(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0019249
(43) 공개일자 2017년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) *B01D 35/00* (2006.01)
B01D 39/14 (2006.01) *B01D 46/00* (2006.01)
B01J 21/00 (2006.01) *B01J 23/00* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
H01G 11/22 (2013.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)
(52) CPC특허분류
B01J 35/004 (2013.01)
B01D 35/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0113413
(22) 출원일자 2015년08월11일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
황성주
서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호 (창전동, 해모로아파트)
김인영
서울특별시 관악구 청룡길 78, 101동 501호 (봉천동, 서울대입구아이원아파트)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

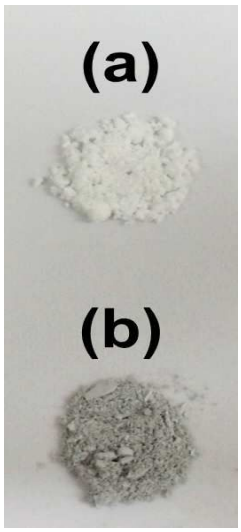
전체 청구항 수 : 총 33 항

(54) 발명의 명칭 **금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는 광촉매, 상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체 및 이의 제조 방법, 및 상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는 전극 재료**

(57) 요 약

본원은, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는 광촉매, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법, 상기 방법에 의해 제조되는 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체, 상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는 전극 재료, 상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는 전극 재료를 포함하는 이차 전지, 및 상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는 전극 재료를 포함하는 수퍼캐패시터에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
B01D 39/14 (2013.01)
B01D 46/00 (2013.01)
B01J 21/00 (2013.01)
B01J 23/00 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)
H01G 11/22 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711016495
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초연구사업-중견연구자지원-도약연구지원사업(전략)(연구분야지정)
연구과제명 박리화된2차원 무기 나노시트와 그래핀 나노시트를 플랫폼으로 이용한 에너지 및 바이오 기능성을 갖는 나노융합소재의 합성법 개발
기 여 율 1/2
주관기관 이화여자대학교 산학협력단
연구기간 2014.11.01 ~ 2017.10.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013M3A6B1078880
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 원천기술개발사업(학술진흥)-글로벌프론티어연구개발사업
연구과제명 하이브리드 나노분산입자 제어기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 이화여자대학교 산학협력단
연구기간 2014.01.01 ~ 2022.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 산화물 또는 수산화물의 매트릭스에 형성된 금속 칼코겐 화합물 입자의 도메인을 함유하는 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는, 광촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 광촉매는 가시광선을 포함하는 빛에 대하여 활성을 가지는 것인, 광촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 광촉매는 도로시설물에 사용되는 것인, 광촉매.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 도로시설물은 방음막, 터널, 가드레일, 반사경, 표지판, 도로조명등, 또는 신호등을 포함하는 것인, 광촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 광촉매는 건축물 재료, 건축물 내벽 또는 외벽, 자동차, 유리, 거울, 모니터, 블라인드, 커튼, 또는 새시에 사용되는 것인, 광촉매.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 광촉매는 광기반 소자의 전극에 사용되는 것인, 광촉매.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 광촉매는 에어컨용 공기 필터, 정수기용 필터, 또는 수질 정화용 필터에 적용되는 것인, 광촉매.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 복합체는 금속 산화물 또는 수산화물을 칼코겐-함유 기체와 반응시키는 것을 포함하는 공정에 의하여 제조되는 것인, 광촉매.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물 또는 수산화물은 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Ir, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물 또는 수산화물을 포함하는 것인, 광촉매.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 칼코겐-함유 기체는, CS_2, H_2S, SO_2, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 기체를 포함하는 것인, 광촉매.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물 또는 수산화물은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Nb, Mo, Zr, Sb, La, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물 또는 수산화물을 포함하고,

상기 금속 칼코겐 화합물은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Nb, Mo, Zr, Sb, La, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 칼코겐화 화합물을 포함하는 것인, 광촉매.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 복합체는 하기 화학식 1로서 표시되는 것을 포함하는 것인, 광촉매:

[화학식 1]

$M_xN_yS_z$-$M_aN_bO_c$;

상기 화학식 1에서,

M 및 N은 각각 독립적으로, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, 또는 Ir 을 포함하며,

$1 \leq x \leq 10$, $0 \leq y \leq 10$, $0 \leq z \leq 12$, $1 \leq a \leq 10$, $0 \leq b \leq 10$, $0 \leq c \leq 12$임.

청구항 13

제 8 항에 있어서,

상기 공정은 상기 금속 산화물 또는 수산화물을 상기 칼코겐-함유 기체와 반응시킨 후 소결하는 것을 추가 포함하는 것인, 광촉매.

청구항 14

금속 산화물 또는 수산화물을 칼코겐-함유 기체와 반응시키는 것

을 포함하는, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법으로서,

상기 복합체에 있어서 상기 금속 산화물 또는 수산화물의 매트릭스에 상기 금속 칼코겐 화합물 입자의 도메인이 형성되어 있는 것인, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 금속 산화물 또는 수산화물은, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Ir, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물 또는 수산화물을 포함하는 것인, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 금속 산화물 또는 수산화물은, 두 종류 이상의 상이한 금속을 함유하는 복합 금속 산화물 또는 수산화물을 포함하는 것인, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 복합 금속 산화물 또는 수산화물은, 제 1 금속 산화물 및 제 2 금속 함유-염을 혼합한 후 소결하여 수득된 것인, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 제 1 금속 산화물은, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Ir, 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물을 포함하는 것인, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

상기 제 2 금속-함유 염은, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Ir, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 염을 포함하는 것인, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법.

청구항 20

제 17 항에 있어서,

상기 소결은 200℃ 내지 1,300℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제

조 방법.

청구항 21

제 14 항에 있어서,

상기 금속 칼코겐 화합물은, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Ir, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 칼코겐 화합물을 포함하는 것인, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법.

청구항 22

제 14 항에 있어서,

상기 금속 칼코겐 화합물은, 두 종류 이상의 상이한 금속을 함유하는 복합 금속 칼코겐 화합물을 포함하는 것인, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법.

청구항 23

제 14 항에 있어서,

상기 칼코겐-함유 기체는, CS_2, H_2S, SO_2, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 기체를 포함하는 것인, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법.

청구항 24

제 14 항에 있어서,

상기 칼코겐-함유 기체는, 칼코겐-함유 액체를 기화시켜 수득되는 것인, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법.

청구항 25

제 14 항에 있어서,

상기 금속 산화물 또는 수산화물을 상기 칼코겐-함유 기체를 흘려주며 소결하는 것을 추가 포함하는 것인, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 소결은 200℃ 내지 1,300℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법.

청구항 27

제 14 항에 있어서,

상기 금속 산화물 또는 수산화물과 칼코겐-함유 기체를 반응시킨 후, 수득되는 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 유기 용매를 이용하여 세척 및 건조하는 것을 추가 포함하는, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체

의 제조 방법.

청구항 28

금속 산화물 또는 수산화물의 매트릭스에 형성된 금속 칼코겐 화합물 입자의 도메인을 함유하는, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체는 제 14 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되는 것인, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체.

청구항 30

제 28 항에 있어서,

상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체는 하기 화학식 1로서 표시되는 것을 포함하는 것인, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체:

[화학식 1]

$M_xN_yS_z$-$M_aN_bO_c$;

상기 화학식 1에서,

M 및 N은 각각 독립적으로, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, 또는 Ir 을 포함하며,

$1 \leq x \leq 10$, $0 \leq y \leq 10$, $0 \leq z \leq 12$, $1 \leq a \leq 10$, $0 \leq b \leq 10$, $0 \leq c \leq 12$임.

청구항 31

제 28 항에 따른 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는, 전극 재료.

청구항 32

제 28 항에 따른 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는 전극 재료를 포함하는, 이차 전지.

청구항 33

제 28 항에 따른 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는 전극 재료를 포함하는, 수퍼캐패시터.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는 광촉매, 상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체 및 이의 제조 방법, 상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는 전극 재료, 이차 전지, 및 수퍼캐패시터에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 태양 에너지는 유망한 재생 가능한 에너지원 중 하나이며, 화석 연료를 대체할 수 있고 지속 가능한 에너지에 대해 증가하는 세계적 수요를 만족시킬 수 있다. 광촉매는 이러한 태양 에너지를 수확하여 H_2와 O_2 분자를 생산하여 화학 에너지원으로 전환하거나, 또는 유기 오염물을 이산화탄소와 물로 정화하는데 사용된다. 광촉매로서 가장 유망한 소재는 티타늄 산화물로 알려져 있으며 그밖의 여러가지 반도체 광촉매에 대한 많은 연구에도 불구하고, 지금까지 개발된 무기 광촉매의 대부분은 그들의 큰 밴드갭 에너지, 낮은 전자 전도도로 인해 광촉매 효과의 큰 손실을 갖는다. 티타늄 산화물의 낮은 전하 전달 특성은 Ti^{4+} 이온의 비어있는 3d 상태와 연관된 넓은 밴드갭 에너지로부터 기본적으로 기인된다. 양이온 및 음이온 도핑, 및 전도성 탄소의 혼성화 및 표면 코팅과 같은 다양한 시도들이 티타늄 산화물의 상기 결점을 회피할 수 있게 해주었다. 이러한 전략은 금속 산화물의 광촉매 활성을 개선하는 데에는 다소 성공적임에도 불구하고, 이것은 열안정성의 저하와 같은 기타 여러가지 부작용을 일으킬 수도 있다. 일반적으로, 금속 설파이드는 금속-황 결합이 금속-산소 결합 보다 더 공유결합 특성을 가지기 때문에, 대응하는 금속 산화물보다 더 작은 밴드갭 에너지 및 더 높은 전자 전도도를 갖게된다. 전도성 금속 설파이드와의 복합체 형성은 전자 전도도의 증가를 통해서 반도체성 금속 산화물의 광촉매 활성을 개선하는 효과적인 새로운 방법을 제공할 수 있다. 그러나, 반도체성 금속 산화물의 광촉매 활성을 개선하기 위한 전도성 금속 설파이드 도메인의 인 시츄(in situ) 혼입에 대해 현재까지 보고된 바는 없다.

[0003] 또한, 전 세계적인 에너지 위기가 도래하고 지구 온난화가 가속화되면서 연구자들의 많은 관심이 재생 가능한 친환경 에너지원 개발에 집중되고 있다. 유망한 재생 가능한 에너지원 가운데 하나인 이차 전지는 휴대폰 등 소형 전자 제품을 넘어 전기 자동차 등 고출력을 요구하는 장치의 전원으로 사용될 수 있도록 이차 전지의 고출력, 고용량화 방안이 최근 활발히 연구되고 있다.

[0004] 리튬 이온 전지(LIBs)는 긴 수명, 높은 에너지 밀도, 높은 워크 포텐셜(work potential) 및 탁월한 충방전 용량비(rate capability)로 인하여 전기 자동차(EV)를 위한 가장 유망한 전력원 중 하나로서 주요 관심을 받고 있으며, 나트륨 이온 전지는 리튬보다 매장량이 풍부하여 저렴한 나트륨의 장점으로 인하여 차세대에 리튬 이온 전지를 대체하는 유망한 전력원 중 하나로서 주요한 관심을 받고 있다. 비록 상용화된 리튬 이온 전지에 사용되는 탄소-기반 애노드 재료가 낮은 가격, 풍부한 존재비, 및 낮은 독성과 같은 많은 장점을 가지고 있지만, 리튬화 과정 마지막에서 0 V로 접근하는 낮은 작동 전위는 전해질의 분해 및 애노드 재료의 표면에서 리튬 금속의 수지상 성장(dendritic growth)으로부터 유래되는 심각한 안전성 문제를 발생시킨다. 대체 애노드 재료로서, 스피넬-구조의 $Li_4Ti_5O_{12}$가 Li/Li^+ 대비 1.55 V의 높은 안정적 작동 포텐셜 및 반복되는 Li^+의 삽입-추출 과정 동안 무시할 수 있을 정도의 부피 변화에 기인된 뛰어난 재현성(cyclability)으로 인하여, 많은 연구 활동의 관심을 끌었다. 리튬 티타네이트의 뛰어난 안정성 및 신뢰성은, 리튬 티타네이트를 전기 자동차(EV) 응용을 위한 가장 적합한 애노드 재료 중 하나로 만들었다. 그러나, 리튬 티타네이트의 충방전 속도 성능은 낮은 전자 및 이온 전도도에 의해서 심각하게 제한되었다. $Li_4Ti_5O_{12}$의 낮은 전하 전달 특성은 Ti^{4+} 이온의 비어있는 3d 상태와 연관된 넓은 밴드갭 에너지로부터 기본적으로 기인된다. 양이온 및 음이온 도핑, 및 전도성 탄소의 혼성화 및 표면 코팅과 같은 다양한 시도들이 리튬 티타네이트의 상기 결점을 회피할 수 있게 해주었다. 이러한 전략은 금속 산화물의 전극 활성을 개선하는 데에는 다소 성공적임에도 불구하고, 이것은 열안정성의 저하와 같은 기타 여러가지 부작용을 일으킬 수도 있다. 일반적으로, 금속 설파이드는 금속-황 결합이 금속-산소 결합 보다 더 공유결합 특성을 가지기 때문에, 대응하는 금속 산화물보다 더 작은 밴드갭 에너지 및 더 높은 전기 전도도를 갖게된다. 전도성 금속 설파이드와의 복합체 형성은 전기 전도도의 증가를 통해서 반도체성 금속 산화물의 전극 활성을 개선하는 효과적인 새로운 방법을 제공할 수 있다. 그러나, 순수 금속 산화물 도메인에서 금속 설파이드 도메인의 형성은 고체 격자 안으로의 한정된 확산성 때문에 티오우레아, 암모늄 설파이드, 소듐 설파이드, 및 원소성 황과 같은 종래의 시약들의 사용에 의해서는 성공할 수 없다. 금속 설파이드(S^{2-}) 도메인의 형성 대신에, 이러한 과정은 금속 산화물의 표면에서 설페이트(SO_4^{2-}) 종의 형성을 유도한다. 고체 격자(solid lattice)에서 금속 설파이드 입자의 효과적인 형성은 황화 수소와 같은 가스 시약을 이용함으로써 달성될 수 있다. 그러나, 황화 수소의 높은 독성은 심각한 안전성 문제를 야기할 수 있다. 대신에, 아르곤 캐리어 가스(carrier gas)와 함께 독성이 덜한 CS_2 액체는 금속 산화물-금속 설파이드 나노복합체에 대한 안전한 대량 합성 방법을 제공하기 위한 황화제로서 사용될 수 있다. 그러나, 반도체성 금속 산화물의 전기화학적 활성을 개선하기 위한 전도성 금속 설파이드 도메인의 인 시츄 혼입에 대해 현재까지 보고된 바는 없다.

[0005] 대한민국 공개 특허 제2008-0023831호에는 리튬티타늄 산화물 및 첨가제를 이용한 리튬 이차 전지용 음극 활물질이 개시되어 있으나, 첨가제가 도입된 리튬티타늄 산화물은 전기전도도 저하를 극복하지 못하여 도전재를 활용해야 하며, 그에 따라 방전용량이 낮은 단점이 여전히 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에 본원은, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는 광촉매, 상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체 및 그의 제조 방법, 상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는 전극 재료, 이차 전지, 및 수퍼캐패시터를 제공한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본원의 제 1 측면은, 금속 산화물 또는 수산화물의 매트릭스에 형성된 금속 칼코겐 화합물 입자의 도메인을 함유하는 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는, 광촉매를 제공한다.

[0009] 본원의 제 2 측면은, 금속 산화물 또는 수산화물을 칼코겐-함유 기체와 반응시키는 것을 포함하는, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법으로서, 상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체에 있어서 상기 금속 산화물의 매트릭스에 상기 금속 칼코겐 화합물 입자의 도메인이 형성되어 있는 것인, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 본원의 제 3 측면은, 금속 산화물 또는 수산화물의 매트릭스에 형성된 금속 칼코겐 화합물 입자의 도메인을 함유하는, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 제공한다.

[0011] 본원의 제 4 측면은, 상기 본원의 제 3 측면에 따른 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는, 전극 재료를 제공한다.

[0012] 본원의 제 5 측면은, 상기 본원의 제 3 측면에 따른 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는 전극 재료를 포함하는, 이차 전지를 제공한다.

[0013] 본원의 제 6 측면은, 상기 본원의 제 3 측면에 따른 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는 전극 재료를 포함하는, 수퍼캐패시터를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본원의 일 구현예에 의하면, 금속 산화물 또는 수산화물에 금속 칼코겐 화합물을 복합화함으로써 가시광선 영역에서 활성을 갖는 광촉매를 제공할 수 있다. 특히, TiO_2, ZnO, 또는 ZrO와 같이 가시광선에 대한 광촉매 활성이 거의 없거나 낮은 물질 내에 금속 칼코겐 화합물을 복합화함으로써 가시광선 영역에서 활성을 증가시켜 실제 광촉매 적용을 가능하게 한다.

[0015] 상기 본원의 일 구현예에 따른 광촉매는 도로시설물(예: 방음막, 터널, 가드레일, 반사경, 표지판, 도로조명등, 또는 신호등 등), 건축물 재료, 건축물 내벽 또는 외벽, 자동차, 유리, 거울, 모니터, 블라인드, 커튼, 또는 새시, 광기반 소자의 전극, 에어컨용 공기 필터, 정수기용 필터, 또는 수질 정화용 필터에 적용될 수 있으며, 그 외에 다양한 목적으로, 즉, 공기 정화, 수질 오염 물질 분해, 대기오염 물질 분해 등으로 제한 없이 적용될 수 있다.

[0016] 본원의 일 구현예에 의하면, 금속 산화물 또는 수산화물에 금속 칼코겐 화합물을 복합화함으로써 금속 산화물의 전기전도도를 향상시키고 이로 인해 높은 전기화학적 용량 특성을 갖는, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 제조할 수 있다. 나아가, 본원의 일 구현예에 따른 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 이용하여 리튬-공기 이차 전지, 나트륨(Na) 이차 전지, 축전지(capacitor), 초고용량 축전지(super capacitor), 광촉매 등 금속 산화물이 이용되는 모든 전기 화학적 에너지 저장 장치의 전극 성능을 개선할 수 있다.

[0017] 본원의 구현예에 따른 금속 산화물 또는 수산화물을 금속 칼코겐 화합물과 복합화하기 위한 방법은, 칼코겐-함유 액체를 기화시켜 제조된 칼코겐-함유 기체를 금속 산화물 또는 수산화물과 반응시키는 것을 포함함으로써 여

러 종류의 금속 산화물 또는 수산화물에 상응하는 금속 칼코겐 화합물을 복합화하기 위한 유용한 방법을 제공할 수 있다. 또한, 본원의 일 구현예에 따라 칼코겐-함유 기체를 금속 산화물 또는 수산화물과 반응시켜 인시츄(In situ)로 제조된 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체는, 금속 칼코겐 화합물로 복합화되지 않은 금속 산화물 또는 수산화물, 및 6 가 황 이온으로 치환된 금속 산화물 또는 수산화물에 비하여, 금속 칼코겐 화합물의 내부적 형성에 의해 전극 특성이 크게 향상되므로 보다 효과적인 금속 산화물 또는 수산화물과 금속 칼코겐 화합물의 복합화 방법을 제공할 수 있다. 따라서, 본원에 의한 금속 산화물 도메인-함유 복합체의 제조 방법은 에너지 저장 장치의 전극 성능을 개선하기 위한 보다 용이한 방법으로 이용될 수 있다. 본원의 구현예에 따른 상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체는 전극 재료, 예를 들어, 이차 전지 및 수퍼캐패시터의 전극 재료로서 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 순수(pristine) TiO_2(a)와, CS_2 액체를 이용하여 제조된 TiS_2-TiO_2 복합체(b)의 이미지이다.

도 1b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 순수 TiO_2(a)와, CS_2 액체를 이용하여 제조된 TiS_2-TiO_2 복합체(b)의 분말 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 패턴이다.

도 1c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 순수 TiO_2와, CS_2 액체를 이용하여 제조된 TiS_2-TiO_2 복합체에 의해 분해된 메틸렌 블루 염료 용액의 UV-vis 스펙트럼이다.

도 1d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 순수 TiO_2와, CS_2 액체를 이용하여 제조된 TiS_2-TiO_2 복합체에 의해 분해된 메틸렌 블루 염료 용액의 상대적 농도 비 그래프이다.

도 2a는, 본원의 일 구현예에 있어서, 금속 산화물 또는 수산화물에 금속 칼코겐 화합물을 복합화하기 위한 장치의 모식도이다.

도 2b는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 분말 X-선 회절(XRD) 스펙트럼이다.

도 2c는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 이미지이다.

도 2d는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 UV-Vis 흡수 스펙트럼이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 황 함량 대 사용된 CS_2 반응물의 부피의 플롯이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$(a), SLOT1(b), SLOT2(c), SLOT3(d), 및 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체(e)의 FE-SEM 이미지이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$ 및 $Li_xTi_yS_2Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체(a), SLOT1(b), SLOT2(c), SLOT3(d)의 질소 흡착 등온선 그래프이다.

도 6a는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 마이크로 라만 스펙트럼이다.

도 6b는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 2차원 공간 분해 마이크로 라만 이미지이다.

도 6c는, 본원의 일 실시예에 있어서, $0.13Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 투과전자현미경(TEM) 이미지 및 선택적 영역 회절패턴(SAED) 그래프(삽입도)이다.

도 6d는, 본원의 일 실시예에 있어서, $0.13Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 고분해능 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지이다.

도 6e는, 본원의 일 실시예에 있어서, $0.13Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 에너지 분포 X-선 스펙트럼(EDS)의 이미지이다.

도 6f는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 모식도이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, SLOT1(a), SLOT2(b), SLOT3(c), 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$(d), 기준 $Li_xTi_yS_2$(e), 루타일 TiO_2(f), 아나타제 TiO_2(g), Ti_2O_3(h), 및 TiO 의 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 나노복합체(i)에 대한 Ti K-엣지 XANES 스펙트럼이다.

도 8a는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 X-선 흡수 미세구조(EXAFS) 스펙트럼이다.

도 8b는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 Fourier 변환(FT) 스펙트럼이다.

도 8c는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 X-선 광전자 스펙트럼(XPS) 그래프이다.

도 8d는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 Fourier 변환 적외선 스펙트럼(FT-IR)이다.

도 9a는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 3 회째 리튬 이온 용량 대 전압 그래프이다.

도 9b는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 1 C 속도에서의 충방전 주기(사이클) 대 리튬 이온 용량 그래프이다.

도 9c는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 다양한 C 속도에서의 충방전 주기 대 리튬 이온 용량 그래프이다.

도 9d는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 전기 임피던스 스펙트럼이다.

도 9e는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 0 내지 1 kohm 영역의 확대 스펙트럼이다.

도 9f는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체를 전극 재료로서 포함하는 리튬 이차전지의 회로도이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 30 mA/g 전류 밀도에서의 충방전 주기 대 나트륨 이온 용량 그래프이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, $Li_xTi_yS_2$/$Li_4Ti_5O_{12}$=0.13/1 몰랄 비율에서, $0.13Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2Li_4Ti_5O_{12}$의 SLOT3 복합체(a) 및 $Li_xTi_yS_2$ 및 $Li_4Ti_5O_{12}$(b)의 물리적 혼합물의 방전(폐쇄고리) 및 충전(개방고리) 용량의 플롯이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, 티오우레아를 이용하여 제조된 황-도핑 $Li_4Ti_5O_{12}$에 대한 방전(폐쇄고리) 및 충전(개방고리) 용량의 플롯이다.

도 13은, 본원의 일 실시예에 있어서, CS_2 액체와 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 방전(폐쇄고리) 및 충전(개방고리) 용량의 플롯이다.

도 14는, 본원의 일 실시예에 있어서, 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$(실선), SLOT1(점-실선), SLOT2(점-점-실선) 및 SLOT3(점선)의 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체, 및 기준 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$(파선)의 워버그 영역(Warburg region)에서 각 주파수(angular frequency)의 역수 제곱근의 함수로서 임피던스의 실수 부분의 플롯이다.

도 15a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 순수 $CsTi_2NbO_7$(a)와, CS_2 액체를 이용하여 제조된 $Cs_{0.34}NbS_2$-$CsTi_2NbO_7$ 복합체(b)의 이미지이다.

도 15b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 순수 $CsTi_2NbO_7$(a)와, CS_2 액체를 이용하여 제조된 $Cs_{0.34}NbS_2$-

$CsTi_2NbO_7$ 복합체(b)의 분말 X-선 회절 패턴이다.

도 15c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 순수 $CsTi_2NbO_7$(a)와, CS_2 액체를 이용하여 제조된 $Cs_{0.34}NbS_2$-$CsTi_2NbO_7$ 복합체(b)의 순환 전압 전류법(cyclic voltammetry, CV) 커브이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0023] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0024] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0025] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0026] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0028] 이하, 본원의 구현예들을 상세히 설명하였으나, 본원은 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 제 1 측면은, 금속 산화물 또는 수산화물의 매트릭스에 형성된 금속 칼코겐 화합물 입자의 도메인을 함유하는 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는, 광촉매를 제공한다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 가시광선을 포함하는 빛에 대하여 활성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 도로시설물에 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 도로시설물은 방음막, 터널, 가드레일, 반사경, 표지판, 도로조명등, 또는 신호등을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 건축물 재료, 건축물 내벽 또는 외벽, 자동차, 유리, 거울, 모니터, 블라인드, 커튼, 또는 새시에 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 광기반 소자의 전극, 에어컨용 공기 필터, 정수기용 필터, 또는 수질 정화용 필터에 적용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복합체는 금속 산화물 또는 수산화물을 칼코겐-함유 기체와 반응시키는 것을 포함하는 공정에 의하여 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 또는 수산화물은 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si,

Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Ir, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물 또는 수산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 칼코겐-함유 기체는, CS_2, H_2S, SO_2, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 기체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 또는 수산화물은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Nb, Mo, Zr, Sb, La, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물 또는 수산화물을 포함하고, 상기 금속 칼코겐 화합물은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Nb, Mo, Zr, Sb, La, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 칼코겐화 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복합체는 하기 화학식 1로서 표시되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0041] [화학식 1]

[0042] $M_xN_yS_z$-$M_aN_bO_c$;

[0043] 상기 화학식 1에서, M 및 N은 각각 독립적으로, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, 또는 Ir 을 포함하며, $1 \leq x \leq 10$, $0 \leq y \leq 10$, $0 \leq z \leq 12$, $1 \leq a \leq 10$, $0 \leq b \leq 10$, $0 \leq c \leq 12$임.

[0044] 본원의 구현예에 의하면, 금속 산화물 또는 수산화물에 금속 칼코겐 화합물을 복합화함으로써 가시광선 영역에서 활성을 갖는 광촉매를 제공할 수 있다. 특히, TiO_2, ZnO 또는 ZrO와 같이 가시광선에 대한 광촉매 활성이 거의 없거나 낮은 물질 내에 금속 칼코겐 화합물을 복합화함으로써 가시광선 영역에서 활성을 증가시켜 실제 광촉매 적용을 가능하게 한다.

[0045] 본원의 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 또는 수산화물을 칼코겐-함유 기체와 반응시키는 것을 포함하는 공정은, 상기 금속 산화물 또는 수산화물을 상기 칼코겐-함유 기체와 반응시킨 후 소결하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0046] 본원의 구현예에 따른 상기 광촉매는 에너지, 환경 측면에서는 대표적인 미래기술 중의 하나로 볼 수 있으며, 적용 분야는 대부분 환경에 관련되어 있으며, 우리 일상생활에 밀접한 영역도 많다. 지구의 대기 및 수질 오염에 대해 특별한 에너지를 가하지 않고 빛만으로 오염물질을 분해시킬 수 있기 때문에, 유해 유기물의 광분해와 대기 오염물질의 광산화, 환원, 각종 병원균의 내성 증가로 위협받고 있는 위생문제에서도 광촉매의 살균 및 항균 작용이 문제를 간단히 해결해 줄 수 있어서 여러 분야에서 응용될 수 있다.

[0047] 또한 본원의 구현예에 따른 상기 광촉매는 물을 광분해시켜 수소와 산소를 생산함으로써 차세대 에너지와 환경문제를 동시에 해결할 수 있다는 점에서 많은 주목을 받고 있는 물 광분해 분야에도 응용될 수 있다. 기타 다양한 분야에서 획기적인 수요 증대를 가져올 것으로 예상된다. 예를 들어, 환경 분야에서 제거가 힘들었던 VOCs, NOx, SOx, 미세먼지 등에 광촉매의 제거 효율이 높아 공기청정기에 광촉매를 이용을 많이 할 수 있다. 수질 분야에서는 상기 광촉매가 물속의 유기물, 계면활성제 등을 분해할 수 있어 하수도 및 정수기등 에 적용될 수 있다.

[0048] 실내외 건축물에 광촉매가 적용될 수 있으며, 특히 실내의 경우새집에서 나타나는 VOCs 및 실내공기 오염을 광촉매 코팅으로 제거할 수 있다. 실외는 광촉매의 친수성 및 자정작용을 이용하여 항상 깨끗한 건물을 유지할 수 있다. 또한 광촉매를 이용한 블라인드, 커튼, 새시 등 건축물 및 실내용으로 응용제품에 적용될 수 있다.

[0049] 또한, 에어컨, 공기정화기, 냉장고, 전자렌지 등등 광촉매의 적용이 많다. 에어컨의 경우 기존의 필터에 광촉매의 적용으로 공기정화기능에 성능향상이 있고 냉장고의 경우 음식물 보존기간을 늘릴 수 있다. 또한 가전제품의 외부에 광촉매를 코팅하면 깨끗하고 청결한 제품을 만들 수 있다.

[0050] 광촉매를 농업용 비닐하우스에 적용하면 비닐하우스 천정에 물방울을 방지하여 농작물의 용도에 맞추어 비닐하우스 내부 및 외부에 적용이 가능하다. 또한 공기로 전염되는 농작물 전염병에도 광촉매의 항균력을 이용하여 막을 수 있다. 또한 광촉매를 토양 살균제나 살충제 등으로 응용하면 토양의 균이나 해충을 제거 할 수 있다.

[0051] 방음막, 터널, 가드레일, 반사경, 표지판, 도로조명등, 신호 등등 도로주변에는많은 먼지와 자동차 매연으로 인

한 오염으로 정기적인 청소나 파손 등이 우려된다. 그러나 광촉매를 적용한 제품의 경우 자정작용과 초 친수성으로 인해 깨끗한 외관을 유지시켜 줄 수 있고 자동차로 인한 환경오염을 줄일 수 있다.

[0053] 본원의 제 2 측면은, 금속 산화물 또는 수산화물을 칼코겐-함유 기체와 반응시키는 것을 포함하는, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법으로서, 상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체에 있어서 상기 금속 산화물의 매트릭스에 상기 금속 칼코겐 화합물 입자의 도메인이 형성되어 있는 것인, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 또는 수산화물은, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Ir, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물 또는 수산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 또는 수산화물은, 두 종류 이상의 상이한 금속을 함유하는 복합 금속 산화물 또는 수산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복합 금속 산화물 또는 수산화물은, 제 1 금속 산화물 및 제 2 금속 함유-염을 혼합한 후 소결하여 수득된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 복합 금속 산화물 또는 수산화물은, 티타늄 산화물 및 리튬-함유 염을 화학양론적으로 혼합하여 소결하는 것을 포함하는 고상 합성법에 의하여 수득될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속 산화물은, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Ir, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 금속-함유 염은, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Ir, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 염을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 염은, 탄산염, 질산염, 황산염, 아세트산염, 인산염, 또는 할라이드염을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복합 금속 산화물 또는 수산화물은 리튬 티타늄 옥사이드를 포함할 수 있으며, 상기 리튬 티타늄 옥사이드는 스피넬 구조를 가지는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복합 금속 산화물 또는 수산화물을 수득하기 위하여, 상기 제 1 금속 산화물 및 상기 제 2 금속 함유-염을 혼합한 후 수행되는 소결은, 약 200℃ 내지 약 1,300℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 소결은 약 200℃ 내지 약 1,300℃, 약 200℃ 내지 약 1,200℃, 약 200℃ 내지 약 1,100℃, 약 200℃ 내지 약 1,000℃, 약 200℃ 내지 약 900℃, 약 200℃ 내지 약 800℃, 약 200℃ 내지 약 700℃, 약 200℃ 내지 약 600℃, 약 200℃ 내지 약 500℃, 약 200℃ 내지 약 400℃, 약 200℃ 내지 약 300℃, 약 300℃ 내지 약 1,300℃, 약 400℃ 내지 약 1,300℃, 약 500℃ 내지 약 1,300℃, 약 600℃ 내지 약 1,300℃, 약 700℃ 내지 약 1,300℃, 약 800℃ 내지 약 1,300℃, 약 900℃ 내지 약 1,300℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,300℃, 약 1,100℃ 내지 약 1,300℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,300℃, 약 700℃ 내지 약 900℃, 또는 약 400℃ 내지 약 600℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소결은 질소, 아르곤, 수소, 산소, 또는 공기를 포함하는 적정 대기 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소결은 1 회 이상 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 칼코겐 화합물은, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Ir, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 칼코겐 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복합 칼코겐 화합물은, 두 종류 이상의 상이한 금속을 함유하는 복합 금속 칼코겐 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복합 금속 칼코겐 화합물은, 상기 복합 금속 산화물의 칼코겐-함유 기체 하에서의 소결법에 의하여 수득된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 복합 금속 칼코겐 화합물은 리튬 티타늄 황화물일 수 있으며, 상기 리튬 티타늄 황화물은 리튬 티타늄 산화물의 칼코겐-함유 기체 하에서의 소결법에 의하여 수득될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 칼코겐-함유 기체는, CS_2, H_2S, SO_2, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 기체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 칼코겐-함유 기체는, 칼코겐-함유 액체를 기화시켜 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체의 제조 방법은, 상기 금속 산화물 또는 수산화물을 상기 칼코겐-함유 기체를 흘려주며 소결하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 또는 수산화물을 상기 칼코겐-함유 기체를 흘려주며 소결하는 것은 약 200℃ 내지 약 1,300℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 소결은 약 200℃ 내지 약 1,300℃, 약 200℃ 내지 약 1,200℃, 약 200℃ 내지 약 1,100℃, 약 200℃ 내지 약 1,000℃, 약 200℃ 내지 약 900℃, 약 200℃ 내지 약 800℃, 약 200℃ 내지 약 700℃, 약 200℃ 내지 약 600℃, 약 200℃ 내지 약 500℃, 약 200℃ 내지 약 400℃, 약 200℃ 내지 약 300℃, 약 300℃ 내지 약 1,300℃, 약 400℃ 내지 약 1,300℃, 약 500℃ 내지 약 1,300℃, 약 600℃ 내지 약 1,300℃, 약 700℃ 내지 약 1,300℃, 약 800℃ 내지 약 1,300℃, 약 900℃ 내지 약 1,300℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,300℃, 약 1,100℃ 내지 약 1,300℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,300℃, 약 700℃ 내지 약 900℃, 또는 약 400℃ 내지 약 600℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 또는 수산화물을 칼코겐-함유 기체와 반응시키는 것은, 불활성 대기 하의 고온에서 상기 칼코겐-함유 액체를 기화시키는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 불활성 대기는 질소 또는 아르곤을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0072] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 칼코겐에 의하여 치환된 금속 산화물 또는 수산화물의 제조 방법은, 상기 금속 산화물 또는 수산화물과 칼코겐-함유 기체를 반응시킨 후, 수득되는 칼코겐-치환 금속 산화물 또는 수산화물을 유기 용매를 이용하여 세척 및 건조하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0073] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 용매는 당업계에 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 이용될 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 용매는 헥세인, 아세톤, 벤젠, 메탄올, 에탄올, 사염화탄소, 톨루엔, 메틸렌 클로라이드, 다이메틸포름아마이드, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0074] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 또는 수산화물과 칼코겐-함유 기체를 반응시킨 후, 수득되는 칼코겐-치환 금속 산화물 또는 수산화물을 유기 용매를 이용하여 세척 및 건조함으로써 상기 반응에 대한 미반응 화합물 및 부반응 생성물을 제거할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0076] 본원의 제 3 측면은, 금속 산화물 또는 수산화물의 매트릭스에 형성된 금속 칼코겐 화합물 입자의 도메인을 함유하는, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 제공한다.

[0077] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 칼코겐 도메인-함유 복합체는 상기 본원의 제 2 측면에 따른 방법에 의해 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0078] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 본원의 제 2 측면에 따른 상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체는 하기 화학식 1로서 표시되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0079] [화학식 1]

[0080] $M_xN_yS_z$-$M_aN_bO_c$;

[0081] 상기 화학식 1에서, M 및 N은 각각 독립적으로, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, 또는 Ir을 포함하며, $1 \leq x \leq 10$, $0 \leq y \leq 10$, $0 \leq z \leq 12$, $1 \leq a \leq 10$, $0 \leq b \leq 10$, $0 \leq c \leq 12$임.

[0082] 본원의 제 3 측면은 본원의 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0084] 본원의 제 4 측면은, 상기 본원의 제 3 측면에 따른 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는, 전극 재료를 제공한다.

[0085] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체는 금속 산화물의 매트릭스에 형성된 금속 칼코겐 화합물 입자의 도메인을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0086] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는 전극 재료는, 금속 산화물이 금속 칼코겐 화합물과 복합화됨으로써 전기화학적 특성이 크게 개선되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0087] 본원의 제 4 측면은 본원의 제 3 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 3 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 4 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0089] 본원의 제 5 측면은, 상기 본원의 제 3 측면에 따른, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는 전극 재료를 포함하는, 이차 전지를 제공한다.

[0090] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이차 전지는 본원의 제 3 측면에 따른 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는, 전극 재료를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0091] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이차 전지는 리튬 이온 전지, 나트륨 이온 전지, 다가 이온 전지 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0092] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체는 금속 산화물의 매트릭스에 형성된 금속 칼코겐 화합물 입자의 도메인을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0093] 본원의 제 5 측면은 본원의 제 3 측면 및 제 4 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 3 측면 및 제 4 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 5 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0095] 본원의 제 6 측면은, 상기 본원의 제 3 측면에 따른, 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체를 포함하는 전극 재료를 포함하는, 수퍼캐패시터를 제공한다.

[0096] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 칼코겐 화합물 도메인-함유 복합체는 금속 산화물의 매트릭스에 형성된 금속 칼코겐 화합물 입자의 도메인을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0097] 본원의 제 6 측면은 본원의 제 3 측면 및 제 4 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 3 측면 및 제 4 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 6 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0099] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0101] **[실시예]**

[0102] **합성**

[0103] 순수(pristine) $Li_4Ti_5O_{12}$은 36 시간 동안 간헐적인 분쇄를 이용하여 주변 대기 하에서 850℃ 에서 Li_2CO_3 와 TiO_2의 화학량론적 혼합물을 하소(calcination)하는 것에 의해 제조되었다. $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체는 450℃에서 80 분 동안 CS_2 흐름에서 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$의 하소(calcination)에 의하여 인 시츄(in situ) 합성되었다. 상기 CS_2 흐름은 6 mL·min^{-1}의 유속을 갖는 캐리어 가스로서 아르곤과 CS_2 액체로 채워진 버블러를 사용하여 형성되었다. $Li_4Ti_5O_{12}$의 전기화학적 성능에 대한 금속 설파이드의 농도의 영향을 조사하기 위하여, CS_2 액체의 여러 부피(0.2, 0.4, 0.6, 및 0.8 mL)가 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$(1 g)에 적용되었다. 재료가 도가니(crucible)의 사용 없이 쿼츠 튜브(458 mL의 총 부피)에 로딩되었다. CS_2과 $Li_4Ti_5O_{12}$의 반응 후, 생성된 분말 물질은 헥산 및 아세톤으로 세척되었고, 이어서 12 시간 동안 50℃ 대류 오븐에서 건조 되었다. 기준으로서, $Li_xTi_yS_2$ 재료는 1.6 M n-부틸 리튬(0.7 mL)을 사용하여 TiS_2(1 g)의 소프트-화학적 리튬화에 의하여 합성되었다. 추가적으로, 이전에 보고된 것과 같이, 다른 황-도핑 $Li_4Ti_5O_{12}$은 2 시간 동안 400℃ 에서 티오우레아(2 g)와 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$(1 g)의 혼합물의 하소에 의해 제조되었다. TiS_2-TiO_2 복합체는 450℃에서 80 분 동안 CS_2 흐름에서 순수 TiO_2의 하소(calcination)에 의하여 인 시츄 합성되었다. 상기 CS_2 흐름은 6 mL·min^{-1}의 유속을 갖는 캐리어 가스로서 아르곤과 CS_2 액체로 채워진 버블러를 사용하여 형성되었다.

[0105] **특성 분석**

[0106] 상기 재료의 결정 구조는 XRD로 확인되었다. 상기 재료의 화학 조성은 CHNS 원소 분석으로 조사되었다. $Li_4Ti_5O_{12}$ 및 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체, 및 기준 $Li_xTi_yS_2$의 확산 반사 UV-vis 스펙트럼은 기준으로서 $BaSO_4$를 이용하여 Sinco S-4100 분광기로 수득되었다. 본원의 재료의 결정 모양은 FE-SEM 분석으로 확인되었다. 상기 재료의 표면적을 확인하기 위하여, N_2 흡-탈착 등온선이 진공 하에서 3 시간 동안 150℃에서 샘플의 탈기 후, 77K에서 부피 측정으로 측정되었다. 마이크로-라만 스펙트럼은 Horiba Jobin-Yvon Rabram Aramis 분광기로 기록되었다. 아르곤 이온 레이저의 514.5 nm 라인이 여기 소스(excitation source)로서 사용되었다. 본원의 재료의 결정 모양 및 국부 원자 배열은 TEM/HR-TEM 분석으로 각각 조사되었다. 본원의 복합체의 원소 분포는 원소 맵핑(elemental mapping)/STEM-HAADF 및 분산 분광(dispersive spectroscopy, EDS) 분석에 의하여 조사되었다. Ti K-엣지 XANES/EXAFS 분석은 한국의 포항 가속기 연구소(PAL)에서 빔 라인(beam line) 10 C에 설치된 EXAFS 장비로 확인되었다. XANES 실험은 가스-이온화 검출기를 사용하여 투과 모드로 상온에서 수행되었다. Ti K-엣지 스펙트럼의 에너지는 Ti 금속 호일의 스펙트럼을 동시에 측정하는 것에 의해 기준되었다. 실험 스펙트럼에 대한 데이터 분석은 이전에 보고된 표준 방법에 의하여 시행되었다. XPS 데이터는 PHI 5100 Perkin-Elmer 분광기로 기록되었다. 본원의 재료의 화학적 결합 특성은 FT-IR 분광기로 확인되었다.

[0108] **광촉매 활성 측정**

[0109] 순수 TiO_2와 TiS_2-TiO_2의 광촉매 활성을 가시광 하에서 메틸렌 블루 염료 분자가 분해되는 정도를 통하여 평가하였다. 50 mM 메틸렌 블루 염료 용액에 각 광촉매 분말을 1 g/L의 농도로 분산시켰다. 이 혼탁액을 암실에서 30 분 동안 교반한 후, 광 세기는 1 SUN 이고 420 nm 컷 오프 필터가 장착된 Xe 램프 앞에서 혼탁액을 교반하였다. 암실에서 교반한 직후와 빛을 조사한지 4 시간 30 분 후 혼탁액을 수집하여 광촉매 분말은 필터로 거른 뒤, UV-vis 분광광도계로 메틸렌 블루 염료의 농도 변화를 측정하였다.

[0111] 황화제로서 사용하는 CS_2을 이용하는 본원의 방법의 범용적 적용이 TiO_2와 같은 광촉매 소재의 활성에 대하여 시험되었다. 도 1a 및 도 1b에 나타낸 것과 같이 CS_2과의 반응은 TiO_2의 XRD 패턴에서 어떠한 변형도 유발시키지 않지만, 순수 재료의 백색 색상을 검게 변화시키며, 이것은 전도성 금속 설파이드 도메인의 형성을 강하게 나타낸다. 도 1c 및 도 1d에 나타낸 것과 같이 메틸렌 블루의 분해 실험은 순수 TiO_2에 비하여 TiS_2-TiO_2 복합체의

광촉매 활성의 분명한 증가를 나타낸다. 이러한 결과는, 반도체성 금속 산화물의 광촉매 성능을 향상시키기 위한 본원의 황화 방법의 범용적 적용가능성을 나타낸다.

[0113] **리튬 이온에 대한 전기화학적 특성 측정**

[0114] 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체, 및 기준 $Li_xTi_yS_2$의 전극 기능성이 정전류 충전-방전 사이클의 측정에 의하여 측정되었다. 복합체 전극은 N-메틸-2 피롤리딘(N-methyl-2-pyrrolidene) 중 Super P(10 wt%) 및 폴리비닐리딘 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)(10 wt%)를 함유하는 활성 재료(80 wt%)를 완전히 혼합한 뒤 구리 호일 상에 상기 수득된 슬러리를 증착시킴으로서 제조되었다. 구리 호일 상에 증착된 상기 활성 재료는 12 시간 동안 120℃ 진공 오븐에서 건조되었다. 전기화학적 사이클링 테스트는, 건조 박스에서 조립된, 에틸렌 카르보네이트(ethylene carbonate, EC): 디에틸 카르보네이트(diethyl carbonate)(50:50 in vol%)(97 vol%) 중 Li/1 M $LiPF_6$ 및 플루오에틸렌 카르보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)(3 vol%)/활성 재료의 셀을 이용하여 수행되었다. 모든 실험은 여러 전류 밀도에서 1.0 내지 3.0 V의 전압 범위에서 Maccor 멀티채널 정전류/전위가변기(Maccor multichannel galvanostat/potentiostat)로 정전류 모드에서 실시되었다. EIS 데이터는 100 kHz 내지 10 mHz의 주파수 범위를 이용하여 IVIUM 임피던스 분석기를 사용하여 측정되었다. 개방 회로 전위에서 10 mV의 진폭을 가진 사인파(sine wave)가 적용되었다.

[0116] **나트륨 이온에 대한 전기화학적 특성 측정**

[0117] 복합체 전극은 N-메틸-2 피롤리딘(N-methyl-2-pyrrolidene) 중 Super P(10 wt%) 및 폴리비닐리딘 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)(10 wt%)를 함유하는 활성 재료(80 wt%)를 완전히 혼합한 뒤 구리 호일 상에 상기 수득된 슬러리를 증착시킴으로서 제조되었다. 구리 호일 상에 증착된 상기 활성 재료는 12 시간 동안 120℃ 진공 오븐에서 건조되었다. 전기화학적 사이클링 테스트는, 건조 박스에서 조립된, 에틸렌 카르보네이트(ethylene carbonate, EC): 프로필렌 카르보네이트(propylene carbonate)(50:50 in vol%) 중 Na/1 M $NaClO_4$ 재료의 셀을 이용하여 수행되었다. 모든 실험은 30 mA/g 전류 밀도에서 1.0 내지 3.0 V의 전압 범위에서 Maccor 멀티채널 정전류/전위가변기(Maccor multichannel galvanostat/potentiostat)로 정전류 모드에서 실시되었다.

[0119] **분말 X-선 회절(XRD) 및 원소 분석**

[0120] $Li_xTi_yS_2Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 결정 구조는 분말 XRD 분석에 의해 검사되었다. 도 2b에 나타낸 바와 같이, 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$는 *a* 8.36 Å의 격자 파라미터를 갖는 큐빅 스피넬 구조의 잘-형성된 XRD 패턴을 나타낸다. 기준 $Li_xTi_yS_2$는 TiS_2의 층간(interlayer)에 층간삽입된 리튬 이온의 불균일 분포에 기인될 수 있는 상이한 리튬 함량(각각, PDF#37-0939 및 PDF#40-1093)을 가지는 $Li_{0.33}TiS_2$ 및 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$의 두 가지 종류의 층간삽입 상(phase)인 브래그 반사(Bragg reflections)를 나타낸다. 상기 복합체는 혼합된 금속 산화물-금속 설파이드 복합체의 형성을 나타내는 큐빅 스피넬 $Li_4Ti_5O_{12}$ 및 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 상에 대응하는 XRD 피크를 나타내었다. CS_2 액체의 사용량을 증가시킴에 따라 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$와 연관된 XRD 피크는 더 강하게 나타났다. 최소 좌승법 피팅 분석에 따라, 상기 복합체에 존재하는 $Li_4Ti_5O_{12}$ 성분의 격자 파라미터는, SLTO1, SLTO2, 및 SLTO3에 대하여 각각 8.36, 8.35, 및 8.35 Å로 결정되었으며, 이것은 CS_2과 반응시켰을 때 격자 파라미터에 무시할 수 있을 정도의 변화를 나타내는 것이다. 산소보다 더 큰 황의 크기를 고려하면, 격자 부피의 관찰된 작은 변화는 큐빅 스피넬 $Li_4Ti_5O_{12}$ 격자 내에서 황에 의한 산소의 치환이 없음을 강력하게 시사하였다. 본원의 XRD 결과는 CS_2 흐름에서의 하소(calcination)가 황-치환된 금속 산화물보다 혼합된 금속 설파이드-금속 산화물 복합체 형성에 매우 효과적이었다는 것을 명확하게 보여주었다. 상기 복합체 재료의 화학적 조성은 원소(CHNS) 분석에 의해 확인되었다. $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 황 함량은 SLTO1, SLTO2, 및 SLTO3에 대해 각각 0.40, 0.67, 및 1.76 wt%로 추정되었다. 이 결과에 기초하여, 도 3에 나타낸 바와 같이, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 조성이 SLTO1, SLTO2, 및 SLTO3 각각에 대해 0.03 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2Li_4Ti_5O_{12}$, 0.05 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2Li_4Ti_5O_{12}$, 및 0.13

$Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2Li_4Ti_5O_{12}$로 나타났으며, 이것은 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 함량의 점진적인 증가를 확인하는 것이다.

[0122] **광이미지 및 확산 반사 UV-Vis 분광 분석**

[0123] 도 2c에 나타낸 바와 같이, CS_2과 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$ 반응은 백색으로부터 어두운 회색으로 뚜렷한 색상 변화를 유도하였으며, 이것은 전기 전도도의 증가 및 증가된 가시광선의 흡수를 나타낸다. CS_2의 사용량이 증가할수록, 수득된 복합체의 색상이 더 어두워 지며, 이것은 세슘 반응량의 변화를 통하여 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$의 복합체 및 광학 특성의 효과적인 조절을 나타낸다. $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$의 전자 구조 및 광학 특성의 변화는 확산 반사 UV-vis 분광을 통하여 관찰되었다. 도 2d에 나타낸 바와 같이, 순수(pristine) $Li_4Ti_5O_{12}$ 재료는 355 nm 주변에서 뚜렷한 흡수 엣지를 보여주며, 이것은 3.5 eV의 밴드갭 에너지를 갖는 반도체성 성질을 나타낸다. 반대로, 기준 $Li_xTi_yS_2$에 대해서는 뚜렷한 흡수 엣지를 볼 수 없었으며, 이것은 금속 설파이드의 금속성 성질을 명백하게 증명하는 것이다. 좀 더 자세한 조사는 상기 복합체 형성이, CS_2과의 반응에 따라 흡수 엣지의 위치에서 주목할 만한 변화가 유도되지 않았으며, 이것은 반응 시 리튬 티타네이트의 밴드갭 에너지의 무시할 수 있을만한 변화를 나타낸다. 이것은 $Li_xTi_yS_2$와의 복합체 형성에 따라 $Li_4Ti_5O_{12}$ 성분의 격자 파라미터의 유의적인 변화가 없음을 나타내는 것과 일치한다. CS_2 반응물 양이 증가 함에 따라, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$의 가시광선 흡수가 더 강해지며, 이것은 금속성 금속 설파이드 상(phase)의 함량의 증가를 확인한다. 이러한 관찰은 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 함량에 따른 본 실시예의 재료의 색상 변화와 잘 일치한다.

[0125] **전계방출-주사전자현미경(FE-SEM) 및 질소 흡착-탈착 등온 분석**

[0126] 상기 복합체의 결정 모양은, 도 4에 나타낸 바와 같이 FE-SEM을 이용하여 관찰되었다. 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$ 재료는 1 ㎛ 이하의 평균 크기를 갖는 불규칙한 다면체 결정모양을 나타낸다. SLT01, SLT02, 및 SLT03의 상기 복합체 모두는 CS_2 과의 반응에 따라 어떤 이차적인 구조의 형성 없이 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$의 본래의 결정 모양을 유지하였으며, 이것은 결정 형태의 의미있는 변화가 없음을 나타낸다. 이러한 관찰은 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 및 $Li_4Ti_5O_{12}$ 도메인들 사이에서 표면 코팅 대신에 CS_2과의 반응에 따라 효과적인 복합체 형성을 강조한다.

[0127] $Li_4Ti_5O_{12}$ 및 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 표면적 및 다공성은, 도 5에 나타낸 바와 같이, 질소 흡-탈착 등온 분석에 의해 관찰되었다. $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 함량에 관계없이, 본 실시예의 모든 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체는 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$ (3 m^2g^{-1} 이하)의 표면 면적과 거의 일치하는 23 m^2g^{-1} 이하의 표면 면적을 가진다. 이것은 순수 리튬 티타네이트의 표면적 및 표면 구조에 대한 상기 복합체 형성의 무시할 수 있을 정도의 영향을 명확히 입증한다.

[0129] **마이크로-라만 분광 및 투과전자현미경(TEM) 분석**

[0130] $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 화학 결합 성질은 마이크로-라만 분광으로 연구되었다. 도 6a에 나타낸 것과 같이, $Li_xTi_yS_2$ 기준에 대해 225 cm^{-1} 및 335 cm^{-1} 에서 두 개의 강한 라만 특징이 나타난 반면, 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$ 재료는 99, 235, 430, 및 675 cm^{-1}에서 큐빅 스피넬 리튬 티타네이트의 전형적인 라만 신호를 나타냈다. SLT01 및 SLT02 복합체 내의 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 상(phase)의 적은 함량으로 인해 이러한 비주요(minor) 상의 라만 신호가 관찰되지 않는다. 그러나, 높은 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 함량을 갖는 SLT03 재료는 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 상의 A_{1g} 모드에 대응하는 335 cm^{-1}에서의 뚜렷한 라만 특징을 나타내며, 이것은 리튬 티타네이트 매트릭스 내로 금속 설파이드 도메인의 성공적인 혼입을 강조한다. SLT03 복합체의 매트릭스 내의 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 도메인의 공간적 분포는, 335 cm^{-1} 및 235 cm^{-1}, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$와 $Li_4Ti_5O_{12}$ 상의 두 주요 피크들의 상대적인 비율, 즉 I_{335}/I_{235}을 기술하는 것에 의해 조사되었다. 도 6b에서 분명하게 알 수 있는 바와 같이, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 도메인은 호스트 $Li_4Ti_5O_{12}$ 매트릭스 내에 혼입되어

있다. 이것은 CS_2과의 반응에 의한 $Li_4Ti_5O_{12}$ 매트릭스 내의 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 도메인의 성공적인 인 시츄 형성에 대한 강력한 증거로서 간주될 수 있다. 모든 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체가 1200 내지 1600 cm^{-1}에서 탄소-연관된 어떠한 라만 특징을 나타내지 않으며, 이것은 이러한 재료들 안에서 탄소 종의 부재를 나타내는 것임이 주목된다. 이러한 발견은 CS_2과의 반응 후, $Li_4Ti_5O_{12}$ 의 색상 변화 및 $Li_4Ti_5O_{12}$ 의 향상된 전기 전도성이, 탄소 종의 혼입이 아니라, 전도성 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$의 형성에 기인한다는 것을 확인한다.

[0131] $Li_4Ti_5O_{12}$ 매트릭스 내의 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 도메인의 형성이 높은 설파이드 함량을 갖는 SLTO3 재료에 대한 TEM 분석에 의하여 추가로 증명되었다. 도 6c에 나타낸 바와 같이, 상기 SLTO3 재료는 큐빅 스피넬 $Li_4Ti_5O_{12}$ 구조의 {044} 면에 대응하는 전형적인 헥사고날의 선택 영역 전자 회절(selected area electron diffraction, SAED)을 나타낸다. 도 6d의 고해상도-투과전자현미경(HR-TEM) 이미지로부터 (001) 면의 격자 줄무늬(fringe) 관찰에 의하여 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 도메인의 혼입이 명확하게 확인되었다. 또한 주사 투과 전자 현미경-고각도 환형 암시야(STEM-HAADF) 이미지로부터의 원소 지도(elemental maps)는, 상기 $SLTO_3$ 복합체에 대해 황, 티타늄 및 산소의 균일한 분포를 명백하게 나타내며, 이것은 도 6e 및 도 6f에 나타낸 바와 같이 $Li_4Ti_5O_{12}$ 매트릭스 내의 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 도메인의 포함을 강하게 증명한다.

[0133] **Ti K-엣지 X-선 주변 엣지 구조(X-Ray Near Edge Structure, XANES)/확장된 X-선 흡수 미세 구조(X-Ray Absorption Fine Structure , EXAFS) 분석**

[0134] $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 산화 상태 및 국부 대칭성(local symmetry)은, 도 7에서 나타낸 바와 같이, Ti K-엣지 XANES 분석을 통하여 확인되었다. 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$ 뿐만 아니라 상기 모든 복합체는 아나타제(anatase)- 및 루틸(rutile)- 타입 TiO_2의 4 가의 기준과 거의 동일한 엣지 에너지를 나타내며, 이것은 이러한 재료들에서 4가의 Ti^{4+} 산화 상태를 확인한다. 프리-엣지(pre-edge) 영역에서, 조사된 모든 재료는 1s 3d 전이로서 할당되는 약한 P1, P2 및 P3 프리-엣지 피크를 나타낸다. 이러한 피크의 스펙트럼 특징은 티타늄 이온 주변의 국부 원자 배열에 대한 민감한 측정을 제공한다. 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$ 및 SLTO1, SLTO2, 및 SLTO3 복합체의 프리-엣지 피크의 모양 및 위치에 있어서는 현저한 차이가 발견되지 않았으며, 이것은 CS_2과의 반응 후 큐빅 스피넬 상의 결정 구조의 유지를 확인한다. 주요-엣지 영역에서, 쌍극자-허용된 1s 4p 전이에 상응하는 일부 뚜렷한 피크 A, B 및 C는 모든 상기 재료에서 관찰되었다. 프리-엣지 특징과 마찬가지로, 주요-엣지 영역에서의 SLTO1, SLTO2, 및 SLTO3의 모든 복합체 및 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$에 대해 유사한 스펙트럼 특징을 나타내며, 이러한 피크는 명백하게 다른 티타늄 산화물과 구분된다. 이러한 관찰은 CS_2과의 반응에서 큐빅 스피넬 구조의 유지에 관련한 명백한 증거를 제공한다. 상기 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체에서 $Li_xTi_yS_2$ 성분은 그것의 낮은 함량 때문에 Ti K-엣지 XANES 분석을 통하여 거의 식별할 수 없다. CS_2과의 반응에 따른 티타늄 이온의 국부 구조 변화가, XANES 기술과 비교하였을 때 화학 결합 특성의 미묘한 변화에 EXAFS 기술이 더 민감하기 때문에, EXAFS기술을 통하여 확인되었다. 도 8a 및 도 8b는 가장 높은 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 함량을 갖는 SLTO3 복합체, 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$ 및 기준 $Li_xTi_yS_2$의 k^3-가중 Ti K-엣지 EXAFS 진동(oscillation) Fourier-변환(FT) 데이터를 나타낸다. 비록 SLOT3 복합체의 전체 k^{3-}가중 EXAFS 진동이 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$의 그것과 유사하지만, 높은 k 영역에서 그것의 EXAFS 신호는 $Li_4Ti_5O_{12}$의 신호보다 기준 $Li_xTi_yS_2$의 신호와 더 가까우며, 이것은 상기 SLOT3 복합체 내의 $Li_xTi_yS_2$ 도메인의 in situ 형성을 반영한다. 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$ 및 SLOT3 복합체에 대하여 공통적으로, 두 개의 서로 다른 FT 피크가 (Ti-O) 및 (Ti-Ti) 배위 쉘(coordination shell)에 해당되는 1.5 및 2.6 Å에서 나타난다. SLOT3 복합체의 경우, 추가적인 특징은 기준 $Li_xTi_yS_2$의 (Ti-S) 배위 쉘과 잘 일치하는 위치인 2.0 Å(즉, 상-변위 수정된 거리 없음)에서 식별된다. 상기 EXAFS 결과는 CS_2과의 반응 이후 $Li_4Ti_5O_{12}$ 매트릭스 내의 금속 설파이드 도메인의 혼입에 대한 강력한 증거를 제공한다.

[0136] **X-선 광전자 분광법(XPS) 및 Fourier 변환-적외선(FR-IT) 분석**

[0137] 재료의 표면에 특별히 형성된 황-함유 종을 특성 분석하는데 있어서 XPS 기술은 매우 강력하기 때문에, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 화학 결합 상태들이 XPS로 또한 확인되었다. 도 8c로부터 알 수 있는 바와 같이, 티오우레아(thiourea)와 제조된 $Li_4Ti_5O_{12}$ 의 기준 물질은 169 eV에서 XPS 피크를 나타내며, 이것은 6 가 설페이트 이온에 대응된다. 이러한 결과를 이용하여 티오우레아, 암모늄 설파이드(ammonium sulfide), 소듐 설파이드(sodium sulfide) 및 원소 황의 황화를 이용하여 제조된 황-도핑 금속 산화물의 이전에 보고된 S 2p XPS 스펙트럼과 잘 일치한다. 반대로, 상기 SLOT1, SLOT2 및 SLOT3의 모든 복합체는, 설파이드 이온으로서 지정될 수 있는 162.5 eV 에서 중심을 갖는 강하고 넓은 피크를 나타낸다. 161 eV에서 피크 중심을 보여주는 기준 $Li_xTi_yS_2$ 상과 비교하여, 상기 피크의 결합 에너지는 상기 복합체보다 더 높다. 이것은 이웃하는 $Li_4Ti_5O_{12}$ 도메인과 S^{2-} 이온의 상호작용에 기인된다. 즉, $Li_4Ti_5O_{12}$ 내에서 설파이드와 4 가 Ti^{4+} 사이의 화학적 상호작용은 황으로부터 티타늄으로의 부분적 전자이동을 유도하며, 이것은 대응하는 XPS 특징에 해당하는 청색 변위를 유도한다. 또한, 기준 $Li_xTi_yS_2$뿐만 아니라 상기 모든 복합체는 6 가 설페이트 이온으로 지정된 169 eV에서 중심을 갖는 추가적인 약한 XPS 피크를 보여준다. 상기 설페이트-관련 피크는 상기 재료의 비주요 표면 종으로부터 유래된 것일 수 있다.

[0138] 상기 복합체 내의 황 종의 결합 상태는 황-함유 종의 존재를 민감하게 반영하는 FT-IR 분광기법을 사용하여 또한 조사되었다. 도 8d에 나타낸 바와 같이, 강한 IR 밴드가 티오우레아를 이용하여 제조된 황-도핑 $Li_4Ti_5O_{12}$의 FT-IR 스펙트럼에서 1300 내지 1375 cm^{-1}에서 나타난다. 이러한 분광 특성은, 이전에 보고된 바와 같이, S=O의 비대칭 신축 진동에 해당하며, 이것은 티오우레아의 반응을 통한 $Li_4Ti_5O_{12}$ 재료 내의 설페이트 종의 형성을 보여준다. 반대로, 이러한 설페이트-관련 IR 밴드들은 모든 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 FT-IR 스펙트럼 내에 존재하지 않으며, 이것은 이 재료들에 설페이트 종이 매우 소량이거나 거의 존재하지 않음을 나타낸다. 상기 FR-IR의 결과에 기초하여, XPS 스펙트럼(도 8c)에서 황-관련 피크의 관찰은 표면 종에 대한 XPS 기술의 매우 높은 감도에 기인 될 수 있다. 즉, XPS 분석으로부터 관찰된 표면 종은 상기 복합체에서 매우 낮은 농도로 존재한다.

[0140] **리튬 이온에 대한 전기 화학적 측정 분석**

[0141] 리튬 티타네이트의 전기화학적 특성에 전도성 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 도메인의 도입이 미치는 영향을 확인하기 위해 $Li_4Ti_5O_{12}$ 및 $Li_xTi_yS_2$의 기준뿐만 아니라 SLOT1, SLOT2 및 SLOT3의 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체가 리튬 이온 배터리들을 위한 애노드 재료로서 시험되었다. 도 9a에 플롯된 바와 같이, 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$와 같이 모든 상기 복합체는 1.55 V의 평평한 플래토(plateau)를 나타내며, 상기 복합체의 전기화학적 특성이 $Li_4Ti_5O_{12}$ 구성 요소로부터 주로 유래되는 것임을 강하게 시사한다. 기준 $Li_xTi_yS_2$는 또한, $Li_4Ti_5O_{12}$과 비교하여, 2.15 V의 더 높은 작동 포텐셜을 가지며 전기화학적 활성을 나타낸다. 그러나 이러한 상의 방전 용량은 다른 $Li_4Ti_5O_{12}$-함유 재료보다 더 낮은 것이며, 이것은 더 낮은 전자화학적 활성을 명백히 보여준다. 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$ 재료의 높은 쿨롱 효율성(99.99% 이하)은 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 도메인의 형성 후에 유지되며, 이것은 상기 복합체의 높은 전기화학적 안정성을 나타낸다. 도 9b에서 나타낸 바와 같이, 모든 상기 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체는 1 C 속도에서 143 내지 160 $mAhg^{-1}$의 높은 방전 용량을 나타내며, 이것은 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$(134 $mAhg^{-1}$ 이하) 및 기준 $Li_xTi_yS_2$(115 $mAhg^{-1}$ 이하)의 방전 용량보다 더 크다. 비교를 위하여, 도 11에서 나타낸 바와 같이, 0.13:1의 몰 비율의 $Li_xTi_yS_2$ 및 $Li_4Ti_5O_{12}$의 물리적 혼합물의 전극 성능을 측정하였으며, 이것은 1 C 속도에서 더 낮은 전극 방전 용량(132 $mAhg^{-1}$ 이하)을 보여준다. 이러한 물리적 혼합물의 용량은 SLOT3 복합체 (160 $mAhg^{-1}$ 이하)보다 현저하게 더 작은 것이며, 이것은 $Li_4Ti_5O_{12}$ 재료의 전기화학적 활성의 향상에 있어 $Li_xTi_yS_2$ 도메인의 혼입의 유용성을 강조한다. $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체와 대조적으로, 도 12에 나타낸 바와 같이, 티오우레아를 이용하여 제조된 황-도핑

$Li_4Ti_5O_{12}$은 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$보다 더 낮은 방전 용량(105 $mAhg^{-1}$)을 나타내며, 이것은 $Li_4Ti_5O_{12}$의 전기화학적인 활성에 대한 설페이트 종의 형성의 악영향을 나타낸다. 이러한 관찰은 리튬 티타네이트의 전극 활성을 증가시키는 데에 있어서 전도성 금속 설파이드의 복합체 형성의 유용성을 강조한다. 상기 복합체들 중에서, SLOT3 재료는 1 C의 속도에서 160 $mAhg^{-1}$의 최대 방전 용량을 나타내며, 이것은 그래핀-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 가장 우수한 전극 활성에 상응한다. 상기 전기 화학적 측정은 전극 재료의 방전 용량을 증가시키는 데에 있어서 전도성 첨가제로서 금속 설파이드의 유용성에 대한 강력한 증거를 제공한다. 0.6 mL 초과의 CS_2 반응물의 부피의 추가 증가가 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 상의 추가적 형성을 유도함에도 불구하고, 그것은 복합체의 전극 형성에 해로운 영향을 미친다. 이러한 결과는, 도 13에 나타낸 바와 같이, 높은 전기화학적 활성의 $Li_4Ti_5O_{12}$ 성분의 농도 감소의 결과로서 해석된다. 도 9c에 나타낸 바와 같이, $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 와의 복합체 형성의 유용한 효과는 더 높은 전류 밀도 조건에 대하여 더욱 뚜렷하다. 본 실시예의 실험 결과는 명백하게, 큰 방전 용량 및 작동 포텐셜의 평탄함의 관점에서, 상기 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체들이 전기 자동차 응용을 위한 애노드 재료로서 매우 유망하다는 것을 나타낸다.

[0143] **나트륨 이온에 대한 전기화학적 측정 분석**

[0144] 리튬 티타네이트의 전기화학적 특성에 대한 전도성 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 도메인의 도입의 영향을 확인하기 위해 $Li_4Ti_5O_{12}$ 및 SLT03의 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체가 나트륨 이온 배터리들을 위한 애노드 재료로서 시험되었다. 도 10에서 나타낸 바와 같이, SLT03의 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체는 30 mA/g 전류 밀도에서 11 mA/g이하의 방전용량을 나타내며, 이것은 순수한 $Li_4Ti_5O_{12}$의 방전 용량(7 mA/g 이하)보다 더 크다. 이것은 $Li_4Ti_5O_{12}$ 재료의 나트륨 이온 전지용 전기화학적 활성 향상에 있어 $Li_xTi_yS_2$ 도메인의 혼입의 유용성을 강조한다.

[0146] **전기화학적 임피던스 분광(EIS) 분석**

[0147] $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$와 복합체 형성에 따른 전하-이동 거동의 변화는 EIS로 확인된다. 도 9d는 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체, 및 $Li_4Ti_5O_{12}$ 및 $Li_xTi_yS_2$의 기준의 EIS 스펙트럼을 나타낸다. 조사된 모든 재료 중, 기준 $Li_xTi_yS_2$는 원의 가장 작은 직경을 나타내며, 이것은 다른 금속 산화물 상과 비교하여 상기 금속 설파이드 상의 더 높은 전기 전도도를 확인한다. 도 9e로부터 명확하게 알 수 있듯이, 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$와 비교하여, 상기 모든 복합체는 Nyquist 플롯의 높은-중간 주파수 영역에서 반원의 직경의 현저한 감소를 보여준다. $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$의 함량이 증가함에 따라, 상기 원은 더 작아진다. 이러한 관찰은, 높은 전도성 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$와 복합체 형성에 따른 $Li_4Ti_5O_{12}$ 전극의 전하 이동 동력학의 향상을 강하게 제안한다.

[0148] 보이트(Voigt)-유형 등가 회로에 기초한 모델링 분석이 상기 복합체 형성에 따른 전하-이동 동력학 변화를 분석하기 위해 수행된다. 도 9f에 나타낸 바와 같이, C1 및 R1으로 구성된 R||C 회로는 다층구조를 통한 Li^+이온의 이동을 나타내며, C_{dl}, R_{ct}, 및 Z_w는 각각 이중층, 전하-이동 저항 및 와버그 임피던스(Waburg impedance)를 의미한다. 와버그 영역에서 Z_{re} 대 $\omega^{1/2}$ plot 의 기울기는, 도 14에 나타낸 바와 같이, 와버그 계수 σ_w를 제공한다. 상기 피팅 분석의 유효성은 χ^2 함수(χ^2 = 0.00240.0085)의 작은 값에 의하여 입증된다. 기준 $Li_xTi_yS_2$는 R_{ct}(92.8 Ω) 및 σ_w(35.7 $\Omega s^{1/2}$)의 가장 낮은 값을 나타내며, 우수한 전도성을 확인한다. CS_2과 $Li_4Ti_5O_{12}$의 반응은 R_{ct} 및 σ_w의 감소를 유도하며, 이것은 금속 전도성 설파이드의 복합체 형성에 따른 전하-이동 양상을 나타낸다. 상기 복합체들 중에서, 가장 높은 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 함량을 가진 SLOT3 재료는, R_{ct}(255.7 Ω) 및 σ_w(1404.3 $\Omega s^{1/2}$)의 작은 값을 나타내며, 이것은 다른 재료들(순수 $Li_4Ti_5O_{12}$: R_{ct} = 690.3 Ω, σ_w = 3216.0 $\Omega s^{1/2}$; SLT01 : R_{ct} = 655.3 Ω, σ_w = 2524.9 $\Omega s^{1/2}$; SLT02 : R_{ct} = 443.2 Ω, σ_w = 2340.9 $\Omega s^{1/2}$) 보다 더 작은 것이다.

이러한 결과는 전도성 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 도메인의 혼입을 통한 전하-이동 동력학의 향상을 명백하게 나타낸다. 관찰된 전하-이동 동력의 향상은 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 종들과의 커플링에 따른 충전 및 방전 용량의 관찰된 증가에 대한 주요 원인이 된다.

[0150] **반도체성 층상 티타노니오베이트에 대한 상기 황화 방법의 응용**

[0151] 황화제로서 사용하는 CS_2을 이용하는 본원의 방법의 범용적 적용이 $CsTi_2NbO_7$의 다른 반도체성 금속 산화물 또는 수산화물에 대하여 시험되었다. 상세한 반응 조건은 SLOT2 복합체에 대한 것과 동일하다($CsTi_2NbO_7$의 1 g에 대하여 0.4 mL의 CS_2 액체). 도 15a 내지 도 15c에 나타낸 바와 같이, CS_2과의 반응은 층상 $CsTi_2NbO_7$의 XRD 패턴에서 어떠한 변형도 유발시키지 않지만, 순수 재료의 백색 색상을 검게 변화시키며, 이것은 전도성 금속 설파이드 도메인의 형성을 강하게 나타낸다. 순환 전압 전류 측정은 적층 티타노니오베이트의 전기화학적 활성의 증가를 나타낸다. 이러한 결과는, 반도체성 금속 산화물 또는 수산화물의 전극 성능을 향상시키기 위한 본원의 황화 방법의 범용적 적용가능성을 나타낸다.

[0153] 상기 실시예를 종합하면, 본원의 실시예에 따른 상기 복합체의 범용적 응용성이 CS_2와의 반응에 따른 반도체성 TiO_2-의 광촉매 활성의 개선으로부터 확인되었다. 본원의 실시예에 따른 상기 복합체는 다양한 전지의 전극, 특히 이차 전지(비제한적 예: 리튬 이온 전지, 나트륨 이온 전지, 다가 이온 전지 등), 수퍼캐패시터와 같은 긴급 전력 저장 디바이스의 고성능 전극 재료, 그리고 도로시설물, 실내벽, 광소자 전극, 정화 필터에 적용될 수 있는 광촉매 소재의 개발을 위한 반도체성 금속 산화물-그래핀 복합체 및 반도체성 금속 산화물 또는 수산화물 구조체로서 응용될 수 있다.

[0154] 본원의 실시예에 따라 제조된 금속 칼코겐 화합물 복합체 도메인-함유 복합체 전극 소재는 금속 칼코겐 화합물 복합화로 인해 전기전도도가 높아져 전기화학적 특성이 크게 향상되는 것을 알 수 있다. 이는 리튬 이온 이차 전지의 전극 소재에만 국한된 것이 아니라 나트륨 이차 전지, 리튬 공기 전지, 초고용량 축전지 등 금속 산화물 또는 수산화물이 널리 쓰이는 에너지 저장 장치의 전극 성능을 개선하는데 금속 산화물 또는 수산화물에 황을 이용한 치환이 이로운 역할을 할 수 있음을 시사한다.

[0155] 본원에서, 전도성 금속 설파이드 도메인의 인 시츄 형성의 신규한 합성 전략이 반도체성 금속 산화물 또는 수산화물의 전기화학적 활성을 향상시키기 위하여 처음으로 개발되었다. 상기 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체는 고온에서 CS_2과 $Li_4Ti_5O_{12}$ 의 반응에 의하여 합성되었다. $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ 도메인은 $Li_4Ti_5O_{12}$ 로 성공적으로 혼입되었다. CS_2과의 반응에 따른 상기 재료의 색상 변화 및 UV-vis 스펙트럼은 전도성 리튬 티타늄 설파이드의 복합체 형성에 따라 반도체성 리튬 티타네이트의 금속화를 분명하게 나타낸다. 수득된 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체는 매우 유망한 전극 성능을 나타내며, 이것은 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$ 상 보다 우수하다. 이러한 결과는 반도체성 금속 산화물 또는 수산화물의 전기화학적 활성을 향상시키는데 있어서 전도성 금속 황화물과의 복합체 형성의 장점을 강조한다. 상기 두 성분들 사이의 전기적 연결 및 리튬 이온 확산 경로의 향상이 EIS 측정에 의해서 명백히 증명되었다. 전기적 전도도 및 리튬 이온 전도도의 수득된 향상은 상기 $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$-$Li_4Ti_5O_{12}$ 복합체의 우수한 전극 성능에 기인된다. 본원의 실험 결과는 CS_2을 이용한 금속 설파이드의 in situ 형성이, 직접적으로 혼합된 금속 설파이드 및 금속 산화물 또는 수산화물 도메인을 포함하는 신규한 복합체의 합성 및 우수한 충방전 속도 특성을 갖는 유망한 복합체 전극 재료를 탐구하는 것에 있어서 매우 효과적이라는 것을 나타낸다. 본원의 범용적 응용성은 CS_2와의 반응에 따른 반도체성 $CsTi_2NbO_7$의 전기화학적 활성의 개선으로부터 확인되었다.

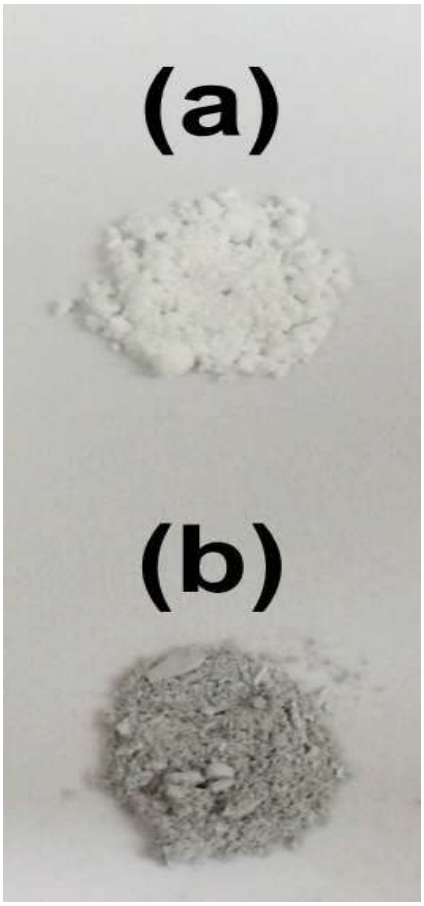
[0156] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

[0157] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및

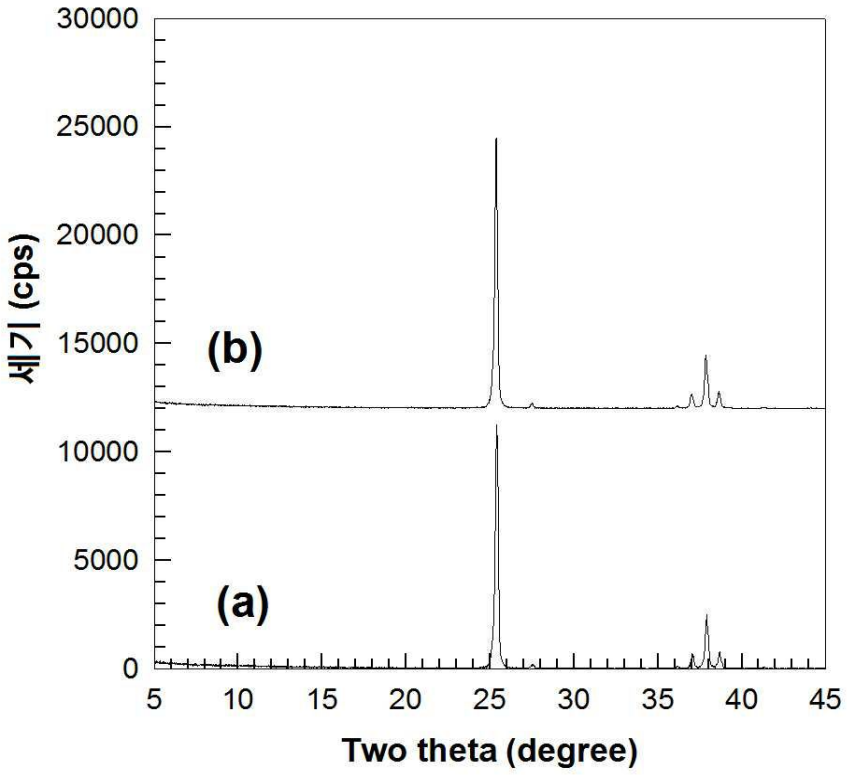
범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

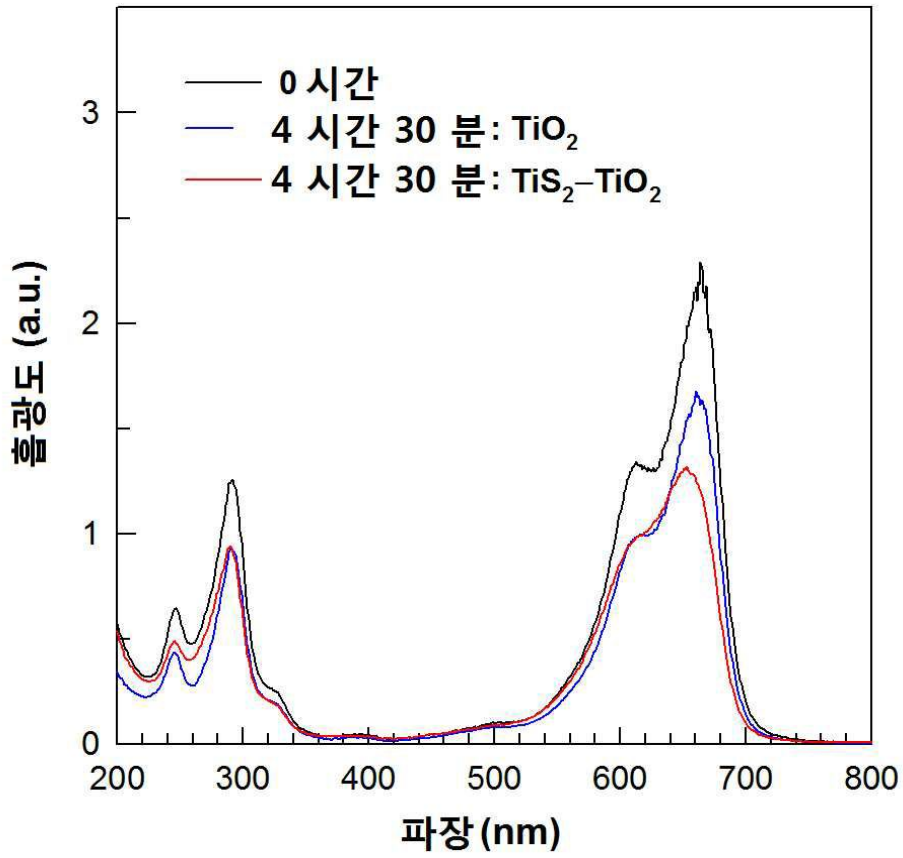
도면1a



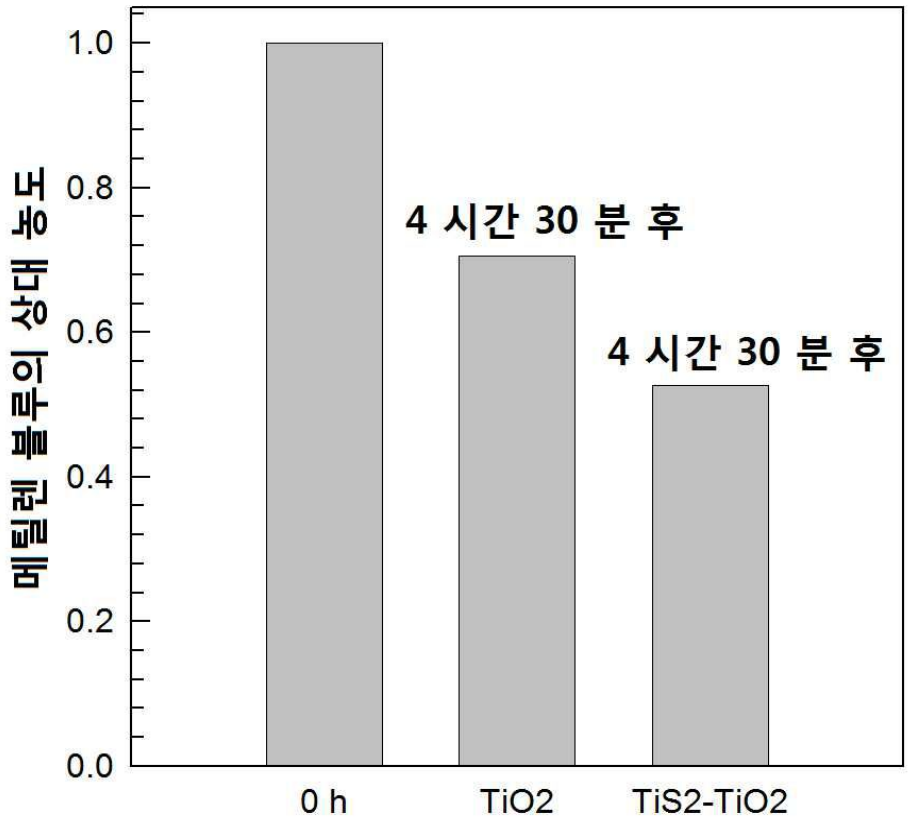
도면1b


30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
세기 (cps)
(b)
(a)
5
10
15
20
25
30
35
40
45
Two theta (degree)

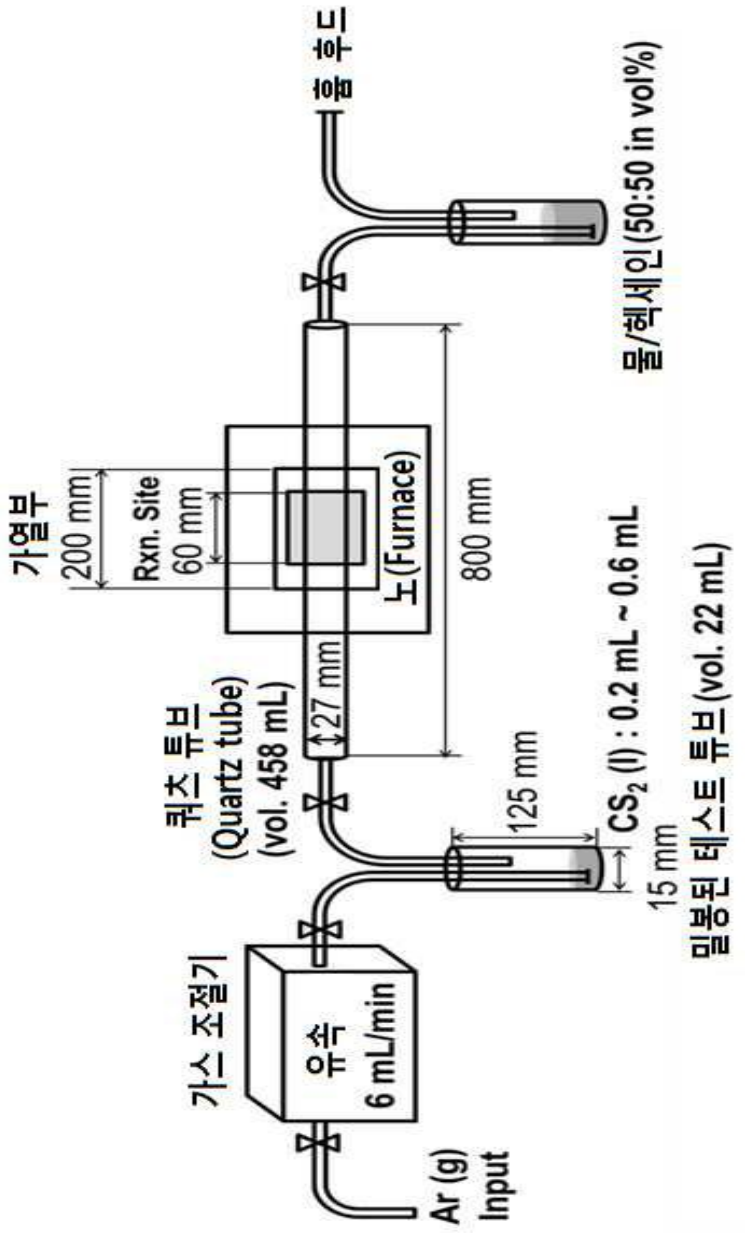
도면1c


0 시간
4 시간 30 분: TiO2
4 시간 30 분: TiS2–TiO2
3
2
1
0
흡광도 (a.u.)
200
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)

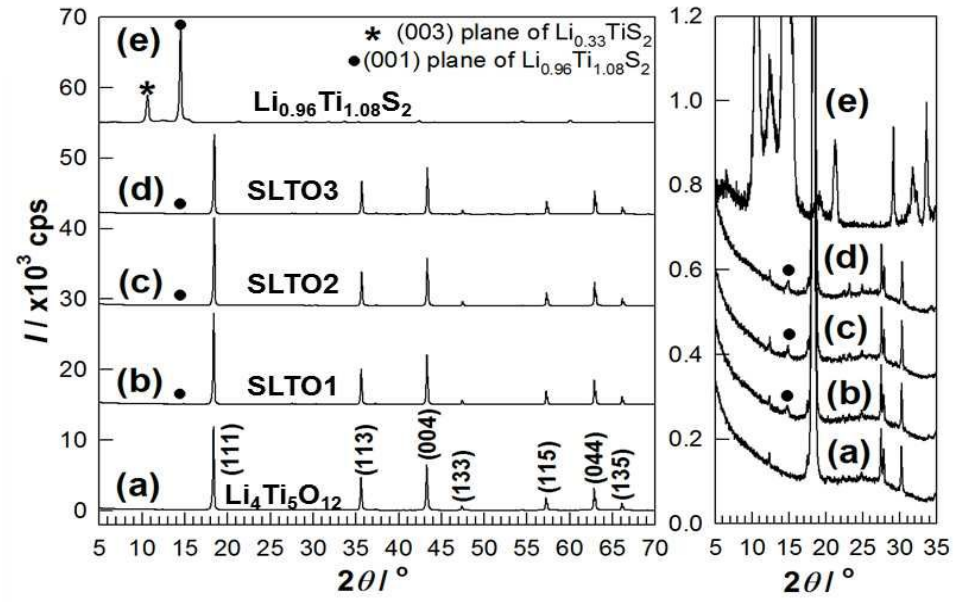
도면1d


메틸렌 블루의 상대 농도
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
4 시간 30 분 후
4 시간 30 분 후
0 h
TiO2
TiS2-TiO2

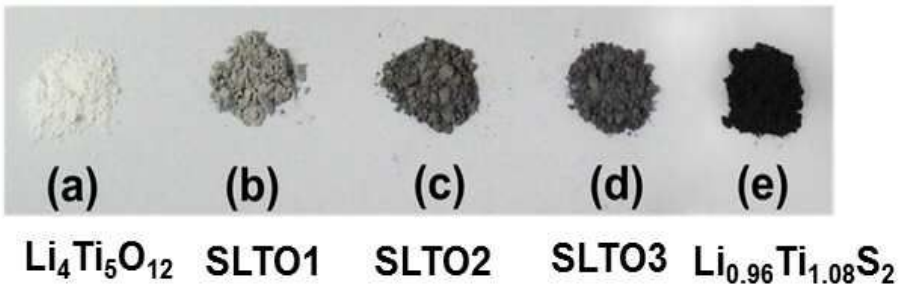
도면2a


후드
배출
물/헥세인(50:50 in vol%)
가열부
200 mm
Rxn. Site
60 mm
노(Furnace)
800 mm
27 mm
석영 튜브
(Quartz tube)
(vol. 458 mL)
125 mm
CS_2 (l) : 0.2 mL ~ 0.6 mL
15 mm
밀봉된 테스트 튜브(vol. 22 mL)
가스 조절기
유속
6 mL/min
Ar (g)
Input

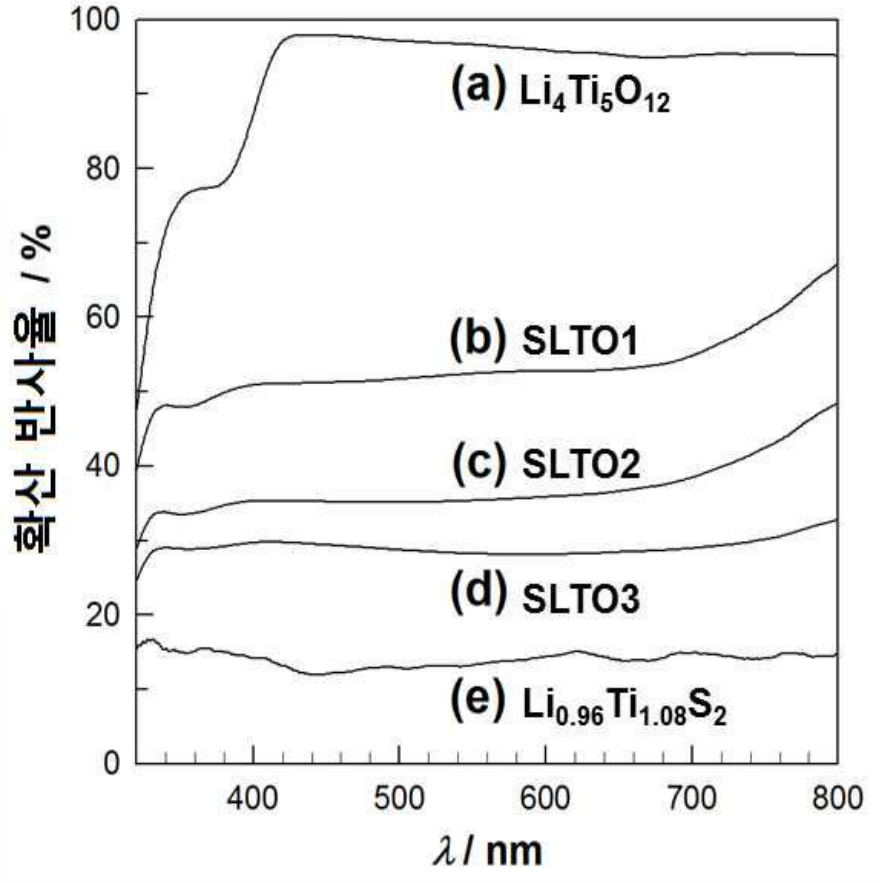
도면2b


(e)
* (003) plane of $Li_{0.33}TiS_2$
●(001) plane of $Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$
$Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$
(d)
SLTO3
(c)
SLTO2
(b)
SLTO1
(a)
$Li_4Ti_5O_{12}$
(111)
(113)
(004)
(133)
(115)
(044)
(135)
I / x10³ cps
2θ / °

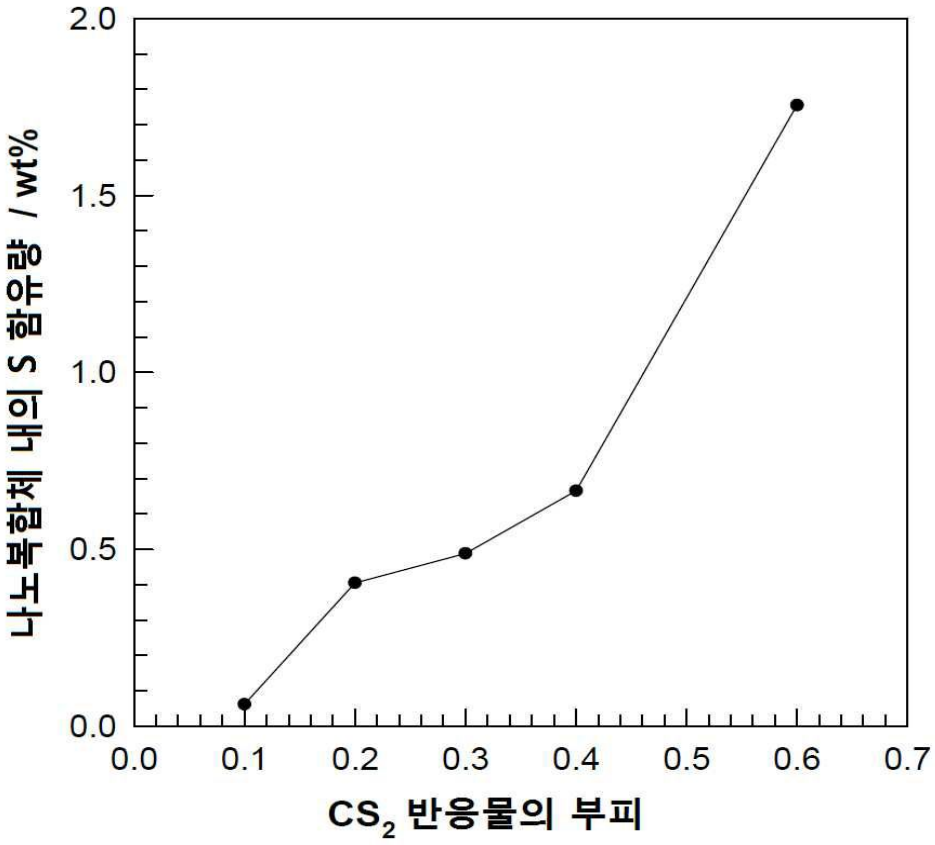
도면2c


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
$Li_4Ti_5O_{12}$
SLTO1
SLTO2
SLTO3
$Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$

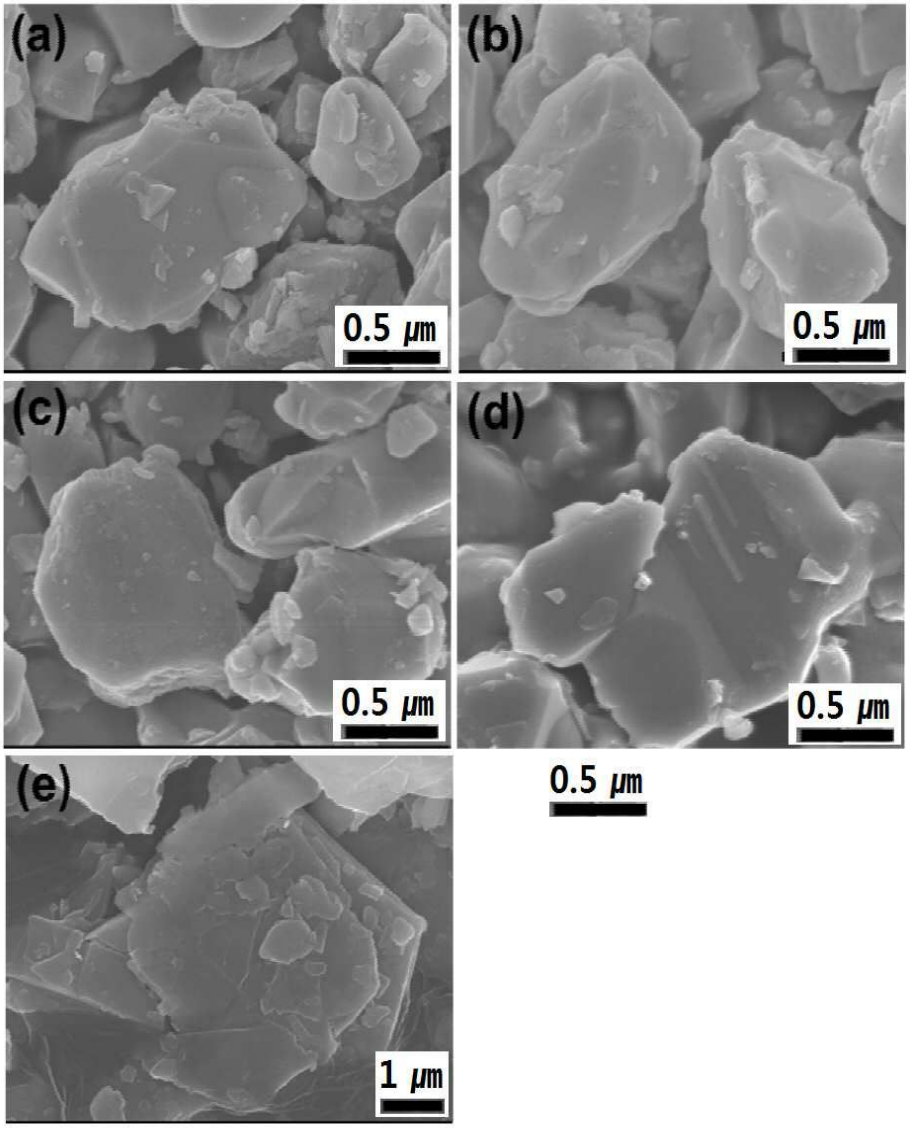
도면2d


100
80
60
40
20
0
확산 반사율 / %
(a) Li4Ti5O12
(b) SLTO1
(c) SLTO2
(d) SLTO3
(e) Li0.96Ti1.08S2
400
500
600
700
800
λ / nm

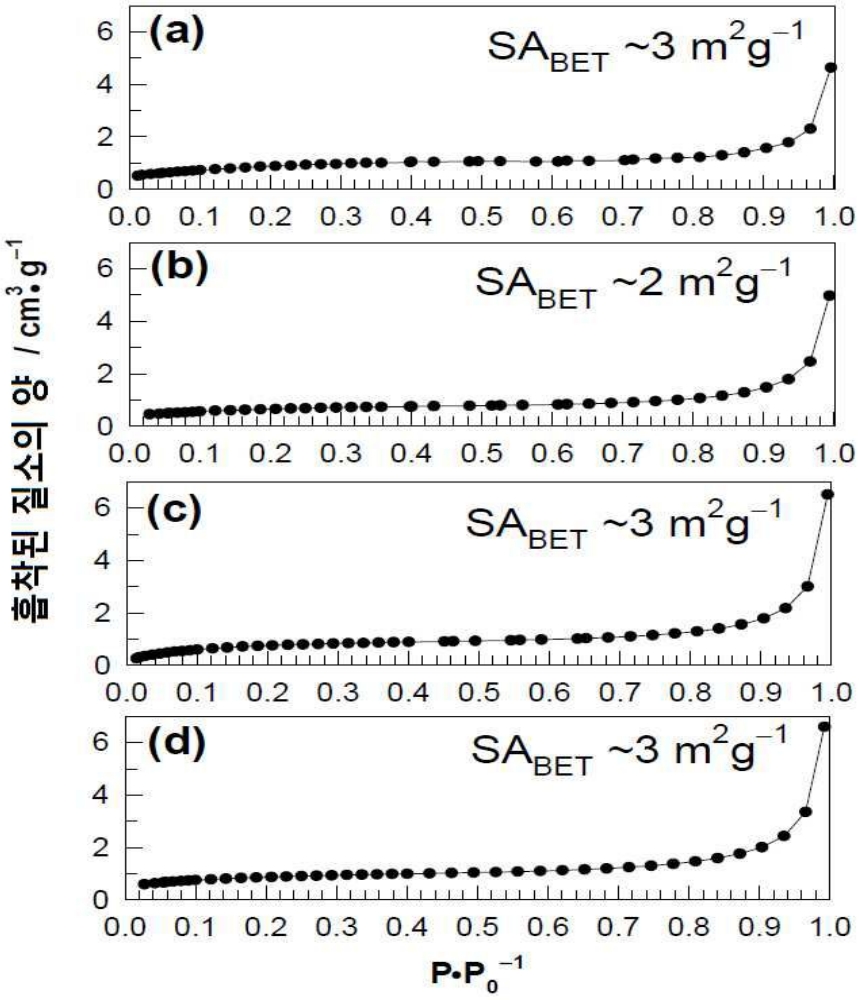
도면3



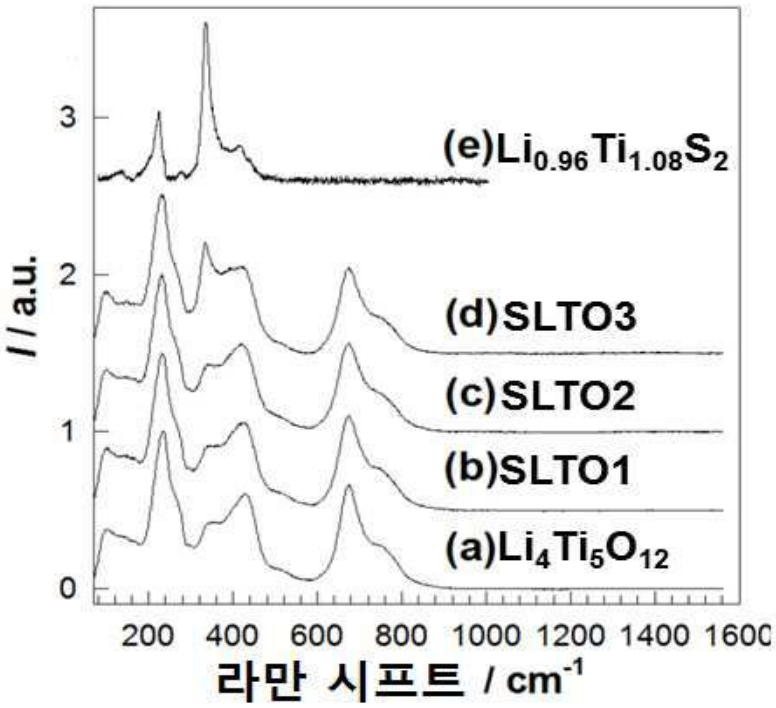
도면4



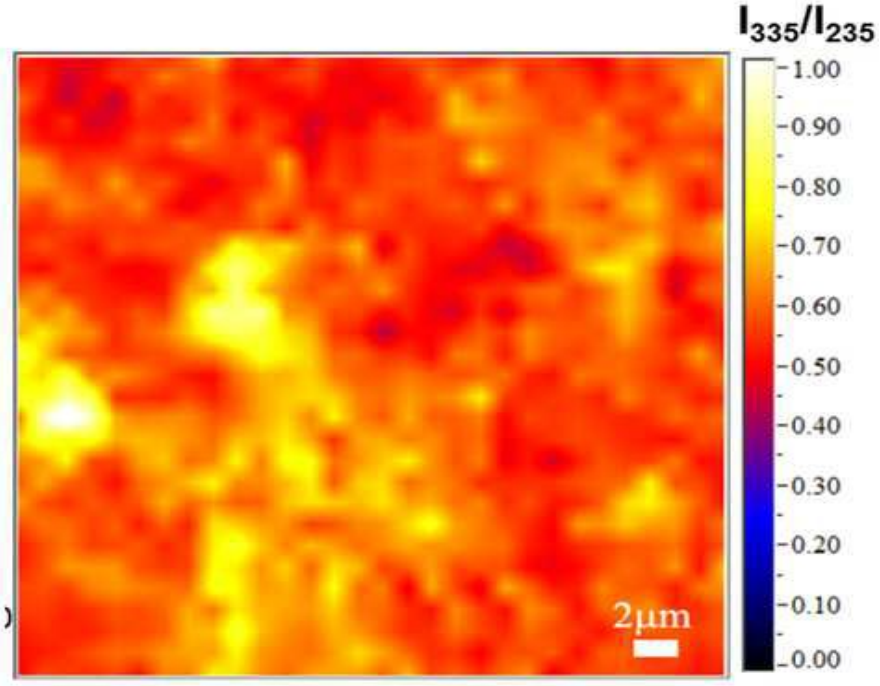
도면5


(a)
SA_BET ~3 m²g⁻¹
(b)
SA_BET ~2 m²g⁻¹
(c)
SA_BET ~3 m²g⁻¹
(d)
SA_BET ~3 m²g⁻¹
흡착된 질소의 양 / cm³•g⁻¹
P•P₀⁻¹
0 2 4 6
0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0

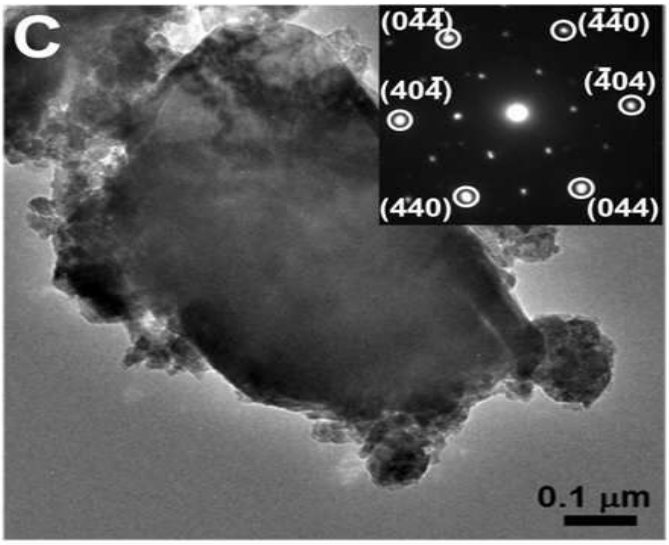
도면6a


(e)Li0.96Ti1.08S2
(d)SLTO3
(c)SLTO2
(b)SLTO1
(a)Li4Ti5O12
I / a.u.
0
1
2
3
200 400 600 800 1000 1200 1400 1600
라만 시프트 / cm-1

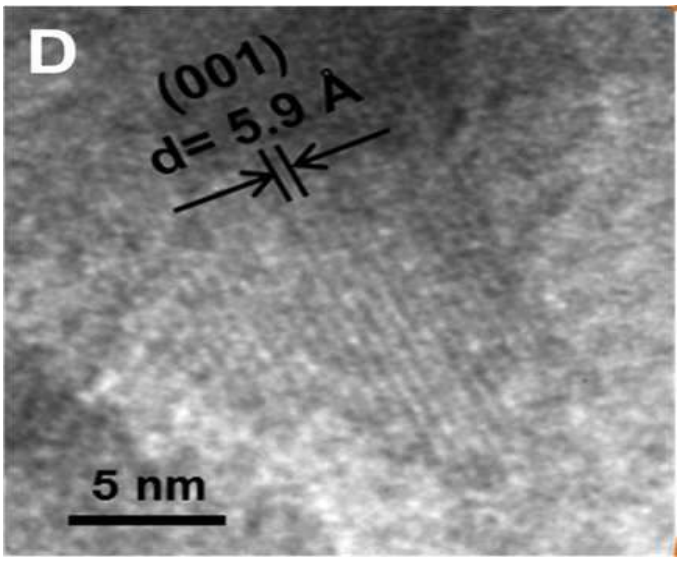
도면6b


I335/I235
1.00
0.90
0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
2μm

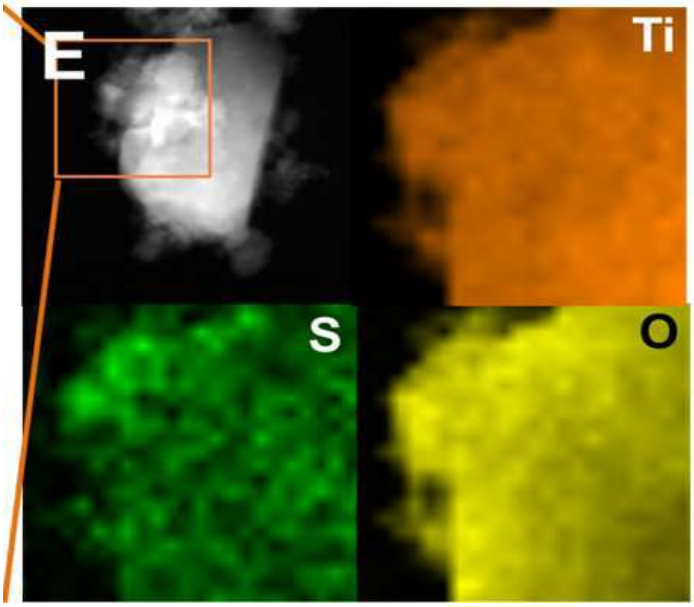
도면6c



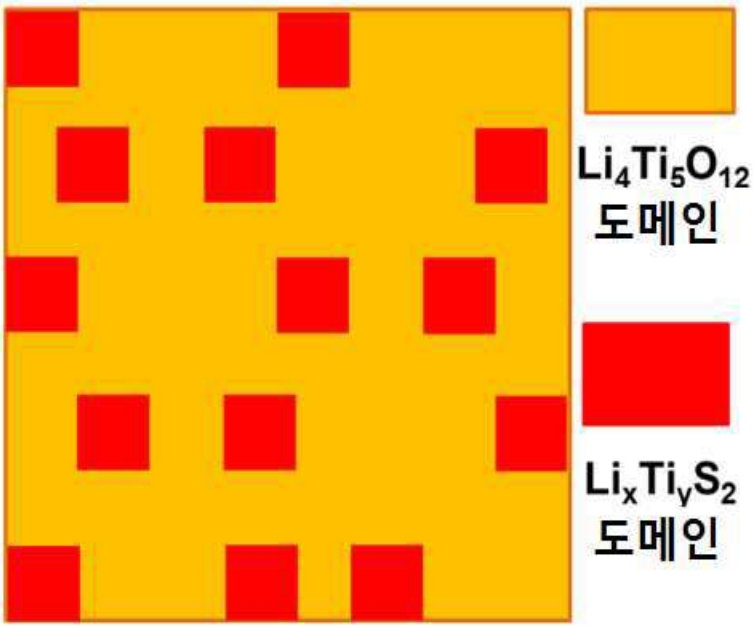
도면6d



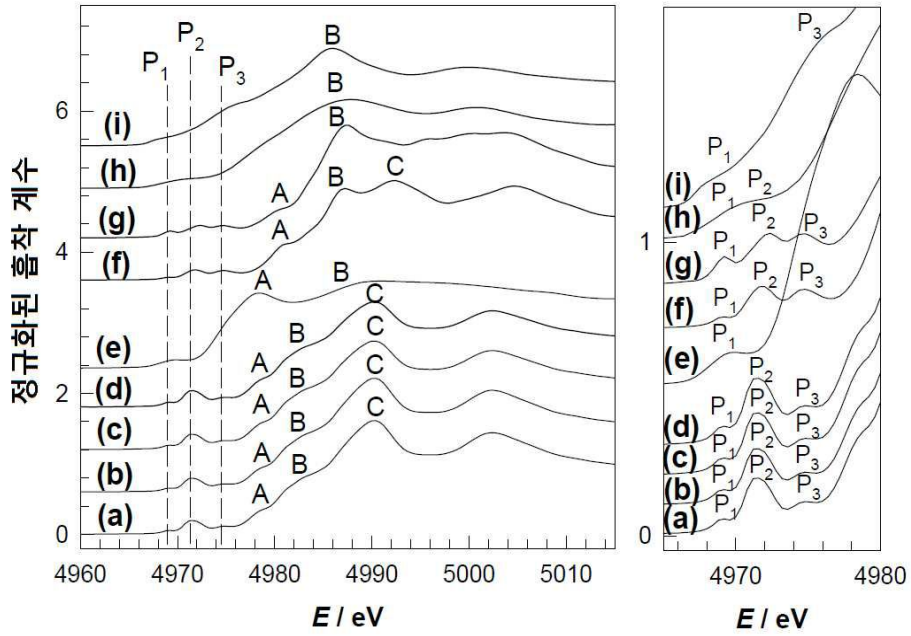
도면6e



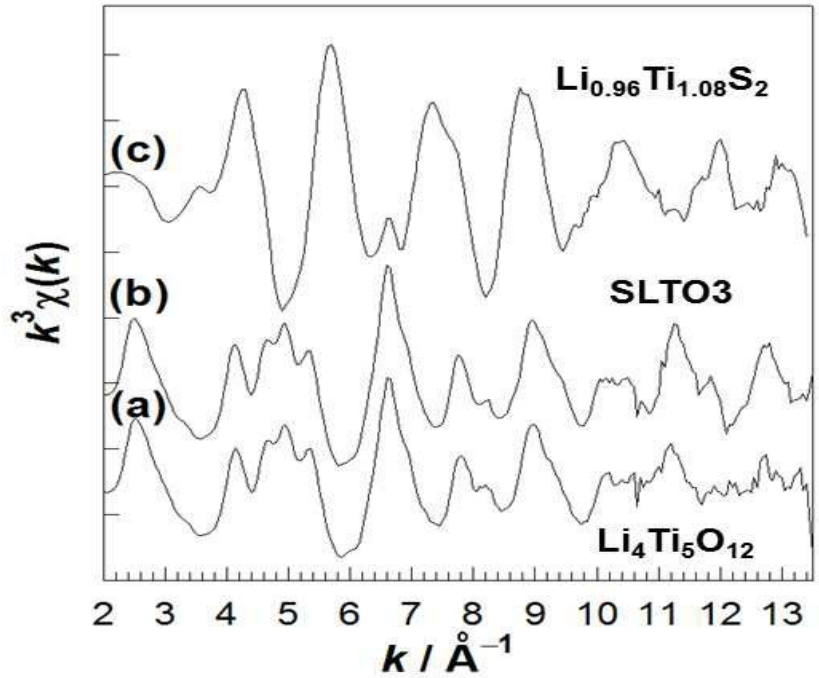
도면6f



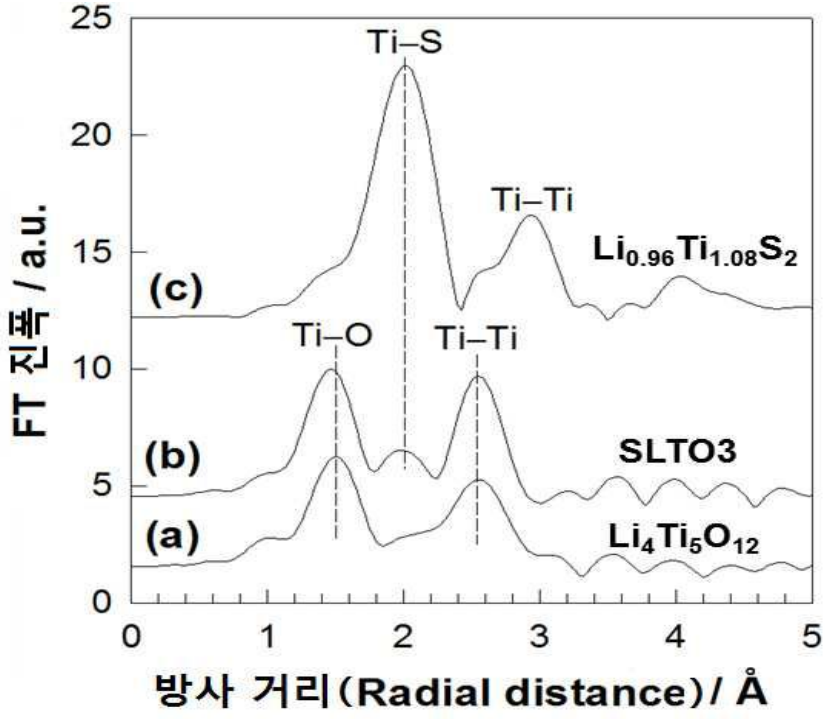
도면7


정규화된 흡착 계수
E / eV
E / eV
P1
P2
P3
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)
A
B
C

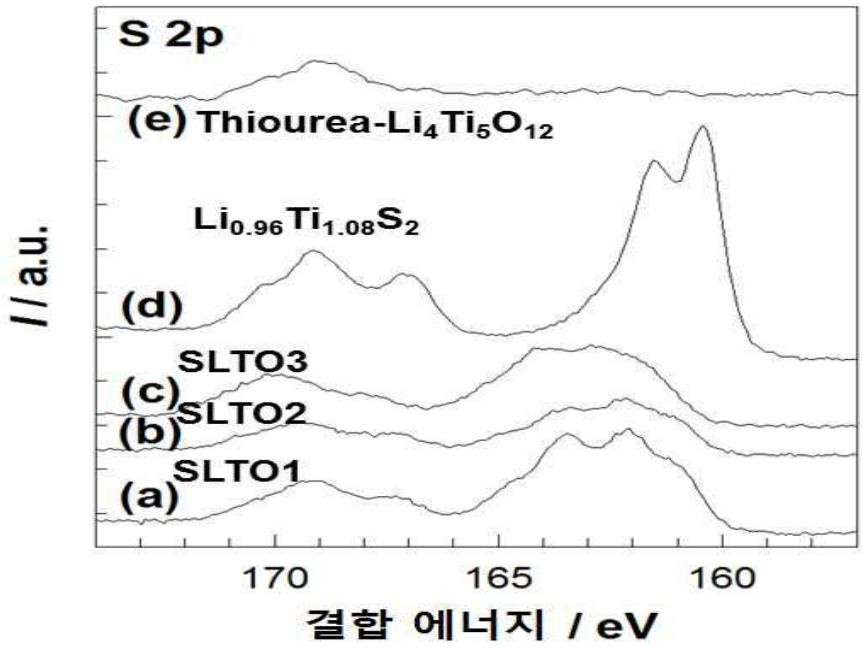
도면8a


Li0.96Ti1.08S2
SLTO3
Li4Ti5O12
(a)
(b)
(c)
k3χ(k)
k / Å−1

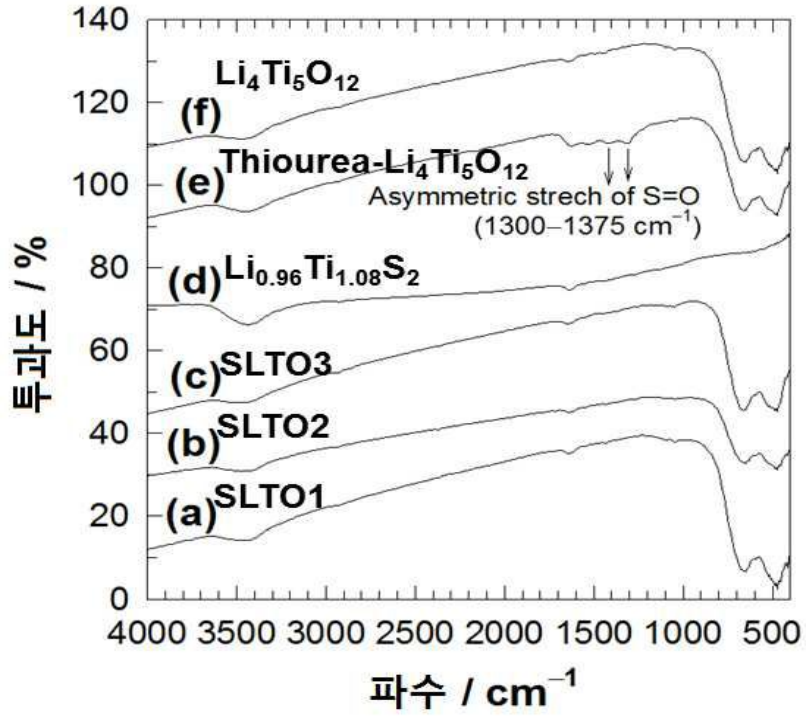
도면8b


Ti–S
Ti–Ti
Li0.96Ti1.08S2
(c)
Ti–O
Ti–Ti
(b)
SLTO3
(a)
Li4Ti5O12
FT 진폭 / a.u.
방사 거리(Radial distance) / Å

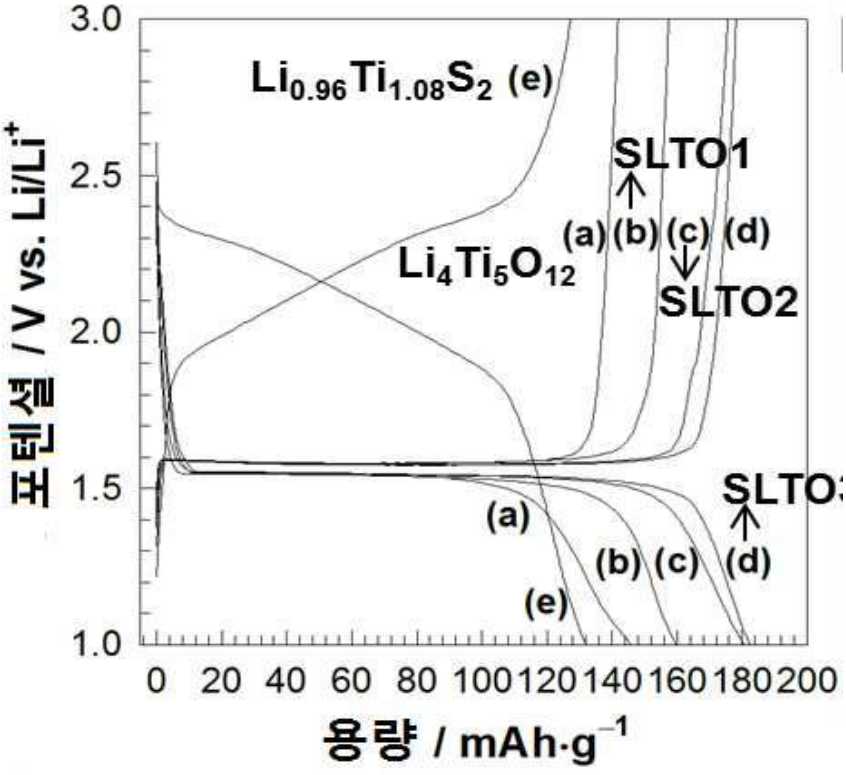
도면8c


S 2p
(e) Thiourea-Li4Ti5O12
Li0.96Ti1.08S2
(d)
SLTO3
(c)
SLTO2
(b)
SLTO1
(a)
I / a.u.
결합 에너지 / eV

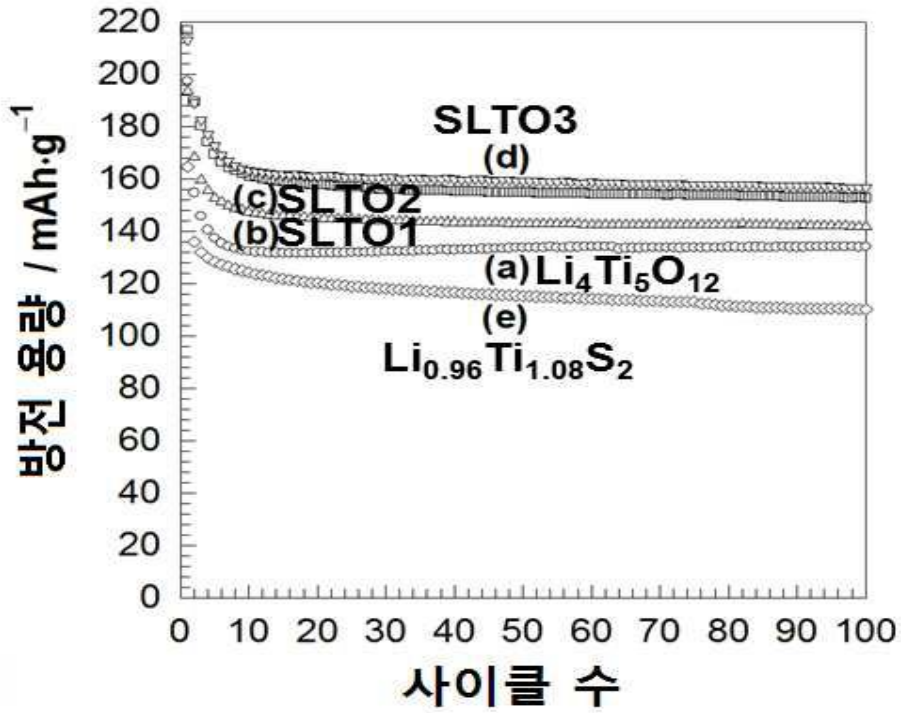
도면8d


140
120
100
80
60
40
20
0
투과도 / %
(f) Li4Ti5O12
(e) Thiourea-Li4Ti5O12
Asymmetric strech of S=O
(1300–1375 cm−1)
(d) Li0.96Ti1.08S2
(c) SLTO3
(b) SLTO2
(a) SLTO1
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
파수 / cm−1

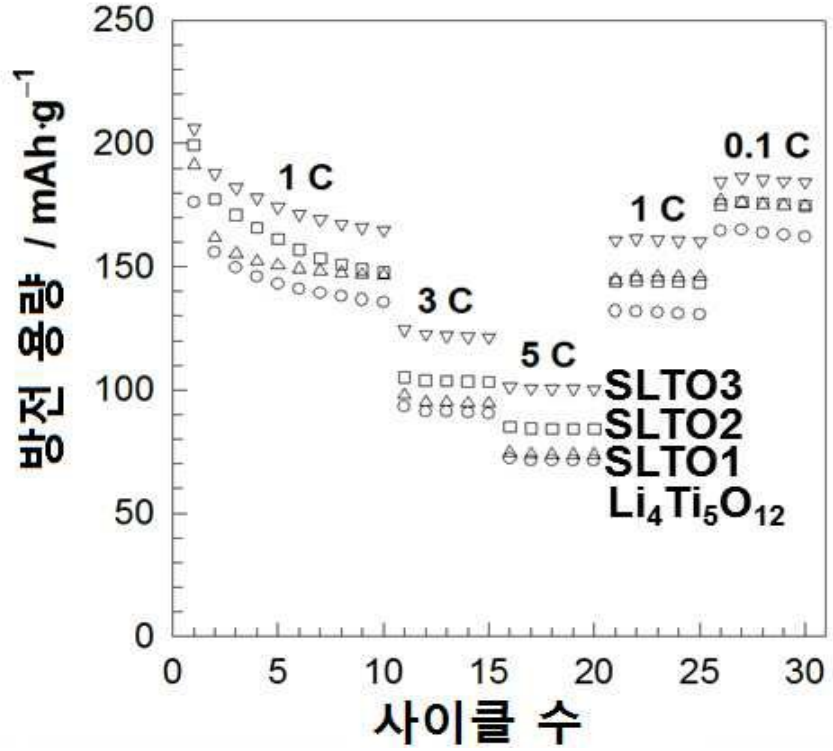
도면9a


3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
포텐셜 / V vs. Li/Li+
Li0.96Ti1.08S2 (e)
SLTO1
(a) (b) (c) (d)
Li4Ti5O12
SLTO2
SLTO
(a)
(b) (c) (d)
(e)
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200
용량 / mAh·g−1

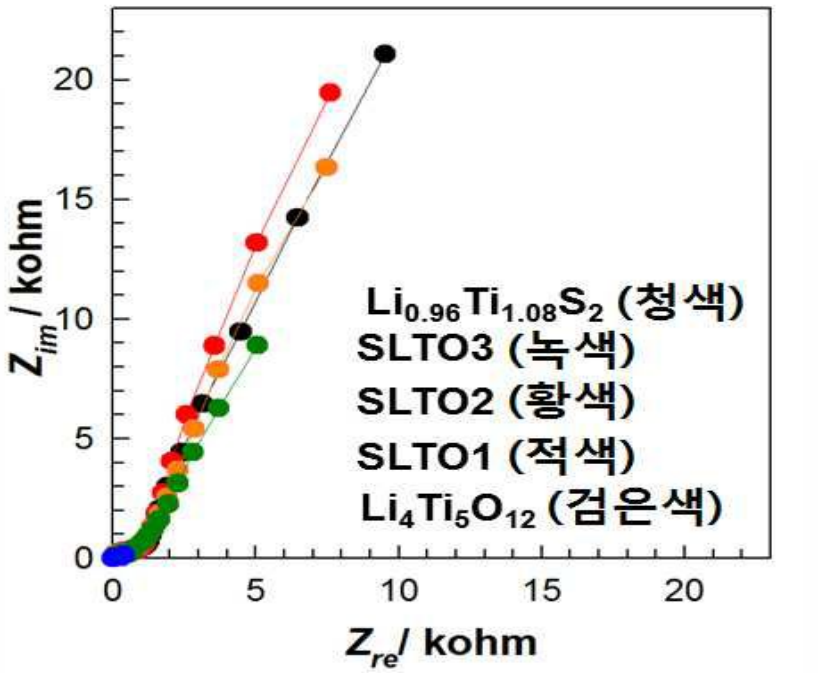
도면9b


방전 용량 / mAh·g⁻¹
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
사이클 수
SLTO3
(d)
(c)SLTO2
(b)SLTO1
(a)Li4Ti5O12
(e)
Li0.96Ti1.08S2

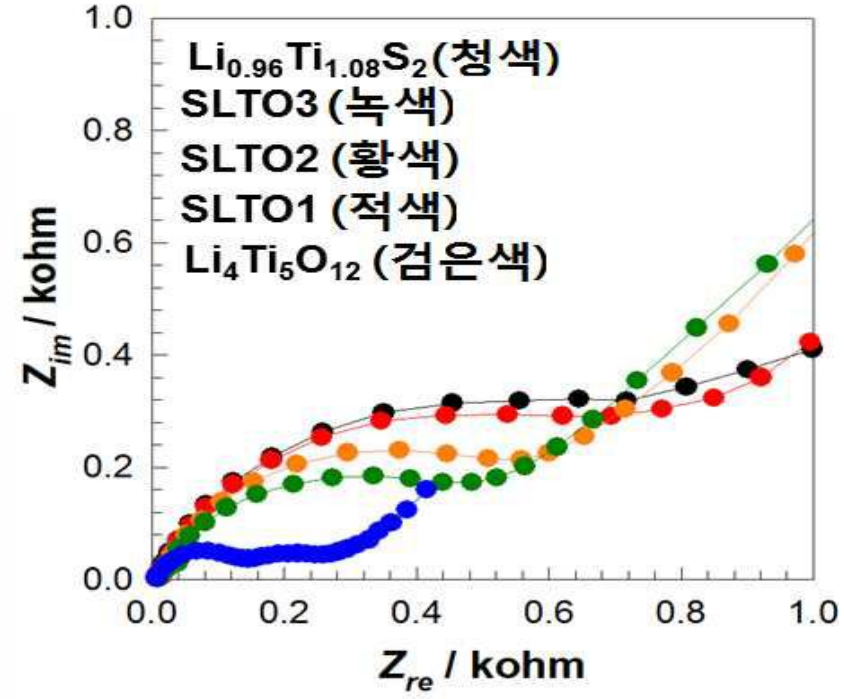
도면9c


방전 용량 / mAh·g⁻¹
250
200
150
100
50
0
0 5 10 15 20 25 30
사이클 수
1 C
3 C
5 C
1 C
0.1 C
SLTO3
SLTO2
SLTO1
Li4Ti5O12

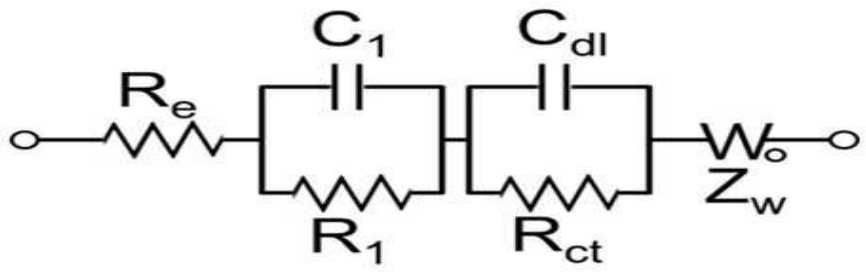
도면9d


20
15
10
5
0
0
5
10
15
20
Z_{im} / kohm
Z_{re} / kohm
$Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$ (청색)
SLTO3 (녹색)
SLTO2 (황색)
SLTO1 (적색)
$Li_4Ti_5O_{12}$ (검은색)

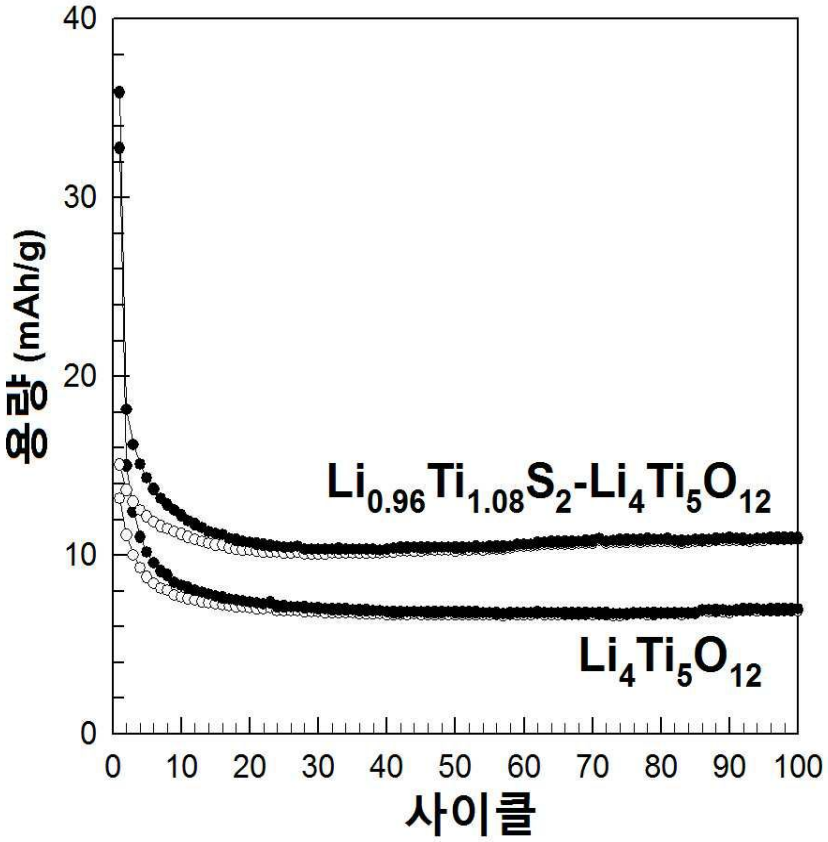
도면9e


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Z_{im} / kohm
Z_{re} / kohm
$Li_{0.96}Ti_{1.08}S_2$(청색)
SLTO3 (녹색)
SLTO2 (황색)
SLTO1 (적색)
$Li_4Ti_5O_{12}$ (검은색)

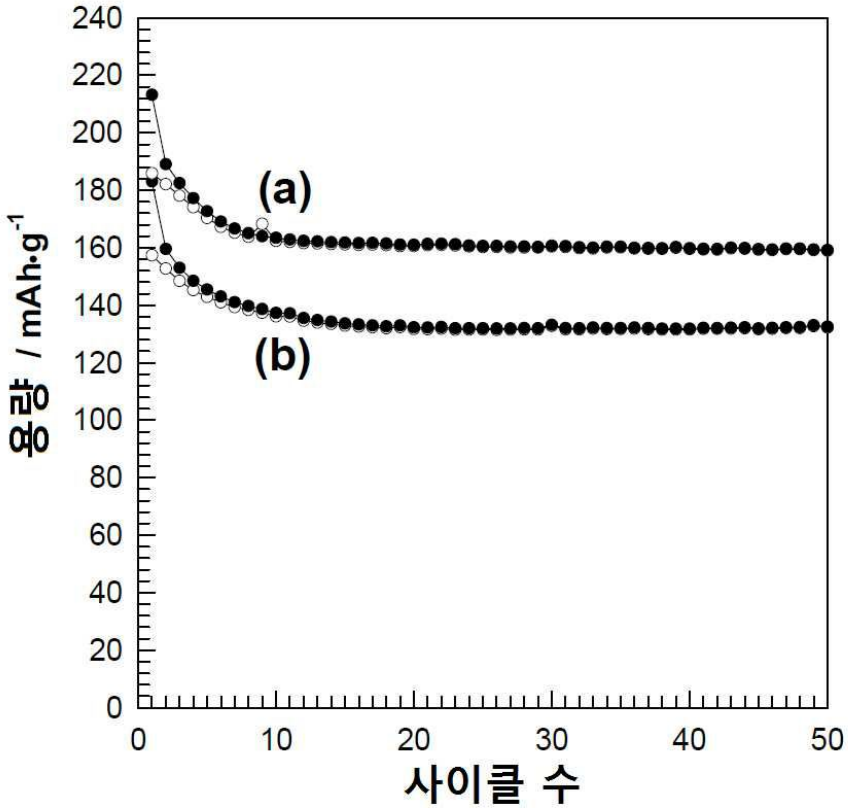
도면9f


C1
Cdl
Re
Wo
Zw
R1
Rct

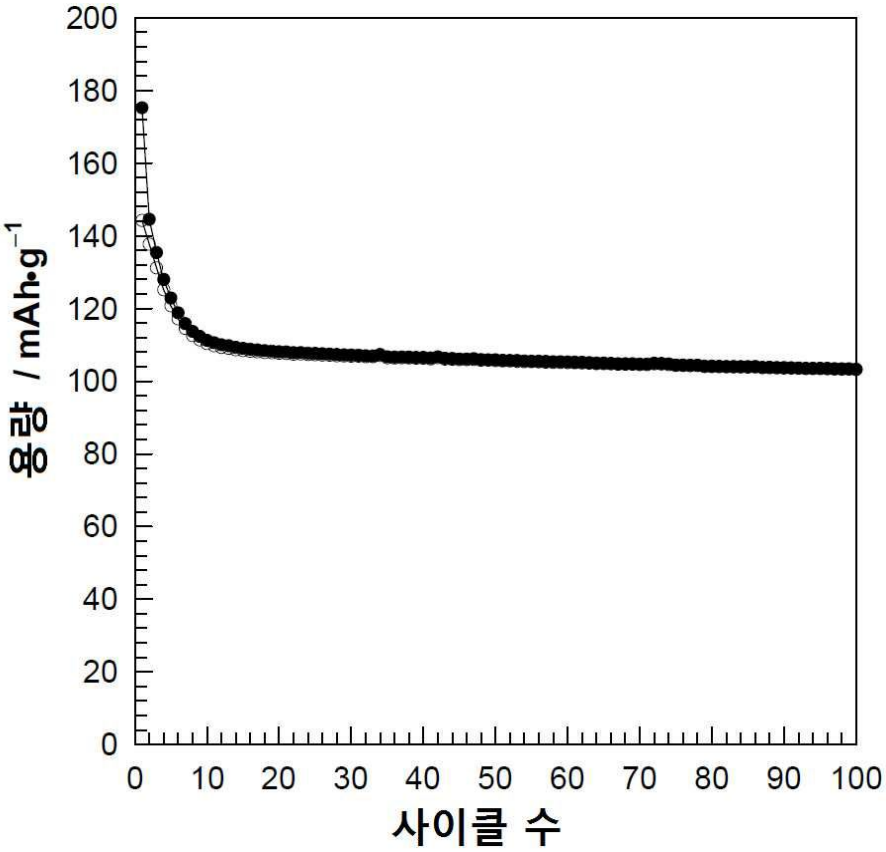
도면10


40
30
20
10
0
용량 (mAh/g)
Li0.96Ti1.08S2-Li4Ti5O12
Li4Ti5O12
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
사이클

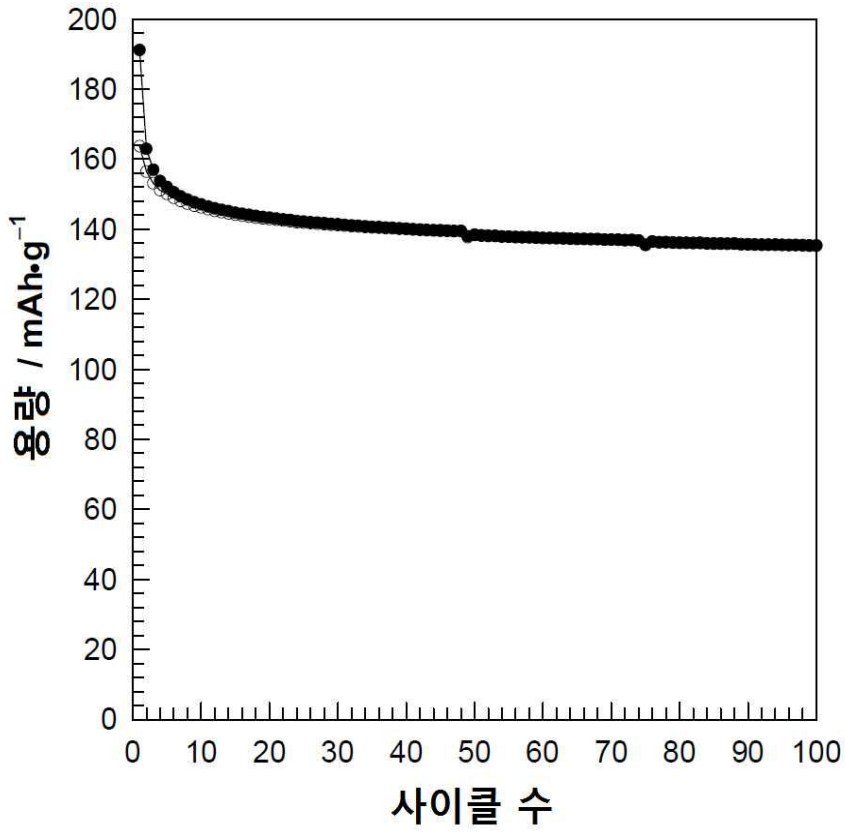
도면11


240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
(a)
(b)
용량 / mAh·g-1
사이클 수

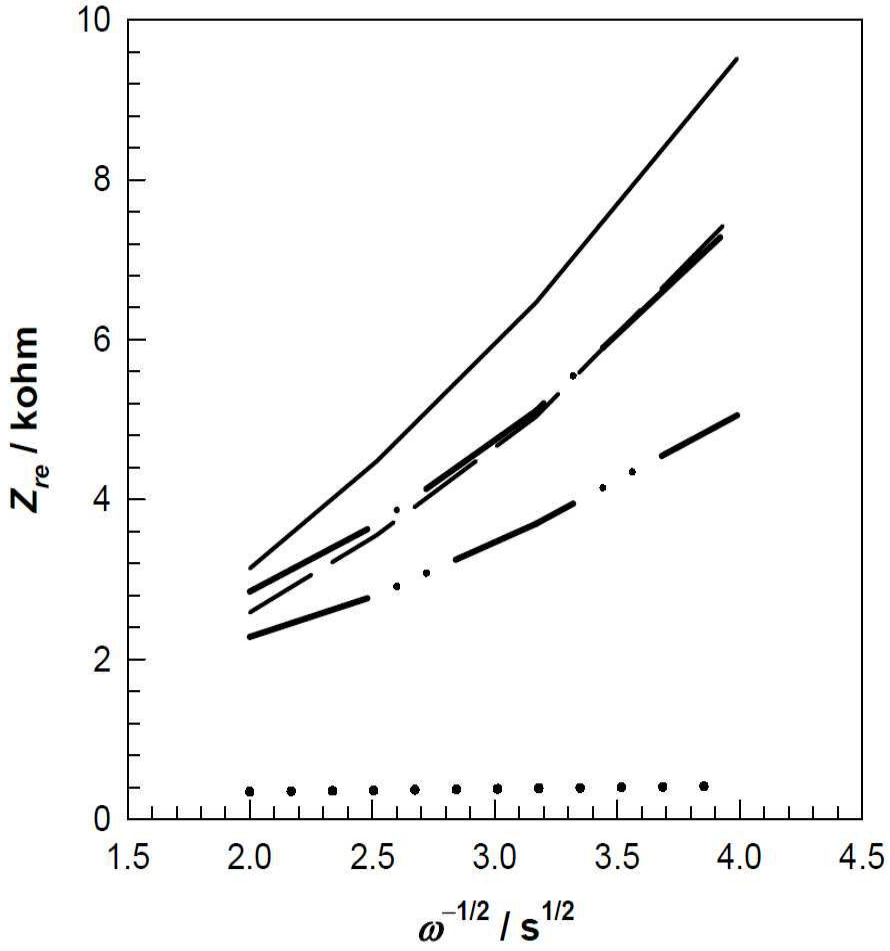
도면12


200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
용량 / mAh·g-1
사이클 수

도면13


200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
용량 / mAh•g⁻¹
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
사이클 수

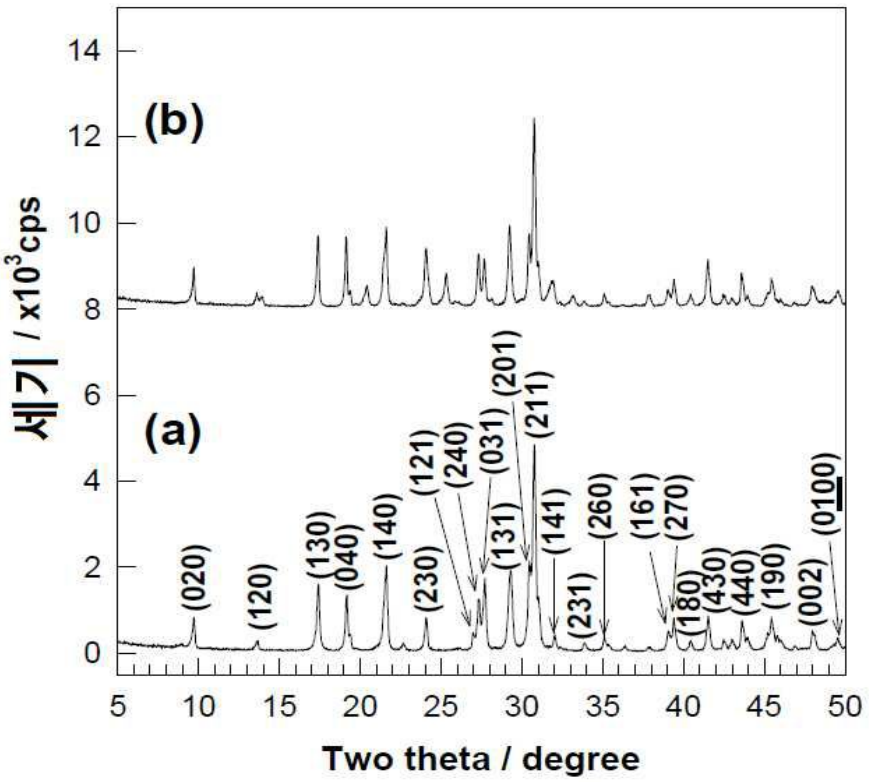
도면14



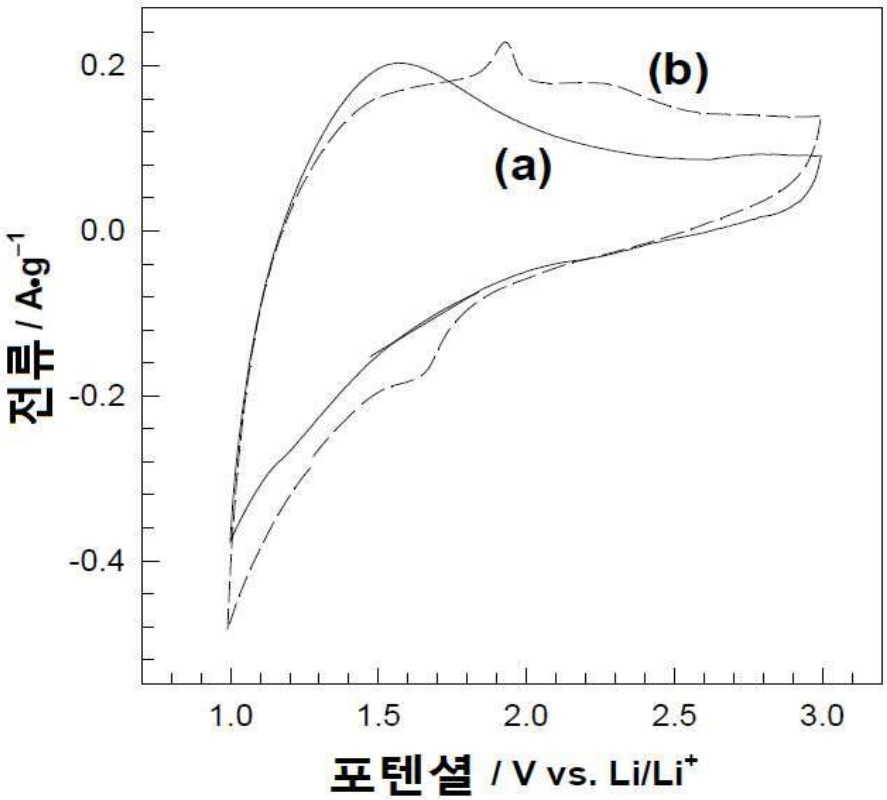
도면15a



도면15b


(b)
(a)
세기 / x10³cps
Two theta / degree
(020)
(120)
(130)
(040)
(140)
(230)
(121)
(240)
(031)
(201)
(211)
(131)
(141)
(231)
(260)
(161)
(270)
(180)
(430)
(440)
(190)
(002)
(0100)

도면15c


(b)
(a)
전류 / A•g⁻¹
포텐셜 / V vs. Li/Li⁺