



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0128906
(43) 공개일자 2019년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 23/00 (2006.01) C07F 19/00 (2006.01)
C07F 7/28 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01G 23/005 (2013.01)
C07F 19/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0053231
(22) 출원일자 2018년05월09일
심사청구일자 2018년05월09일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
조영민
경기도 용인시 수지구 대지로15번길 60 501동110 2호(죽전동 대지마을현대홈타운3차2단지아파트)
권윤자
경기도 용인시 기흥구 마북로154번길 23, 101동 704호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김홍석

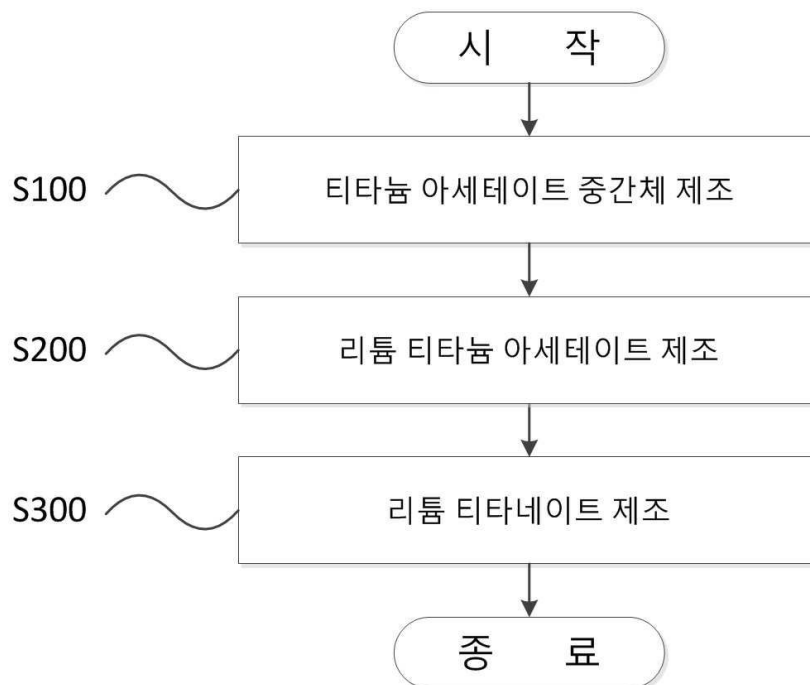
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 티타늄 아세테이트 중간체를 이용한 리튬 티타네이트 제조 방법, 그에 따라 제조된 리튬 티타네이트 및 이를 포함하는 리튬이온 2차 전지

(57) 요약

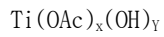
리튬 티타네이트 제조 방법이 개시된다. 상기 리튬 티타네이트 제조 방법은 티타늄 알콕사이드(Titanium Alkoxides)에 아세트산을 반응시켜 아래의 화학식 1과 같은 티타늄 아세테이트 중간체를 제조하는 단계, 상기 제조된 티타늄 아세테이트 중간체와 리튬 화합물을 교반 반응시켜 아래의 화학식 2와 같은 리튬 티타늄 아세테이트 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1

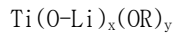


를 제조하는 단계, 및 상기 제조된 리튬 티타늄 아세테이트를 열소성하여 리튬 티타네이트(LTO)를 합성하는 단계를 포함한다.

[화학식 1]



[화학식 2]



여기서, $x+y=4$, R=H 또는 Ac.

(52) CPC특허분류

C07F 7/28 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

김우람

경기도 안산시 상록구 선진로 75(사동)

최유항

경기도 용인시 기흥구 서천동 1

명세서

청구범위

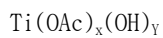
청구항 1

티타늄 알콕사이드(Titanium Alkoxides)에 아세트산을 반응시켜 아래의 화학식 1과 같은 티타늄 아세테이트 중간체를 제조하는 단계;

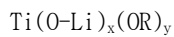
상기 제조된 티타늄 아세테이트 중간체와 리튬 화합물을 교반 반응시켜 아래의 화학식 2와 같은 리튬 티타늄 아세테이트를 제조하는 단계; 및

상기 제조된 리튬 티타늄 아세테이트를 열소성하여 리튬 티타네이트(LTO)를 합성하는 단계를 포함하는 리튬 티타네이트 제조 방법.

[화학식 1]



[화학식 2]



여기서, $x+y=4$, $R=H$ 또는 Ac .

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 티타늄 알콕사이드는 티타늄 부톡사이드($\text{Ti}(\text{OBu})_4$), 티타늄 이소프로톡사이드($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) 또는 티타늄 티부톡사이드($\text{Ti}(\text{OtBu})_4$)인 리튬 티타네이트 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 티타늄 아세테이트 중간체를 제조하는 단계는

상기 아세트산을 2배 내지 8배의 몰비로 50℃에서 1시간 내지 2시간 동안 상기 티타늄 알콕사이드와 반응시키는 리튬 티타네이트 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 $x=4$ 이고, 상기 $y=0$ 인 리튬 티타네이트 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 티타늄 아세테이트 중간체를 제조하는 단계는

감압증류법을 이용하여 상기 티타늄 알콕사이드와 상기 아세트산의 반응에서 생성된 부산물 및 미반응된 아세트

산을 제거하는 단계를 더 포함하는 리튬 티타네이트 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 교반 반응은 100℃ 내지 180℃의 온도에서 8시간 내지 48시간 동안 수행되는 리튬 티타네이트 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 리튬 티타늄 아세테이트를 제조하는 단계는

상기 제조된 리튬 티타늄 아세테이트를 80℃의 온도에서 24시간 동안 건조하는 단계를 더 포함하는 리튬 티타네이트 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열소성은 650℃ 내지 800℃에서 5시간 내지 8시간 동안 수행되는 리튬 티타네이트 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조되는 리튬 티타네이트.

청구항 10

양극, 음극, 분리막 및 전해질을 포함하고,

상기 음극은 제9항에 따른 리튬 티타네이트를 음극활물질로 포함하는 리튬이온 2차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 티타네이트(LTO) 제조 방법, 그에 따라 제조된 리튬 티타네이트 및 이를 포함하는 2차 전지에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 티타늄 아세테이트를 중간체로 이용하여 리튬 티타네이트를 제조하는 방법, 그에 따라 제조된 리튬 티타네이트 및 이를 포함하는 리튬이온 2차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 공급량이 한계에 달하고 있는 화석연료를 대체할 수 있고, 환경 오염 물질을 배출하지 않거나 저감하는 친환경 에너지물질에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 노트북, 휴대폰과 같은 소형화·경량화 전자제품에서는 한 번의 충전으로 좀 더 오랜 시간 동안 사용이 가능한 충전기술이 개발되고 있으며, 또한 생활주변에서 대기오염의 대부분을 배출하는 자동차 배출가스를 줄일 수 있는 전기자동차 상용화 개발에도 충전 배터리 전지의 도입이 필수적이다. 그에 따라, 리튬이온 전지 및 이에 상응하는 소자개발이 최근 20-30년 동안 이루어지고 있으며, 좀 더 고출력 밀도(W/Kg)와 고에너지 밀도(Wh/Kg)를 요구하는 분야가 많아짐에 따라 특성용량(mAh/g), 속도특성, 전기화학적 안정성을 만족시키기 위한 연구개발이 활발히 진행 중이다.

[0003] 한편, 2차 전지의 구성은 양극재료, 음극재료, 분리막, 전해액 등으로 되어있고, 그 중 리튬이온 2차 전지의 경

우, 리튬이온 (Li+)이 삽입/탈리(intercalation/ deintercalation)되는 과정을 통해 충·방전이 일어난다. 이러한 리튬이온 2차 전지의 성능에 있어서 음극재료의 역할이 가장 큰 비중을 차지하는데, 음극재료의 부피/무게당 에너지 밀도와 사이클 안정성이 높을수록 전지의 성능이 향상된다. 또한, 고속 충·방전에도 안정성을 나타내고, 전해질과의 반응성이 낮아야 한다.

[0004] 음극재료로서 현재까지는 결정성이 잘 발달된 흑연계(Graphite) 물질이 가장 많이 사용되고 있다. 그러나, 흑연계 물질은 이론적으로는 6개의 탄소원자당 최대 1개의 리튬이온만을 저장할 수 있기 때문에 제한된 배터리 용량을 가질 수 밖에 없다는 문제점이 있다.

[0005] 이를 보완하기 위한 다양한 음극재료들 중에서 특히 리튬 티타네이트(LTO)는 안정적인 스피넬 구조를 가진 전극 활물질로서 비록 작동전압이 비교적 높고 이론 용량이 175[mAh/g] 정도로 작다는 단점이 있으나, 열화현상 없이 장시간에 걸친 충·방전 반응에 견딜 수 있으며, 비가역 반응이 존재하지 않는 하이브리드 초고용량 커패시터의 전극재료로 관심을 받는 물질이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 KR 제10-2015-0065866호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 티타늄 아세테이트를 중간체로 사용함으로써 형상이 균일하고 고순도이며, 작은 나노 사이즈의 리튬 티타네이트(LTO)를 제조할 수 있는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시 예에 따른 리튬 티타네이트 제조 방법은 티타늄 알콕사이드(Titanium Alkoxides)에 아세트산을 반응시켜 아래의 화학식 1과 같은 티타늄 아세테이트 중간체를 제조하는 단계, 상기 제조된 티타늄 아세테이트 중간체와 리튬 화합물을 교반 반응시켜 아래의 화학식 2와 같은 리튬 티타늄 아세테이트를 제조하는 단계, 및 상기 제조된 리튬 티타늄 아세테이트를 열소성하여 리튬 티타네이트(LTO)를 합성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0009] [화학식 1]

[0010] $Ti(OAc)_x(OH)_y$

[0011] [화학식 2]

[0012] $Ti(O-Li)_x(OR)_y$

[0013] 여기서, $x+y=4$, $R=H$ 또는 Ac .

[0014] 여기에, 상기 티타늄 알콕사이드는 티타늄 부톡사이드($Ti(OBu)_4$), 티타늄 이소프로톡사이드($Ti(OiPr)_4$) 또는 티타늄 티부톡사이드($Ti(Obu)_4$)일 수 있다.

[0015] 여기에, 상기 티타늄 아세테이트 중간체를 제조하는 단계는 상기 아세트산을 2배 내지 8배의 몰비로 50℃에서 1시간 내지 2시간 동안 상기 티타늄 알콕사이드와 반응시킬 수 있다.

[0016] 여기에, 상기 $x=4$ 이고, 상기 $y=0$ 일 수 있다.

[0017] 여기에, 상기 티타늄 아세테이트 중간체를 제조하는 단계는 감압증류법을 이용하여 상기 티타늄 알콕사이드(Titanium Alkoxides)와 상기 아세트산의 반응에서 생성된 부산물 및 미반응된 아세트산을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0018] 여기에, 상기 교반 반응은 100℃ 내지 180℃의 온도에서 8시간 내지 48시간 동안 수행될 수 있다.

- [0019] 여기에, 상기 리튬 티타늄 아세테이트를 제조하는 단계는 상기 제조된 리튬 티타늄 아세테이트를 80℃의 온도에서 24시간 동안 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 여기에, 상기 열소성은 650℃ 내지 800℃에서 5시간 내지 8시간 동안 수행될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시 예에 따른 리튬 티타네이트는 상술한 리튬 티타네이트 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시 예에 따른 리튬이온 2차 전지는 양극, 음극, 분리막 및 전해질을 포함하고, 상기 음극은 제9항에 따른 리튬 티타네이트를 음극활물질로 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 일 실시 예에 따르면, 형상이 균일하고 고순도인 리튬 티타네이트를 제공할 수 있다.
- [0024] 또한, 중간 여과과정을 생략함에 따라 리튬 티타네이트의 제조 시간을 단축시킬 수 있고, 설비보충이나 세척용매 사용 등의 문제를 획기적으로 감축시킬 수 있다.
- [0025] 또한, 폐수처리과정이 없으며, 비교적 낮은 온도에서도 반응이 가능하므로 안전하고 친환경적으로 리튬 티타네이트를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 리튬 티타네이트(LTO) 제조 방법의 순서도이다.
- 도 2a 내지 2b는 열소성을 통하여 생성된 리튬 티타네이트의 결정 구조를 도시한 것이다.
- 도 3a 내지 3c는 티타늄 아세테이트에 대한 적외선분광 스펙트럼, 현미경 사진 및 XRD 그래프를 각각 도시한 것이다.
- 도 4a 내지 4c는 리튬 티타늄 아세테이트에 대한 적외선분광 스펙트럼, 현미경 사진 및 XRD 그래프를 각각 도시한 것이다.
- 도 5a 내지 5c는 리튬 티타네이트에 대한 적외선분광 스펙트럼, 현미경 사진 및 XRD 그래프를 각각 도시한 것이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 리튬 티타네이트를 음극활물질로 하는 2차 전지의 충·방전 곡선을 도시한 것이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 리튬 티타네이트를 음극활물질로 하는 2차 전지의 사이클 특성을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 명세서에 개시되어 있는 본 발명의 개념에 따른 실시예들에 대해서 특정한 구조적 또는 기능적 설명들은 단지 본 발명의 개념에 따른 실시예들을 설명하기 위한 목적으로 예시된 것으로서, 본 발명의 개념에 따른 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있으며 본 명세서에 설명된 실시예들에 한정되지 않는다.
- [0028] 본 발명의 개념에 따른 실시예들은 다양한 변경들을 가할 수 있고 여러 가지 형태들을 가질 수 있으므로 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시예들을 특정한 개시형태들에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 변경, 균등물, 또는 대체물을 포함한다.
- [0029] 제1 또는 제2 등의 용어를 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만, 예를 들어 본 발명의 개념에 따른 권리 범위로부터 이탈되지 않은 채, 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소는 제1 구성요소로도 명명될 수 있다.
- [0030] 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어" 있다거나 "직접 접속되어" 있다고 언급된 때에는, 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다. 구성요소들 간의 관

계를 설명하는 표현들, 예를 들어 "~사이에"와 "바로~사이에" 또는 "~에 직접 이웃하는" 등도 마찬가지로 해석되어야 한다.

[0031] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수개의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함으로 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0032] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 본 명세서에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다. 이하, 실시예들을 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

[0034] 본 발명은 리튬 2차 전지의 음극활물질로서 사용될 수 있는 리튬 티타네이트(Lithium Titanate, 이하, LTO)의 제조 방법에 대하여 개시한다.

[0035] 리튬 티타네이트는 전극활물질로서, 이를 합성하는 기존의 방법으로는 고체 합성방법(Solid-state method), 수열 합성방법(Hydrothermal method), Solvothermal 합성방법, 졸-겔 합성방법(Sol-gel synthesis)이 있다. 이에서는 개략적으로 각각의 방법에 대하여 설명하기로 한다.

[0036] 우선, 고체 합성방법은 anatase 또는 rutile 구조를 가지는 TiO_2 , LiOH, H_2O 를 일정한 비율로 혼합하고, 온도를 높이며 분쇄하는 방법으로 LTO를 제조할 수 있다. 그러나, 제조된 LTO 나노구조의 결정이 쉽게 aggregation되는 단점이 있다.

[0037] 다음으로, 수열 합성방법은 TiO_2 를 고농도의 NaOH를 이용하여 $Na_2Ti_3O_7$ 으로 합성하고, 다시 산처리를 거쳐 Na를 탈이온화시키고, LiOH 수용액으로 고온의 수열반응을 거쳐 LTO를 합성한다. 그러나, 각 단계별로 강산과 강염기를 사용해야 하므로 세척과정이 수차례 반복되어야 하고, 여과과정에서 수율손실도 발생하고, 공정시간이 많이 걸린다는 단점이 있다.

[0038] Solvothermal 합성방법은 유기용매로 물 대신 에탄올을 사용하여 테트라부틸 티타네이트와 LiOH를 혼합하여 140℃에서 24시간 이상 반응을 통해 LTO를 합성한다. 그러나, 유기성물질과 혼합된 상태에서 여과과정이 용이하지 않고, 유기물의 제거가 완벽하지 않아 LTO의 순도를 떨어뜨린다는 단점이 있다.

[0039] 마지막으로, 졸-겔 합성방법은 티타늄 부톡사이드나 티타늄 이소프로폭사이드를 유기용매 하에서 TiO_2 -xerogel을 형성한 후, LiOH와 다양한 분사제를 이용하여 LTO를 합성한다. 그러나, 많은 양의 유기용매와 유기산, 여러 종류의 glycol, 분산제 등이 사용되어 공정이 복잡하고, 폐수처리 등의 환경문제를 야기시킨다는 단점이 있다.

[0040] 이에, 본 발명에서는 티타늄 아세테이트(Titanium acetate)를 중간체로 사용하여 LTO를 합성하여 중간 여과과정을 생략함으로써 제조 시간을 단축시키고, 설비보충이나 세척용매 사용 등의 문제를 획기적으로 감축시킬 수 있는 LTO 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0042] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 리튬 티타네이트(LTO) 제조 방법의 순서도이다.

[0043] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따른 리튬 티타네이트(LTO) 제조 방법은 크게 i) 티타늄 아세테이트 제조 단계(S100), ii) 리튬 티타늄 아세테이트 제조단계(S200), iii) LTO 제조 단계(S300)를 포함할 수 있다.

[0045] 음극활물질 제조 방법

[0046] 1. 티타늄 아세테이트 제조 단계

[0047] 본 발명의 일 실시 예에 따른 티타늄 아세테이트 제조 단계(S100)에서는 우선 액상의 티타늄 부톡사이드

(Ti(OBu)₄)를 소량의 에탄올 용매에 분산시키고, 여기에 상온에서 아세트산을 티타늄 부톡사이드의 4배의 몰비로 가한다.

[0048] 티타늄 아세테이트 합성을 위해 에탄올 용매에 분산되는 물질은 에틸기(ethyl group), 이소프로필기(iso-propyl group) 또는 부틸기(buthyl group)를 가진 티타늄 알콕사이드가 사용될 수 있다. 티타늄 알콕사이드는 예를 들면, 상술한 실시 예에 포함된 티타늄 부톡사이드 외에 티타늄 이소프로톡사이드(Ti(OiPr)₄), 티타늄 티부톡사이드(Ti(OtBu)₄)등을 포함할 수 있다.

[0049] 여기서, 티타늄 부톡사이드에 가해지는 아세트산은 티타늄 부톡사이드의 몰비를 기준으로 2배 내지 8배의 아세트산이 가해질 수 있다. 바람직하게는, 상술한 실시 예와 같이 티타늄 부톡사이드의 4배의 몰비로 가해질 수 있다.

[0050] 다른 실시 예에 따라, 아세트산이 4배 이상의 몰비로 가해지는 경우 상술한 티타늄 아세테이트 제조 단계(S100)에서 티타늄 부톡사이드를 소량의 에탄올 용매에 분산시키는 단계가 생략될 수도 있다.

[0051] 다음으로, 티타늄 부톡사이드와 아세트산의 반응의 온도를 상온에서부터 40℃ 내지 80℃까지 상승시킨다. 40℃ 내지 80℃의 온도에서 상기 반응을 진행할 때 가장 안정적인 상태를 유지하면서 티타늄 아세테이트를 합성할 수 있다. 바람직하게는, 상기 반응의 온도는 50℃일 수 있다.

[0052] 상승된 온도(40℃ 내지 80℃)에서, 상기 티타늄 부톡사이드와 아세트산의 반응을 1시간 내지 2시간 동안 유지시킨다. 반응 시간이 1시간 이하인 경우 티타늄 아세테이트 내의 하이드록실기(OH) 함량이 증가하는데, 하이드록실기(OH)의 함량이 높을수록 후술할 리튬(Li) 무기물과의 반응 및 열 소성 과정에서 더 높은 온도와 더 많은 시간이 필요하므로, 상기 반응 시간은 1시간 내지 2시간인 것이 바람직하다.

[0053] 상술한 과정을 통하여 아래의 화학식 1에 의한 티타늄 아세테이트를 합성할 수 있다.

[0054] [화학식 1]

[0055] $Ti(OAc)_x(OH)_y$

[0056] 상기 화학식 1과 같이, 중간체로서 얻을 수 있는 티타늄 아세테이트는 기능기가 아세테이트(OAc)와 하이드록실기(OH)로 결합되어 있다. 여기서, x+y=4이다.

[0057] 이때, 하이드록실기(OH)의 몰수 y는 티타늄 부톡사이드와 아세트산의 반응 시간에 따라 0 내지 4일 수 있으나, 상술한 바와 같이 함량이 높을수록 리튬(Li) 무기물과의 반응 및 열 소성 과정에서 더 높은 온도와 더 많은 시간이 필요하므로 0인 것이 바람직하다.

[0058] 여기에, 본 발명의 일 실시 예에 따라, 티타늄 부톡사이드와 아세트산의 반응에 따라 생성된 티타늄 아세테이트 반응물에 대하여 감압증류법을 이용하여 용매를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0059] 생성된 반응물에 대하여 감압증류법을 통해 티타늄 부톡사이드와 아세트산의 반응에서 부산물로 생성되는 부탄올 및 에탄올과 미반응된 아세트산을 모두 제거할 수 있다. 따라서, 반응물 내 생성물인 티타늄 아세테이트에 대하여 별도의 분리과정을 거칠 필요가 없다.

[0061] 2. 리튬 티타늄 아세테이트 제조 단계

[0062] 본 발명의 일 실시 예에 따른 리튬 티타늄 아세테이트 제조 단계(S200)에서는 티타늄 아세테이트 제조 단계(S100)에서 생성된 티타늄 아세테이트와 리튬 화합물을 반응시켜 리튬 티타늄 아세테이트를 얻는다.

[0063] 여기서, 상기 리튬 화합물은 리튬 이온과 무기물이 결합된 리튬염과 같은 리튬을 제공할 수 있는 물질로서 예를 들면, Li₂CO₃, LiOH, LiNO₃, LiCl, LiF, Li₂SO₄ 또는 이들의 혼합물 등 다양한 리튬 화합물이 사용될 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 실시 예에 따르면, 상기 티타늄 아세테이트와 리튬 화합물은 교반 반응을 통해 리튬 티타늄 아세테이트를 합성할 수 있다. 여기서, 상기 티타늄 아세테이트는 에탄올을 이용하여 희석되고, 상기 리튬 화합물은 증류수에 녹여질 수 있다.

[0065] 교반 반응은 100℃ 내지 180℃의 온도에서 8시간 내지 48시간 동안 수행될 수 있다. 바람직하게는, 120℃의 온도에서 24시간 동안 수행될 수 있다. 교반 반응을 통하여 생성된 리튬 티타늄 아세테이트는 아래의 화학식 2와

같다.

[0066] [화학식 2]

[0067] $Ti(O-Li)_x(OR)_y$

[0068] 여기서, R=H 또는 Ac(=COCH₃)이다. 교반 반응을 통해 생성된 리튬 티타늄 아세테이트는 이멀전(emulsion) 상태이다.

[0069] 여기서, 본 발명의 일 실시 예에 따라 이멀전 상태의 리튬 티타늄 아세테이트를 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 건조는 80℃의 온도에서 24시간 동안 수행될 수 있다. 건조를 통하여 고체 상태의 리튬 티타늄 아세테이트를 얻을 수 있다.

[0071] 3. 리튬 티타네이트 제조 단계

[0072] 본 발명의 일 실시 예에 따른 리튬 티타네이트 제조 단계(S300)에서는 리튬 티타늄 아세테이트 제조 단계(S200)에서 얻은 고체 상태의 리튬 티타늄 아세테이트를 열소성하여 리튬 티타네이트를 합성한다.

[0073] 열소성은 650℃ 내지 800℃에서 5시간 내지 8시간 동안 수행될 수 있다.

[0074] 열소성을 통하여 생성된 리튬 티타네이트의 결정 구조를 도시한 도 2a 내지 2b를 참조하면, 보다 낮은 온도인 600℃에서 열소성하는 경우 결정이 제대로 형성되지 않아 비결정질이 같이 존재한다(도 2a). 다음으로, 보다 높은 온도인 900℃에서 열소성하는 경우 형성된 결정이 녹아서 뭉그러진 형태를 나타내며, 결정의 크기가 대체로 800℃ 보다 큰 것을 확인할 수 있다(도 2b). 따라서, 800℃에서 5시간 동안 열소성이 수행되는 것이 바람직하다(도 2b).

[0075] 상술한 과정을 거쳐서 최종적으로 100[%]의 수율로 아래의 화학식 3과 같은 리튬 티타네이트를 얻을 수 있다.

[0076] [화학식 3]

[0077] $Li_4Ti_5O_{12}$

[0078] 상술한 바와 같이 본 발명은 무기염물 상태로 불균일 반응을 거쳐서 리튬 티타네이트를 합성하는 수열반응과는 달리 티타늄 부록사이드를 이용하여 반응성 좋은 티타늄 유기 산화물을 액상반응을 통하여 합성할 수 있으며, 이를 통해 합성된 티타늄 아세테이트 산화물은 균일하게 반응물을 형성할 수 있는 물질로서 비교적 낮은 온도와 짧은 시간에도 리튬 티타네이트를 형성할 수 있다.

[0079] 또한, 본 발명은 기존의 리튬 티타네이트 합성 방법에 포함되는 중간 생성물의 여과 정제 과정을 생략할 수 있으므로 합성 수율을 향상시키고 반응공정을 단순화하여 효율적으로 리튬 티타네이트를 합성할 수 있다.

[0081] 리튬이온 2차 전지

[0082] 이하에서는 본 발명의 일 실시 예에 따라 합성된 리튬 티타네이트를 음극활물질로 하는 2차 전지에 대하여 설명하기로 한다.

[0083] 리튬이온 2차 전지는 양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함한다.

[0084] 리튬이온 2차 전지는 원통형, 각형, 라미네이트(laminate)형 또는 버튼형 등 다양한 형태를 가질 수 있다.

[0085] 양극은 집전체 및 양극활물질층을 포함한다. 집전체는 예를 들면, 알루미늄, 스테인리스강 및 니켈 등과 같이 다양한 도전체일 수 있다.

[0086] 양극활물질층은 양극활물질, 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.

[0087] 양극활물질은 예를 들면, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ (여기서, $0<a<1$, $0<b<1$, $a+b+c=1$), $LiNi_{1-y}Co_yO_2$, $LiCo_{1-y}Mn_yO_2$, $LiNi_{1-y}Mn_yO_2$ (여기서, $0<y<1$), $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_4$ (여기서, $0<a<1$, $0<b<2$, $0<c<2$, $a+b+c=2$), $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$ 및 $LiMn_{2-z}Co_zO_4$ (여기서, $0<z<2$)로 이루어진 군에서 선택된 물질 또는 이들의 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

- [0088] 도전재는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것으로서 예를 들면, 카본블랙(carbon black), 천연흑연 및 인조흑연 등일 수 있다.
- [0089] 바인더는 양극활물질과 도전재 등에 결합력을 제공하는 성분으로서 예를 들면, 폴리 불화 비닐리덴(polyvinylidene difluoride), 에틸렌프로필렌 디엔 삼원공중합체(ethylene-propylene-diene terpolymer), 스티렌 부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber), 아크릴로니트릴부타디엔 고무(acrylonitrile-butadiene rubber), 플루오르 고무(fluoroelastomer), 폴리 아세트산 비닐(polyvinyl acetate), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리에틸렌(polyethylene), 니트로 셀룰로오스(nitrocellulose) 등일 수 있다.
- [0090] 음극은 집전체 및 음극활물질층을 포함한다. 집전체는 양극에서 설명한 바와 같다.
- [0091] 음극활물질층은 음극활물질, 도전재 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [0092] 음극활물질은 상술한 바와 같은 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 리튬 티타네이트일 수 있다.
- [0093] 도전재 및 바인더는 양극에서 설명한 바와 같다.
- [0094] 분리막은 양극과 음극 사이에 배치되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 갖는 절연성의 다공성의 얇은 박막으로서 예를 들면, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머, 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 이루어진 시트나 부직포 등일 수 있다.
- [0095] 전해액은 리튬염 및 용매를 포함할 수 있다.
- [0096] 리튬염은 상기 전해액의 전해질로서 예를 들면, LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiSO_3CF_3 , $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{SF}_3)_3$, LiI , LiCl , LiF , $\text{LiPF}_5(\text{SO}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiPF}_4(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 등일 수 있다.
- [0097] 용매는 리튬염을 용해하는 비수 용매로서 예를 들면, 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 부틸렌 카보네이트(buthylene carbonate), 클로로에틸렌 카보네이트(chloroethylene carbonate) 등의 환형 탄산 에스테르류; γ -부티로락톤(butyrolactone), γ -발레로 락톤(valerolactone) 등의 환형 에스테르류; 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 디에틸카보네이트(diethyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate) 등의 쉐상 카보네이트류; 포름산 메틸(methyl formate), 아세트산 메틸(methyl acetate), 부티르산 메틸(methyl butyrate) 등의 쉐상 에스테르류; 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 또는 그 유도체; 1,3-디옥산(1,3-dioxane), 1,4-디옥산(1,4-dioxane), 1,2-디메톡시 에탄(1,2-dimethoxyethane), 1,4-디부톡시에탄(1,4-dibutoxyethane), 메틸 디글라임(methyldiglyme) 등의 에테르(ether)류; 아세토니트릴(acetonitrile), 벤조니트릴(benzonitrile) 등의 니트릴(nitrile)류; 디옥솔란(dioxolane) 또는 그 유도체; 에틸렌 설파이드(ethylene sulfide), 설포란(sulfolane), 술통(sultone) 또는 그 유도체 등의 물질 또는 이들의 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0098] 상술한 바와 같이 본 발명의 일 실시 예에 따른 리튬이온 2차 전지는 음극에 포함되는 음극활물질로서 티타늄 아세테이트를 중간체로서 이용하여 합성한 리튬 티타네이트를 포함할 수 있다.

[0100] 실시예

[0101] <실시예 1>

[0102] (1a. 티타늄 아세테이트 제조)

[0103] 둥근 플라스크 200ml에 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (티타늄 테트라브톡사이드) 17g(0.05mol)을 아세트산 11.33ml(0.2mol)과 에탄올 50ml를 가하고, 반응온도 50℃에서 2시간 동안 교반하였다. 액체상태의 반응물을 회전식 증발기(rotary evaporator)를 이용하여 용매를 모두 제거하고, 노란 액상의 티타늄 아세테이트를 얻었다.

[0104] 티타늄 아세테이트에 대한 적외선분광 스펙트럼, 현미경 사진 및 XRD 그래프를 도정한 도 3a 내지 3c를 참조하면, 적외선분광 스펙트럼을 통해 티타늄 아세테이트의 기능기를 확인하였고, 전자 현미경 사진과 X-회절분석기를 통해 얻은 XRD 그래프를 통해 티타늄 아세테이트의 형상을 확인할 수 있다.

[0106] (1b. 리튬 티타늄 아세테이트 제조)

- [0107] 상기 1a 단계에서 얻은 티타늄 아세테이트에 LiOH 1.67g(0.04 mol)을 가하고, 에탄올 20ml와 물 20ml를 넣고 120℃에서 24시간 동안 교반하였다.
- [0108] 교반하여 얻은 액상의 반응물을 80℃에서 24시간 동안 건조하여 노란색 고체물질인 리튬 티타늄 아세테이트를 얻었다.
- [0109] 리튬 티타늄 아세테이트에 대한 적외선분광 스펙트럼, 현미경 사진 및 XRD 그래프를 도시킨 도 4a 내지 4c를 참조하면, 적외선분광 스펙트럼을 통해 리튬 티타늄 아세테이트의 기능기를 확인하였고, 전자 현미경 사진과 X-회절분석기를 통해 얻은 XRD 그래프를 통해 리튬 티타늄 아세테이트의 형상을 확인할 수 있다.
- [0111] (1c. 리튬 티타네이트 제조)
- [0112] 상기 1b 단계에서 얻은 고체 리튬 티타늄 아세테이트를 공기 접촉하에 800℃에서 5시간 동안 열소성을 거쳐 99[%] 수율의 리튬 티타네이트 4.57g을 얻었다.
- [0113] 리튬 티타네이트에 대한 적외선분광 스펙트럼, 현미경 사진 및 XRD 그래프를 도시킨 도 5a 내지 5c를 참조하면, 적외선분광 스펙트럼을 통해 리튬 티타네이트의 기능기를 확인하였고, 전자 현미경 사진과 X-회절분석기를 통해 얻은 XRD 그래프를 통해 리튬 티타네이트의 형상을 확인할 수 있다.
- [0115] <실시예 2>
- [0116] (2a. 리튬 티타늄 아세테이트 제조)
- [0117] 상기 실시예 1에서 얻은 티타늄 아세테이트에 LiOH 대신에 Li₂CO₃ 1.50g(0.04mol)을 가하고, 에탄올 20ml와 물 20ml를 넣고 120℃에서 24시간 동안 교반하였다.
- [0118] 교반하여 얻은 액상의 반응물을 80℃에서 24시간 동안 건조하여 노란색 고체물질인 리튬 티타늄 아세테이트를 얻었다.
- [0120] (2b. 리튬 티타네이트 제조)
- [0121] 상기 2a 단계에서 얻은 얻은 고체 리튬 티타늄 아세테이트를 공기 접촉하에 800℃에서 5시간 동안 열소성을 거쳐 100[%] 수율의 리튬 티타네이트 4.58g을 얻었다.
- [0123] **실험예**
- [0124] 실시예 1 내지 2를 통해 제조된 리튬 티타네이트를 음극활물질로 하는 리튬이온 2차 전지의 전기적 성능을 알아보기 위하여, 본 실험예에서는 전지의 전기적 충·방전 능력과 cyclic number 측정실험을 실시하였다. 실시예 1 내지 2를 통해 제조된 리튬 티타네이트를 음극활물질로 하는 2차 전지의 구성 요소는 아래의 표 1과 같다.

표 1

LTO 음극 조성	전극	상대전극	분리막
LTO(80 wt. %)/ Super-P(10wt. %)/PVDF(10 wt. %)	1M LiPF ₄ (EC/EMC=1:3)	Li 금속	폴리에틸렌(PE) 분리막

- [0127] <실험예 1>
- [0128] 정전류(CC) 조건에서 0.5C의 정전류로 실시예 1 내지 2를 통해 제조된 리튬 티타네이트를 음극활물질로 하는 리튬이온 2차 전지를 충·방전하고, 그에 따른 충·방전용량을 측정하였다.
- [0129] 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 리튬 티타네이트를 음극활물질로 하는 2차 전지의 충·방전 곡선을 도시킨

도 6을 참조하면, 방전 용량은 160mAh/g로서 비교적 좋은 용량을 나타내었다.

[0131] <실험예 2>

[0132] 실시예 1 내지 2를 통해 제조된 리튬 티타네이트를 음극활물질로 하는 리튬이온 2차 전지에 대하여 각기 다른 0.5C, 1C, 10C, 20C, 30C의 정전류에서 방전 횟수를 측정하였다.

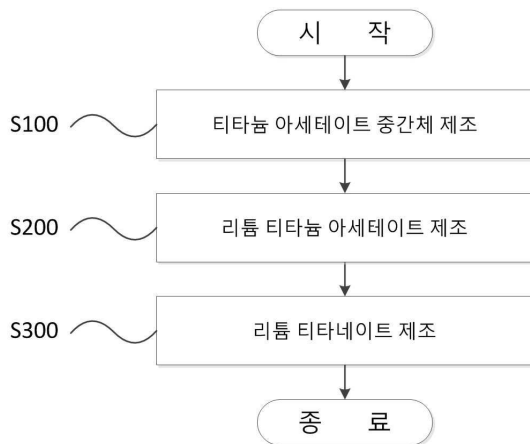
[0133] 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 리튬 티타네이트를 음극활물질로 하는 2차 전지의 사이클 특성을 도시한 도 7을 참조하면, 모든 측정 정전류에서 사이클에 관계없이 전압 평탄성(voltage plateau)이 좋은 것을 확인할 수 있다.

[0134] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

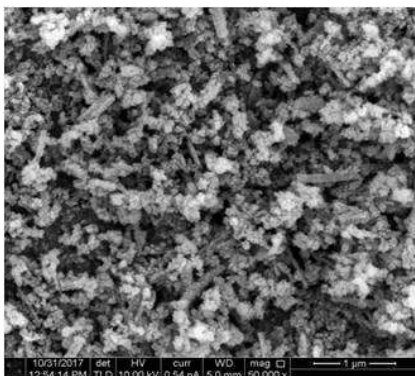
[0135] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

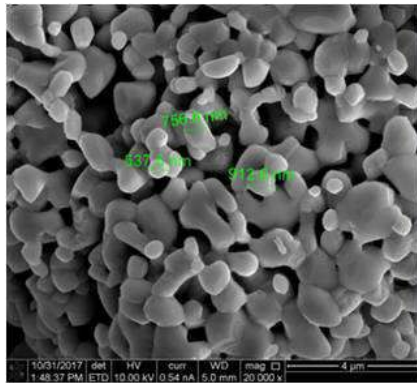
도면1



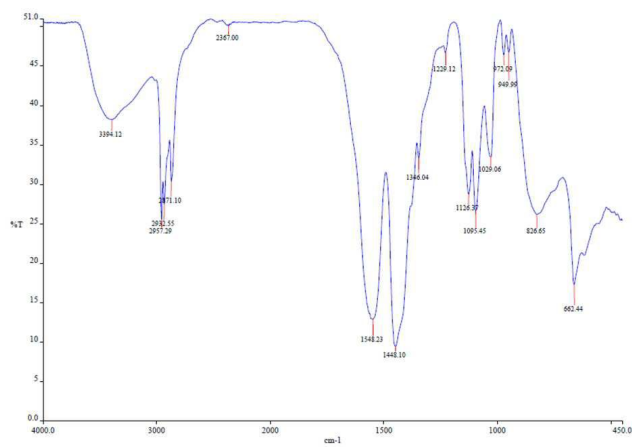
도면2a



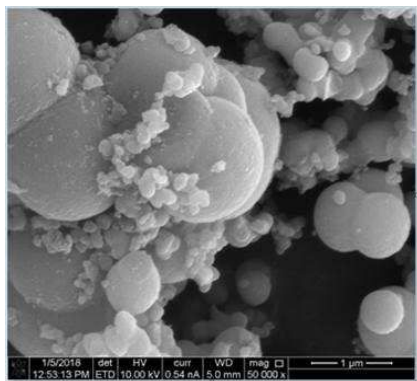
도면2b



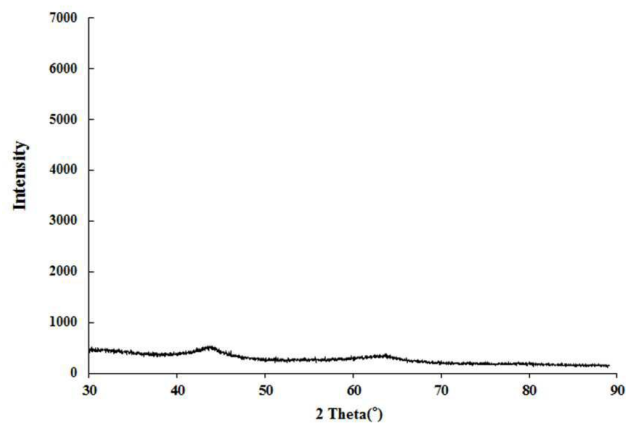
도면3a



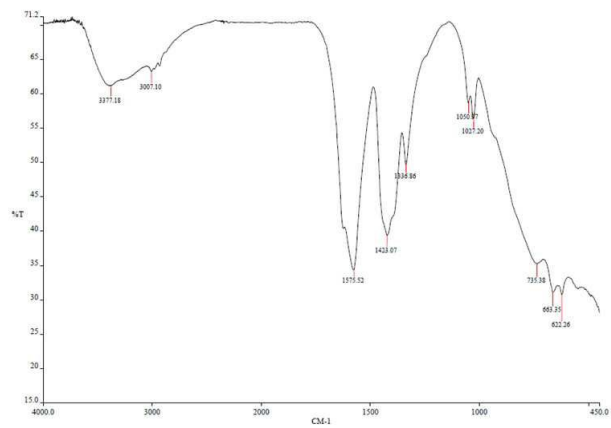
도면3b



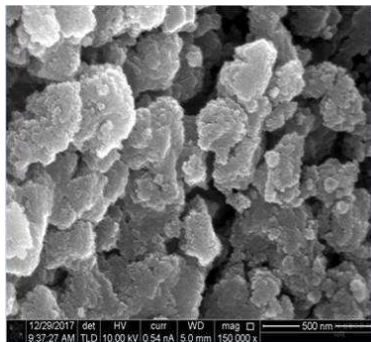
도면3c



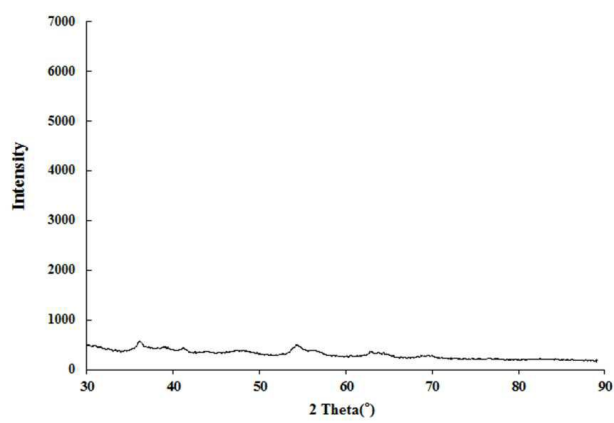
도면4a



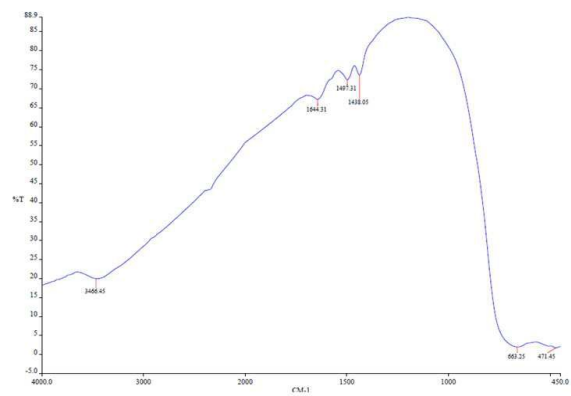
도면4b



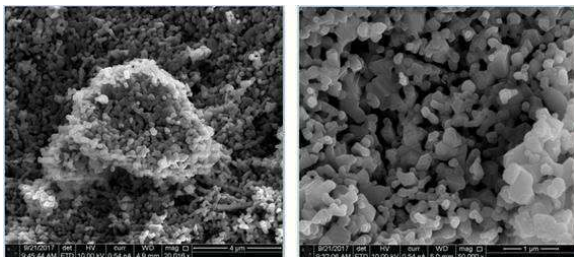
도면4c



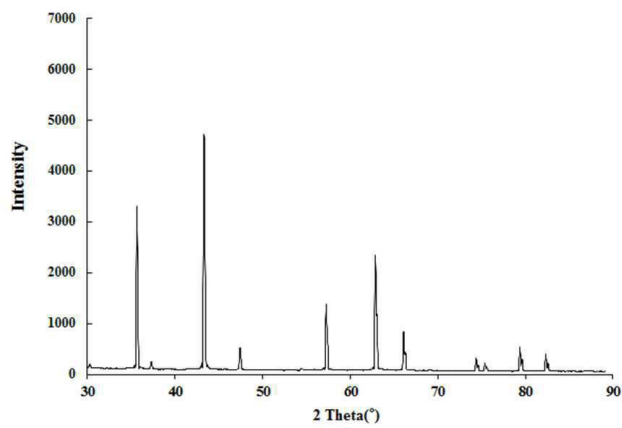
도면5a



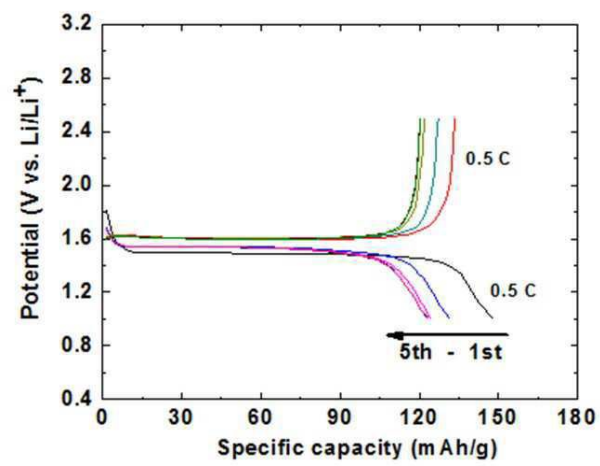
도면5b



도면5c



도면6



도면7

