(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0000994
(43) 공개일자 2015년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/583* (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0073498
(22) 출원일자 2013년06월26일
심사청구일자 2013년06월26일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
명승택
서울 광진구 능동로 209, 광개토관 626호 (군자동, 세종대학교)
김기태
서울 광진구 능동로 209, 광개토관 706호 (군자동, 세종대학교)
(74) 대리인
특허법인이상

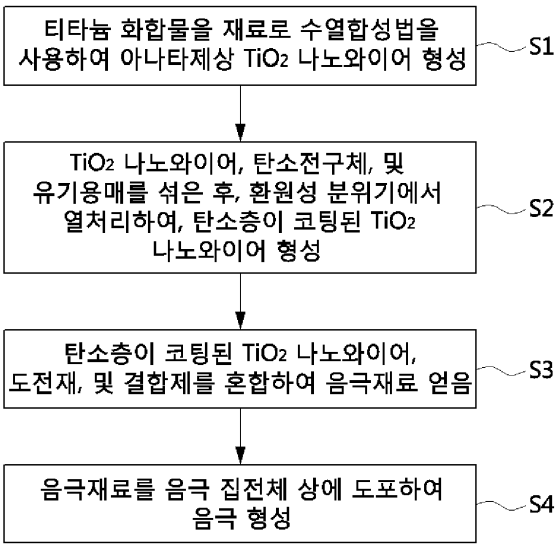
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **나트륨 이차전지용 음극 재료 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지**

(57) 요 약

나트륨 이차 전지용 음극 재료 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지를 제공한다. 음극 재료는 아나타제 상을 갖는 TiO_2인 음극활물질과 상기 음극활물질의 표면상에 코팅된 탄소층을 구비한다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345175006
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 일반연구자지원사업
연구과제명 나트륨 이온전지용 음극활물질 TIO2 나노로드의 개발
기 여 율 1/1
주관기관 세종대학교 산학협력단
연구기간 2012.09.01 ~ 2013.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

아나타제상을 갖는 TiO_2인 음극활물질; 및

상기 음극활물질의 표면 상에 코팅된 탄소층을 포함하는 나트륨 이차 전지용 음극 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 음극활물질은 TiO_2 나노와이어인 나트륨 이차 전지용 음극 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소층은 0.1내지 100㎚ 의 두께를 갖는 나트륨 이차 전지용 음극 재료.

청구항 4

티타늄 화합물을 재료로 수열합성법을 사용하여 아나타제상을 갖는 TiO_2를 형성하는 단계; 및

TiO_2와 탄소전구체의 혼합물을 환원성 분위기에서 열처리하여 TiO_2 상에 탄소층을 코팅하는 단계를 포함하는 나트륨 이차 전지의 음극 재료 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 탄소전구체는 피치(pitch)인 나트륨 이차 전지의 음극 재료 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 열처리는 200 내지 1200도에서 수행하는 나트륨 이차 전지의 음극 재료 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

TiO_2를 형성하는 단계는

티타늄 화합물과 나트륨 화합물을 재료로 수열합성법을 실시하여 $Na_2Ti_3O_7$를 형성하는 단계;

$Na_2Ti_3O_7$를 양성자성 용매에 분산시켜 Na를 H로 이온교환하여 $H_2Ti_3O_7$를 형성하는 단계; 및

$H_2Ti_3O_7$를 열처리하여 TiO_2를 형성하는 단계를 포함하는 나트륨 이차 전지의 음극 재료 제조방법.

청구항 8

아나타제상을 갖는 TiO_2인 음극활물질 및 이의 표면상에 코팅된 탄소층을 함유하는 음극 재료를 포함하는 음극;

Na를 함유하는 복합금속산화물을 함유하는 양극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 나트륨 이차전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 TiO_2는 나노와이어의 형태를 갖는 나트륨 이차전지.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 음극활물질의 표면 상에 코팅된 탄소층은 0.1내지 100nm 의 두께를 갖는 나트륨 이차전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로 구체적으로는 나트륨 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이차전지는 방전뿐 아니라 충전이 가능하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말한다. 이차전지 중 대표적인 리튬 이차전지는 양극활물질에 포함된 리튬이온이 전해질을 거쳐 음극으로 이동한 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되며(충전), 이 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되었던 리튬 이온이 다시 양극으로 되돌아가는(방전) 원리를 통해 작동한다. 이러한 리튬 이차전지는 현재 상용화되어 휴대전화, 노트북 컴퓨터 등의 소형 전원으로 사용되고 있으며, 하이브리드 자동차 등의 대형 전원으로도 사용가능할 것으로 예측되고 있어, 그 수요가 증대될 것으로 예상된다.

[0003] 그러나, 리튬 이차전지는 리튬 등의 희소금속원소를 사용하고 있어, 수요증대에 부응하지 못할 염려가 있다. 이에 따라, 공급량이 풍부고 값싼 나트륨을 사용하는 나트륨 이차전지에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0004] 나트륨 이차전지에서도 리튬 이차전지에서와 마찬가지로 흑연과 같은 탄소재료를 음극활물질로 사용하고 있다. 그러나, 이러한 탄소재료는 리튬 이온에 비해 큰 나트륨 이온의 삽입 또는 탈삽입이 어려워, 나트륨 이차전지에서 음극활물질로 사용되기에는 부족한 면이 있다. 따라서, 나트륨 이차전지에 적합한 음극활물질에 대한 연구가 진행되고 있다(대한민국 공개특허 제2010-0113479호 참고).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 현재까지 개발된 나트륨 이차전지의 음극 재료들은 여전히 방전용량유지율 및 속도특성 개선이 필요한 것으로 알려져 있다.

[0006] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 방전용량유지특성 및 속도특성이 개선된 나트륨 이차전지용 음극재료 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 나트륨 이차 전지용 음극 재료를 제공한다. 상기 음극 재료는 아나타제 상을 갖는 TiO_2인 음극활물질과 상기 음극활물질의 표면 상에 코팅된 탄소층을 포함한다.

[0008] 상기 음극활물질은 TiO_2 나노와이어일 수 있고, 상기 탄소층은 0.1 내지 100 nm 의 두께를 가질 수 있다.

[0009] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 나트륨 이차 전지용 음극 재료 제조방법을 제공한다. 먼저, 티타늄 화합물을 재료로 수열합성법을 사용하여 아나타제상을 갖는 TiO_2를 형성한다. TiO_2와 탄소전구체의 혼합물을 환원성 분위기에서 열처리하여 TiO_2 상에 탄소층을 코팅한다.

[0010] 상기 탄소전구체는 피치(pitch)일 수 있다. 상기 열처리는 약 200 내지 1200도 에서 수행할 수 있다.

[0011] 상기 TiO_2는, 티타늄 화합물과 나트륨 화합물을 재료로 수열합성법을 실시하여 $Na_2Ti_3O_7$를 형성하고, $Na_2Ti_3O_7$를 양성자성 용매에 분산시켜 Na를 H로 이온교환하여 $H_2Ti_3O_7$를 형성한 후, $H_2Ti_3O_7$를 열처리하여 형성할 수 있다.

[0012] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 나트륨 이차 전지를 제공한다. 나트륨 이차 전지는 아나타제 상을 갖는 TiO_2인 음극활물질 및 이의 표면상에 코팅된 탄소층을 함유하는 음극 재료를 포함하는 음극과 Na를 함유하는 복합금속산화물을 함유하는 양극을 구비한다. 상기 양극과 상기 음극 사이에 전해질이 배치된다. 상기 TiO_2는 나노와이어의 형태를 가질 수 있다. 상기 음극활물질의 표면 상에 코팅된 탄소층은 0.1 내지 100nm 의 두께를 가질 수 있다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 충방전 과정에서 안정한 결정구조를 유지할 수 있는 음극활물질을 사용하고 또한 이 음극활물질의 표면상에 탄소층을 균일하게 코팅함으로써, 음극활물질의 결정구조를 더욱 안정화시킴과 동시에 전도성을 향상시킬 수 있다. 그 결과, 이차 전지의 방전용량 유지특성 및 속도 특성이 개선될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 음극을 제조하는 방법을 나타낸 플로우챠트이다.

도 2는 제조예 2에 따른 탄소코팅된 TiO_2 나노와이어와 제조예 1에 따른 TiO_2 나노와이어의 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 3a 및 도 3b는 제조예 2에 따른 탄소코팅된 TiO_2 나노와이어와 제조예 1에 따른 TiO_2 나노와이어를 각각 촬영한 사진들이다.

도 4a 및 도 4b는 제조예 2에 따른 탄소코팅된 TiO_2 나노와이어와 제조예 1에 따른 TiO_2 나노와이어를 각각 촬영한 SEM 사진들이다.

도 5a 및 도 5b는 제조예 2에 따른 탄소코팅된 TiO_2 나노와이어와 제조예 1에 따른 TiO_2 나노와이어를 각각 촬영한 TEM 사진들이다.

도 6a 및 도 6b는 제조예 4에 따른 반전지와 제조예 3에 따른 반전지의 충방전 특성을 각각 나타낸 그래프들이다.

도 7a 및 도 7b는 제조예 4에 따른 반전지와 제조예 3에 따른 반전지의 율(rate) 특성을 각각 나타낸 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0016] 본 명세서에서, 어떤 층이 다른 층 "상"에 위치한다고 함은 이들 층들이 직접적으로 접해있는 것 뿐 아니라 이들 층들 사이에 또 다른 층(들)이 위치하는 것을 의미한다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지는 나트륨이 삽입 및 탈삽입될 수 있는 음극활물질과 이의 표면상에 코팅된 탄소층을 포함하는 음극재료를 함유하는 음극, 양극활물질을 함유하는 양극, 및 이들 사이에 위치하는 전해질을 구비한다.

[0018] <음극>

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극활물질은 TiO_2일 수 있다. TiO_2는 아나타제 상일 수 있다. TiO_2는 자원이 풍부하여 원가가 낮고 무독성이며 음극활물질로 활용시 높은 용량과 낮은 작동전압을 구현할 수 있다. 이러한 TiO_2의 여러 상들(Brookite, Rutile, Anatase, TiO_2(B))중 아나타제 상은 리튬 이온이 반복적인 삽입/탈리되는 경우에도 안정적인 구조를 계속 유지할 수 있다.

[0020] TiO_2는 나노와이어의 형태를 가질 수 있는데, TiO_2는 나노와이어는 다른 입자 형태를 갖는 TiO_2에 비해 전해질과의 접촉 비표면적이 커서 나트륨 이온의 확산 속도가 향상될 수 있다. 본 발명에서 나노와이어는 직경이 나노미터 스케일을 가지며, 직경에 비해 길이가 긴 형태를 갖는다. 따라서, 나노와이어에는 나노로드 및 나노튜브도 포함될 수 있다.

[0021] 상기 TiO_2 나노와이어 상에 균일하게 코팅된 탄소층이 위치한다. 이 경우, 전기전도도가 더욱 향상될 수 있어 급속 충방전 특성이 향상될 수 있다. 탄소층은 약 0.1 내지 100nm 의 균일한 두께를 가질 수 있다.

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 음극을 제조하는 방법을 나타낸 플로우챠트이다.

[0023] 먼저, 티타늄 화합물을 재료로 수열합성법을 사용하여 아나타제상 TiO_2 나노와이어를 형성한다(S1). 구체적으로, 티타늄 화합물과 나트륨 화합물을 재료로 수열합성법을 사용하여 $Na_2Ti_3O_7$ 나노와이어를 형성한 후, 이를 염산 등의 양성자성 용매에 분산시켜 Na를 H로 이온교환 한다. 그 결과, $H_2Ti_3O_7$ 나노와이어를 형성한다. $H_2Ti_3O_7$ 나노와이어를 공기 중에서 열처리하여 아나타제 상 TiO_2 나노와이어를 형성한다. 수열합성은 약 160 내지 190도의 온도에서 10 내지 96시간 실시할 수 있다.

[0024] 이 때, 티타늄 화합물은 티타늄 염, 티타늄 산화물, 또는 티타늄 수산화물일 수 있고, 나트륨 화합물은 나트륨 염 또는 나트륨 수산화물일 수 있다.

[0025] TiO_2 나노와이어, 탄소전구체, 및 유기용매를 섞은 후, 환원성 분위기에서 열처리하여, 탄소층이 코팅된 TiO_2 나노와이어를 얻는다(S2). 구체적으로, 탄소전구체를 약 0.001 내지 50wt%로 함유하는 유기용매 내에 음극활물질인 TiO_2 나노와이어를 넣을 수 있다. 탄소전구체는 피치, 또는 탄화수소계 물질 예를 들어, 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리비닐 피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone), 아스코르브산(ascorbic acid), 카르복실산(carboxylic acid), 아디프산(adipic acid), 말산(malic acid), 시트르산(citric acid), 아세트산(acetic acid), 글루코오스(glucose), 또는 수크로오스(sucrose)일 수 있다. 환원성 분위기는 불활성 기체 분위기 또는 수소 분위기일 수 있다. 또한, 열처리 온도는 약 200 내지 1200도, 구체적으로 약 600 내지 800도일 수 있다. 유기용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)일 수 있다.

[0026] 음극활물질을 형성하는 과정에서 금속산화물과 탄소재료를 섞어 탄소층이 코팅된 음극활물질을 얻을 수도 있다. 그러나, 이 경우 금속산화물이 반응하여 음극활물질의 결정상을 형성하는 과정에서 탄소재료가 존재함에 따라, 이 과정을 통해 형성된 음극활물질은 양호하지 않은 결정상을 가질 수 있다. 다시 말해서, 단일의 결정상을 가지기 어려울 수 있다. 또한, 음극활물질 상에 균일한 탄소층을 형성하기 어렵다. 그러나, 본 실시예에서는 (단일의) 결정상을 갖는 음극활물질을 미리 얻은 후 탄소층을 코팅함으로써, 음극활물질의 (단일의) 결정상을 양호한 상태로 유지함과 동시에 균일한 탄소층을 얻을 수 있다.

[0027] 탄소층이 코팅된 TiO_2 나노와이어, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 음극재료를 얻을 수 있다(S3). 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그라핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0028] 음극재료를 음극 집전체 상에 도포하여 음극을 형성할 수 있다(S4). 음극 집전체는 Al, Ni, 구리, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 음극재료를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥시드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0029] <양극>

[0030] 양극활물질은 Na^+의 삽입 및 탈리가 가능하고 높은 작동전압을 나타내는 금속산화물, 금속불화물, 금속산불화물, 금속 등을 사용하여 형성할 수 있다. 구체적으로, 양극활물질은 Na를 함유하는 복합금속산화물 일 예로서, $NaFeO_2$, $NaNiO_2$, $NaCoO_2$, $NaMnO_2$ 일 수 있다.

[0031] 양극활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 양극재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그라핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0032] 양극재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 구리, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 양극재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥시드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0033] <전해질>

[0034] 전해질은 $NaClO_4$, $NaPF_6$, $NaAsF_6$, $NaSbF_6$, $NaBF_4$, $NaCF_3SO_3$, $NaN(SO_2CF_3)_2$, 저급 지방족 카르복실산나트륨염, $NaAlCl_4$ 등일 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 이들 중에서도 불소를 포함하는 전해질을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 전해질을 유기 용매에 용해시켜 비수전해액으로서 이용할 수 있다. 유기 용매로는, 예를 들면 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 이소프로필메틸카르보네이트, 비닐렌카르보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카르보네이트류; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸, γ-부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술포란, 디메틸술폭시드, 1,3-프로판술톤 등의 황 함유 화합물; 또는 상기한 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다.

[0035] 이와는 달리, 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 고체 전해질로은 폴리에틸렌옥시드계의 고분자 화합물, 폴리오르가노실록산쇄 또는 폴리옥시알킬렌쇄 중 적어도 1종 이상을 포함하는 고분자 화합물 등의 유기계 고체 전해질일 수 있다. 또한, 고분자 화합물에 비수전해액을 담지한, 이른바 겔 타입의 전해질을 이용할 수도 있다. 한편, Na_2S-SiS_2, Na_2S-GeS_2, $NaTi_2(PO_4)_3$, $NaFe_2(PO_4)_3$, $Na_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_2(PO_4)$, $Fe_2(MoO_4)_3$ 등의 무기계 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 이들 고체 전해질을 이용하여 나트륨 이차 전지의 안전성을 보다 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 고체 전해질이 후술하는 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[0036] <세퍼레이터>

[0037] 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 재료일 수 있다. 세퍼레이터의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 세퍼레이터의 두께는, 일반적으로 5 내지 200 ㎛ 정도일 수 있고, 더 구체적으로는 5 내지 40 ㎛일 수 있다.

[0038] <나트륨 이차 전지의 제조 방법>

[0039] 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수

납하고, 전극군에 비수전해액을 함침시킴으로써 나트륨 이차 전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 양극, 고체 전해질, 및 음극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 나트륨 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0040] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0041] [실험예들; Examples]

[0042] **제조예 1: 아나타제 TiO_2 나노와이어 제조**

[0043] 티타늄산화물(TiO_2)과 수산화나트륨(NaOH)을 증류수와 함께 테플론-코팅된 오토클레이브(Teflon-lined autoclave)에 넣고 170℃에서 11시간 동안 수열합성을 실시하였다. 합성 종료 후 생성된 침전물($Na_2Ti_3O_7$ 나노와이어)을 증류수로 수 회 세척하여 중성화시킨 후, 염산에 분산시켜 수소와 나트륨 이온의 교환을 실시하였다. 이온교환이 완료된 침전물($H_2Ti_3O_7$)을 80℃의 오븐에서 건조시켰다. 건조가 완료된 샘플($H_2Ti_3O_7$ 나노와이어)을 공기 중 600℃에서 열처리하여 아나타제 상의 TiO_2 나노와이어 분말을 얻었다.

[0044] **제조예 2: 탄소코팅된 TiO_2 나노와이어 제조**

[0045] 제조예 1에서 제조된 TiO_2 나노와이어를 피치 5wt%을 함유한 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 넣어주었다. 그 후, 하루 정도 건조시켜 NMP를 제거한다. NMP가 제거된 TiO_2 나노와이어를 아르곤 분위기에서 열처리하여 피치를 탄화시켜 TiO_2 나노와이어의 표면 상에 카본을 코팅하였다. 열처리 온도는 700도였다. 모든 과정에서 얻어진 분말은 수분과의 접촉을 피하기 위하여 글러브 박스에서 보관되었다.

[0046] **제조예 3: TiO_2 나노와이어를 사용한 음극 및 반전지 제조**

[0047] 제조예 1에서 제조된 TiO_2 나노와이어, 도전제(super-p, ketjen black), 및 결합제(PVDF)를 유기 용매(NMP) 내에서 혼합한 후, 구리 집전체 상에 코팅한 후 프레스하여 음극을 형성하였다.

[0048] 이 후, 금속 나트륨인 양극, 전해질 $NaClO_4$와 유기용매 프로필렌카보네이트를 함유하는 비수전해액을 사용하여 반전지를 제조하였다.

[0049] **제조예 4: 탄소코팅된 TiO_2 나노와이어를 사용한 양극 제조**

[0050] 제조예 1에서 제조된 TiO_2 나노와이어 대신 제조예 2에서 제조된 탄소코팅된 TiO_2 나노와이어를 사용한 것을 제외하고는 제조예 3과 동일한 방법을 사용하여 음극 및 반전지를 제조하였다.

[0051] 도 2는 제조예 2에 따른 탄소코팅된 TiO_2 나노와이어와 제조예 1에 따른 TiO_2 나노와이어의 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.

[0052] 도 2를 참조하면, 탄소코팅된 TiO_2 나노와이어 역시 탄소코팅되지 않은 TiO_2 나노와이어와 동일한 결정구조 즉, 아나타제 상을 갖는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터, 제조예 1에 따른 TiO_2 나노와이어는 아나타제 상을 가지며, 탄소코팅층은 결정구조를 갖지 않는 것을 알 수 있다.

[0053] 도 3a 및 도 3b는 제조예 2에 따른 탄소코팅된 TiO_2 나노와이어와 제조예 1에 따른 TiO_2 나노와이어를 각각 촬영한 사진들이다.

[0054] 3a 및 도 3b를 참조하면 탄소코팅되지 않은 TiO_2 나노와이어 분말은 흰색을 띄는 반면 탄소코팅된 TiO_2 나노와이어 분말은 검정색을 띄는 것을 알 수 있다.

[0055] 도 4a 및 도 4b는 제조예 2에 따른 탄소코팅된 TiO_2 나노와이어와 제조예 1에 따른 TiO_2 나노와이어를 각각 촬영한 SEM 사진들이고, 도 5a 및 도 5b는 제조예 2에 따른 탄소코팅된 TiO_2 나노와이어와 제조예 1에 따른 TiO_2 나노와이어를 각각 촬영한 TEM 사진들이다.

[0056] 도 4a, 도 4b, 도 5a, 및 도 5b를 참조하면, TiO_2 나노와이어는 나노로드의 형태를 가지며, 탄소코팅된 TiO_2 나노와이어는 약 5 내지 10nm로 균일한 두께를 갖는 탄소코팅층을 갖는 것을 알 수 있다.

[0057] 도 6a 및 도 6b는 제조예 4에 따른 반전지와 제조예 3에 따른 반전지의 충방전 특성을 각각 나타낸 그래프들이다. 이 때, 충전은 3.0V까지 $10mAg^{-1}$로 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도로 정전류 방전을 0V까지 행하였다. 충방전은 총 50 사이클 진행하였다.

[0058] 도 6a 및 도 6b를 참조하면, 탄소코팅된 TiO_2 나노와이어를 사용하여 형성한 음극(도 6a)은 총 50회의 충방전 사이클을 진행하였을 때, 탄소코팅되지 않은 TiO_2 나노와이어를 사용하여 형성한 음극(도 6b)에 비해 상대적으로 충전용량의 변화량이 크지 않은 것을 알 수 있다. 이는 탄소코팅된 TiO_2 나노와이어를 사용하여 형성한 음극이 상대적으로 균일한 충방전 특성을 나타냄을 의미한다.

[0059] 도 7a 및 도 7b는 제조예 4에 따른 반전지와 제조예 3에 따른 반전지의 율(rate) 특성을 각각 나타낸 그래프들이다. 이 때, 충전은 3.0V까지 C-rate를 달리하면서 정전류 충전을 행하였고, 각 사이클에서 방전은 $10mAg^{-1}$로 정전류 방전을 0V까지 행하였다.

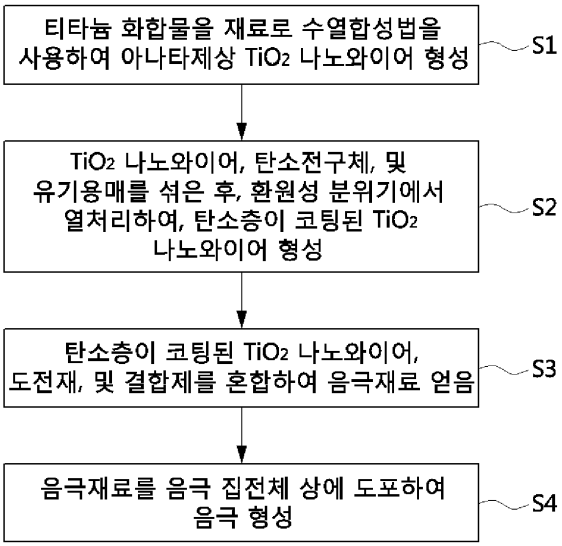
[0060] 도 7a 및 도 7b를 참조하면, 총 32회의 사이클을 진행함에 있어 방전 특성은 거의 균일하게 유지됨을 알 수 있다. 다만, 충전특성은 충방전 속도가 높아지면서 다소 열화되는 것으로 보이지만, 탄소코팅된 TiO_2 나노와이어를 사용하여 형성한 음극(도 7a)은 탄소코팅되지 않은 TiO_2 나노와이어를 사용하여 형성한 음극(도 7b)에 비해 상대적으로 우수한 율특성을 타나냄을 알 수 있다.

[0061] 이와 같이, 충전용량 유지특성 및 속도 특성의 개선은 안정적인 결정구조를 갖는 TiO_2 나노와이어를 음극활물질로 사용하고 또한 이 음극활물질의 표면 상에 탄소층을 균일하게 코팅함으로써, 음극활물질의 결정구조를 더욱 안정화시킴과 동시에 전도성을 향상시킴에 따른 결과라고 사료된다.

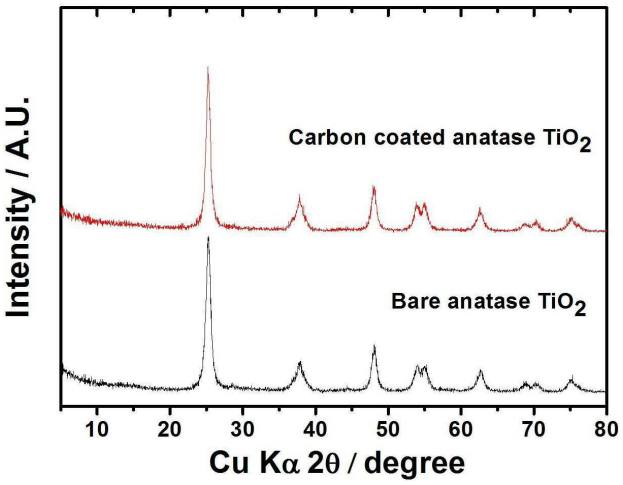
[0062] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

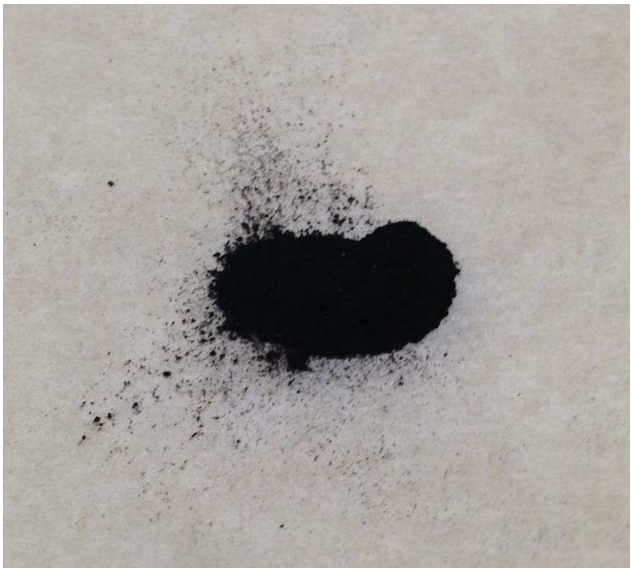
도면1


티타늄 화합물을 재료로 수열합성법을 사용하여 아나타제상 TiO2 나노와이어 형성
S1
TiO2 나노와이어, 탄소전구체, 및 유기용매를 섞은 후, 환원성 분위기에서 열처리하여, 탄소층이 코팅된 TiO2 나노와이어 형성
S2
탄소층이 코팅된 TiO2 나노와이어, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 음극재료 얻음
S3
음극재료를 음극 집전체 상에 도포하여 음극 형성
S4

도면2


Carbon coated anatase TiO2
Bare anatase TiO2
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu Kα 2θ / degree

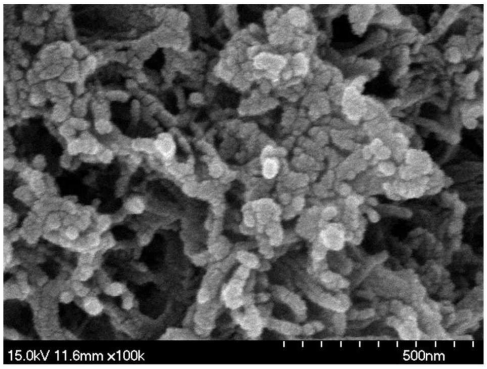
도면3a



도면3b

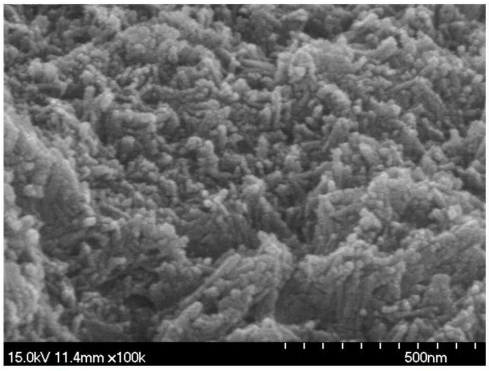


도면4a



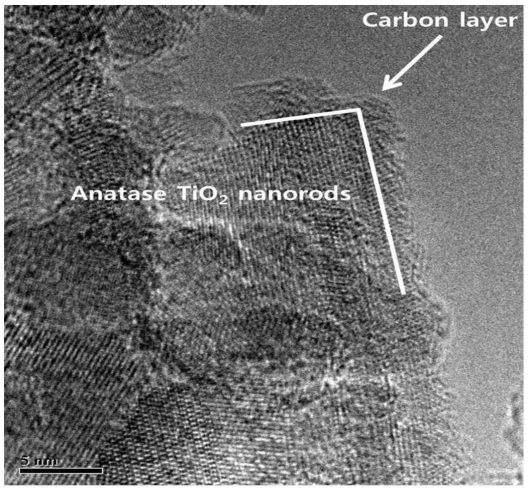
(Carbon coated anatase TiO_2 nanorods)

도면4b



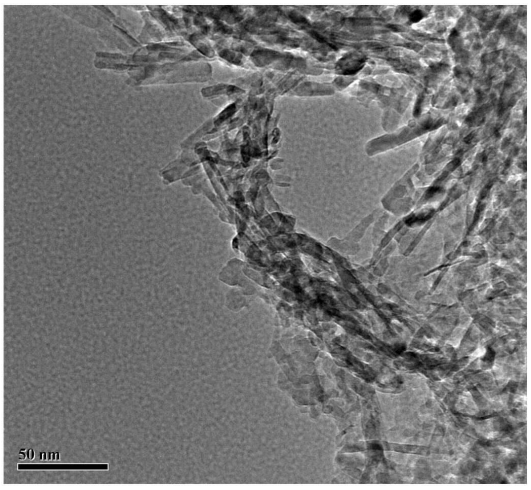
(Bare anatase TiO_2 nanorods)

도면5a



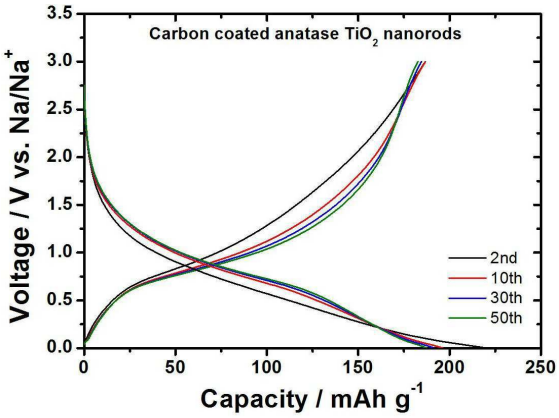
(Carbon coated anatase TiO_2 nanorods)

도면5b



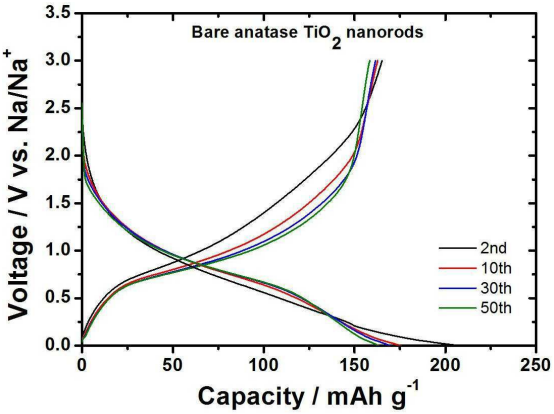
(Bare anatase TiO_2 nanorods)

도면6a



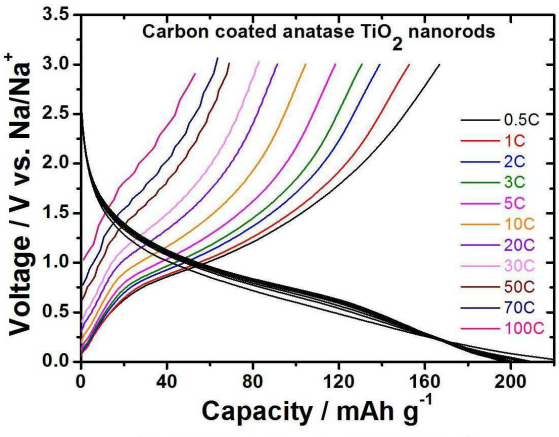
(카본코팅 후 충, 방전 곡선)

도면6b



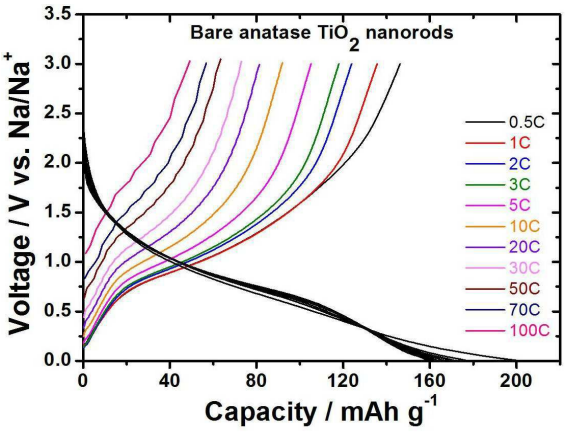
(카본코팅 전 충, 방전 곡선)

도면7a



(카본코팅 후 율 특성 곡선)

도면7b



(카본코팅 전 율 특성 곡선)