

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5424806号
(P5424806)

(45) 発行日 平成26年2月26日(2014.2.26)

(24) 登録日 平成25年12月6日(2013.12.6)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/02 (2006.01)

H O 1 M 4/02 Z

H O 1 M 4/04 (2006.01)

H O 1 M 4/04 A

H O 1 M 4/139 (2010.01)

H O 1 M 4/139

H O 1 M 4/1391 (2010.01)

H O 1 M 4/1391

H O 1 M 4/1397 (2010.01)

H O 1 M 4/1397

請求項の数 10 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-237963 (P2009-237963)
 (22) 出願日 平成21年10月15日(2009.10.15)
 (65) 公開番号 特開2010-97945 (P2010-97945A)
 (43) 公開日 平成22年4月30日(2010.4.30)
 審査請求日 平成21年10月15日(2009.10.15)
 (31) 優先権主張番号 10-2008-0101350
 (32) 優先日 平成20年10月15日(2008.10.15)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

前置審査

(73) 特許権者 304039548
 コリア・インスティテュート・オブ・サイ
 エンス・アンド・テクノロジー
 大韓民国, ソウル 136-791, ソン
 ブックーク, ファランノ 14-ギル 5
 (74) 代理人 110000338
 特許業務法人原謙三国際特許事務所
 (72) 発明者 キム イルドゥ
 大韓民国 156-761 ソウル, トン
 ジャクク, デバンドン, #501, デリム
 アパート 107-1305

審査官 松嶋 秀忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用電極及びその製造方法、並びに二次電池用電極を用いた二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

集電体と、

前記集電体の少なくとも一面に、金属酸化物ナノ粒子が超音波により分散された、バインダを含まない金属酸化物ナノ粒子の分散液を、電場が印加された状態で噴射して形成された層を、熱圧着し、さらに熱処理して形成される多孔性電極活物質の層とを含んでおり、前記多孔性電極活物質は、金属酸化物ナノ粒子の凝集体、金属酸化物ナノ粒子及びこれらの混合物からなる群より選択されており、

前記金属酸化物ナノ粒子の凝集体が、200nm乃至2μmの平均粒子径を有し、

前記金属酸化物ナノ粒子が、2nm乃至200nmの平均粒子径を有しており、

前記金属酸化物ナノ粒子が、 SnO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CoO 、 Co_3O_4 、 CaO 、 MgO 、 CuO 、 ZnO 、 In_2O_3 、 NiO 、 MoO_3 、 WO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 SnSiO_3 及びこれらの混合物からなる群、または、

(1) V_2O_5 、 CuV_2O_6 、 NaMnO_2 、 NaFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.85$)、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 及びこれらの混合物、(2) LiFePO_4 のリチウムの位置に Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 及び W^{6+} イオンからなる群より選択された少なくとも1つのイオンが1atom%以下にドーピングされた LiFePO_4 、並びに(3)前記(1)と(2)との混合物、からなる群より選択されていることを特徴とする二次電池用電極。

10

20

【請求項2】

請求項1に記載の二次電池用電極において、

前記集電体が、(1) プラチナ (Pt)、金 (Au)、パラジウム (Pd)、イリジウム (Ir)、銀 (Ag)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、ニッケル (Ni)、ステンレス鋼、アルミニウム (Al)、モリブデン (Mo)、クロム (Cr)、銅 (Cu)、チタン (Ti) 及びタングステン (W) からなる群より選択された金属、(2) ITO (In doped SnO_2) 又は FTO (F doped SnO_2)、及び(3) Si ウェーハに形成された前記(1)の金属材料、からなる群より選択されていることを特徴とする二次電池用電極。

【請求項3】

負極、正極及び電解質を含み、前記負極及び正極のうち少なくとも一つが請求項1に係る電極であり、

前記電極が前記負極である場合、前記金属酸化物ナノ粒子は、 SnO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CoO 、 Co_3O_4 、 CaO 、 MgO 、 CuO 、 ZnO 、 In_2O_3 、 NiO 、 MoO_3 、 WO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 SnSiO_3 及びこれらの混合物からなる群より選択されており、

前記電極が前記正極である場合、前記金属酸化物ナノ粒子は、(1) V_2O_5 、 CuV_2O_6 、 NaMnO_2 、 NaFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.85$)、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 及びこれらの混合物、(2) LiFePO_4 のリチウムの位置に Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 及び W^{6+} イオンからなる群より選択された少なくとも1つのイオンが $1 \text{ atom}\%$ 以下にドーピングされた LiFePO_4 、並びに(3) 前記(1)と(2)との混合物、からなる群より選択されていることを特徴とする二次電池。

【請求項4】

溶媒の中に1種以上の金属酸化物ナノ粒子を超音波によって分散させることにより、バインダを含まない前記金属酸化物ナノ粒子の分散液を調製する調製工程と、

集電体の上に、電場が印加された状態で、前記分散液を噴射して前記1種以上の金属酸化物ナノ粒子を含む金属酸化物薄層を形成する噴射工程と、

前記噴射後、熱処理前の前記金属酸化物薄層を熱圧着する工程と、

前記金属酸化物薄層を熱処理することにより、金属酸化物ナノ粒子の凝集体、金属酸化物ナノ粒子及びこれら混合物からなる群より選択されるものを含む多孔性電極活物質の層を製造する熱処理工程とを含み、

前記多孔性電極活物質は、金属酸化物ナノ粒子の凝集体、金属酸化物ナノ粒子及びこれらの混合物からなる群より選択されており、

前記金属酸化物ナノ粒子の凝集体が、 200 nm 乃至 $2 \mu\text{m}$ の平均粒子径を有し、

前記金属酸化物ナノ粒子が、 2 nm 乃至 200 nm の平均粒子径を有しており、

前記金属酸化物ナノ粒子が、 SnO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CoO 、 Co_3O_4 、 CaO 、 MgO 、 CuO 、 ZnO 、 In_2O_3 、 NiO 、 MoO_3 、 WO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 SnSiO_3 及びこれらの混合物からなる群、または、(1) V_2O_5 、 CuV_2O_6 、 NaMnO_2 、 NaFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.85$)、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 及びこれらの混合物、(2) LiFePO_4 のリチウムの位置に Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 及び W^{6+} イオンからなる群より選択された少なくとも1つのイオンが $1 \text{ atom}\%$ 以下にドーピングされた LiFePO_4 、並びに(3) 前記(1)と(2)との混合物、からなる群より選択されることを特徴とする二次電池用電極の製造方法。

【請求項5】

請求項4に記載の二次電池の製造方法において、

前記溶媒が、エタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロピルアル

10

20

30

40

50

コール、ジメチルホルムアミド、アセトン、テトラヒドロフラン、トルエン、水及びこれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする二次電池用電極の製造方法。

【請求項 6】

請求項 4 に記載の二次電池の製造方法において、

前記分散液の調製工程が、溶媒に 1 種以上の金属酸化物ナノ粒子を添加した後、超音波分散と共に、(1) ミーリングする工程、(3) 界面活性剤を加える工程、並びに、(4) 前記(1) 及び(3) の工程を組み合わせた工程、からなる群から選択される工程を含むことを特徴とする二次電池用電極の製造方法。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の二次電池の製造方法において、

前記界面活性剤が、ポリエチレングリコール p - (1、1、3、3、-テトラメチルブチル)-フェニルエーテル、酢酸、セトリミドアンモニウムブロマイド、イソプロピルトリス(N-アミノエチル-アミノエチル)チタン酸、3-アミノプロピルトリエトキシラン、ポリビニルピロリドン、ポリ(4-ビニルフェノール)及びこれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする二次電池用電極の製造方法。

【請求項 8】

請求項 4 に記載の二次電池の製造方法において、

前記金属酸化物ナノ粒子の分散液の調製前のナノ粒子をボールミル又はマイクロビードミルするステップをさらに含むことを特徴とする二次電池用電極の製造方法。

【請求項 9】

請求項 4 に記載の二次電池の製造方法において、

前記噴射工程が、電気噴射又はエアフラッシュ噴射によって行われることを特徴とする二次電池用電極の製造方法。

【請求項 10】

請求項 4 に記載の二次電池の製造方法において、

前記熱処理工程が、100℃乃至500℃の温度で行われることを特徴とする二次電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、サイクル特性及び寿命特性が改善され、特に、大電流による充放電時に高出力特性を有する二次電池用電極及びその製造方法、並びに二次電池用電極を用いた二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

二次電池は携帯電話、デジタルカメラ、PDA、ノートパソコン等の携帯用機器の電力供給源として使用されている。最近、石油資源の枯渇及び地球温暖化を解決するための取り組みとして、ハイブリッド自動車(hybrid electronic vehicle: HEV)、電動工具、電動バイク、ロボット産業等に適用可能な中型及び大型の二次電池に対する需要が爆発的に増加している。このような需要を満たすためには、短時間で大きな出力(高いC-rate特性)を発揮し、エネルギー密度が高く、大電流による充電と放電とを繰り返しても安定性に優れた、環境に優しい電池が要望されている。

【0003】

通常、二次電池は正極、負極、電解質、セパレータで構成されるが、正極と負極の間をリチウムイオンが可逆的に移動しながら、化学エネルギーを電気エネルギーに変換させる。特に、電極を構成する電極活物質、つまり正極活物質及び負極活物質が電池の特性に最も大きな影響を与えている。

【0004】

一般的に使われている負極活物質は、炭素素材である。しかし、現在、商品化されて使用されている炭素素材(例えば、黒鉛)は、理論上、6個の炭素原子あたり、一つのリチ

10

20

30

40

50

ウム (LiC_6) を挿入することによって、理論的最大容量が 372 mAh/g に制限され、容量増大に限界があった。

【0005】

このような容量制限を克服し、高いエネルギー密度を得るため、錫酸化物及び転移金属酸化物系、リチウム及びリチウム合金、炭素複合体素材及びシリコン系の負極活物質に対する研究が活発に進行している。シリコン系負極活物質の場合、理論上の最大容量値が $4,200 \text{ mAh/g}$ で、黒鉛系負極活物質の理論上の最大容量値に比べ10倍以上大きい。また、錫酸化物もやはり理論上の最大容量値が 700 mAh/g 以上と、高容量の特性を示している。しかし、シリコン系及び錫酸化物系の負極活物質は、充放電時の高い体積変化率 ($\sim 300\%$) によって構造に変化が生じたり、電極から分離されて電極の特性が劣化する問題があった。従って、持続的に電池サイクルの性能を保持するのが難しくなる。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Advanced Materials、Vol. 18、2325 (2006)。

【非特許文献2】Applied Physics Letters、Vol. 87、113108 (2005)。

【非特許文献3】Nano Letters、Vol. 7、3041 (2007)。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

このような体積の変化による内部ストレスを最小化させるために、表面を改質するか又は微小なナノメートルサイズのナノ構造体 (例えば、ナノ粒子、ナノワイヤ) を利用した研究が活発に進行している。このようなナノ構造体は、中空の SnO_2 のボール構造 (非特許文献1) 及び SnO_2 のナノワイヤ構造 (非特許文献2) 又は $\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ の複合ナノ構造体 (非特許文献3) 等を含む。しかし、上記のようなナノ構造体を負極活物質として使用する場合にも、10サイクル以後の放電容量値が、2回目のサイクルに比べ、30%以上減少する現象が観察された。従って、ナノ構造体を用いて電池のサイクル特性を改善させるためには、ナノ構造体のサイズ及び形態の調節が要求される。

30

【0008】

また、シリコン系及び錫酸化物系の負極活物質に黒鉛系の負極活物質を一定比率で混合した複合体形態の負極活物質に対する研究も活発に進められているが、理論上の容量値が 372 mAh/g に限定された黒鉛系の含量が多くなるほど容量の減少が大きくなるという問題が発生する。

【0009】

一方、正極活物質としては、 V_2O_5 、 CuV_2O_6 、 NaMnO_2 、 NaFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.85$)、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 、及びリチウムの位置に Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、又は W^{6+} イオンが1atom%以下にドーピングされた LiFePO_4 等の転移金属酸化物が用いられており、特に、高出力及び高容量の特性を改善させるため、上記に並べた正極活物質を複合物の形態として利用する場合もある。

40

【0010】

このような負極活物質と正極活物質は、スクリーン印刷法、スピンコート法、真空蒸着法等の多様な方法によって集電体の上に塗布される。しかし、薄膜から厚膜まで多様な厚みに亘って低価格のコーティング技術を同時に達成するためには、バインダや添加剤を用いることのない、より単純なコーティング技術が要求される。

【0011】

50

従って、本発明の目的は、高エネルギー密度及び大電流下での高速充放電が可能で、高容量／高出力の特性を保持することができる二次電池用の電極を提供することである。

【0012】

本発明は、また、単純で且つ低価格にて上記二次電池用の電極を製造する方法を提供することである。

【0013】

本発明は、また、上記電極を含み、充放電過程で発生する負極活物質の体積膨張及び収縮の最小化により優れた性能を有する二次電池を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記目的を達成するために、本発明は、集電体と、上記集電体の少なくとも一面に金属酸化物ナノ粒子の分散液を噴射して形成される多孔性電極活物質とを含み、上記多孔性電極活物質は、金属酸化物ナノ粒子の凝集体、金属酸化物ナノ粒子及びこれらの混合物からなる群より選択されていることを特徴とする二次電池用の電極を提供する。

【0015】

本発明は、また、溶媒に、1種以上の金属酸化物ナノ粒子が分散している金属酸化物ナノ粒子の分散液を調製するステップと、集電体の上に、上記分散液を電場が印加された状態で噴射して、上記1種以上の金属酸化物ナノ粒子を含む金属酸化物の薄層を形成するステップと、上記金属酸化物の薄層を熱処理し、金属酸化物ナノ粒子の凝集体、金属酸化物ナノ粒子及びこれらの混合物からなる群より選択されることを含む、多孔性電極活物質層を製造するステップとを含む二次電池用電極の製造方法を提供する。

【0016】

本発明は、さらに、負極、正極及び電解質を含み、上記負極及び正極のうち少なくとも一つが上記二次電池用電極であることを特徴とする二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0017】

本発明による電極の製造方法は、静電噴射過程を通して集電体の上に金属酸化物のナノ粒子を含む薄層の活物質層を製造することによって、集電体と活物質層との間の接着性を大きく向上させることができ、その結果として、常温でも電氣的、機械的安定性の高い二次電池用電極を製造することができる。また、上記噴射工程時の噴射時間を調節することで、電極活物質層の厚みを容易に調節することができるので、薄膜だけでなく厚膜の二次電池への適用も可能である。特に、2種以上の金属酸化物ナノ粒子を同時に噴射して多孔層を形成することにより、所望の仕様に従い、多様な特性を有する二次電池を簡単に製造することができる。

【0018】

また、本発明による電極の製造方法は、噴射工程後に簡単な次の熱処理工程を行うことによって、電極の電氣的、熱的、機械的安定性を一層改善することができる。

【0019】

また、金属酸化物のナノ粒子を含有している分散液を噴射後、熱圧着工程を選択的にさらに行うことによって、電極活物質ナノ粒子の充填密度を高めて、これにより、電極活物質でしばしば観察されるサイクル増加による容量低下を最小化することができる。また繰り返し行われる充放電の反応中に起きる体積の変化を最小化して、寿命特性を大きく改善することができる。特に、大電流で充放電が繰り返される間でも安全性の高い、リチウム二次電池用電極を製造することができる。

【0020】

上記のような製造方法によって製造された本発明に係る電極は、活物質層として金属酸化物ナノ粒子の薄層を含むことにより、比表面積が大きく増大し、優れた電気伝導特性を示すことができる。また、多孔構造を有し、Liイオンの吸蔵及び放出、又は合金化(alloying)／脱合金化(dealloying)工程による体積の変化に耐えることができる。その結果、高エネルギー密度及び大電流下での高速充放電が可能で、高容量

10

20

30

40

50

／高出力の特性を保持することができ、上記電極を含む二次電池の高出力特性を改善させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は、本発明に係る金属酸化物のナノ粒子を含有する分散液の調製過程を概略的に示した図である。

【図2】図2は、本発明に係る多孔性電極活物質層の製造過程を概略的に示した図である。

【図3A】図3Aは、調製例1に係る電極において、錫酸化物のナノ粒子薄層に対する走査電子顕微鏡の観察写真及びその部分拡大図である。

10

【図3B】図3Bは、調製例1に係る電極において、錫酸化物のナノ粒子薄層に対する走査電子顕微鏡の観察写真及びその部分拡大図である。

【図3C】図3Cは、調製例1に係る電極において、錫酸化物のナノ粒子薄層に対する走査電子顕微鏡の観察写真及びその部分拡大図である。

【図3D】図3Dは、調製例1に係る電極において、錫酸化物のナノ粒子薄層に対する走査電子顕微鏡の観察写真及びその部分拡大図である。

【図4A】図4Aは、調製例2に係る電極において、酸化亜鉛のナノ粒子薄層に対する走査電子顕微鏡の観察写真及びその部分拡大図である。

【図4B】図4Bは、調製例2に係る電極において、酸化亜鉛のナノ粒子薄層に対する走査電子顕微鏡の観察写真及びその部分拡大図である。

20

【図5A】図5Aは、調製例3に係る電極において、酸化鉄のナノ粒子薄層に対する走査電子顕微鏡の観察写真及びその部分拡大図である。

【図5B】図5Bは、調製例3に係る電極において、酸化鉄のナノ粒子薄層に対する走査電子顕微鏡の観察写真及びその部分拡大図である。

【図6A】図6Aは、実施例1に係る電極において、錫酸化物のナノ粒子薄層に対する走査電子顕微鏡の観察写真及びその部分拡大図である。

【図6B】図6Bは、実施例1に係る電極において、錫酸化物のナノ粒子薄層に対する走査電子顕微鏡の観察写真及びその部分拡大図である。

【図7】図7は、実施例2に係る電極において、酸化亜鉛のナノ粒子薄層に対する走査電子顕微鏡の観察写真である。

30

【図8】図8は、比較例として、調製例1によって製造された錫酸化物のナノ粒子薄層を含む電極の電流・電圧のグラフである。

【図9】図9は、本発明によって製造された錫酸化物のナノ粒子薄層を含む実施例における電極の電流・電圧グラフである。

【図10】図10は、本発明によって製造された錫酸化物ナノ粒子薄層を含むリチウム二次電池のサイクル数に対する放電容量特性を観察した結果を示したグラフである。

【図11】図11は、比較例として、調製例1によって製造された錫酸化物のナノ粒子薄層を含むリチウム二次電池のサイクル数に対する放電容量特性を観察した結果を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

40

【0022】

以下、本発明のより詳細な説明を以下に述べる。

【0023】

本発明による二次電池用電極は、集電体、及び上記集電体の少なくとも一面に金属酸化物ナノ粒子の分散液を噴射して形成される多孔性電極の活物質層を含み、上記多孔性電極活物質は、金属酸化物ナノ粒子の凝集体、金属酸化物のナノ粒子及びこれらの混合物からなる群より選択されるものを含んでいる。

【0024】

上記金属酸化物ナノ粒子の凝集体は、200nm乃至2 μ mの平均粒子径を有し、上記金属酸化物のナノ粒子は2nm乃至200nmの平均粒子径を有する。

50

【0025】

上記集電体として、(1) プラチナ (Pt)、金 (Au)、パラジウム (Pd)、イリジウム (Ir)、銀 (Ag)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、ニッケル (Ni)、ステンレス鋼、アルミニウム (Al)、モリブデン (Mo)、クロム (Cr)、銅 (Cu)、チタン (Ti) 及びタングステン (W) からなる群より選択された金属、(2) ITO (In doped SnO_2) 及びFTO (F doped SnO_2)、並びに(3) Siウェーハに形成された上記(1)の金属、からなる群から選択されるものを使用することができる。

【0026】

上記多孔性電極の活物質層は、特にバインダを必要とせず、電場が印加された状態で噴射されることにより粒子の状態で上記集電体に付着し、1つ以上の金属酸化物ナノ粒子の成分を含んで構成される。上記多孔性電極の活物質層は、金属酸化物のナノ粒子が最密に積層された構造を有している。このために、噴射（例えば、電気噴射）によって集電体の上に金属酸化物ナノ粒子の薄層を均一に形成し、次の熱処理によって分散されたナノ粒子間の結合を増大させて集電体との接着力を増大させ、高い機械的、電気的な安定性を有する多孔性電極の活物質層を得る。また、さらに最密充填のため、噴射後に上記電極活物質層を熱圧着して、ナノ粒子間の充填率を高め、電極活物質層の密度を高めることもできる。上記金属酸化物のナノ粒子は、安定した噴射を行うために、平均サイズが2 nm乃至1000 nmのものを使用することができ、好ましくは2 nm乃至200 nm、平均サイズが2 nm乃至100 nmの粒子を使用するのがより好ましい。

【0027】

上記電極活物質層が負極活物質層の場合、上記金属酸化物のナノ粒子としては、 SnO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CoO 、 Co_3O_4 、 CaO 、 MgO 、 CuO 、 ZnO 、 In_2O_3 、 NiO 、 MoO_3 、 WO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 SnSiO_3 及びこれらの混合物のナノ粒子からなる群より選択されているものを使用することができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0028】

また、上記電極活物質層が正極活物質層の場合、上記金属酸化物のナノ粒子としては、(1) V_2O_5 、 CuV_2O_6 、 NaMnO_2 、 NaFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.85$)、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 及びこれらの混合物、(2) LiFePO_4 のリチウムの位置に、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 及び W^{6+} のイオンからなる群より選択された少なくとも1つのイオンが1 atom%以下にドーピングされた LiFePO_4 、並びに(3) 上記(1)と(2)との混合物、からなる群から選択されるものを使用することができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0029】

さらに、本発明は、互いに異なる極性を有する2種類の二次電池用電極と、電解質とを含み、上記2種類の二次電池用電極のうち、少なくとも一つは上記二次電池用電極であることを特徴とする二次電池を提供する。

【0030】

なお、上記2種類の二次電池用電極のうち一方は、上述した負極活物質層を有する負極であり、他方は上述した正極活物質層を有する正極である場合もあり得る。

【0031】

本発明は、また、上記二次電池用電極の製造方法を提供する。

【0032】

上記製造方法は、溶媒中に、1種以上の金属酸化物のナノ粒子を分散させて金属酸化物ナノ粒子の分散液を調製するステップ（ステップ1）と、集電体の上に、上記分散液を電場が印加された状態で噴射して金属酸化物薄層を形成するステップ（ステップ2）と、熱圧着過程を通してナノ粒子間の充填率を高めるステップ（ステップ3）と、及び金属酸化物薄層に対する熱処理によって電気的、機械的特性が改善された多孔性電極活物質を製造

するステップ（ステップ4）とに分けられる。なお、上記ステップ3の工程は、選択的な工程として省略されることもある。

【0033】

以下、各ステップ別に詳細に説明する。

【0034】

＜ステップ1＞

ステップ1は、溶媒に、1種以上の金属酸化物のナノ粒子を分散させ、分散液、例えばコロイド溶液を調製するステップである。

【0035】

上記溶媒としては、エタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロピルアルコール（IPA）等のようなアルコール、ジメチルホルムアミド（dimethylformamide、DMF）、アセトン、テトラヒドロフラン、トルエン及び水からなる群より1種以上選択されるものを使用することができる。ただし、本発明は、これに限定されるものではない。

【0036】

上記ナノ粒子としては、二次電池の負極活物質及び正極活物質として使用される特性を有するナノ粒子であれば、いかなる粒子も使用が可能である。

【0037】

具体的には、二次電池用負極を調製する場合、上記金属酸化物のナノ粒子は、 SnO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CoO 、 Co_3O_4 、 CaO 、 MgO 、 CuO 、 ZnO 、 In_2O_3 、 NiO 、 MoO_3 、 MnO_2 、 WO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 SnSiO_3 及びこれらの混合物のナノ粒子からなる群より選択されるものを含むことができる。また、二次電池用正極を調製する場合、上記金属酸化物のナノ粒子は、（1） V_2O_5 、 CuV_2O_6 、 NaMnO_2 、 NaFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ （ $0 \leq y \leq 0.85$ ）、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 及びこれらの混合物のナノ粒子、（2） LiFePO_4 のリチウムの位置に、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 及び W^{6+} イオンからなる群より選択された少なくとも一つが1atom%以下にドーピングされた LiFePO_4 、並びに（3）上記（1）と（2）が混合されたもの、からなる群より選択されたものであり得る。このような金属酸化物のナノ粒子は、丸い粒状（round-grain）又はロッド（rod）形状であることが好ましい。

【0038】

上記溶媒に、上記金属酸化物のナノ粒子を粒子の状態で分散させることが好ましい。上記溶媒に上記金属酸化物の前駆体を溶かし、前駆体がイオンの状態で存在する分散液を使用して電気噴射を行うと、液状で集電体の上にコーティングされ、高温による次の熱処理過程が必ず必要になり、5 μm 以上の厚さの厚膜層を得るため、相当長い噴射時間が必要になる。また、液状の電気噴射過程と次によって得られた薄層の場合、一般的に密度が高く比表面積が小さいので、高容量／高出力の二次電池の特性を期待することは難しい。

【0039】

上記金属酸化物のナノ粒子と上記溶媒の比率において、溶媒中に金属酸化物のナノ粒子が均一に分散し得る含量であれば、特に制限されることはない。噴射溶液は、溶媒に対する金属酸化物ナノ粒子の含量が0.5乃至10重量%の範囲で調製されるのが好ましい。

【0040】

円滑に噴射（spray）するために、溶媒中に金属酸化物のナノ粒子を均一に分散させることが重要である。このために、図1に示したように、超音波粉碎過程（ultrasonication）を経て、溶媒（b）の中で金属酸化物のナノ粒子（a）同士が凝集しているのを均一に分散させることができる。また、使用する金属酸化物ナノ粒子のサイズが100nm乃至数 μm の範囲である場合、これを微小なナノ粒子に粉碎することが重要である。このために、図1のように、ボールミル（ball milling）過程及び／又はマイクロビードミル（microbead milling、超微小粉碎工程

10

20

30

40

50

）過程を介してナノ粒子のサイズを100nm未満にすることができる。また、金属酸化物ナノ粒子の分散液を調整する前に、予め金属酸化物粒子に対し、ボールミル又はマイクロビードミル工程を行うこともできる。

【0041】

選択的に界面活性剤を使用し、均一に分散された分散液を得ることもできる。このような界面活性剤としては、トリトンX-100 (Triton X-100、polyethylene glycol p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl-phenyl ether)、酢酸、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド (cetyltrimethyl ammonium bromide: CTAB)、イソプロピルトリス (N-アミノエチル-アミノエチル) チタン酸 (isopropyltri- 10
rs (N-aminoethyl-aminoethyl) titanate) (IN AAT、味の素ファインテクノ株式会社)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (3-aminopropyltriethoxy-silane) (APTS、アルドリッチ (Aldrich社)、99%)、PVP (polyvinyl pyrrolidone)、ポリ(4-ビニルフェノール) (poly(4-vinylphenol))、及びこれらの混合物からなる群より1種以上選択されるものを使用することができる。

【0042】

要するに、均一な噴射のため、溶媒に1種以上の金属酸化物のナノ粒子を加えた後、(1) ボールミル又はマイクロビードミル等の処理を行う工程、(2) 超音波分散又は粉砕する工程、(3) 界面活性剤を加える工程、及び(4) 上記(1)乃至(3)の方法のうち少なくとも二つを組み合わせた工程からなる群より選択される工程を組み合わせ、均一に分散された懸濁液を用意することが好ましい。 20

【0043】

<ステップ2>

ステップ2は、集電体の上に、上記分散液を電場が印加された状態で噴射して上記1種以上の金属酸化物のナノ粒子を含んで構成される金属酸化物の薄層を形成するステップである。

【0044】

上記噴射方法では、電気噴射 (electrospray) を用いることができる。ただし、本発明はこれに限定されず、電場が加わった状態で金属酸化物ナノ粒子の分散液を集電体に噴射して塗布する方法であれば、特定の噴射装置に制約されるものではない。例えば、電場の下、エアノズルを通してエアジェット (Air jet) を吹き込みながら噴射することももちろん可能であり、エアフラッシュ噴射 (Air flash-spray) 法を用いた噴射がこれに属する。 30

【0045】

図2は、本発明による多孔性電極の活物質層を製造するために使用した電気噴射装置の模式図である。

【0046】

図2を参照して説明すると、用意された分散液を集電体の上に直接常温で噴射する。電気噴射装置は分散液を定量的に投入することができる定量ポンプ(1)及びこれに連結された噴射ノズル(2)、高電圧発生機(3)、接地された伝導性基板(4)等で構成される。まず、接地された伝導性基板(4)の上に集電体(5)を位置させる。この時、接地された伝導性基板(4)を負極として使用し、時間あたりの吐出量が調節される定量ポンプが設けられた噴射ノズル(2)を正極として使用する。8乃至30kVの電圧を印加して、溶液の吐出速度を10μl/分乃至100μl/分に調節して電極活物質層の厚みが0.1μm乃至100μmになるまで集電体上に噴射する。 40

【0047】

<ステップ3>

ステップ3は、噴射により得た金属酸化物薄層内の電極活物質の充填密度を高めて、電極活物質層と集電体との間の接着性を高めるため、一軸プレス及びロールプレス (roll 50

l - p r e s s) を行う選択的なステップである。

【0048】

具体的には、一軸プレス機を用いて 1.5 kgf/cm^2 (1.5 Ton 、 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 集電体基準、 21.34 psi) の圧力でプレスを行い、1 分間～10 分間 100°C で熱圧着する。好ましくは、 0.01 MPa 乃至 10 MPa の圧力を加える。このような熱圧着の圧力、温度及び時間は、使用された金属酸化物ナノ粒子の種類を考慮して適宜に選択することができる。上述した噴射によって十分に高い充填率が得られる場合には、熱圧着過程を行うことなく、次の熱処理を行い、電極活物質層を含む正極と負極として使用することができる。

【0049】

10

<ステップ4>

ステップ4は、上記噴射後、熱圧着されるか又は上記噴射後、熱圧着されていない金属酸化物薄層を熱処理するステップである。

【0050】

この時、上記熱処理は 100°C 乃至 500°C の温度で行われることが好ましい。

【0051】

また、上記次の熱処理過程は、噴射後に集電体上に残留し得る溶媒を完全に除去するため、 100°C 乃至 300°C の間の温度で行う低温乾燥過程と、 300°C 乃至 500°C で熱処理して金属酸化物ナノ粒子間の結合力を増進させて、下部集電体との接着力を増進させ、ナノ粒子間の成長を通して電気的な特性を改善させる高温熱処理過程とに分類することができる。上記低温乾燥過程と上記高温熱処理過程を順番に全部行うこともでき、二つの過程のうちいずれか一つだけを行うこともできる。

20

【0052】

上記のような熱処理によって薄層と集電体との間の接着特性が改善され、ナノ粒子の粒子分布及びサイズを容易に調節することができ、金属酸化物ナノ粒子薄層の熱的、電気的、機械的安定性を高めることができる。特に、 ZnO は、熱処理の雰囲気条件 (O_2 の分圧、 Ar/N_2 の還元雰囲気) の熱処理) によって電気伝導度特性を改善させることができる。

【0053】

上記のような製造方法によって製造された電極は、活物質層として金属酸化物ナノ粒子の薄層を含むことによって、非表面積が大きく増大し、優れた電気伝導特性を示すことができる。また多孔性構造を有し、 Li イオンの吸蔵及び放出、又は合金化 (a l l o y i n g) / 脱合金化 (d e a l l o y i n g) 工程による体積の変化に耐えることができる。その結果、高エネルギー密度及び大電流下での高速充放電が可能であり、高容量/高出力の特性を保持することができ、上記電極を含む二次電池の高出力特性を改善させることができる。

30

【0054】

これによって、本発明は、また上記のような製造方法により製造された電極を正極又は負極として含む二次電池を提供する。

【0055】

40

上記二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケルカドミウム、ニッケル水素蓄電池、リチウム二次電池、リチウムイオンポリマー電池等が挙げられる。

【0056】

一般的に、二次電池は電極、電解質、セパレータ、ケース及び端子等で構成されるが、本発明の二次電池は上記電極以外の他の構成は、一般的な二次電池の構成と同一である。

【0057】

(実施例)

以下、下記の調製例及び実施例に基づいて、本発明をより詳細に説明する。ただし、下記の調製例及び実施例は本発明を例示するためだけのもので、本発明の範囲がこれらだけで限定されるものではない。

50

【0058】

＜調製例1：錫酸化物のナノ粒子薄層を含む電極の製造＞

錫酸化物 (SnO_2) のナノ粒子 (アルドリッチ社、平均粒子径：100 nm以下)、0.4 gを、エタノール10 mlに添加して混合した後、超音波分散過程を30分間行い、分散液を調製した。調製された分散液をシリンジ (syringe) に移し、これを電気噴射装置に載せた後、シリンジの端のティップと下部基板との間に電圧をかけ、ステンレス銅基板の集電体に対し分散液を噴射することにより、錫酸化物ナノ粒子の薄層を形成し電極を製造した。この時、電圧は12 kV、流量 (flow rate) は30 $\mu\text{l}/\text{min}$ 、ティップと基板との間の距離は10 cmとした。

【0059】

製造された電極からの錫酸化物ナノ粒子の薄層を走査電子顕微鏡で観察し、その結果を図3A乃至図3Cに示した。

【0060】

図3Aに示したように、錫酸化物ナノ粒子の薄層は、ナノ粒子同士が凝集して300 μm 乃至1.5 μm のサイズの塊で分布している部分 (A領域) と、ナノ粒子が凝集することなく均一に薄層を形成している部分 (B領域) とに区分されていることが確認できる。

【0061】

図3Bは、図3Aの上記A領域に分布しているナノ粒子のかたまりを、より大きく拡大したイメージで、1.5 μm 程度のサイズを示している。図3Cは図3Bを、より拡大したSEMイメージで、微小なナノ粒子で構成されていることが確認できる。図3Dは、図3Aの上記B領域に分布しているナノ粒子薄層を拡大したイメージで、図3Cのイメージと同様、微小なナノ粒子で構成されていることが確認できる。上記のような結果から、ナノ粒子が噴射過程でできる塊 (Agglomeration) 現象と関係なく、噴射工程によって形成されたナノ粒子薄層は、超微小なナノ粒子で構成され、高い比表面積とナノ粒子同士の微小な気孔を含むので、充放電時にストレスを最小化させることができ、その結果、二次電池の負極として適用する場合に、サイクル特性及び容量特性を改善することが予想される。

【0062】

＜調製例2：酸化亜鉛のナノ粒子薄層を含む電極製造＞

酸化亜鉛 (ZnO) のナノ粒子 (アルドリッチ社、平均粒子径：200 nm以下) を使用することを除いて、上記比較例1と同一の方法で行って酸化亜鉛のナノ粒子薄層を含む電極を製造した。

【0063】

製造された電極での酸化亜鉛のナノ粒子薄層を走査電子顕微鏡により観察して、その結果を図4A及び図4Bに示した。

【0064】

図4Aに示したように、酸化亜鉛のナノ粒子薄層は、ナノ粒子同士が凝集して300 nm乃至1.5 μm のサイズの塊で分布している部分 (A領域) と、ナノ粒子同士が凝集することなく均一に薄層を形成している部分 (B領域) に区分されていることを確認することができる。

【0065】

図4Bは図4AのB領域に分布しているナノ粒子薄層を拡大したイメージとして、20 nm乃至200 nm程度のサイズ分布を有する微小なナノ粒子で構成されていることが確認できる。

【0066】

＜調製例3：酸化鉄のナノ粒子薄層を含む電極の製造＞

酸化鉄 (Fe_2O_3) ナノ粒子 (アルドリッチ社、平均粒子径：100 nm以下) を使用することを除くと、上記比較例1と同一の方法で行い、酸化鉄ナノ粒子薄層を含む電極を製造した。

【0067】

製造された電極での酸化鉄のナノ粒子薄層を走査電子顕微鏡で観察し、その結果を図 5 A 及び図 5 B に示した。

【0068】

電気噴射過程を通して得た酸化鉄のナノ粒子薄層の走査電子顕微鏡写真を図 5 A に示した。

【0069】

図 5 A に示したように、酸化鉄のナノ粒子薄層は、広い領域に亘って均一に集電体の上に薄層を形成していることを確認することができる。噴射過程でナノ粒子が凝集することによって図 5 A の走査電子顕微鏡イメージから凝集したナノ粒子の塊で分布された部分（A 領域）とナノ粒子同士が凝集することなく均一に薄層を形成する部分（B 領域）に区分されていることを確認することができる。

10

【0070】

図 5 B は、図 5 A の B 領域に分布されているナノ粒子薄層を拡大したイメージとして、20 nm 乃至 100 nm 程度のサイズ分布を有する微小なナノ粒子で構成されていることを確認することができる。

【0071】

<実施例 1：錫酸化物のナノ粒子薄層を含む電極製造>

上記調製例 1 により集電体の上に製造された錫酸化物のナノ粒子薄層を 500℃の温度で熱処理して本発明による電極を製造した。この時、熱処理はボックス炉（box furnace）を用いて空気雰囲気中で 30 分間行った。

20

【0072】

実施例 1 により製造された電極における錫酸化物のナノ粒子薄層を走査電子顕微鏡で観察した。その結果を図 6 A 及び図 6 B に示した。

【0073】

図 6 A に示したように、熱処理後に錫酸化物のナノ粒子の結晶が成長し、微小なナノ粒子、300 nm 乃至 2 μm のサイズを示している。また、粒子同士の結合が、より強くなされており、電気伝導度の側面において、より高い特性を期待できる。特に負極活物質の内部抵抗を減らすことによって、高出力特性が可能な二次電池の負極特性を期待することができる。また、成長した粒子も微小ナノ粒子で構成されているので、さらに高い比表面積を保持することになる。

30

【0074】

図 6 B は、図 6 A の拡大イメージであり、熱処理を介さずに形成された錫酸化物のナノ粒子薄層よりも大きく成長した錫酸化物のナノ粒子を示している。また、このような熱処理は、常温で噴射過程を経て得られた薄層と集電体との間の接着特性を改善することができる。

【0075】

<実施例 2：酸化亜鉛のナノ粒子薄層を含む電極製造>

上記調製例 2 によって集電体の上に製造された酸化亜鉛のナノ粒子薄層を、500℃の温度で熱処理して本発明に係る電極を製造した。この時、熱処理はボックス炉を用いて空気雰囲気中で 30 分間行った。

40

【0076】

実施例 2 によって製造された電極での酸化亜鉛のナノ粒子薄層を走査電子顕微鏡で観察した。その結果を図 7 に示した。

【0077】

図 7 に示したように、熱処理後に酸化亜鉛のナノ粒子の結晶成長が弱くなり、また粒子間の結合がより強くなっており、電気伝導度の側面でより高い特性が期待できる。特に、成長した粒子も、また微小なナノ粒子で構成されているので、さらに高い比表面積を保持するようになる。

【0078】

<実験例 1：電流－電圧の特性評価>

50

本発明によって製造された電極での錫酸化物のナノ粒子薄層の電気伝導度特性を確認するため、下記のような方法で電流－電圧特性を評価した。

【0079】

まず、集電体として、ステンレス鋼基板の代わりに、Au (150 nm) / Ti (50 nm) / アルミナ (Al_2O_3) 基板 [Au / Ti がインターデジタル電極 (フィンガー (finger) の幅: 200 μm 、フィンガーの間隔: 200 μm 、フィンガーの長さ: 8 mm、フィンガー対 (fair) : 7) を構成する] を使用することを除けば、上記実施例 1 と同一の方法で行い、微小なナノ粒子で構成された錫酸化物の薄層を含む本発明による電極を製造した。

【0080】

これとは別に、集電体として、ステンレス鋼基板の代わりに、Au (150 nm) / Ti (50 nm) / アルミナ (Al_2O_3) 基板 [Au / Ti がインターデジタル電極 (フィンガー (finger) の幅: 200 μm 、フィンガーの間隔: 200 μm 、フィンガーの長さ: 8 mm、フィンガー対 (fair) : 7) を構成する] を使用することを除けば、調製例 1 と同一の方法で行い、微小なナノ粒子で構成された錫酸化物の薄層を含む電極を製造して、これを比較例の電極として使用した。

【0081】

上記製造された電極について、アジレント (Agilent 社) B1500 を用いて -20 V から +20 V まで印加電圧を変化させながら電流の変化量を測定した。その結果を図 8 及び図 9 に示した。

【0082】

図 8 は比較例として製造された電極の電流－電圧 (I－V) のグラフであり、図 9 は本発明によって製造された錫酸化物のナノ粒子薄層を含む電極の電流－電圧 (I－V) のグラフである。

【0083】

図 8 及び図 9 に示したように、比較例として、熱処理を経ずに噴射工程のみによって製造されたナノ粒子薄層を含む電極は、10 V の印加電圧で 4 μA の電流の流れを示し、典型的な半導体特性を示す反面、本発明による製造方法によって製造されたナノ粒子薄層を含む電極は、10 V の印加電圧で 3000 μA の電流の流れを示し、熱処理を経てない比較例の電極に比べ 70 倍以上高い電気伝導特性を示した。このような結果は、本発明に係る電極の場合、500 $^{\circ}\text{C}$ の高温熱処理を通してナノ粒子の成長と粒子間の結合力が増大し、電気的な特性が改善されたためである。上記のような、電気伝導度特性の改善により、高速及び高出力特性の優れた二次電池の負極活物質特性が期待できる。

【0084】

<実験例 2：リチウム二次電池の特性評価>

本発明による製造方法によって製造された電極を含むコインセル (CR2032-type coin cell) 構造のリチウム二次電池を製造し、これについて下記のような方法で電気的特性を評価した。

【0085】

具体的には、セルの構成において、電解質としては 1 M の LiPF_6 が溶解された EC / DEC (1 / 1 volume %) 溶液を使用した。基準電極乃至相対電極として使用した負極には、純度 99.99 % の金属リチウムホイル (フーテミネラルズ社 (Foot Mineral Co.)) を使用し、作動電極には、実施例 1 によって製造された電極を使用した。負極と正極の間に、電気的な短絡を防いでくれるセパレータとして、ポリプロピレンフィルム (セルガード (Celgard Inc.)) を使用し、このようなセルの製作は、VAC 社のグローブボックス内でアルゴン (Ar) 雰囲気を作った後行った。

【0086】

なお、ここで使用した充放電実験装置は、ウォンアテック (WonAtech 社) の WBCS3000 モデルで、16 個のボードを使って 16 チャンネルで測定が可能な MPS

10

20

30

40

50

(Multi Potentiostat System)によって、定電流下で電圧の変化を観察した。充放電時に使用された電流密度の強度は、 2 C-rate を基準にした。錫酸化物のナノ粒子薄層の場合、遮断電圧は 0.1 V 乃至 1.1 V であった。

【0087】

図10は、本発明に係る電極を含むリチウム二次電池のサイクル数に対する放電容量の変化を 2 C で測定した結果を示したグラフである。

【0088】

図10に示したように、初期における放電容量の値は 2700 mAh/g と高い値を示しており、最初の反応以後に形成された Li_2O によって放電容量の値が 1000 mAh/g に減少することが分かる。10サイクルと50サイクル以後、放電容量は大きく変化することなく、 1000 mAh/g を保持していることが確認できる。電気噴射後に 500°C の熱処理過程を経た錫酸化物の薄層は、実験例2で非常に優れた電気伝導度特性を有することを示した。その理由として、 2 C の高いレート特性においても、高容量が保持され、50サイクルまで減少することなく高出力特性が保持されていることが考えられる。従って、上記熱処理を経て製造された錫酸化物のナノ粒子薄層は、高容量であるだけでなく、高出力の二次電池の負極素材として活用できることが分かった。

【0089】

これとは別に、比較例として調製例1によって製造された電極を使用することを除いては、上記と同一の方法でリチウム二次電池を製造し、製造されたリチウム二次電池でのサイクル数に対する放電容量の変化を測定した。この時、充放電時使用された電流密度の強度は各物質の理論容量を計算して 0.5 C-rate 基準にし、錫酸化物のナノ粒子薄層の場合、遮断電圧は 0.1 V 乃至 1.1 V だった。

【0090】

図11は比較例として調製例1により製造された電極を含むリチウム二次電池からのサイクル数に対する放電容量の変化を 0.5 C で測定した結果を示したグラフである。

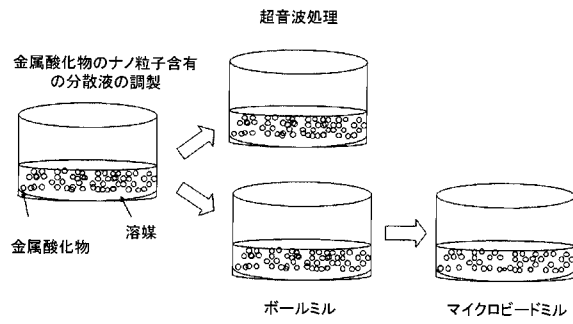
【0091】

図11に示したように、初期放電容量の値は 2500 mAh/g と高い値を示し、最初の反応以後に形成された Li_2O によって放電容量の値が 1100 mAh/g に減少することが分かった。10サイクルと50サイクル以後、放電容量はより減少し、10サイクルでは 500 mAh/g 、50サイクルでは 30 mAh/g に減少している。 C-rate とは、容量が1時間で完全に放出される時に流れる電流によって定義される。従って、 C-rate が高いほど、瞬時に出力できる最大電流のサイズが高いといえる。これは、瞬間的に高出力が要求される電子や機械等の電力供給において、とても重要な要素となる。このようなサイクル数による容量の減少は、電気噴射後に熱処理なしで製造されたナノ粒子薄層に残留する溶媒と粒子との間の結合が完璧に形成されないことによる電気伝導度の減少により、高出力の特性が観察されていないことが分かる。

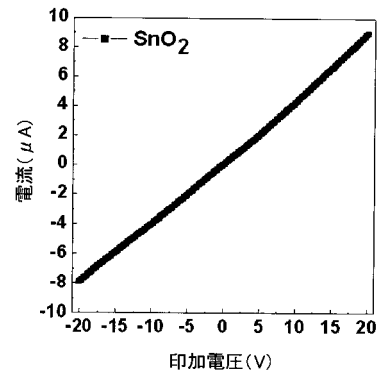
【0092】

以上、本発明について上記実施例を中心にして説明したが、これは例示に過ぎず、本発明は本発明の技術分野で通常の知識を有する者に自明の多様な変形及び均等なその他の実施例を以下に添付した請求範囲内で遂行することができるという事実を理解しなければならない。

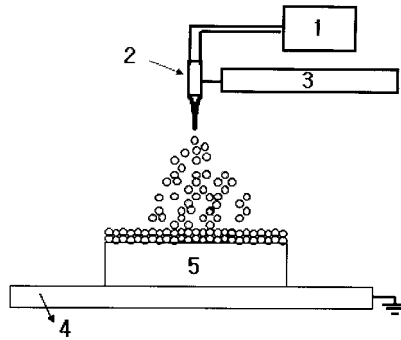
【図 1】



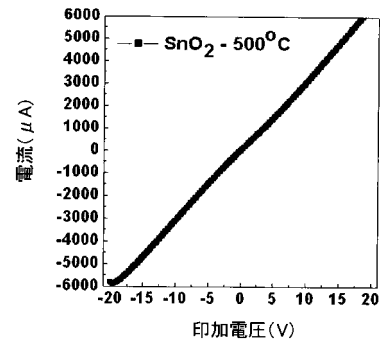
【図 8】



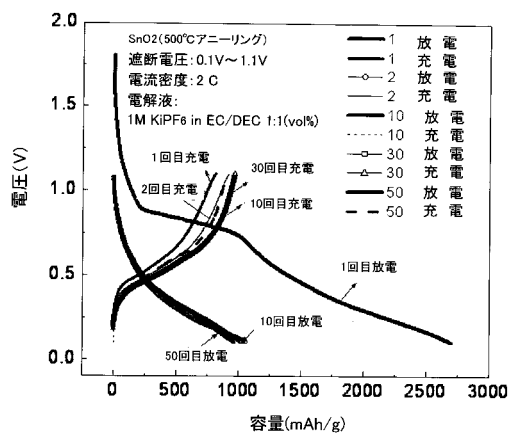
【図 2】



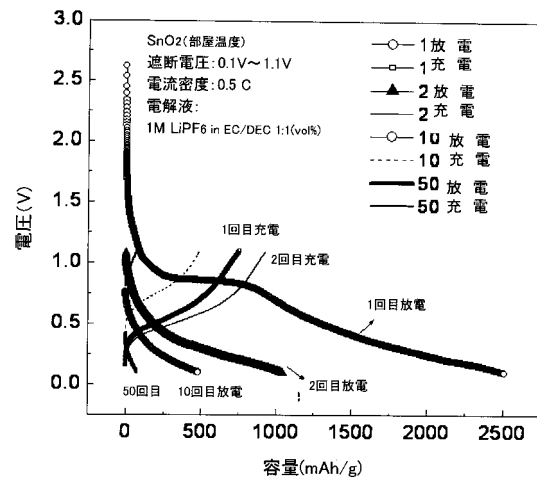
【図 9】



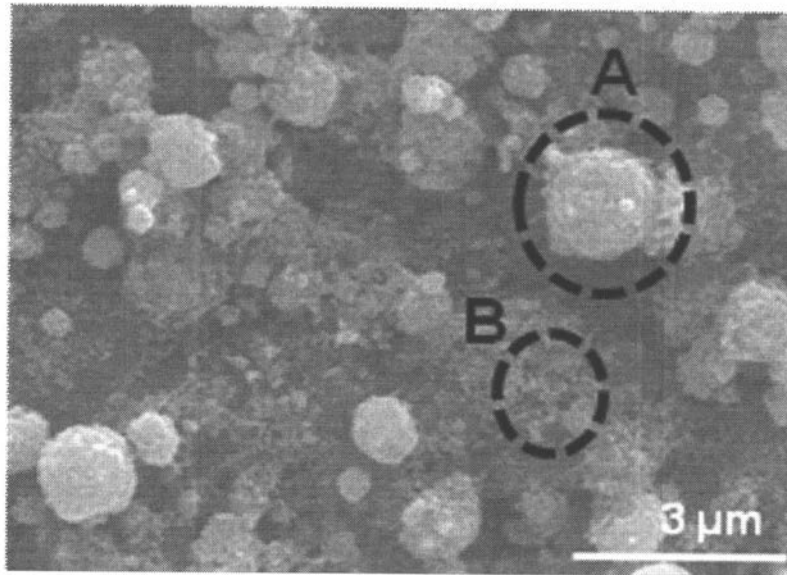
【図 10】



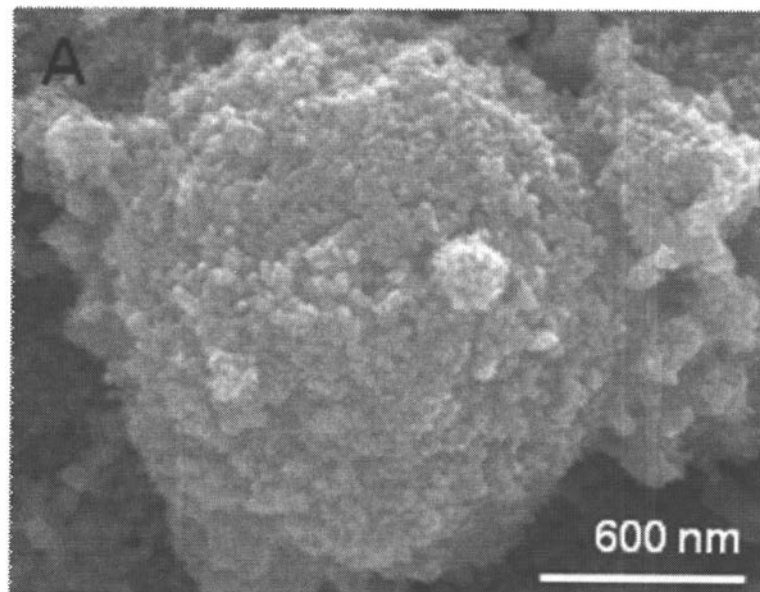
【図 11】



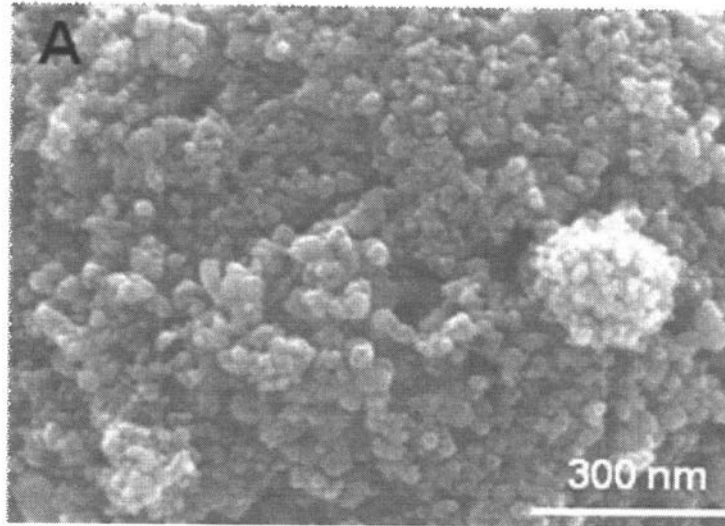
【図 3 A】



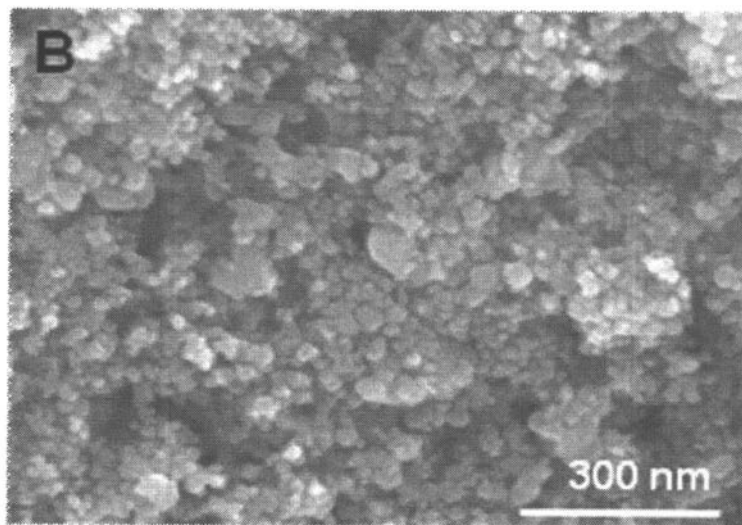
【図 3 B】



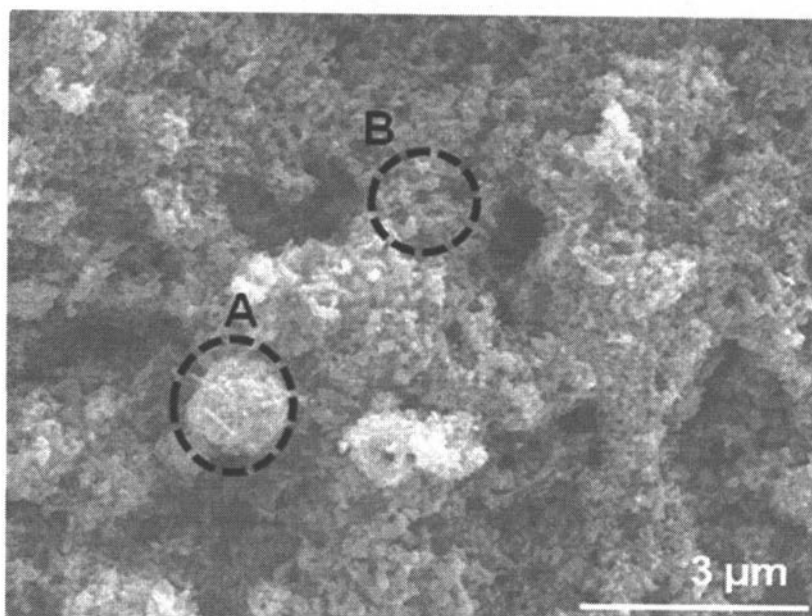
【図 3 C】



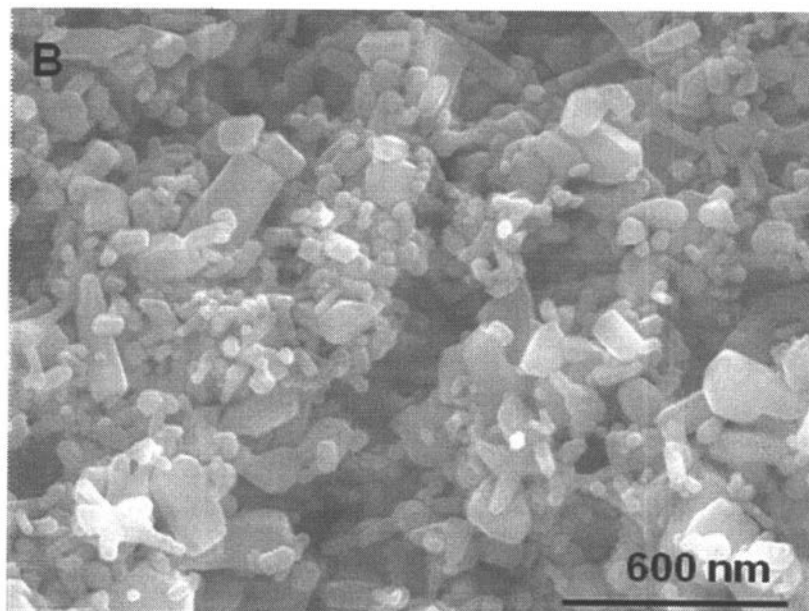
【図 3 D】



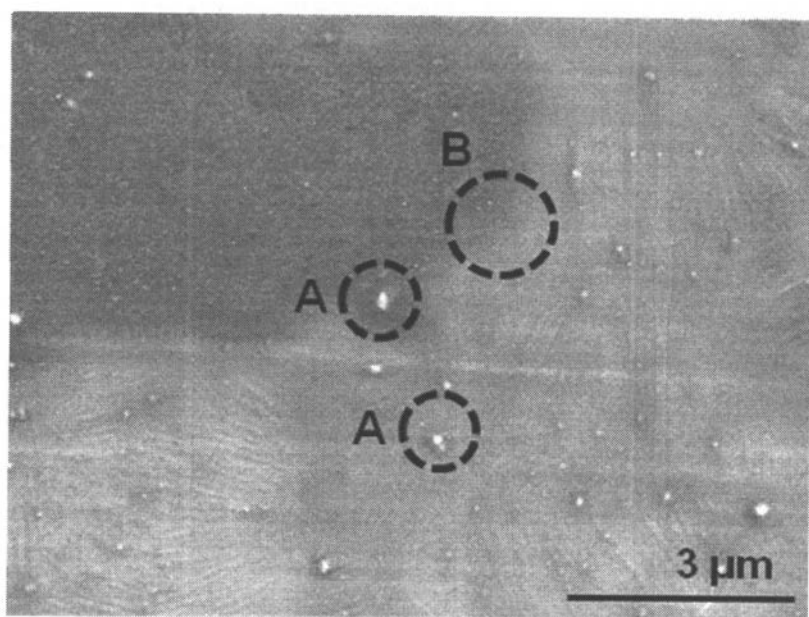
【図 4 A】



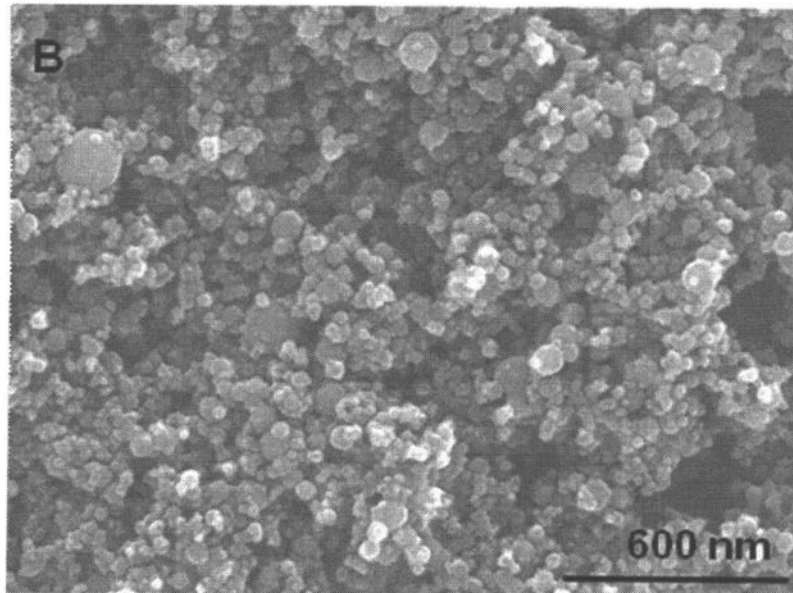
【図 4 B】



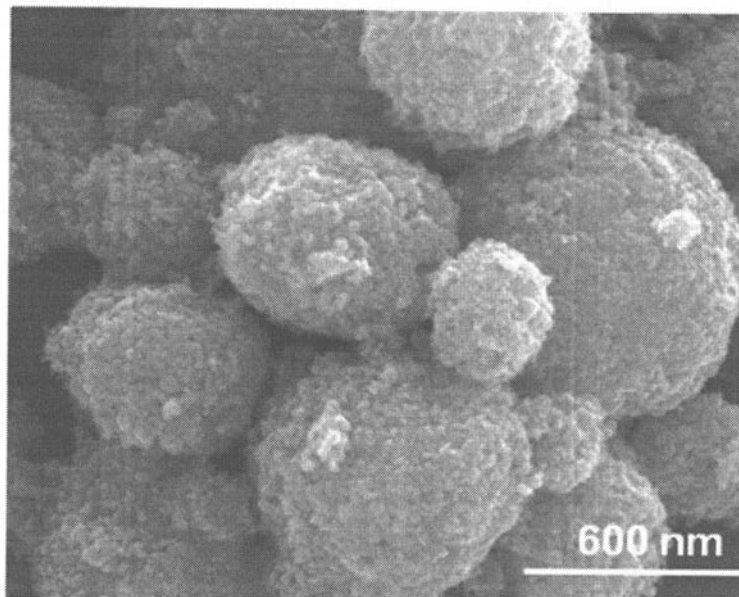
【図 5 A】



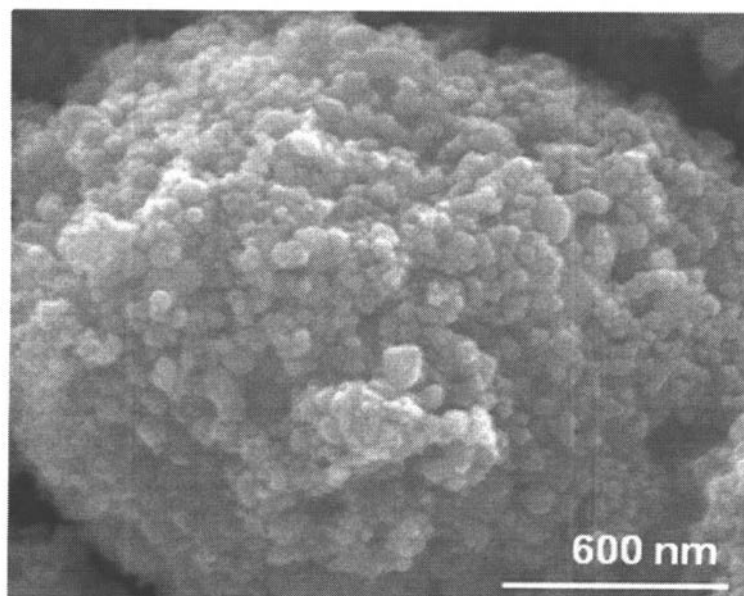
【図 5 B】



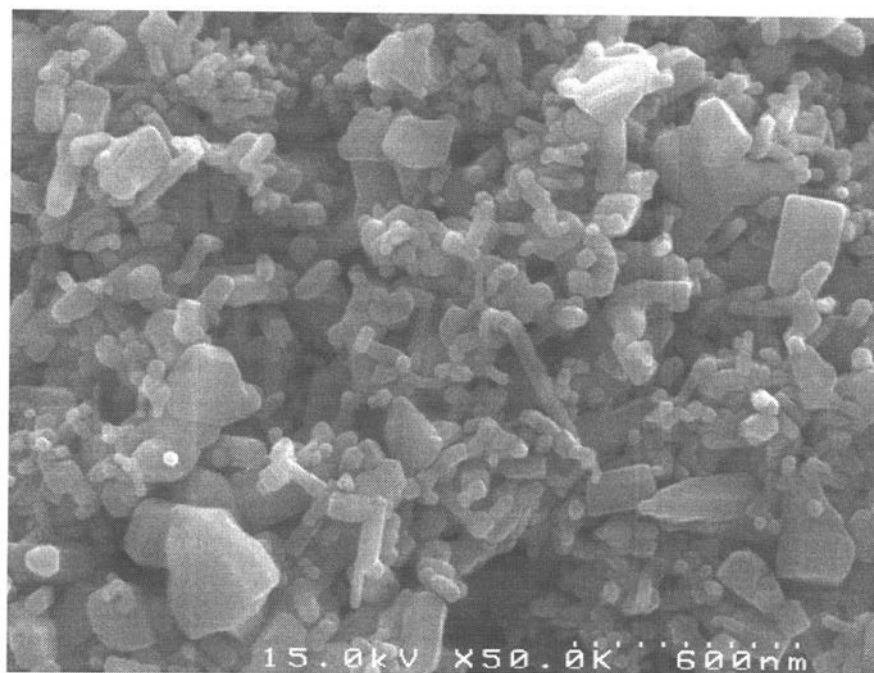
【図 6 A】



【図 6 B】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>H01M</i>	<i>4/13</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H01M</i>	<i>4/13</i>	
<i>H01M</i>	<i>4/131</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H01M</i>	<i>4/131</i>	
<i>H01M</i>	<i>4/136</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H01M</i>	<i>4/136</i>	
<i>H01M</i>	<i>4/48</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H01M</i>	<i>4/48</i>	
<i>H01M</i>	<i>4/485</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H01M</i>	<i>4/485</i>	
<i>H01M</i>	<i>4/505</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H01M</i>	<i>4/505</i>	
<i>H01M</i>	<i>4/52</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H01M</i>	<i>4/52</i>	
<i>H01M</i>	<i>4/525</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H01M</i>	<i>4/525</i>	
<i>H01M</i>	<i>4/58</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H01M</i>	<i>4/58</i>	
<i>H01M</i>	<i>4/36</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H01M</i>	<i>4/36</i>	E
<i>H01M</i>	<i>4/66</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H01M</i>	<i>4/66</i>	A

(56)参考文献 特開2006-172995 (JP, A)
 特表2005-525674 (JP, A)
 特開2004-119195 (JP, A)
 特開2001-052753 (JP, A)
 特表2010-539651 (JP, A)
 特開2002-319400 (JP, A)
 特開2008-034378 (JP, A)
 特開2008-066042 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 4/13
H01M 4/131
H01M 4/136
H01M 4/139
H01M 4/1391
H01M 4/1397
H01M 4/36
H01M 4/48
H01M 4/485
H01M 4/505
H01M 4/52
H01M 4/525
H01M 4/58
H01M 4/66