



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0080019  
(43) 공개일자 2013년07월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01G 23/053 (2006.01) C01D 15/00 (2006.01)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01)  
(21) 출원번호 10-2012-7033224  
(22) 출원일자(국제) 2011년05월20일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2012년12월20일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/037344  
(87) 국제공개번호 WO 2011/146838  
국제공개일자 2011년11월24일  
(30) 우선권주장  
61/347,249 2010년05월21일 미국(US)

(71) 출원인  
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니  
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 윌밍톤시  
마켓 스트리트 1007  
(72) 발명자  
툼슨, 제프리, 스콧  
미국 19060 펜실베이니아주 가넷 밸리 존 빌 드라이  
브 31  
(74) 대리인  
김영, 양영준, 양영환

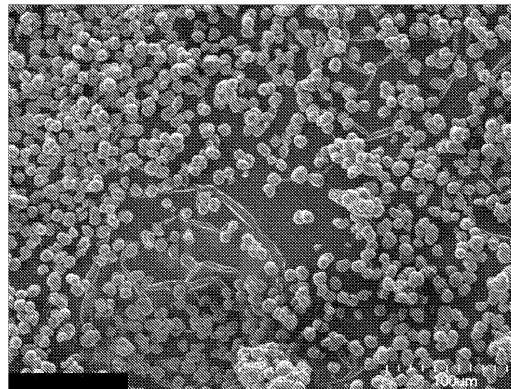
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 티타늄 화합물의 제조 방법

(57) 요약

사염화티타늄으로부터 신규한 저비용 경로에 의해  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 제조하는 방법이 개시된다. 이러한 새로운 방법에 의해 제조된 재료는 리튬 이온 배터리에서의 양호한 성능을 위해 유용한 특성 (예를 들어, 순도, 입자 크기 및 탭 밀도)을 갖는다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(a) 반응 혼합물 중에서  $\text{TiCl}_4$ 를 가수분해하여  $\text{TiOCl}_2$ 를 제공하는 단계, (b)  $\text{TiOCl}_2$ 를 가열하여 이산화티타늄을 제공하는 단계, 및 (c) 이산화티타늄을 리튬 염과 접촉시켜  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 제조하는 단계를 포함하는,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 제조하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (a)는 물 중에서 수행되는 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 단계 (a)는  $\text{TiCl}_4$ 를 물과 접촉시켜 가수분해하는 것을 포함하는 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 단계 (a)는 약  $-20^\circ\text{C}$  내지 약  $20^\circ\text{C}$  범위의 온도에서 수행되는 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 단계 (a)는 약  $-5^\circ\text{C}$  내지 약  $5^\circ\text{C}$  범위의 온도에서 수행되는 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 단계 (b)에서,  $\text{TiOCl}_2$ 는 약  $50^\circ\text{C}$  내지 약  $120^\circ\text{C}$  범위의 온도로 가열되는 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 단계 (b)에서,  $\text{TiOCl}_2$ 는 약  $60^\circ\text{C}$  내지 약  $80^\circ\text{C}$  범위의 온도로 가열되는 방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 단계 (b)는 물과의 혼합물에서  $\text{TiOCl}_2$ 를 가열하여 이산화티타늄 및  $\text{HCl}$ 을 형성하는 것을 포함하는 방법.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 혼합물에 격렬한 교반 또는 난류 혼합이 제공되는 방법.

### 청구항 10

제8항에 있어서, 단계 (b)는 (i)  $\text{HCl}$ 과의 혼합물에서 산화티타늄을 침전시키고, (ii) 혼합물을 증류하여  $\text{HCl}$ 를 제거하는 것을 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 혼합물은 약  $100^\circ\text{C}$  내지 약  $120^\circ\text{C}$  범위의 온도에서 증류되는 방법.

### 청구항 12

제8항에 있어서, 단계 (b)는 (i) 약  $60^\circ\text{C}$  내지 약  $70^\circ\text{C}$ 의 온도에서 혼합물로부터 이산화티타늄을 침전시키고, (ii) 약  $75^\circ\text{C}$  내지 약  $85^\circ\text{C}$ 의 온도에서 혼합물을 가열하는 것을 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 13

제8항에 있어서, 단계 (b)는 (i) 혼합물로부터 이산화티타늄을 침전시키고, (ii) 혼합물을 여과 및 세척하여

HCl을 제거하는 것을 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 단계 (b)는 이산화티타늄을 건조된 고형물로서 회수하는 것을 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 단계 (c)는 물 중의 혼합물에서 이산화티타늄과 리튬 염을 접촉시키는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 단계 (c)는 Li/Ti의 몰 비가 약 0.6 내지 약 1.0이 되도록 하는 상대적인 양으로 이산화티타늄과 리튬 염을 접촉시키는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 17

제1항에 있어서, 단계 (c)는 Li/Ti의 몰 비가 약 0.7 내지 약 0.9가 되도록 하는 상대적인 양으로 이산화티타늄과 리튬 염을 접촉시키는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 18

제15항에 있어서, 단계 (c)의 혼합물은 약 10℃ 내지 약 115℃ 범위의 온도에서 가열되는 방법.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 혼합물을 약 600℃ 내지 약 1000℃ 범위의 온도에서 가열하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 혼합물은 약 600℃ 내지 약 1000℃ 범위의 온도에서 약 8 내지 약 20시간의 기간 동안 가열되는 방법.

#### 청구항 21

제1항에 있어서,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로부터 전기화학 전지를 위한 전극을 제작하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 전극으로부터 전기화학 전지를 제작하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 23

제22항에 있어서, 전기화학 전지를 전자식 급전 장치(electronically-powered device)에 포함시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 24

(a) 반응 혼합물 중에서  $\text{TiCl}_4$ 를 가수분해하여  $\text{TiOCl}_2$ 를 제공하는 단계, 및 (b)  $\text{TiOCl}_2$ 를 가열하여 이산화티타늄을 제공하는 단계를 포함하는, 이산화티타늄을 제조하는 방법.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 출원은 모든 목적을 위해 본 명세서의 일부로서 전체적으로 참고로 포함된, 2010년 5월 21일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/347,249호로부터의 35 U.S.C. § 119(e) 하의 우선권을 주장하고 상기 가출원의 이익을 주장한다.

[0002] 발명의 요지는 사업화티타늄으로부터 신규한 저비용 경로에 의해  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 제조하는 방법과 관련된다. 이러한 새로운 방법에 의해 제조된 재료는 리튬 이온 배터리에서의 양호한 성능을 위해 유용한 특성 (예를 들어, 순도,

입자 크기 및 탭 밀도)을 갖는다.

## 배경 기술

- [0003] 리튬 이온 배터리 (LIB)는 많은 현재의 용도 및 잠재적인 용도를 갖는다. 잠재적인 응용에는 그리드-스케일 (grid-scale) 에너지 저장 및 교통수단 (예를 들어, 하이브리드 전기 차량, 전기 차량, 및 전기 열차)이 포함된다.
- [0004] 미국에서의 에너지 생산의 발달에 있어서 그리드-스케일 저장 용량에 대한 필요성은 명백하다. 미국에서의 전력은 석탄 및 천연 가스로부터 생산된다. 그러나, 이러한 전기 생산으로부터의 이산화탄소는 국가의 이산화탄소 배출의 40% 초과를 차지한다. 이산화탄소 대기 농도 증가의 효과를 완화시키기 위해서는 태양 및 바람과 같은 재생가능한 에너지원으로부터의 전력 생산을 증가시킬 필요가 있다. 그러나, 재생가능한 전력 생산이 간헐적이라는 것과 함께 노후된 전력망(power grid)으로는 전기 공급 및 수요의 변화를 관리하기가 불가능하다는 것이 현재 상태에서의 전력망의 한계이다. 배전의 효율 및 신뢰성을 향상하기 위해서 그리드-스케일 에너지 저장이 필요하다.
- [0005] 에너지 저장 요구에 따라 많은 배터리 시스템이 개발되어 왔다. 용융염 배터리 및 개량형 납-산 배터리 (advanced lead-acid battery)와 같은 다른 대안품과 비교할 때 성능 (라운드-트립(round-trip) 효율, 수명, 사용의 용이성) 면에서 LIB가 이러한 응용을 위해 적합하다. 그리드-스케일 에너지를 위한 기술 선택에 있어서의 주된 요인은 비용, 수명 및 안정성이다.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) 애노드가 긴 수명을 갖는 것으로 나타났다. 또한, 이 배터리는 구조물의 재료 때문에 그리고 전극 표면에서 전해질의 전기화학적 분해가 일어나지 않기 때문에 다른 배터리에 비해 안전하다.
- [0006] LTO는 종래에 몇몇 방법에 의해 제조되어 왔다.  $\text{TiO}_2$ 와 탄산리튬의 고체상 반응이 입증되어 있으나 탭 밀도가 낮은 작은 입자를 산출한다.
- [0007] 본 기술 분야에 공지된 다른 공정은  $\text{LiCl}$ 을 함유하는  $\text{HCl}$  용액에서  $\text{TiCl}_4$ 를 사용하는 것에 기초한다. 이 용액을 분무 건조시켜 금홍석(rutile) 및  $\text{Li}$  염을 함유하는 고형물을 산출하며; 이 시점에 혼합물 중의 두 재료 사이에서는 반응이 일어나지 않는다. 혼합물을 약 800 내지 1000°C에서 하소시켜 LTO를 생성한다. 이어서, 이러한 재료를 반복된 분쇄 및 추가적인 하소 단계를 거치게 하여 나노크기의 입자를 성취한다.
- [0008]  $\text{TiCl}_4$ 를 수용액에 첨가한 후에 암모니아를 사용하여 부산물  $\text{HCl}$ 을 중화시키는 것을 포함하는, LTO를 제조하기 위한 유사한 공정이 개시되어 있다. 예추석(anatase)으로서의 이산화티타늄이 이 단계에서 생성된다. 이러한 이산화티타늄을  $\text{LiOH}$ 와 혼합하고 이어서 분무 건조시켜 원하는 크기의 입자를 산출한다. 질소 하에서, 그리고 이어서 주위 분위기 하에서 하소시켜 LTO를 산출한다.
- [0009] 재료에 대한 비용이 LIB 제조에 있어서 가장 큰 비용 요소이기 때문에, 저비용 재료의 사용은 상당한 상업적 이점을 제공할 것이다. 따라서, 저가 시약을 사용하는 공정에 의한, LIB 응용을 위한 유용한 특성 (예를 들어, 순도, 입자 크기 및 형상)을 갖는 LTO의 단순한, 간소화된 제조가 여전히 요구된다.

## 발명의 내용

- [0010] 본 명세서에 기재된 다양한 방법은  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 제조하는 방법을 제공함으로써 본 기술 분야의 요구를 다룬다. 본 발명의 일 실시 형태에서, (a) 반응 혼합물 중에서  $\text{TiCl}_4$ 를 가수분해하여  $\text{TiOCl}_2$ 를 제공하는 단계, (b)  $\text{TiOCl}_2$ 를 가열하여 이산화티타늄을 제공하는 단계, 및 (c) 이산화티타늄을 리튬 염과 접촉시켜  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 제조하는 단계에 의해,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 제조하는 방법이 제공된다.
- [0011] 본 명세서에 개시된 방법은 몇몇 이점을 제공하는데, 그 중에는 설페이트 염과 같은 부산물을 제거해야만 하는 단계 없이, 및/또는 분무 건조와 같은 별도의 방법에 의해 생성물을 회수하는 단계 없이, 용액으로부터 직접 LTO를 회수하는 것이 가능하다는 점이 있다.
- [0012] 본 발명의 다른 실시 형태에서, (a) 반응 혼합물 중에서  $\text{TiCl}_4$ 를 가수분해하여  $\text{TiOCl}_2$ 를 제공하는 단계, 및 (b)  $\text{TiOCl}_2$ 를 가열하여 이산화티타늄을 제공하는 단계에 의해, 이산화티타늄을 제조하는 방법이 제공된다.

## 도면의 간단한 설명

[0013] <도 1>

도 1은 실시예 6에서 생성된 수화 이산화티타늄의 입자의 주사 전자 현미경 사진.

<도 2>

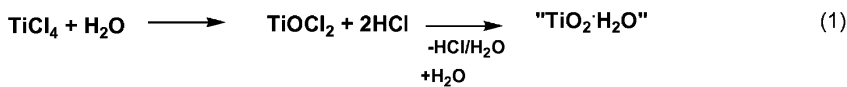
도 2는 실시예 7에서 생성된 리튬 티타네이트의 입자의 주사 전자 현미경 사진.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014]  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 제조하는 방법을 알아내었으며 본 명세서에 개시한다. 이러한 방법의 일 실시 형태에서는, 가수분해 반응이 리튬 염과 조합될 수 있는 티타늄 전구체를 생성하고, 추가의 가수분해 반응이 리튬 염의 존재 하에 수행되어 리튬과 티타늄 둘 모두의 공침전을 가능하게 한다. 이어서, 원한다면, 침전된 생성물을 하소시킬 수 있다.

[0015] 본 발명의 공정의 일 태양은, 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 물에서  $\text{TiCl}_4$ 를  $\text{TiOCl}_2$ 로 가수분해한 다음, 전형적으로 수화된 형태이고 금홍색 상(phase)인, 이산화티타늄으로 열 가수분해하는 것을 포함한다.

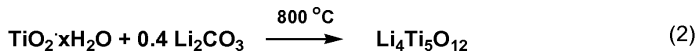
[0016] [반응식 1]



[0017]

[0018] 반응식 1의 처음 단계는  $\text{TiCl}_4$ 의  $\text{TiOCl}_2$ 로의 가수분해인데, 이때 부산물 HCl이 형성된다. 이 단계에서는 투명하거나 다소 흐린 무색 용액이 전형적으로 생성된다. 이러한 입자는 정치 시에 또는 리튬 염과 반응 중에 응집하지 않으며, 하기 반응식 2에 나타난 바와 같이, 리튬 염과 반응하여 LTO를 생성한다.

[0019] [반응식 2]



[0020]

[0021] 본 발명의 공정의 다른 실시 형태에서,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 (a) 반응 혼합물 중에서  $\text{TiCl}_4$ 를 가수분해하여  $\text{TiOCl}_2$ 를 제공하는 단계, (b)  $\text{TiOCl}_2$ 를 가열하여 이산화티타늄을 제공하는 단계, 및 (c) 이산화티타늄을 수산화리튬 또는 탄산리튬과 접촉시켜  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 제조하는 단계에 의해 제조된다.

[0022] 상기 단계 (a)의 공정에서는, 전형적으로 약 40 ml/시간 내지 약 60 ml/시간의 범위, 또는 약 45 ml/시간 내지 약 55 ml/시간의 범위의 속도로, 교반하면서  $\text{TiCl}_4$ 를 물에 첨가한다. 첨가를 수행할 때까지  $\text{TiCl}_4$ 는 바람직하게는 불활성, 건조 분위기 하에서 취급한다. 이러한 단계에 사용된 물은 약  $-20^\circ\text{C}$  이상, 또는 약  $-15^\circ\text{C}$  이상, 또는 약  $-10^\circ\text{C}$  이상, 또는 약  $-5^\circ\text{C}$  이상인 온도이지만, 약  $20^\circ\text{C}$  이하, 또는 약  $15^\circ\text{C}$  이하, 또는 약  $10^\circ\text{C}$  이하, 또는 약  $5^\circ\text{C}$  이하인 온도에서; 또는 약  $-20^\circ\text{C}$  내지 약  $20^\circ\text{C}$ , 또는 약  $-5^\circ\text{C}$  내지 약  $5^\circ\text{C}$  범위의 온도에서 유지될 수 있다. 생성되는  $\text{TiOCl}_2$ 를 임의의 통상적인 수단에 의해 단리할 수 있거나; 또는 공정의 추가 단계에서 수용액으로서 또한 사용할 수 있으며, 이것이 더욱 전형적이다. 일 실시 형태에서, 이러한 단계에서 이러한 공정은 반응 혼합물에 다른 또는 추가 성분 또는 시약, 예를 들어, 계면활성제 또는 HCl과 같은 산을 첨가하는 단계의 부재를 특징으로 한다.

[0023] 상기 단계 (b)의 공정에서는,  $\text{TiOCl}_2$ 를 가열하여  $\text{TiO}_2$ 를 제공한다. 이러한 단계에서,  $\text{TiOCl}_2$ 는 약  $50^\circ\text{C}$  이상, 또는 약  $52^\circ\text{C}$  이상, 또는 약  $56^\circ\text{C}$  이상, 또는 약  $60^\circ\text{C}$  이상인 온도이지만 약  $120^\circ\text{C}$  이하, 또는 약  $100^\circ\text{C}$  이하, 또는 약  $90^\circ\text{C}$  이하, 또는 약  $80^\circ\text{C}$  이하인 온도로; 또는 약  $50^\circ\text{C}$  내지 약  $120^\circ\text{C}$  범위의 온도로, 또는 약  $60^\circ\text{C}$  내지 약  $80^\circ\text{C}$  범위의 온도로 가열할 수 있다.

[0024] 다른 실시 형태에서, 단계 (b)는 물과의 혼합물에서  $\text{TiOCl}_2$ 를 가열하는 것을 포함하며, 혼합물에는 격렬한 교반

또는 난류 혼합을 제공한다. 반응 중에 이산화티타늄이 침전되고 HCl이 생성되어, 물,  $TiO_2$ , 및 HCl을 포함하는 반응 혼합물을 형성한다. 반응 혼합물은 약 0.8 M 이상, 또는 약 0.9 M 이상, 또는 약 1.0 M 이상, 또는 약 1.1 M 이상인 양이지만 약 1.6 M 이하, 또는 약 1.4 M 이하, 또는 약 1.3 M 이하, 또는 약 1.2 M 이하인 양으로 티타늄을 함유할 수 있거나; 또는 약 0.8 M 내지 약 1.6 M의 Ti, 또는 약 0.9 M 내지 약 1.2 M 범위의 양으로 티타늄을 함유할 수 있다. 일 실시 형태에서, 이러한 단계에서 이러한 공정은 또한 반응 혼합물에 다른 또는 추가 성분 또는 시약, 예를 들어, 계면활성제 또는 HCl과 같은 산을 첨가하는 단계의 부재를 특징으로 한다.

[0025] 더 높은 농도의 티타늄에서는, 전술한 바와 같이, 더 높은 온도가 사용될 수 있다. 예를 들어, 티타늄 농도가 약 1.0 M 이상이지만 약 1.6 M 이하인 범위인 경우, 열 가수분해의 온도는 약  $60^{\circ}C$  이상이지만 약  $120^{\circ}C$  이하인 범위일 수 있다.

[0026] 다른 실시 형태에서는, 반응 혼합물을 증류시켜 HCl을 제거하며, 그러한 목적을 위해, 증류 헤드에서 측정 시, 약  $100^{\circ}C$  내지 약  $120^{\circ}C$  범위의 온도로 반응 혼합물을 가열할 수 있다. 침전 중에 형성되는  $TiO_2$ 의 입자는 계속 성장하거나 또는 증류 단계 중에 추가로 핵형성될 수 있다.

[0027] 다른 실시 형태에서, 본 공정은 (i) 약  $60^{\circ}C$  내지 약  $70^{\circ}C$  범위의 온도에서 혼합물로부터 이산화티타늄을 침전시키는 단계, 및 (ii) 혼합물을 약  $75^{\circ}C$  내지 약  $85^{\circ}C$  범위의 온도에서 가열하는 단계에 의해, 물,  $TiO_2$  및 HCl을 함유하는 단계 (b)의 반응 혼합물로부터  $TiO_2$ 를 회수하는 단계를 추가로 포함한다. 침전 중에 형성되는  $TiO_2$ 의 입자는 계속 성장하거나 또는 제2 가열 단계 중에 추가로 핵형성될 수 있다.

[0028] 다른 실시 형태에서, 본 공정은 물,  $TiO_2$  및 HCl을 함유하는 단계 (b)의 반응 혼합물을 여과 및 세척하는 단계를 추가로 포함한다. 반응 혼합물은 물로 세척할 수 있으며, HCl을 제거하고 침전된  $TiO_2$ 를 분리하기 위해 여과 및 세척한다.

[0029] 단계 (b)에서 형성된  $TiO_2$ 는 전형적으로 금홍색 상이거나, 또는 실질적으로 금홍색 상과 다른 상의 혼합물이다. 선택적으로, 이것을 여과 또는 원심분리와 같은 통상적인 방법을 사용하여, 전형적으로 건조된 고형물로서, 분리 및/또는 회수할 수 있다. 전형적으로  $TiO_2$ 는 수화된 형태로 분리된다. 따라서, 본 명세서에서 언급되는 이산화티타늄은 결정질 또는 무정형  $TiO_2$ , 또는 수화된 결정질 또는 수화된 무정형  $TiO_2$ , 또는 그 혼합물일 수 있다.

[0030] 이산화티타늄을 제조하는 공정은 전술한 것과 동일한 방식으로 단계 (a) 및 단계 (b)를 사용하여 수행될 수 있다.

[0031] 단계 (c)의 공정에서는, 이산화티타늄을 리튬 염, 바람직하게는 용해성 리튬 염과 접촉시켜,  $Li_4Ti_5O_{12}$ 를 제조한다. 그러한 목적을 위해 본 발명에서 사용하기에 적합한 리튬 염의 예에는 수산화리튬, 탄산리튬, 황산리튬, 인산리튬, 및 리튬 카르복실레이트, 예를 들어, 리튬 포르메이트, 리튬 아세테이트, 리튬 시트레이트, 또는 리튬 벤조에이트가 포함된다.

[0032] 일 실시 형태에서, 교반하면서 물 중의 혼합물로서 리튬 염과 이산화티타늄을 접촉시킨다. 다른 실시 형태에서, 약 0.6 내지 약 1.0, 또는 약 0.7 내지 약 0.9의 Li/Ti의 몰 비가 되도록 상대적인 양으로 이산화티타늄을 리튬 염과 혼합한다. 다른 실시 형태에서, 전형적으로 교반하면서, 약  $10^{\circ}C$  내지 약  $115^{\circ}C$ , 또는 약  $90^{\circ}C$  내지 약  $110^{\circ}C$  범위의 온도에서 이산화티타늄을 리튬 염과 접촉시킨다. 다른 실시 형태에서, 이산화티타늄과 리튬 염 사이의 접촉은, 혼합물이 실질적으로 건조되고 분말의 형태가 될 때까지 유지될 수 있으며, 이는 약 1 내지 약 2시간의 기간을 포함할 수 있다.

[0033] 이어서, 전술한 바와 같이 제조된 LTO를 추가로 가열할 수 있다. 추가적인 가열은 LTO가 여전히 수성 혼합물 중에 존재하는 동안, 또는 LTO가 분말의 형태로 얻어진 후에 수행될 수 있다. 어느 경우든, 가열은 약  $600^{\circ}C$  이상, 또는 약  $700^{\circ}C$  이상, 또는 약  $750^{\circ}C$  이상이지만 약  $1000^{\circ}C$  이하, 또는 약  $900^{\circ}C$  이하, 또는 약  $800^{\circ}C$  이하인 온도에서; 또는 약  $600^{\circ}C$  내지 약  $1000^{\circ}C$  범위의 온도에서 수행될 수 있다. 일 실시 형태에서, 혼합물은 약  $600^{\circ}C$ 에 도달할 때까지 천천히 가열된다. 가열은 약 5시간 이상, 약 8시간 이상, 또는 약 11시간 이상이지만 약 20시간 이하, 또는 약 17시간 이하, 또는 약 14시간 이하인 기간 동안; 또는 약 8 내지 약 20시간 범위의 기간 동안 수행될 수 있다. 가열은 오븐 또는 가열 맨틀과 같은 통상적인 장비를 사용하여 수행될 수 있다.

[0034] 본 명세서에 기재된 방법을 사용하여 LTO의 입자를 제조할 수 있는데, 전형적으로 입자의 대부분은 비교적 균일



한 크기 및 형상을 갖는다. 예를 들어, 입자는 전형적으로 형상이 구형이며, 전형적으로 평균 직경이 약 1 내지 약 20 마이크로미터이고, 전형적으로 좁은 입자 크기 분포를 특징으로 한다. 그러한 목적을 위한 크기는 주사 전자 현미경 사진으로부터 직접 측정할 수 있거나, 또는 산란 기술에 의해 측정할 수 있다. 구형 입자로부터, 다른 불규칙한 형상 (예를 들어, 울퉁불퉁한 부분(asperity), 에지(edge), 첨단부(point) 및 평평한 영역을 포함하는 형상)을 갖는 입자가 분쇄(grinding)와 같은 방법을 포함할 수 있는 파쇄(fragmentation)에 의해 원한다면 얻어질 수 있다.

[0035] 본 발명의 공정은 전술한 바와 같이 얻어진 LTO로부터, 배터리와 같은 전기화학 전지에 사용하기 위한 전극을 제작하는 단계를 추가로 제공한다. 전극은 물 또는 유기 용매 중에 고형물을 용해 또는 분산시켜, LTO 및 결합제 재료, 예를 들어, 플루오르화 (공)중합체 (예를 들어, 폴리비닐플루오라이드)로부터 페이스트를 형성함으로써 제조된다. 페이스트를 집전체(current collector)로서 사용되는 금속 포일, 바람직하게는 알루미늄 또는 구리 포일 상에 코팅한다. 페이스트를 바람직하게는 열로 건조시켜, 고형물 덩어리를 금속 포일에 접합시킨다.

[0036] 본 발명의 공정은 전술한 바와 같이 제조된 전극으로부터, 배터리와 같은 전기화학 전지를 제작하는 단계를 추가로 제공한다. 상기에 기재된 바와 같이 제조된 금속 포일을 애노드 또는 캐소드로서 (보통 애노드로서) 제공하고, 전기 활성 재료, 예를 들어, 백금, 팔라듐, 또는 흑연을 포함하는 탄소질 재료로부터 유사한 제조 방법에 의해 제2 금속 포일을 나머지 하나의 전극으로서 제공한다. 2개의 코팅된 포일을 스택(stack)으로 적층하되, 애노드와 캐소드 사이의 단락을 방지하는 역할을 하는 다공성 분리막(porous separator)에 의해 분리한다. 다공성 분리막은 전형적으로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 그 조합과 같은 미세다공성 중합체의 1겹 또는 여러 겹의 시트로 이루어진다. 다공성 분리막의 기공 크기는 이온의 수송을 허용할 만큼 충분히 크지만, 애노드와 캐소드의 직접적인 접촉을 방지하거나, 또는 애노드 및 캐소드 상에 형성될 수 있는 덴드라이트(dendrite) 또는 입자 침투에 기인하는 애노드와 캐소드의 접촉을 방지할 만큼 충분히 작다.

[0037] 스택을 긴 튜브 형태로 말고, 전류 유동을 위해 배선된 다수의 다른 그러한 스택을 함께 용기 내에 모은다. 용기를 전해질 용액, 예를 들어, 에틸 메틸 카르보네이트, 다이메틸 카르보네이트, 또는 다이에틸카르보네이트를 포함하는 선형 또는 환형 카르보네이트로 충전한다. 밀봉 시에 용기는 배터리와 같은 전기화학 전지를 형성한다.

[0038] 본 명세서에 제공된 공정은 전술한 바와 같이 제조된 전기화학 전지를 전자식 급전 장치(electronically-powered device), 예를 들어, 컴퓨터, 통신 장치, 전동 공구, 또는 자동차에 포함시키거나 설치하는 단계를 추가로 제공한다.

[0039] 실시예

[0040] 본 발명의 소정 실시 형태의 작동 및 효과를 하기에 설명한 일련의 실시예로부터 더욱 충분히 인식할 수 있다. 이들 실시예의 기초가 되는 실시 형태는 단지 대표적인 것이며, 본 발명을 예시하기 위한 이러한 실시 형태의 선택은 실시예에 개시되지 않은 반응물, 조건, 상세사항, 단계, 기술 또는 프로토콜이 본 발명에 사용하기에 적합하지 않거나, 또는 실시예에 개시되지 않은 요지가 첨부된 특허청구범위 및 그 등가물의 범주에서 배제됨을 나타내는 것은 아니다.

[0041] 재료

[0042] 사토리우스 아리움(Satorius Arium) 611DI 유닛 (미국 뉴욕주 예지우드 소재의 사토리우스 노스 아메리카 인크.(Sartorius North America Inc.))으로부터 입수한 이온-크로마토그래피 등급의 물을 사용하여 용액을 제조하고 유리 기구를 사용 전에 행구었다. 사염화티타늄 (알드리치 리에이전트플러스(Aldrich ReagentPlus), 99.9%, #208566)은 시그마-알드리치 (Sigma-Aldrich; 미국 위스콘신주 53201 밀워키 소재)로부터 구매하였다. 탄산리튬 (푸라트로닉(Puratron), 99.998%) 및 수산화리튬 1수화물 (99.995%)은 알파 에이사(Alfa Aesar; 미국 매사추세츠주 01835 워드 힐 소재)로부터 입수하였다.

[0043] 옥시염화티타늄 (TiOCl<sub>2</sub>) 용액의 제조

[0044] 옥시염화티타늄 용액의 제조를 위해, 질소 분위기 하에 진공 분위기 드라이 박스 안에서 사염화티타늄을 손으로 다루어 60 ml 폴리프로필렌 루어 락 (Luer lock) 주사기에 로딩하였다. 뚜껑을 덮은 로딩된 주사기를 드라이 박스로부터 꺼내었다. 가요성 루어 락 튜빙 조립체 (해밀턴 (Hamilton) 90615)를 사용하여, 케이디 사이언티픽 (KD Scientific) 주사기 펌프가 구비된 반응 용기로 사염화티타늄을 옮겼다. 테플론 코팅된 교반 막대가 구비된 2구 1000 ml 둥근바닥 플라스크에 400 ml의 물을 로딩하였다. 물-얼음조를 사용하여 반응 플라스크를 냉각

하였다. 주사기 펌프에 의해 50 ml/시간의 속도로 사염화티타늄을 냉각된 수용액에 첨가하였다. 사염화티타늄을 회전 교반 막대에 의해 생성된 와류 내로, 그러나 팁이 막히는 것을 피하기 위해 수면 위로 떨어뜨렸다. ICP-AES에 의하면 7.20 중량%의 티타늄을 갖는 투명한 무색 용액이 생성되었다. 필요 시까지 용액을 실온에서 유리병에 보관하였다.

[0045] 실시예 1

[0046] 수화 이산화티타늄의 제조

[0047] 상기한 바와 같이 제조된 옥시염화티타늄 ( $\text{TiOCl}_2$ ) 용액 (100 ml)을 500 ml 3구 둥근바닥 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 1000 ml 가열 맨틀의 중앙에 넣고; 플라스크를 모래 안에 묻었다. 테플론 패들 블레이드를 갖는 오버헤드 교반기 및 증류 헤드 및 응축기를 부가하였다. 250 ml 둥근바닥 플라스크를 응축물 리시버 (condensate receiver)로서 사용하였다. 용액과 접촉하는 온도 탐침을 플라스크의 세번째 입구에 삽입하였다. 백색 슬러리가 형성될 때까지 용액을 109℃에서 가열하였다. 노출된 플라스크 및 응축기 열을 알루미늄 포일에 감싸서 증류 헤드에서의 온도를 HCl-물 공비혼합물이 증류되는 지점인 109℃에 도달하게 하였다. 대략 50 ml의 용액을 수집하였다. 반응 플라스크 내의 용액은 저점도의 불균질한 우윳빛 용액이었다. 용액을 여과하여 소량의 고형물을 제거하였다. 여과액을 물로 희석하여 두꺼운 백색 침전물을 산출하였고, 이를 여과에 의해 수집하고, 세척하고, 공기 건조시켰다. 수화 이산화티타늄 (23.16 g)을 얻었다. XRD 분석은 금홍석 상의 형성을 나타낸다. ICP-AES 분석은 고형물이 52.10 중량% 티타늄을 함유함을 나타낸다.

[0048] 실시예 2

[0049] 리튬 티타네이트 ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )의 제조

[0050] 상기 실시예 1에 기재된 수화 이산화티타늄 (5.0 g.)을 탄산리튬 (1.6080 g) 및 10 ml의 물과 2시간 동안 혼합하였다. 슬러리를 100℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 건조 분말을 알루미늄 도가니로 옮기고 800℃에서 하룻밤 가열하였다. 샘플을 노(furnace) 안에서 주위 온도로 냉각되게 두었다. 백색 분말(4.22 g)을 얻었다. XRD 데이터는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 형성을 확인시켜 준다.

[0051] 실시예 3

[0052] 리튬 티타네이트 ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )의 제조

[0053] 상기 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조된 수화 이산화티타늄 (10.0 g, ICP-AES에 의하면 53.5 중량% Ti)을 수산화리튬 (3.7508 g) 및 10 ml의 물과 혼합하였다. 슬러리를 100℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 건조 분말을 알루미늄 도가니로 옮기고 800℃에서 하룻밤 가열하였다. 샘플을 노 안에서 주위 온도로 냉각되게 두었다. 백색 분말 (9.994 g)을 얻었다. XRD 데이터는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 형성을 확인시켜 준다.

[0054] 실시예 4

[0055] 수화 이산화티타늄의 제조

[0056] 상기한 바와 같이 제조된 옥시염화티타늄 ( $\text{TiOCl}_2$ ) 용액 (110 ml)을 500 ml 3구 둥근바닥 플라스크에 첨가하였다. 용액을 110 ml의 물로 희석하였다. 플라스크를 1000 ml 가열 맨틀의 중앙에 넣고; 플라스크를 모래 안에 묻었다. 테플론 패들 블레이드를 갖는 오버헤드 교반기 및 증류 헤드 및 응축기를 부가하였다. 250 ml 둥근바닥 플라스크를 응축물 리시버로서 사용하였다. 용액과 접촉하는 온도 탐침을 플라스크의 세번째 입구에 삽입하였다. 백색 슬러리가 형성될 때까지 용액을 109℃에서 가열하였다. 반응 혼합물을 여과하였다. 수집된 고형물을 물로 세척하고 공기 건조시켰다. 미세한 백색 분말 (20.88 g)을 수집하였다.

[0057] 실시예 5

[0058] 리튬 티타네이트 ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )의 제조

[0059] 상기 실시예 4에 기재된 바와 같이 제조된 수화 이산화티타늄 (5.0 g, ICP-AES에 의하면 50.2 중량% Ti)을 탄산리튬 (1.6269 g) 및 10 ml의 물과 2시간 동안 혼합하였다. 슬러리를 100℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 건조 분말을 알루미늄 도가니로 옮기고 800℃에서 하룻밤 가열하였다. 샘플을 노 안에서 주위 온도로 냉각되게 두었다. 백색 분말 (4.2090 g)을 얻었다. XRD 데이터는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 형성을 확인시켜 준다.



[0060] 실시예 6

[0061] 수화 이산화티타늄의 제조

[0062] 상기한 바와 같이 제조된 옥시염화티타늄 ( $\text{TiOCl}_2$ ) 용액 (100 ml의 1.92 M  $\text{TiOCl}_2$  용액) 및 110 ml 물을, 오버 헤드 디지털 교반기, 열-탐침 온도 조절기, 및 중탄산나트륨 스크러버(scrubber)로의 오프-가스 배출구(off-gas vent)를 구비한 500 ml 3구 모튼(Morton) 플라스크에 첨가하였다.  $\text{TiOCl}_2$ /물 용액을 약 3시간 동안 65℃로 가열하여 입자 핵형성이 가능하게 하였다. 단일 패들 임펠러를 925 rpm으로 회전시켰다. 이어서, 온도를 2시간 동안 80℃로 증가시켜 입자를 성장시켰다. 백색 슬러리가 생성되었다. 이어서, 여과에 의해 고형물을 수집하고, 물로 세척하고, 공기 건조시켰다. 53.6 중량% 티타늄을 갖는 11.72 g의 백색, 자유-유동 분말을 수집하였다. SEM 사진 (도 1에 나타나 있음)은 균일한 크기 및 형상의 입자를 보여준다.

[0063] 실시예 7

[0064] 리튬 티타네이트 ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )의 제조

[0065] 상기 실시예 6에 기재된 바와 같이 제조된 수화 이산화티타늄 (5.0 g, ICP-AES에 의하면 53.6 중량% Ti)을, 반응 플라스크를 100 rpm으로 회전시켜, 탄산리튬 (1.766 g) 및 15.8 ml의 물과 2시간 동안 혼합하였다. 이어서, 슬러리를 100℃에서 2시간 동안 건조시켰다. 건조 분말을 알루미늄 도가니로 옮기고 800℃에서 하룻밤 가열하였다. 샘플을 노 안에서 주위 온도로 냉각되게 두었다. 백색 분말 (4.2090 g)을 얻었다. XRD 데이터는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 형성을 확인시켜 준다. SEM 사진 (도 2에 나타나 있음)은 균일한 크기 및 형상의 입자를 보여준다.

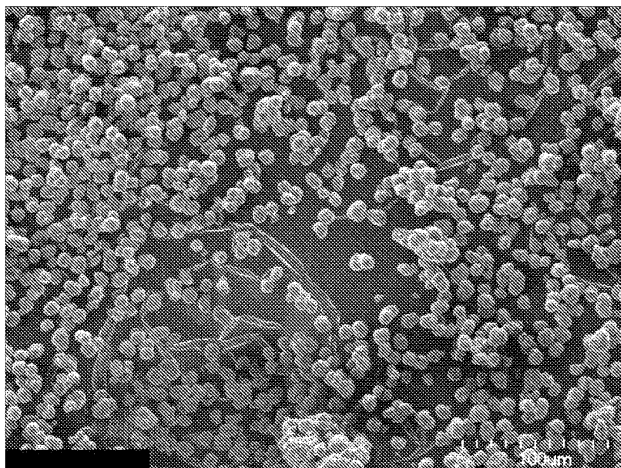
[0066] 본 명세서에서 수치 값의 범위가 언급되거나 확립되는 경우, 그 범위는 그 종점 및 그 범위 내의 모든 개별 정수 및 분수를 포함하며, 또한 기술된 범위 내의 값의 더 큰 군의 하위군을 형성하기 위하여 이들 종점과 내부의 정수 및 분수의 모든 가능한 다양한 조합에 의해 형성된 그 안의 더 좁은 범위의 각각을 마치 이들 더 좁은 범위 각각이 명백하게 언급된 것처럼 동일한 정도로 포함한다. 수치 값의 범위가 기술된 값보다 큰 것으로 본 명세서에서 기술될 경우, 그 범위는 그럼에도 불구하고 유한하며, 그 범위는 본 명세서에 개시된 본 발명의 내용 내에서 작동가능한 값에 의해 그 범위 상한에서의 경계가 이루어진다. 수치 값의 범위가 언급된 값 미만인 것으로 본 명세서에서 언급될 경우, 그럼에도 불구하고 그 범위는 0이 아닌 값에 의해 그의 하한에서의 경계가 이루어진다.

[0067] 본 명세서에서, 달리 명백하게 기술되거나 용법 관계에 의해 반대로 지시되지 않는다면, 본 명세서의 요지의 실시 형태가 소정의 특징부 또는 요소를 포함하거나, 비롯하거나, 함유하거나, 갖거나, 이로 이루어지거나 이에 의해 또는 이로 구성되는 것으로서 기술되거나 설명된 경우에, 명백하게 기술되거나 설명된 것들에 더하여 하나 이상의 특징부 또는 요소가 실시 형태에 존재할 수 있다. 그러나, 본 명세서의 요지의 대안적 실시 형태는 소정의 특징부 또는 요소로 본질적으로 이루어지는 것으로서 기술되거나 설명될 수 있는데, 이 실시 형태에서는 실시 형태의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 특징부 또는 요소가 실시 형태 내에 존재하지 않는다. 본 명세서의 요지의 추가의 대안적 실시 형태는 소정의 특징부 또는 요소로 이루어지는 것으로서 기술되거나 설명될 수 있는데, 이 실시 형태에서 또는 그의 크지 않은 변형예에서는 구체적으로 기술되거나 설명된 특징부 또는 요소만이 존재한다.

[0068] 본 명세서에서, 달리 명백하게 기술되거나 용법 관계에 의해 반대로 지시되지 않는다면, 본 명세서에서 언급된 양, 크기, 범위, 제형, 파라미터 및 다른 양과 특징은, 특히 용어 "약"에 의해 수식될 때, 정확할 필요는 없으며, 또한 허용오차, 변환 인자, 반올림, 측정 오차 등, 및 본 발명의 내용 내에서 기술된 값과 기능적 등가성 및/또는 작동가능한 등가성을 갖는 그 바깥의 값들을 기술된 값 내에 포함시킨 것을 반영하여 근사값이고/이거나 기술된 것보다 (원하는 바대로) 더 크거나 작을 수 있다.

도면

도면1



도면2

