



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0056912
(43) 공개일자 2021년05월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/24 (2006.01) *H01G 11/26* (2013.01)
H01M 10/28 (2006.01) *H01M 10/30* (2006.01)
H01M 10/42 (2014.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/244 (2013.01)
H01G 11/26 (2021.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0145875
- (22) 출원일자 2020년11월04일
 심사청구일자 2020년11월04일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2019-204134 2019년11월11일 일본(JP)

- (71) 출원인
 도요타지도샤가부시킴가이샤
 일본 아이치켄 도요타시 도요타초 1
- (72) 발명자
 야부자키 다카마사
 일본 아이치켄 도요타시 도요타초 1반치 도요타
 지도샤 가부시킴 가이샤 내
 가타야마 유키히사
 일본 아이치켄 도요타시 도요타초 1반치 도요타
 지도샤 가부시킴 가이샤 내
- (74) 대리인
 양영준, 성재동

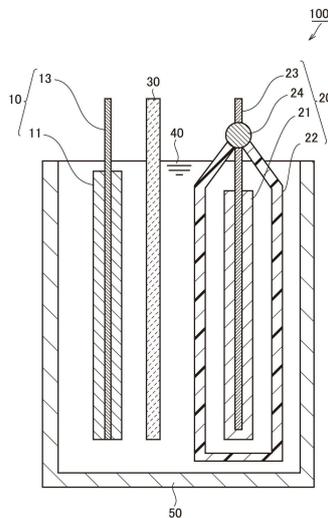
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **아연 이차 전지**

(57) 요약

아연 이차 전지는 정극, 세퍼레이터, 전해액 및 부극을 포함한다. 전해액은 물을 포함한다. 세퍼레이터는 정극과 부극 사이에 개재되어 있다. 부극은 제1층, 제2층 및 부극 집전체를 포함한다. 제1층은 제2층과 부극 집전체 사이에 개재되어 있다. 제2층은 정극과 제1층 사이에 개재되어 있는 부분을 포함한다. 제1층은 산화아연 및 아연으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함한다. 제2층은 유전 재료 및 도전 재료를 포함한다. 유전 재료는 도전 재료를 피복하고 있다. 도전 재료는 부극 집전체와 전기적으로 접속되어 있다. 도전 재료는 제1층과 전기적으로 접속되어 있지 않다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/28 (2013.01)

H01M 10/30 (2013.01)

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/626 (2013.01)

H01M 2300/0014 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

정극, 세퍼레이터, 전해액 및 부극을 포함하고,
 상기 전해액은 물을 포함하고,
 상기 세퍼레이터는 상기 정극과 상기 부극 사이에 개재되어 있고,
 상기 부극은 제1층, 제2층 및 부극 집전체를 포함하고,
 상기 제1층은 상기 제2층과 상기 부극 집전체 사이에 개재되어 있고,
 상기 제2층은 상기 정극과 상기 제1층 사이에 개재되어 있는 부분을 포함하고,
 상기 제1층은 산화아연 및 아연으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고,
 상기 제2층은 유전 재료 및 도전 재료를 포함하고,
 상기 유전 재료는 상기 도전 재료를 피복하고 있고,
 상기 도전 재료는 상기 부극 집전체와 전기적으로 접촉되어 있고,
 상기 도전 재료는 상기 제1층과 전기적으로 접촉되어 있지 않은,
 아연 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 도전 재료는 다공질 금속 재료를 포함하는, 아연 이차 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제2층은 친수성 수지 재료를 더 포함하는, 아연 이차 전지.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2층은 이온 포착 재료를 더 포함하는, 아연 이차 전지.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2층은 자성 재료를 더 포함하는, 아연 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 아연 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일본 특허 공개 제2019-102352호 공보는 아연 이차 전지를 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 아연 이차 전지가 검토되고 있다. 아연 이차 전지는 알칼리 이차 전지의 일종이다. 아연 이차 전지는 고에너지 밀도를 가지는 것이 기대되고 있다.

[0004] 아연 이차 전지의 부극에 있어서는, 충방전에 수반하여 아연의 용해 석출 반응이 일어날 수 있다. 충전 시에 석출되는 아연은 덴드라이트를 형성할 수 있다. 충방전의 반복에 의해 덴드라이트가 성장할 수 있다. 덴드라이트는 부극으로부터 정극을 향하여 신장될 수 있다. 덴드라이트가 정극에 도달함으로써 내부 단락이 발생한다. 즉, 아연 이차 전지가 수명에 달하게 된다.

[0005] 본 개시의 목적은 아연 이차 전지의 수명 향상에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 이하, 본 개시의 기술적 구성 및 작용 효과가 설명된다. 단, 본 개시의 작용 메커니즘은 추정을 포함하고 있다. 본 개시의 작용 메커니즘의 정부는 청구범위를 한정하지 않는다.

[0007] (1) 본 개시의 아연 이차 전지는 정극, 세퍼레이터, 전해액 및 부극을 포함한다. 전해액은 물을 포함한다. 세퍼레이터는 정극과 부극 사이에 개재되어 있다. 부극은 제1층, 제2층 및 부극 집전체를 포함한다. 제1층은 제2층과 부극 집전체 사이에 개재되어 있다. 제2층은 정극과 제1층 사이에 개재되어 있는 부분을 포함한다. 제1층은 산화아연 및 아연으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함한다. 제2층은 유전 재료 및 도전 재료를 포함한다. 유전 재료는 도전 재료를 피복하고 있다. 도전 재료는 부극 집전체와 전기적으로 접촉되어 있다. 도전 재료는 제1층과 전기적으로 접촉되어 있지 않다.

[0008] 아연의 석출 반응은, 대전류 충전 시의 과도 현상에 있어서 일어나기 쉽다고 생각된다. 예를 들어, 대전류 충전의 개시 직후에는 부극의 면 내에 전위의 변동이 생기기 때문에, 국소적인 전류 집중이 일어나기 쉬운 경향이 있다. 전류가 집중하는 개소에 있어서, 아연이 덴드라이트를 형성하기 쉽다고 생각된다.

[0009] 본 개시의 아연 이차 전지에 있어서는, 부극이 제1층과 제2층을 포함한다. 제1층은 부극 활물질(산화아연, 아연)을 포함한다. 제2층은 유전 재료 및 도전 재료를 포함한다. 이에 의해, 전지와 커패시터로 이루어지는 하이브리드 시스템이 형성된다.

[0010] 도 1은, 본 개시의 작용 메커니즘을 설명하는 개략 회로도이다.

[0011] 제1층(21)은 정극(10)과의 사이에서 전지를 형성하고 있다. 제2층(22)은 정극(10)과의 사이에서 커패시터를 형성하고 있다. 전지와 커패시터는 병렬 회로를 형성하고 있다.

[0012] 대전류 충전 시, 전류의 일부가 커패시터(제2층(22))에 분배될 수 있다. 커패시터는, 전지에 비하여, 전류를 받아들이는 속도가 빠른 경향이 있다. 커패시터가 전류의 일부를 받아들임으로써, 전지(제1층(21))에 대한 부하가 저감될 수 있다. 이에 의해, 부극(제1층(21))의 면 내에 있어서의 전위의 변동이 작아지는 것이 기대된다. 그 결과, 덴드라이트의 발생이 저감되는 것이 기대된다. 덴드라이트의 발생이 저감됨으로써, 아연 이차 전지의 수명 향상이 기대된다.

[0013] (2) 도전 재료는 다공질 금속 재료를 포함하고 있어도 된다.

[0014] 다공질 금속 재료는 큰 비표면적을 가질 수 있다. 도전 재료가 다공질 금속 재료를 포함함으로써, 커패시터의 정전 용량이 증가하는 것이 기대된다. 즉, 커패시터가 받아들이는 것이 가능한 전류량이 커지는 것이 기대된다. 그 결과, 덴드라이트의 발생이 저감되는 것이 기대된다.

[0015] (3) 제2층은 친수성 수지 재료를 더 포함하고 있어도 된다.

[0016] 본 개시의 제2층은 정극과 제1층 사이에 개재되어 있는 부분을 포함한다. 그 때문에, 본 개시의 제2층은, 전술한 커패시터 기능에 추가하여, 덴드라이트의 성장 저해 기능을 더 구비할 수 있다.

[0017] 제1층에 있어서 덴드라이트가 발생한 경우, 덴드라이트는 정극을 향하여 신장되어, 제2층에 도달할 수 있다. 전해액은 물을 포함한다. 제2층에 포함되는 친수성 수지 재료는 전해액에 의해 팽윤될 수 있다. 팽윤된 친수성 수지 재료는, 신장하는 덴드라이트에 대하여 장벽으로서 기능할 수 있다. 즉, 제2층은 덴드라이트의 성장을 저해할 수 있다.

[0018] (4) 제2층은 이온 포착 재료를 더 포함하고 있어도 된다.

[0019] 아연의 용해 반응에 의해 아연산 이온 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 이 생성된다고 생각된다. 충전 시, 아연산 이온의 환원 반응에 의해 아연의 덴드라이트가 발생한다고 생각된다. 이온 포착 재료는 아연산 이온을 포착하는 것이 기대된다. 이에 의해, 덴드라이트의 성장이 저해되는 것이 기대된다.

- [0020] (5) 제2층은 자성 재료를 더 포함하고 있어도 된다.
- [0021] 텐드라이트가 제2층까지 신장해 왔을 때, 제2층이 자성 재료를 포함함으로써, 텐드라이트의 주위에 있어서, 아연 이온이 로렌츠 힘을 받는다고 생각된다. 이에 의해 아연 석출의 집중, 즉 텐드라이트의 성장이 저해되는 것이 기대된다.
- [0022] 본 개시의 상기 및 다른 목적, 특징, 국면 및 이점은, 첨부 도면과 관련하여 이해되는 본 개시에 관한 다음의 상세한 설명으로부터 명확해질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은, 본 개시의 작용 메커니즘을 설명하는 개략 회로도이다.
- 도 2는, 본 실시 형태에 있어서의 아연 이차 전지의 구성을 도시하는 개념도이다.
- 도 3은, 본 실시 형태에 있어서의 제2층의 구성을 도시하는 개념도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 개시의 실시 형태(이하 「본 실시 형태」라고도 기재됨)가 설명된다. 단, 이하의 설명은 청구범위를 한정하지 않는다.
- [0025] 본 실시 형태에 있어서, 예를 들어 「0.1질량부 내지 10질량부」 등의 기재는, 특별히 언급하지 않는 한, 경계 값을 포함하는 범위를 나타낸다. 예를 들어, 「0.1질량부 내지 10질량부」라는 기재는 「0.1질량부 이상 10질량부 이하」의 범위를 나타낸다.

[0026] <아연 이차 전지>

- [0027] 도 2는, 본 실시 형태에 있어서의 아연 이차 전지의 구성을 도시하는 개념도이다.

[0028] 아연 이차 전지(100)는 정극(10), 세퍼레이터(30), 전해액(40) 및 부극(20)을 포함한다. 정극(10), 세퍼레이터(30) 및 부극(20)은 전해액(40)에 침지되어 있다. 정극(10), 세퍼레이터(30), 전해액(40) 및 부극(20)은, 소정의 하우스(50)에 수납되어 있어도 된다. 하우스(50)은 임의의 형태를 가질 수 있다. 하우스(50)은, 예를 들어 알루미늄 라미네이트 필름체 파우치 등이어도 된다. 하우스(50)은, 예를 들어 금속제 용기 등이어도 된다. 하우스(50)은, 예를 들어 수지제 용기 등이어도 된다.

[0029] 세퍼레이터(30)는 정극(10)과 부극(20) 사이에 개재되어 있다. 예를 들어, 정극(10), 세퍼레이터(30) 및 부극(20)으로 이루어지는 적층 단위가 와권상으로 권회되어 있어도 된다. 예를 들어, 정극(10), 세퍼레이터(30) 및 부극(20)으로 이루어지는 적층 단위가 반복하여 적층되어 있어도 된다. 이 경우, 각 적층 단위끼리의 사이에도 세퍼레이터(30)가 개재된다.

[0030] <<부극>>

[0031] 본 실시 형태의 부극(20)은 전지와 커패시터로 이루어지는 하이브리드 시스템을 형성할 수 있다. 부극(20)은, 예를 들어 시트상이어도 된다. 부극(20)은 제1층(21), 제2층(22) 및 부극 집전체(23)를 포함한다.

[0032] (부극 집전체)

[0033] 부극 집전체(23)는 도전성을 갖는다. 부극 집전체(23)는 부극 단자(도시하지 않음)와 전기적으로 접속되어 있다. 부극 집전체(23)는, 예를 들어 금속박, 편칭 메탈, 다공질 금속 시트 등을 포함하고 있어도 된다. 부극 집전체(23)는, 예를 들어 10 μ m 내지 10mm의 두께를 가져도 된다. 부극 집전체(23)는, 예를 들어 구리(Cu), 니켈(Ni), Cu-Ni 합금 등을 포함하고 있어도 된다.

[0034] (제1층)

[0035] 제1층(21)은 부극 집전체(23)와 전기적으로 접속되어 있다. 제1층(21)은 제2층(22)과 부극 집전체(23) 사이에 개재되어 있다. 제1층(21)은 부극 집전체(23)의 표면에 형성되어 있어도 된다. 제1층(21)은 부극 집전체(23)의 표리 양면에 형성되어 있어도 된다. 제1층(21)은, 예를 들어 10 μ m 내지 10mm의 두께를 가져도 된다.

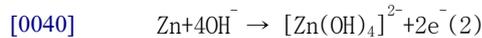
[0036] 제1층(21)은, 말하자면 부극 활물질층이다. 제1층(21)은 부극 활물질을 포함한다. 부극 활물질은 산화아연(ZnO) 및 아연(Zn)이다. 즉, 제1층(21)은 산화아연 및 아연으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을

포함한다. 부극에 있어서의 충전 반응은, 하기 식 (1)에 의해 표시된다.



[0038] 상기 식 (1)에 있어서, 좌변으로부터 우변으로의 반응이 방전 반응이다. 우변으로부터 좌변으로의 반응이 충전 반응이다.

[0039] 제1층(21)에 있어서의 아연의 용해 석출 반응도 일어날 수 있다. 아연의 용해 석출 반응은, 하기 식 (2)에 의해 표시된다.



[0041] 상기 식 (2)에 있어서, 좌변으로부터 우변으로의 반응이 용해 반응이다. 용해 반응은 방전 반응에 부수되어 일어날 수 있다. 우변으로부터 좌변으로의 반응이 석출 반응이다. 석출 반응은 충전 반응에 부수되어 일어날 수 있다.

[0042] 본 실시 형태에 있어서, 후술하는 제2층(22)이 커패시터를 형성한다고 생각된다. 커패시터는, 제1층(21)에 있어서의 전류 집중을 완화하는 것이 기대된다. 전류 집중이 완화됨으로써, 아연 석출의 집중, 즉 덴드라이트의 발생이 저감되는 것이 기대된다.

[0043] 제1층(21)은 실질적으로 부극 활물질로 이루어져 있어도 된다. 제1층(21)은, 부극 활물질에 추가하여, 바인더 등을 더 포함하고 있어도 된다. 바인더의 배합량은, 100질량부의 부극 활물질에 대하여, 예를 들어 0.1질량부 내지 10질량부여도 된다. 바인더는 임의의 성분을 포함할 수 있다. 바인더는, 예를 들어 카르복시메틸셀룰로스(CMC), 스티렌부타디엔 고무(SBR) 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다.

[0044] 제1층(21)은 아연 이외의 금속을 더 포함하고 있어도 된다. 아연 이외의 금속은, 아연에 비하여, 높은 산화 환원 전위를 가져도 된다. 아연보다 귀한 금속이 공존함으로써, 예를 들어 아연의 용해 석출 반응이 저해되는 것이 기대된다. 제1층(21)은, 예를 들어 인듐(In), 탈륨(Tl), 납(Pb) 및 비스무트(Bi)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다. 아연 이외의 금속은 산화물을 형성하고 있어도 된다. 제1층(21)은, 예를 들어 산화인듐, 산화탈륨, 산화납 및 산화비스무트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다. 금속의 배합량은, 100질량부의 부극 활물질에 대하여, 예를 들어 0.1질량부 내지 10질량부여도 된다.

[0045] (제2층)

[0046] 제2층(22)은 정극(10)과의 사이에서 커패시터를 형성한다고 생각된다. 제2층(22)은 전기 화학 반응에는 실질적으로 기여하지 않는다고 생각된다. 제2층(22)은 부극 집전체(23)의 편측에만 형성되어 있어도 된다. 제2층(22)은 부극 집전체(23)의 양측에 형성되어 있어도 된다.

[0047] 제2층(22)은 정극(10)과 제1층(21) 사이에 개재되어 있는 부분을 포함한다. 제2층(22)의 일부가 정극(10)과 제1층(21) 사이에 개재되어 있어도 된다. 제2층(22)의 전부가 정극(10)과 제1층(21) 사이에 개재되어 있어도 된다. 제2층(22)의 적어도 일부가, 정극(10)과 제1층(21) 사이에 개재됨으로써, 덴드라이트의 성장이 저해되는 것이 기대된다. 제2층(22)은, 예를 들어 제1층(21)에 비하여 큰 사이즈를 가져도 된다. 제2층(22)은, 예를 들어 제1층(21)을 덮고 있어도 된다. 제2층(22)은, 예를 들어 정극(10)으로부터 제1층(21)을 차폐하고 있어도 된다.

[0048] 제2층(22)은 도전 재료(2)(후술)를 포함한다. 도전 재료(2)는, 접속부(24)에 있어서, 부극 집전체(23)와 전기적으로 접속되어 있다. 예를 들어, 접속부(24)에 있어서, 도전 재료(2)는 부극 집전체(23)에 용접되어 있어도 된다. 접속부(24)는 전기 화학적으로 활성일 수 있다. 접속부(24)가 전해액(40)과 접촉하면, 예를 들어 금속의 석출, 가스 발생 등이 일어날 가능성이 있다. 예를 들어, 접속부(24)는 전해액(40)에 접촉하지 않는 위치에 배치되어 있어도 된다. 접속부(24)에, 예를 들어 부식 방지제 등이 도포되어 있어도 된다. 접속부(24)는, 예를 들어 내알칼리성 재료, 발수 재료 등에 의해 피복되어 있어도 된다.

[0049] 도 3은, 본 실시 형태에 있어서의 제2층의 구성을 도시하는 개념도이다.

[0050] 제2층(22)은 유전 재료(1) 및 도전 재료(2)를 포함한다. 유전 재료(1)는 도전 재료(2)를 피복하고 있다. 유전

재료(1)가 도전 재료(2)를 피복하고 있음으로써, 유전 재료(1) 및 도전 재료(2)가 커패시터를 형성할 수 있다.

- [0051] (도전 재료)
- [0052] 도전 재료(2)는 도전성을 갖는다. 도전 재료(2)는 부극 집전체(23)와 전기적으로 접촉되어 있다. 도전 재료(2)는, 제1층(21)과는 전기적으로 접촉되어 있지 않다. 그 때문에, 제2층(22)과 제1층(21)이 병렬 회로를 형성한다. 도전 재료(2)와 제1층(21)이 전기적으로 접촉하지 않는 한, 제2층(22)은 제1층(21)과 접촉하고 있어도 된다.
- [0053] 도전 재료(2)는, 예를 들어 Cu, Ni, Cu-Ni 합금, 도전성 탄소 재료 등을 포함하고 있어도 된다. 도전성 탄소 재료로서는, 예를 들어 카본 모놀리스, 탄소 섬유 집합체 등이 고려된다. 도전 재료(2)는 임의의 형상을 가질 수 있다. 도전 재료는, 예를 들어 시트상이어도 된다. 도전 재료(2)는, 예를 들어 10 μ m 내지 10mm의 두께를 가져도 된다. 도전 재료(2)는 유연성을 가져도 된다. 도전 재료(2)가 유연성을 가짐으로써, 예를 들어 도전 재료(2)의 성형 및 가공 등이 용이해진다고 생각된다.
- [0054] 도전 재료(2)는, 예를 들어 비표면적이 큰 형상을 가져도 된다. 도전 재료(2)가 큰 비표면적을 가짐으로써, 커패시터의 정전 용량이 증가하는 것이 기대된다. 도전 재료(2)는, 예를 들어 다공질 금속 재료 등을 포함하고 있어도 된다. 다공질 금속 재료는 큰 비표면적을 가질 수 있다. 도전 재료(2)는, 예를 들어 다공질 금속 시트, 발포 금속, 펀칭 메탈 및 익스팬드 메탈로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다.
- [0055] 예를 들어, 도전 재료(2)의 표면에 미시적인 요철이 형성되어 있어도 된다. 미시적인 요철에 의해, 도전 재료(2)의 비표면적이 커지는 것이 기대된다. 미시적인 요철은, 예를 들어 화학 에칭 등에 의해 형성될 수 있다.
- [0056] (유전 재료)
- [0057] 유전 재료(1)는 전해액(40)과 도전 재료(2) 사이에 개재된다. 전해액(40)이 도전 재료(2)와 접촉하면, 예를 들어 금속의 석출, 가스 발생 등이 일어날 가능성이 있다.
- [0058] 유전 재료(1)는 도전성에 비하여 유전성이 우위인 재료이다. 유전 재료(1)의 분극에 의해 전하가 축적된다. 유전 재료(1)는, 예를 들어 2 내지 10000의 비유전율을 가져도 된다. 유전 재료(1)는 절연체여도 된다. 유전 재료(1)는 반도체여도 된다.
- [0059] 본 실시 형태에 있어서, 유전 재료(1)는 전해액(40)(알칼리 수용액)에 접촉한다. 유전 재료(1)는 내알칼리성을 가져도 된다. 유전 재료(1)는 내산성을 가져도 된다. 유전 재료(1)는 내열성을 가져도 된다.
- [0060] 유전 재료(1)는, 예를 들어 수지 재료를 포함하고 있어도 된다. 유전 재료(1)는, 예를 들어 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 폴리스티렌(PS), 폴리아미드(PA), PTFE, ABS 수지 및 아크릴 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다.
- [0061] 유전 재료(1)는 도전 재료(1)에 대하여 높은 부착성을 가져도 된다. 예를 들어, PP는 금속에 대하여 높은 부착성을 가질 수 있다.
- [0062] 유전 재료(1)는, 예를 들어 금속 산화물을 포함하고 있어도 된다. 유전 재료(1)는, 예를 들어 산화티타늄, 산화알루미늄, 산화철 및 산화규소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다.
- [0063] 유전 재료(1)는 강유전체를 포함하고 있어도 된다. 유전 재료(1)가 강유전체를 포함함으로써, 커패시터의 정전 용량이 증가하는 것이 기대된다. 유전 재료(1)는, 예를 들어 산화물 강유전체를 포함하고 있어도 된다. 유전 재료(1)는, 예를 들어 티타늄산바륨, 지르콘산티타늄산납(PZT) 및 티타늄산스트론튬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다. 유전 재료(1)는, 예를 들어 수지 재료(유전체) 및 산화물 강유전체의 양쪽을 포함하고 있어도 된다. 예를 들어, 수지 재료(유전체)가 산화물 강유전체를 유지하고 있어도 된다. 예를 들어, 수지 재료와 산화물 강유전체가, 소위 해도 구조를 형성하고 있어도 된다.
- [0064] 피복 방법은 임의이다. 예를 들어, 유전 재료(1)는 입자군(분말)을 포함하고 있어도 된다. 예를 들어, 고분자 바인더 등에 의해, 유전 재료(1)가 도전 재료(2)의 표면에 고정되어도 된다. 예를 들어, 딥 코팅법에 의해 도전 재료(2)가 피복되어도 된다. 즉, 유전 재료(1)(입자군)의 분산액에 도전 재료(2)가 침지되어도 된다. 유전 재료(1)가 도전 재료(2)의 표면에 부착됨으로써, 유전 재료(1)가 도전 재료(2)를 피복할 수 있다. 예를 들어, PP 입자군의 분산액으로서, 유니티카사제 「애로우베이스(등록 상표)」, 도요보사제 「하들렌(등록 상표)」, 미즈비시 케미컬사제 「서플렌(등록 상표)」 등을 들 수 있다.

- [0065] 유전 재료(1)에 의한 평균 피복 두께는, 예를 들어 1 μ m 내지 100 μ m여도 된다. 유전 재료(1)에 의한 평균 피복 두께는, 예를 들어 1 μ m 내지 30 μ m여도 된다. 평균 피복 두께가 30 μ m 이하임으로써, 예를 들어 커패시터의 동작이 안정되는 것이 기대된다. 평균 피복 두께는, 5개소 이상의 피복 두께의 산술 평균을 나타낸다.
- [0066] (친수성 수지 재료)
- [0067] 제2층(22)은, 예를 들어 친수성 수지 재료(3)를 더 포함하고 있어도 된다. 예를 들어, 도전 재료(2)가 다공질 금속 재료일 때, 다공질 금속 재료의 내부 공공에 친수성 수지 재료(3)가 충전되어 있어도 된다. 친수성 수지 재료(3)는 전해액(40)에 의해 팽윤될 수 있다. 팽윤된 친수성 수지 재료(3)는 덴드라이트의 성장을 저해하는 것이 기대된다. 또한, 친수성 수지 재료(3)가 전해액(40)을 유지함으로써, 커패시터의 동작이 안정되는 것이 기대된다. 친수성 수지 재료(3)는, 일부 또는 전부가 겔화되어 있어도 된다.
- [0068] 친수성 수지 재료(3)는, 예를 들어 상 분리 구조를 가져도 된다. 상 분리 구조에 의해, 덴드라이트의 성장이 저해되는 것이 기대된다. 친수성 수지 재료(3)는, 예를 들어 폴리에틸렌글리콜(PEG), 히드록시프로필셀룰로오스(HPC), 폴리비닐알코올(PVA), 에틸렌-아세트산비닐 공중합체(EVA) 및 폴리아크릴산(PAA)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다.
- [0069] 친수성 수지 재료(3)는, 예를 들어 이온 교환 수지 재료를 포함하고 있어도 된다. 친수성 수지 재료(3)는, 예를 들어 술폰기 등을 포함하고 있어도 된다. 친수성 수지 재료(3)가 이온 교환 작용을 나타냄으로써, 예를 들어 아연산 이온이 친수성 수지 재료(3)에 포착되는 것이 기대된다. 이에 의해, 덴드라이트의 성장이 저해되는 것이 기대된다. 친수성 수지 재료(3)는, 예를 들어 나피온(등록 상표), 폴리스티렌술폰산 및 폴리비닐술폰산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다.
- [0070] (이온 포착 재료)
- [0071] 제2층(22)은, 예를 들어 이온 포착 재료(4)를 더 포함하고 있어도 된다. 이온 포착 재료(4)는 아연산 이온을 포착하는 것이 기대된다. 이온 포착 재료(4)에 아연산 이온이 포착됨으로써, 덴드라이트의 성장이 저해되는 것이 기대된다. 이온 포착 재료(4)는, 예를 들어 분말이어도 된다. 이온 포착 재료(4)는, 예를 들어 고분자 바인더 등에 의해 제2층(22) 내에 고정되어 있어도 된다. 친수성 수지 재료(3)가 이온 포착 재료(4)를 유지하고 있어도 된다.
- [0072] 이온 포착 재료(4)는, 예를 들어 내알칼리성을 가져도 된다. 이온 포착 재료(4)가 내알칼리성을 가짐으로써, 장기에 걸쳐 덴드라이트의 성장이 저해되는 것이 기대된다. 이온 포착 재료(4)는, 예를 들어 큰 비표면적을 가져도 된다. 이온 포착 재료(4)가 큰 비표면적을 가짐으로써, 아연산 이온이 포착되기 쉬워지는 것이 기대된다.
- [0073] 이온 포착 재료(4)는, 예를 들어 유기 화합물을 포함하고 있어도 된다. 이온 포착 재료(4)는, 실질적으로 유기 화합물로 이루어져 있어도 된다. 예를 들어, 전술한 바와 같이, 이온 교환 수지 재료(친수성 수지 재료(3))가 이온 포착 재료(4)로서도 기능할 수 있다.
- [0074] 이온 포착 재료(4)는, 예를 들어 무기 화합물을 포함하고 있어도 된다. 이온 포착 재료(4)는 실질적으로 무기 화합물로 이루어져 있어도 된다. 이온 포착 재료(4)는, 예를 들어 알루미늄노규산염, 티타늄산바륨, 황산바륨 및 산화비스무트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다. 이온 포착 재료(4)는, 예를 들어 히드로탈사이트, 제올라이트, 점토 광물(예를 들어 할로이사이트 등) 등을 포함하고 있어도 된다.
- [0075] (자성 재료)
- [0076] 제2층(22)은, 예를 들어 자성 재료(5)를 더 포함하고 있어도 된다. 덴드라이트가 제2층(22)까지 신장해 왔을 때, 제2층(22)이 자성 재료(5)를 포함함으로써, 덴드라이트의 주위에 있어서, 아연산 이온이 로렌츠 힘을 받는다고 생각된다. 이에 의해 아연 석출의 집중, 즉 덴드라이트의 성장이 저해되는 것이 기대된다. 자성 재료(5)는, 예를 들어 분말이어도 된다. 자성 재료(5)는, 예를 들어 고분자 바인더 등에 의해 제2층(22) 내에 고정되어 있어도 된다. 친수성 수지 재료(3)가 자성 재료(5)를 유지하고 있어도 된다.
- [0077] 자성 재료(5)는, 예를 들어 페라이트 자성 분말 및 네오디뮴 자성 분말로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다. 예를 들어, 프린터 토너에 사용되고 있는 자성 분말은, 본 실시 형태의 자성 재료(5)에 적합하다고 생각된다.
- [0078] 자성 재료(5)는 내알칼리성을 가져도 된다. 자성 재료(5)의 내알칼리성이 불충분한 경우, 예를 들어 내알칼리성 재료 등에 의해 자성 재료(5)가 피복되어도 된다. 예를 들어, 아크릴 수지 등이 페라이트 입자를 피복하고

있어도 된다.

[0079] <<정극>>

[0080] 정극(10)은, 예를 들어 시트상이어도 된다. 정극(10)은 정극 활물질층(11) 및 정극 집전체(13)를 포함한다. 정극 집전체(13)는 임의의 재료를 포함할 수 있다. 정극 집전체(13)는, 예를 들어 다공질 금속 시트 등을 포함하고 있어도 된다. 정극 집전체(13)는, 예를 들어 10 μ m 내지 10mm의 두께를 가져도 된다.

[0081] 정극 활물질층(11)은 정극 집전체(13)의 표면에 형성되어 있어도 된다. 정극 활물질층(11)은 정극 집전체(13)의 표리 양면에 형성되어 있어도 된다. 정극 활물질층(11)은, 예를 들어 10 μ m 내지 10mm의 두께를 가져도 된다.

[0082] 정극 활물질층(11)은 정극 활물질을 포함한다. 정극 활물질은 임의의 성분을 포함할 수 있다. 정극 활물질은, 예를 들어 수산화니켈, 옥시수산화니켈, 수산화망간, 옥시수산화망간, 이산화망간, 은, 산화은 및 산소 가스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다.

[0083] 정극 활물질층(11)은 실질적으로 정극 활물질로 이루어져 있어도 된다. 정극 활물질층(11)은, 정극 활물질에 추가하여, 예를 들어 도전 보조제 및 바인더 등을 더 포함하고 있어도 된다. 도전 보조제는, 예를 들어 코발트(Co), 산화코발트, 수산화 코발트 등을 포함하고 있어도 된다. 바인더는, 예를 들어 CMC, PTFE 등을 포함하고 있어도 된다.

[0084] <<세퍼레이터>>

[0085] 세퍼레이터(30)는 정극(10)과 부극(20) 사이에 개재되어 있다. 세퍼레이터(30)는 전해액(40)을 투과시킨다. 세퍼레이터(30)는 절연성을 갖는다. 세퍼레이터(30)는, 예를 들어 10 μ m 내지 100 μ m의 두께를 가져도 된다.

[0086] 세퍼레이터(30)는, 예를 들어 폴리올레핀계 다공질막 등을 포함하고 있어도 된다. 폴리올레핀은, 예를 들어 PE 및 PP로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다. 세퍼레이터(30)는, 예를 들어 화학 섬유, 부직포 등을 포함하고 있어도 된다. 화학 섬유는, 예를 들어 PP 섬유, 셀룰로오스 섬유, PVA 섬유, EVA 섬유 및 PA 섬유로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다. 세퍼레이터(30)에, 예를 들어 친수화 처리 등이 실시되어 있어도 된다. 친수화 처리는, 예를 들어 술폰기를 도입하는 처리 등을 포함하고 있어도 된다.

[0087] <<전해액>>

[0088] 전해액(40)은 알칼리 수용액을 포함한다. 전해액(40)은 실질적으로 알칼리 수용액으로 이루어져 있어도 된다. 알칼리 수용액은 알칼리 금속의 수산화물과 물을 포함한다. 전해액(40)은, 예를 들어 수산화칼륨(KOH), 수산화리튬(LiOH) 및 수산화나트륨(NaOH)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다. 수산화물의 농도는, 예를 들어 0.1mol/L 내지 20mol/L여도 된다. 전해액(40)은, 각종 첨가제 등을 더 포함하고 있어도 된다.

[0089] <실시예>

[0090] 이하, 본 개시의 실시예(이하 「본 실시예」라고도 기재됨)가 설명된다. 단, 이하의 설명은 청구범위를 한정하지 않는다.

[0091] <전지의 제조>

[0092] 이하와 같이 아연 이차 전지가 제조되었다.

[0093] <<실시예 1>>

[0094] (제2층의 형성)

[0095] 스미토모 덴코사제 「셀메트(등록 상표)」가 준비되었다. 상기 재료는 다공질 금속 시트였다. 상기 재료는 Ni 제였다. 상기 재료에 Cu 도금 처리가 실시되었다. 이에 의해, 도전 재료(2)가 준비되었다. 즉, 본 실시예에 있어서의 도전 재료(2)는 다공질 금속 재료를 포함하고 있었다.

[0096] 유전 재료(1)의 분산액으로서, 유니티카사제 「애로우베이스(등록 상표)」가 준비되었다. 상기 분산액에는 PP 입자군이 분산되어 있었다. 상기 분산액이 메탄올로 희석되었다. 희석 후, 분산액에 도전 재료(2)가 침지되었다. 도전 재료(2)에 있어서, 상단에서부터 10mm까지의 부분은 분산액에 침지되지 않았다. 도전 재료(2)가 분

산액으로부터 인상되었다. 이에 의해, 유전 재료(1)(PP)가 도전 재료(2)(다공질 금속 재료)를 피복하였다. 평균 피복 두께는 약 3 μ m였다. 이상으로부터 제2층(22)이 형성되었다.

- [0097] 피복의 균일함이, 이하의 방법에 의해 확인되었다.
- [0098] KOH 수용액(농도 6mol/L)이 준비되었다. 제2층(22)이 KOH 수용액에 침지되었다. 또한, 대향 전극으로서 Ni제 금속판이 KOH 수용액에 침지되었다. 제2층(22)과 금속판 사이에 전압이 인가되었다. 전압이 0V에서부터 점차 증압되었다. 본 실시예에서는 2.0V의 전압까지 전기 화학 반응이 실질적으로 발생하지 않는 것이 확인되었다. 피복 불균일이 있으면, 낮은 전압에 있어서 전기 화학 반응(예를 들어 가스 발생 등)이 확인된다고 생각된다.
- [0099] 친수성 수지 재료(3)로서 PVA가 준비되었다. KOH 수용액(농도 3mol/L)이 준비되었다. 100ml의 KOH 수용액에 20g의 PVA가 투입됨으로써, 혼합액이 조제되었다. 혼합액이 교반되면서 가열되었다. 가열 중, 혼합액의 최고 온도는 90℃였다. 교반 및 가열에 의해 PVA가 실질적으로 전량 용해되었다. PVA의 용해 후, 혼합액에 제2층(22)이 침지되었다. 침지 후, 감압과 탈포가 순차적으로 실시되었다. 그 후, 제2층(22)은 혼합액 중에 있어서 정치되었다. 정치 후, 제2층(22)이 인상되었다. PVA는 KOH 수용액에 의해 팽윤되어, 겔을 형성하고 있었다. 여분의 겔(PVA)이 삭제되었다. 이상으로부터 친수성 수지 재료(3) 및 전해액(40)이 제2층(22)의 내부에 유지되었다.
- [0100] (제1층의 형성)
- [0101] 사전 공전식 믹서가 준비되었다. 믹서의 교반 용기에 산화아연(부극 활물질), CMC, SBR 및 물이 소정의 배합비로 투입됨으로써, 혼합물이 조제되었다. 믹서에 의해 혼합물이 교반되었다. 교반 시간은 20min이었다. 이에 의해 슬러리가 조제되었다. 슬러리는 백색이었다.
- [0102] 부극 집전체(23)로서, Cu제 편칭 메탈이 준비되었다. 편칭 메탈은 40%의 개구율을 갖고 있었다. 편칭 메탈에 슬러리가 도포되고, 건조됨으로써, 제1층(21)이 형성되었다. 부극 집전체(23)에 있어서, 상단에서부터 10mm까지의 부분에는 슬러리가 도포되지 않았다. 슬러리의 도포량은, 제1층(21)의 용량 밀도가 50mAh/cm²로 되도록 조정되었다. 슬러리의 건조 온도는 60℃였다. 건조 시간은 1hour이었다. 제1층(21) 및 부극 집전체(23)가 롤 프레스에 의해 압연되었다. 롤 프레스의 선압은 0.3ton이었다.
- [0103] (부극의 제조)
- [0104] 부극 집전체(23)의 노출부(제1층(21)이 형성되어 있지 않은 부분)와 도전 재료(2)의 노출부(유전 재료(1)가 부착되어 있지 않은 부분)가 저항 용접에 의해 전기적으로 접속되었다. 이에 의해, 접속부(24)가 형성되었다.
- [0105] 이상으로부터 부극(20)이 제조되었다. 부극(20)은 제1층(21), 제2층(22) 및 부극 집전체(23)를 포함하고 있었다. 부극(20)에 부극 단자가 접속되었다.
- [0106] (조립)
- [0107] 정극(10)이 준비되었다. 정극(10)은 정극 활물질층(11) 및 정극 집전체(13)를 포함하고 있었다. 정극 활물질층(11)은 수산화니켈(정극 활물질)을 포함하고 있었다. 정극 집전체(13)는 스미토모 덴코사제 「셀메트(등록 상표)」였다. 상기 재료는 Ni제였다. 정극(10)에 정극 단자가 접속되었다.
- [0108] 세퍼레이터(30)로서 부직포가 준비되었다. 부직포는 PVA 섬유와 셀룰로오스 섬유가 혼섬됨으로써 형성되어 있었다. 세퍼레이터(30)에 부극(20)이 감싸졌다. 세퍼레이터(30)의 주연이 열융착되었다.
- [0109] 세퍼레이터(30)를 사이에 끼워 정극(10)과 부극(20)이 대향하도록 정극(10)이 배치되었다. PP제 점착 테이프에 의해, 정극(10)이 세퍼레이터(30)에 고정되었다. 이에 의해, 전극군이 형성되었다.
- [0110] 나사에 의해, 정극 단자 및 부극 단자의 각각이 스페이서에 고정되었다. 전극군이 하우징(50)에 수납되었다. 하우징(50)에 전해액(40)이 적하되었다. 전해액(40)은 KOH 수용액(농도 6mol/L)이었다. 전해액(40)의 적하 후, 하우징(50)이 밀폐되었다. 밀폐 후, 정치 시간이 마련되었다.
- [0111] 이상으로부터, 본 실시예에 있어서의 아연 이차 전지(100)(니켈 아연 전지)가 제조되었다. 설계 용량은 300mAh였다. 설계 용량은 활물질의 투입량으로부터 산출되는 이론 용량을 나타낸다.
- [0112] <<실시예 2>>
- [0113] 이온 포착 재료(4)로서, 할로이사이트(Sigma-Aldrich사제)가 준비되었다. 할로이사이트는 알루미늄규산염을 포

함하고 있었다. 또한, 자성 재료(5)로서, 파우더테크사제의 자성 분말이 준비되었다.

[0114] KOH 수용액에 PVA와 할로이사이트와 자성 분말이 투입되었다. 그 후, 실시예 1과 마찬가지로의 조작에 의해 혼합액이 조제되었다. 혼합액에 있어서의 할로이사이트의 농도는 10질량%였다. 혼합액에 있어서의 자성 분말의 농도는 10질량%였다. 혼합액에 제2층(22)이 침지됨으로써, 제2층(22)의 내부에, 친수성 수지 재료(3), 전해액(40), 이온 포착 재료(4) 및 자성 재료(5)가 유지되었다. 이들을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로 아연 이차 전지(100)가 제조되었다.

[0115] <<비교예>>

[0116] 부극 집전체의 표면에 제1층이 형성됨으로써 부극이 제조되었다. 즉, 비교예에 있어서의 부극은 제2층을 포함하지 않는다. 이것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로 아연 이차 전지가 제조되었다.

[0117] <사이클 시험>

[0118] 아연 이차 전지(100)가 활성화되었다. 활성화 후, 하기 표 1의 충방전 패턴에 의해 사이클 시험이 실시되었다. 사이클 시험에 의해, 아연 이차 전지(100)의 수명이 평가되었다. 결과는 하기 표 2에 나타낸다. 하기 표 2의 「전지 수명」란에 표시되는 값은, 충방전 후의 SOC(State Of Charge)가 1사이클째에 대하여 70%까지 저하되었을 때의 사이클 횟수를 나타낸다. 사이클 횟수가 많을수록 수명이 향상되었다고 생각할 수 있다.

표 1

사이클 시험 충방전 패턴

항목	내용
충전	CC-CV 충전 ^{1), 2)} CC 충전 : CC 전류=1C(300mA) ³⁾ , cut-off 전압=1.95V CV 충전 : CV 전압=1.90V, cut-off 전류=1/5C(60mA)
REST	5min
방전	CC 방전 CC 전류=1C(300mA), cut-off 전압=1.1V
REST	5min
1) 「CC」는 정전류(Constant Current)를 나타낸다. 2) 「CV」는 정전압(Constant Voltage)을 나타낸다. 3) 「1C」는 만충전 용량이 1시간에 방전되는 전류 레이트를 나타낸다.	

[0119]

표 2

사이클 시험 결과

	부극						전지 수명
	제1층	제2층					
	부극 활물질	유전 재료	도전 재료	친수성 수지 재료	이온 포착 재료	자성 재료	
실시예 1	ZnO	PP	다공질 금속 시트	PVA	-	-	323
실시예 2	ZnO	PP	다공질 금속 시트	PVA	할로이사이트	자성 분말	423
비교예	ZnO	-					105

[0120]

[0121] <시험 결과>

[0122] 상기 표 2에 나타내는 바와 같이, 제2층(22)의 도입에 의해 수명이 향상되는 경향이 보여진다. 제2층(22)이 커

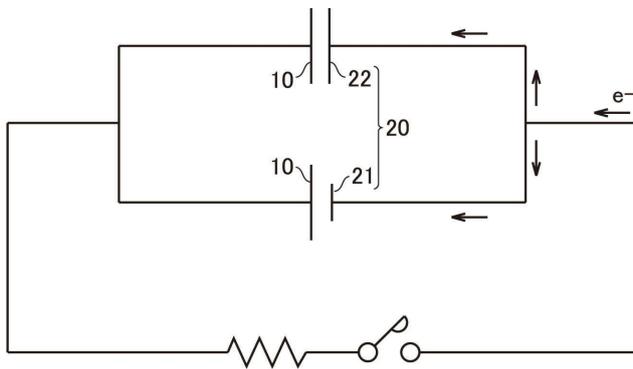
패시터를 형성함으로써, 제1층(21)(부극 활물질층)에 있어서의 전위의 변동이 작아지기 때문이라고 생각된다.

[0123] 제2층(22)이 친수성 수지 재료(3), 이온 포착 재료(4) 및 자성 재료(5)를 더 포함함으로써, 수명이 향상되는 경향이 보여진다. 친수성 수지 재료(3), 이온 포착 재료(4) 및 자성 재료(5)가 덴드라이트의 성장을 저해하기 때문이라고 생각된다.

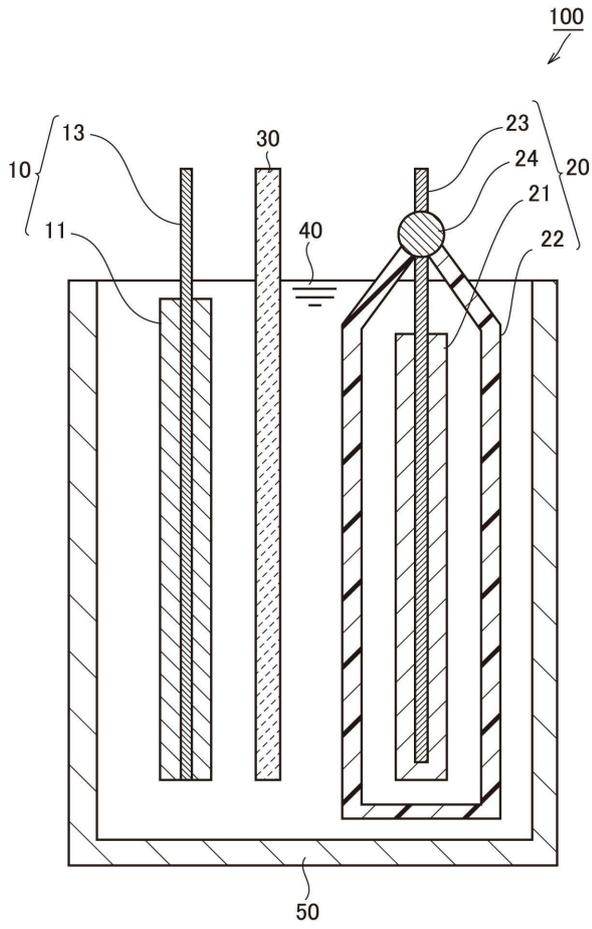
[0124] 본 실시 형태 및 본 실시예는 모든 점에서 예시이다. 본 실시 형태 및 본 실시예는 제한적이지 않다. 청구범위의 기재에 의해 확정되는 기술적 범위는, 청구범위의 기재와 균등의 의미에 있어서의 모든 변경을 포함한다. 청구범위의 기재에 의해 확정되는 기술적 범위는, 청구범위의 기재와 균등의 범위 내에 있어서의 모든 변경을 포함한다.

도면

도면1



도면2



도면3

