티타늄산화물 코팅 리튬전지용 양극활물질(OLO)



에너지 소자 및 소재 연구실

- 주요 연구분야
- 1. 저온형 연료전지 및 관련 나노 소재
- 액체형 연료전지 개발
 - 메탄올/에탄올 내성 Fe/N 도핑된 탄소 촉매 : 알코올 연료 전지
 - 화학적 재생 산화환원 연료전지(CRRFC)
- 백금 촉매 나노화에 따른 사용량 저감
- 비백금 촉매 구조 디자인 및 특징 분석

2. 리튬 전지 및 관련 나노 전극 소재

- 애노드 소재 전기화학적 성능 향상
- 캐소드 소재 안정성 및 용량 제고
- OLO 표면에 화학적으로 안정한 TiO₂ 코팅
- Li/Mn 비율이 다른 OLO 합성
- 대형 및 유연성 전지 개발
- 차세대 리튬공기전지 개발
 - 공기중 수분의 영향과 애노드 O₂의 안정성 확보 연구
 - 낮은 산소 충방전 반응 향상 촉매 연구

3. 고성능 에너지 장치용 나노구조 재료 설계

- 형상 제어 금속 나노입자 합성
- 탄소 기반 합성에 의한 전기화학적 성능 향상
- 고신뢰성 전기화학 반응을 위한 3중 결합 나노전극 설계
- 높은 비표면적의 다공성 촉매 개발



Layered

[캐소드 구조 연구]

Olivine



특허 정보

 티타늄산화물이 코팅된 리튬이온전지용 양극활물질 및 이의 제조방법 (등록 제 10-1660172호)

기술 개요

- 화학적으로 안정한 TiO₂를 표면에 코팅하여 고용량 양극활물질인 리튬화신화층 (Overlithiated Layered Oxide; OLO)의 낮은 사이클 특성 보완
- 리튬망간산화물은 높은 이론적 용량 및 전위에도 충방전 사이클의 증가에 따른 용량 감소로 단독 전지 적용이 어려움
- 고전위에서 전해질의 산화 및 플루오르화 수소(HF)와 같은 산성종에 의한 망간(Mn) 용출 을 감소시킬 필요가 있음
- (양극활물질 제조) 리튬염 화합물 및 망간염 화합물을 이용하여 다공성의 높은 비표면적을 갖는 양극활물질 제조
- 전구체인 Li/Mn 몰랄비를 조절하여 스피넬 결정구조의 Li₄Mn₅O₁₂에 층상 구조의 Li₂Mn₄O₃ 삽입
- 친수 극성 머리가 안쪽으로 응집하고 소수 비극성 꼬리가 바깥쪽으로 향하는 역미셀 구조 형성
- 탄소공급원을 추가하는 경우 전기전도성이 향상되어 리튬이온전지의 사이클 특성 증가
- (TiO₂ 표면 코팅) 리튬망간산화물에 TiO₂를 코팅하여 양극 표면 부식 방지
- 쉽게 수득할 수 있고, 비독성 물질이면서, 전기화학적 성능 증가가 가능한 티타늄산화물의 구조적 안정성 활용
- 티타늄산화물 코팅으로 전지 양극에서 전해질과 반응에 의한 계면 저항 증가 억제



[Li₂Mn₄O₃/Li₄Mn₅O₁₂ 복합체 형성 개략도]





기술 특장점

• 우수한 성능의 리튬망간산화물 비율 확보

- Li/Mn 몰랄비 증가에 따라 스피넬 부분의 기여 정도 감소 및 층상 부분의 비율 증가 확인
- Li₂Mn₄O₃ / Li₄Mn₅O₁₂ 복합체를 양극활물질로 전극 제조 시 넓은 비표면적, 메소 세공에 의해 리튬 이온의 이동성 증가

■ TiO₂ 코팅으로 OLO의 사이클 특성 향상

- OLO와 전해질의 직접 접촉 방지로 Mn의 용출 감소
- 낮은 전기전도도 및 이온전도도를 갖는 TiO2가 Li₂MnO₃에 코팅되면 계면저항 증가 억제
- TiO₂의 비교적 높은 리튬 이온 확산도로 율속 특성(rate performance) 향상



[티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 투과전자현미경 사진 및 선 프로파일 그래프]

종래 기술 대비 우수성

■ 전해질의 플루오르화 수소(HF)에 의한 망간(Mn) 용출 방지

외부리튬 소스 공급 외 화합물 비율을 조절하여 안정적이고 효율이 우수한 양극활물질 제조
 저가의 화합물로 제조한 양극활물질의 사이클 특성 및 수명 증대





기술개발 현황

▪ 서로 다른 비율의 OLO 합성 확인

- 전극 구조 분석을 위한 X-선 회절 분석(X-ray diffraction: XRD)으로 피크의 위치 및 Li/Mn 몰랄비의 함수로, 복합체의 상대적 비율 조절 가능 여부 확인



[Li₂Mn₄O₃/Li₄Mn₅O₁₂ 복합체를 포함한 전극의 XRD 패턴]

- OLO에 표면 코팅하는 TiO₂의 최적 함량 확인
- 티타늄산화물을 최적의 조건으로 코팅 시, 망간의 용출량이 매우 감소되어 양극 내 전이 금속이 부족해지는 층이 생성되지 않음
- 일정 두께 미만인 경우 부식방지 효과가 감소하고, 두께 초과 시 코팅 과정의 TiO₂ 전구체 소모량 증가로 제조 효율 감소
- OLO@TiO₂-100에서 최적의 함량으로 티타늄산화물 층이 형성되어, 리튬이온 반응성 개 선 확인



[양극활물질의 방전용량 및 충전용량]

- 사이클에 따른 용량 감소 방지 효과 확인
- 코팅 초기저항은 소폭 증가하였으나, 사이클이 진행됨에 따라 저항의 변화가 거의 없어 전해질과의 반응 억제 효과 확인



기술 활용 전망

- 소형 시장에서 중대형 시장으로, 리튬이차전지 시장의 꾸준한 성장 예측
- 리튬이온전지는 중량 당 가장 높은 에너지 밀도를 제공하며, 경량 및 고에너지 밀도 솔루션
 을 필요로 하는 용도에 사용됨



자료: i-매거진

[이차전지 산업 동향]

 기존 휴대용 모바일 IT 시장을 중심으로 상용화되어, 향후 신재생 에너지 지원 정책 및 스마 트그리드 도입 등으로 전기자동차 및 전력 저장 분야에서 지속적 성장이 예상됨



[리튬이차전지 시장 규모]

- 리튬이차전지 수요 증가에 따른 핵심 부품 수요의 증가 예상
- 캐소드, 애노드, 전해질, 분리막 등 4대 소재가 전체 생산원가의 50%를 차지하며, 그 중 캐소드가 44%로 가장 높은 비중 차지
- 주요 소재 및 핵심 부품에 대한 수입 의존도가 높아, 주요 부품 소재의 국산화 요구 확대



보유 특허

No	국가	출원(등록)번호	명칭
1	대한민국	10-2015-0084324 (10-1660172)	티타늄산화물이 코팅된 리튬이온전지용 양극활물질 및 이의 제조방법
2	대한민국	10-2014-0074195 (10-1627412)	양극활물질의 제조방법

보유 논문

No	논문명	게재년도	게재지
1	Mesoporous Spinel LiMn2O4 Nanomaterial as a Cathode for High-Performance Lithium Ion Batteries	2013	International Journal of Electrochemical Science
2	Truncated octahedral LiMn2O4 cathode for high- performance lithium-ion batteries	2015	Materials Chemistry and Physics
3	Highly stable TiO2 coated Li2MnO3 cathode materials for lithium-ion batteries	2016	Journal of Power Sources

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.) *H01M* 4/36 (2006.01) *H01M* 10/0525 (2010.01) HO1M 4/48 (2010.01) HO1M 4/505 (2010.01) (52) CPC특허분류 *H01M* 4/366 (2013.01) HO1M 10/0525 (2013.01) (21) 출원번호 10-2015-0084324 (22) 출원일자 2015년06월15일 심사청구일자 2015년06월15일 (56) 선행기술조사문헌 JP2014075177 A KR1020130005823 A KR1020150037637 A WO2012108513 A1
- (45) 공고일자 2016년09월27일
- (11) 등록번호 10-1660172
- (24) 등록일자 2016년09월20일

```
(73) 특허권자
```

숭실대학교산학협력단

서울특별시 동작구 상도로 369 (상도동)

- (72) 발명자 **박경원**서울특별시 송파구 송이로21길 32-21 (가락동) **김시진**서울특별시 노원구 마들로 111 29동 1002호 (월 계동,월계삼호아파트)
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인 **특허법인태백**

기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 조수익

(54)	발명의	명칭	티타늄산화물이	코팅된	리튬이온전지용	양극활물질	및 이의	제조방법	

(57) 요 약

본 발명은 리튬망간산화물(Li₂MnO₃)에 티타늄산화물(TiO₂)이 코팅된 리튬이온전지용 양극활물질을 제공한다.

따라서 리튬이온전지의 양극에서 전해질과의 반응에 의한 전지 사이클 용량의 저하를 막을 수 있다. 전해질 내에 서 생성되는 플루오르화수소(HF)는 양극 내의 망간산화물(MnO₂)을 용출시켜 리튬이온전지의 충방전 용량이 저하 되나, 티타늄산화물로 코팅되는 경우 플루오르화수소와의 반응을 억제하여 리튬 이온 및 전자의 이동을 원활하게 하여 고성능의 리튬이온전지를 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



```
김다미
(52) CPC특허분류
                                      경기도 남양주시 도농로 34, 404동 1303호 (
   H01M 4/483 (2013.01)
                                      도농동, 부영아파트)
   HO1M 4/505 (2013.01)
   YO2E 60/122 (2013.01)
(72) 발명자
   김민철
   서울특별시 동대문구 이문로34가길 9, 1층 (
   이문동)
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
  과제고유번호 1415137665
  부처명
             산업통상자원부
  연구관리전문기관
                   한국에너지기술평가원
  연구사업명
             에너지인력양성(기금)
  연구과제명
             고효율 에너지소자 고급트랙
  기 여 율
             1/2
  주관기관
             숭실대학교 산학협력단
  연구기간
             2014.07.01 ~ 2015.06.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
  과제고유번호 1345224917
  부처명
             교육부
  연구관리전문기관
                    한국연구재단
             일반연구자지원
  연구사업명
             고신뢰성 전기화학 반응을 위한 Triple-junction 나노 전극 소재 개발
  연구과제명
  기 여 율
             1/2
  주관기관
             숭실대학교 산학협력단
             2014.06.01 ~ 2015.05.31
  연구기간
  공지예외적용 : 있음
```

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

분말 형태의 양극활물질 전구체를 제조하는 단계(제1단계);

에탄올과 아세토니트릴을 혼합한 공용매에 상기 분말 형태의 양극활물질 전구체를 분산시키고, 수산화암모늄 용 액을 첨가하고 교반하여 혼합용액을 제조하는 단계(제2단계);

상기 에탄올과 아세토니트릴을 혼합한 공용매에 티타늄 부톡사이드를 첨가하여 티타늄 전구체를 제조하는 단계 (제3단계);

상기 혼합용액에 티타늄 전구체를 첨가하고 반응시켜 상기 양극활물질 전구체를 티타늄산화물로 코팅하여 양극 활물질을 제조하는 단계(제4단계); 및

상기 티타늄산화물로 코팅된 양극활물질을 세척하고 건조하는 단계(제5단계)를 포함하는 티타늄산화물이 코팅된 리튬이온전지용 양극활물질 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 에탄올과 아세토니트릴을 혼합한 공용매는 에탄올 : 아세토니트릴이 3 : 1의 부피비로 혼합된 것을 특징으로 하는 티타늄산화물이 코팅된 리튬이온전지용 양극활물질 제조방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서, 상기 티타늄 전구체는 에탄올과 아세토니트릴을 혼합한 공용매 100 중량부에 대해 티타늄 부톡사이드를 0.05 내지 0.2 중량부로 함유하는 것을 특징으로 하는 티타늄산화물이 코팅된 리튬이온전지용 양 극활물질 제조방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서, 상기 제2단계에서 20 내지 30 분 동안 교반하는 것을 특징으로 하는 티타늄산화물이 코팅된 리튬이온전지용 양극활물질 제조방법.

청구항 8

청구항 4에 있어서, 상기 제4단계에서 2 내지 4 시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 티타늄산화물이 코팅 된 리튬이온전지용 양극활물질 제조방법.

청구항 9

청구항 4에 있어서, 상기 분말 형태의 양극활물질 전구체를 제조하는 단계는,

리튬염 화합물 및 망간염 화합물을 산으로 용해시킨 이후에, 고분자 템플릿을 유기용제에 용해시키고 계면활성 제와 카본전구체를 첨가하여 겔 형태로 제조하고, 상기 겔을 건조하여 분말 형태로 제조하는 것을 특징으로 하는 티타늄산화물이 코팅된 리튬이온전지용 양극활물 질 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬이온전지에 사용되는 양극활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 전기를 공급하는 리튬이온전지는 에너지 저장 장치로서 다른 전지에 비해 용량이나 작동 전압이 높으며, 에너지 밀도 및 순환능력과 같은 전기화학적 성질이 우수한 장점을 가지고 있어서 휴대용 전자기기에 다양하게 사용된 다. 리튬이온전지의 양극은 리튬이온을 가역적으로 삽입/탈리(intercalation/de-intercalation)할 수 있도록 주 구조체에 전이금속 혼합물을 가지고 있다. 특히 고용량 양극활물질로 많이 연구되고 있는 리튬화 산화층(overlithiated layered high potential; 이하'OLO')인 리튬망간산화물(Li₂MnO₃)은 높은 이론적 용량(> 250 mAh g⁻¹) 및 전위(> 4.5 V)로 많은 주목을 받고 있다.
- [0003] 단일체 대칭(space group of (2/m)을 가지는 리튬망간산화물은 전이금속층에서 리튬과 망간의 정렬된 분포 때문 에 300 mAh g⁻¹ 의 전기화학적 용량을 나타낸다. 초기 4.8V 까지 리튬망간산화물의 활성과정은 첫 번째 사이클 의 낮은 쿨롱 효율을 동반하는 리튬이 다량 첨가된 층으로 이루어진 양극의 고용량을 이끌 수 있다. 비가역적 용량의 손실은 원자가 +4 이상의 전이 금속의 평형의 산화를 넘어가는 충전 시 리튬망간산화물 격자에서 동시다 발의 Li₂0의 제거에 기인한다. 따라서 첫 번째 충전 과정에서 산소 이온의 빈격자점 제거가 일어난다. 활성과정 에서 Li₂0의 추출은 셀 임피던스를 증가시키고, 충방전 사이클의 증가에 따라 용량을 감소시켜 양극 표면을 손상 시킨다. 더구나 고전위에서 전해질의 산화 및 플루오르화 수소(HF)와 같은 산성 종의 공격은 전극/전해질의 계 면 저항 증가를 가져오며, 전기화학 성능이 저하된다.
- [0004] 리튬이 다량 함유된 양극활물질의 전기화학 성능의 증가를 위해 금속 이온을 도핑하거나, 표면의 개질 및 나노 구조 물질의 제조하는 등의 많은 노력이 행해져 왔으며, 이들 접근 방법 중에서 Al₂O₃, AlPO₄, 및 CoPO₄을 사용 하여 약한 산 분위기의 습식 공정을 사용하여 표면을 개질하는 방법이 소개되었다. 표면이 개질된 리튬이 풍부 하게 함유된 양극은 리튬이온전지에 있어서 가역성과 순환성의 증가를 보여주었다.
- [0005] 한편 대한민국공개특허공보 제10-2013-0134949호에서는 단독으로 전지에 적용이 어려운 재료인 Li₄Mn₅O₁₂에 충전 용량이 방전용량보다 큰 재료를 첨가하여 저가이면서도 수명 특성이 증가된 리튬이온전지를 제조할 수 있는 방 법을 개시하고 있으나, 양극활물질의 표면을 금속산화물을 통하여 개질한 이후에도 전해질의 플루오르화 수소 (HF)에 의해 양극에서 망간(Mn)이 용출되어 리튬이온전지의 사이클 특성이 감소되는 문제점이 발생되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 리튬이온전지의 양극활물질로 사용될 수 있는 리튬망간산화물에 금속산화물을 코팅하여 리튬망간산 화물의 안정성 및 효율을 증가시키는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬망간산화물(Li₂MnO₃)에 티타늄산화물(TiO₂)이 코팅된 리튬이온전지 용 양극활물질을 제공한다.
- [0008] 상기 티타늄산화물은 1.57 내지 2.64 nm 두께로 형성될 수 있다.
- [0009] 또한 상기 티타늄산화물(TiO₂)이 코팅된 리튬이온전지용 양극활물질은 리튬망간산화물 100 중량부에 대하여 티타 늄산화물을 5 내지 20 중량부로 포함할 수 있다.

- [0010] 본 발명의 다른 측면에 의하면, 분말 형태의 양극활물질 전구체를 제조하는 단계(제1단계); 에탄올과 아세토니 트릴을 혼합한 공용매에 상기 분말 형태의 양극활물질 전구체를 분산시키고, 수산화암모늄 용액을 첨가하고 교 반하여 혼합용액을 제조하는 단계(제2단계); 상기 에탄올과 아세토니트릴을 혼합한 공용매에 티타늄 부톡사이드 를 첨가하여 티타늄 전구체를 제조하는 단계(제3단계); 상기 혼합용액에 티타늄 전구체를 첨가하고 반응시켜 상 기 양극활물질 전구체를 티타늄산화물로 코팅하여 양극활물질을 제조하는 단계(제4단계); 및 상기 티타늄산화물 로 코팅된 양극활물질 전구체를 세척하고 건조하는 단계(제5단계)를 포함하는 티타늄산화물이 코팅된 양극활물 질 제조방법을 제공한다.
- [0011] 또한 상기 에탄올과 아세토니트릴을 혼합한 공용매는 에탄올 : 아세토니트릴이 3 : 1의 부피비로 혼합될 수 있다.
- [0012] 또한 상기 티타늄 전구체는 에탄올과 아세토니트릴을 혼합한 공용매 100 중량부에 대해 티타늄 부톡사이드를 0.05 내지 0.20 중량부로 함유할 수 있다.
- [0013] 또한 상기 제2단계에서 20 내지 30 분 동안 교반할 수 있다.
- [0014] 또한 상기 제4단계에서 2 내지 4 시간 동안 반응시킬 수 있다.
- [0015] 또한 상기 분말 형태의 양극활물질 전구체를 제조하는 단계는, 리튬염 화합물 및 망간염 화합물을 산으로 용해 시킨 이후에, 고분자 템플릿을 유기용제에 용해시키고 계면활성제와 카본전구체를 첨가하여 겔 형태로 제조하고, 상기 겔을 건조하여 분말 형태로 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 티타늄산화물이 코팅된 리튬이온전지용 양극활물질에 의하면 리튬이온전지의 양극에서 전해질과 의 반응에 의한 전지 사이클 용량의 저하를 막을 수 있다. 전해질 내에서 생성되는 플루오르화수소(HF)는 양극 내의 망간산화물(MnO₂)을 용출시켜 리튬이온전지의 충방전 용량이 저하되나, 티타늄산화물로 코팅되는 경우 플루 오르화수소와의 반응을 억제하여 리튬 이온 및 전자의 이동을 원활하게 하여 고성능의 리튬이온전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 X-선회절 분석 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 주사전자현미경 사진 및 티타늄 전구체에 서 티타늄 부톡사이드의 함량에 따라 코팅된 선 프로파일 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 고배율 투과전자현미경 사진이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 투과전자현미경 사진 및 선 프로파일 그 래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 원소 맵핑 사진과 대응하는 EDX 스펙트럼이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 X-선 광전자 분광을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 티타늄산화물의 코팅된 양극활물질의 20 mA g⁻¹(0.1 C)의 전류밀도에서 충방전 곡선 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 방전용량 및 사이클에 따른 충전용량을 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 구간별 방전율을 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 나이퀴스트선도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명자는 리튬망간산화물을 이용한 리튬이온전지용 양극활물질을 연구하던 중에 금속산화물 코팅층을 형성함 에 있어 종래 Al₂O₃ 코팅층은 전해질에서 생성된 플루오르화 수소(HF)에 의해 MnO₂의 용출되나, 티타늄산화물 (TiO₂)을 최적의 조건을 코팅하는 경우에 망간의 용출량이 매우 감소되어 양극 내 전이금속이 부족해지는 층이 생성되지 않으므로 리튬이온전지의 효율을 향상시킬 수 있는 것을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

- [0019] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0020] 본 발명은 스피넬 구조의 리튬망간산화물(LigMnO3)에 티타늄산화물(TiO2)이 코팅된 양극활물질을 제공한다.
- [0021] 상기 티타늄산화물은 1.57 내지 2.64 nm 두께로 형성될 수 있다.
- [0022] 리튬이온전치에 있어서 리튬망간산화물을 양극으로 사용하는 경우에는 리튬이온전지의 가역성과 순환성의 증가 를 나타낼 수 있다.
- [0023] 특히 티타늄산화물은 쉽게 수득할 수 있으며, 비독성물질이고, 전기화학적 성능을 증가시킬 수 있는 구조적 안 정성을 가진다.
- [0024] 리튬망간산화물에 티타늄산화물이 코팅되는 경우에 배터리 사이클의 안정성에 크게 영향을 미치는 플루오르화수 소에 의한 양극 표면의 부식을 방지할 수 있다.
- [0025] 상기 티타늄산화물은 리튬망간산화물(Li₂MnO₃) 표면에 1.57 내지 2.64 nm 두께로 형성될 수 있다.
- [0026] 상기 두께 미만인 경우에는 플루오르화수소에 대한 부식방지 효과가 떨어지며, 상기 두께를 초과하여 티타늄산 화물 코팅층을 형성하는 경우 코팅 과정의 티타늄산화물 전구체의 소모량이 증가하여 제조 효율이 감소될 수 있 다.
- [0027] 여기서 상기 리튬망간산화물 100 중량부에 대하여 티타늄산화물을 5 내지 20 중량부로 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 다른 측면의 의하면, 본 발명은 분말 형태의 양극활물질 전구체를 제조하는 단계(제1단계); 에탄올과 아세토니트릴을 혼합한 공용매에 상기 분말 형태의 양극활물질 전구체를 분산시키고, 수산화암모늄 용액을 첨가 하고 교반하여 혼합용액을 제조하는 단계(제2단계); 상기 에탄올과 아세토니트릴을 혼합한 공용매에 티타늄 부 독사이드(titanium butoxide)를 첨가하여 티타늄 전구체를 제조하는 단계(제3단계); 상기 혼합용액에 티타늄 전 구체를 첨가하고 반응시켜 상기 양극활물질 전구체를 티타늄산화물로 코팅하여 양극활물질을 제조하는 단계(제4 단계); 및 상기 티타늄산화물로 코팅된 양극활물질 전구체를 세척하고 건조하는 단계(제5단계)를 포함하는 티타 늄산화물이 코팅된 양극활물질 제조방법을 제공한다.
- [0029] 상기 분말 형태의 양극활물질 전구체를 제조하는 단계는, 리튬염 화합물 및 망간염 화합물을 산으로 용해시킨 이후에, 고분자 템플릿을 유기용제에 용해시키고 계면활성제와 카본전구체를 첨가하여 겔 형태로 제조하고, 상 기 겔을 건조하여 분말 형태로 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 양극할물질이 분말 형태로 제조되는 경우에 상기 공용매에 잘 분산될 수 있다.
- [0031] 한편 상기 분말 형태의 양극활물질 전구체를 제조하는 단계를 보다 상세하게 살펴보면, 고분자 템플릿을 유기용 제에 용해시키고 계면활성제와 카본전구체를 첨가하여 비수성 매질을 제조하는 단계(a단계); 리튬염 화합물 및 망간염 화합물을 산으로 용해시키고, 상기 비수성 매질과 혼합하여 에멀젼을 제조하는 단계(b단계); 상기 에멀 전을 교반하고 증발시켜 겔을 제조하고, 상기 겔을 가열하여 양극활물질 전구체를 제조하는 단계(c단계); 및 상 기 양극활물질 전구체를 다시 가열하여 분말 형태로 제조하는 단계(d단계)를 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 고분자 템플릿은 (PEO)₂₀-(PPO)₇₀-(PEO)₂₀ 구조인 플루로닉 산(pluronic acid)일 수 있으며, 여기서 PEO는 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol)이고, PPO는 폴리프로필렌글리콜(polypropylene glycol)이다.
- [0033] 상기 b단계에서 3.0 M LiNO₃ 20 mL와 1.0 M Mn(NO₃)₂ 10 mL를 45 내지 50 wt%의 질산에 용해시킬 수 있다.
- [0034] 상기 범위에서 리튬염 및 질산염을 첨가하는 경우에 리튬망간산화물(Li₂MnO₃)을 제조할 수 있다.
- [0035] 상기 c단계에서 에멀전을 20 시간 동안 교반하고, 130 ℃로 증발시켜 겔 형태로 제조할 수 있다.
- [0036] 상기 c 단계의 조건을 벗어나는 경우 에멀전 상태에서 변화하여 겔 형태로 제조할 수 없으며, 겔 형태에서 가열 과정을 통해 균질한 분말 형태의 양극활물질 전구체를 제조할 수 있다.
- [0037] 상기 에탄올과 아세토니트릴을 혼합한 공용매는 에탄을 : 아세토니트릴이 3 : 1의 부피비로 혼합될 수 있다.

- [0038] 상기 범위를 벗어나서 혼합되는 경우에는 티타늄 전구체를 제조할 수 없다.
- [0039] 상기 티타늄 전구체는 에탄올과 아세토니트릴을 혼합한 공용매 100 중량부에 대해 티타늄 부톡사이드를 0.05 내 지 0.20 중량부로 함유할 수 있다.
- [0040] 상기 티타늄 부톡사이드는 티타늄 전구체로서 리튬망간산화물 표면에 금속산화물층을 형성할 수 있으며, 특히 티타늄 부톡사이드는 티타늄산화물로 이루어진 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0041] 상기 범위로 티타늄 부톡사이드가 첨가되는 경우에 1.57 내지 2.64 nm 두께의 티타늄산화물(TiO₂) 코팅층을 형 성할 수 있으며, 티타늄 부톡사이드의 함량이 상기 범위 미만인 경우에는 충분한 티타늄산화물 코팅을 형성할 수 없다.
- [0042] 상기 제2단계에서 20 내지 30 분 동안 교반할 수 있다.
- [0043] 상기 수산화 암모늄(ammonium hydroxide) 용액을 첨가하여 상기 범위로 충분하게 교반하지 않는 경우에는 분말 형태의 양극활물질 전구체가 분산되지 못한다.
- [0044] 또한 상기 제4단계에서 2 내지 4 시간 동안 반응시키지 않는 경우에는 상기 양극활물질 전구체에 티타늄산화물 층이 형성된 양극활물질을 제조할 수 없다.
- [0045] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0046] <실시예 1> 양극활물질 제조

- [0047] <u>1. 양극활물질 전구체 제조</u>
- [0048] 리튬망간산화물(Li₂MnO₃)을 양극활물질로 하여 리튬이온전지용 양극을 제조하기 위해 시클로헥산(cyclohexane, Aldrich), 리튬 도데실설페이트(lithium dodecylsulfate, 이하 'LDS', Aldrich), 노르말 부탄올(n-butanol, BuOH, Aldrich), 및 플루로닉 산([이하 'P123'; (PEO)₂₀-(PPO)₇₀-(PEO)₂₀, EO는 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol)이고, PPO는 폴리프로필렌글리콜(polypropylene glycol)임; Aldrich])을 준비하였다.
- [0049] 10.0 g의 P123는 고분자 템플릿으로써 80 g의 시클로헥산, 9.6 g의 노르말 부탄올, 0.45 g의 LDS 및 0.2 g의 케첸블랙(Ketjen black)을 광학적으로 투명해질 때까지 교반하여 비수성 물질을 제조하였다.
- [0050] 상기 비수성물질에 질산(HNO₃, 45 ~ 50 wt%)에 3.0 M LiNO₃ 20 mL와 1.0 M Mn(NO₃)₂를 용해시킨 수성 용액 30 mL 를 첨가하여 에멀전을 제조하였다.
- [0051] 상기 에멀전을 20시간 동안 교반하고, 130 ℃에서 서서히 증발시켜 갈색의 겔을 제조하였다.
- [0052] 상기 겔을 공기 중 300 ℃에서 6시간 동안 가열하였다.
- [0053] 연속하여 공기 중 600 ℃에서 10시간 동안 가열하여 분말 형태의 양극활물질 전구체를 수득하였다.
- [0054] 상기 분말 형태의 양극활물질 전구체는 잔류된 반응물질을 제거하기 위해 아세톤을 사용하여 반복 세척한 이후 에 60 ℃의 오븐을 사용하여 남아있는 계면활성제를 제거하였다.

[0055] 2. 티타늄산화물(TiO₂)이 코팅된 양극활물질 제조

- [0056] 0.12g의 분말 형태의 양극활물질 전구체(Li₂MnO₃ powder)는 에탄을 : 아세토니트릴이 3 : 1(v/v) 혼합된 공용매
 20 mL에 용해시켰다. 0.4 mL의 수산화 암노늄(28 ~ 30%) 용액을 첨가하고 30 분 동안 교반하여 혼합용액을 제 조하였다.
- [0057] 티타늄전구체는 50 ~ 200 µL의 티타늄 부톡사이드와, 7.5 mL의 에탄올 및 2.5 mL의 아세토니트릴을 포함하고 있으며, 상기 혼합용액에 첨가되어 2시간 동안반응 시켰다.

- [0058] 생성물을 수득하여 원심분리하고 에탄올로 반복 세척하였다.
- [0059] 다시 진공상태 80 ℃에서 건조하고 공기 중 450 ℃에서 3시간 동안 가열하여 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질 을 수득하였다.

[0060] <실험예 1> 양극활물질의 물성

- [0061] <u>1. 분석방법</u>
- [0062] 제조된 시료의 형태를 투과전자현미경(CS-STEM, JEOL JEM-ARM 200F, 200 kV)으로 분석하였다. 가탄 이미지 필터 (Gatan image filter)가 구비되고, 200 kV로 운전되는 전계 방사총 전자현미경을 사용하여 에너지 분산 X-선 분석(이하 'EDX', JEOL system)을 수행하였다. 정량분석을 위해 EDX 맵핑 및 라인 스캔을 SDD-타입의 검출기를 사용하여 수행하였다.
- [0063] 투과전자현미경에 사용된 시료는 탄소 코팅 니켈 그리드 상에 에탄올에 분산된 촉매 현탁액을 적하하여 준비하 였다.
- [0064] 전극의 구조 분석을 위해 Bruker X-선 회절기(Cu K α, λ = 0.15418 nm, 니켈 필터)를 사용하여 X-선 회절 분석(이하 'XRD', D2 PHASER, Bruker AXS)을 수행하였으며, 30 kV 및 10 mA으로 조절하여 2θ 회전각으로 10 뉺에서 80 끊범위 내에서 0.5° min⁻¹의 주사속도로 측정하였다.
- [0065] XPS(Thermo VG, U.K.) 분석은 1486.6 eV의 Al K a 를 X-선 광원으로 하고, 챔버의 압력은 1 × 10^{-®} Torr이며, 빔 전력은 200 W로 하여 수행하였다. 모든 고해상도 스펙트럼은 46.95 eV의 패스 에너지를 사용하였으며, 스탭 의 크기와 시간은 각각 0.025 eV 및 100 ms으로 결정되었다. 양단 끝의 기본선을 충분하게 분리하여꼬리를 포함 하는 스펙트럼의 형태를 왜곡하지 않았다. 기본선의 범위 내의 작은 진동은 적합한 화학종에 대한 상대적인 양 에 영향을 미치지 못했다(1 % 이하). 탄소 1s 원자 결합 에너지 284.6 eV가 기준이 되었으며, 비선형 최소 제 곱법 곡선 맞춤 프로그램을 가우시안-로렌치안(Gaussian-Lorentzian) 생성 함수에 따라 적용하였다.
- [0066] 2. 전기화학적 측정
- [0067] 테스트를 위해 리튬 코인 셀을 제조하였다(size 2032, Hohsen Corporation). 실시예 1에서 제조된 양극활물질을 사용하여 제조된 양극을 작업전극으로 하고, 상대전극으로 리튬 호일(FMC Corporation)을 대응시켜 평가하였다.
- [0068] 상기 전극은 80 wt% 실시예 1의 리튬망간산화물(Li₂MnO₃) 양극활물질에 10 wt% 폴리비닐이덴 디플로라이드 (polyvinylidene difluoride; PVDF) 바인더 및 1-메틸-2 피롤리디온(1-methyl-2 pyrrolidinone; NMP)에 용해된 10 wt% 케첸 블랙을 혼합하였다.
- [0069] 혼합된 슬러리는 알루미늄 호일 집전 장치에 캐스팅하여 100 ℃에서 12 시간 동안 건조하였다. 제조된 1.32 cm² 전극을 다시 진공 오븐에서 70 ℃에서 건조하였다.
- [0070] 모든 전극에 첨가된 활성물질의 양은 1.7 mg cm⁻² 이였다.
- [0071] 코인셀은 아르곤이 충진된 글로브 박스(< 5 ppm, H₂O 및 O₂) 내에서 조립되었으며, 각셀의 전극들은 다공성 폴리 프로필렌 멤드레인(Celgard 2400) 및 에틸렌 카보네이트에 포함된 1.4 M LiPF₆ : 플로로-에틸렌 카보네이트 : 디메틸 카보네이트 : 디메틸 카보네이트 : 에틸메틸 카보네이트가 각각 1 : 1 : 6 : 2로 혼합된 혼합용매 (Soulbrain Co., Ltd)로 분리되었다.
- [0072] 코인셀의 조립 이후, 배터리 테스터(WBCS300L, Wonatech Co.)를 통하여 충 전방전 사이클을 수행하였다. 셀은 25 ℃에서 충전(갈바노스태틱 및 포텐시오스태틱 모드) 및 방전(갈바노스태틱 모드)의 반주기 사이에서 2.0 ~ 4.8 V vs. Li/Li+ 사이를 순환하였다.
- [0073] 전기화학 임피던스 분광분석은 주파수가 100 kHz ~ 0.01 Hz 넘어서 5 mV의 진폭을 가지는 아크 전압이 적용된 오토랩(AUTOLAB) 전기화학 워크스테이션을 통해 수행되었다.

[0074] 임피던스 분광분석 측정 전에 셀은 4.8 V로 충전되어 활성화되었다.

[0075] 3. 티타늄산화물 코팅 결과

- [0076] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 X-선회절 분석 그래프이다.
- [0077] 도 1을 참조하면 순수한 리튬망간산화물과 티타늄 부톡사이드의 함량을 50에서 200 mL로 증가시키면서 제조된 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 광폭 스캔의 XRD 패턴을 나타내었다.
- [0078] 도 1에서 리튬망간산화물은 리튬화 산화층(over-lithiated layered high potential; 이하'OLO')으로써 리튬화 산화층으로만 제조된 것을 OLO-only로, 티타늄 부톡사이드의 함량이 50에서 200 uL로 증가함에 따라 티타늄산화 물 코팅층을 포함한 리튬망간산화물을 각각 OLO@TiO2-50, OLO@TiO2-100, 및 OLO@TiO2-200으로 표시하였다.
- [0079] 리튬망간산화물은 단일체 유닛과 C2/m 공간 그룹(PDF 81-1953)을 가지는 층상 구조이고, OLO-only 및 OLO@TiO₂ 의 격자 상수는 층상의 리튬망간산화물의 값(a = 4.921 Å, b = 8.526 Å, 및 c = 9.606 Å)과 유효한 오차 범위 내에서 일치되었다.
- [0080] 더욱이 티타늄 부톡사이드의 증가에 따라 아나타제 티타늄산화물 상(PDF 21-1272, a = 3.785 Å 및 c = 9.513 Å)의 평면의 (101)에 대응하는 25.30 °에서 주요 피크의 강도가 점차 증가하였다. OLO@TiO₂-50, OLO@TiO₂-100, 및 OLO@TiO₂-200에서 아나타제 티타늄산화물의 비율은 4.8 to 13.3 wt%으로 증가하였다. 이것은 리튬망간 산화물에 대한 아나타제 티타늄산화물의 비율을 상기 실시예에 따른 양극활물질 제조과정을 통해 조절할 수 있 다는 것을 확인한 것이다.
- [0081] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 주사전자현미경 사진 및 티타늄 전구체에 서 티타늄 부톡사이드의 함량에 따라 코팅된 선 프로파일 그래프이다.
- [0082] 도면을 참조하면, 평균 직경이 1 ~ 3μm인 구형의 입자를 확인하였다. 또한 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질 의 선 프로파일 그래프에서 OLO 주위에 티타늄산화물의 뭉침 없이 균일하게 티타늄산화물이 코팅된 것을 확인하 였다.
- [0083] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 고배율 투과전자현미경 사진이다.
- [0084] 도 3을 참조하면 OLO-only는 리튬망간산화물의 (002) 평면에 대응하는 4.737 Å의 d-간격을 가지는 층 구조를 나타내었다. 반면에 OLO@TiO₂ 양극활물질은 OLO 구조에 티타늄 상이 코팅되어 코어 부위에 OLO 층이 형성되고 쉘부위에 아나타제 티타늄산화물 층이 형성된 것을 확인하였다. 상기 결과는 SEM 사진에서 얻은 선 프로파일 결과와 일치하였다.
- [0085] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 투과전자현미경 사진 및 선 프로파일 그 래프이다.
- [0086] 도면을 참조하면 OLO@TiO2 시료들에서 OLO 코어에 티타늄산화물이 몇 나노미터 두께로 형성된 것을 확인하였다.
- [0087] 티타늄 부톡사이드의 함량이 50에서 200 mL로 증가됨에 따라 OLO@TiO₂ 에서 쉘의 두께는 1.57에서 2.64 nm로 증 가하였다.
- [0088] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 원소 맵핑 사진과 대응하는 EDX 스펙트럼이다.
- [0089] 도 5를 참조하면, OLO-only는 덩어리 내의 표면 근처에서 동일한 조성과 원소분포를 보여주었다. OLO@TiO₂ 덩어 리의 맵핑 사진은 OLO-only와 유사하였으나, OLO@TiO₂ 덩어리 내의 티타늄산화물(TiO₂ phase)은 쉘 부근(적색) 에 분포되어 형성된 것을 확인하였다. 또한 티타늄 부톡사이드의 첨가량을 증가시킬수록 OLO@TiO₂에서 쉘 부분 이 확장되었으며, 표면에 티타늄의 존재하는 것을 확인하였다.
- [0090] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 X-선 광전자 분광을 나타낸 그래프이다.
- [0091] 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 화학적 상태 및 표면의 조성을 확인하기 위해 X-선 광전자 분광(이 하'XPS')를 측정하였다.

- [0092] OLO-only는 티타늄(Ti)을 제외한 망간(Mn) 및 산소(0) 원소를 가지고 있는 반면에 OLO@TiO₂는 표면에 티타늄 (Ti), 망간(Mn) 및 산소(0) 원소가 분포된 것을 확인하였다. XPS 스펙트럼은 티타늄과 망간과 같은 전이금속의 2p_{1/2} 및 2p_{3/2} 중심 레벨의 전형적 피크를 나타내었으며, OLO@TiO₂-50, OLO@TiO₂-100 및 OLO@TiO₂-200 티타늄의 2p_{1/2} 및 2p_{3/2} 피크는 464.07과 458.36 eV, 464.23과 458.53 eV, 및 464.27과 458.67 eV에서 각각 나타났다. 이 것은 OLO의 표면에 티타늄산화물이 층으로 형성된 것을 나타낸다.
- [0093] 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 망간 2p_{3/2} 피크는 Mn²⁺ 및 Mn⁴⁺에 대응하여 641.2 ~ 641.9 eV 및 642.09 ~ 644.80 eV의 바인딩 에너지를 나타내었다. 망간(Mn) 2p_{3/2} 피크로부터 피팅하였을 때 Mn²⁺와 Mn⁴⁺의 면적 비율은 23.95 : 76.05, 20.65 : 79.35, 17.04 : 82.96, 16.45 : 83.55 로 TiO₂의 양이 증가함에 따라 Mn²⁺의 양이 감소 하는 것을 확인하였다. 이는 전해질로 용해되는 Mn의 양이 적어지게 됨을 의미한다.
- [0094] 티타늄 부톡사이드의 첨가량을 증가시켰을 때 OLO@TiO2에서 티타늄의 비율은 5.96에서 12.57 at%으로 증가한 반면, 망간은 7.36에서 5.99 at%로 감소하였다. 이것은 OLO 표면에서 티타늄산화물의 면적이 증가하는 것을 나 타내며, OLO-only, OLO@TiO2-50, OLO@TiO2-100, 및 OLO@TiO2-200의 시료에서 산소 (0) 1s XPS 스펙트럼에서 M-O 피크가 각각 529.35, 529.57, 529.73, 및 529.79 eV에서 나타났고, Ti-O에 대응하여 결합에너지가 ~530 eV에 근접하였으며, Ti-O 부분의 상대 강도가 증가하였다.
- [0095] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 티타늄산화물의 코팅된 양극활물질의 20 mA g⁻¹ (0.1 C)의 전류밀도에서 충방전 곡선 그래프이다.
- [0096] 도 7을 참조하면, OLO-only, OLO@TiO₂-50, OLO@TiO₂-100, 및 OLO@TiO₂-200의첫번째 방전용량은 각각 212.3, 206.8, 188.8, 및 181.7 mAh g⁻¹이였다. 이것은 티타늄산화물이 코팅되지 않은 OLO-only와 비교하여 티타늄산화 물 코팅이 방전용량을 감소시키는 것을 나타내는 것이다.
- [0097] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 방전용량 및 사이클에 따른 충전용량을 나타낸 그래프이다.
- [0098] 도면을 참조하면 OLO-only, OLO@TiO₂-50, OLO@TiO₂-100, 및 OLO@TiO₂-200의 20번째, 40번째, 60번째, 80번째, 및 100번째의 방전용량을 비교하였을 때 티타늄산화물이 코팅되지 않은 OLO-only은 100번째 방전이후 81.4 mA g⁻¹ 용량이 측정되어 38.3%의 충전용량을 나타내었다, 이에 반해 OLO@TiO₂-50, OLO@TiO₂-100 및 OLO@TiO₂-200는 100번째 방전이후 99.5, 125.2, 및 97.9 mA g⁻¹의 용량을 나타내어 각각 48.1, 66.3, 및 53.9% 의 충전용량을
- [0099] 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 최초의 셀 성능이 티타늄산화물이 코팅되지 않은 OLO-only보다 나쁘지만, 티타늄산화물 코팅은 최초 충방전 사이클 이후에 탁월한 셀 성능에 기여하였으며, 높은 셀 전압에서도 MnO₂ 및 Li₂O가 해리되어전해질에 용해되는 것을 방지하였다.

나타내었다.

- [0100] 0L0@TiO2에서 티타늄산화물이 두꺼운 층을 형성한 경우에 방전 용량이 감소되었으므로, 티타늄산화물 내에 LixTiO2 형성이 증가된 것이다. 또한 티타늄산화물이 코팅된 양극산화물 시료 중에서 특히 0LO@TiO2-100의 경우 티타늄산화물이 코팅되지 않은 0LO-only에 비해 사이클 과정에서 높은 방전 용량뿐만 아니라 비해 개선된 쿨롱 효율을 나타내었다.
- [0101] 따라서 OLO@TiO₂-100는 OLO@TiO₂-50 및 OLO@TiO₂-200에보다 매우 향상된 성능을 나타내었으며, 최적의 티타늄산 화물 코팅으로 확인되었다.
- [0102] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 구간별 방전율을 나타낸 그래프이다.
- [0103] 도 9를 참조하면 제조된 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 고효율 사이클 성능을 확인하였다. 방전율을 20 에서 100 mA g⁻¹까지 단계적으로 증가하였다.

- [0104] OLO-only, LO@TiO₂-50, OLO@TiO₂-100, 및 OLO@TiO₂-200의 비방전율은 20 mA g⁻¹에서 각각 213.96, 205.91, 187.81, 및 178.42 mAh g⁻¹이 였으며, 50 mA g⁻¹에서 각각 129.38, 180.14, 185.13, 및 174.87 mAh g⁻¹이였고, 100 mA g⁻¹에서 56.54, 99.56, 139.52, 및 125.54 mAh g⁻¹이였다.
- [0105] 20에서 100 mA g⁻¹까지 사이클 시험 이후에 전류밀도가 20 mA g⁻¹ 까지 낮아졌을 때, OLO-only, LO@TiO₂-50, OLO@TiO₂-100, 및 OLO@TiO₂-200의 비방전용량은 각각 147.2(68.1%), 198.38(96.3%), 190.82(101.0%), 및 173.28(97.1%) mAh g⁻¹ 까지 회복되었다.
- [0106] 상기 결과는 티타늄산화물의 존재 하에서 Mn(IV)에서 Mn(III)으로 부분적 환원에 따른 것이고, 티타늄산화물은 전해질과 양극의 계면을 안정화시킬 수 있으며, 고전압에서 전해질의 분해를 감소시켰다.
- [0107] 한편 리튬망간산화물(Li₂MnO₃)은 율속 특성(rate performance)이 많이 떨어지는 물질로 알려져 있다. 일반적으 로 산화물을 양극 활물질에 코팅을 하게 되면, 리튬이나 전자의 이동을 방해하여 빠른 속도의 충전과 방전이 저 해되는 것이다.
- [0108] 도 9를 참조하면, 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 경우 매우 우수한 방전용량 보존이 관찰되었다. 이차전 지에서 전해질로 주로 사용하는 LiPF₆의 경우 유기용매에 용해되어 사용되나 매우 소량의 수분의 함유되어 있어, 이는 미량의 플루오르화 수소(이하'HF')를 만들어 낸다. 형성된 HF는 양극 분말의 표면에서 반응하여, MnO₂의 전이금속을 용출시킨다.
- [0109] 티타늄산화물이 코팅이 되지 않은 양극활물질의 경우 충전과 방전 과정에서 전해질과의 반응에 의해 전이금속이 용출되고 이로 인해 계면에서는 전이금속이 부족한 층이 형성되고 이는 리튬 이온 및 전자의 이동을 방해하여 빠른 속도의 충전과 방전을 어렵게 한다. 반면에 티타늄산화물로 코팅된 양극물질의 경우 코팅층이 HF와 먼저 반응하는 대신 양극활물질을 HF의 공격으로부터 보호함으로써, 계면을 안정시키고 전이금속의 용출을 방지할 수 있다.
- [0110] 특히 실시예 1에서 제조된 티타늄산화물이 코팅된 양극산화물의 경우 HF과의 반응이 매우 어려운 산화물로써 전 이금속의 용출을 억제하여, 전이금속이 부족한 층의 형성이 적어지게 되고 이는 리튬 이온 및 전자의 이동이 원 활해져 고율 특성을 향상시킬 수 있었다.
- [0111] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 나이퀴스트선도를 나타낸 것이다.
- [0112] 도 10을 참조하면, 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질의 나이퀴스트선도(Nyquist plots)는 4.8V에서 100 kHz 내 지 10 mHz의 주파수 범위에서 측정되었다.
- [0113] 도 10에서 (a) 내지 (d)를 참조하면 실수 임피던스(이하 'Z_{Re}') 축에 대한 반원의 지름값은 전하 이동 저항 (charge transfer resistance; 이하'R_{ct}')에 연계된다. OLO-only, OLO@TiO₂-50, OLO@TiO₂-100, 및 OLO@TiO₂-200의 R_{ct}값은 각각 208.8, 225.5, 234.2, 및 255.3 Ω 이며, 100 사이클 이후에 티타늄산화물이 코팅되지 않 은 OLO-only의 R_{ct} 값은 482.4 Ω이였다. 반면에 LO@TiO₂-50, OLO@TiO₂-100, 및 OLO@TiO₂-200의 R_{ct}값은 각각 363.3, 307.4 및 357.4 Ω으로 나타났다. OLO@TiO₂-100가 가장 안정성이 있는 것으로 확인되었다.
- [0114] 도 10에서 (e) 내지 (h)를 참조하면, Using the relationship between Z_{Re} 와 주파수의 제곱근(ω^{-1/2}) 사이의 관계를 이용하여, 직선의 저주파수 영역은 리튬이온이 전극 내로 와버그 확산(Warburg diffusion)하는 것에 따 른 것이며, OLO-only, OLO@TiO₂-50, OLO@TiO₂-100, 및 OLO@TiO₂-200의 리튬 이온의 확산 계수는 1번째 사이클 이후에 각각 7.86 ×10⁻¹⁵, 7.50 × 10⁻¹⁵, 1.30 × 10⁻¹⁴, 및 6.51 ×10⁻¹⁵ cm²s⁻¹ 로 나타났다. 상기 결과 OLO@TiO₂-100에서 훨씬 빠른 리튬 이온의 확산 과정을 보여주었다.
- [0115] 따라서 OLO@TiO₂-100에서 최적의 함량으로 안정된 티타늄산화물 층이 형성되었고, 낮은 이동 저항 및 리튬이온 의 높은 확산계수를 나타내어, 매우 개선된 리튬이온 반응성을 나타내는 것을 확인하였다. 이것은 매우 높은 비 용량, 개선된 고율 사이클 성능과 월등한 사이클 수명을 가질 수 있는 것을 나타내는 것이다.

- [0116] 이상으로 본 발명에 따른 티타늄산화물이 코팅된 양극활물질에 의하면, 티타늄산화물은 낮은 전기전도도 및 이 온전도도를 갖는 산화물로써 코팅시 계면저항이 많이 증가될 것으로 예측되었으나, 리튬망간산화물(Li₂MnO₃)이라 는 양극활물질에 코팅 하는 경우 초기저항은 소폭 증가하였으나, 싸이클이 진행됨에 따라서 저항의 변화가 거의 없는 것을 확인하였다. 이는 티타늄산화물을 코팅을 하지 않은 OLO-only 의 경우 사이클이 늘어남에 따라서 지 속적인 계면저항의 증가를 보여주었으나, 티타늄산화물이 나노 층으로 코팅한 OLO@TiO₂-100의 경우 거의 변화되 지 않는 것을 확인하였다. 즉 티타늄산화물 코팅은 전해질과 반응에 의한 계면 저항 증가를 억제하고 이로 통하 여 사이클에 따른 용량 감소를 막아주는 것이다.
- [0117] 또한 상기와 이와 같은 매커니즘은, HF가 양극활물질의 계면과 반응하여 계면저항을 높이는 반응층이 형성되고 이는 충방전시 가역용량의 감소 및 높은 율속 특성 하에서 용량의 감소를 일으키는 원인이 되었으나, 계면에 형 성되어 있는 티타늄산화물이 층으로 형성되는 경우 상기 HF가 양극활물질의 계면과 반응하는 과정으로부터 양극 활물질을 보호하여 사이클 특성의 향상, 계면 저항 감소, Mn이온의 용출을 방지, 율속 특성의 향상 등의 효과를 나타내었다.
- [0118] 본 발명은 한정된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명 의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

























