

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0092011 (43) 공개일자 2014년07월23일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/60 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01) H01G 9/04 (2006.01)	(71) 출원인 전남대학교산학협력단 광주광역시 북구 용봉로 77	
(21) 출원번호 10-2013-0004185	(72) 발명자	
(22) 출원일자 2013년01월14일	칼티케안	
심사청구일자 2013년01월15일	광주 북구 면양로32번길 52, (용봉동)	
	이윤성	
	광주 북구 능안로29번길 30, 103동 902호 (오치동, 한국아텔리움)	
	(74) 대리인	
	김태선	

전체 청구항 수 : 총 11 항

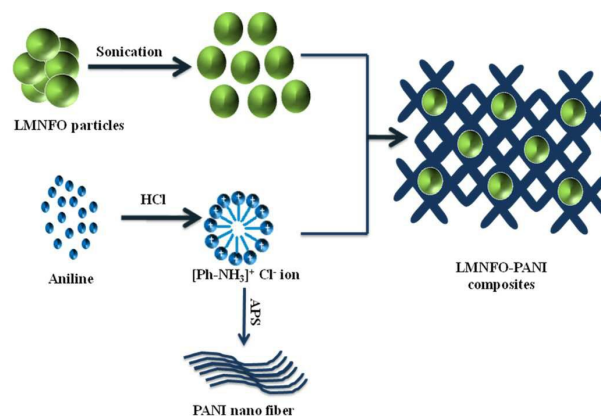
(54) 발명의 명칭 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전기 화학 소자

(57) 요약

본 발명은 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전기 화학 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고분자 매트릭스 내에 리튬 금속 복합 산화물이 분산되어 있는 하이브리드 커패시터 양극활물질용 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전기 화학 소자에 관한 것이다.

본 발명에 의한 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체는 유기 무기 복합 재료로서 하이브리드 커패시터 양극활물질로 사용될 경우 상기 고분자 매트릭스가 충방전 사이클 동안 상기 리튬 복합 산화물에 발생하는 부피 팽창 등의 기계적 스트레스에 저항할 수 있는 구조를 제공함으로써 결과적으로 고 전류 속도에서 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

고분자 매트릭스 내에 리튬 금속 복합 산화물이 분산되어 있는 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체.

청구항 2

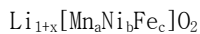
제 1 항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 피롤, 아닐린, 티오펜, 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리(p-페닐렌), 폴리옥시페나진(Polyoxyphenazine) 및 이들의 유도체로 이루어진 그룹에서 선택되는 1종 이상의 단량체로부터 형성되는 것인 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 금속 복합 산화물은 아래 일반식으로 표시되는 것인 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체.



(상기 일반식에서 $-0.3 \leq x \leq 0.4$, $0.2 \leq a \leq 0.7$, $0.2 \leq b \leq 0.5$, $0.1 \leq c \leq 0.5$ 이고, $a+b+c = 1$ 의 조건을 만족함)

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 금속 복합 산화물-고분자 복합체는 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 층상 구조인 것을 특징으로 하는 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 금속 복합 산화물-고분자 복합체 내에서 상기 리튬 금속 복합 산화물과 상기 고분자 매트릭스는 화학적 결합되는 것을 특징으로 하는 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체.

청구항 6

상기 고분자 매트릭스의 형성 단계에서 리튬 금속 복합 산화물을 투입하여 산화 중합 반응시키는 것을 특징으로 하는 제 1 항에 의한 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

리튬 금속 복합 산화물, 단량체 혼합물을 준비하는 단계;

상기 혼합물을 산화제가 포함된 수용액에 투입하여 상기 단량체를 산화 중합시키는 단계; 및

상기 중합 반응물을 세정하고 회수하는 단계; 를 포함하는 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체의 제조 방법

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 리튬 금속 복합 산화물, 단량체 혼합물을 준비하는 단계에서는 상기 리튬 금속 복합 산화물 100 중량부당 상기 단량체는 20중량부 내지 50 중량부의 비율로 혼합되는 것인 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체의 제조 방법

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 리튬 금속 복합 산화물은 초음파 처리되는 것인 리튬 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체의 제조 방법

청구항 10

제 1 항에 의한 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체를 포함하는 전기 화학 소자

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 전기 화학 소자는 리튬 이차 전지, 커패시터, 하이브리드 커패시터 인 것인 전기 화학 소자

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전기 화학 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고분자 매트릭스 내에 리튬 복합 금속 산화물이 분산되어 있는 리튬 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전기 화학 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 저장 소재의 연구는 고출력을 가지는 커패시터(capacitor)의 용량을 극대화하거나, 고 용량을 가지는 이차 전지의 출력 특성을 향상시키는 방향으로 전개되고 있다.

[0003] 이차 전지는 충방전이 가능한 전지를 말하며, 커패시터는 종래의 정전 커패시터에 비하여 비축전용량이 1000배 이상 향상되어 슈퍼커패시터(super capacitor)로 불리운다.

[0004] 종래의 커패시터는 양극과 음극의 전극 활물질 모두 탄소 소재를 사용하여 고출력 에너지 특성을 요하는 분야에 많이 사용되고 있으나, 상기 탄소 소재는 용량이 작은 단점을 가지고 있다.

[0005] 슈퍼커패시터는 전극물질과 메커니즘에 따라 크게 3가지로 구분된다. 즉, 슈퍼커패시터는, 활성탄소를 전극으로 채용하며 전기이중층 전하흡착 메커니즘을 이용하는 전기이중층커패시터(EDLC)와, 전이금속산화물과 전도성 고분자를 전극으로 채용하면서 유사용량(pseudo-capacitance)을 메커니즘으로 가지는 금속산화물전극 유사커패시터(pseudocapacitor)(혹은 레독스(redox capacitor)라고도 함)와, 전기이중층 커패시터와 전해 커패시터의 중간적인 특성을 가지는 하이브리드커패시터(hybrid capacitor)로 구분될 수 있다.

[0006] 이 중에서도 활성탄 소재를 사용하는 EDLC 형태의 슈퍼커패시터가 현재 가장 널리 사용되고 있다. 이러한 EDLC

슈퍼캐패시터는, 다공성 전극과 같이 표면적이 상대적으로 큰 전극(electrode), 전해질(electrolyte), 집전체(current collector), 격리막(separator)을 기본 구조로 하고, 단위 셀 전극의 양단에 수 볼트의 전압을 가해 전해액 내의 이온들이 전기장을 따라 이동하여 전극표면에 흡착되어 발생하는 전기 화학적 메커니즘을 작동원리로 한다.

- [0007] 이와 달리, 금속 산화물 전극재료의 경우, 용량면에서 유리한 전이금속산화물은 활성탄소보다 저항이 낮아 고출력 특성의 슈퍼캐패시터를 제조할 수 있으며, 비정질의 수화물을 전극재료로 사용하면 비정전용량이 월등하게 증가된다고 알려져 있다. 그러나, EDLC에 비해 축전용량은 증대되는 반면에 제조비용이 2배 이상 많이 요구되고, 제조상의 난이도도 크며, 높은 기생직렬저항(ESR)을 가지는 문제점이 있다.
- [0008] 이에 용량이 비교적 큰 금속산화물을 커패시터용 전극 활물질로 사용한 의사커패시터(pseudocapacitor)가 기존의 저용량커패시터의 용량 특성을 개선할 대안으로 많은 연구가 이루어지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 기존의 저용량커패시터의 용량 특성을 개선할 수 있는 새로운 구조의 하이브리드 커패시터 양극활물질용 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 본 발명은 또한, 상기 하이브리드커패시터 양극활물질용 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 고분자 매트릭스 내에 리튬 복합 산화물이 분산되어 있는 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체를 제공한다.
- [0012] 본 발명에 의한 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체의 제조 과정 및 구조를 도 1에 모식적으로 나타내었다.
- [0013] 본 발명에 의한 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체에 있어서, 상기 고분자 매트릭스는 폴리아닐린(PANI), 폴리피롤(PPYR), 폴리티오펜(PTP), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리(p-페닐렌), 폴리옥시페나진(Polyoxyphenazine) 및 이들의 유도체로 이루어진 그룹에서 선택되는 1종 이상의 단량체로부터 형성되고, 이들 단량체로부터 형성되는 고분자 나노 파이버가 매트릭스를 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 본 발명에 의한 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체에 있어서, 상기 리튬 금속 복합 산화물은 아래 일반식으로 표시되는 것을 특징으로 한다.
- [0015] $Li_{1+x}[Mn_aNi_bFe_c]O_2$
- [0016] (상기 일반식에서 $-0.3 \leq x \leq 0.4$, $0.2 \leq a \leq 0.7$, $0.2 \leq b \leq 0.5$, $0.1 \leq c \leq 0.5$ 이고, $a+b+c = 1$ 의 조건을 만족함)
- [0017] 본 발명에 의한 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체에 있어서, 상기 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체는 $a-NaFeO_2$ 층상 구조인 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명에 의한 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체에 있어서, 상기 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체 내에서 상기 리튬 금속 복합 산화물과 상기 고분자 매트릭스를 구성하는 고분자 나노 파이버는 화학적으로 결합되는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명은 또한, 상기 고분자 매트릭스의 형성 단계에서 리튬 금속 복합 산화물을 투입하여 산화 중합 반응시키는 것을 특징으로 하는 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0020] 본 발명에 의한 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체의 제조 방법은

- [0021] 리튬 금속 복합 산화물, 단량체의 혼합물을 준비하는 단계;
- [0022] 산화제가 포함된 수용액에 상기 혼합물을 투입하여 산화 중합 시키는 단계; 및
- [0023] 상기 중합 반응물을 세정하고 회수하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 본 발명에 의한 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체의 제조 방법은 산화 중합에 의한다. 일반적으로 산화 중합이란 유기물의 이중 결합이 산소를 매체로 하여서 연결하며, 분자가 커지는 것을 말한다. 활성 수소 원자를 가지고 있는 화합물을 산화제와 함께 반응시키면 라디칼을 생성하여, 그 커플링(coupling)의 반복으로 탈수소를 함께하여 중합이 진행된다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 상기 산화제가 상기 단량체를 산화시키고, 개시제에 의해 산화 중합 반응이 진행되어 고분자 나노 파이버 매트릭스가 형성되게 된다. 본 발명에 있어서, 상기 산화제 및 상기 개시제는 일반적인 산화 중합에 사용되는 산화제와 개시제가 사용될 수 있으며, 상기 산화제와 상기 단량체는 1:1 중량비로 포함시키는 것이 바람직하다.
- [0026] 본 발명에 의한 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체의 제조 방법에 있어서, 상기 리튬 금속 복합 산화물 100 중량부당 상기 단량체는 20중량부 내지 50 중량부의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 상기 단량체의 비율이 상기 리튬 금속 복합 산화물보다 높으면 전기전도도가 떨어지게 되고, 상기 리튬 금속 복합 산화물의 비율이 상기 단량체보다 높으면 상기 단량체로부터 중합된 중합체가 상기 충방전에 의한 상기 리튬 금속 복합 산화물의 부피 변화를 수용하지 못하여 수명 특성이 열화하게 된다.
- [0028] 본 발명에 의한 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체의 제조 방법에 있어서, 상기 리튬 금속 복합 산화물은 초음파 처리 후 상기 단량체와 혼합되는 것을 특징으로 한다. 초음파 처리에 의해 상기 리튬 금속 복합 산화물의 분산성이 증가되고, 이에 따라 상기 단량체가 중합 되어 고분자 매트릭스를 형성하는 과정에서 상기 리튬 금속 복합 산화물이 고르게 분산된 고분자 매트릭스가 제조될 수 있다. 또한, 단량체가 산화적 중합 방법으로 고분자화하는 동안 이러한 고분자들이 리튬 금속 복합 산화물의 구조에 영향을 미치지 않는다.
- [0029]
- [0030] 본 발명은 또한, 본 발명에 의한 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체를 포함하는 전기 화학 소자를 제공한다.
- [0031] 본 발명에 의한 전기 화학 소자는 리튬 이차 전지, 커패시터, 하이브리드커패시터를 포함한다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 의한 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체는 유기 무기 복합 재료로서 하이브리드 커패시터용 양극활물질로 사용될 경우 상기 고분자 나노 파이버가 충방전 사이클 동안 상기 리튬 금속 복합 산화물에 발생하는 부피 팽창 등의 기계적 스트레스에 저항할 수 있는 구조를 제공함으로써 결과적으로 고 전류 속도에서 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명에 의한 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체 및 이의 제조 방법을 모식적으로 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에서 합성한 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 및 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리아닐린, $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ - 폴리피롤의 XRD 패턴 측정 결과를 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에서 합성한 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 및 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리아닐린, $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ - 폴리피롤의 FT-IR 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에서 합성한 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 및 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리아닐린,

$\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ - 폴리피롤의 SEM 사진 및 TEM 사진을 측정한 결과를 나타낸다.

도 5는 본 발명의 실시예에서 합성한 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 및 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리아닐린, $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ - 폴리피롤의 비표면적을 측정한 결과를 나타낸다.

도 6은 본 발명의 실시예에서 합성한 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 및 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리아닐린, $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ - 폴리피롤을 포함하는 하이브리드커패시터에 있어서 Cyclic voltametry 를 측정한 결과를 나타낸다.

도 7은 본 발명의 실시예에서 합성한 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 및 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리아닐린, $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ - 폴리피롤을 포함하는 하이브리드 커패시터에 있어서 충방전 특성을 측정한 결과를 나타낸다.

도 8은 본 발명의 실시예에서 합성한 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 및 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리아닐린, $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ - 폴리피롤을 포함하는 하이브리드커패시터에 있어서 0.72 에서 2.15 A/g 까지의 서로 다른 전류 밀도에서의 수명 특성을 나타내었다.

도 9는 본 발명의 실시예에서 합성한 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리아닐린, $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ - 폴리피롤을 포함하는 하이브리드커패시터에 있어서 0.72 에서 2.15 Ag^{-1} 까지의 서로 다른 전류 밀도에서의 수명 특성을 나타내었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 이하의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0035] <실시예 1> 리튬 금속 복합산화물 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 의 합성

[0036] $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Junsei chemicals, Japan 98%), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Wako, Japan 99.9%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Junsei chemicals, Japan 97%)의 정량을 증류수에 각각 녹인 후 혼합하였다. 이후 LiOH 수용액을 (Junsei chemicals, Japan 95%) 수산화 침전물을 만들기 위해 한 방울씩 위의 용액에 떨어뜨리고, 혼합된 수산화 침전물을 하룻동안 둔 후 필터하고 남아있는 리튬을 제거하기 위해 씻어낸 후 60 °C에서 10시간 동안 진공 내에서 건조시켰다. 건조된 입자를 과량 LiOH와 함께 800 °C에서 10 시간 동안 산소 분위기에서 소결하여 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 를 얻었다.

[0037] <실험예 1> XRD 측정

[0038] 상기 실시예 1 에서 합성한 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 의 XRD 패턴을 분석하고 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0039] 도 2(a) 에서 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 는 Li이 3a 사이트에 위치하는 $R\bar{3}m$ space group으로 분류되는 것을 알 수 있다. 도 2(a) 에서 보는 것과 같이 망간, 니켈, 철은 3b 사이트에 산소원자는 6c 사이트에 놓여있으며, XRD 패턴에 따르면 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 의 강도 비율과 (006)/(102) 와(108)/(110) 피크의 선명한 갈라짐이 층상 구조 물질의 전형적 모습을 보여준다.

[0040] 격자상수값은 $a = 2.898 \text{ \AA}$ $c = 14.311 \text{ \AA}$ 이고, c/a 의 비율은 4.94로 Tabuchi and Ohzuku에 의해 밝혀진 레이어드 타입의 화합물인 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 와 유사하게 측정되었다.

[0041] <실시예 2> 리튬 금속 복합 산화물-고분자 매트릭스 복합체의 합성

[0042] <실시예 2-1> $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ - 폴리 아닐린 매트릭스 복합체 합성.

[0043] 상기 실시예 1에서 제조된 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 0.1g 를 단량체로서 아닐린 0.2 mM가 포함된 수용액에 더한 후 산화제로서 1M HCl 50ml, 개시제로서 ammonium persulphate (APS)을 상기 수용액에 녹여 아닐린의 산화 중합 방법으로 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ - 폴리 아닐린 나노 파이버 매트릭스 복합체를 합성하였다. 반응이 진행되면서 단량체와 산화제의 비율이 1:1로 되도록 유지하였다.

[0044] <실시예 2-2> $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ - 폴리 피롤 매트릭스 복합체 합성.

[0045] 리튬 금속 복합 산화물로서 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 와 단량체로서 피롤을, 개시제로서 FeCl_3 가 함유된 1 M 의 산화제 H_2SO_4 용액 50 ml 에 첨가하여 상기 실시예 2-1 과 동일하게 산화적 중합방법으로 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ - 폴리 피롤 나노 파이버 매트릭스 복합체를 합성하였다.

[0046] <실험예 2> XRD 측정

[0047] 상기 실시예 2-1, 실시예 2-2 에서 제조된 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리아닐린 매트릭스 복합체 및 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리피롤 매트릭스 복합체의 XRD 패턴을 측정하고 도 2b에 나타냈다.

[0048] 도 2b 에서 보는 바와 같이 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리아닐린 매트릭스 복합체 및 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리피롤 매트릭스 복합체는 $R\bar{3}m$ space group을 갖는 육방정계 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조로 나타났으며, $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리아닐린 매트릭스 복합체 및 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리피롤 매트릭스 복합체와 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 의 XRD 측정 결과 동일한 위치에서 피크가 관찰되어 본 발명에 의하여 고분자 매트릭스를 형성하는 단량체인 아닐린과 피롤이 산화적 중합 방법으로 고분자화하는 동안 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 의 층상 구조에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

[0049] <실험예 3> FT-IR 스펙트럼 측정

[0050] 본 발명의 실시예에서 제조된 리튬 복합 산화물-고분자 매트릭스에서 분자간의 상호작용을 알아보기 위해 FT-IR 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0051] 도 3에서 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 의 경우 600 cm^{-1} 보다 큰 곳에서 피크가 나타나지 않았으나 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 와 고분자 복합체의 경우 유기물질의 존재를 나타내는 특정 피크를 보였다.

[0052] 즉, 폴리피롤의 경우 $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 피롤고리의 c-c 와 C=C stretching vibrations, ~ 1300 과 $\sim 1469\text{ cm}^{-1}$ 는 C-H stretching vibrations, $\sim 1145\text{ cm}^{-1}$ 피크는 C-N deformation vibrations과 관계된다. 또한, $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 부근의 피크와 $\sim 1177\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 피롤의 C-C 의 plane bending 과 C-N vibrations과 관계된다.

[0053] 폴리아닐린의 경우 quinoid and benzenoid rings 의 stretching vibrations이 ~ 1581 and $\sim 1498\text{ cm}^{-1}$ 에서 보이며 이는 폴리아닐린의 emeraldine salt 를 나타낸다. 또한 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ - PANI 는 ~ 1310 과 $\sim 1245\text{ cm}^{-1}$ 에서 Ph-N 과 C-NH^+ stretching vibrations의 피크를 나타내었다.

[0054] <실험예 3> SEM 및 TEM 사진 측정

[0055] 상기 실시예 1에서 제조된 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 및 상기 실시예 2-1, 2-2 에서 제조된 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -고분

자 복합체의 SEM 사진 및 TEM 사진을 측정하고 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0056] 도 4a 에서 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 입자의 SEM image는 sharp edges를 갖는 shaped particle이 고르게 분산된 상태(uniform distribution)로 이루어지고, 도 4b 의 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 입자의 TEM 사진에서는 평균 100 에서 200 nm 사이의 사이즈를 갖는 응집(aggregation)없이 잘 발달된 smooth surface morphology를 보여준다.

[0057] 도 4c에 의하면, $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리아닐린 복합체의 경우 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 입자는 폴리아닐린 입자로 코팅되어 약 100nm의 사이즈를 나타내며, 도 4d 에서 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 입자가 아닐린이 중합반응을 거치는 동안 서로 bound 되면서 폴리아닐린 매트릭스 내에 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ 입자가 붙잡혀 있는 매우 밀집된 망상 고분자 매트릭스가 나타나는 것을 알 수 있다.

[0058] $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리피롤 복합체의 경우 도 4e 에서 클러스터와 유사한 형태를 형성하는 것을 확인할 수 있다.

[0059] <실험예 5> 비표면적의 측정

[0060] $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리피롤복합체, $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리아닐린 복합체의 비표면적을 측정하고 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0061] 도 5에서 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리피롤복합체, $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리아닐린 복합체의 비표면적은 각각 5.89, 17.2, 57.86 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 로 나타났다.

[0062] 도 5에서 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리아닐린 복합체의 경우 다른 두 물질보다 표면적이 넓으며, 이는 고분자와 같은 클러스터나 섬유 존재 때문이다. 활성물질의 넓은 표면적은 electrode-electrolyte interface를 통한 리튬 이온의 flux를 증대시키는 이점이 있으며, high current rates에서의 리튬 이온 확산을 쉽게 제공한다.

[0063] <제조예> 하이브리드 커패시터 제조

[0064] 하이브리드커패시터 양극을 제조하기 위해 상기 실시예 2에서 제조된 리튬 복합 산화물-고분자 나노 파이버 복합체의 슬러리를 첨가제인 케첸블랙(Ketjen black)과 바인더인 teflonized acetylene black과 함께 니켈 메시(nickel mesh) (area 200 mm^2)위에서 80:10:10의 무게비율로 압축하여 만든 후, 160℃ 에서 4시간 동안 진공에서 말렸다.

[0065] 음극으로는 활성탄소(activated carbon, AC)을 사용하였으며 테스트 커패시터는 아르곤으로 가득찬 글로브 박스에서 양극과 음극을 샌드위치시켜 CR2032 coin cell configuration을 이용하여 만들었다. porous polypropylene separator (Celgard 3401)로 분리시키고 1 M LiPF_6 in ethylene carbonate (EC)/dimethyl carbonate (DMC) (1:1 v/v)를 전해질 용액으로 충전하여 만들었다.

[0066] <실험예 6> Cyclic voltametry 측정

[0067] 상기 제조예에서 제조된 하이브리드 커패시터에 있어서 전극의 안정성과 capacitive properties를 평가하기 위해 (0-3V) 범위에서 서로 다른 스캔속도로 Cyclic voltametry 가 측정되었으며 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0068] 세 개의 커패시터는 관찰된 potential window에서 zero-current line에 대하여정도의 차이는 있으나 사각형의 모양을 보여주며, 이는 전극의 good charge propagation을 제안하게 한다.

[0069] 또한 CV curves에 따르면, $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -폴리아닐린/AC 전지가 향상된 cathodic and anodic current response를 보이며 다른 것에 비해 높은 전기화학적 가역성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0070] <실험예 7> 충방전 특성 측정

[0071] 상기 제조예에서 제조된 하이브리드 커패시터들의 충방전 특성을 측정하고 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0072] 도 7에서 상기 제조예에서 제조된 모든 커패시터들이 시간과 전압의 관계에서 전형적인 capacitance behavior를 나타내는 linear variation을 보임을 알 수 있다.

[0073] 도 7에서 well-shaped triangles을 나타내는 일반적인 symmetric AC/AC system과는 달리 본 발명에 따른 하이브리드 커패시터들의 충방전 특성이 well-shaped triangles을 보이지 않는 것을 알 수 있다.

[0074] 이는 본 발명에 따른 하이브리드커패시터들의 경우 Li-HSC의 charge-discharge curves는 (i) 내부 저항에 따른 전압변화를 보여주는 저항 파트 (IR drop), (ii) 전극과 전해질 사이의 전하 분리와 관련된 capacitance component, (iii) 배터리 타입 Li-insertion 물질의 전하 전달 반응에 기여하는 faradaic component 로 알려진 longer time region의 세 개의 파트로 구성되며, 이에 따라 charge 저장 과정에서 두 개의 다른 종류의 메커니즘을 갖기 때문인 것으로 판단된다.

[0075] <실험예 8> 수명 특성 측정

[0076] 본 발명에 따른 하이브리드커패시터들의 0.72 에서 2.15 Ag⁻¹까지의 서로 다른 전류 밀도에서의 수명 특성을 측정하고 그 결과를 도 8에 나타내었다. 수명 특성은 강한 힘과 높은 에너지를 필요로 하는 장치에서의 전기화학 전지에서 매우 중요한 요소이다.

[0077] Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3})O₂-폴리아닐린/AC 커패시터는 0.72 Ag⁻¹ 전류 밀도에서 1000 cycles까지 90% 이상의 capacitance retention을 가지며 ~140 and 125 Fg⁻¹의 specific discharge capacitance를 보여 가장 우수한 슈퍼커패시터 성능을 나타내었다.

[0078] Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3})O₂-폴리피롤 전극으로 구성된 리튬 하이브리드 커패시터의 경우 첫 번째 cycle에서 단지 57 Fg⁻¹를 보였으며, 동일조건에서 1000 cycles 이후 87% capacitance를 유지하였다.

[0079] 이에 비해 Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3})O₂ 만을 포함하는 전극으로 구성된 리튬 하이브리드 커패시터의 경우 첫 번째 cycle에서 단지 29 Fg⁻¹를 보였으며, 1000 cycles 이후 83% capacitance를 유지하였다.

[0080] <실험예 9> specific energy (S_{ED}), power density (S_{PD}) 측정

[0081] specific energy (S_{ED})와 power density (S_{PD})를 galvanostatic charge-discharge 연구로부터 알려진 아래 식을 통해 계산하였고 그 결과로서 Ragone plot을 도 9에 나타내었다.

[0082]
$$S_{PD} \text{ (W kg}^{-1}\text{)} = IV/2m \quad (1)$$

[0083]
$$S_{ED} \text{ (Wh kg}^{-1}\text{)} = S_{PD} \cdot t/3600 \quad (2)$$

[0084] 상기 식에서 I는 제공된 전류이고 V는 전기 전압이며, t는 방전시간이고, m은 활성물질의 전체 무게를 나타낸다.

[0085] 도 9에서 보는 바와 같이 Ragone plot에서는 Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3})O₂-폴리아닐린/AC 전지가 높은 S_{ED}와 S_{PD}를 나타내었다. Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3})O₂-폴리아닐린에서 ~49 Wh/kg의 최고 에너지 밀도가 관찰되었으며, Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3})O₂-폴리프로필렌과 Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3})O₂의 경우 ~18 and 10 Wh/kg을 나타내었다.

[0086] 본 발명의 시스템에 대한 S_{ED}와 S_{PD} 및 종래 알려진 대표적인 시스템의 S_{ED}와 S_{PD}를 아래 표 1 및 레퍼런스로 나타내었다. 아래 표 1에서 본 발명의 Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3})O₂-폴리아닐린/AC 전지 시스템이 기존에 알려진 리튬

복합 산화물 탄소, 탄소 코팅 리튬 복합 산화물 등등에 비해 큰 S_{ED} , S_{PD} 를 나타내는 것을 알 수 있다.

표 1

Systems	S_{PD} (W kg ⁻¹)	S_{ED} (Wh kg ⁻¹)	Reference
PANI-Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3})O₂/AC	1000	~49	본 발명
LiMn ₂ O ₄ /AC	125	35	[1]
LiTi ₂ (PO ₄) ₃ /AC	180	14	[2]
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /poly(methyl)thiophene	30	10	[3]
LiCoPO ₄ /CNF	192	11	[4]
LiMn ₂ O ₄ /MnO ₂ -CNT	600	42	[5]
(LiMn ₂ O ₄ + AC)/Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	~200	16	[6]
LiTi ₂ (PO ₄) ₃ /MnO ₂	200	43	[7]
Li ₂ MnSiO ₄ /AC	900	40	[8]
Li ₂ FeSiO ₄ /AC	1000	33	[9]
LiCrTiO ₄ /AC	800	23	[10]
V ₂ O ₅ /CNT	45	18	[11]

[0087]

[0088] References

[0089] 1. Y. G. Wang and Y. Y. Xia, Electrochem. Commun. 2005, 7, 1138-1142.

[0090] 2. V. Aravindan, W. Chuiling, M. V. Reddy, G.V.S. Rao, B. V. R. Chowdari and S. Madhavi, Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14, 5808-5814.

[0091] 3. A. D. Pasquier, A. Laforgue and P. Simon, J. Power Sources 2004, 125, 95-102.

[0092] 4. R. Vasanthi, D. Kalpana and N. G. Renganathan, J Solid State Electrochem., 2008, 12, 961 -969.

[0093] 5. S. B. Ma, K. W. Nam, S. B. Yoon, X. Q. Yang, K. Y. Ahn, K. H. Oh and K. B. Kim, Electrochem. Comm. 2007, 9, 2807 - 2811.

[0094] 6. X. Hua, Z. Denga, J. Suo and Z. Pan, J. Power Sources 2009, 187, 635-639.

[0095] 7. J. Y. Luo, J. L. Liu, P. He and Y. Y. Xia, Electrochimica Acta 2008, 53, 8128-8133.

[0096] 8. K. Karthikeyan, V. Aravindan, S. B. Lee, I. C. Jang, H. H. Lim, G. J. Park, M. Yoshio and Y. S. Lee, J. Power Sources 2010, 195, 3761-3764

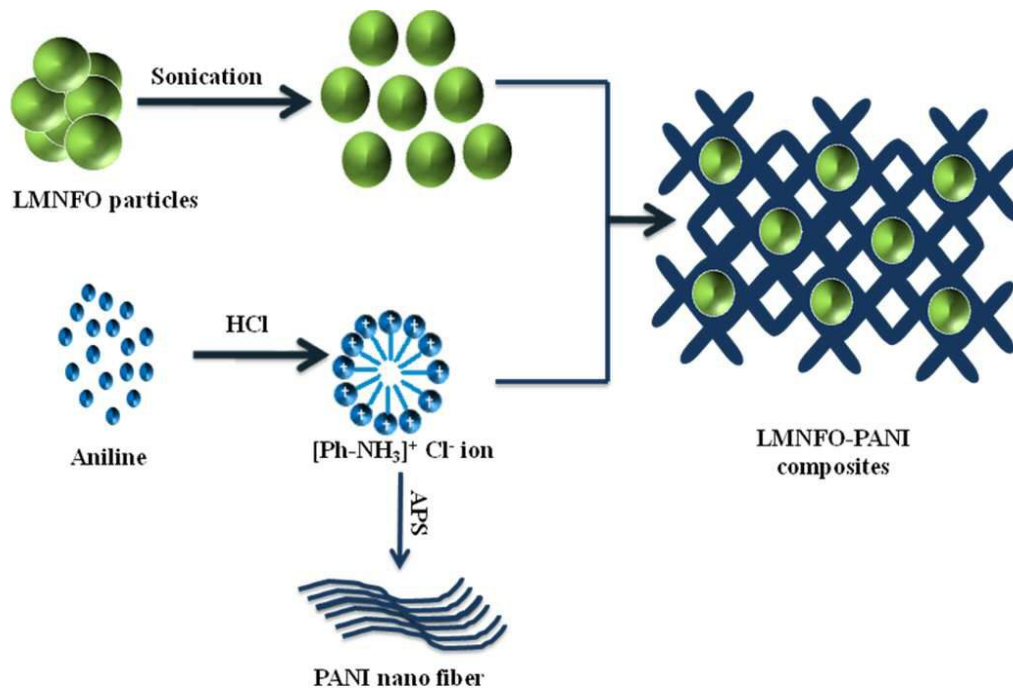
[0097] 9. K. Karthikeyan, V. Aravindan, S. B. Lee, I. C. Jang, H. H. Lim, G. J. Park, M. Yoshio and Y. S. Lee, J. Alloys Compds., 2010, 504, 224-227.

[0098] 10. V. Aravindan, W. Chuiling and S. Madhavi, J. Mater. Chem. 2012, 22, 16026-16031

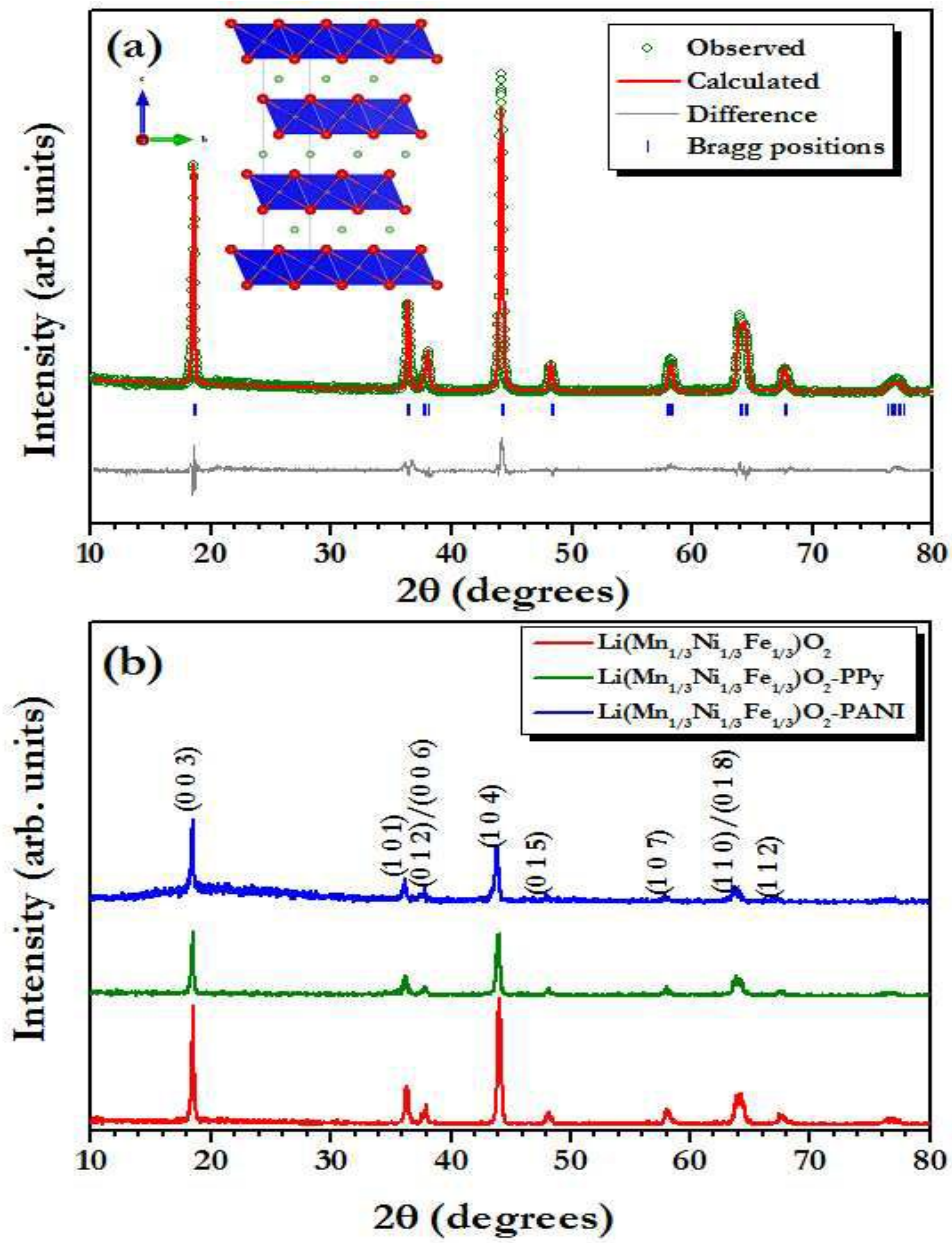
[0099] 11. V. Aravindan, Y.L. Cheah, G. Wee, B.V.R. Chowdari and S. Madhavi, ChemPlusChem 2012, 77, 570-575

도면

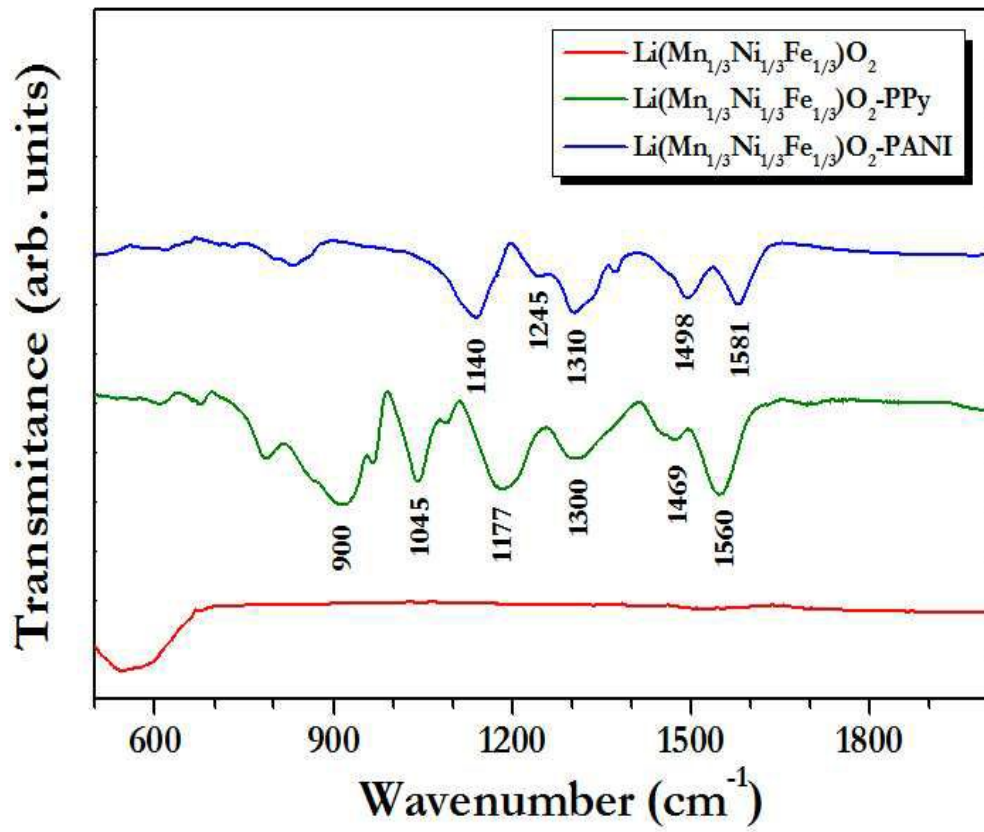
도면1



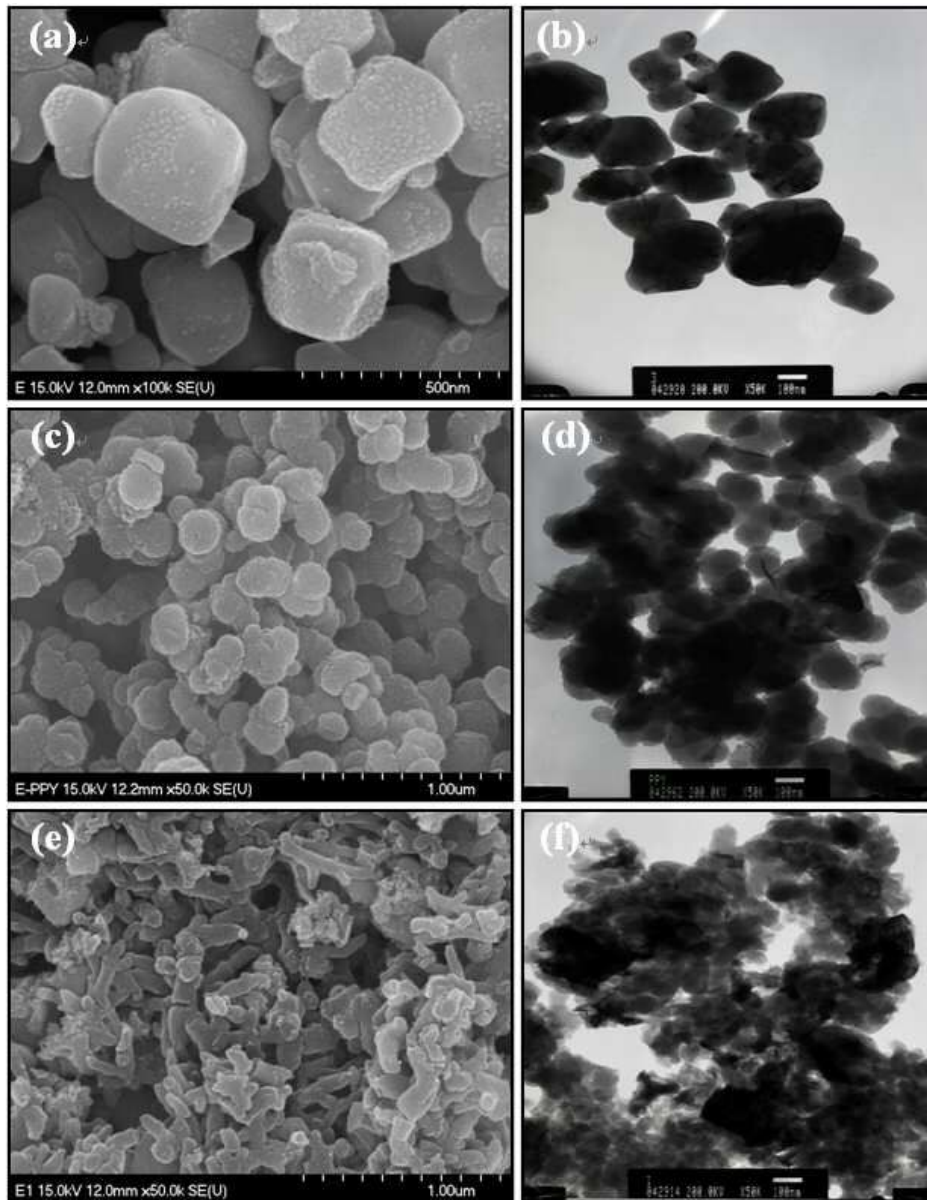
도면2



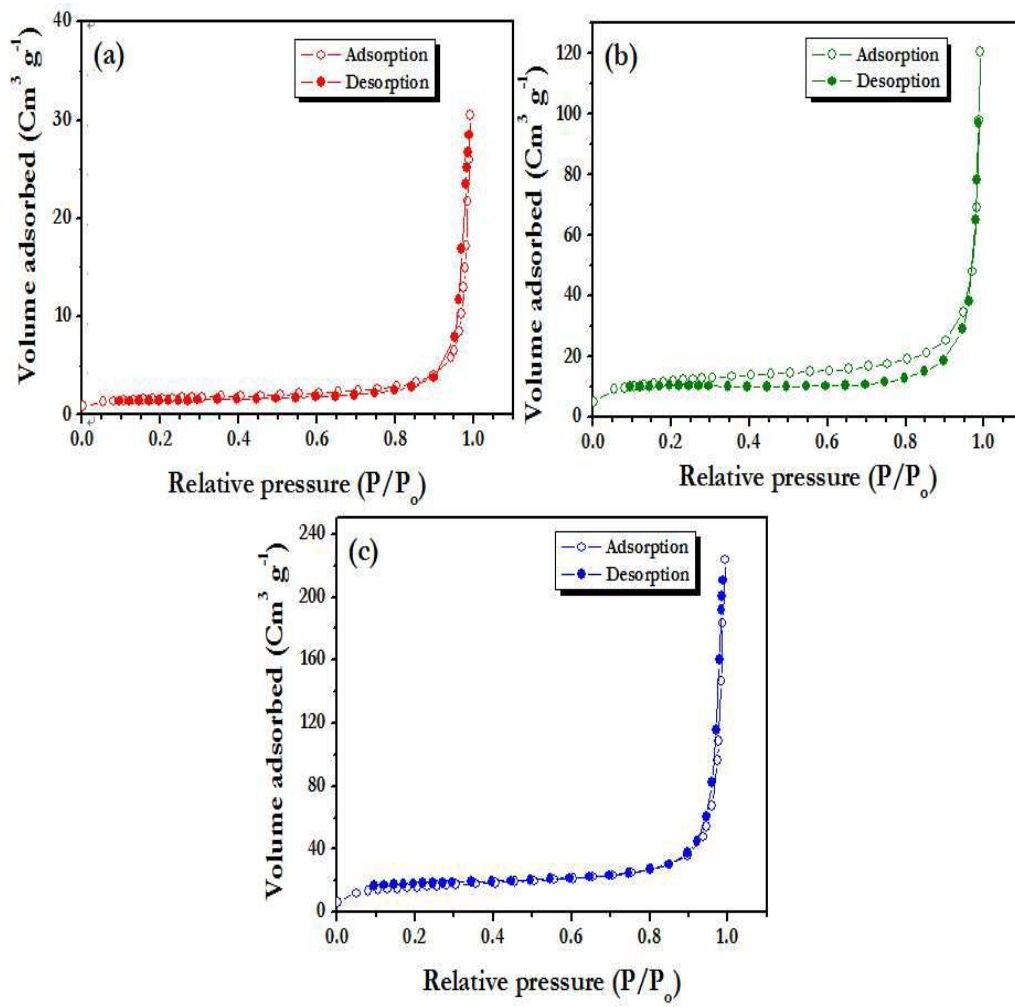
도면3



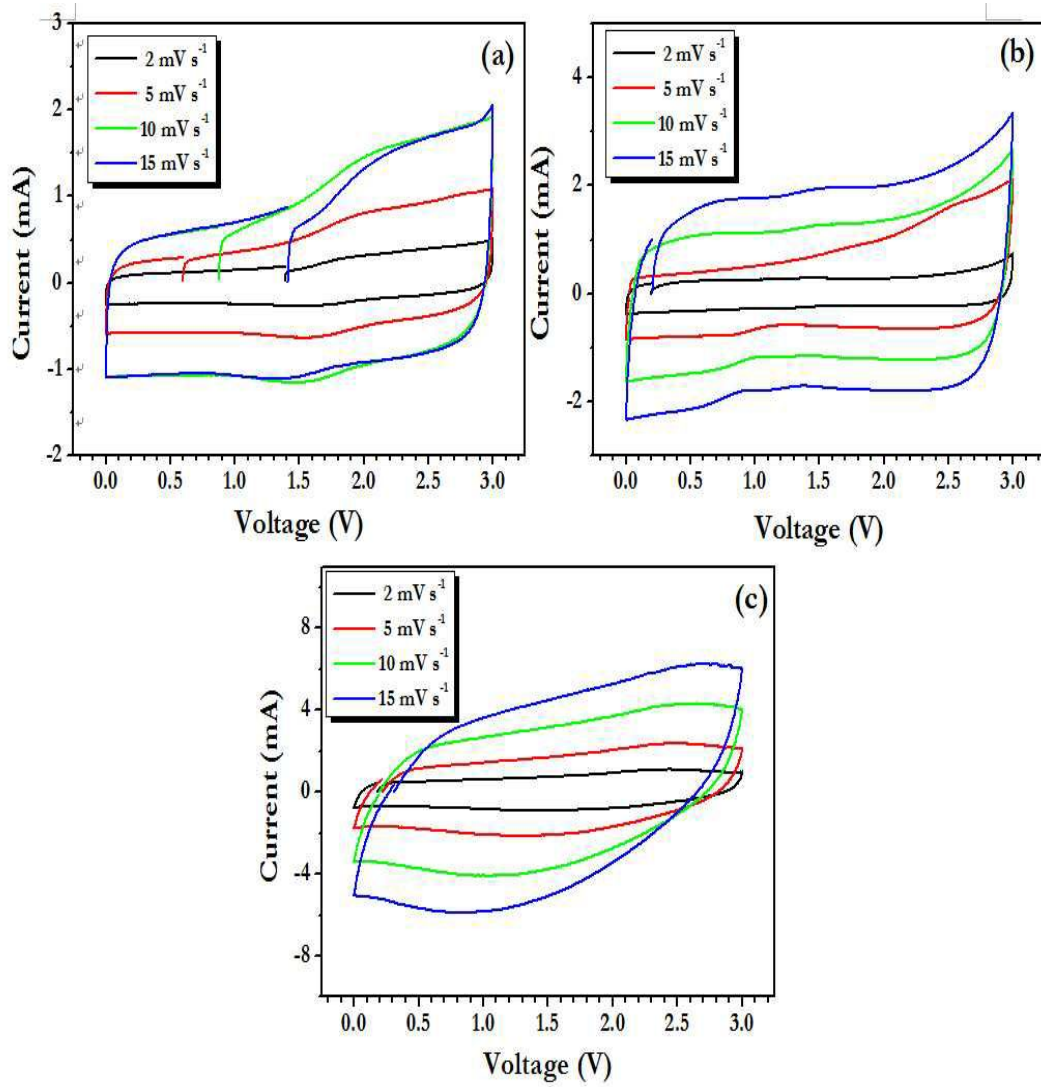
도면4



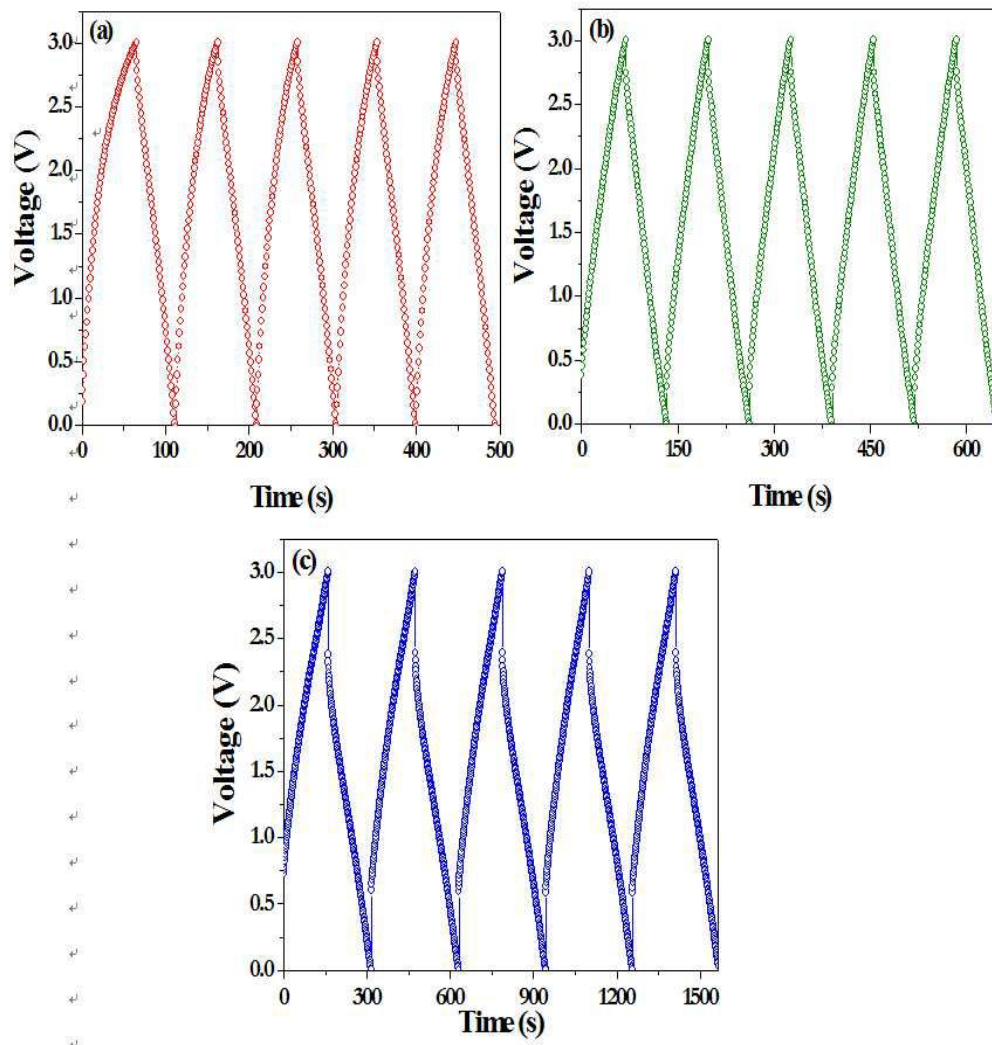
도면5



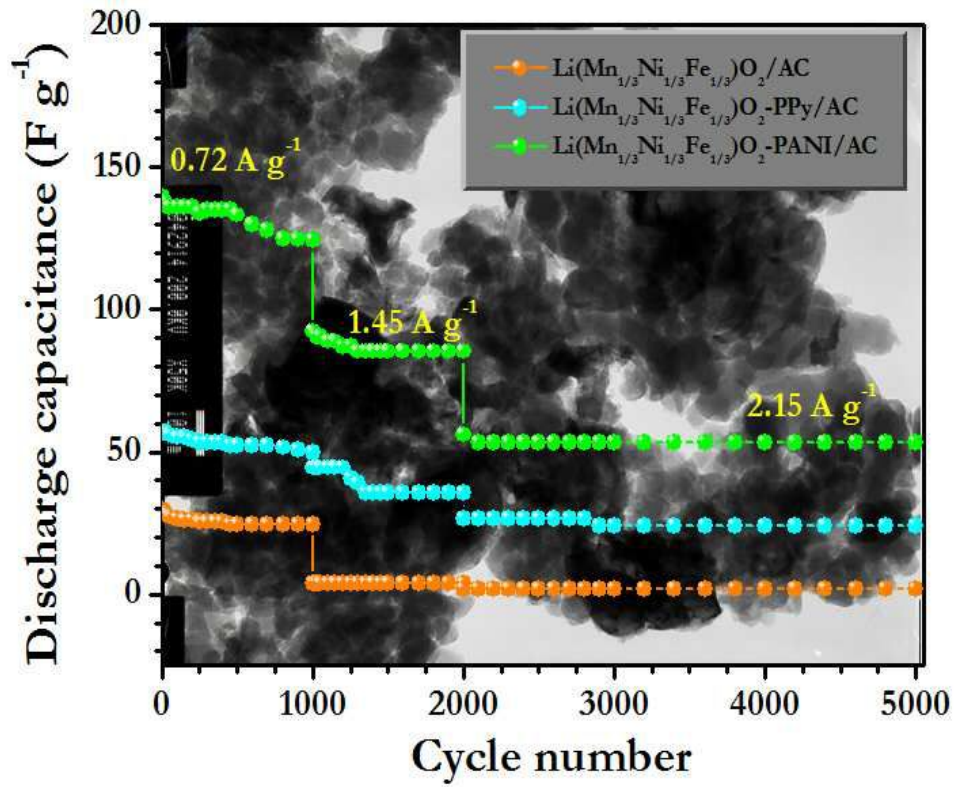
도면6



도면7



도면8



도면9

