

(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2014-123564
(P2014-123564A)

(43) 公開日 平成26年7月3日(2014.7.3)

(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	4 G 0 4 8
CO 1 B 31/02 (2006.01)	CO 1 B 31/02 I O 1 Z	4 G 1 4 6
CO 1 G 31/00 (2006.01)	CO 1 G 31/00	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A	
HO 1 M 4/583 (2010.01)	HO 1 M 4/583	

審査請求 有 請求項の数 16 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2013-263431 (P2013-263431)
 (22) 出願日 平成25年12月20日 (2013.12.20)
 (31) 優先権主張番号 12198987.5
 (32) 優先日 平成24年12月21日 (2012.12.21)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 13150846.7
 (32) 優先日 平成25年1月10日 (2013.1.10)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 510010894
 ベレノス・クリーン・パワー・ホールディング・アーゲー
 スイス国・シイエイチー2502・ビエル・ゼーフォーシュタット・6
 (74) 代理人 100064621
 弁理士 山川 政樹
 (74) 代理人 100098394
 弁理士 山川 茂樹
 (72) 発明者 ヨアン・メッタン
 スイス国・1902・エヴィオナ・シェマン・ドウ・レダレー・1
 Fターム(参考) 4G048 AA02 AB01 AC06 AD03 AD06 AE05

最終頁に続く

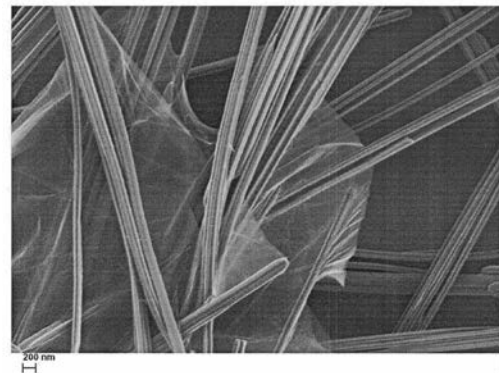
(54) 【発明の名称】 酸化グラフェンおよび四価バナジウムオキソ水酸化物の自己組織化複合体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】電気化学セル中で電極として使用するのに適した、酸化グラフェンおよび四価バナジウムオキソ水酸化物の複合体、および上記複合体から電極材料を製造する方法を提供する。

【解決手段】電極材料用の前駆体複合体が、C : O比率が2.5 ~ 3.5の間の酸化グラフェン、および四価バナジウムオキソ水酸化物を含む電気化学的に活性な物質 (EAM) から成る。また、前記前駆体複合体から電極材料を製造する方法は、前記前駆体複合体を乾燥させる工程と、少なくとも50 °Cであるが、前記バナジウムオキソ水酸化物の分解温度を下回る温度で、前記バナジウムオキソ水酸化物中の遷移金属の酸化状態がそれぞれ変化しながら、前記酸化グラフェンの所望の還元を誘導するのに十分な時間の間、前記乾燥した前駆体複合体を加熱する工程と、を含む。

【選択図】 図9



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極材料用の前駆体複合体であって、前記前駆体複合体は C : O 比率が 2 . 5 ~ 3 . 5 の間の酸化グラフェン、および四価バナジウムオキシ水酸化物を含む電気化学的に活性な物質 (E A M) から成る前駆体複合体。

【請求項 2】

前記酸化グラフェンの C : O 比率は、2 . 7 ~ 3 . 1 の間、好ましくは 2 . 9 ~ 3 . 1 の間である、請求項 1 の前駆体複合体。

【請求項 3】

前記四価バナジウムオキシ水酸化物の粒子は異方性形態、好ましくは繊維状形態を有する、請求項 1 または 2 に記載の前駆体複合体。

10

【請求項 4】

前記四価バナジウムオキシ水酸化物は $H_4V_3O_8$ から成る、請求項 1 ~ 3 のうちいずれか一項に記載の前駆体複合体。

【請求項 5】

ナノ粒子の形態の少なくとも 1 つのさらなる E A M を組み込み、前記 E A M は遷移金属酸化物、遷移金属リン酸塩、遷移金属カルコゲナイド、遷移金属ハロゲン化物、シリコン、金属ナノ粒子、半導体粒子、およびこれらの組み合わせから成る群より選択される、請求項 1 ~ 4 のうちいずれか一項に記載の前駆体複合体。

【請求項 6】

前駆体複合体を調製する方法であって、この方法は、
四価バナジウムオキシ水酸化物を水性の酸化グラフェンの溶液と混合する工程を含む、請求項 1 ~ 5 のうちいずれか一項に記載の前駆体複合体を調製する方法。

20

【請求項 7】

前駆体複合体から電極材料を製造する方法であって、この方法は、

(a) 前記前駆体複合体を乾燥させる工程；

(b) 少なくとも 50 であるが、前記バナジウムオキシ水酸化物の分解温度を下回る温度で、前記バナジウムオキシ水酸化物中の遷移金属の酸化状態がそれぞれ変化しながら、前記酸化グラフェンの所望の還元を誘導するのに十分な時間の間、前記乾燥した前駆体複合体を加熱する工程、を含む、請求項 1 ~ 5 のうちいずれか一項に記載の前駆体複合体から電極材料を製造する方法。

30

【請求項 8】

前記工程 (b) の後にさらなる加熱工程を含み、前記加熱工程は最大 400 まで加熱する工程を含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記前駆体複合体は、前記工程 (a) の前に、例えばコーティング、ドロップキャストリング、またはペースティングのうち少なくとも 1 つによって処理される、請求項 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記前駆体複合体中の前記四価バナジウムオキシ水酸化物が $H_4V_3O_8$ であって、前記加熱工程 (b) は、200 未満、好ましくは 180 未満の温度で 1 時間実施し、最終生成物中の前記 E A M は、x の範囲が 0 . 1 ~ 2 . 2 である $H_{4-x}V_3O_8$ である、請求項 7 ~ 9 のうちいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記加熱工程 (b) は、空气中で実施する、請求項 7 ~ 10 のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

電極材料であって、該材料の炭素含有量は多くとも 10 重量%、好ましくは多くとも 5 重量%である、請求項 7 ~ 11 のうちいずれか一項に記載の方法により製造される電極材料。

50

【請求項 13】

三次元メソ多孔性構造を有する、請求項 12 に記載の電極材料。

【請求項 14】

請求項 7 ~ 11 のうちいずれか一項に記載の方法により製造される電極材料を含む電極。

【請求項 15】

前記電極は前記電極材料の自立構造である、請求項 14 に記載の電極。

【請求項 16】

1つの正電極および1つの負電極を有する少なくとも1つの電気化学セルを含むアルカリ金属またはアルカリイオンの電池であって、前記電極の少なくとも1つは請求項 12 または 13 に記載の電極材料を含む、アルカリ金属またはアルカリイオンの電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化グラフェンおよび四価バナジウムオキシ水酸化物の複合体、上記複合体から電極材料を製造する方法、および製造された電極材料に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化黒鉛は天然または合成の黒鉛の酸化により得られる材料である。種々の酸化手順は、これらの各発明者に照らして、Brodie法、Staudenmaier法、HummerおよびOffeman法と命名されている(Daniel R. Dreyerら, Chem. Soc. Rev., 2010年, 39, 228 - 240頁)。酸化黒鉛は、エポキシ、ヒドロキシル、またはカルボキシ部分などの官能基を含む、酸素を含有した複数の積層したグラフェンシートから成る。酸化黒鉛の個々のシートを以下において酸化グラフェンと称する。

20

【0003】

酸化黒鉛は、長い間知られている材料で、Andre GeimおよびKonstantin Novoselovらが、sp² 結合炭素の1原子厚の平面シートであるグラフェンの発見に対して2010年のノーベル物理学賞を受賞して以来、大きな注目を取り戻した(K. S. Novoselovら, Science, 2004年, 306, 666 - 669頁)。それ以来、材料の優れた輸送および機械的な特性のために、光学から電気化学的な応用に及ぶ多くの分野でグラフェンの導入から恩恵を受けてきた(Yanwu Zhuら, Adv. Metr., 2010年, 22, 3906 - 3924頁)。

30

【0004】

酸化黒鉛は、特にバルク量生産のために、グラフェン前駆体として都合よく使用することができる。酸化黒鉛から酸化グラフェンへの剥離は、最大1g/Lの濃度で水性媒体中で実施することができる(Sasha Stankovichら, Carbon, 2007年, 45, 1558 - 1565頁)。酸化グラフェンを熱的または化学的に還元して、還元酸化グラフェン(RedGO)が得られる(欧州公開特許第2445049号明細書)。酸化黒鉛を(i)1000 超に加熱し、または(ii)150 で熱水処理し、または(iii)酸化グラフェンに剥離して、化学的に還元する場合、C:O比率は酸化黒鉛における約3から8超に上昇する(Tommy Kaspar, チューリッヒ工科大学博士論文(ETH Thesis), 第18931号, 2010年)。酸化グラフェンは絶縁体であるが、RedGOの電子伝導性は、電気化学蓄電デバイスでの使用などの大部分の応用において十分である(Sasha Stankovichら, Carbon, 2007年, 45, 1558 - 1565頁)。

40

【0005】

しかしながら、酸化グラフェンと選択した材料との複合体形成、およびそれに続く酸化グラフェンのRedGOへの還元は決して些細なことではない。実際に、先行技術では、複合体形成の初期段階の前または少なくとも初期段階において、酸化グラフェンをRed

50

GOに還元することを教示している（米国特許出願公開第2010/0081057A1号明細書、米国特許出願公開第2010/0143798A1号明細書、米国特許出願公開第2011/0045347A1号明細書、国際公開第2010030361号、Zhong-Shuai Wuら、ACS Nano, 2010年, 4, 3187-3194頁）。さらに、少なくとも300まで加熱する工程が、複合体の電子伝導性を最大化するために一般に適用されている（米国特許出願公開第2012/0088156A1号明細書）。

【0006】

少なくとも300まで加熱する工程は、複合体に使用する材料の種類を300超に耐えることができる材料に制限する。とりわけ、先行技術の複合体形成手順における主な欠点は、Red GOが酸化グラフェンの代わりに使用されるという事実から生じている。グラフェンシート、グラフェンナノプレートレットなどのようなRed GOは、凝集および/または沈殿を防止するために一般に安定剤として作用する界面活性剤、有機溶媒、または他の化学物質を用いることなく、水中で高濃度かつ単層形態で分散することが不可能である（米国特許出願公開第2010/0081057A1号明細書、米国特許出願公開第2010/0143798A1号明細書、米国特許出願公開第2011/0045347A1号明細書、国際公開第2010030361号）。

【0007】

これらの界面活性剤、有機溶媒、および/または他の化学物質のために、先行技術では、電気化学蓄電デバイスにおけるRed GO複合体の導入に非常に望ましい、Red GO複合体の炭素含有量を5%未満に維持することができない。さらに、複合体形成に使用する反応混合物中の還元剤および/または安定剤の存在は、界面活性剤の熱分解など、ワークアップおよび/または精製の工程を示唆する。したがって、先行技術における高いRed GO含有量および手順の複雑さは、特有の性質を有する高価な材料である酸化グラフェンまたは還元酸化グラフェンを使用することの利点を相殺している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そのため、ナノ粒子形態の少なくとも1つの電気化学的に活性な材料（EAM）およびRed GOを含む改良された複合材料、特に繊維のような異方性形態の少なくとも1つのEAMおよびRed GOを含む改良された複合材料、およびその製造方法が依然として必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

第1の態様では、本発明は電極材料用の前駆体複合体を提供し、上記複合体はC：Oの比率が2.7~3.5の間の酸化グラフェン、および四価バナジウムオキソ水酸化物を含む電気化学的に活性な物質（EAM）から成り、好ましくは、上記複合体における酸化グラフェンのC：Oの比率は2.7~3.1の間、より好ましくは2.9~3.1の間である。明確にするために、四価バナジウムオキソ水酸化物が部分的に酸化される特定の方法に関連して、四価バナジウムオキソ水酸化物の出発物質は出発EAMと称し、一方で五価の状態に部分的に酸化され、かつRed GOと結合して存在するバナジウムオキソ水酸化物はoxEAMと称して、酸化グラフェンとの反応による部分酸化を示す。製品が総称的に関係する場合、略語EAMを使用する。

【0010】

第2の態様では、本発明は、特に(i)好ましくは強化された温度ではない、例えば室温以下で、かつ(ii)有機溶媒、界面活性剤、および/またはさらなる還元剤を含まない水性媒体中で、酸化グラフェンとナノ粒子状の四価バナジウムオキソ水酸化物とが水溶液中で混合することで自己組織化して三次元構造となり、酸化グラフェンおよびナノ粒子状の四価バナジウムオキソ水酸化物は密接に混合して（米国特許出願公開第2013/0157138A1号明細書）、前駆体複合体を形成することを含む、前駆体複合体を調製

10

20

30

40

50

する方法を提供する。

【0011】

一実施形態では、本発明として記載した前駆体複合体は、以下の工程を含む方法により製造することができる。

【0012】

四価バナジウムオキシ水酸化物を水性酸化グラフェン溶液と混合する工程。

【0013】

第3の態様では、本発明は前駆体複合体から電極材料を製造する方法を提供する。上記方法は、前駆体複合体を乾燥させる工程、これを50 から出発EAM / ox EAMの分解温度をちょうど下回る、例えば四価バナジウムオキシ水酸化物においては約200 の範囲の温度に、出発EAMのバナジウムを酸化して所望の程度に酸化グラフェンを還元するのに適した時間の間、さらす工程を含む。

10

【0014】

本発明の意味でのナノ粒子とは、500nmを超えない、好ましくは300nmを超えない少なくとも1つの寸法を有する粒子のことである。

【0015】

還元 / 酸化の工程はインサイツで行うことができる。四価バナジウムオキシ水酸化物について、現在のところ好ましい温度は約180 である。この温度は、 $H_4V_3O_8$ から $H_{4-x}V_3O_8$ への変化に好適である。xは0.1 ~ 2.2の範囲であり得るが、酸化グラフェンはxが約2に対応する程度まで還元されることが好ましい。

20

【0016】

酸化グラフェン以外に、材料 / 化合物を含めて炭素が存在しないことにより、本発明は、電気化学セル中で使用する場合には高い比エネルギーなどの高性能を維持しながら、RedGOおよびox EAMの複合電極材料中の炭素含有量を5%未満、好ましくは4%未満、または3%未満に、しかし一般的に2%以上に制限する方法も提供する。

【0017】

出発物質として使用するEAMは好ましくは $H_4V_3O_8$ であり、これは酸化グラフェンとの反応の際に $H_{4-x}V_3O_8$ に変換される。出発物質として使用される現在のところ好ましいバナジウム化合物は純粋な $H_4V_3O_8$ であるが、本発明は、水素の一部がナトリウムおよび / またはリチウム、好ましくはリチウムなどのアルカリ金属で置換されているような材料も包含する。また、クロム、マンガン、および / またはモリブデンのような他の遷移金属でドーブされた四価バナジウムオキシ水酸化物も包含する。

30

【0018】

実際に選んだEAMに応じて、加熱温度は変化し得る。しかしながら、第1段階では、加熱温度は分解温度未満、好ましくは分解温度を少なくとも10 下回る温度に維持しなければならない。

【0019】

出発EAM / ox EAMにおける他の変更または組成を所望する場合は、最大400 のような高温まで加熱することを含む工程を追加することも本発明の範囲内である。

【0020】

本発明の方法は、出発EAM / ox EAMの形状において、例えば繊維状形態などの異方性を有する出発EAM / ox EAMに特に適している。本発明の範囲において、1つの寸法が他の寸法を少なくとも2倍、一般には5倍超上回る粒子を繊維と称する。このような繊維は、通常、個々の粒子間において非常に少ない接触点を有する緩い凝集体を構築する。この特徴は、電気化学デバイスにおけるこのような繊維状の活性物質の導入に対する重大な制限となる。したがって、異方性ox EAM粒子から成るマトリクス内で電荷輸送を可能とする形態でRedGOを提供することは、本発明のさらなる利点である。このような粒子は、RedGOシート内部に包まれ、かつRedGOシートによって互いに連結して、三次元メソ多孔性構造をもたらし、これはそのまま使用してもよく、または遷移金属酸化物、遷移金属リン酸塩、遷移金属カルコゲナイド、遷移金属ハロゲン化物、シリ

40

50

コン、およびこれらの組み合わせのようなナノ粒子の形態のさらなる電子的 / 電気化学的に活性な化合物を組み込むことができる。単独で、または今述べたナノ粒子と組み合わせ、金属ナノ粒子および / または半導体粒子も組み込むことができる。さらなる E A M を組み込まないこのような複合材料、またはさらなる E A M を組み込んだこのような複合材料は、電極を形成するのに適している。このような電極は複合材料で構成することができ、またはそれらは、例えばガイドワイヤーのコーティングなどの材料を含んでもよい。

【 0 0 2 1 】

一実施形態では、本発明に記載した電極材料は、以下の工程を含む方法によって前駆体複合体から製造することができる。

【 0 0 2 2 】

(a) 前駆体複合体を乾燥させる工程。

【 0 0 2 3 】

(b) 少なくとも 5 0 であるが、バナジウムオキシ水酸化物の分解温度を下回る温度で、バナジウムオキシ水酸化物中の遷移金属の酸化状態がそれぞれ変化しながら、酸化グラフェンの所望の還元を誘導するのに十分な時間の間、乾燥前駆体複合体を加熱する工程。

【 0 0 2 4 】

この反応において、最初に形成された酸化グラフェンと、酸化グラフェンおよび出発 E A M の乾燥化合物は、乾燥状態で、かつ酸化グラフェンの還元の際に酸化される出発 E A M 以外に還元剤を添加することなく、インサイツで R e d G O に還元される。酸化グラフェンから R e d G O への変換は 3 0 0 を超える熱処理を伴い、これまでのところ、3 0 0 未満の温度は電気化学的用途における使用のために酸化グラフェンを還元するのに十分ではないと考えられていたことが、技術水準から教示されることである。

【 0 0 2 5 】

この考えとは対照的に、本発明は、低温で少なくとも 9 5 重量 % の活性物質を含有する複合材料および電極の調製を可能とする。R e d G O E A M 複合体の三次元構造に起因して、上記電極は上記複合材料の自立構造であり得る。

【 0 0 2 6 】

しかしながら、電池において使用する E A M が熱的に限界でない場合、工程 (b) の後にさらなる加熱工程を追加してもよい。このような追加の加熱工程は、例えば最大 4 0 0 などの高温で実施することができる。

【 0 0 2 7 】

また、本発明の範囲内にあるものとしては、前記工程 (a) の前に、例えばコーティング、ドロップキャスト、またはペースティングのうちの少なくとも 1 つによって、前駆体複合体を処理する工程がある。

【 0 0 2 8 】

E A M に応じて、複合電極はアルカリ金属またはアルカリイオンの電池の電気化学セル中で正電極または負電極として使用することができる。

【 0 0 2 9 】

したがって、1 つの正電極および 1 つの負電極を有する少なくとも 1 つの電気化学セルを含むアルカリ金属またはアルカリイオンの電池であって、上記電極の少なくとも 1 つは本発明の電極材料を含む電池もまた本発明の主題であって、特にこのような電池における上記正電極は少なくとも 7 0 0 W h / k g の実際の比エネルギーを有する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 0 】

【 図 1 】 図 1 は $H_2V_3O_8$ (無機結晶構造データベース I C S D 8 0 5 7 2) の X R D パターンである。

【 図 2 】 図 2 は $H_4V_3O_8$ の X R D パターンである。

【 図 3 】 図 3 は酸化黒鉛の X R D パターンである。

【 図 4 】 図 4 は $H_4V_3O_8$ 酸化グラフェン (5 重量 %) 複合体の X R D パターンである。

。

10

20

30

40

50

【図5】図5は $H_4V_3O_8$ 酸化グラフェン(5重量%)複合体の熱処理(1時間、180、空气中)により得られた、 $H_{4-x}V_3O_8$ RedGO複合体のXRDパターンである。

【図6】図6は $H_4V_3O_8$ 酸化グラフェン複合体(濃)、および1時間180にて空气中で熱処理した後の $H_{4-x}V_3O_8$ RedGO複合体(薄)における、XRDパターンの比較である。熱処理した複合体のパターン(薄)は、 $H_2V_3O_8$ の典型的な特徴を示している。

【図7】図7はRedGOシートに隣接したバナジウムオキソ水酸化物繊維の離れた凝集体を示す、 $H_2V_3O_8$ RedGO複合体のSEM顕微鏡写真である。

【図8】図8は酸化グラフェンシートに包まれた四価バナジウムオキソ水酸化物繊維を示す、 $H_4V_3O_8$ 酸化グラフェン複合体のSEM顕微鏡写真である。

【図9】図9はバナジウムオキソ水酸化物繊維と連結する酸化グラフェンを示す、 $H_4V_3O_8$ 酸化グラフェン複合体のSEM顕微鏡写真である。

【図10】図10は実施例3に従って生成された $H_{4-x}V_3O_8$ RedGO複合体(星型、図8を参照のこと)、および180で1時間加熱した図7に示される $H_2V_3O_8$ RedGO複合体(十字型)(両方ともリチウム電池において正電極として使用される)における、実際のカソードの比エネルギー対サイクル(100A/kg)の比較例である。

【図11A】図11Aは $H_2V_3O_8$ のIRスペクトルである。

【図11B】図11Bは $H_4V_3O_8$ のIRスペクトルである。

【図11C】図11CはGOのIRスペクトルである。

【図11D】図11Dは $H_4V_3O_8$ /GO複合体のIRスペクトルである。

【図11E】図11Eは $H_4V_3O_8$ および $H_4V_3O_8$ /GO複合体のIRスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0031】

次にEAM出発物質である $H_4V_3O_8$ を用いた実施形態について、本発明をさらに説明する。

【0032】

出発EAMの $H_4V_3O_8$ は酸化グラフェンの還元を触媒するようなので、現在のところ、出発EAMの $H_4V_3O_8$ が好ましい。しかしながら、類似の電気化学ポテンシャルを有する他の遷移金属化合物も適しているであろう。

【0033】

本発明の最も明らかな特徴、かつ同時に主な利点は、方法の単純さ、およびそれから得られる化合物材料の品質にある。本発明の方法を用いることで、酸化グラフェンおよび四価バナジウムオキソ水酸化物の前駆体複合体を形成することは容易である。

【0034】

乾燥固体 $H_4V_3O_8$ を水性酸化グラフェン溶液中に分散する。複合体が即座に形成されて、水は蒸発により除去することができる。

【0035】

典型的には、複合体は酸化グラフェンシートで包まれたEAM粒子から成る。酸化グラフェンシートの厚さは、1nm~50nmで変化し、好ましくは20nm未満である。EAMは、酸化グラフェンシートの中に二次元構造で層毎には挟まれておらず、図9に示されるように、むしろ三次元立体構造で酸化グラフェンを介して連結している。

【0036】

上記の前駆体複合体は、その後、リチウム電池における正電極として直接使用することに適したRedGO/ $H_{4-x}V_3O_8$ ($0.1 < x < 2.2$)オキソ水酸化物正電極材料に変換することができる。このような正電極材料の実際の比エネルギーは、約800Wh/kgに到達する。酸化グラフェンのRedGOへの還元は、出発EAM以外に還元剤を添加することなく、200未満の温度で、固体状態にてインサイトで実施する。さらに、酸化グラフェンの還元は空气中で行うことができる。

10

20

30

40

50

【0037】

本発明の方法は、出発EAM/oxEAM粒子が電子伝導性のネットワークにおいて共に連結した(そうでなければ出発EAM/oxEAM粒子はその形状のために相互連結しにくい)複合体を提供するのに適している。特に、繊維状粒子は個々の粒子間において非常に少ない接触点を有する緩い凝集体を構築することができる。このような繊維状構造体は、これまでのところ電気化学デバイスにおけるこのような繊維状の活性物質の導入に対する重大な制限として見なされている。しかしながら、本発明によれば、xの範囲が0~2.2である $H_{4-x}V_3O_8$ のような繊維状材料は、酸化グラフェン/RedGOシートによってさらに結合することができる。

【0038】

本発明のEAM/RedGO電極材料は、少なくとも95重量%の活性物質を含む複合電極の調製を可能にする。しかしながら多孔性のために、さらなるナノ粒子EAMを複合体(上記複合体は次にマトリックスとして作用する)に組み込むことが可能である。さらなるEAMの存在次第で、電極の種類を正電極(例えば純粋なRedGO/ $H_{4-x}V_3O_8$)から負電極に変更することができる。

【0039】

複合電極は、電気化学セルにおいて正電極または負電極として使用することができる。

【0040】

本発明を明瞭にするため、かつ本発明のより良い理解を可能にするために、いくつかの好ましい実施形態を以下の実施例においてさらに示す。以下の手順は、本発明の範囲を限定することを意図するものではなく、例として実施形態を説明することを意図している。

【実施例1】

【0041】

出発物質の調製

$H_4V_3O_8$ の合成

$H_4V_3O_8$ は、米国特許出願公開第2013/0157138A1号明細書に記載の様々な手順の1つにより、前駆体の $H_2V_3O_8$ (ICSD 80572; XRDパターン、図1を参照のこと)から合成することができる。本発明において使用する $H_4V_3O_8$ の合成のための還元剤として、アスコルビン酸を選択した。XRDパターンについては図2を参照のこと。

【0042】

酸化黒鉛の合成

天然または合成の黒鉛を出発物質として使用することができる。酸化黒鉛は、Staudenmaier法、HummerおよびOffeman法、またはBrodie法によって得ることができる。個々の詳細な手順は文献から入手可能である。本発明において使用する酸化黒鉛は、酸化剤として塩素酸ナトリウムおよび発煙硝酸を用いる修正Brodie法により合成した。

【0043】

10gの黒鉛を85gの過塩素酸ナトリウム粉末と十分に混合した。氷と塩化ナトリウムとの混合物を使用して、混合物を約-20℃まで冷却した後、効率的な攪拌機でゆっくりと攪拌した。その後、60mlの発煙硝酸をきわめてゆっくりと添加した。粘性の緑色塊を室温でさらに30分間攪拌した。混合物を攪拌せずに一晩放置し、その後10時間の間60℃までゆっくりと加熱した。その後、2リットルの水を反応生成物に添加し、混合物をろ過し、希塩酸で1回洗浄し、少なくとも2回、毎回2リットルの水で洗浄した。濾過後、得られた塊を凍結乾燥し、きわめてふわふわした象牙色の粉末として約14gの酸化黒鉛を得た。

【0044】

酸化黒鉛の元素分析に基づいて、化学式 $C_8O_4H_{1.7}$ が結果として生じた。水として水素を取り去った後、C/O比率が2.5の式 $C_8O_{3.2}$ を得る。X線回折分析を用いることで、黒鉛中の3.35Åの面間距離は、乾燥酸化黒鉛において6.1Åに拡大したことを

10

20

30

40

50

示すことができる。

【0045】

酸化グラフェン粉末のC：O比率は、2.5～3.5の間、好ましくは2.7～3.1の間、より好ましくは2.9～3.1の間にある。XRDパターンについては、図3を参照のこと。

【0046】

酸化グラフェン溶液の調製

100mgの酸化黒鉛粉末を100mlの脱イオン水中に分散した。混合物を室温で30分間攪拌して均質の黄金懸濁液を得た。2mgの水酸化リチウム一水和物を懸濁液に加え、それは直ちに透明なオレンジ色の溶液になった。反応混合物のpH値を7より高い値に変えるあらゆる他の方法により、酸化黒鉛の懸濁液から酸化グラフェン溶液が得られる。

10

【実施例2】

【0047】

$H_2V_3O_8$ Red GO複合体の調製：(比較のため)

95mgの $H_2V_3O_8$ を、60mgのアスコルビン酸リチウムおよび5mlの酸化グラフェン溶液を含む溶液に添加した。混合物を120℃で20分間オートクレーブした。得られた複合体を濾過により単離し、空气中で180℃で1時間乾燥させた。この生成物のSEM顕微鏡写真を図7に示す。

20

【実施例3】

【0048】

本発明の $H_{4-x}V_3O_8$ Red GO複合体の調製

$H_4V_3O_8$ 酸化グラフェン前駆体複合体の調製

95mgの $H_4V_3O_8$ を5mlの酸化グラフェン溶液に激しく攪拌しながら添加した。固体の $H_4V_3O_8$ が酸化グラフェン溶液中で分散すると、複合体が即座に形成された。その後、複合材料は、例えばコーティング、ドロップキャスト、またはペースティングなどでさらに処理することができる。水を蒸発により除去した。この生成物のXRDパターンを図4に示す。

【0049】

元の $H_2V_3O_8$ 、 $H_4V_3O_8$ 、 $H_4V_3O_8$ 酸化グラフェン複合体のIR分光法

IR分光法による測定を用いて、四価バナジウムオキソ水酸化物と酸化グラフェンとが共に反応して複合体を形成していることを確認した。これらの測定により、本発明による前駆体複合体は真正の複合体であり、出発EAMおよびGOの単なる混合物ではないことを確認した。

30

【0050】

$H_2V_3O_8$ について(比較のため)(図11A)、4つの主要なバンドが観察され、それらはバナジウム(V)酸素の二重結合伸縮振動(1009 cm^{-1})、バナジウム(IV)酸素の二重結合伸縮振動(969 cm^{-1})、ブリッジング型の酸素-バナジウム酸素(約 780 cm^{-1})、および水の変角振動(1658 cm^{-1})に対応する。

40

【0051】

$H_4V_3O_8$ スペクトル(図11B)は、 $H_2V_3O_8$ のスペクトルと比較した際のいくつかの主要な差異を特徴とする。特に、水の変角振動(1658 cm^{-1})はより強く、かつ幅広くなる。 $H_4V_3O_8$ は $H_2V_3O_8$ の2倍の構造水を有しているため、スペクトルのこの領域の変化が予測される。第2の主要な差異は、約 1000 cm^{-1} の二重のピークにある。ピークの形状は、 $V5+/V4+$ の比率により影響を受ける。特徴は、 1000 cm^{-1} 上でのショルダーの出現、および同じ領域における強度の増加である。第3に、約 780 cm^{-1} のV-O-V変角振動も形状が変化する。

【0052】

GOスペクトル(図11C)は、カルボニル基(1550 cm^{-1} 、 1700 cm^{-1})、エポキシ基(1250 cm^{-1})、および水酸基(3200 cm^{-1} 、 3600 cm^{-1})に対する特有のバ

50

ンドを特徴とする。炭素 炭素の単結合および二重結合の伸縮振動だけでなく、炭素 水素の伸縮振動も存在する。

【0053】

5重量%のGOを複合体において使用した(図11D)。このため、GOからのバンドは、混合物のスペクトル中にはっきりと見えるようになると予測されていない。しかしながら、元の $H_4V_3O_8$ からのバナジウム 酸素の結合に関連するバンドにおける際立った特徴は出現している。僅か5重量%のGOの添加は、 $H_4V_3O_8$ の性質に影響与えるのに十分である。したがって、複合体のIRスペクトルは出発物質のスペクトルと単純に重ね合わせると異なるため、複合体形成が行われた(図11E)。

【0054】

$H_{4-x}V_3O_8$ Red GO電極材料の調製

$H_{4-x}V_3O_8$ Red GO複合体電極材料を、乾燥 $H_4V_3O_8$ 酸化グラフェン複合体を空气中で加熱することで得た。

【0055】

25 から180 に温度を上昇させて、1時間180 に保つことで、四価バナジウムオキソ水酸化物による酸化グラフェンの還元酸化グラフェンへの還元を引き起こし、その一方で、四価バナジウムオキソ水酸化物は部分的に酸化されて五価の状態となる。乾燥酸化グラフェン 四価バナジウムオキソ水酸化物の複合体は灰色であるが、還元酸化グラフェン 五価/四価バナジウムオキソ水酸化物は緑色である。xの値は約2であった。この複合材料とまだ還元されていない酸化グラフェン EAMの複合体との比較を図6に示し、本発明の化合物材料の2つのSEM像を図8および図9に示す。

【0056】

50 ~ 約200 の間で温度および時間を変化させることで、他の酸化/還元状態を、 $x = 0.1 \sim 2.2$ のように得ることができる。

【0057】

電気化学測定

$H_{4-x}V_3O_8$ Red GO複合体をリチウム電池において正電極として使用した。アノードは、リチウム金属、エチレンカーボネート エチルメチルカーボネート(1:1の重量比)の1M LiPF₆溶液の電解質、およびカソードは自立性の $H_{4-x}V_3O_8$ Red GO複合体材料であった。

【0058】

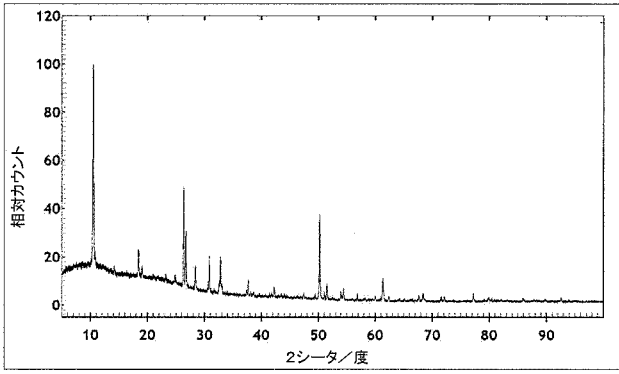
比容量および比エネルギーは、カソードの実際の質量、すなわち、複合材料全体の質量を用いて計算した。セルを4V~2.2V(vs. Li⁺/Li)の間で100A/kgの定電流モードで充電および放電した。結果を図10に視覚化する。

10

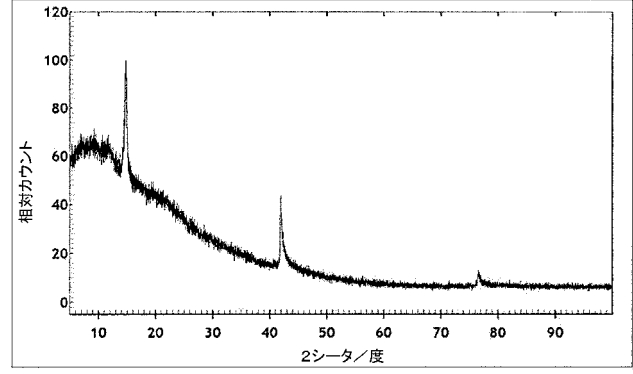
20

30

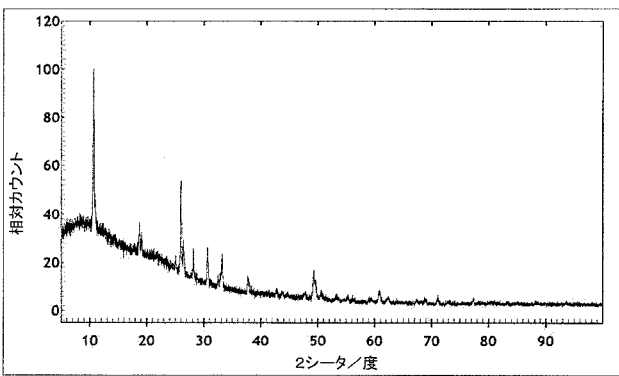
【 図 1 】



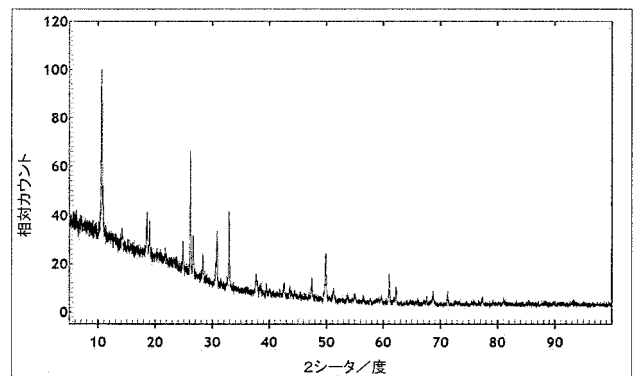
【 図 3 】



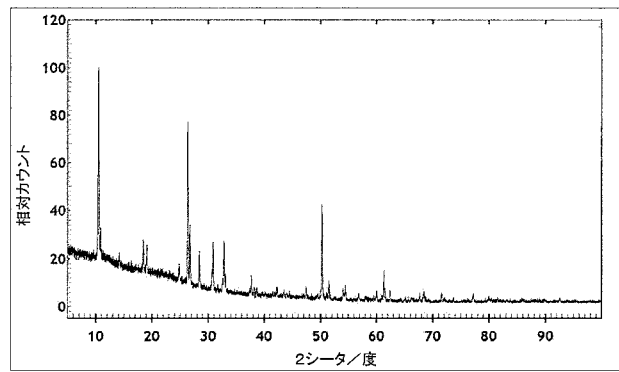
【 図 2 】



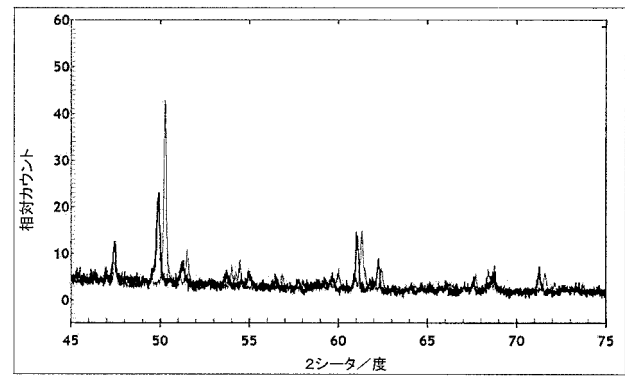
【 図 4 】



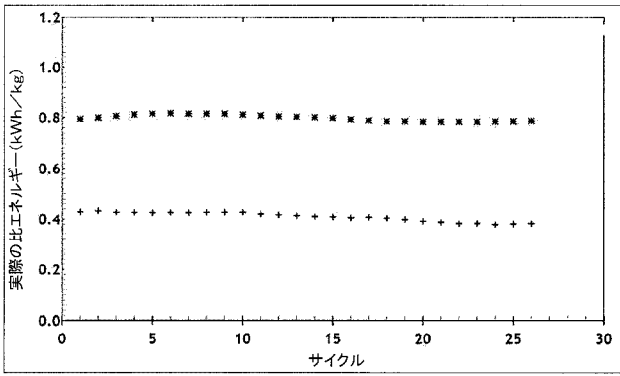
【 図 5 】



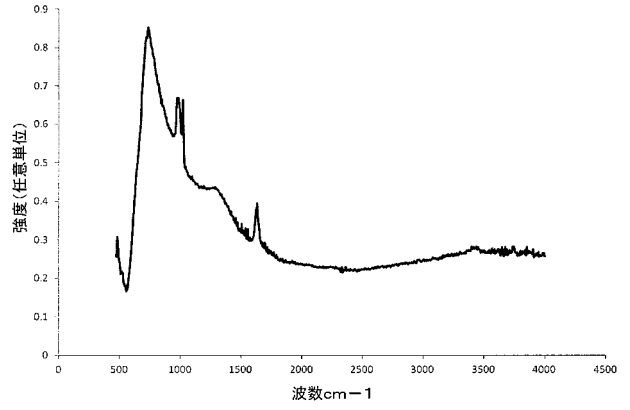
【 図 6 】



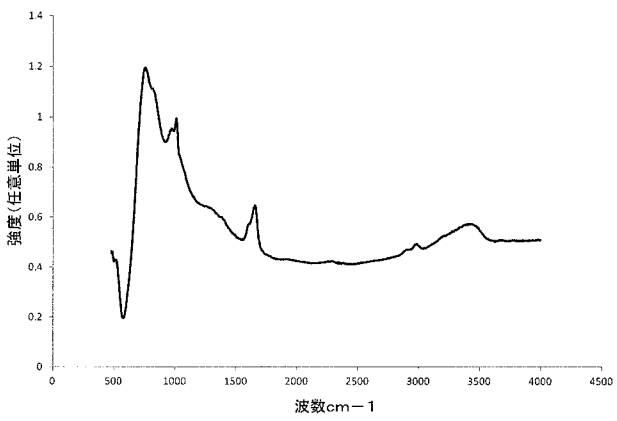
【図 10】



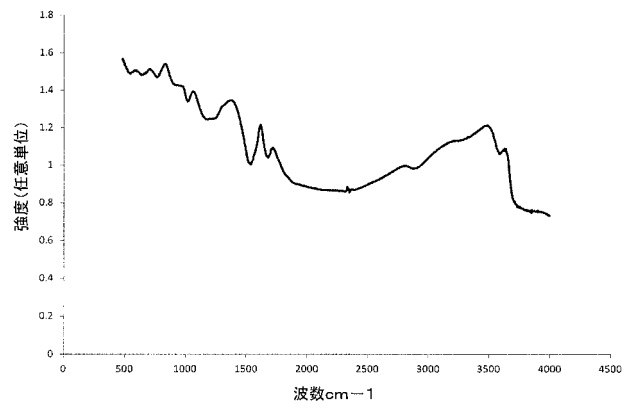
【図 11 A】



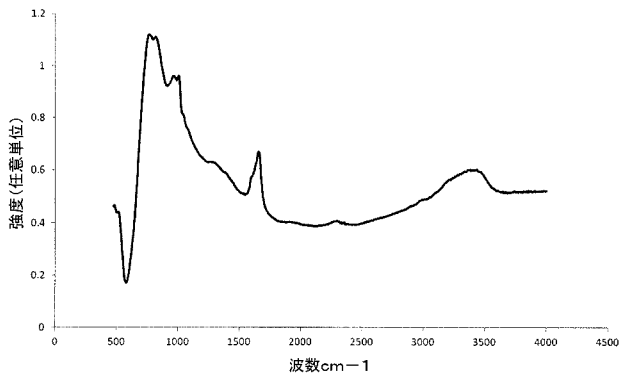
【図 11 B】



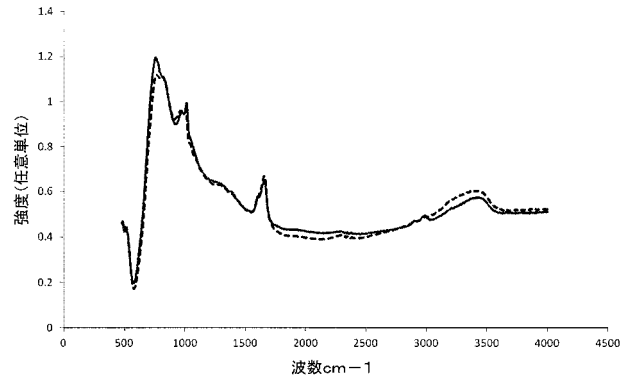
【図 11 C】



【 図 1 1 D 】



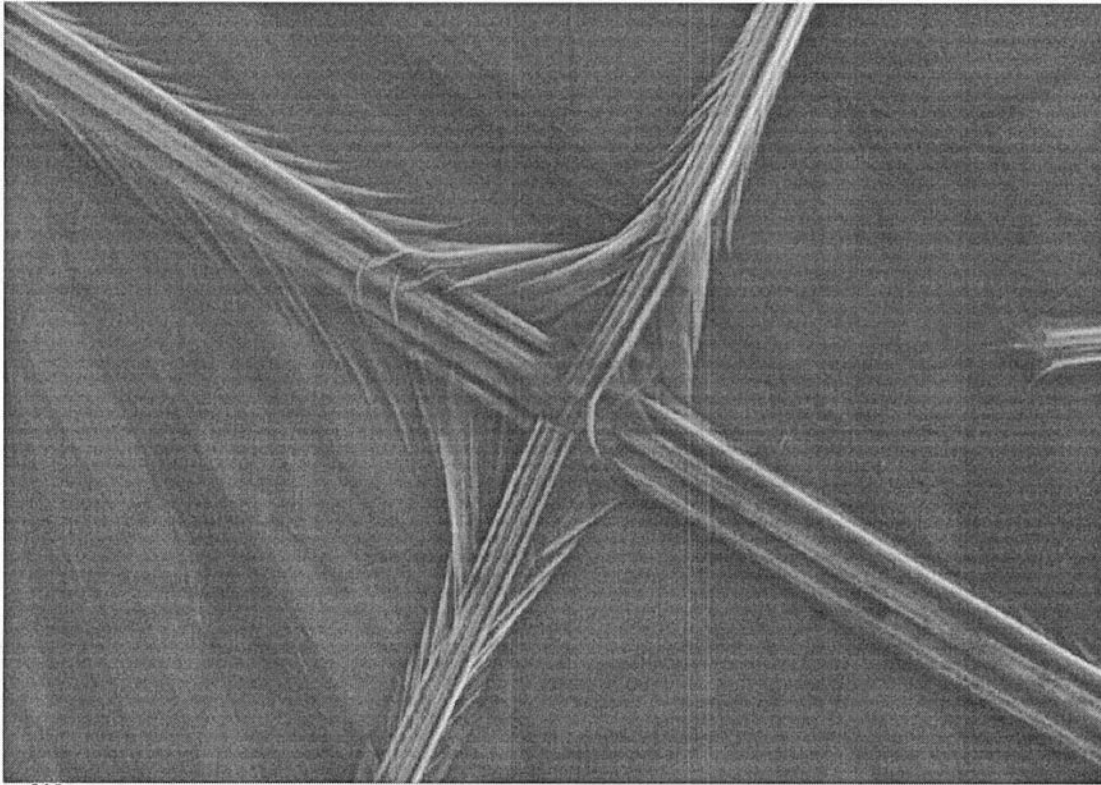
【 図 1 1 E 】



【 図 7 】

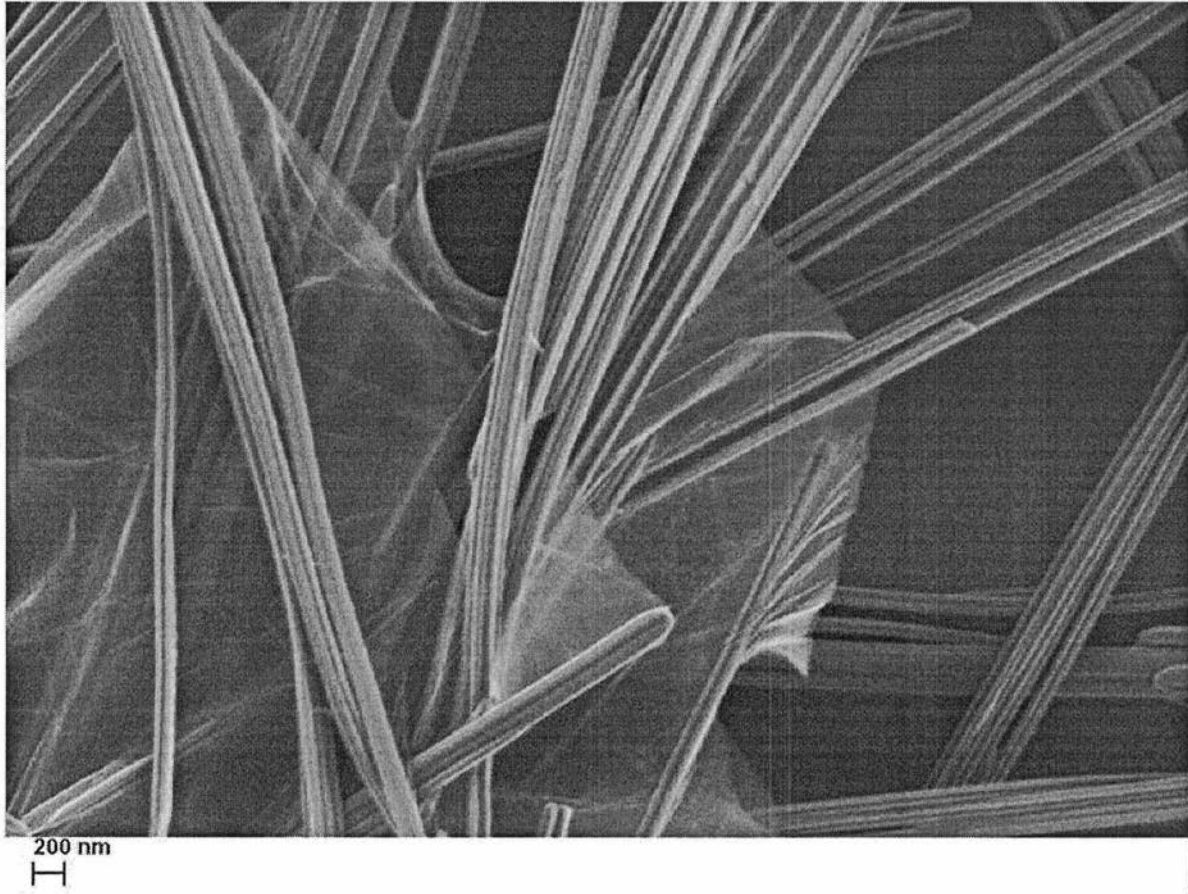


【 図 8 】



200 nm
H

【 図 9 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G146 AA01 AA15 AB07 AC03B AC27A AC27B AD08 AD17 AD23 AD24
CB10 CB14 CB19 CB34 CB37
5H050 AA01 AA19 BA16 BA17 CA01 CA02 CA10 CA11 CA14 CA17
CA29 CB12 FA13 FA16 GA02 GA10 GA22 GA27 HA01 HA02
HA14