(19)日本国特許庁(JP)

(21)出願番号

(86)(22)出願日

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7062183号 (P7062183)

(45)発行日 令和4年5月6日(2022.5.6)

令和4年4月22日(2022.4.22) (24)登録日

(51) Int. Cl.			FΙ				
C 0 1 G	45/00	(2006, 01)	C 0 1 G	45/00			
H 0 1 M	4/505	(2010.01)	H 0 1 M	4/505			
H 0 1 M	4/36	(2006, 01)	H 0 1 M	4/36	С		
H 0 1 G	11/30	(2013, 01)	H 0 1 G	11/30			
H 0 1 G	11/48	(2013, 01)	H 0 1 G	11/48			
					請求項の数 7	(全 15 頁)	最終頁に続く

(65)公表番号 特表2020-528393(P2020-528393A) 令和2年9月24日(2020.9.24) (43)公表日 (86)国際出願番号 PCT/KR2018/012431 (87)国際公開番号 W02019/098546 (87)国際公開日 令和1年5月23日(2019, 5, 23) 審査請求日 令和2年1月20日(2020.1.20) (31)優先権主張番号 10-2017-0154710 平成29年11月20日(2017.11.20) (32)優先日 (33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

特願2020-502613(P2020-502613)

平成30年10月19日(2018.10.19)

(73)特許権者 521065355

エルジー エナジー ソリューション リ

ミテッド

大韓民国 ソウル ヨンドゥンポーグ ヨ

イーデロ 108 タワー1

(74)代理人 100188558

弁理士 飯田 雅人

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 ジョンミン・ロ

大韓民国・テジョン・34122・ユソン -グ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ ム・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】導電性高分子がコーティングされた金属酸化物、これを含む電気化学素子用電極、および導電性 高分子がコーティングされた金属酸化物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

単量体をプロトン化(protonation)するプロトン化段階;

前記プロトン化された単量体および下記化学式(1)で表される金属酸化物を攪拌して、 前記金属酸化物の表面に前記プロトン化された単量体を静電引力により付着させる付着段 階:および

前記プロトン化された単量体を重合して、前記金属酸化物の表面に導電性高分子を含むコ ーティング層を形成する重合段階を含む、導電性高分子がコーティングされた金属酸化物 の製造方法。

 $L i_x M n_y O_{4-z} A_z (1)$

(前記式中、 $0.7 \le x \le 1.3$ 、1.7 < y < 2.3、 $0 \le z < 0.2$ であり、

Aは-1または-2価の-0以上の陰イオンである。)

【請求項2】

前記単量体は、ピロール(pyrrole)、アニリン(aniline)、チオフェン (thiophene)、およびインドール (indole) からなる群より選択された 一つ以上を含む、請求項1に記載の導電性高分子がコーティングされた金属酸化物の製造 方法。

【請求項3】

前記プロトン化段階は、前記単量体、酸、および溶媒を含む溶液において実施される、請 求項1または2に記載の導電性高分子がコーティングされた金属酸化物の製造方法。

【請求項4】

前記単量体および酸は、重量比が1:1乃至4である、請求項<u>3</u>に記載の導電性高分子が コーティングされた金属酸化物の製造方法。

【請求項5】

前記酸は、塩酸、硫酸、および硝酸からなる群より選択された一つ以上を含む、請求項<u>3</u>に記載の導電性高分子がコーティングされた金属酸化物の製造方法。

【請求項6】

前記金属酸化物およびプロトン化された単量体は、重量比が1:0.004乃至0.1である、請求項<u>1</u>から<u>5</u>のいずれか一項に記載の導電性高分子がコーティングされた金属酸化物の製造方法。

【請求項7】

前記付着段階および重合段階でpHは、6乃至8である、請求項<u>1</u>から<u>6</u>のいずれか一項に記載の導電性高分子がコーティングされた金属酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$

関連出願の相互引用

本出願は2017年11月20日付韓国特許出願第10-2017-0154710号に 基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明 細書の一部として組み含まれる。

[0002]

本発明は、導電性高分子がコーティングされた金属酸化物、これを含む電気化学素子用電極、および導電性高分子がコーティングされた金属酸化物の製造方法に関する。

【背景技術】

[0003]

全世界的にエネルギー需要が大幅に増加することに伴い、エネルギー貯蔵容量が大きいながら、出力も高いエネルギー貯蔵装置の必要性が台頭してきている。そのため、既存のキャパシタのように瞬間的に高出力のエネルギーを出すことが可能であると共に、エネルギー密度はバッテリー程度に大きいスーパーキャパシタに対する研究が多方面で行われている。その中でも電極素材として金属酸化物を使用して金属イオンの酸化/還元反応を通じてエネルギーを貯蔵するスーパーキャパシタの場合、炭素素材ベースのスーパーキャパシタよりも比静電容量に優れていると知られている。一方、有機電解質ベースのリチウムイオンバッテリーの場合、衝撃と熱による爆発危険性があるため、水系電解質を使用する水系リチウムイオンバッテリーに対する研究も活発に行われている。

[0004]

高出力、高容量およびサイクル(c y c l e)安定性に優れた電極素材を製造するためには、電極材料として使用される金属酸化物の伝導度を増大させて充放電時に円滑な電荷移動が可能になるようにすることが有利である。伝導度が大きいと電解質と電極との間の電荷伝達が速くなって酸化/還元反応が電荷損失なしに急速に起こるためである。しかし、金属酸化物は、特定の構造を除いては伝導度が高くないため、単に炭素素材の導電材と混合して電極を製造しているが、これだけでは高容量を期待しにくい。そのため、電極表面に伝導度が大きい物質をコーティングして金属酸化物の低い伝導度を改善し、また、付加的に電極物質の溶出を防止してサイクル安定性を向上させる方法が台頭してきている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0005]

本発明の目的は、金属酸化物の表面に導電性高分子が均一にコーティングされているため、これを電極に含む場合、静電容量を高めて高出力、高容量およびサイクル安定性に優れた電極を提供できる導電性高分子がコーティングされた金属酸化物およびこれを含む電気化学素子用電極を提供することにある。

10

20

30

40

[0006]

また、本発明の目的は、金属酸化物の表面に導電性高分子を均一にコーティングし、金属酸化物の表面外で行われる導電性高分子の重合を防止する導電性高分子がコーティングされた金属酸化物の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

[0007]

本発明の一実施形態によれば、下記化学式(1)で表される金属酸化物;および前記金属酸化物表面上に形成され、導電性高分子を含むコーティング層を含み、前記導電性高分子は、プロトン化(protonation)された単量体の重合体である導電性高分子がコーティングされた金属酸化物が提供され得る。

 $L i_x M n_y O_{4-z} A_z (1)$

前記式中、0.7 \leq x \leq 1.3、1.7<y<2.3、0 \leq z<0.2であり、

Aは-1または-2価の-0以上の陰イオンである。

[0008]

本発明の他の実施形態によれば、前記導電性高分子がコーティングされた金属酸化物を含む電気化学素子用電極が提供され得る。

[0009]

本発明のまた他の実施形態によれば、単量体をプロトン化(protonation)するプロトン化段階;前記プロトン化された単量体および前記化学式(1)で表される金属酸化物を攪拌して、前記金属酸化物の表面に前記プロトン化された単量体を静電引力により付着させる付着段階;前記プロトン化された単量体を重合して、前記金属酸化物の表面に導電性高分子を含むコーティング層を形成する重合段階を含む、導電性高分子がコーティングされた金属酸化物の製造方法が提供され得る。

[0010]

以下、発明の具体的な実施形態に係る導電性高分子がコーティングされた金属酸化物の製造方法についてより詳細に説明する。

$[0\ 0\ 1\ 1\]$

従来は電極活物質の伝導度を増大させるために電極活物質と炭素素材などの導電材を混合して電極を製造しているが、電極活物質の大きさが小さくて表面積が大きくなる場合、単に導電材のみを含む電極は、容量が小さく、出力特性が悪いため、貯蔵容量が大きく、出力が高いエネルギー貯蔵装置としての使用が難しいという問題点があった。

$[0\ 0\ 1\ 2\]$

しかし、本発明者らは、(一)電荷を帯びる金属高分子表面に(+)電荷を帯びるプロトン化された単量体を静電引力で付着させた後、前記単量体を重合する場合、金属高分子表面上に導電性高分子が均一にコーティングされることを確認し、このような金属酸化物を電極活物質として電極に適用する場合、導電性高分子がコーティングされていない金属酸化物に比べて電極の出力、容量およびサイクル安定性が高くなるという点を実験を通じて確認して発明を完成した。

[0013]

導電性高分子がコーティングされた金属酸化物

前記一実施形態の導電性高分子コーティングされた金属酸化物は、下記化学式(1)で表される金属酸化物;および前記金属酸化物表面上に形成され、導電性高分子を含むコーティング層を含み、前記導電性高分子は、プロトン化(protonation)された単量体の重合体であってもよい。

 $L i_x M n_y O_{4-z} A_z$ (1)

前記式中、0.7 \leq x \leq 1.3、1.7<y<2.3、0 \leq z<0.2であり、

Aは-1または-2価の-0以上の陰イオンである。

[0014]

前記化学式(1)で表される金属化合物は、陰(-)電荷を帯びるナノ粒子であるものであって、zは0以上0. 2未満であるか、0超過0. 2未満であってもよい。前記金属化

10

20

30

40

10

20

30

40

50

合物でzが0であるとしても、化学式(1)で表される金属化合物は、表面にヒドロキシ基(-OH)を有するため、陰(-)電荷を帯びることができる。

[0015]

前記化学式(1)で表される金属化合物は、下記化学式(2)で表される金属酸化物であってもよい。

 $L i_x M_{y2} M n_{y1-y2} O_{4-z} A_z$ (2)

前記式中、 $0.7 \le x \le 1.3$ 、1.7 < y 1 < 2.3、0 < y 2 < 0.2、 $0 \le z < 0$. 2 であり、

MはAl、Mg、Ni、Co、Fe、Cr、V、Ti、Cu、B、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、W、TiおよびBiからなる群より選択される一つ以上の元素であり;

Aは-1または-2価の-0以上の陰イオンである。

[0016]

従来は前記金属酸化物を電極活物質として使用する場合、電荷の伝導度を高めるために電極活物質と導電材を混合して使用しているが、電極全体で導電材が活物質と接触されている付近でのみ活物質の電気化学的酸化/還元反応が起こるため、このような電極は高容量を有することが難しいという問題点がある。

[0017]

しかし、前記一実施形態に係る導電性高分子がコーティングされた金属酸化物は、伝導度が低い金属酸化物粒子のそれぞれの表面に導電性高分子が均一にコーティングされることによって、導電性高分子にコーティングされた金属酸化物(活物質)と導電材を混合して電極製造時に前記活物質表面全体が電気化学的酸化/還元反応に参加することができる。したがって、前記導電性高分子がコーティングされた金属化合物を活物質として含む電極は、高容量の特徴を有することができる。また、前記導電性高分子がそれぞれの金属酸化物の粒子をコーティングすることによって、前記金属酸化物を活物質として含む電極が酸化/還元反応が続いた時、前記金属酸化物から一部のイオンが溶出することを防止することによって、サイクル安定性に優れた電極を提供することができる。

[0018]

前記導電性高分子は、陽(+)電荷を帯びるプロトン化(protonation)された単量体の重合体であるものであって、具体的に、前記陰(-)電荷を帯びる金属酸化物に前記陽(+)電荷を帯びるプロトン化された単量体が静電引力で強く付着された状態で重合されたものである。前記導電性高分子は、例えば、ポリピロール(Polypyrrole)、ポリアニリン(Polyaniline)、ポリチオフェン(Polythion) の phene)、およびポリインドール(Polyindole) からなる群より選択された一つ以上を含むことができる。

[0019]

具体的に、前記金属酸化物が含まれている溶液にプロトン化された単量体を投入および攪拌すれば、前記プロトン化された単量体は、静電気的引力により金属酸化物の表面に強く付着され、溶媒内で単量体が別途に溶解され得る。このような状態で、重合開始剤を投入して重合工程を進行すれば、前記金属酸化物の表面に付着された単量体の重合が行われて導電性高分子が生成され、このような導電性高分子は金属酸化物の表面でコーティング層を形成することができる。

[0020]

前記金属酸化物が電荷を帯びないか、または前記単量体をプロトン化しないことから、静電引力により金属酸化物の表面に単量体が付着されない場合、前記単量体は溶媒に溶解されることによって重合工程で金属酸化物表面外で単量体の重合が別途に行われることがある。しかし、本発明の金属酸化物は、金属酸化物表面で単量体の重合が行われて導電性高分子が形成されることによって、電極活物質として使用される前記導電性高分子がコーティングされた金属酸化物の回収率を高めることができ、前記コーティング層が凹凸なしに金属酸化物の表面上に均一に形成され得る。

10

20

30

40

50

[0021]

前記金属酸化物の表面上に均一に形成されたコーティング層は、表面粗度(Ra)が0.1万至5nmであってもよい。また、前記導電性高分子は、前記金属酸化物の全体表面積の80万至100%、90万至100%、または100%にコーティングされてもよい。前記導電性高分子が前記金属酸化物の全体表面積の80%未満にコーティングされると、このような金属酸化物を活物質として含む電極から高容量の特性が示されないか、サイクル安定性が減少するか、またはリチウムなどのイオンが溶出されることがある。

[0022]

前記コーティング層の厚さは、金属酸化物の表面に重合される単量体の含有量を調節することによって制御することができるが、例えば、0.1万至10nmであってもよい。前記コーティング層の厚さが0.1nm未満であれば、電極の高容量特性が示されないか、サイクル安定性が減少するか、またはリチウムなどの元素が溶出されることがあり、20nm超えれば、リチウムイオンの移動が妨害されて電極の電気化学的特性が低下することがある。

[0023]

電気化学素子用電極および電気化学素子

本発明の他の実施形態によれば、前記導電性高分子がコーティングされた金属酸化物を含む電気化学素子用電極を提供する。前記導電性高分子が表面に均一にコーティングされた金属酸化物は、伝導度が非常に高いため、これを電気化学素子用電極に適用する場合、電極の出力、容量、およびサイクル安全性を高めることができる。

[0024]

前記電極は、前記導電性高分子がコーティングされた金属酸化物に導電材、バインダーおよび溶媒を混合および攪拌してスラリーを製造した後、これを集電体に塗布し、圧縮して製造されてもよい。また、他の方法で、前記スラリーを別途の支持体上にキャスティングした後、この支持体から剥離して得たフィルムを集電体上にラミネーションすることによって製造されることもできる。

[0025]

ただし、表面積が大きく、電気伝導度が低い金属酸化物を導電材と混合して電極を製造する場合、活物質と導電材が接する付近でのみ電気化学的酸化/還元反応が発生して電極容量および出力特性が低いという問題がある。しかし、本発明の一実施形態に係る電極は、表面に導電性高分子が均一にコーティングされた金属酸化物を活物質として使用し、これを導電材と混合して製造されることによって、前記活物質表面全体で電気化学的酸化/還元反応が発生して電極容量および出力特性を高めることができる。

[0026]

前記集電体は、電池に化学的変化を誘発せずに導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えばステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素またはアルミニウムやステンレススチール表面に炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどが使用されてもよい。また、前記集電体は、通常 $3~\mu$ m乃至 $5~0~0~\mu$ mの厚さを有してもよく、前記集電体表面上に微細な凹凸を形成して活物質の接着力を高めることもできる。例えばフィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態で使用されてもよい。

[0027]

また、前記バインダーは、金属酸化物粒子間の付着および金属酸化物と集電体との接着力を向上させる役割を果たす。具体的な例としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデンーへキサフルオロプロピレンコポリマー(PVDFーcoーHFP)、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル(polyacrylonitrile)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレンージエンポリマー(EPDM)、スルホン化ーEPDM、スチレンブタジエンゴム(SBR)、フッ素ゴム、またはこれらの多様な共重合体な

どが挙げられ、これらのうちの1種単独または2種以上の混合物が使用されてもよい。 【0028】

前記溶媒としては、当該技術分野で一般に使用される溶媒であってもよく、ジメチルスルホキシド(dimethylsulfoxide、DMSO)、イソプロピルアルコール(isopropyl alcohol)、Nーメチルピロリドン(NMP)、アセトン(acetone)または水などが挙げられ、これらのうちの1種単独または2種以上の混合物が使用されてもよい。前記溶媒の使用量は、スラリーの塗布厚さ、製造収率を考慮して前記金属酸化物およびバインダーを溶解または分散させることができる。

[0029]

前記電極は、電気化学素子に含まれてもよく、前記電気化学素子は、例えば、リチウム二次電池、リチウム硫黄電池、キャパシタ、マグネシウム二次電池、またはナトリウム二次電池であってもよい。

[0030]

導電性高分子がコーティングされた金属酸化物の製造方法

本発明のまた他の実施形態によれば、単量体をプロトン化(protonation)するプロトン化段階;前記プロトン化された単量体および前記化学式(1)で表される金属酸化物を攪拌して、前記金属酸化物の表面に前記プロトン化された単量体を静電引力により付着させる付着段階;および前記プロトン化された単量体を重合して、前記金属酸化物の表面に導電性高分子を含むコーティング層を形成する重合段階を含む導電性高分子がコーティングされた金属酸化物の製造方法が提供される。

[0031]

前記金属酸化物の製造方法は、陰(一)電荷を帯びる前記化学式(1)で表される金属酸化物および陽(+)電荷を帯びる単量体を静電引力により結合することによって、前記金属酸化物の表面で前記単量体を重合させて導電性高分子からなるコーティング層を形成することができる。

[0032]

前記金属酸化物が電荷を帯びないか、または前記単量体をプロトン化しないことから、静電引力により金属酸化物と単量体が結合されない場合、前記単量体は溶媒に溶解されることによって重合工程で金属酸化物表面外で単量体の重合が別途に行われることがある。しかし、前記製造方法は、金属酸化物表面で単量体の重合が行われることによって、電極活物質として使用される前記導電性高分子でコーティングされた金属酸化物の回収率を高めることができ、前記コーティング層が凹凸なしに金属酸化物の表面上に均一に形成され得る。

[0033]

前記製造方法は、単量体をプロトン化する段階を含む。前記プロトン化は、単量体、酸、 および溶媒を含む溶液において実施することができる。

[0034]

前記単量体は、重合されて導電性を有する高分子を形成するものであれば特に限定しないが、例えば、ピロール(pyrrole)、アニリン(aniline)、チオフェン(thiophene)、およびインドール(indole)からなる群より選択された一つ以上を含むことができる。

[0035]

前記単量体をプロトン化させる酸は、例えば、塩酸、硫酸、および硝酸からなる群より選択された一つ以上を含むことができる。一方、前記溶媒は、単量体および酸を溶解することが容易なものであれば特に限定しないが、例えば、水、エタノール、メタノール、およびイソプロパノールからなる群より選択された一つ以上を含むことができる。

[0036]

前記溶液で単量体および酸は、1:1乃至4、1:1乃至3または1:1乃至2の重量比で混合されてもよい。前記単量体および酸の重量比が1:1未満であれば単量体が十分にプロトン化されず、以降の重合工程で金属酸化物の表面外で単量体の重合が行われること

10

20

30

40

があり、1:4を超えれば以降の工程でリチウムイオン溶出が発生および加速化され得る

[0037]

前記単量体をプロトン化してプロトン化された単量体を製造した後、前記プロトン化された単量体および前記化学式(1)で表される金属酸化物を攪拌して、前記金属酸化物の表面に前記プロトン化された単量体が静電引力により付着される。

[0038]

前述したとおり、プロトン化された単量体は、陽(+)電荷を帯び、前記化学式(1)で表される金属酸化物は陰(-)電荷を帯びることによって、これを攪拌する場合、静電引力により前記金属酸化物の表面に単量体が強く付着され得る。

[0039]

一方、前記化学式(1)で表される金属酸化物は、酸性溶液でリチウムなどの元素が溶出され得るため、前記金属酸化物と単量体を混合した後、単量体をプロトン化する場合、金属酸化物からリチウムイオンが溶出され得る。

[0040]

しかし、前記製造方法は、単量体を酸を利用してプロトン化した後、プロトン化された単量体を前記金属酸化物と攪拌することによって中性雰囲気で工程が行われてもよいため、例えば、pHは6乃至8であってもよい。

[0041]

前記金属酸化物およびプロトン化された単量体の重量比は、前記金属酸化物の表面に形成される所望するコーティング層の厚さにより制御することができるが、例えば、重量比が1:0.004乃至0.1であってもよい。前記重量比が1:0.004未満であれば電極の高容量特性が示されないか、サイクル安定性が減少するか、またはリチウムなどの元素が溶出されることがあり、1:0.1超えればリチウムイオンの移動が妨害されて電極の電気化学的特性が低下することがある。

[0042]

前記金属酸化物の表面に前記プロトン化された単量体を付着した後、重合開始剤を添加してもよい。前記重合開始剤は、例えば、過硫酸アンモニウム(ammonium persulfate)、塩化鉄(ferric chloride)、過硫酸カリウム(potassium persulfate)、過硫酸ナトリウム(sodium persulfate)および過マンガン酸カリウム(potassium permanganate)からなる群より選択された一つ以上を含むことができる。

[0043]

前記重合開始剤を添加した後、前記プロトン化された単量体を重合して、前記金属酸化物の表面に導電性高分子を含むコーティング層を形成することができる。この時、金属酸化物からリチウムなどの元素が溶出されることを防止するために中性で重合反応が行われてもよく、例えば、p H は 6 乃至 8 であってもよい。

【発明の効果】

[0044]

本発明によれば、金属酸化物の表面に導電性高分子が均一にコーティングされており、これが電極に含まれる場合、静電容量を高めて高出力、高容量およびサイクル安定性に優れた電極を提供することができる導電性高分子がコーティングされた金属酸化物、これを含む電気化学素子用電極、および前記金属酸化物を製造する方法が提供され得る。

【図面の簡単な説明】

[0045]

【図1】(a)および(b)は実施例1の導電性高分子がコーティングされた金属酸化物をそれぞれ10万倍および5万倍の倍率で走査電子顕微鏡(SEM)を利用して撮影した写真である。

【図2】(a)および(b)は実施例2の導電性高分子がコーティングされた金属酸化物をそれぞれ10万倍および5万倍の倍率で走査電子顕微鏡(SEM)を利用して撮影した

10

20

30

40

写真である。

【図3】 (a) および (b) は実施例3の導電性高分子がコーティングされた金属酸化物をそれぞれ10万倍および5万倍の倍率で走査電子顕微鏡 (SEM) を利用して撮影した写真である。

【図4】(a)および(b)は実施例4の導電性高分子がコーティングされた金属酸化物をそれぞれ10万倍および5万倍の倍率で走査電子顕微鏡(SEM)を利用して撮影した写真である。

【図5】(a)および(b)は実施例5の導電性高分子がコーティングされた金属酸化物をそれぞれ10万倍および5万倍の倍率で走査電子顕微鏡(SEM)を利用して撮影した写真である。

温酸化物

10

【図6】(a)および(b)は実施例6の導電性高分子がコーティングされた金属酸化物をそれぞれ10万倍および5万倍の倍率で走査電子顕微鏡(SEM)を利用して撮影した写真である。

【図7】 (a) および (b) は比較例1の導電性高分子がコーティングされていないLi Mn_2O_4 をそれぞれ10万倍および5万倍の倍率で走査電子顕微鏡 (SEM) を利用して撮影した写真である。

【図8】 (a) および (b) は比較例 2 の導電性高分子がコーティングされた金属酸化物をそれぞれ 1 0 万倍および 5 万倍の倍率で走査電子顕微鏡 (SEM) を利用して撮影した写真である。

【図9】(a)および(b)は比較例1および実施例1の導電性高分子がコーティングさ 20れた金属酸化物の比静電容量を測定した結果を示すグラフである。

【図10】(a)および(b)は実施例2および3の導電性高分子がコーティングされた 金属酸化物の比静電容量を測定した結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

[0046]

発明を下記の実施例でより詳細に説明する。ただし、下記の実施例は、本発明を例示する ものに過ぎず、本発明の内容が下記の実施例により限定されるわけではない。

[0047]

実施例1

エタノールに長さ500nmおよび直径100nmの円筒形のLiMn $_2$ O $_4$ O.2gを分散させて準備し、他のビーカーでピロールO.012mmol、塩酸O.012mmol、およびエタノール50mLを攪拌して前記ピロールをプロトン化した。以降、プロトン化されたピロールをLiMn $_2$ O $_4$ に投入して攪拌した。この時、陰(ー)の電荷を帯びるLiMn $_2$ O $_4$ の表面に陽(+)の電荷を帯びるプロトン化されたピロールが静電引力により付着された。

[0048]

以降、重合開始剤として $FeCl_3$ を投入し、前記プロトン化されたピロールを 6 時間にかけて 25 C の温度で重合して、前記 $LiMn_2O_4$ の表面に導電性高分子からなるコーティング層を含む金属酸化物を形成した。

[0049]

40

30

実施例2乃至6

ピロールおよびその含有量の代わりに下記表1に記載された単量体と塩酸およびその含有量を使用することを除いては、前記実施例1と同様の方法を行って実施例2乃至6の導電性高分子がコーティングされた金属酸化物を製造した。

[0050]

【表1】

	実施例1	実施例 2	実施例3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
単量体	ピロール	ピロール	ピロール	アニリン	アニリン	アニリン
単量体の含有量(mmol)	0.012	0.03	0.06	0.06	0.18	0.3
塩酸の含有量(mmo1)	0.012	0.03	0.06	0.06	0. 18	0.3

10

20

[0051]

比較例1

導電性高分子がコーティングされていないLiMn₂O₄を準備した。

[0052]

比較例2

ピロールをプロトン化しなかったことを除いては、前記実施例1と同様の方法を行って比較例2の導電性高分子がコーティングされた金属酸化物を製造した。

[0053]

評価

1. 金属酸化物の表面評価

実施例1乃至6、比較例1および2の金属酸化物を走査電子顕微鏡(SEM; Scanning Electron Microscope)を利用して撮影して図1乃至図8に示した。

[0054]

具体的に、図1乃至図6の(a)および(b)は、それぞれ実施例1乃至6の導電性高分子がコーティングされた金属酸化物をそれぞれ10万倍および5万倍の倍率で撮影した写真であり、図7の(a)および(b)は、比較例1の導電性高分子がコーティングされていないLiMn2O4をそれぞれ10万倍および5万倍の倍率で撮影した写真であり、また、図8の(a)および(b)は、比較例2の導電性高分子がコーティングされた金属酸化物をそれぞれ10万倍および5万倍の倍率で撮影した写真である。

[0055]

図1乃至図6によれば、プロトン化されたピロール/アニリンが静電引力によりLiMn $_2$ О $_4$ に付着された状態で重合されることによって、LiMn $_2$ О $_4$ に高分子コーティング層が均一に形成され、溶媒内でピロール/アニリンの重合体が別途に形成されないことを確認した。一方、比較例2をSEMで撮影した図8によれば、プロトン化していないピロールとLiMn $_2$ О $_4$ を混合した後に重合する場合、ピロールが金属酸化物の表面外で重合が行われることを確認した。

[0056]

2. 比静電容量(specific capacitance)の測定 実施例 1 乃至 3 および比較例 1 の金属酸化物;NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)溶液に電流を伝達するための導電材料であるアセチレンブラック(acetylene black);および粒子を固定するバインダーの役割のポリフッ化ビニリデン(polyvinylidene fluoride)を 85:10:5 の重量比で混合した溶液を準備し、これをカーボン(carbon)電極にコーティングして乾燥してシュードキャパシタ用正極電極を製造した。前記実施例 1 乃至 3 および比較例 1 の金属酸化物を含むシュードキャパシタ用正極電極に対してサイクリックボルタンメトリ(CV、cyclic voltammetry)で比静電容量を測定した結果を下記表 2 に示した。また、これらの結果グラフをそれぞれ図 9 および図 1 0 に示した。

40

30

【表2】

	実施例1	実施例 2	実施例3	比較例1
比静電容量(F/g)	256. 96	264. 29	256.37	207.05

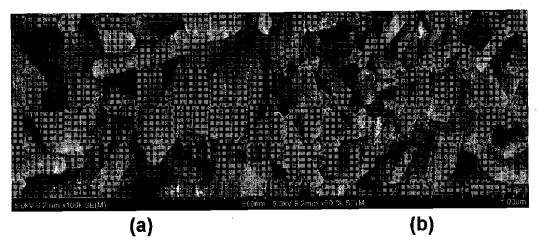
[0058]

前記表2によれば、導電性高分子がコーティングされた実施例1万至3の金属酸化物は、 導電性高分子がコーティングされていない比較例1に比べて、比静電容量が顕著に高いこ とを確認した。

10

【図1】

[도 1]

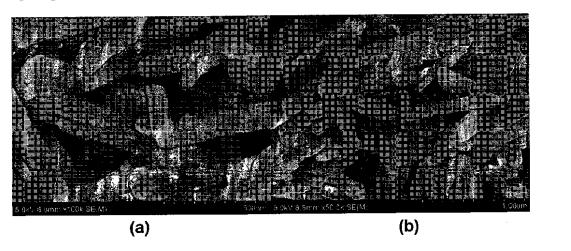


20

【図2】

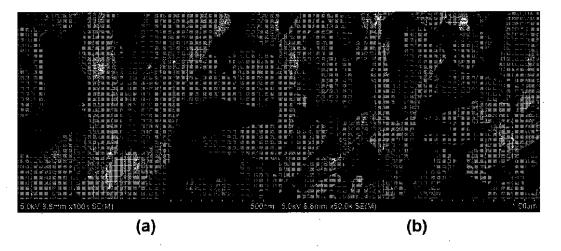
30

[도 2]



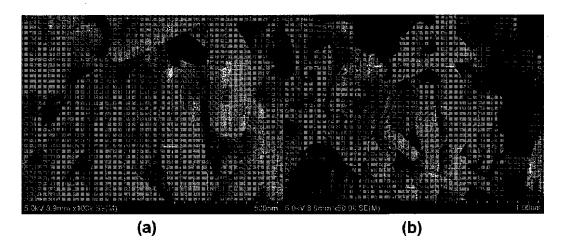
【図3】

[도 3]



【図4】

[도 4]



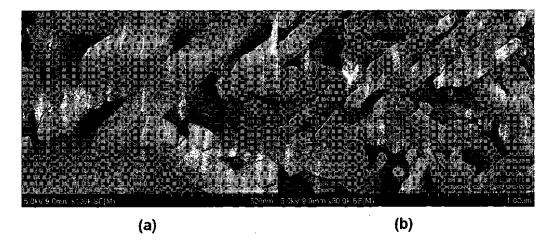
40

10

20

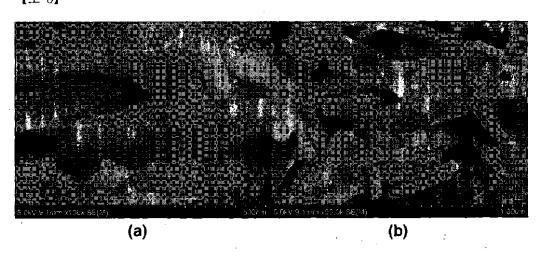
【図5】

[도 5]



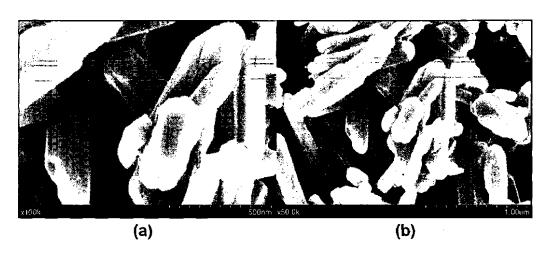
【図6】

[도 6]



[図7]

[도 7]



10

20

30

40

[図8]

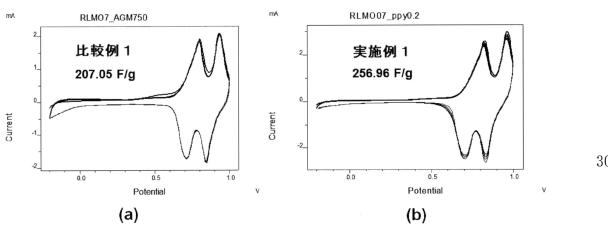
[도 8]



10

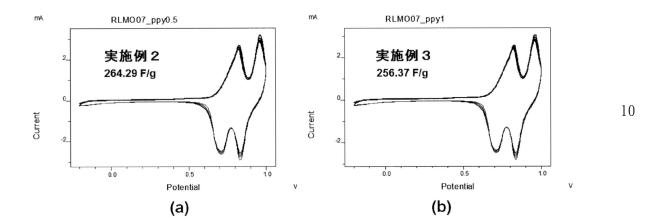
【図9】

20



30

【図10】



20

30

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I

CO1B 13/14 (2006,01) C01B 13/14 A

(72)発明者 ソクヒョン・ユン

大韓民国・テジョン・34122・ユソンーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ビョングク・リュ

大韓民国・テジョン・34122・ユソンーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開2002-358959 (JP, A)

特開2002-025558 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 45/00

H01M 4/505

H01M 4/36

H01G 11/30

H01G 11/48

C01B 13/14