



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월27일
(11) 등록번호 10-1710729
(24) 등록일자 2017년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/485 (2010.01) C01B 25/08 (2006.01)
C01G 23/047 (2006.01) C01G 33/00 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2011-0016122
(22) 출원일자 2011년02월23일
심사청구일자 2015년04월21일
(65) 공개번호 10-2011-0097696
(43) 공개일자 2011년08월31일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-039774 2010년02월25일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008117625 A*
US06524750 B1*
US20070231693 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
타이탄 고교 가부시킴가이샤
일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978-25
(72) 발명자
나카하라 기요시
일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978-25
타이탄 고교 가부시킴가이샤 나이
하시모토 노부유키
일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978-25
타이탄 고교 가부시킴가이샤 나이
세키 도시마사
일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978-25
타이탄 고교 가부시킴가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 송현정

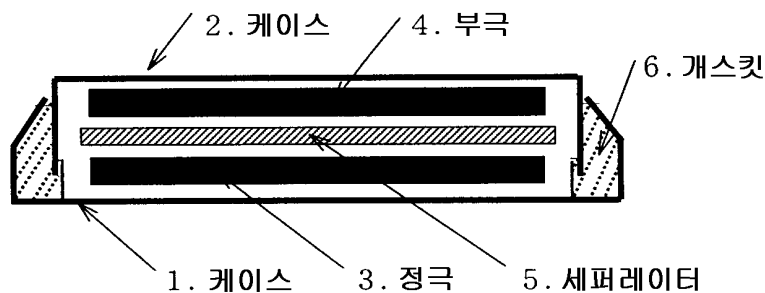
(54) 발명의 명칭 전극용 산화 티탄계 화합물 및 그것을 사용한 리튬 2 차 전지

(57) 요약

(과제) 리튬 2 차 전지의 전극 재료에 사용되고 고용량이며 또한 우수한 사이클 안정성을 갖는 신규 티탄계 복합 산화물, 그 제조 방법 및 그 티탄 복합 산화물을 사용한 리튬 2 차 전지를 제공한다.

(해결 수단) 산화 티탄과 이종(異種) 원소를 복합화한 화합물, 구체적으로는 화학 식이 $Ti_{(1-x)}M_xO_y$ 로, M 은 Nb 혹은 P 원소이며, 또는 이들 2 종류 원소의 임의의 비율에 의한 조합이며, x 는 $0 < x < 0.17$, y 는 $1.8 \leq y \leq 2.1$ 로 나타내고, M 이 Nb 및 P 원소의 조합인 경우, x 는 Nb 와 P 의 합인 티탄 복합 산화물과 이것을 전극으로서 사용한 리튬 2 차 전지를 개시한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

결정 구조의 특징으로서 터널 구조 혹은 층상 구조를 갖고, 단사정계, 공간군 C2/m 이며, 분말 X 선 회절에 의한 회절 패턴이 브론즈 구조에 상당하는 티탄계 복합 산화물로서, 화학식이 $Ti_{(1-x)}M_xO_y$ 로, M 은 Nb 또는 P 원소, 또는 이들 2 종류 원소의 임의의 비율에 의한 조합이며, x 는 $0 < x < 0.17$, y 는 $1.8 \leq y \leq 2.1$ 로 나타내고, M 이 Nb 및 P 원소의 조합인 경우, x 는 Nb 와 P 의 합인 티탄계 복합 산화물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

비표면적이 $5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 티탄계 복합 산화물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

금속 Li 를 대극으로 하여 리튬 2 차 전지를 제조했을 때, 활물질 1 g 당 35 mA 로 실시한 충방전 시험에 있어서의 초기 방전 용량 (Li 삽입 용량) 이 210 mAh/g 이상이며, 3 사이클째의 방전 용량 (Li 삽입 용량) 이 195 mAh/g 이상이며 또한, 3 사이클째의 방전 용량에 대한 50 사이클째의 방전 용량의 유지율이 95 % 이상인 것을 특징으로 하는 티탄계 복합 산화물.

청구항 4

결정 구조의 특징으로서 터널 구조 혹은 층상 구조를 갖고, 단사정계, 공간군 C2/m 이며, 분말 X 선 회절에 의한 회절 패턴이 브론즈 구조에 상당하는 티탄계 복합 산화물로서, 화학식이 $Ti_{(1-x)}M_xO_y$ 로, M 은 Nb 또는 P 원소, 또는 이들 2 종류 원소의 임의의 비율에 의한 조합이며, x 는 $0 < x < 0.17$, y 는 $1.8 \leq y \leq 2.1$ 로 나타내고, M 이 Nb 및 P 원소의 조합인 경우, x 는 Nb 와 P 의 합이고,

비표면적이 $5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위에 있고,

금속 Li 를 대극으로 하여 리튬 2 차 전지를 제조했을 때, 활물질 1 g 당 35 mA 로 실시한 충방전 시험에 있어서의 초기 방전 용량 (Li 삽입 용량) 이 210 mAh/g 이상이며, 3 사이클째의 방전 용량 (Li 삽입 용량) 이 195 mAh/g 이상이며 또한, 3 사이클째의 방전 용량에 대한 50 사이클째의 방전 용량의 유지율이 95 % 이상인 것을 특징으로 하는 상기 티탄계 복합 산화물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 4 항에 기재된 티탄계 복합 산화물을 전극 활물질로서 사용한 전지용 전극.

청구항 6

제 1 항 또는 제 4 항에 기재된 티탄계 복합 산화물을 전극 활물질로서 사용한 전지용 전극을 사용한 리튬 2 차 전지.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 2 차 전지의 활물질로서 유용한 신규 티탄계 복합 산화물 및 그것을 사용한 리튬 2 차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 2 차 전지는 그 높은 에너지 밀도로부터 휴대 전화나 노트북용의 전원으로서 진보되어 왔지만, 최근 IT 기술의 진보에 의해 휴대 단말 기기의 소형, 경량화에 따라, 그 전원인 전지에도 더욱 소형, 고용량화가 요구되게 되었다. 또한 높은 에너지 밀도를 살려 전기 자동차나 하이브리드 자동차용으로서의 전원이나 전력 저장용 전원으로서 주목받기 시작하였다.

[0003] 종래, 리튬 전지의 부극(負極) 재료는 카본계 부극이 일반적이고, 그것을 사용한 리튬 2 차 전지는 방전시의 전압이 크고 에너지 밀도가 높은 특징이 있다. 그러나, 부극의 전위가 낮기 때문에, 급속 충전을 실시하면 리튬 금속이 석출되어 내부 단락이 일어날 위험성이 증가되거나, 또한 내부 단락에 의해 발화에 이를 위험성이 내재되어 있다. 이에, 에너지 밀도는 저하되지만 고전위 부극을 사용함으로써 내부 단락시의 발열을 감소시키고, 또한 전해액의 분해를 억제시킴으로써 안전성이 높고 수명이 긴 리튬 전지가 검토되고 있다.

[0004] 그 중에서도, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 리튬 기준으로 1.5 V 의 전위를 갖고, 충방전시에 체적 변화가 없고 사이클 특성이 매우 양호한 점에서, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 사용한 코인 전지가 실용화되고 있다.

[0005] 그러나, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 이론 용량은 175 mAh/g 이고, 일반적으로 부극 재료로서 사용되고 있는 카본에 비해 그 전기 용량은 약 절반으로 작고, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 사용한 리튬 2 차 전지의 에너지 밀도도 작아지는 결점이 있다. 이에, 안전성이나 수명이 긴 관점에서 리튬 기준으로 1.0 ~ 1.5 V 의 전압을 갖고, 전기 용량이 큰 부극 재료가 요망되고 있다.

[0006] 이와 같은 상황속에서, 층상 구조의 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 나 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 을 출발 원료로 하여, 프로톤 교환 및 가열 탈수하여 얻어지는 산화티탄은 브론즈 구조 산화티탄 또는 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 로 불리고, 층상 혹은 터널 구조를 갖는 점에서 전극 재료로서 주목받고 있다.

[0007] 예를 들어, 브론즈 구조의 산화티탄 화합물을 나노 입자화함으로써 200 mAh/g 이상의 높은 충방전 용량이 얻어지는 것을 알아내었지만(비특허문헌 1), 이와 같은 화합물은 부피 밀도가 낮고 비표면적이 크기 때문에 전극의 충전성이 낮아져, 도막과 집전체의 접착성이 악화되는 경향을 보여 반드시 활물질로서 우수하다고는 할 수 없다. 한편, 고상법으로 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 나 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 을 경유하여 얻어지는 마이크론 사이즈의 브론즈 구조의 산화티탄은 비표면적을 작게할 수 있고, 입자 골격이 견고하기 때문에 사이클 특성은 양호하지만 충방전 용량이 작다는 문제가 있었다(특허문헌 1, 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2008-34368호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2008-117625호

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) A. R. Armstrong et al. ADVANCED MATERIALS, 2005, 17, No.7

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 상기 서술한 바와 같이, 종래의 리튬 2 차 전지의 전기 용량은 아직 충분하지 않아, 전기 용량이 큰 재료이며 또한 그 용량을 유지할 수 있는 부극 재료가 요망되고 있다.

[0011] 따라서, 본 발명의 목적은 티탄계 부극 재료를 사용한 리튬 2 차 전지의 전기 용량이 커지고, 사이클 안정성이 양호해지는 티탄계 화합물을 제조하여, 그 티탄 계 화합물을 사용한 리튬 2 차 전지를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 니오브 및/또는 인을 함유하는 터널 구조 혹은 층상 구조를 갖는 티탄계 복합 산화물을 얻어, 그것을 전지 전극으로서 사용한 리튬 2 차 전지가 안전성이 우수하고, 고충방전 용량과 우수한 사이클 안정성을 나타내는 것을 알아내어 본 발명을 완성시켰다.

[0013] 즉, 본 발명은 화학식이 $Ti_{(1-x)}M_xO_y$ 로, M 은 Nb 혹은 P 원소, 또는 이들 2 종류 원소의 임의의 비율에 의한 조합이며, x 는 $0 < x < 0.17$ 이며, y 는 $1.8 \leq y \leq 2.1$ 로 나타내고, M 이 Nb 및 P 원소의 조합인 경우, x 는 Nb 와 P 의 합인 티탄계 복합 산화물 및 그 제조 방법, 그리고 그것을 활물질로서 사용한 전극으로 구성되는 리튬 2 차 전지를 제공하는 것이다.

[0014] 또, 상기 티탄계 복합 산화물은 터널 구조 혹은 층상 구조를 갖고, 단사정계, 공간군은 C2/m 이며, 분말 X 선 회절에 의한 회절 패턴이 브론즈 구조에 상당하는 화합물이다.

[0015] 또, 상기 티탄계 복합 산화물은 비표면적이 5 ~ 50 m^2/g 의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0016] 또, 상기 티탄계 복합 산화물을 활물질로서 리튬 전지용 전극을 형성할 수 있다.

[0017] 또, 상기 전지용 전극을 사용하여 리튬 2 차 전지를 형성할 수 있다.

[0018] 또한, 상기 티탄계 복합 산화물을 활물질로 하고, 금속 Li 를 대극으로 하여 제조한 리튬 2 차 전지로, 활물질 1 g 당 35 mA 로 실시한 충방전 시험에 있어서의 초기 방전 용량이 210 mAh/g 이상이며, 3 사이클째의 방전 용량이 195 mAh/g 이상 또한, 3 사이클째에 대한 50 사이클째의 용량 유지율이 95 % 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 2 차 전지를 형성할 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 의해 신규 티탄계 복합 산화물이 제공되고 리튬 2 차 전지의 부극으로 했을 경우, 에너지 밀도를 크게 하여 사이클 특성을 향상시킬 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1 은 전지 평가를 실시한 코인 전지의 모식도이다.

도 2 는 브론즈 구조 $Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_{2.03}$ 시료 (실시예 1 ~ 3) 의 X 선 회절도이다.

도 3 은 브론즈 구조 TiO_2 시료 (비교예 1 ~ 3) 의 X 선 회절도이다.

도 4 는 실시예 1 (시료 1) 의 방충전 곡선도이다.

도 5 는 실시예 1 및 비교예 1 (시료 1 및 10) 의 사이클 특성이다.

도 6 은 실시예 2 및 비교예 2 (시료 2 및 11) 의 사이클 특성이다.

도 7 은 실시예 3 및 비교예 3 (시료 3 및 12) 의 사이클 특성이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명의 티탄계 복합 산화물은, 화학식이 $Ti_{(1-x)}M_xO_y$ 로, M 은 Nb 또는 P 원소이며, 또는 이들 2 종류 원소의 임의의 비율에 의한 조합이며, x 는 $0 < x < 0.17$ 이며, y 는 $1.8 \leq y \leq 2.1$ 로 나타내고, M 이 Nb 및 P 원소의 조합인 경우, x 는 Nb 와 P 의 합인 화합물이다. 니오브 혹은 인의 양이 증가함에 따라 충방전 용량은 증가하지만, x 가 0.17 을 초과하면 반대로 충방전 용량의 저하를 초래하므로 바람직하게는 $0 < x \leq 0.15$ 이다. 또한, 니오브 혹은 인의 함유량은 형광 X 선 분석 장치를 사용하여 FP (Fundamental Parameter) 법 혹은 검량선법, 또는 ICP 법에 의해 분석할 수 있다.
- [0022] (결정 구조)
- [0023] 결정 구조의 해석에는 타겟으로서 Cu 를 사용한 X 선 회절 장치에 의해 분석할 수 있고, X 선 회절 패턴의 동정(同定)은 부속의 소프트웨어를 이용하여 ICDD (International Centre For Diffraction Data) 의 PDF (Powder Deffraction File) 로부터 기존의 X 선 회절 패턴과 비교하여 실시할 수 있다. 본 발명의 티탄계 복합 산화물은 Ti, Nb, P, O 계 화합물이며, X 선 회절 패턴이 터널 구조 혹은 층상 구조를 갖는 브론즈 구조 산화티탄에 상당하며, 단상정계에서 공간군은 C2/m 이다. 또한, 브론즈 구조 산화티탄의 X 선 회절 패턴은 PDF # 0035-0088, #0046-1237 및 #0046-1238 로 나타난다.
- [0024] (비표면적)
- [0025] 비표면적은 BET 법으로 측정되고, 그 티탄계 복합 산화물이 리튬 이온의 삽입 탈리에 따른 전극 반응을 실시할 때의 반응 계면의 크기를 나타내는 파라미터이며, 급속 충방전을 실시할 때 중요한 인자이다. 즉, 수치가 클수록 반응성은 향상되지만, 지나치게 크면 전극 집전체와의 접촉성의 저하나 입자간의 계면 저항의 증가에 따른 전지의 내부 저항 증가가 일어나고, 지나치게 작으면 반응성이 저하되어 충분한 특성을 얻을 수 없으므로 비표면적은 5 ~ 50 m^2/g 의 범위로 제어하는 것이 바람직하다.
- [0026] (1 차 입자와 2 차 입자)
- [0027] 그 티탄계 복합 산화물은 주사 전자 현미경으로 1 차 입자 및 2 차 입자를 관찰할 수 있다. 일반적으로 활물질의 1 차 입자 직경은 비표면적과 마찬가지로 리튬 이온의 반응 계면이나, 리튬 이온의 이동 거리의 크기를 나타내고, 충방전 용량의 크기를 좌우하는 중요한 인자 중 하나이다. 입자 직경이 작을수록 반응 계면이 크고 또한 리튬 이온의 이동 거리가 짧기 때문에, 큰 충방전 용량과 높은 부하 특성을 얻기 쉽다. 한편으로, 리튬 2 차 전지의 전극은 활물질을 유기 용제 및 결합제와 혼합하여 도료를 제조하고, 이것을 집전체에 도포하여 제조하므로, 활물질의 입자 직경이 작고 비표면적이 크거나 혹은 침 형상 또는 봉 형상과 같은 이방적인 입자에서는 도료화가 곤란하고, 도막이 집전체로부터 박리될 가능성이 있다. 또, 도료성을 향상시키기 위해서 유기 용제를 많이 사용하거나 결합제의 비율을 높이거나 하면, 전극의 단위 면적당 활물질량이 저하되어 결과적으로 높은 충방전 용량을 살릴 수 없다.
- [0028] 기존의 브론즈 구조 산화티탄은 수열합성등의 습식법으로 얻어지는 고비표면적의 화합물이거나, 혹은 고상법으로 저비표면적이어도 세로축과 가로축의 비율이 큰 침 형상 혹은 봉 형상이며 입체 장애가 있는 부피 밀도가 작은 화합물이었다. 그 티탄계 복합 산화물은 제 3 원소를 첨가함으로써 장축 길이의 성장을 억제시킬 수 있고, 중간체의 소성 온도가 1000 $^{\circ}C$ 의 산물이어도 장축의 최대 입경을 5 μm 이하, 평균 입경을 3 μm 이하로 할 수 있다. 또한, 원료의 혼합을 분무 건조법으로 실시하거나, 또는 압밀 성형 후에 입도 조정함으로써 봉 형상 입자가 집합된 2 차 입자를 형성할 수 있다. 이 2 차 입자는 입체 장애가 작으므로, 부피 밀도를 0.4 g/ml 이상으로 높일 수 있고, 도료화했을 때의 적정한 점도로 조정하기 쉬워, 높은 도막 충전성을 실현할 수 있다.
- [0029] 또, 구 형상 혹은 덩어리 형상으로 조립된 그 티탄계 복합 산화물은 충방전에 따른 체적 팽창을 완화할 수 있고, 도막에 대한 데미지를 억제하여 사이클 안정성에 기여할 수 있다.
- [0030] (도전성 부여)
- [0031] 본 발명의 티탄계 복합 산화물은 전구체로부터 탈수에 의해 브론즈 구조를 얻는 열처리 공정에서, 통상적으로는 대기중에서 열처리를 실시하지만, 비산화성 혹은 환원성 분위기하에서 열처리를 실시해도 얻을 수 있고,

그 경우는 산소 결손 구조에 의한 전자 전도성의 향상을 기대할 수 있다. 또, 1 차 입자 표면에 탄소를 피복하여 도전성을 부여하는 것도 유효하다. 유기물과 그 티탄계 복합 산화물 혹은 그 전구체를 비산화성 분위기 혹은 환원성 분위기하에서 열처리하여 얻을 수 있어 전자 전도성이 향상되며, 또 충방전에 따른 입자의 팽창 수축에 의한 데미지를 완화할 수 있어 부하 특성 및 사이클 안정성에 효과가 있다.

[0032] (전지 특성)

[0033] 그 티탄계 복합 산화물을 정극(正極) 활물질로 사용하고, 부극에 Li 금속을 사용한 코인형 2 차 전지를 제조하여 활물질 1 g 당 35 mA 로 충방전 시험을 실시하면, 본 발명에 의한 티탄계 복합 산화물은 초기 방전 용량이 210 mAh/g 이상의 높은 값을 얻을 수 있다. 또, 사이클 특성의 지표를 3 사이클째의 방전 용량 ($C_{3\text{사이클째}}$)에 대한 50 사이클째의 방전 용량 ($C_{50\text{사이클째}}$)의 유지율, 즉 용량 유지율 = $C_{50\text{사이클째}}/C_{3\text{사이클째}} \times 100$ 으로 나타내며, 그 활물질을 사용한 코인형 2 차 전지의 용량 유지율은 95 % 이상 얻을 수 있다. 이것은, 동등한 결정자 직경 또한 비표면적을 갖는 니오브 혹은 인을 함유하지 않은 산화티탄 화합물에 비해 약 5 ~ 30 % 충방전 용량이 높은 것으로, 그 용량 차이는 비표면적이 작을수록 커진다. 니오브 및/또는 인을 산화티탄과 복합화함으로써 용량이 향상되는 기구는 현 단계에서는 명확하지 않지만, 터널 구조 혹은 층상 구조의 TiO_6 골격에 니오브 및/또는 인을 일부 치환함으로써 골격에 약간의 변형이 발생하여, 리튬 이온의 확산 경로를 넓게 하여 리튬 이온의 삽입·탈리를 용이하게 하고 있는 것으로 추찰한다. 실제로, 니오브 및/또는 인을 첨가하여 얻은 브론즈 구조 티탄산화물은 미첨가인 것에 비해 층간 거리에 상당하는 격자 정수 a 값이 크게 유지된다.

[0034] (제조 방법)

[0035] 본 발명의 티탄계 복합 산화물에 관한 제조 방법을 상세하게 설명한다.

[0036] 티탄 원료에는, 아나타아제 및 루틸형 산화티탄, 함수산화티탄 (메타티탄산), 수산화티탄을 사용할 수 있지만, 부원료와 반응성이 양호한 아나타아제형 산화티탄 또는 함수산화티탄을 사용하는 것이 바람직하다. 칼륨 원료에는, 탄산칼륨 또는 수산화칼륨을 사용할 수 있지만 작업 안전성 면에서 탄산칼륨이 바람직하다. 니오브 원료에는 수산화니오브, 5산화니오브 또는 니오브산칼륨을 사용할 수 있다. 인 원료에는, 인산, 5산화2인, 인산칼륨, 인산수소칼륨, 메타인산칼륨, 피로인산칼륨, 피로인산수소칼륨 또는 인산암모늄을 사용할 수 있다.

[0037] 먼저 각 원료를 혼합하여 원료 혼합물을 제조한다. 티탄 원료와 칼륨 원료의 혼합 비율은, $K_2Ti_4O_9$ 의 화학양론비로부터 약간 칼륨이 과잉된 범위에서 혼합하는 것이 바람직하다. 이것은 소성 공정에 있어서의 칼륨의 휘발을 고려한 것으로, 부분적으로 화학양론비보다 티탄이 과잉된 혼합 비율이 되면 $K_2Ti_6O_{13}$ 이 생성되고, 칼륨 이온의 제거가 불충분해져 충방전 용량 저하의 원인이 된다. 또, 니오브 혹은 인도 동일하게 칼륨과 화합물을 형성하므로 거기에 알맞도록 칼륨량을 과잉으로 조정한다. 혼합 방법은 헨셸 믹서 (Henschel mixer), 진동 밀, 유성 볼 밀 (planet ball mill) 혹은 뇌케기 (auto mortar) 등의 일반적인 분쇄 혼합기를 사용할 수 있고 또, 원료를 물에 혼합 용해시켜 슬러리화하고, 스프레이 드라이어 등의 분무 건조 또는 분무 열분해법 등에 의한 드라이 업 (dry up) 으로 원료 혼합물을 제조할 수 있다. 또한, 후자의 습식에 의한 원료 혼합의 경우에는 볼 밀 등으로 미리 원료끼리 분쇄함으로써 반응성을 높일 수 있다.

[0038] 다음으로, 원료 혼합물을 700 ~ 1100 °C 의 범위에서 대기중 소성한다. 소성 시간은 소성 온도, 노 (爐)에 투입한 양에 따라 적절히 조정할 수 있다. 냉각은 노 내에서 자연 냉각시키거나 노 밖으로 배출하여 방랭시키면 되고 특별히 한정되지 않는다. 얻어진 소성물은 X 선 회절에 의해 구성상 (相) 을 확인함으로써 평가할 수 있고, 주성분은 단사정계, 공간군 $C2/m$ 에 속하는 층상 구조의 $K_2Ti_4O_9$ 인 것이 바람직하다. 단, 니오브 및/또는 인 원소의 첨가량에 따라서는 부생성물의 회절선을 약간 포함한다. 또한, $K_2Ti_6O_{13}$, $K_2Ti_2O_5$ 혹은 그 양상 (兩相) 이 있는 경우에는 소성물을 진동 밀, 햄머 밀이나 뇌케기 등으로 분쇄하여 다시 대기중에서 소성함으로써 $K_2Ti_6O_{13}$ 및 $K_2Ti_2O_5$ 의 부생성물량을 줄일 수 있다.

[0039] 소성물은 필요에 따라 진동 밀, 햄머 밀이나 제트 밀 등의 일반적인 분쇄기로 분쇄한 후, 0.1 N ~ 5 N 의 희황산, 염산 혹은 질산 중에서 단독 또는 조합하여 선택하고 분쇄물을 침지하여 이온 교환한다. 이 이온 교환 처리는 1 시간 내지 1 주간의 범위에서 실시하고, 그 후에는 데칸테이션이나 필터 프레스 등으로 잡염 제거를 실시한다. 또, 이온 교환은 2 회 이상 실시함으로써 효과적으로 칼륨 이온을 제거할 수 있다. 잡염

제거 후에는, 필터 프레스나 원심분리기 등으로 고액분리하여, 100 ℃ 이상에서 건조시킴으로써 티탄계 복합 산화물의 전구체를 얻을 수 있다.

[0040] 전구체는 300 ~ 700 ℃, 보다 바람직하게는 400 ~ 600 ℃의 범위에서 대기중 혹은 질소 분위기하에서 열처리함으로써, 그 티탄계 복합 산화물을 얻을 수 있다. 또한, 열처리 시간은 소성 온도, 노에 투입한 양에 따라 적절히 조정할 수 있다. 냉각은 노 내에서 자연 냉각시키거나 노 밖으로 배출하여 방랭시키면 되고 특별히 한정되지 않는다.

[0041] 탄소 피복은 공정 도중의 티탄계 복합 산화물 전구체 혹은 티탄계 복합 산화물을 얻은 단계에서 실시할 수 있다. 탄소를 함유하는 유기물을 그 전구체 혹은 티탄계 복합 산화물과 건식 혼합하거나, 물로 되돌려 스프레이 드라이어로 분무 건조시킴으로써 유기물과의 혼합물을 제조할 수 있다. 유기물로서는 탄소 또는 탄소, 수소 및 산소로 구성된 유기물은 모두 사용할 수 있지만, 분무 건조법 등에 의해 혼합되는 경우에는 포도당, 말토오스 등의 수용성 당류나 PVA 등의 수용성 알코올류가 바람직하다. 이 혼합물을 비산화성 분위기하에서 500 ~ 800 ℃로 가열하여 유기물을 분해 탄화함으로써, 티탄계 복합 산화물에 균일하게 탄소 피복할 수 있다. 또한, 그 전구체를 사용한 경우에는, 티탄계 복합 산화물의 열처리와 탄화를 동시에 실시할 수 있으므로 공정이 간략해질 수 있다.

[0042] 실시예

[0043] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이하의 실시예는 단순히 예시를 위해 기재하는 것으로, 발명의 범위가 이들에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0044] [실시예 1]

[0045] 탄산칼륨 분말, 이산화티탄 분말 및 수산화니오브 분말을 몰비로 K : Ti : Nb = 34 : 62 : 4가 되도록 칭량하여 순수에 혼합 용해시켜, 원료 혼합 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 스프레이 드라이어를 사용하여 분무 건조시켜 상자형 전기로에서 850 ℃에서 1 시간 동안 소성하였다. 소성물을 3.6 N H₂SO₄의 수용액 중에서 15 시간 동안 교반하여 칼륨 이온을 프로톤 교환하고 그 후, 데칸테이션 세정으로 잡음을 제거하였다. 이 프로톤 교환 및 데칸테이션 세정은 2 회 실시하였다. 누체에 여과지를 깔고 고액분리하여 고형물을 110 ℃에서 24 시간 동안 건조시켰다. 건조물은 상자형 전기로에서 400 ℃에서 열처리하여 시료 1을 얻었다.

[0046] 얻어진 시료는 X 선 회절 장치(리가쿠 제조, 상품명 RINT-TTRIII)에 의해 X 선 회절 패턴을 측정하고 단사정계, 공간군 C2/m의 브론즈 구조의 산화티탄 단일상인 것을 확인하였다. 또, 리가쿠 제조 사이멀틱스 10형 형광 X 선 장치로 니오브의 함유량을 측정한 결과, 조성은 Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_{2.03}인 것을 확인하였다. 마이크 로메리틱스사 제조 제미니 2375에 의해 BET 일점법에 의한 비표면적을 측정했는데, 비표면적은 25 m²/g이었다.

[0047] 본 시료 82 중량부와 아세틸렌 블랙 9 중량부 및 폴리불화비닐리덴 9 중량부를 혼합한 후, N-메틸-2-피롤리돈에 대해 고형분 농도 30 %로 이 혼합 시료를 첨가하고 하이체어 믹서로 5 분간 혼련하여 도료를 제조하였다. 다음으로 상기 도료를 동박 위에 닥터 블레이드법으로 도포하였다. 110 ℃에서 진공 건조시킨 후, 건조된 전극 합제의 두께에 대하여 80 %가 되도록 롤프레스하였다. 롤프레스하여 얻어지는 전극 시트를 1 cm²의 원형으로 타발한 후, 도 1에 나타내는 코인 전지의 정극으로 하였다. 도 1에 있어서 부극은 금속 리튬판을, 전해액은 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트의 등용량(等容量) 혼합물에 LiPF₆를 1 mol/l로 용해시킨 것을, 세퍼레이터(separator)는 글래스 필터를 사용하였다. 상기에 의해 제조한 코인 전지를 이용하여 활물질 1 g 당 35 mA로 1.0 V까지 방전시킨 후에 동전류치로 3.0 V까지 충전하여 이 사이클을 50 회 반복하였다. 또한, 측정 환경은 25 ℃로 하였다. 초기 방전 용량은 247 mAh/g, 3 사이클째의 방전 용량은 226 mAh/g이었다. 또, 50 사이클 후의 방전 용량은 217 mAh/g으로 3 사이클째에 대한 50 사이클째의 용량 유지율은 96 %로 양호한 사이클 안정성을 나타내었다.

[0048] [실시예 2]

[0049] 원료 혼합 후의 소성 온도가 1000 ℃인 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 시료 2를 제조하였다. 얻어진 시료는 단사정계, 공간군 C2/m의 브론즈 구조의 산화티탄 단일상이며, 조성은 Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_{2.03}인 것을 확인하였다. 비표면적은 15 m²/g이었다. 초기 방전 용량은 231 mAh/g, 3 사이클째의 방전 용량은

210 mAh/g 이었다. 또, 50 사이클째의 방전 용량은 210 mAh/g 이며, 용량 유지율은 99 % 이상이었다.

[0050] [실시예 3]

[0051] 원료 혼합 후의 소성 온도가 1050 °C 인 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 시료 3 을 제조하였다. 얻어진 시료는 단사정계, 공간군 C2/m 의 결정 구조의 브론즈 구조의 산화티탄 단일상이며, 조성은 $Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_{2.03}$ 인 것을 확인하였다. 비표면적은 10 m²/g 이었다. 초기 방전 용량은 216 mAh/g, 3 사이클째의 방전 용량은 199 mAh/g 이었다. 또, 50 사이클째의 방전 용량은 199 mAh/g 이며, 용량 유지율은 99 % 이상이었다.

[0052] [실시예 4]

[0053] 원료 혼합에 있어서 탄산칼륨 분말, 이산화티탄 분말 및 수산화니오브 분말의 혼합 비율을 몰비로 K : Ti : Nb = 34 : 65 : 1 로 하는 것 이외에는 실시예 2 (원료 혼합 후의 소성 온도가 1000 °C) 와 동일하게 하여 시료 4 를 제조하였다. 얻어진 시료는 단사정계, 공간군 C2/m 의 브론즈 구조의 산화티탄 단일상이며, 조성은 $Ti_{0.99}Nb_{0.01}O_{2.00}$ 인 것을 확인하였다. 비표면적은 15 m²/g 이었다. 초기 방전 용량은 220 mAh/g, 3 사이클째의 방전 용량은 198 mAh/g 이었다. 또, 50 사이클째의 방전 용량은 195 mAh/g 이며, 용량 유지율은 99 % 이었다.

[0054] [실시예 5]

[0055] 원료 혼합에 있어서 탄산칼륨 분말, 이산화티탄 분말 및 수산화니오브 분말의 혼합 비율을 몰비로 K : Ti : Nb = 34 : 59 : 7 로 하는 것 이외에는 실시예 2 (원료 혼합 후의 소성 온도가 1000 °C) 와 동일하게 하여 시료 5 를 제조하였다. 얻어진 시료는 단사정계, 공간군 C2/m 의 브론즈 구조의 산화티탄 단일상이며, 조성은 $Ti_{0.90}Nb_{0.10}O_{2.05}$ 인 것을 확인하였다. 비표면적은 12 m²/g 이었다. 초기 방전 용량은 217 mAh/g, 3 사이클째의 방전 용량은 197 mAh/g 이었다. 또, 50 사이클째의 방전 용량은 194 mAh/g 이며, 용량 유지율은 99 % 이었다. [실시예 6]

[0056] 원료 혼합에 있어서 탄산칼륨 분말, 이산화티탄 분말 및 수산화니오브 분말의 혼합 비율을 몰비로 K : Ti : Nb = 34 : 57 : 9 로 하는 것 이외에는 실시예 1 (원료 혼합 후의 소성 온도가 850 °C) 과 동일하게 하여 시료 6 을 제조하였다. 얻어진 시료는 단사정계, 공간군 C2/m 의 브론즈 구조의 산화티탄 단일상이며, 조성은 $Ti_{0.87}Nb_{0.13}O_{2.06}$ 인 것을 확인하였다. 비표면적은 23 m²/g 이었다. 초기 방전 용량은 215 mAh/g, 3 사이클째의 방전 용량은 195 mAh/g 이었다. 또, 50 사이클째의 방전 용량은 187 mAh/g 이며, 용량 유지율은 96 % 이었다.

[0057] [실시예 7]

[0058] 원료 혼합에 있어서 수산화니오브 대신에 피로인산칼륨을 K : Ti : P = 34 : 65 : 1 이 되도록 혼합한 것 이외에는 실시예 1 (원료 혼합 후의 소성 온도가 850 °C) 과 동일하게 하여 시료 7 을 제조하였다. 얻어진 시료는 단사정계, 공간군 C2/m 의 브론즈 구조 산화티탄 단일상이며, 조성은 $Ti_{0.994}P_{0.006}O_{2.003}$ 인 것을 확인하였다. 비표면적은 28 m²/g 이었다. 초기 방전 용량은 241 mAh/g, 3 사이클째의 방전 용량은 217 mAh/g 이었다. 또, 50 사이클째의 방전 용량은 208 mAh/g 이며, 용량 유지율은 96 % 이었다.

[0059] [실시예 8]

[0060] 원료 혼합에 있어서, 수산화니오브 대신에 피로인산칼륨을 K : Ti : P = 34 : 65 : 1 이 되도록 혼합한 것 이외에는, 실시예 2 (원료 혼합 후의 소성 온도가 1000 °C) 와 동일하게 하여 시료 8 을 제조하였다. 얻어진 시료는 단사정계, 공간군 C2/m 의 브론즈 구조의 산화티탄 단일상이며, 조성은 $Ti_{0.994}P_{0.006}O_{2.003}$ 인 것을 확인하였다. 비표면적은 15 m²/g 이었다. 초기 방전 용량은 214 mAh/g, 3 사이클째의 방전 용량은 198 mAh/g 이었다. 또, 50 사이클째의 방전 용량은 196 mAh/g 이며, 용량 유지율은 99 % 이었다.

[0061] [실시예 9]

[0062] 원료 혼합에 있어서 탄산칼륨 분말, 산화티탄 분말, 수산화니오브 분말, 피로인산칼륨 분말을 K : Ti : Nb : P = 34 : 64 : 1.5 : 0.5 가 되도록 혼합한 것 이외에는, 실시예 2 (원료 혼합 후의 소성 온도가 1000 °C) 와 동일하게 하여 시료 9 를 제작하였다. 얻어진 시료는 단사정계, 공간군 C2/m 의 브론즈 구조의 산화티

탄 단일상이며, 조성은 $Ti_{0.953}Nb_{0.041}P_{0.006}O_{2.023}$ 인 것을 확인하였다. 비표면적은 $14 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 초기 방전 용량은 224 mAh/g , 3 사이클째의 방전 용량은 202 mAh/g 이었다. 또, 50 사이클째의 방전 용량은 200 mAh/g 이며, 용량 유지율은 99 % 이었다.

[0063] [비교예 1]

[0064] 원료 혼합에 있어서 수산화니오브를 첨가하지 않고 실시예 1 (원료 혼합 후의 소성 온도가 850°C) 과 동일하게 하여 시료 10 를 제조하였다. 얻어진 시료는 단사정계, 공간군 $C2/m$ 의 브론즈 구조 산화티탄 단일상이며, 조성은 TiO_2 인 것을 확인하였다. 비표면적은 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 초기 방전 용량은 228 mAh/g , 3 사이클째의 방전 용량은 210 mAh/g , 50 사이클째의 방전 용량은 195 mAh/g 이며, 용량 유지율은 93 % 이었다.

[0065] [비교예 2]

[0066] 원료 혼합에 있어서 수산화니오브를 첨가하지 않고 실시예 2 (원료 혼합 후의 소성 온도가 1000°C) 와 동일하게 하여 시료 11 을 제조하였다. 얻어진 시료는 단사정계, 공간군 $C2/m$ 의 브론즈 구조 산화티탄 단일상이며, 조성은 TiO_2 인 것을 확인하였다. 비표면적은 $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 초기 방전 용량은 209 mAh/g , 3 사이클째의 방전 용량은 192 mAh/g , 50 사이클째의 방전 용량은 190 mAh/g 이며, 용량 유지율은 99 % 이상이었다.

[0067] [비교예 3]

[0068] 원료 혼합에 있어서 수산화니오브를 첨가하지 않고 실시예 3 (원료 혼합 후의 소성 온도가 1050°C) 과 동일하게 하여 시료 12 을 제조하였다. 얻어진 시료는 단사정계, 공간군 $C2/m$ 의 결정 구조의 산화티탄 단일상이며, 조성은 TiO_2 인 것을 확인하였다. 비표면적은 $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 초기 방전 용량은 184 mAh/g , 3 사이클째의 방전 용량은 158 mAh/g , 50 사이클째의 방전 용량은 160 mAh/g 이며, 용량 유지율은 99 % 이상이었다.

[0069] [비교예 4]

[0070] 원료 혼합에 있어서 탄산칼륨 분말, 이산화티탄 분말 및 수산화니오브 분말의 원료 혼합 비율을 몰비로 $K : Ti : Nb = 34 : 54 : 12$ 로 하는 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 시료 13 을 제조하였다. 얻어진 시료는 단사정계, 공간군 $C2/m$ 의 결정 구조의 TiO_2 및 $KNbO_3$ 의 이상 (二相) 인 것을 확인하였다. 또, 조성은 $Ti_{0.83}Nb_{0.17}O_{2.08}$ 인 것을 확인하였다. 비표면적은 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 초기 방전 용량은 180 mAh/g , 3 사이클째의 방전 용량은 147 mAh/g 이었다. 또, 50 사이클째의 방전 용량은 147 mAh/g 이며, 용량 유지율은 99 % 이상이었다.

[0071] [비교예 5]

[0072] 원료 혼합 후의 소성 시간이 24 h 인 것 이외에는 실시예 3 (원료 혼합 후의 소성 온도 및 소성 시간이 1050°C , 1 h) 과 동일하게 하여 시료 14 를 제조하였다. 얻어진 시료는 단사정계, 공간군 $C2/m$ 의 결정 구조의 산화티탄 단일상이며, 조성은 $Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_{2.03}$ 인 것을 확인하였다. 비표면적은 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 초기 방전 용량은 178 mAh/g , 3 사이클째의 방전 용량은 117 mAh/g , 50 사이클째의 방전 용량은 94 mAh/g 이며, 용량 유지율은 80 % 이었다.

[0073] [비교예 6]

[0074] 원료 혼합에 있어서 탄산칼륨 분말, 이산화티탄 분말 및 수산화니오브 분말의 원료 혼합 비율을 몰비로 $K : Ti : Nb = 38 : 58 : 4$ 로 하는 것 이외에는 실시예 2 (원료 혼합 후의 소성 온도가 1000°C) 와 동일하게 하여 시료 15 를 제조하였다. 얻어진 시료는 단사정계, 공간군 $C2/m$ 의 결정 구조의 산화티탄 단일상이며, 조성은 $Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_{2.03}$ 인 것을 확인하였다. 비표면적은 $55 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 초기 방전 용량은 205 mAh/g , 3 사이클째의 방전 용량은 180 mAh/g , 50 사이클째의 방전 용량은 175 mAh/g 이며, 용량 유지율은 97 % 이었다.

[0075] 이상의 실시예와 비교예의 결과를 표 1 에 나타낸다.

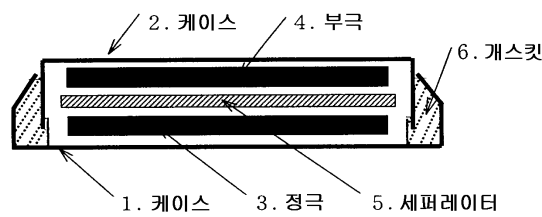
표 1

	시료 번호	비표 면적 (m ² /g)	조성			방전용량 (mAh/g)		
			Ti _(1-x) M _x O _y			1 사이클 (mAh/g)	3 사이클 (mAh/g)	용량 유지율(%)
			M	x	y			
실시예1	시료1	25	Nb	0.06	2.03	247	226	96
실시예2	시료2	15	Nb	0.06	2.03	231	210	>99
실시예3	시료3	10	Nb	0.06	2.03	216	199	>99
실시예4	시료4	15	Nb	0.01	2.00	220	198	99
실시예5	시료5	12	Nb	0.10	2.05	217	197	99
실시예6	시료6	23	Nb	0.13	2.06	215	195	96
실시예7	시료7	28	P	0.006	2.00	241	217	96
실시예8	시료8	15	P	0.006	2.00	214	198	99
실시예9	시료9	14	Nb	0.041	2.02	224	202	99
			P	0.006				
비교예1	시료10	25	-	-	2.00	228	210	93
비교예2	시료11	13	-	-	2.00	209	192	99
비교예3	시료12	9	-	-	2.00	184	158	>99
비교예4	시료13	7	Nb	0.17	2.08	180	147	99
비교예5	시료14	3	Nb	0.06	2.03	178	117	80
비교예6	시료15	55	Nb	0.06	2.03	205	180	97

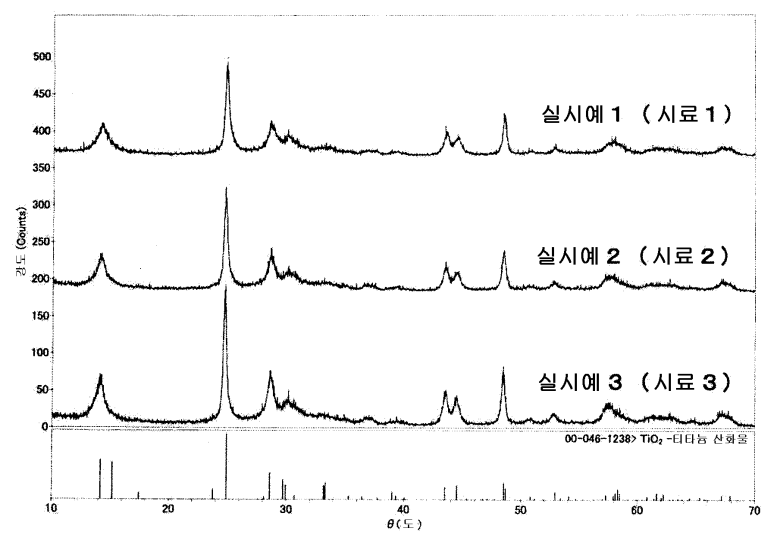
[0076]

도면

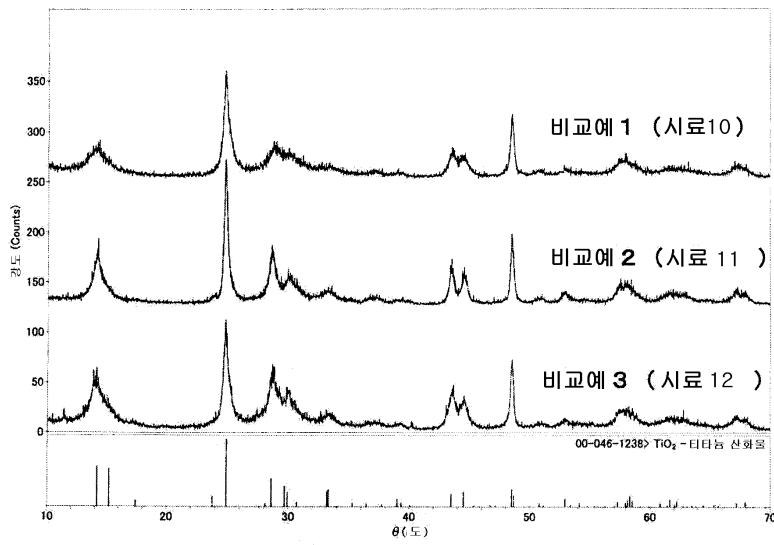
도면1



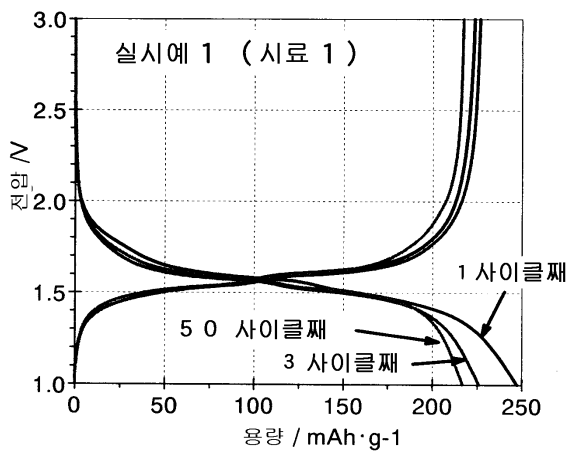
도면2



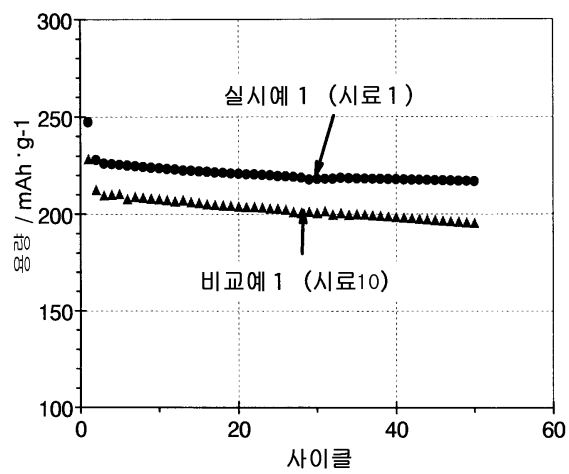
도면3



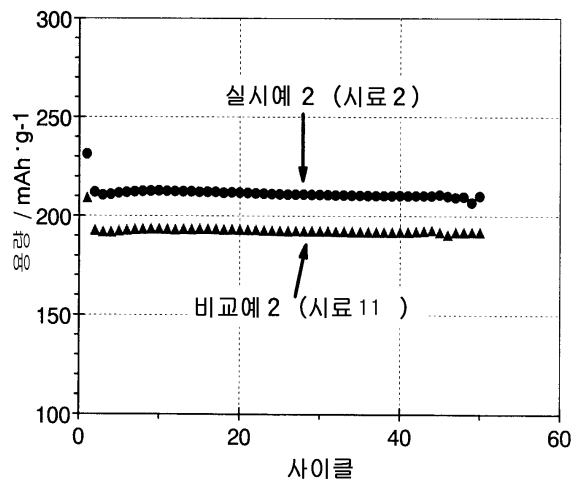
도면4



도면5



도면6



도면7

