



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0094636
(43) 공개일자 2012년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 23/00 (2006.01) *H01M 4/485* (2010.01)

(21) 출원번호 10-2011-0014014

(22) 출원일자 2011년02월17일

심사청구일자 2011년02월17일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

황성주

서울특별시 마포구 토정로 167, 해모로아파트 108동 1301호 (창전동)

한송이

대전광역시 서구 둔산로 15, 향촌아파트 115동 1101호 (둔산동)

(74) 대리인

특허법인다인

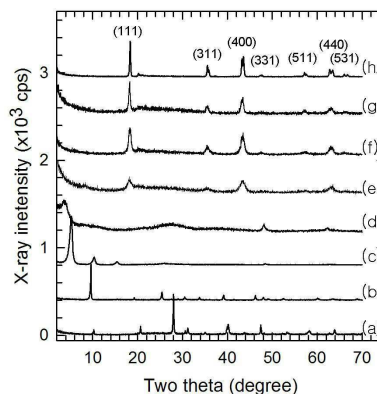
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물, 그 제조방법 및 상기 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물을 포함한 전극 물질

(57) 요약

본 발명은 차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물, 그 제조방법 및 상기 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물을 포함한 전극 물질에 관한 것으로, 보다 상세하게는 스피넬 구조의 화학식 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 리튬 티타늄 산화물에 있어서, 상기 리튬 티타늄 산화물은 2차원 나노시트 형태인 것을 특징으로 하는 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물, 그 제조방법 및 상기 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물을 포함한 전극 물질에 관한 것으로, 본 발명에 따르면 구조적 이방성이 큰 2차원 나노시트의 형태를 갖는 스피넬 구조의 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물을 합성하였고, 전기화학적 특성평가를 통해 좋은 사이클 특성의 결과를 얻을 수 있었다. 또한, 본 발명의 리튬 티타늄 산화물의 2차원 나노시트 결정 형태는 다른 전극물질 입자와의 혼성화에 적합하여 다양한 전극물질과의 복합체를 합성함으로써 우수한 전극물질을 다수 개발할 수 있을 것으로 기대한다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업 발	과제고유번호	2010-0029069
	부처명	교육과학기술부
	연구사업명	기후변화대응기초원천기술개발사업
	연구과제명	우수한 출력특성을 갖는 리튬이차전지 전극용 2차원 나노구조 복합체의 화학적 합성법 개
	주관기관	이화여자대학교산학협력단
	연구기간	2010.09.30 ~ 2011.09.29

특허청구의 범위

청구항 1

스피넬 구조의 화학식 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 리튬 티타늄산화물에 있어서,

상기 리튬 티타늄 산화물은 2차원 나노시트 형태인 것을 특징으로 하는 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물.

청구항 2

i) 벌크상 티타늄 산화물을 박리화하여 2차원 나노시트 티타늄 산화물로 분리하는 단계,;

ii) 상기 2차원 나노시트 티타늄 산화물과 리튬 전구체를 반응시켜 리튬 이온을 상기 2차원 나노시트 티타늄 산화물 층간에 삽입하는 단계 및;

iii) 상기 리튬 이온이 층간 삽입된 2차원 나노시트 티타늄 산화물을 400°C 내지 700°C 범위의 온도에서 열처리하는 단계를 포함한 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 벌크상 티타늄 산화물은 x 가 0.67 내지 0.73 범위인 $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 인 것을 특징으로 하는 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 는 CsCO_3 와 아나타제(anatase)상 TiO_2 를 혼합 및 열처리하여 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4$ 을 수득하고, 이를 산처리하여 이온교환하는 단계를 포함한 방법으로 제조한 것을 특징으로 하는 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 박리화는 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(tetrabutylammonium hydroxide, TBA $\cdot$ OH), 테트라프로필암모늄 하이드록사이드 (Tetrapropylammonium hydroxide, TPA $\cdot$ OH), 테트라에틸암모늄 하이드록사이드 (Tetraethylammonium hydroxide, TEA $\cdot$ OH) 및 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 (Tetramethylammonium hydroxide, TMA $\cdot$ OH)으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 박리화제로서 사용하여 수행한 것을 특징으로 하는 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물 제조방법.

청구항 6

제1항의 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물을 포함한 이차전지 전극 물질.

명세서

기술 분야

본 발명은 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물, 그 제조방법 및 상기 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물을 포함한 전극 물질에 관한 것으로, 보다 상세하게는 박리화한 티타늄 산화물 2차원 나노시트를 상온에서 리튬 삽입반응을 한 후 열처리를 통해 스피넬 구조의 화학식 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 리튬 티타늄 산화물을 제공하되, 상기 리튬 티타늄 산화물은 2차원 나노시트 형태인 것을 특징으로 하는 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물, 그 제조방법 및 상기 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물을 포함한 전극 물질에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 전기화학적 방법에 의한 에너지 저장 장치의 대표적인 예로는 이차전지를 들 수 있으며, 이중 리튬 이차전지가 전체 시장규모의 약 30%를 차지하고 있으며 휴대폰, 노트북 등의 전력 공급장치로 널리 사용되고 있다. 리튬 이차전지의 전극으로 사용되기 위해서는 리튬의 이동성이 높아야 하며 충방전이 반복됨에 따라 구조의 변화가 없어야 한다. 최근, 여러 가지 구조의 나노물질들이 전극재료로 연구되고 있다. 특히 나노튜브, 나노와이어 및 메조포러스 구조의 물질은 표면적이 크고 전극 제조 시 다루기가 용이하기 때문에 리튬 이차전지의 전극재료로 적합할 것으로 기대되어 널리 연구되고 있다.
- [0003] 결정 구조를 유지한 상태에서 리튬의 삽입, 탈리가 일어나는 대표적인 산화물인 스피넬 리튬 티타늄 옥사이드는 1971년 처음으로 알려진 후, 우수한 리튬이온의 이동성과 충전-방전시의 재료의 구조변화가 없기 때문에 우수한 전극재료나 대용량저장재료로서 많은 관심의 대상이 되어 왔다. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 은 대표적인 스피넬 리튬 티타늄 옥사이드계 화합물로 이산화티탄과 Li_2CO_3 나 LiOH 와 같은 리튬 소스를 고체 상태로 혼합하고 700~1,000℃에서 12~24시간 반응하여 합성된다. 이러한 리튬 티타늄산화물은 산화물 입자를 나노 크기로 합성할 경우 표면적이 증가하고 고율 충전 시에도 용량 저하가 없는 특성을 유지할 수 있다. 지금까지 다양한 모양의 리튬 티타늄 산화물이 만들어졌다. 대한민국 공개특허공보 제2010-84073호에는 티타늄원과 리튬원을 메카노케미컬(mechano-chemical) 방법에 의해 혼합하여 리튬티타늄산화물 전구체를 제조하는 단계; 상기 리튬티타늄산화물 전구체를 분쇄하는 단계; 및 상기 분쇄된 리튬티타늄산화물 전구체를 650℃ 내지 775℃의 온도에서 열처리하여 리튬티타늄산화물을 제조하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법이 개시되어 있다. 또한, 대한민국 공개특허공보 제2010-83730호에는 사염화티타늄(TiCl_4)을 0℃ 내지 10℃의 물에 첨가하여 티타닐클로라이드(TiOCl_2) 수용액을 제조하는 단계; 상기 티타닐클로라이드 수용액에 알코올, 요소 및 구형 화제를 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 1.5 기압(atm) 내지 5 기압(atm)의 압력 및 80℃ 내지 155℃의 온도에서 수열합성 반응을 실시하는 단계를 포함하는 결정성 이산화티탄 분말을 제조한 후 탄소 전구체 액 및 리튬 함유 물질과 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하는 리튬티타늄산화물을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 또한, 대한민국 공개특허공보 제2010- 호에는 (A) 티타늄 t-부톡사이드(Titanium n-butoxide)캡형화리튬 하이드록사이드(Lithium hydroxide)캡 및 세틸트리메틸 암모늄 클로라이드 또는 세틸트리메틸 암모늄 브로마이드인 세틸트리메틸 암모늄염(cetyltrimethyl ammonium salt, CTAS)을 물에 넣고 균일하게 혼합하는 단계; (B) 상기 혼합물을 60~120℃의 온도로 수열처리하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 나노입자를 제조하는 단계; (C) 수열처리에 의해 생성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 나노입자를 300~500℃에서 열처리하는 단계; 및 (D) 열처리된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 나노입자를 알칼리 수용액에서 수열반응하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 스피넬 리튬 티타늄 옥사이드의 제조방법이 개시되어 있다.
- [0004] 그러나, 아직까지 큰 구조적 이방성을 갖는 2차원 나노시트의 형태를 갖는 리튬 티타늄 산화물에 관한 연구는 아직까지 보고된 바 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이차전지의 음극물질로서 활용이 가능한 스피넬 구조의 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 스피넬 구조의 화학식 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 리튬 티타늄 산화물에 있어서, 상기 리튬 티타늄 산화물은 2차원 나노시트 형태인 것을 특징으로 하는 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물을 제공한다.
- [0007] 또한, 본 발명은 i)벌크상 티타늄 산화물을 박리화하여 2차원 나노시트 티타늄 산화물로 분리하는 단계,; ii)상기 2차원 나노시트 티타늄 산화물과 리튬 전구체를 반응시켜 리튬 이온을 상기 2차원 나노시트 티타늄 산화물 층간에 삽입하는 단계 및; iii)상기 리튬 이온이 층간 삽입된 2차원 나노시트 티타늄 산화물을 400℃ 내지 700℃ 범위의 온도에서 열처리하는 단계를 포함한 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물 제조방법을 제공한다.
- [0008] 또한, 본 발명은 상기 벌크상 티타늄 산화물이 $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 인 것을 특징으로 하는 2차원 나노구조 리튬 티타

늄 산화물 제조방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 $H_xTi_{2-x/4}O_4 \cdot 2H_2O$ 는 $CsCO_3$ 와 아나타제(anatase)상 TiO_2 를 혼합 및 열처리하여 $Cs_xTi_{2-x/4}O_4$ 을 수득하고, 이를 산처리하여 이온교환하는 단계를 포함한 방법으로 제조한 것을 특징으로 하는 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 박리화가 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(tetrabutylammonium hydroxide, TBA $\cdot$ OH), 테트라프로필암모늄 하이드록사이드

[0011] (Tetrapropylammonium hydroxide, TPA $\cdot$ OH), 테트라에틸암모늄 하이드록사이드 (Tetraethylammonium hydroxide, TEA $\cdot$ OH) 및 테트라메틸암모늄 하이드록사이드

[0012] (Tetramethylammonium hydroxide, TMA $\cdot$ OH)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 박리화제로서 사용하여 수행한 것을 특징으로 하는 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물을 포함한 이차전지 전극 물질을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 구조적 이방성이 큰 2차원 나노시트의 형태를 갖는 스피넬 구조의 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물을 합성하였고, 전기화학적 특성평가를 통해 좋은 싸이클 특성의 결과를 얻을 수 있었다. 본 발명의 리튬 티타늄 산화물의 2차원 나노시트 결정 형태는 다른 전극물질 입자와의 혼성화에 적합하여 다양한 전극물질과의 복합체를 합성함으로써 우수한 전극물질을 다수 개발할 수 있을 것으로 기대한다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 결정구조 나타낸 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction) 그래프

도 2는 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 주사 전자현미경(FE-SEM) 사진

도 3은 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 티타늄 K-edge X-선 흡수 스펙트럼 그래프

도 4는 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 열 중량 (TGA) 분석 그래프

도 5는 본 발명에 관한 실시예 2에 따라 제작된 셀의 첫 번째 방전 용량 그래프

도 6은 본 발명에 관한 실시예 2에 따라 제작된 셀의 안정성을 평가한 그래프

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하에서 본 발명을 상세히 설명한다.

[0017] 본 명세서에서 '2차원 나노구조' 또는 '나노시트'의 표현은 0.5 내지 10 나노미터 범위의 두께를 갖는 시트(sheet)상의 티타늄 산화물 또는 리튬 티타늄 산화물을 의미하고, '전극 물질'의 용어는 2차전지에 있어서 음극을 구성하는 물질을 의미한다.

[0018] 본 발명의 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물은 스피넬 구조의 화학식 $Li_4Ti_5O_{12}$ 리튬 티타늄산화물로서, 상기 리튬 티타늄 산화물은 2차원 나노시트 형태인 것을 특징으로 한다. 상기 2차원 나노시트는 두께가 0.5 내지 10 nm 범위이고, 길이와 폭은 특별히 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예에서는 길이와 폭이 각각 수십 nm 내지 수 마이크로미터에 달하는 2차원 나노시트 형태의 티타늄 산화물 또는 리튬 티타늄 산화물을 얻을 수 있었다.

[0019] 상기 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물은 i) 벌크상 티타늄 산화물을 박리화하여 2차원 나노시트 티타늄 산화물로 분리하는 단계,; ii)상기 2차원 나노시트 티타늄 산화물과 리튬 전구체를 반응시켜 리튬 이온을 상기 2차원 나노시트 티타늄 산화물 층간에 삽입하는 단계 및; iii)상기 리튬 이온이 층간 삽입된 2차원 나노시트 티타늄 산화물을 400℃ 내지 700℃ 범위의 온도에서 열처리하는 단계를 포함한 방법으로 제조될 수 있다.

[0020] 상기 벌크상 티타늄 산화물은 $H_xTi_{2-x/4}O_4 \cdot 2H_2O$ (x는 0.67 내지 0.73 범위)일 수 있으며, 상기 $H_xTi_{2-x/4}O_4 \cdot 2H_2O$ 는 $CsCO_3$ 와 아나타제(anatase)상 TiO_2 를 혼합 및 열처리하여 $Cs_xTi_{2-x/4}O_4$ 을 수득하고, 이를 산처리하여 이온교환하

는 단계를 포함한 방법으로 준비될 수 있다.

[0021] 상기 벌크상 티타늄 산화물을 박리화하는 것은 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(tetrabutylammonium hydroxide, TBA?OH), 테트라프로필암모늄 하이드록사이드 (Tetrapropylammonium hydroxide, TPA?OH), 테트라에틸암모늄 하이드록사이드 (Tetraethylammonium hydroxide, TEA?OH) 및 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 (Tetramethylammonium hydroxide, TMA?OH)으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 박리화제로서 사용하여 수행한 것을 특징으로 한다. 상기 박리화는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 모두 잘 알고 있을 것이므로 본 명세서에서 더 이상의 상세한 설명은 하지 않기로 한다.

[0022] 이렇게 박리화된 2차원 나노시트 티타늄 화합물은 리튬 전구체를 반응시켜 리튬 이온을 상기 2차원 나노시트 티타늄 산화물 층간에 삽입하는 단계를 거치게 된다. 상기 리튬 전구체는 특별히 제한되는 것은 아니며, 용해도가 높은 리튬이온 화합물이면 모두 사용 가능하다. 층간삽입을 원활하게 위해 상기 단계에서 교반을 해주는 것이 바람직하다.

[0023] 본 발명의 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물 제조방법은 iii)상기 리튬 이온이 층간 삽입된 2차원 나노시트 티타늄 산화물을 400℃ 내지 700℃ 범위의 온도에서 열처리하는 단계를 포함한다. 상기 열처리를 통해 리튬 이온이 층간 삽입된 2차원 나노시트 티타늄 산화물은 층간에 삽입된 리튬 금속이온이 산화 및 소결되어 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 리튬 티타늄산화물이 되고 스피넬 구조를 갖게 된다. 상기 열처리 온도는 400℃ 내지 700℃범위에서 수행되는 것이 바람직하다. 열처리 온도가 400℃ 미만이면 리튬 티타늄 산화물로 전이되지 않고, 반면 700℃를 초과하는 경우에는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 Li_2TiO_3 가 섞여 있는 상이 나오기 때문이다.

[0024] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석해서는 안된다.

[0025] 실시예 1. 2차원 나노구조 리튬 티타늄 산화물의 제조

[0026] 우선, 제조를 위한 전구체로 이용되는 박리화된 티타늄 산화물 나노시트 콜로이드용액의 준비방법은 다음과 같다. CsCO_3 와 anatase TiO_2 의 화학량적인 비를 계산하여 700 ℃의 온도에서 8시간 동안 두 번 열처리를 하여 $\text{Cs}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4$ 을 수득하였다. 상기 $\text{Cs}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4$ 10 g을 1 M 염산용액 2 L와 섞어 10일 동안 충분한 교반 시켜주었다. 이때 염산용액은 매일 새로운 용액으로 바꾸어주는 것이 바람직하다. 충분한 산 처리 후 얻은 $\text{H}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 0.4 g을 5.2 mmol 당량의 TBA?OH 용액 100 ml와 섞고 10일 동안 반응시켰다. 반응 후 15,000rpm에서 10분 동안 원심분리를 통해 얻은 후 상온 진공오븐에 하루 이상 건조시켜준다.

[0027] 상기 동결건조 시켜서 얻은 50 mg의 파우더를 30분간 진공오븐에서 건조하였다. 그 후 1.6 M의 N-Butyllithium 1.468 ml와 N-Hexane 1.5 ml를 넣고 상온에서 4일간 강하게 교반하며 반응시켰다. 반응 후 n-hexane으로 원심분리를 이용해 5000 rpm에서 세척한 후 50 ℃ 오븐에서 하루 정도 건조시킨 다음, 건조한 시료를 질소 분위기에서 각각 400, 500, 600 및 700℃에서 2시간 열처리 해주었다.

[0028] 도 1은 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 결정구조 나타낸 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction) 그래프이다. 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, X-선 회절 분석기로 분석한 결과 박리화 반응을 통해 층상 레피도크로사이트 구조 티타늄 산화물 콜로이드를 성공적으로 합성한 것을 알 수 있다. 도 1에서 각각 (a) $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4$, (b) $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, (c) 박리화된 티타늄 산화물 나노시트(d) 리튬 삽입한 티타늄 산화물 나노시트 (e) 400℃, (f) 500℃, (g) 600℃, (h) 700℃에서 열처리한 리튬 티타늄 산화물이다. 리튬 삽입 후 400℃ 내지 700℃에서 열처리를 통해 합성된 산화물은 스피넬 구조의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (JCPDF-261198)과 회절 패턴을 비교해 보았을 때 일치하는 것을 보인다.

[0029] 또한, 도 2는 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 주사 전자현미경(FE-SEM) 사진이다. 도 2에서 각각 (a) 박리화한 층상 티타늄 산화물 나노시트, (b) 리튬 삽입한 티타늄 산화물 나노시트, (c) 400 ℃, (d) 500 ℃, (e) 600℃, (f) 700℃ 에서 열처리한 리튬 티타늄 산화물이다. 도 2에서 보는 것처럼, 티타늄 산화물을 박리화해 나노크기의 두께를 갖는 레피도크로사이트 티타늄 산화물을 합성하고 이러한 층상 티타늄 산화물이 열처리 후에 시트모양을 유지하는 것을 볼 수 있다.

[0030] X-선 흡수분광 분석을 통해 리튬이 삽입된 티타늄 산화물의 열처리 전 후 산화상태 분석을 하였다. 도 3은 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 티타늄 K-edge X-선 흡수 스펙트럼 그래프로서, 도 3에

서 (a) 아나타제 (anatase) 구조 TiO_2 , (b) 고상합성한 마이크로 결정성 리튬 티타늄 산화물, (c) 리튬 삽입한 티타늄 산화물 2차원 나노시트, (d) 400 °C, (f) 500 °C에서 열처리한 리튬 티타늄 산화물 나노시트 화합물이다. 도 3에서 보는 것처럼 리튬이 삽입된 티타늄 산화물의 열처리 전후 산화상태를 분석한 결과 pre-edge 영역의 피크와 main-edge 피크의 위치가 변하지 않음으로 보아 티타늄 산화물이 4가를 유지하고 있으며 그 산화상태가 변하지 않았음을 알 수 있다.

[0031] 온도에 따른 중량의 변화를 알기 위해 열 중량 분석기로 측정하였다. 도 4는 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 열 중량 (TGA) 분석 그래프이다. 도 4에서 보는 것처럼 열처리 전 리튬이 삽입된 티타늄 산화물을 700 °C까지 질소 분위기에서 분석하였다. 실온에서 200 °C까지의 영역에서 탈수 반응이 일어나며 200-600 °C까지 유기물 분해 반응이 일어난다는 것을 알 수 있다.

[0032] 실시예 2. 전지의 제조

[0033] 실시예 1에서 얻어진 물질과 Super P, PVDF를 80:10:10 (wt%)의 비율로 모르타르로 섞은 후 N-Methylpyrrolidone용액으로 슬러리를 만들어 18 μm 의 구리 호일에 doctor blade방법을 이용해 25 μm 의 두께로 깔아준다. 80 °C 오븐에서 건조시킨 후 전극 물질과 구리 호일을 두 번 압착시켜 2016 타입의 코인 셀을 제작한다. 제작 후 하루 동안 안정화 시켜 셀을 테스트 하였다.

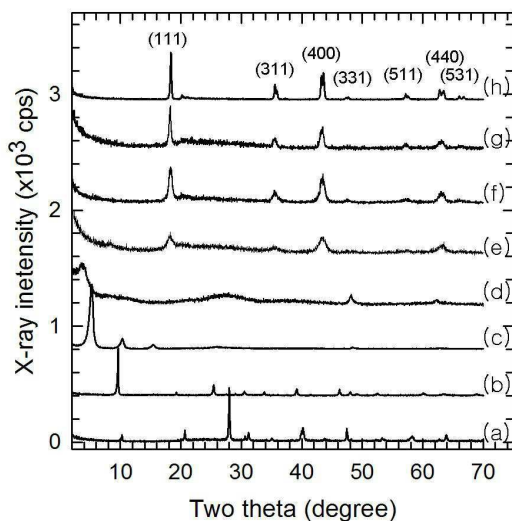
[0034] 얻어진 나노구조 물질의 전극 성능을 평가하기 위하여 리튬 금속을 음극으로 이용하여 충방전 실험을 수행하였다. 도 5는 본 발명에 관한 실시예 2에 따라 제작된 셀의 첫 번째 방전 용량 그래프이다. 도 5에서 보는 것처럼 스피넬 리튬 티타늄 산화물 구조를 갖는 400 °C에서부터 700 °C까지의 열처리를 통해 합성한 2차원 나노시트 리튬 티타늄 산화물 시료에 대해 특성평가 한 결과 낮은 온도에서 열처리한 시료가 160 mAh/g이라는 매우 큰 방전용량을 가짐을 확인할 수 있다.

[0035] 얻어진 시료들에 대해 싸이클의 진행에 따른 방전 용량의 변화를 도 6에 도시하였다. 도 6에서 보는 것처럼 두 번째 싸이클에서 방전 용량의 감소가 관찰되나 이후에는 비교적 좋은 싸이클 특성을 나타냄을 확인하였다.

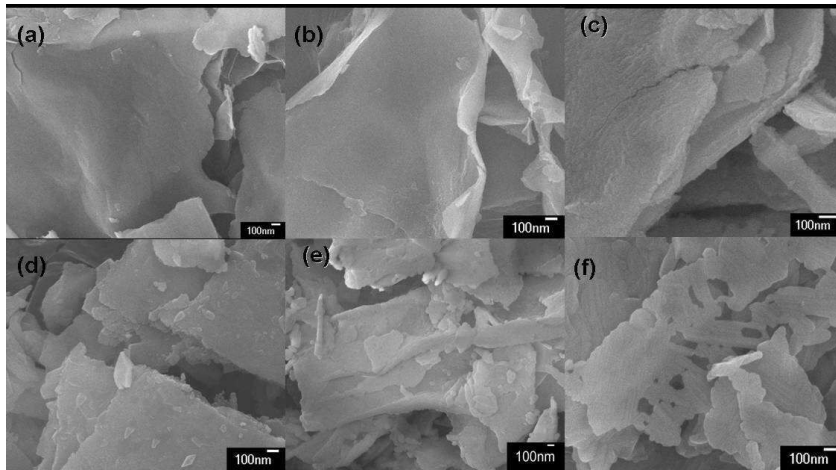
[0036] 앞에서 설명된 본 발명의 일실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면

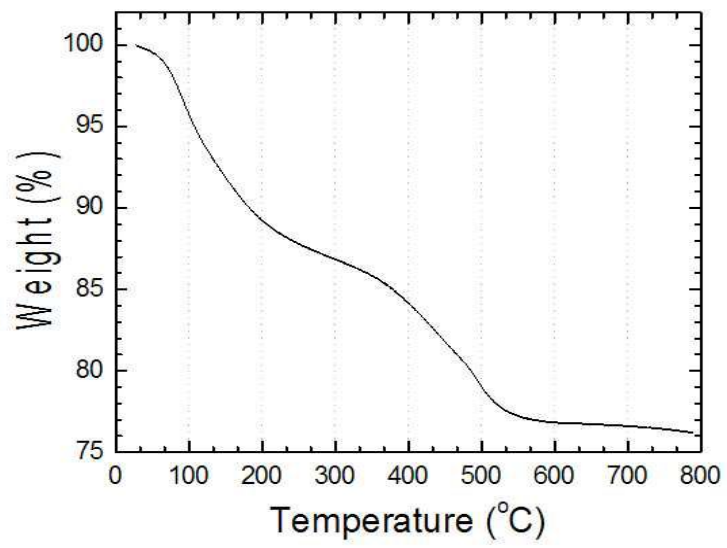
도면1



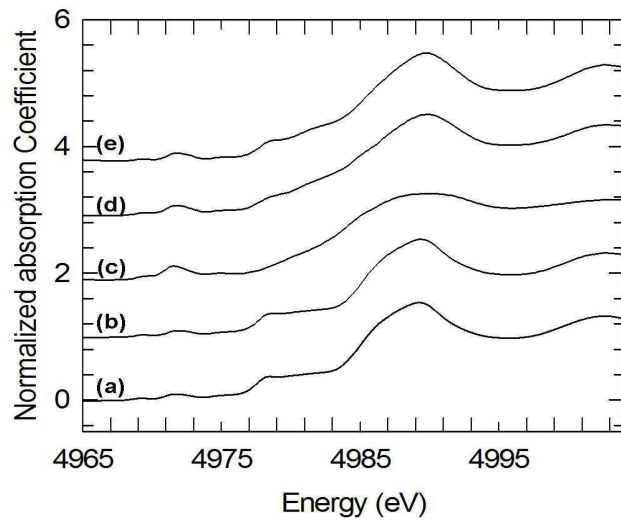
도면2



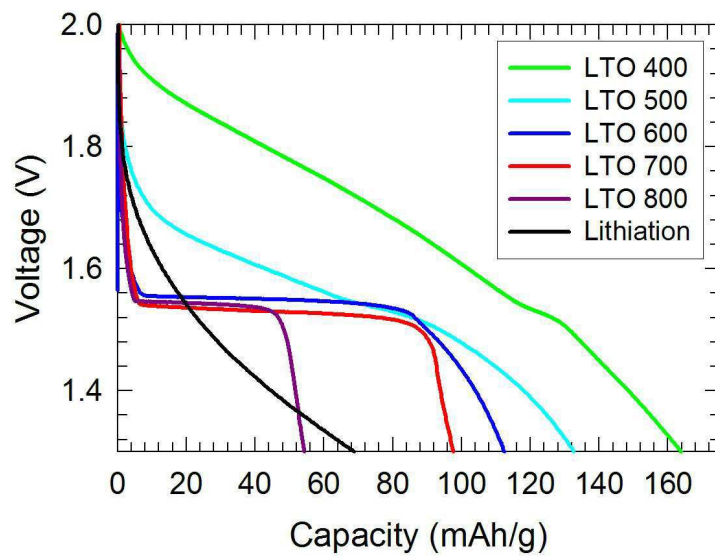
도면3



도면4



도면5



도면6

