



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0021893
(43) 공개일자 2019년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 23/04 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01G 23/043 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0107288

(22) 출원일자 2017년08월24일

심사청구일자 2017년08월24일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

이창우

경기도 화성시 동탄순환대로21길 15, 1345동 1502호 (청계동, 동탄2신도시 신안인스빌 리베라)

강석현

경기도 수원시 권선구 동수원로82번길 7-19, 302호 (곡반정동)

조용남

서울특별시 광진구 뚝섬로 569, 101동 103호 (자양동, 우성아파트)

(74) 대리인

특허법인 하나

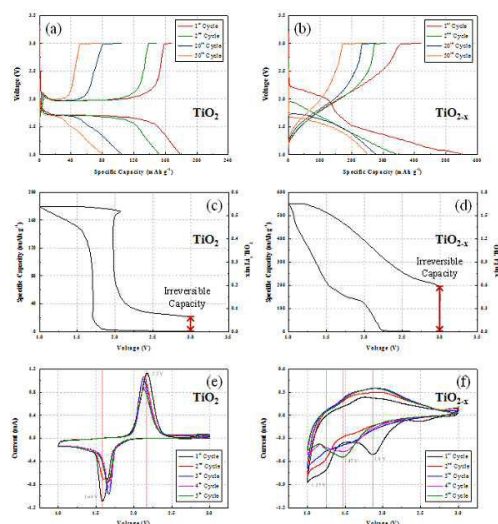
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 음극활물질 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는, (a) 티타늄 전구체를 용매에 용해시킨 후 0가 금속 분말을 첨가하여 현탁액을 제조하는 단계; (b) 상기 현탁액을 100~300℃에서 1~10시간 동안 열처리하여 산소원자 공백(oxygen vacancy)을 포함하는 티타늄 산화물을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 현탁액에 산을 첨가하여 상기 0가 금속 분말을 제거하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 티타늄 전구체를 용매에 용해시킨 후 0가 금속 분말을 첨가하여 현탁액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 현탁액을 100~300℃에서 1~10시간 동안 열처리하여 산소원자 공백(oxygen vacancy)을 포함하는 티타늄 산화물을 제조하는 단계; 및
- (c) 상기 현탁액에 산을 첨가하여 상기 0가 금속 분말을 제거하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 티타늄 전구체는 3가 티타늄 화합물인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 3가 티타늄 화합물은 $TiCl_3$, $TiBr_3$, $Ti(OH)Cl_2$, $Ti_2(SO_4)_3$, $Ti(OAc)_3$, Ti(3+) 옥실레이트, $Ti(NO_3)_3$, Ti(3+) 락테이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 용매는 알코올인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 아밀알콜, 사이클로헥산올 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 0가 금속 분말의 표준환원전위는 -0.56V 미만인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 0가 금속 분말은 아연, 마그네슘, 알루미늄 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 티타늄 산화물은 하기 화학식 1으로 표시되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법:

<화학식 1>



상기 식에서, $0 < x < 0.5$ 이다.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질.

청구항 10

제9항에 따른 리튬이차전지용 음극활물질, 바인더 및 도전제를 포함하는 슬러리가 집전체에 도포된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌(EPDM)고무, 스티렌-부티렌고무, 불소고무 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 리튬이차전지용 음극활물질의 함량이 상기 슬러리의 총 중량을 기준으로 70~95중량%인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 음극활물질 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬이차전지용 음극활물질의 일종인 이산화티타늄에 산소원자 공백(oxygen vacancy)을 부여함으로써 리튬이차전지의 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있는 리튬이차전지용 음극활물질 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대용 전자기기 및 전기자동차 등 리튬이차전지의 적용 분야가 확대되면서 고전력, 대용량, 장수명 리튬이차전지에 대한 수요가 증대하고 있다. 이는 고효율, 저비용, 및 생산성을 만족하는 리튬이차전지 재료에 대한 연구 개발로 이어지고 있다.

[0003] 리튬이차전지용 음극활물질로 사용되는 금속산화물은 이론 용량이 높고 환경친화적인 반면에, 충방전을 반복함에 따라 용량이 급격히 감소하는 문제가 있다.

[0004] 이러한 금속산화물 중 가장 널리 연구되고 있는 것 중 하나인 아나타제형(Anatase) 이산화티타늄은 높은 밴드갭(band-gap)을 형성하기 때문에 전자전도성이 낮은 문제가 있다.

[0005] 이를 해결하기 위한 방안으로 이산화티타늄 중 산소원자를 다른 원자로 치환하는 방법 또는 산소원자 공백을 부여하여 이산화티타늄의 전자구조를 조절하는 방법 등이 제안되었다. 다만, 이산화티타늄 중 산소원자를 다른 원자로 치환하는 방법은 500° C 이상의 고온 및 20bar 이상의 고압 조건이 필요하고, 합성에 하루 이상의 시간이 소요되어 합성 효율이 매우 낮은 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 효율적인 방법으로 단시간 내

에 티타늄 산화물에 산소원자 공백을 부여함으로써 리튬이차전지의 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있는 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 일 측면은, (a) 티타늄 전구체를 용매에 용해시킨 후 0가(zero-valence) 금속 분말을 첨가하여 현탁액을 제조하는 단계; (b) 상기 현탁액을 100~300℃에서 1~10시간 동안 열처리하여 산소원자 공백(oxygen vacancy)을 포함하는 티타늄 산화물을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 현탁액에 산을 첨가하여 상기 0가 금속 분말을 제거하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0008] 일 실시예에 있어서, 상기 티타늄 전구체는 3가 티타늄 화합물일 수 있다.
- [0009] 일 실시예에 있어서, 상기 3가 티타늄 화합물은 $TiCl_3$, $TiBr_3$, $Ti(OH)Cl_2$, $Ti_2(SO_4)_3$, $Ti(OAc)_3$, $Ti(3+)$ 옥실레이트, $Ti(NO_3)_3$, $Ti(3+)$ 락테이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [0010] 일 실시예에 있어서, 상기 용매는 알코올일 수 있다.
- [0011] 일 실시예에 있어서, 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 아밀알콜, 사이클로헥산을 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [0012] 일 실시예에 있어서, 상기 0가 금속 분말의 표준환원전위는 -0.56V 미만일 수 있다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 0가 금속 분말은 아연, 마그네슘, 알루미늄 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 티타늄 산화물은 하기 화학식 1으로 표시될 수 있다.
- [0015] <화학식 1>
- [0016] TiO_{2-x}
- [0017] 상기 식에서, $0 < x < 0.5$ 이다.
- [0018] 본 발명의 다른 일 측면은, 상기 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질을 제공한다.
- [0019] 본 발명의 다른 일 측면은, 상기 리튬이차전지용 음극활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리가 집전체에 도포된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극을 제공한다.
- [0020] 일 실시예에 있어서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌(EPDM)고무, 스티렌-부티렌고무, 불소고무 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬이차전지용 음극활물질의 함량이 상기 슬러리의 총 중량을 기준으로 70~95중량% 일 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 일 측면에 따르면, 티타늄 산화물의 용매열합성 시 일정 범위의 표준환원전위를 가지는 0가 금속 분말을 사용함으로써 합성된 티타늄 산화물에 산소원자 공백(oxygen vacancy)을 부여할 수 있고, 이를 리튬이차전지용 음극활물질로 적용 시 리튬이차전지의 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0023] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 리튬이차전지용 음극활물질에 대한 XRD(X-ray diffraction) 분석결과(a), HR-라만 스펙트럼(b), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, X선 광전자 분광법) 분석결과((c), (d))이고;

도 2는 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 리튬이차전지용 음극활물질에 대한 FE-TEM, 선택영역 전자회절패턴(selected area electron diffraction, SAED), 에너지분산형 분광분석(energy dispersive spectrometry, EDS)결과이고;

도 3 내지 도 5는 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 리튬이차전지용 음극의 전기화학적 특성 평가결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0026] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0027] 본 발명의 일 측면은, (a) 티타늄 전구체를 용매에 용해시킨 후 0가 금속 분말을 첨가하여 현탁액을 제조하는 단계; (b) 상기 현탁액을 100~300℃에서 1~10시간 동안 열처리하여 산소원자 공백(oxygen vacancy)을 포함하는 티타늄 산화물을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 현탁액에 산을 첨가하여 상기 0가 금속 분말을 제거하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0028] 상기 (a) 및 (b) 단계에서는, 티타늄 전구체를 용매에 용해시킨 후 0가 금속 분말을 첨가하여 현탁액을 제조하고, 상기 현탁액을 100~300℃에서 1~10시간 동안 열처리하여 산소원자 공백(oxygen vacancy)을 포함하는 티타늄 산화물을 제조할 수 있다.
- [0029] 상기 티타늄 전구체는 3가 티타늄 화합물, 즉, 3가 티타늄(Ti^{3+})을 함유하는 임의의 화합물일 수 있고, 상기 3가 티타늄 화합물은 용매에 용해되어 Ti^{3+} 이온을 용액에 방출할 수 있는 임의의 화합물일 수 있다.
- [0030] 상기 3가 티타늄 화합물은, 예를 들어, $TiCl_3$, $TiBr_3$, $Ti(OH)Cl_2$, $Ti_2(SO_4)_3$, $Ti(OAc)_3$, $Ti(3+)$ 옥살레이트, $Ti(NO_3)_3$, $Ti(3+)$ 락테이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, $TiCl_3$ 또는 $TiBr_3$ 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 상기 용매는 알코올일 수 있고, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 아밀알콜, 사이클로헥산올 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으며, 바람직하게는, 이소프로판올일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 종래 용매열합성에 의해 임의의 티타늄 전구체로부터 합성된 아나타제형 티타늄 산화물, 예를 들어, 이산화티타늄은 밴드갭이 높아 전자전도성이 낮은 문제가 있다. 이에 대해, 상기 (a) 단계에서 상기 티타늄 전구체와 함께 사용된 0가 금속 분말은 후속되는 상기 (b) 단계에서 합성된 이산화티타늄에 산소원자 공백을 부여하여 이산화티타늄의 구조 중 일부 또는 전부를 루타일형으로 전환함으로써 이산화티타늄의 전자전도성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0033] 일반적으로, 3가 티타늄 화합물에서 방출된 Ti^{3+} 는 용매열합성 시 4가 티타늄(Ti^{4+})으로 전환, 즉, 산화되어 아나타제형 이산화티타늄이 생성되며, 여기서 하기 식에 따른 Ti^{3+} 의 표준환원전위는 -0.56V이다.
- [0034] <식>
- [0035] $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$
- [0036] 이에 대해, 상기 (a) 단계에서 상기 티타늄 전구체와 함께 표준환원전위가 -0.56V 미만인 0가 금속 분말을 사용하여 상기 (b) 단계에서 용매열합성 시 Ti^{3+} 의 완전 산화를 방지함으로써 산소원자 공백을 부여할 수 있다. 산소원자 공백이 부여된 이산화티타늄은 그 구조 중 일부 또는 전부가 아나타제형에서 루타일형으로 전환된 것일

수 있다.

- [0037] 상기 0가 금속 분말은 아연, 마그네슘, 알루미늄 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 아연일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 또한, 산소원자 공백이 부여된 티타늄 산화물, 즉, 이산화티타늄은 하기 화학식 1으로 표시될 수 있다.
- [0039] <화학식 1>
- [0040] TiO_{2-x}
- [0041] 상기 식에서, $0 < x < 0.5$ 이다.
- [0042] 종래 티타늄 산화물의 전자전도성을 개선하기 위해 티타늄 산화물 중 산소원자를 다른 원자로 치환하거나 티타늄 산화물을 이루는 격자 구조(lattice) 내에 다른 원자를 도핑하기 위해서는 약 500℃ 이상의 고온 및 약 20bar 이상의 고압 조건이 필요하고, 합성에 하루 이상의 시간이 소요되어 합성 효율이 매우 낮은 문제가 있다.
- [0043] 이에 대해, 상기 (b) 단계에서는, 상기 현탁액을 종래에 비해 온화한 조건(mild condition)하에서, 예를 들어, 100~300℃에서 1~10시간 동안 열처리하는 것만으로도 티타늄 산화물에 산소원자 공백(oxygen vacancy)을 부여할 수 있고, 이에 따라 다른 원자가 치환, 도핑된 경우와 유사한 수준 이상으로 티타늄 산화물의 전자전도성을 향상시킬 수 있다.
- [0044] 상기 (c) 단계에서는, 상기 현탁액에 산을 첨가하여 상기 0가 금속 분말을 제거할 수 있다. 상기 (a) 단계에서 사용된 0가 금속 분말은 산화 경향이 크기 때문에 산에 용해되어 쉽게 제거될 수 있다. 상기 산은 염산, 황산, 인산, 질산 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 염산일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 산은 농축된 형태로 소량 사용될 수 있고, 일정 농도의 수용액으로 희석되어 사용될 수도 있다.
- [0045] 상기 (a) 단계에서 상기 현탁액에 첨가된 상기 0가 금속 분말은, 상기 (b) 단계에서 Ti^{3+} 의 완전 산화를 저해하는 억제제로 작용한 다음, 상기 (c) 단계에서 모두 제거되므로 최종적으로 얻어진 티타늄 산화물에서 상기 0가 금속 분말은 더 이상 존재하지 않는다.
- [0046] 본 발명의 다른 일 측면은, 상기 방법에 의해 제조된 리튬이차전지용 음극활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리가 집전체에 도포된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극을 제공한다.
- [0047] 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌(EPDM)고무, 스티렌-부티렌고무, 불소고무 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 폴리비닐리덴플루오라이드일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 바인더의 함량은 상기 슬러리의 전체 중량을 기준으로 1~15중량%, 바람직하게는 5~13중량%일 수 있다.
- [0048] 상기 도전재는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 전도성을 가진 것이면 그 종류가 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 도전재가 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널블랙, 퍼니스블랙, 램프블랙, 서머블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 전도성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 전도성 위스키; 산화 티탄 등의 전도성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 소재일 수 있다. 상기 도전재의 함량은 상기 슬러리의 전체 중량을 기준으로 1~30중량%, 바람직하게는, 5~20중량%일 수 있다.
- [0049] 상기 리튬이차전지용 음극활물질의 함량이 상기 슬러리의 총 중량을 기준으로 70~95중량%일 수 있다. 상기 리튬이차전지용 음극활물질의 함량이 70중량% 미만이면 전지의 수명 특성 및 전도성이 저하될 수 있고, 95중량% 초과이면 바인더, 도전재의 함량이 상대적으로 감소하여 접착력이 저하될 수 있다.
- [0050] 상기 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 전도성을 가진 것이면 그 종류가 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 집전체가 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등일 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다. 상기 집전체의 두께는 3μm 내지 500μm일 수 있다.

- [0051] 리튬이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 구조의 전극 조립체에 리튬염 함유 전해액이 함침된 구조로 이루어질 수 있다.
- [0052] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용될 수 있다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 μm 내지 10 μm 이고, 두께는 5 μm 내지 300 μm 일 수 있다. 예를 들어, 상기 분리막이 내화학적 및 소수성 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등일 수 있다. 또한, 전해질로 폴리머 등의 고체전해질이 사용되는 경우에는 고체전해질이 분리막 역할을 수행할 수도 있다.
- [0053] 상기 리튬염 함유 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어지고, 상기 전해액이 물, 비수계 유기용매, 유기 고체전해질, 무기 고체전해질 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0054] 상기 비수계 유기용매가 N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 감마-부티로락톤, 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드록시프랑(franc), 2-메틸테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소린, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소린, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산메틸, 초산메틸, 인산트리에스테르, 트리메톡시메탄, 디옥소린 유도체, 설포란, 메틸설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈, 프로필렌카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산메틸, 피로피온산에틸 등의 비양자성 유기용매일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 상기 유기 고체전해질이 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌옥사이드 유도체, 폴리프로필렌옥사이드 유도체, 인산에스테르폴리머, 폴리에지테이션리신(agitation lysine), 폴리에스테르술폰아이드, 폴리비닐알코올, 폴리불화비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0056] 상기 무기 고체전해질이 Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li 절화물, 할로겐화물, 황산염 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해될 수 있는 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로보란리튬, 저급 지방족카르본산리튬, 4 페닐붕산리튬, 이미드 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 상기 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등을 개선하기 위해 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논이민 염료, N-치환 옥사졸리돈, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌글리콜디아칼킬에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시에탄올, 삼염화알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 또한, 상기 전해액에 불연성을 부여하기 위해 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 첨가될 수 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위해 이산화탄소가스, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더 첨가할 수도 있다.
- [0059] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0060] 실시예
- [0061] 15~20% 농도의 염화티타늄 수용액 2ml 및 이소프로필알코올 60ml를 혼합한 후 아연 분말을 첨가하고 30분 간 교반하여 현탁액을 제조하였다. 상기 현탁액을 테프론 코팅된 스테인리스 스틸 오토클레이브에 투입하고 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 동안 열처리한 다음 상온으로 냉각시켰다. 냉각된 생성물을 3회 세척한 후 4M 농도의 염산 수용액 100ml를 이용하여 첨가된 아연 분말을 제거하였고, 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1일 간 건조시켜 청색의 산소원자 공백(oxygen vacancy)을 가지는 TiO_{2-x} 입자를 제조하였다.
- [0062] 비교예
- [0063] 15~20% 농도의 염화티타늄 수용액 2ml 및 이소프로필알코올 60ml를 30분 간 교반하여 현탁액을 제조하였다. 상기 현탁액을 테프론 코팅된 스테인리스 스틸 오토클레이브에 투입하고 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 동안 열처리한 다음 상온으로 냉각시켰다. 냉각된 생성물을 3회 세척한 후 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1일 간 건조시켜 백색의 아나타제형 TiO_2 입자를 제조하였다.
- [0064] 실험예 1: 구조 분석

- [0065] 도 1은 TiO_{2-x} 입자 및 TiO_2 입자에 대한 XRD(X-ray diffraction) 분석결과(a), HR-라만 스펙트럼(b), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, X선 광전자 분광법) 분석결과((c), (d))를 나타낸다.
- [0066] 도 1(a)를 참고하면, TiO_2 입자의 모든 피크는 아나타제형(JCPDS No. 21-1272)에 상응하고, TiO_{2-x} 입자의 모든 피크는 루타일형(JCPDS No. 04-0551)에 상응한다. 열처리(용매열합성) 시 첨가된 아연 분말은 백색의 아나타제형 입자를 청색의 루타일형 입자로 전환시킨다. 아연은 용매열합성 후 염산 용액에 의해 세척, 제거되었기 때문에 아연에 대한 피크는 관찰되지 않았다.
- [0067] 도 1(b)를 참고하면, TiO_2 입자의 경우 143cm^{-1} , 396cm^{-1} , 516cm^{-1} 및 640cm^{-1} 의 파수에서 4개의 피크가 나타난다. 루타일형 TiO_2 입자 및 TiO_{2-x} 입자의 경우에도 143cm^{-1} , 230cm^{-1} , 440cm^{-1} 및 610cm^{-1} 의 파수에서 4개의 피크가 나타나, 양 입자 모두 루타일형 TiO_2 의 전형적인 결합을 가짐을 알 수 있다. 다만, TiO_{2-x} 입자의 피크 강도는 루타일형 TiO_2 입자에 비해 낮다.
- [0068] Ti^{3+} 및/또는 산소원자 공백은 격자 왜곡(lattice distortion)을 유발하는 것으로 알려져 있으며, 피크 강도의 감소는 산소원자의 제거에 의해 결합이 저해되었음을 의미한다. 따라서, XPS 분석을 통해 TiO_{2-x} 입자 및 TiO_2 입자의 표면산화 상태를 확인할 필요가 있다.
- [0069] 도 1(c)를 참고하면, TiO_2 입자의 Ti 2p 피크는 464.91eV 및 459.37eV 에서 Ti^{4+} 로 관찰되지만, TiO_{2-x} 입자의 Ti 2p 피크는 458eV 및 463.54eV 에서 Ti^{4+} 또는 Ti^{3+} 로 관찰되어, TiO_{2-x} 입자의 Ti 2p 피크가 TiO_2 입자에 비해 낮은 결합에너지로 이동하였고, 이는 TiO_{2-x} 입자가 TiO_2 입자에 비해 상대적으로 낮은 Ti 산화상태를 가짐을 의미한다.
- [0070] 도 1(d)를 참고하면, TiO_{2-x} 입자의 O 1s 피크는 낮은 결합에너지로 이동하고, 약 530eV 부근에서 다소 비대칭적인 형태를 보이는데, 이는 산소원자 공백의 증가에 따른 것이다. 또한, 이러한 비대칭점은 TiO_2 입자의 피크보다 높은 곳에서 관찰되며, 이는 산소원자 공백의 농도가 더 높음을 의미한다.
- [0071] 따라서, TiO_{2-x} 입자의 청색은 아연 분말의 존재에 의한 것이 아니라, TiO_{2-x} 입자 중 Ti^{3+} 및/또는 산소원자 공백의 존재에 의한 것이다.
- [0072] 실험예 2: 모폴로지 분석
- [0073] 도 2는 TiO_{2-x} 입자((a) 내지 (e)) 및 TiO_2 입자((f) 내지 (j))에 대한 FE-TEM, 선택영역 전자회절패턴(selected area electron diffraction, SAED), 에너지분산형 분광분석(energy dispersive spectrometry, EDS) 결과를 나타낸다.
- [0074] 도 2(a) 및 2(f)를 참고하면, TiO_{2-x} 입자 및 TiO_2 입자 모두 약 30nm 의 균일한 크기를 가지는 구형이다. 또한, 도 2(b) 내지 2(e), 및 2(g) 내지 2(j)를 참고하면, 양 입자에 Ti 및 O가 존재하고 아연은 존재하지 않으며, TiO_{2-x} 입자에서 O의 피크 강도 및 함량이 TiO_2 입자에 비해 낮게 나타나 TiO_{2-x} 입자에 산소원자 공백이 존재함을 알 수 있다.
- [0075] 제조예
- [0076] TiO_{2-x} 입자, 폴리비닐리덴디플루오라이드(PVDF, 바인더), 및 Super P(도전재)가 각각 80 : 10 : 10의 중량비로 혼합된 물질을 N-메틸피롤리돈과 혼합하여 슬러리를 제조한 후, 구리 집전체(Cu foil)에 도포하고 오븐(80°C , 12시간), 및 진공(80°C , 5시간)에서 순차적으로 건조하여 리튬이차전지용 음극(이하, " TiO_{2-x} 음극")을 제조하였다.
- [0077] 비교제조예
- [0078] TiO_2 입자, 폴리비닐리덴디플루오라이드(PVDF, 바인더), 및 Super P(도전재)가 각각 80 : 10 : 10의 중량비로 혼합된 물질을 N-메틸피롤리돈과 혼합하여 슬러리를 제조한 후, 구리 집전체(Cu foil)에 도포하고 오븐(80°C ,

12시간), 및 진공(80℃, 5시간)에서 순차적으로 건조하여 리튬이차전지용 음극(이하, "TiO₂ 음극")을 제조하였다.

[0079] 상기 제조에 및 비교제조예에서 제조된 음극, 리튬 집전체(Li foil)로 이루어진 양극, 및 다공성 분리막(Celgard 2400)을 사용하여 전극 조립체를 제조하였다. 상기 전극 조립체를 파우치에 넣고 리드선을 연결한 후, 1M의 LiPF₆ 염이 녹아있는 부피비 1 : 1의 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸렌카보네이트(DEC) 용액을 전해질로 주입하고, 밀봉하여 리튬이차전지를 조립하였다.

[0080] 실험예 3: 리튬이차전지 성능 평가

[0081] TiO_{2-x} 음극 및 TiO₂ 음극을 포함하는 각각의 리튬이차전지를 1.0V 내지 3.0V의 전압 범위에서 100mA/g의 전류밀도로 정전류 충방전 사이클을 반복하여 성능 평가를 수행하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0082] 도 3(a)를 참고하면 TiO₂ 음극은 1.68V에서 전위 평탄영역(plateau)이 나타난 반면에, 도 3(b)를 참고하면 TiO_{2-x} 음극은 2.0V 초과 및 1.5V 미만에서 2개의 전위 평탄영역이 나타난다. TiO_{2-x} 음극 및 TiO₂ 음극의 방전용량을 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	제1 사이클	제2 사이클	제20 사이클	제50 사이클
비교제조예	179.4	152.8	105.4	81.1
제조예	551.1	348.5	279.9	253.8

[0084] (단위: mAh/g)

[0085] 이와 같이 TiO_{2-x} 음극에서 TiO₂ 음극에 비해 방전용량이 높은 것은 TiO_{2-x}에 형성된 산소원자 공백이 리튬이온으로 채워지기 때문이다. 따라서, 제50 사이클 후에도 TiO_{2-x} 음극은 TiO₂ 음극에 비해 약 3배 높은 방전용량을 가진다.

[0086] 도 3(c) 및 3(d)를 참고하면 제1 사이클 시 TiO₂ 음극에는 0.53mol의 Li⁺ 이온이 삽입되는 반면에, TiO_{2-x} 음극에는 1.64mol의 Li⁺ 이온이 삽입되며, 420.9mAh/g의 비용량에서 1.3mol의 Li⁺ 이온이 가역적으로 추출될 수 있다. Li⁺ 이온의 삽입은 산소원자 공백에서도 이루어지므로, TiO_{2-x} 음극은 TiO₂ 음극에 비해 더 높은 방전용량을 전달하지만, 130mAh/g의 더 높은 비가역 용량을 가진다.

[0087] 도 3(e) 및 3(f)은 각각 TiO₂ 음극 및 TiO_{2-x} 음극의 전기화학적 특성을 순환 전압전류법으로 측정한 결과를 나타낸다. 측정은 1.0V 내지 3.0V의 전압, 0.1mV/s의 스캔속도에서 5 사이클에 걸쳐 이루어졌다. 도 3(e)를 참고하면, TiO₂ 음극에서 환원/산화 피크가 각각 약 1.68V 및 약 2.2V에서 나타나며, 이는 아나타제형에 상응한다. 한편, 도 3(f)를 참고하면, TiO_{2-x} 음극에서 약 1.8V 및 1.25V에서 환원 피크가 관찰되며, 이는 TiO₂로부터 LiTiO₂로의 비가역적 변형에 기인한 것이다. 리튬이온은 TiO_{2-x}의 산소원자 공백에 포획된다. 제1 사이클 후 환원 피크는 약 1.47V에서 관찰되며, 이는 LiTiO₂에서 리튬이온의 삽입에 따른 것이다. 사이클 시 환원 피크의 강도가 증가하였고, 이는 상대적으로 더 양호한 반응성을 의미한다. TiO_{2-x} 음극은 비가역적 상변형에 의해 제1 사이클 시 높은 용량손실을 가짐에도 불구하고 TiO₂ 음극에 비해 더 높은 용량을 전달한다.

[0088] 도 4(a)는 TiO_{2-x} 음극 및 TiO₂ 음극의 사이클링 특성 및 쿨롬효율을 나타낸다. 측정은 1.0V 내지 3.0V의 전압, 100mA/g의 전류밀도에서 50사이클에 걸쳐 이루어졌다. 도 4(a)를 참고하면, TiO_{2-x} 음극은 TiO₂ 음극에 비해 더 높은 방전용량을 전달한다. 제1 사이클 시 TiO_{2-x} 음극 및 TiO₂ 음극의 쿨롬효율은 각각 76.4% 및 93.8%이나, 사이클링을 반복하면서 TiO_{2-x} 음극의 쿨롬효율은 지속적으로 증가하여 약 100%에 도달하며, 이는 초기 사이클 이후 사이클링 특성이 안정적이고 가역적임을 의미한다. TiO_{2-x}에서 비가역적인 리튬이온 삽입부위가 사이클 간 리튬이온으로 지속적으로 채워지고, TiO_{2-x}에 남아있는 잔류 리튬이 전기전도성을 향상시킨 것으로 분석된다.

산소원자 공백은 지속적으로 확대되고, 이는 리튬이온의 삽입과 탈리를 촉진하여 쿨롬효율을 향상시키고 비가역 용량을 감소시킨다.

[0089] TiO_2 음극 및 TiO_{2-x} 음극을 포함하는 각각의 리튬이차전지의 율특성(rate capability)를 100 내지 300mA/g의 범위에서 측정한 결과를 도 4(b)에 나타내었다. 도 4(b)를 참고하면, 전반적으로 전류밀도가 증가하면 용량이 감소한다. 100mA/g의 전류밀도에서 TiO_2 음극은 6 사이클 후 134.1mAh/g의 방전용량을 가지며, 전류밀도가 증가하면 방전용량이 감소한다. 예를 들어, 200mA/g 및 300mA/g의 전류밀도에서 TiO_2 음극의 방전용량은 각각 59.9mAh/g 및 41.9mAh/g이고, 이는 각각 100mA/g의 전류밀도에서 측정된 값의 44.7% 및 31.2%이다. 반면, TiO_{2-x} 음극은 매우 우수한 율특성을 나타내고, 구체적으로, 200mA/g 및 300mA/g의 전류밀도에서도 239.4mAh/g 및 220.4mAh/g의 방전용량을 유지한다. 이는 각각 100mA/g의 전류밀도에서 6 사이클 후 측정된 283.1mAh/g의 84.6% 및 77.9%에 상응한다. 전류밀도가 증가하면 TiO_2 음극 및 TiO_{2-x} 음극의 용량 차이는 더 커진다.

[0090] 전자들은 산소원자 공백 내에 편재되고, 편재된 전자들은 전도 밴드로부터 일반적으로 0.75eV 내지 1.18eV 감소한 도너 준위를 형성한다. 이는 TiO_{2-x} 가 TiO_2 에 비해 전기전도도가 높음을 의미한다. 따라서, TiO_{2-x} 음극은 36 사이클에 걸쳐 TiO_2 음극에 비해 상대적으로 더 양호한 율특성을 나타낸다.

[0091] 도 5(a) 및 5(b)는 각각 TiO_2 음극 및 TiO_{2-x} 음극의 사이클 전 및 50 사이클 후 전기화학 임피던스 스펙트럼을 나타내며, 그 값을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	$R_s(\Omega)$	$R_s(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$
사이클	사이클 전	50 사이클 후	사이클 전	50 사이클 후
비교제조예	4.78	5.35	43.5	1,296.7
제조예	4.82	5.49	34.4	682.9

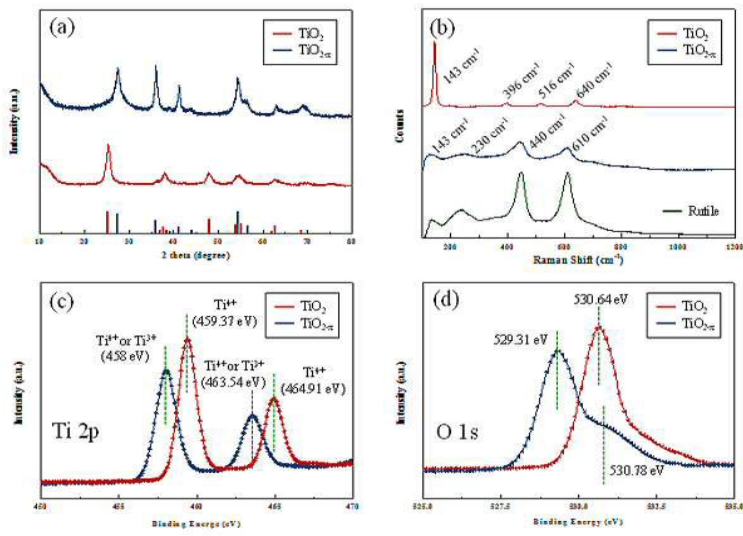
[0094] 도 5(a) 및 5(b)를 참고하면 스펙트럼은 2개의 영역으로 이루어진다. 높은 주파수에서의 반원은 전하이동저항(charge transfer resistance, R_{ct})에 해당하고, 낮은 주파수에서의 직선은 전해질에서 전극 표면으로의 Li^+ 이온의 고체상태 확산 및 이동에 관련된 것으로, 소위, 와버그 임피던스(Warburg impedance, R_w) 거동이라 한다. 각각의 음극에서 높은 주파수에서의 반원은 1개씩 관찰되는데, 이는 전극 및 전해질의 양호한 접촉, 구체적으로, 양 음극의 표면에서 고체전해질 계면(solid electrolyte interface, SEI) 층이 존재하지 않음을 의미한다. TiO_{2-x} 음극의 R_{ct} 값은 사이클 전 및 50 사이클 후 각각 5.49 Ω 및 682.9 Ω 이나, TiO_2 음극의 R_{ct} 값은 50 사이클 후 1,296.7 Ω 으로 크게 증가한다. 또한, TiO_{2-x} 는 50 사이클 후 와버그 임피던스(R_w)가 TiO_2 에 비해 크다. 임피던스 스펙트럼 중 낮은 주파수 영역은 입자 내에서 이온의 제한된 확산에 상응한다. 나노입자의 구조는 이러한 제한된 확산 임피던스에 영향을 미칠 수 있다. 구체적으로, TiO_{2-x} 에서의 산소원자 공백은 전기화학적 충방전 과정에서 TiO_2 에 비해 이온의 확산을 용이하게 하며, 이러한 전기화학적 에너지의 저장성을 향상시킬 수 있다.

[0095] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

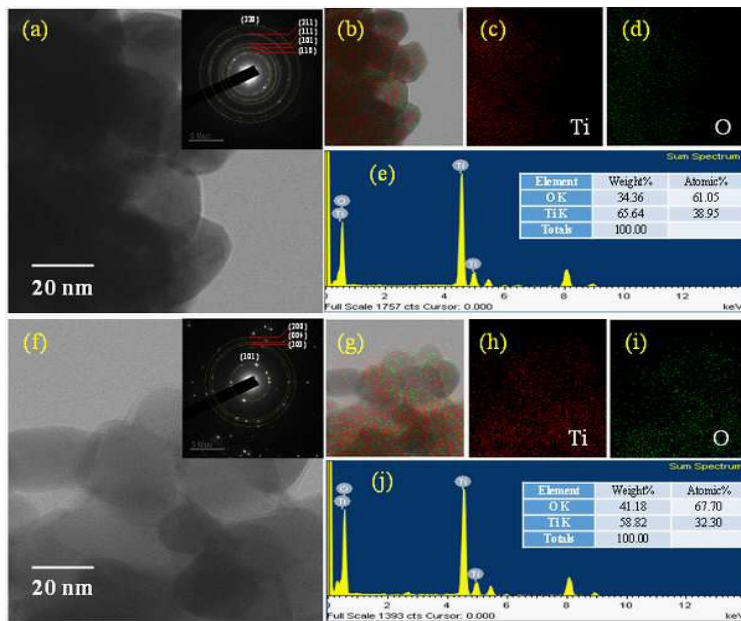
[0096] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

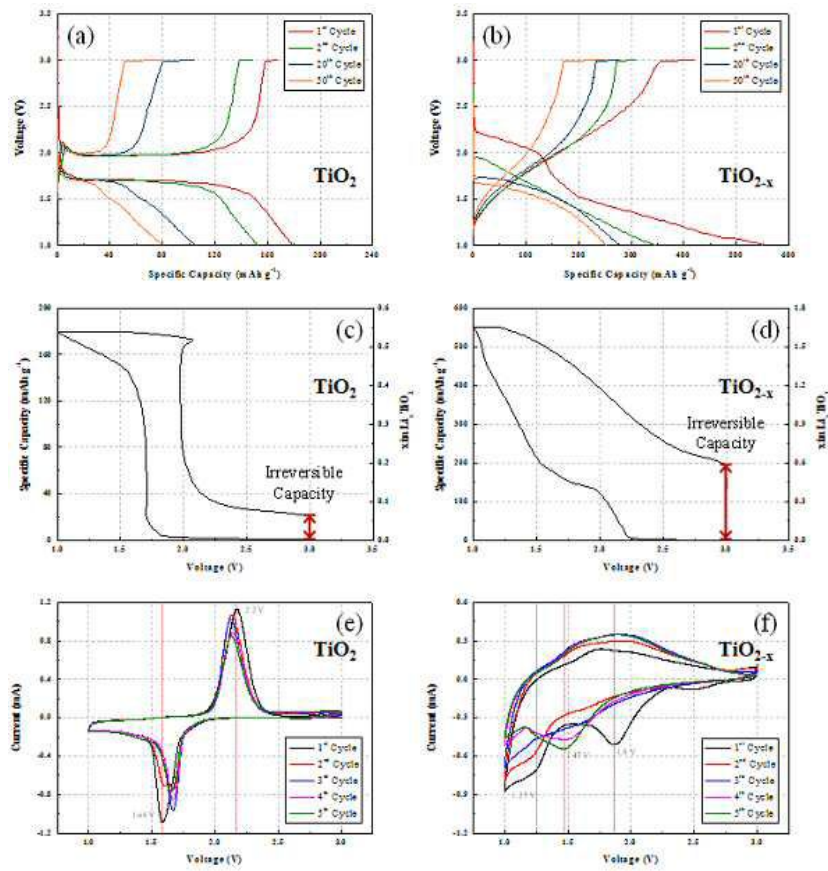
도면1



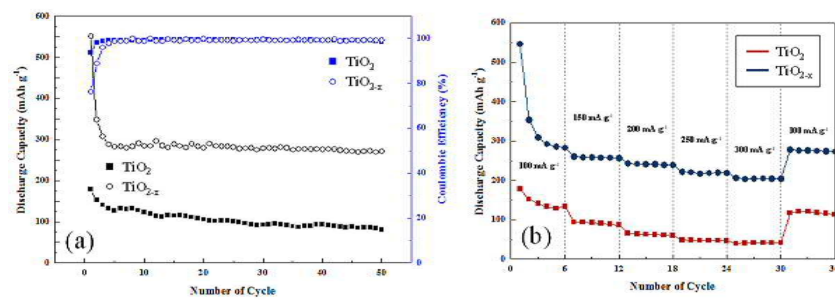
도면2



도면3



도면4



도면5

