



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0134114
(43) 공개일자 2015년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0061033

(22) 출원일자 2014년05월21일

심사청구일자 2014년05월21일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93

(72) 발명자

류광선

서울특별시 강남구 선릉로 222, 101동 701호(대치1동, 대치아이파크아파트)

홍정의

울산광역시 동구 남목12길 17, 103동 404호(동부동, 남목현대아파트)

(74) 대리인

특허법인다나

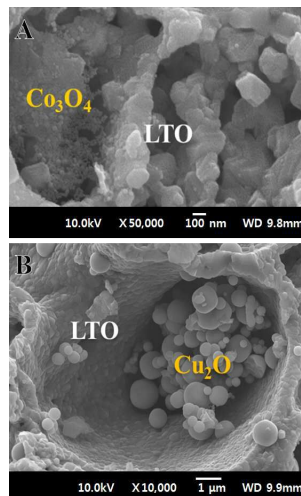
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 금속 산화물 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지

(57) 요약

본 발명은 금속 산화물 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다. 본 발명에 따른 금속 산화물 복합체는 리튬티타늄 산화물 매트릭스에 전이금속 산화물 입자를 포함함으로써, 전지의 수명을 개선함과 동시에 이론적 용량을 현저히 향상시킬 수 있다. 따라서, 이를 포함하는 음극활물질은 이차전지의 수명 및 충방전 용량을 향상시키는 효과가 우수하므로, 이차전지에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0000497

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 광역경제권연계협력사업

연구과제명 급속 충전용 음극재 시스템 패키지 개발 및 상용화(3)

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

리튬티타늄 산화물 매트릭스;
리튬티타늄 산화물 매트릭스에 형성된 기공; 및
기공 내에 형성된 전이금속 산화물 입자를 포함하는 금속 산화물 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,
기공은, 2 이상의 이웃한 기공과 연결된 구조의 개기공을 형성하는 금속 산화물 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,
전이금속 산화물 입자는, 기공 부피의 5 내지 60% (v/v)를 차지하는 금속 산화물 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,
전이금속 산화물 입자는, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Zn, Ru, Pd, Ag, Pt 및 Au로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속을 포함하는 금속 산화물 복합체.

청구항 5

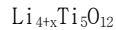
제1항에 있어서,
전이금속 산화물 입자의 평균 직경은, 0.1 nm 내지 2 μm 인 금속 산화물 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서,
전이금속 산화물 입자의 함량은, 리튬티타늄 산화물 100 중량부에 대하여 0.05 내지 40 중량부인 금속 산화물 복합체.

청구항 7

제1항에 있어서,
리튬티타늄 산화물은, 하기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물 복합체:
[화학식 1]



여기서, x 는 $0 \leq x \leq 5$ 이다.

청구항 8

티타늄 원료 및 무기산 리튬염의 혼합물로부터 다공성의 리튬티타늄 산화물 매트릭스를 형성하는 단계; 및
리튬티타늄 산화물 매트릭스의 기공 내에 전이금속 염을 사용하여 전이금속 산화물 입자를 형성하는 단계를 포함하는 금속 산화물 복합체의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

티타늄 원료는, 티타늄 이소-프로폭사이드(titanium iso-propoxide), 티타늄 에톡사이드(titanium ethoxide), 티타늄 프로폭사이드(titanium propoxide), 티타늄 부톡사이드(titanium butoxide) 및 티타늄 테트라클로라이드로(titanium tetrachloride) 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 금속 산화물 복합체의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

무기산 리튬염은, 리튬 나이트레이트(LiNO_3 , lithium nitrate), 리튬 카보네이트(Li_2CO_3 , lithium carbonate), 리튬 클로라이드(LiCl , lithium chloride), 리튬 옥살레이트($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, lithium oxalate), 리튬 하이드록사이드(LiOH , lithium hydroxide), 리튬 포스페이트($(\text{Li})_3\text{PO}_4$, lithium phosphate), 리튬 설페이트(Li_2SO_4 , lithium sulfate) 및 리튬 아세트산(CH_3COOLi , lithium acetic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 금속 산화물 복합체의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

리튬티타늄 산화물 매트릭스를 형성하는 단계는,

티타늄 원료 및 무기산 리튬염을 혼합하여 리튬티타늄 산화물 겔을 형성하는 단계;

리튬티타늄 산화물 겔을 450 내지 550에서 열처리하는 제1 소성 단계; 및

700 내지 800℃에서 열처리하는 제2 소성 단계를 포함하는 금속 산화물 복합체의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

전이금속 염은, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Zn, Ru, Pd, Ag, Pt 및 Au로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속을 포함하는 금속 산화물 복합체의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

전이금속 염의 사용량은, 리튬티타늄 산화물 매트릭스 100 중량부에 대하여 0.05 내지 40 중량부인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 복합체의 제조방법.

청구항 14

제1항에 따른 금속 산화물 복합체를 포함하는 음극활물질.

청구항 15

제14항에 따른 음극활물질을 함유하는 음극을 포함하는 이차전지.

청구항 16

제15항에 있어서,

이차전지는,

160 mA/g의 전류 밀도 조건 하에서 전기저장 용량 평가 시,

충방전 용량(SC, Specific capacity)이 하기 수학적 식 1의 조건을 만족하는 이차전지:

[수학적 식 1]

$SC \geq 300 \text{ mAh/g.}$

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 산화물 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 노트북, 휴대폰과 같은 휴대용 전자기기의 보편화 및 전기자동차, 스마트 그리드 등의 대용량 에너지 저장 장치의 필요성에 따라 에너지 소자영역에서 리튬 이온 이차전지(LIB, Lithium Ion Secondary Battery) 및 슈퍼 커패시터(super capacitor)에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0003] 리튬 이온 이차전지 및 슈퍼 커패시터에 있어서, 전극재료는 전극 구성 물질이 에너지밀도를 결정하므로, 제품의 용량과 출력을 높이기 위해서는 전극재료용 소재개발이 핵심요건이다.

[0004] 종래, 이차전지 또는 슈퍼 커패시터의 음극재료는 흑연계(Graphite) 물질이 가장 많이 사용되고 있으나, 결정성이 잘 발달하여도 이론적으로 6개의 탄소 원자당 최대 1개의 리튬 이온만을 저장(LiC₆)할 수 있기 때문에 약 372 mAh/g이라는 제한된 용량의 한계가 있다. 반면, 실리콘(Si), 주석(Sn) 등과 같은 합금계 음극활물질은 기존 흑연계에 비하여 Sn은 약 990 mAh/g, Si은 약 4200 mAh/g의 높은 이론용량을 가진다. 그러나, 합금계 음극활물질은 리튬 이온 충전 시 합금상을 형성하고, 방전 시 원래의 단원소 물질로 돌아가는 합금/비합금 반응으로 리튬 이온의 이동이 일어나는데, 이 경우, 리튬 이온의 삽입/탈리에 의한 금속 전극의 부피팽창으로 인해 비가역 용량이 증가하여 용량유지 특성이 저하되는 문제가 있다.

[0005] 이러한 흑연계 음극활물질, 합금계 음극활물질의 단점을 보완하기 위하여, 대체 음극 활물질로써 구조적으로 안정한 스피넬(Spinel) 구조의 리튬티타늄 산화물(LTO:lithium-titanium oxide)에 대한 연구가 진행되고 있다. 리튬티타늄 산화물(LTO)은 충방전 시 부피팽창이 거의 일어나지 않는 "Zero-Strain" 특성을 가져 사이클 특성이

우수하다. 이에 따라, 최근 고출력, 장수명 음극재료로 이차전지뿐만 아니라 하이브리드 초고용량의 슈퍼 커패시터의 전극재료로 주목받고 있다.

[0006] 그 예로서, 특허문헌 1은 과립상인 리튬티타늄 산화물 표면에 카본나노튜브가 결합된 형태의 음극활물질을 개시하고 있으며, 특허문헌 2는 충방전 속도를 향상하기 위하여, 스핀넬 구조의 리튬티타늄 산화물에 인산화물 입자를 도입한 음극활물질을 개시하고 있다. 그러나, 상기 기술들은 리튬티타늄 산화물의 175 mAh/g의 낮은 이론적 용량을 개선하지 못하여 충방전 용량이 현저히 낮으며, 상기 산화물은 유전체의 특성상 전자 전도성이 낮아 고속 충방전이 어렵다는 한계가 있다.

[0007] 따라서, 리튬티타늄 산화물을 이용하여 급속 충방전, 우수한 전지수명과 함께, 충방전 용량이 뛰어난 음극활물질 개발에 대한 요구가 점차 증가하고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2011-0126802호;
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제2014-0025160호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 리튬티타늄 산화물을 포함하는 금속 산화물 복합체를 제공하는데 있다.
[0010] 본 발명의 다른 목적은 상기 금속 산화물 복합체의 제조방법을 제공하는데 있다.
[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 금속 산화물 복합체를 포함하는 음극활물질을 제공하는데 있다.
[0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 음극활물질을 포함하여 전지수명이 우수할 뿐만 아니라, 충방전 용량이 향상된 이차전지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여,
[0014] 본 발명은 하나의 실시예에서,
[0015] 리튬티타늄 산화물 매트릭스;
[0016] 리튬티타늄 산화물 매트릭스에 형성된 기공; 및
[0017] 기공 내에 형성된 전이금속 산화물 입자를 포함하는 금속 산화물 복합체를 제공한다.
[0018] 또한, 본 발명은 하나의 실시예에서, 티타늄 원료 및 무기산 리튬염의 혼합물로부터 다공성의 리튬티타늄 산화물 매트릭스를 형성하는 단계; 및
[0019] 리튬티타늄 산화물 매트릭스의 기공 내에 전이금속 염을 사용하여 전이금속 산화물 입자를 형성하는 단계를 포함하는 금속 산화물 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0020] 나아가, 본 발명은 하나의 실시예에서, 상기 금속 산화물 복합체를 포함하는 음극활물질을 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은 하나의 실시예에서, 상기 음극활물질을 함유하는 음극을 포함하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 금속 산화물 복합체는 리튬티타늄 산화물 매트릭스에 전이금속 산화물 입자를 포함함으로써, 전지의 수명을 개선함과 동시에 이론적 용량을 현저히 향상시킬 수 있다. 따라서, 이를 포함하는 음극활물질을 이차전지의 수명 및 충방전 용량을 향상시키는 효과가 우수하므로, 이차전지에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 따른 하나의 실시예에서, 리튬티타늄 산화물 복합체를 주사 전자현미경(SEM) 촬영한 이미지이다: 여기서, A는 Co_3O_4 입자를 포함하는 리튬티타늄 산화물 복합체이고, B는 Cu_2O 입자를 포함하는 리튬티타늄 산화물 복합체이다;

도 2는 본 발명에 따른 하나의 실시예에서, 리튬티타늄 산화물 복합체를 X선 회절을 측정한 결과를 도시한 그래프이다;

도 3은 본 발명에 따른 하나의 실시예에서, 리튬티타늄 산화물 복합체를 포함하는 음극활물질을 사용하여 제조된 리튬 이차전지의 전지특성을 나타낸 이미지이다: 여기서, A는 전이금속 산화물 입자를 포함하는 음극활물질을 사용한 리튬 이차전지이고, B는 전이금속 산화물 입자를 포함하지 않는 음극활물질을 사용한 리튬 이차전지이다;

도 4는 본 발명에 따른 하나의 실시예에서, 정전류에서의 리튬 이차전지의 충방전 용량 및 충방전 안정성을 도시한 그래프이다: 여기서, A는 전이금속 산화물 입자를 포함하지 않는 음극활물질을 사용한 리튬 이차전지이고, B는 전이금속 산화물 입자를 포함하는 음극활물질을 사용한 리튬 이차전지이다;

도 5는 본 발명에 따른 하나의 실시예에서, 리튬 이차전지의 충방전 전류에 따른 충방전율을 도시한 그래프이다: 여기서, A는 전이금속 산화물 입자를 포함하지 않는 음극활물질을 사용한 리튬 이차전지이고, B는 전이금속 산화물 입자를 포함하는 음극활물질을 사용한 리튬 이차전지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0025] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0026] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0027] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

[0028] 이하, 본 발명에 대하여 도면을 참고하여 상세하게 설명하고, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 대응하는 구성요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0029] 본 발명은 금속 산화물 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

[0030] 리튬 이온 이차전지 및 슈퍼 커패시터에 있어서, 전극재료는 전극 구성 물질이 에너지밀도를 결정하므로, 제품

의 용량과 출력을 높이기 위해서는 전극재료용 소재개발이 핵심요건이다.

- [0031] 종래, 이차전지 또는 슈퍼 커패시터의 음극재료로는 흑연계(Graphite) 물질이나, 실리콘(Si), 주석(Sn) 등과 같은 합금계 음극활물질 등이 사용되고 있다. 그러나, 흑연계 물질은 이론적으로 6개의 탄소 원자당 최대 1개의 리튬 이온만을 저장(LiC₆)할 수 있기 때문에 약 372 mAh/g이라는 제한된 용량의 한계가 있으며, 합금계 음극활물질의 경우, 충방전 시, 리튬 이온의 삽입/탈리에 의한 금속 전극의 부피팽창으로 인해 비가역 용량이 증가하여 용량유지 특성이 저하되는 문제가 있다.
- [0032] 현재까지, 상기 문제점들을 개선하기 위한 많은 연구들이 진행되었으며, 그 결과 리튬티타늄 산화물을 이용한 음극활물질이 개발되었다. 그러나, 리튬티타늄 산화물을 이용한 음극활물질은 리튬티타늄 산화물의 175 mAh/g의 낮은 이론적 용량을 개선하지 못하여 충방전 용량이 현저히 낮다는 한계가 있다.
- [0033] 이에, 본 발명은 리튬티타늄 산화물을 기반으로 하는 금속 산화물 복합체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제안한다. 본 발명에 따른 금속 산화물 복합체는 리튬티타늄 산화물 매트릭스에 전이금속 산화물 입자를 포함함으로써, 전지의 수명을 개선함과 동시에 이론적 용량을 현저히 향상시킬 수 있다. 따라서, 이를 포함하는 음극활물질은 이차전지의 수명 및 충방전 용량을 향상시키는 효과가 우수하므로, 이차전지에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0034] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0035] 본 발명은 하나의 실시예에서,
- [0036] 리튬티타늄 산화물 매트릭스;
- [0037] 리튬티타늄 산화물 매트릭스에 형성된 기공; 및
- [0038] 기공 내에 형성된 전이금속 산화물 입자를 포함하는 금속 산화물 복합체를 제공한다.
- [0039] 본 발명에 따른 금속 산화물 복합체에 있어서, 상기 리튬티타늄 산화물은 금속 산화물 복합체의 기본 골격으로서의 역할을 수행하며, 하기 화학식 1로 나타내는 구성을 가질 수 있다:
- [0040] [화학식 1]
- [0041] $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
- [0042] 여기서, x는 $0 \leq x \leq 5$ 이다.
- [0043] 상기 리튬티타늄 산화물은 구체적으로 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 또한, 본 발명에 따른 금속 산화물 복합체에 있어서, 상기 기공은 리튬티타늄 산화물 매트릭스에 형성되어 전이금속 산화물 입자가 형성될 수 있는 공간을 제공할 수 있다. 아울러, 리튬티타늄 산화물 매트릭스 내에서 2 이상의 이웃한 기공과 연결된 구조의 개기공을 형성함으로써, 이차전지에 사용 시, 이차전지의 전해질이 이동할 수 있는 통로 역할을 수행할 수 있다.
- [0045] 도 1은 본 발명에 따른 리튬티타늄 산화물 복합체를 주사 전자현미경(SEM) 촬영한 이미지이다.
- [0046] 상기 도 1을 참고하면, 도 1의 A는 코발트 나이트레이트 수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 이용하여 제조된 복합체를 촬영한 것으로서, 리튬티타늄 산화물 매트릭스에 형성된 기공 내에 직경이 1 내지 10 nm인 코발트 산화물(Co_3O_4) 입자가 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0047] 또한, 도 1의 B는 카퍼(II) 클로라이드(CuCl_2 , copper(II))를 이용하여 제조된 복합체를 촬영한 것으로서, 상기

A와 마찬가지로, 기공 내에 직경 50 nm 내지 1.2 μm 의 구리 산화물(Cu_2O) 입자가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0048] 나아가, 도 1의 A 및 B를 살펴보면, 리튬티타늄 산화물 매트릭스에 형성된 기공은 2 이상의 이웃한 기공과 연결된 구조의 개기공을 형성하는 것을 알 수 있다. 즉, 상기 기공은 매트릭스 내에서 서로 연결되어 채널을 형성할 수 있다.

[0049] 이로부터, 본 발명에 따른 금속 산화물 복합체는 리튬티타늄 산화물 매트릭스에 형성된 기공 내에 전이금속 산화물 입자가 형성되는 구조를 갖는 것을 알 수 있다. 이러한 구조적 특징으로 인하여, 상기 금속 산화물 복합체는 리튬 이온의 삽입/탈리에 따른 금속 산화물 복합체의 부피 팽창을 억제되어 전기화학적 가역성 및 전기 수명이 개선될 수 있으며, 충방전 용량이 현저히 향상될 수 있다.

[0050] 나아가, 본 발명에 따른 상기 전이금속 산화물 입자는 리튬티타늄 산화물과 혼합되지 않고, 전이금속 산화물의 결정형으로 금속 산화물 복합체 내에 존재할 수 있다.

[0051] 도 2를 참고하면, 본 발명에 따른 금속 산화물 복합체에 대한 X선 회절을 측정한 결과, 리튬티타늄 산화물에 대한 회절 피크와 함께, 전이금속 산화물인 산화코발트(Co_3O_4)에 대한 회절 피크가 각각 확인되었다. 이는 리튬티타늄 산화물과 전이금속 산화물이 혼합되어 복합물을 형성하는 것이 아닌, 각각의 결정상을 유지한 상태로 존재하는 것을 의미한다. 즉, 전이금속 산화물은 기공 내에서 리튬티타늄 산화물의 영향을 받지 않고, 본연의 결정상으로 입자를 형성할 수 있다.

[0052] 이때, 본 발명에 따른 상기 전이금속 산화물 입자는 기공 부피의 5 내지 60%(v/v)를 차지할 수 있다.

[0053] 상기 전이금속 산화물 입자가 차지하는 부피는 상기 범위 내에서 리튬 이온의 삽입/탈리에 따른 금속 산화물의 부피 팽창을 효과적으로 억제할 수 있으며, 리튬티타늄 산화물의 전자 전도성을 개선하여 충방전 속도를 향상시킬 수 있다.

[0054] 또한, 본 발명에 따른 상기 전이금속 산화물 입자는 이론 용량이 우수한 것이라면 특별히 제한하지는 않으나, 구체적으로 예를 들면, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Zn, Ru, Pd, Ag, Pt 및 Au로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속을 포함할 수 있다.

[0055] 나아가, 본 발명에 따른 상기 전이금속 산화물 입자의 평균 직경은 0.1 nm 내지 2 μm 일 수 있다.

[0056] 아울러, 본 발명에 따른 상기 전이금속 산화물 입자의 함량은 리튬티타늄 산화물 100 중량부에 대하여 0.05 내지 40 중량부일 수 있다. 전이금속 산화물 입자의 함량은 상기 범위 내에서, 이차전지의 충방전 속도를 극대화할 수 있으며, 충방전 안정성을 유지할 수 있어 이차전지의 수명이 감소하는 것을 방지할 수 있다.

[0057] 또한, 본 발명은 하나의 실시예에서,

[0058] 티타늄 원료 및 무기산 리튬염의 혼합물로부터 다공성의 리튬티타늄 산화물 매트릭스를 형성하는 단계; 및

[0059] 리튬티타늄 산화물 매트릭스의 기공 내에 전이금속 염을 사용하여 전이금속 산화물 입자를 형성하는 단계를 포함하는 금속 산화물 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0060] 이하, 본 발명에 따른 상기 제조방법을 보다 상세히 설명한다.

[0061] 먼저, 본 발명에 따른 상기 다공성의 리튬티타늄 산화물 매트릭스를 형성하는 단계는 티타늄 원료 및 무기산 리튬염을 혼합하여 제조되는 혼합물을 소성하여 다공성 매트릭스를 제조하는 단계이다.

- [0062] 이때, 본 발명에 따른 상기 리튬티타늄 산화물 매트릭스를 형성하는 단계는,
- [0063] 티타늄 원료 및 무기산 리튬염을 혼합하여 리튬티타늄 산화물 겔을 형성하는 단계;
- [0064] 리튬티타늄 산화물 겔을 450 내지 550에서 열처리하는 제1 소성 단계; 및
- [0065] 700 내지 800℃에서 열처리하는 제2 소성 단계를 포함할 수 있다.
- [0066] 보다 구체적으로, 상기 다공성의 리튬티타늄 산화물 매트릭스를 형성하는 단계는 -5℃ 내지 5℃의 증류수에 티타늄 원료를 적가하여 침전을 형성한 후, 무기산을 첨가하고, 상기 용액에 무기산 리튬염이 용해된 용액을 적가하여 졸 용액을 제조한 다음, 70 내지 90℃로 가열하여 리튬티타늄 산화물 겔을 형성한다. 그 후, 리튬티타늄 산화물 겔을 450 내지 550에서 열처리하는 제1 소성하고, 연속적으로, 700 내지 800℃에서 열처리하는 제2 소성하여 본 발명에 따른 다공성의 리튬티타늄 산화물 매트릭스를 형성할 수 있다.
- [0067] 본 발명에 따른 상기 리튬티타늄 산화물 매트릭스를 형성하는 단계는 450 내지 550℃에서의 제1 소성 단계를 수행한 다음, 연속적으로 700 내지 800℃에서의 제2 소성 단계를 수행함으로써, 기공이 형성된 스피넬(spinel) 구조의 리튬티타늄 산화물을 얻을 수 있다.
- [0068] 본 발명에 따른 상기 티타늄 원료는 무기산 리튬염과 혼합하여 다공성 매트릭스를 형성할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지는 않는다. 구체적으로 예를 들면, 티타늄 이소-프로폭사이드(titanium iso-propoxide), 티타늄 에톡사이드(titanium ethoxide), 티타늄 프로폭사이드(titanium propoxide), 티타늄 부톡사이드(titanium butoxide) 및 티타늄 테트라클로라이드로(titanium tetrachloride) 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0069] 또한, 상기 무기산 리튬염으로는 예를 들면, 리튬 나이트레이트(LiNO₃, lithium nitrate), 리튬 카보네이트(Li₂CO₃, lithium carbonate), 리튬 클로라이드(LiCl, lithium chloride), 리튬 옥살레이트(LiC₂O₄, lithium oxalate), 리튬 하이드록사이드(LiOH, lithium hydroxide), 리튬 포스페이트((Li)₃PO₄, lithium phosphate), 리튬 설페이트(Li₂SO₄, lithium sulfate) 및 리튬 아세트산(CH₃COOLi, lithium acetic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0070] 나아가, 본 발명에 따른 상기 전이금속 산화물 입자는 다공성의 리튬티타늄 산화물 매트릭스에 형성된 기공에 전이금속 산화물 입자를 형성할 수 있는 방법이라면 특별히 제한되지 않고 사용되어 제조될 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 리튬티타늄 산화물 복합체를 조음파를 이용하여 증류수에 분산시키고, 전이금속 염을 용해시킨다. 그 후, 수산화암모늄을 첨가하여 침전물 형태의 전이금속 산화물 전구체를 형성하고, 전구체를 여과하여 70 내지 90℃에서 건조한 다음, 공기 분위기 하에서 400 내지 500℃ 소성하여 리튬티타늄 산화물 매트릭스의 기공 내에 전이금속 산화물 입자를 형성하거나, 또는 상온에서 전이금속 염을 환원하여 전이금속 산화물 입자를 형성할 수 있다(실시예 1 및 실시예 3 참조).
- [0071] 이때, 본 발명에 따른 상기 전이금속 염은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Zn, Ru, Pd, Ag, Pt 및 Au로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0072] 또한, 상기 전이금속 염은 리튬티타늄 산화물 100 중량부에 대하여 0.05 내지 40 중량부로 혼합될 수 있다.
- [0073] 나아가, 본 발명은 하나의 실시예에서, 본 발명에 따른 상기 금속 산화물 복합체를 포함하는 음극활물질을 제공한다.
- [0074] 하나의 실시예에서, 본 발명에 따른 금속 산화물 복합체는 리튬티타늄 산화물 매트릭스에 형성된 기공에 전이금속 산화물 입자를 포함하는 구조를 가짐으로써, 전지의 수명을 개선함과 동시에 이론적 용량을 현저히 향상시키는 효과를 가지므로, 이를 포함하는 음극활물질을 전지수명이 향상될 뿐만 아니라, 충방전 용량이 현저히 증가

되는 이점이 있다.

- [0075] 또한, 본 발명은 하나의 실시예에서, 본 발명에 따른 상기 음극활물질을 함유하는 음극을 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [0076] 본 발명에 따른 이차전지는 상기 음극활물질을 함유하는 음극과 함께, 양극, 세퍼레이터 및 전해액을 더 포함할 수 있다.
- [0077] 이때, 본 발명에 따른 상기 양극은 전류 집전체, 및 상기 전류 집전체에 형성되는 양극활물질층을 포함한다.
- [0078] 상기 전류 집전체로는 알루미늄(Al) 등을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 전류 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0079] 아울러, 상기 양극활물질로는 당분야에서 일반적으로 사용되는 것으로, 특별히 한정하지 않으나, 보다 구체적으로 리튬의 가역적인 삽입 및 탈리가 가능한 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 구체적인 대표적인 양극 활물질의 예로, LiMn_2O_4 , LiNi_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , Li_2MnO_3 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.15$, $0 < y \leq 0.85$) 등을 들 수 있다.
- [0080] 또한, 본 발명에 따른 상기 음극은 전류 집전체, 및 상기 전류 집전체에 형성되는 음극 활물질 층을 포함한다.
- [0081] 상기 음극에 사용되는 전류 집전체로는 Cu를 사용할 수 있으나 이에 제한되지 않고, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 열처리 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티타늄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 전류 집전체는 양극에서 사용되는 전류 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0082] 또한, 상기 음극활물질층은 본 발명에 따른 음극활물질을 포함함으로써, 이차전지의 충방전 용량을 향상시킬 수 있다.
- [0083] 구체적으로, 본 발명에 따른 상기 이차전지는,
- [0084] 160 mA/g의 전류 밀도 조건 하에서 전기저장 용량 평가 시,
- [0085] 충방전 용량(SC, Specific capacity)이 하기 수학적 2의 조건을 만족할 수 있다:
- [0086] [수학적 2]
- [0087] $\text{SC} \geq 300 \text{ mAh/g}$.
- [0088] 본 발명에 따른 하나의 실시예에서, 160 mA/g의 전류 밀도 조건 하에서 본 발명에 따른 금속 산화물 복합체를 음극활물질로서 이용하여 제조되는 리튬 이차전지의 충방전 용량 및 충방전 안정성을 평가하였다. 그 결과, 도 4를 참고하면, 상기 리튬 이차전지는 160 mA/g의 전류 밀도에서 30회 이상 안정적으로 충방전되었으며, 충방전 용량이 300 mAh/g 이상인 것을 알 수 있다. 이는 리튬티타늄 산화물을 음극활물질로 사용한 리튬 이차전지와 대비하여 약 136% 이상 충방전 용량이 향상된 것을 의미한다. 이로부터, 본 발명에 따른 이차전지는 리튬티타늄 산화물 매트릭스에 전이금속 산화물 입자를 포함하는 구조를 갖는 금속 산화물 복합체를 포함함으로써, 전기화학적인 가역성 및 전기 수명이 향상되고, 충방전 용량이 현저히 향상되는 것을 알 수 있다.
- [0089] 나아가, 상기 음극활물질층은 또한 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.

[0090] 이때, 상기 바인더는 음극활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 할 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌옥사이드를 포함하는 중합체, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0091] 또한, 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료라면 특별히 제한되지는 않는다. 구체적으로 예를 들면, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0092] 본 발명에 따른 상기 세퍼레이터는 양극과 음극의 전자전도를 차단하고 리튬 이온의 이동을 원활히 할 수 있는 다공성 재료를 포함하여 형성될 수 있다. 세퍼레이터로는 예를 들면, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 또는 이들의 복합필름을 사용할 수 있다. 이때, 세퍼레이터는 필름 세퍼레이터 외에 세라믹 물질을 양극 또는 음극에 더욱 코팅하여 형성될 수 있다. 따라서, 필름 세퍼레이터의 열적 단점을 보완하여 이차전지의 내부단락에 대한 안정성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0093] 본 발명에 따른 상기 전해액은 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 하는 비수성 유기용매와 리튬염을 포함한다. 전해액으로는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 벤조니트릴, 아세트니트릴, 테트라 하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설펜, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 디프로필카보네이트, 디이소프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 디에틸렌글리콜, 또는 디메틸에테르 등 의 비양자성 용매 또는 이들 용매 중에서 2 종 이상을 혼합한 혼합 용매에 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단, x,y는 자연수), LiCl , LiI 등의 리튬염으로 이루어지는 전해질 1 종 또는 2 종 이상을 혼합하여 용해한 것을 사용할 수 있다.

[0094] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0095] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0096] 실시예 1. 금속산화물 복합체의 제조

[0097] 단계 1: 리튬티타늄 산화물 매트릭스 형성

[0098] 0℃ 내지 5℃의 얼음물로 냉각된 증류수(100 mL)에 티타늄 이소프로폭사이드(0.5 mol)를 천천히 적가하여 백색 침전을 형성한 후, 질산(HNO_3)을 천천히 적가하여 다시 용액을 투명하게 만들었다. 별도의 증류수(50 mL)에 리튬나이트레이트(LiNO_3 , 0.42 mol)를 용해시키고, 글라이신(glycine, 61.56 g, 0.82 mol)을 천천히 첨가하여 졸 용액을 형성하였다. 형성된 졸 용액을 80℃로 가열하여 겔화시켰다. 겔이 형성되면, 500℃에서 3시간 동안 1차 소성을 수행하고, 연속적으로 750℃에서 5시간 동안 2차 소성을 수행하여 금속 산화물 복합체의 매트릭스를 형성하였다.

[0099] 단계 2: 금속 산화물 입자의 형성

[0100] 상기 단계 1에서 제조된 리튬티타늄 산화물 매트릭스(4.8 g)를 초음파를 이용하여 증류수(200 mL)에

분산시키고, 분산된 리튬티타늄 산화물에 대하여 20 중량부가 되도록 코발트 나이트레이트 수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 용해시켰다. 그 후, 암모늄하이드록사이드(NH_4OH , 4.35 g)를 첨가하여 침전물 형태의 금속 산화물 전구체를 합성하고 이를 여과한 다음, 상기 전구체를 80℃에서 건조시키고, 450℃에서 3시간 동안 소성을 수행하여 금속 산화물 복합체를 제조하였다.

[0101] **실시예 2. 금속 산화물 복합체의 제조**

[0102] 상기 실시예 1의 단계 2에서 코발트 나이트레이트 수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 산화물에 대하여 20 중량부가 되도록 용해시키는 대신에, 40 중량부가 되도록 용해시키는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 금속 산화물 복합체를 제조하였다.

[0103] **실시예 3. 금속 산화물 복합체의 제조**

[0104] 단계 1: 리튬티타늄 산화물 매트릭스 형성

[0105] 0℃ 내지 -5℃의 얼음물로 냉각된 증류수(100 mL)에 티타늄 이소프로폭사이드(0.5 mol)를 천천히 적가하여 백색 침전을 형성한 후, 질산(HNO_3)을 천천히 적가하여 다시 용액을 투명하게 만들었다. 별도의 증류수(50 mL)에 리튬나이트레이트(LiNO_3 , 0.42 mol)를 용해시키고, 글라이신(glycine, 61.56 g, 0.82 mol)을 천천히 첨가하여 졸 용액을 형성하였다. 형성된 졸 용액을 80℃로 가열하여 겔화시켰다. 겔이 형성되면, 500℃에서 3시간 동안 1차 소성을 수행하고, 연속적으로 750℃에서 5시간 동안 2차 소성을 수행하여 금속 산화물 복합체의 매트릭스를 형성하였다.

[0106] 단계 2: 금속 산화물 입자의 형성

[0107] 상기 단계 1에서 제조된 리튬티타늄 산화물 매트릭스(4.8 g)를 초음파를 이용하여 증류수(200 mL)에 분산시키고, 분산된 리튬티타늄 산화물에 대하여 20 중량부가 되도록 카퍼(II) 클로라이드(CuCl_2 , copper(II) chloride)를 용해시켰다. 그 후, 암모늄하이드록사이드(NH_4OH , 1.37 g)이 용해된 수용액(50 mL)을 천천히 적가하고, 아스코르브산(1.49 g)을 첨가하여 침전물 형태의 금속 산화물 전구체를 형성하였다. 형성된 침전물을 여과 및 세척한 다음, 상기 전구체를 80℃에서 건조하여 금속 산화물 복합체를 제조하였다.

[0108] **실험예 4. 리튬 이차전지의 제조**

[0109] 음극활물질로서 상기 실시예 1에서 제조된 리튬티타늄 산화물 복합체, 도전제인 슈퍼 피(super P), 바인더인 폴리비닐리덴플루오라이드를 각각 85:10:5 중량비로 N-메틸 피롤리돈에 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 구리 호일에 코팅하고 12시간 동안 80℃에서 건조한 후, 롤프레스 작업을 수행하여 음극을 제조하였다.

[0110] 아르곤 가스로 충전된 글러브 박스에서, 상기에서 제조된 음극, 금속 리튬, 폴리에틸렌 설퍼레이터, 전해액을 이용하여 코인형 반쪽 전지(2032 coin type cell)를 제조하였다. 이때, 상기 전해액으로는 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트를 1:2(v/v)로 혼합된 용액에 LiPF_6 을 1몰 농도로 용해시킨 것을 사용하였다.

[0111] **비교예 1. 리튬티타늄 산화물의 제조**

[0112] 0℃ 내지 5℃의 얼음물로 냉각된 증류수(100 mL)에 티타늄 이소프로폭사이드(0.5 mol)를 천천히 적가하여 백색 침전을 형성한 후, 질산(HNO_3)을 천천히 적가하여 다시 용액을 투명하게 만들었다. 별도의 증류수(50 mL)에 리튬나이트레이트(LiNO_3 , 0.42 mol)를 용해시키고, 글라이신(glycine, 61.56 g, 0.82 mol)을 천천히 첨가하여 졸 용액을 형성하였다. 형성된 졸 용액을 80℃로 가열하여 겔화시켰다. 겔이 형성되면, 500℃에서 3시간 동안 1차 소성을 수행하고, 연속적으로 750℃에서 5시간 동안 2차 소성을 수행하여 리튬티타늄 산화물을 제조하였다.

[0113] **비교예 2. 리튬 이차전지의 제조**

[0114] 상기 실시예 4에서, 음극활물질로서, 금속 산화물 복합체를 사용하는 대신에, 비교예 1에서 제조된 리튬티타늄 산화물을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0115] **실험예 1. 금속 산화물 복합체의 구조 평가**

[0116] 본 발명에 따른 금속 산화물 복합체의 구조를 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0117] 금속 산화물 복합체의 구조 촬영

[0118] 본 발명에 따른 실시예 1 및 3에서 제조된 금속 산화물 복합체에 대하여 주사 전자현미경을 이용하여 복합체의 구조를 촬영하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0119] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 금속 산화물 복합체는 리튬티타늄 산화물 매트릭스에 형성된 기공에 전이금속 산화물 입자가 형성된 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

[0120] 보다 구체적으로, 도 1의 A를 참고하면 A는 코발트 나이트레이트 수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 이용하여 제조된 복합체를 촬영한 것으로서, 리튬티타늄 산화물 매트릭스에 형성된 기공 내에 평균 직경이 1 내지 10 nm인 코발트 산화물(Co_3O_4) 입자가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0121] 또한, 도 1의 B를 참고하면 B는 카퍼(II) 클로라이드(CuCl_2 , copper(II) chloride)를 이용하여 제조된 복합체를 촬영한 것으로서, 상기 A와 마찬가지로, 기공 내에 평균 직경 50 nm 내지 1.2 μm 인 구리 산화물(Cu_2O) 입자가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0122] 이로부터, 본 발명에 따른 금속 산화물 복합체는 리튬티타늄 산화물 매트릭스에 형성된 기공 내에 전이금속 산화물 입자가 형성되는 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

[0123] 전이금속 산화물 입자의 결정성 평가

[0124] 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 금속 산화물 복합체에 대하여 X선 회절분석을 수행하였다. 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 금속 산화물 복합체를 막자 사발로 곱게 갈아 분말형태로 만들어 각각의 시료를 시료 홀더 위에 고르게 분포시켜 측정하였다. 이때, 측정에 사용한 사용량은 홀더 상에 분포된 시료가 1 cm 정도의 직경을 고르게 채울 정도로 사용하였다. 또한, 측정 기기는 Rigaku D/MAX(Cu K α radiation, 40 kV, 30 mA)를 사용하였으며, 1.5406 Å 파장을 주사하고, 2 θ 에서 10° - 90° 범위, 0.02° /sec의 주사 속도로 X선 회절 패턴을 얻었다. 그 결과를 도 2에 나타내었다

[0125] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 금속 산화물 복합체는 전이금속 산화물의 결정상이 변형되지 않고, 결정을 형성하여 입자 형태로 존재하는 것을 알 수 있다.

[0126] 보다 구체적으로, 도 2를 참고하면 리튬티타늄 산화물 입자는 면지수가 [1,1,1]인 18.62° , [1,1,0]인 27.84° , [3,1,1]인 35.88° , [4,0,0]인 43.38° , [3,3,1]인 47.60° , [5,1,1]인 57.44° , [4,4,0]인 63.04° , [5,3,1]인 66.30° , [5,3,3]인 74.56° , [6,2,2]인 75.58° , [4,4,4]인 79.56° 및 [7,7,1]인 82.50° 을 나타내는 피크가 X선 회절분석에서 나타났고, 코발트 산화물 입자는 [1,1,1]인 18.98° , [2,2,2]인 31.30° , [3,1,1]인 36.82° , [2,2,0]인 38.48° , [4,0,0]인 44.82° , [4,2,2]인 55.70° , [5,1,1]인 59.42° 및 [4,4,0]인 65.28° 을 나타내는 피크가 나타났다. 이를 바탕으로 본 발명에 따른 금속 산화물 복합체를 살펴보면, 코발트 산화물이 리튬티타늄 산화물에 대하여 20 중량부 함유된 복합체의 경우, 코발트 산화물의 피크가 뚜렷하게 관찰되지는 않으나, 그 함량이 2배가 되는 40 중량부 함유된 복합체는 리튬티타늄 산화물 복합체의 피크와 함께 코발트 산

화물 피크가 나타나, 각각의 피크를 모두 확인할 수 있다.

[0127] 이는 리튬티타늄 산화물과 코발트 산화물이 본연의 결정성을 유지하여 각각의 결정을 형성하는 것을 의미한다. 즉, 리튬티타늄 산화물 매트릭스에 형성된 기공 내의 전이금속 산화물은 리튬티타늄 산화물의 영향을 받지 않고, 본연의 결정성으로 입자를 형성하는 것을 알 수 있다.

[0128] 실험예 2. 전지특성 평가

[0129] 본 발명에 따른 금속 산화물 복합체를 음극활물질로 사용하여 제조되는 이차전지의 충방전 용량 및 충방전 안정성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0130] 본 발명에 따른 실시예 4 및 비교예 2에서 제조된 리튬 이차전지를 대상으로 정전류 충방전을 수행하였다. 먼저, 리튬 이차전지의 전지 특성 및 충방전 용량을 평가하기 위하여, 상온 25℃, 0.01 V 내지 3.0 V의 전압 범위에서 16 mA/g의 전류 밀도로 충방전 곡선을 측정하였다. 그런 다음, 160 mA/g 내지 1600 mA/g의 전류 밀도에 따른 리튬 이차전지의 충방전 용량을 측정하였다. 측정된 결과를 도 3 내지 도 5에 나타내었다.

[0131] 도 3 내지 도 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 금속 산화물 복합체를 음극활물질로 포함함으로써 충방전 안정성이 우수하고, 충방전 용량이 현저히 향상되는 것을 알 수 있다.

[0132] 보다 구체적으로, 먼저, 도 3을 참고하면 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 리튬 이차전지는 일반적인 리튬 이차전지의 충방전 특성을 나타내며, 충방전 용량이 300 mAh/g 이상인 것으로 나타났다. 반면, 비교예 2에서 제조된 리튬 이차전지의 경우, 일반적인 리튬 이차전지의 충방전 특성을 나타내나, 충방전 용량이 300 mAh/g에 미치지 못하는 것으로 확인되었다.

[0133] 다음으로, 도 4를 참고하면 160 mA/g의 전류 밀도에서의 30회 충방전을 실시할 경우, 본 발명에 따른 실시예 4의 리튬 이차전지는 약 300 mAh/g의 충방전 용량을 나타내며 안정적으로 충방전이 수행되었다. 반면, 비교예 2의 리튬 이차전지는 약 220 mAh/g의 충방전 용량을 나타내는 것으로 확인되었다. 이는 금속 산화물 복합체를 음극활물질로 사용할 경우, 리튬티타늄 산화물을 음극활물질로서 이차전지에 사용할 경우와 대비하여 약 136% 이상 충방전 용량이 향상되는 효과가 있음을 의미한다.

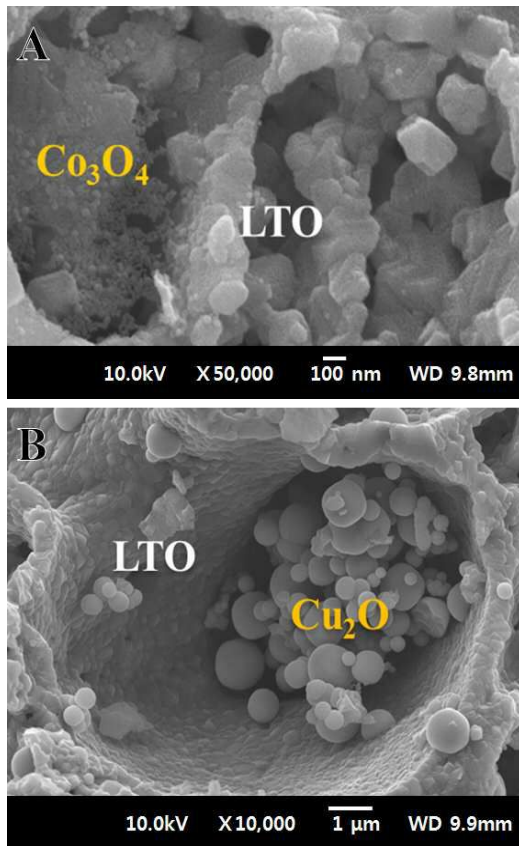
[0134] 다음으로, 도 5를 참고하면 리튬 이차전지의 충방전 용량을 160 mA/g, 320 mA/g, 800 mA/g 및 1600 mA/g의 전류 밀도에서 각 5회씩 측정한 결과, 본 발명에 따른 실시예 4의 리튬 이차전지는 160 내지 1600 mA/g의 전류 밀도에서 약 250 mAh/g 이상의 충방전 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 전류 밀도가 증가함에 따라 충방전 용량이 점차 감소하는 경향을 나타내지만, 전류 밀도를 1600 mA/g에서 160 mA/g로 감소시키면, 충방전 용량이 다시 증가되는 것으로 확인되었다. 그러나, 비교예 2의 리튬 이차전지의 경우, 전류 밀도에 따른 충방전 용량은 실시예 4의 리튬 이차전지와 유사한 경향을 나타내었지만, 그 용량은 250 mAh/g 미만으로 확인되었다.

[0135] 이로부터 이차전지의 음극활물질로 사용된 금속 산화물 복합체가 리튬티타늄 산화물로 인하여 구조적으로 안정하므로 전류 밀도에 따른 충방전이 재현성 및 안정성을 갖는 것을 알 수 있다. 또한, 상기 금속 산화물 복합체는 구조적으로 기공 내에 이론적 용량이 우수한 전이금속 산화물 입자를 포함함으로써, 충방전 용량이 현저히 향상되는 것을 알 수 있다.

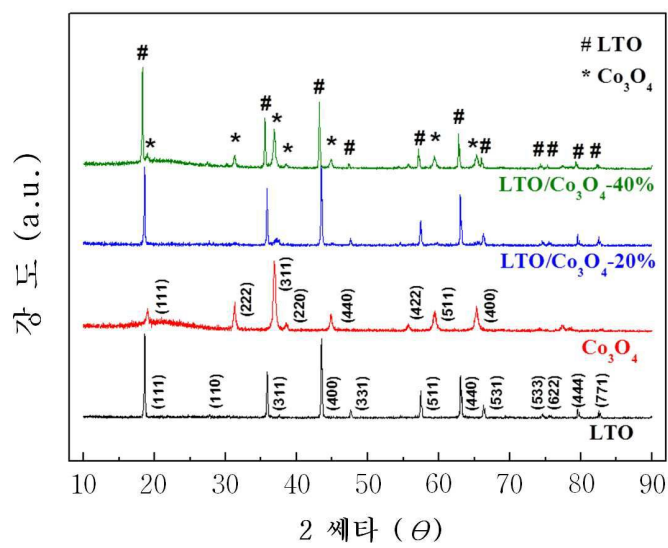
[0136] 따라서, 본 발명에 따른 이차전지는 리튬티타늄 산화물 매트릭스에 전이금속 산화물 입자를 포함함으로써, 전지의 수명을 개선함과 동시에 이론적 용량을 현저히 향상시킬 수 있다. 따라서, 이를 포함하는 음극활물질은 이차전지의 수명 및 충방전 용량을 향상시키는 효과가 우수하므로, 이차전지에 유용하게 사용될 수 있다.

도면

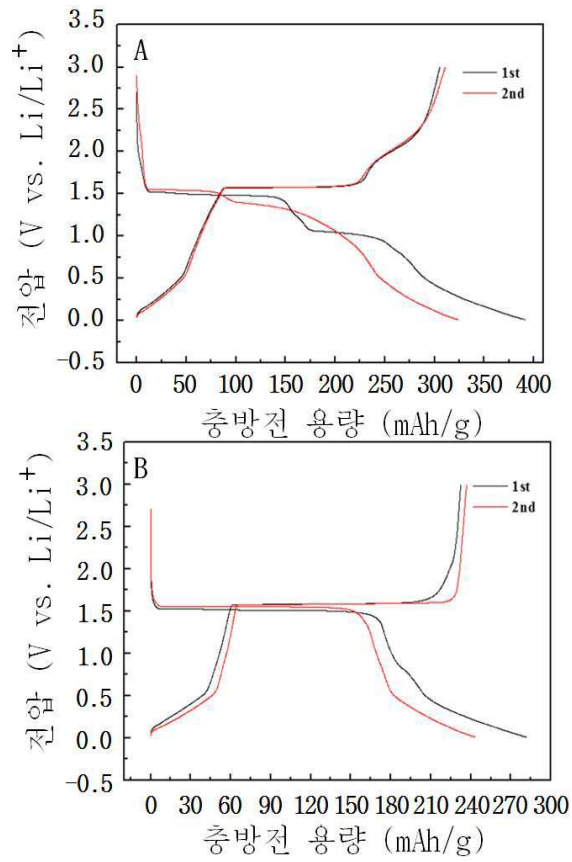
도면1



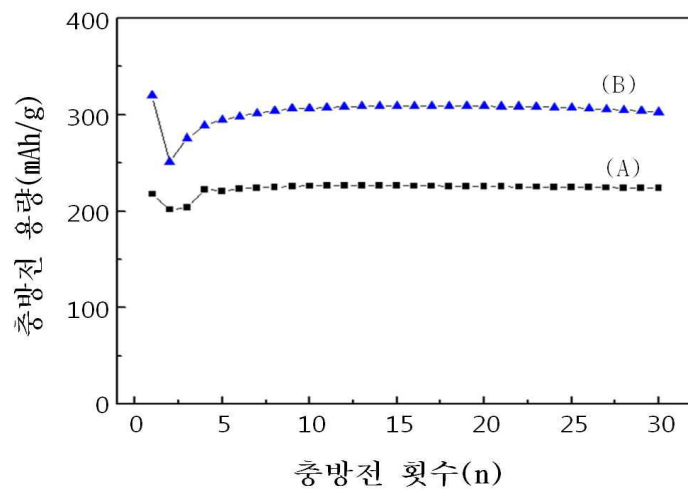
도면2



도면3



도면4



도면5

