



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0117812
(43) 공개일자 2014년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0032532
(22) 출원일자 2013년03월27일
심사청구일자 2013년03월27일
기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93
(72) 발명자
신은우
서울특별시 강남구 선릉로130길 33, 101동 903호
(삼성동, 우정에쉐르아파트)
웬판투두영
울산광역시 남구 대학로 93, (무거동,
울산대학교)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
위병갑

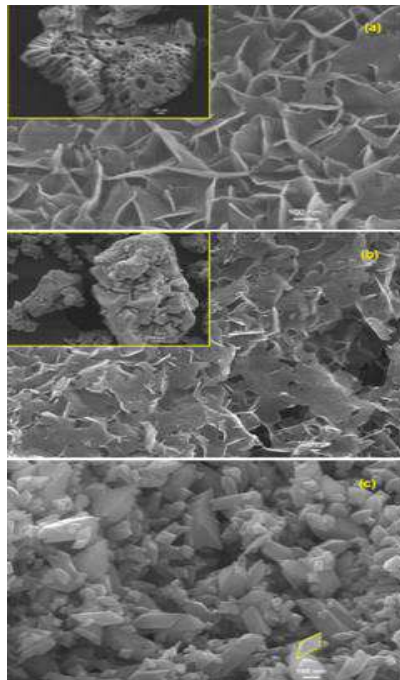
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 매크로채널구조 티타늄 산화물을 이용한 리튬이온전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 매크로채널구조 티타늄 산화물을 활용한 리튬이온전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 매크로채널구조 티타늄산화물 리튬이온전지는 높은 전도도와 리튬이온첨가, 안정된 사이클링 성능 그리고 뛰어난 커패시티 (1139.1 mAh/g)를 보여주므로 리튬이온전지로서 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

웬티민히엔

울산광역시 남구 대학로 93, (무거동, 울산대학교)

한상욱

부산광역시 해운대구 재반로64번길 42, 102호(재송동, 명유아파트)

오은석

울산광역시 남구 대학로 164, 101동 601호(무거동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 PN1301-028

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 울산테크노파크

연구사업명 울산지방과학연구단지 R&D과제

연구과제명 나노형상조절 및 나노컴포지트 이산화티타늄 가시광촉매제조와 응용

기 여 율 1/2

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2011.01.01 ~ 2012.12.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100008810

부처명 교육과학기술부 한국연구재단

연구관리전문기관 교육과학기술부 한국연구재단

연구사업명 기본연구지원사업

연구과제명 탄소나노튜브 분리기술을 이용한 CNT-TiO₂광촉매 개발

기 여 율 1/2

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

티타늄 소스와 모노하이드레이트 히드라진(monohydrate hydrazine)을 상온에서 교반하고, 교반된 혼합물을 100 내지 200 ℃에서 40 내지 50 시간 열처리한 후, 열처리된 고상 침적물을 에탄올로 세척한 다음, 세척된 고상 침적물을 70 내지 100℃에서 건조시켜 수득한 티타늄 산화물을 포함하는 리튬이온전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 티타늄 산화물은 나노 시트 구조가 상호 결합되어 형성된 매크로 채널 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬이온전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 티타늄 소스는 티타늄 부톡사이드(Titanium butoxide)인 것을 특징으로 하는 리튬이온전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

티타늄 산화물은 60-80 중량부, VGCF(Vapor Growth Carbon Fiber)은 15-25 중량부 및 바이인더 5-15 중량부로 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온전지.

청구항 5

티타늄 소스와 모노하이드레이트 히드라진(monohydrate hydrazine)을 상온에서 교반하는 단계;

상기 교반된 혼합물을 100 내지 200 ℃에서 40 내지 50 시간 열처리하는 단계;

열처리하여 수득한 고상 침적물을 에탄올로 세척하고, 70 내지 100℃에서 건조시켜 티타늄 산화물을 제조하는 단계; 및

상기 티타늄 산화물을 활물질로 상온에서 열처리한 후, 집전체 위에서 상기 제조된 티타늄 산화물, 기상법 탄소 섬유(Vapor Grown Carbon Fiber : VGCF) 및 바이인더를 혼합하는 단계를 포함하는,

매크로채널구조를 갖는 리튬이온전지의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 티타늄 소스는 티타늄 부톡사이드(Titanium butoxide)인 것을 특징으로 하는 매크로채널구조를 갖는 리튬이온전지의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 티타늄 산화물은 60-80 중량부, VGCF(Vapor Growth Carbon Fiber)은 15-25 중량부 및 바이인더 5-15 중량부로 혼합하는 것을 특징으로 하는 매크로채널구조를 갖는 리튬이온전지의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 집전체는 알루미늄 포일(Al Foil) 또는 구리 포일(Cu Foil)중 하나를 사용하여 진행하는 것을 특징으로 하

는 매크로채널구조를 갖는 리튬이온전지의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 매크로채널구조 티타늄 산화물을 활용한 리튬이온전지 및 리튬이온전지의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터 등 기기의 소형화 및 경량화에 따른 전지의 고성능화가 요구되고 있다. 특히, 기기 본체의 소형화에 대응하기 위하여 전지의 소형화와 용량의 동시 확보, 즉 고에너지밀도화가 요구된다.

[0003] 리튬이온전지는 간편한 휴대성, 넓은 저장 공간, 큰 에너지 밀도, 높은 전환효율, 긴 사용수명, 그리고 낮은 메모리 효과, 무 기체배출 등 많은 장점으로 인해 시장 선도 제품으로 주목받고 있다. 리튬이온전지 개발의 최근 추세 중 하나는 전지 제조에 사용되는 나노물질의 성능을 높여줌으로써 배터리 수명, 커패시티, 파워, 가격의 새로운 출구를 찾고자 하는 것이다.

[0004] 리튬이온전지의 양극물질은 LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMnPO_4 , Li_2MnO_3 , V_2O_5 , MnO_2 에 집중되어 있으며, 음극물질은 graphite/carbonaceous materials, Si and Sn-based alloy and composites, Li_xTiO_y , metaloxides (TiO_2 , CuO, Fe_2O_3 , MoO_3) and transition metal chalcogenide layered compounds (MoS_2 , WS_2 , FeS, SnS_2)등이 널리 이용되고 있다. 리튬폴리머 전해질 셀에 처음으로 이산화티타늄 전지가 도입된 후, 티타늄 기반 음극제가 많이 연구되었으며 보고되었다. 그중 layered 티타네이트는 특징적인 결정구조, 높은 비표면적, 이온교환 특성 그리고 쉬운 형태조절능력으로 인해 많은 사람의 주목을 받아왔다. 이들의 결과에서 오픈된 구조, 높은 비표면적은 리튬이온의 전달과 전기화학적 키네틱에 도움을 주며, 그 결과 높은 charge/discharge 커패시티, cycling 안정성을 보여준다고 보고되었다.

[0005] 대한민국 등록특허 제0398468호는 유황기저(sulfur-based)성분으로 이루어진 활물질을 사용하여 리튬전지용 유황양전극을 제조하는 방법에 대하여 개시한다.

[0006] 상기 특허는 유황의 함량에 따라 전극의 방전용량에 큰 영향을 미치기 때문에 이러한 유황의 함량을 정확하게 한정해야하는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제0398468호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 3차원 구조를 갖는 티타늄 산화물을 활용하여 우수한 커패시티를 갖는 새로운 형태의 리튬이온전지 및 상기 리튬이온전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 이에 본 발명은, 티타늄 소스와 모노하이드레이트 히드라진(monohydrate hydrazine)을 상온에서 교반하고, 교반된 혼합물을 100 내지 200 °C에서 40 내지 50 시간 열처리한 후, 열처리된 고상 침적물을 에탄올로 세척한 다음, 세척된 고상 침적물을 70 내지 100°C에서 건조시켜 수득한 티타늄 산화물을 포함하는 리튬이온전지를 제공한다.

[0010] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 티타늄 산화물은 나노 시트 구조가 상호 결합되어 형성된 매크로 채널 구조를 가지는 것일 수 있다.

- [0011] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 티타늄 소스는 티타늄 부톡사이드(Titanium butoxide)일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일실시예에 따르면, 티타늄 산화물은 60-80 중량부, VGCF(Vapor Growth Carbon Fiber)은 15-25 중량부 및 바인더 5-15 중량부로 포함할 수 있다.
- [0013] 또한, 본 발명은,
- [0014] 티타늄 소스와 모노하이드레이트 히드라진(monohydrate hydrazine)을 상온에서 교반하는 단계; 상기 교반된 혼합물을 100 내지 200 °C에서 40 내지 50 시간 열처리하는 단계; 열처리하여 수득한 고상 침적물을 에탄올로 세척하고, 70 내지 100°C에서 건조시켜 티타늄 산화물을 제조하는 단계; 및 상기 티타늄 산화물을 활물질로 상온에서 열처리한 후, 집전체 위에서 상기 제조된 티타늄 산화물, 기상법 탄소섬유(Vapor Grown Carbon Fiber : VGCF) 및 바인더를 혼합하는 단계를 포함하는, 매크로채널구조를 갖는 리튬이온전지의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 티타늄 소스는 티타늄 부톡사이드(Titanium butoxide)일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 티타늄 산화물은 60-80 중량부, VGCF(Vapor Growth Carbon Fiber)은 15-25 중량부 및 바인더 5-15 중량부로 혼합할 수 있다. 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 집전체는 알루미늄 포일(Al Foil) 또는 구리 포일(Cu Foil)중 하나를 사용하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따른 매크로채널구조 티타늄산화물 활용 리튬전지는 리튬이온 첨가가 빠르며, 높은 커패시티를 보유하고 있으며, 안정된 사이클링 성능을 보여주므로 새로운 형태의 리튬이온전지로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 일실시형태에 따른 매크로채널구조 티타늄산화물의 주사전자현미경사진이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 매크로채널구조 티타늄산화물활용 리튬이온전지 구조를 나타내는 주사전자현미경 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 매크로채널구조 티타늄산화물활용 리튬이온전지의 CV와 EIS 결과이다.
- 도 4은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 매크로채널구조 티타늄산화물활용 리튬이온전지의 CV 전후의 EIS 결과이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 매크로채널구조 티타늄산화물활용 리튬이온전지의 charge-discharge test 결과이다.
- 도 6는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 매크로채널구조 티타늄산화물활용 리튬이온전지의 charge-discharge test의 cycling 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명은 리튬이온전지 제조시 비표면적이 크고 매크로 채널구조를 가지는 티타늄산화물 활용한 결과, 높은 전도도와 리튬이온첨가의 용이함, 안정된 사이클링 성능 그리고 뛰어난 커패시티를 보인다는 발견에 근거한 것이다. 본 발명에 따른 상기 매크로채널구조 티타늄 산화물 활용 리튬이온전지는 매크로 채널구조를 가지는 티타늄 산화물을 활물질로 활용하여 제조한다. 리튬이온전지는 구리 호일위에서 티타늄 산화물 활물질, VGCF, 바인더를 이용하여 제조되고, **도 1**에서 나타나 있는 형태로 구성되어 있다. 이 때, 상기 전지는 활물질 60 ~ 80 중량부, VGCF 15 ~ 25 중량부, 바인더 5 ~ 15 중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다. 티타늄 산화물 활물질은 **도 2**에서 도시하였듯이 세 가지 형태의 티타늄 산화물이 사용된다. 매크로채널구조 티타늄 산화물은 나노시트 구조로 균일하게 분포되어 있으며, 이들이 매크로채널을 형성한다. 반면에 다른 형태는 매크로채널구조가 없는 나노시트형 티타늄 산화물과 매크로 채널구조가 없는 다이아몬드형 티타늄 산화물이다.
- [0020] 티타늄 산화물의 합성은 다음과 같다. 티타늄 부톡사이드(titanium n-butoxide, TBOT)를 티타늄 소스로 사용하였고, 수열합성법(액상합성법의 하나로 고온고압 하에서 물 또는 수용액을 이용하여 물질을 합성하는 과정을 총칭하며, 뜨거운 물과 높은 압력 하에서 mineral들의 용해도에 의존하는 single crystal의 합성방법으로 직접용융이 어려울 때 많이 쓰이는 합성방법이다.)의 물대신 monohydrate hydrazine(MH, 80 wt%)을 사용하였다. 이들 화학종은 Aldrich에서 구입하였고, 다른 후처리 없이 사용하였다.

- [0021] TBOT 8.5 g과 MH 100 ml을 혼합하여 상온에서 균일하게 섞일 때까지 교반한 뒤, 다양한 온도(120, 160, 200℃)에서 45시간 열처리하였다. 생성된 고상 침적물을 따뜻한 에탄올로 세척하고 80℃에서 밤새도록 건조하였다. 제조된 매크로채널구조 티타늄 산화물을 HLT-i-45 명명하였다. 이때, 상기 HLT-i-45에서 i는 열처리한 온도를 나타낸다.
- [0022] 또한, 본 발명은 상기 매크로채널구조 티타늄산화물 활용 리튬이온전지의 제조방법을 제공한다.
- [0023] 구체적으로, 상기 매크로채널구조 티타늄산화물 활용 리튬이온전지 당업계에서 통상적으로 사용되는 CR2016 코인반쪽전지로 제조되었으나 이에 제한되지는 않는다.
- [0024] 본 발명에 따른 매크로채널구조 티타늄산화물은 도 2에 나타낸 바와 같이, 나노시트로 구성된 매크로채널 구조를 가지고 있어 비표면적이 넓어 리튬이온전지의 활물질로 활용도가 높다. 전지 테스트에서 안정적인 사이클링 성능과 높은 커패시터를 보여주었다. 따라서, 본 발명에 따른 매크로채널구조 티타늄 산화물 활용 리튬이온전지는 기존의 전지를 대체할 수 있는 새로운 리튬이온전지로서 유용하게 사용될 수 있다.
- [0025] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명할 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0026] <실시예 1 내지 3>
- [0027] 매크로채널구조 티타늄 산화물을 활용한 리튬이온전지의 제조
- [0028] 매크로채널구조 티타늄 산화물을 이용한 리튬이온전지의 제조를 위해 먼저 매크로채널구조를 갖는 티타늄 산화물을 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 즉, 티타늄 소스로 티타늄 부톡사이드(titanium n-butoxide, TBOT)를 사용하였고, 수열합성법의 물 대신 모노하이드레이트 히드라진(monohydrate hydrazine, MH, 80 wt%)을 이용하여 광촉매를 제조하였다. 상기 티타늄 부톡사이드(titanium n-butoxide, TBOT)와 모노하이드레이트 히드라진(monohydrate hydrazine, MH)은 모두 Sigma Aldrich사의 제품을 구입하여 별다른 후처리 없이 사용하였다.
- [0029] 매크로채널 구조를 갖는 이산화티타늄 광촉매 제조를 위해 티타늄 부톡사이드(titanium n-butoxide, TBOT) 8.5g과 모노하이드레이트 히드라진(monohydrate hydrazine, MH) 100ml을 혼합하여 상온에서 균일하게 섞일 때까지 교반한 뒤, 다양한 온도 조건(120, 160, 200℃)에서 약 45시간 가량 열처리하였다. 생성된 고상 침적물을 따뜻한 에탄올로 세척하고 80℃에서 밤새도록 건조하였다. 제조된 매크로채널구조 이산화티타늄 산화물을 HLT-i-45 명명하였으며, 이때, 상기 HLT-i-45에서 i는 열처리한 온도를 나타내는 것으로서, 각각의 온도 조건으로 열처리함에 따라 HLT-120-45, HLT-160-45, HLT-200-45의 매크로채널구조 이산화티타늄 산화물을 각각 제조하였다.
- [0030] 이후 상기 제조된 산화물을 이용하여 리튬이온전지의 제조를 위해, 상기 세 가지 형태의 티타늄 산화물(HLT-120-45; 실시예 1, HLT-160-45; 실시예 2, HLT-200-45; 실시예 3)을 활물질로 각각 사용하고 기상법 탄소섬유(Vapor Grown Carbon Fiber : VGCF)를 도전체(conducting agent)로 사용하였으며, 또한, 물에 녹는 바인더를 활용하여 아르곤 가스 글러브 박스 안에서 1 M LiPF₆(Panaxetec Co. 대한민국)에 녹인 EC/DMC/EMC(1:1:1 부피비) 용액과 함께 CR2016 코인셀을 제조하였다. 이 때, 바인더는 styrene-butadiene rubber (SBR, BM400) 40 중량비, carboxymethyl cellulose (CMC) 3 중량비의 혼합물이 사용되었다. 이와 같은 제조된 총 3가지의 산화물을 이용하여 총 3가지의 리튬이온전지를 제조하였다.
- [0031]
- [0032] <실시예 4>
- [0033] 표면 모폴로지 분석
- [0034] 상기 실시예에서 제조한 총 3가지의 매크로채널구조 티타늄 산화물을 이용한 리튬이온전지의 표면 모폴리지를 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 측정하였고, 그 결과를 도 1과 2에 도시하였다.
- [0035] 도 1에서 (a), (b) 및 (c)는 실시예1 내지 3에서 제조된 티타늄 산화물, HLT-120-45, HLT-160-45, HLT-200-45의 SEM 사진을 나타낸 것으로서, 본 발명에 따른 매크로채널구조 티타늄 산화물은 나노 시트 판상 구조를 가지며, 상기 판상이 적절히 구성되어 매크로채널을 형성하고 있음을 알 수 있었다 (도 1 (a)).
- [0036] 또한, 도 1에서 (b)는 실시예 2에서 제조된 HLT-160-45의 SEM 사진을 나타낸 것이고, (c)는 실시예 3에서 제조된 HLT-200-45의 SEM 사진을 나타낸 것으로서, HLT-160-45 티타늄 산화물은 나노시트 판상 형태 구조를 가지

며, 매크로채널이 붕괴되어 있음을 알 수 있었다. 반면에, HLT-200-45 티타늄 산화물은 매크로채널이 붕괴되어 있을 뿐만 아니라 기본 구조도 다이아몬드 형태로 이루어져 있는 것으로 확인되었다.

[0037] 또한, 도 2에서는 티타늄 산화물 활용 리튬이온전지의 SEM 사진을 나타낸 것으로서, 활물질로 사용된 티타늄 산화물의 형태를 제외하고는 전체적인 구조는 비슷한 형태를 띠고 있음을 알 수 있었다. 따라서 활물질로 활용된 티타늄 산화물의 기본 물성 이외에는 제조된 리튬이온전지의 차이는 없다고 볼 수 있다.

[0038] <실험예 1>

[0039] 비표면적 측정

[0040] 본 발명에 따른 티타늄 산화물의 특성을 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0041] 구체적으로, 실시예에서 제조된 티타늄 산화물의 질소 탈흡착 성능을 측정하였다. 측정 시료를 473 K에서 2시간 동안 degassing하여 수분을 제거한 후, 77 K에서 질소 흡탈착을 수행하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0042]

구분	비표면적 (m^2/g)	총 기공 부피 (cm^3/g)	기공 직경 (nm)
실시예1(HLT-120-45)	494.80	0.9699	5.76
실시예2(HLT-160-45)	397.89	1.2135	9.27
실시예3(HLT-200-45)	24.21	0.2033	29.74

[0043] 표 1에 나타낸 바와 같이, 나노시트 판상구조를 가지는 경우, 높은 비표면적을 가지게 되며, HLT-120-45의 경우, 높은 비표면적 뿐만 아니라 매크로채널, 나노플레이크의 겹침구조를 같이 가지고 있어 리튬이온의 확산과 구조 저항에 보다 더 높은 효율을 나타낼 수 있을 것으로 추정된다.

[0044] <실험예 2>

[0045] 전지 성능 측정

[0046] 본 발명에 따른 매크로채널구조 티타늄 산화물활용 리튬이온전지의 전지적 특성을 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0047] 구체적으로, 실시예에서 제조된 매크로채널구조 티타늄 산화물활용 리튬이온전지의 순환전압 전류법(cyclic voltammetry : CV), 전기화학적 임피던스 분석법(electrochemical impedance spectroscopy : EIS), charge-discharge 성능을 측정하였다.

[0048] 실험예 <2-1>

[0049] Cyclic voltametry (CV) 측정

[0050] 상기 실시예에서 제조된 매크로채널구조 티타늄 산화물활용 리튬이온전지의 CV 성능을 측정하였다. 측정은 VSP-Modular 5 Channels Potentiostat/Galvanostat/EIS system (BioLogic Science Instruments)을 통해 이루어졌다. 이 때 scan rate은 0.5 mV/s 전압은 0에서 3 V사이였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0051] 실험예 <2-2>

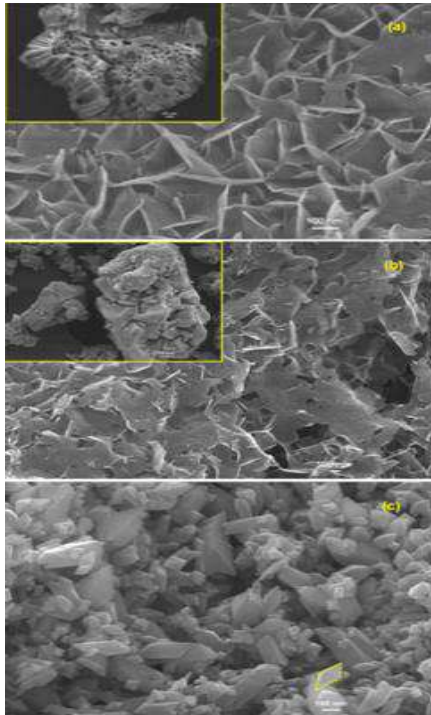
[0052] Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 측정

[0053] 실시예에서 제조된 매크로채널구조 티타늄 산화물활용 리튬이온전지의 CV 성능을 측정하였다. 측정은 VSP-Modular 5 Channels Potentiostat/Galvanostat/EIS system (BioLogic Science Instruments)을 통해 이루어졌다. 이 때 scan rate은 0.5 mV/s 전압은 0에서 3 V사이였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다.

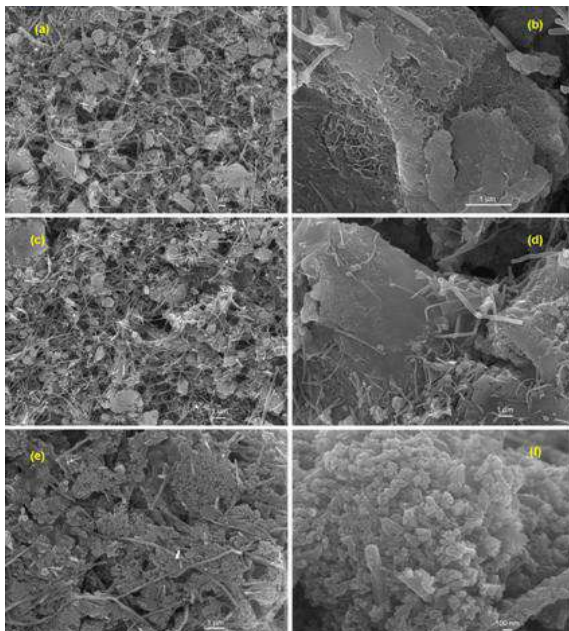
- [0054] 도 3는 매크로채널구조 티타늄 산화물활용 리튬이온전지의 CV와 EIS 결과를 보여준 것으로서, 먼저, CV에서 티타늄 산화물의 구조에 따라 그 패턴이 크게 다르게 나타난다. 나노시트의 겹침구조와 넓은 비표면적으로 인해 HLT-120-45와 HLT-160-45는 천천히 산화환원반응이 일어나며, 반면에 다이아몬드 결정구조를 가지고 있는 HLT-200-45는 빠른 반응으로 인해 sharp 피크를 보여준다. CV에서 전체 저장된 charge는 매크로채널구조 티타늄 산화물활용 리튬이온전지가 가장 우수하며 이는 높은 비표면적과 기공 볼륨에 기인한 것으로 추정된다.
- [0055] EIS 측정에서 전지의 키네틱 프로세스를 추정할 수 있으며, 도 3 (d)에서 반구의 크기는 전극과 SEI 막사이 계면에서의 charge-transfer 저항과 연관있다. 이 값이 클수록 저항이 크다고 볼 수 있다. HLT-160-45는 상대적으로 큰 반원의 크기를 가지고 있어 다른 두 활물질보다 이온전도도나 전기전도도가 나쁘다고 볼 수 있다. 한편, 초기 시료는 상대적으로 저항이 높다. 전지가 여러 사이클을 돌고 나면 그 저항성이 떨어지는데, 4 CV cycle후에 EIS 측정에서 저항값이 상당히 줄어들었다. 하지만 각 시료 별로 경향은 동일하게 유지되었다 (도 4).
- [0056] 실험예<2-3>
- [0057] Charge-discharge test
- [0058] 실시예에서 제조된 매크로채널구조 티타늄 산화물활용 리튬이온전지의 charge-discharge test를 실시하였다. 0.3 V 전압에서 전류속도 (IC=176 mA/g)를 달리하여 cycler (WBCS3000, WonAtech Co.)로 측정하였다. 그 결과를 도 5와 도 6에 도시하였다.
- [0059] 도 5에 각 전지의 0.1C에서 galvanostatic charge/discharge 결과를 도시하였다. 결정성이 좋은 HLT-200-45 전지는 charge-discharge plateau를 보여주는 반면에 나노시트 겹침 구조를 가지고 있는 나머지 두 전지는 charge-discharge plateau를 보여주지 않는다. 하지만 도 6에 나타나 있듯이 나노시트 겹침구조를 가지고 있는 두 전지는 매우 높은 초기 discharge capacities 값을 보여준다. 특히 매크로채널구조를 가지고 있는 HLT-120-45 전지는 첫 사이클에서는 charge/discharge 커패시티가 각각 355.6/1139.1 mAh/g으로 매우 높다. 이런 원인은 여러 가지를 들 수 있으며, 나노시트 겹침구조, 매크로채널, 그리고 넓은 레이어 간격으로 리튬 이온의 확산과 접근성이 더 좋기 때문으로 보인다. 그리고 다른 전류밀도에서 discharge 커패시티 값을 비교하였는데, 역시 매크로채널 티타늄산화물 활용 전지의 값이 가장 높았다. 예를 들면, 1C에서 HLT-120-45는 125 mAh/g의 커패시티로 HLT-200-45의 35 mAh/g보다 약 4배정도 높았다. 한편, 0.5C에서 cycling test에서 초기 cycle에서는 구조의 불안정성 때문에 급격한 감소가 있었지만 50 cycle 까지 안정적으로 구동되고 있음을 확인할 수 있다. 이 경우에도 매크로채널 티타늄산화물 활용 전지의 커패시티가 170 mAh/g으로 가장 높았다.
- [0060] 따라서, 본 발명에 따른 매크로채널구조 티타늄 산화물 활용 리튬이온전지는 높은 전도도와 리튬이온첨가, 안정된 사이클링 성능 그리고 뛰어난 커패시티 (1139.1 mAh/g)을 보여주므로 리튬이온전지로서 유용하게 사용될 수 있다.
- [0061] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허 청구 범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

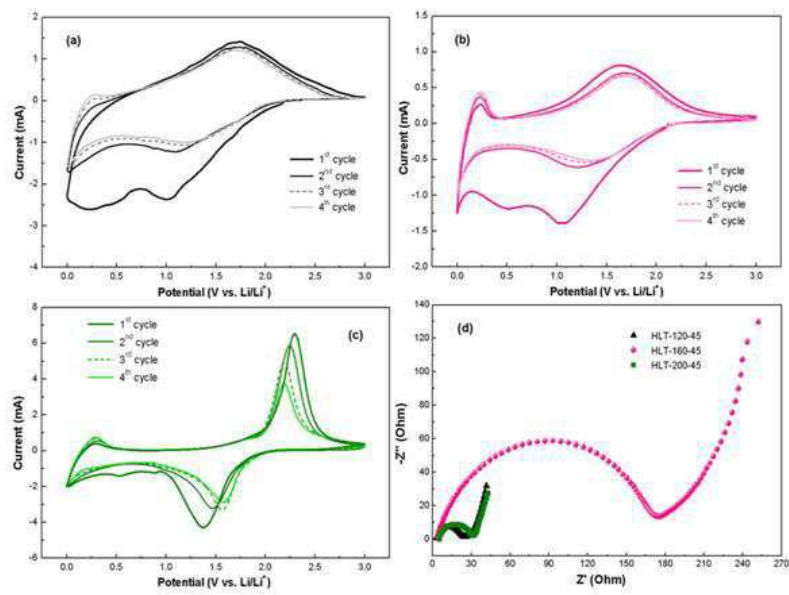
도면1



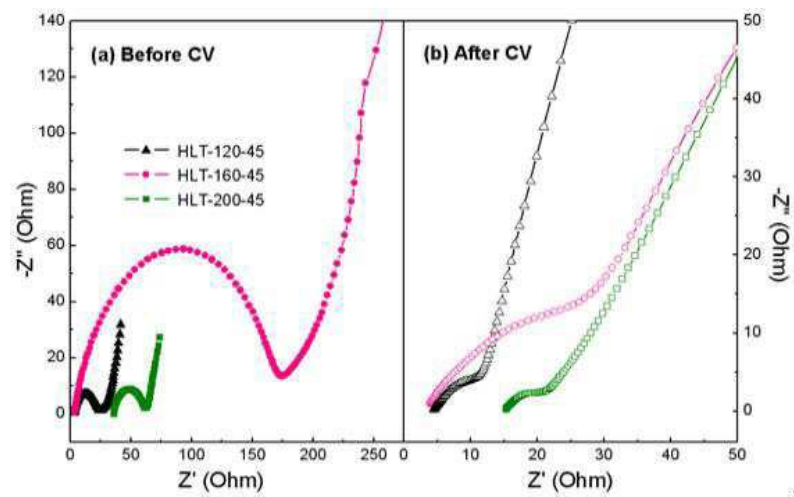
도면2



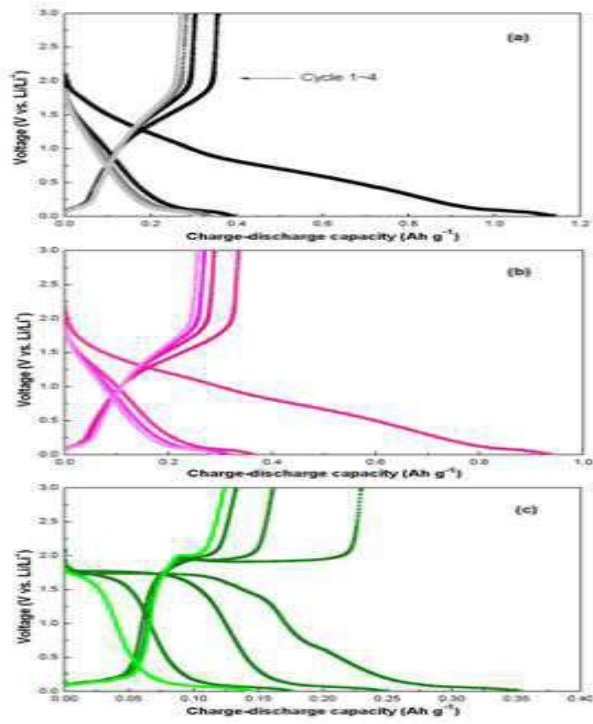
도면3



도면4



도면5



도면6

