

(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2020-47572

(P2020-47572A)

(43) 公開日 令和2年3月26日(2020.3.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48	5HO29
HO 1 M 10/36 (2010.01)	HO 1 M 10/36 Z	5HO50
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L 外国語出願 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2018-236380 (P2018-236380)	(71) 出願人 515294318 世宗大学校産学協力団 大韓民国 ソウル特別市 広津区 ヌンドン一 路, 209
(22) 出願日 平成30年12月18日 (2018.12.18)	
(31) 優先権主張番号 10-2018-0111762	(74) 代理人 100121728 弁理士 井関 勝守
(32) 優先日 平成30年9月18日 (2018.9.18)	(74) 代理人 100165803 弁理士 金子 修平
(33) 優先権主張国・地域又は機関 韓国 (KR)	(74) 代理人 100170900 弁理士 大西 涉
(31) 優先権主張番号 10-2018-0163512	(72) 発明者 ミョン スンテク
(32) 優先日 平成30年12月17日 (2018.12.17)	大韓民国 05006 ソウル特別市 広 津区 ヌンドン一 路, 209, 世宗大学校 グァンゲト・ビルディング 626
(33) 優先権主張国・地域又は機関 韓国 (KR)	

最終頁に続く

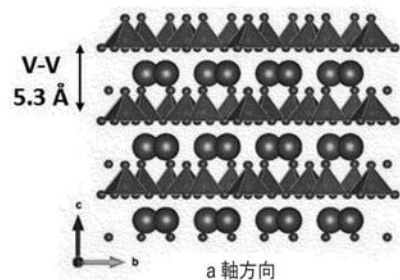
(54) 【発明の名称】 亜鉛二次電池用電極活物質及びこれを含む二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 亜鉛イオン二次電池の提供。

【解決手段】 第1電極と、第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に配置される電解質とを含み、前記第1電極に含まれる活物質は、アルカリ金属 - パナジウム酸化物 / グラフェン酸化物の複合体であり、前記アルカリ金属 - パナジウム酸化物は、アルカリ金属層とパナジウム酸化物層とが交互積層を成すものであってもよい。これに伴い、 $K_2V_3O_8$ / グラフェン酸化物の複合体を電極活物質として含む亜鉛イオン電池システムは、優れた再充電性、高い放電容量、及び優れた容量維持率を示すことができる。

【選択図】 図1B



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 電極と、第 2 電極と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に配置される電解質とを含み、

前記第 1 電極に含まれる活物質は、アルカリ金属 - バナジウム酸化物 / グラフェン酸化物の複合体であり、

前記アルカリ金属 - バナジウム酸化物は、アルカリ金属層とバナジウム酸化物層とが交互積層を成して層状構造を有するものである、亜鉛イオン二次電池。

【請求項 2】

前記アルカリ金属 - バナジウム酸化物は、正方晶系 (t e t r a g o n a l) の結晶構造を有するものである、請求項 1 に記載の亜鉛イオン二次電池。 10

【請求項 3】

前記アルカリ金属 - バナジウム酸化物は、P 4 b m 空間群である、請求項 1 に記載の亜鉛イオン二次電池。

【請求項 4】

前記層状構造は、四角錐形 (t e t r a g o n a l p y r a m i d t y p e) の VO_5 と四面体形 (t e t r a h e d r a l t y p e) の VO_4 とがコーナーを共有しつつ、複数のバナジウム酸化物層で形成されるものである、請求項 1 に記載の亜鉛イオン二次電池。 20

【請求項 5】

前記アルカリ金属 - バナジウム酸化物は、 $M_x V_3 O_8$ で表されるものであり、前記 M は、アルカリ金属であり、x は、 $2 \sim 2.2$ である、請求項 1 に記載の亜鉛イオン二次電池。

【請求項 6】

前記 $M_x V_3 O_8$ は、 $K_2 V_3 O_8$ である、請求項 5 に記載の亜鉛イオン二次電池。

【請求項 7】

前記グラフェン酸化物は、還元グラフェン酸化物である、請求項 1 に記載の亜鉛イオン二次電池。

【請求項 8】

前記層状構造内の層間の空間に亜鉛イオンが挿入されたり、又は、挿入された亜鉛イオンが脱離されるものである、請求項 1 に記載の亜鉛イオン二次電池。 30

【請求項 9】

前記アルカリ金属 - バナジウム酸化物 / グラフェン酸化物の複合体は、バナジウム酸化物粒子と共に、前記バナジウム酸化物粒子を固定するグラフェン酸化物シートを含む複合体である、請求項 1 に記載の亜鉛イオン二次電池。

【請求項 10】

バナジウム酸化物粒子と、前記バナジウム酸化物粒子を固定するグラフェン酸化物シートとを含むアルカリ金属 - バナジウム酸化物 / グラフェン酸化物の複合体であり、前記アルカリ金属 - バナジウム酸化物は、アルカリ金属層とバナジウム酸化物層とが交互積層を成して層状構造を有するものである、電極活物質。 40

【請求項 11】

前記層状構造は、四角錐形 (t e t r a g o n a l p y r a m i d a l t y p e) の VO_5 と四面体形 (t e t r a h e d r a l t y p e) の VO_4 とがコーナーを共有しつつ、複数のバナジウム酸化物層で形成されるものである、請求項 10 に記載の電極活物質。

【請求項 12】

前記アルカリ金属 - バナジウム酸化物は、 $M_x V_3 O_8$ で表されるものであり、前記 M は、アルカリ金属であり、x は、 $2 \sim 2.2$ である、請求項 10 に記載の電極活物質。 50

【請求項 13】

前記グラフェン酸化物は、還元グラフェン酸化物である、請求項 10 に記載の電極活物質。

【請求項 14】

バナジウム酸化物、アルカリ性化合物、及び溶媒を含有する溶液を製造する第 1 段階と、
前記溶液中に還元グラフェン酸化物を添加し、混合液を製造する第 2 段階と、
前記混合液を密閉された反応器内に投入し、前記溶媒の沸点以上で熱処理して、溶媒熱合成を行う第 3 段階と
を含む、電極活物質の製造方法。

10

【請求項 15】

前記溶媒は、無水アルコールである、請求項 14 に記載の電極活物質の製造方法。

【請求項 16】

前記無水アルコールは、無水エタノールである、請求項 15 に記載の電極活物質の製造方法。

【請求項 17】

前記溶媒熱合成段階を、170 ~ 230 で行う、請求項 14 に記載の電極活物質の製造方法。

【請求項 18】

前記溶媒熱合成段階を、22 ~ 26 時間行う、請求項 14 に記載の電極活物質の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池に関し、具体的には、亜鉛イオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

二次電池とは、放電だけでなく、充電が可能で、繰り返して使用することができる電池をいう。二次電池のうち代表的なリチウム二次電池は、正極活物質に含まれたリチウムイオンが電解質を経て負極に移動した後、負極活物質の層状構造内に挿入され（充電）、その後、負極活物質の層状構造内に挿入されたリチウムイオンが再び正極に戻る（放電）原理を通じて作動する。このようリチウム二次電池は、現在商用化されて、携帯電話、ノートパソコン等の小型電源に使用されており、ハイブリッド自動車等の大型電源にも使用可能と予測されているので、その需要が増大すると予想される。

30

【0003】

しかしながら、リチウム二次電池において正極活物質として主に使用される複合金属酸化物は、リチウム等の希少金属元素を含んでいるので、需要増大に応じることができないおそれがある。

【0004】

これに伴い、供給量が豊富でかつ安価なナトリウムを正極活物質に使用するナトリウム二次電池に関する研究が行われた。一例として、特許文献 1 には、正極活物質として $A_x M_n P O_4 F$ ($A = Li$ 又は Na 、 $0 < x \leq 2$) が開示されている。しかしながら、ナトリウム電池システムは、依然として複雑な安定性問題及び環境問題を有している。

40

【0005】

一方、フレキシブルを越えて、最近、ウェアブル電子機器に対する多様な技術が開発されるのに伴い、二次電池についてもやはり、爆発の危険性がなく、安定性が高い物質で作動する二次電池に対する需要が増大している。亜鉛二次電池は、他の二次電池に比べて高い安定性を有し、環境にやさしく、毒性が少なく、他のアルカリ金属に比べて経済的であるという長所を有するので、現在亜鉛を正極活物質として使用する亜鉛二次電池に関する研究が活発に進められている。

50

【0006】

しかしながら、亜鉛二次電池の電極活物質については、まだ十分な研究が行われていない。また、亜鉛二次電池において多くの研究が行われてきた MnO_2 系物質は、継続的な電気化学的反応時に容量が減少し、 Mn が溶出する現象が発生する等の問題を有している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】韓国特許公開第2012-0133300号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、本発明が解決しようとする課題は、リチウムに比べて豊富な資源量を示し、環境にやさしく、安価であり、高い安定性を有するものであって、亜鉛イオン二次電池に適用可能な新しい電極活物質を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記課題を達成するために、本発明の一態様は、亜鉛イオン二次電池を提供する。前記亜鉛イオン二次電池は、第1電極と、第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に配置される電解質とを含み、前記第1電極に含まれる活物質は、アルカリ金属-バナジウム酸化物/グラフェン酸化物の複合体であり、前記アルカリ金属-バナジウム酸化物は、アルカリ金属層とバナジウム酸化物層とが交互積層を成すものであってもよい。

20

【0010】

前記アルカリ金属-バナジウム酸化物は、正方晶系(tetragonal)の結晶構造を有するものであってもよい。

【0011】

前記アルカリ金属-バナジウム酸化物は、 $P4bm$ 空間群であってもよい。

【0012】

前記層状構造は、四角錐形(tetragonal pyramidal type)の VO_5 と四面体形(tetrahedral type)の VO_4 とがコーナーを共有しつつ、複数のバナジウム酸化物層で形成されるものであってもよい。

30

【0013】

前記アルカリ金属-バナジウム酸化物は、 $M_xV_3O_8$ で表されるものであって、前記 M は、アルカリ金属であり、 x は、 $2 \sim 2.2$ であってもよい。

【0014】

前記 $M_xV_3O_8$ は、 $K_2V_3O_8$ であってもよい。

【0015】

前記グラフェン酸化物は、還元グラフェン酸化物であってもよい。

【0016】

前記層状構造内の層間の空間に亜鉛イオンが挿入されたり、又は、挿入された亜鉛イオンが脱離するものであってもよい。

40

【0017】

前記アルカリ金属-バナジウム酸化物/グラフェン酸化物の複合体は、バナジウム酸化物粒子と共に、前記バナジウム酸化物粒子を固定する還元グラフェン酸化物シートを含む複合体であってもよい。

【0018】

前記課題を達成するために、本発明の他の態様は、電極活物質を提供する。前記電極活物質は、バナジウム酸化物粒子と、前記バナジウム酸化物粒子を固定するグラフェン酸化物シートとを含むアルカリ金属-バナジウム酸化物/グラフェン酸化物の複合体であり、前記アルカリ金属-バナジウム酸化物は、アルカリ金属層とバナジウム酸化物層とが交互

50

積層を成して層状構造を有するものであってもよい。

【0019】

前記層状構造は、四角錐形の VO_5 と四面体形の VO_4 とがコーナーを共有しつつ、複数のバナジウム酸化物層で形成されるものであってもよい。

【0020】

前記アルカリ金属 - バナジウム酸化物は、 $M_x V_3 O_8$ で表されるものであって、前記Mは、アルカリ金属であり、xは、 $2 \sim 2.2$ であってよい。

【0021】

前記グラフェン酸化物は、還元グラフェン酸化物であってよい。

【0022】

前記課題を達成するために、本発明のさらに他の態様は、電極活物質の製造方法を提供する。電極活物質の製造方法は、バナジウム酸化物、アルカリ性化合物、及び溶媒を含有する溶液を製造する第1段階と、前記溶液中に還元グラフェン酸化物を添加し、混合液を製造する第2段階と、前記混合液を密閉された反応器内に投入し、前記溶媒の沸点以上で熱処理して、溶媒熱合成を行う第3段階とを含むものであってもよい。

10

【0023】

前記溶媒は、無水アルコールであってよい。前記無水アルコールは、無水エタノールであってよい。

【0024】

前記溶媒熱合成段階を、 $170 \sim 230$ で行ってもよい。

20

【0025】

前記溶媒熱合成段階を、 $22 \sim 26$ 時間行ってもよい。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、アルカリ金属 - バナジウム酸化物 / グラフェン酸化物の複合体を電極活物質として含む亜鉛イオン電池システムは、優れた再充電性、高い放電容量、及び優れた容量維持率を示すことができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】図1は、 $K_2 V_3 O_8$ の結晶構造を示す概略図である。

30

【図2】図2は、本発明の一実施例による電極活物質の製造方法を示す概略図である。

【図3】図3は、本発明の一実施例による二次電池を示す概略図である。

【図4】図4A及び図4Bは、それぞれ、製造例1及び比較例1で得られた粉末についてのXRD(X-ray diffraction)分析結果を示すグラフである。

【図5】図5A及び図5Bは、それぞれ、製造例1及び比較例1で得られた粉末を撮影したSEM(scanning electron microscopy)写真である。

【図6】図6A及び図6Bは、製造例2及び比較例2で得られた亜鉛イオン半電池の、 $1C$ の電流密度でのサイクル回数における充放電特性を示すグラフである。

【図7】図7A及び図7Bは、製造例2及び比較例2で得られた亜鉛イオン半電池の、 $0.1C \sim 10C$ の電流密度範囲内の容量を示すものであり、C-rate特性を示すグラフである。

40

【図8】図8は、本発明の製造例2で得られた亜鉛イオン半電池の、 $5C$ の電流密度でのサイクル回数における充放電特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下、本発明をより具体的に説明するために、本発明による好ましい実施例を添付の図面を参照してより詳細に説明する。しかしながら、本発明は、ここで説明される実施例に限定されず、他の形態にも具体化され得る。

【0029】

[二次電池用活物質]

50

本発明の一実施例による電極活物質は、バナジウム酸化物粒子と、前記バナジウム酸化物粒子を固定するグラフェン酸化物シートとを含むアルカリ金属 - バナジウム酸化物 / グラフェン酸化物の複合体であり、前記アルカリ金属 - バナジウム酸化物は、アルカリ金属層とバナジウム酸化物層とが交互積層を成して層状構造を有するものであってもよい。前記層状構造は、四角錐形の VO_5 と四面体形の VO_4 とがコーナーを共有しつつ、複数のバナジウム酸化物層で形成されるものであって、アルカリ金属 - バナジウム酸化物は、正方晶系の結晶構造を有し、 $P4bm$ 空間群であってもよい。

【0030】

また、アルカリ金属 - バナジウム酸化物 / グラフェン酸化物の複合体は、バナジウム酸化物粒子と共に、前記バナジウム酸化物粒子を固定するグラフェン酸化物シートを含む複合体であってもよい。

10

【0031】

しかも、前記アルカリ金属 - バナジウム酸化物は、 $M_xV_3O_8$ で表されるものであって、前記 M は、アルカリ金属であり、 x は、 $2 \sim 2.2$ であってもよい。一例として、前記 $M_xV_3O_8$ は、 $M_2V_3O_8$ で表されるものであって、前記 M は、アルカリ金属であってもよい。さらには、 $M_2V_3O_8$ は、 $K_2V_3O_8$ であってもよい。

【0032】

前記グラフェン酸化物は、還元グラフェン酸化物であってもよい。

【0033】

図1は、 $K_2V_3O_8$ の結晶構造を示す概略図である。

20

【0034】

図1を参照すると、 $K_2V_3O_8$ 粒子の結晶構造は、四角錐形 (tetragonal pyramid type) の VO_5 又は四面体形 (tetrahedral type) の VO_4 がコーナーを共有しつつ、複数のバナジウム酸化物層を形成するものであって、各層は、一列に配列されており、バナジウム酸化物層の間にカリウム層が配置される層状構造であって、バナジウム酸化物層とカリウム層とが交互積層を成す構造であってもよい。この際、 K は、柱 (pillar) の役割をするものであってもよい。

【0035】

この際、前記構造を c 軸方向から見たとき、バナジウム酸化物間の空間にカリウムが見られる形状であってもよい。

30

【0036】

また、バナジウム酸化物層は、 $K_2V_3O_8$ 粒子のユニットセル (UC) の中心と頂点とに四角錐形の VO_5 が位置し、ユニットセルの中心にある VO_5 と頂点にある VO_5 との間に VO_4 がコーナーを共有しつつ、配置されるものであってもよい。また、前記四面体形の VO_4 は、前記ユニットセル領域の外部に位置する他の四角錐形の VO_5 とコーナーを共有するものであってもよい。すなわち、このような $K_2V_3O_8$ 粒子の結晶構造は、正方晶系であり、空間群は、 $P4bm$ であってもよい。

【0037】

しかも、後の図5Bで説明するように、 $K_2V_3O_8$ 粒子は、ナノメートルサイズの層厚さを有する2次元シートが不規則に凝集した形態であり、シートの間隙を有し、粒子の表面がウニ形状を有することによって、体積に比べて表面積が大きい。したがって、イオンに対する容量を大きく向上させることができる。

40

【0038】

前記 $K_2V_3O_8$ 粒子は、還元グラフェン酸化物シート上に固定されて、 $K_2V_3O_8$ / 還元グラフェン酸化物の複合体として提供されるものであってもよい。すなわち、本発明の一実施例による活物質は、 $K_2V_3O_8$ 粒子と共に、前記 $K_2V_3O_8$ 粒子を固定する還元グラフェン酸化物シートを含む $K_2V_3O_8$ / 還元グラフェン酸化物の複合体であってよい。これは、後の図5Aで説明するように、前記 $K_2V_3O_8$ / 還元グラフェン酸化物の複合体は、還元グラフェン酸化物シート上に固定されたり、物理的に結合した $K_2V_3O_8$ 粒子を含む形態であってよい。

50

【0039】

還元グラフェン酸化物シートは、黒鉛フレークを酸化及び攪拌により剥離したグラフェン酸化物シートを熱処理あるいは化学処理等を通じて還元させたものであり、数～数十単位層のグラフェン層を具備するものであってもよい。このような還元グラフェン酸化物シートは、純粋なグラフェンシートに比べて一部の酸化領域と欠陥領域とを有するが、他の炭素物質に比べて優れた導電性を示すことができる。

【0040】

これに伴い、 $K_2V_3O_8$ が還元グラフェン酸化物に直接連結されることによって、高い電氣的接触が形成され得る。また、前記 $K_2V_3O_8$ /還元グラフェン酸化物の複合体は、電池の電極に使用される場合、電池の優れた再充電性(rechargeability)及びサイクル安定性等に寄与することができ、層状構造内の層間の空間での亜鉛イオンの挿入又は脱離が有利になり得る。したがって、高速充電及び放電に非常に効果的な物質として用いられる。

10

【0041】

$K_2V_3O_8$ 粒子の製造方法は、次の通りである。

【0042】

バナジウム酸化物、アルカリ性化合物、及び溶媒を含有する混合液を製造し、前記混合液を密閉された反応器内に投入し、前記溶媒の沸騰点以上で熱処理して溶媒熱合成を行った後、合成された物質を濾過・洗浄及び乾燥して、前記 $K_2V_3O_8$ 粒子を得ることができる。

20

【0043】

図2は、本発明の一実施例による電極活物質の製造方法を示す概略図である。

【0044】

図2を参照すると、まず、バナジウム酸化物、アルカリ性化合物、及び溶媒を含有する溶液を製造(S10)し、前記溶液中に還元グラフェン酸化物を添加して混合液を製造(S20)し、前記混合液を密閉された反応器内に投入し、前記溶媒の沸騰点以上で熱処理して溶媒熱合成を行った(S30)後、合成された物質を濾過・洗浄及び乾燥して、前記 $M_xV_3O_8$ /還元グラフェン酸化物の複合体を得ることができる。

【0045】

前記 $M_xV_3O_8$ において、Mは、アルカリ金属であり、xは、2～2.2であっててもよい。

30

【0046】

前記バナジウム酸化物は、バナジウム(V)の酸化物であって、 V_2O_5 であっててもよい。また、前記アルカリ性化合物は、アルカリ性水酸化物であっててもよい。一例として、アルカリ性水酸化物は、KOH又はNaOHであっててもよい。

【0047】

前記混合液に含有される溶媒は、アルコールであっててもよく、一例として、エタノールであっててもよい。しかも、前記溶媒は、無水アルコール、一例として、無水エタノール(absolute ethanol)であっててもよい。また、前記溶媒は、前記溶媒熱合成段階で還元剤として作用することができる。特に、無水エタノールを使用する場合、他のいかなる還元剤を使用することなく、前記バナジウム酸化物を還元させることができる。

40

【0048】

前記溶媒熱合成段階は、前記溶媒の沸点よりも高い温度で一定時間に亘って行われてもよい。具体的に、前記温度は、約150～250であっててもよく、約170～230であっててもよい。さらには、約190～220であっててもよい。また、前記合成所要時間は、約20～28時間であっててもよい。具体的に、約22～26時間であっててもよい。

【0049】

その結果、ウニ形状の $K_2V_3O_8$ /還元グラフェン酸化物の複合体が形成され得、前記 $K_2V_3O_8$ /還元グラフェン酸化物の複合体は、還元グラフェン酸化物シート上に固

50

定されていたり、物理的に結合した $K_2V_3O_8$ 粒子を含む形態を有し得る。

【0050】

複合体内の $K_2V_3O_8$ の結晶構造は、先に図1を参照して説明したように、四角錐形 (tetragonal pyramid type) の VO_5 又は四面体形 (tetrahedral type) の VO_4 がコーナーを共有しつつ、複数のバナジウム酸化物層を形成するものであって、各層は、一列に配列されており、バナジウム酸化物層の間にカリウム層が配置される層状構造であって、バナジウム酸化物層とカリウム層とが交互積層を成す構造であってもよい。この際、Kは、柱 (pillar) の役割を担うものであってもよい。したがって、優れた構造的安定性を有するものであってもよい。

【0051】

また、複合体内の還元グラフェン酸化物は、結晶性が非常に低いため、具体的には、非晶質相を示すことができ、 $K_2V_3O_8$ と複合体を形成しても、 $K_2V_3O_8$ の結晶構造相を変化させないことが可能である。しかも、還元グラフェン酸化物を用いて複合体を形成するのに伴って、電気伝導度が高くなるものであってもよい。

【0052】

前記合成法により最終的に収得された粉末の洗浄には、アルコールを使用することができる。アルコールの一例として、エタノールを用いることができる。洗浄後の乾燥は、空気を囲気のオープン内で熱処理して行われ得る。

【0053】

[亜鉛二次電池]

図3は、本発明の一実施例による二次電池を示す概略図である。

【0054】

図3を参照すると、二次電池100は、前述した活物質を含有する第1電極活物質層140と、亜鉛2価イオンが脱挿入され得る第2電極活物質を含有する第2電極活物質層120と、これらの間に介在されるセパレーター130とを含む。第1電極活物質層140とセパレーター130との間及び第2電極活物質層120とセパレーター130との間には、電解質160が配置又は充填され得る。第2電極活物質層120は、第2電極集電体110上に配置され、第1電極活物質層140は、第1電極集電体150上に配置され得る。

【0055】

< 第1電極 >

第1電極活物質、導電材、及び結合剤を混合して、第1電極材料を得ることができる。

【0056】

この際、導電材は、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン等の炭素材料であってもよい。結合剤は、熱可塑性樹脂、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、四フッ化エチレン、フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン等のフッ素樹脂、及び/又は、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂を含むことができる。

【0057】

第1電極材料を第1電極集電体上に塗布して、第1電極を形成することができる。第1電極集電体は、Al、Ni、ステンレス等の導電体であってもよい。第1電極材料を第1電極集電体上に塗布する際には、加圧成形、又は有機溶媒等を使用してペーストを作った後、このペーストを集電体上に塗布し、プレスして、固着化する方法を使用することができる。有機溶媒は、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルトリアミン等のアミン系；エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のエーテル系；メチルエチルケトン等のケトン系；酢酸メチル等のエステル系；ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒等であってもよい。ペーストを第1電極集電体上に塗布する際には、例えば、グラビアコーティング法、スリットダイコーティング法、ナイフコーティング法、スプレーコーティング法を使用することができる。

【0058】

10

20

30

40

50

< 第 2 電極 >

第 2 電極活物質は、亜鉛イオンを脱挿入したり、変換 (conversion) 反応を起こすことができる金属、金属合金、金属酸化物、金属フッ化物、金属硫化物、及び天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン等の炭素材料等を使用して形成することもできる。

【 0 0 5 9 】

第 2 電極活物質、導電材、及び結合剤を混合して、第 2 電極材料を得ることができる。この際、導電材は、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン等の炭素材料であってもよい。結合剤は、熱可塑性樹脂、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、四フッ化エチレン、フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン等のフッ素樹脂、及び/又は、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂を含むことができる。

10

【 0 0 6 0 】

第 2 電極材料を第 2 電極集電体上に塗布して、第 2 電極を形成することができる。第 2 電極集電体は、Al、Ni、ステンレス等の導電体であってもよい。第 2 電極材料を第 2 電極集電体上に塗布する際には、加圧成形、又は有機溶媒等を使用してペーストを作った後、このペーストを集電体上に塗布し、プレスして、固着化する方法を使用することができる。有機溶媒は、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルトリアミン等のアミン系；エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のエーテル系；メチルエチルケトン等のケトン系；酢酸メチル等のエステル系；ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒等であってもよい。ペーストを第 2 電極集電体上に塗布する際には、例えば、グラビアコーティング法、スリットダイコーティング法、ナイフコーティング法、スプレーコーティング法を使用することができる。

20

【 0 0 6 1 】

< 電解質 >

電解質は、金属塩とこれを溶解する溶媒を含有する液体電解質であってもよい。具体的に、亜鉛塩は、 $ZnSO_4$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 等であってもよく、又はこれらのうち 2 種以上の混合物を使用することもできる。また溶媒は、水系溶媒又は有機溶媒であってもよい。

【 0 0 6 2 】

しかしながら、電解質は、これらに限定されず、前記液体電解質を高分子内に含浸させた高分子型固体電解質又はセラミック型固体電解質であってもよい。前記高分子型固体電解質において、高分子は、ポリエチレンオキシド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖又はポリオキシアルキレン鎖のうち少なくとも 1 種以上を含む高分子化合物等であってもよい。前記セラミック型固体電解質には、当該金属の硫化物、酸化物、及びリン酸塩化物等の無機セラミックを用いることもできる。固体電解質は、後述するセパレーターの役割をする場合もあり、この場合には、セパレーターを必要としない場合もある。

30

【 0 0 6 3 】

< セパレーター >

第 1 電極と第 2 電極との間にセパレーターが配置され得る。このようなセパレーターは、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、窒素含有芳香族重合体等の材質からなる多孔質フィルム、不織布、織布等の形態を有する材料であってもよい。セパレーターの厚さは、電池の体積エネルギー密度が高くなり、内部抵抗が小さくなるという点から、機械的強度が維持される限り、薄いほど好ましい。

40

【 0 0 6 4 】

< 金属二次電池の製造方法 >

第 1 電極、セパレーター、及び第 2 電極を順に積層して電極群を形成した後、必要に応じて電極群を巻いて電池カンに収納し、電極群に電解液を含浸させることによって、亜鉛二次電池を製造することができる。これとは異なり、第 1 電極、固体電解質、及び第 2 電極を積層して電極群を形成した後、必要に応じて電極群を巻いて電池カンに収納して、金

50

属二次電池を製造することもできる。

【実施例】

【0065】

以下、本発明の理解を助けるために好ましい実験例 (e x a m p l e) を提示する。ただし、下記の実験例は、本発明の理解を助けるためのものに過ぎず、本発明が下記の実験例により限定されるものではない。

【0066】

[実験例 ; E x a m p l e s]

(製造例 1 : $K_2V_3O_8$ / 還元グラフェン酸化物の複合体の製造)

0.826 g の V_2O_5 と 0.265 g の KOH とを 40 ml の無水エタノールに添加した後、 V_2O_5 及び KOH の全重量に対して 5 wt %、すなわち 0.055 g の還元グラフェン酸化物をさらに添加して、常温で約 1 時間、マグネチックバーを用いて攪拌した。攪拌した混合物をポリテトラフルオロエチレン製容器に移した後、これをオートクレーブに入れ、200 で 24 時間熱処理して溶媒熱合成を行った。合成が終わった後、生成された物質を常温に至るまでゆっくりと冷却させた。次いで、蒸留水及びエタノールを使用して洗浄した後、真空状態の 60 オープンで 24 時間乾燥させて粉末を得た。

10

【0067】

(比較例 1 : $K_2V_3O_8$ の製造)

0.826 g の V_2O_5 と 0.265 g の KOH とを 40 ml の無水エタノールに添加した後、常温で約 1 時間、マグネチックバーを用いて攪拌した。攪拌した混合物をポリテトラフルオロエチレン製容器に移した後、これをオートクレーブに入れ、200 で 24 時間熱処理して溶媒熱合成を行った。合成が終わった後、生成された物質を常温に至るまでゆっくりと冷却させた。次いで、蒸留水及びエタノールを使用して洗浄した後、真空状態の 60 オープンで 24 時間乾燥させて粉末を得た。

20

【0068】

図 4 A 及び図 4 B は、それぞれ、製造例 1 及び比較例 1 で得られた粉末についての XRD (X - r a y d i f f r a c t i o n) 分析結果を示すグラフである。

【0069】

図 4 A 及び図 4 B を参照すると、製造例 1 による $K_2V_3O_8$ / 還元グラフェン酸化物の複合体は、比較例 1 による $K_2V_3O_8$ と一致する XRD パターンを示す。これは、 $K_2V_3O_8$ は、還元グラフェン酸化物と複合体を形成しても、結晶相が変化しないことを意味する。また、還元グラフェン酸化物を含有するにもかかわらず、 $K_2V_3O_8$ / 還元グラフェン酸化物の複合体の XRD パターンが $K_2V_3O_8$ の XRD パターンと一致することは、還元グラフェン酸化物の結晶性が非常に低いことを意味する。

30

【0070】

$K_2V_3O_8$ / 還元グラフェン酸化物の複合体と $K_2V_3O_8$ の XRD パターンにおいて、メインピークは、2 が 16.884、28.127、及び 31.787 の位置に現れる。これらは、それぞれ (0 0 1)、(1 2 1)、及び (1 3 0) 面に対するピークである。これらのピークの半値幅は、それぞれ、0.138、0.200、及び 0.161 である。

40

【0071】

このような結果から、製造例 1 及び比較例 1 で得られた粉末は、単相の結晶を有し、かつ、空間群が P 4 b m である $K_2V_3O_8$ のものであって、不純物ピークが殆どない優れた結晶性を示すことが分かる。

【0072】

図 5 A 及び図 5 B は、それぞれ、製造例 1 及び比較例 1 で得られた粉末を撮影した SEM (s c a n n i n g e l e c t r o n m i c r o s c o p y) 写真である。

【0073】

図 5 A に示されるように、製造例 1 で得られた $K_2V_3O_8$ / 還元グラフェン酸化物の複体内の $K_2V_3O_8$ は、また図 5 B に示されるように、比較例 1 で得られた K_2V_3

50

O_8 粒子は、いずれも、ナノメートルサイズの層厚さを有する2次元シートが不規則に凝集した形態であることが分かる。すなわち $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 粒子は、2次元シートが不規則に凝集した形態を有し、凝集した粒子の表面は、ウニ形状を有するものであってもよい。これに伴い、 $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$ ナノ粒子は、優れた多孔性を有し、大きい表面積を有するものであってもよい。

【0074】

このような $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$ ナノ粒子に還元グラフェン酸化物を添加しても、溶媒熱合成法にて製造された複合体粒子は、 $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 粒子が還元グラフェン酸化物シートと不規則に凝集した形状を有するものであって、形状は大きく変化しないことが分かる。

【0075】

具体的に、 $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$ / 還元グラフェン酸化物の複合体の場合、 $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 粒子以外に還元グラフェン酸化物シートを含むものであってもよい。これは、還元グラフェン酸化物シート上に $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 粒子が固定されていたり、物理的に結合した形状であってもよい。これに伴い、 $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$ が還元グラフェン酸化物に直接連結されて高い電気的接触が形成され、これを活物質として含む二次電池の電子伝導性を大きく向上させることができる。

【0076】

(製造例2： $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$ / 還元グラフェン酸化物の複合体を使用した正極を具備した亜鉛イオン半電池の製造)

製造例1で製造された $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$ / 還元グラフェン酸化物の複合体粉末、導電材(カーボンブラック)、及び結合剤(ポリフッ化ビニリデン；PVDF)を、それぞれ8：1：1の重量比で有機溶媒(N-メチル-2-ピロリドン；NMP)中にて混合し、スラリーを形成した。次いで、このスラリーをステンレススチールメッシュ集電体上にコーティングした後、真空状態の80℃で一晩乾燥させて、正極を形成した。

【0077】

前記正極、負極として亜鉛金属板、分離膜としてガラスフィルター、及び電解質1Mの $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ の水系電解液を使用して、亜鉛イオン半電池を2032型コインセルに製造した。

【0078】

(比較例2： $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$ を使用した正極を具備した亜鉛イオン半電池の製造)

製造例1で製造された $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$ / 還元グラフェン酸化物の複合体粉末の代わりに、比較例1で製造された $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 粉末を使用したことを除いて、製造例2と同じ方法を使用して亜鉛イオン半電池をコインセルに製造した。

【0079】

(評価例1：亜鉛イオン半電池特性の評価)

図6A及び図6Bは、製造例2及び比較例2で得られた亜鉛イオン半電池の、1Cの電流密度でのサイクル回数における充放電特性を示すグラフである。

【0080】

放電としては、0.3Vまで定電流放電を行い、充電としては、前記放電速度と同じ速度で定電流充電を1.9Vまで行った。

【0081】

図6A及び図6Bを参照すると、比較例2で得られた亜鉛イオン半電池の容量は、約50mAh/gを示すので、 $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$ を含有する正極を具備した亜鉛イオン半電池では、充放電動作が充分に行われず、 $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 単独では、電極活物質として使用し難いことを確認することができる。

【0082】

一方、製造例2で得られた亜鉛イオン半電池の容量は、サイクル回数に関わらず、いずれも50mAh/g以上の値を有し、サイクル回数が増加するにつれて容量が多少減少することが分かる。しかしながら、サイクル回数が増加しても、容量が50mAh/g以下の値とならないことを確認することができる。

10

20

30

40

50

【0083】

また、製造例2で得られた亜鉛イオン半電池は、200回のサイクルにもかかわらず、大きく容量が低下することがなく、70%の容量維持率を有することを確認することができる。

【0084】

このように、 $K_2V_3O_8$ / 還元グラフェン酸化物の複合体は、亜鉛電池システムにおける実用可能性がある。複合体の形成による優れた容量及び高容量維持特性は、亜鉛イオンが脱挿入されても、 $K_2V_3O_8$ が安定した層状構造を維持するにつれて、 $K_2V_3O_8$ の構造的安定性に起因して高い容量維持率が発現され、電気伝導性に優れた還元グラフェン酸化物を付着することによって、効果的に $K_2V_3O_8$ の容量が増加した結果であると考えられる。

10

【0085】

図7A及び図7Bは、製造例2及び比較例2で得られた亜鉛イオン半電池の、0.1C~10Cの電流密度範囲内の容量を示すものであり、C-rate特性を示すグラフである。

【0086】

放電としては、0.3Vまで定電流放電を行い、充電としては、前記放電速度と同じ速度で定電流充電を1.9Vまで行った。1Cを基準として、充放電は170mA/gで行われた。

【0087】

図7A及び図7Bを参照すると、0.1Cでは、サイクル1回の充放電を行い、その他の電流密度では、それぞれサイクル3回の充放電を行ったものである。これにより、0.1C~10Cの電流密度の範囲内の充放電容量を知ることができ、電流密度が増加するほど容量が多少減少することを確認することができる。しかしながら、高電流密度下であっても、製造例2で得られた亜鉛イオン半電池の容量は、比較例2で得られた亜鉛イオン半電池の容量よりも大きい値を示すことが分かる。

20

【0088】

図8は、本発明の製造例2で得られた亜鉛イオン半電池の、5Cの電流密度でのサイクル回数における充放電特性を示すグラフである。

【0089】

図8を参照すると、5C-rate(850mA/g)の電流密度の下で充放電を行って容量を測定したとき、製造例2で得られた亜鉛イオン半電池は、100回のサイクルにもかかわらず、大きな容量の低下がなく、97%の容量維持率を有することを確認することができる。

30

【0090】

したがって、 $K_2V_3O_8$ / 還元グラフェン酸化物の複合体を含有する正極を具備した亜鉛イオン半電池は、優れた容量維持率を有すると共に、寿命安定性及び高率特性を有し、特に高い電流密度においても優れた性能が維持され、高速充放電でも電気化学的特性が維持されることが分かる。これは、 $K_2V_3O_8$ を単独で含有する正極を具備した亜鉛イオン電池システムでは発現されない特性であり、 $K_2V_3O_8$ / 還元グラフェン酸化物の複合体を形成することによって、電気伝導度が向上したことによる結果であると考えられる。

40

【0091】

以上、本発明を好ましい実施例を用いて詳細に説明したが、本発明は、前記実施例に限定されず、本発明の技術的思想及び範囲内で当該分野における通常の知識を有する者によって様々な変形及び変更が可能である。

【符号の説明】

【0092】

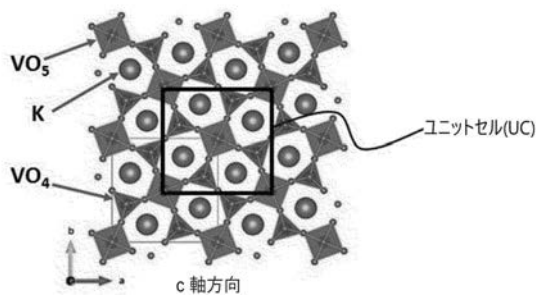
100 二次電池

110 第2電極集電体

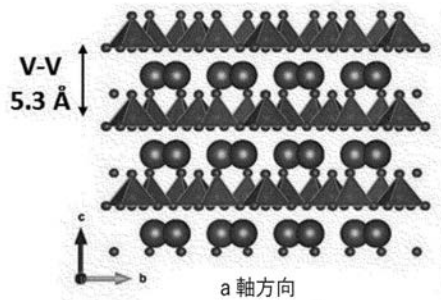
50

- 1 2 0 第 2 電 極 活 物 質 層
- 1 3 0 セ パ レ ー タ ー
- 1 4 0 第 1 電 極 活 物 質 層
- 1 5 0 第 1 電 極 集 電 体
- 1 6 0 電 解 質

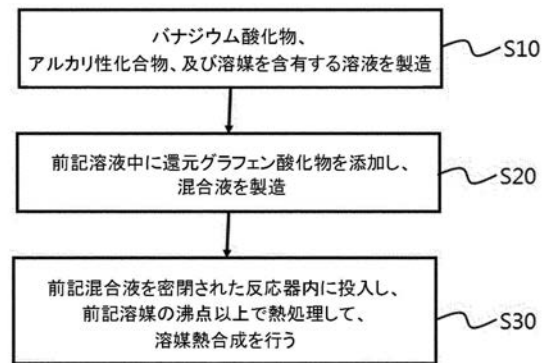
【 図 1 A 】



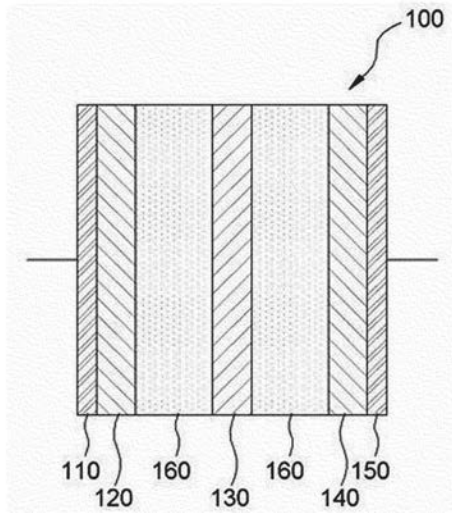
【 図 1 B 】



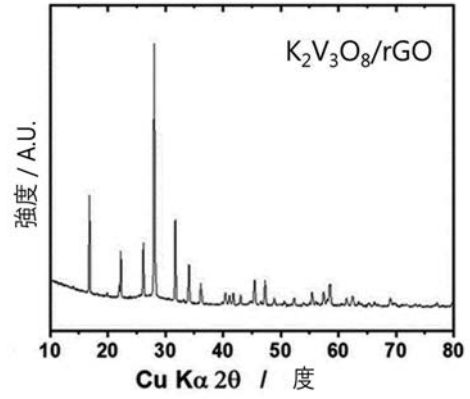
【 図 2 】



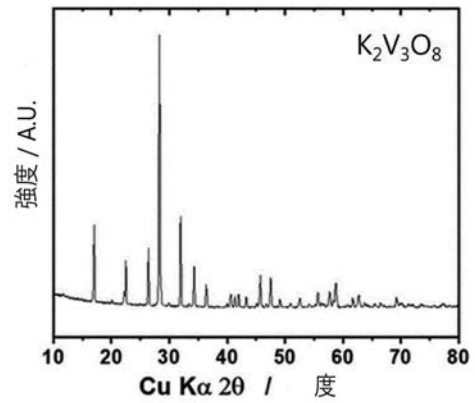
【 図 3 】



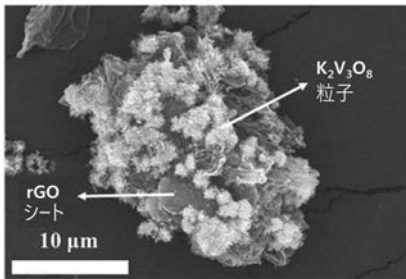
【 図 4 A 】



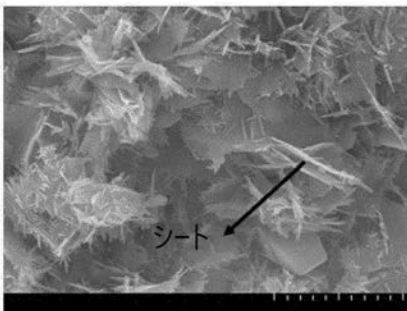
【 図 4 B 】



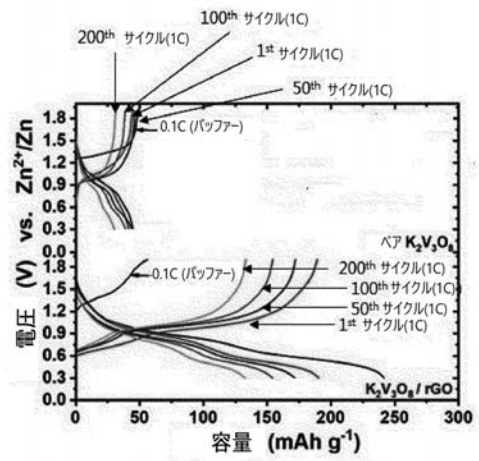
【 図 5 A 】



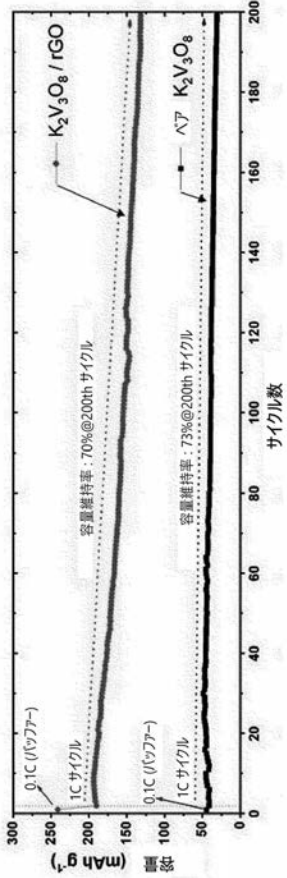
【 図 5 B 】



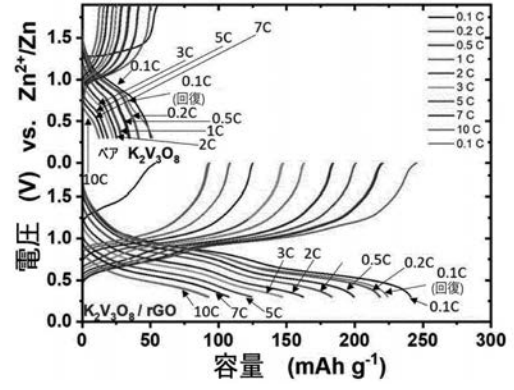
【 図 6 A 】



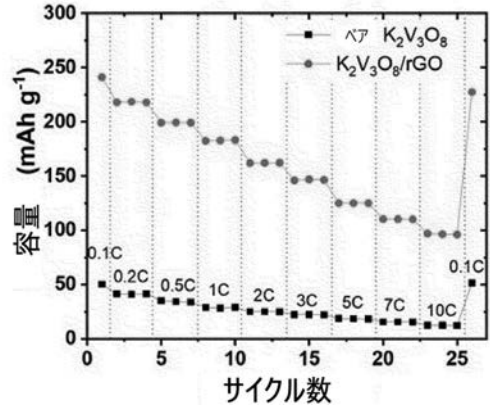
【 図 6 B 】



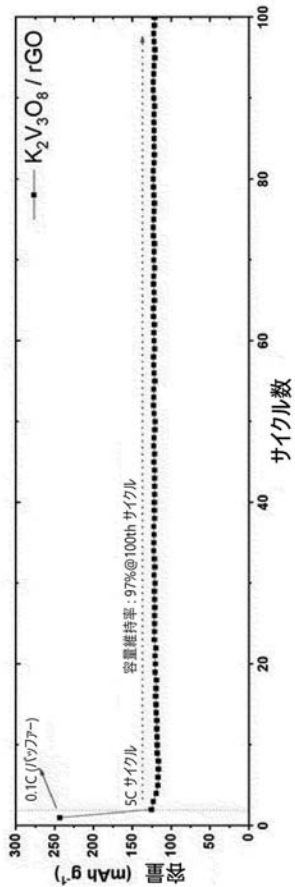
【 図 7 A 】



【 図 7 B 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 ジョ ヌヒョン

大韓民国 05006 ソウル特別市 広津区 ヌンドン - 路, 209, 世宗大学校 グァンゲト
・ビルディング 706

(72)発明者 キム ヒゼ

大韓民国 05006 ソウル特別市 広津区 ヌンドン - 路, 209, 世宗大学校 グァンゲト
・ビルディング 706

Fターム(参考) 5H029 AJ14 AK03 AK06 AL11 AM02 CJ02 CJ08 HJ14

5H050 AA07 AA08 BA11 CA07 CA14 CB01 CB02 CB07 CB08 CB11

GA02 GA10 HA02 HA14 HA20

【外国語明細書】
2020047572000001.pdf