(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0094966
(43) 공개일자 2025년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 23/04 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01G 23/04 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0185531
(22) 출원일자 2023년12월19일
심사청구일자 2023년12월19일

(71) 출원인
한국기술교육대학교 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)
(72) 발명자
박수민
충청남도 천안시 동남구 용곡4길 20 용곡마을아이파트 102동 101호
이유진
충청남도 천안시 서북구 봉주로 107 - 6 성거읍, 성거벽산아파트106동 1606호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
조해연

전체 청구항 수 : 총 11 항

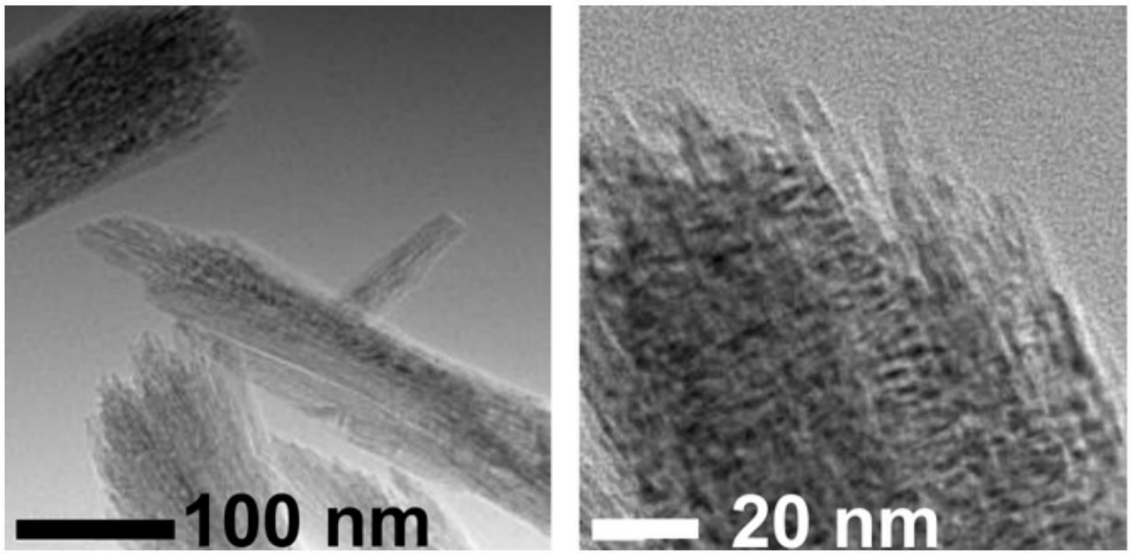
(54) 발명의 명칭 **수소화티타늄산화물, 그 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지용 음극재**

(57) 요 약

본 발명은 $H_2Ti_{12}O_{25}$, 그 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지용 음극재에 관한 것이다. 본 발명의 제조방법으로 제조된 $H_2Ti_{12}O_{25}$을 고전위 이차전지용 음극재로 사용이 가능하다.

본 발명의 실시 예를 따르는 $H_2Ti_{12}O_{25}$의 제조방법은, TiO_2 나노 입자를 고상열처리(solid-staeheat treatment)하여 $Na_2Ti_3O_7$을 준비하는 단계; 상기 $Na_2Ti_3O_7$을 용매와 혼합하여 $H_2Ti_3O_7$을 생성하는 단계 및 상기 $H_2Ti_3O_7$을 분리하고 열처리하는 단계를 포함한다. 일 실시예는 상기 $Na_2Ti_3O_7$을 준비하는 단계 이후에, 열처리한 TiO_2 나노 입자 및 Na_2CO_3의 혼합물을 냉각한 후 다시 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자
이강현
경기도 성남시 분당구 미금로22번길 10 구미동, 무지개마을주공12단지아파트1207동 1905호

김세연
경기도 성남시 분당구 미금로 177,까치마을신원아파트304-601

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345370650
과제번호	LINC3.0-2023-31
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	산학연협력고도화지원
연구과제명	3단계산학연협력선도대학육성사업(LINC3.0)(0.5) '열화 연료전지로부터의 백금 회수 및 재합성 Pt/C 촉매를 이용한 연료전지 제조기술 개발'
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국기술교육대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

TiO_2 나노 입자를 고상열처리(solid-staeheat treatment)하여 $Na_2Ti_3O_7$을 준비하는 단계;

상기 $Na_2Ti_3O_7$을 용매와 혼합하여 $H_2Ti_3O_7$을 생성하는 단계 및

상기 $H_2Ti_3O_7$을 분리하고 열처리하는 단계를 포함하는,

$H_2Ti_{12}O_{25}$의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 $Na_2Ti_3O_7$을 준비하는 단계는 TiO_2 나노 입자를 Na_2CO_3와 혼합하고 열처리하는 것인,

$H_2Ti_{12}O_{25}$의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 TiO_2 나노 입자는 아나타제(anatase), 루타일(rutile) 및 아나타제와 루타일의 혼합상 중 적어도 어느 하나인,

$H_2Ti_{12}O_{25}$의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 TiO_2 나노 입자 및 Na_2CO_3의 함량은 몰비로 TiO_2:Na_2CO_3가 3:1인,

$H_2Ti_{12}O_{25}$의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 $Na_2Ti_3O_7$을 준비하는 단계 이후에, 열처리한 TiO_2 나노 입자 및 Na_2CO_3의 혼합물을 냉각한 후 다시 열처리하는 단계를 더 포함하는,

$H_2Ti_{12}O_{25}$의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 $H_2Ti_3O_7$을 생성하는 단계는 상기 $Na_2Ti_3O_7$ 및 용매의 혼합물을 50 내지 70℃로 가열하는 것인,

$H_2Ti_{12}O_{25}$의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 $H_2Ti_3O_7$을 생성하는 단계에서 상기 용매는 산성인,

$H_2Ti_{12}O_{25}$의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 $H_2Ti_3O_7$을 분리하고 열처리하는 단계에서, 상기 분리는 원심분리 공정에 의하는 것인,

$H_2Ti_{12}O_{25}$의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 $H_2Ti_3O_7$을 분리하고 열처리하는 단계에서, 상기 열처리는 250 내지 270℃에서 수행하는 것인,

$H_2Ti_{12}O_{25}$의 제조방법.

청구항 10

TiO_2 나노 입자를 고상열처리(solid-staeheat treatment)하여 $Na_2Ti_3O_7$을 준비하는 단계;

상기 $Na_2Ti_3O_7$을 용매와 혼합하여 $H_2Ti_3O_7$을 생성하는 단계 및

상기 $H_2Ti_3O_7$을 분리하고 열처리하는 단계에 의해 제조된,

$H_2Ti_{12}O_{25}$.

청구항 11

$H_2Ti_{12}O_{25}$를 포함하고, 상기 $H_2Ti_{12}O_{25}$는,

TiO_2 나노 입자를 고상열처리(solid-staeheat treatment)하여 $Na_2Ti_3O_7$을 준비하는 단계;

상기 $Na_2Ti_3O_7$을 용매와 혼합하여 $H_2Ti_3O_7$을 생성하는 단계 및

상기 $H_2Ti_3O_7$을 분리하고 열처리하는 단계에 의해 제조된,

이차전지용 음극재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수소화티타늄산화물($H_2Ti_{12}O_{25}$), 그 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지용 음극재에 관한 것이다. 본 발명의 제조방법으로 제조된 수소화티타늄산화물($H_2Ti_{12}O_{25}$)을 고전위 이차전지용 음극재로 사용이 가능하다.

배 경 기 술

[0002] 이차전지의 음극재는 전지의 충전 과정에서 리튬 이온을 저장하는 핵심 요소이다. 상기 음극재는 일반적으로 높은 에너지 밀도, 긴 수명, 안정성을 갖추어야 하고, 충전과 방전 과정에서의 효율성도 중요하다. 현재 이차전지에서 널리 사용되는 음극재는 흑연이다. 흑연은 안정적인 구조와 비교적 높은 리튬 이온 저장 능력을 가지고 있지만, 에너지 밀도를 높이는 데 한계가 있다. 또한, 흑연 음극재는 고속 충전에 취약하고, 충전 사이클이 진행됨에 따라 충전 용량이 감소하는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 실리콘, 리튬 금속, 탄소 나노튜브 등 더 높은 에너지 밀도를 가진 재료들이 연구되고 있으나, 이들 재료는 부피 팽창, 제조 비용, 안전성 문제 등

을 해결해야 할 과제를 가지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-1897895호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 이차전지용 음극재로 활용할 수 있는 $H_2Ti_{12}O_{25}$의 제조방법을 제공함을 목적으로 한다.

[0005] 또한, 본 발명은 고전위에서 효율이 우수한 이차전지용 음극재를 제공할 수 있다.

[0006] 또한, 본 발명은 고전위에서도 안정성이 우수하고 발열 현상이 적은 이차전지용 음극재를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 실시 예를 따르는 $H_2Ti_{12}O_{25}$의 제조방법은, TiO_2 나노 입자를 고상열처리(solid-staeheat treatment)하여 $Na_2Ti_3O_7$을 준비하는 단계; 상기 $Na_2Ti_3O_7$을 용매와 혼합하여 $H_2Ti_3O_7$을 생성하는 단계 및 상기 $H_2Ti_3O_7$을 분리하고 열처리하는 단계를 포함한다. 일 실시예는 상기 $Na_2Ti_3O_7$을 준비하는 단계 이후에, 열처리한 TiO_2 나노 입자 및 Na_2CO_3의 혼합물을 냉각한 후 다시 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0008] 상기 $Na_2Ti_3O_7$을 준비하는 단계는 TiO_2 나노 입자를 Na_2CO_3와 혼합하고 열처리하는 것일 수 있다.

[0009] 상기 TiO_2 나노 입자는 아나타제(anatase), 루타일(rutile) 및 아나타제와 루타일의 혼합상 중 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0010] 상기 TiO_2 나노 입자 및 Na_2CO_3의 함량은 몰비로 TiO_2:Na_2CO_3가 3:1일 수 있다.

[0011] 상기 $H_2Ti_3O_7$을 생성하는 단계는 상기 $Na_2Ti_3O_7$ 및 용매의 혼합물을 50 내지 70℃로 가열할 수 있다.

[0012] 상기 $H_2Ti_3O_7$을 생성하는 단계에서 상기 용매는 산성일 수 있다.

[0013] 상기 $H_2Ti_3O_7$을 분리하고 열처리하는 단계에서, 상기 분리는 원심분리 공정에 의할 수 있다.

[0014] 상기 $H_2Ti_3O_7$을 분리하고 열처리하는 단계에서, 상기 열처리는 250 내지 270℃에서 수행할 수 있다.

[0016] 본 발명의 실시 예를 따르는 $H_2Ti_{12}O_{25}$는 앞서 설명한 제조방법에 의해 제조된 것이다.

[0018] 본 발명의 실시 예를 따르는 이차전지용 음극재는 $H_2Ti_{12}O_{25}$를 포함한다. 상기 $H_2Ti_{12}O_{25}$는 앞서 설명한 제조방법에 의해 제조된 것이다.

발명의 효과

[0019] 본 발명은 이차전지용 음극재로 활용할 수 있는 $H_2Ti_{12}O_{25}$의 제조방법을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 고전위에서 효율이 우수한 이차전지용 음극재를 제공할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명은 고전위에서도 안정성이 우수하고 발열 현상이 적은 이차전지용 음극재를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 실시예에서 제조된 $H_2Ti_{12}O_{25}$의 TEM 분석 이미지이다.

도 2는 본 발명의 실시예에서 제조된 $H_2Ti_{12}O_{25}$의 SEM 분석 이미지이다.

도 3은 본 발명의 실시예에서 제조된 $H_2Ti_{12}O_{25}$의 EDS 분석 이미지이다.

도 4는 다양한 전류 밀도(10 내지 1000mA g^{-1})에서 측정한 방전 용량 및 쿨롱 효율(Coulombic efficiency)을 도시한 것이다.

도 5는 첫번째 싸이클에서의 충전/방전 전압을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 다음과 같이 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0025] 본 발명의 실시 예를 따르는 $H_2Ti_{12}O_{25}$의 제조방법은, TiO_2 나노 입자를 고상열처리(solid-staeheat treatment)하여 $Na_2Ti_3O_7$을 준비하는 단계; 상기 $Na_2Ti_3O_7$을 용매와 혼합하여 $H_2Ti_3O_7$을 생성하는 단계 및 상기 $H_2Ti_3O_7$을 분리하고 열처리하는 단계를 포함한다. 일 실시예는 상기 $Na_2Ti_3O_7$을 준비하는 단계 이후에, 열처리한 TiO_2 나노 입자 및 Na_2CO_3의 혼합물을 냉각한 후 다시 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0027] 상기 $Na_2Ti_3O_7$을 준비하는 단계는 TiO_2 나노 입자를 Na_2CO_3와 혼합하고 열처리하는 것일 수 있다.

[0028] 상기 TiO_2 나노 입자는 아나타제(anatase), 루타일(rutile) 및 아나타제와 루타일의 혼합상 중 적어도 어느 하나일 수 있으며, 평균 입경이 수십 nm인 것일 수 있다. 상기 Na_2CO_3은 분말상일 수 있다.

[0029] 본 단계에서 상기 TiO_2 나노 입자 및 Na_2CO_3의 함량은 몰비로 TiO_2:Na_2CO_3가 3:1일 수 있다.

[0030] 본 단계는 상기 TiO_2 나노 입자 및 Na_2CO_3를 고상열처리(solid-staeheat treatment)하여 수행할 수 있다. 일 실시예는 공기 중에서 상기 TiO_2 나노 입자 및 Na_2CO_3를 500℃ 이상, 바람직하게는 750 내지 850℃에서 가열할 수 있으며, 15 내지25시간 동안 수행할 수 있다.

[0031] 일 실시예는 상기 고상열처리 전에 상기 TiO_2 나노 입자 및 Na_2CO_3를 분쇄하는 단계를 수행할 수 있다. 이를 통해 나노 크기의 $H_2Ti_{12}O_{25}$를 제조할 수 있다.

[0033] 일 실시예는 상기 $Na_2Ti_3O_7$을 준비하는 단계 이후에, 열처리한 TiO_2 나노 입자 및 Na_2CO_3의 혼합물을 냉각한 후 2차 고상열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 2차 고상열처리를 통해 가열되어 $Na_2Ti_3O_7$가 생성된 혼합물을 상온(20 내지 30℃)까지 냉각한 후 이를 500℃ 이상, 바람직하게는 750 내지 850℃에서 가열할 수 있으며, 15 내지 25시간 동안 열처리할 수 있다. 이를 통해 $Na_2Ti_3O_7$를 보다 효과적으로 생성할 수 있다. 일 실시예는 상기 2차 고상열처리 전에 상기 냉각한 혼합물을 분쇄하는 단계를 수행할 수 있다. 이를 통해 나노 크기의 $H_2Ti_{12}O_{25}$를 제조할 수 있다.

[0035] 다음으로 상기 $Na_2Ti_3O_7$의 Na^+를 H^+와 이온 교환하여 $H_2Ti_3O_7$을 생성하는 단계를 수행할 수 있다. 본 단계는 상기

$Na_2Ti_3O_7$ 및 용매를 혼합하고 가열 및 교반하여 수행할 수 있다.

[0036] 일 실시예에서 본 단계는 상기 $Na_2Ti_3O_7$ 및 용매의 혼합물을 50 내지 70℃로 가열할 수 있으며, 4 내지 6일 동안 수행할 수 있다.

[0037] 상기 용매는 산성일 수 있다. 일 실시예에서 상기 용매는 탈이온수 및 HCl을 혼합한 것일 수 있다.

[0039] 다음으로 상기 $H_2Ti_3O_7$을 분리하고 열처리하는 단계를 수행한다.

[0040] 상기 분리는 원심분리 공정에 의할 수 있다. 원심분리를 통해 용매와 $H_2Ti_3O_7$를 분리하고, 분리된 $H_2Ti_3O_7$를 물과 에탄올로 세척한 후 70℃에서 건조할 수 있다. 본 단계를 통해 $H_2Ti_3O_7$를 얻을 수 있다.

[0041] 상기 열처리는 250 내지 270℃에서 4 내지 6시간 동안 수행할 수 있다. 본 단계를 통해 $H_2Ti_{12}O_{25}$를 얻을 수 있다.

[0043] 본 발명의 실시 예를 따르는 $H_2Ti_{12}O_{25}$는 앞서 설명한 제조방법에 의해 제조된 것이다. 상기 $H_2Ti_{12}O_{25}$는 나노 크기의 입자로서, 도 2와 같이 다수의 나노 막대가 뭉쳐진 형상일 수 있다.

[0045] 본 발명의 실시 예를 따르는 이차전지용 음극재는 $H_2Ti_{12}O_{25}$를 포함한다. 상기 $H_2Ti_{12}O_{25}$는 앞서 설명한 제조방법에 의해 제조된 것이다.

[0047] 실시예: $H_2Ti_{12}O_{25}$의 제조

[0048] 아나타제(COTIOX KA-100, Cosmo Chemical 사), 루타일(Titanium(IV) oxide, rutile, Aldrich 사) 및 아나타제와 루타일의 혼합상(Aeroxide TiO_2 P 25, Evonik 사)가 동일한 중량비로 혼합된 TiO_2 나노 입자 1.2g 및 Na_2CO_3 (≥99.0%, Sigma-Aldrich 사) 0.53g을 혼합하였다. 이 혼합물을 분쇄한 후 공기 중에서 800℃로 20시간 동안 가열하였다. 가열된 혼합물을 상온으로 냉각한 후 다시 분쇄하였으며, 공기 중에서 800℃로 20시간 동안 가열하였다. 다음으로, 상기 혼합물($Na_2Ti_3O_7$) 0.75g을 0.1M HCl인 용액 200ml에 넣고 60℃에서 5일 동안 교반하였다. 교반을 완료한 후 원심분리하여 생성물($H_2Ti_3O_7$)을 수득하고 물과 에탄올로 2회 세척한 후 70℃에서 건조하였다. 건조한 생성물을 260℃에서 5시간 동안 열처리하여 $H_2Ti_{12}O_{25}$를 생성하였다.

[0050] 실험예: TEM, SEM 및 EDS 촬영

[0051] 실시예에서 제조된 $H_2Ti_{12}O_{25}$를 TEM, SEM 및 EDS 촬영하였으며, 그 결과를 각각 도 1 내지 도 3에 표시하였다. $H_2Ti_{12}O_{25}$는 다수의 막대가 모여있는 묶음을 가지며, 각각의 막대의 직경은 3 내지 4nm였다. 또한, 상기 묶음의 직경은 50 내지 100nm이고 길이는 250 내지 350nm였다. 도 3을 참조하면, 실시예는 주로 원소 Ti 및 O로 이루어져 있으며, Na나 C와 같은 원소는 관찰되지 않았다.

[0053] 제조예: 코인셀의 제조

[0054] 전기화학적 특성을 측정하기 위해 실시예인 $H_2Ti_{12}O_{25}$를 음극재로 하여 코인셀을 제조하였다. 상대전극은 리튬 포일을 사용하였고, 분리막은 미세 다공성 폴리프로필렌을 사용하였다. 작업전극은 실시예에서 제조한 $H_2Ti_{12}O_{25}$, 전도성 탄소(Super P) 및 폴리미닐리덴 디플루오라이드 바인더를 중량비로 8:1:1로 혼합하여 제조하였다. 이를 Ar로 채워진 글로브박스에서 조립하여 코인셀을 제조하였다.

[0056] 실험예: 정전류 충전/방전 분석(Galvanostatic charge/discharge analyses)

[0057] 본 분석은 30℃에서 자동 배터리 사이클러(WBCS3000, WonaTech)를 사용하여 수행하였다.

[0058] 도 4는 다양한 전류 밀도(10 내지 1000mA g^{-1})에서 측정한 방전 용량 및 쿨롱 효율(Coulombic efficiency)을 도시한 것이다. 실시예를 작업전극으로 사용한 코인셀(n-HTO)에서 10 내지 1000mA g^{-1}의 전류 밀도에서는 거의 100%에 가까운 쿨롱 효율을 보였으며, 138 내지 230mAh g^{-1}의 방전 용량을 보였다. 이는 마이크로 크기의 $H_2Ti_{12}O_{25}$를 작업전극으로 사용한 코인셀(μ-HTO)에 비하여 우수한 성능을 보임을 확인하였다.

[0060] 실험예: 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 및 순환전압전류법(CV) 측정

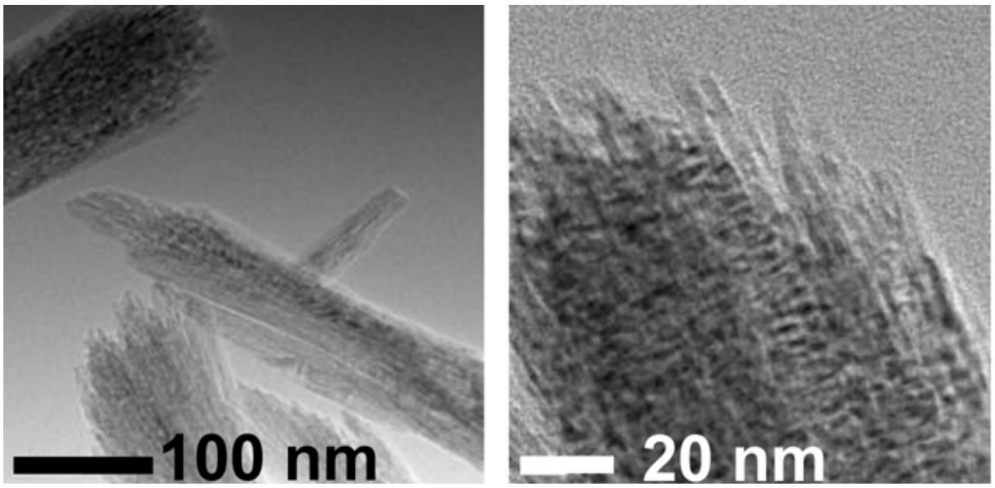
[0061] 본 분석은 컴퓨터 제어 전위차계(ZIVE SP2, WonaTech)를 사용하여 수행하였다. 30회 충전/방전 주기 후에 E=1.58V에서 측정하였다. 주파수 범위는 5 mV 진폭의AC에서 100 mHz 내지 100 kHz였다.

[0062] 도 5는 첫번째 싸이클에서의 충전/방전 전압을 도시한 것이다. 도 5에서 충전시 저장된 Li 중 일부가 방전시에도 작업 전극에 잔존함을 알 수 있다. 이는 충전 과정에서 $H_2Ti_{12}O_{25}$의 H^+가 Li^+로 치환하는 것을 의미하며, 본 발명에서 specific capacity가 높은 이유를 설명한다.

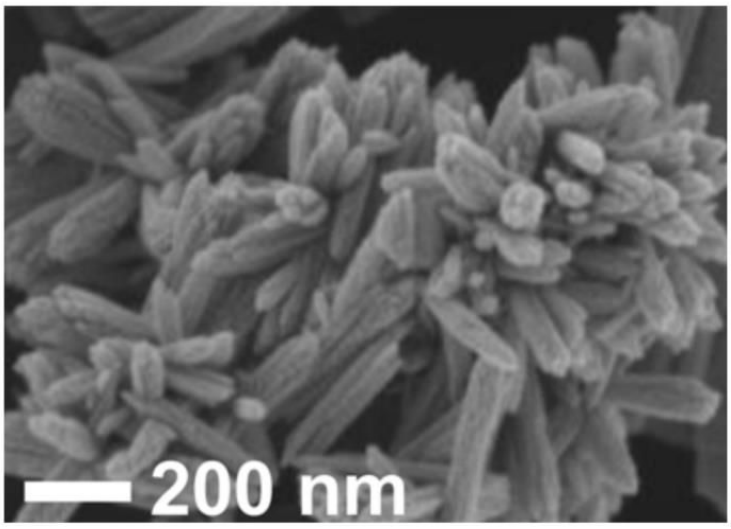
[0064] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 해당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

도면

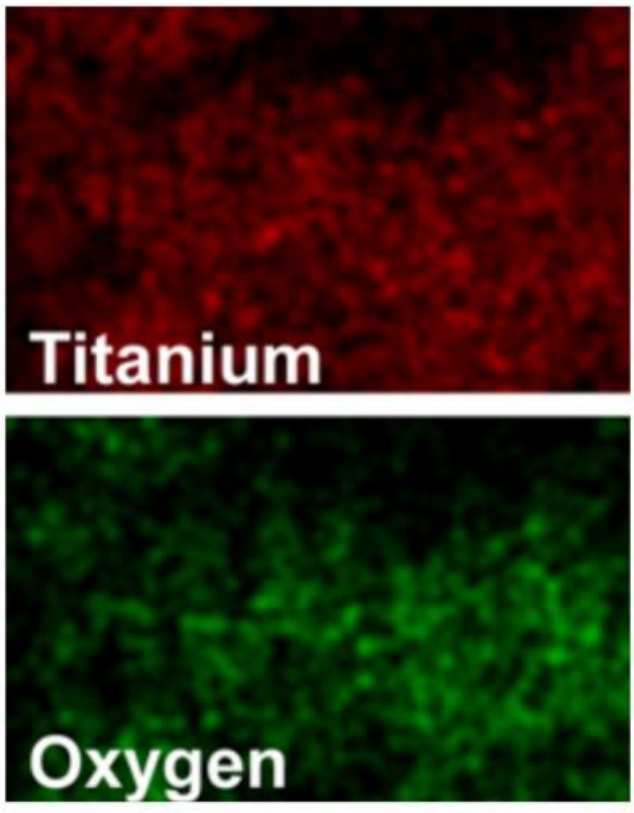
도면1



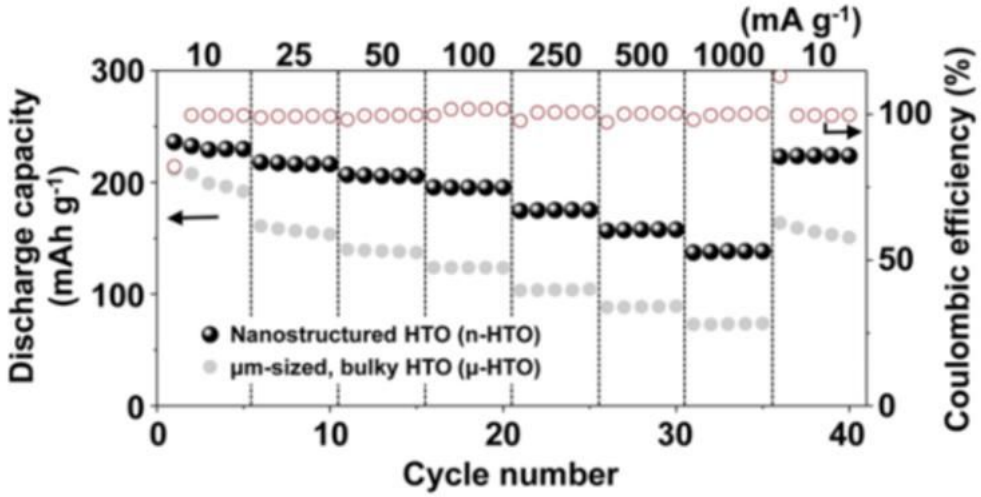
도면2



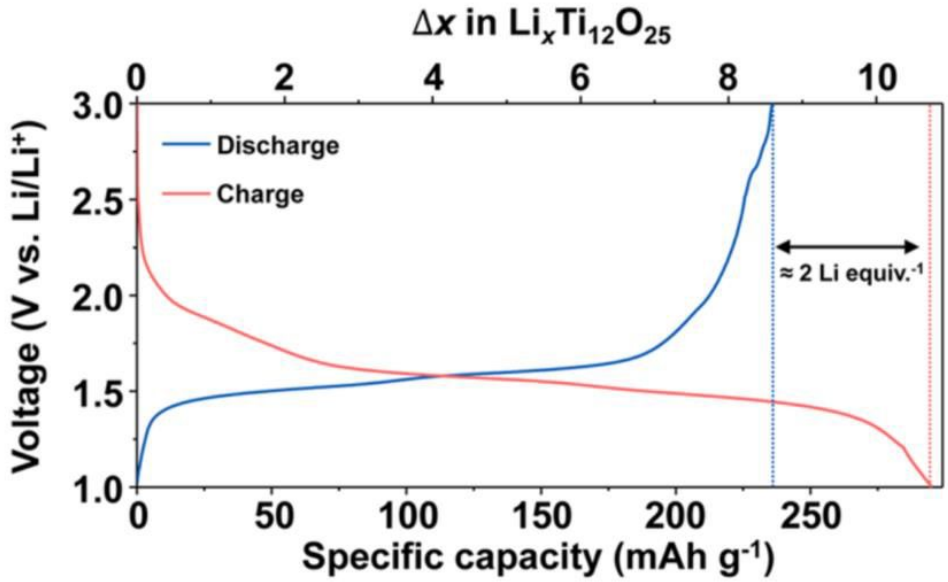
도면3



도면4


(mA g-1)
10 25 50 100 250 500 1000 10
Discharge capacity (mAh g-1)
Coulombic efficiency (%)
Nanostructured HTO (n-HTO)
μm-sized, bulky HTO (μ-HTO)
Cycle number

도면5


Δx in LixTi12O25
Discharge
Charge
≈ 2 Li equiv.-1
Voltage (V vs. Li/Li+)
Specific capacity (mAh g-1)