

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6302878号
(P6302878)

(45) 発行日 平成30年3月28日 (2018. 3. 28)

(24) 登録日 平成30年3月9日 (2018. 3. 9)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/1393 (2010. 01)	HO 1 M 4/1393
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 C
HO 1 M 4/48 (2010. 01)	HO 1 M 4/36 E
HO 1 M 4/52 (2010. 01)	HO 1 M 4/48
HO 1 M 4/587 (2010. 01)	HO 1 M 4/52

請求項の数 18 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-159725 (P2015-159725)	(73) 特許権者	509232865
(22) 出願日	平成27年8月12日 (2015. 8. 12)		テグ キョンバック インスティテュート
(65) 公開番号	特開2016-62891 (P2016-62891A)		オブ サイエンス アンド テクノロジ
(43) 公開日	平成28年4月25日 (2016. 4. 25)		ー
審査請求日	平成27年8月12日 (2015. 8. 12)		DAEGU GYEONGBUK INS
(31) 優先権主張番号	10-2014-0124313		TITUTE OF SCIENCE &
(32) 優先日	平成26年9月18日 (2014. 9. 18)		TECHNOLOGY
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		大韓民国 700-070 テグ、チュン
			-グ、ダックサン-ドン 110、サムサ
			ン ファイナンシャル プラザ、26階
		(74) 代理人	100128602
			弁理士 菅原 俊樹
		(74) 代理人	100124017
			弁理士 大野 晃秀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電着法を用いた金属酸化物が担持されたカーボンナノファイバー電極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボンナノファイバーを製造する段階；

上記カーボンナノファイバーを過酸化水素溶液に浸してから取り出して上記カーボンナノファイバーの表面を活性化する段階；

上記活性化されたカーボンナノファイバーを電着水溶液内に沈積させる段階；及び

上記活性化されたカーボンナノファイバー上に電着法で金属酸化物の層を電着する段階；を有し、

上記活性化されたカーボンナノファイバーに対して垂直方向に針または柱状に成長する上記金属酸化物が担持されたカーボンナノファイバー電極の製造方法。

10

【請求項 2】

上記金属酸化物の層が形成されたカーボンナノファイバーを熱処理する段階を更に含む請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

上記電着水溶液が FeSO_4 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 及び TiCl_3 からなる群から選択されるいずれか一つを含む請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】

上記電着水溶液の濃度が 0.01 乃至 0.4 M である請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】

上記金属酸化物が Fe_2O_3 である請求項 2 に記載の製造方法。

20

【請求項 6】

上記金属酸化物が ZnO である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 7】

上記金属酸化物が TiO₂ である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 8】

50 乃至 700 C / g の電流量を供給して金属酸化物の層を電着する請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 9】

100 乃至 700 C / g の電流量を供給して金属酸化物の層を電着する請求項 5 に記載の製造方法。

10

【請求項 10】

500 乃至 700 C / g の電流量を供給して金属酸化物の層を電着する請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 11】

2000 乃至 10000 C / g の電流量を供給して金属酸化物の層を電着する請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 12】

1000 乃至 5000 C / g の電流量を供給して金属酸化物の層を電着する請求項 7 に記載の製造方法。

【請求項 13】

20

上記熱処理が 350 乃至 450 °C でなされる請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 14】

上記カーボンナノファイバーを製造する段階が、炭素前駆体及び溶媒を含む水溶液を製造する段階；

上記水溶液を電気放射してナノファイバーを製造する段階；及び

上記ナノファイバーを炭化してカーボンナノファイバーを製造する段階；を含む請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 15】

上記溶媒が溶媒 100 重量部に対して上記炭素前駆体を 5 乃至 30 重量部含む請求項 14 に記載の製造方法。

30

【請求項 16】

上記炭素前駆体がポリアクリロニトリル (PAN)、セルロース、グルコース、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリアクリル酸、ポリ乳酸、ポリエチレンオキシド、ポリピロール、ポリイミド、ポリアミドイミド (PAI)、ポリアラミド、ポリベンジルイミダゾール、フェノール樹脂及びピッチ類、ポリアニリン、ポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT)、ポリチオフェン、及びポリチオフェン誘導体からなる群から選択される請求項 14 に記載の製造方法。

【請求項 17】

上記溶媒が N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、テトラヒドロフラン (THF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、γ-ブチrolakton、N-メチルピロリドン、クロロホルム、トルエン、アセトンまたはこれらの混合物である請求項 14 に記載の製造方法。

40

【請求項 18】

10 乃至 30 kV の電圧で水溶液を電気放射する請求項 14 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電着法を用いてカーボンナノファイバーに 3 次元構造の金属酸化物を自由自在に担持させ、バインダーと導電材なしにリチウムイオン二次電池及びキャパシタ (capacitor) の電極として使用することにより、性能の向上及び工程の簡単化を可能にする、

50

金属酸化物が担持されたカーボンナノファイバー電極の製造方法及びこれを用いたエネルギー貯蔵装置及びフィルタに関する。

【背景技術】

【0002】

最近、小型電子機器から電気自動車、スマートグリッド電力網に至るまでリチウムイオン二次電池及びキャパシタのようなエネルギー貯蔵装置が多様に適用されている。このような傾向によって、リチウムイオン二次電池及びキャパシタの性能を高めようとする研究が活発になされているが、一般にこのようなエネルギー貯蔵装置は高エネルギー密度、高出力、高安定性のような物理的特性が求められる。

【0003】

現在商用化されているリチウムイオン二次電池の負極物質は黒鉛(graphite)である。しかし、黒鉛の理論容量は 372 mA h/g (ミリ・アンペア・アワー／グラム)で、高速充放電の困難さがあることでよく知られている。また、Siの場合、 4200 mA h/g の高い理論容量を有しているが、充放電による体積の膨脹と収縮により電極に損傷を起こして電池の寿命を急速に縮めるとの問題がある。

【0004】

一方、例えば、電気放射法で製造されたカーボンナノファイバーを電極板として用いてカーボンナノファイバーの比表面積を広げることにより電極性能を高めようとする試みがある。また、一部酸化物とカーボンナノファイバーの化合物を合成してリチウム二次電池に適用した事例もある。電極として使うための酸化物とカーボンナノファイバーの複合体は、次のような2つの方法で主に作られてきた。一つ目の方法は、カーボンナノファイバーを作るために電気放射する時、炭素前駆体溶液に酸化物前駆体物質を共に交ぜて放射させ、これを熱処理して酸化物を作る方法である。しかし、このような方法で作られた電極は、酸化物が主にカーボンナノファイバー内に存在するため、充放電容量の高い酸化物が電解質に露出される量が減り、充放電容量を高めるために酸化物の量を増やすと、カーボンナノファイバーの強度及び導電性が顕著に低下するとの短所があった。二つ目の方法は、カーボンナノファイバーを先ず電気放射を用いて合成した後、高圧の水熱合成法を用いて表面に酸化物を担持させる方法である。しかし、このような方法には水熱反応器が追加で必要であり、合成時間が長いという短所があった。

【0005】

よって、金属酸化物が担持されたカーボンナノファイバー電極をより簡単に合成できる製造方法と、同時にカーボンナノファイバーに担持された金属酸化物の量と形状を自由自在に調節できる製造方法が求められているのが実情である。

【0006】

また、上述の金属酸化物の層が形成されたカーボンナノファイバーを電極として製造する時、一般に金属酸化物の層が形成されたカーボンナノファイバーを粉碎しバインダー、導電材と混合してペーストを作り、これをアルミニウムホイルのような集電体にコーティングして電極として製造するのが業界の慣行である。しかし、上記粉碎、混合及びコーティング過程を経る間に酸化物がカーボンナノファイバーから剥離することがあり、カーボンナノファイバーが小さく切られて固有の高い導電性が低下し得るという短所がある。そればかりか、バインダーと導電材はその種類によって電極の充放電容量に大きい影響を及ぼしかねず、単位質量当たりの充放電容量を計算する際、単位質量は活物質だけでなくバインダー、導電材及び集電体の質量も含まれた値であるため、結果的に充放電容量値を低める要因となる。

【0007】

カーボンナノファイバーは紙状に製作され、バインダー、導電材または集電体なしでもそれ自体で電極として使われることができる物質である。そのため、バインダー、導電材及び集電体を使わない時、カーボンナノファイバー固有の長所を生かすことができ、フレキシブル電子機器への適用範囲も広げられることに着眼する必要がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、金属酸化物が担持されたカーボンナノファイバー電極を比較的簡単な工程を通して短時間に製造する方法を提供することにある。

【0009】

本発明の他の目的は、金属酸化物が担持されたカーボンナノファイバー電極を製造するにあたって、担持される金属酸化物の量、形状及び位置をも自由自在に調節する方法を提供することにある。

【0010】

本発明のまた他の目的は、金属酸化物がカーボンナノファイバーの外部に存在するようにすることにより、金属酸化物の量を増やさなくてもそれ自体が電解質に露出される量を増やして充放電容量と共に強度及び導電性が高いカーボンナノファイバー電極を提供することにある。

【0011】

本発明のまた他の目的は、バインダー、導電材及び集電体なしに電極のみを製造することにより、工程のコストを節減し、安定した品質のリチウムイオン二次電池及びキャパシタを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の一具現例において、カーボンナノファイバーを製造する段階；上記カーボンナノファイバーの表面を活性化する段階；上記活性化されたカーボンナノファイバーを電着水溶液内に沈積させる段階；及び、上記活性化されたカーボンナノファイバー上に電着法で金属酸化物の層を電着する段階；を含む金属酸化物が担持されたカーボンナノファイバー電極の製造方法を提供する。

本発明の一具現例において、上記製造方法は、上記金属酸化物の層が形成されたカーボンナノファイバーを熱処理する段階を更に含むことができる。

本発明の一具現例において、上記熱処理が350乃至450℃でなされ得る。

【0013】

本発明の一具現例において、上記電着水溶液が FeSO_4 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 及び TiCl_3 からなる群から選択されるいずれか一つを含むことができる。

本発明の一具現例において、上記電着水溶液の濃度が0.01乃至0.2M(モル)であり得る。

本発明の一具現例において、上記金属酸化物が Fe_2O_3 であり得る。

本発明の一具現例において、上記金属酸化物が ZnO であり得る。

本発明の一具現例において、上記金属酸化物が TiO_2 であり得る。

本発明の一具現例において、50乃至700C/g(クーロン/グラム)の電流量を供給して Fe_2O_3 の層を電着することができる。

本発明の一具現例において、100乃至700C/gの電流量を供給して Fe_2O_3 の層を電着することができる。

本発明の一具現例において、500乃至700C/gの電流量を供給して Fe_2O_3 の層を電着することができる。

本発明の一具現例において、2000乃至10000C/gの電流量を供給して ZnO の層を電着することができる。

本発明の一具現例において、1000乃至5000C/gの電流量を供給して TiO_2 の層を電着することができる。

本発明の一具現例において、上記金属酸化物がカーボンナノファイバーに対して垂直方向に針または柱状に成長することができる。

【0014】

本発明の一具現例において、上記カーボンナノファイバーを製造する段階が、炭素前駆

10

20

30

40

50

体及び溶媒を含む水溶液を製造する段階；上記水溶液を電気放射してナノファイバーを製造する段階；及び、上記ナノファイバーを炭化してカーボンナノファイバーを製造する段階；を含むことができる。

本発明の一具現例において、上記溶媒が溶媒 100 重量部に対して上記炭素前駆体を 5 乃至 30 重量部含むことができる。

【0015】

本発明の一具現例において、上記炭素前駆体がポリアクリロニトリル（PAN）、セルロース、グルコース、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリアクリル酸、ポリ乳酸、ポリエチレンオキシド、ポリピロール、ポリイミド、ポリアミドイミド（PAI）、ポリアラミド、ポリベンジルイミダゾール、フェノール樹脂及びピッチ類、ポリアニリン、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）、ポリチオフェン、及びポリチオフェン誘導体からなる群から選択されることができる。

10

【0016】

本発明の一具現例において、上記溶媒が、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、γ-ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、クロロホルム、トルエン、アセトンまたはこれらの混合物であり得る。

本発明の一具現例において、10乃至30kVの電圧で水溶液を電気放射することができる。

本発明の他の具現例において、上記製造方法で製造されたカーボンナノファイバー電極を提供する。

20

本発明の他の具現例において、上記カーボンナノファイバー電極を含むリチウムイオン二次電池を提供する。

本発明の他の具現例において、上記カーボンナノファイバー電極を含む環境浄化用フィルタを提供する。

【発明の効果】

【0017】

本発明の製造方法は、酸化物、具体的には、金属酸化物が担持されたカーボンナノファイバー電極を比較的簡単な工程で短時間に合成することができる。また、既存の合成法に比べて簡単な電気化学反応により合成が可能のため、金属酸化物の量、形状及び位置を自由自在に調節することができる。

30

【0018】

本発明の製造方法は、カーボンナノファイバーの外部と内部、電気が通る部分で全て均一に金属酸化物を担持して、金属酸化物の量を増やさなくても充放電容量と共に強度及び導電性が高い電極を提供することができる。

【0019】

更に、上記電極を用いて優れた品質のリチウムイオン二次電池及びキャパシタを提供し、燃料電池やリチウム-空気電池のための金属触媒が担持された電極の開発及びカーボンナノファイバーの吸着力を用いた機能性環境浄化用フィルタの開発が可能である。

【図面の簡単な説明】

40

【0020】

【図1】本発明の製造方法のフローを示したものである。

【図2】FeOOH／カーボンナノファイバー及びFe₂O₃／カーボンナノファイバーのSEMイメージである。

【図3】Fe₂O₃／カーボンナノファイバーのSEMイメージである。

【図4】ZnO／カーボンナノファイバーのSEMイメージである。

【図5】TiO₂／カーボンナノファイバーのSEMイメージである。

【図6】カーボンナノファイバーとFe₂O₃／カーボンナノファイバーのXRD結晶を比べたものである。（図中の黒丸●：Fe₂O₃のピーク）

【図7】環境浄化用フィルタへの適用概路図を示したものである。

50

【図8】 Fe_2O_3 電極及び Fe_2O_3 /カーボンナノファイバー電極で製造されたりチウムイオン二次電池の充放電特性を示したものである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明は、カーボンナノファイバーを製造する段階；上記カーボンナノファイバーの表面を活性化する段階；上記活性化されたカーボンナノファイバーを金属酸化物電着水溶液内に沈積させる段階；及び、上記活性化されたカーボンナノファイバー上に電着法で金属酸化物の層を電着する段階；を含む金属酸化物が担持されたカーボンナノファイバー電極の製造方法を提供する。図1は、本発明の一具現例として製造方法のフローを示したものである。

10

【0022】

本願において、“金属酸化物/カーボンナノファイバー電極”は、金属酸化物が担持されたカーボンナノファイバー電極を意味する。例えば、“ Fe_2O_3 /カーボンナノファイバー電極”は、 Fe_2O_3 、即ち酸化鉄(III)が担持されたカーボンナノファイバー電極を意味する。

【0023】

本発明の一具現例において、上記製造方法は、上記金属酸化物の層が形成されたカーボンナノファイバーを熱処理する段階を更に含む。このような熱処理段階を通して金属酸化物の層が結晶構造に変換される。また、金属酸化物の層は、カーボンナノファイバー上でカーボンナノファイバーに対して垂直方向に針状に成長し電極として利用する場合、その表面積が増大する。

20

【0024】

本発明の一具現例によって製造された金属酸化物が担持されたカーボンナノファイバーを利用する電極は、バインダー、導電材及び集電体を要しないという長所があり、担持される金属酸化物の量、形状及び位置をリチウムイオン二次電池またはキャパシタの電極などの用途によって容易に変更することができる。

【0025】

本発明の一具現例において、それ自体でも導電性を有するカーボンナノファイバーを電極として用い電着法で金属酸化物を担持させる段階が含まれる。電着法によってカーボンナノファイバーに金属陽イオン(Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 及び Ti^{3+} など)を含む金属酸化物が担持され、必要に応じて空気条件で熱処理する。電着条件によって担持される金属酸化物の量、形状及び位置を調節することができる。

30

【0026】

本発明の一具現例において、上記カーボンナノファイバーを製造する段階は、炭素前駆体及び溶媒を含む水溶液を製造する段階；上記水溶液を電気放射してナノファイバーを製造する段階；及び、上記ナノファイバーを炭化してカーボンナノファイバーを製造する段階；を含むことができる。

【0027】

本発明の一具現例において、上記溶媒100重量部に対して上記炭素前駆体を約5乃至約30重量部溶解する。上記炭素前駆体が約5重量部未満であるとカーボンナノファイバーが形成されないことがあり、約30重量部を超過すると溶液の粘性が高くなって放射ノズルが詰まり得るため、上記範囲を維持することが望ましい。最も望ましくは、上記溶媒100重量部に対して上記炭素前駆体を約10重量部溶解する。

40

【0028】

本発明の一具現例において、上記炭素前駆体は、ポリアクリロニトリル(PAN)、セルロース、グルコース、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリアクリル酸、ポリ乳酸、ポリエチレンオキシド、ポリピロール、ポリイミド、ポリアミドイミド(PAI)、ポリアラミド、ポリベンジルイミダゾール、フェノール樹脂及びピッチ類、ポリアニリン、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)(PEDOT)、ポリチオフエン、及びポリチオフエン誘導体などからなる群から選択される。望ましくは、上記炭素前駆体はポリアクリロ

50

ニトリルを用いて、高い収率と機械的強度を有するカーボンナノチューブを合成することができる。

【0029】

また、上記溶媒は、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、γ-ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、クロロホルム、トルエン、アセトンまたはこれらの混合物などであり得、望ましくは、N，N-ジメチルホルムアミドを用いる。

【0030】

本発明の一具現例において、上記電気放射時、約10乃至約30kVの電圧を印加する。印加される電圧が約10kV未満であるとカーボンナノファイバーが形成されないことがあり、約30kVを超過する場合はカーボンナノファイバーの太さが細くなりすぎてカーボンナノファイバーの強度及び導電性が低下する問題があるため、上記範囲を維持することが望ましい。最も望ましくは、上記電気放射時、約20kVの電圧を印加することである。

10

【0031】

本発明の一具現例において、上記電着水溶液が FeSO_4 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 及び TiCl_3 からなる群から選択されるいずれか一つを用いて、所望の金属酸化物を合成する。

【0032】

本発明の一具現例において、上記金属酸化物電着水溶液の濃度は約0.01乃至約0.4Mである。金属酸化物電着水溶液の濃度が約0.01M未満であると金属酸化物が形成されないことがあり、約0.4Mを超過する場合は3次元多孔性構造内気孔を維持できなくなる問題があるため、上記範囲を維持することが望ましい。最も望ましくは、上記金属酸化物電着水溶液は約0.05乃至約0.15Mの濃度を用いる。

20

【0033】

本発明の一具現例において、上記金属酸化物は、 Fe_2O_3 、 ZnO または TiO_2 であり得る。 Fe_2O_3 、 ZnO または TiO_2 は、所定の電流量を供給した時、カーボンナノファイバーの外側表面だけでなく内側部分にも成長するため、電極の表面積を広げることになる。

【0034】

本発明の一具現例において、担持される金属酸化物が Fe_2O_3 の場合は、上記電着法を行なう時、約50乃至約700C/gの電流量を供給でき、より望ましくは約100乃至約700C/gの電流量を供給できる。供給される電流量が約50C/g未満であると結晶がナノ粒子形態に分散されて針状にうまく成長せず、約700C/gを超過する場合は既に形成された金属酸化物が電子伝達に抵抗として作用して金属酸化物がそれ以上成長できないとの問題があるため、上記範囲を維持することが望ましい。最も望ましくは、電着法を行なう時に約500乃至約700C/gの電流量を供給すると、カーボンナノファイバーに Fe_2O_3 が均一且つ高密度に電着することから、電極の充放電容量、強度及び導電性を著しく増加させることができる。

30

【0035】

本発明の一具現例において、上記電着法を行なう時、担持される金属酸化物が ZnO の場合、約2000乃至約10000C/gの電流量を供給でき、より望ましくは約7000C/gの電流量を供給できる。供給される電流量が約2000C/g未満であると結晶がナノ粒子形態に分散されて柱状にうまく成長せず、約10000C/gを超過する場合は既に形成された ZnO 金属酸化物が電子伝達に抵抗として作用して金属酸化物がそれ以上成長できないとの問題があるため、上記範囲を維持することが望ましい。担持される金属酸化物が ZnO の場合、電着法を行なうとき、最も望ましくは、約7000C/gの電流量を供給すると、カーボンナノファイバーに金属酸化物が均一且つ高密度に電着することから、電極の充放電容量、強度及び導電性を著しく増加させることができる。

40

【0036】

50

本発明の一具現例において、上記電着法を行なう時、担持される金属酸化物が TiO_2 の場合、約1000乃至約5000C/gの電流量を供給でき、より望ましくは約2000C/gの電流量を供給できる。供給される電流量が約1000C/g未満であると部分的にだけ成長して電着する量が少なく、約5000C/gを超過する場合は既に形成された TiO_2 金属酸化物が電子伝達に抵抗として作用して金属酸化物がそれ以上成長できないとの問題があるため、上記範囲を維持することが望ましい。担持される金属酸化物が TiO_2 の場合、電着法を行なうとき、最も望ましくは、約2000C/gの電流量を供給すると、カーボンナノファイバーに金属酸化物が均一且つ高密度に電着することから、電極の充放電容量、強度及び導電性を著しく増加させることができる。

【0037】

10

本発明の一具現例において、上記熱処理は約350乃至約450℃で行われる。熱処理温度が約350℃未満であると金属酸化物の酸化が十分になされないことがあり、約450℃を超過する場合はカーボンナノファイバーが燃焼される問題があるため、上記範囲を維持することが望ましい。最も望ましくは、上記熱処理は約400℃で行われる。

【0038】

本発明の一具現例において、上記金属酸化物の層は、従来技術で平面に積層されるものと違い、カーボンナノファイバーに対して垂直方向に、単位面積当たり高密度に結晶が固まる現象なしに緻密な針または柱状に成長する。このような3次元構造の金属酸化物結晶は高い表面積を有するため、リチウムイオン二次電池の電極として使う時、充放電容量が高くなる。

20

【0039】

本発明の他の具現例は、カーボンナノファイバー電極を提供する。上述の方法で製造されたカーボンナノファイバー電極は、金属酸化物がカーボンナノファイバーに均等に担持されていて、活性表面積が増大したものである。

【0040】

上述の電着水溶液の種類によって、本発明のカーボンナノファイバー電極は、酸化鉄、酸化亜鉛または酸化チタンが担持されたカーボンナノファイバー電極であり得る。また、金属触媒が均等によく分散されたカーボンナノファイバーを燃料電池電極として適用させることができる。これは、電極の電気化学的特性及び触媒特性を著しく増幅させて、効果的にリチウムイオン二次電池、リチウム-空気二次電池及びキャパシタのようなエネルギー貯蔵装置に適用できる。

30

そこで、本発明の他の具現例は、カーボンナノファイバー電極を含むリチウムイオン二次電池を提供する。

【0041】

既存のリチウムイオン二次電池の場合、電極を作るために活物質をバインダー、導電材と共に混ぜた後、アルミニウムホイルに塗布しなければならない手間がある。しかし、本発明のカーボンナノファイバー電極、その中でも特に Fe_2O_3 /カーボンナノファイバー電極は、 Fe_2O_3 とカーボンナノファイバーの優れた結合力及びカーボンナノファイバーの導電性によりそれ自体だけで電極として使用可能であることから、製造工程段階の簡素化をもたらし、窮極的にコスト節減及び品質の安定化を図ることができる。

40

【0042】

一方、多孔性構造を有するカーボンナノファイバーは、高い吸着力のおかげで環境浄化用フィルタに使用されることができる。本発明によって製造されたカーボンナノファイバー電極は、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO など金属酸化物の種類によって光触媒特性を有し得る。このような光触媒特性は、製造されたカーボンナノファイバー電極が光により生成された酸化種を用いて汚染物質を分解させるようにして、環境浄化の効果を有するようになる。

【0043】

そこで、本発明の他の具現例は、カーボンナノファイバー電極を含む環境浄化用フィルタを提供する。本発明によるカーボンナノファイバー電極は、図6のような原理で環境浄

50

化用フィルタに適用できる。

【0044】

以下、望ましい実施例を挙げて本発明をより詳しく説明する。しかし、これら実施例は本発明をより具体的に説明するためのもので、本発明の範囲がこれによって制限されないことは当業界の通常の知識を有する者にとって自明なことである。

【0045】

実施例1. Fe_2O_3 /カーボンナノファイバー電極の製造

— カーボンナノファイバーの製造

カーボンナノファイバーを製造するために、炭素前駆体としてポリアクリロニトリル (Polyacrylonitrile、PAN、Sigma-Aldrich) をN, N-ジメチルホルムアミド (N,N-Dimethylformamide、DMF、DAEJIN CHEMICAL) 100重量部に対して10重量部溶解してPAN/DMF溶液を製造した。上記溶液をナノファイバーにするために、20kV電圧の電場下で電気放射器 (NanoNC、es-robot) で放射してナノファイバーを形成した。上記過程を通して形成されたナノファイバーをカーボンナノファイバーにするために、まず空気雰囲気中で250℃で30分間安定化させた後、窒素ガスを流しながら750℃で1時間徐々に炭化させ、再び1400℃まで徐々に温度を高めた後、1400℃で1時間熱を加えた (Lindberg、tube-furnace)。この時、5℃/分の速度で昇温した。表面活性化のために、作られたカーボンナノファイバーを過酸化水素溶液 (Duksan、28%) 150mLに60℃で6時間浸してから取り出して100℃で30分間乾燥 ((株)JSRESEARCH、JSVO-60T) した。

【0046】

— Fe_2O_3 /カーボンナノファイバー電極の製造

乾燥されたカーボンナノファイバーの内側部分まで Fe^{2+} イオンがよく吸着され得るようにするために、 FeSO_4 (Sigma Aldrich) 0.1M溶液 (2.78g/100mL) に24時間沈積させて電極を製造した。上記電極を取り出して上側部分の水気を取り除いてから、電線と連結できるように表面に銅テープを付け、これを FeSO_4 0.1M溶液に浸した後、ポテンショスタット (potentiostat) (Ametek、Versastat3) の作用電極 (WE) に連結した。カウンター電極 (CE) としては白金電極を、参照電極 (RE) としてはAg/AgCl電極を使った。ポテンショスタットを用いた電着の間、 FeSO_4 溶液を70℃に維持し、1.6V vs. Ag/AgClの電圧を加えた。試料によって、それぞれ100、300、500及び700C/gの電流量を供給した。電着によって形成された金属酸化物は、 FeOOH 形態で非晶質構造を有することを確認した。図2の左側の(a)は、 FeOOH /カーボンナノファイバーのSEMイメージ写真である。

【0047】

電着した金属酸化物を100℃で1時間乾燥した後 ((株)JSRESEARCH、JSVO-60T)、400℃で4時間熱処理 ((株)AJEON加熱産業、UP35A) して Fe_2O_3 にした。この時、1℃/分の速度で昇温した。製造過程に生成された Fe_2O_3 /カーボンナノファイバーの構造を電子顕微鏡で観察した結果を図2の右側の(b)に示した。 FeOOH は熱処理後に Fe_2O_3 になった後も針状がよく維持されることを確認した。また、カーボンナノファイバーの外側表面だけでなく内側部分にも Fe_2O_3 の結晶が均等によく成長したことが分かった。少ない電流量を供給した試料ではカーボンナノファイバー表面に FeOOH 粒子が電着し、より多い電流量を供給した試料ではカーボンナノファイバー表面に FeOOH 粒子が層を成して電着する形態を示し、電流量が100C/g以上になると針状に成長した。そして、それ以上の電流量を供給した試料では図3のように針状の長さが増加することを確認した。

【0048】

実施例2. ZnO /カーボンナノファイバー電極の製造

実施例1で製造されたカーボンナノファイバーを準備した。乾燥されたカーボンナノファイバーの内側部分まで Zn^{2+} イオンがよく吸着され得るようにするために、試料をZ

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.05\text{M}$ 溶液及び 0.15M 溶液に各々24時間沈積させて電極を製造した。上記電極を各々取り出して上側部分の水気を取り除いた後、電線と連結できるように表面に銅テープを付け、これを $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.1\text{M}$ 溶液に浸した後、ポテンシオスタットの作用電極(WE)に連結した。カウンター電極(CE)としては白金電極を、参照電極(RE)としては Ag/AgCl 電極を使った。ポテンシオスタットを用いた電着の間、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液に 70°C 及び $\text{pH}2.5 \sim \text{pH}5.5$ の範囲で、 $-1.2\text{V vs. Ag}/\text{AgCl}$ の電圧を加えた。電着のために加えられた電流量は 1000C/g であった。電着によって形成された金属酸化物は、使用した溶媒の濃度によって図4のように柱状の ZnO の結晶構造を有しており、追加的な熱処理は行わなかった。

【0049】

実施例3. TiO_2 /カーボンナノファイバー電極の製造

実施例1で製造されたカーボンナノファイバーを準備した。乾燥されたカーボンナノファイバーの内側部分まで Ti^{3+} イオンがよく吸着され得るようにするために、試料を $\text{TiCl}_3 \cdot 0.4\text{M}$ 溶液に24時間沈積させて電極を製造した。上記電極を取り出して上側部分の水気を取り除いた後、電線と連結できるように表面に銅テープを付け、これを $\text{TiCl}_3 \cdot 0.4\text{M}$ 溶液に浸した後、ポテンシオスタットの作用電極(WE)に連結した。カウンター電極(CE)としては白金電極を、参照電極(RE)としては Ag/AgCl 電極を使った。ポテンシオスタットを用いた電着の間、 TiCl_3 溶液をRT及び $\text{pH}2 \sim 2.5$ の範囲で、 $0.7\text{V vs. Ag}/\text{AgCl}$ の電圧を加えた。電着のために加えられた電流量は 2000C/g であった。電着によって形成された金属酸化物を 100°C で1時間乾燥した後((株)JSRESEARCH、JSV0-60T)、 400°C で3時間熱処理((株)AJEON加熱産業、UP35A)して TiO_2 にし、この時、 1°C/分 の速度で昇温した。 TiO_2 になった金属酸化物は図5のように柱状の結晶構造を有していた。

【0050】

製造例1. Fe_2O_3 /カーボンナノファイバー電極のリチウムイオン二次電池への適用

実施例1で製造された Fe_2O_3 /カーボンナノファイバー電極それ自体をグローブボックス(Three-Shine Inc., SK-G1500)で電解質(EC:DMC=3:7体積比、panaxtec)と分離膜(ポリプロピレンメンブレイン、Wellcos)そしてリチウムホイル(Honjo metal)、(カウンター電極)と共にコインセルで組立てた。追加的なバインダーと導電材はなかった。

【0051】

比較例1. Fe_2O_3 電極のリチウムイオン二次電池への適用

比較のためにナノサイズの Fe_2O_3 粒子(Sigma-Aldrich、 50nm 以下)を用いてコインセルを組立てた。 Fe_2O_3 粒子をバインダー(polyvinylidene fluoride、Sigma-aldrich)と導電材(super P carbon、Timcal)と共に80:12:8の割合で混ぜ、nmethyl pyrrolidone(NMP、Junsei)溶媒を入れ、24時間 100rpm のballmilling(DAE WHA Tech)を用いて混ぜてスラリーを収得した。収得されたスラリーをアルミニウムホイル(Honjo metal)上にコーティングして、 110°C 、真空オーブン((株)JSRESEARCH、JSV0-60T)で12時間乾燥させた後、直径 14mm の大きさに切って電極として使用した。電極の厚さは約 50 乃至 $60\mu\text{m}$ であった。

【0052】

実験例1. Fe_2O_3 /カーボンナノファイバー電極のXRD測定

実施例1で製造されたカーボンナノファイバー及び Fe_2O_3 /カーボンナノファイバー電極のX線回折分析(Panalytical、Empyrean)を行った。これらの線回折パターンは図6のように観察された。

【0053】

図6に示されているように、カーボンナノファイバーと Fe_2O_3 /カーボンナノファイバー電極との差から Fe_2O_3 がカーボンナノファイバーに完全に電着したことを確認した。

10

20

30

40

50

【0054】

実験例2. Fe_2O_3 /カーボンナノファイバー電極を含むリチウムイオン二次電池の充放電特性

製造例1及び比較例1で製造されたリチウムイオン二次電池の充放電特性を分析した。これらの充放電特性は、図8のように示される。

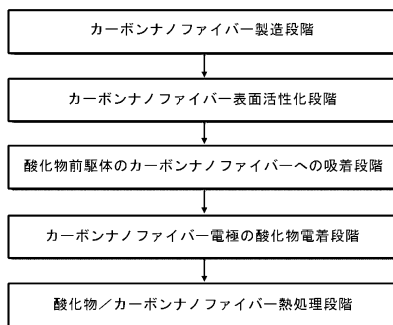
【0055】

図8に示されているように、製造例1のリチウムイオン二次電池が比較例1のリチウムイオン二次電池に比べて比較的高い静電容量を有することが確認できた。供給される電流量が100C/g以上になれば顕著な静電容量の増加があることを確認し、これは針状に成長したカーボンナノファイバー表面の金属酸化物層と関連があるものと見える。

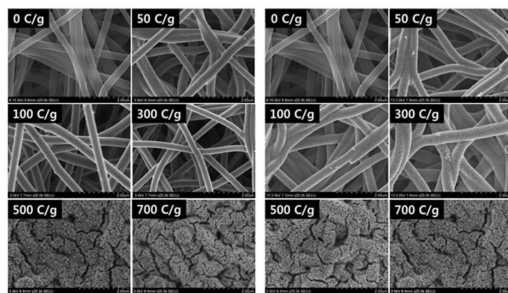
10

【図1】

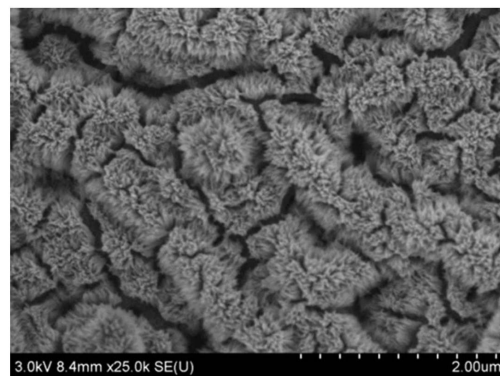
酸化物が担持されたカーボンナノファイバーの製造方法



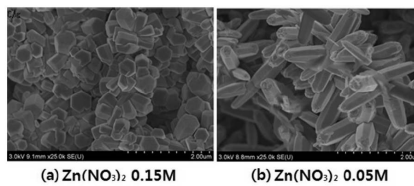
【図2】



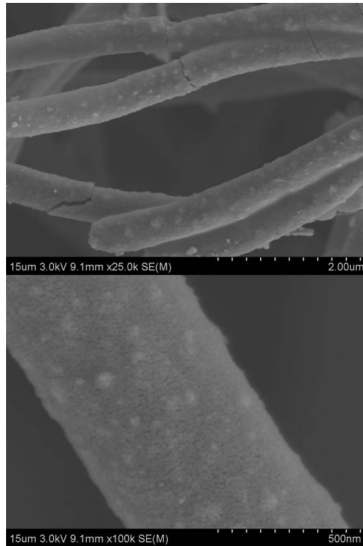
【図3】



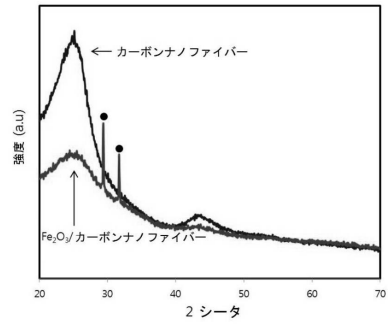
【図4】



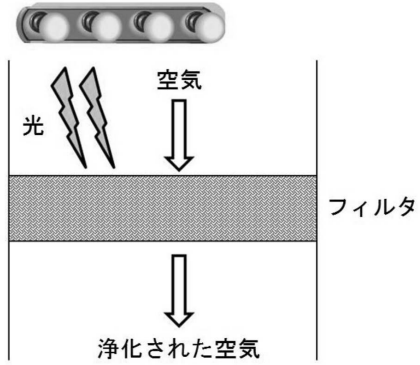
【図 5】



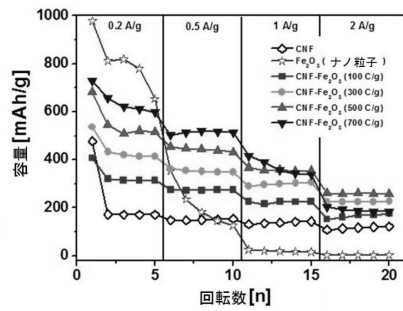
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
C 2 5 D	9/04	(2006.01)	H 0 1 M	4/587
D 0 1 F	9/14	(2006.01)	C 2 5 D	9/04
D 0 6 M	11/49	(2006.01)	D 0 1 F	9/14
D 0 6 M	11/44	(2006.01)	D 0 6 M	11/49
D 0 6 M	11/46	(2006.01)	D 0 6 M	11/44
H 0 1 G	11/36	(2013.01)	D 0 6 M	11/46
H 0 1 G	11/84	(2013.01)	H 0 1 G	11/36
D 0 6 M	101/40	(2006.01)	H 0 1 G	11/84
			D 0 6 M	101:40

- (72)発明者 パク イスル
大韓民国 6 1 7-8 3 2 プサン ササンーグ バエギャンーダエロ 3 7 2-2 2 1 0 2-
1 5 0 1
- (72)発明者 キム スニャン
大韓民国 3 3 9-0 0 6 セジョン ボデウン2ーロ 4 2 1 4 1 0-1 0 1
- (72)発明者 キム ジェヒョン
大韓民国 7 0 6-0 1 0 テグ スソナーグ ベオミオーロ 7 3 2 0 3-5 0 1
- (72)発明者 パク ジョンス
大韓民国 7 0 2-8 0 7 テグ ブーグ グラムセオーロ 4 1 3 0 6-4 0 6
- (72)発明者 オ ミソル
大韓民国 7 8 0-7 6 2 ギョンサンブクード キョンジューシ ファンソナーロ 6 0 5 0
2-7 0 1

審査官 赤樫 祐樹

- (56)参考文献 特表2009-505931 (JP, A)
特開平07-262992 (JP, A)
特開2008-270807 (JP, A)
特開2009-040674 (JP, A)
特開2010-059041 (JP, A)
特開2007-042601 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 4/00- 4/62
H 0 1 G 11/36
H 0 1 G 11/84