



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0050069
(43) 공개일자 2020년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 23/00 (2006.01) C01G 23/047 (2006.01)
C04B 35/46 (2006.01) C04B 35/462 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01) C04B 35/626 (2006.01)
C04B 35/634 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01G 23/005 (2013.01)
C01G 23/047 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0132253

(22) 출원일자 2018년10월31일

심사청구일자 2018년10월31일

(71) 출원인

한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

고장면

대전광역시 유성구 학하서로63번길 6-28, 302호
(계산동)

(74) 대리인

이은철, 이우영

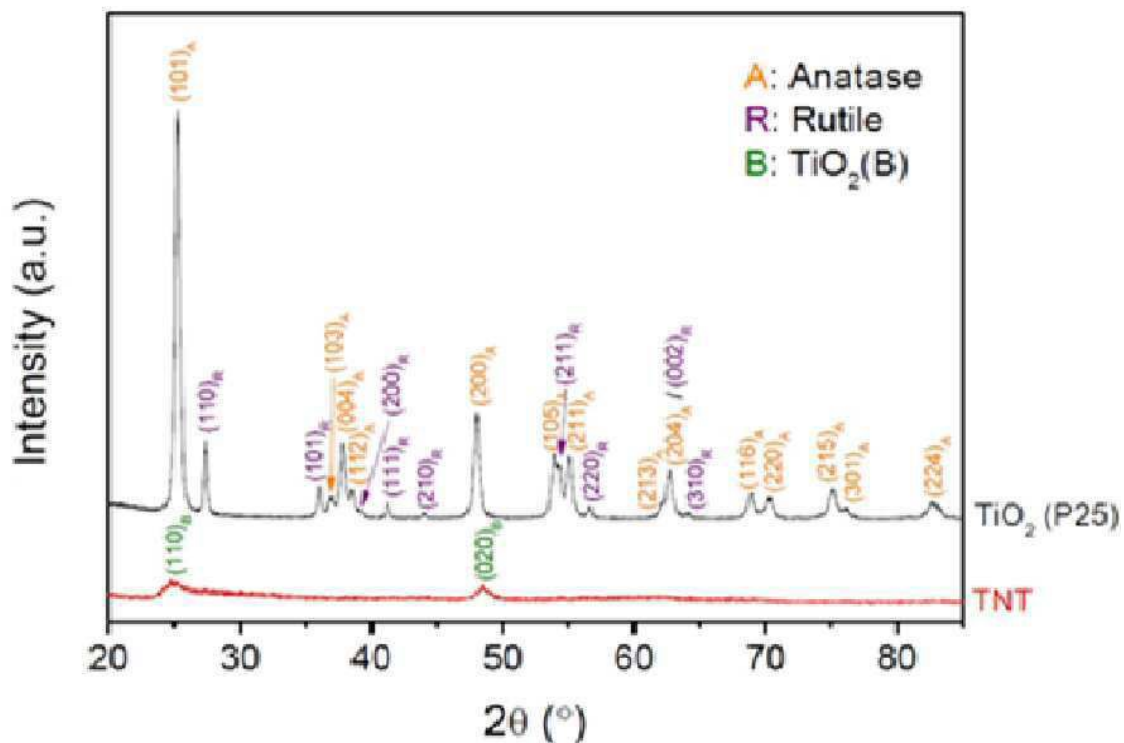
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 리튬티탄산화물 나노 플레이크와 이산화티타늄 나노 튜브를 포함하는 이차 전지용 복합 양극 소재 및 이의 제조 방법.

(57) 요약

본 발명은 리튬티탄산화물 나노 플레이크와 이산화티타늄 나노 튜브를 포함하는 이차 전지용 복합 양극 소재 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, (a) 티탄 부톡사이드(titanium butoxide, TB)를 에탄올에 혼합하는 단계; (b) 상기 (a)단계를 거친 혼합 용액에 수산화리튬 용액을 첨가하는 단계; (c) 상기 (b)단계를 거친 혼합 용액을 수열 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



반응시켜 티탄산 리튬 나노 플레이크 (Lithium titanate nano flake, LTO-NF)를 제조하는 단계; (d) 이산화티타늄 나노 입자 용액을 초음파 처리하는 단계; (e) 상기 (d)단계를 거친 이산화티타늄 나노 입자 용액을 수열 반응을시켜 이산화티타늄 나노 튜브 (Titaniumdioxide nanotube, TNT)를 제조하는 단계; (f) 상기 (c) 및 (e)단계에서 제조된 물질을 혼합하는 단계;를 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 손쉬운 수열 반응을 통해 리튬티탄산화물 나노 플레이크와 이산화티타늄 나노 튜브를 합성하여 이를 기계적으로 혼합하여 리튬이차전지용 복합 양극 소재를 제조함으로써 기존의 리튬이차전지용 복합 양극 소재 보다 높은 비 전기용량 및 빠른 충전 방전 능력, 긴 사이클 수명을 나타내는 복합 양극소재를 제조할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C04B 35/46 (2013.01)
C04B 35/462 (2013.01)
C04B 35/62222 (2013.01)
C04B 35/62625 (2013.01)
C04B 35/63444 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	K_G012000111401
부처명	지식경제부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술혁신사업
연구과제명	전동차 하이브리드 배터리팩용 장수명 이차전지 및 커패시터 기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한밭대학교 산학협력단
연구기간	2018.04.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 티탄 부톡사이드(titanium butoxide, TB)를 에탄올에 혼합하는 단계;
- (b) 상기 (a)단계를 거친 혼합 용액에 수산화리튬 용액을 첨가하는 단계;
- (c) 상기 (b)단계를 거친 혼합 용액을 수열 반응시켜 티탄산 리튬 나노 플레이크 (Lithium titanate nano flake, LTO-NF)를 제조하는 단계;
- (d) 이산화티타늄 나노 입자 용액을 초음파 처리하는 단계;
- (e) 상기 (d)단계를 거친 이산화티타늄 나노 입자 용액을 수열 반응을 시켜 이산화티타늄 나노 튜브 (Titaniumdioxide nanotube, TNT)를 제조하는 단계;
- (f) 상기 (c) 및 (e)단계에서 제조된 물질을 혼합하는 단계;를 포함하는 리튬 이온 배터리를 복합 양극 소재의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (c)단계는 상기 (b)단계를 거친 혼합 용액을 수열 반응시킨 다음 건조 및 소성시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리를 복합 양극 소재의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (c)단계의 수열 반응은 150 내지 200℃에서 23 내지 25시간 동안 하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리를 복합 양극 소재의 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 (c)단계는 55 내지 65℃에서 건조하고, 580 내지 620℃에서 5 내지 7시간 동안 소성시키는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리를 복합 양극 소재의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (e)단계는 상기 (d)단계를 거친 이산화티타늄 나노 입자 용액을 수열 반응시킨 다음 건조 및 소성시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리를 복합 양극 소재의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (e)단계의 수열 반응은 120 내지 150℃에서 23 내지 25시간 동안 하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리용 복합 양극 소재의 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 (e)단계는 55 내지 65℃에서 건조하고 270 내지 330℃에서 3 내지 5시간 동안 소성시키는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리용 복합 양극 소재의 제조 방법.

청구항 8

티탄산 리튬 나노 플레이크 (LTO-NF)와 이산화티타늄 나노 튜브 (TNT)로 이루어진 혼합물을 포함하는 리튬 이온 배터리용 복합 양극 소재.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 혼합물은 리튬 이온 배터리용 양극 슬러리 전체 중량 대비 80중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리용 복합 양극 소재.

청구항 10

제8항 또는 제9항의 리튬 이온 배터리용 복합 양극 소재를 포함하는 리튬 이온 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬티탄산화물 나노 플레이크와 이산화티타늄 나노 튜브를 포함하는 이차 전지용 복합 양극 소재 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 손쉬운 수열 반응을 통해 리튬티탄산화물 나노 플레이크와 이산화티타늄 나노 튜브를 합성하고 이를 기계적으로 혼합하여 리튬이차전지용 복합 양극 소재를 제조함으로써 기존의 리튬이차전지용 복합 양극 소재 보다 높은 비 전기용량 및 빠른 충전 방전 능력, 긴 사이클 수명을 나타내는 복합 양극소재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 티탄산 리튬 (lithium titanate, LTO)은 빠른 충전 및 방전능력, 긴 사이클 수명과 같은 우수한 전기화학적 특성을 생성하는 고유한 특성 때문에 리튬 이온 배터리 및 슈퍼 커패시터 (supercapacitor) 응용 분야에서 유망한 물질로 여겨지고 있다. LTO는 흑연보다 10배 큰 출력 밀도를 가지며 매우 긴 사이클 수명 때문에 종래의 LIB에 비해 사이클 당 비용이 더 낮다. 우수한 전기 화학적 특성 때문에 LTO는 자동차 및 군대를 포함한 다양한 응용 분야에서 흑연의 대체 양극 물질로 상업적으로 사용되어 왔다.

[0003] 흑연과 비교하여 LTO의 고전력 성능에 대한 이유 중 하나는 리튬 화 중에 LTO 표면에 고체 전해질 간극 (solid electrolyte interphase, SEI)이 없다는 것이다. 이는 전극을 통한 이온 전도도를 증가시켜 빠른 전하 이동 역학을 가능하게 한다. 그리고 SEI를 증가시키지 않으면서 표면적이 증가될 수 있기 때문에 양극의 나노 구조화 또한 훨씬 더 효과적으로 될 수 있다.

[0004] LTO는 또한 리튬의 삽입 및 탈착 시 무시할 수 있는 부피 변화 (~ 0.2 %)가 있음을 의미하는 "제로 스트레인 (zero-strain)"삽입 재료이다. 실리콘과 같은 대용량 팽창 양극 (~ 400 %)은 전극 표면이 더 많이 노출됨에 따

라 SEI 형성이 증가할 뿐만 아니라 전극이 분해되기 때문에 짧은 사이클 수명으로 고생한다. 그러나 LTO의 "제로 - 스트레인 (zero-strain)"속성은 60,000 사이클 이상 지속되는 일부 상용 LTO 배터리와 같이 매우 긴 사이클 수명을 허용한다.

- [0005] LTO가 다양한 응용 분야에서 상업적으로 사용되고 있지만 여전히 흑연 양극이 리튬 이온 배터리의 표준으로 남아 있다. 이는 LTO의 저에너지 밀도 (175 mAh/g)로 이어지는 낮은 이론적 전기 용량 뿐만 아니라 높은 작동 전위 때문이다. 결과적으로, LTO의 에너지 밀도를 높이기 위한 많은 연구가 이루어져 왔다. 하나의 가능성은 1V 아래로 셀을 충전하여 티탄산 리튬인 Li₇Ti₅O₁₂에서 Li₉Ti₅O₁₂로의 또 다른 상변화를 유도하는 것인데, 이는 작동 전위를 낮추고 220mAh/g로 전기용량을 증가시킨다. 그러나 불행하게도 1V 미만으로 충전하는 것은 속도 능력 및 전기화학적 가역성을 감소시키는 고체전해질 간극(SEI) 형성을 야기하게 된다. LTO의 전기화학적 성능을 개선하기위한 보다 일반적인 접근법은 입자 간의 더 나은 전도성을 위해 LTO를 카본 코팅 할뿐만 아니라 더 높은 속도 성능을 위한 활성 표면 증가를 위해 나노 구조화하는 것이다. 그러나 이것은 고전압에서 전기용량에 크게 기여하지 않기 때문에 에너지 밀도를 감소시킬 수 있는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 제10-1713259호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은, 손쉬운 수열 반응을 통해 리튬티탄산화물 나노 플레이크와 이산화티타늄 나노 튜브를 합성하고 이를 기계적으로 혼합하여 리튬이차전지용 복합 양극 소재를 제조함으로써 기존의 리튬이차전지용 복합 양극 소재 보다 높은 비 전기용량 및 빠른 충전 방전 능력, 긴 사이클 수명을 나타내는 복합 양극소재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬 이온 배터리용 복합 양극 소재의 제조 방법에 있어서, (a) 티탄 부톡사이드(titanium butoxide, TB)를 에탄올에 혼합하는 단계; (b) 상기 (a)단계를 거친 혼합 용액에 수산화리튬 용액을 첨가하는 단계; (c) 상기 (b)단계를 거친 혼합 용액을 수열 반응시켜 티탄산 리튬 나노 플레이크 (Lithium titanate nano flake, LTO-NF)를 제조하는 단계; (d) 이산화티타늄 나노 입자 용액을 초음파 처리하는 단계; (e) 상기 (d)단계를 거친 이산화티타늄 나노 입자 용액을 수열 반응을 시켜 이산화티타늄 나노 튜브 (Titaniumdioxide nanotube, TNT)를 제조하는 단계; (f) 상기 (c) 및 (e)단계에서 제조된 물질을 혼합하는 단계;를 제공한다.
- [0009] 상기 (c)단계는 상기 (b)단계를 거친 혼합 용액을 수열 반응시킨 다음 건조 및 소성시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0010] 상기 (c)단계의 수열 반응은 150 내지 200℃에서 23 내지 25시간 동안 할 수 있다.
- [0011] 상기 (c)단계는 55 내지 65에서 건조하고, 580 내지 620℃에서 5 내지 7시간 동안 소성시키는 것일 수 있다.
- [0012] 상기 (e)단계는 상기 (d)단계를 거친 이산화티타늄 나노 입자 용액을 수열 반응시킨 다음 건조 및 소성시키는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 상기 (e)단계의 수열 반응은 120 내지 150℃에서 23 내지 25시간 동안 하는 것일 수 있고, 상기 (e)단계에서는 55 내지 65℃에서 건조하고 270 내지 330℃에서 3 내지 5시간 동안 소성시킬 수 있다.
- [0014] 본 발명은 티탄산 리튬 나노 플레이크 (LTO-NF)와 이산화티타늄 나노 튜브 (TNT)로 이루어진 혼합물을 포함하는 리튬 이온 배터리용 복합 양극 소재를 제공한다. 상기 혼합물은 리튬 이온 배터리용 양극 슬러리 전체 중량 대비 80중량%일 수 있다.
- [0015] 본 발명은 상기 리튬 이온 배터리용 복합 양극 소재를 포함하는 리튬 이온 배터리를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 손쉬운 수열 반응을 통해 리튬티탄산화물 나노 플레이크와 이산화티타늄 나노 튜브를 합성하고 이를 기계적으로 혼합함으로써 기존의 리튬이차전지용 복합 양극 소재 보다 높은 비 전기용량 및 빠른 충전 방전 능력, 긴 사이클 수명을 나타내는 복합 양극소재 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일 형태에 따른 TiO_2 나노 입자 및 TNT의 수열 합성 전후의 X-ray 회절계(X-ray diffractometer, XRD)패턴을 나타낸다.

도 2는 본 발명의 일 형태에 따른 LTO 나노 입자(LTO nano particle, LTO-NP)와 LTO 나노 플레이크(LTO nanoflake, LTO-NF)의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 3은 본 발명의 일 형태에 따른 LTO-NF, TNT 및 LTO-NF / TNT 복합체의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 4 (a)는 본 발명의 일 형태에 따른 TiO_2 나노 입자, 도 4 (b)는 수열합성 후 얻은 TNT의 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM) 이미지를 나타낸다.

도 5 (a)는 본 발명의 일 형태에 따른 상업적으로 얻은 LTO-NP, 도 5 (b)는 복합체에 사용된 합성된 LTO-NF의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 6 (a)는 본 발명의 일 형태에 따른 LTO-NF, 도 6 (b)는 TNT, 도 6 (c)는 Super-P 및 PVdF로 구성된 복합 전극의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 7 (a)는 본 발명의 일 형태에 따른 TNT, 도 7 (b)는 LTONF의 투과 전자 현미경(Transmission electron microscopy, TEM)이미지를 나타낸다.

도 8은 본 발명의 일 형태에 따른 나노 플레이크의 입자 계면 중 하나의 TEM 이미지를 나타낸다.

도 9 (a)는 본 발명의 일 형태에 따른 TiO_2 , 도 9 (b)는 TNT의 CV를 나타낸다.

도 10 (a)는 본 발명의 일 형태에 따른 LTO-NP, 도 10 (b)는 LTO-NF의 CV를 나타낸다.

도 11 (a) 내지 (c)는 본 발명의 일 형태에 따른 LTO-NF / TNT 복합 소재의 TNT함량에 따른 CV를 나타낸다.

도 12 (a)는 본 발명의 일 형태에 따른 TiO_2 및 TNT, 도 12 (b)는 LTO-NP 및 LTO-NF, 도 12 (c)는 LTO-NF/TNT 복합 소재의 전기화학적 임피던스 분광학 그래프를 나타낸다.

도 13은 본 발명의 일 형태에 따른 TNT, LTO-NF 및 LTO-NF / TNT 복합 소재의 첫 번째 가역 사이클의 충 방전 전압 프로파일을 나타낸다.

도 14 (a)는 본 발명의 일 형태에 따른 TiO_2 및 TNT가 다양한 전류 밀도에서 10 사이클을 거친 경우, 도 14 (b)는 1 C에서 100 사이클을 거친 경우, 도 14 (c)는 5 C에서 500 사이클을 거친 경우의 비 방전용량을 나타내고, 도 14 (d)는 LTO-NP 및 LTO-NF가 다양한 전류 밀도에서 10 사이클을 거친 경우의 비 방전용량을 나타낸다.

도 15 (a)는 본 발명의 일 형태에 따른 LTO-NP 및 LTO-NF가 1 C에서 100 사이클을 거친 경우, 도 15 (b)는 LTO-NP 및 LTO-NF가 5 C에서 500 사이클을 거친 경우, 도 15 (c)는 TNT, LTO-NF, LTO-NF / TNT 복합체가 다양한 전류 밀도에서 10 사이클을 거친 경우의 비 방전용량을 나타낸다.

도 16 (a)는 본 발명의 일 형태에 따른 TNT, LTO-NF, LTO-NF / TNT 복합체가 1 C에서 100 사이클을 거친 경우, 도 16 (b)는 5 C에서 500 사이클을 거친 경우의 비 방전용량을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0019] 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 이온 배터리용 복합 양극 소재의 제조 방법은 (a) 티탄 부톡사이드(titanium butoxide, TB)를 에탄올에 혼합하는 단계; (b) 상기 (a)단계를 거친 혼합 용액에 수산화리튬 용액을 첨가하는 단계; (c) 상기 (b)단계를 거친 혼합 용액을 수열 반응시켜 티탄산 리튬 나노 플레이크 (Lithium titanate nano flake, LTO-NF)를 제조하는 단계; (d) 이산화티타늄 나노 입자 용액을 초음파 처리하는 단계; (e) 상기 (d)단계를 거친 이산화티타늄 나노 입자 용액을 수열 반응을 시켜 이산화티타늄 나노 튜브 (Titaniumdioxide

nanotube, TNT)를 제조하는 단계; (f) 상기 (c) 및 (e)단계에서 제조된 물질을 혼합하는 단계;를 제공한다.

- [0020] 상기 (a)단계에서는 20 mmol의 티탄 부톡 사이드(titanium butoxide, TB)를 40 mL의 무수 에탄올에 첨가하고 교반한다. 그리고 상기 (b)단계에서는 수산화리튬 용액을 격렬히 교반하면서 상기 TB용액에 적가(滴加)한다.
- [0021] 상기 (c)단계에서는 상기 (b)단계를 거친 용액을 수열 반응 시킬 수 있다. 나노 구조화 된 LTO와 TNT를 합성하는 간단하고 비용 효율적인 방법으로서 수열 합성법이 이용될 수 있다. 상기 (b)단계를 거친 용액을 150 내지 200℃에서 23 내지 25시간 동안 수열 반응 시킬 수 있으며, 바람직하게는 180℃에서 24시간 동안 수열 반응 시킨다. LTO의 경우 루타일 형인 이산화티타늄이 LTO 입자 내의 구조적 결함을 증가시켜 리튬 삽입사이트를 증가시키고 보다 빠른 리튬 확산을 가능하게 함으로써 증가된 비 전기용량과 더 빠른 충전 및 방전 능력을 이끌어 낸다. 상기 수열 반응의 온도가 약 200℃보다 높을 경우에는 LTO 내에 아나타제형 및 루타일형의 이산화티타늄이 혼재되어 합성될 수 있고, 약 150℃보다 낮을 경우 LTO의 결정성이 떨어지게 되어 낮은 전기전도성에 의해 레이트 특성이 저하될 수 있다. 그리고 상기 반응 시간이 25 시간 초과할 경우 LTO 내에 아나타제형 및 루타일형의 이산화티타늄이 혼재되어 합성될 수 있고, 23 시간 미만일 경우, 결정성이 좋지 않은 LTO가 합성될 수 있다.
- [0022] 그리고 상기 (c)단계에서는 상기 (b)단계를 거친 혼합 용액을 수열 반응시킨 다음 건조 및 소성시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 이 경우 55 내지 65℃에서 건조하고 580 내지 620℃에서 5 내지 7시간 동안 소성시킬 수 있고, 바람직하게는 60℃에서 건조하고 600℃에서 6시간동안 소성시킨다. 상기와 같이 손쉬운 수열반응 및 건조, 소성 과정을 거쳐 LTO를 LTO-NF 형태로 나노 구조화할 수 있다. 이로 인해 입자 계면이 증가되어 이론적으로 175mAh g⁻¹로 제한된 LTO의 비 전기용량이 증가됨으로서 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있게 된다.
- [0023] 상기 (d)단계에서는 상기 (e)단계에서 이산화티타늄 나노 입자 용액을 수열 반응시키기 전에 이산화티타늄 나노 입자 용액에 초음파 처리를 할 수 있다. 보다 상세하게, 이산화티타늄 나노 입자 0.5g을 10M의 수산화나트륨 용액 50mL에 분산시키고 30분 동안 교반 한 후 1 시간 동안 초음파 처리하는데, 이로 인해 Na⁺이 Ti-O-Ti 결합을 파괴하면서 TiO₂ 격자로 삽입되는 것이 촉진된다.
- [0024] 상기 (e)단계는 상기 (d)단계를 거친 이산화티타늄 나노 입자 용액을 수열 반응시킨 다음 건조 및 소성시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 (e)단계의 수열 반응은 120 내지 150℃에서 23 내지 25시간 동안 할 수 있고, 바람직하게는 130℃에서 24 시간 동안 한다. 전기화학적 성능을 향상시키기 위해서는 매우 긴 TNT를 합성하는 것이 중요한데, 이는 수열 반응하는 동안 교반 하는 것 뿐만 아니라 수열합성 전에 상기와 같이 이산화티타늄 나노 입자를 초음파처리(Sonication)하는 것에 의해 얻어질 수 있다. 그리고 수열 반응 중에 용액을 교반하면 반응뿐만 아니라 유동방향으로 향하게 하는 전단응력을 가속화 시켜 나노 튜브가 한 방향으로 성장하는 것을 촉진한다.
- [0026] 그리고 상기 (e)단계는 55 내지 65℃에서 건조하고 270 내지 330℃에서 3 내지 5시간 동안 소성시킬 수 있고, 바람직하게는 60℃에서 건조하고, 300℃에서 4시간 동안 소성시킨다. 상기와 같이 상기 (d)단계를 거친 이산화티타늄 나노 입자 용액을 손쉬운 수열 반응 및 이를 건조, 소성시켜 TNT를 제조할 수 있게 된다. TNT는 335 mAh g⁻¹의 높은 이론적 비 전기용량을 갖으므로 LTO의 낮은 비 전기용량에 기여할 수 있고 SEI 형성을 예방하면서 LTO (1- 2.5 V)와 동일한 작동 전위에서도 작동하므로 LTO와 함께 복합 소재의 일부로 사용될 수 있다. 또한 TNT의 형태는 전자 전도를 위한 경로를 제공함으로써 하기의 리튬 이온 배터리를 복합 양극 소재의 전도도를 증가시키는 데 도움을 줄 수 있다.
- [0027] 상기 (f)단계에서는 상기 (c)단계에서 제조된 LTO-NF 및 (e)단계에서 제조된 TNT를 기계적으로 혼합하여 리튬이온 배터리를 복합 양극소재를 제조할 수 있다. 상기와 같이 제조된 복합 양극 소재는 LTO-NF 및 TNT가 공동 작용으로 작동하여 LTO 보다 비 전기용량을 증가시키는 동시에 정전류식 충전 / 방전 동안의 전기화학적 성능에서 나와 있듯이 높은 속도 성능을 유지한다.(도 14 내지 16 참조) 향상된 성능은 얇고 입자의 크기가 작으며 입자 계면이 증가된 LTO-NF의 형태로 설명되고, LTO-NF / TNT 복합 소재는 TNT의 추가적인 전기용량 기여로 인해 낮은 C- 속도에서 60 사이클 후에 LTO (175 mAh g⁻¹)의 이론적인 특정 전기용량보다 더 높은 (183 mAh g⁻¹) 비 전기용량을 갖게 된다. 또한 1C에서 100 사이클, 5C에서 500 사이클에 걸쳐서 높은 비 전기용량 및 높은 비 전기용량 유지율을 나타낸다. 따라서 상기 복합 양극 소재는 긴 사이클 수명으로 인해 상업적으로 사용될 가능성이 있고 이는 싸이클 당 비용이 감소한다는 것을 의미한다. 또한 현재 음극 물질과 함께 사용하기에 충분한 용량과 빠른 충전 및 방전 능력을 가지고 있기 때문에 자동차를 포함한 다양한 실용적인 응용에 적용될 수 있다.
- [0028] 본 발명은 티탄산 리튬 나노 플레이크 (LTO-NF)와 이산화티타늄 나노 튜브 (TNT)로 이루어진 혼합물을 포함하는

리튬 이온 배터리용 복합 양극 소재를 제공한다. 상기 혼합물은 리튬 이온 배터리용 양극 슬러리 전체 중량 대비 80중량%일 수 있다.

[0029] 본 발명은 상기 리튬 이온 배터리용 복합 양극 소재를 포함하는 리튬 이온 배터리를 제공한다.

[0031] 이하, 실시예 및 측정예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예 및 측정예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예 및 측정예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0033] 실시예

[0034] TiO₂ 나노 튜브의 합성

[0035] 이산화티타늄(TiO₂) 나노 입자 0.5g을 10M 수산화나트륨(NaOH) 용액 50mL에 분산시키고 30 분 동안 교반한 후 1 시간 동안 초음파 처리하였다. 그 다음 용액을 테플론으로 덮인 80mL의 스테인리스 오토 클레이브로 옮겨 실리콘 오일 바스(Bath)에 넣고 용액을 130 °C에서 24 시간 동안 교반하면서 수열 반응시켰다. 수열 반응은 티탄산 나트륨 (Na₂Ti₃O₇) 나노 튜브를 생성시킨 다음 원심 분리하고, 희석한 HNO₃ 수용액 (0.1 M)으로 3 회 세척하여 나트륨 이온을 수소로 교환 하였다. 현탁액이 중성이 될 때까지 나노 튜브를 탈 이온수로 세척하여 티탄산수소 (H₂Ti₃O₇) 나노 튜브를 얻었다. 진공 오븐에서 60 °C로 밤새 건조시킨 후, 나노 튜브를 공기 중 300 °C에서 4 시간 동안 소성시켜 TiO₂ 나노 튜브를 얻었다.

[0037] LTO 나노 플레이크의 합성

[0038] 20 mmol의 티탄 (IV) 부톡 사이드(titanium(IV) butoxide, TB)를 40 mL의 무수 에탄올에 첨가하고 교반 하였다. 16.8 mmol의 LiOH · H₂O를 40 mL의 탈 이온수에 넣고 완전히 용해 될 때까지 교반했다. 수산화리튬 (LiOH) 용액을 격렬하게 교반하면서 TB 용액에 적가(滴加)했다. 혼합된 용액을 1 시간 동안 교반하고 100 mL의 테플론으로 덮인 스테인리스 스틸 오토 클레이브로 옮기고 180 ° C에서 24 시간 동안 가열했다. 생성물을 원심 분리한 후 물로 2 회 및 에탄올로 1 회 세척 한 후 진공 오븐에서 60 °C에서 밤새 건조시켰다. 그 후, 분말을 600 °C에서 6 시간 동안 공기 중에서 하소(calcination)시켜 LTO 나노 플레이크를 얻었다.

[0040] 슬러리 및 전지 제조

[0041] 300rpm에서 1 시간 동안 볼밀링(Ball milling)하여 슬러리를 제조 하였다. 슬러리는 점도를 조절하기 위한 용 매인 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)와 함께 활성 물질로서 슬러리 전체 중량 대비 LTO-NF와 TNT의 혼합물 80 중량 %, 도전제로서의 카본 블랙 10 중량 % 및 바인더로서 폴리 비닐리덴 플루오라이드 (Polyvinylidene fluoride, PVdF) 10 중량 %로 이루어졌다. 그 다음, 슬러리를 닥터 블레이드 장치를 사용하여 구리 호일 상에 코팅하고 80 °C의 진공 오븐에서 6 시간 동안 건조시켰다. 그 후, 작동 전극을 직경 14 mm의 원 형 디스크로 절단 하였다. 전극은 약 2 mg/cm²의 질량 부하를 가졌다. 코인 전지는 작동 전극, 상대 전극으로서의 리튬 금속, 폴리에틸렌 분리기 및 EC / DMC = 3 / 7 (v / v) 로 구성된 용액에 존재하는 1M 리튬 헥사플루오로포스페이트(Lithium hexafluorophosphate, LiPF₆) 전해질과 함께 아르곤으로 충전된 글로브 박스에서 조립되었다.

[0043] 측정예 1

[0044] 도 1 에 도시 된 TiO₂ 나노 입자 및 TNT에 대한 X-ray 회절계(X-ray diffractometer, XRD)패턴은 수열 합성 전후의 결정성의 변화를 나타낸다.

[0045] TiO₂ (P25) 나노 입자는 각각 약 3 : 1의 비율로 아나타제와 루타일 결정상으로 구성되어있다. 합성된 TNT의 XRD 패턴은 벌크 이산화티타늄인 TiO₂ (B)의 (110) 및 (020) 격자면에 대응하는 약 23.9 ° 및 48.5 ° 에서의 두 피

크만을 보여줍니다. TiO_2 (B)의 다른 피크는 피크를 넓히는 나노 튜브를 형성하기 위해 커브를 그리면서 나노미터 치수뿐만 아니라 다른 격자 평면상의 변형 때문에 식별하기 어렵다. TNT의 증가된 치수는 더 빠른 리튬의 삽입 / 탈 삽입을 위한 Li^+ 이온에 대한 더 넓은 채널뿐만 아니라 리튬 삽입을 위한 더 많은 사이트를 허용한다.

[0046] LTO 나노 입자(LTO nano particle, LTO-NP)와 LTO 나노 플레이크(LTO nanoflake, LTO-NF)의 XRD 패턴을 도 2에 나타내었다. LTO-NF는 스피넬 LTO의 특성 XRD 피크와 함께 27.4° , 36.0° , 41.2° 및 54.3° 에서 약간의 희미한 피크를 나타내며 이는 루타일 TiO_2 의 격자면인 (110), (101), (111), (211) 격자면을 각각 나타낸다. 도 8의 TEM 이미지는 두 입자 계면 사이는 루타일 TiO_2 로 구성되어 있음을 보여 주며, 측정예 3에서 보다 자세히 설명된다. LTO-NF의 높은 입자 계면 밀도는 이들 계면 영역에 저장될 수 있는 리튬 이온의 수를 증가 시키게 된다. 루타일 TiO_2 결정립계는 인터페이스 리튬 저장메커니즘으로 알려진 Li^+ 이온 확산뿐만 아니라 리튬 삽입 사이트를 증가시키는 더 많은 구조적 결함을 생성한다.

[0047] 또한, LTO-NF의 모든 피크는 LTO-NP보다 넓으며, 비교를 위해, 스피넬 LTO의 (400) 평면에 해당하는 43.25° 에서 LTO-NF 및 LTO-NP의 XRD 피크가 도 2에 표시되어 있습니다. 반치 폭(The full width at half maximum)은 LTO-NF의 경우 0.31° 이고 LTO-NP의 경우 0.26° 인데, 이는 LTO-NF의 작은 입자 크기에 기인한다. 작은 입자는 또한 리튬화 및 탈 리튬화를 촉진하고 입자 계면을 증가시킴으로써 전하 저장을 증가시키는데 도움을 줄 수 있다.

[0048] 도 3은 LTO-NF, TNT 및 LTO-NF / TNT 복합체의 XRD 패턴을 보여준다. 복합체의 LTO-NF 및 TNT로 인한 피크 강도는 분말이 완전히 혼합되었음을 나타내면서 각 성분의 양에 직접적으로 비례한다.

[0050] 측정예 2

[0051] 합성된 나노 구조 물질의 SEM 이미지를 도 4 내지 도 6에 나타내었다. 도 4 (a)는 TiO_2 나노 입자를 나타내고, 도 4 (b)는 수열합성 후 얻은 TNT를 보여준다. 나노 튜브는 적어도 수십 마이크로미터의 길이를 갖는다는 것을 알 수 있다. 더 높은 비 전기용량에 기여하는 것 외에, 매우 긴 TNT는 전도도를 높이기 위해 전자 전달을 향상시킨다. 도 5 (a)는 상업적으로 얻은 LTO-NP를 보여주며 도 5 (b)는 복합체에 사용된 합성된 LTO-NF를 보여준다. 도 6 (a) 내지 (b)는 LTO-NF, TNT, Super-P 및 PVdF로 구성된 복합 전극의 형태를 보여준다. SEM 이미지는 복합체가 전극 제조 과정에서 잘 혼합되었음을 보여준다.

[0053] 측정예 3

[0054] 합성 된 나노 구조의 양극 재료에 대해서도 투과 전자 현미경(Transmission electron microscopy, TEM)이미지를 찍었다. TNT는 도 7 (a)에 도시 된 바와 같이 2 내지 3nm의 벽 두께 및 약 10nm의 직경을 갖는 것으로 도시되어있다.

[0055] LTONF는 도 7 (b)에 도시 된 바와 같이 약 15-20 nm의 두께 및 수백 nm의 길이를 갖는다. 나노 플레이크의 두께가 얇아지고 표면적이 증가하면 리튬화와 탈리튬화가 빨라진다. 나노 플레이크는 더 작은 입자로 구성되어 있으며, 입자 계면 중 하나는 도 8에 나와 있다. 두 입자는 도 1의 XRD 패턴과 식 1에 나타난 브래그의 법칙을 사용하여 결정된 LTO의 (111) 격자면에 해당하는 $4.84\text{\AA}$ 의 격자 간격을 가지며,

[0056] $2d\sin\theta = n\lambda$ 식 1

[0057] 여기에서 d는 격자 간격, θ 는 입사 광선의 각도, n은 임의의 정수 (이 경우 1), λ 는 빔의 파장 (XRD는 $1.54046\text{\AA}$ 의 파장을 갖는 구리 K- α X-선 사용)).

[0058] 입자 계면은 루타일 TiO_2 의 (110)면에 해당하는 $3.25\text{\AA}$ 의 격자 간격을 갖는 다른 결정 구조를 나타낸다. 미량의 루타일 TiO_2 의 존재는 XRD로 검출되었으며, 전술 한 바와 같이, 다결정 구조는 입자 계면을 증가시키는데 도움을 준다.

[0060] 측정예 4

[0061] BET(Brunauer-Emmett-Teller) 표면적을 표 1에 나타내었다. 합성된 물질은 TNT ($51 \rightarrow 365\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) 및 LTO-NF

(37 → 49 m² g⁻¹)에서 볼 수 있는 것과 같이 훨씬 더 큰 표면적을 가지고 있다. 상업적으로 구입 한 TiO₂ 및 LTO-NP와 비교하였을 때 TNT 및 LTO-NF의 경우 더 빠른 전하 이동 속도를 나타내고 있고 이는 측정에 6의 전기 화학적 임피던스 분광법의 결과와 잘 일치한다. 복합체의 BET 표면적은 TNT 함량이 높을수록 증가하며 TNT는 LTO-NF보다 훨씬 더 높은 표면적을 가지고 있기 때문에 이러한 것으로 예상된다.

표 1

Active Materials	BET Surface Area [m ² g ⁻¹]
TiO ₂ nanoparticles	50.7718
TNT	365.0072
LTO-NP	36.7271
LTO-NF	48.6301
LTO-NF/TNT (7:1)	87.0272
LTO-NF/TNT (6:2)	125.3042
LTO-NF/TNT (5:3)	163.1530

[0062]

[0064]

측정에 5

[0065]

전하 저장 메커니즘을 더 잘 이해하기 위해 다양한 양극 재료 및 복합 재료의 CV를 분석하였다. 도 9 (b)의 TNT의 CV는 도 9 (a)의 TiO₂ (P25)의 CV보다 더 pseudocapacitive 한 모양을 보여 주며, 이는 리튬 이온 배터리에 서 볼 때보다 전형적인 패러데이 형태의 거동을 나타낸다.

[0066]

이 거동은 표면 자유 에너지 변화를 유도하는 격자 변형을 야기하는 나노 튜브 벽의 곡률 때문이다. 이러한 유형의 전하 저장 메커니즘은 확산이 제한되는 공정이 아니기 때문에 보다 높은 전력 밀도를 가질 수 있다. 도 10 (a) 내지 (b)는 LTO-NP 및 LTO-NF의 CV를 보여줍니다. LTO-NF는 더 큰 패러데이 피크를 보여 주는데, 이는 LTO-NP와 비교하여 더 큰 비 전기용량 때문이다. 그러나, 최대 전위차는 LTO-NF의 경우 더 크며, 이는 전기화학적 가역성이 보다 적음을 시사한다. 도 11 (a) 내지 (c)는 LTO-NF / TNT 복합 소재의 CV를 보여준다. 높은 TNT 함량으로, 유사전기용량에 의한 전하저장의 기여가 증가한다. 또한, LTO-NF에 비해 LTO-NF / TNT 복합체에 대한 피크 분리가 감소된 것을 볼 수 있고 이는 복합체에 대한 보다 빠른 전하 전달 동역학을 시사한다. TNT의 첨가는 전자 전달을 촉진할 뿐만 아니라 유사 전기용량적 특성으로 인해 보다 양호한 전기 화학적 성능을 유도 할 수 있다.

[0068]

측정에 6

[0069]

CV 이후에, 전지의 전기화학적 특성을 좀 더 설명하기 위해 임피던스 분광학이 수행 되어졌다. 전하 이동 저항은 Nyquist plots의 반원 크기에 따라 결정된다. 도 12 (a)에서와 같이 TiO₂ (P25)는 약 158.3 Ω의 전하 이동 저항을 가지고, TNT는 16.5 Ω의 저항을 가진다. 이것은 TNT의 더 빠른 전하 저장 메커니즘 뿐 만 아니라 더 높은 이온 및 전자 전도도 때문일 수 있다. 도 12 (b)에서 볼 수 있듯이 LTO-NF는 25.0 Ω의 더 작은 값을 갖는 반면 LTO-NP는 약 27.7Ω의 전하 이동 저항을 갖는다. 이것은 합성된 LTO-NF가 LTONP에 비해 더 빠른 속도 성능을 갖는다는 것을 보여준다. 도 12 (c)는 복합 소재 물질의 Nyquist plots을 보여준다. 복합 소재 물질의 전하 이동 저항은 복합 재료의 조성비가 7 : 1, 6 : 2 및 5 : 3 일 때 각각 30.5, 25.9 및 17.2 Ω을 나타내는바 TNT 조성이 높을수록 복합 소재의 저항이 감소됨을 알 수 있다.

[0071]

측정에 7

[0072]

TiO₂, LTO 및 LTO-NF / TNT 복합 소재의 속도 용량 및 비 전기용량을 결정하기 위해 정전류식 충전/방전 시험을

하였다. 전지를 먼저 다양한 전류 밀도에서 시험한 다음, 1C에서 100 사이클을 수행하고 5C에서 500 사이클을 연속적으로 테스트했다.

[0073] TNT, LTO-NF 및 LTO-NF / TNT 복합 소재의 첫 번째 가역 사이클의 충 방전 전압 프로파일을 도 13에 나타내었다. TNT의 경사진 전압 곡선은 CV에서 보이는 동일한 유사 전기용량적 특성을 나타낸다. 이것은 전위의 변화와 함께 즉각적으로 TNT상에서 리튬화가 발생함을 보여준다. 이와 대조적으로 LTO-NF는 약 1.55V에서 경사진 전압 곡선과 평탄한 고원(정체기)을 나타낸다.

[0074] LTO-NF / TNT 복합체는 전기용량에 기여함에 따라 경사진 전압 곡선과 평평한 고원을 나타내는데, 이러한 전기용량은 복합체를 구성하는 LTO-NF 및 TNT의 비에 직접적으로 관련되는 각 전하저장메커니즘에 기인하며, TNT의 비가 클수록 복합체의 전반적인 비 전기용량이 더 높아진다.

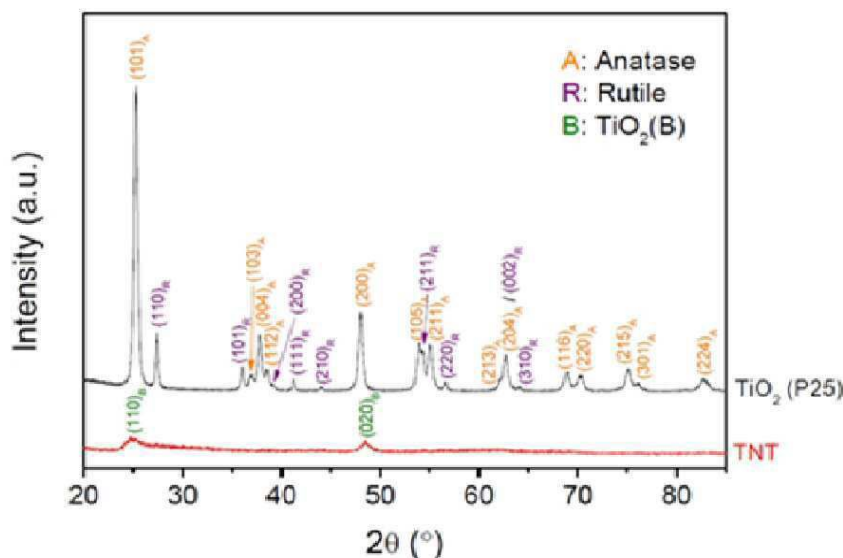
[0075] 도 14 내지 도 16은 다양한 양극 물질의 비 방전용량을 비교하고 있다. LTO-NF / TNT 복합 전극의 충전-방전 속도 성능 및 사이클링 성능은 LTO-NF 또는 TNT 전극과 비교했을 때 향상됨을 보여준다. 도 15 (c)는 다양한 전류 밀도에서 LTO-NF / TNT 복합체의 비 방전용량을 보여준다. 복합체는 모두 LTO와 동일한 전류밀도에서 충전 및 방전되었다. 0.2C에서, 복합체는 TNT으로 인한 비 전기용량의 기여로 인해 LTO-NF보다 더 높은 전기용량을 가졌다. 그러나 보다 높은 C-속도에서도, 복합체는 LTO-NF의 충전-방전 성능과 유사한 전기용량을 유지할 수 있었다.

[0076] 5 : 3의 LTO-NF : TNT 비를 갖는 복합체는 5C의 전류 밀도까지 LTO-NF보다 더 높은 저기용량을 갖는 최고의 전기화학적 성능을 나타냈다. 이 결과는 LTO-NF / TNT 복합체의 상조적인 양립성을 시사한다. 도 16 (a) 내지 (b)에 LTO-NF / TNT (5 : 3)는 1C에서 100 사이클 후에는 96.1 % 전기용량을 유지 (173.5 → 166.8 mAh g⁻¹)하고 5C에서 500 사이클 후에는 98.3 % 전기용량을 유지 (162.7 → 160.0 mAh g⁻¹)하는 것이 나타나 있다.

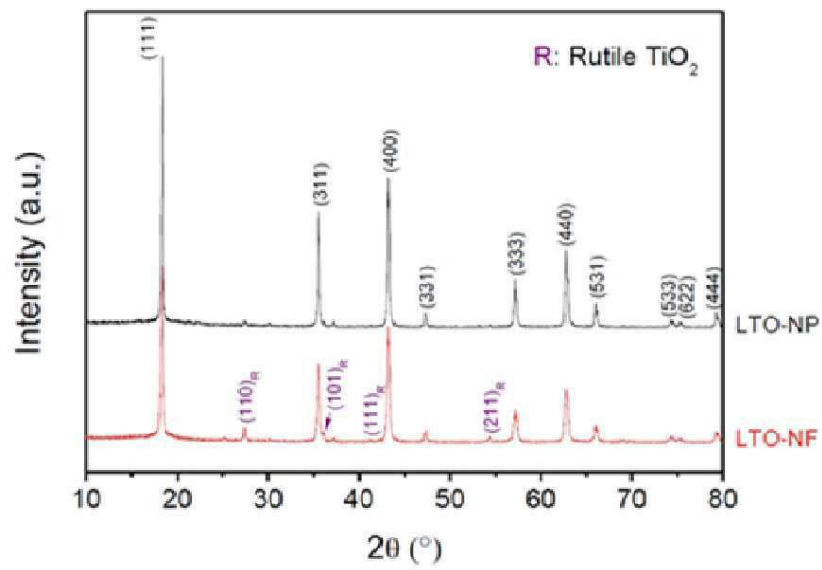
[0078] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

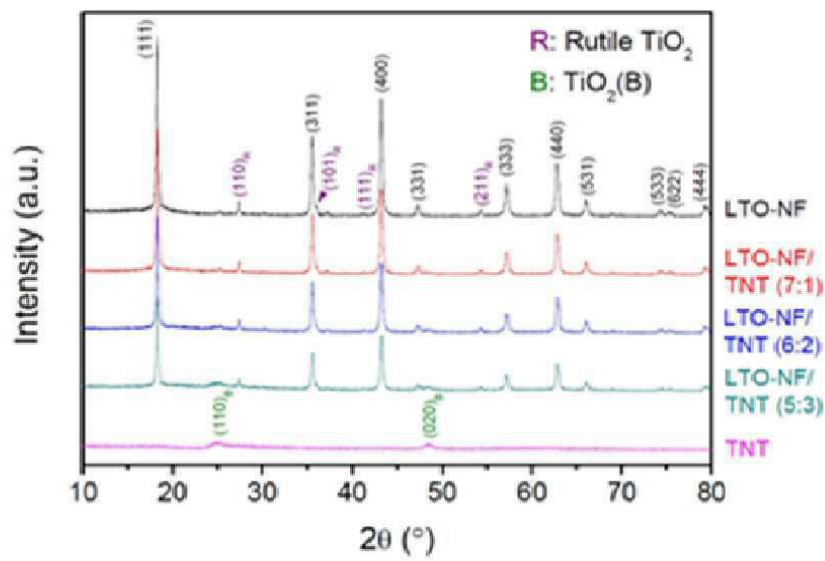
도면1



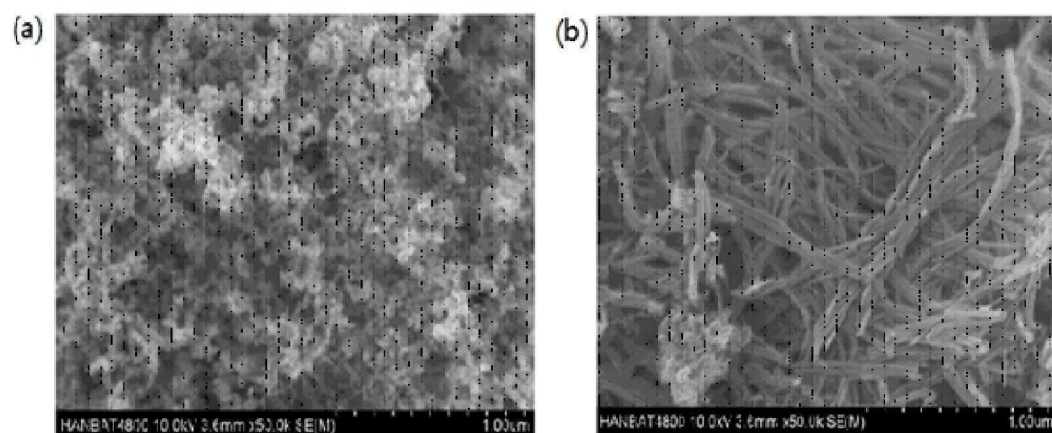
도면2



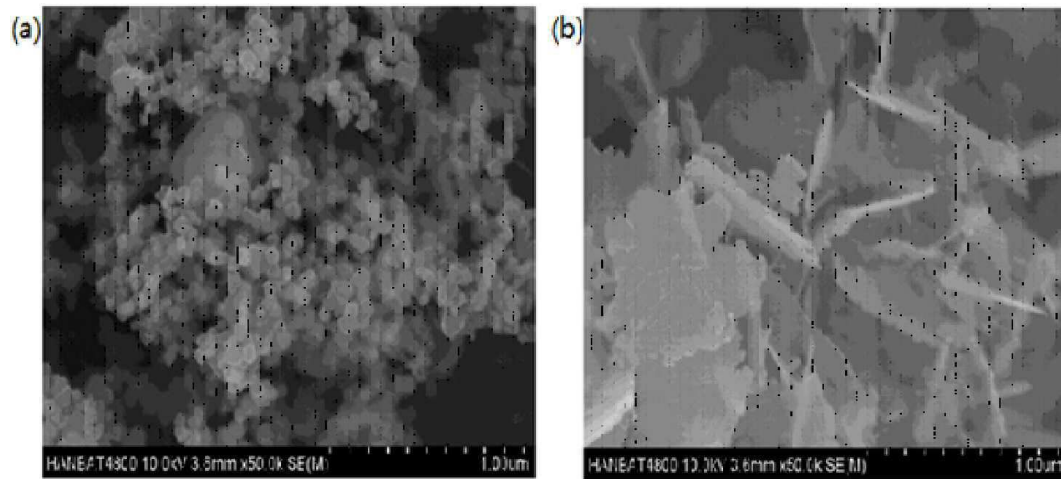
도면3



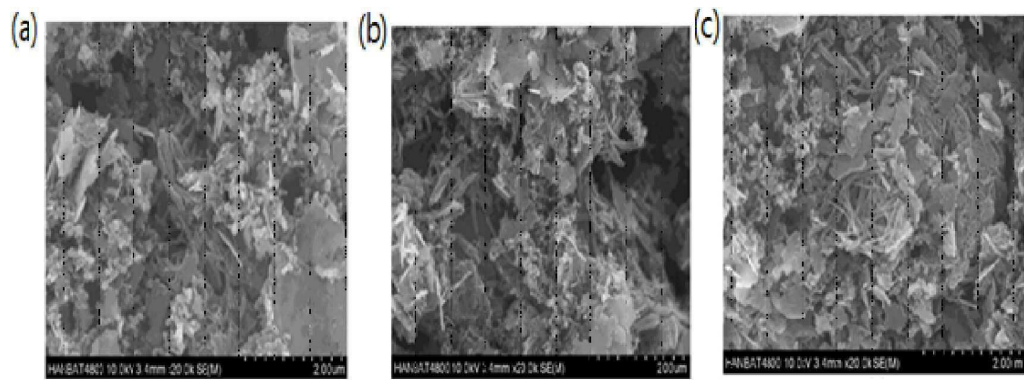
도면4



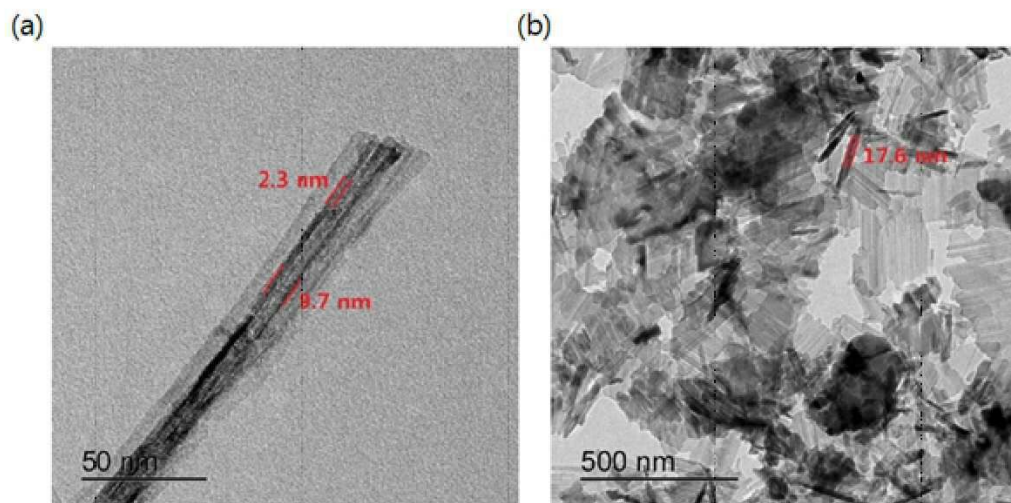
도면5



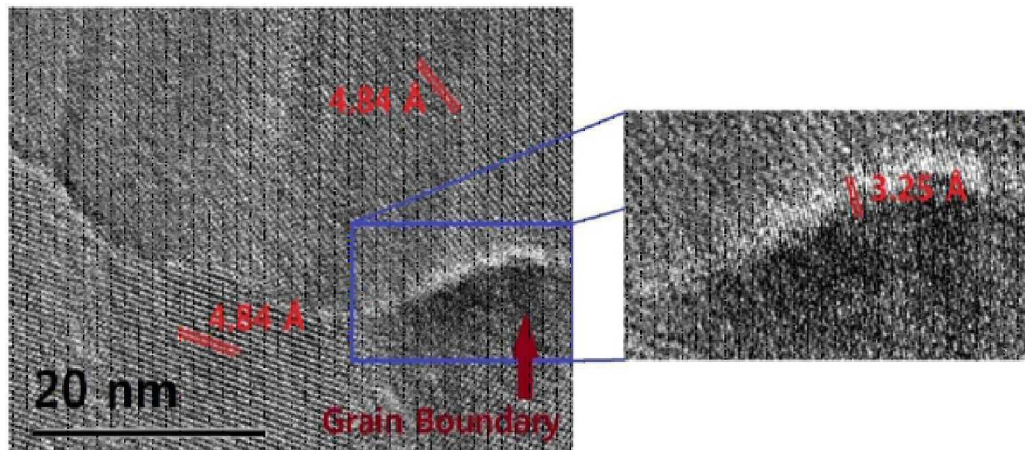
도면6



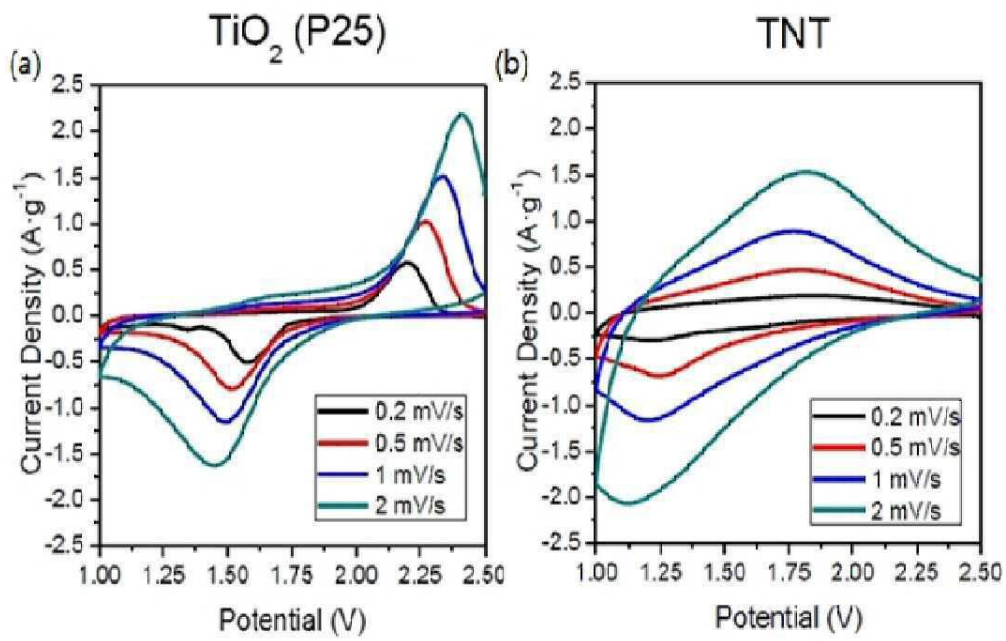
도면7



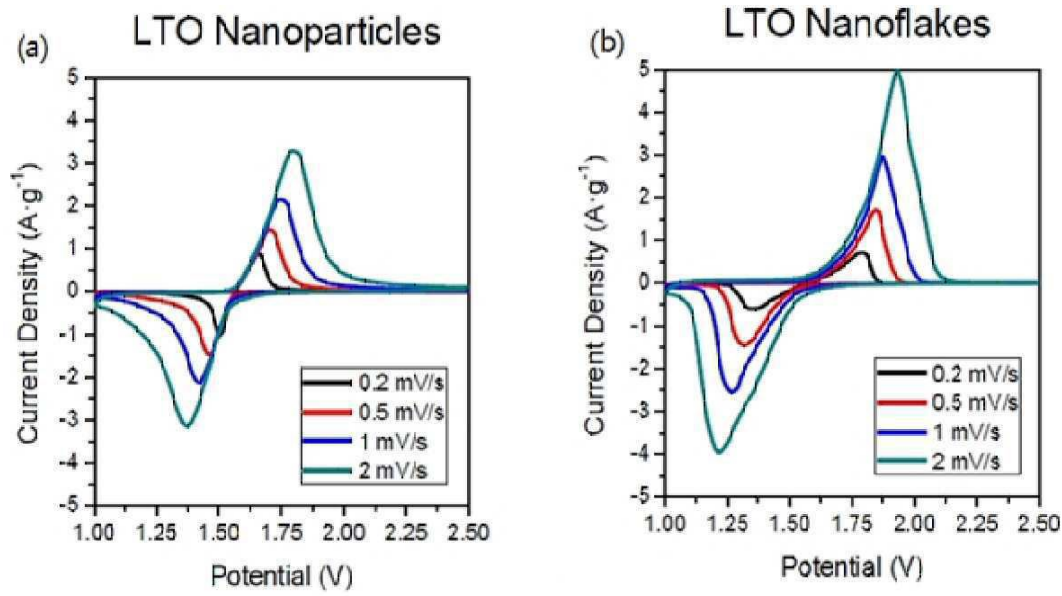
도면8



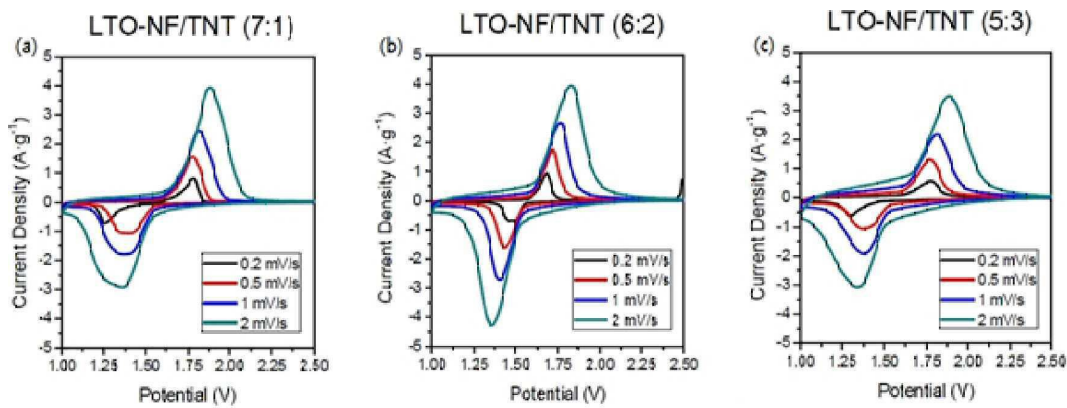
도면9



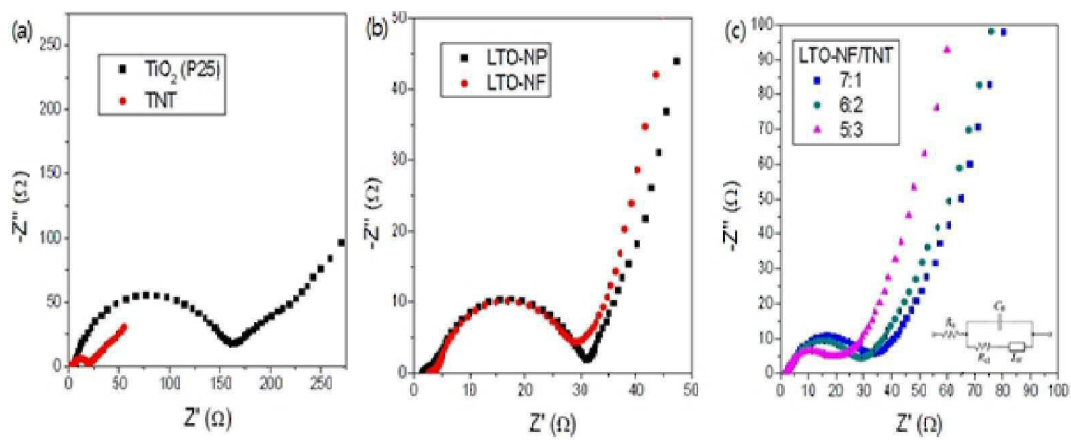
도면10



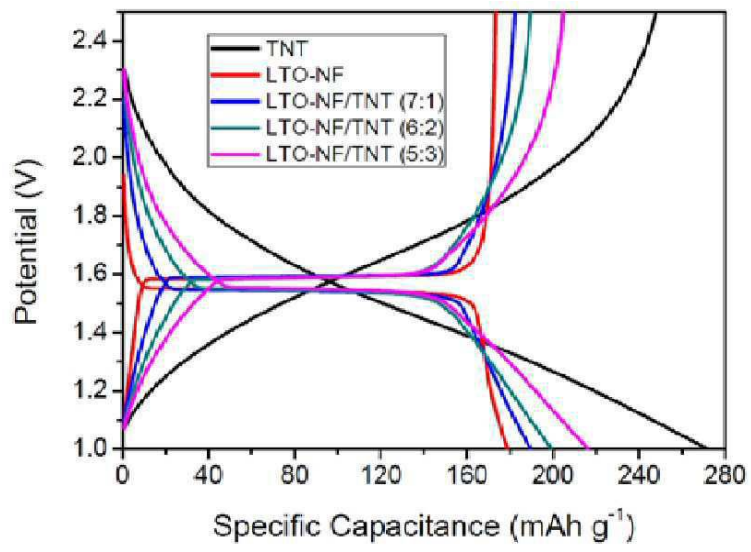
도면11



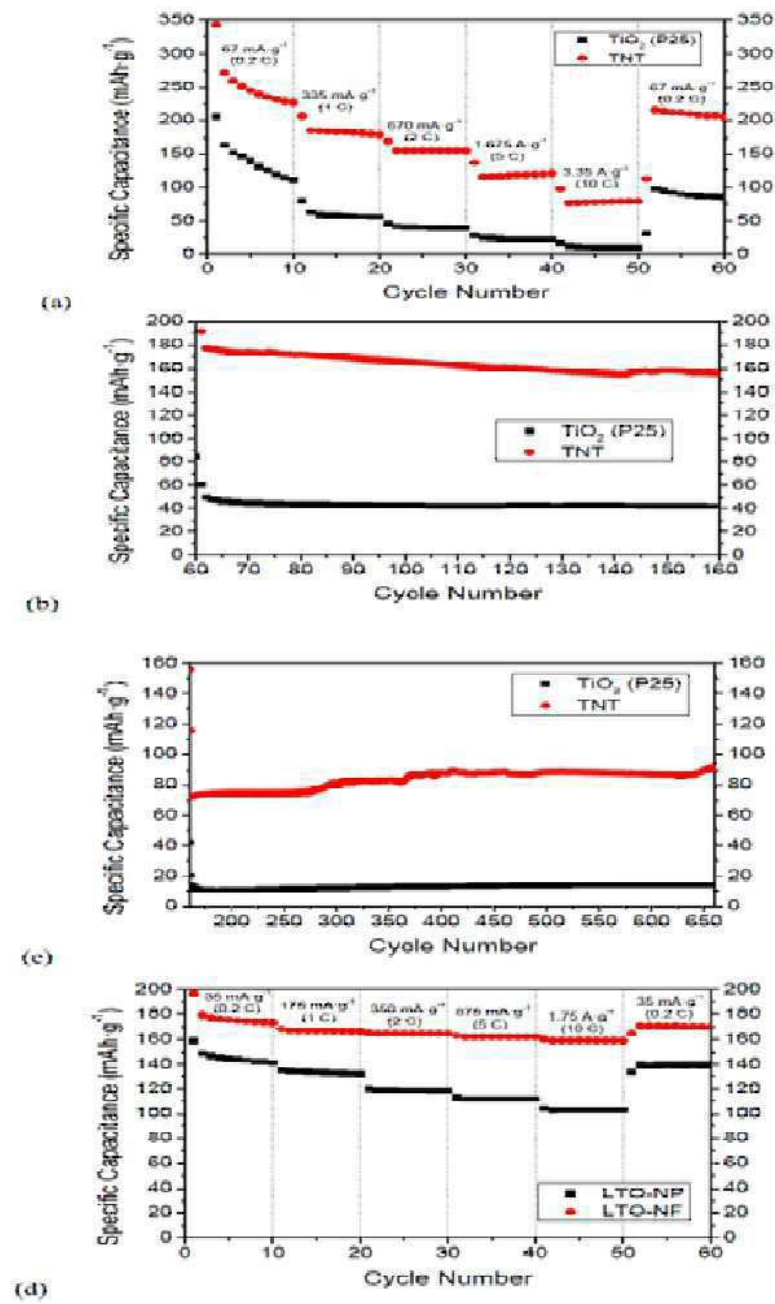
도면12



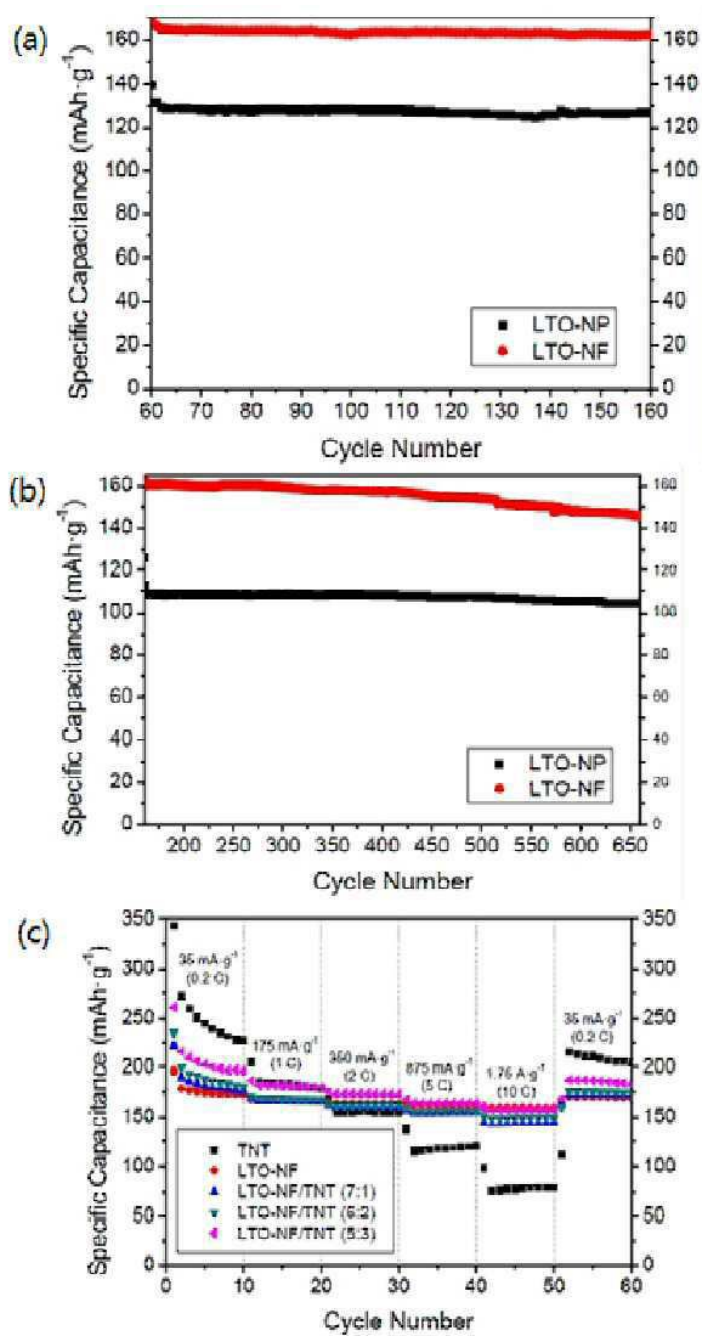
도면13



도면14



도면15



도면16

