(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0087012
(43) 공개일자 2025년06월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 23/00 (2006.01) *C01B 32/194* (2017.01)
C02F 1/28 (2006.01) *C02F 1/461* (2006.01)
C02F 1/469 (2006.01) *C02F 1/58* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 23/00 (2013.01)
C01B 32/194 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2023-0176360
(22) 출원일자 2023년12월07일
심사청구일자 2023년12월07일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
허윤석
인천광역시 연수구 랜드마크로 110 (송도동, 호반베르디움EDU CITY) 109동 1904호
무루가난담
인천광역시 미추홀구 인하로 100, 인하대학교 2남 113B
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인정진

전체 청구항 수 : 총 16 항

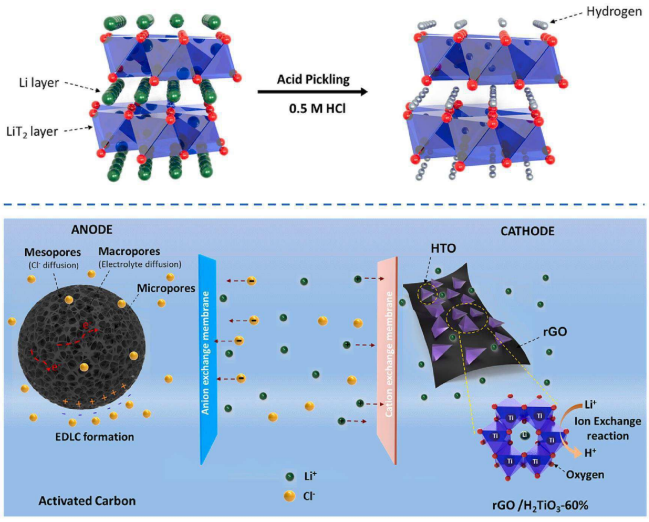
(54) 발명의 명칭 **티탄산을 포함하는 리튬 이온 흡착용 음극 활물질 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 환원된 산화그래핀 및 H_2TiO_3를 포함하는 복합재를 제공한다.

본 발명의 복합재는 전극의 음극으로 활용되어, 해수나 담수로부터 리튬을 회수하는 것을 가능하게 하며, 우수한 리튬 선택성 및 전기화학적 활성, 뛰어난 전류 응답 및 높은 비축전용량을 나타낸다.

대 표 도 - 도7



(52) CPC특허분류
C01G 23/003 (2021.08)
C02F 1/281 (2013.01)
C02F 1/46109 (2013.01)
C02F 1/4691 (2013.01)
C02F 1/58 (2013.01)
C02F 2001/46133 (2013.01)

(72) 발명자
황승규
인천광역시 미추홀구 인하로 100 (용현동) 인하대학교 60주년기념관 1115호

고쿨
인천광역시 미추홀구 인하로 100, 인하대학교 2남 113B

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168760
과제번호	20010193
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명	저급염호 및 공정폐수로부터 리튬회수를 위한 MCDI용 피치계 전극소재 제조 및 리튬이차전지 양극재 원료용 리튬화합물 제조기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2020.04.01 ~ 2024.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

환원된 산화그래핀 및 H_2TiO_3를 포함하는 복합재.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 환원된 산화그래핀은 투입된 산화그래핀의 환원으로 준비되는 것인, 복합재.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 복합재는 투입된 산화그래핀과 H_2TiO_3를 40:60 중량% 내지 5:95 중량%로 포함하는 것인, 복합재.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 H_2TiO_3는 티탄산 리튬(Li_2TiO_3)의 수소화를 통해 수득하는 것인, 복합재.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 복합재는 분말인 것인, 복합재.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 복합재는 음극 활물질용인 것인, 복합재.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 복합재는 리튬 흡착용인 것인, 복합재.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 복합재를 포함하는 음극 활물질.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 음극 활물질은 리튬 흡착용인 것인, 음극 활물질.

청구항 10

제8항의 음극 활물질을 포함하는, 음극.

청구항 11

제10항에 있어서, 바인더 및 카본블랙을 더 포함하는 것인, 음극.

청구항 12

제10항의 음극 및 활성탄을 포함하는 양극을 포함하는, 전지.

청구항 13

H_2TiO_3를 준비하는 제1단계;

산화그래핀 및 상기 준비된 H_2TiO_3를 혼합하는 제2단계; 및

혼합물을 가열하여 산화그래핀을 환원시키는 제3단계;를 포함하는, 복합재의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 제1단계는

티탄산 리튬(Li_2TiO_3)을 합성하는 제1-a단계; 및

상기 티탄산리튬으로부터 H_2TiO_3를 합성하는 제1-b단계;를 포함하는 것인, 복합재의 제조 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 제2단계는 산화그래핀 및 H_2TiO_3를 40:60 중량% 내지 5:95 중량%로 포함하도록 혼합시키는 것인, 복합재의 제조 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 제3단계는 혼합물을 160 내지 200 ℃에서 20 내지 28시간 동안 가열하는 것인, 복합재의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 티탄산을 포함하는 리튬 이온 흡착용 음극 활물질 및 이의 제조 방법을 제공한다.

배 경 기 술

[0002] 리튬은 뛰어난 전기화학적 활성과 높은 에너지 밀도로 인해 친환경 에너지 저장 기술의 핵심 원소이다. 또한 리튬 이온 배터리의 급속한 발전과 전기 자동차 시장의 성장 가속화로 인해 리튬에 대한 전 세계 수요는 급격히 증가하고 있는 반면 리튬 자원은 감소하고 있다. 따라서 효율적인 리튬 추출 기술과 흡착제를 개발할 수 있다면 바닷물이나 소금물과 같은 천연 매장지에서 리튬을 회수하는 것이 가능해질 수 있다. 공동 침전, 화학 침전, 역삼투압, 다단계 증류 및 이온 용매 추출과 같은 기존 추출 기술은 높은 에너지 및 시간 요구 사항, 비용, 2차 오염과 같은 기술적 복잡성으로 인해 어려움을 겪고 있다. 그러나 용량성 탈이온화(Capacitive Deionization, CDI) 및 막 용량성 탈이온화(Membrane Capacitive Deionization, MCDI)와 같은 전기 화학 담수화 기술은 우수한 순환 효율과 가역성으로 인해 리튬 이온의 선택적 추출을 위한 잠재적 솔루션으로 고려되고 있다. CDI는 전기 이중층(EDL) 흡착 원리로 작동하며 천연 자원에서 리튬을 회수하는 연구의 최신 기술이다. CDI는 확립된 에너지 효율적이고 저렴한 전기화학 이온 분리 기술이며, 그 성능은 주로 전극 재료에 의해 결정된다. 활성탄(AC), 바이오매스 유래 탄소, 그래핀, 탄소 나노튜브, 탄소 에어로젤, 메조다공성 탄소 및 금속-유기 골격체 유래 탄소와 같은 탄소계 재료는 비표면적이 높고 전기 전도성이 우수하여 CDI의 전극 재료로 광범위하게 사용되고 있다. 탄소 기반 재료의 사용은 CDI 기술의 개발을 크게 촉진했지만 탄소 양극의 지속적인 산화 및 과도한 양이온 배출 효과와 같은 일부 불리한 요인과 불가피한 부반응으로 인해 CDI의 충전 / 담수화 효율이 크게 감소하여 실제 적용이 제한된다. 그러나 CDI에 사용되는 전극 사이에 전하 선택적 음이온 교환막(Anion Exchange Membranes, AEMs)과 양이온 교환막(Cation Exchange Membranes,CEMs)을 도입하여 양이온 효과를 완화하고 선택적 이온 포집을 향상시켰다. 이 수정된 프로세스는 멤브레인 용량성 탈이온화(MCDI)로 알려져 있으며, 양이온의 통과를 방지하여 전기 흡착 용량과 충전 효율을 크게 향상시킨다.

[0003] 리튬에 대한 전 세계적인 수요 증가와 한정된 자원으로 인해 MCDI를 사용하여 천연 자원에서 Li^+를 선택적으로 흡착/추출하는 방법이 각광받고 있다. MCDI를 통한 리튬 회수 가능성은 적절한 전극 재료의 선택에 따라 달라진다. 주로 리튬 망간 산화물형(LMO) 및 리튬 티타늄 산화물형(LTO) 체인 리튬 이온체(Li-ion sieves, LIS)는 중간에서 높은 Li^+ 용량과 선택성(고유 격자 구조로 인한 특성)을 가진 고효율 Li^+ 흡착제이다. Shang 등은 리튬 추출을 위한 CDI 전극으로 바나듐산리튬(Li_3VO_4)/환원 그래핀 산화물(rGO) 나노구조를 사용할 것을 제안했으며, 1.2V에서 610.4 mg/L LiCl 용액에서 약 39.53 mg/g의 Li^+ 추출 용량을 보고했다. 반면, Lee 등은 스피넬형 리튬 망간 산화물(LMO)에서 유래한 수소화 망간 산화물(HMO)을 선택적 Li^+ 흡착 물질로 활용하고 막 정전용량 탈이온화 기법을 사용하여 동일한 실험 조건에서 물리 흡착으로 얻은 것보다 7배 높은 0.35 μmol g^{-1}의 Li^+ 흡착을 달

성했다. 또한 리튬 망간 티타늄 산화물(LMTO), λ-MnO_2 나노 막대, 리튬-티타늄 산화물(Li-TiO_2-MnO_2)은 각각 4.8, 18.1, 36.6 mg g^{-1}의 Li^+ 흡착 용량을 가진 하이브리드 용량성 탈 이온화(HCDI)에 우수한 전극 재료로 보고되고 있다. LMO 기반 LIS는 가장 널리 사용되는 리튬 흡착제이지만, 높은 Mn 용해율과 낮은 사이클 수로 인해 활용에 어려움을 겪고 있다. LTO 기반 LIS는 일반적으로 안정적인 분자 구조(강한 티타늄-산소 결합에서 비롯됨), 낮은 Ti 용해 손실, 높은 이론적 Li 흡수량, 더 나은 내산성 및 우수한 성능으로 인해 LMO 유형 LIS보다 CDI 및 MCDI에 의한 Li 회수에 더 유망한 전극 재료로 간주된다. 더 중요한 것은, LTO의 격자 파라미터와 부피가 리튬화/탈리튬화 중에 무시할 수 있을 정도로(부피 변화 ~ 0.2%) 변하므로, 결과적으로 LTO는 "제로 변형 재료"로 간주된다. 또한, 다양한 유형의 LTO 기반 무기 흡착제 중에서 층상 구조의 H_2TiO_3(고온에서 β-Li_2TiO_3를 소성하여 파생)는 이론적 리튬 흡착 능력이 높기 때문에 염호 염수에서 리튬을 추출하는 데 유망한 LIS가 될 것으로 예상된다. 특히, 층상 H_2TiO_3는 교환 사이트 중간층의 치수가 좁기 때문에 Na^+, K^+, Mg^{2+} 및 Ca^{2+}를 포함한 다른 양이온보다 Li+에 대해 더 높은 선택성을 나타낸다. Chitrakar 등은 층상 Li_2TiO_3에서 파생된 층상 H_2TiO_3가 염호 염수에서 놀라운 Li^+ 흡착 능력(32.6 mg g^{-1})과 Li^+에 대한 높은 선택성을 나타냄을 입증했다. 또한 Lawagon 등은 산업용 Li^+ 채굴을 위해 LMO 기반 이온을 수화 티타늄 산화물(H_2TiO_3)로 대체하고 94.5 mg g^{-1}의 흡착 용량을 보고했다. 그럼에도 불구하고 LTO형 LIS는 Li^+ 확산 계수(D_{Li})가 낮고 고유 전자 전도도가 낮기 때문에 전기 화학 기술을 사용하여 수용액에서 Li를 회수하는 데 적용이 제한된다. Li^+와 전자 수송 동역학 및 LTO형 Li_2TiO_3의 전자 전도도는 활성탄, 탄소 나노튜브, 탄소 에어로젤, 그래핀과 같은 전도성 매트릭스 물질과 합성하여 향상시킬 수 있으며, 이는 (i) 전자와 Li^+의 수송 경로를 단축하고 (ii) 넓은 전극/전해질 접촉 영역을 생성하여 전기 활성 사이트 수를 늘린다.

[0004] 다양한 탄소 기반 소재 중에서 그래핀은 높은 전자 이동도(~150000 cm^2 V^{-1} s^{-1}), 높은 비표면적(~2630 m^2 g^{-1}), 우수한 고유 평면 내 전기 전도도(200 S m^{-1}) 및 기계적 견고성을 갖춘 독특한 1 원자 두께의 2차원(2D) 평면 나노 구조로 인해 비교할 수 없는 장점을 가지고 있다. 따라서 그래핀은 Li_2TiO_3 나노 입자에 적합한 전도성 지지체이자 CDI 및 MCDI 전극의 우수한 후보 물질로 간주된다.

[0005] 이에 착안하여 본 발명자들은 질산 리튬($LiNO_3$)과 아나타제 이산화티타늄(TiO_2) 사이의 고체 반응을 사용하여 티타네이트 리튬(Li_2TiO_3)을 제조했다. 그런 다음 형성된 Li_2TiO_3의 Li^+를 0.5M HCl로 용출하여 H_2TiO_3를 얻었다. 그런 다음 준비된 H_2TiO_3의 다양한 중량 비율(50%, 60%, 70%, 80% 및 90%)을 전도성 rGO에 증착하여 일련의 복합체(예: rGO/H_2TiO_3-50%, rGO/H_2TiO_3-60%, rGO/$H_2TiO_3$3-70%, rGO/H_2TiO_3-80% 및 rGO/H_2TiO_3-90%)를 얻었다. X선 회절(XRD), 푸리에 변환 적외선(FTIR) 분광법, 고해상도 주사 전자 현미경(HRSEM), 고해상도 투과 전자 현미경(HRTEM), 순환 전압 측정법(CV), 갈바노스틱 충전-방전(GCD) 분석, 전기 화학 임피던스 분광법(EIS) 분석을 사용하여 이러한 복합체의 물리 화학적, 형태학적, 전기 화학적 특성을 조사했다. rGO/H_2TiO_3-60%는 MCDI 셀을 사용하여 Li^+를 선택적으로 추출하기 위한 탁월한 음극 재료로 채택되었다. 또한 활성탄을 양극으로, rGO/H_2TiO_3-60%를 음극으로 사용하여 조립된 비대칭 MCDI 셀을 사용하여 Li^+에 대한 rGO/H_2TiO_3-60%의 선택적 효능을 테스트했다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 대한민국 공개특허 공보 제10-2011-0040478호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 과제를 달성하고자 하는 본 발명의 일 실시예는 환원된 산화그래핀 및 H_2TiO_3를 포함하는 복합재이다.

[0008] 상기와 같은 과제를 달성하고자 하는 본 발명의 다른 일 실시예는

[0009] H_2TiO_3를 준비하는 제1단계;

[0010] 산화그래핀 및 상기 준비된 H_2TiO_3를 혼합하는 제2단계; 및

[0011] 혼합물을 가열하여 산화그래핀을 환원시키는 제3단계;를 포함하는, 복합재의 제조 방법이다.

[0012] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 과제를 달성하고자 하는 본 발명의 복합재는 환원된 산화그래핀 및 H_2TiO_3를 포함하는 복합재이다.

[0014] 이하, 상기 복합재를 하기에 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명의 복합재는 전기화학적 활성 부위가 풍부한 전도성이 높은 rGO 매트릭스와 H_2TiO_3를 포함하여 H_2TiO_3와 LiCl 사이의 계면 접촉을 증가시키고 전해질의 Li^+와 H_2TiO_3의 H^+ 사이의 이온 교환을 촉진할 수 있다. 강력한 이온체 효과와 수많은 공간 활성 사이트를 갖는 층상 H_2TiO_3가 이온 교환 사이트로의 선택적인 Li^+ 흡착을 촉진하게 한다.

[0016] 상기 환원된 산화그래핀은 투입된 산화그래핀의 환원으로 준비되는 것일 수 있다. 산화그래핀과 H_2TiO_3의 혼합물의 가열, 환원 반응 등의 처리로 산화그래핀이 환원될 수 있다.

[0017] 상기 복합재는 투입된 산화그래핀과 H_2TiO_3를 40:60 중량% 내지 5:95 중량%로 포함하는 것일 수 있다. 산화그래핀과 H_2TiO_3의 중량비 조절을 통해 H_2TiO_3와 리튬이온 사이의 이온 교환 능력이 달라질 수 있다. 바람직한 일 실시예에서, 상기 복합재는 투입된 산화그래핀과 H_2TiO_3를 50:50 중량% 내지 10:90 중량%로 포함하는 것일 수 있다. 가장 바람직한 일 실시예에서, 상기 복합재는 투입된 산화그래핀과 H_2TiO_3를 10:90 중량%로 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 상기 H_2TiO_3는 티탄산 리튬(Li_2TiO_3)의 수소화를 통해 수득하는 것일 수 있다. 준비된 티탄산(H_2TiO_3)이 있다면 구입하여 사용하는 것도 가능하며, 티탄산 리튬(Li_2TiO_3)의 수소화를 통해 수득할 수도 있으며, H_2TiO_3의 수득 방법은 제한되지 않는다.

[0019] 상기 복합재는 분말인 것일 수 있다. 상기 복합재는 투입된 산화그래핀과 H_2TiO_3를 포함하는 물질의 밀링 과정을 통해 분쇄 되어 미세한 입자 형상을 갖는 분말 형태일 수 있다.

[0020] 상기 복합재는 음극 활물질용으로 활용되는 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 복합재는 음극 활물질로 활용되어 해수나 담수 등에서 리튬을 흡착하는 용도로 활용되는 것일 수 있으나, 이에 반드시 제한되는 것은 아니다. 상기 복합재는 막 용량성 탈이온화(Membrane Capacitive Deionization, MCDI)용일 수 있다.

[0021] 본 발명은 상기 복합재를 포함하는 음극 활물질을 제공한다.

[0022] 본 발명은 또한 상기 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공한다.

[0023] 상기 음극은 음극 활물질과 바인더 및 카본 블랙 등을 더 포함하여 음극의 형상을 가질 수 있다. 상기와 같은 음극은 활성탄을 포함하는 양극 등과 결합되어 전지의 형태를 가질 수 있다.

[0024] 상기 과제를 달성하고자 하는 본 발명의 다른 일 실시예는

[0025] H_2TiO_3를 준비하는 제1단계;

[0026] 산화그래핀 및 상기 준비된 H_2TiO_3를 혼합하는 제2단계; 및

[0027] 혼합물을 가열하여 산화그래핀을 환원시키는 제3단계;를 포함하는, 복합재의 제조 방법을 제공한다.

[0028] 상기 제1단계는

[0029] 티탄산 리튬(Li_2TiO_3)을 합성하는 제1-a단계; 및

[0030] 상기 티탄산리튬으로부터 H_2TiO_3를 합성하는 제1-b단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0031] H_2TiO_3의 입수가 용이하지 않다면, 티탄산 리튬을 합성하는 제 1-a 단계; 및 상기 티탄산 리튬으로부터 리튬을 제거하여 H_2TiO_3를 합성하는 제1-b단계;를 포함하여 제1단계를 통해 H_2TiO_3를 준비한다.

[0032] 상기 제2단계는 산화그래핀 및 H_2TiO_3를 40:60 중량% 내지 5:95 중량%로 포함하도록 혼합시키는 것일 수 있다. 제2단계에서 투입된 산화그래핀과 H_2TiO_3의 중량비에 따라 H_2TiO_3와 리튬이온 사이의 이온 교환 능력이 달라질 수 있다. 바람직한 일 실시예에서, 상기 복합재는 투입된 산화그래핀과 H_2TiO_3를 50:50 중량% 내지 10:90 중량%로 포함하는 것일 수 있다. 가장 바람직한 일 실시예에서, 상기 복합재는 투입된 산화그래핀과 H_2TiO_3를 10:90 중량%로 포함하는 것일 수 있다.

[0033] 상기 제3단계는 혼합물을 160 내지 200 ℃에서 20 내지 28시간 동안 가열하는 것일 수 있다. 상기 제3단계를 통해 혼합물 내에 포함된 산화그래핀이 환원된 산화그래핀으로 환원되는 과정에서 H_2TiO_3와 물리 화학적으로 반응하여 리튬 이온의 흡착을 용이하게 한다.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 복합재는 전극의 음극으로 활용되어, 해수나 담수로부터 리튬을 회수하는 것을 가능하게 하며, 우수한 리튬 선택성 및 전기화학적 활성, 뛰어난 전류 응답 및 높은 비축전용량을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 Li_2TiO_3, H_2TiO_3, rGO/H_2TiO_3-60%, 및 rGO의 (a) XRD 분석 및 (ㅠ) FTIR 스펙트라를 나타낸 것이다.

도 2는 (a) Li_2TiO_3, (b) H_2TiO_3, (c) rGO, 및 (d)rGO/H_2TiO_3-60%의 HRSEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 3은 (a) Li_2TiO_3, (b) H_2TiO_3, (c-e) rGO/H_2TiO_3-60%의 HRTEM 이미지를 나타낸 것이며, (a), (b), (e)에 삽입된 작은 이미지(insert)는 각각 Li_2TiO_3, H_2TiO_3, rGO/H_2TiO_3-60%의 SAED 패턴을 나타낸 것이다.

도 4는 (a) 풀-스캔 조사 스펙트럼, (b) Ti 2p, (c) Li 1 s, (d) O 1 s Li_2TiO_3, XPS 분석 결과를 나타내며,(e) 풀 스캔 조사 스펙트럼, (f) Ti 2p, (g) Li 1 s, (h) H_2TiO_3의 O 1s, H_2TiO_3 XPS 분석 결과를 나타낸다.

도 5는 (a) -0.9 내지 0.2 V 전위 범위에서 5 mV s^{-1}에서 얻은 주기적 전압 볼타모그램, (b) 다양한 스캔 속도(5 ~ 100mV s^{-1} 사이)에서의 비축전용량, (c) 1 A g^{-1}에서 GCD 곡선, (d) H_2TiO_3, rGO/H_2TiO_3-50%, rGO/H_2TiO_3-60%, rGO/H_2TiO_3-70%, rGO/H_2TiO_3-80% 및 rGO/H_2TiO_3-90% 의 EIS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 6은 MCDI 곡선으로 (a) 전도도 대 시간, (b) SAC 대 시간, (c) 10mM LiCl 수용액에서 서로 다른 전위에서 rGO/H2TiO3-60%의 SAC와 SAR 사이의 관계를 나타내는 라곤 플롯(Ragone plot), (d) NaCl 및 LiCl 전해질(10mM)에서 rGO/H_2TiO_3-60%의 SAC 비교, (e) 1.8V에서 NaCl 및 LiCl 전해질(10mM)에서 rGO/H_2TiO_3-60%의 SAC를 보여주는 막대그래프, (f) 10mM LiCl 전해질에서 서로 다른 전위에서 rGO/H_2TiO_3-60%의 SAC를 보여주는 막대 그래프를 나타낸 것이다.

도 7은 rGO/H_2TiO_3-90% 의 리튬 흡착 메커니즘을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] **재료**

[0037] 질산리튬($LiNO_3$), 산화티타늄 아나타제(TiO_2), 염화리튬(LiCl), 염화나트륨(NaCl), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF, MW = 534,000), *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP)은 미국 시그마-알드리치에서 구입하여 MCDI 테스트용 전극을 제작하는 데 사용하였다. 에탄올(EtOH)은 삼천케미칼(대한민국)에서, 활성탄(AC)은 피코그램(대한민국)에서 구입했다. 티타늄 플레이트(두께 0.02인치)를 집전체로 사용했다. 높은 기계적 강도, 독립형, 이온 교환막, 즉 표준 등급 CEMs (전기 저항 = 1.8Ω cm^2; 두께 = 0.16 mm, pH 범위 = 0-14), 표준 등급 음이온 교환막(ASE, 전기 저항 = 2.6 Ω cm^2, 두께 = 0.15 mm, pH 범위 = 0-14)은 일본 ASTOM 사에서 구입했다. LiCl, NaCl 및 $LiNO_3$은 EXL 정수 시스템을 사용하여 얻은 탈이온수(DI)에 용해했다. 모든 화학 물질은 분석 등급이었으며 추가 정제 없이 사용되었다.

[0039] **실시예 1. 티탄산 리튬(Li_2TiO_3)의 합성**

[0040] 질산 리튬($LiNO_3$)과 아나타제 이산화티타늄(TiO_2) 사이의 고체 반응을 사용하여 티타네이트 리튬(Li_2TiO_3)을 제조했다. $LiNO_3$ 1g, TiO_2 0.5g, EtOH 0.5mL를 포함하는 혼합물을 볼 밀을 사용하여 2000rpm에서 6분 동안 분쇄하여 미세한 슬러리로 만들고, 수집된 슬러리를 머플로(muffle furnace)에서 750 ℃에서 4시간 동안 소성하여 Li_2TiO_3를 얻었다.

[0042] **실시예 2. 티탄산(H_2TiO_3)의 합성**

[0043] 티탄산(H_2TiO_3)은 HCl을 사용하여 Li_2TiO_3에서 Li를 제거하여 제조되었다. 0.5g의 LTO를 0.5M HCl 500mL에 첨가하고 60℃에서 24시간 동안 교반한 후 진공 여과를 통해 산 용액에H_2TiO_3를 분리하고 탈이온수로 여러 번 세척하여 잔류 산을 제거했다. 마지막으로, 얻어진 H_2TiO_3를 진공 오븐에서 60 ℃에서 12시간 동안 건조시켰다.

[0045] **실시예 3. 환원된 산화 그래핀(rGO) 합성**

[0046] 산화 그래핀(GO)은 종래 보고된 허머의 방법을 사용하여 합성했다. 그 후, 약 40 mL의 0.5 % GO 용액을 동일한 부피의 탈이온수와 혼합하고 2시간 동안 초음파 처리한 후 실온에서 500 rpm으로 1시간 동안 교반했다. 그런 다음 얻어진 균질 용액을 테프론이 깔린 오토클레이브로 옮기고 180° C에서 24시간 동안 가열하여 GO를 rGO로 전환시켰다. 원심분리를 통해 rGO를 수집하고 -42 ℃에서 동결 건조하여 후속 실험에 사용된 rGO 생성물을 얻었다. 라만 분광법을 통해 GO가 rGO로 환원되는 것을 확인했다. 그래핀 재료의 결함 수준을 평가하기 위해 D 및 G 밴드의 강도 비율(I_D/I_g)을 사용했으며, I_D/I_g 비율이 GO의 경우 1.006에서 rGO의 경우 1.035으로 증가한 것을 확인하였다. 이러한 증가는 환원 과정이 GO의 구조를 변경하고 산소기를 제거하고 sp^2 탄소 네트워크를 강화하여 많은 구조적 결함을 도입했음을 나타낸다. 따라서 라만 분광법은 GO가 rGO로 전환되었음을 확인했다.

[0048] **실시예 4. rGO/H_2TiO_3 복합체 합성**

[0049] rGO와 H_2TiO_3의 화학량론적 비율이 다른 일련의 rGO/H_2TiO_3 복합체를 볼 밀링으로 제조했다. 일반적인 합성에서 H_2TiO_3는 다양한 화학량론적 비율로 rGO에 첨가되었다. 조성물의 무게를 측정하고 플라스틱 용기에 넣고 지르코늄 볼을 추가한 다음 용기를 단단히 뚜껑을 덮었다. 그런 다음 용기를 볼 밀(THINKY AR-100 컨디셔닝 믹서)에 넣고 혼합물을 2000rpm에서 6분간 분쇄하여 미세한 분말로 만들었다. 다음 샘플이 준비되었다; 각각 50, 60, 70, 80, 90 wt%의 H_2TiO_3를 함유한 rGO/H_2TiO_3-50%, rGO/H_2TiO_3-60%, rGO/H_2TiO_3-70%, rGO/H_2TiO_3-80% 및 rGO/H_2TiO_3-90%.

[0051] **실시예 5. 재료 특성 분석**

[0052] Cu Kα 방사선(λ = 1.54 A)을 사용하여 D2 PHASER(브루커, 독일)의 X-선 회절기에서 XRD 패턴을 기록했다. 푸리에 변환 적외선(FTIR) 스펙트럼은 4000-400 cm^{-1} 파장 범위에서 KBr 펠릿을 사용하여 Jasco FT/IR-6600 분광기(JASCO Corp., 일본)에 기록했다. 샘플 표면 조성은 알루미늄 X-선 소스가 장착된 Thermo Scientific K Alpha 장치를 사용하여 X-선 광전자 분광법으로 측정했다. XPS 피크는 CASA XPS 소프트웨어를 사용하여 장착했으며, 결합 에너지는 284.6 eV에서 C 1s 피크를 사용하여 얻었다. HRSEM 이미지는 15kV의 가속 전압에서 SU 8010 HR-SEM 현미경(일본 히타치)을 사용하여 얻었다. HR-TEM 분석은 200kV의 가속 전압에서 에너지 분산 분광기가 장착된 Tecnai G2 장치(FEI, 네덜란드)를 사용하여 수행되었다. 샘플을 에탄올에 분산시키고 잠시 초음파 처리했다. 분산액을 레이스 탄소 필름이 있는 TEM 구리 그리드에 낙하 주조했다.

[0053] H_2TiO_3 및 Li_2TiO_3의 결정 구조 및 상을 XRD로 검사하고 해당 XRD 프로필을 도 1a에 나타내었다. Li_2TiO_3는 2Θ = 18.38°, 20.08°, 21.45°, 35.86°, 43.81°, 47.78°, 57.59°, 63.46°, 66.73°에서 주요 회절 피크를 보였으며, 이는 단사정계 Li_2TiO_3의 각각 (002), (110), (-111), (-131), (-133), (-204), (006), (-206) 및 (062) 면과 대응되었다. (JCPDS 카드 번호 33-0831). H_2TiO_3의 XRD 패턴에서 β-Li_2TiO_3의 (-111), (-133), (-206) 및 (062) 면과 관련된 회절 피크가 누락되어 Li_2TiO_3의 성공적인 탈리튬화를 확인하였다. 이는 β-Li_2TiO_3 격자에서 Li^+가 수소로 대체되는 동안 O-Li 결합이 끊어지기 때문인 것으로 추정된다. 또한, H_2TiO_3의 결정면 (-131) 및 (-204)에 해당하는 피크가 넓어져 Ti-O 층에서 Li와 H의 결합이 다르다는 것을 나타낸다. 반면 (002), (-131) 및 (-204)에 해당하는 피크는 탈리튬화 후에도 남아있어 H_2TiO_3가 Li_2TiO_3와 유사한 층상 구조를 가짐을 나타낸다. 한편, rGO의 XRD 프로파일은 GO에서 rGO로의 성공적인 전환을 보여주었다. (002) 및 (102) 면에 해당하는 24.2° 및 42.9°의 XRD 피크는 rGO의 흑연 특성을 나타내는 반면 XRD 피크의 확장은 비정질 특성을 나타내었다. rGO/H_2TiO_3-60%의 XRD 패턴은 rGO와 H_2TiO_3의 성공적인 합성을 확인했다. FTIR 분광법은 작용기의 존재와 Li_2TiO_3, H_2TiO_3, rGO 및 rGO/H_2TiO_3-60%의 결합 특성에 대한 정보를 제공했다(도 1b). Li_2TiO_3의 FTIR 스펙트럼은 484 및 1432cm^{-1}에서 Li-O 결합의 특징적인 진동에 해당하는 밴드를 포함하여 Li_2TiO_3를 형성하였다. 산 탈리튬화 후, 1432cm^{-1}에서 밴드가 사라져서 Li-O 파열과 Li-O 결합이 H_2TiO_3에서 하이드록실(-OH) 그룹으로 대체되었음을 나타낸다. 보다 구체적으로, β-Li_2TiO_3의 Li 사이트는 구조적 H^+로 대체되어 H_2TiO_3를 형성하고, 구조적 H^+가 OH 그룹과 결합할 때 새로운 H 결합 하이드록실이 생성되었다. 그 결과, H_2TiO_3의 O-H 스트레칭 영역에서 한 가지 이상의 OH기 유형, 즉 분리된 OH기와 H 결합된 OH기가 관찰되었다. 3484 cm^{-1}에서 날카롭고 좁은 피크의 존재는 약하게 H 결합된 고립된 OH 그룹의 스트레칭 진동에 해당하였다. 반면에 3128cm^{-1}에 중심을 둔 광대역(2522~3438cm^{-1})은 다른 OH 그룹(구조적 H결합된 OH 그룹)과 강하게 결합된 OH 그룹 H에 기인한 것이었다. 이 두 가지 다른 유형의 -OH 그룹은 Li 흡착을 결정하며, 분리된 OH 그룹의 반응성은 Li 흡착과 관련하여 H 결합된 OH 그룹의 반응성을 능가하였다. Li_2TiO_3와 H_2TiO_3의 1630 cm^{-1} 부근의 밴드는 흡착된 물의 굽힘 진동을 나타내었다. 2D rGO의 FTIR 스펙트럼은 각각 3444, 1066, 1232, 1372 및 1720 cm^{-1}에서 전형적인 OH, C-O, C-O-C, C-OH 및 C=O 피크를 포함하였다. rGO/H_2TiO_3-60%의 FTIR 패턴은 H_2TiO_3의 패턴과 유사하였다. 원시 및 복합 샘플의 형태 및 화학적 조성을 SEM으로 분석했다(도 2). Li_2TiO_3의 SEM 이미지는 매끄러운 표면과 덩어리가 있는 층상 형태를 나타내었다(도 2a). 한편, H_2TiO_3 입자는 거칠고 털 뭉쳐졌다(도 2b). 도 2c는 rGO 층이 주름진 형태를 가지고 있는 반면, rGO/H_2TiO_3% 합성물의 SEM 이미지(도 2d)는 H_2TiO_3가 rGO 시트의 표면 위에 위치함을 나타내었다. rGO/H_2TiO_3-60%의 표면 화학 복합물은 원소 매핑 및 SEM-EDX로 분석되었고 rGO 표면에 H_2TiO_3 분포를 드러내었다.

[0054] 또한, HRTEM을 사용하여 Li_2TiO_3 및 H_2TiO_3의 나노 크기 구조와 결정도를 조사했다(도 3). 도 3a는 Li_2TiO_3가 매끄러운 가장자리를 가진 층상 구조를 가짐을 보여주며, 이는 H_2TiO_3의 TEM 이미지에서 왜곡된 것으로 나타났으며

(도 3b), 탈리튬화로 인해 결정 적층 결함이 발생했음을 시사한다. rGO/H_2TiO_3-60%의 TEM 이미지는 H_2TiO_3가 2D rGO 매트릭스로 장식된 것을 보여주었고(도 3c 및 3d), 도 3e에 기반한 계산은 rGO/H_2TiO_3-60%에서 H_2TiO_3의 d 간격이 0.34nm임을 보여주었다. Li_2TiO_3(도 3a), H_2TiO_3(도 3b) 및 rGO/H_2TiO_3-60%(도 3e)의 선택 영역 전자 회절(Selected-area electron diffraction, SAED) 패턴이 결정성을 확인했다. H_2TiO_3에 rGO를 혼입했기 때문에 rGO/H_2TiO_3-60%는 H_2TiO_3의 해당 평면에서 반사가 최소화되고 밝은 점이 적기 때문에 비정질 특성을 가졌다. rGO/H_2TiO_3-60%의 EDX 매핑 및 스펙트럼 분석은 Ti, O 및 C의 존재를 보여주었다. 샘플에서 Ti의 원자 백분율은 또한 복합물에서 H_2TiO_3의 존재를 나타내었다.

[0055] XPS는 Li_2TiO_3, H_2TiO_3, rGO 및 rGO/H_2TiO_3-60%의 원소 조성 및 원자가 상태를 결정하는 데 사용되었다. Li_2TiO_3의 전체 스캔 스펙트럼은 Li, Ti, O 및 C의 존재를 나타내고 H_2TiO_3의 스펙트럼은 검출 가능한 불순물 없이 Ti, O 및 C의 존재를 나타내었다(도 4a 및 4e). Li_2TiO_3의 고해상도 Ti 2p 스펙트럼(도 4b)은 각각 457.57 및 463.41 eV에서 해당 결합 에너지와 함께 전형적인 이중 스핀-궤도 분할, Ti $2p_{3/2}$ 및 Ti $2p_{1/2}$를 나타내었다. 이 결과는 Ti의 지배적인 산화 상태가 Ti^{4+}임을 나타내며 이는 종래 보고와 일치한다. 더욱이, $2p_{3/2}$와 $2p_{1/2}$ 코어 레벨의 결합 에너지 사이에서 관찰된 분할, 즉 5.84 eV는 Li_2TiO_3에서 관찰된 것과 잘 일치했다. Li_2TiO_3의 Li 1s 스펙트럼(도 4c)은 Li에 해당하는 54.4 eV에서 강한 피크를 보여 Li^+ 형태의 Li가 존재함을 나타낸다. Li_2TiO_3의 고해상도 O 1s 스펙트럼(도 4d)은 530.12 및 531.41 eV에서 두 개의 피크로 분리되었다. 530.12eV에 집중된 강한 피크는 금속 결합된 O(Ti-O) 및 Li(즉, Li-O)에 기인하고 531.41eV에 있는 피크는 흡착된 -OH에 기인한다. 또한, H_2TiO_3의 탈리튬화(도 4g)는 HCl로 채집한 후 ~54.4eV에서 Li 1s 피크가 사라지는 결과를 가져왔으며, 이는 Li-O가 H-O로 전환되었음을 나타낸다. H_2TiO_3의 Ti $2p_{3/2}$ 및 Ti $2p_{1/2}$ 피크에 해당하는 결합 에너지 값(도 4f)은 각각 458.43 및 464.23 eV로 Li_2TiO_3보다 약간 더 컸다. 산 탈리튬화는 H_2TiO_3(도 4h)의 O 1s 스펙트럼에 의해 입증된 바와 같이 Ti(OH) 및 -OH 그룹의 형성을 초래했으며 3개의 529.94, 531.12,및 533.27 eV 피크로 분리되었으며 이들은 각각 Ti-O, 표면 수산기, 흡착수 내 격자 산소에 의한 것으로 나타났다. 특히, H_2TiO_3의 O 1s 피크는 수산기(-OH) 함량이 증가함에 따라 Li_2TiO_3보다 더 높은 결합 에너지로 이동했다. H_2TiO_3와 Li_2TiO_3 사이의 Ti 2p 및 O 1s 결합 에너지 차이는 Li^+(약 0.76 A)와 H^+(약 0.012 A)의 서로 다른 반경의 영향과 H_2TiO_3 층의 더 큰 유연성으로 인한 구조적 변화를 시사했다. H_2TiO_3를 rGO와 합성한 후, H_2TiO_3 및 rGO/H_2TiO_3-60%의 O 1s 및 Ti 2p 피크의 결합 에너지 값은 유사했다.

[0057] **실시예 6. 전극 제작**

[0058] 활성 물질의 80 %와 10 wt %의 PVDF (바인더) 및 동일한 양의 카본 블랙을 NMP 용액에 8 : 1 : 1의 중량 비율로 혼합하여 작동 전극을 제조했다. 얻어진 슬러리를 카본 천에 균일하게 캐스팅하고 80 ℃의 진공 오븐에서 하룻밤 동안 건조시켰다. 이 카본 천에서 원하는 크기의 전극을 잘라냈다. MCDI 테스트의 경우 음극과 양극의 코팅 면적은 3×3 cm^2, 활성 물질 무게 하중은 ~ 50 mg이었지만 전기 화학 테스트에는 1×1 cm^2 전극을 사용했다.

[0060] **실시예 7. 전기 화학적 측정**

[0061] 전극의 전기화학적 특성은 Autolab PGSTAT 12 시스템(Eco Chemie, BV-Netherlands)을 사용하여 CV, GCD 및 EIS로 조사했다. 테스트는 실온에서 1M LiCl(전해질)의 전통적인 세 가지 전극 설정, 즉 rGO/H_2TiO_3 작동 전극, Ag/AgCl 기준 전극 및 Pt 호일 카운터 전극을 사용하여 수행되었다. rGO/H_2TiO_3 전극의 CV 분석은 5mV s^{-1}의 스캔 속도에서 0.9 ~ +0.2V(Ag/AgCl 대비)의 전위 범위에서 수행되었다. EIS 분석은 105-10-2Hz 주파수 범위의 개방 회로 전위에서 5mV의 섭동 진폭으로 수행되었다. 각 경우에서 전해질은 CV 및 EIS 실험 전에 고순도 N_2로 퍼지되었다. 전극 커패시턴스는 하기 수학식 1을 사용하여 CV 곡선의 통합 영역에서 결정되었다:

[0062] [수학식 1]

$$C_s = \frac{\int idv}{2 \times m \times \Delta V \times S}$$

[0063]

[0064] 여기서 ∫idv는 CV 곡선의 적분 면적, m은 활성 물질(mg), ΔV는 전위 윈도우(V), S는 스캔 속도(mV s^{-1})이다.

[0066] **(1) 순환전압전류법(CV)**

[0067] H_2TiO_3 및 rGO/H_2TiO_3 복합재(rGO/H_2TiO_3-50%, rGO/H_2TiO_3-60%, rGO/H_2TiO_3-70%, rGO/H_2TiO_3-80% 및 rGO/H_2TiO_3-90%)의 전기화학적 및 용량성 거동 MCDI 전극으로서의 타당성을 평가하기 위해 3 전극 셀 구성을 사용하여 CV 및 GCD로 검사했다. CV 분석은 5 ~ 100 mV s^{-1}의 스캔 속도에서 -0.9 ~ 0.2 V의 전위 창을 사용하여 1 M LiCl에서 수행되었다. 도 5a는 스캔 속도 5에서 H_2TiO_3 및 rGO/H_2TiO_3 복합재의 CV 곡선을 나타낸 것이다. -0.9 ~ 0.2V의 전위 창에서 mV s^{-1}이었으며, CV 곡선으로 둘러싸인 영역은 전극의 용량 특성을 반영하였다. 도 5a는 H_2TiO_3 전극이 뚜렷한 한 쌍의 산화환원 피크와 낮은 전류 응답을 나타냄을 나타내었다. 이는 우수한 Li^+ 흡착과 낮은 전극 전도도에 기인한 것이었다. H_2TiO_3를 전도성 rGO 물질과 합성했을 때 전류 응답은 용량에 따라 용량 의존적으로 증가하여 CV 면적이 더 커졌으며, 이는 (i) rGO의 높은 전자 전도성, (ii) H_2TiO_3와 LiCl 전해질 사이의 계면 면적 활용도가 높아져 Li^+ 및 전자 확산이 개선되었기 때문일 수 있다.

[0068] 이러한 결과는 전도성 rGO 매트릭스에 최적화된 H_2TiO_3 로딩을 갖춘 rGO/H_2TiO_3 복합 재료를 사용하면 MCDI 동안 더 나은 전하 이동 동역학, 효율성, 전하 퍼콜레이션 및 전반적인 담수화 메트릭을 달성할 수 있음을 나타낸다. CV 결과(도 5a)는 rGO/H_2TiO_3-60% 전극(40% rGO 및 60% H_2TiO_3)이 가장 큰 적분 CV 곡선 면적과 가장 강한 전류 응답을 나타냄을 보여준다(도 5a). 또한 5 ~ 100 mV s^{-1}의 스캔 속도 범위에서 제작된 전극에 대한 CV 연구를 수행했다. 5 ~ 100 mV s^{-1}의 스캔 속도 범위에서 H_2TiO_3 전극의 CV 곡선은 Li^+의 삽입/추출에 해당하는 한 쌍의 잘 정의된 대칭 산화환원 피크를 나타낸다. CV 곡선은 H_2TiO_3가 Li^+의 가역적 삽입/추출을 위한 구조적으로 유리한 플랫폼을 제공한다는 것을 확인했다. 또한, 본 발명자들은 -0.9 ~ 0.2 V 사이의 전위 창에서 5 ~ 100 mV s^{-1}의 스캔 속도하에 rGO/H_2TiO_3-50%, rGO/H_2TiO_3-60%, rGO/H_2TiO_3-70%, rGO/H_2TiO_3-80% 및 rGO/H_2TiO_3-90% 복합재의 CV 곡선을 확인하였으며, rGO/H_2TiO_3 복합체의 CV 곡선 모양은 정전 용량 특성은 rGO에서 파생된 이중층 정전 용량과 H_2TiO_3에서 파생된 의사 정전 용량으로 인해 발생함을 나타내었다. 1M LiCl에서 스캔 속도가 5에서 100 mV s^{-1}로 증가했을 때 피크 전류 밀도는 스캔 속도에 따라 거의 선형으로 증가했는데, 이는 모든 전극이 빠른 산화환원 반응을 지원하고 고속 성능을 가짐을 나타내었다.

[0069] 5 ~ 100 mV s^{-1}의 스캔 속도에서 rGO/H_2TiO_3-50%, rGO/H_2TiO_3-60%, rGO/H_2TiO_3-70%, rGO/H_2TiO_3-80% 및 rGO/H_2TiO_3-90% 전극의 비정전용량은 CV 분석에 의해 결정되었으며 도 5b에 나타내었다. 전극은 낮은 스캔 속도에서 더 높은 비정전 용량을 가졌으며 이는 아마도 낮은 스캔 속도에서 이온이 전극 기공으로 더 쉽게 이동하기 때문인 것으로 추측되었다. 그러나 스캔 속도가 증가하면 테스트된 전극의 비정전용량이 크게 감소했는데, 이는 (i) 전해질 이온이 전극으로 확산되는 시간이 충분하지 않았거나 (ii) 전극이 전해질 이온의 빠른 흡착/탈착을 지원하지 못하여 활성 부위가 막혔기 때문일 수 있다. rGO/H_2TiO_3-50% 전극은 모든 스캔 속도에서 가장 높은 비정전용량을 보였다. 5 mV s^{-1}에서 rGO/H_2TiO_3-50% 및 rGO/H_2TiO_3-60%의 비정전용량은 높았으며(각각 91.6 및 65.69F g^{-1}(도 5b)), 100 mV s^{-1}에서는 각각 약 61.85 및 43.44 F g^{-1}으로, 우수한 정전용량 성능, 우수한 속도

성능 및 뛰어난 이온 저장 능력을 나타내었다. 이에 비해 rGO/H_2TiO_3-70%, rGO/H_2TiO_3-80%, rGO/H_2TiO_3-90% 및 H_2TiO_3 는 5 mV s^{-1}1에서 각각 56.79, 38.59, 8.37, 4.28 F g^{-1}의 정전용량을 가졌으며 이는 H_2TiO_3의 함량이 높고 rGO의 농도가 낮기 때문에 전하 이동 저항이 더 높았기 때문일 수 있다. H_2TiO_3는 전자 전도도가 낮은 이온 교환 물질로, H_2TiO_3의 비율을 증가시켜도 LiCl 전해질에서 전극의 유효 정전 용량이 증가하지는 않았지만 rGO/H_2TiO_3 복합 전극의 퍼머선택성(permselectivity) 및 이온 교환 용량(ion exchange capacity, IEC)을 유도했다. 60%의 최적 H_2TiO_3 로딩에서 rGO의 넓은 비표면적과 높은 전도성, 선택적 Li^+ 인터칼레이션 및 탈인터칼레이션이 전극 성능을 향상시켰다.

[0071] **(2) 정전류 충전-방전(GCD) 분석**

[0072] 제작된 전극의 전하 저장 및 방출 용량은 GCD에 의해 결정되었다. 1 A g^{-1}에서 H_2TiO_3와 모든 rGO/H_2TiO_3 전극의 충전 및 방전 시간을 도 5c에 나타내었다. rGO/H_2TiO_3-60%의 충전/방전 곡선이 거의 삼각형 및 대칭에 가깝고 방전 시간이 다른 전극의 충전/방전 곡선보다 길어서 우수한 가역적 전하 저장 및 방출 용량과 우수한 용량 성능을 나타내었다. rGO/H_2TiO_3-50%, rGO/H_2TiO_3-60%, rGO/H_2TiO_3-70% 및 rGO/H_2TiO_3-80% 전극의 GCD 분석은 1 ~ 5 Ag^{-1} 범위의 전류 밀도에서 수행되었다. 원시 rGO의 CV, GCD 및 EIS 스펙트럼과 같은 전기 화학적 연구 결과, 전류 밀도가 증가함에 따라 전극의 충전 및 방전 시간이 감소하는 것으로 나타났다.

[0074] **(3) 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)**

[0075] EIS 분석은 이온 전달 거동 및 전극 저항과 같은 전기화학적 특성을 조사하기 위해 10^6-10^{-3} Hz의 주파수 범위에서 수행되었다. 1M LiCl에서 H_2TiO_3 및 rGO/H_2TiO_3 복합재의 나이퀴스트 프로파일(도 5d)은 저주파 영역에서 기울어진 선과 고주파 영역에서 작은 반원을 보여 주었는데, 이는 전해질/전극 경계면에서 전하 전달 저항(R_{ct})을 반영한다. H2TiO3, rGO/H_2TiO_3--50%, rGO/H_2TiO_3-60%, rGO/HH_2TiO_3-70%, rGO/H_2TiO_3-80% 및 rGO/H_2TiO_3-90% 전극의 계산된 R_{ct} 값 각각 7.83, 5.01, 4.78, 5.24, 5.44 및 6.19Ω이었다. H_2TiO_3-100% 전극은 낮은 전자 전도성, 긴 Li^+ 확산 경로 및 결정 집합체의 결정립 경계로 인해 가장 높은 R_{ct} 값을 나타냈다. 반면, rGO/H_2TiO_3-60% 전극은 rGO에 의해 촉진된 빠른 동역학과 층상 H_2TiO_3에 의한 선택적 Li^+ 이온 교환으로 시너지 효과가 있는 높은 전도도와 원활한 이온 확산으로 인해 가장 낮은 R_{ct} 값을 가졌다. 또한, 저주파 영역에서 rGO/H_2TiO_3-60% 전극의 경사선(와버그 확산 저항 측정)이 가장 큰 기울기를 가지며, 이는 전하 저장을 위한 우수한 용량성 거동과 더 빠른 Li^+ 확산 동역학을 시사한다. EIS 결과에 따르면 rGO/H_2TiO_3-60% 전극은 R_{ct} 및 와버그 저항이 가장 낮았으며 이는 더 나은 용량성 거동과 더 빠른 이온 전달을 나타낸다. CV, GCD 및 EIS 결과를 바탕으로 MCDI 셀의 음극 재료로 rGO/H_2TiO_3-60%를 선택했다. rGO/H_2TiO_3-60% 복합체는 MCDI 동안 효율적인 L^i+ 추출을 달성하는 데 필요한 주요 특성인 높은 전도성, 우수한 비축전용량 및 빠른 이온 확산을 나타냈다.

[0077] **실시예 8. MCDI 설정 및 전기 흡착 측정**

[0078] rGO/H_2TiO_3 전극의 담수화 성능은 MCDI 셀, 연동 펌프, 전도도 측정기, (연속 전도도 모니터링용) logger lite 19.4 소프트웨어를 실행하는 컴퓨터, 정전위 전원 공급 장치로 구성된 MCDI 시스템을 사용하여 평가했다. 일반적인 MCDI 단위 셀은 한 쌍의 전극(양극 및 음극), 이온 교환막(CSE, ASE), 스페이서, 전류 수집기(전도성 티타늄 메쉬) 및 아크릴 엔드 플레이트로 구성되었으며, MCDI는 2 전극 구성을 가졌다. 티타늄 메쉬는 두 개의 아크릴 엔드 플레이트에 부착되었고 양극과 음극은 티타늄 메쉬 집전기의 양쪽에 배치되었으며 단락을 방지하기 위해 비전도성 메쉬 스페이서로 분리되었다. 셀 대칭성을 보장하기 위해 전극을 셀에 장착하기 전에 전극의 무게를 측정하고 쌍으로 일치시켰다. 이온 교환막은 담수화 과정에서 양이온의 부정적인 영향을 최소화하기 위해 양

이온 간섭을 방지하는 역할을 하므로 음극과 양극 앞에 각각 CEMs과 AEMs을 배치했다. 조립 후 모든 구성 요소를 제자리에 나사로 고정하고 균일하게 조였다. 담수화 테스트에 앞서 전극은 가역적인 거동과 재현 가능한 염 흡착 성능을 달성하기 위해 10mM LiCl이 흐르는 MCDI 시스템에서 50회 프리사이클링되었다. 담수화 테스트는 지속적으로 재활용되는 MCDI 시스템에서 배치 모드로 수행되었으며, 테스트당 50mL의 신선한 10mM LiCl 용액이 공급되었다. 용액은 연동 펌프를 사용하여 MCDI 시스템을 통해 순환되었고, 초기 농도가 다른 LiCl 용액은 고정된 유속(20mL/min-1)으로 MCDI 장치를 통해 순환되었다. 작동 조건이 MCDI 시스템에서 전극의 담수화 성능에 미치는 영향을 이해하기 위해 +1.0 ~ +1.8V의 셀 전위에서 0.2V 단위로 전기흡착 테스트를 수행했다. 4초마다 전도도 측정기를 사용하여 MCDI 셀의 출구 스트림에서 LiCl 용액의 전도도 변화를 기록했다. MCDI 시스템의 일반적인 주기는 충전과 방전의 두 가지 기간으로 구성된다. 충전 기간 동안 두 전극에 양의 전위가 가해졌다. 즉, 양극 단자는 AEM 뒤의 양극에 연결되고 음극 단자는 CEM 뒤의 음극에 연결되었다. 급수의 양이온과 음이온이 각각 음극과 양극에 정전기적으로 흡착되어 고정되었다. 이 과정은 전극이 포화 상태가 되고 시스템이 평형을 이룰 때까지 계속되었다. 방전 기간 동안 전위가 제거되어 이온 탈착과 전극 재생이 발생하였다. 또한 더 큰 전위가 적용되면 전기 흡착 용량이 증가하여 더 많은 수의 이온이 전극에 흡착되었음을 나타내었다. 전극의 최대 흡착 용량은 평형 흡착 곡선으로부터 계산되었다. 흡착 및 탈착 동안 LiCl 용액의 온도는 25 ℃로 유지되었다. 염 전기 흡착 용량(Γmg/g)은 하기 수학식 2를 사용하여 계산했다:

[0079] [수학식 2]

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_f) \times V}{M}$$

[0080]

[0081] 여기서 C_i와 C_f는 각각 초기 및 최종 LiCl 농도(mg/L)이다, 각각, V는 LiCl 용액의 부피(L), M은 활성 전극의 무게(g)이다.

[0082] 또한, 평균 염 흡착률(SARs)(v, mg/g min^{-1})은 하기 수학식 3을 사용하여 계산하였다:

[0083] [수학식 3]

$$v = q/t$$

[0084]

[0085] 여기서 q는 담수화 용량(mg/g)을, t는 시간(분)을 나타낸다.

[0086] 충전 효율(Λ)은 또 다른 중요한 성능 지표이다. 충전 효율(Λ)은 MCDI 시스템의 또 다른 중요한 성능 지표이며 충전 반주기 동안 저장된 전하량에 대한 인터칼레이트 이온의 전하 등가 비율로 정의되며 다음을 사용하여 계산된다:

[0087] [수학식 4]

$$\Lambda = \frac{\Gamma \times F}{\Sigma}$$

[0088]

[0089] 여기서 Λ는 저장된 전하에 대한 흡착된 염의 양의 비율을 나타내고; F는 패러데이 상수로 96,485(C/mol)와 같으며; Σ는 충전 과정에서 저장된 비전하(C/g)이다.

[0091] **(1) 김-윤 다이어그램**

[0092] SAR은 또한 CDI 성능 평가에 중요한 지표이다. 두 가지 중요한 매개 변수인 염 흡착 용량(SAC)과 SAR을 결합한 김윤 CDI 라곤 플롯은 전극의 용량성 탈이온화 거동을 평가하는 효과적인 수단을 제공한다. 비대칭 AC//rGO/H_2TiO_3-60% 셀의 CDI 라곤 플롯을 도 6c에 나타내었다. 라곤 플롯의 오른쪽 상단 영역은 더 큰 담수화 용량과 더 빠른 담수화 속도를 나타내었다.

[0093] 일반적으로 곡선이 오른쪽 상단에 가까울수록 담수화 용량이 높고 전극의 SAR이 빠르다. 도 6c는 1.8V에서 더 높은 담수화 용량과 더 높은 염분 제거 용량이 달성되었음을 나타내는데, 이 전위에서 AC//rGO/H_2TiO_3-60% 셀이 라곤 플롯의 가장 오른쪽과 맨 위 부분을 지배하기 때문DL다. 또한 전극의 최대 순간 이온 제거율은 1.6mg g^{-1} min^{-1}에 도달했으며, 이는 rGO/H_2Ti_3-60%가 전해질로 10mM LiCl을 사용하여 1.8V에서 단시간에 더 많은 이온을 제거했음을 나타낸다. 이러한 결과는 rGO/H_2TiO_3-60%를 음극으로 사용하는 비대칭 AC//rGO/H_2TiO_3-60% 셀이 우수한 담수화 성능과 놀라운 흡착률을 나타낸다는 것을 나타낸다.

[0095] **(2) 선택성 및 주기적 안정성 조사**

[0096] 다른 금속 이온에 대한 리튬 이온의 선택성은 리튬 이온 추출의 핵심 성능 파라미터이다. 선택도 연구는 10 mM에서 LiCl과 NaCl을 사용하여 수행되었다. 처음에는 10 mM NaCl 공급 용액 50 mL를 20 mL min^{-1}의 유량으로 연동 펌프를 사용하여 비대칭 AC//rGO/H_2TiO_3-60% 셀로 펌핑했다 충방전 분석은 1.8V의 일정한 전위에서 수행하였다. 또한 전위를 역전시켜 전극을 세척하고 10 mM LiCl 용액을 사용하여 동일한 담수화 절차를 반복했다. AC//rGO/H_2TiO_3-60% 시스템의 Li^+ 및 Na^+ 제거 용량을 도 6d 및 도6e에 나타내었다. 그 결과, AC//rGO/H_2TiO_3-60% MCDI 셀은 Na^+(7.88 mg g^{-1})보다 Li^+(13.67 mg g^{-1})에 대한 흡착 능력이 더 높은 것으로 나타났다. 이러한 선택성은 Li^+의 크기와 유사한 격자 간격을 가진 H_2TiO_3의 체 효과 때문일 수 있다. 보다 구체적으로, Li^+ (76 pm)의 이온 반경은 Na^+ (102 pm)의 이온 반경보다 작기 때문에 결과적으로 Na^+ 이온이 H_2TiO_3의 이온 교환 부위로 유입되는 것을 방지한다. 이 결과는 MCDI 응용 분야의 전극 재료로서 H_2TiO_3의 탁월한 Li^+ 선택성을 나타난 것이다.

[0098] **(3) H_2TiO_3의 Li^+ 흡착 메커니즘**

[0099] 층상 Li_2TiO_3의 결정 구조는 "Li" 층과 "$LiTi_2$" 층으로 구성되며, 여기서 "Li" 층은 도 7과 같이 "$LiTi_2$" 층 사이에 끼워져 있다. "Li" 층은 Li 원자로만 구성되는 반면, "LiT_2" 층의 1/3은 Li로, 2/3은 Ti로 채워진다. $LiTi_2$ 층의 Li 원자는 팔면체 TiO_6 단위의 중심에 있기 때문에, "LiT_2" 층에서 Li^+의 활성은 "Li" 층에서보다 낮다. 탈리튬화 과정에서 Li_2TiO_3로부터 H_2TiO_3가 형성되는 동안 Li 층에 존재하는 Li^+는 먼저 교환되어 $H[Li_{1/3}Ti_{2/3}]O_2$를 형성한 다음 ($LiTi_2$) 층의 Li^+가 대체되어 완전히 교환된 상 $H[H_{1/3}Ti_{2/3}]O_2$ 이 형성된다. 또한, 산 용출은 Li_2TiO_3 격자를 열고 H-도펀트가 격자 산소와 결합할 수 있게 하여 O-Ti 결합 길이가 감소하고 결합이 끊어져 격자간 H 및 -OH 그룹을 형성할 수 있다. 더 중요한 것은 H_2TiO_3의 흡착 용량은 표면 작용기의 밀도를 반영하는 친수성에 달려 있다는 것이다. H_2TiO_3의 결과적인 결정 구조는 도 7에 나타내었다.

[0101] 본 발명에서는 H_2TiO_3의 다양한 중량 백분율에 따른 실시예(50%, 60%, 70%, 80% 및 90%),즉. rGO/H_2TiO_3-50%, rGO/H_2TiO_3-60%, rGO/H_2TiO_3-70%, rGO/H_2TiO_3-80%, rGO/H_2TiO_3-90%를 성공적으로 제작하였다. 최고 MCDI 전극용

전극 재료는 전기화학적 테스트(CV, GCD 및 EIS)를 통해 선택되었다. 전극으로 제작된 전극 중 rGO/H_2TiO_3-60% 복합체는 우수한 전기화학적 활성, 뛰어난 전류 응답, 5 mV s^{-1} 에서 높은 비축전용량(65.69F g^{-1}) 및 최소 전하 이동 저항(5.01 Ω)을 나타내었다. 우수한 형태 및 전기화학적 활성의 이점을 활용하여 비대칭 MCDI 셀은 AC 양극 및 rGO/H_2TiO_3-60% 음극(AC//rGO/H_2TiO_3-60%)으로 조립되었으며 높은 Li^+ 전기 흡착 용량으로 우수한 MCDI 성능을 보여주었다(13.67 mg g^{-1}), 1.8V에서 10 mM LiCl에서 1.6 mg g^{-1} min^{-1}의 제거 속도, 50회 흡착/탈착 주기 후 높은 주기적 안정성. 높은 Li^+ 전기흡착과 rGO/H2TiO3-60%의 탁월한 선택성은 고성능 비대칭 MCDI를 생성했다. 관찰된 특징은 다음과 같았다.

[0102] (i) 강력한 이온체 효과와 수많은 공간 활성 사이트를 갖는 층상 H_2TiO_3는 이온 교환 사이트로의 선택적인 Li^+ 흡착을 촉진하였음.

[0103] (ii) 전기화학적 활성 부위가 풍부한 전도성이 높은 rGO 매트릭스와 H_2TiO_3를 합성하여 H_2TiO_3와 LiCl 사이의 계면 접촉을 증가시키고 전해질의 Li^+와 H_2TiO_3의 H^+ 사이의 이온 교환을 촉진하였음.

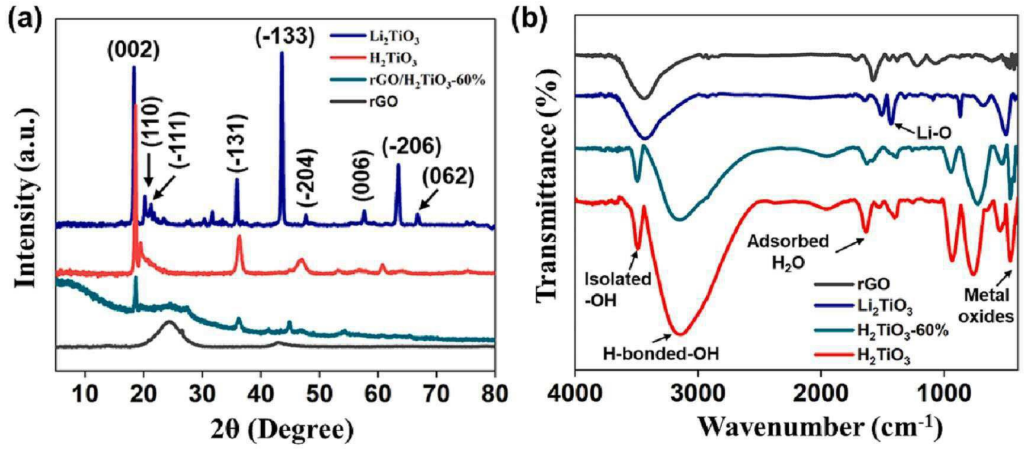
[0104] (iii) H_2TiO_3의 좁은 격자간 공간으로 인한 선택적 Li^+ 포집.

[0105] (iv) HTi_2 층의 분리된 수산기 및 H_2TiO_3 중간층의 수소 결합 수산기의 존재.

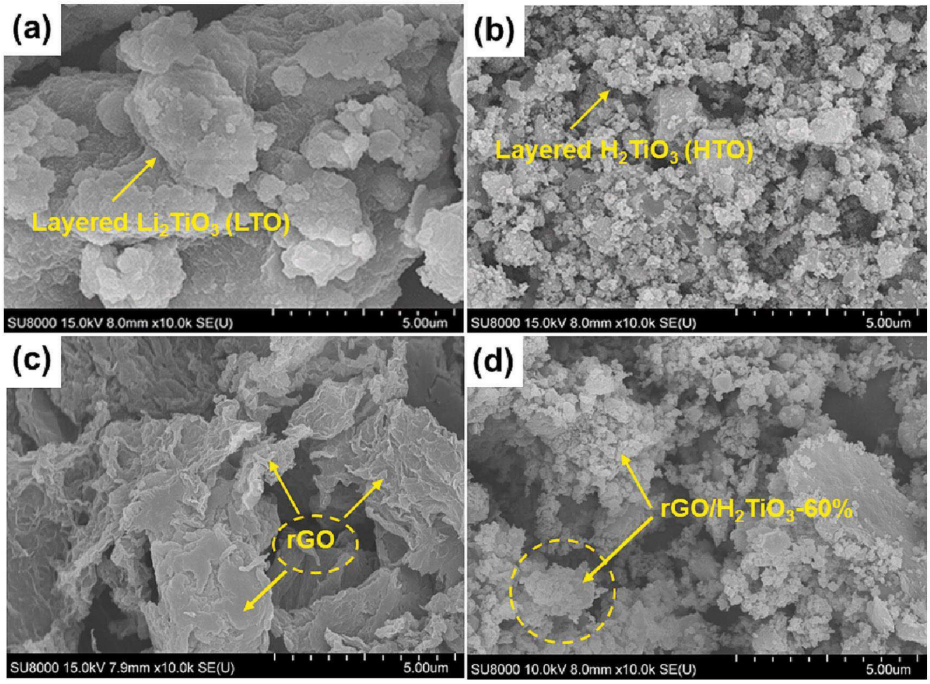
[0106] 리튬 이온체와 같은 소재와 전도성이 높은 정전 용량 소재를 결합하는 이 전략은 전도성 용량성 재료의 설계에 대한 새로운 통찰력을 제공한다. 이를 통해 바닷물이나 담수에서 리튬 이온을 추출할 수 있는 리튬 이온을 추출할 수 있다.

도면

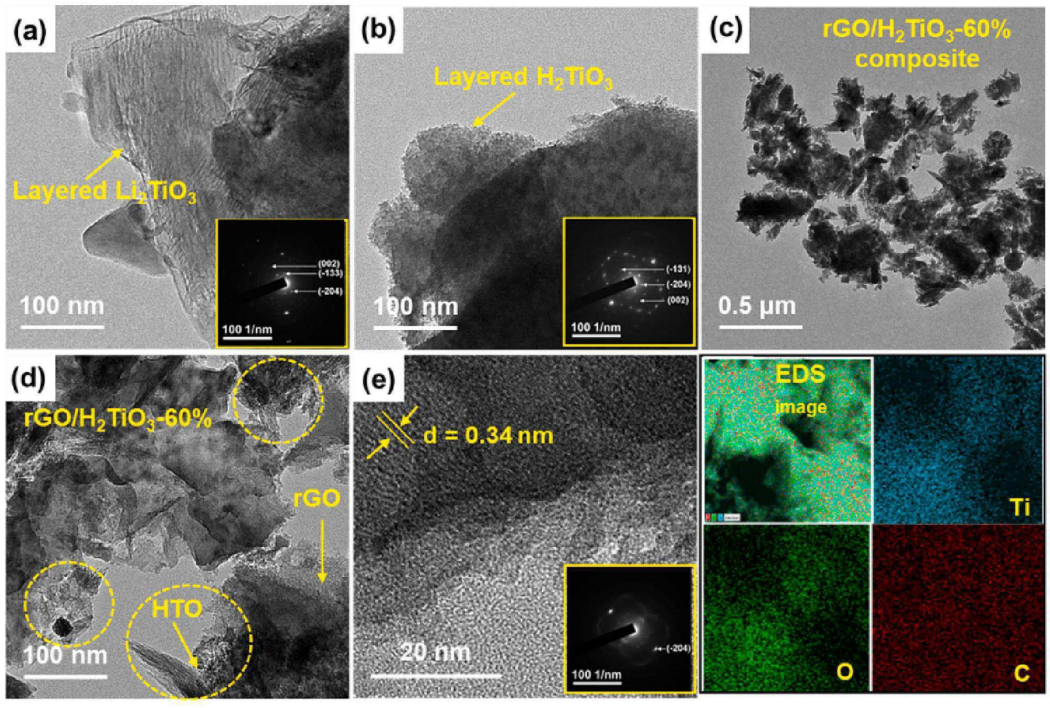
도면1



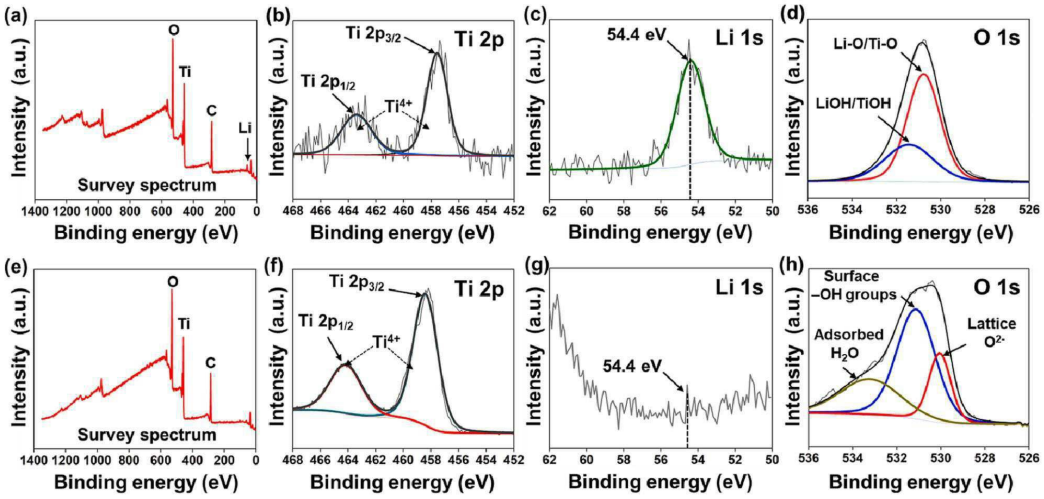
도면2


(a)
Layered Li_2TiO_3 (LTO)
SU8000 15.0kV 8.0mm x10.0k SE(U)
5.00um
(b)
Layered H_2TiO_3 (HTO)
SU8000 15.0kV 8.0mm x10.0k SE(U)
5.00um
(c)
rGO
SU8000 15.0kV 7.9mm x10.0k SE(U)
5.00um
(d)
rGO/H_2TiO_3-60%
SU8000 10.0kV 8.0mm x10.0k SE(U)
5.00um

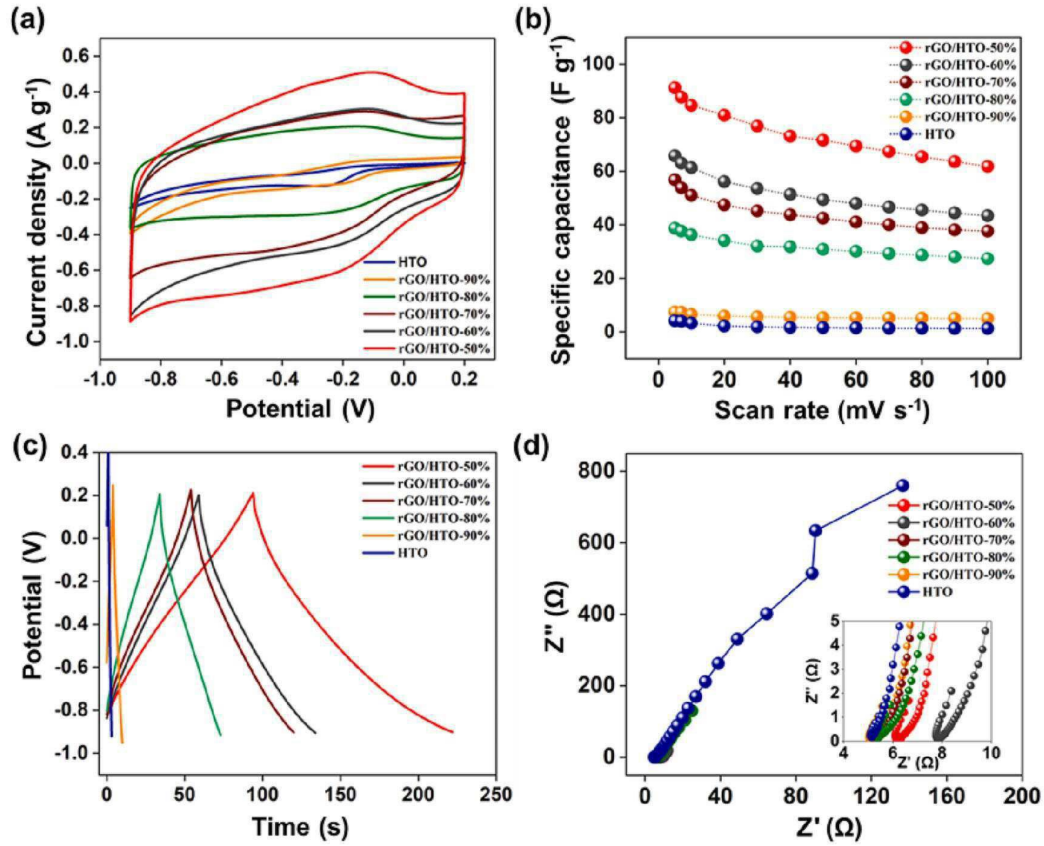
도면3


(a)
Layered Li_2TiO_3
100 nm
100 1/nm
(b)
Layered H_2TiO_3
100 nm
100 1/nm
(c)
rGO/H_2TiO_3-60% composite
0.5 μm
(d)
rGO/H_2TiO_3-60%
rGO
HTO
100 nm
(e)
d = 0.34 nm
20 nm
100 1/nm
EDS image
Ti
O
C

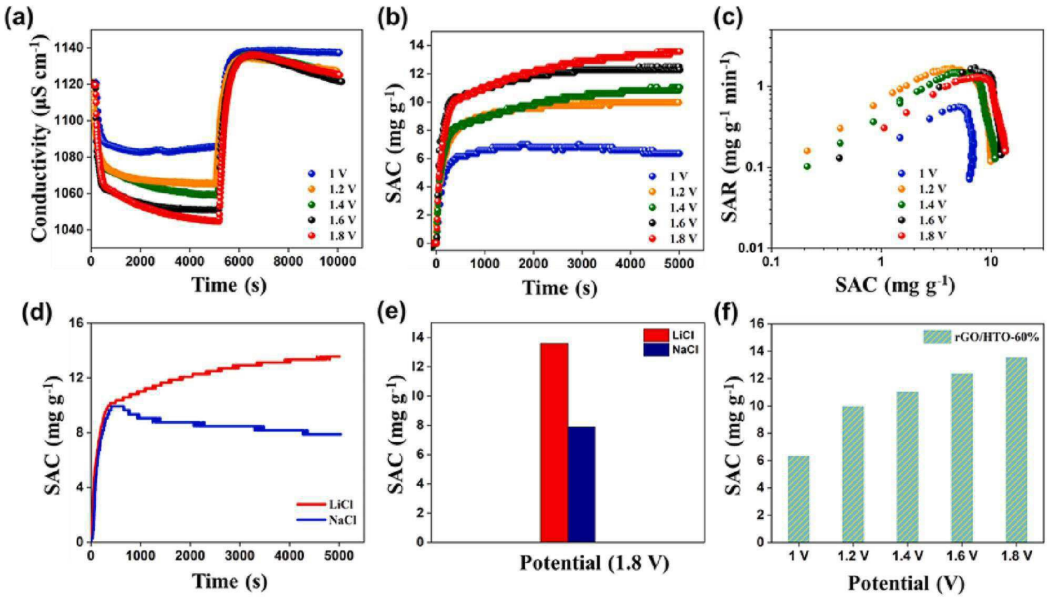
도면4


(a)
O
Ti
C
Li
Survey spectrum
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
(b)
Ti 2p
Ti 2p3/2
Ti 2p1/2
Ti4+
(c)
Li 1s
54.4 eV
(d)
O 1s
Li-O/Ti-O
LiOH/TiOH
(e)
(f)
(g)
(h)
Surface -OH groups
Adsorbed H2O
Lattice O2-

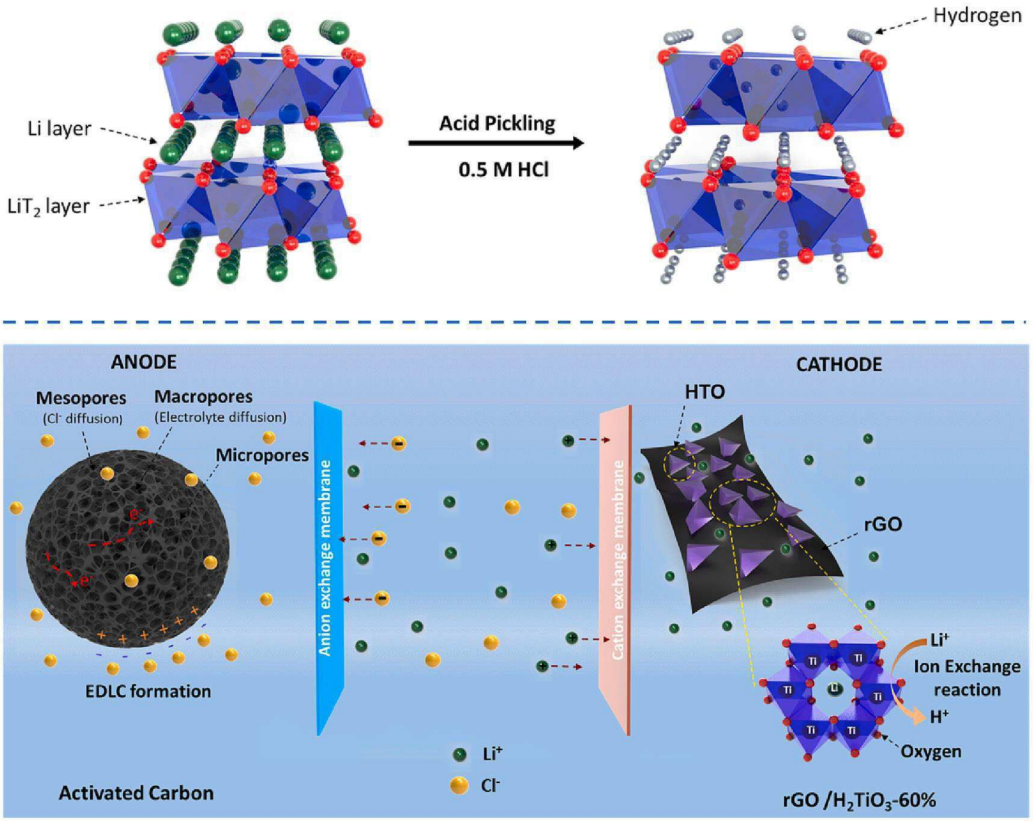
도면5


(a)
Current density (A g-1)
Potential (V)
HTO
rGO/HTO-90%
rGO/HTO-80%
rGO/HTO-70%
rGO/HTO-60%
rGO/HTO-50%
(b)
Specific capacitance (F g-1)
Scan rate (mV s-1)
(c)
Potential (V)
Time (s)
(d)
Z'' (Ω)
Z' (Ω)

도면6


(a)
Conductivity (μS cm-1)
Time (s)
1 V
1.2 V
1.4 V
1.6 V
1.8 V
(b)
SAC (mg g-1)
Time (s)
(c)
SAR (mg g-1 min-1)
SAC (mg g-1)
(d)
SAC (mg g-1)
Time (s)
LiCl
NaCl
(e)
SAC (mg g-1)
Potential (1.8 V)
(f)
rGO/HTO-60%
SAC (mg g-1)
Potential (V)

도면7


Li layer
LiT2 layer
Acid Pickling
0.5 M HCl
Hydrogen
ANODE
Mesopores
(Cl- diffusion)
Macropores
(Electrolyte diffusion)
Micropores
EDLC formation
Activated Carbon
Anion exchange membrane
Cation exchange membrane
Li+
Cl-
CATHODE
HTO
rGO
Li+
Ion Exchange
reaction
H+
Oxygen
rGO /H2TiO3-60%