

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4980052号
(P4980052)

(45) 発行日 平成24年7月18日 (2012. 7. 18)

(24) 登録日 平成24年4月27日 (2012. 4. 27)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 4/13 (2010. 01)	HO 1 M 4/02	1 O 1
HO 1 M 4/131 (2010. 01)	HO 1 M 4/02	1 O 2
HO 1 M 4/139 (2010. 01)	HO 1 M 4/02	1 O 8
HO 1 M 4/1391 (2010. 01)	HO 1 M 4/02	1 O 9
HO 1 M 4/66 (2006. 01)	HO 1 M 4/66	A
請求項の数 17 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-508555 (P2006-508555)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成17年5月17日 (2005. 5. 17)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2006-527461 (P2006-527461A)		大韓民国・ソウル・150-721・ヤン
(43) 公表日	平成18年11月30日 (2006. 11. 30)		グデウングポグ・ヨイドードング・20
(86) 国際出願番号	PCT/KR2005/001442	(74) 代理人	100075812
(87) 国際公開番号	W02005/112151		弁理士 吉武 賢次
(87) 国際公開日	平成17年11月24日 (2005. 11. 24)	(74) 代理人	100091487
審査請求日	平成17年12月6日 (2005. 12. 6)		弁理士 中村 行孝
(31) 優先権主張番号	60/571, 842	(74) 代理人	100094640
(32) 優先日	平成16年5月17日 (2004. 5. 17)		弁理士 紺野 昭男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100107342
(31) 優先権主張番号	10-2005-0041033		弁理士 横田 修孝
(32) 優先日	平成17年5月17日 (2005. 5. 17)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 電極及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 電極基材と；
- b) 活物質と；
- c) 導電材と；

d) 前記電極基材に活物質及び導電材を付着する高分子電解質とを含み、前記電極は電極基材の表面に高分子電解質によって付着された活物質層及び導電材層を含み、前記活物質層は10nm乃至10μmの厚さを持ち、前記導電材層は10nm乃至5μmの厚さを持つ、リチウム二次電池用電極。

【請求項 2】

前記高分子電解質は、

- i) 水溶性高分子と；
- ii) 陽イオンで帯電された高分子電解質と；
- iii) 非帯電水溶性巨大分子と；
- iv) 陰イオンで帯電された高分子からなる群より選択される1種以上の高分子物質である、請求項1に記載の電極。

【請求項 3】

i) 前記水溶性高分子はゼラチン、特定数のアンモニウム基を有するポリアクリレート及びアルブミンからなる群より選択される1種以上であり、

- ii) 前記陽イオンで帯電された高分子電解質は各種アクリルアミド若しくは塩を有す

る各種メタクリレートの共重合体からなる群より選択される1種以上であり、

iii) 前記非帯電水溶性巨大分子はポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールエーテル、エピクロロヒドリンイミダゾール付加物、ポリビニルイミダゾール、寒天、澱粉、ペクチン、及びデキストランからなる群より選択される多糖類、及びアルギン酸などのようなシュガーポリマーからなる群より選択される1種以上であり、

iv) 前記陰イオンで帯電された高分子はカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、アルギン酸のナトリウム塩、マンヌロン酸とグルクロン酸の共重合体、及びポリアクリル酸及びリン酸ポリビニルなどのようなポリカルボン酸のアルカリ塩からなる群より選択される1種以上である、請求項2に記載の電極。

10

【請求項4】

前記活物質層及び導電材層は少なくとも1回交互に配列された形態である、請求項1に記載の電極。

【請求項5】

- a) 電極基材と；
- b) 活物質と；
- c) 導電材と；

d) 前記電極基材に活物質及び導電材を付着する高分子電解質とを含む電極であって、前記電極は電極基材の表面に高分子電解質によって付着された、活物質と導電材の混合層を含み、前記活物質と導電材の混合層は10nm乃至10μmの厚さを持つ、リチウム二次電池用電極。

20

【請求項6】

前記電極基材はステンレススチール、銅、チタン、アルミニウム及びITOからなる群より選択される1種以上を含む集電体である、請求項1又は5に記載の電極。

【請求項7】

前記活物質はチタン酸リチウム、コバルト酸リチウム(Li₄Ti₅O₁₂)、及びマンガン酸リチウムからなる群より選択される1種以上である、請求項1又は5に記載の電極。

【請求項8】

前記導電材はカーボンブラック及び活性炭素からなる群より選択される1種以上である、請求項1又は5に記載の電極。

30

【請求項9】

前記電極は基板誘導凝固(SIC)コーティング法によって製造されるものである、請求項1又は5に記載の電極。

【請求項10】

a) 第1溶媒と高分子電解質を含む前処理溶液で電極基材の表面を処理する段階と；
 b) 前記表面処理された電極基材を i) 活物質、導電材又はこれらの混合物、ii) 第2溶媒、iii) 界面活性剤、及びiv) 電解質を含む分散液で処理する段階とを含む S I C コーティング法を利用したリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項11】

前記電極基材はステンレススチール、銅、チタン、アルミニウム及びITOからなる群より選択される1種以上である、請求項10に記載の電極の製造方法。

40

【請求項12】

前記活物質はチタン酸リチウム、コバルト酸リチウム、及びマンガン酸リチウムからなる群より選択される1種以上である、請求項10に記載の電極の製造方法。

【請求項13】

前記導電材はカーボンブラック及び活性炭素からなる群より選択される1種以上である、請求項10に記載の電極の製造方法。

【請求項14】

- 前記高分子電解質は、
- i) 水溶性高分子と；

50

ii) 陽イオンで帯電された高分子電解質と；
 iii) 非帯電水溶性巨大分子と；
 iv) 陰イオンで帯電された高分子からなる群より選択される 1 種以上の高分子物質である、請求項 1 0 に記載の電極の製造方法。

【請求項 1 5】

i) 前記水溶性高分子はゼラチン、特定数のアンモニウム基を有するポリアクリレート、及びアルブミンからなる群より選択される 1 種以上であり、

ii) 前記陽イオンで帯電された高分子電解質は各種アクリルアミド若しくは塩を有する各種メタクリレートの共重合体、及び各種アミノアクリレート又はアンモニウム基若しくは置換されたアンモニウム基を有するその他の各種高分子電解質の 4 級生成物からなる群より選択される 1 種以上であり、

iii) 前記非帯電水溶性巨大分子はポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールエーテル、エピクロロヒドリンイミダゾール付加物、ポリビニルイミダゾール、寒天、澱粉、ペクチン、及びデキストランからなる群より選択される多糖類、及びアルギン酸などのようなシュガーポリマーからなる群より選択される 1 種以上であり、

iv) 前記陰イオンで帯電された高分子はカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、アルギン酸のナトリウム塩、マンヌロン酸とグルクロン酸の共重合体、及びポリアクリル酸及びリン酸ポリビニルなどのようなポリカルボン酸のアルカリ塩からなる群より選択される 1 種以上である、請求項 1 4 に記載の電極の製造方法。

【請求項 1 6】

前記前処理溶液は前記高分子電解質を 0 . 0 0 1 重量%乃至 1 0 重量%含むものである、請求項 1 0 に記載の電極の製造方法。

【請求項 1 7】

前記分散液は活物質、導電材又はこれらの混合物 0 . 0 5 g/L乃至 1 0 g/L、界面活性剤 1 0 mM/L乃至 1 0 0 mM/L、及び電解質 0 . 0 1 mole/L乃至 0 . 1 mole/Lを含むものである、請求項 1 0 に記載の電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は電極及びその製造方法に関し、より詳しくは優れた電気化学的性能を示す電極、及び基板誘導凝固 (SIC) コーティング法を利用して活物質と導電材の層を形成する電極の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

電池、スーパーキャパシタ又は燃料電池などのような電気素子は電気化学的反応によって電流を発生させる電極を含んでいる。

通常、電極は正極又は負極の特性を付与する活物質と、導電性を向上させるための導電材を含み、前記活物質と導電材が混合されてバインダーによって集電体に付着された形態を有する。

一般に電極に活物質及び導電材層を形成するには、活物質と導電材をバインダーと共に溶媒に混合してスラリーを製造した後、これを集電体の表面に直接塗布する方法で製造された。

しかし、従来のスラリー塗布方式で製造される電極はバインダーを利用して活物質と導電材を物理的に付着させる方式であるために、バインダー内に埋めこまれる活物質及び導電材が存在し、活物質又は導電材粒子間の接触性が低下して高性能電気素子の開発に適していない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 3】

10

20

30

40

50

本発明はこのような問題点を解決するためのものであって、本発明の目的は、活物質層、導電材層又はこれらの混合層を薄くて均一にコーティングすることによって、優れた電気化学的性能を示す電極を提供することにある。

本発明の他の目的は、基板誘導凝固（以下、‘SIC’と言う）コーティング法を利用して電極基材上に活物質と導電材をコーティングする電極の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

前記目的を達成するために、本発明は、a) 電極基材、b) 活物質、c) 導電材、及びd) 前記電極基材に活物質、及び導電材を付着させる高分子電解質を含む電極を提供する。

10

本発明はまた、SICコーティング法を利用して電極基材の表面上に活物質層、導電材層又は活物質と導電材の混合層をコーティングする段階を含む電極の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0005】

本発明の電極はSICコーティング法で製造されて薄い厚さの活物質、導電材又はこれらの混合物の層を形成することができ、これから製造される電池の特性が優れた長所を有する。

また、SICコーティング法を利用した電極の製造方法は粘度を調節する必要がなく、電極のコーティング厚さを数nmから数 μ m大きさまで自由自在に調節することができ、湿度が統制された雰囲気を要求しないために工程上便利な長所を有する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

以下、本発明をより詳細に説明する。

一般に電気素子に含まれる電極は厚さが薄いほどさらに向上した電気的特性を示す。しかし、電極に含まれる活物質と導電材の量が一定水準を維持しなければならないために、単純に電極の厚さを薄くすることはできず、適正水準の活物質と導電材を含む薄い電極を製造するためには前記活物質と導電材をより精巧にコーティングする方法の開発が必要であった。

【0007】

本発明者らは少量の導電性物質を導入することによって、優れた伝導性を有する複合物質を製造することができるSICコーティング法を提案したことがある。（WO92/00315, “Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 143 (1998) 17”, “Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 168 (2000) 23”, 及び “Proceedings of The 12th International Seminar on Double Layer Capacitors, Florida Educational Seminars Inc. (2002)” 参照）

30

また、US 5, 916, 485 はパウダー状態の不導体又は弱い導体の表面にSICコーティング法を利用して伝導性物質を導入することによって、伝導性物質がコーティングされた伝導性複合体粒子を製造する方法について記載しており、US 5, 705, 219 は不導体基材の表面上にSICコーティング法を利用して伝導性物質をコーティングして印刷回路基板などを製造する方法について記載している。しかし、SICコーティング法を利用して電極基材上に活物質と導電材を層で形成させることによって電極を製造した例はなかった。

40

【0008】

本発明の電極は一般的なスラリーコーティング法で製造された電極と異なって、活物質と導電材層が各々層をなしており、一般的な電極の活物質層より精巧な構造を持つので、薄い厚さでも優れた性能を示す。

【0009】

本発明の電極はa) 電極基材、b) 活物質、c) 導電材、及びd) 前記電極基材に活物質、及び導電材を付着させる高分子電解質を含む。

【0010】

50

前記電極基材は特に限定されないが、通常の電極用集電体であるのが好ましく、チタニウム、アルミニウム、銅、ステンレススチール及び酸化インジウムスズ（ITO）からなる群より選択される1種以上を含む集電体であることがさらに好ましい。また、前記集電体は表面の粗度に制限を受けない。したがって、本発明の電極は粗い表面の集電体と滑らかな表面の集電体を全て電極基材として含むことができる。

【0011】

前記活物質はチタン酸リチウム、コバルト酸リチウム、及びマンガン酸リチウムからなる群より選択される1種以上の活物質であることが好ましく、前記活物質の中でチタニウム、コバルト又はマンガンの一部が他の金属で置換された形態であっても良い。

【0012】

但し、前記活物質は平均粒径10 µm以下の粒子であることが好ましく、平均粒径10 nm乃至1 µmの粒子であることがさらに好ましく、100 nm乃至200 nmの粒子であることが最も好ましい。活物質の平均粒径が10 µmを超える場合にはコーティング効果が減少する。

【0013】

前記導電材は伝導性を持つ微細粉末形態であるのが好ましく、特に限定されないが、カーボンブラック及び活性炭素からなる群より選択される1種以上であるのが好ましい。

【0014】

前記高分子電解質は通常電極の製造に使用されるバインダーとは異なる概念のものであって、電極基材の表面に活物質及び導電材を付着させる役割を果たす。高分子電解質を含む前処理溶液で電極基材の表面を処理すれば、高分子電解質が電極基材の表面で凝固開始剤の役割を果たし、前記高分子電解質と活物質又は導電材の間の分子間力によって活物質及び導電材が電極基材の表面に付着される。したがって、電極基材の表面に付着された高分子電解質と活物質粒子又は導電材の凝固力がコーティング性能を決定する重要な因子である。

【0015】

前記高分子電解質はi) 水溶性高分子、ii) 陽イオンで帯電された高分子電解質、iii) 非帯電水溶性巨大分子、及びiv) 陰イオンで帯電された高分子からなる群より選択される1種以上の高分子物質であるのが好ましい。

【0016】

より具体的には、前記i) 水溶性高分子としてはゼラチン、アンモニウム基を有するポリアクリレート及びアルブミンからなる群より選択される1種以上であるのが好ましい。

【0017】

また、前記ii) 陽イオンで帯電された高分子電解質としては各種アクリルアミド若しくは塩を有する各種メタクリレートの共重合体、及び各種アミノアクリレート又はアンモニウム基若しくは置換されたアンモニウム基を有するその他の各種高分子電解質の4級生成物からなる群より選択される1種以上でありのが好ましい。

【0018】

このような形態の化合物を通常‘凝固剤’と言い、代表的な例としてはスーパーフロック（Superfloc、American Cyanamid）、エタデュリン（Etadurin、Akzo）、セジパー（Sedipur、BASF）、マグナフロック（Magnafloc、Allid Colloids）、ナルコライト（Nalcolyte、Nalco）、サンフロック（Sanfloc、Sanyo）又はセパラン（Separan、Dow Chemical）などがある。

【0019】

また、前記iii) 非帯電水溶性巨大分子としては、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールエーテル、エピクロロヒドリンイミダゾル付加物、ポリビニルイミダゾル、寒天、澱粉、ペクチン、及びデキストランからなる群より選択される多糖類、及びアルギン酸などのようなシュガーポリマーからなる群より選択される1種以上であるのが好ましい。

【0020】

また、前記iv)陰イオンで帯電された高分子はカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、アルギン酸のナトリウム塩、マンヌロン酸とグルクロン酸の共重合体、及びポリアクリル酸及びリン酸ポリビニルなどのようなポリカルボン酸のアルカリ塩からなる群より選択される1種以上であるのが好ましい。

【0021】

前記高分子電解質によって活物質と導電材が付着している電極は電極基材の表面に活物質層と導電材層が1回以上交互に配列され、前記電極基材、活物質層及び導電材層は高分子電解質によって付着された形態を持つことができる。

【0022】

図1は電極基材10、高分子電解質11、活物質層12、高分子電解質13、及び導電材層14が各々積層された本発明の電極の第1具体例(1)を示した断面図である。しかし、本発明の電極が図1の形態にのみ限定されるわけではなく、活物質層と導電材層の積層回数及び積層順は任意に調節することができる。

10

【0023】

但し、前記図1のような第1具体例の電極において、前記活物質層12は10nm乃至10 μ mの厚さを有するのが好ましく、10nm乃至1 μ mの厚さを有するのがさらに好ましく、100nm乃至200nmの厚さを有するのが最も好ましい。

【0024】

また、前記導電材層14は10nm乃至5 μ mの厚さを有するのが好ましく、0.5 μ m乃至2 μ mの厚さを有するのがさらに好ましい。

20

【0025】

前記活物質層の厚さが10nm未満である場合には電極としての特性が十分に現れず、10 μ mを超える場合には十分な付着性と電極容量を示さない。また、導電材層の厚さが10nm未満である場合には導電性が低下して電気的特性が減少し、5 μ mを超える場合には電極に対する付着性が良くない。

【0026】

本発明の電極はまた、高分子電解質によって電極基材の表面に活物質と導電材が混合された一つの以上の層で付着された形態を有することもできる。図2は電極基材20の表面に高分子電解質21、活物質23と導電材24の混合層25、高分子電解質26及び活物質27と導電材28の混合層29が積層された本発明の電極の第2具体例(2)を示した断面図である。

30

【0027】

前記図2のような第2具体例の電極において、前記活物質と導電材の混合層25、29は10nm乃至10 μ mの厚さを有するのが好ましく、10nm乃至1 μ mの厚さを有するのがさらに好ましく、100nm乃至200nmの厚さを有するのが最も好ましい。前記混合層の厚さが10nm未満である場合には電気的特性が減少し、10 μ mを超える場合には十分な付着性と電極容量を示すことができない。

【0028】

本発明の電極は活物質層、導電材層又は活物質と導電材の混合層構造が精巧で、薄い厚さでも優れた電気化学的特性を示すことができるので、電池、スーパーキャパシタ又は燃料電池用電極として使用するのに適している。

40

【0029】

図3は本発明の電極を含むリチウム二次電池の一例を示した部分分解斜視図である。リチウム二次電池3は負極31、正極32、前記負極31と正極32との間に配置されたセパレータ33、負極31、正極32及びセパレータ33に含浸された電解質、円筒状の電池容器34を主な部分として構成されている。このようなリチウム二次電池は、負極31、正極32及びセパレータ33を順次に積層した後、螺旋状に巻き取られた状態に電池容器34に受納して構成することができる。本発明の電極は前記リチウム二次電池の負極及び正極に使用できる。

【0030】

50

本発明の電極はSICコーティング法を利用して電極基材の表面上に活物質層、導電材層又は活物質と導電材の混合層をコーティングする方法で製造することができる。

【0031】

本発明の電極製造にはW09 2 / 0 1 9 0 9 2 (1992年10月29日)に記載されているSICコーティング法を適用することができる。したがって、以下に説明したことを除いたSICコーティング法の詳細な原理及びその他の条件はW09 2 / 0 1 9 0 9 2に記載された内容による。

【0032】

SICコーティング法は高分子電解質で前処理されている基材表面と溶媒内に分散されている活物質又は導電材粒子の間の分子間力を利用したコーティング法であって、基材表面に付着された高分子電解質と活物質又は導電材粒子との間の凝固力がコーティング性能を決める重要な因子である。

10

【0033】

本発明のSICコーティング法はa)第1溶媒と高分子電解質を含む前処理溶液で電極基材の表面を処理する段階;及びb)前記表面処理された電極基材をi)活物質、導電材又はこれらの混合物、ii)第2溶媒、iii)界面活性剤、及びiv)電解質を含む分散液で処理する段階を含む。

【0034】

前記前処理溶液の処理後及び分散液の処理後には水又は脱イオン水を利用して表面をリンスする段階をさらに含むことができる。

20

【0035】

この時、使用される電極基材、高分子電解質、活物質、及び導電材に関する内容は上述した内容と同一であるために詳細な説明を省略する。

【0036】

但し、前記第1溶媒は特に限定されず、水であるのが好ましく、アルコール類又はケトン類などのような極性溶媒であってもよく、これらを水と混合した混合溶媒であっても良い。この時、前記水は脱イオン水であるのが好ましい。

【0037】

前記第1溶媒と高分子電解質を含む前処理溶液の濃度は高分子電解質の種類によって適切に選択して使用することができるが、0.001重量%乃至10重量%含むことが好ましく、0.01重量%乃至1重量%含むことがさらに好ましい。前記高分子電解質の濃度が0.001重量%未満であれば凝固開始剤として表面活性化の効果が微々であり、10重量%を超えれば含量を増加しても無意味である。

30

【0038】

前記分散液に含まれる第2溶媒の種類は特に限定されないが、水であるのが好ましく、アルコール類又はケトン類などのような極性溶媒であってもよく、これらを水と混合した混合溶媒であっても良い。この時、前記水は脱イオン水であるのが好ましい。

【0039】

前記第2溶媒は前処理溶液に使用された第1溶媒と同一なものを使用したり又は互いに異なるものを使用しても良い。

40

【0040】

前記分散液に含まれる活物質、導電材又はこれらの混合物は分散液全体に対して0.05g/L乃至10g/L含まれることが好ましく、0.1g/L乃至5g/L含まれることがさらに好ましい。前記活物質、導電材又はこれらの混合物の含量が0.05g/L未満であれば均一で精巧なコーティング層を得ることが難しく、10g/Lを超えれば含量を増加してもそれによる効果増加がない。

【0041】

前記分散液に含まれる界面活性剤は活物質又は導電材の凝固防止のためのもので、特に限定されず、活物質又は導電材との相溶性を考慮して適切に選択して使用することができる。但し、陽イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤又は両

50

性界面活性剤などを使用することが好ましい。

【0042】

前記分散液に含まれる界面活性剤の含量は10mM/L乃至100mM/Lであることが好ましく、15mM/L乃至50mM/Lであることがさらに好ましい。界面活性剤の含量が10mM/L未満であれば活物質又は導電材の凝固が発生し、SICコーティングの再現性が低下することがあり、100mM/Lを超えれば電極の電気的物性が低下することがある。

【0043】

前記分散液に含まれる電解質は分散液の部分的不安定化のために添加されるものであって、必要に応じて多様に選択することができるが、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、アンモニウム、及び銅からなる群より選択される1種以上のフッ化物、塩化物、臭素化物又はヨード化物、及びカルボン酸の硝酸塩、硫酸塩、又は酢酸塩からなる群より選択される1種以上であるのが好ましく、KCl、 NH_4NO_3 、 CaCl_2 、 K_2SO_4 、及び $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ からなる群より選択される1種以上であるのがさらに好ましい。

【0044】

前記電解質は解離される陽イオンと陰イオンを考慮して電極の用途によって適切に選択しなければならない。例えば、 Na^+ と Cl^- イオンが解離される電解質はリチウム電池用電極の製造方法に使用しないことが好ましい。前記電解質は1種だけを使用しても良く、2種以上を混合して使用しても良い。

【0045】

前記分散液に含まれる電解質の含量は0.01mole/L乃至0.1mole/Lであるのが好ましく、ほぼ0.04mole/L乃至0.06mole/Lであるのがさらに好ましい。電解質の含量が0.01mole/L未満であれば分散液が不安定化されなくて基板誘導凝固が行われず、0.1mole/Lを超えれば分散液の急速な自体凝固現象が起こってコーティング前に分散液が沈殿する現象が発生し得る。

【0046】

図4はSICコーティング法を利用した本発明の電極製造工程の一例を示した工程図である。図4に示したように、電極基材40を前処理溶液41に担持して表面処理すれば、表面に高分子電解質42が付着する(段階A)。これを水43でリンスした後(段階B)、再び活物質、導電材又は活物質と導電材の混合物が分散された分散液44に浸漬すれば、高分子電解質と活物質又は導電材との分子間の引力によって活物質、導電材又はこれらの混合物45が表面に付着し(段階C)、これを再び水46でリンスしてコーティング層を形成する(段階D)。このような工程を繰り返して所望の枚数と所望の厚さに活物質と導電材の層を形成することができる。

【0047】

但し、前記図4には前処理溶液と分散液で電極基材の表面を処理する方法の例として最も好ましい浸漬方法のみを図示したが、これは発明の内容を説明するためのもので、電極基材の表面を処理する方法がこれに限定されるわけではなく、噴射、塗布又は浸漬などの多様な方法を使用しても良い。

【0048】

以下では本発明の好ましい実施例を記載する。但し、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例に過ぎず、本発明が下記の実施例によって限られるわけではない。

【実施例】

【0049】

実施例1

10mm×10mm広さのステンレススチールグリッドを作用電極の集電体(電極基材)として使用した。

活物質としてはナノサイズのチタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)ナノパウダー(NEI Corporation、USA)を使用し、導電材としてはカーボンブラック“XE2”(Degussa、Germany)を使用した。

10

20

30

40

50

SICコーティングに使用された前処理溶液、分散液、及び各コーティング段階後の洗浄工程に使用された蒸溜水は脱イオン化水を使用した。

【 0 0 5 0 】

(前処理溶液の製造)

ゼラチン (Fluka、type A、Bloom 180) を 6 0 の蒸溜水に溶解し、0 . 2 重量%濃度の高分子電解質水溶液を製造した。また、前記ゼラチン水溶液に 0 . 1 Mの水酸化カリウム水溶液を添加して前処理溶液のpHを 8 . 8 5 に調整した。

【 0 0 5 1 】

(導電材分散液の製造)

常温で 1 0 0 mLの蒸溜水にセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (Aldrich) 0 . 6 6 gを溶解した後、1 . 0 0 gのカーボンブラック "Printex XE 2" (BET surface $9 6 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を添加し、ターボミキサ (1 3 , 0 0 0 rpm) で 1 0 分間混合して分散させた。これに再び $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ (p.a.grade、Merck、Germany) 0 . 4 1 gを添加して溶かした後、1 5 分間超音波処理して導電材分散液を製造した。

10

【 0 0 5 2 】

(活物質分散液の製造)

活物質層を形成するための活物質分散液はカーボンブラックの代わりに 1 . 0 0 gの $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (NEI、USA) を使用したことを除いては、前記導電材分散液の製造工程と同様な工程で活物質分散液を製造した。

【 0 0 5 3 】

(SICコーティング)

SICコーティング法を利用して前記用意された電極基材上に図 4 のような工程によって活物質層及び導電材層を順次に形成した。

20

【 0 0 5 4 】

まず、準備された前処理溶液に前記電極基材を 2 分間浸漬し、全表面が均一に浸漬されるように前記電極基材を撈拌した。

【 0 0 5 5 】

電極基材の表面に過剰に付着した高分子電解質は脱イオン水に 2、3 回浸漬して洗い落とした。

【 0 0 5 6 】

前記前処理された電極基材を前処理時と同様な方法で活物質分散液に 2 分間浸漬し、過剰に付着した活物質粒子は脱イオン水に 2、3 回浸漬して洗い落とし、電極基材表面に活物質層をコーティングした。

30

【 0 0 5 7 】

前記活物質層がコーティングされた電極基材を再び前処理溶液に同様な方法で 2 分間浸漬し、過剰の高分子電解質を脱イオン水で洗浄し、同様な方法で導電材分散液に 2 分間浸漬した後、過剰の導電材を脱イオン水で洗浄して活物質層表面に導電材層を形成した。

【 0 0 5 8 】

前記処理された集電体を 6 0 乃至 8 0 の温度で乾燥して電極基材上に活物質層、導電材層及び活物質層が順次に形成された電極を製造した。

40

【 0 0 5 9 】

前記製造された電極について測定した前記活物質層及び導電材層の平均厚さは各々 1 . 5 μm 、及び 0 . 7 5 μm であり、活物質含量は 2 . 6 7 g/m^2 、導電材の含量は 1 . 4 6 g/m^2 であった。

【 0 0 6 0 】

実施例 2

SICコーティング法を利用して電極基材上に活物質層及び導電材層を各々一層ずつさらに積層したことを除いては、実施例 1 と同様な方法で電極を製造した。

前記製造された電極について測定した前記活物質層の厚さは各々 1 . 5 μm 及び 1 . 5 μm 、前記導電材層の厚さは各々 0 . 7 5 μm 及び 0 . 7 5 μm であり、活物質の含量は 5

50

、 3.3 g/m^2 、導電材の含量は 2.92 g/m^2 であった。

【0061】

実施例 3

SICコーティングのための前処理溶液の高分子電解質としてポリビニルアルコール“Mowiol 8-88” (HOECHST) を 0.2 重量%の濃度で含む高分子水溶液を使用し、 0.1 M の水酸化カリウム水溶液を利用して前記高分子水溶液のpHを 8.85 に調整したことを除いては、実施例1と同様な方法で電極を製造した。

前記製造された電極について測定した前記活物質層及び導電材層の平均厚さは各々 $0.5 \mu\text{m}$ 、及び $0.4 \mu\text{m}$ であり、活物質の含量は 1.3 g/m^2 、導電材の含量は 0.7 g/m^2 であった。

10

【0062】

実施例 4

SICコーティングのための前処理溶液の高分子電解質としてポリアクリルアミド (ALDRICH) 0.2 重量%を含む高分子水溶液を使用し、 0.1 M の水酸化カリウム水溶液を利用して前記高分子水溶液のpHを 8.85 に調整したことを除いては、実施例1と同様な方法で電極を製造した。

但し、活物質分散液及び導電材分散液としてはセチルトリメチルアンモニウムブロマイドの代りに陰イオン性界面活性剤であるAerosol OT (Cyanamid) を 0.2 重量%使用した。

前記製造された電極について測定した前記活物質層及び導電材層の平均厚さは各々 $0.5 \mu\text{m}$ 及び $0.4 \mu\text{m}$ であり、活物質の含量は 1.2 g/m^2 、導電材の含量は 0.8 g/m^2 であった。

20

【0063】

実施例 5

SICコーティングのための前処理溶液の高分子電解質としてカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩 (FLUKA) 0.2 重量%を含む高分子水溶液を使用し、 0.1 M の水酸化カリウム水溶液を利用して前記高分子水溶液のpHを 8.85 に調整したことを除いては、実施例1と同様な方法で電極を製造した。

前記製造された電極について測定した前記活物質層及び導電材層の平均厚さは各々 $0.5 \mu\text{m}$ 、及び $0.3 \mu\text{m}$ であり、活物質の含量は 1.2 g/m^2 、導電材の含量は 0.8 g/m^2 であった。

30

【0064】

実施例 6

0.5 g のカーボンブラック“Printex XE2” (BET surface $965 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) と 0.5 g の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (NEI, USA) を添加して導電材及び活物質の混合分散液を製造し、コーティング工程を2回繰り返したことを除いては実施例1と同様な方法で電極を製造した。

前記製造された電極に対して測定した前記活物質層及び導電材の混合層の平均厚さは各々 $1.5 \mu\text{m}$ 及び $1.5 \mu\text{m}$ であり、活物質及び導電材の全含量は 4.13 g/m^2 であった。

40

【0065】

比較例 1

チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、NEI Corporation、USA) 9.1 重量部、導電材であるGraphite (KS6、Lonza G+T) 6 重量部、及びバインダーであるフッ化ポリビニリデン (PVdF、Aldrich) 3 重量部を溶媒であるNMP (Aldrich) と混合して24時間徐々に攪拌し、蜂蜜のような粘度を有するスラリーを製造した。

【0066】

前記製造された活物質スラリーをピペットで $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 広さのステンレススチールグリッド (電極基材) 上に塗布した。

【0067】

前記スラリーが塗布された電極基材を 120°C で2時間前乾燥し、 120°C の真空雰囲気

50

気で24時間乾燥した。乾燥した電極に対しては圧力を加えたり圧延を行わなかった。

【0068】

前記製造された電極について測定した前記活物質コーティング層の厚さは20 μm であり、活物質及び導電材の全含量は71.6 g/m^2 であった。

【0069】

SICコーティング法で製造された実施例1乃至6の電極は一般的なスラリーコーティング法で製造された比較例1の電極に比べて薄くて均一なコーティング層が形成されることが分かった。

【0070】

前記実施例1及び比較例1によって製造された電極を120 $^\circ\text{C}$ の真空状態で24時間乾燥した後、1M濃度の LiClO_4 を含むエチレンカーボネート:ジエチルカーボネートの混合溶媒(1:1)を電解液として各々半電池を製造した。

【0071】

前記製造された電池に対して、Adesys Electrochemical Research Station Model 1612を利用して1000乃至2000 mV vs. Li/Li^+ の範囲で50 μVs^{-1} の速度でサイクリックボルタモグラム(CVs)を測定し、その結果を図5に示した。

【0072】

前記実験は開路電位(OCP)で開始し、常温(25 \pm 2 $^\circ\text{C}$)でアルゴンガスを含有するグローブボックス内で実施した。

【0073】

図5に示したように、実施例1と比較例1の電極は全て1550 mV vs. Li/Li^+ で化学的に可逆的な一対のピークを示しているが、本発明の実施例1によって製造された電極がよりシャープな一対のピークを示し、陽極及び陰極ピークポテンシャルの間に差が少なく明瞭に優れた反応の仕組みを示すことが分かった。

【0074】

また、実施例1によって製造された電極について同様な装置を利用して定電流状態の充放電サイクリングを測定した。サイクリング電流は各々0.1及び10.0 C-rateで測定し、他の条件はCVs測定時と同様にした。

【0075】

図6は0.1 C-rateで測定した定電流サイクリング測定グラフであり、図7は10.0 C-rateで測定した定電流サイクリング測定グラフである。

【0076】

図6及び図7における充放電サイクリング測定で充電と放電は各々 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極のリチウム化及び脱リチウム化に相当する。

【0077】

図6から本発明の電極が30サイクルまで平均130 mAh/g 電池容量を維持する優れた電池特性を示すことが分かり、図7でも安定な充放電特性を示すことが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0078】

【図1】本発明の電極の第1具体例を示した断面図である。

【図2】本発明の電極の第2具体例を示した断面図である。

【図3】本発明の電極を含むリチウム二次電池の部分分解斜視図である。

【図4】SICコーティング法を利用した本発明の電極の製造工程を示した工程図である。

【図5】実施例1及び比較例1によって製造された電極のサイクリックボルタモグラム($v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$)である。

【図6】実施例1の電極を含む電池について0.1 C-rateで測定した定電流サイクリング測定グラフである。

【図7】実施例1の電極を含む電池について10.0 C-rateで測定した定電流サイクリング測定グラフである。

10

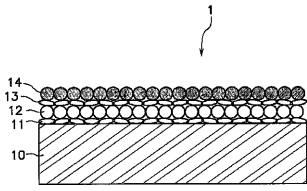
20

30

40

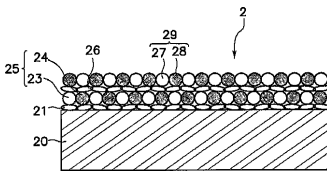
【 図 1 】

FIG.1



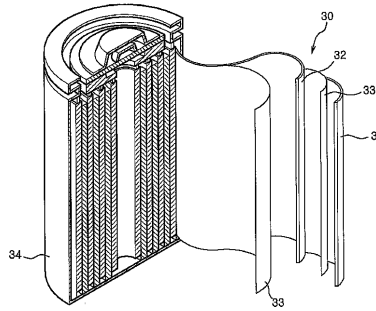
【 図 2 】

FIG.2

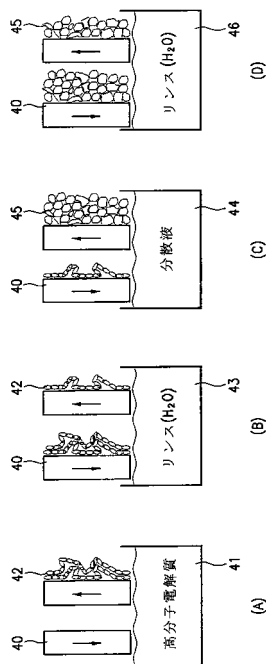


【 図 3 】

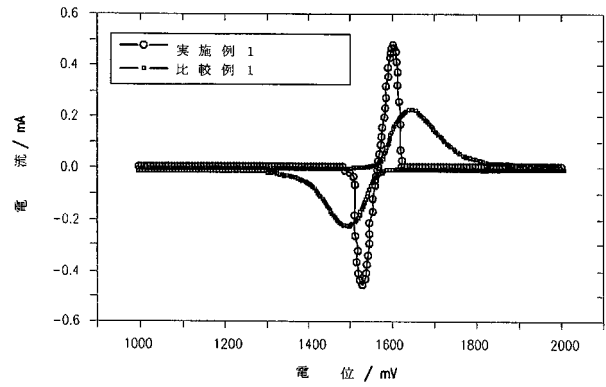
FIG.3



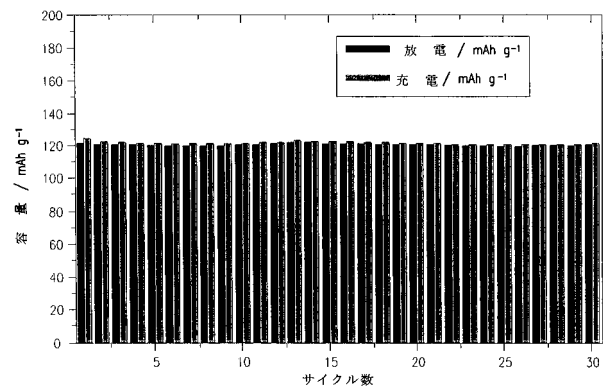
【 図 4 】



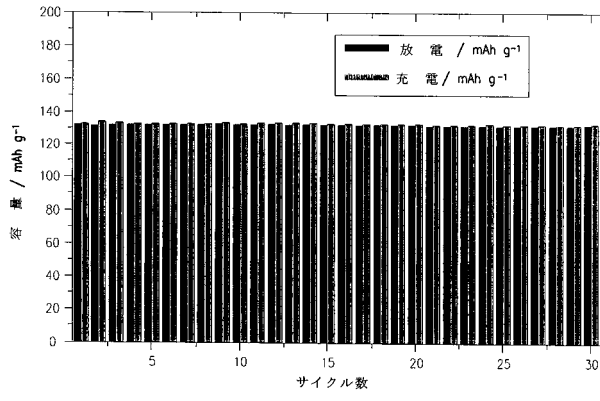
【 図 5 】



【 図 6 】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	4/485	(2010.01)	H 0 1 M	4/48	1 0 2
H 0 1 M	4/62	(2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	8/02	(2006.01)	H 0 1 M	8/02	P
H 0 1 G	9/058	(2006.01)	H 0 1 G	9/00	3 0 1 A
H 0 1 G	9/038	(2006.01)	H 0 1 G	9/00	3 0 1 D

- (72)発明者 クラウス、ベルナー、ライトナー
オーストリア国グラーツ、シェルゲルガッセ、8 2
- (72)発明者 ユルゲン、オッター、ベーゼンハルト
オーストリア国グラーツ、ツェルタールガッセ、6 2
- (72)発明者 カイ クリスティアン、メラー
オーストリア国グラーツ、ブロックマンガッセ、9 3
- (72)発明者 マルティン、ピンター
オーストリア国フェルニッツ、マリア テレージア シュトラーセ、3 6
- (72)発明者 リー、キ ヨン
大韓民国デジョン シティー、ユソン グ、ガジョン ドン、2 3 6 - 2、ケイアイティー、プロ
フェッサーズ、アパート、1 4 - 2 0 2
- (72)発明者 パク、ソン ヨン
大韓民国デジョン シティー、ユソン グ、ドリョン ドン、エルジー、エンプロイーズ、アパー
ト、9 - 1 0 3
- (72)発明者 ハン、ジョーン ヒー
オーストリア国グラーツ、ディートリッヒシュタインプラッツ、5 / 1 / 6
- (72)発明者 ベルンハルト、ローベルト、ゴラス
オーストリア国グラーツ、ザントガッセ、1 7 / 1 5

審査官 土橋 敬介

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 2 5 0 9 1 6 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 0 8 1 3 6 (J P , A)
特表平 0 7 - 5 0 7 0 0 0 (J P , A)
特開昭 6 3 - 0 5 5 8 5 3 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 2 9 0 2 2 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 7 3 6 7 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

H01M 4/13
H01M 4/131
H01M 4/139
H01M 4/1391
H01M 4/485
H01M 4/62
H01M 4/66