負極ＮＥを製造する。負極集電体Ｎ１の上に負極活物質層Ｎ２を形成する。

[0097] ６－２．正極製造工程

次に、正極ＰＥを製造する。正極集電体Ｐ１の上に塗工液を塗工し乾燥させる。塗工液は、正極活物質と導電助剤と結着剤とを含有する。また、正極ＰＥにプレス工程を実施してもよい。

[0098] ６－３．電解液注入工程

次に、容器Ｖ１の内部に正極ＰＥおよび負極ＮＥをセパレータＳｐ１を介して交互に配置する。そして、容器Ｖ１の内部に電解液ＥＳ１を注入する。この後、容器Ｖ１の開口部を封止すればよい。

[0099] ６－４．その他の工程

エージング工程等、その他の工程を実施してもよい。

[0100] ７．第１の実施形態の効果

第１の実施形態のリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１の負極ＮＥは、カーボンナノウォールＣＮＷ１を有する。カーボンナノウォールＣＮＷ１の表面積は、十分に広い。カーボンナノウォールＣＮＷ１は、炭素原子１個あたり非常に多くのリチウムイオンを充放電反応に関与させることが可能である。そのため、リチウムイオン二次電池ＬｉＢ１の容量は非常に大きい。

[0101] 前述のように、カーボンナノウォールＣＮＷ１は非常に多くのリチウムイ

オンを充放電反応に関与させることが可能である。このため、カーボンナノウォールＣＮＷ１の量は少なくてよい。つまり、負極の大きさが、従来に比べて小さく、負極の重量が、従来に比べて軽い。したがって、リチウムイオン二次電池ＬｉＢ１の体積エネルギー密度および重量エネルギー密度は従来に比べて向上している。

[0102] ８．変形例

８－１．正極活物質層または負極活物質層の形成面

正極活物質層Ｐ２は、正極集電体Ｐ１の片面のみに形成されていてもよい。負極活物質層Ｎ２は、負極集電体Ｎ１の片面のみに形成されていてもよい。

[0103] ８－２．正極のカーボンナノウォール

蓄電デバイスの種類によっては、正極集電体Ｐ１の上にカーボンナノウォールを形成してもよい場合がある。この場合であっても、蓄電デバイス用電極は、集電体と、集電体の上の活物質層と、を有する。活物質層は、カーボンナノウォールを有する。

[0104] ８－３．アモルファスカーボン層

負極ＮＥは、アモルファスカーボン層ＡＣ１を有さなくてもよい。その場合には、負極集電体Ｎ１の上に直接カーボンナノウォールＣＮＷ１が形成されている。また、アモルファスカーボン層ＡＣ１は、負極活物質として機能してもよいし機能しなくてもよい。

[0105] ８－４．カーボンナノウォールＣＮＷ１上のアモルファスカーボン

また、カーボンナノウォールＣＮＷ１の成長直後において、カーボンナノウォールＣＮＷ１の表面がアモルファスカーボンで被覆されていてもよい。また、このアモルファスカーボンについては、$H_2$ $O_2$により除去することができる。

[0106] ８－５．積層体

電極は、正極ＰＥと負極ＮＥとを積層した積層体であってもよい。積層体においては、正極ＰＥと負極ＮＥとは交互になっており、正極ＰＥと負極Ｎ

Ｅとの間にはセパレータＳｐ１が配置されている。

[0107] ８－６．洗浄工程

洗浄工程は、カーボンナノウォールＣＮＷ１の高さによっては省略してよい。また、製造装置１によっては、省略してよい場合がある。

[0108] ８－７．組み合わせ

上記の変形例を自由に組み合わせてよい。

[0109] （第２の実施形態）

第２の実施形態について説明する。

[0110] １．リチウムイオンキャパシタ

図９は、第２の実施形態のリチウムイオンキャパシタＬｉＣ１の概略構成図である。リチウムイオンキャパシタＬｉＣ１は、正極ＰＥ２と、負極ＮＥと、セパレータＳｐ１と、電解液ＥＳ１と、容器Ｖ１と、を有する。

[0111] 正極ＰＥ２は、正極集電体Ｐ１と、正極活物質層Ｐ３と、を有する。正極活物質層Ｐ３は、例えば、活性炭である。

[0112] ２．変形例

図１０は、第２の実施形態の変形例のリチウムイオンキャパシタＬｉＣ２の概略構成図である。リチウムイオンキャパシタＬｉＣ２は、正極ＰＥ３と、負極ＮＥと、セパレータＳｐ１と、電解液ＥＳ１と、容器Ｖ１と、を有する。

[0113] 正極ＰＥ３は、正極集電体Ｐ１と、正極活物質層Ｐ４と、を有する。正極活物質層Ｐ４は、カーボンナノウォールＣＮＷ２を有する。正極ＰＥ３のカーボンナノウォールＣＮＷ２は、負極ＮＥのカーボンナノウォールＣＮＷ１と同様である。もちろん、ウォールの条件等を変えてもよい。

[0114] （第３の実施形態）

第３の実施形態について説明する。

[0115] 第３の実施形態のリチウムイオン二次電池の基本的構造は、第１の実施形態のリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１の基本的構造と同じである。

[0116] １．活物質層の量

第１の実施形態で説明したように、カーボンナノウォールＣＮＷ１は、非常に多くのリチウムイオンを充放電反応に関与させることが可能である。そのため、負極活物質層Ｎ２は、正極活物質層Ｐ２に比べて非常に軽く、小さい体積を有する。

[0117] 正極活物質層Ｐ２が単位面積当たりに含有可能なリチウム原子の数が、負極活物質層Ｎ２が単位面積当たりに含有可能な炭素原子の数の２倍以上である。正極活物質層Ｐ２が単位面積当たりに含有可能なリチウム原子の数が、負極活物質層Ｎ２が単位面積当たりに含有可能な炭素原子の数の１００倍以上であるとよい。正極活物質層Ｐ２が単位面積当たりに含有可能なリチウム原子の数が、負極活物質層Ｎ２が単位面積当たりに含有可能な炭素原子の数の１０００００倍以下であるとよい。ここで上限は、析出するリチウムの体積により制限される。

[0118] ２．第３の実施形態の効果

第３の実施形態のリチウムイオン二次電池の炭素原子の数は少ない。そのため、このリチウムイオン二次電池の体積エネルギー密度および重量エネルギー密度は高い。したがって、このリチウムイオン二次電池は、低炭素社会に貢献しうる。

[0119] ３．変形例

３－１．リチウムイオンキャパシタ

第３の実施形態の技術は、リチウムイオンキャパシタにも同様に適用することができる。

## 実施例

[0120] （実験）

１．集電体上のカーボンナノウォール

１－１．製造方法

製造装置１を用いて、Ｔｉ製の金属板の上にカーボンナノウォールを成長させた。

[0121] １－２．カーボンナノウォール

図１１は、金属板の板面に垂直な方向から視たカーボンナノウォールの顕微鏡写真である。図１１に示すように、カーボンナノウォールは、ランダムに成長している。そして壁状のウォールが成長しつつ互いに合流している。ただし、その間隔は、ある程度均一である。

[0122] 図１２は、金属板の板面に垂直な断面を示すカーボンナノウォールの顕微鏡写真である。図１２に示すように、カーボンナノウォールは、基板に対してほぼ垂直に形成されている。

[0123] ２．リチウムイオン二次電池

２－１．リチウムイオン二次電池の製造

実施例として、第１の実施形態のリチウムイオン二次電池ＬｉＢ１を製造した。正極集電体Ｐ１はアルミニウムであり、正極活物質はコバルト酸リチウムであった。負極集電体Ｎ１は銅であり、負極活物質はカーボンナノウォールであった。電解液は１Ｍの$LiPF_6$であった。正極活物質層は、直径１．６ｃｍの領域であった。負極活物質層は、直径１．３ｃｍの領域であった。カーボンナノウォールの高さは１μｍ、４μｍ、１０μｍの３種類であった。

[0124] コバルト酸リチウムの重量を表３にまとめる。カーボンナノウォールの重量は、カーボンナノウォールを成長させた後の基板の重量からカーボンナノウォールを成長させる前の基板の重量を引くことにより求めた。

[0125] ［表３］

| | |
|---|---|
| コバルト酸リチウム | ０．０４６ｇ |
| カーボンナノウォール | ０．００００４ｇ（高さ１μｍ） |
| カーボンナノウォール | ０．０００１６ｇ（高さ４μｍ） |
| カーボンナノウォール | ０．０００４０ｇ（高さ１０μｍ） |

[0126] 正極活物質層は、コバルト酸リチウムと、導電助剤と、結着剤と、を含有する。導電助剤はアセチレンブラックであった。結着剤はＰＶＤＦであった。コバルト酸リチウムと、アセチレンブラックと、ＰＶＤＦとの重量比は、１００：５：３であった。

[0127] また、比較例として、カーボンナノウォールの代わりにグラファイトを用いた負極を有するリチウムイオン二次電池を製造した。それ以外の条件は、実施例と同じである。グラファイトの重量を表４にまとめる。

[0128] ［表４］

| | |
|---|---|
| コバルト酸リチウム | ０．０４６ｇ |
| グラファイト | ０．０１０ｇ |

[0129] ２－２．リチウムイオン二次電池の容量

図１３は、高さ１μｍのカーボンナノウォールを負極に用いたリチウムイオン二次電池の容量と電圧との間の関係を示すグラフである。図１３の横軸は充放電容量である。図１３の縦軸は電圧である。充電電流または放電電流は０．５ｍＡであった。図１３に示すように、リチウムイオン二次電池の放電容量は９．０ｍＡｈであった。

[0130] 図１４は、高さ４μｍのカーボンナノウォールを負極に用いたリチウムイオン二次電池の容量と電圧との間の関係を示すグラフである。図１４の横軸は充放電容量である。図１４の縦軸は電圧である。充電電流または放電電流は０．５ｍＡであった。図１４に示すように、リチウムイオン二次電池の放電容量は９．０ｍＡｈであった。

[0131] 図１５は、高さ１０μｍのカーボンナノウォールを負極に用いたリチウムイオン二次電池の容量と電圧との間の関係を示すグラフである。図１５の横軸は充放電容量である。図１５の縦軸は電圧である。充電電流または放電電流は０．５ｍＡであった。図１５に示すように、リチウムイオン二次電池の放電容量は９．０ｍＡｈであった。

[0132] 図１３から図１５までに示すように、カーボンナノウォールの高さが異なっているにもかかわらず、リチウムイオン二次電池の放電容量は９．０ｍＡｈであった。このことは、負極側の活物質の充放電容量には余力があるものの、正極側の活物質の充放電容量で制限されてしまっていることを示唆している。なお、次式

９．０ｍＡｈ ／ ０．０４６ｇ ＝ １９６ｍＡｈ／ｇ

で示すように、測定された放電容量はコバルト酸リチウムの理論容量値２７４ｍＡｈ／ｇの約７２％に達している。これは、正極側の活物質の充放電容量で制限されているという推論を裏付けている。

[0133] 図１６は、グラファイトを負極に用いたリチウムイオン二次電池の容量と電圧との間の関係を示すグラフである。図１６の横軸は充放電容量である。図１６の縦軸は電圧である。充電電流または放電電流は０．５ｍＡであった。図１６に示すように、リチウムイオン二次電池の放電容量は３ｍＡｈであった。

[0134] 図１７は、カーボンナノウォールとグラファイトとを負極に用いた場合のリチウムイオン二次電池の充電電圧を比較する図である。図１７の横軸は充電容量である。図１７の縦軸は電圧である。

[0135] 図１７に示すように、グラファイトを負極に用いた場合の充電電圧は緩やかに上昇している。リチウムイオンはグラファイトのグラフェンシート層の間にインターカレーションする。このインターカレーションのステージがステージ４（$LiC_{24}$）からステージ１（$LiC_6$）まで段階的に変化する。このステージの時間的変化に対応して、充電電圧も緩やかに変化する。

[0136] これに対して、カーボンナノウォールを負極に用いた場合の充電電圧は急上昇する。これは２つの可能性を示唆している。一つ目の可能性では、インターカレーションのステージの変化が短時間で終了し、リチウムが析出している。二つ目の可能性では、インターカレーションが生じることなくリチウムが析出している。

[0137] ２－３．リチウムイオン二次電池

図１７に示すように、カーボンナノウォールを負極に用いた場合の充電電圧はグラファイトを負極に用いた場合の充電電圧よりも０．１Ｖ程度高い。

[0138] $Li^+ + e^- \Leftrightarrow Li$ …（１）

－３．０４Ｖ

$6C + xLi^+ + xe^- \Leftrightarrow C_6Li_x$ …（２）

－２．９０Ｖ

$Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \Leftrightarrow LiCoO_2$ …（３）

＋０．９０Ｖ

[0139] 式（１）は、リチウムが析出する場合またはリチウムがイオン化する場合を示している。式（２）は、リチウムイオンがグラフェン構造の層間にインターカレーションまたはデインターカレーションする場合を示している。式（３）は、コバルト酸リチウムがリチウムイオンを放出または吸蔵する場合を示している。

[0140] 式（１）の反応が生じる場合には、充電電圧は下記のようになる。

０．９０Ｖ － （－３．０４Ｖ） ＝ ３．９４Ｖ

[0141] 式（２）の反応が生じる場合には、充電電圧は下記のようになる。

０．９０Ｖ － （－２．９０Ｖ） ＝ ３．８０Ｖ

[0142] カーボンナノウォールを負極に用いた場合の充電電圧とグラファイトを負極に用いた場合の充電電圧との差は、式（１）と式（２）との差に起因していると考えられる。つまり、カーボンナノウォールを負極に用いた場合には、充放電時に式（１）の反応が主に生じ、グラファイトを負極に用いた場合には、充放電時に式（２）の反応が主に生じると考えられる。

[0143] ２－４．カーボンナノウォールの容量

グラファイトの理論容量は、３７２ｍＡｈ／ｇである。このときの化学式は$LiC_6$で表される。

[0144] 高さ１μｍのカーボンナノウォールの容量は、２２５００００ｍＡｈ／ｇである。

９．０ｍＡｈ ／ ０．０００４０ｇ ＝ ２２５００００ｍＡｈ／ｇ

[0145] 高さ１μｍのカーボンナノウォールの容量は、グラファイトの理論容量の約６００倍である。

２２５００００ｍＡｈ／ｇ ／ ３７２ｍＡｈ／ｇ ＝ ６００

[0146] したがって、カーボンナノウォールにおけるＬｉの析出状態を化学式（組成式）で表すと、次式になる。

$Li_{600}C_6$（$Li_{100}C$）

[0147] ３．カーボンナノウォールの高さ依存性

３－１．リチウムイオン二次電池

Ｌｉ金属を正極とするとともにＣｕにカーボンナノウォールを形成したものを負極としたリチウムイオン二次電池を作製した。電解液はリチウムイオン二次電池で用いられるものである。

[0148] ３－２．充放電特性

図１８は、高さ０ｎｍのカーボンナノウォールを有する負極を用いたリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフである。図１８の横軸は容量である。図１８の縦軸は電圧である。この場合には、負極にカーボンナノウォールが存在せず、銅箔のみが存在する。図１８に示すように、放電開始後すぐに電圧は低下した。

[0149] 図１９は、高さ２０ｎｍのカーボンナノウォールを有する負極を用いたリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフである。図１９の横軸は容量である。図１９の縦軸は電圧である。図１９に示すように、容量は１．６ｍＡｈであった。

[0150] 図２０は、高さ５０ｎｍのカーボンナノウォールを有する負極を用いたリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフである。図２０の横軸は容量である。図２０の縦軸は電圧である。図２０に示すように、容量は７．１ｍＡｈであった。

[0151] 図２１は、高さ１００ｎｍのカーボンナノウォールを有する負極を用いたリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフである。図２１の横軸は容量である。図２１の縦軸は電圧である。図２１に示すように、容量は１３．２ｍＡｈであった。

[0152] 図２２は、高さ２００ｎｍのカーボンナノウォールを有する負極を用いたリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフである。図２２の横軸は容量である。図２２の縦軸は電圧である。図２２に示すように、容量は１３．３ｍＡｈであった。

[0153] 図２３は、高さ５００ｎｍのカーボンナノウォールを有する負極を用いた

リチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフである。図２３の横軸は容量である。図２３の縦軸は電圧である。図２３に示すように、容量は１３．２ｍＡｈであった。

[0154] 表５に実験データをまとめる。表５に示すように、カーボンナノウォールの高さは１００ｎｍ以上の場合に、リチウムイオン二次電池の容量が飽和する。カーボンナノウォールの高さが１００ｎｍ以上の場合には、正極のリチウムがすべて消費されるとも考えられる。このため、カーボンナノウォールの高さは１００ｎｍ以上であるとよい。

[0155] ［表５］

| ＣＮＷの高さ（ｎｍ） | 容量（ｍＡｈ） |
|---|---|
| ０ | ０．５ |
| ２０ | １．６ |
| ５０ | ７．１ |
| １００ | １３．２ |
| ２００ | １３．３ |
| ５００ | １３．２ |
| １０００ | １２．５ |

[0156] ３－３．ＳＥＭ画像

図２４は、高さ５００ｎｍのカーボンナノウォールの表面を示す走査型電子顕微鏡写真である。図２５は、高さ５００ｎｍのカーボンナノウォールの断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。カーボンナノウォールは大きく成長している。

[0157] 図２６は、高さ５０ｎｍのカーボンナノウォールの表面を示す走査型電子顕微鏡写真である。図２７は、高さ５０ｎｍのカーボンナノウォールの断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。カーボンナノウォールはそれほど成長していない。

[0158] ４．リチウムの析出（その１）

４－１．リチウムイオン二次電池

Ｌｉ金属を正極とするとともにＣｕにカーボンナノウォールを形成したものを負極としたリチウムイオン二次電池を作製した。電解液はリチウムイオン二次電池で用いられるものである。カーボンナノウォールの高さは２００ｎｍである。

[0159] ４－２．ＳＥＭ画像

図２８は、充放電を繰り返した際のカーボンナノウォールの表面を示す走査型電子顕微鏡写真（その１）である。図２８には、カーボンナノウォールのウォールがはっきりと写っている。

[0160] 図２９は、充放電を繰り返した際のカーボンナノウォールの表面を示す走査型電子顕微鏡写真（その２）である。図２９には、カーボンナノウォールの間の隙間に金属リチウムが析出し、金属リチウムが隙間の大部分を埋めている様子が示されている。

[0161] 図３０は、充放電を繰り返した際のカーボンナノウォールの表面を示す走査型電子顕微鏡写真（その３）である。図３０には、析出した金属リチウムがカーボンナノウォールの上層をも埋め尽くしている様子が示されている。

[0162] 図２９および図３０に示すように、金属リチウムが析出し、カーボンナノウォールの隙間を埋めている。このため、充放電反応において、従来より多くのリチウムイオンが関与する。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可能である。

[0163] 作製したリチウムイオン二次電池に対して３０サイクルの充放電を行った。その後であっても、デンドライトは観測されなかった。金属リチウムがカーボンナノウォールの表面を起点として析出し、その金属リチウムの結晶性がよいため、デンドライトが発生しにくいからであると推測される。

[0164] ５．リチウムの析出（その２）

５－１．リチウムイオン二次電池の製造

コイン型のリチウムイオン二次電池を製作した。正極集電体Ｐ１はアルミニウムであり、正極活物質はコバルト酸リチウムであった。負極集電体Ｎ１

は銅であり、負極活物質はカーボンナノウォールであった。電解液は１Ｍの$LiPF_6$であった。正極活物質層は、直径１．６ｃｍの領域であった。負極活物質層は、直径１．３ｃｍの領域であった。カーボンナノウォールの高さは１μｍであった。

[0165] ５－２．充電

上記のコイン型リチウムイオン二次電池に０．５ｍＡで１８時間充電した。

[0166] ５－３．リチウムの析出

電荷Ｑは次式で与えられる。

$$Q = 0.5\,mA \cdot 18\,h = 32.4\,C$$

[0167] 電荷を受け取るリチウムイオンの数Ｎは次式で与えられる。

$$N = 32.4 / (1.6\times10^{-19}) = 2.0\times10^{20}\ (個)$$

[0168] リチウムイオンが負極で電子を受け取り、リチウム結晶になったと仮定する。リチウムは体心立方格子構造である。１格子中に２個のリチウム原子が入る。リチウム結晶の格子定数は０．３５ｎｍである。

[0169] リチウムイオンの数密度ｎは次式で与えられる。

$$n = 2.0\times10^{20} / \{2\cdot(0.35\times10^{-9})^3\}$$

$$= 4.29\times10^{-9}\ m^{-3}$$

[0170] 析出するリチウムの高さＨＬは次式で与えられる。

$$HL = 4.29\times10^{-9} / (0.0065\times0.0065\times3.14)$$

$$= 32\times10^{-6}m$$

$$= 32\ \mu m$$

[0171] ５－４．リチウム結晶の断面

図３１は、充電後のリチウムイオン二次電池の負極の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。図３１に示すように、充電後のリチウム結晶の高さは３２μｍであった。このため、図３１に示すリチウム結晶の高さは上記の計算結果と一致する。

[0172] ５－５．Ｘ線回折

図３２は、充電後のリチウムイオン二次電池の負極のＸ線回折結果を示すグラフである。図３２は、θ－２θ法により検出したＸ線ピークを示している。図３２の横軸はｄ／Åである。図３２の縦横はＸ線の強度である。

[0173] 図３２に示すように、Ｌｉ（１１０）、Ｌｉ（２００）、Ｌｉ（２１１）、Ｌｉ（２２０）、Ｌｉ（３１０）のピークが観測された。また、Ｌｉ（１１０）のピーク値が最も大きい。

[0174] ５－６．リチウム

上記のことから、カーボンナノウォールの上にリチウムが析出していることが分かる。

[0175] （付記）

第１の態様における蓄電デバイス用電極は、集電体と、集電体の上の活物質層と、を有する。活物質層は、カーボンナノウォールを有する。カーボンナノウォールは、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可能である。

[0176] 第２の態様における蓄電デバイス用電極においては、集電体と、集電体の上の活物質層と、を有する。活物質層は、カーボンナノウォールを有する。カーボンナノウォールは、リチウムを析出可能な表面を有する。

[0177] 第３の態様における蓄電デバイス用電極においては、カーボンナノウォールは、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可能である。

[0178] 第４の態様における蓄電デバイス用電極においては、活物質層は、集電体とカーボンナノウォールとの間にアモルファスカーボン層を有する。

[0179] 第５の態様における蓄電デバイス用電極においては、アモルファスカーボン層の膜厚は、１０ｎｍ以上３００ｎｍ以下である。

[0180] 第６の態様における蓄電デバイス用電極においては、カーボンナノウォールを集電体の表面に射影した射影領域は、そのカーボンナノウォール以外のカーボンナノウォールを含まない。

[0181] 第７の態様における蓄電デバイス用電極においては、集電体とカーボンナ

ノウォールとの間の平均角度は、８０°以上９０°以下である。

[0182] 第８の態様における蓄電デバイス用電極においては、カーボンナノウォールの集電体からの高さが、１００ｎｍ以上１０μｍ以下である。

[0183] 第９の態様における蓄電デバイスは、正極集電体と、正極集電体の上の正極活物質層と、負極集電体と、負極集電体の上の負極活物質層と、を有する。負極活物質層は、カーボンナノウォールを有する。カーボンナノウォールは、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可能である。

[0184] 第１０の態様における蓄電デバイスは、正極集電体と、正極集電体の上の正極活物質層と、負極集電体と、負極集電体の上の負極活物質層と、を有する。負極活物質層は、カーボンナノウォールを有する。カーボンナノウォールは、リチウムを析出可能な表面を有する。

[0185] 第１１の態様における蓄電デバイスは、正極集電体と、正極集電体の上の正極活物質層と、負極集電体と、負極集電体の上の負極活物質層と、を有する。正極活物質層は、リチウム原子を有する。負極活物質層は、カーボンナノウォールを有する。正極活物質層が単位面積当たりに含有可能なリチウム原子の数が、負極活物質層が単位面積当たりに含有可能な炭素原子の数の２倍以上である。

[0186] 第１２の態様における蓄電デバイスにおいては、カーボンナノウォールの負極集電体からの高さが、１００ｎｍ以上１０μｍ以下である。

## 符号の説明

[0187] ＬｉＢ１…リチウムイオン二次電池

ＰＥ…正極

Ｐ１…正極集電体

Ｐ２…正極活物質層

ＮＥ…負極

Ｎ１…負極集電体

Ｎ２…負極活物質層

ＣＮＷ１…カーボンナノウォール

Ｓｐ１…セパレータ

ＥＳ１…電解液

Ｖ１…容器

Ｅ１…先端部

Ｒ１…根元部

ＧＳ１…グラフェンシート

# 請求の範囲

[請求項1] 集電体と、

前記集電体の上の活物質層と、

を有し、

前記活物質層は、

カーボンナノウォールを有し、

前記カーボンナノウォールは、

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可能なこと

を含む蓄電デバイス用電極。

[請求項2] 集電体と、

前記集電体の上の活物質層と、

を有し、

前記活物質層は、

カーボンナノウォールを有し、

前記カーボンナノウォールは、

リチウムを析出可能な表面を有すること

を含む蓄電デバイス用電極。

[請求項3] 請求項２に記載の蓄電デバイス用電極において、

前記カーボンナノウォールは、

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可能なこと

を含む蓄電デバイス用電極。

[請求項4] 請求項１から請求項３までのいずれか１項に記載の蓄電デバイス用電極において、

前記活物質層は、

前記集電体と前記カーボンナノウォールとの間にアモルファスカーボン層を有すること

を含む蓄電デバイス用電極。

[請求項5] 請求項４に記載の蓄電デバイス用電極において、

前記アモルファスカーボン層の膜厚は、

１０ｎｍ以上３００ｎｍ以下であること

を含む蓄電デバイス用電極。

[請求項6] 請求項１から請求項５までのいずれか１項に記載の蓄電デバイス用電極において、

前記カーボンナノウォールを前記集電体の表面に射影した射影領域は、

そのカーボンナノウォール以外のカーボンナノウォールを含まないこと

を含む蓄電デバイス用電極。

[請求項7] 請求項１から請求項６までのいずれか１項に記載の蓄電デバイス用電極において、

前記集電体と前記カーボンナノウォールとの間の平均角度は、

８０°以上９０°以下であること

を含む蓄電デバイス用電極。

[請求項8] 請求項１から請求項７までのいずれか１項に記載の蓄電デバイス用電極において、

前記カーボンナノウォールの前記集電体からの高さが、

１００ｎｍ以上１０μｍ以下であること

を含む蓄電デバイス用電極。

[請求項9] 正極集電体と、

前記正極集電体の上の正極活物質層と、

負極集電体と、

前記負極集電体の上の負極活物質層と、

を有し、

前記負極活物質層は、

カーボンナノウォールを有し、

前記カーボンナノウォールは、

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可能なこと

を含む蓄電デバイス。

[請求項10] 正極集電体と、

前記正極集電体の上の正極活物質層と、

負極集電体と、

前記負極集電体の上の負極活物質層と、

を有し、

前記負極活物質層は、

カーボンナノウォールを有し、

前記カーボンナノウォールは、

リチウムを析出可能な表面を有すること

を含む蓄電デバイス。

[請求項11] 正極集電体と、

前記正極集電体の上の正極活物質層と、

負極集電体と、

前記負極集電体の上の負極活物質層と、

を有し、

前記正極活物質層は、

リチウム原子を有し、

前記負極活物質層は、

カーボンナノウォールを有し、

前記正極活物質層が単位面積当たりに含有可能なリチウム原子の数

が、

前記負極活物質層が単位面積当たりに含有可能な炭素原子の数の２倍以上であること

を含む蓄電デバイス。

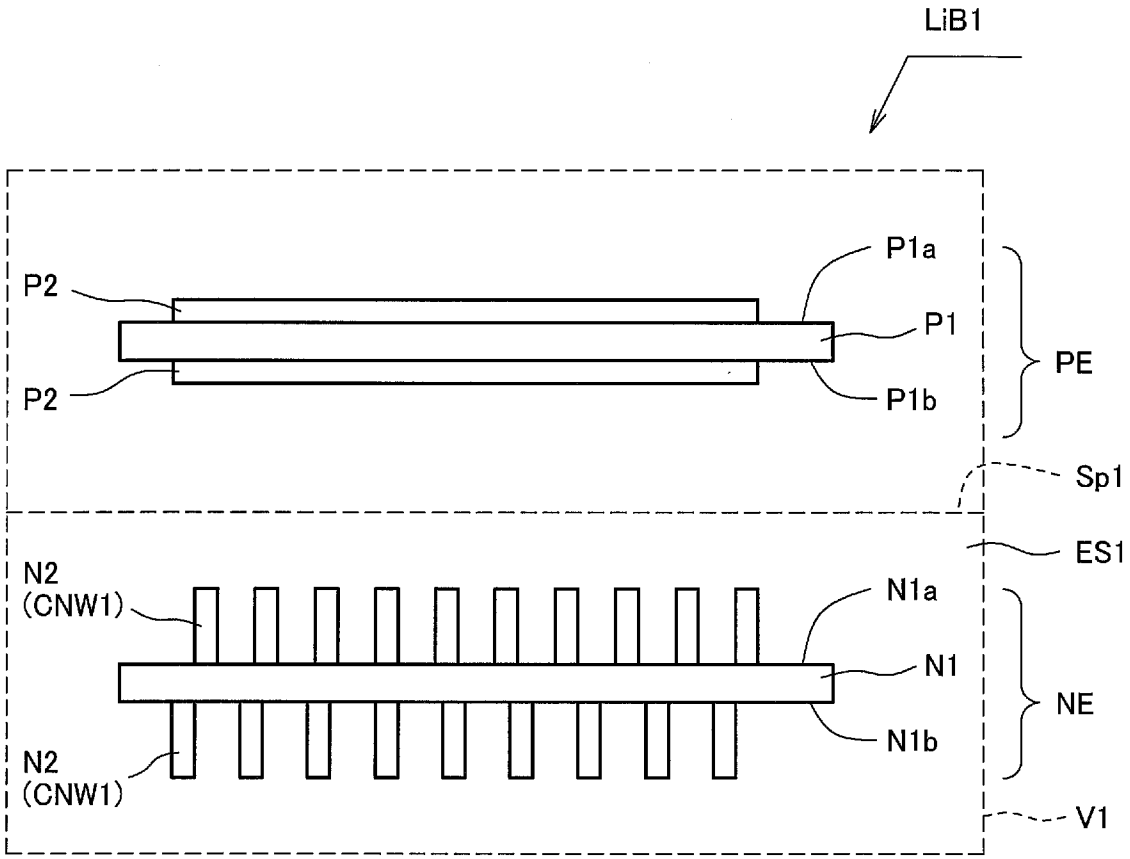
[請求項12] 請求項９から請求項１１までのいずれか１項に記載の蓄電デバイスにおいて、

前記カーボンナノウォールの前記負極集電体からの高さが、

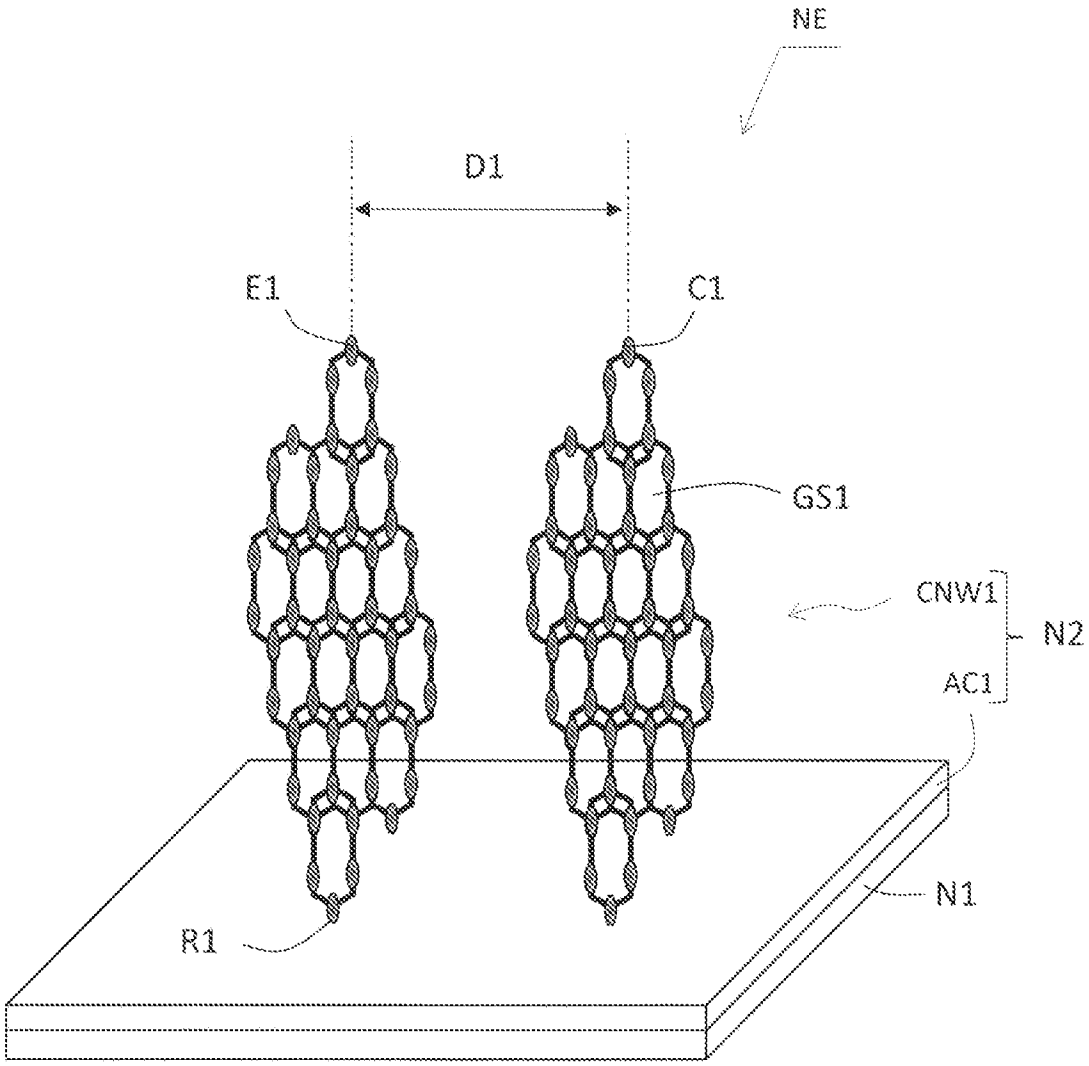
１００ｎｍ以上１０μｍ以下であること

を含む蓄電デバイス。

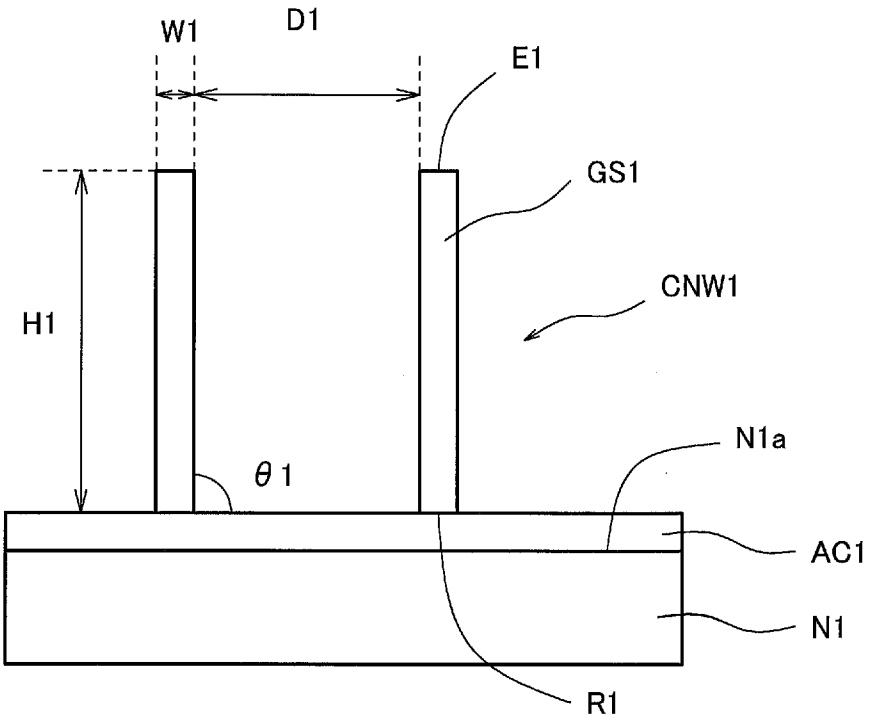
[図1]



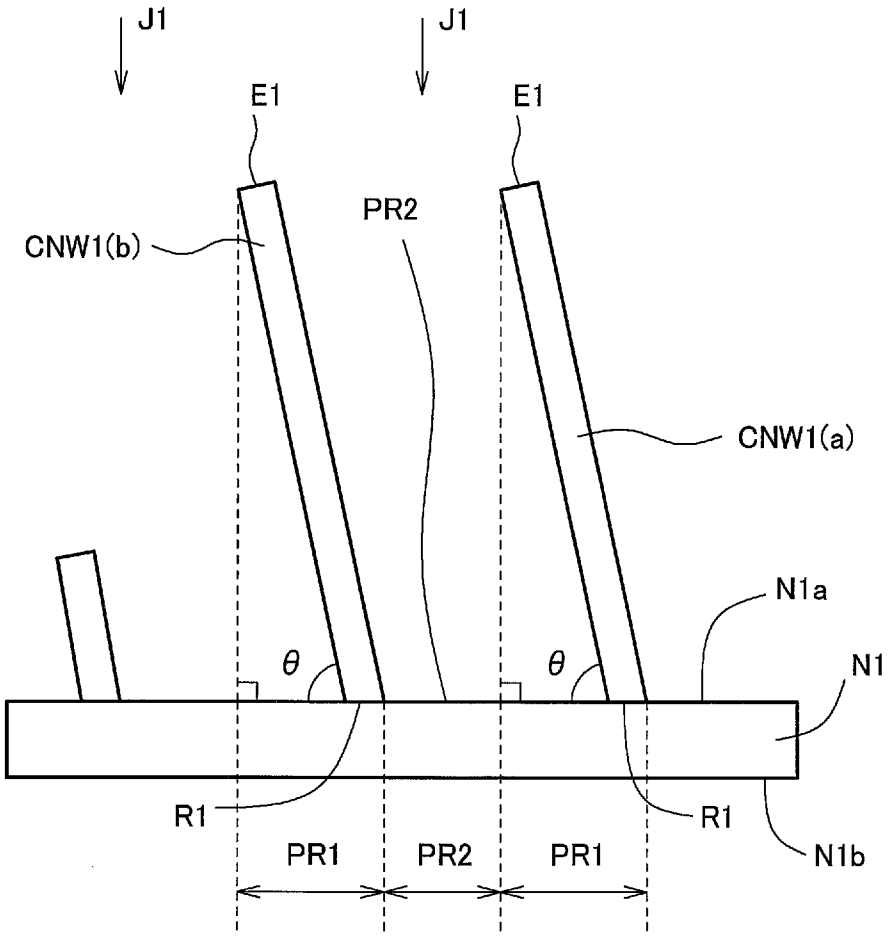
[図2]


NE
D1
E1
C1
GS1
CNW1
N2
AC1
N1
R1

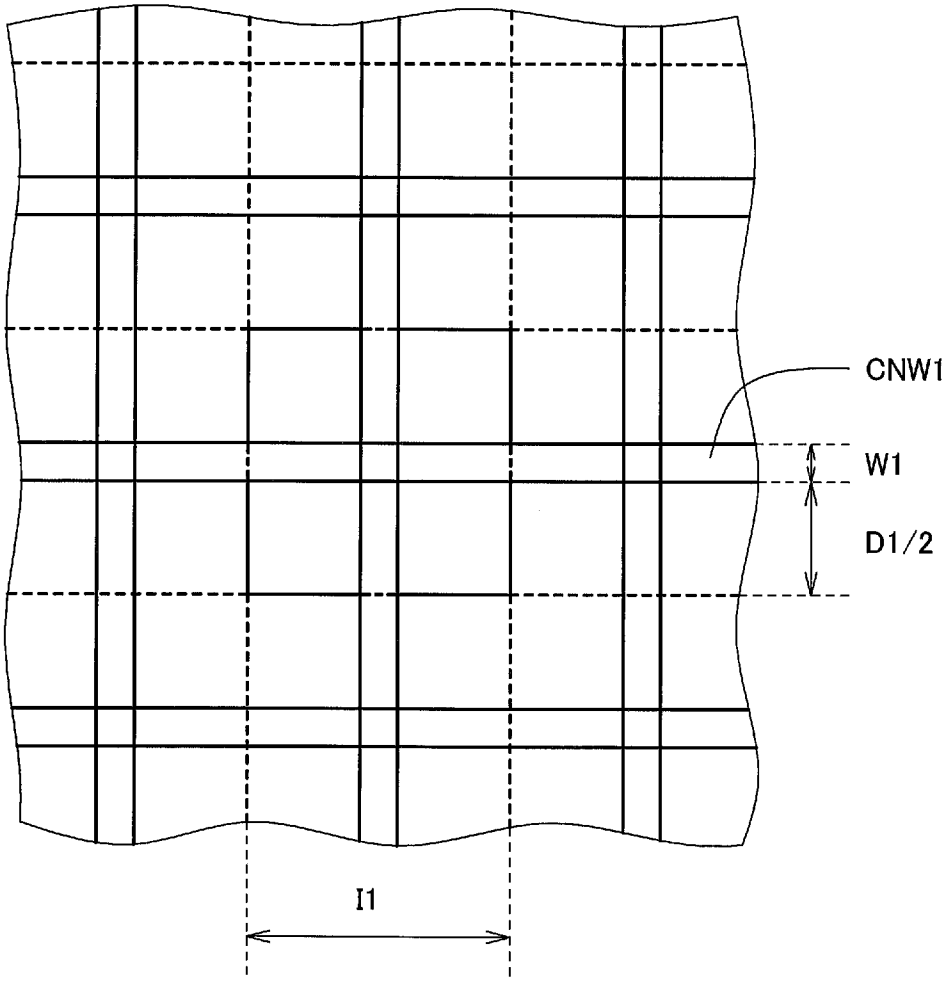
[図3]


W1
D1
E1
GS1
CNW1
H1
θ1
N1a
AC1
N1
R1

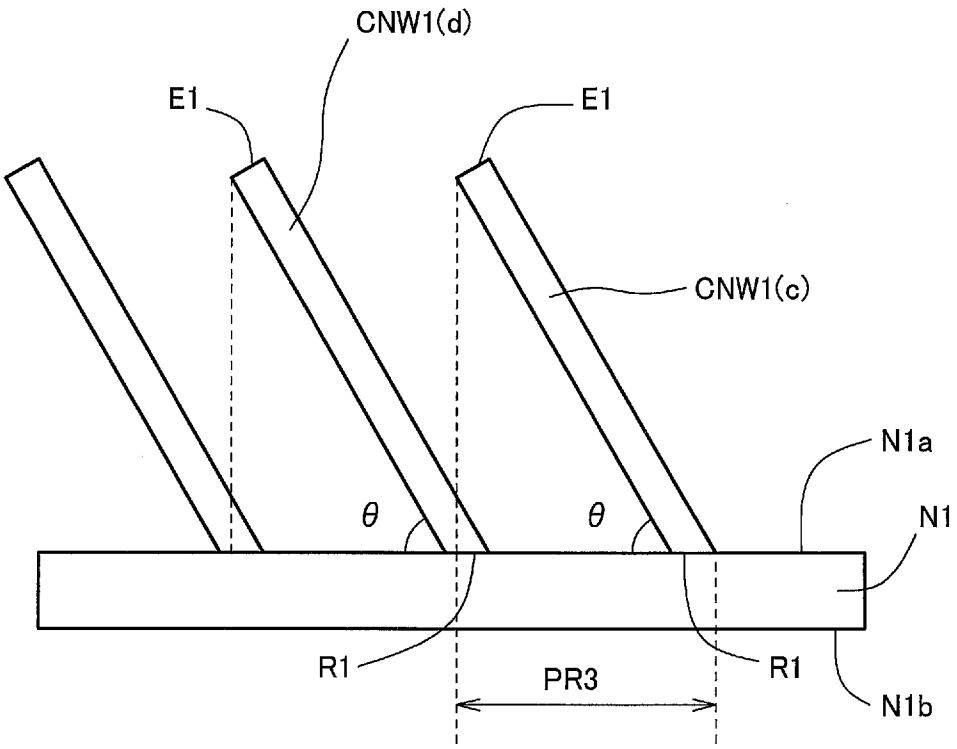
[図4]



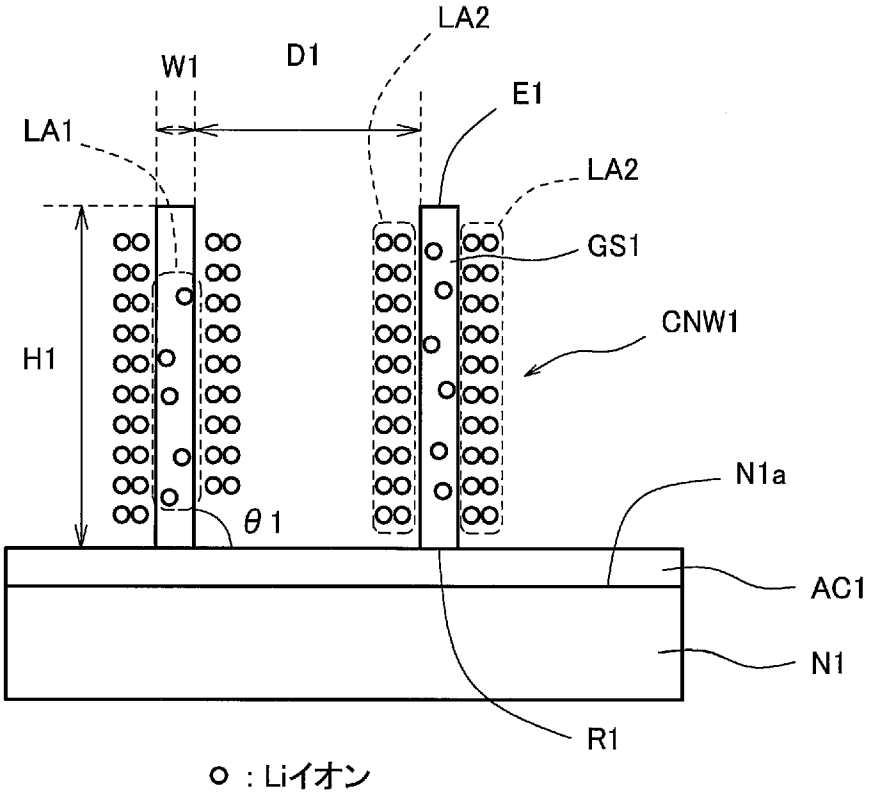
[図5]



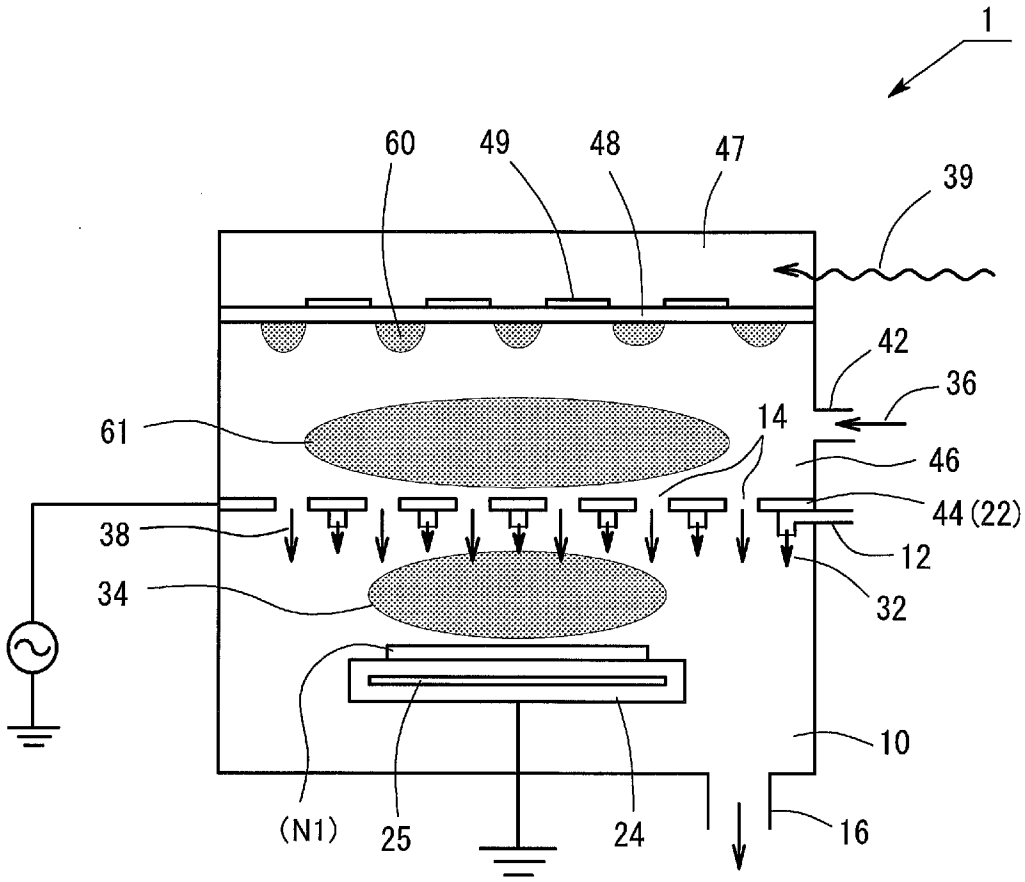

[図6]



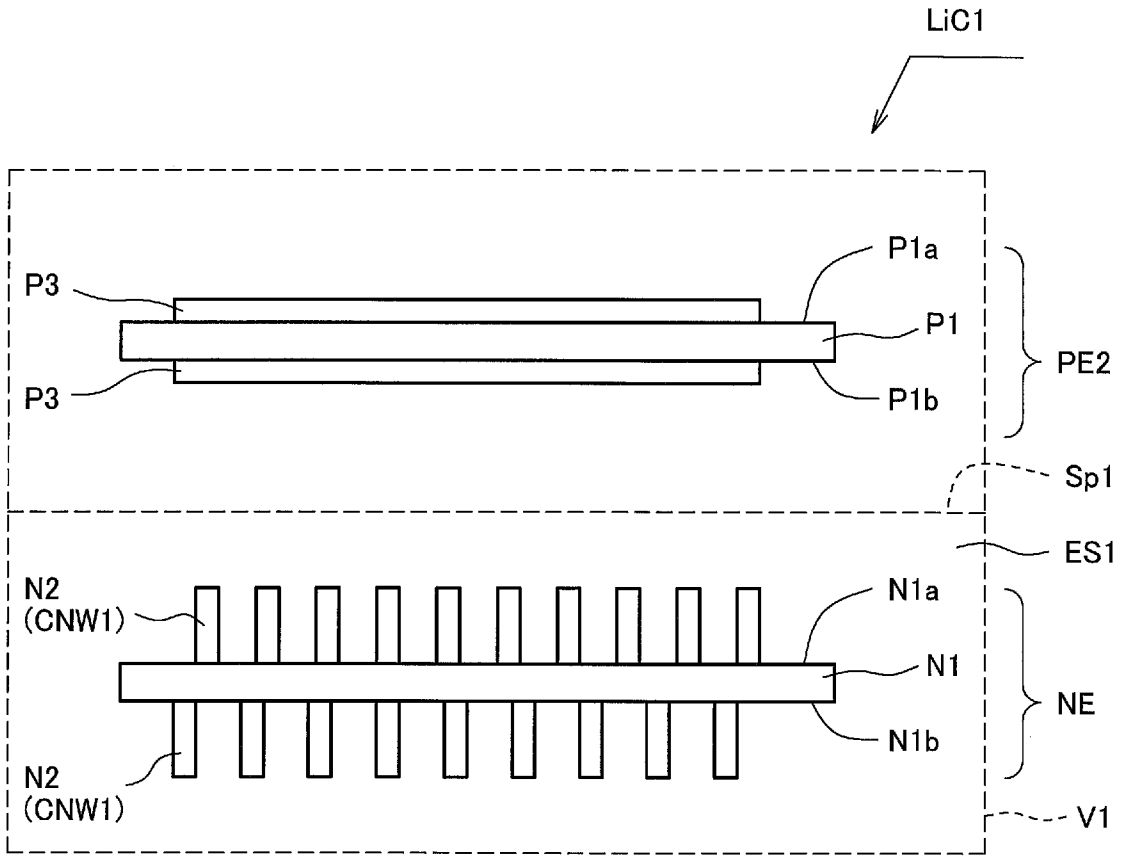
[図7]


LA2
W1
D1
E1
LA1
LA2
GS1
CNW1
H1
N1a
θ1
AC1
N1
R1
○：Liイオン

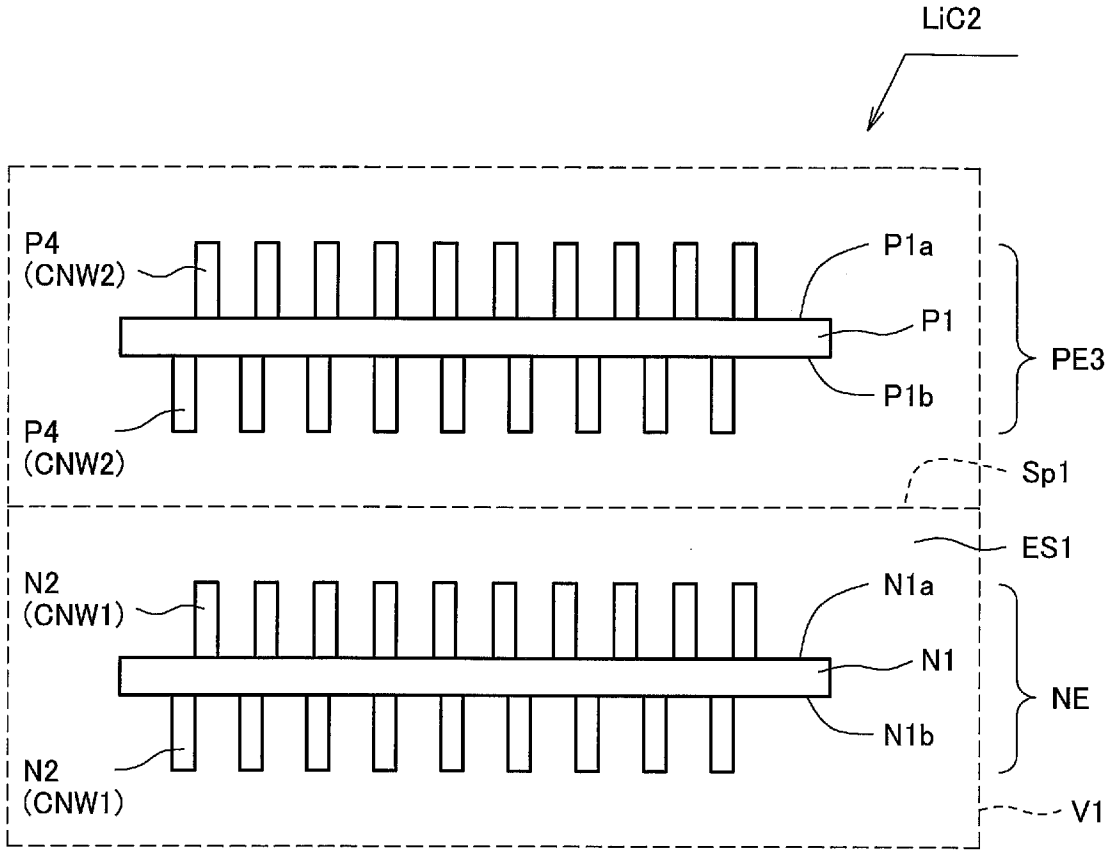
[図8]


1
60
49
48
47
39
42
36
61
14
46
44 (22)
38
12
34
32
10
(N1)
25
24
16

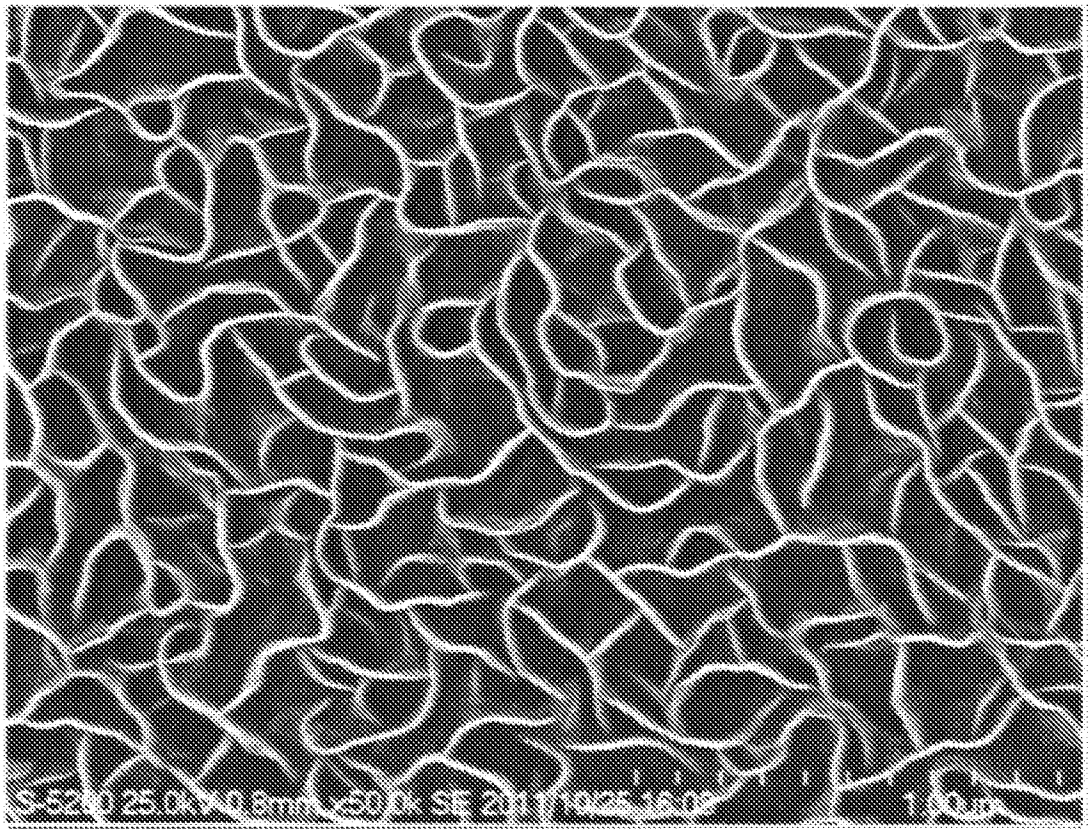
[図9]


LiC1
P3
P3
P1a
P1
P1b
PE2
Sp1
ES1
N2
(CNW1)
N2
(CNW1)
N1a
N1
N1b
NE
V1

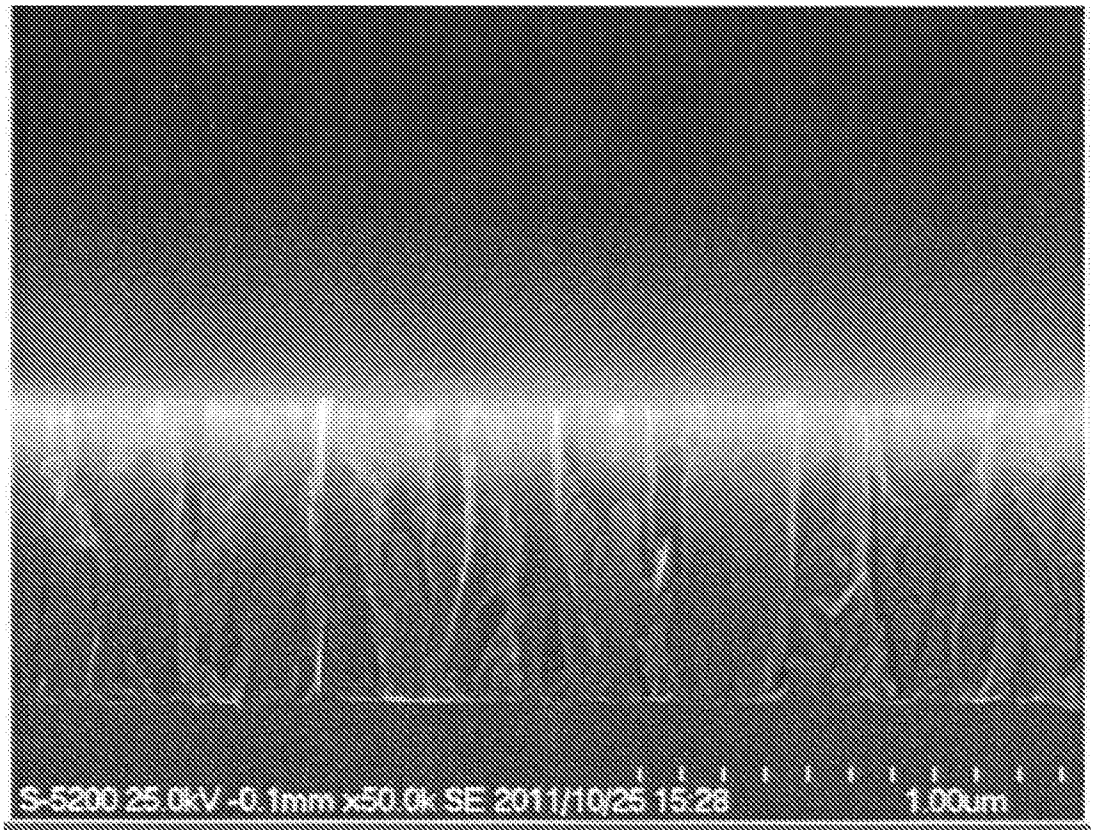
[図10]


LiC2
P4
(CNW2)
P4
(CNW2)
P1a
P1
P1b
PE3
Sp1
ES1
N2
(CNW1)
N2
(CNW1)
N1a
N1
N1b
NE
V1

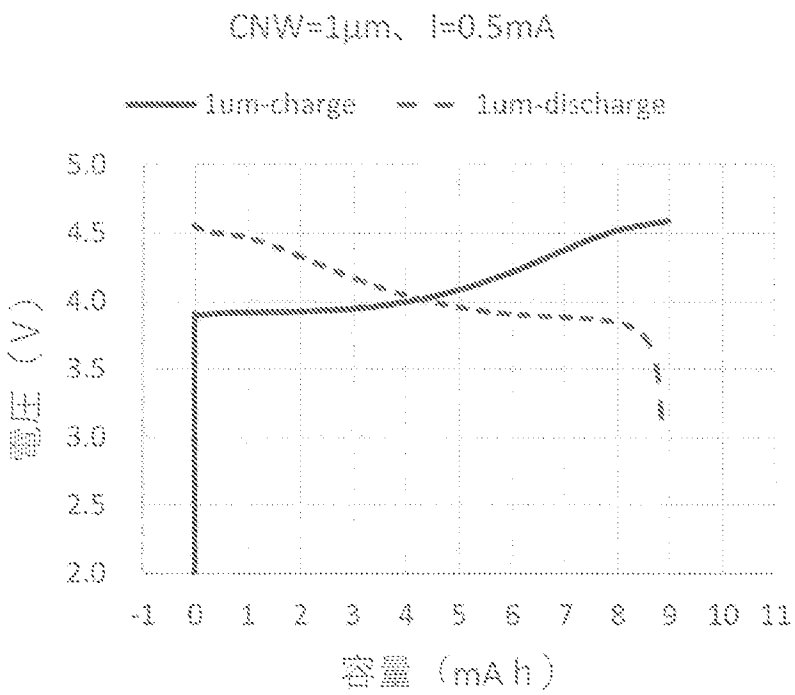
[図11]


S-5200 25.0kV 9.8mm x50 SE 2011/10/25 15:28
1.00μm

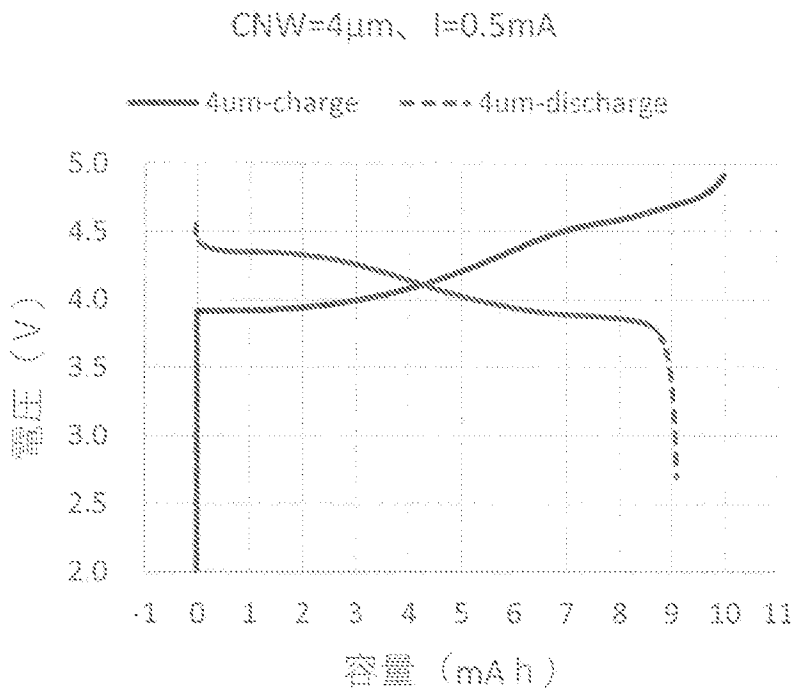
[図12]


S-5200 25.0kV -0.1mm x50 SE 2011/10/25 15:28
1.00μm

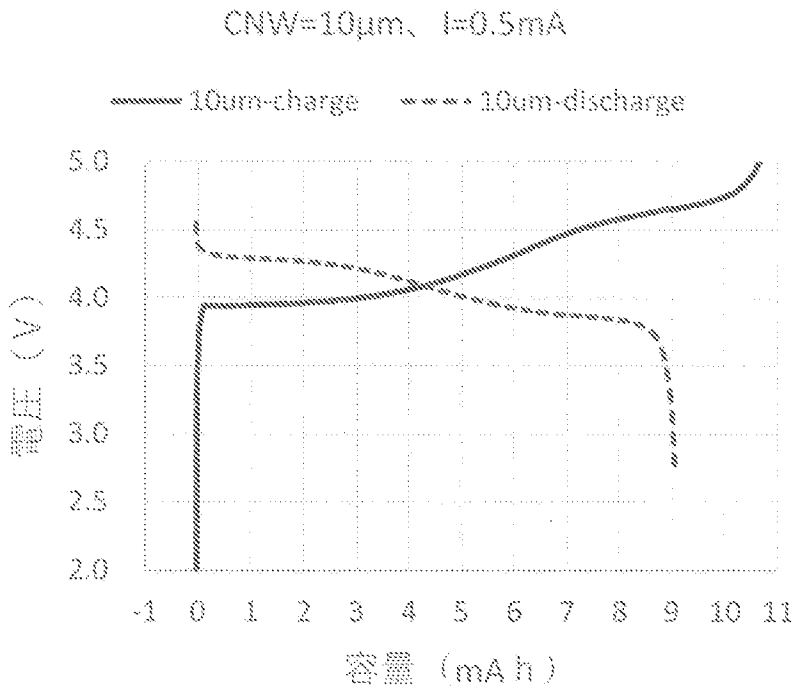
[図13]


CNW=1μm、I=0.5mA
1um-charge
1um-discharge
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
電圧（V）
-1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
容量（mAh）

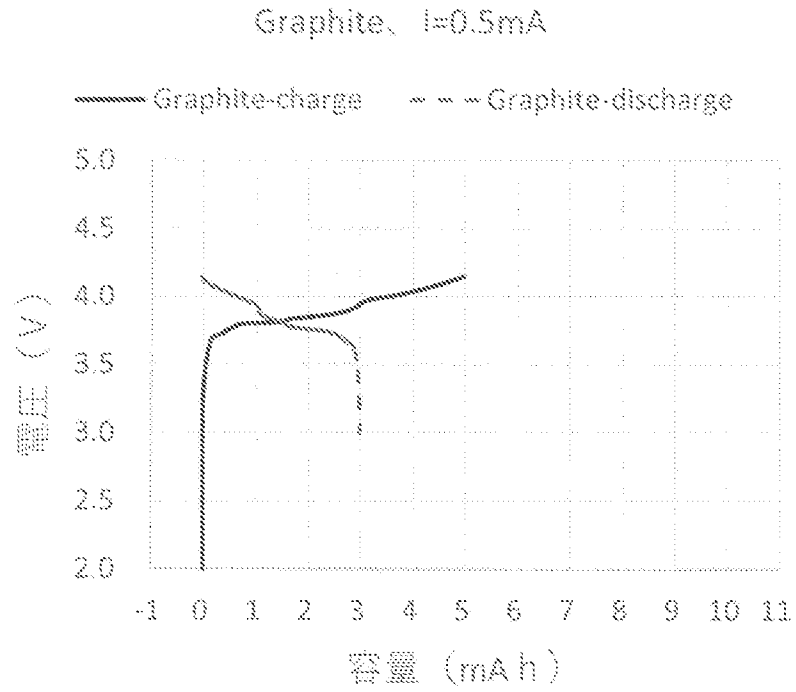
[図14]


CNW=4μm、I=0.5mA
4um-charge
4um-discharge
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
電圧（V）
-1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
容量（mAh）

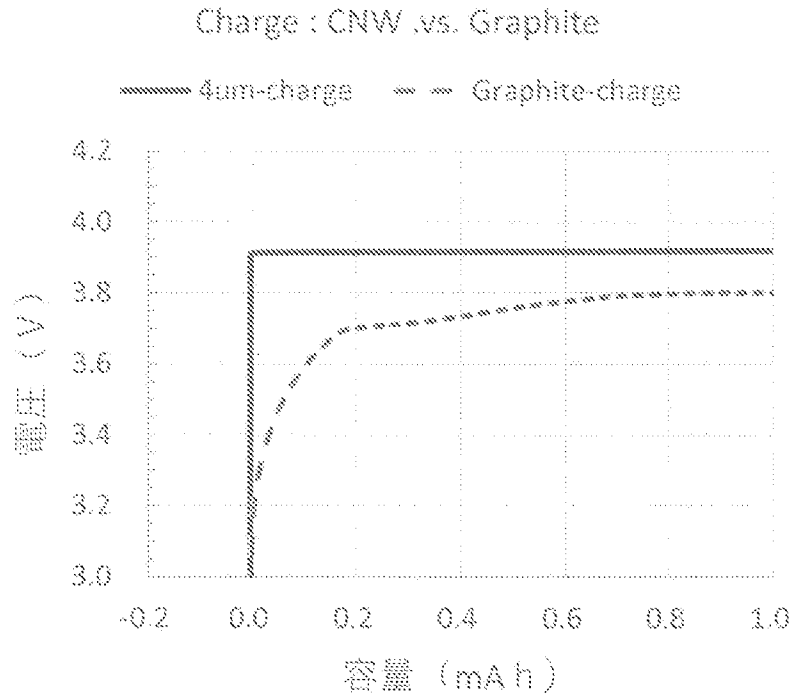
[図15]


CNW=10μm、I=0.5mA
10um-charge
10um-discharge
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
電圧（V）
-1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
容量（mAh）

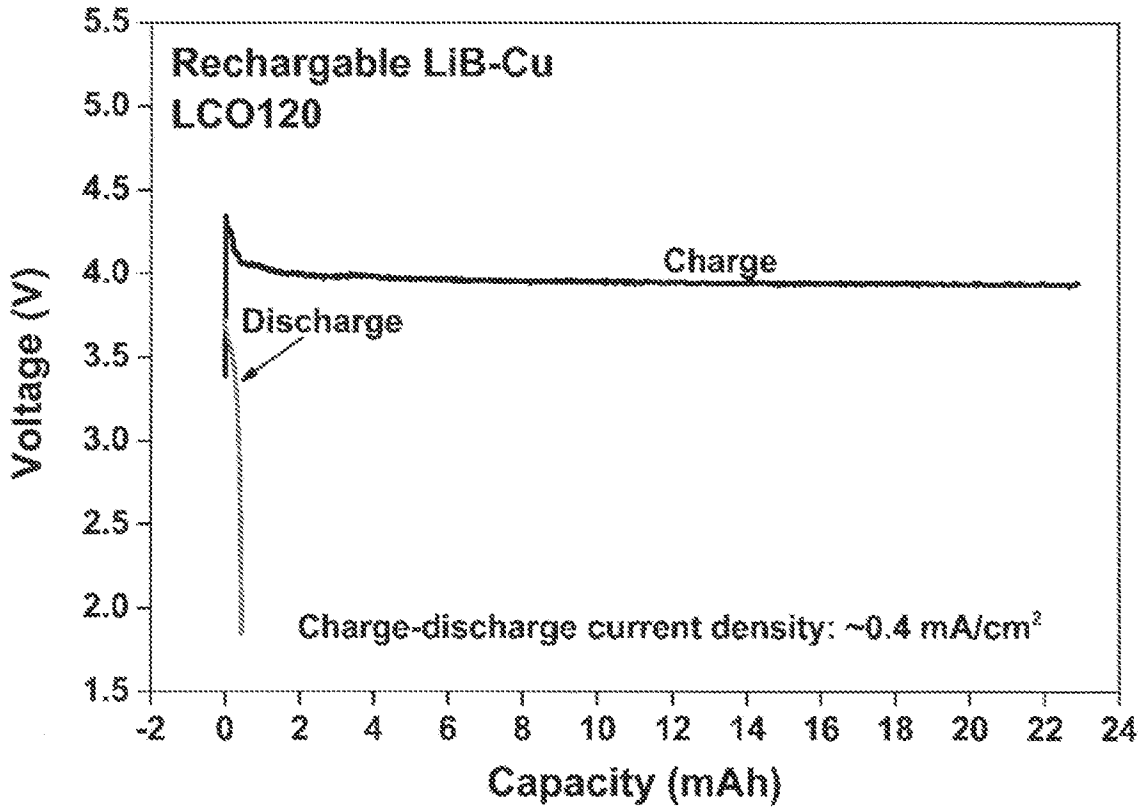
[図16]


Graphite、I=0.5mA
Graphite-charge
Graphite-discharge
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
電圧（V）
-1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
容量（mAh）

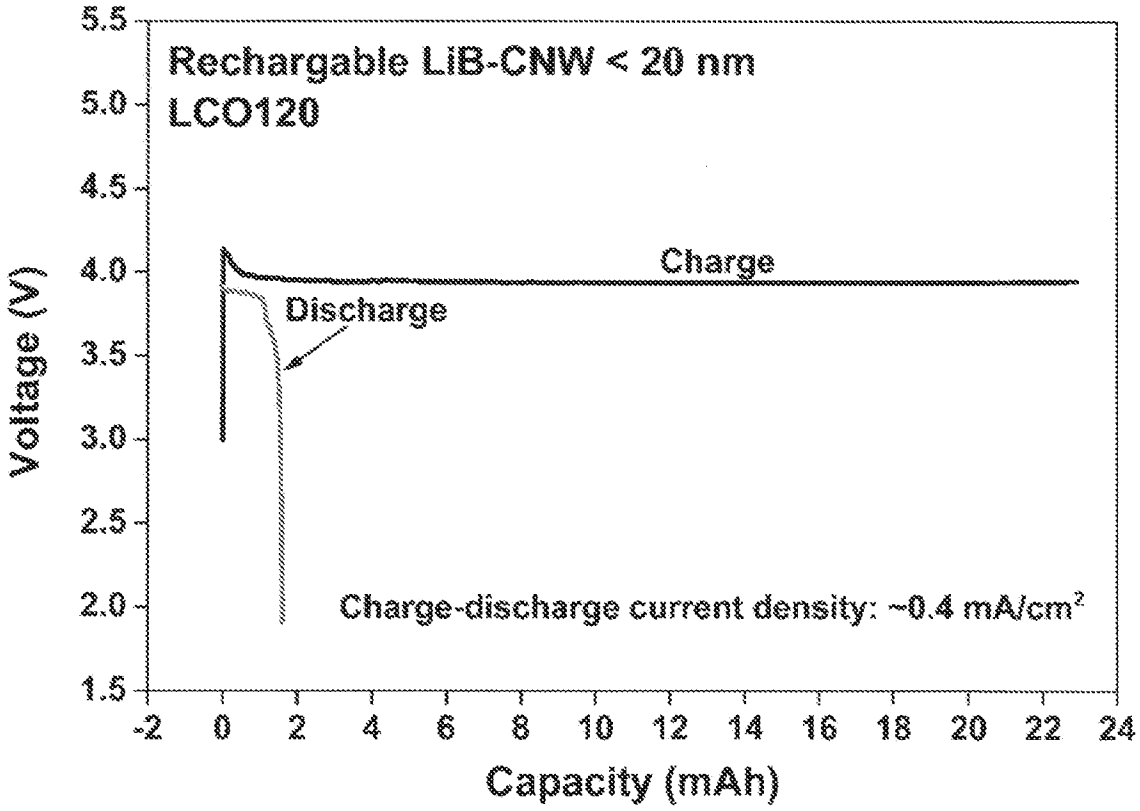
[図17]


Charge : CNW .vs. Graphite
4um-charge
Graphite-charge
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
電圧（V）
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
容量（mAh）

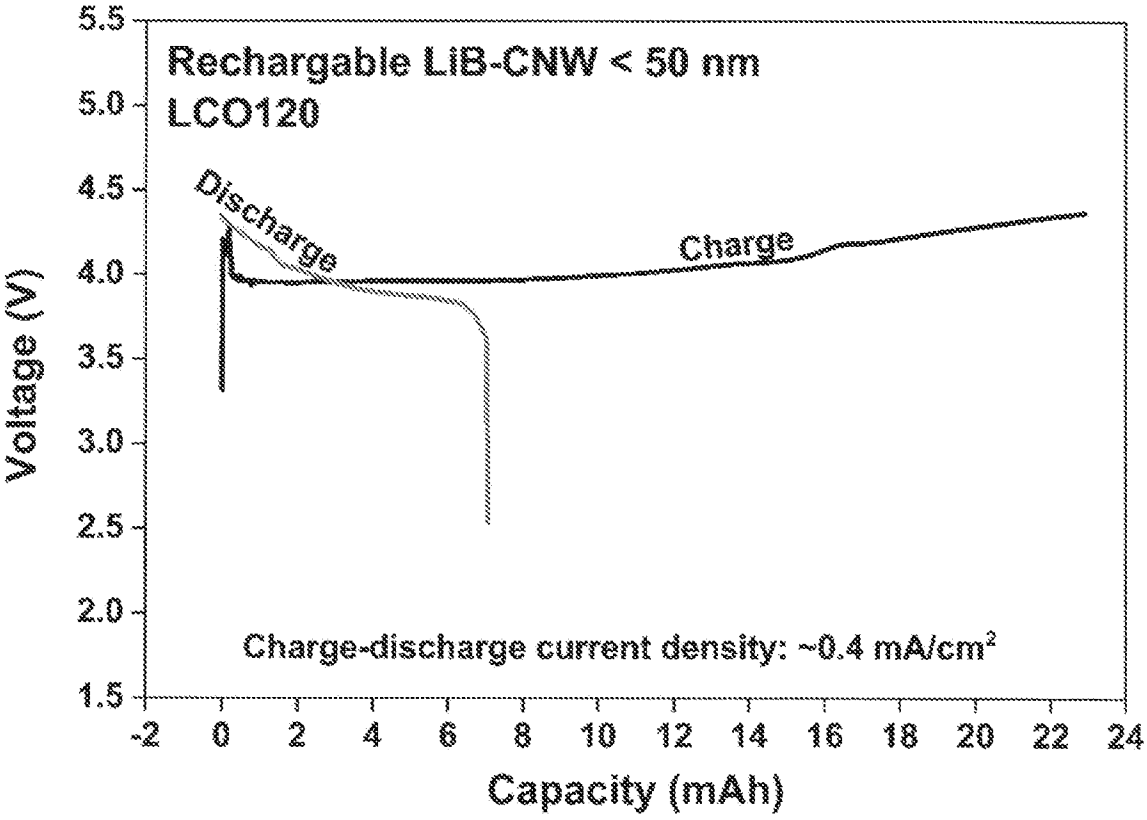
[図18]


Rechargable LiB-Cu
LCO120
Charge
Discharge
Charge-discharge current density: ~0.4 mA/cm²
Voltage (V)
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
-2
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
Capacity (mAh)

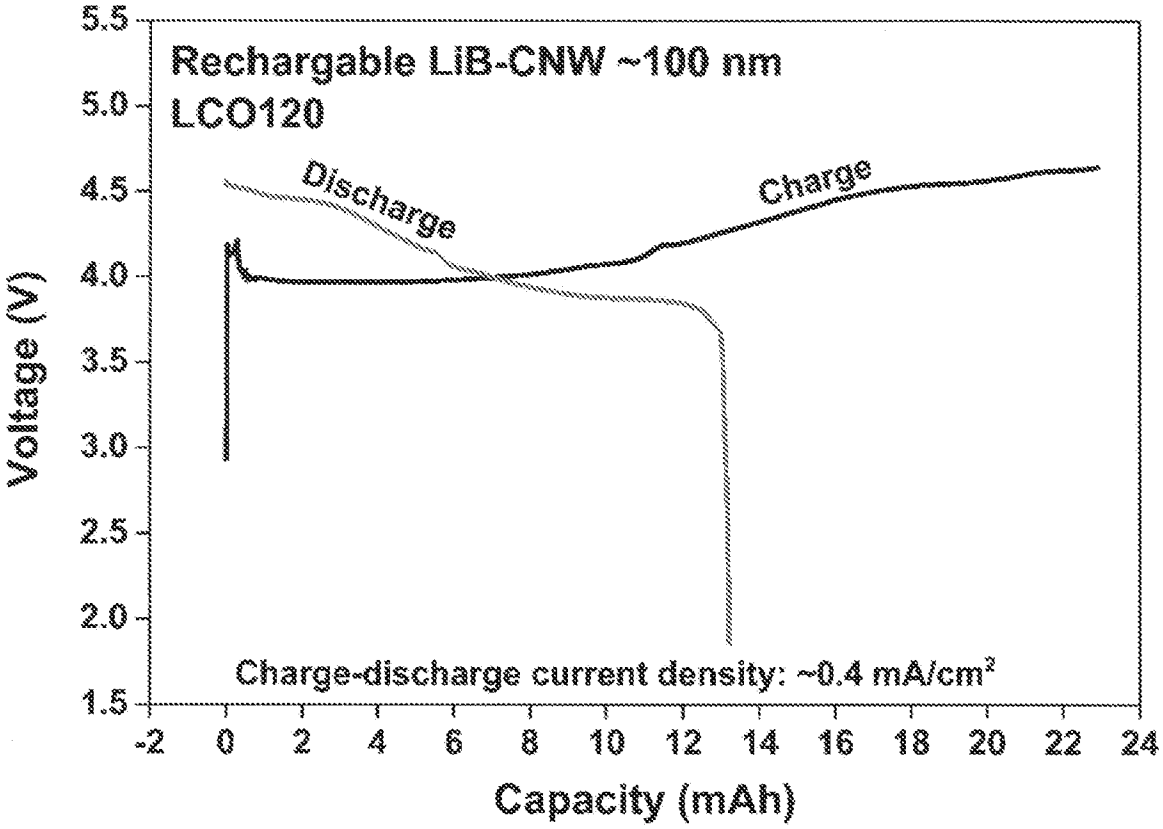
[図19]


Rechargable LiB-CNW < 20 nm
LCO120
Charge
Discharge
Charge-discharge current density: ~0.4 mA/cm²
Voltage (V)
Capacity (mAh)
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
-2
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24

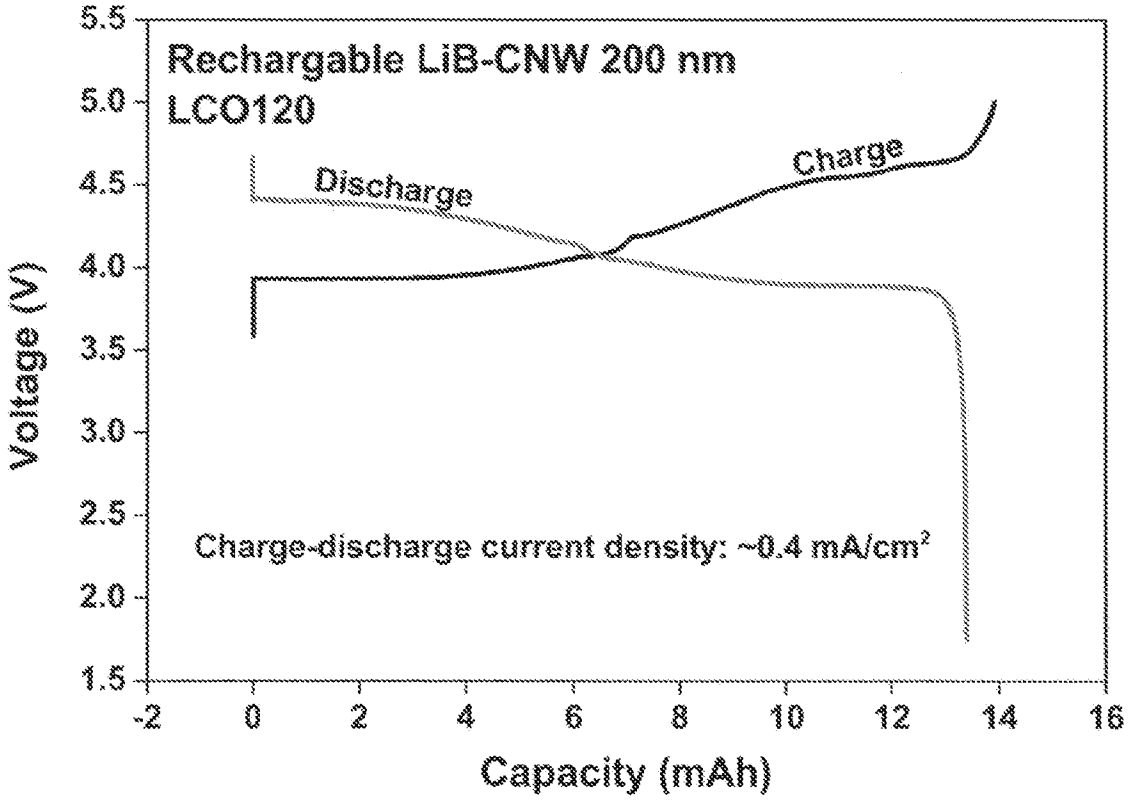
[図20]


Rechargable LiB-CNW < 50 nm
LCO120
Discharge
Charge
Charge-discharge current density: ~0.4 mA/cm²
Voltage (V)
Capacity (mAh)
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
-2
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24

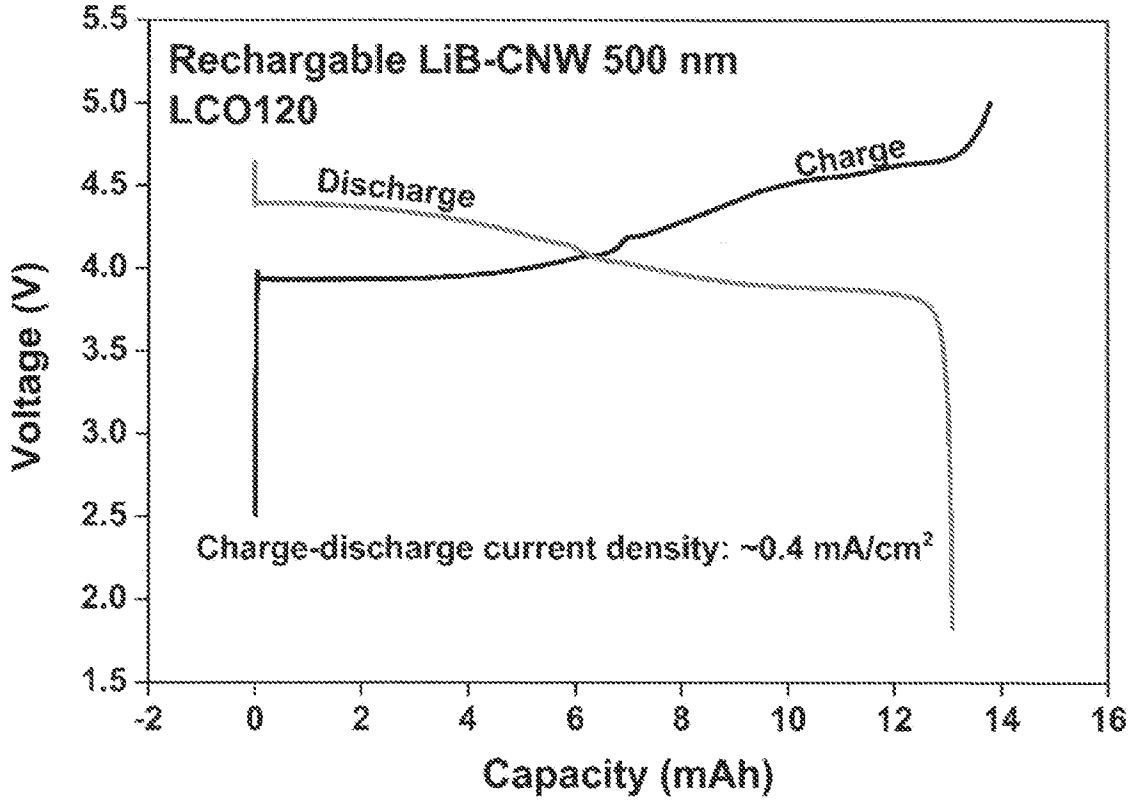
[図21]


Rechargable LiB-CNW ~100 nm
LCO120
Discharge
Charge
Charge-discharge current density: ~0.4 mA/cm²
Voltage (V)
Capacity (mAh)
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
-2
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24

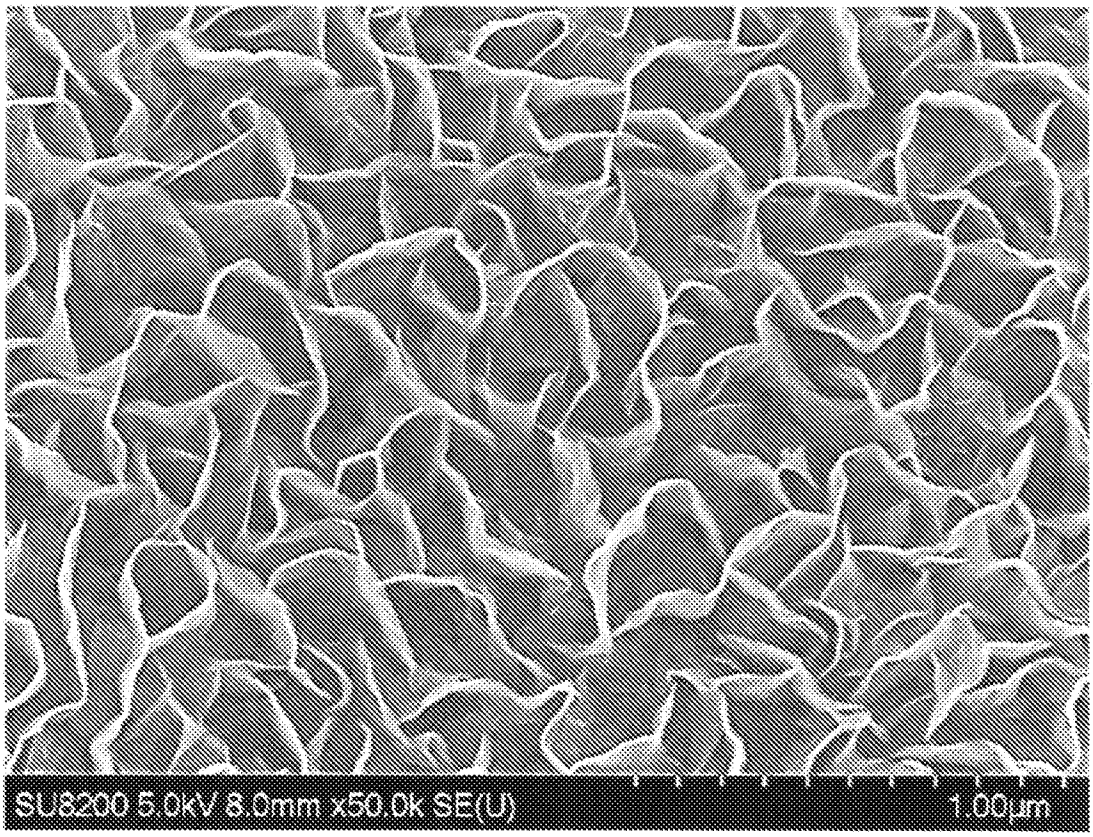
[図22]


Rechargable LiB-CNW 200 nm
LCO120
Discharge
Charge
Charge-discharge current density: ~0.4 mA/cm²
Voltage (V)
Capacity (mAh)
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
-2
0
2
4
6
8
10
12
14
16

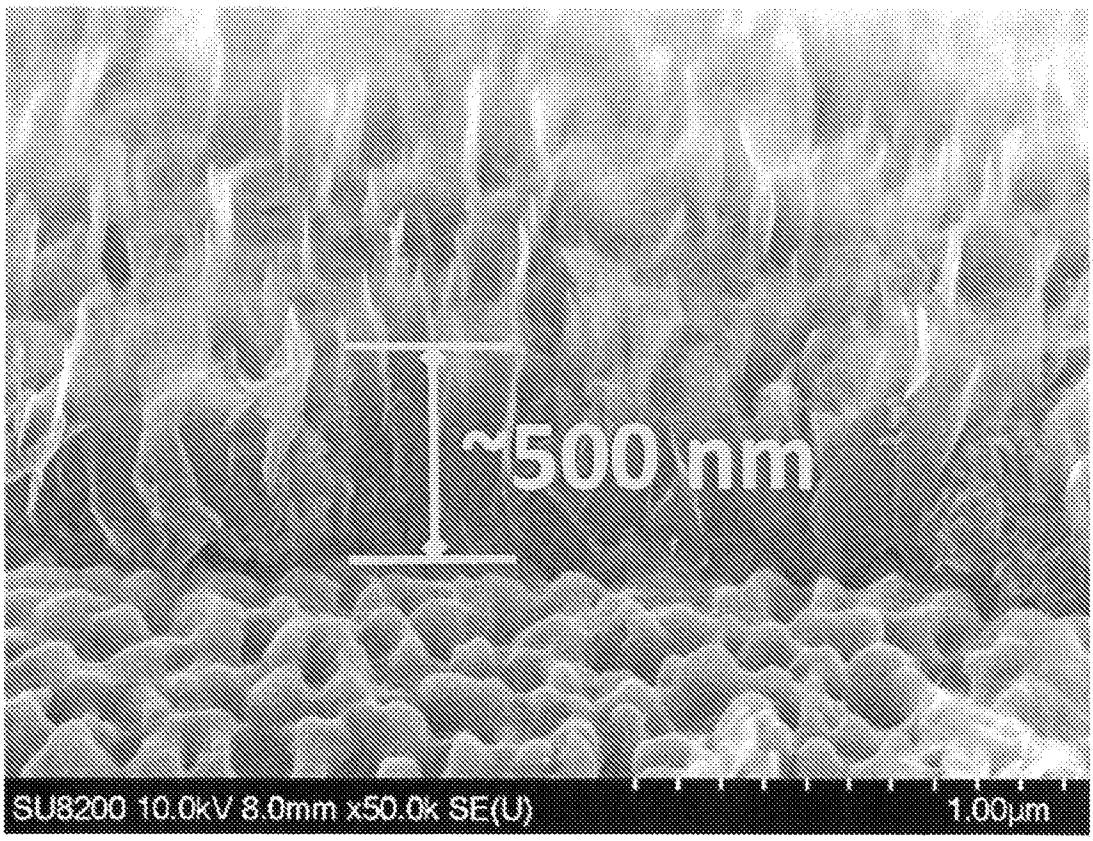
[図23]


Rechargable LiB-CNW 500 nm
LCO120
Discharge
Charge
Charge-discharge current density: ~0.4 mA/cm²
Voltage (V)
Capacity (mAh)
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
-2
0
2
4
6
8
10
12
14
16

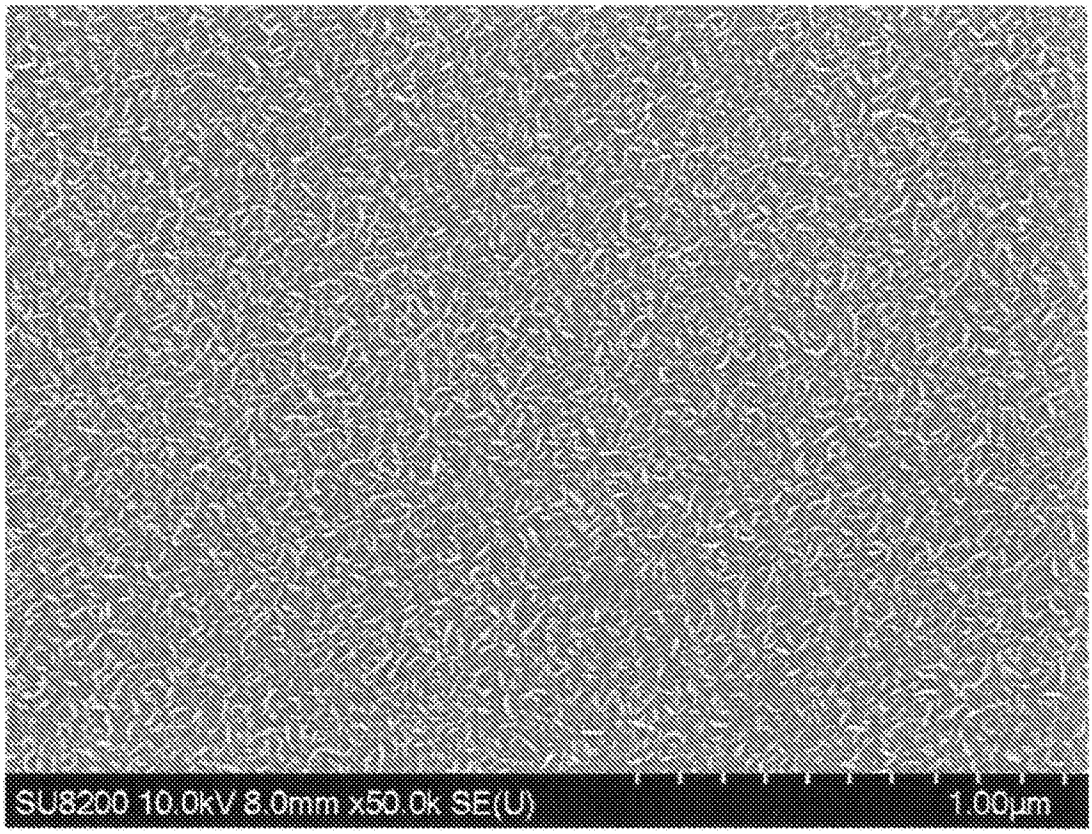
[図24]


SU8200 5.0kV 8.0mm x50.0k SE(U)
1.00μm

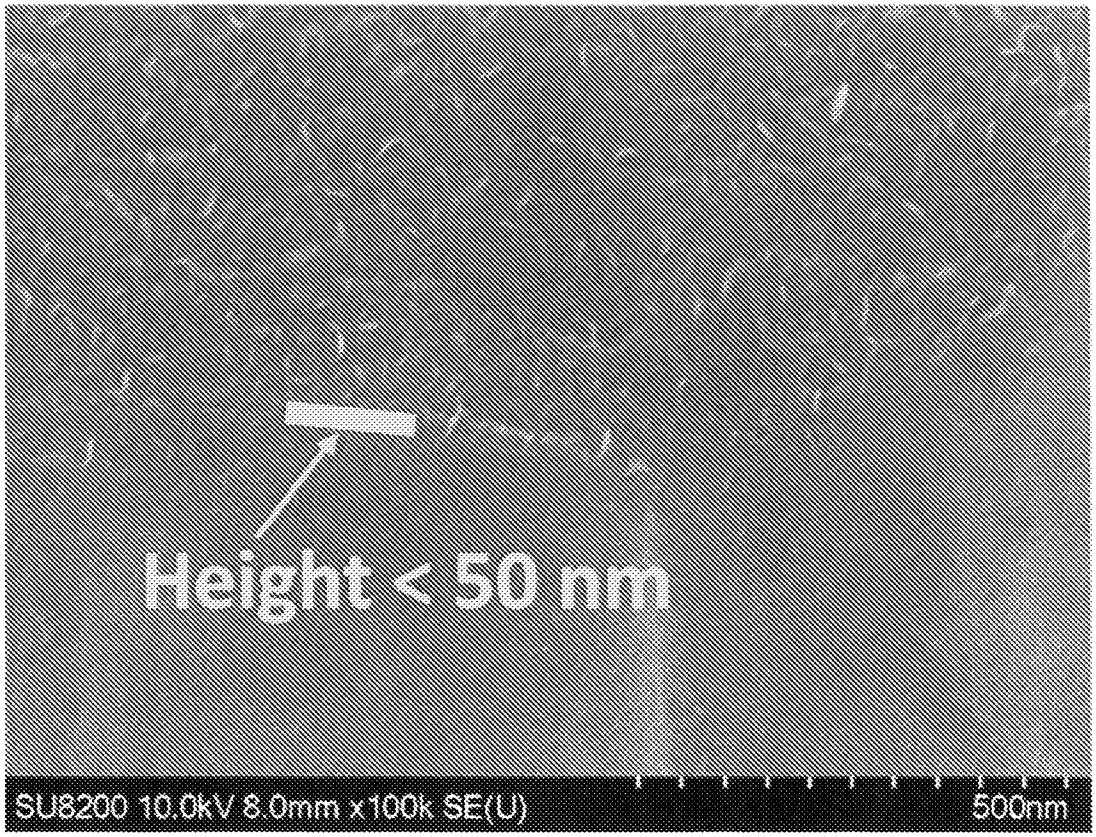
[図25]


~500 nm
SU8200 10.0kV 8.0mm x50.0k SE(U)
1.00μm

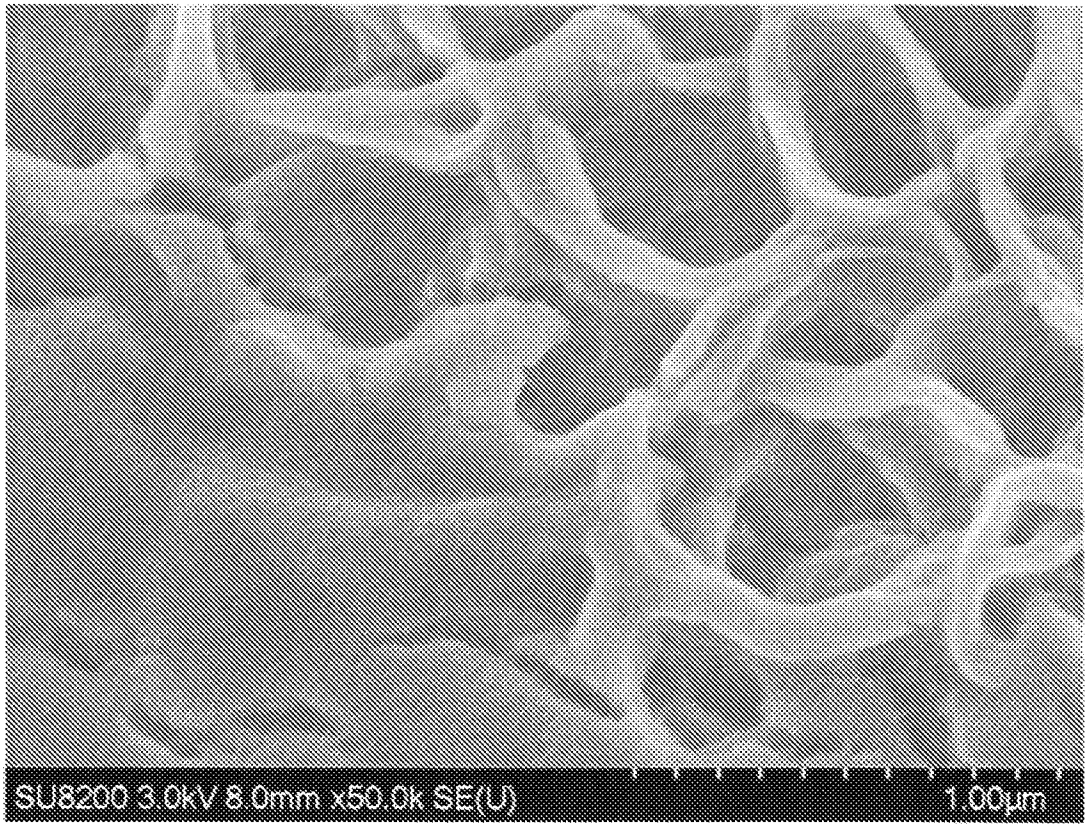
[図26]


SU8200 10.0kV 8.0mm x50.0k SE(U)
1.00μm

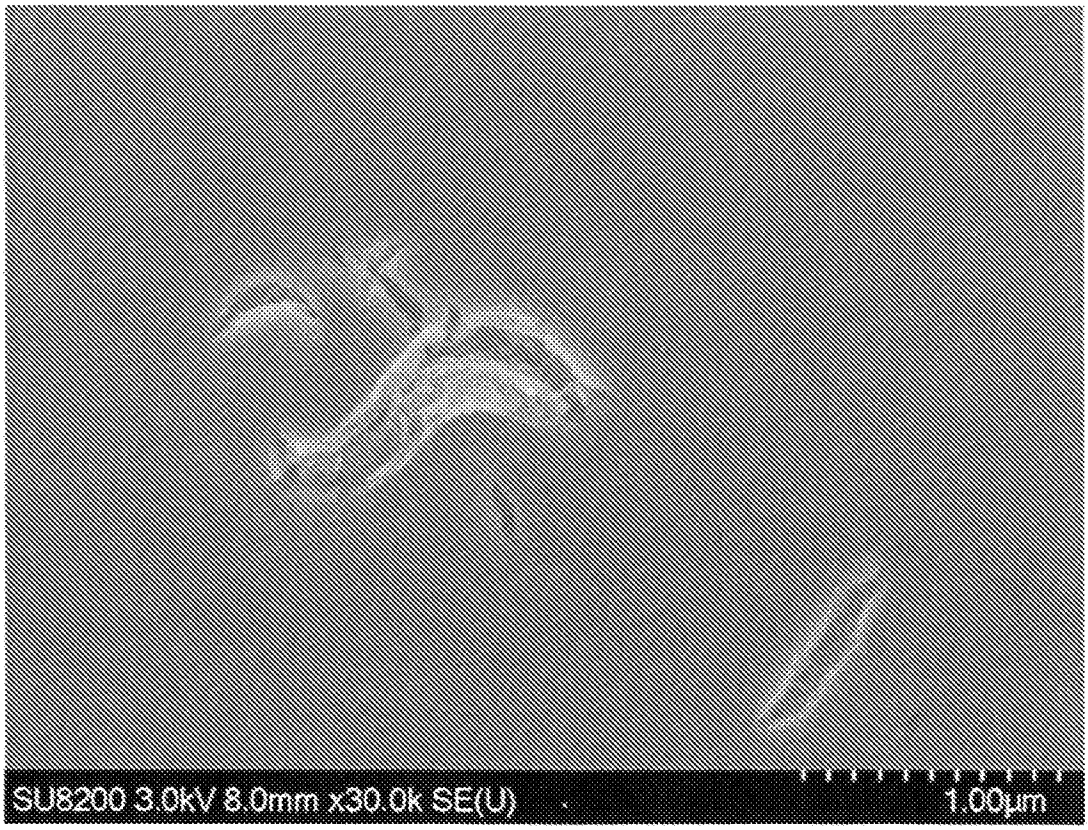
[図27]


Height < 50 nm
SU8200 10.0kV 8.0mm x100k SE(U)
500nm

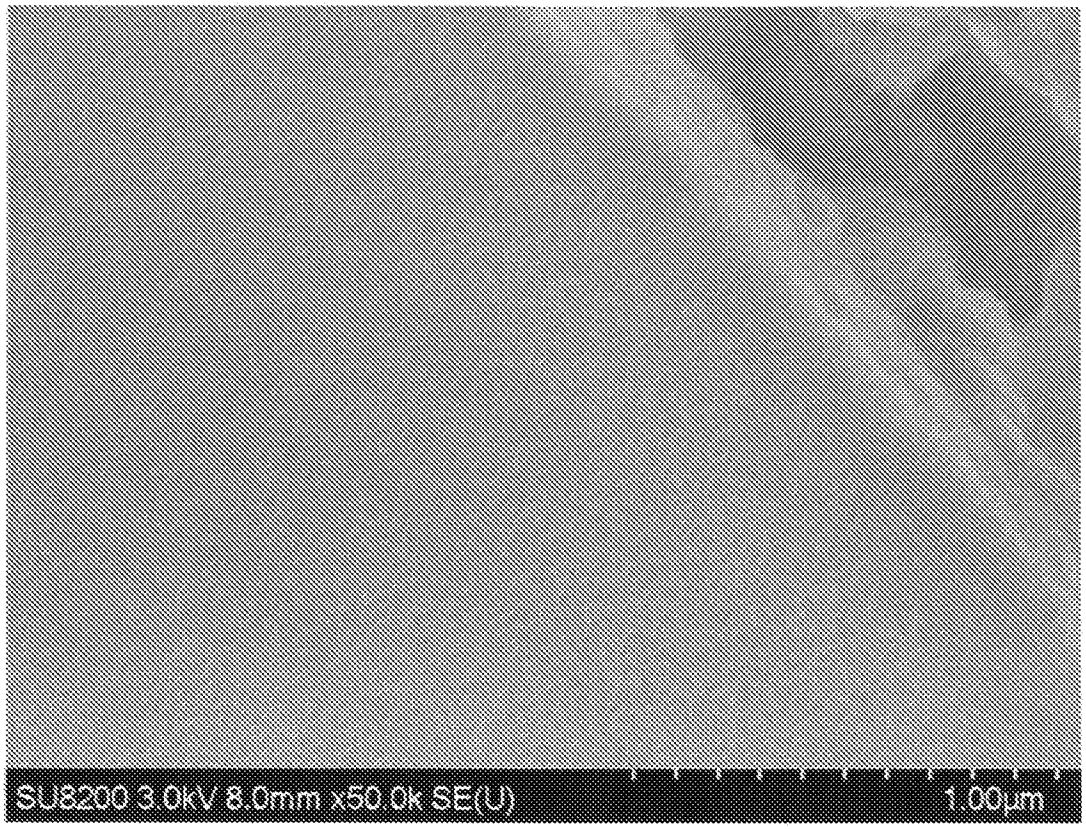
[図28]


SU8200 3.0kV 8.0mm x50.0k SE(U)
1.00μm

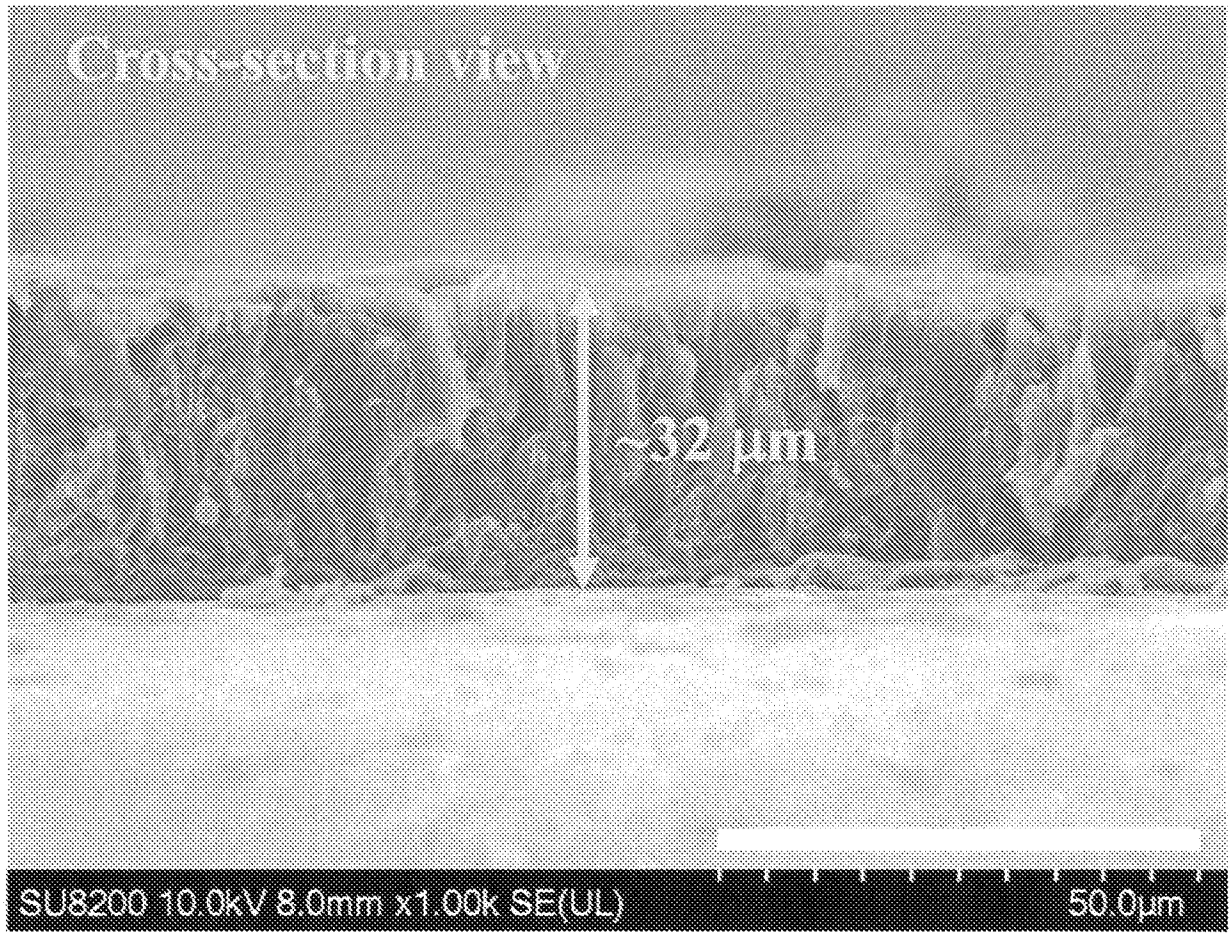
[図29]


SU8200 3.0kV 8.0mm x30.0k SE(U)
1.00μm

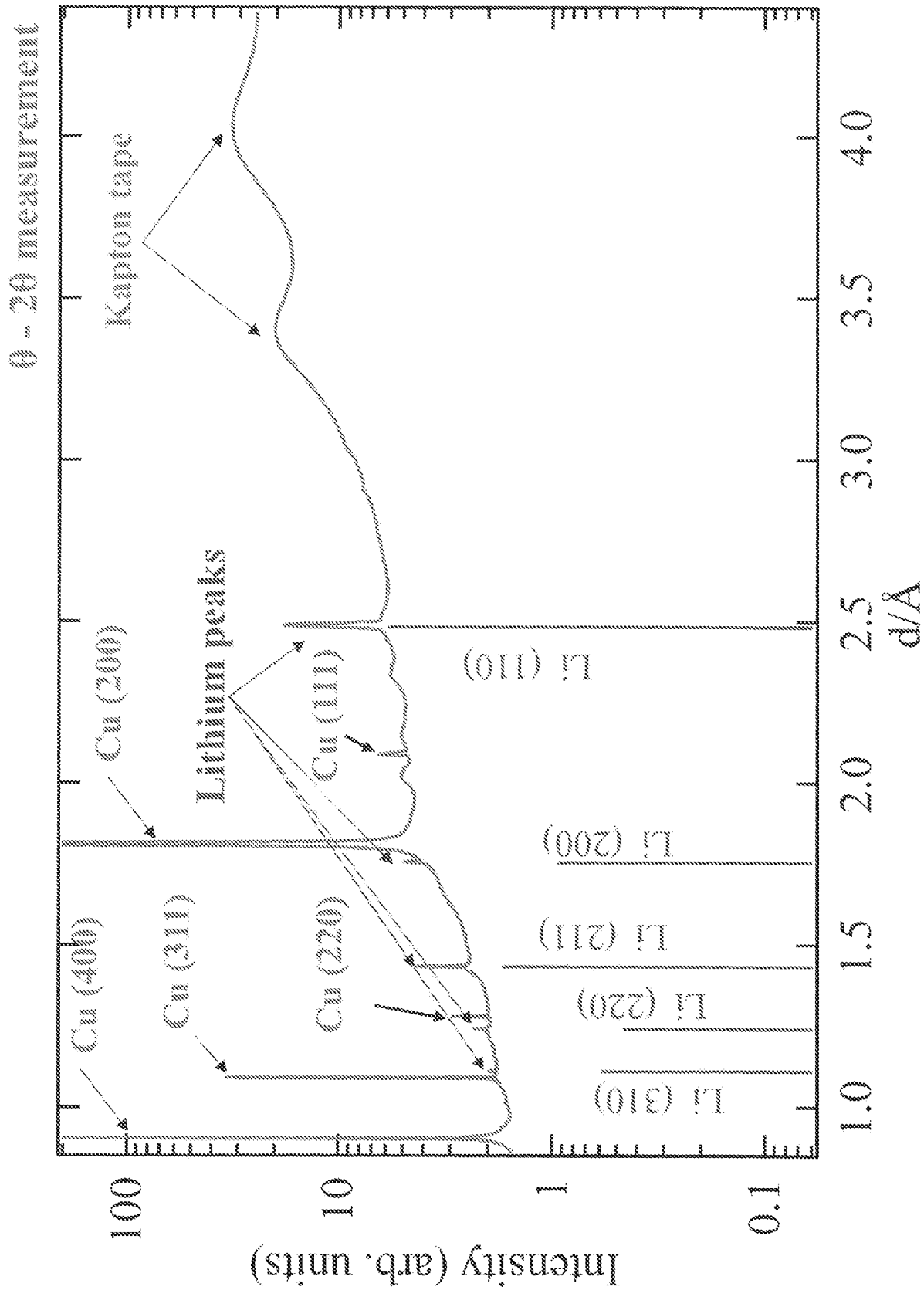
[図30]


SU8200 3.0kV 8.0mm x50.0k SE(U)
1.00μm

[図31]



[図32]


θ - 2θ measurement
Kapton tape
Lithium peaks
Cu (200)
Cu (111)
Cu (400)
Cu (311)
Cu (220)
Li (110)
Li (200)
Li (211)
Li (220)
Li (310)
100
10
1
0.1
Intensity (arb. units)
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
d/Å

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/014103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01M4/06(2006.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/28(2013.01)i, H01G11/36(2013.01)i, H01G11/50(2013.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, C01B32/18(2017.01)i, H01M6/16(2006.01)i
FI: H01M4/587, H01M4/133, H01M4/06W, H01M10/0525, H01M6/16Z, H01M4/66A, H01G11/06, H01G11/36, H01G11/28, C01B32/18, H01G11/50
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)
Int.Cl. H01M4/06, H01M4/133, H01M4/587, H01M4/66, H01G11/06, H01G11/28, H01G11/36, H01G11/50, H01M10/0525, C01B32/18, H01M6/16

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

| | |
|---|---|
| Published examined utility model applications of Japan | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2021 |
| Registered utility model specifications of Japan | 1996-2021 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2021 |

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 | JP 2010-9980 A (PUBLIC UNIVERSITY CORPORATION YOKOHAMA CITY UNIVERSITY) 14 January 2010 (2010-01-14), claims 1-2, 6, example 1 | 1-12 |
| X | WO 2014/069310 A1 (SANGO CO., LTD.) 08 May 2014 (2014-05-08), claims 1-10, paragraphs [0031]-[0035] | 1-5, 8-12 |
| A | | 6-7 |

☒ 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<br>04 June 2021 | Date of mailing of the international search report<br>15 June 2021 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2021/014103

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | WO 2013/187452 A1 (SANGO CO., LTD.) 19 December 2013 (2013-12-19) | 1-12 |
| A | WO 2014/129545 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 28 August 2014 (2014-08-28) | 1-12 |
| A | JP 2020-4627 A (YU, X. L.) 09 January 2020 (2020-01-09) | 1-12 |
| A | JP 2011-103256 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 26 May 2011 (2011-05-26) | 1-12 |
| A | JP 2011-103255 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 26 May 2011 (2011-05-26) | 1-12 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/014103

| | | |
|---|---|---|
| JP 2010-9980 A | 14 January 2010 | (Family: none) |
| WO 2014/069310 A1 | 08 May 2014 | US 2015/0311526 A1<br>claims 1-20, paragraphs [0048]-[0052]<br>EP 2913870 A1<br>CN 104798226 A<br>KR 10-2015-0079888 A |
| WO 2013/187452 A1 | 19 December 2013 | US 2014/0170490 A1<br>EP 2736105 A1<br>CN 103718347 A<br>KR 10-2015-0027022 A |
| WO 2014/129545 A1 | 28 August 2014 | US 2015/0375210 A1<br>CN 105073252 A |
| JP 2020-4627 A | 09 January 2020 | (Family: none) |
| JP 2011-103256 A | 26 May 2011 | US 2012/0225353 A1<br>KR 10-2012-0062935 A<br>CN 102668180 A |
| JP 2011-103255 A | 26 May 2011 | US 2012/0214065 A1<br>KR 10-2012-0062934 A<br>CN 102668181 A |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/014103

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/06(2006.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01G 11/06(2013.01)i; H01G 11/28(2013.01)i; H01G 11/36(2013.01)i; H01G 11/50(2013.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; C01B 32/18(2017.01)i; H01M 6/16(2006.01)i
FI: H01M4/587; H01M4/133; H01M4/06 W; H01M10/0525; H01M6/16 Z; H01M4/66 A; H01G11/06; H01G11/36; H01G11/28; C01B32/18; H01G11/50

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））

H01M4/06; H01M4/133; H01M4/587; H01M4/66; H01G11/06; H01G11/28; H01G11/36; H01G11/50; H01M10/0525; C01B32/18; H01M6/16

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 | １９７１－２０２１年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２１年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２１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 | JP 2010-9980 A (公立大学法人横浜市立大学) 14.01.2010 (2010-01-14)<br>請求項１－２，６、実施例１ | 1-12 |
| X | WO 2014/069310 A1 (株式会社三五) 08.05.2014 (2014-05-08)<br>請求項１－１０、００３１－００３５ | 1-5,8-12 |
| A | | 6-7 |
| A | WO 2013/187452 A1 (株式会社三五) 19.12.2013 (2013-12-19) | 1-12 |
| A | WO 2014/129545 A1 (住友電気工業株式会社) 28.08.2014 (2014-08-28) | 1-12 |
| A | JP 2020-4627 A (于 暁玲) 09.01.2020 (2020-01-09) | 1-12 |
| A | JP 2011-103256 A (トヨタ自動車株式会社) 26.05.2011 (2011-05-26) | 1-12 |
| A | JP 2011-103255 A (トヨタ自動車株式会社) 26.05.2011 (2011-05-26) | 1-12 |

☐ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 04.06.2021 | 15.06.2021 |

| 名称及びあて先 | 権限のある職員（特許庁審査官） |
|---|---|
| 日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目４番３号 | 結城　佐織 4X 3132<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3477 |

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/014103

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 2010-9980 A | 14.01.2010 | （ファミリーなし） | |
| WO 2014/069310 A1 | 08.05.2014 | US 2015/0311526 A1<br>請求項１－２０、００４８－００５２<br>EP 2913870 A1<br>CN 104798226 A<br>KR 10-2015-0079888 A | |
| WO 2013/187452 A1 | 19.12.2013 | US 2014/0170490 A1<br>EP 2736105 A1<br>CN 103718347 A<br>KR 10-2015-0027022 A | |
| WO 2014/129545 A1 | 28.08.2014 | US 2015/0375210 A1<br>CN 105073252 A | |
| JP 2020-4627 A | 09.01.2020 | （ファミリーなし） | |
| JP 2011-103256 A | 26.05.2011 | US 2012/0225353 A1<br>KR 10-2012-0062935 A<br>CN 102668180 A | |
| JP 2011-103255 A | 26.05.2011 | US 2012/0214065 A1<br>KR 10-2012-0062934 A<br>CN 102668181 A | |