



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0098545
(43) 공개일자 2016년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 23/00 (2006.01) *C01G 33/00* (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/58* (2015.01)

(52) CPC특허분류

C01G 23/00 (2013.01)

C01G 33/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0019217

(22) 출원일자 2015년02월09일

심사청구일자 2015년02월09일

(71) 출원인

포항공과대학교 산학협력단

경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)

(72) 발명자

이진우

서울특별시 서초구 방배3동 삼성래미안아파트 7동 1803호

조창신

부산광역시 남구 우암로 104번길 29 103동 1902호 (감만동, 감만동일스위트아파트)

(74) 대리인

박상훈

전체 청구항 수 : 총 19 항

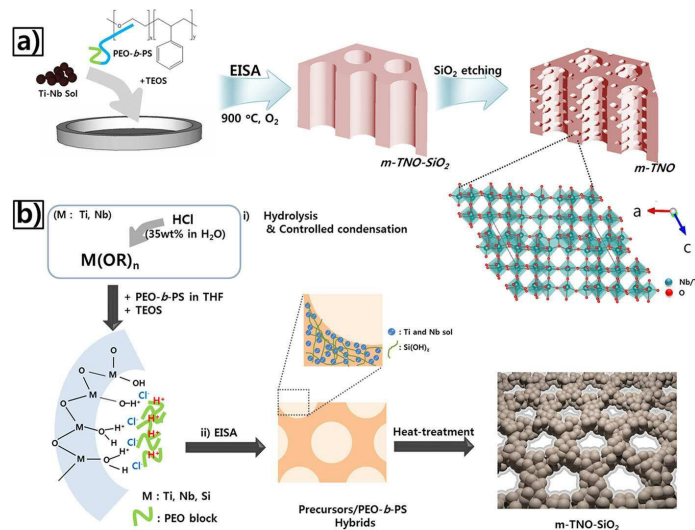
(54) 발명의 명칭 티타늄-니오비움 메조 포러스 산화물 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 티타늄산화물-니오비움산화물-실리카산화물로 이루어진 메조포러스 복합체를 제조하는 단계; 및 상기 실리카 산화물을 제거하는 단계를 포함하는 메조포러스 티타늄-니오비움 산화물 복합체 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 복합체는 실질적으로 정열된 메조포어를 가지는 결정성 티타늄-니비움 산화물로 이루어진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/58 (2013.01)

C01P 2006/00 (2013.01)

C01P 2006/16 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

티타늄산화물-니오비늄산화물-실리카산화물로 이루어진 메조포러스 복합체를 제조하는 단계; 및
상기 실리카 산화물을 제거하는 단계를 포함하는 메조포러스 티타늄-니오비늄 산화물 복합체 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 메조포러스 복합체를 제조하는 단계는

티타늄산화물-니오비늄산화물-실리카 산화물로 이루어진 메조포러스 복합체는 티타늄 산화물-니오비늄 산화물 복합체를 제조하는 제조 단계;

상기 산화물 복합체와 실리카 전구체, 상기 산화물 복합체 및 실리카 산화물전구체에 대해서 상대적으로 큰 친화성을 가지는 블록을 포함하는 블록 공중합체 및 용매를 혼합하여 증발유도 자가조립하는 조립 단계; 및

상기 자가 조립된 조립체를 고온에서 소성하여 블록 공중합체를 제거하여 규칙적인 메조포러스 기공을 형성하는 소성 단계

를 포함하는 메조포러스 티타늄-니오비늄 산화물 복합체 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제조 단계에서 티타늄 산화물-니오비늄 산화물 복합체는 티타늄 알콕사이드 화합물과 니오비늄 알콕사이드 화합물로 이루어진 전구체 혼합물의 가수 분해 및/또는 축합 반응하여 제조되는 메조포러스 티타늄-니오비늄 산화물 복합체 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 알콕사이드 화합물로 이루어진 전구체 혼합물의 반응은 강산 조건하에 이루어지는 메조포러스 티타늄-니오비늄 산화물 복합체 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 알콕사이드 화합물로 이루어진 전구체 혼합물의 반응은 HCl을 사용하는 메조포러스 티타늄-니오비늄 산화물 복합체 제조 방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 티타늄 산화물-니오비늄 산화물 복합체는 친수성 졸인 것을 특징으로 하는 메조포러스 티타늄-니오비늄 산화물 복합체 제조 방법.

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 친수성 블록-b-소수성 블록으로 이루어진 양친성 블록 공중합체인 메조포러스 티타늄-니오비늄 산화물 복합체 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 양친성 블록 공중합체는 PEO-b-PS 블록 공중합체인 메조포러스 티타늄-니오비늄 산화물 복합체 제조 방법.

청구항 9

제2항에 있어서, 상기 900 °C 이상에서 소성하여 블록 공중합체를 제거하는 메조메조포러스 티타늄-니오비늄 산화물 복합체 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 어떤 방식으로 실리카 산화물을 제거하는 메조포러스 티타늄-니오비늄 산화물 복합체 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 메조포러스 공극은 10~50 nm 사이의 직경을 가지는 수직 메조포어인 메조포러스 티타늄-니오비늄 산화물 복합체 제조 방법.

청구항 12

무정형의 SiO₂ 나노입자가 티타늄-니오비늄 산화물 결정과 무정형의 SiO₂ 실리카 나노 입자로 이루어지며, 규칙적으로 정렬된 메조포어를 가지는 것을 특징으로 하는 산화물 복합체.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 실리카 나노입자의 함량은 1~30 중량%인 것을 특징으로 하는 산화물 복합체.

청구항 14

실질적으로 정렬된 메조포어를 가지는 결정성 티타늄-니오비늄 산화물로 이루어진 전극용 복합체.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 메조 포어는 10~50 nm 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 전극용 복합체.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서, 상기 메조 포어의 벽면에는 나노 포어가 형성된 것을 특징으로 하는 전극용 복합체.

청구항 17

제14항에 있어서, 상기 티타늄-니오비늄의 결정은 1~20 nm의 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 전극용 복합체.

청구항 18

실질적으로 정렬된 메조포어를 가지며, 상기 메조포어의 벽면에는 나노 포어를 가지는 결정성 티타늄-니비늄 산화물을 포함하는 리튬 전지용 전극.

청구항 19

제19항에 있어서, 상기 전극은 탄소로 코팅된 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 2차 전지의 전극용 티타늄-니오비늄 산화물 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 메조포러스한 구조를 가지는 2차 전지의 전극용 티타늄-니오비늄 산화물 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 티타늄계 전극 물질, 일 예로 TiO₂나 LiTi₅O₁₂는 리튬계 전지(LiBs)에서 카본계 음극들을 대체할 수 있는 잠재적 후보로 거론되고 있다. 그래파이트 탄소가 상업적으로 가장 널리 사용되고 있는 물질이지만, 고체-전해액 사이 계면(SEI) 형성 중 비가역적인 용량 손실 및 그래파이트의 낮은 Li⁺ 삽입 포텐셜과 같은 근본적인 문제가 있다.(0.2 V vs Li/Li⁺).

[0003] 반면, 티타늄계 전극은 Ti⁴⁺/Ti³⁺를 레독스 커플로 이용하여(1.5 V vs Li/Li⁺), 안전한 전압 영역내에서(1V 이

상) 리튬 양이온의 가역적인 삽입/추출이 가능하도록 한다. 이 반응은 SEI층을 형성하지 않으며, 탄소계 전극에 비해서 보다 빠른 Li⁺이온의 충전과 길어진 사이클 수명을 보증한다.

[0004] 이러한 장점에서 기인하여, 과거 10년간 다양한 방식들, 예를 들어 나노- EH는 복합체 구조, 상 제어, 표면 개질, 및 도핑과 같은 방법들이 시도되어 왔다. 그러나, 안정성의 향상에도 불구하고, 낮은 리튬 충전 용량(<200 mA h g⁻¹)와 에너지 밀도의 손실등의 단점이 있다.

[0005] 티타늄-니오비늄 옥사이드가 높은 리튬 충전 용량과 넓은 리튬 충전 포텐셜(1.7~1.0 V)로 인해 대안 전극으로 알려져 있다. 특히 이 물질은 5개의 Li⁺이온들이 단위 TiNb₂O₇ 에 삽입될 수 있어, 387.6 mA h g⁻¹의 용량을 가지게 되며, 용량면에서 Ti나 Nb 기반 산화물(TiO₂, Nb₂O₅ 등)을 능가한다.

[0006] 티타늄-니오비늄 옥사이드는 900 °C 이상의 온도에서 결정이 형성되기 때문에, 비교적 큰 나노 구조(100~200 nm)가 형성되며, 그래서 나노 구조의 파괴와 낮은 속도특성(rate capability)로 이어지게 된다. 따라서, 높은 속도 특성과 TiNb₂O₇ 음극의 용량을 이루기 위해서는, 연결된 공극 구조를 제공하는 작은 크기의 나노 결정으로 이루어진 나노 구조의 형성할 수 있는 방법에 대한 요구가 계속되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 작은 크기의 나노 결정으로 이루어진 티타늄-니오비늄 옥사이드를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명에서 해결하고자 하는 다른 과제는 작은 크기의 나노 결정으로 이루어진 티타늄-니오비늄 옥사이드를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명에서 해결하고자 하는 또 다른 과제는 작은 크기의 나노 결정으로 이루어지며, 나노 다공성 구조를 가지는 티타늄-니오비늄 옥사이드를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명에서 해결하고자 하는 또 다른 과제는 작은 크기의 나노 결정으로 이루어지며, 나노 다공성 구조를 가지는 티타늄-니오비늄 옥사이드를 이용한 리튬 전지용 전극을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명에서 해결하고자 하는 또 다른 과제는 작은 크기의 나노 결정으로 이루어지며, 나노 다공성 구조를 가지는 티타늄-니오비늄 옥사이드를 이용한 2차 전지를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명에서 해결하고자 하는 또 다른 과제는 고온 처리를 거친 후에도 작은 나노결정으로 구성된 상태로 남아 있는 나노 구조 전극을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 티타늄산화물-니오비늄산화물-실리카산화물로 이루어진 메조포러스 복합체를 제조하는 단계; 및 상기 실리카 산화물을 제거하는 단계를 포함하는 메조포러스 티타늄-니오비늄 산화물 복합체 제조 방법을 제공한다.

[0014] 본 발명에 있어서, 상기 티타늄산화물-니오비늄 산화물-실리카 산화물로 이루어진 메조포러스 복합체는 티타늄 산화물-니오비늄 산화물 복합체를 제조하는 제조 단계; 상기 산화물 복합체와 실리카 전구체, 상기 산화물 복합체 및 실리카 산화물전구체에 대해서 상대적으로 큰 친화성을 가지는 블록을 포함하는 블록 공중합체 및 용매를 혼합하여 증발유도 자가조립하는 조립 단계; 및 상기 자가 조립된 조립체를 고온에서 소성하여 블록 공중합체를 제거하여 규칙적인 메조포러스 기공을 형성하는 소성 단계를 포함하여 이루어진다.

[0015] 본 발명에 있어서, 상기 제조 단계에서 티타늄 산화물-니오비늄 산화물 복합체는 티타늄 산화물 전구체, 일 예로 티타늄 알콕사이드 화합물과 니오비늄 산화물 전구체, 일 예로 니오비늄 알콕사이드 화합물의 혼합물을 가수 분해 및/또는 축합 반응하여 제조될 수 있다.

[0016] 상기 알콕사이드 화합물들이 혼합물이 가수 분해 및/또는 축합될 때, 성장 속도 및 상호 작용의 차이로 인해서 심하게 응집되거나, 마크로상으로 분리되는 것을 방지할 수 있도록, 상기 알콕사이드 혼합물의 반응은 강산 조건하에 이루어지는 것이 바람직하다.

[0017] 발명의 실시예에 있어서, 상기 알콕사이드 혼합물에는 산성을 유지하고, 블록공중합체와의 결합을 위해서 35~37%의 HCl을 사용하는 것이 바람직하며, 일 예로 35% HCl([H₂O]/[M(OR)_x]>2)가 1:2 몰비의 티타늄 알콕사이드와 니

오비늄 알콕사이드 혼합물에 투입될 수 있다. 이론적으로 한정된 것은 아니지만, 강산성 조건은 금속 알콕사이드의 가수분해를 가속시키면서 무기 축합은 방해하여, 나노스케일에서 균일하게 이들을 혼합할 수 있게 되며, 블록 공중합체의 친수성 블록에 혼합될 수 있는 작은 친수성체(Ti, Nb 졸)들이 형성될 수 있다.

- [0018] 상기 티타늄산화물-니오비늄 산화물 졸 복합체는 블록 공중합체에서 분리되는 것을 방지할 수 있도록, 특히 친수성체와 결합되는 PEO 블록보다 작은 크기를 가지는 것이 바람직하며, 예를 들어 7.5 nm크기의 PEO 블록에 들어갈 수 있도록 2~4 nm 크기의 직경을 가질 수 있다.
- [0019] 상기 조립 단계에서 블록 공중합체는 상기 블록 공중합체는 다공성 나노 구조를 형성하는 구조 유도체로써 사용되며, 또한 고온 소성과정에서 제거되어 기공을 형성하는 기공 형성체로 사용된다. 상기 블록 공중합체는 친수성 블록과 소수성 블록으로 이루어진 양친성 블록 공중합체일 수 있으며, 서로 비상용성인(incompatible) 두 블록이 서로 섞이지 않고 미세상 분리를 일으켜 다양한 나노 구조를 형성한다.
- [0020] 친수성인 산화물 및/또는 전구체들이 친화력이 높은 친수성 블록에 각각 선택적으로 결합된다. 여기서, 상기 "결합"은 화학적인 결합뿐만 아니라 유사한 친화도로 인해 섞임, 혼합, 흡수, 응집되는 것을 포함하는 것으로 이해된다. 또한, 상기 친수성과 소수성은 물에 대한 상대적인 친화도로 이해될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 블록 공중합체는 소수성 블록과 친수성 블록을 포함하는 양친성 디블록 공중합체인 것이 좋다. 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 블록 공중합체는 poly(ethylene oxide-b-methyl methacrylate), poly(isoprene-b-ethylene oxide), poly(ethylene oxide-b-styrene)일 수 있으며, 바람직하게는 폴리에티렌옥사이드-b-폴리스티렌 블록 공중합체(PEO-b-PS)이다. 상기 PEO-b-PS 블록공중합체는 공지된 atomic transfer radical polymerization으로 제조될 수 있다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 실리카 산화물전구체는 이어지는 소성 과정에서 실리카 산화물이 될 수 있는 화합물을 사용할 수 있으며, 일 예로 테트라에틸오르토소실리케이트(tetraethyl orthosilicate (TEOS))를 사용할 있다.
- [0023] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 나노 크기의 금속 친수성체들은 HCl 산성 수에서 양으로 하전된 상태를 이루며, PEO-b-PS/THF 용액과 혼합될 때, 금속(Ti 및 Nb) 친수성체들은 산성 조건하에서 Cl^- 이온과 수소 결합을 매개로 PEO 블록에 결합하게 된다. 용매의 증발에 의한 자가 조립 과정에서, 강하게 분리되는 PEO-b-PS에 의해서 PEO 매트릭스에 PS 블록 기둥들이 규칙적으로 배열되는 메조구조체가 형성된다.
- [0024] 본 발명의 소성 과정에서는 PS 블록의 기둥들이 제거되어 헥사고랄 메조포어들이 규칙적으로 배열된 산화물 복합체들이 형성된다. 상기 실리카 산화물 전구체는 소성 공정에서 실리카 산화물, 일예로 SiO_2 로 변하게 되며, 소성 공정에서 열적 기계적 안정성을 제공하게 된다. 소성은 블록 공중합체들이 제거될 수 있도록 700 °C 이상, 바람직하게는 800 °C 이상에서 소성될 수 있으며, 보다 바람직하게는 티타늄과 니오비움이 결정화될 수 있도록 900 °C 이상의 온도에서 이루어질 수 있다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 상기 900 °C 이상의 고온 소성에 의해서 제조되는 복합체는 TNO 결정에 SiO_2 나노 입자들이 분포된 나노구조체를 이루며, 블록 공중합체가 제거되면서 메조포러스한 구조체를 이루게 된다.
- [0026] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 소성에 의해서 제조되는 m-TNO- SiO_2 는 공극은 10~50 nm 사이, 바람직하게는 20~45 nm사이, 가장 바람직하게는 30~40 nm 사이일 수 있으며, 벽의 두께는 바람직하게는 10~20 nm, 가장 바람직하게는 15 nm 일 수 있다.
- [0027] 본 발명에 있어서, 상기 표면적을 증가시키고, 무정형의 SiO_2 부분을 제거하여 수 나노미터 크기의 포어들을 형성함으로써, 높은 전극/전해질 계면 면적과 용이한 전해질의 투과가 가능하게 하기 위해서, 실리카 산화물을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 상기 SiO_2 의 제거단계는 합성한 티타늄-니오비움 산화물-실리카 복합체를 1 몰의 수산화 나트륨 (NaOH) 용액에 넣어 5시간 이상 교반한 후 물과 에탄올을 이용하여 씻어준다. 이 과정에서 SiO_2 는 NaOH 용액에 의해 녹아 제거된다.
- [0029] 본 발명은 일 측면에서, 메조포어를 가지며, 무정형의 SiO_2 나노입자가 티타늄-니오비움 산화물 결정체에 분산된 것을 특징으로 하는 산화물 복합체를 제공한다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 상기 TNO 결정과 SiO_2 나노 입자로 이루어진 메조포러스 나노구조체(m-TNO- SiO_2)에서 실리카 산화물의 함량은 1~30 중량%, 바람직하게는 5~20 중량%, 가장 바람직하게는 15 중량%일 수 있으며, 나머지는 TNO 복합체일 수 있다. 일예로 상기 m-TNO- SiO_2 복합체는 Nb:Ti:Si의 원자비가 2:1:1일 수 있다. 상기 나노 구

조체는 전극 재료로 사용할 수 있으며, SiO₂를 제거하여 표면적을 증가시키고, 이온의 투과율을 높여 고성능의 전극 재료로 사용이 가능하다.

- [0031] 본 발명은 다른 일 측면에 있어서, 잘 정렬된 메조포어를 가지는 티타늄-니비듐 산화물 복합체를 제공한다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 상기 산화물 복합체는 작은 나노 결정, 바람직하게는 1~20 nm, 보다 바람직하게는 평균 직경이 10~20 nm 인 나노 결정으로 이루어진 결정성 Nb₂O₇ 구조체이며, 메조 포어 벽면에는 실리카 입자의 에칭에 의해서 형성된 나노 포어를 가질 수 있다.
- [0033] 본 발명은 또 다른 일 측면에서, 잘 정렬된 수직한 메조포어를 가지는 결정성 나노 포러스 티타늄-니비듐 산화물 복합체를 포함하는 전극을 제공한다.
- [0034] 본 발명은 또 다른 일 측면에서, 잘 정렬된 수직한 메조포어를 가지는 결정성 나노 포러스 티타늄-니오비듐 산화물 복합체를 포함하는 전극을 포함하는 2차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에서 의해서 작은 크기의 나노 결정으로 이루어진 티타늄-니오비듐 옥사이드가 제공되었다. 상기 티타늄-니오비듐 옥사이드는 메조포러스한 나노 구조를 가지는 리튬-니오비듐 옥사이드를 제공함으로써, 안정하고 전극 효율이 높은 전극을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 (a) 블록 공중합체를 이용한 일 단계 합성 방법, (b) 정렬된 메조포러스TiNb₂O₇ (m-TNO)의 합성 메커니즘의 개략이며, 또한, b-축을 따라서 TNO결정구조가 나타나있다.
- 도 2는 전자 현미경 이미지이다.(a,b) TEM 이미지, (a) TNO 및 (b) m-TNO-SiO₂. (c,d,e,f) EELS 매핑 이미지, (d) Nb, (e) Ti, 및 (f) Si. (g,h) SEM 이미지, (g) m-TNO-SiO₂, (h) m-TNO 실리카 에칭 후.
- 도 3은 (a) N₂ 물리흡착 isotherms 및 (b) BJH 공극 크기 분포 커브, m-TNO-SiO₂ 및 m-TNO. (c) SAXS 패턴 TNO (흑색선), m-TNO-SiO₂ (적색선), 및 m-TNO (청색선)
- 도 4는 (a) 정전류 충방전 커브(초기 3 cycles) m-TNO 및 벌크-TNO 전극, 0.1 C rate conditions (= 38.7 mA g⁻¹). (b) Cycle and rate performance plots, 및 (c) m-TNO 및 벌크-TNO 전극의 다양한 전류 밀도, 0.1에서 50C-rate의 범위에서 얻어지는 용량 유지율 (d) 다양한 TNO 전극들과 다른 티타늄- 및 니오비듐계 전극들의 용량 유지, 속도의 함수(electrospun-TiNb₂O₇,¹⁸ Ti₂Nb₁₀O₂₉,¹⁹ mesoporous Li₄Ti₅O₁₂-carbon,¹² mesoporous TiO₂-graphene,⁴⁷ carbon-coated Li₄Ti₅O₁₂,¹¹ Cr-doped Li₄Ti₅O₁₂,⁴⁸ mesoporous TiO₂(B),⁴⁹ and TiO₂ nanodisk⁴⁵).
- 도 5는 사이클 성능 (a) m-TNO/Li 및 m-TNO-C/Li 전지, 10 C rate 및 (b) m-TNO/LiFePO₄ cell (0.2 Cm-TNO x 5, 1 C x 50, 2 C x 100, 5 C x 500, 10 C x 1600 사이클, 1.0에서 2.55V 범위). 용량은 m-TNO mass를 기준으로 계산됨.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 실시예를 통해서, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0038] m-TNO의 합성
- [0039] 4.5 mmol의 티타늄 아이소프로폭사이드 (Titanium isopropoxide)와 9 mmol의 니오비듐 에톡사이드 (niobium ethoxide)를 섞어준다. 혼합된 용액에 2 ml의 HCl 용액 (35wt% in H₂O)을 천천히 넣어주어 투명한 용액을 만든다. 투명한 용액 1 ml를 0.3g의 PEO-b-PS가 녹아있는 4ml THF 용액에 투입한 후 교반한다. 이후 0.2g의 tetraethyl orthosilicate를 투입하고 2 시간 동안 교반한다. 이후 40도의 핫-플레이트에 올려진 petri dish위에 붓고 12 시간 동안 건조시킨다. 건조된 물질은 100도의 오븐에서 12 시간 동안 annealing과정을 거친 후 산소 분위기의 화로에서 900도 2시간 열처리를 진행한다 (온도 상승 속도: 1 도/분). 열처리 이후에 실리카를 제거하기 위해 1 M NaOH 용액에 넣고 5시간 이상 교반한 후 물과 에탄올을 이용해 씻어준다. 탄소 코팅을 위하여 0.2g의 TiNb₂O₇물질을 dopamine hydrochloride (0.15g)이 녹아있는 Tris-buffer (pH 8.5) 용액에 넣고 20시간 동안 교반한다. 교반 후 centrifugation을 이용하여 파우더를 얻고 물로 씻어준다. 마지막으로 700도 질소 분위기

기에서 열처리를 통해 탄화 과정을 거친다.

[0040] m-TNO 구조 분석

[0041] TNO 샘플의 정렬된 메조포러스 구조들은 현미경을 통해서 확인하였다. 도 2에서 도시된 바와 같이, TEM이미지는 매우 잘 정렬된 헥사고날 메조포어를 보여준다. 이 구조는 900 °C에서 열처리 이후에도 유지되었다(m-TNO-SiO₂로 표시). m-TNO-SiO₂의 EELS 이미지는 모든 금속 종들이 균일하게 벽면 내에 존재함을 보여주었으며(도 2c~f), 이러한 분포는 메조포러스 벽면이 TNO 결정과 SiO₂입자로 이루어졌음을 보여준다(도 S2).

[0042] m-TNO-SiO₂샘플들은 100 nm의 두께로 SISM 파어툼 XL로 절단되었다. 나노 미터 크기의 TNO 결정들과 무정형의 SiO₂가 나노벽면의 내부에 잘 분산되어 있기 때문에, 모든 금속종들이 맵핑 이미지에 오버랩되어 나타난다. SEM의 결과는 헥사고날 2D 메조포러스 구조를 보여주며(도 2g), 구조의 붕괴나 응집된 입자들의 형성은 관측되지 않았고, 이것은 TNO 나노 결정들이 PEO-b-PS 자가 응집에 의해서 결정된 제한된 공간안에서 발달되었음을 보여준다. m-TNO-SiO₂의 포어 크기와 벽두께는 각각 35 nm와 10 nm로 관측되었다. SiO₂는 LIBs에서 활성물질이 아님을 고려할 때, 존재하는 SiO₂(~15 중량%)는 양극으로 사용되기 전에 제거되어야 한다. 덜규칙적인 2-D 헥사고날 배열이 SiO₂의 에칭 후에 얻어졌을지라도, 다공성 매트릭스 내에서 수나노미터 크기의 TNO 나노입자들과 상호 연결된 구조는 잘 보존되었다. 이 공정은 표면적을 증가시키고, 무정형 SiO₂ 부분의 제거로부터 새로운 나노미터 크기의 포어가 생성되고, 이로 인해 높은 전극/전해질 계면 면적과 용이한 전해질 투과가 가능해지므로 유용하다. 에칭 전후의 EDX 스펙트럼이 도 S5에 나타나 있다. Nb:Ti:Si의 원자비는 m-TNO-SiO₂에서 2:1:1이었다. 무시할 수 있는 Si잔량은 대부분의 실리카가 산화물 형태로 나노벽면에 머무르며, 실리카가 에칭 공정에 의해서 완전히 제거되었음을 보여준다.

[0043] 도 3a는 m-TNO-SiO₂와 m-TNO의 질소 흡착 그래프를 나타낸다. 두 샘플은 0.9~0.95 P/Po에서 샤프한 캐필러리 응축 단계를 가지는 전형적인 형태의 IV-흡착 및 탈착 커브를 보여주며, 이것은 균일하고 큰 공극을 가리킨다. 실리카 제거후, m-TNOsms 74m²g⁻¹의 BET 표면적을 보여주었으며, 0.37cm³g⁻¹의 공극부피를 나타내었으며, 이는 37m²g⁻¹의 BET 표면적과 0.20 cm³g⁻¹의 공극부피를 가지는 m-TNO-SiO₂에 비해서 증가한 것이다. BJH에 의해서 측정된 m-TNO-SiO₂의 포어크기는 33nm이었으며, 이것은 도 3b의 현미경 결과와 일치한다. m-TNO의 포어 크기 분포는 약간의 나노크기 포어들을 가지는 40 nm 피크를 보여주는 이는 SiO₂ 입자들의 제거 결과이다. 이들 구조 분석은 도 3c에서 보여지는 TNO샘플의 SAXS 패턴에 의해서도 지지된다. TNO 및 mm-TNO-SiO₂의 몇몇 스캐터링 피크는 넓은 범위에서 매우 규칙적인 헥사고날 메조포러스 구조를 가르킨다. d100의 값은 37.2에서 열처리 후 34.9로 변화하였으며, 열 수축에 기인한다. m-TNO의 SAXS 패턴은 SiO₂의 제거 공정 후에도 2-D 헥사고날 정렬된 메조포러스 구조가 유지되고 있음을 보여준다.

[0044] 파우더 XRD 패턴은 도 3d에서 도시된 바와 같이, 모노클리닉 TiNb₂O₇ (space

[0045] group: C2/m, JCPDS#: 77-1374)와 부합함을 보여준다. 제한된 벽면에서 발달한 TNO 결정은 900 °C의 소성에도 불구하고 브로드한 피크를 보여준다. 평균 입자크기는 15nm이며, 작은 나노 결정들은 빠른 리튬 삽입/추출을 용이하게 하기 때문에, 고성능이 가능하다.

[0046] PEO-b-PS 블록 공중합체와 TEOS의 투입이 없는 Ti와 Nb 졸의 소성에 의해서 합성된 TNO는 샤프한 피크와 49 nm 크기의 결정을 보여준다(nano-TNO로 명명). 이 결과는 블록 공중합체와 실리카원 양자가 나노크기 TNO 입자의 발달에 중요한 역할을 하는 것을 보여준다. 구조 분석은 작은 TNO나노결정(~15 nm)로 구성된 큰 포어들(~40 nm)를 가지는 규칙적인(orderd) 메노포어 구조의 성공적인 합성이 이루어졌음을 보여준다. 얻어진 구조는 Li이온과 전자의 빠른 확산에 이상적인 구조이다.

[0047] 전기화학적 성능

[0048] LIB로서 m-TNO의 전기 화학적 성능은 일련의 정전류식 충방전 테스트에 의해서 확인되었다(도 4). 도 4a는 1.0에서 3.0 V의 포텐셜 범위에서 충전속도 0.1 C (= 38.7 mA g.⁻¹)의 조건에서 m-TNO/Li와 벌크-TNO/Li 전지들의 방전(lithiation)과 충전(delithiation) 커브를 보여준다. 이 전압 범위는 전극을 SEI의 형성으로부터 보호한다.

[0049] m-TNO 전극의 고속 성능은 도 4b에 도시되었다. 0.1에서 50 C 속도 하에서, 전극은 안정한 Li⁺ 삽입/추출 용량을 나타내었다. m-TNO 전극의 가역적인 용량은 289에서 215로 감소하였다. 10 C에서 용량 값은 확실히

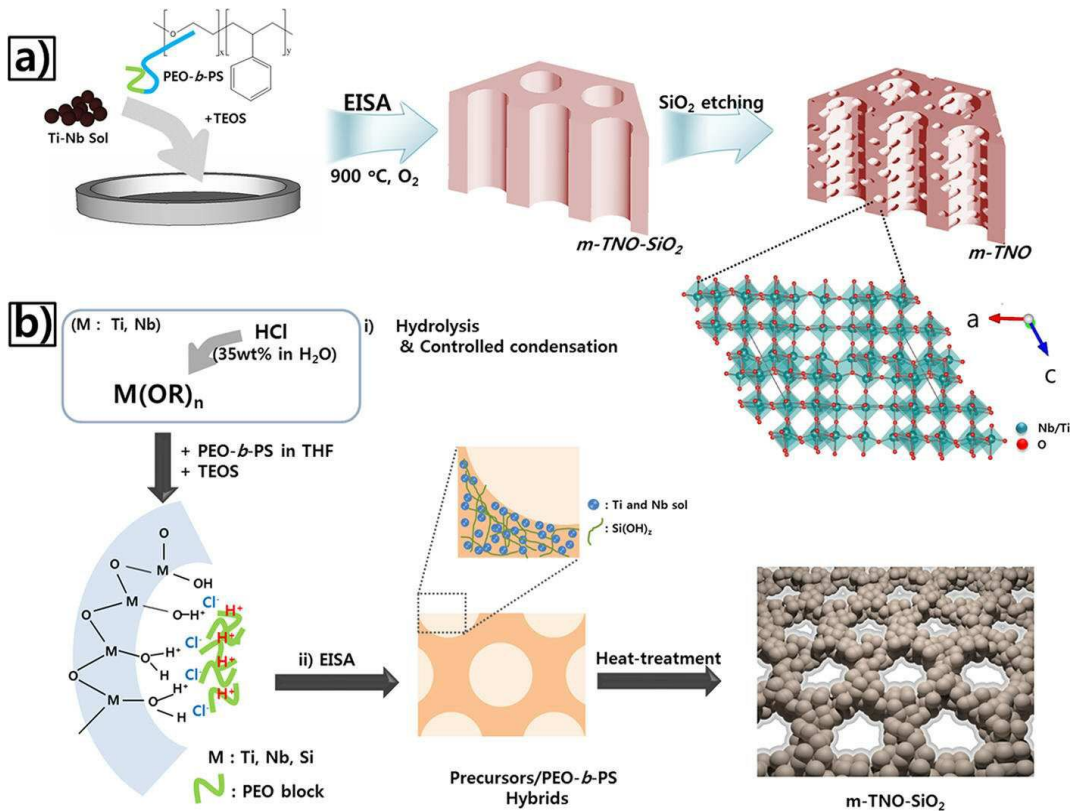
Li₄Ti₅O₁₂ 와 아나타제 TiO₂ (175 와 168 mA h g⁻¹)의 용량보다 우수하였다. 또한, 20 C 속도에서, 162 mA h g⁻¹에 이르는 가역적인 용량값은 이전 연구들에서 얻어진 값(~63 mA h g⁻¹ at 20 C)보다 훨씬 크다. 50 C 속도에서도(= 19.35 A g⁻¹), m-TNO 전극은 116 mAh g⁻¹의 가역 용량을 보여주었다. 또한, m-TNO 전극은 다른 충전 속도에서도 안정한 사이클 성능을 보여주었다. 전류 밀도가 2C에 고정될 때, 가역 용량은 용량의 손실 없이 유지되었다. 모든 비교에서, m-TNO전극의 용량 수치는 벌크-TNO 전극을 능가한다.

[0050] 양극 용도에서, 어떤 전극의 장기 안정성은 매우 중요하며, 그래서 사이클 테스트가 m-TNO전극의 가역성을 평가하기 위해서 이루어졌다. 테스트는 10 사이클의 충방전 후에 이루어졌다. 도 5a에서 도시된 바와 같이, m-TNO/Li 전지의 용량은 약간 증가하였으며, 10 C의 속도로 단지 몇 사이클 후에 208 mA h g⁻¹에 도달하였다. m-TNO/Li 전지는 2000 사이클 후에도 초기의 48%에 해당하는 100 mA h g⁻¹의 용량을 나타내었다. m-TNO전극의 모노클리닉 상은 사이클 (10c) 도중 변하지 않았다.

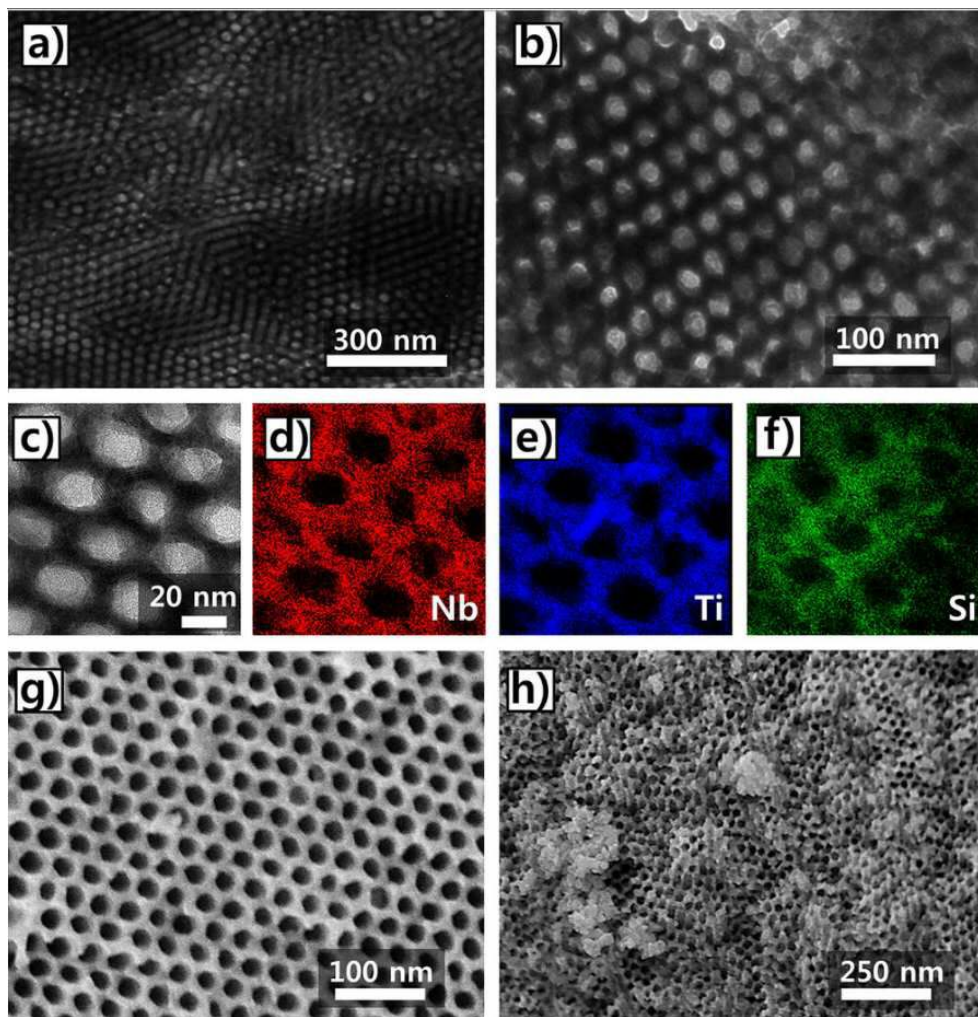
[0051] m-TNO의 사이클 성능은 표면 개질 공정을 통해서 더 향상될 수 있다. 전형적으로 탄소층은 물질의 표면 안정성과 전기 전도성과 입자의 전기적 접촉을 향상시킨다. 코팅 탄소층의 적용은 폴리도파민으로의 코팅과 700 °C에서의 탄소화로 이루어졌다(m-TNO-C). 추가된 탄소의 함량은 10 중량%이었으며, 예상대로, 사이클 안정성은 탄소 코팅 공정에 의해서 급격하게 상승되었다. m-TNO-C 전극은 10 C에서 235 mA h g⁻¹의 최대 용량(m-TNO는 208 mA h g⁻¹)을 나타내었으며, 2000 사이클 이후에 191 mA h g⁻¹을 나타내어 81%를 유지하였다.

도면

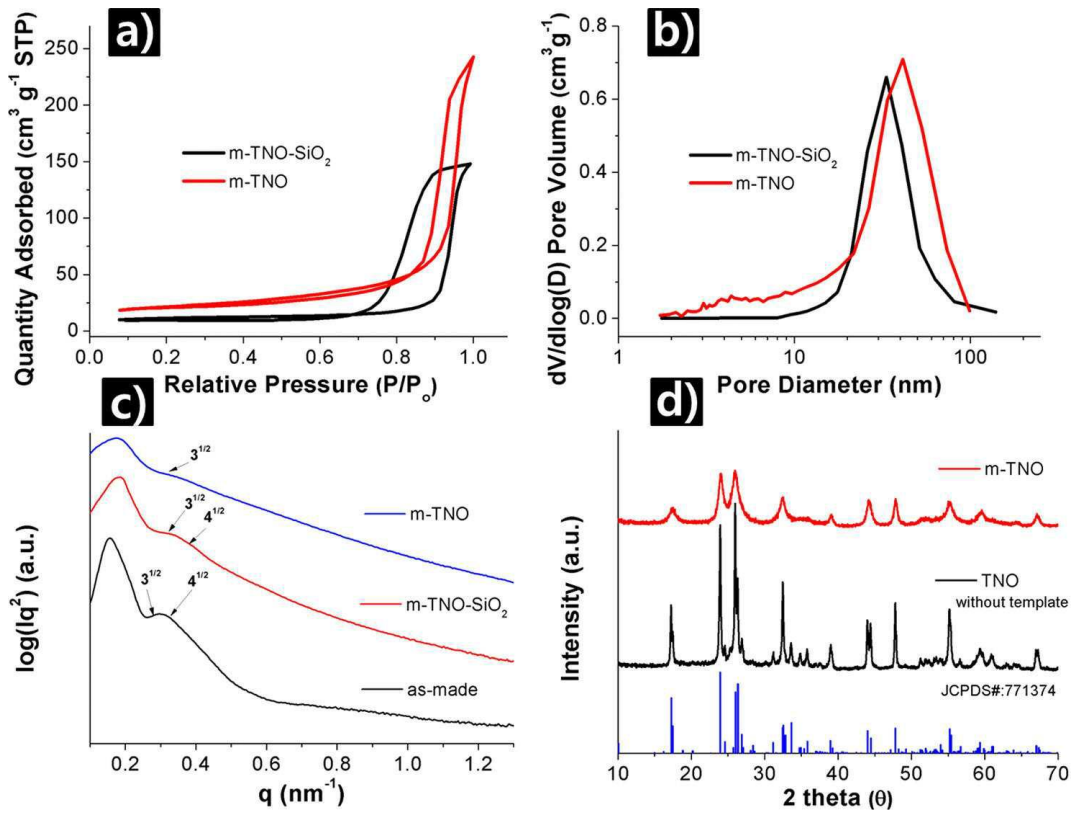
도면1



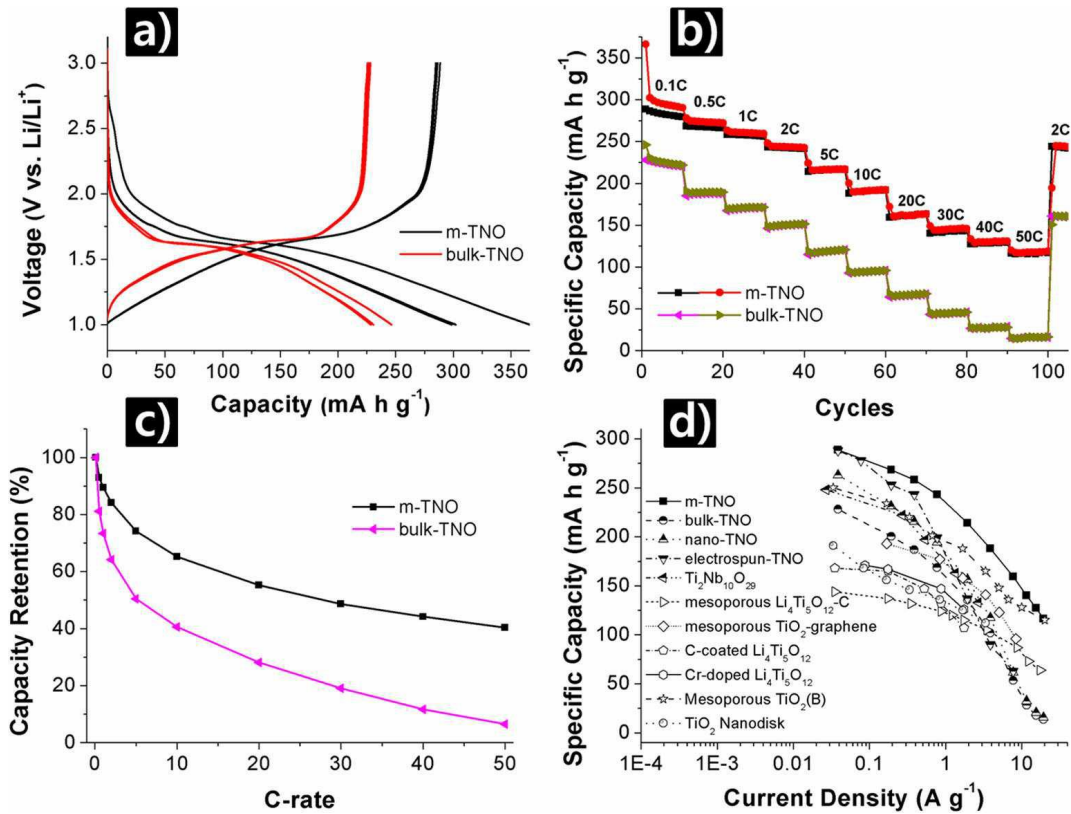
도면2



도면3



도면4



도면5

