

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-181751
(P2008-181751A)

(43) 公開日 平成20年8月7日(2008.8.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/02 (2006.01)	HO 1M 4/02 B	5H029
HO 1M 4/58 (2006.01)	HO 1M 4/58	5H050
HO 1M 4/62 (2006.01)	HO 1M 4/62 Z	
HO 1M 10/40 (2006.01)	HO 1M 10/40 Z	
	HO 1M 10/40 B	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2007-13906 (P2007-13906)
(22) 出願日 平成19年1月24日 (2007.1.24)

(71) 出願人 000173522
財団法人ファインセラミックスセンター
愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号
(74) 代理人 100117606
弁理士 安部 誠
(74) 代理人 100136423
弁理士 大井 道子
(74) 代理人 100115510
弁理士 手島 勝
(72) 発明者 佐野 茂
愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号
財団法人ファインセラミックスセンター
内

最終頁に続く

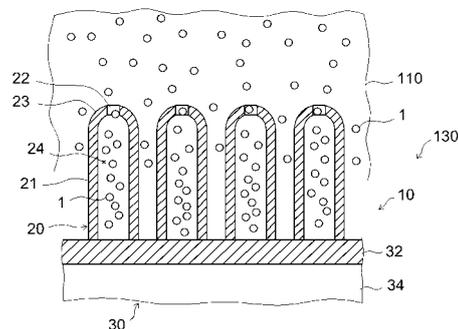
(54) 【発明の名称】 二次電池用電極およびその利用

(57) 【要約】

【課題】 よりよい電池性能を実現する二次電池用電極および該電極を用いて構築された二次電池を提供すること。

【解決手段】 本発明により提供される二次電池用電極 130 は、電子伝導性材料により形成された多数のカプセル型構造体 20 を有する。その構造体 20 の内部は、その外壁に設けられた貫通孔 22 を経て電極 130 の電解質側端に至る電荷担体イオン通路を介して電極 130 の電解質側端に開放されている。上記イオン通路のうち開口サイズが最も小さい部分である篩部 (キャップ部 23) では、該通路 (貫通孔 22) の開口サイズが、構造体 20 の内径よりも小さく且つ電荷担体イオン 1 が通過可能なサイズである。好ましくは、上記篩部の開口サイズが気体分子の通過を阻止し得るサイズである。

【選択図】 図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

所定のイオンを電荷担体とする二次電池の構築に使用される二次電池用電極であって、該電極は、電子伝導性材料により形成された多数のカプセル型構造体を有し、その構造体の内部は、該構造体の外壁に設けられた貫通孔を経て前記電極の電解質側端に至る電荷担体イオン通路を介して該電極の前記電解質側端に開放されており、ここで、前記イオン通路のうち開口サイズが最も小さい部分である篩部では、該通路の開口サイズが前記構造体の内径よりも小さく且つ前記電荷担体イオンが通過可能なサイズである、二次電池用電極。

【請求項 2】

前記構造体はカーボンナノチューブにより構成されている、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】

前記電極は、多数の前記構造体を含む活物質層を備える、請求項 2 に記載の電極。

【請求項 4】

前記活物質層は、炭化ケイ素の表面分解により形成されたカーボンナノチューブ層である、請求項 3 に記載の電極。

【請求項 5】

前記篩部の開口サイズは、気体分子の通過を実質的に阻止し得るサイズである、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 6】

前記構造体はカーボンナノチューブにより構成され、該カーボンナノチューブの先端は前記開口サイズの貫通孔を有するキャップ部を形成しており、該キャップ部によって前記篩部が構成されている、請求項 5 に記載の電極。

【請求項 7】

前記構造体の電解質側表面には前記開口サイズの孔径を有する多孔質膜が設けられており、該多孔質膜によって前記篩部が構成されている、請求項 5 に記載の電極。

【請求項 8】

前記多孔質膜は導電性を有する、請求項 7 に記載の電極。

【請求項 9】

前記多孔質膜はグラファイト構造を有する炭素質膜であり、該グラファイトの層間によって前記篩部が構成されている、請求項 8 に記載の電極。

【請求項 10】

前記電荷担体イオンはリチウムイオンである、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の電極と、前記電荷担体イオンを伝導する電解質と、を備える、二次電池。

【請求項 12】

前記電解質は固体電解質である、請求項 11 に記載の電池。

【請求項 13】

前記電極の前記固体電解質側端における前記イオン通路の開口サイズは、前記固体電解質の電極側端におけるイオン伝導面の間隔に対応する格子定数よりも大きなサイズである、請求項 12 に記載の電池。

【請求項 14】

前記構造体は、前記電極の電解質側表面に対してほぼ垂直な方向に配向している、請求項 11 から 13 のいずれか一項に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、二次電池用電極および該電極を用いて構築された二次電池に関する。本発明は、例えば、固体電解質二次電池用電極および該電極を用いて構築された固体電解質二次電池に好ましく適用され得る。

【背景技術】

【0002】

所定の電荷担体イオンが電極に吸蔵および放出されることにより充電および放電を行う二次電池（例えばリチウムイオン二次電池）が知られている。このタイプの電池では、正極および負極の少なくとも一方の構成材料として、電子伝導性材料により構成された構造体であってその隙間に電荷担体イオンが出入りし得る構造体を有する電極材料（電極活物質）を好ましく利用し得る。例えば、充電によって電荷担体たるカチオンを隙間に吸蔵（収容）し、放電の際には前記吸蔵されたカチオンを隙間から放出し得る構造体を備えた電極材料は、上記カチオンの吸蔵・放出を繰り返すことで負極活物質としての機能を果たし得る。また、例えば、充電によって電荷担体たるアニオンを隙間に吸蔵（収容）し、放電の際には前記吸蔵されたアニオンを隙間から放出し得る構造体を備えた電極材料は、上記アニオンの吸蔵・放出を繰り返すことで正極活物質としての機能を果たし得る。あるいは、正極または負極を構成する構造体が遷移金属のように酸化還元し得る（すなわち価数変化し得る）物質を含む場合には、電荷担体イオンの極性とは無関係に、該構造体の価数の増減によって、該イオンを正極または負極の構造体の隙間に吸蔵（収容）し、該隙間から放出することにより、電極活物質としての機能を果たすことができる。

【0003】

電荷担体イオンを吸蔵および放出することにより電極活物質として機能し得る材料として、グラファイト（黒鉛）あるいはソフトカーボン等のようにグラフェン（graphene）シートからなる層構造を主体とする炭素質材料や、ハードカーボンのように上記層構造と非晶質部分とが混在した炭素質材料等が例示される。例えばリチウムイオン二次電池の分野では、このような炭素質材料を負極用の電極材料（負極活物質）に利用することが従来から広く検討されている。

【0004】

また、リチウムイオンを電荷担体とする二次電池の一態様として、可燃性の有機溶媒を含む電解質（例えば、エチレンカーボネートやジエチルカーボネート等の有機溶媒にLiPF₆等のリチウム塩を溶解させた非水系電解液）に代えてリチウムイオン伝導性を示す無機固体電解質を用いる態様のリチウムイオン二次電池、すなわち固体電解質型リチウムイオン二次電池が検討されている。このような固体電解質を用いた二次電池は、電池の小型化、取扱性の向上、安全性の向上等に寄与し得るものとして期待されている。

【0005】

ところで、カーボンナノチューブはグラファイト構造を基本とする外壁を備え且つ電子伝導性を示し得ることから、これを二次電池の電極活物質として利用しようとする試みもなされている。例えば、炭化ケイ素（SiC）結晶の表面を熱分解させることにより、高密度に林立した多数本のカーボンナノチューブからなるカーボンナノチューブ層を該結晶の表面部に形成することができる。特許文献1には、かかるカーボンナノチューブ層を、隣接するカーボンナノチューブの外壁間に空隙を有する多孔質層と考えて、これを固体電解質二次電池の負極活物質として利用する技術が記載されている。炭化ケイ素の表面熱分解により形成されたカーボンナノチューブ層を固体電解質二次電池の負極活物質として利用することに関する他の従来技術文献として非特許文献1が挙げられる。

【0006】

【特許文献1】特開2004-281593号公報

【非特許文献1】岩手県工業技術センター研究報告，第10号，第25-28頁，2003年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

10

20

30

40

50

上記特許文献1または非特許文献1に記載された技術では、いずれも、炭化ケイ素の表面熱分解により形成されたカーボンナノチューブ層をそのまま(すなわち、特に意図的な後加工を施すことなく)固体電解質二次電池の負極活物質として使用している。しかし、このようにカーボンナノチューブ層を単にそのまま負極活物質として用いた従来の固体電解質二次電池は、未だ改善(例えば電池容量の向上)の余地のあるものであった。

【0008】

そこで本発明は、所定のイオンを電荷担体とする二次電池用の電極であって、より高性能(例えば高容量)の二次電池を構築し得る電極を提供することを目的とする。また、該電極を用いて構築された二次電池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】

【0009】

ここに開示される一つの発明は、所定のイオンを電荷担体(charge carrier)とする二次電池を構築するために使用される、二次電池用電極(典型的には負極)に関する。該電極は、電子伝導性材料(例えばカーボン)により形成された多数のカプセル型構造体を有する。上記構造体の内部は、該構造体の外壁に設けられた貫通孔を経て前記電極の電解質側端に至る電荷担体イオン通路を介して該電極の前記電解質側端に開放されている。前記カプセル型構造体としてはカーボンナノチューブ(特に、内径と長さとのアスペクト比の大きいカーボンナノチューブ)が特に好適である。したがって以下の説明では、上記カプセル型構造体の好ましい代表例として、該構造体がカーボンナノチューブである例につき記述する。それらのカーボンナノチューブは、基材表面から前記電解質側に突出して、高配向に配置されていることが好ましい。上記カーボンナノチューブの内部は、該チューブの外壁(好ましくは先端)に設けられた貫通孔を経て前記電極の電解質側端に至る電荷担体イオン通路を介して、該電極の前記電解質側端に開放されている。ここで、前記イオン通路のうち開口サイズ(該イオン通路の横断面における差し渡し長さ、該通路の開口形状がほぼ円形である場合にはその直径)が最も小さい部分である篩部では、該通路の開口サイズが、前記カーボンナノチューブの内径よりも小さく且つ前記電荷担体イオン(charge carrier ion)が通過可能なサイズである。ここに開示される電極は、好ましい一つの態様として、上記電荷担体イオンを伝導する電解質に接触させて使用されるものであり得る。該電解質は、例えば固体電解質(典型的には無機固体電解質)であり得る。ここに開示される電極は、典型的には、多数の前記構造体(例えばカーボンナノチューブ)を含む活物質層を備える。

【0010】

かかる構成の電極では、上記電荷担体イオン通路を介してカーボンナノチューブの内部が該電極の外部(電解質側端)に開放されている。そして、該イオン通路の開口サイズは最も小さい部分においても電荷担体イオン(例えばリチウムイオン(Li⁺))の通過を許容するサイズであることから、該通路を介して(通り抜けて)上記カーボンナノチューブの内部に上記電荷担体イオンが出入り可能である。したがって、該チューブの内部空間を該電荷担体イオンの収容空間として有効に利用することができる。これにより、該チューブの内部が閉鎖されている(電荷担体イオンが出入りできない)場合に比べて、より多くの電荷担体イオンが上記活物質層に吸蔵され得る。また、該電極を用いて構築された二次電池は、より高い性能(例えば高容量)を実現するものとなり得る。

【0011】

なお、一般に炭化ケイ素の表面熱分解により形成されたままの(特に後処理を施していない)カーボンナノチューブ層では、該層を構成するカーボンナノチューブの先端(反基材側、すなわち電解質側)が閉じており且つ基端(チューブの根元)は炭化ケイ素基材に繋がっているため、該カーボンナノチューブの内部は外部に対して閉鎖されている。すなわち、上記形成されたままのカーボンナノチューブは電荷担体イオンの出入りが可能な開口部を有しない閉カプセル型の構造体となっている。したがって、上記従来技術文献に記載された技術におけるカーボンナノチューブ層は、充電時には該カーボンナノチューブ層を構成するカーボンナノチューブ相互の間隙(外壁間)にリチウムイオンが収容され、放

10

20

30

40

50

電時には該間隙からリチウムイオンが放出されることで負極活物質として機能するものと考えられる。

【0012】

なお、ここでカーボンナノチューブの「先端」とは、該カーボンナノチューブの末端およびその近傍をいい、長手方向の最も端の箇所（典型的には端面）に限定されない。例えば、該カーボンナノチューブにおいてほぼ同径に延びた筒状部分が縮径し始める（典型的には、該カーボンナノチューブの壁面を構成するグラファイト構造において6員環に5員環が混ざることにより実現される。）部分から該筒が閉じる部分（チューブの最も端の箇所）までの範囲に相当する「キャップ部」は、ここでいう「先端」の概念に含まれる典型例である。

10

【0013】

また、ここに開示される二次電池用電極では、上記イオン通路が前記カーボンナノチューブの内径よりも小さい開口サイズの「篩部」を有する。かかる篩部が設けられていることにより、カーボンナノチューブ内部への電荷担体イオンの収容および/または該内部における電荷担体イオンの移動を阻害する要因となり得る物質（気体分子等の異物）がカーボンナノチューブ内部に入り込む（例えば、該物質がカーボンナノチューブ内部の一部空間を占有して上記収容および/または移動を阻害する）ことが防止または抑制され得る。これにより、上記電極が吸蔵・放出し得る電荷担体イオンの量をさらに向上させることができる。また、該電極を用いて構築された二次電池は、さらに高い性能（例えば高容量）を実現するものとなり得る。好ましい一つの態様では、上記篩部が上記イオン通路の電解質側端に設けられている。かかる構成によると、上記篩部の機能（電荷担体イオンと上記阻害要因物質とを篩い分ける効果）をより効果的に発揮させることができる。

20

【0014】

上記活物質層を構成するカーボンナノチューブは、上記基材の表面に対してほぼ垂直方向に配向していることが好ましい。換言すれば、該カーボンナノチューブが上記基材の表面にほぼ直立していることが好ましい。また、上記活物質層を構成するカーボンナノチューブは、上記先端が上記基板表面から離れた仮想的な平面上に揃って位置するように配置されていることが好ましい。これにより該活物質層と電解質との接触効率（ひいては電荷担体イオンの移動効率）を高めることができる。特に、該電解質として固体電解質を用いる固体電解質二次電池用の電極または該電極を備えた固体電解質二次電池に本発明を適用する場合には、一般に該固体電解質と電極との固体/固体界面を高度に密着させることが困難であることから、上述のようにカーボンナノチューブの先端が平面上に揃って位置するように配置されていることによって優れた効果が実現され得る。上記接触効率の向上によって、固体電解質のイオン伝導度が低いため該固体電解質を均一に薄くしなくては良好な電池性能が実現され難いという、固体電解質二次電池に特有の欠点を補うことができるからである。また、後述する多孔質膜を有する態様の電極では、上記先端が上記基板表面から離れた仮想的な平面上に揃って位置するように配置されていることにより、該多孔質膜の製造（製膜）容易性および/または耐久性を高めることができる。上記仮想的な平面は、例えば、上記基板表面とほぼ平行な面であり得る。上記カーボンナノチューブの配向方向は、例えば、上記仮想的な表面に対してほぼ垂直な方向であり得る。

30

40

【0015】

前記活物質層の一つの好適例として、炭化ケイ素（SiC）の表面分解により形成されたカーボンナノチューブ層が挙げられる。かかるカーボンナノチューブ層は、使用した炭化ケイ素（基材）の表面にほぼ垂直な方向に配向した多数のカーボンナノチューブを含むものであり得る。また、それら多数のカーボンナノチューブの先端が上記基板表面から離れた仮想的な面（例えば上記基板表面とほぼ平行な面、典型的には平面）上に揃って位置するように配置されたものであり得る。上記カーボンナノチューブの配向方向は、例えば、上記仮想的な表面に対してほぼ垂直な方向であり得る。好ましくは、それらカーボンナノチューブが密集して（高密度に）配置されたものであり得る。

このようなカーボンナノチューブ層を活物質層として備える二次電池用電極は、該活物

50

質層（典型的にはカーボンナノチューブの内部）への電荷担体イオンの出入りがよりスムーズに行われることから、より高性能な（例えば、内部抵抗値が低い、急速充放電特性が良い、サイクル特性が良い、のうち少なくとも一つの効果を実現する）二次電池を構築するものであり得る。また、かかる構成の二次電池用電極によると、上記活物質層への電荷担体イオンの出入り（吸蔵・脱離）がより効率よく進行し得ることから、より高容量の二次電池を構築することができる。

【0016】

上記篩部の開口サイズは、気体分子の通過を実質的に阻止し得るサイズであることが好ましい。少なくとも、本発明に係る電極が保存時または使用時（例えば、該電極を用いて二次電池を構築する過程）において経験することが予定される環境（雰囲気）中の主要成分（典型的には、該環境の全圧に対して10%以上の分圧を占める成分）たる気体分子の通過を実質的に阻止し得るサイズであることが好ましい。例えば、空気中で保存・使用される電極であれば、少なくとも窒素分子（ N_2 ）および酸素分子（ O_2 ）の通過を阻止し得る開口サイズの篩部を備えることが好ましい。

10

かかる構成の電極によると、篩部の開口サイズが上記のように規定されていることによって、該電極の外部にある気体分子のカーボンナノチューブ内部への進入を適切に阻止することができる。したがって、上記外部からの気体分子がカーボンナノチューブ内の一部空間を占有して電荷担体イオンの収容および/または移動を阻害する事象が効果的に防止される。

上記篩部の開口サイズは、さらに水素分子（ H_2 ）の通過をも阻止し得る開口サイズとしてもよい。このことによって、電池の使用に伴って発生し得る気体分子（例えば H_2 ）がカーボンナノチューブの内部に進入する事象を適切に阻止することができる。

20

【0017】

ここに開示される二次電池用電極の好ましい一態様では、前記カーボンナノチューブの先端が前記開口サイズの貫通孔を有するキャップ部を形成している。該キャップ部によって前記篩部が構成されている。換言すれば、この態様の二次電池用電極では、上記キャップ部が上記篩部として機能する。かかる態様の電極によると、簡単な構成によって上述の効果を実現することができる。

【0018】

ここに開示される二次電池用電極の他の好ましい一態様では、前記活物質層の電解質側表面に前記開口サイズの孔径（典型的には平均孔径）を有する多孔質膜が設けられており、該多孔質膜によって前記篩部が構成されている。換言すれば、この態様の二次電池用電極では、上記多孔質膜（典型的には無機多孔質膜）が上記篩部として機能する。かかる態様の電極では、カーボンナノチューブ層を構成するカーボンナノチューブの先端に設けられた貫通孔のサイズは、電荷担体イオンが通過可能なサイズであればよい。例えば、該貫通孔が該チューブの内径とほぼ同じサイズであってもよい。かかるサイズの貫通孔は、先端が閉じた形態のカーボンナノチューブからチューブ先端（キャップ部）を含む部分を除去すること等により容易に形成され得る。かかる構成の電極では、該チューブの先端（キャップ部）を篩部として機能させる態様に比べて該貫通孔の開口サイズの管理を緩くしても所望の効果が達成され得る。したがって該電極の製造（製造条件の管理等）が容易である。上記多孔質膜としては、導電性を有する多孔質膜（典型的には、導電性材料からなる多孔質膜）を好ましく採用し得る。このような場合において、上記貫通孔の開口サイズおよび導電性構造体（典型的にはカーボンナノチューブ）の胴体部（カーボンナノチューブの筒状部分）の内径は任意に選択することができる。上記導電性（電子伝導性）の多孔質膜は、典型的には、上記カーボンナノチューブを介して基材（電極集電体）と電気的に導通している。上記導電性（電子伝導性）多孔質膜の一つの好適例として、グラファイト構造を有する炭素質膜（典型的にはグラファイト膜）が挙げられる。かかる構成を有し、該グラファイトの層間が上記篩部（貫通孔）として機能する電極であり得る。例えば、グラファイトの（002）面の層間を、リチウムイオン（電荷担体イオン）は通過可能であり且つ気体（典型的には気体分子）の通過を阻止するサイズの篩部貫通孔として利用し得る

30

40

50

ように構成された電極であり得る。

【0019】

上記電極（特に、気体分子の通過を阻止し得る開口サイズの篩部を備える電極）は、カーボンナノチューブ層を構成するカーボンナノチューブの内部に気体分子が実質的に存在しない状態となるように製造されることが好ましい。

例えば、上記表面分解法を適用して減圧条件下（例えば凡そ $10\text{ Pa} \sim 10^{-5}\text{ Pa}$ ）でカーボンナノチューブ層を形成し（該層に含まれるカーボンナノチューブは、典型的には先端が閉じた形状である。）、その後、該層を構成するカーボンナノチューブの先端（キャップ部）に電荷担体イオンが通過可能であり且つ気体分子が通過しないサイズの開口（貫通孔）を形成することにより、内部に気体分子が実質的に存在しない多数のカーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブ層を得ることができる。かかる方法は、上記キャップ部が篩部として機能するタイプの電極の製造方法として好ましく採用され得る。

10

【0020】

したがって、ここに開示される発明は、他の側面として、所定のイオンを電荷担体とする二次電池を構築するために使用される二次電池用電極を製造する方法であって、以下の工程：炭化ケイ素（SiC）の表面分解によって該炭化ケイ素の表面部にカーボンナノチューブ層を形成する工程、ここで該カーボンナノチューブ層は、先端が閉じた形状であって且つ内部に気体分子が実質的に存在しない多数のカーボンナノチューブを含み、それらのカーボンナノチューブは基材表面にほぼ垂直な方向に高度に配向している；および、前記カーボンナノチューブの先端に、前記電荷担体イオンが通過可能であり且つ気体分子（例えば少なくとも N_2 および O_2 、好ましくはさらに H_2 ）の通過を実質的に阻止し得る開口サイズの貫通孔を形成する工程；を包含する、二次電池用電極の製造方法を提供する。

20

【0021】

また、例えば、上記表面分解法を適用してカーボンナノチューブ層を形成し（該層に含まれるカーボンナノチューブは、典型的には先端が閉じた形状である。）、該層を構成するカーボンナノチューブの先端に該チューブの内径とほぼ同じサイズ（または、該チューブの内径よりも小さく且つ前記電荷担体イオンが通過可能なサイズ）の貫通孔を形成する。その後、上記カーボンナノチューブ層の電解質側表面に、減圧条件下において、上記貫通孔を覆う（または、該貫通孔に蓋をする）ようにして、電荷担体イオンが通過可能であり且つ気体分子（例えば少なくとも N_2 および O_2 、好ましくはさらに H_2 ）の通過を実質的に阻止し得るサイズの孔径（典型的には平均孔径）の電子伝導性多孔質膜を形成する。このようにして、内部に気体分子が実質的に存在しない多数のカーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブ層を備えた二次電池用電極を得ることができる。かかる方法は、上記電子伝導性多孔質膜（典型的には無機多孔質膜）が篩部として機能するタイプの電極の製造方法として好ましく採用され得る。

30

【0022】

したがって、ここに開示される発明は、他の側面として、所定のイオンを電荷担体とする二次電池を構築するために使用される二次電池用電極を製造する方法であって、以下の工程：炭化ケイ素（SiC）の表面分解によって該炭化ケイ素の表面部にカーボンナノチューブ層を形成する工程；前記カーボンナノチューブ層を構成するカーボンナノチューブの先端に該チューブの内径とほぼ同じサイズ（または、該チューブの内径よりも小さく且つ前記電荷担体イオンが通過可能なサイズ）の貫通孔を形成する工程（例えば、該チューブからそのキャップ部の全体を含む部分あるいは該キャップ部のうちの一部を除去する工程）；および、該カーボンナノチューブ層の電解質側表面に、減圧条件下（例えば凡そ $10\text{ Pa} \sim 10^{-5}\text{ Pa}$ ）において、上記貫通孔を覆うようにして、上記電荷担体イオンが通過可能であり且つ気体分子（例えば、少なくとも N_2 および O_2 ）の通過を実質的に阻止し得るサイズの孔径（典型的には平均孔径）の多孔質膜を形成（製膜）する工程；を包含する、二次電池用電極の製造方法を提供する。

40

【0023】

50

上述したいずれかの電極は、例えば、二次電池の負極またはその構成材料として好適に使用され得る。したがって、本発明の他の側面として、上述したいずれかの電極を二次電池の負極として使用する方法が提供される。

【0024】

ここに開示される他の一つの発明は、上述したいずれかの電極を正極および負極の少なくとも一方（例えば負極）に用いて構築された二次電池に関する。該電池は、前記電荷担体イオンを伝導する電解質（例えば固体電解質、典型的には無機固体電解質）と、上述したいずれかの二次電池用電極と、を備える二次電池である。かかる二次電池の一つの典型的な態様では、該電極は前記電解質に接触して配置されている。上述したいずれかの電極は、より多くの電荷担体イオンの吸蔵および放出を適切に行うものであり得る。したがって、該電極を用いて（好ましくは負極に用いて）構成された二次電池によると、よりよい電池性能（例えば高容量）が実現され得る。

10

【0025】

ここに開示される二次電池は、前記電解質として固体電解質（典型的には無機固体電解質）を備える固体電解質二次電池であり得る。かかる固体電解質二次電池の好ましい一態様では、前記電極の固体電解質側端における前記イオン通路の開口サイズ（開口部の差し渡し長さ、該開口部の開口形状がほぼ円形である場合にはその直径）が、該電池に具備される固体電解質の電極側端における電荷担体イオン伝導面（電荷担体イオンが移動する面）の間隔に対応する格子定数よりも大きなサイズである。かかる態様によると、上記固体電解質から上記電極のイオン通路へと電荷担体イオンをスムーズに導入することができる。したがって、かかる構成の電池は、より電池性能のよい（例えば内部抵抗値の低い）ものとなり得る。

20

【0026】

上記電極の活物質層（好ましくはカーボンナノチューブ層）を構成するカーボンナノチューブの配向方向は、上記固体電解質の電極端側表面に対してほぼ垂直な方向であることが好ましい。かかる構成の固体電解質二次電池によると、上記固体電解質と上記活物質層との間で電荷担体イオンをスムーズに移動させることができる。また、該電荷担体イオンをカーボンナノチューブの内部に効率よく収容することができる。したがって、かかる構成の電池は、より電池性能のよい（例えば、低内部抵抗および高容量の少なくとも一方を実現する）ものとなり得る。また、正極と負極との間に介在させる固体電解質をより薄く均一にすることができる。このことにより、固体電解質のイオン伝導度が低いため該固体電解質を均一に薄くしなくては良好な電池性能が実現され難いという、固体電解質二次電池に特有の欠点を補うことができる。

30

【0027】

ここに開示される固体電解質二次電池は、上記電極が上記固体電解質の表面に圧接される（押付けられる）ように構築された態様であり得る。かかる態様とすることにより、該電極と固体電解質との接触効率（ひいては電荷担体イオンの移動効率）を高めることができる。したがって、より高い電池性能（例えば、より低い内部抵抗値）が実現され得る。

【0028】

ここに開示される技術は、例えば、リチウムイオンを電荷担体とする二次電池（例えば、薄膜リチウム電池等の固体電解質型リチウムイオン二次電池）または該二次電池を構築するための二次電池用電極に好ましく適用され得る。かかる電池または該電池用電極では、前記篩部の開口サイズを例えば凡そ0.15 nm以上1.0 nm以下とすることができる。これにより、上記イオン通路を通じてカーボンナノチューブの内部にリチウムイオンが出入りすることを許容し、かつ、電荷担体イオンの収容および/または移動を阻害する要因となり得る物質がカーボンナノチューブの内部に入り込むことを防止または抑制することができる。

40

【0029】

ここに開示される技術には以下のものが含まれる。

(1) 上記二次電池用電極であって、カーボンナノチューブのキャップ部が篩部として機

50

能する態様の電極を製造する方法。その方法は、上記カーボンナノチューブの先端（キャップ部）に形成すべき貫通孔のサイズ（すなわち、上記篩部の開口サイズ）を決定することを含む。また、その決定されたサイズの貫通孔を備える多数のカーボンナノチューブを含む活物質層（典型的には上記カーボンナノチューブ層）を製造することを含む。ここで、上記貫通孔のサイズは、上記電荷担体イオンが該貫通孔を通じて上記カーボンナノチューブの内部に出入りすることを許容し且つ気体分子の進入を阻止し得るサイズ（例えば、少なくとも O_2 および N_2 の進入を阻止し得るサイズ、好ましくは H_2 の進入をも阻止し得るサイズ）となるように決定される。

かかる製造方法では、電荷担体イオンの出入りを許容し且つ気体分子の進入を阻止するという観点から上記貫通孔のサイズを決定し、その決定されたサイズの貫通孔をカーボンナノチューブの先端（キャップ部）に有するカーボンナノチューブ層を製造する。このことにより、高性能（例えば高容量）の二次電池を構築し得る電極を効率よく製造することができる。

【0030】

（2）上記二次電池用電極であって、上記多孔質膜が篩部として機能する態様の電極を製造する方法。その方法は、上記多孔質膜の孔径（すなわち、上記篩部の開口サイズ、典型的には多孔質膜の平均孔径）を決定することを含む。また、先端に電荷担体イオンが通過可能なサイズの貫通孔を有する多数のカーボンナノチューブを含む活物質層（典型的には上記カーボンナノチューブ層）を製造することを含む。上記貫通孔のサイズは、例えば、該カーボンナノチューブの内径とほぼ同じサイズであり得る。換言すれば、上記カーボンナノチューブは、先端がほぼ完全に開放された（上記キャップ部を実質的に有しない）形状のカーボンナノチューブであり得る。該方法は、また、上記活物質層の電解質側表面に、上記貫通孔を覆う（または、該貫通孔に蓋をする）ようにして、上記決定されたサイズの孔径を有する電子伝導性多孔質膜（典型的には無機多孔質膜）を形成することを含む。ここで、上記電子伝導性多孔質膜の孔径は、前記電荷担体イオンが該孔を通過することを許容し（したがって該イオンが上記貫通孔を通じて上記カーボンナノチューブに出入りすることを許容し）、且つ気体分子の通過を阻止し得るサイズ（例えば、少なくとも O_2 および N_2 の通過を阻止し得るサイズ、好ましくは H_2 の通過をも阻止し得るサイズ）となるように決定される。

かかる製造方法では、電荷担体イオンの出入りを許容し且つ気体分子の進入を阻止するという観点から上記電子伝導性多孔質膜の性状（孔径）を決定し、カーボンナノチューブの先端に貫通孔が形成されたカーボンナノチューブ層の表面に上記電子伝導性多孔質膜を形成する。このことにより、高性能（例えば高容量）の二次電池を構築し得る電極を効率よく製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

【0032】

ここに開示される技術は、種々のイオンを電荷担体とする二次電池または該二次電池を構築するための二次電池用電極に適用され得る。該電荷担体イオンは、例えば、リチウムイオン（ Li^+ 、イオン半径 0.073 nm ）、ナトリウムイオン（ Na^+ 、同 0.113 nm ）、カリウムイオン（ K^+ 、同 0.152 nm ）、銀イオン（ Ag^+ 、同 0.115 nm ）、銅イオン（ Cu^+ 、同 0.96 nm ）等の一価のカチオン；マグネシウムイオン（ Mg^{2+} 、イオン半径 0.071 nm ）、カルシウムイオン（ Ca^{2+} 、同 0.114 nm ）、チタニウムイオン（ Ti^{2+} 、同 0.100 ）等の二価のカチオン；アルミニウムイオン（ Al^{3+} 、イオン半径 0.053 nm ）等の三価のカチオン；等であり得る。また、フッ素イオン（ F^- 、イオン半径 0.119 nm ）、塩素イオン（ Cl^- 、同 0

10

20

30

40

50

、167 nm)、臭素イオン(Br⁻、同0.182 nm)等のアニオンであってもよい。

【0033】

かかる二次電池に具備される電解質としては、上記電荷担体イオンの種類に応じて、該イオンを伝導する性質を有する各種材料を特に限定なく使用することができる。ここに開示される技術は、液状の電解質(電解液)を備える電池にも固体電解質を備える電池にも適用可能である。固体電解質(典型的には、無機材料からなる固体電解質)を備える電池への適用がより好ましい。このような固体電解質は、一種のみを使用してもよく、組成の異なる二種以上の固体電解質を併用(例えば混合して使用)してもよい。

【0034】

例えば、電荷担体イオンがリチウムイオンである場合に使用可能な固体電解質(リチウムイオン伝導性固体電解質)としては：

ナシコン型リチウムイオン伝導体(例えば、次式： $LiM_2(PO_4)_3$ ；で表される組成物。ここで、式中のMは、Ti, Ge, Sn, HfおよびZrからなる群から選択される一種または二種以上である。)；

- $Fe_2(SO_4)$ 型リチウムイオン伝導体(例えば、次式： $Li_3M_2(PO_4)_3$ ；で表される組成物。ここで、式中のMは、Sc, In, CrおよびFeからなる群から選択される一種または二種以上である。)；

ペロブスカイト型リチウムイオン伝導体(例えば、次式： $(Li, La)MO_3$ ；で表される組成物。ここで、式中のMは、Ti, TaおよびNbからなる群から選択される一種または二種以上である。)；

thio-LISICON型リチウムイオン伝導体(例えば、 Li_2S-SiS_2-LiI 系、 $Li_2S-SiS_2-LiPO_4$ 系の組成物)；

硫化物系固体電解質($Li_2S-P_2S_5$ 等)；

リン酸系リチウムイオン伝導体(例えば、 $LiPON, Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)$ ；

Li_3N およびその誘導体($Li_3NI_2, Li_3N-LiI-LiOH$ 系組成物(例えば、 $1Li_3N-2LiI-0.77LiOH$)、 $Li_3N-LiCl$ 系組成物(例えば、 $2Li_3N-3LiCl$)、 Li_6NBr_3 等)；

等を例示することができる。

また、 $LiI-1mol\%CaI_2$ (すなわちLiIに CaI_2 を1モル%の割合でドーブした組成物)、 $LiI-2\sim 4mol\%CaO$ 、 $LiAlX_4$ 系組成物(ここでXはハロゲン原子から選択される一種または二種以上である。具体例としては、 $LiAlCl_4, LiAlF_4$ が挙げられる。)、LiI中に Al_2O_3 を分散させた組成物(Al_2O_3 の分散割合は例えば20~45モル%程度とすることができる。具体例としては、 $LiI-35mol\%Al_2O_3, LiI-40mol\%Al_2O_3$ が挙げられる。)、等のハロゲン化リチウム系リチウムイオン伝導体を用いてもよい。

あるいはまた、 $Li_2SO_4, Li_4SiO_4, Li_3PO_4-Li_4SiO_4$ 系組成物、 $Li_4GeO_4-Li_3VO_4$ 系組成物、 $Li_4SiO_4-Li_3VO_4$ 系組成物、 $Li_4GeO_4-Zn_2GeO_2$ 系組成物、 $Li_4-SiO_4-Li_2MoO_4$ 系組成物、 $Li_3PO_4-Li_4SiO_4$ 系組成物、 $Li_4SiO_4-Li_4ZrO_4$ 系組成物等の、オキソ酸系リチウムイオン伝導体を用いてもよい。

【0035】

電荷担体イオンがナトリウムイオンである場合に使用可能な固体電解質としては、アルミナ(例えば、次式： $Na_2O \cdot nAl_2O_3$ ；で表される組成物。ここで、式中のnは5~11である。)等が例示される。

電荷担体イオンが銀イオンである場合に使用可能な固体電解質としては、 $RbAg_4I_5, Ag_3SBr, AgI$ 等が例示される。また、ヨウ化銀-オキソ酸銀系の銀イオン伝導性ガラスを用いてもよい。具体例としては、 $4AgI-Ag_2Cr_2O_7, 3AgI-Ag_4P_2O_7, 3AgI-Ag_2MoO_4, 3AgI-Ag_2WO_4, 3AgI-$

10

20

30

40

50

Ag_4SiO_4 、 $6\text{AgI} - 3\text{Ag}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ 等が挙げられる。

電荷担体イオンが銅イオンである場合に使用可能な固体電解質としては、 $\text{Rb}_4\text{Cu}_16\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ 、 $\text{Rb}_3\text{Cu}_7\text{Cl}_{10}$ 等が例示される。

【0036】

好ましい一つの態様では、前記電極が、充電時に電荷担体たるカチオンを吸蔵し、放電時には該カチオンを放出する負極として用いられる。かかる態様の電極（負極）を用いて構築された二次電池によると、ここに開示される構成の適用効果が特によく発揮され得る。上記電荷担体カチオンとしてはイオン半径が比較的小さいものが好ましい。特に好ましく選択される電荷担体としてリチウムイオンが挙げられる。

以下、主として電荷担体がリチウムイオンであり、電解質が固体電解質である場合につき説明するが、本発明における電荷担体および電解質をこれらに限定する意図ではない。

【0037】

ここに開示される電極の好適な態様では、該電極が、基材表面から前記固体電解質側に突出して（すなわち、基材表面と非平行であって固体電解質側に向かって立ち上がるように延びて）高配向に配置された多数のカーボンナノチューブ（典型的には直線状）を含む活物質層を備える。上記カーボンナノチューブの配向方向（突出する方向）は、好ましくは、基材表面に対してほぼ垂直な方向である。例えば、上記カーボンナノチューブのうち50%以上（より好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上）の本数が、該基材表面に垂直な方向から45°以下（より好ましくは30°以下、更に好ましくは15°以下）の角度範囲に収まるように配向している活物質層が好ましい。かかる方向に配向した多数のカーボンナノチューブを含む活物質層は、上記基材表面に垂直な方向からの応力（典型的には、活物質層の表面に垂直な方向からの応力）を受けても該カーボンナノチューブが倒れにくい。したがって、該カーボンナノチューブの先端と固体電解質とをより適切に接触させることができる。また、該電極の耐久性に優れる。それらのカーボンナノチューブが基材表面に密集して（高密度に）配置されていることが好ましい。例えば、基材表面におけるカーボンナノチューブの形成密度が凡そ100億～300億本/mm²である活物質層が好ましい。このことによって、さらに良好な接触および/または耐久性が実現され得る。

該カーボンナノチューブの基端（固体電解質側とは反対側の端部）は上記基材に保持されている。該基材のうち少なくとも該構造体を保持する表面が電子伝導性材料により構成されていることが好ましい。上記カーボンナノチューブは、かかる基材に化学結合していてもよく、単に機械的に保持されていてもよい。好ましい一つの態様では、上記カーボンナノチューブの基端が上記基材に化学結合している。

【0038】

上記カーボンナノチューブの内部（中空部）は、該チューブの先端に設けられた貫通孔を経て前記電極の固体電解質側端に至る通路であって電荷担体イオンが通過可能に構成された電荷担体イオン通路を介して、上記電極の固体電解質側端に開放されている。このイオン通路は、前記電荷担体イオンが当該電極の外部から上記イオン通路を通じてカーボンナノチューブの内部に入ること、および、該カーボンナノチューブ内の電荷担体イオンが上記イオン通路を通じて電極の外部に出ることを許容し得る（換言すれば、上記イオン通路を電荷担体イオンが通過し得る）ように構成されている。電極外部からカーボンナノチューブ内部への物質の出入りは、該イオン通路のうち開口サイズが最も小さい部分である篩部の開口サイズ（横断面における開口の大きさ）によって規制される。該篩部におけるイオン通路の開口形状が概ね円形である場合には、その円の直径（すなわちイオン通路の直径）が電荷担体イオンのイオン半径の2倍（例えば、リチウムイオンでは0.146nm）と同等以上であれば該イオンの出入りを許容し得る。円で近似することが困難な開口形状である場合には、該イオン通路の横断面における開口に内接する円の直径を目安として適切な開口サイズを見積もることができる。例えば、該内接円の大きさが電荷担体イオンのイオン半径の2倍と同等以上であれば、該イオンが該開口を通過することができる。

【0039】

10

20

30

40

50

上記篩部の開口サイズは、典型的には、カーボンナノチューブの内径よりも小さいサイズである。例えば、開口サイズの直径が上記内径の凡そ90%以下に相当する篩部とすることができる。該篩部の開口サイズの直径を上記内径の凡そ70%以下としてもよく、凡そ50%以下としてもよい。電荷担体イオン通路の形状が少なくとも上記篩部においてかかる開口サイズに制限されていることにより、例えば、先端が完全に開放されたカーボンナノチューブ（すなわち、上記内径と同じサイズの貫通孔をその先端に有するカーボンナノチューブ）が固体電解質側端面に直接露出した構成（この場合、上記イオン通路は最も狭い部分でもカーボンナノチューブの内径と同じ大きさの開口サイズを有する。）に比べて、電荷担体イオンの収容および/または移動を阻害する要因となり得る物質がカーボンナノチューブの内部に進入する事象を抑制することができる。また、電解質中の電荷担体イオンをカーボンナノチューブの内部へ引き込む方向に強い静電力を働かせることができる。

10

20

30

40

50

【0040】

好ましい一つの態様では、上記篩部の開口サイズが、気体分子の通過を実質的に阻止し得るサイズである。該開口サイズは、少なくとも本発明に係る電極が保存時または使用時（例えば、該電極を用いて電池を構築する過程）において経験することが予定される環境（雰囲気）中の主要成分（典型的には、該環境の全圧に対して10%以上の分圧を占める成分）たる気体分子の通過を実質的に阻止し得るサイズであることが好ましい。例えば、空気中で保存・使用される電極であれば、少なくともその主要成分たる N_2 および O_2 の通過を阻止し得る開口サイズの篩部を備えることが好ましい。例えば、窒素分子のファンデルワールス半径（ここでは該窒素分子を構成する二つの窒素原子が重なる方向から見た場合における半径をいい、窒素原子のファンデルワールス半径と概ね一致する。）の2倍よりも小さな開口サイズとすることが好ましい。

なお、各種イオンのイオン半径の値としては、公知文献に記載された値またはその記載から公知の方法により算出される値を採用することができる。各種原子または分子のファンデルワールス半径についても同様である。

【0041】

好ましい他の一つの態様では、上記篩部の開口サイズが、当該電極を用いて構築される固体電解質二次電池に具備される固体電解質の電極側端における電荷担体イオン伝導面の間隔に対応する格子定数よりも大きなサイズである。上記電荷担体イオン伝導面の間隔または格子定数の値としては、公知文献に記載された値またはその記載から公知の方法により算出される値を採用することができる。例えば、 Li_3N のリチウムイオン伝導面の格子定数として0.388nmを、 α -アルミナのナトリウムイオン伝導面の格子定数として1.13nmを、 $RbAg_4I_5$ の銀イオン伝導面の格子定数として1.124nmを、 β - AgI の銀イオン伝導面の格子定数として0.504nmを、 $Rb_4Cu_{16}I_7Cl_{13}$ の銅イオン伝導面の格子定数として1.002nmを採用することができる。

【0042】

なお、上記篩部の開口サイズを把握する方法としては、(a)篩部を構成する構造体（カーボンナノチューブの先端キャップ部、多孔質膜等）を透過型電子顕微鏡、トンネル顕微鏡等により観察する方法；(b) N_2 吸着法による比表面積を測定する方法；および、(c)電気化学的手法により電気二重層容量を測定する方法；等を例示することができる。

【0043】

上記開口サイズの篩部を備える二次電池用電極の一態様として、上記篩部がカーボンナノチューブ先端のキャップ部である例につき、図1および図2（電池を構成した状態の例）に示す模式図を参照しつつ、該電極の構成および上記篩部の機能を説明する。本例における電荷担体イオンはリチウムイオンである。

図2に示すように、電極130は、基材30の表面にほぼ垂直な方向に高度に配向した多数のカーボンナノチューブ20を含むカーボンナノチューブ層10を備える。基材30は、カーボンナノチューブ20が形成されている側の表面に形成されたグラファイト層32と、その下方にあるSiC層34とを有する。かかる構成の電極130によると、グラ

ファイト層 32 の電子伝導性を利用して、充電電流の供給および放電電流の取り出しを適切に行うことができる。このような構成の電極 130 は、例えば、SiC の表面分解を利用する上記方法を適用して好適に製造され得る。

【0044】

カーボンナノチューブ層 10 を構成するカーボンナノチューブ 20 は、ほぼ同径に延びた筒状部 21 と、該筒状部に続いて形成されチューブ 20 の先端を閉じるように次第に縮径するキャップ部 23 とを有する。この電極 130 を用いて構築される二次電池（例えば固体電解質二次電池）では、図 2 に示すように、カーボンナノチューブ 20 の先端（キャップ部 23）を電解質（例えば固体電解質）110 に接触させて（典型的には、固体電解質 110 に押圧されるようにして）、電極 130 と電解質 110 とが配置される。カーボンナノチューブ 20 の内部は、キャップ部 23 に設けられた貫通孔 22 を通じて電解質 110 側に開放されている。本例ではこの貫通孔 22 によって電荷担体イオン通路が構成されている。したがって、該貫通孔 22 を有するキャップ部 23 が篩部として機能する。貫通孔 22 の開口サイズは、リチウムイオン 1 が通過可能であり且つ気体分子 2 は通過できないサイズである（図 1 参照）。典型的には、該貫通孔 22 のサイズが、リチウムイオン 1 のイオン半径の二倍よりも大きく且つ気体分子 2 のファンデルワールス半径の二倍よりも小さいサイズである。かかるサイズの貫通孔 22 を有するキャップ部 23 を備えたカーボンナノチューブ 20 によると、充電時の静電力等によってカーボンナノチューブ 20（特に、電解質 110 側に位置する先端すなわちキャップ部 23）に引き付けられるリチウムイオン 1 を、該チューブ 20 の内部 24 へと容易に進入させることができる。

10

20

【0045】

一方、上述のように貫通孔 22 の開口サイズは気体分子 2 が通過できないサイズに規定されているので、気体分子 2 その他の異物（例えば電解質。一般に電解質の構成成分は気体分子よりもサイズが大きい。）が貫通孔 22 からカーボンナノチューブ 20 の内部 24 に紛れ込むことが回避される。すなわち、貫通孔 22 のサイズを利用してリチウムイオン 1 と気体分子 2 その他の異物とを篩い分けることにより、カーボンナノチューブ 20 の内部 24 を上記異物が実質的に存在しない状態に維持することができる。このことによって、上記異物がカーボンナノチューブ内部の一部空間を占有してリチウムイオンの収容および/または移動を阻害することが防止または抑制される。かかる構成の電極（典型的には負極）130 によると、リチウムイオン 1 の吸蔵および放出をより適切に行うことができる。その結果、該電極 130 を用いて構築された二次電池において、例えば、電池容量の向上、内部抵抗の低減および耐久性（サイクル特性等）の向上、のうち少なくとも一つの効果が実現され得る。

30

40

【0046】

かかる態様の二次電池用電極（例えば、固体電解質二次電池用電極）により優れた効果が奏される様子を、図 6 および図 7 を参照しつつさらに説明する。すなわち、図 6 (a) に模式的に示されるようにカーボンナノチューブ 20 の先端（電解質側端）に該チューブの内径よりも小さいサイズの貫通孔 22 を有するキャップ部 23 を備える態様の電極では、図 7 (a) に模式的に示されるようにカーボンナノチューブ 20 の先端が完全に開放された態様の電極（参考例）に比べて、該チューブ先端により多くの電子 3（リチウムイオン 1 とは反対極性である。）が存在する。このことによって、図 6 (a) に示される例によると、カーボンナノチューブ 20 の先端に設けられた貫通孔 22 を篩として、該チューブ先端に図 7 (a) に比べてはるかに強い静電力が生じるので、外部にあるリチウムイオン 1 はカーボンナノチューブ 20 に向かう強い慣性力を持ち、カーボンナノチューブ 20 の内部に飛び込むことができる。なお、図 6 (b) および図 7 (b) は、それぞれ、図 6 (a) および図 7 (a) に示す電極におけるカーボンナノチューブ 20 の長手方向の位置（横軸）と、当該位置における静電力（静電力分布）との関係を示したモデル図である。カーボンナノチューブの内部は電場 0 の空間であるので（ファインマン物理学電磁気学編参照）、その両終端部の極く近傍を除き静電力は 0 になる。また、図 6 (c) および図 7 (c) は、それぞれ、図 6 (a) および図 7 (a) に示す電極におけるカーボンナノチュ

50

ープ20の長手方向の位置(横軸)と、当該位置の体積(空間体積)あたりに存在するリチウムイオンの量(リチウムイオン濃度)との関係を模式的に示したモデル図である。リチウムイオン1の濃度は、カーボンナノチューブ20の内部ではその両終端部の極く近傍を除いて均一となる。図6(a)に示す例において、貫通孔22の開口サイズが気体分子の透過を阻止するサイズに規定されている場合には、図示するように、カーボンナノチューブ20の外部(図中、網掛けで示す部分)に気体(例えば空気)が存在していても、カーボンナノチューブ20の内部24は気体分子が存在しない空間(典型的には、グラファイトやハードカーボンの結晶格子間と同様に、電池反応に伴って出入りするリチウムイオン1を除けば何もない空間)とすることができる。当該空間の内部で電荷担体たるリチウムイオン1が等電位な状態にあることによって、上述の効果が発揮されるものと考えられる。これに対して図7(a)に示す例では、カーボンナノチューブ20の先端が大きく開放されているため、該チューブの内部24にも気体分子が入り込んでしまう。

上記理論は、カーボンナノチューブが対極に向かって略垂直に配向している場合に限定されることなく成立し得る。また、上記電解質が固体電解質である場合には、一般に固体電解質のイオン伝導度は液状の電解質に比べて著しく低いことから、対極に向かって略垂直に配向したカーボンナノチューブの先端に貫通孔が設けられた構成によると、特に良好な電池性能を示す固体電解質二次電池が実現され得る。

【0047】

電荷担体がリチウムイオンである場合について、篩部の開口サイズの具体的な好適範囲およびその決定方法の好適例を説明する。

すなわち、リチウムイオンを電荷担体とする二次電池(例えば、固体電解質型のリチウムイオン二次電池)の構築に用いられる二次電池用電極(典型的には負極)では、篩部の開口サイズ(上記で例示した構成の電極130では貫通孔22の開口直径)を例えば凡そ1nm以下とすることができる。該開口サイズを凡そ0.5nm以下としてもよい。かかる開口サイズとすることにより、カーボンナノチューブの内部にリチウムイオンが出入りするのを許容し、且つ、該内部に異物(電解液の構成成分、固体電解質に由来する無機粒子等)が進入することを抑制することができる。

上記篩部の開口サイズを凡そ0.33nm以下とすることが好ましい。かかる開口サイズとすることにより、カーボンナノチューブの内部に N_2 および O_2 が進入することを適切に阻止することができる。例えば、この電極を大気中で取り扱う(典型的には、保存、使用等を行う)場合にも、該大気中の N_2 や O_2 がカーボンナノチューブの内部に取り込まれてリチウムイオンの収容または移動を妨げる事象が回避される。したがって、該電極を用いて構築されたリチウムイオン二次電池において、より高い効果が実現され得る。

さらに、上記篩部の開口サイズを凡そ0.29nm以下としてもよい。上記リチウム二次電池の使用時において該電池内に水分が存在すると、電池の使用に伴って(例えば充電時の還元電位により)該水分が還元されて H_2 が発生し得るところ、篩部の開口サイズを上記範囲とすることにより、カーボンナノチューブ内部への N_2 および O_2 の進入のみならず、 H_2 の進入をも適切に阻止することができる。したがって、該電極を用いて構築されたリチウムイオン二次電池において、より高い効果が実現され得る。

【0048】

一方、篩部の開口サイズが小さすぎると、リチウムイオンが該篩部を通過(通り抜け)できないか、あるいは該通過に対する障壁が大きくなり、このことが充電に要するエネルギーに反映されて、より高い充電電圧を要するようになる。該充電電圧がリチウム金属の析出電圧を上回ると、リチウムイオンが開口部から前記構造体の内部に進入する代わりに、該構造体の表面で金属リチウムとして析出してしまふ。すると、負極に金属リチウムを用いる金属リチウム二次電池の場合と同様に、リチウムデンドライトの発生により充放電の繰り返しができなくなる。したがって、リチウムイオンの出入り(通過)を許容するために、開口部のサイズは少なくとも0.146nm(イオン半径の二倍)以上とすることが適当である。リチウムイオンをより容易に通過させる(該通過に対する障壁を小さくする)という観点からは、該開口部のサイズを0.15nm以上とすることが好ましい。

【0049】

上述のような機能（すなわち篩い分け機能）を発揮し得る限り、篩部としてのキャップ部に設けられた貫通孔（電荷担体イオン通路）の数は特に制限されず、各カーボンナノチューブが一つまたは二つ以上の貫通孔を通じて開放されたものであり得る。

なお、ここでは電荷担体がリチウムイオンである場合について説明したが、他の電荷担体イオンについても同様にして（例えば、電荷担体イオンのイオン半径、気体分子のファンデルワールス半径等に基づいて）、上記篩部の開口サイズの好ましい範囲を決定することができる。

【0050】

カーボンナノチューブ先端のキャップ部に貫通孔を形成する方法としては、例えば以下の方法を採用することができる。一般にカーボンナノチューブは、グラファイト構造の外壁が円筒形（チューブ状）に成長することにより形成される。通常は、該円筒の先端部が閉じた状態でカーボンナノチューブが成長するため、製造されたままのカーボンナノチューブは電荷担体イオンの出入りが可能な開口部をもたない閉カプセル型の構造体となっている。上記閉じた先端部（すなわちキャップ部）は、6員環のみからなる通常の（円筒部の）グラファイト構造とは異なり、一部に5員環を含むグラファイト構造によって形成されている。該5員環は6員環に比べて相対的に不安定である。この性質を利用して、該カーボンナノチューブを高温の酸化性雰囲気（典型的には大気雰囲気）に曝す酸化処理を行うことにより、5員環を構成する炭素原子を優先的に酸化して該カーボンナノチューブから除去する（蒸発させる）ことができる。このことにより、該5員環のあった位置に貫通孔を形成することができる。上記酸化処理を行う条件（例えば、温度、時間、酸化雰囲気ガス組成等のうちまたは二以上の条件）を設定することにより、所望する開口サイズの貫通孔を形成することができる。

なお、具体的な好ましい酸化処理条件は、処理対象となるカーボンナノチューブの性状等により異なり得る。したがって特に限定するものではないが、上述した適切な大きさの開口部が形成されるようなカーボンナノチューブの酸化処理条件は、例えば、大気雰囲気中、500～1000（より好ましくは600～800）の範囲から選択される加熱温度と、0.2分～120分（より好ましくは0.5分～60分）の範囲から選択される加熱時間との組み合わせであり得る。

【0051】

カーボンナノチューブのキャップ部に貫通孔を形成する他の方法としては、該キャップ部に含まれる5員環を電気化学反応により酸化し、炭酸ガスとして除去する方法が挙げられる。6員環と5員環とでは電気化学的な電極反応電位が異なる。かかる性質を利用して所定のサイズの貫通孔を精度よく形成することができる。この方法は、例えば、上記キャップ部にある一つの5員環のみを除去するような制御を行う場合にも好適に採用することができる。

あるいは、上記貫通孔の形成方法として、レーザ加熱、プラズマエッチング、CVD（Chemical Vapor Deposition）、PVD（Physical Vapor Deposition）等の、各種材料の微細加工に用いられる従来公知の方法を適宜選択して用いてもよい。過酸化剤のような強酸化剤を含む溶液を用いて湿式エッチングを行う方法も採用可能である。これらのうち二以上の方法を組み合わせて行ってもよく、いずれかの方法を繰り返し行ってもよい。

【0052】

ここに開示される技術において活物質層（典型的にはカーボンナノチューブ層）を構成するカーボンナノチューブは、外壁が単層のグラファイト構造（グラフェンシート）からなるカーボンナノチューブ（単層カーボンナノチューブ）であってもよく、外壁が多層（例えば2～10層）のグラファイト構造からなるカーボンナノチューブ（多層カーボンナノチューブ）であってもよい。耐久性（例えば、電荷担体イオンが開口部を繰り返し出入りすることに対する耐久性）の観点からは多層カーボンナノチューブのほうが有利である。また、より高い電子伝導性を有することから、グラファイト構造においてカーボンがア

10

20

30

40

50

ームチェア型に配列しているカーボンナノチューブ（アームチェア型のカーボンナノチューブ）が好ましい。

【0053】

カーボンナノチューブの直径は、上記貫通孔を通じてその内部への電荷担体イオンの出入りを可能とする直径であればよく、特に限定されない。電荷担体イオンを体積効率よく吸蔵するという観点からは、カーボンナノチューブの内径（中空部の直径）は大きいほうが有利である。例えば、内径が凡そ1 nm以上（典型的には、凡そ1 nm～20 nm）のカーボンナノチューブが好ましい。カーボンナノチューブの強度と上記体積効率とのバランス等を考慮して、通常は、内径が凡そ2 nm～10 nm（例えば5 nm程度）のカーボンナノチューブが適当である。該カーボンナノチューブの長さは特に限定されないが、通常は凡そ0.1 μm～50 μm（例えば0.3 μm～5 μm）程度の長さが好ましい。

10

【0054】

ここに開示される電極の好ましい一つの態様では、上記活物質層が、炭化ケイ素（SiC）の表面分解を利用して形成されたカーボンナノチューブ層である。この表面分解法は、SiC基材の表面部からケイ素原子（Si）を除去して該基材上にカーボンナノチューブを成長させるものであって、例えば、SiC結晶を減圧下において該SiC結晶からケイ素原子が失われる程度の温度に加熱するか、あるいはSiC結晶をケイ素原子の除去を促進し得るガス（COガス、CO₂ガス、フッ素ガス、CF₄ガス、酸素ガス、水蒸気等）が存在する雰囲気下で該SiC結晶からケイ素原子が失われる程度の温度に加熱することにより実施することができる。

20

上記構成の電極の好適な製造方法として、炭化ケイ素（SiC）基材を用意すること；該炭化ケイ素基材を表面分解させて該基材表面にカーボンナノチューブ層を形成すること；および、該層を構成するカーボンナノチューブの先端（電解質側端、すなわち基材とは反対側の端部）に貫通孔を形成すること；を包含する製造方法が例示される。上記貫通孔の形成方法としては、上述したいずれかの貫通孔形成方法（例えば、酸化性雰囲気中で加熱する方法、電気化学的に酸化する方法等）を適宜採用することができる。かかる方法によると、基材表面にカーボンナノチューブが高配向かつ高密度（高密度）で配置された活物質層（カーボンナノチューブ層）が製造され得る。

【0055】

なお、上記表面分解法に使用するSiC基材は、SiC単結晶からなるものであってもよく、多結晶であってもよい。該基材を構成するSiCの結晶構造は、型（-SiC）であってもよく、型（-SiC）であってもよい。あるいは、これらの結晶構造が混在していてもよい。例えば、-SiCの（0001）面および/または-SiCの（111）面が露出したSiC基材を好ましく使用し得る。かかる結晶面は、該結晶面にほぼ垂直な方向によく配向したカーボンナノチューブを形成するのに適している。

30

また、例えば鉄等の金属を種結晶としてカーボンナノチューブを成長させる場合には、該カーボンナノチューブはランダムな方向に成長する（配向性を示さない、あるいは配向性に乏しい）。上述のような表面分解法によって高配向で成長したカーボンナノチューブは、ランダムに成長したカーボンナノチューブに比べてカーボンナノチューブの体積密度（体積当たりの本数）を向上させやすいという点で有利である。

40

【0056】

ここに開示される電極は、各種二次電池（例えば固体電解質二次電池）の電極またはその構成材料として用いることができる。ここに開示される二次電池は、上述したいずれかの電極を正極および負極の少なくとも一方に用いて構築されたものであり得る。好ましい一つの態様では、該二次電池が、上記電極を負極に用いて構築されたリチウムイオン二次電池（例えば、固体電解質型のリチウムイオン二次電池）である。かかる態様の二次電池において正極に用いられる正極活物質としては、リチウムイオンを電荷担体とする従来の二次電池で用いられているものと同様の組成の活物質であればよく、特定の種類の活物質に限定されない。一般的な固体電解質型のリチウムイオン二次電池または非水電解液型のリチウムイオン二次電池に用いられる層状構造またはスピネル構造のリチウム複合酸化物

50

等を好ましく用いることができる。例えば、リチウムコバルト系複合酸化物（典型的には LiCoO_2 ）、リチウムニッケル系複合酸化物（典型的には LiNiO_2 ）、リチウムマンガン系複合酸化物（典型的には LiMn_2O_4 ）等を、ここに開示されるリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いることができる。

【0057】

かかる構成を備える固体電解質型リチウムイオン二次電池の一構成例を図3に示す。この図に示す二次電池100は、固体電解質（例えば Li_3N ）112を挟んで対向配置された正極120および負極130を備える。正極120は、導電性基材（正極集電体、例えばアルミニウム箔）124と、該基材に保持された正極活物質（例えばコバルト酸リチウム）126とを有する。負極130は、基材30と炭化ケイ素の表面分解によって該基材の表面に形成されたカーボンナノチューブ層10とを有する。基材30は、カーボンナノチューブ層10の形成に使用された炭化ケイ素板に由来するSiC層34と、その表面に形成されたグラファイト層32とを含む。

カーボンナノチューブ層10は、高配向にかつ密集して形成された多数のカーボンナノチューブを含む。それらのカーボンナノチューブは、図2に示すカーボンナノチューブ20と同様に、基材30の表面に対してほぼ垂直に配向しており、その先端（固体電解質側端）のキャップ部23に所定の開口サイズの貫通孔22（例えば、直径が Li_3N の格子定数（ 0.388nm ）よりも大きく且つ 0.5nm 以下であるほぼ円形の貫通孔）が形成された構造を有する。上記多数のカーボンナノチューブの長さはよく揃っている。その結果、それらのカーボンナノチューブの先端は、基材30の表面から上記カーボンナノチューブの長さに対応する距離だけ離れた仮想的な平面であって該基材30の表面とほぼ平行な平面上（負極130の固体電解質側端に相当する。）によく揃って位置している。したがって、カーボンナノチューブ層10を構成するカーボンナノチューブの配向方向は、固体電解質112の表面（負極側表面）に対してもほぼ垂直である。

【0058】

固体電解質112は、そのリチウムイオン伝導面と上記カーボンナノチューブの配向方向とがほぼ平行になるように（例えば、 Li_3N のc軸方向がカーボンナノチューブの配向方向とほぼ直交するように、換言すれば基材30の表面とほぼ平行になるように）配置されていることが好ましい。例えば、該イオン伝導面とカーボンナノチューブの配向方向とのなす角度が凡そ 10° 以下となるように配置されることが好ましく、該角度を凡そ 5° 以下とすることがより好ましく、該角度を実質的に 0° とすることがさらに好ましい。このことによって、図2に示す例と同様に、充電時には固体電解質112のリチウムイオン伝導面に沿って移動する電荷担体イオン（ここではリチウムイオン）1をカーボンナノチューブ20の先端に設けられた貫通孔22から該チューブ20の内部24へと効率よく進入（吸蔵）させることができ、また放電時には該イオン1を貫通孔22から固体電解質112へと効率よく放出（脱離）させることができる。なお、ここに開示される電極の活物質層（典型的にはカーボンナノチューブ層）において充電時に電荷担体イオンが収容される箇所はカーボンナノチューブの内部に限定されず、例えば図2に示されるように、隣接するカーボンナノチューブ20の外壁間にも電荷担体イオン1が収容されてよい。特に限定するものではないが、電池の小型化および性能向上（例えば内部抵抗の低減）の観点から、通常は両極120, 130間に配置される固体電解質112の厚みを凡そ $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 程度とすることが適当であり、この厚みを凡そ $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。

【0059】

ここに開示される技術には、図1および図2に示すようにカーボンナノチューブ先端のキャップ部が篩部として機能するタイプの電極および該電極を用いて構成された二次電池のほか、例えば、カーボンナノチューブ層の電解質側表面に設けられた多孔質膜が篩部として機能するタイプの電極および該電極を用いて構成された二次電池も含まれ得る。上記多孔質膜が篩部として機能するタイプの二次電池用電極の一態様例につき、図4を参照しつつ説明する。本例における電荷担体イオンはリチウムイオンである。

10

20

30

40

50

【0060】

図4に示すように、電極（典型的には負極）130は、図示しない基材（例えば、図2と同様にグラファイト層32とSiC層34とを有する基材）の表面にほぼ垂直な方向に高度に配向した多数のカーボンナノチューブ20を含むカーボンナノチューブ層10を備える。本例のカーボンナノチューブ20は、先端のキャップ部（図1参照）に相当する部分が除去されていることにより、筒状部21の先端（電解質側端）がほぼ完全に開放されている。そして、その開放端（すなわち、筒状部21の内径とほぼ同じサイズの貫通孔22）を覆うようにして電子伝導性の無機多孔質膜40が形成されている。この電子伝導性多孔質膜40は多数の孔（開口）42を有する。それらの孔42の平均開口サイズ（平均孔径）は、カーボンナノチューブ20の内径（すなわち、本例ではカーボンナノチューブ20の先端における開口の大きさ）よりも小さく且つリチウムイオン1が通過可能なサイズである。該電子伝導性多孔質膜40の平均孔径は、例えば凡そ0.15~0.33nmの範囲（より具体的には、例えば凡そ0.3nm）であり得る。このような孔径を有する電子伝導性多孔質膜40によると、該多孔質膜40の電解質側表面に接して配置された電解質（固体電解質であってもよく、液状の電解質であってもよい。）110から孔42および貫通孔22を通じてカーボンナノチューブ20の内部24にリチウムイオン1が出入りすることを許容するとともに、N₂やO₂等の気体分子がカーボンナノチューブ20の内部24に進入することを回避することができる。また、電解質中の電荷担体イオンをカーボンナノチューブの内部へ引き込む方向に強い静電力を働かせることができる。

10

【0061】

なお、上述した好ましい開口サイズ（平均孔径）を有する多孔質膜40としては、例えば、アモルファス酸化ケイ素膜、パラジウム（Pd）合金膜等の無機多孔質膜、ポリイミド膜、ポリスルホン膜（ポリスルホン改質膜）等の有機高分子多孔質膜等のような、気体分離膜（例えば水素（H₂）分離膜）の分野において周知または慣用の各種多孔質膜を好ましく利用することができる。通常は、この多孔質膜の厚さを凡そ0.01μm~1μm程度とすることが適当であり、凡そ0.01μm~0.1μm程度とすることが好ましい。導電性を有する多孔質膜（典型的には、導電性材料からなる多孔質膜）を好ましく採用し得る。かかる導電性（電子伝導性）多孔質膜の一つの好適例として、グラファイト構造を有する炭素質膜（典型的にはグラファイト膜）が挙げられる。例えば、グラファイトの（002）面の層間を、リチウムイオン（電荷担体イオン）は通過可能であり且つ気体（典型的には気体分子）の通過を阻止するサイズの篩部貫通孔として利用することができる。活物質層（典型的にはカーボンナノチューブ層）の表面に上記多孔質膜を作製（製膜）する方法は特に制限されず、気体分離膜等の分野において周知または慣用の手法を適宜採用することができる。

20

30

【0062】

以下、本発明に関連する実験例について説明する。

6H-SiC単結晶基材の（0001）面（以下、「C面」ともいう。）に鏡面研磨を施した。これを10mm×10mmに切り出して、裏面（すなわち（0001）面）から50μの厚さまで薄片化することにより試験片1を用意した。また、CVD法で成長させた（111）面配向の3C-SiC配向性多結晶基材のC面に鏡面研磨を施した後、試験片1と同様に切り出しおよび薄片化を行って試験片2を用意した。

40

【0063】

これら試験片1, 2のそれぞれを、アセトン中で10分間、次いでエタノール中で10分間の超音波洗浄を行った。それらの試験片を、研磨面を上にして真空炉内にセットし、 1×10^{-2} Torr（約1.3Pa）の真空中において昇温速度15 /分で1900まで昇温し、引き続き1900にて40時間加熱した。その結果物を厚み方向に切断した断面を透過型電子顕微鏡により観察したところ、いずれの試験片についても、上記研磨面の表面全体にわたって長さ約5μmのカーボンナノチューブが密に形成されていた。それらのカーボンナノチューブは、前記表面に垂直方向に極めてよく配向して成長していた。すなわち、上記研磨面の表面全体にわたって厚さ約5μmのカーボンナノチューブ層が

50

形成されていた。また、該カーボンナノチューブ層の下部（基材側）には、厚さ約45 μmにわたって、サイズ50～100 μm程度の結晶子が配向性をもって粗に配置された構造を有するグラファイト層が形成されていた。

【0064】

続いて、このようなカーボンナノチューブ層が形成された試験片1, 2を高温の酸化性雰囲気曝す酸化処理を行うことにより、該層を構成するカーボンナノチューブの先端に貫通孔を形成した。すなわち、カーボンナノチューブ層が形成された面を上にして、各試験片を所定温度に加熱された大気炉中で所定時間加熱した。このときの加熱温度は620から800の範囲から選択し、加熱時間は0.5分から20分の間から選択した。そして、加熱温度と加熱時間との組み合わせ（すなわち酸化処理条件）を種々変更して、それらの条件が上記貫通孔のサイズに与える影響を調べたところ、上記範囲から選択される加熱温度および加熱時間の組み合わせにより、カーボンナノチューブの先端部（キャップ部）に形成される貫通孔の開口サイズを直径0.2 nm～5 nm程度の範囲で調節し得ることが確認された。この結果は、上記加熱温度と加熱時間との適切な組み合わせによって、リチウムイオン二次電池用負極として好適なサイズの貫通孔（例えば、開口直径が0.15 nm以上1 nm以下の開口部）をカーボンナノチューブの先端部に的確に形成し得ることを支持するものである。

10

【0065】

上記実験例により得られた、先端に貫通孔が形成されたカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡（TEM）による観察像を図5に示す。この図5は、上記酸化処理条件を620、10分間として得られたカーボンナノチューブを示すTEM像である。カーボンナノチューブの一方の端部（最先端からやや下がった部分であって、チューブの径が細くなり始める部分）に、直径約0.5 nmの孔が開いている（矢印で示す部分）ことがわかる。このようなサイズの貫通孔を有するカーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブ層は、リチウムイオン二次電池用負極の活物質層として好適に機能し得る。

20

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】本発明の一態様に係る二次電池用電極の構造を示す模式的断面図である。

【図2】本発明の一態様に係る二次電池用電極の構造とその使用状態を示す模式的断面図である。

30

【図3】本発明に係る二次電池用電極を負極に用いて構築された固体電解質二次電池の一構成例を示す模式的断面図である。

【図4】本発明の他の態様に係る二次電池用電極の構造を示す模式的断面図である。

【図5】先端に貫通孔が形成されたカーボンナノチューブを示すTEM像である。

【図6】本発明の一態様に係る二次電池用電極の構造と働きを模式的に示す説明図である。

【図7】参考例に係る二次電池用電極の構造と働きを模式的に示す説明図である。

【符号の説明】

【0067】

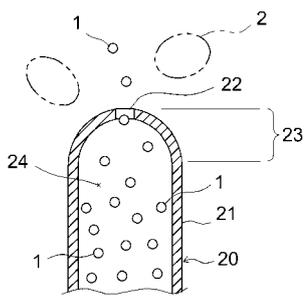
- 1 リチウムイオン（電荷担体イオン）
- 10 カーボンナノチューブ層（活物質層）
- 20 カーボンナノチューブ（カプセル型構造体）
- 21 筒状部
- 22 貫通孔（電荷担体イオン通路）
- 23 キャップ部（篩部）
- 30 基材
- 40 多孔質膜（篩部）
- 42 孔（電荷担体イオン通路）
- 100 二次電池
- 110 電解質

40

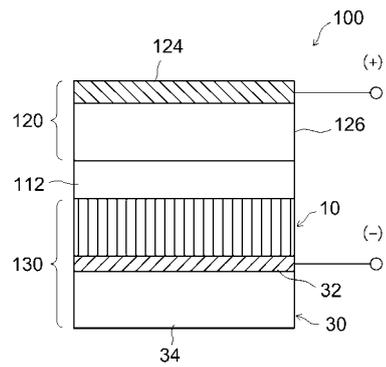
50

- 1 1 2 固体電解質（電解質）
- 1 2 0 正極
- 1 3 0 負極（二次電池用電極）

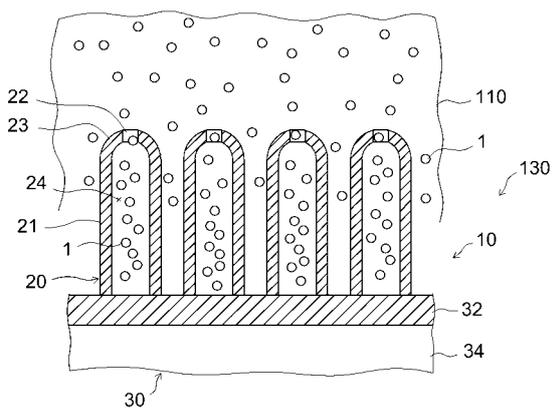
【 図 1 】



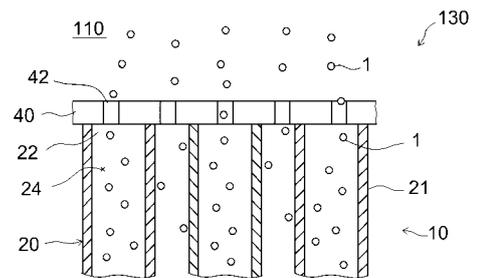
【 図 3 】



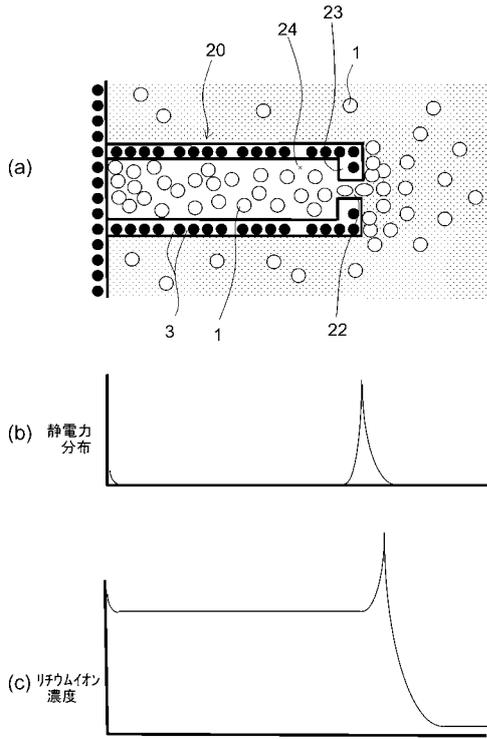
【 図 2 】



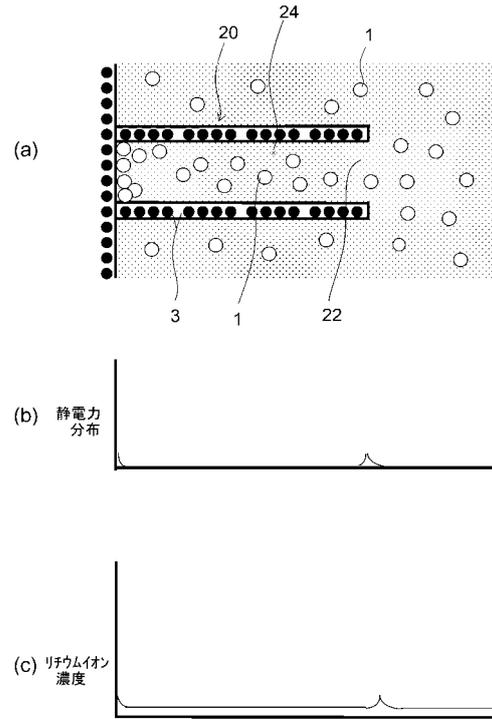
【 図 4 】



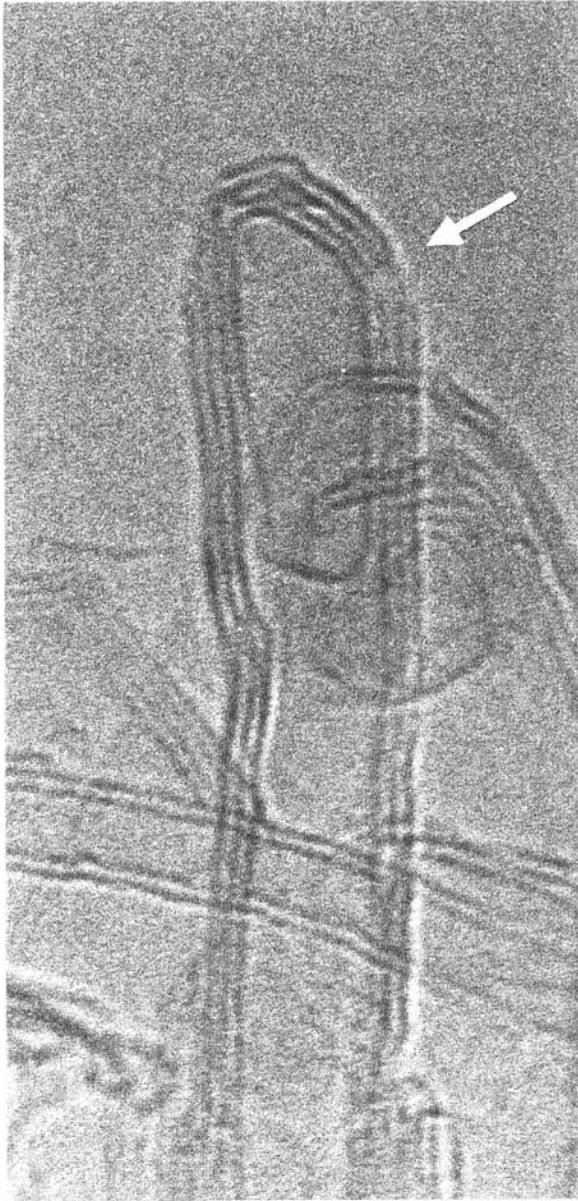
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 5 】



5nm

フロントページの続き

(72)発明者 楠 美智子

愛知県名古屋市熱田区六野二丁目4番1号 財団法人ファインセラミックスセンター内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ12 AK03 AL06 AM11 AM12 AM13 DJ08 EJ04

5H050 AA08 AA15 BA15 BA17 BA18 CA08 CB07 FA09 FA10 FA13

FA18 HA06