

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4971387号
(P4971387)

(45) 発行日 平成24年7月11日(2012.7.11)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

(51) Int. Cl.	F I	
CO 1 B 31/02 (2006.01)	CO 1 B 31/02	1 O 1 F
CO 1 B 13/36 (2006.01)	CO 1 B 13/36	
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48	1 O 1
HO 1 M 4/583 (2010.01)	HO 1 M 4/58	1 O 2
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C
請求項の数 12 (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-123044 (P2009-123044)
 (22) 出願日 平成21年5月21日(2009.5.21)
 (65) 公開番号 特開2010-59041 (P2010-59041A)
 (43) 公開日 平成22年3月18日(2010.3.18)
 審査請求日 平成21年5月21日(2009.5.21)
 (31) 優先権主張番号 10-2008-0087359
 (32) 優先日 平成20年9月4日(2008.9.4)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(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, ハウォルゴクドゥン, 39-
 1
 (74) 代理人 100102875
 弁理士 石島 茂男
 (74) 代理人 100106666
 弁理士 阿部 英樹
 (72) 発明者 キム ドンワン
 大韓民国 ソウル グムチョング シヘウ
 ン 2ドン ビョクサン 5ダンジ アパ
 ートメント 521-611

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遷移金属酸化物／多層壁炭素ナノチューブナノ複合体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 1) 界面活性剤を水に溶解させる段階と、
- 2) 前記 1) の溶液に多層壁炭素ナノチューブと界面活性剤とを分散させる段階と、
- 3) 前記 2) の分散溶液に塩化金属と尿素を添加する段階と、
- 4) 前記 3) の溶液を 95 ~ 105 の温度まで上げる段階と、
- 5) 前記 4) の溶液を還流させて反応生成物を得る段階と、
- 6) 前記 5) の反応生成物を、空気雰囲気または真空乾燥雰囲気下で熱処理してナノ複合体を製造する段階と、

からなることを特徴とする金属酸化物／多層壁炭素ナノチューブナノ複合体の製造方法。 10

【請求項 2】

前記水に脱イオン水を用いる請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

前記界面活性剤は、カチオン性界面活性剤またはアニオン性界面活性剤であることを特徴とする、請求項 1 又は請求項 2 のいずれか 1 項記載の製造方法。

【請求項 4】

前記界面活性剤は、炭素ナノチューブ 100 重量部に対して 0.05 ~ 50 重量部であることを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載の製造方法。

【請求項 5】

前記塩化金属の濃度は、0.015 ~ 0.1 Mであることを特徴とする、請求項 1 乃至 20

請求項 4 のいずれか 1 項記載の製造方法。

【請求項 6】

前記尿素の濃度は、 $0.3 \sim 0.5$ Mであることを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項記載の製造方法。

【請求項 7】

前記還流は、 $95 \sim 105$ で $5 \sim 10$ 時間行うことを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項記載の製造方法。

【請求項 8】

前記空気雰囲気下での熱処理は、1 分当り $1 \sim 10$ の昇温速度で $290 \sim 310$ に昇温した後、その温度を $0.5 \sim 2$ 時間維持することを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項記載の製造方法。

10

【請求項 9】

前記真空乾燥雰囲気下の熱処理は、 $95 \sim 105$ の温度、 $1.33 \sim 0.133$ Pa の圧力で行うことを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか 1 項記載の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 のうちいずれか 1 項の方法で製造した金属酸化物 / 多層壁炭素ナノチューブナノ複合体。

【請求項 11】

請求項 10 のナノ複合体を含むことを特徴とする 2 次電池用の負極活物質。

20

【請求項 12】

請求項 11 の負極活物質を含む陰極で構成されたことを特徴とする 2 次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、遷移金属酸化物 / 多層壁炭素ナノチューブナノ複合体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、ノートパソコン、携帯用電話機、音楽機器などの携帯用電子製品市場で活発に行われている軽量化及び小型化の趨勢だけでなく、電気またはハイブリッド自動車の開発によって、これらの電源として使用される電池を大容量化及び高出力化する技術が持続的に要求されている。電池は一般的に、一回の使用が可能な 1 次電池、放電すると再充電して数回の使用が可能な 2 次電池、水素を燃料とする燃料電池、そして太陽光をエネルギー源として使用する太陽電池に分けることができる。

30

【0003】

このうちアルカリ電池、水銀電池、マンガン電池などの 1 次電池は、大容量であるにもかかわらず再活用が不可能であるため、環境にやさしくない反面、鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケルメタルハイブリッド電池、リチウム金属電池、リチウムイオン電池などのように再活用が可能な 2 次電池は、1 次電池より電圧が高いためエネルギー効率的であり、環境にやさしい。

40

【0004】

更に、リン酸型燃料電池、プロトン交換膜型燃料電池、溶解炭酸型燃料電池、固体酸化物型燃料電池などのような燃料電池は、低エネルギー密度を有し、まだ多くの技術的制約がある反面、2 次電池は高容量、高エネルギー密度を持ちながら、現在、各種産業分野で商用化されている。

【0005】

このうち、リチウムイオン 2 次電池は、電解質内のリチウムイオンが電荷伝達媒介体として、正極活物質または負極活物質に移動したときに発生する可逆的挿入脱離反応を利用

50

するものであり、負極活物質としてリチウム金属が最初に利用されたが、充放電用量の急激な減少と、陰極から析出されたりリチウム金属デンドライトと、陽極の接触が伴う爆発の危険性のため、これ以上の研究開発は行われない。

【0006】

1991年、ソニーが負極活物質として炭素を、正極活物質としてリチウム酸化物を開発し、このタイプの電池はリチウムイオン2次電池と呼ばれ始めている。リチウムイオン2次電池技術において、リチウムイオン挿入脱離反応を基盤とした負極活物質が核心をなしている。

【0007】

このうち負極活物質として最も広く使用されている炭素系物質は、大きくハードカーボン(難黒鉛化性炭素)、ソフトカーボン(易黒鉛化性炭素)と黒鉛に区分することができる。ハードカーボンとソフトカーボンは全て非黒鉛系炭素であり、ハードカーボンは数個の層からなる小さい黒鉛状の結晶が不規則に配列されており、高温の熱処理を通して黒鉛化が不可能な反面、ソフトカーボンは層状構造がある程度配向性を持っているため、高温の熱処理を通して黒鉛化が可能である。

【0008】

これらの非黒鉛系炭素は、層状構造の層間挿入だけでなく、炭素内部の気孔によりリチウムイオンの貯蔵が可能であるため、黒鉛系炭素に比べてはるかに大きい容量を持つにもかかわらず、高い非可逆容量を見せる短所を持っている(非特許文献1及び2)。

【0009】

従って、炭素系物質のうち、特に黒鉛が最も広く常用化されており、これは更に天然黒鉛と人工黒鉛に分類することができる。代表的な人工黒鉛としては、メゾカーボン繊維、メゾカーボン微小ビーズがあり、最近では、2種元素がドーピングされた人工黒鉛が負極活物質として生産されている。また、メゾフェーズカーボン微小ビーズは、製造上の利点にもかかわらず、高価と複雑な工程により著しく低い容量を呈す。

【0010】

更に、天然黒鉛は、充放電容量はメゾフェーズ繊維やメゾフェーズカーボン微小ビーズに比べて高いが、非可逆容量が非常に低く、板状形態であるため、高密度の極板製造が容易ではないという短所を持つ。

【0011】

従って、前記問題点を解決しようと安いコークス系人工黒鉛にホウ素のような元素をドーピングして、ドーピングされた黒鉛を負極活物質として使用する技術が開発されている(特許文献1~4)。

【0012】

しかし、前記炭素系負極活物質は、基本的に小さい理論容量(372mAh/g)を持つと共に、商用化された容量はこれよりも小さいことが知られている。また、充放電過程で負極活物質と電解質溶液との間で発生する副反応によりリチウム2次電池の非可逆性が増加するという短所がある。従って、携帯用電子機器や電気自動車などで要求される大容量化、高出力化を充足させるには限界がある。

【0013】

従って、炭素系材料を代替する負極活物質として、リチウムと合金を形成するSi、Ge、Snなどの金属が注目を集めている。このような合金系物質は、理論容量が黒鉛系材料に比べてはるかに大きい(Li-Si: 4200mAh/g、Li-Ge: 1600mAh/g、Li-Sn: 990mAh/g)、高容量を具現することはできるが、リチウム挿入脱離過程時に発生する過度な体積膨張により導電性添加剤または集電体と連結された効果的な電子伝導通路が切れるため、高出力を具現できないという短所を持つ(非特許文献3及び4)。

【0014】

更に、炭素系材料を代替する負極活物質として、既存の挿入脱離過程ではない金属/金属酸化物との間の転換反応を通して容量を発現するCuO、CoO、Fe₂O₃、NiO、

10

20

30

40

50

MnO₂などのような遷移金属酸化物に対する研究が行われている（非特許文献5及び6）。これらの酸化物金属は、 $M_xO_y + 2yLi_xM + yLi_2O$ （M = 遷移金属）のような転換反応により充放電が起き、既存の電気化学的活性がないと思われていたLi₂Oが可逆的に反応しながら容量を発現するため、挿入脱離反応に比べて、充放電容量がはるかに大きいという長所を持っている。しかし、充放電時、粒子間の凝集現象が起きて、導電性添加剤や集電体間の電気的接触が断切されることで、速度能力が低く、容量がサイクル回数によって急激に減少するという欠点を持っている（非特許文献7）。

【0015】

更に、炭素系材料を代替する負極活物質として、挿入脱離過程を通して可逆反応を完成するTiO₂のような遷移金属酸化物も高い関心を受けているが、これは容量は大きくな
10
いが、電解質との副反応による生成物が小さく、高出力が可能であるという長所を持っている。

【0016】

前記合金系物質や遷移金属酸化物の負極活物質において、高容量であるにもかかわらず、低い出力と不安定なサイクル特性を有するという問題を改善するために、これらの低次元ナノ構造体のうち、特にナノワイヤーのような1次元ナノ構造体を負極活物質として使用する試みが、Si、Ge、Co₃O₄などの物質において報告された（非特許文献8～10）。報告されたところによると、1次元ナノ構造体は、充放電時に発生する体積変化による応力を緩和し、電磁伝導が効果的に起きるため、前記合金系物質と遷移金属酸化物が
20
従来持っていた低出力特性及びサイクル不安定性を解決することができる。しかし、これを製造するためには、合成過程が複雑であり、大量生産が容易ではないという短所がある。

【0017】

従って、既存の炭素系材料を代替するためには、高容量を発現しながらも充放電時に効果的に電磁を伝達して、高出力特性を表すことができる新しい負極活物質の製造が必要
である。

【0018】

リチウム2次電池用負極活物質としての炭素ナノチューブは1次元構造体であり、高い電気伝導度及び広い比表面積を持つ長所を持っている反面、高レベルのヴォイド、低い単位体積容量と、黒鉛と同様に低い理論容量（372mAh/g）を表すという欠陥を持
30
っている。従って、炭素ナノチューブに高容量を発現するSnO₂、Sn、SnSbなどの物質を付着させた試みが報告されている。前記報告によると、サイクル回数とかがわらない高い充放電容量が維持される。このような優れたサイクル特性は、炭素ナノチューブが充放電時に体積変化による応力や活物質粒子間の凝集を緩和させ、電池だけでなくリチウムイオンの伝導性を増進させることに起因する（非特許文献11～14）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0019】

【特許文献1】特開平3-165463号

【特許文献2】特開平3-245458号
40

【特許文献3】特開平5-26680号

【特許文献4】特開平9-63584号

【非特許文献】

【0020】

【非特許文献1】R. Alcantara et al., J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A201

【非特許文献2】J. R. Dahn et al., Carbon 37 (1997) 825

【非特許文献3】A. Anani et al., J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 3098

【非特許文献4】W. J. Weydanz et al., J. Power Sources 237 (1999) 81

【非特許文献5】P. Poizot et al., Nature 407 (2000) 496

【非特許文献6】M. Dolle et al., Electrochem. Solid-State Lett. 5 (2002) A18
50

【非特許文献 7】R. Yang et al., Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) A496-A499

【非特許文献 8】C. K. Chan et al., Nature Nanotech. 3 (2008) 31

【非特許文献 9】C. K. Chan et al., Nano Lett. 8(1) (2008) 307

【非特許文献 10】K. M. Shaju et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 1837

【非特許文献 11】Y. Wang et al., Adv. Mat. 18 (2006) 645

【非特許文献 12】G. An et al., Nanotech. 18 (2007) 435707

【非特許文献 13】R. Li et al., J. Phys. Chem. C 111 (2007) 9130

【非特許文献 14】M. S. Park et al., Chem. Mater. 19 (2007) 2406

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

そこで、本発明の発明者は前記のような点を勘案して研究、努力した結果、ナノ粉末形態の遷移金属酸化物 (CuO 、 CoO 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 MnO_2 、 TiO_2) を多層壁炭素チューブに均等に分散及び結合させて製造した 0 次元 - 1 次元ナノ構造体を負極活物質として適用すると、金属酸化物による高容量と多層壁炭素ナノチューブによる高出力特性が同時に達成させられることに着眼し、均等に分散させるために界面活性剤を使用すると共に、尿素合成法を適用することで、本発明を完成するに至った。

【0022】

従って、本発明は、金属酸化物ナノ粉末の製造過程が単純であるだけでなく、低温で合成が可能でありながら、大量生産が容易な尿素合成法を界面活性剤を利用した分散法と結合させて、0 次元 - 1 次元ナノ複合体を製造する方法を提供することにその目的がある。

【0023】

更に、本発明は、前記方法で製造したナノ複合体及びその用途を提供することにまた別の目的がある。

【課題を解決するための手段】

【0024】

本発明は、

- 1) 界面活性剤を水に溶解させる段階と、
- 2) 前記 1) の溶液に多層壁炭素ナノチューブと界面活性剤とを分散させる段階と、
- 3) 前記 2) の分散溶液に塩化金属と尿素を添加する段階と、
- 4) 前記 3) の溶液を 95 ~ 105 の温度まで上げる段階と、
- 5) 前記 4) の溶液を還流させて反応生成物を得る段階と、
- 6) 前記 5) の反応生成物を、空気雰囲気または真空乾燥下で熱処理してナノ複合体を製造する段階と、

からなる金属酸化物 / 多層壁炭素ナノチューブナノ複合体の製造方法をその特徴とする。

本発明は、前記水に脱イオン水を用いる製造方法である。

また本発明は、前記界面活性剤は、カチオン性界面活性剤またはアニオン性界面活性剤であることを特徴とする製造方法である。

本発明は、前記界面活性剤は、炭素ナノチューブ 100 重量部に対して 0.05 ~ 50 重量部であることを特徴とする製造方法である。

本発明は、前記塩化金属の濃度は、0.015 ~ 0.1 M であることを特徴とする製造方法である。

本発明は、前記尿素の濃度は、0.3 ~ 0.5 M であることを特徴とする製造方法である。

本発明は、前記還流は、95 ~ 105 で 5 ~ 10 時間行うことを特徴とする製造方法である。

前記空気雰囲気下での熱処理は、1 分当り 1 ~ 10 の昇温速度で 290 ~ 310 に昇温した後、その温度を 0.5 ~ 2 時間維持することを特徴とする製造方法である。

本発明は、前記真空乾燥雰囲気下の熱処理は、95 ~ 105 の温度、1.33 ~ 0.

10

20

30

40

50

$133 \text{ Pa} (10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ torr})$ の圧力で行うことを特徴とする製造方法である。
本願明細書では、 $1 \text{ torr} = 133 \text{ Pa}$ として、出願時の torr の値を Pa の値に変換して表記する。

本発明は、前記方法のいずれかの方法で製造した金属酸化物 / 多層壁炭素ナノチューブナノ複合体である。

また、本発明は、前記ナノ複合体を含むことを特徴とする 2 次電池用の負極活物質である。

本発明は、前記負極活物質を含む陰極で構成されたことを特徴とする 2 次電池である。

【発明の効果】

【0025】

本発明で開示した尿素合成法及び界面活性剤を媒介とした分散法により製造された 0 次元 - 1 次元ナノ複合体は、安価で単純な方法により大量生産が可能である。また、遷移金属酸化物の高容量特性と多層壁炭素ナノチューブの 1 次元的優れた電子伝達効果の組み合わせによる高いレート性能を実現する。さらに、本発明のナノ複合体は、界面活性剤により遷移金属酸化物ナノ粉末が均一に炭素ナノチューブに分布されているため、比較的広い比表面積を有する。

【0026】

従って、本発明で開示したナノ複合体は、経済的で大量生産が可能なので、リチウム 2 次電池、電気二重層スーパーキャパシタ、疑似スーパーキャパシタなどの産業全般にかけて多様な応用が可能であることが期待される。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図 1】尿素合成法で製造した遷移金属酸化物または水酸化物の電界放射型走査電子顕微鏡の写真である [(a) 水酸化コバルト (b) 水酸化銅 (c) 水酸化鉄 (d) 水酸化ニッケル (e) 水酸化マンガン (f) Fe 金属酸化物 (Fe_2O_3) (g) Ni 金属酸化物 (NiO)]。

【図 2】尿素合成法で製造した遷移金属酸化物または水酸化物の X 線粉末回折パターンである。

【図 3】多層壁炭素ナノチューブの分散剤添加不添加の場合の時間別の沈降実験写真である。

【図 4】本発明で提示した遷移金属酸化物酸化物または水酸化物と、多層壁炭素ナノチューブのナノ複合体の製造方法を示した模式図である。

【図 5】(a) ~ (e) : 遷移金属酸化物 / 多層壁炭素ナノチューブ複合ナノ構造体の形状を示す電界放射型走査電子顕微鏡写真である。

【図 6】遷移金属酸化物 / 多層壁炭素ナノチューブ複合ナノ構造体の形状を示す透過電子顕微鏡写真である [スケールバーサイズ (a) 10 nm (b) 10 nm (c) 2 nm (d) 10 nm] 。

【図 7】本発明の尿素合成法で製造した純粋遷移金属酸化物の電気化学特性の測定を通して得た初期容量による電圧変化曲線である。

【図 8】本発明で提示した遷移金属酸化物 / 多層壁炭素ナノチューブ複合ナノ構造体の電気化学特性の測定を通して得た初期容量による電圧変化曲線である。

【図 9】本発明で提示した遷移金属酸化物 / 多層壁炭素ナノチューブ複合ナノ構造体のうちのひとつである TiO_2 / MWCNT の 100 サイクルまでの容量変化曲線である。

【図 10】本発明の尿素合成法で製造した純粋遷移金属酸化物と遷移金属酸化物 / 多層壁炭素ナノチューブ複合ナノ構造体の電極を使用した電池の電流密度別の容量変化を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0028】

このような本発明を更に詳しく説明すると次の通りである。

【0029】

10

20

30

40

50

本発明は、(i)遷移金属酸化物を界面活性剤により炭素ナノチューブに均一に分散させるために尿素合成法で製造したことによって、効果的な電子伝達効果と応力緩和効果を有する1次元形態の多層壁炭素ナノチューブ(MWCNT)と、(ii)高出力が可能な0次元ナノ粉末形態の遷移金属酸化物から製造した複合形態のナノ複合体及びその製造方法に関する。

【0030】

本発明で使用される遷移金属とは、当業界で使用される遷移金属であれば特に制限されることはないが、周期律表上の4周期金属が好ましく、そのような金属の例として、Cu、Co、Fe、Ni、Mn及びTiなどを含む。

【0031】

本発明の酸化物ナノ粉末の合成法とは、液相合成法のうち、尿素合成法である。この合成法では、 $[(NH_2)_2CO]$ という尿素物質と塩化金属前駆体(例えば、 $CuCl_2$ 、 $CoCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $NiCl_2$ 、 $MnCl_2$ 、 $TiCl_3$)を反応させて、所望する酸化物を得る。金属酸化物粉末合成法としての合成法は大きくは、気相合成法、固相合成法、液相合成法に分けることができ、このうち気相合成法は、高い結晶性産物を得ることができる反面、高費用、合成過程が複雑であるという短所を持っている。また、固相合成法は経済的な反面、均一な粉末を得ることが難しく、粒子のサイズが比較的大きいという欠陥がある。

【0032】

液相合成法は、とくに結晶性が優れているわけではないが、合成方法によっては、比較的低温で結晶質物質を得ることができ、得られた粒子は均一で比較的小さいサイズである。

【0033】

特に尿素合成法は、製造過程が単純で、低温(100~300)で結晶性を持つ均一なサイズのナノ粉末を大量に得ることができるため、熱水合成法やゾル・ゲル合成法のようなその他の液相合成法に比べてより優れている。尿素合成法によって製造した遷移金属酸化物のナノ粉末と、合成中に生成される水酸化遷移金属(中間物質)は、電界放射型走査電子顕微鏡(FESEM)写真を通して観察することができる(図1)。図1は、遷移金属の種類によって中間物質とナノ酸化物が多様な形状を有することを示している。更に、結晶構造に加えて金属酸化物と水酸化遷移金属の合成の有無をX線回折パターン(XRD)を利用して確認することができる(図2)。図2は、300で熱処理をすると、CuO、 Fe_2O_3 、NiO、 TiO_2 の遷移金属酸化物は結晶質形態に合成されるが、CoとMnは、中間物質である水酸化金属形態で残っていることを示している。

【0034】

尿素合成法で製造されるナノ粉末を分散するために、ここで使用された界面活性分散法は、界面活性剤によりカチオン官能基化された炭素ナノチューブの表面を酸化物ナノ粉末が均等に覆うようにする。特に、界面活性剤は、溶液中の多層壁炭素ナノチューブが沈殿せず、均等に分散させており、これは図3で確認することができる(図3)。図3は、界面活性剤が溶解されている溶液の中では、多層壁炭素ナノチューブが時間が経っても沈殿することなく分散されたままであることを示している。多層壁炭素ナノチューブの分散に使用する前記界面活性剤の例としては特に制限はなく、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)のようなアニオン性界面活性剤も含むが、臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)、塩化セチルピリジニウムのようなカチオン界面活性剤が好ましい。これは、カチオン界面活性剤が溶液内で多層壁炭素ナノチューブの表面に陽電荷を帯びさせて、溶解された尿素から発生したアニオン性水酸化イオン(OH-)と金属イオンとの結合を促進するので、炭素ナノチューブの表面にナノ金属酸化物が均一に分散された複合体の形成が可能である。

【0035】

前記界面活性剤は、炭素ナノチューブ100重量部に対して0.05~50重量部を使用することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0036】

本発明による0次元 - 1次元ナノ複合体の負極活物質を製造するための尿素合成法と界面活性分散法の組み合わせは、図4に示されている。図4に依拠した具体的な説明は次の通りである。

【0037】

界面活性剤を脱イオン水に入れて超音波による分散で溶解させ、この溶液に多層壁炭素ナノチューブを入れ、3時間以上超音波で分散させる。超音波による分散時間が3時間以下の場合、海面活性剤が炭素ナノチューブの表面に均等に分散されない。陽電荷を運ぶ物質が炭素ナノチューブを十分に囲んでいないため、尿素合成法により形成される金属酸化物粒子が炭素ナノチューブを十分に囲む代わりに凝集してしまう。

10

【0038】

常温状態を維持したまま、前記多層壁炭素ナノチューブと界面活性剤が分散された溶液に、濃度0.015M~0.1M範囲の塩化金属前駆体と濃度0.3M~0.5Mの尿素を添加する。前記塩化金属前駆体濃度がこの範囲よりも多いと、反応しなかった塩化金属前駆体が副反応を起こし、2次相を生成する問題がある。濃度がこの範囲よりも少ない場合、尿素と十分に反応できず、生成されるナノ粉末の量が減る。また、前記尿素の濃度がこの範囲よりも多いと、塩化金属前駆体の濃度が少ない場合と同様に、生成されるナノ粉末の量が減り、この範囲よりも少ない場合、反応しなかった塩化金属前駆体により副反応が発生して2次相が発生する。

【0039】

溶液のpHを観察しながら、温度を徐々に95~105まで上げた。前記溶液のpHは、温度が70~100になるまでかまたはそれ以下に維持することが好ましいが、これは低いpH値が酸化物を形成するための最適条件を確実にするためである。

20

【0040】

前記溶液を攪拌しながら95~105で5~10時間還流させると、中間物質である水酸化金属($M(OH)_x$ または $MOOH$)が沈殿する。前記温度が95よりも低い場合、分解された尿素と塩化金属前駆体が反応しないため、ナノ粉末が沈殿されない。温度が105を超過する場合、沈殿したナノ粉末の粒子サイズが大きくなる。このとき、析出された混合物は、金属酸化物を形成する前の中間物質である水酸化金属が、多層壁炭素ナノチューブに均一に付着されている構造を有している。使用した金属前駆体によって水酸化金属の化学式が異なり、色もまた桃色、茶色、黄土色、白色などと多様である。前記色は実施例に記載されている。

30

【0041】

次に、前記混合物から目標とする金属酸化物を形成するために、酸化物の種類によって真空または空気雰囲気中で熱処理をする。この方法は当分野で一般的に使用される方法であって、特に限定しない。

【0042】

本発明で、前記真空乾燥は95~105の温度、 $1.33 \sim 0.133 \text{ Pa} (10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ torr})$ の圧力範囲で行うが、この範囲から外れると、脱水が完全にされなかったり、不純物が含有され得る。また、前記空気雰囲気での酸化は、1分当り1~10の速度で290~310に昇温させ、0.5~2時間維持する。この気体雰囲気、温度及び範囲の範囲から外れると、不必要な2次相が形成されたり、粒子サイズが過度に大きくなる可能性がある。

40

【0043】

前記熱処理過程を通して得た最終ナノ複合体粉末の構造は、直径が20~30nmであり、長さが数 μm である多層壁炭素ナノチューブの表面を5~20nmの金属酸化物ナノ粉末が均一に取り囲んでいる。酸化物ナノ粉末の粒子サイズは非常に均一で、狭い粒度分布を有する。

【0044】

前記で製造したナノ複合体は、ナノ粉末金属酸化物が多層壁炭素ナノチューブに均等に

50

分散された構造を有している。その構造は、電界放射型走査電子顕微鏡 (F E S E M) と高分解能透過電子顕微鏡 (H R T E M) によって観察することができる。また、合成された結果物の相と結晶構造は、X線回折パターン (X R D) を使用して確認することができる。

【 0 0 4 5 】

前記ナノ複合体の構造を、いくつかの低倍率 F E S E M 写真 (図 5) と、いくつかの高倍率 H R T E M 写真 (図 6) を通して確認した。図 5 によると、多層壁炭素ナノチューブ全体に遷移金属酸化物が均等に分布されている。また、図 6 は、炭素ナノチューブに付着された金属酸化物粉末が結晶性を有していることを示しており、これは図 2 の X R D 結果と一致する。

10

【 0 0 4 6 】

一方、このような金属酸化物 - 多層壁炭素ナノチューブナノ複合体を、電気化学素子、更に詳しくはリチウムイオン 2 次電池、電気二重層スーパーキャパシタなどに使用することができる。

【 0 0 4 7 】

従って、本発明では、前記ナノ複合体のリチウム 2 次電池の負極活物質としての有用性を確認するために、リチウム電池用の電極と、前記電極で構成された半電池を製造して、このような電池の電気化学的な特性を評価した。リチウムイオン 2 次電池は、使用される負極活物質の単位分子量当りのリチウム電荷の数が大きいほど、及び充放電時に粒子の凝集が少ないほど、優れた電気化学的な性能を見せる。

20

【 0 0 4 8 】

まず、前記得られた 0 次元 - 1 次元ナノ複合体、導電性添加剤とバインダーを不活性有機溶媒に溶かし、超音波処理及び機械攪拌器を利用して均一に混合する。その後、スラリー状態の前記混合物を電流コレクタに塗布して電極を製造する。

【 0 0 4 9 】

リチウム金属イオンを正極として、前記ナノ複合体電極を負極として使用し、2つの電極間に電解質とセパレータを置き、半電池を準備する。前記製造した電池は、0.01 ~ 3.0 V の電圧領域で電流密度を変えながら充放電させ、各電流密度当り 10 回の充放電サイクルを行った。

【 0 0 5 0 】

前記製造されたナノ複合体構造体のうち、炭素ナノチューブと酸化物 (300 で所望の酸化物を得ることができなかつた C o と M n 以外の、C u O、F e₂O₃、N i O、T i O₂) のナノ複合体の電気化学的特性を測定した。前記提示した順序により電極を製造して特性を測定した結果、特定の金属酸化物 (C u O、F e₂O₃、N i O) と炭素ナノチューブのナノ複合体は、高い電流密度でも高容量を示す高出力特性を表し、T i O₂ ナノ複合体は、容量は比較的大きくないが、高出力特性及び 100 サイクルの安定性を示した。

30

【 0 0 5 1 】

以下、本発明を下の実施例を通して具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されない。

【 0 0 5 2 】

[実施例 1]

界面活性剤である C T A B 3 m g を称量して脱イオン水 1.5 L に 1 時間程度超音波処理を通して溶かす。多層壁炭素ナノチューブ 0.3 g を前記溶液に入れ、3 時間超音波処理をし、界面活性剤が炭素ナノチューブを十分に覆うようにする。その後、濃度が 0.1 M となるように C u C l₂ を称量して溶液に添加し、次いで、濃度が 0.3 M となるように尿素を称量して溶液に入れる。前記溶液を 20 分間攪拌し、攪拌を維持したまま pH を観察しながら温度を 100 まで上げた。100 で 7 時間還流させて、反応中間物質である水酸化銅が多層壁炭素ナノチューブに均等に付着されるようにする。このとき形成されたエメラルド色の沈殿物を、温度を一分間に 5 の速度で 300 まで昇温させる空気雰囲気下で熱処理した後、1 時間温度を維持して灰 ~ 黒色の C u O ナノ粉末 - 多層壁炭素

40

50

ナノチューブ複合体を製造した。

【0053】

[実施例2～5]

下記表1に記載された塩化金属前駆体を使用する以外は、前記実施例1と同様にナノ複合体を製造した。また、表1に中間物質と最終複合体の色も一緒に示した。

【0054】

[実施例6]

前記金属酸化物ナノ粉末としてTiO₂ナノ粉末を使用し、金属前駆体であるTiCl₃と尿素の濃度が各々0.015Mと0.5Mであり、空気雰囲気での処理の代わりに100、1.33Pa(10⁻²torr)の真空乾燥を5日間行った。下記表1に記載された塩化金属前駆体を使用した。その他の製造過程は、実施例1と同様に実施した。

【0055】

[実施例7～12]

CTABの代わりにSDS3mgを使用した以外は、前記実施例1～6と同様に実施した。中間物質と最終複合体の色を表1に示した。

【0056】

【表1】

区分	0次元 /1次元 ナノ複合体	界面活 性剤	使用した金属前駆体の種類						色	
			Cu	Co	Fe	Ni	Mn	Ti	中間	最終
実施例1	CuO/MWCNT	CTAB	CuCl ₂	-	-	-	-	-	エメラルド色	灰～黒色
実施例2	CoO/MWCNT	CTAB	-	CoCl ₂	-	-	-	-	桃色	桃色
実施例3	Fe ₂ O ₃ /MWCNT	CTAB	-	-	FeCl ₃	-	-	-	黄土色	赤褐色
実施例4	NiO/MWCNT	CTAB	-	-	-	NiCl ₂	-	-	エメラルド色	黒色
実施例5	MnO ₂ /MWCNT	CTAB	-	-	-	-	MnCl ₂	-	茶色	茶色
実施例6	TiO ₂ /MWCNT	CTAB	-	-	-	-	-	TiCl ₃	白色	白色
実施例7	CuO/MWCNT	SDS	CuCl ₂	-	-	-	-	-	エメラルド色	灰～黒色
実施例8	CoO/MWCNT	SDS	-	CoCl ₂	-	-	-	-	桃色	桃色
実施例9	Fe ₂ O ₃ /MWCNT	SDS	-	-	FeCl ₃	-	-	-	黄土色	赤褐色
実施例10	NiO/MWCNT	SDS	-	-	-	NiCl ₂	-	-	エメラルド色	黒色
実施例11	MnO ₂ /MWCNT	SDS	-	-	-	-	MnCl ₂	-	茶色	茶色
実施例12	TiO ₂ /MWCNT	SDS	-	-	-	-	-	TiCl ₃	白色	白色

【0057】

[比較例1～6]

前記実施例1～6で製造した0次元-1次元ナノ複合体の2次電池特性を比較、分析す

るために、対照群として純粋遷移金属酸化物のナノ粉末を製造した。手順は、多層壁炭素ナノチューブと界面活性剤が溶けていない脱イオン水 1.5 L を使用する点で、実施例 1 ~ 6 と異なる。そのほかの条件は実施例 1 ~ 6 と同様である。尿素合成法が使用された。

【0058】

[実験例 1]

2 種類の材料、即ち、前記実施例 1 ~ 6 で製造した 0 次元 - 1 次元ナノ複合構造体と、比較例 1 ~ 6 で製造したナノ粉末を、2 次電池の負極活物質として使用した。2 種類の材料を評価するために、これらの材料を使用して製造した電極で構成された半電池の容量を測定した。

【0059】

(a) 電極の製造

負極活物質として、前記実施例 1 ~ 6 で製造したナノ複合体 2 mg を、バインダーである Kynar 2801 (PVdF - HEP) と、質量比が 85 : 15 となるように称量し、不活性の有機溶媒である N - メチル - ピロリドン (NMP) に溶解させてスラリーを得た。前記スラリーを電流コレクタである銅ホイルに塗布し、100 の真空オーブンで 4 時間乾燥した後、プレスをかけて円形態にパンチングした。

【0060】

対照群として、前記比較例 1 ~ 6 で製造した金属酸化物のナノ粉末と、導電性添加剤である黒鉛 (MMM carbon)、バインダー (Kynar 2801) とを、質量比が 68 : 12 : 20 となるように称量した後、不活性の有機溶媒に溶解させてスラリーを得た。その後前述と同様にナノ複合構造体の電極を製造した。

【0061】

(b) 半電池の製作及び電気化学的特性の測定

リチウム金属イオンを陰極とし、前記製造したナノ複合体の電極またはナノ粉末を陽極とした。この 2 つの間に電解質と分離膜 (Celgard 2400) を入れ、スウェーデン型半電池を構成した。エチレン・カーボネート (EC) とジメチル・カーボネート (DMC) が体積比 1 : 1 で混ぜられた溶液に、LiPF₆ が溶解された溶液を電解液として使用した。前記製造過程は、不活性ガスであるアルゴンで充填されているグローブ・ボックスの中で行った。

【0062】

前記製造したスウェーデン型半電池は、充放電サイクラー (WBCS 3000、WonA Tech., 韓国) を利用して 0.01 ~ 3.0 V 電圧の間で電流密度を変えながら定電流方式 (Galvanostatic mode) で行われた。時間または容量による電圧変化グラフを分析して、電気化学的特性を評価した。このときの電流密度は、各ナノ複合体の理論容量から換算したものであり、換算された密度は各々 1 C、3 C、5 C、10 C であった。各電流密度当り 10 回ずつサイクルを行った。

【0063】

1 C の電流密度の容量による電圧変化は、下記図 7 と図 8 に示される。図 7 は、純粋遷移金属酸化物のみで構成された負極活物質を測定した結果であり、図 8 は、ナノ複合体の負極活物質を測定した結果である。純粋遷移金属酸化物に比べて、ナノ複合体は高容量であってサイクル特性が優れている。

【0064】

更に、本発明により製造したナノ複合体のサイクル安定性を検証するために、TiO₂ / 多層壁炭素ナノチューブ複合体に対して 100 サイクル充放電テストを実施したが、この結果を図 9 に示す。図 9 は、100 サイクル後の容量が、初期容量に比べて減少したのは 15 % にすぎないことを示している。これは多層炭素ナノチューブによる応力緩和及び電子伝達効果によるものである。

【0065】

表 2 は、ナノ複合体 (実施例) と純粋金属酸化物 (対照群、比較例) のナノ粉末の 2 次電池特性の評価の結果として、各電流密度の 10 回目のサイクルでの放電容量値を示した

10

20

30

40

50

ものである。

【 0 0 6 6 】

【 表 2 】

区分	活物質	放電容量	放電容量	放電容量	放電容量
		(mAh/g) 1C	(mAh/g) 3C	(mAh/g) 5C	(mAh/g) 10C
実施例1	CuO/MWCNT	235	140	94	49
実施例3	Fe ₂ O ₃ /MWCNT	643	448	303	-
実施例4	NiO/MWCNT	501	254	117	-
実施例6	TiO ₂ /MWCNT	190	168	154	132
比較例1	CuO	101	56	42	29
比較例3	Fe ₂ O ₃	499	215	89	-
比較例4	NiO	509	197	65	-
比較例6	TiO ₂	114	94	79	60

10

20

【 0 0 6 7 】

前記表 2 は、0 次元 - 1 次元ナノ複合体（実施例）の負極活物質が純粋金属酸化物のナノ粉末（比較例）に比べて、はるかに優れたレート性能を持つことを示している。これは下記図 10 でも確認することができるが、図 10 は各電流密度当り 10 サイクルの充放電を行った結果を示したものである。

【 0 0 6 8 】

前記表 2 と図 10 によると、ナノ複合体が比較的高い電流密度下（3 C、5 C、10 C）でも純粋金属酸化物のナノ粉末と比べて、高容量及び高出力であることが分かる。これから金属酸化物のナノ粉末と多層壁炭素ナノチューブからなるナノ複合体を製造することによって、0 次元ナノ粉末から高容量を達成することができるだけでなく、1 次元多層壁炭素ナノチューブによる 1 次元電子通路効果により高出力特性も確保することができることが分かる。

【 産業上の利用可能性 】

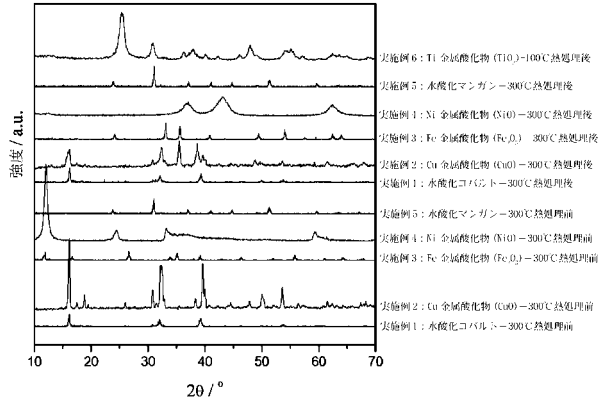
【 0 0 6 9 】

従来のリチウム 2 次電池用負極活物質の問題、即ち、低容量、低出力は、0 次元 - 1 次元ナノ複合構造体によって克服された。ナノ複合構造体は、それぞれ高容量と高出力を可能とする、ナノ金属酸化物と多層壁炭素ナノチューブで構成されている。特に、前記複合体を製造するために、本発明で開示した尿素合成法及び界面活性分散法は、合成過程が単純で経済的であり、低温であっても大量生産が容易であるため、リチウム 2 次電池だけでなく、電気二重層スーパーキャパシタの製造に応用することができる。

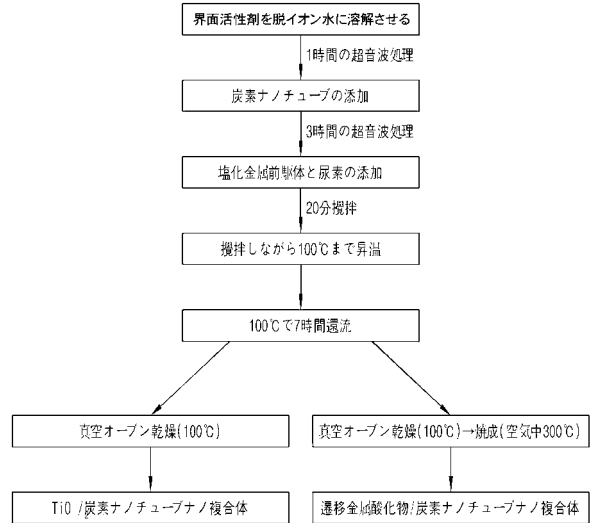
30

40

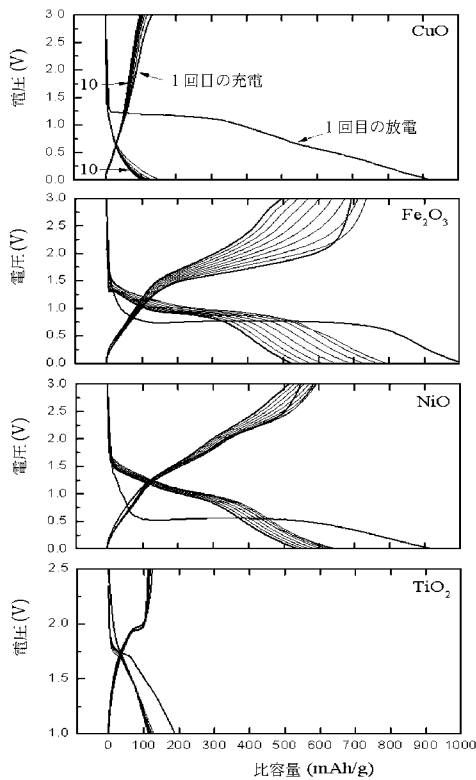
【図2】



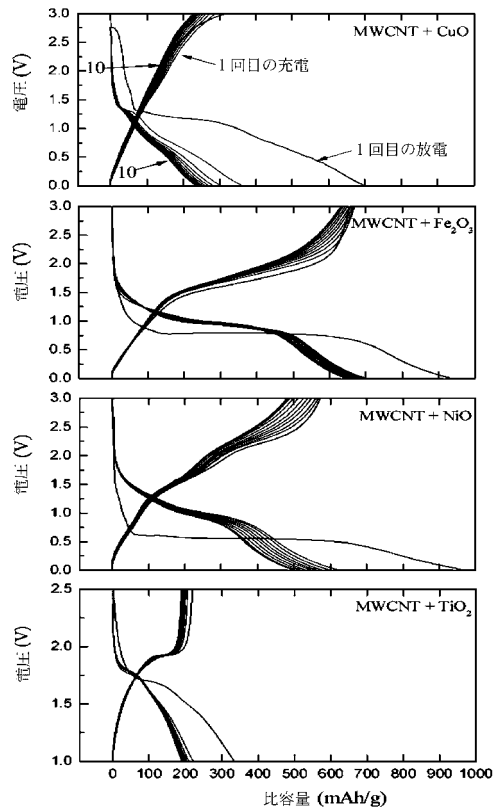
【図4】



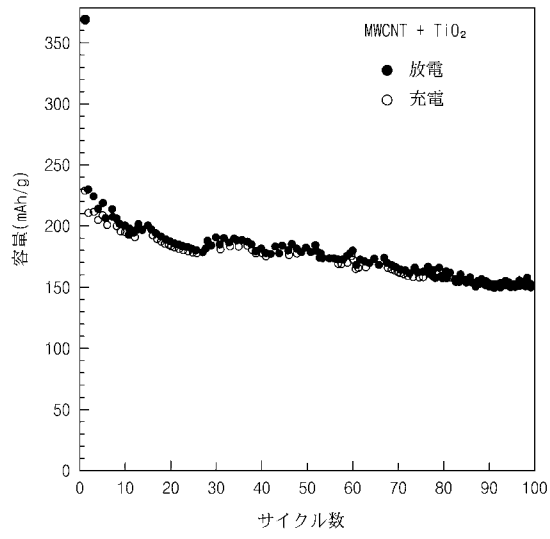
【図7】



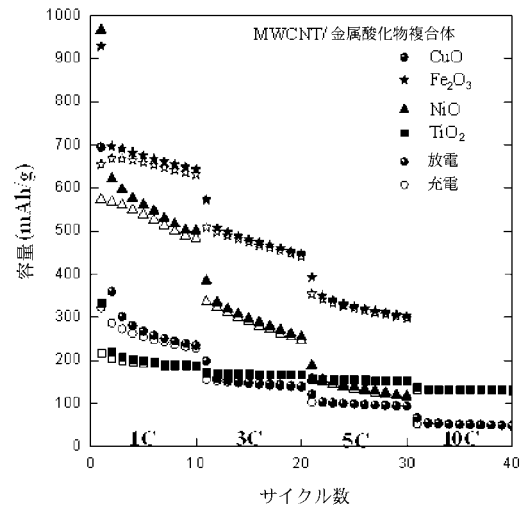
【図8】



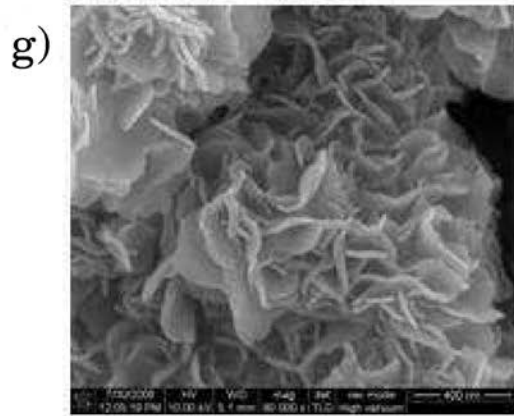
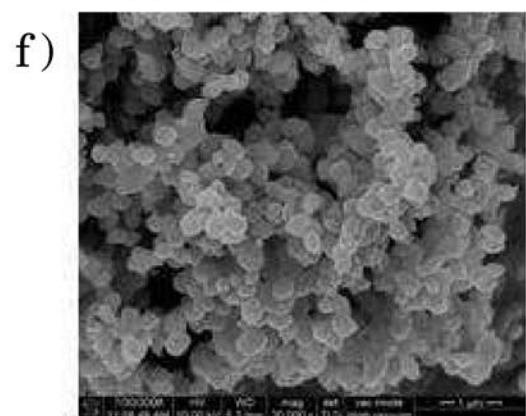
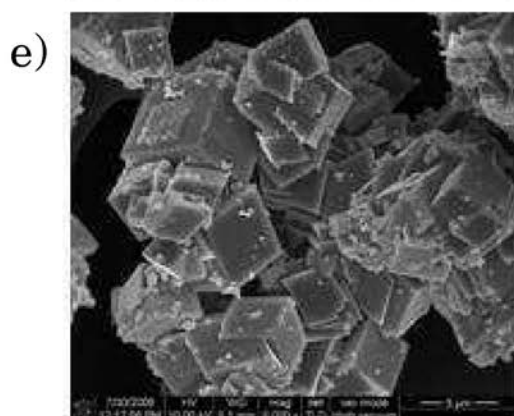
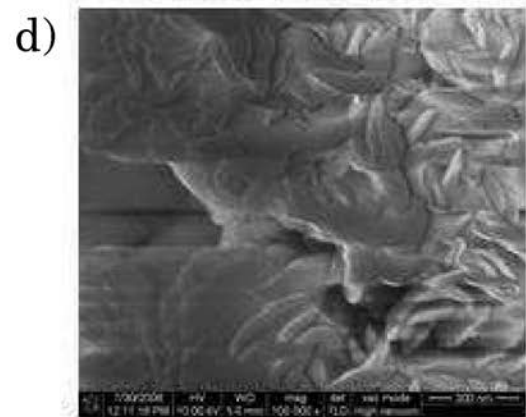
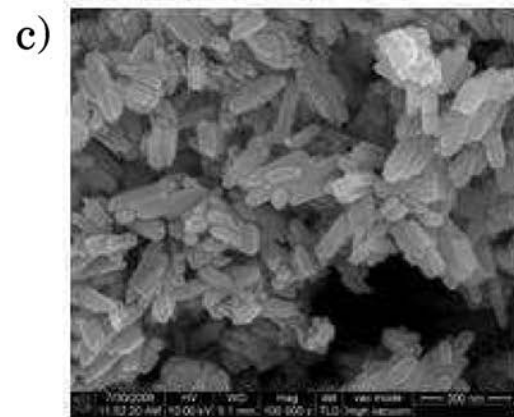
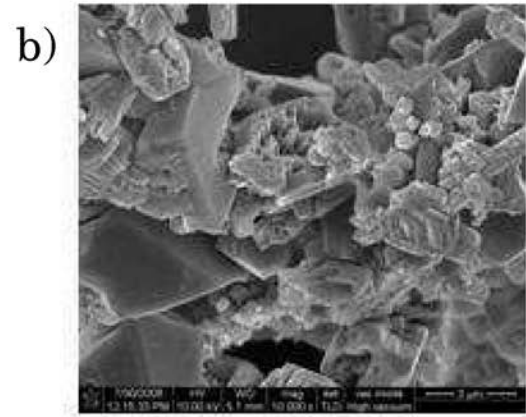
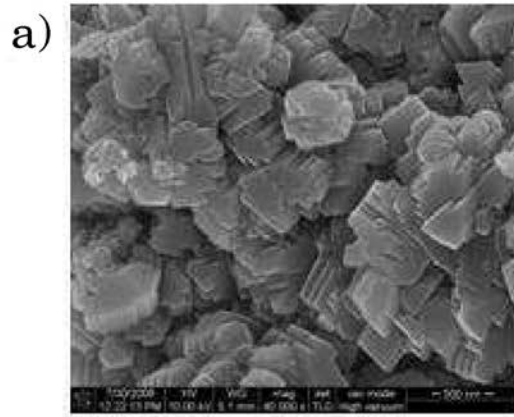
【図9】



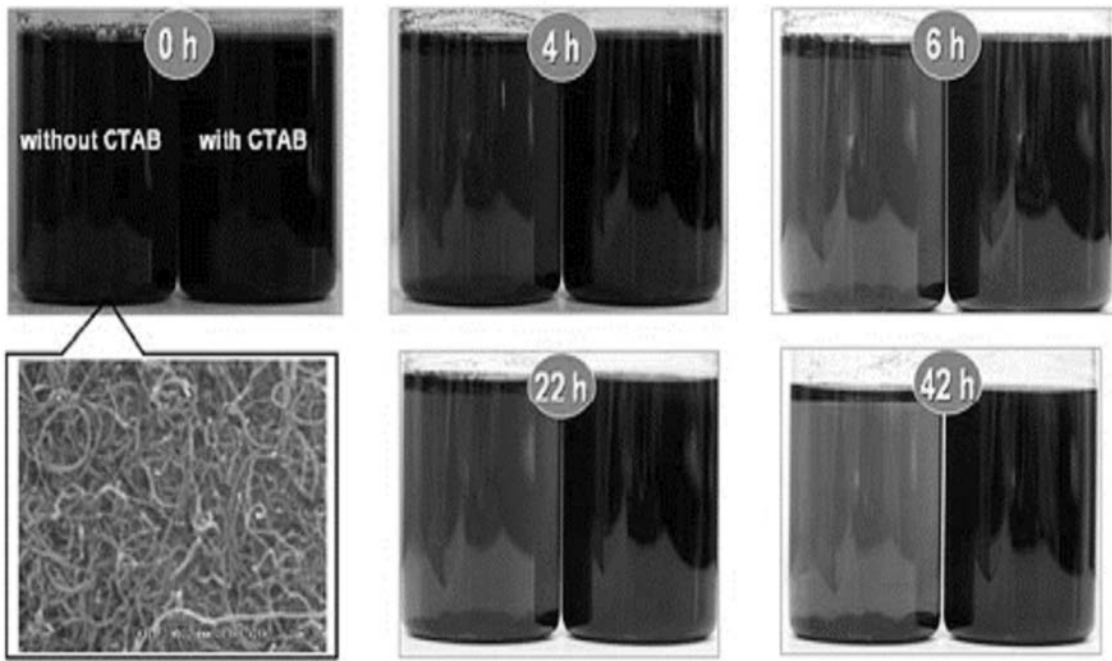
【図10】



【図1】

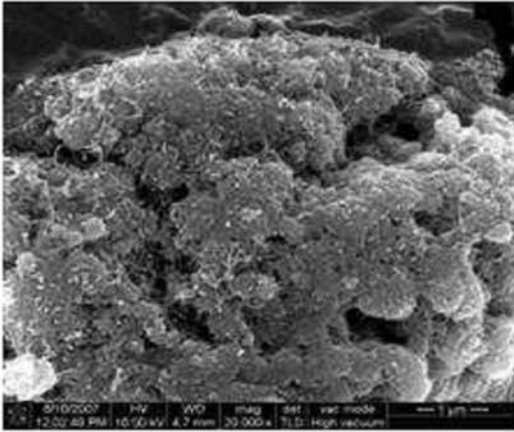


【 図 3 】

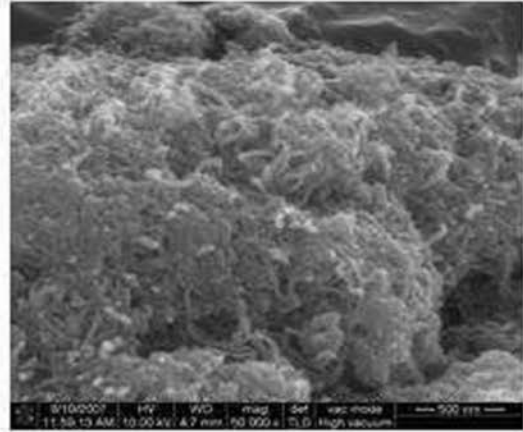


【図5】

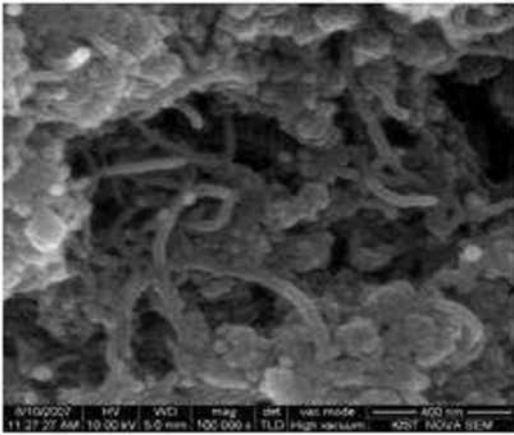
(a) ×20k



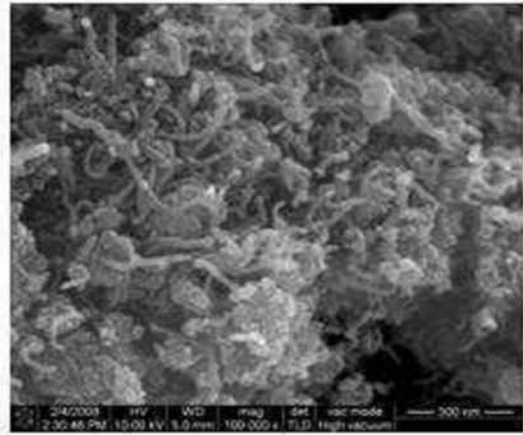
(b) ×20k



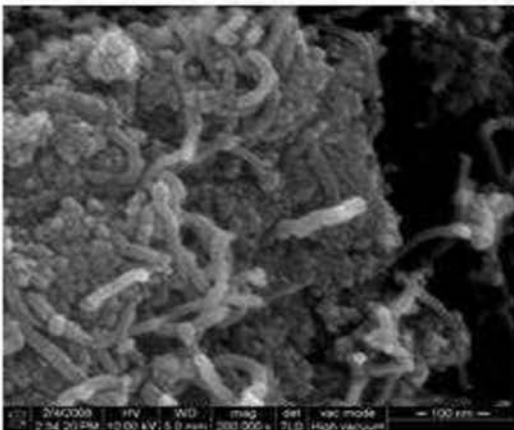
(c) ×100k



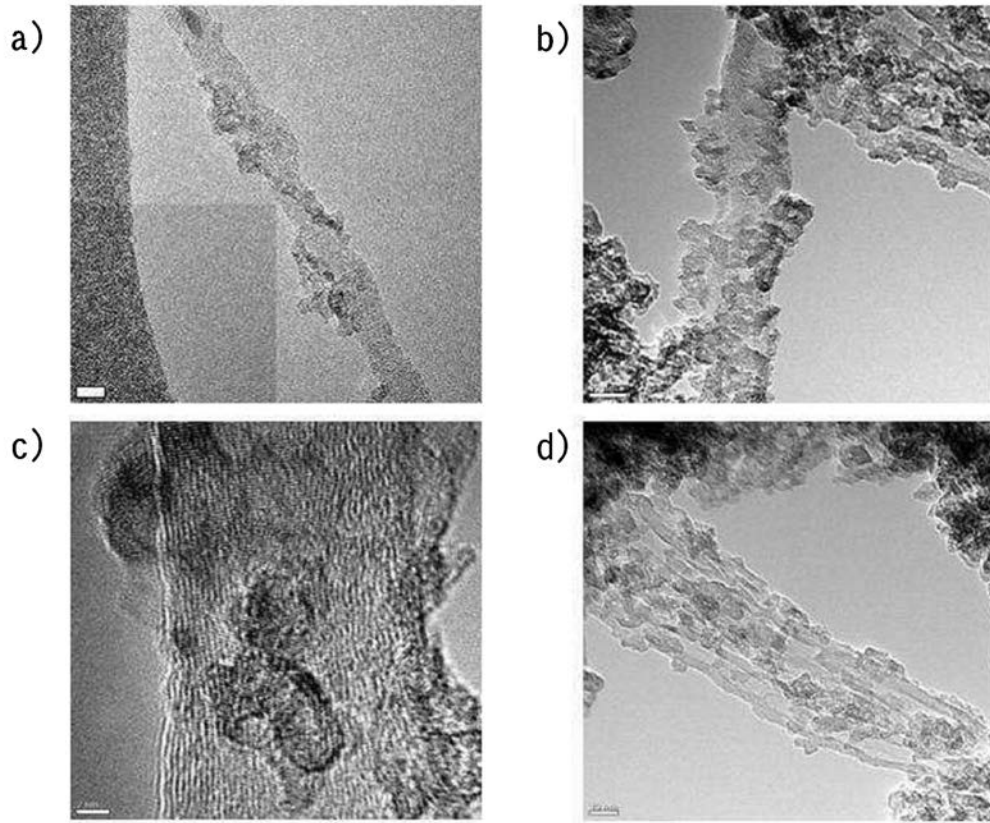
(d) ×100k



(e) ×200k



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 H 0 1 G 9/058 (2006.01) H 0 1 M 4/36 E
 H 0 1 G 9/00 3 0 1 A

- (72)発明者 リー ドゥヒー
 大韓民国 ソウル ドンダエムング ホエジドン 1 6 - 3 6
- (72)発明者 カン ジング
 大韓民国 ソウル ガングナムグ ダエチ 4ドン 9 1 6 - 5 7 5 0 1号
- (72)発明者 チョイ キョンジン
 大韓民国 ソウル セオンブックグ ハウルゴクドン ケーアイエスティーアパートメント シー
 - 4 0 5
- (72)発明者 パク ジェガン
 大韓民国 ソウル ノウング ハギョエドン 3 5 4 ハンニョエオルチュンゲー 1 0 4 - 6 0
 1

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 特表2008-500933(JP,A)
 特表2006-513120(JP,A)
 特表2006-509703(JP,A)
 特開2004-244309(JP,A)
 特開2009-40674(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 B 3 1 / 0 0 - 3 1 / 3 6
 C 0 1 B 1 3 / 0 0 - 1 3 / 3 6
 H 0 1 M 4 / 3 6
 H 0 1 M 4 / 4 8
 H 0 1 M 4 / 5 8 3
 H 0 1 G 9 / 0 5 8