(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0092075
(43) 공개일자 2019년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 23/08 (2006.01) *C01B 32/184* (2017.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/583* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 23/08 (2013.01)
C01B 32/184 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2018-0011420
(22) 출원일자 2018년01월30일
심사청구일자 2018년01월30일

(71) 출원인
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교 산학협력관 201호(신당동)
(72) 발명자
이창섭
대구광역시 중구 대봉로 260, 103동 804호 (대봉동, 센트로팰리스아파트)
핫산 자말
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 계명대학교 성서캠퍼스 백은관 화학과 연구실
(74) 대리인
김일환

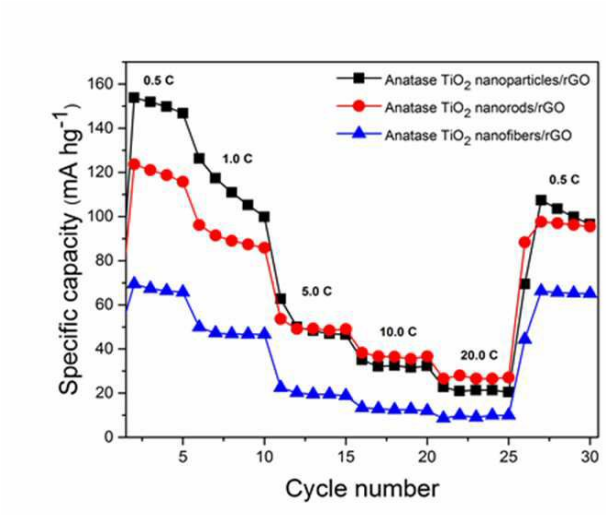
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **이산화티타늄 / 그래핀 나노복합체 제조방법 및 이를 음극재로서 이용한 이차전지 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은, (a) 아나타제 이산화티타늄을 GO 용액에 첨가하여 분산시킨 후, 혼합물을 환류시키는 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 혼합물을 에탄올과 증류수에 용해시킨 후 소정온도 및 소정시간 가열시켜 열수 처리한 후, 생성물을 아르곤 분위기에서 소정온도 및 소정시간 동안 하소 처리하여, 고 결정성 이산화티타늄/그래핀 복합체를 합성하는 단계를 포함하는 이산화티타늄/그래핀 나노복합체 제조방법을 제공한다. 또한, 합성된 이산화티타늄/그래핀 나노복합체를 음극재로 사용하여 이차 전지 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도12



(52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/058 (2019.01)
H01M 4/1391 (2013.01)
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/583 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345273060
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 지역혁신창의인력양성
연구과제명 고에너지 리튬 이차전지용 전이금속산화물/실리콘/탄소섬유 나노복합체 합성 및 고기능성 전해질 개발
기 여 율 1/1
주관기관 계명대학교
연구기간 2015.07.01 ~ 2018.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 아나타제 이산화티타늄을 GO 용액에 첨가하여 분산시킨 후, 혼합물을 환류시키는 단계; 및

(b) 상기 (a) 단계에서 혼합물을 에탄올과 증류수에 용해시킨 후 소정온도 및 소정시간 가열시켜 열수 처리한 후, 생성물을 아르곤 분위기에서 소정온도 및 소정시간 동안 하소처리하여, 고 결정성 이산화티타늄/그래핀 복합체를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄/그래핀 나노복합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서,

플라스크에서 1.2g의 아나타제 이산화티타늄 나노입자를 200mL의 GO 용액에 넣어 분산시키고,

상기 혼합물은 90℃에서 2시간 동안 환류시키는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄/그래핀 나노복합체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

플라스크를 실온으로 냉각시키고, 원심 분리하고, 증류수 및 에탄올로 복수회 세척하고,

상기 생성물을 20mL의 에탄올과 10mL의 증류수의 용액에 녹인 후, 상기 생성물은 500ml 테플론 오토클레이브에 옮기고 180℃에서 24시간 가열시키고,

열수 처리 후, 상기 생성물을 아르곤 분위기에서 400℃에서 4시간 동안 하소처리하는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄/그래핀 나노복합체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 아나타제 이산화티타늄은 나노막대 형태이고, 황산법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄/그래핀 나노복합체의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 황산법은,

2.0g의 황산티타늄을 40ml의 탈 이온수에 용해시키는 단계와,

상기 용액에 20ml 암모니아수를 1시간에 걸쳐 적하하고 나서, 오토클레이브에서 180℃로 24시간 가열하는 단계와,

열수 반응 후, 물로 5회 세척하고, 60℃ 오븐에서 24시간 동안 건조시키는 단계와,

아나타제 상을 형성하기 위해, 건조된 시료를 500℃에서 1 시간 동안 하소시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄/그래핀 나노복합체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 아나타제 이산화티타늄은 나노섬유 형태이고,

상기 아나타제 이산화티타늄 나노섬유는,

아나타제 분말 0.5g이 10M NaOH 용액 65mL에 첨가되는 단계와,

상기 용액을 PTFE-lined 오토클레이브에 넣고, 190℃에서 22시간 동안 가열 하는 단계와,

상기 가열 후에 세척액이 pH 7이 될 때까지 백색 침전물을 탈 이온수로 세척 하는 단계와,

60℃에서 건조 및 원심 분리 후, 상기 백색 침전물을 0.1M HCl 용액에 분산시켜 나트륨 이온을 양성자로 대체하고, 물로 pH 7이 될 때까지 세척하고, 60℃에서 진공 건조시키는 단계와,

아르곤 하에서 800℃에서 1시간 동안 어닐링 처리한 후에, 아나타제 나노섬유를 획득하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄/그래핀 나노복합체의 제조방법.

청구항 7

(a) 아나타제 이산화티타늄을 GO 용액에 첨가하여 분산시킨 후, 혼합물을 환류시키는 단계;

(b) 상기 (a) 단계에서 혼합물을 에탄올과 증류수에 용해시킨 후 소정온도 및 소정시간 가열시켜 열수 처리한 후, 생성물을 아르곤 분위기에서 소정온도 및 소정시간 동안 하소처리하여, 고 결정성 이산화티타늄/그래핀 복합체를 합성하는 단계; 및

(c) 상기 (b) 단계에서 합성된 이산화티타늄/그래핀 나노복합체를 음극재로 사용하여 이차 전지를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 (c) 단계에서,

상기 음극재는, 상기 이산화티타늄/그래핀 나노복합체 활성물질 70 내지 80 중량(wt)%, 카본블랙 10 내지 20 중량%, PVDF 10 중량% 이하 범위에서 첨가하는 것을 특징으로 이차전지 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 (c) 단계에서,

작업전극을 상기 이산화티타늄/그래핀 나노복합체를 사용하고, 상대전극 또는 기준전극은 Li 금속을 사용하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 (c) 단계에서,

전해질은, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디메틸 카보네이트(DC)가 1:1의 부피비로 혼합된 용액에 1M의 $LiPF_6$를 용해하여 형성하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 (a) 단계에서,

플라스크에서 1.2g의 아나타제 이산화티타늄 나노입자를 200mL의 GO 용액에 넣어 분산시키고,

상기 혼합물은 90℃에서 2시간 동안 환류시키는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

플라스크를 실온으로 냉각시키고, 원심 분리하고, 증류수 및 에탄올로 복수회 세척하고,

상기 생성물을 20mL의 에탄올과 10mL의 증류수의 용액에 녹인 후, 상기 생성물은 500ml 테플론 오토클레이브에 옮기고 180℃에서 24시간 가열시키고,

열수 처리 후, 상기 생성물을 아르곤 분위기에서 400℃에서 4시간 동안 하소처리하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 아나타제 이산화티타늄은 나노막대 형태이고, 황산법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 황산법은,

2.0g의 황산티타늄을 40ml의 탈 이온수에 용해시키는 단계와,

상기 용액에 20ml 암모니아수를 1시간에 걸쳐 적하하고 나서, 오토클레이브에서 180℃로 24시간 가열하는 단계와,

열수 반응 후, 물로 5회 세척하고, 60℃ 오븐에서 24시간 동안 건조시키는 단계와,

아나타제 상을 형성하기 위해, 건조된 시료를 500℃에서 1 시간 동안 하소시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 15

제7항에 있어서,

상기 아나타제 이산화티타늄은 나노섬유 형태이고,

상기 아나타제 이산화티타늄 나노섬유는,

아나타제 분말 0.5g이 10M NaOH 용액 65mL에 첨가되는 단계와,

상기 용액을 PTFE-lined 오토클레이브에 넣고, 190℃에서 22시간 동안 가열 하는 단계와,

상기 가열 후에 세척액이 pH 7이 될 때까지 백색 침전물을 탈 이온수로 세척 하는 단계와,

60℃에서 건조 및 원심 분리 후, 상기 백색 침전물을 0.1M HCl 용액에 분산시켜 나트륨 이온을 양성자로 대체하고, 물로 pH 7이 될 때까지 세척하고, 60℃에서 진공 건조시키는 단계와,

아르곤 하에서 800℃에서 1시간 동안 어닐링 처리한 후에, 아나타제 나노섬유를 획득하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 리튬 이차전지 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 그래핀과 결합되고 결합된 그래핀에 의해 감싸진(enfoided) 아나타제 TiO_2 복합체를 합성하고, 합성된 이산화티타늄/그래핀 나노복합체를 리튬이온 배터리(LIB)의 음극재로서 적용하여 저장 용량 및 속도 성능을 향상시킨 나노복합체 제조방법 및 이차전지 제조방법

에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재 리튬이온 배터리(LIB)는 휴대폰 등 다양한 전자 장치에서 필수 에너지 저장 장치로서 사용되고 있고, 높은 에너지 밀도, 내구성 및 저렴한 비용으로 인해 그 수요는 계속 증가하고 있다.

[0003] 최근 플러그인(plug-in) 차량, 전기 자동차 및 신 재생 에너지 저장 시스템 등에서 증가하는 고에너지에 대한 요구로 인해 LIB 성능 향상에 초점을 맞춘 연구가 진행되고 있는데, LIB 용 상용 음극 재료는 그래파이트(graphite)/탄소가 주로 사용되고 있다. 그러나, 탄소 관련 물질은 낮은 Li-삽입 전위 (0.2V vs Li/Li^+)로 인해 과충전 과정에서 리튬 수지상 결정이 형성되는 위험을 안고 있다. 또한, 저 전위의 고체 전해질 계면(SEI) 때문에 낮은 속도의 성능을 나타내는데, 이러한 문제는 상업적 규모의 응용을 제한한다.

[0004] 탄소 재료와 비교하여, TiO_2는 루틸(rutile), 아나타제(anatase), 브루카이트 (brookite)를 비롯한 다양한 다형체를 가지고 있다. TiO_2(B)는 루틸 TiO_2와 비교하여 개방형 채널 구조와 더 나은 삽입 용량으로 인해 전기화학 연구에서 주목을 받았다. 또한, TiO_2는 구조적으로 안정하며 리튬화-탈리튬화 과정에서 체적 변화가 거의 없으며(<4%), 사이클 시간과 내구성이 길다. 또한, TiO_2는 다른 화합물보다 풍부하고 가격이 저렴하며, 환경 친화적인 재료이다. 이러한 특성은 TiO_2가 고에너지 저장에 유리하게 만든다.

[0005] 두 가지 접근법은 개선된 전기화학적 성능과 상관관계가 있다. 즉, 하나의 접근법은 나노 구조의 TiO_2 물질을 제조하여 전자 및 이온 수송 길이를 줄이는 것이다. 다른 하나는 도전성 탄소 코팅 또는 탄소나노튜브, 그래핀, RuO_2와 같은 전도성 첨가제 나노 상을 첨가하여, TiO_2 기반 전극 물질의 전자 전달을 증가시키는 것이다. 특히, 단층의 2차원 그래파이트 구조인 그래핀은 전자 이동도가 좋고, 표면적이 넓으며, 전기 전도도가 뛰어나다. TiO_2/그래핀 복합 전극은 LIB의 저장 용량 및 속도 성능을 향상시키기 위해 널리 연구되어왔다.

[0006] 일반적으로, 그래핀/TiO_2 나노 입자의 복합체는 ex situ hybridization 방법으로 제조된다. 먼저, TiO_2 나노 입자를 합성한 다음 3-아미노프로필-트리메톡시실란으로 바꾸어 양전하를 띤 표면을 만든다. 연속적으로, 음전하를 띤 그래핀 또는 GO는 양전하를 띠는 TiO_2 나노 입자를 상호 정전기적 인력으로 밀어 넣는다. D. 윤및 J. 황은 "TiO_2 나노 입자는 초 임계 이소프로판올(isopropanol) 매질을 사용하여 감소된 GO 표면에 정착되고 이는 그래핀 시트의 재-적재를 감소시켜 높은 가역 용량을 제공한다"고 보고했다. 유사하게, Yan 등은 "합성된 메조포러스 TiO_2 미소 구체는 환원된 GO(graphene Oxide)로 감싸지고(enfolded), 이는 우수한 용량을 발생시킨다"고 보고했다. 그러나, 정전기 접촉은 TiO_2와 그래핀 사이에서 강력하지 못하며, 이로 인해 전하 이동이 불량하다. 계면 전하 이동의 경우, 화학 결합은 전기 화학적 성능에서 해석적 역할을 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 1552456호(2015.09.04 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 그래핀 산화물(GO)과 이산화티타늄을 전구체로 사용하여 어떠한 가교 결합제를 사용하지 않고 그래핀과 결합되고 결합된 그래핀에 의해 감싸진(enfolded) 아나타제 TiO_2(나노입자, 나노막대 및 나노섬유) 복합체를 합성하고, 합성된 이산화티타늄/그래핀 나노복합체를 리튬이온 배터리(LIB)의 음극재로서 적용하여 LIB의 저장 용량 및 속도 성능을 향상시킬 수 있는 나노복합체 제조방법 및 이차전지 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 이를 위해, 본 발명은, (a) 아나타제 이산화티타늄을 GO 용액에 첨가하여 분산시킨 후, 혼합물을 환류시키는 단계; 및 (b) 상기 (a) 단계에서 혼합물을 에탄올과 증류수에 용해시킨 후 소정온도 및 소정시간 가열시켜 열수 처리한 후, 생성물을 아르곤 분위기에서 소정온도 및 소정시간 동안 하소처리하여, 고 결정성 이산화티타늄/그래핀 복합체를 합성하는 단계를 포함하는 이산화티타늄/그래핀 나노복합체의 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명의 다른 실시예는, (a) 아나타제 이산화티타늄을 GO 용액에 첨가하여 분산시킨 후, 혼합물을 환류시키는 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 혼합물을 에탄올과 증류수에 용해시킨 후 소정온도 및 소정시간 가열시켜 열수 처리한 후, 생성물을 아르곤 분위기에서 소정온도 및 소정시간 동안 하소 처리하여, 고 결정성 이산화티타늄/그래핀 복합체를 합성하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 합성된 이산화티타늄/그래핀 나노복합체를 음극재로 사용하여 이차 전지를 제조하는 단계를 포함하는 이차전지 제조방법을 제공한다.

[0011] 여기서, 상기 (a) 단계에서, 플라스크에서 1.2g의 아나타제 이산화티타늄 나노입자를 200mL의 GO 용액에 넣어 분산시키고, 상기 혼합물은 90℃에서 2시간 동안 환류시키는 것을 특징으로 한다.

[0012] 또한, 상기 (b) 단계는, 플라스크를 실온으로 냉각시키고, 원심 분리하고, 증류수 및 에탄올로 복수회 세척하고, 상기 생성물을 20mL의 에탄올과 10mL의 증류수의 용액에 녹인 후, 상기 생성물은 500ml 테플론 오토클레이브에 옮기고 180℃에서 24시간 가열시키고, 열수 처리 후, 상기 생성물을 아르곤 분위기에서 400℃에서 4시간 동안 하소 처리하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 상기 아나타제 이산화티타늄은 나노막대 형태이고, 황산법에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다. 여기서, 상기 황산법은, 2.0g의 황산티타늄을 40ml의 탈 이온수에 용해시키는 단계와, 상기 용액에 20ml 암모니아수를 1시간에 걸쳐 적하하고 나서, 오토클레이브에서 180℃로 24시간 가열하는 단계와, 열수 반응 후, 물로 5회 세척하고, 60℃ 오븐에서 24시간 동안 건조시키는 단계와, 아나타제 상을 형성하기 위해, 건조된 시료를 500℃에서 1시간 동안 하소시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0014] 또한, 상기 아나타제 이산화티타늄은 나노섬유 형태이고,

[0015] 상기 아나타제 이산화티타늄 나노섬유는, 아나타제 분말 0.5g이 10M NaOH 용액 65mL에 첨가되는 단계와, 상기 용액을 PTFE-lined 오토클레이브에 넣고, 190℃에서 22시간 동안 가열 하는 단계와, 상기 가열 후에 세척액이 pH 7이 될 때까지 백색 침전물을 탈 이온수로 세척하는 단계와, 60℃에서 건조 및 원심 분리 후, 상기 백색 침전물을 0.1M HCl 용액에 분산시켜 나트륨 이온을 양성자로 대체하고, 물로 pH 7이 될 때까지 세척하고, 60℃에서 진공 건조시키는 단계와, 아르곤 하에서 800℃에서 1시간 동안 어닐링 처리한 후에, 아나타제 나노섬유를 획득하는 단계를 포함할 수 있다.

[0016] 또한, 상기 (c) 단계에서, 상기 음극재는, 상기 이산화티타늄/그래핀 나노복합체 활성물질 70 내지 80 중량(wt)%, 카본블랙 10 내지 20 중량%, PVDF 10 중량% 이하 범위에서 첨가할 수 있다.

[0017] 또한, 상기 (c) 단계에서, 작업전극을 상기 이산화티타늄/그래핀 나노복합체를 사용하고, 상대전극 또는 기준전극은 Li 금속을 사용할 수 있다.

[0018] 또한, 상기 (c) 단계에서, 전해질은, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디메틸 카보네이트(DC)가 1:1의 부피비로 혼합된 용액에 1M의 $LiPF_6$를 용해하여 형성할 수 있다.

발명의 효과

[0019] 이상에서 살펴본 것과 같이, 본 발명에 따른 이산화티타늄/그래핀 나노복합체 제조방법은, 그래핀 시트는 접혀서 화학적으로 아나타제 TiO_2 표면과 연결되게 하고, 아나타제 TiO_2 나노 입자와 GO의 열수 및 하소 처리는 상기 그래핀 시트 상에 아나타제 TiO_2 입자가 균일하게 분포되도록 하고, 잘 분산되도록 한다.

[0020] 또한, rGO/TiO_2 아나타제 나노복합체는 높은 결정성, 높은 표면적 (125.33 $m^2 g^{-1}$) 및 높은 다공성 측면에서 이점이 있다. 이러한 특성은 전하 이동 및 계면 저항(Rs 및 Rct가 각각 1.6Ω 및 28Ω)을 감소시키고, 이는 Li 이온의 전극 표면으로의 확산을 향상시키고, 집전체로부터 전자를 전달하는 활성물질의 제조를 용이하게 한다.

[0021] 그것은 20C의 높은 전류 밀도를 적용한 후에도 0.5C에서 109mAhg^{-1}의 우수한 효율 용량(rate capability) 특성

을 보여준다. 게다가, rGO/아나타제 나노섬유 전극($13mAhg^{-1}$)과 비교하여, 100 사이클 후 10C에서 $52mAhg^{-1}$의 주기성을 전달한다.

[0022] 또한, 본 발명에 따른 제조방법은 매우 간단하고 매우 다양하며 연구 중인 다른 금속 산화물로 적용가능성을 넓혀서 확장성을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 아나타제 TiO_2의 SEM 이미지를 나타낸 것으로, 각각 (a) 아나타제 TiO_2 나노입자(nanoparticles)의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이고, (b) 및 (c)는 아나타제 TiO_2 나노막대(nanorods)의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이고, (d) 및 (e)는 아나타제 TiO_2 나노섬유(nanofibers)의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 아나타제 TiO_2의 TEM 이미지를 나타낸 것으로, 각각 (a) 아나타제 TiO_2 나노입자의 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이고, (b) 아나타제 TiO_2 나노막대의 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이고, (c) 아나타제 TiO_2 나노섬유의 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 엔폴드 환원 산화그래핀 아나타제 TiO_2(rGO/TiO_2)의 SEM 이미지를 나타낸 것으로, 각각 (a) 및 (b)는 rGO/TiO_2 나노입자의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이고, (c) 및 (d)는 rGO/TiO_2 나노막대의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이고, (e) 및 (f)는 rGO/TiO_2 나노섬유의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 엔폴드 환원 산화그래핀 아나타제 TiO_2(rGO/TiO_2)의 TEM 이미지를 나타낸 것으로, 각각 (a) 및 (b)는 rGO/TiO_2 나노입자의 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이고, (c) 및 (d)는 rGO/TiO_2 나노막대의 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이고, (e) 및 (f)는 rGO/TiO_2 나노섬유의 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 5(a)는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 아나타제 TiO_2 나노 입자, 나노막대 및 나노섬유의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이고, 도 5(b)는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 엔폴드 환원 산화그래핀 아나타제 TiO_2(rGO/TiO_2) 나노입자, 나노막대 및 나노섬유의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 6(a) 내지 도 6(c)는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 엔폴드 환원 산화그래핀 아나타제 TiO_2 를, 각각 (a) rGO/아나타제 TiO_2 나노입자, (b) rGO /아나타제 TiO_2 나노막대, (c) rGO/아나타제 TiO_2 나노 섬유의 EDX 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 7(a) 내지 도 7(c)는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 아나타제 TiO_2를, 각각 (a) 아나타제 TiO_2 나노입자, (b) 아나타제 TiO_2 나노막대, (c) 아나타제 TiO_2 나노 섬유의 N_2 흡착-탈착 등온선과 상응하는 기공 크기 분포 곡선(삽입)을 나타낸 그래프이다.

도 8은 도 7과 비교하여, GO와의 복합체 합성 후의 아나타제 TiO_2의 BET 및 BJH를 보여주는데, 각각 (a) rGO/아나타제 TiO_2 나노입자, (b) rGO/아나타제 TiO_2 나노막대, (c) rGO/아나타제 TiO_2 나노 섬유의 N_2 흡착-탈착 등온선과 상응하는 기공 크기 분포 곡선(삽입)을 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 엔폴드 rGO/아나타제 TiO_2 복합체의 라만 스펙트럼을 나타낸 것으로, 각각 (a) rGO/아나타제 TiO_2 나노입자, (b) rGO/아나타제 TiO_2 나노막대, (c) rGO/아나타제 TiO_2 나노섬유의 라만 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 rGO/아나타제 TiO_2 나노입자, rGO/아나타제 TiO_2 나노막대 및 rGO/아나타제 TiO_2 나노섬유에 대한 Ti 및 O 원자에 고해상도 XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 rGO/TiO_2 샘플의 C 1s 영역에 대한 고해상도 XPS 스펙트럼

을 나타낸 것으로, 각각 (a) rGO/아나타제 TiO_2 나노입자, (b) rGO/아나타제 TiO_2 나노막대, (c) rGO/아나타제 TiO_2 나노섬유의 HR-XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 rGO/아나타제 TiO_2 나노입자, rGO/아나타제 TiO_2 나노막대 및 rGO/아나타제 TiO_2 나노섬유에 대해 서로 다른 충방전율(current rate)에서 충방전율 의존성 사이클 특성(cyclic performace)을 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 rGO/TiO_2 복합체로서, rGO/아나타제 TiO_2 나노입자, rGO/아나타제 TiO_2 나노막대, rGO/아나타제 TiO_2 나노섬유의 100 사이클 동안 10C 충방전율(C-rate)에서 사이클 성능(cycling performance)을 나타낸 그래프이다.

도 14는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 rGO/TiO_2 복합체로서, rGO/아나타제 TiO_2 나노입자, rGO/아나타제 TiO_2 나노막대, rGO/아나타제 TiO_2 나노섬유의 100 사이클 동안 10C 충방전율(C-rate)에서 EIS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 여기서, 해당 등가회로가 삽입되고, 이는 EIS를 맞추기 위한 것이다.

도 15는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 rGO/TiO_2 복합체의 샘플 에 대한 저주파수 영역에서 Zre와 주파수의 제곱근($\omega^{-1/2}$) 사이의 관계를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은, (a) 아나타제 이산화티타늄을 GO 용액에 첨가하여 분산시킨 후, 혼합물을 환류시키는 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 혼합물을 에탄올과 증류수에 용해시킨 후 소정온도 및 소정시간 가열시켜 열수 처리한 후, 생성물을 아르곤 분위기에서 소정온도 및 소정시간 동안 하소 처리하여, 고 결정성 이산화티타늄/그래핀 복합체를 합성하는 단계를 포함하는 이산화티타늄/그래핀 나노복합체의 제조방법을 제공한다.

[0025] 여기서, 산화그래핀(GO)과 이산화티타늄(TiO_2)을 전구체로 사용하고, 교차 결합시약을 사용하지 않고 그래핀 결합되고 상기 그래핀에 의해 감싸진(enfolded) 아나타제 TiO_2로 구성된 다양한 유형의 복합체를 합성한다. 이때, 그래핀 시트는 리튬이온 배터리용 음극재로서 주기성(cyclability) 및 전자 전도성을 향상시키기 위해 아나타제 TiO_2 입자 사이에 균일하게 분산되었다. 또한, 열수 및 소성 처리에 의해 3종류의 아나타제 TiO_2(나노입자, 나노막대 및 나노섬유)를 합성한 GO 복합체를 합성하였다. 여기서, GO의 환원은 아르곤 대기 하에서 400℃에서 4시간 동안 하소한 후에 동시에 증가하였다. 전체적으로 더 나은 전기 화학 성능을 얻기 위해 아나타제(anatase) 유형의 TiO_2가 사용된다.

[0026] 또한, 상기 (b) 단계에서 합성된 이산화티타늄/그래핀 나노복합체를 음극재로 사용하여 이차 전지를 제조하는 단계를 포함하는 이차전지 제조방법을 제공한다.

[0028] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이산화티타늄/그래핀 나노복합체의 합성 과정 및 이를 음극재로 사용하여 이차전지로 제조하는 과정을 보다 상세히 설명한다.

[0029] <실험>

[0030] <실험 재료(materials)>

[0031] Sigma-Aldrich(St. Louis, USA, 제품번호: 637254)에서 아나타제(Anatase) 티타늄(titanium)(IV) 산화물 나노입자(nanopowder, 입자크기 25nm 미만, 금속함유량 99.7% 미량 기준)를 구입하여 사용했다. Graphene oxide(GO)는 Angstron materials(미국 오하이오 주 Dayton 소재) N002-PS 2.0%를 구입했다. 에탄올(무수물, 99.9%)과 암모니아수(H_2O 중 28% NH_3)은 Sigma-Aldrich에서 구입했다. 황산 티타늄(99.8%)은 Alfa-Aesar에서 구입했다. 실험 전반에 걸쳐 탈 이온수(DI water)(비저항> 18㎛)를 사용했다.

[0033] <이산화티타늄/그래핀 나노복합체의 합성>

[0034] <아나타제 이산화티타늄 나노막대(nanorods)의 합성>

[0035] 아나타제 이산화티타늄의 제조법으로는 황산법과 염소법이 있으나, 황산법에 의해 제조된다. 즉, 2.0g의 황산티타늄(Titanium sulphate)($TiOSO_4$)을 40ml의 탈이온수에 용해시켰다. 이어, 상기 용액에 20ml 암모니아수를 1시간에 걸쳐 적하하고(drop-wisely added) 나서, autoclave(오토클레이브)에서 180℃로 24시간 가열한다.

[0036] 열수 반응 후, 물로 5회 세척하고, 60℃ 오븐에서 24시간 동안 건조시킨다.

[0037] 이어, 아나타제(Anatase) 상을 형성하기 위해, 건조된 시료를 500℃에서 1 시간 동안 하소시킨다.

[0039] <아나타제 이산화티타늄 나노섬유의 합성>

[0040] 격렬한 교반 하에서, 시판되는 아나타제 분말(nanopowder, 입자 크기 25nm 미만, 미량 금속 기준 99.7%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) 0.5g이 10M NaOH 용액 65mL에 첨가되었다.

[0041] 상기 용액을 PTFE-lined 오토클레이브에 넣고, 190℃에서 22시간 동안 가열 하였다. 그리고 나서, 세척액이 pH 7이 될 때까지 백색 침전물을 탈이온수로 세척 하였다.

[0042] 60℃에서 건조 및 원심 분리 후, 상기 분말을 0.1M HCl 용액에 분산시켜 나트륨 이온을 양성자로 대체하고, 물로 pH 7이 될 때까지 세척하고, 60℃에서 진공 건조시켰다.

[0043] 아르곤 하에서 800℃에서 1시간 동안 어닐링(annealing) 한 후에, 아나타제 나노섬유가 얻어졌다.

[0045] <이산화티타늄/그래핀 나노복합체의 제조>

[0046] 플라스크(flask)에서 1.2g의 아나타제 TiO_2(나노입자)를 200mL(2mg/ml)의 GO 용액에 넣어 분산시키고, 이후 혼합물(mixture)은 90℃에서 2시간 동안 환류(reflux)되었다. 플라스크를 실온으로 냉각시키고, 원심 분리하고, 물 및 에탄올로 여러 번 세척하였다. 생성물을 20mL의 에탄올과 10mL의 증류수의 용액에 녹인 후, 상기 혼합물은 500ml 테플론 오토클레이브에 옮기고 180℃에서 24시간 가열되었다. 열수 처리 후, 생성물을 Ar 분위기에서 400℃에서 4시간 동안 하소하여(calcined), 고 결정성의 이산화티타늄/그래핀 나노복합체를 얻었다.

[0047] 동일한 방법으로 GO와 아나타제 TiO_2(나노막대 및 나노섬유)의 복합체를 얻을 수 있다.

[0049] <리튬 이차전지의 제조>

[0050] 그리고, 본 발명의 다른 실시예로서, 상기 이산화티타늄/그래핀 나노복합체를 이용하여 이차전지를 제조하는 방법을 제공한다.

[0051] 이차전지 제조에 사용된 음극(athode)는 상기 이산화티타늄/그래핀 나노복합체를 이용한다. 이때, 음극재는, 상기 이산화티타늄/그래핀 나노복합체 활성물질 70 내지 80 중량(wt)%, 카본블랙 10 내지 20 중량%(Alfa Aesar) 및 슬러리를 형성하기 위해 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 내에 Polyvinylidene difluoride(PVDF)를 10 중량%(Alfa Aesar) 이하에서 혼합하고 30분 동안 교반하였다. 생성된 슬러리를 닥터 블레이드(doctor blade)를 이용해 구리 박막 상에 펼친 후 진공 오븐 속에서 80℃에서 12시간 동안 건조시켰다.

[0052] 또한, 상기 제조된 음극재와 리튬 금속(Li-foil)을 상대전극(counter electrode)으로 두 개의 전극셀(코인 셀 CR-2032)을 제조하였다. 이때, 분리막(separator)은 유리 마이크로섬유 세퍼드(Celgard) 2600을 사용하였고, 전해질은 부피 퍼센트비(vol.%)로 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DC)가 1:1 부피비로 혼합된 용액에 1M $LiPF_6$를 용해한 용액을 사용하였다. 한편으로, 상기 제조된 음극재를 작업전극(working electrode)으로 하고, 리튬 금속(Li-foil)을 상대전극(counter electrode) 및 기준전극(reference electrode)으로 사용하여 아르곤이 장착된 글로브 박스에 결합하여 3전극 전지를 제조할 수 있다.

[0053] 여기서, 조립된 코인 셀 전지는 컷오프(cut-off) 전압 영역을 1.0 ~ 3.0V (vs. Li/Li^+)의 전압 범위 내에서 전지 시험기(Neware Co., Ltd, Shenzhen)를 사용하여 25℃에서 시험하였다. 이때, 전기 화학적 임피던스(EIS) 측정은 CHI 660D 전기화학 분석장비(CH Instruments, Inc. Shanghai)에서 25℃에서 수행되었다. EIS 측정에서,

인가된 여기 전압은 5mV이고 주파수 범위는 100kHz와 0.01Hz였다. 모든 샘플의 특정 용량은 질량을 기준으로 계산되었다.

[0055] <재료 특성>

[0056] 샘플의 물리 화학적 특성은 주사 전자 현미경(SEM), 투과 전자 현미경(TEM), X-선 분말 회절(XRD), X-선 광전자 분광학(XPS) 및 라만 분광법에 의해 조사되었다. 가령, 샘플의 분말 X 선 회절(XRD)은 (2Θ = 10 ~ 90°)의 범위에서 0.02° 의 단계 차수로 스캔된 Cu Kα 방사선을 갖는 (Ultima IV, 2kW)를 사용하여 획득하였다. 또한, 에너지 분산형 X선 분광기(EDX, Horiba EMAX Energy EX-350) 및 투과 전자 현미경(TEM, JEM2100)이 장착된 주사 전자 현미경(SEM, Hitachi FESEM-4800)을 사용하여 샘플의 표면 형태를 조사하였다. 또한, 라만 스펙트럼은 514nm의 레이저 광의 여기에 의한 (Horiba Jobin Yvon,)기로 측정되었다. 또한, X- 선 광전자 분광법(HR-XPS, Multilab-2000)은 X-선 광원으로서 쌍극 양극 Al Kα(hv = 1486.6 eV) 방사선을 사용하여 수행되었다.

[0057] 또한, 표면 특성은 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 및 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법으로 측정되었다. 가령, 질소 흡착-탈착 실험은 (Quantachrome QuadraWin, 5.06) 77K에서 수행되었으며, BJH 기공 크기 분포는 탈착 등온선에서 유도되었다.

[0058] 또한, 전기 화학적 성질은 충/방전과 전기화학적 임피던스 스펙트럼(EIS)에 의해서도 조사되었다. 이때, 그래핀과 독특한 형태 및 복합체를 갖는 TiO_2 나노 입자는 10C의 전류 밀도에서 68 $mAhg^{-1}$의 방전 용량을 나타내었으며, 100 사이클 후에 52 $mAhg^{-1}$의 가역 용량을 달성하였다. 이 제품은 0.5C의 전류 밀도에서 156 $mAhg^{-1}$의 높은 효율 성능(rate capability)을 제공하고 20C 후에도 109 $mAhg^{-1}$의 효율 성능을회복시켰다. 이 높은 가역성 및 효율 성능은 결정성, 높은 표면적(125 m^2g^{-1}), 낮은 전해질 및 낮은 계면 저항의 효과를 가져올 수 있다.

[0060] **<결과 및 토의>**

[0061] **1. SEM 및 TEM**

[0062] 먼저, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 아나타제 TiO_2의 형태와 나노구조를 SEM과 TEM으로 관찰하였다.

[0063] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 아나타제 TiO_2의 SEM 이미지를 나타낸 것으로, 각각 (a) 아나타제 TiO_2 나노입자(nanoparticles)의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이고, (b) 및 (c)는 아나타제 TiO_2 나노막대(nanorods)의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이고, (d) 및 (e)는 아나타제 TiO_2 나노섬유(nanofibers)의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0064] 도 1a 내지 도 1e를 참조하면, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 아나타제 TiO_2 나노입자, 나노막대 및 나노섬유로서, 모든 샘플은 독특한 형태를 가지고 있다.

[0065] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 아나타제 TiO_2의 TEM 이미지를 나타낸 것으로, 각각 (a) 아나타제 TiO_2 나노입자의 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이고, (b) 아나타제 TiO_2 나노막대의 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이고, (c) 아나타제 TiO_2 나노섬유의 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0066] 도 2a 내지 도 2c를 참조하면, (a) 아나타제 TiO_2 나노 입자는 각각 평균 직경이 약 30nm이며, (b) 아나타제 TiO_2 나노막대는 길이에 있어서 최대 크기가 약 180nm이며, (c) 아나타제 TiO_2 나노섬유는 길이에 있어서 대략 수백 nm 크기의 섬유를 확인할 수 있다.

[0067] 또한, Ar 가스 분위기에서 400℃에서 4시간 소성한 후의 복합 재료(enfolded환원 산화그래핀 아나타제 TiO_2)의 크기와 형태를 각각 도 3(a) 내지 도 3(f)와 도 4(a) 내지 도 4(f)에서 나타내었다.

[0068] 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 엔폴드 환원 산화그래핀 아나타제 TiO_2(rGO/TiO_2)의 SEM 이미지를 나타낸 것으로, 각각 (a) 및 (b)는 rGO/TiO_2 나노입자의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이고, (c) 및 (d)는 rGO/TiO_2 나노막대의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이고, (e) 및 (f)는 rGO/TiO_2 나노섬유의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0069] 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 엔폴드 환원 산화그래핀 아나타제 TiO_2(rGO/TiO_2)의 TEM 이미지를 나타낸 것으로, 각각 (a) 및 (b)는 rGO/TiO_2 나노입자의 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이고, (c) 및 (d)는 rGO/TiO_2 나노막대의 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이고, (e) 및 (f)는 rGO/TiO_2 나노섬유의 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0070] 도 3a 내지 도 3f를 참조하면, 하소 후에는 약간의 응집만이 주목되지만, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 엔폴드 환원 산화그래핀 아나타제 TiO_2(rGO/TiO_2) 나노입자, 나노막대 및 나노섬유로서, 모든 샘플의 실제 형태는 보존된다.

[0071] 도 4a 내지 도 4f를 참조하면, HR-TEM의 격자 줄무늬는 0.353nm가 아나타제TiO_2 (101) 평면의 면간 간격과 잘 일치함을 보여준다. 또한, 0.35nm의 면간 간격은 그래핀 (002) 평면에 잘 부합한다. 열수 및 하소 처리 후, 아나타제 TiO_2는 산화그래핀(GO) 시트에 의해 성공적으로 감싸졌고(enfolded), 이는 도 3a 내지 도 3f에서 관찰될 수 있다. 즉, 산화그래핀 시트 사이에 균일한 아나타제 TiO_2 분포는 높은 표면적을 부여하여 빠른 리튬화-탈리튬화(lithiation-delithiation)를 위한 보다 반응성 있는 사이트를 제공한다. 게다가, 효과적인 전도성을 위해 산화그래핀 시트는 인접한 아나타제 TiO_2와 상호 연결되어 효과적인 네트워크를 만들어 준다.

[0073] 2. XRD

[0074] Ar 가스 분위기에서 1시간 동안 500℃와 800℃에서 어닐링 한 후에, 제조된 아나타제 TiO_2의 XRD 패턴을 도 5 (a) 및 도 5 (b)에서 나타내었다.

[0075] 도 5(a)는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 아나타제 TiO_2 나노 입자, 나노막대 및 나노섬유의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이고, 도 5(b)는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 엔폴드 환원 산화그래핀 아나타제 TiO_2(rGO/TiO_2) 나노입자, 나노막대 및 나노섬유의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

[0076] 도 5a를 참조하면, 아나타제 TiO_2 나노막대 및 아나타제 TiO_2 나노섬유의 어닐링 공정은 아나타제 결정질 형태의 TiO_2의 형성을 유도한다. 또한, 모든 회절 피크는 아나타제 TiO_2 (JCPDS No. 21-1272)에 잘 색인될 수 있고, TiO_2 나노구조의 평균 결정 크기는 온도 처리에 따라 변한다.

[0077] 도 5b를 참조하면, Ar 가스 분위기에서 4시간 동안 400℃에서 하소한 복합 재료(rGO/TiO_2 아나타제 나노입자, rGO/TiO_2 아나타제 나노막대 및 rGO/TiO_2 아나타제 나노섬유)의 XRD 패턴을 확인할 수 있다. 즉, GO 샘플은 층간 간격의 하나의 특징적인 (001) 피크를 나타내며, 이것은 천연 흑연(그래파이트)의 산화그래핀(GO)로의 산화를 나타낸다. 모든 샘플의 모든 회절 피크는 아나타제 TiO_2 (JCPDS No. 21-1272)에 잘 색인될 수 있다. 열수 및 하소 처리 후에 모든 샘플의 전체 회절 강도가 크게 향상되어 TiO_2의 결정성이 추가로 증가함을 나타낸다. 또한, GO 또는 G에 상응하는 유의한 피크는 관찰되지 않았고, 이는 rGO/TiO_2 복합체 내의 탄소 함량이 거의 없음을 나타낸다.

[0079] 3. EDX

[0080] Ar 가스 분위기에서 4시간 동안 400℃에서 하소 후에, 제조된 엔폴드 rGO/아나타제 TiO_2 복합체의 EDX 패턴을 도 6 (a) 내지 도 6 (c)에서 나타내었다.

[0081] 도 6(a) 내지 도 6(c)는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 엔폴드 환원 산화그래핀 아나타제 TiO_2 를,

각각 (a) rGO/아나타제 TiO_2 나노입자, (b) rGO /아나타제 TiO_2 나노막대, (c) rGO/아나타제 TiO_2 나노 섬유의 EDX 패턴을 나타낸 그래프이다.

[0082] 도 6 a 내지 도 6c를 참조하면, EDX 분석 결과는 3종류의 엔폴드 rGO/아나타제 TiO_2 복합체가 Ti, C 및 O 원소를 함유하고 있음을 보여준다. 특히, 최종 rGO/아나타제 TiO_2 복합체에서 나트륨의 흔적은 순도를 의미하지 않으며, rGO/아나타제 TiO_2 복합체의 EDS 결과는 상기 복합체에서 실제 그래핀의 비율이 약 13%임을 나타낸다.

[0084] **4. BET and BJH**

[0085] 비 표면적과 기공 구조를 조사하기 위해, 도 7 (a) 내지 도 7(c)에서, 77K에서 복합체를 합성하기 전에 아나타제 TiO_2 나노 구조의 N_2 흡착-탈착 등온선과 상응하는 기공 크기 분포 곡선(삽입)을 삽입하였다.

[0086] 도 7(a) 내지 도 7(c)는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 아나타제 TiO_2를, 각각 (a) 아나타제 TiO_2 나노입자, (b) 아나타제 TiO_2 나노막대, (c) 아나타제 TiO_2 나노 섬유의 N_2 흡착-탈착 등온선과 상응하는 기공 크기 분포 곡선(삽입)을 나타낸 그래프이다.

[0087] 도 7b를 참조하면, BJH 기공 분포는 아나타제 TiO_2 나노막대가 약 43.5nm의 기공 지름을 나타내지만, BET 표면적은 22 m^2g^{-1}이다. 반면에, 도 7a를 참조하면, 아나타제 TiO_2 나노입자는 69 m^2g^{-1}의 가장 큰 표면적과 10nm의 기공 크기를 확인할 수 있다.

[0088] 도 8은 도 7과 비교하여, GO와의 복합체 합성 후의 아나타제 TiO_2의 BET 및 BJH를 보여주는데, 각각 (a) rGO/아나타제 TiO_2 나노입자, (b) rGO/아나타제 TiO_2 나노막대, (c) rGO/아나타제 TiO_2 나노 섬유의 N_2 흡착-탈착 등온선과 상응하는 기공 크기 분포 곡선(삽입)을 나타낸 그래프이다.

[0089] 도 8(a) 내지 도 8(c)를 참조하면, rGO/아나타제 TiO_2 나노 입자의 BET 표면적은 125 m^2g^{-1}이며, 이는 rGO/아나타제 TiO_2 나노막대 (99 m^2g^{-1})의 표면적보다 상당히 높다. 즉, rGO/아나타제 TiO_2 나노입자의 높은 표면적은 그래핀의 기여에 기인할 수 있으며, rGO/아나타제 TiO_2 나노입자의 기공 크기와 넓은 표면적은 리튬 이온의 확산을 크게 향상시켜 리튬 이온 배터리에 적용할 때 크게 이점이 있다.

[0090] 또한, 아나타제 TiO_2의 나노구조에서 그래핀 시트는 링크(link)로 작용할 수 있으며 이는 빠른 리튬화-탈리튬화(lithiation-delithiation)를 위한 보다 반응성 있는 사이트를 제공하여, 빠른 리튬이온 제거 공정에 유리하다.

[0092] **5. 라만**

[0093] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 엔폴드 rGO/아나타제 TiO_2 복합체의 라만 스펙트럼은 도 9에 도시된다.

[0094] 도 9는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 엔폴드 rGO/아나타제 TiO_2 복합체의 라만 스펙트럼을 나타낸 것으로, 각각 (a) rGO/아나타제 TiO_2 나노입자, (b) rGO/아나타제 TiO_2 나노막대, (c) rGO/아나타제 TiO_2 나노섬유의 라만 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[0095] 도 9을 참조하면, 396, 513 및 633cm^{-1}의 밴드는 아나타제 TiO_2의 다른 진동 모드로 지정될 수 있다. 또한, 1351cm^{-1} 넓어진 주파수의 D 밴드는 A_{1g}의 k- 포인트 포논 호흡 모드(phonons breathing mode)에 기인하고, 색인된 1595cm^{-1}의 G 밴드는 rGO/아나타제 TiO_2 복합체에서 C sp^2의 E_{2g} 포논에 기인한다. 산화그래핀(GO)와 비교해서 복합체 rGO/아나타제 TiO_2 나노입자(0.85), rGO/아나타제 TiO_2 나노막대(0.85) 및 rGO/아나타제 TiO_2 나노섬유(0.84)의 강도 비(I_D/I_d)는 GO의 환원을 지원한다.

[0097] 6. XPS

[0098] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 엔폴드 rGO/아나타제 TiO_2 복합체의 샘플에서 Ti, O 및 C의 산화 상태는 X선 광전자 분광법(XPS)을 사용하여 조사되었다.

[0099] 도 10은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 rGO/아나타제 TiO_2 나노입자, rGO/아나타제 TiO_2 나노막대 및 rGO/아나타제 TiO_2 나노섬유에 대한 Ti 및 O 원자에 고해상도 XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[0100] 도 10a를 참조하면, 3종류의 rGO/아나타제 TiO_2 복합체의 모든 시료에 대한 Ti 2p 영역은 Ti $2p_{3/2}$ (459.0 eV)와 Ti $2p_{1/2}$ (465.0 eV)에 상응하는 피크가 순수한 아나타제에서 Ti^{4+}와 상호 관련성이 있음을 확인할 수 있다. 또한, 순수한 TiO_2와 비교하여, rGO/아나타제 TiO_2 복합체는 아나타제 TiO_2(나노입자, 나노막대 및 나노섬유)와 rGO 사이에서 결합 형성을 나타내는 Ti 2p 피크에 대해 더 높은 결합 에너지쪽으로 이동함을 보여준다.

[0101] 도 10b 내지 도 10d를 참조하면, 3종류의 rGO/아나타제 TiO_2 복합체의 각 샘플에 대한 O 1s 스펙트럼은 530 ~ 531 eV와 531 ~ 532 eV 부근에 위치한 두 개의 메인(main) 피크에 맞추어지며, 각각 Ti-O-Ti 및 Ti-O-C 그룹에 기인할 수 있다.

[0103] 도 11은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 rGO/TiO_2 샘플의 C 1s 영역에 대한 고해상도 XPS 스펙트럼을 나타낸 것으로, 각각 (a) rGO/아나타제 TiO_2 나노입자, (b) rGO/아나타제 TiO_2 나노막대, (c) rGO/아나타제 TiO_2 나노섬유의 HR-XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[0104] 도 11a 내지 도 11c를 참조하면, 3종류의 rGO/TiO_2 샘플은 모두 285.0 eV, 286.5 eV 및 289.0 eV 부근에서 주로 3개의 피크를 나타낸다. 즉, 285.0 eV의 피크는 rGO의 sp^2 탄소 원자에 기인한 C-C 결합과 관련성이 있을 수 있지만, 286.5 eV에서 나타나는 피크는 C-O-R 또는 O=C-OH와 같은 산소가 첨가된 탄소 종에 해당한다. 또한, 289.0 eV에서 나타나는 세 번째 피크는 $Ti(OH)_2$ 와 rGO의 카르복실기 사이의 상호 작용의 결과로서, Ti-O-C 결합에 기인할 수 있다.

[0106] 7. 전기화학 성능

[0107] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 rGO/TiO_2 복합체에 대한 전기화학적 성능은 컷 오프(cut-off) 전압 영역으로 1.0 ~ 3.0V(vs. Li/Li^+) 내에서 LIB에 대한 음극 재료로서 조사되었다.

[0108] 도 12는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 rGO/아나타제 TiO_2 나노입자, rGO/아나타제 TiO_2 나노막대 및 rGO/아나타제 TiO_2 나노섬유에 대해 서로 다른 충방전율(current rate)에서 충방전율 의존성 사이클 특성(cyclic performace)을 나타낸 그래프이다.

[0109] 도 12를 참조하면, 충방전율(C-rate) 0.5 ~ 20.0 C의 범위에서 3종류의rGO/TiO_2 복합체 전극에서 충방전율과 사이클 성능의 관련성을 확인할 수 있다. 즉, rGO/아나타제 TiO_2 나노입자 전극은 0.5 C(155 $mAhg^{-1}$) 및 1.0 C(125 $mAhg^{-1}$)에서 다른 복합체 전극과 비교하여 우수한 효율 용량(rate capacity)을 보여준다. 그러나, 10C와 20C의 C-rae에서, rGO/아나타제 TiO_2 나노막대의 고유 용량(specific capacity)은 rGO/아나타제 TiO_2 나노입자의 고유 용량보다 더 크며, 20C에서 rGO/ 아나타제 TiO_2 나노막대 및 rGO/아나타제 TiO_2 나노섬유는 각각 (29 $mAhg^{-1}$) 및 (12 $mAhg^{-1}$) 인 것을 확인할 수 있다. 고 충방전율 측정 후에 더 중요한 것으로, rGO/ 아나타제 TiO_2 나노입자 전극의 고유 용량은 0.5C에서 스스로 회복되어, 상기 나노입자 샘플의 구조적 안정성을 입증할 수 있다. 이것은 그래핀과 아나타제 TiO_2 사이의 강한 결합과 그래핀의 충방전율 기여에 따른 것이다.

[0111] 사이클링 반응은 10C 방전율(discharging rates)의 조건에서 평가되었다.

[0112] 도 13은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 rGO/TiO_2 복합체로서, rGO/아나타제 TiO_2 나노입자, rGO/아나타제 TiO_2 나노막대, rGO/아나타제 TiO_2 나노섬유의 100 사이클 동안 10C 충방전율(C-rate)에서 사이클 성능(cycling performance)을 나타낸 그래프이다.

[0113] 도 13을 참조하면, rGO/아나타제 TiO_2 나노입자는 100회 사이클 후에 낮은 용량 손실(약 29%)로 우수한 용량 유지율(capacity retention)을 보여준다. 이 결과는 rGO/아나타제 TiO_2 나노입자가 매우 안정적이며 Li^+ 삽입/추출 과정이 더 높은 충방전율에서도 매우 가역적임을 입증한다. 또한, rGO/anatase TiO_2 나노입자는 동일한 조건에서 시험한 다른 TiO_2 복합체보다 우수한 Li 저장력을 보여준다.

[0114]

[0115] 8. EIS

[0116] 전기화학적 임피던스 분광법을 사용하여, 아나타제 TiO_2 나노구조의 전도도와 스펙트럼의 전형적인 나이퀴스트(Nyquist) 도면상에서 그래핀의 효과가 유효함을 도 14에서 확인할 수 있다.

[0117] 도 14는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 rGO/TiO_2 복합체로서, rGO/아나타제 TiO_2 나노입자, rGO/아나타제 TiO_2 나노막대, rGO/아나타제 TiO_2 나노섬유의 100 사이클 동안 10C 충방전율(C-rate)에서 EIS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 여기서, 해당 등가회로가 삽입되고, 이는 EIS를 맞추기 위한 것이다.

[0118] 도 14를 참조하면, 모든 EIS 곡선에 대해, 반원은 고주파 영역에서 실수 축을 중심으로 관찰되며, 반면에 저주파 영역에서는 직선이 Warburg 임피던스에 상응한다. 여기서, 각각 Rs는 입자/전해질 계면에서 전해질 저항, Rct는 입자/전해질 계면에서 전하 전달 저항을 의미한다.

[0119] 또한, rGO/아나타제 TiO_2 나노입자의 Rs 값 및 Rct 값은 각각 1.6Ω과 28Ω이고, 이는 rGO/아나타제 TiO_2 나노막대의 Rs 값 및 Rct 값과 비교하여 각각 5Ω과 38Ω보다 작고, rGO/아나타제 TiO_2 나노섬유의 Rs 값 및 Rct 값과 비교하여도 5.5Ω과 81Ω으로 보다 작다. 낮은 전하 전달 저항은 리튬화-탈리튬화 과정에서 동역학에 유리할 수 있다. 이 향상된 전도성은 아나타제 TiO_2 나노입자들 사이의 단단한 결합 계면에 기인한 것으로, 이 발견은 그래핀이 전자 전도성을 증가시키는데 유리하다는 것을 보여줄 수 있다.

[0121] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 rGO/TiO_2 복합체의 샘플에서 Li 이온 확산을 수반하는 저주파수 영역이 직선으로 표시된다. 여기서, 수학식 1 및 수학식 2는, 저주파수 영역에서 Zre에 관련된 Li 이온 확산 계수(D_{Li}^+)와 Warburg 인자(σ)의 관계식을 나타낸다.

[0122] [수학식 1]

$$Z_{re} = R_{ct} + R_s + \sigma\omega^{-1/2}$$

[0123]

[0124] [수학식 2]

$$D_{Li} = \frac{T^2R^2}{2A^2n^4F^4C_{Li}^2\sigma^2}$$

[0125]

[0126] 여기서, 수학식 1은 저주파수 영역에서 Zre와 주파수의 제곱근($\omega^{-1/2}$) 사이의 관계를 나타낸 것이고, 각각 Zre는 저주파수 영역에서 실수축 임피던스 값을 의미하며, Rs는 입자/전해질 계면에서 전해질 저항, Rct는 입자/전해질 계면에서 전하 전달 저항, σ는 Warburg 인자, ω는 주파수를 의미한다.

[0127] 도 15는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 3종류의 rGO/TiO_2 복합체의 샘플 에 대한 저주파수 영역에서 Zre와 주파수의 제곱근($\omega^{-1/2}$) 사이의 관계를 나타낸 그래프이다.

[0128] 도 15를 참조하면, 모든 곡선에 대해 선형면이 보일 수 있으며 삽입점은 기울기 값에 해당된다. 따라서, 도 15의 바닥과 수학식 1을 참조하면, rGO/아나타제 TiO_2 나노입자의 Warburg factor(σ)는 (36.02)일 수 있으며, rGO/아나타제 TiO_2 나노 막대의 경우 39.91 값보다 낮음을 확인할 수 있다. 이때, 분명히 낮은 (σ) 값은 종종 리튬이온 확산 계수의 높은 값을 의미하므로, rGO/아나타제 TiO_2 나노입자 전극은 rGO/아나타제 TiO_2 나노막대 보다 더 높은 확산 계수를 가짐을 추론할 수 있습니다. 이 결과는 산화그래핀과 함께 이산화티타늄 나노입자 복합체의 독특한 형태가 리튬이온 이동성을 현저하게 향상시킬 수 있음을 명확하게 보여준다. 또한, 이산화티타늄과 그래핀 사이의 화학적 상호 작용이 전자 전달에 도움이 된다는 것이 두드러졌다.

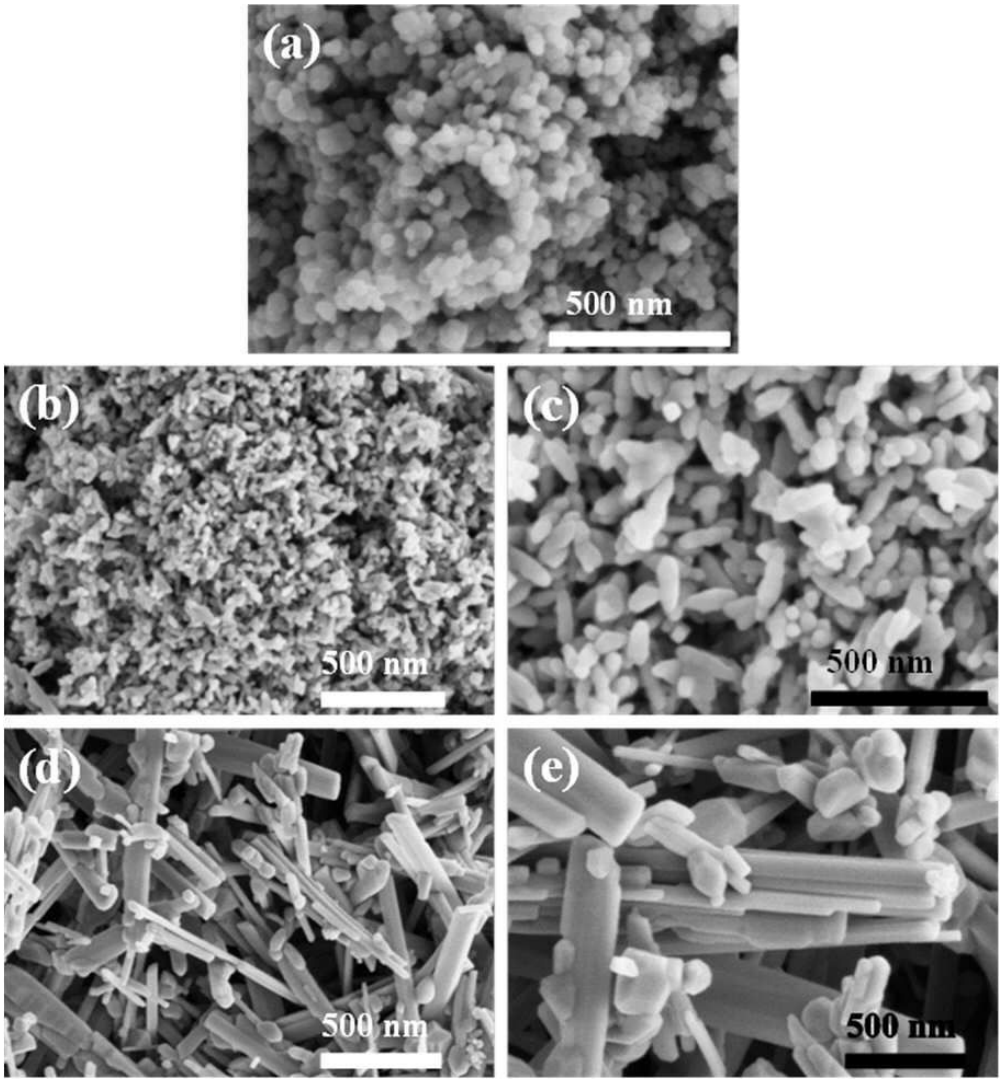
[0129] 따라서, 상기 결과를 토대로 열수 및 하소 처리를 통해 얻은 rGO/아나타제 TiO_2 나노복합체는 전극 분극이 작을수록 리튬이온 확산 계수가 더 높다는 결론을 얻을 수 있다.

[0130] 위에서 설명된 본 발명의 실시 예는 예시의 목적을 위해 개시된 것이고, 본 발명에 대한 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 사상과 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가가 가능할 것이며, 이러한 수정, 변경 및 부가는 본 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

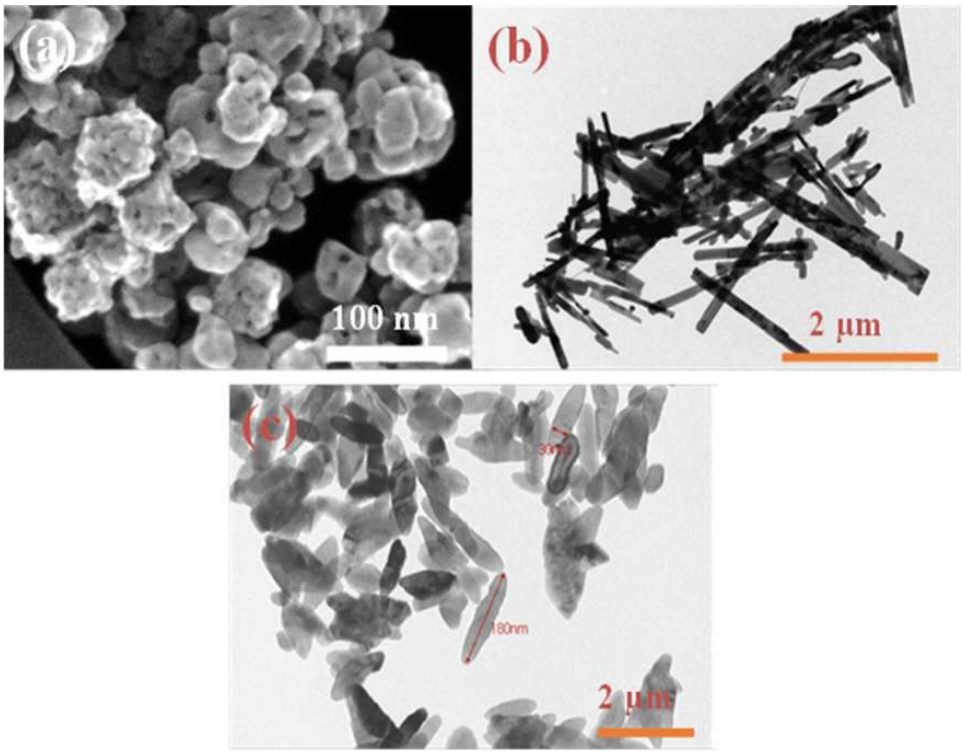
[0131]

도면

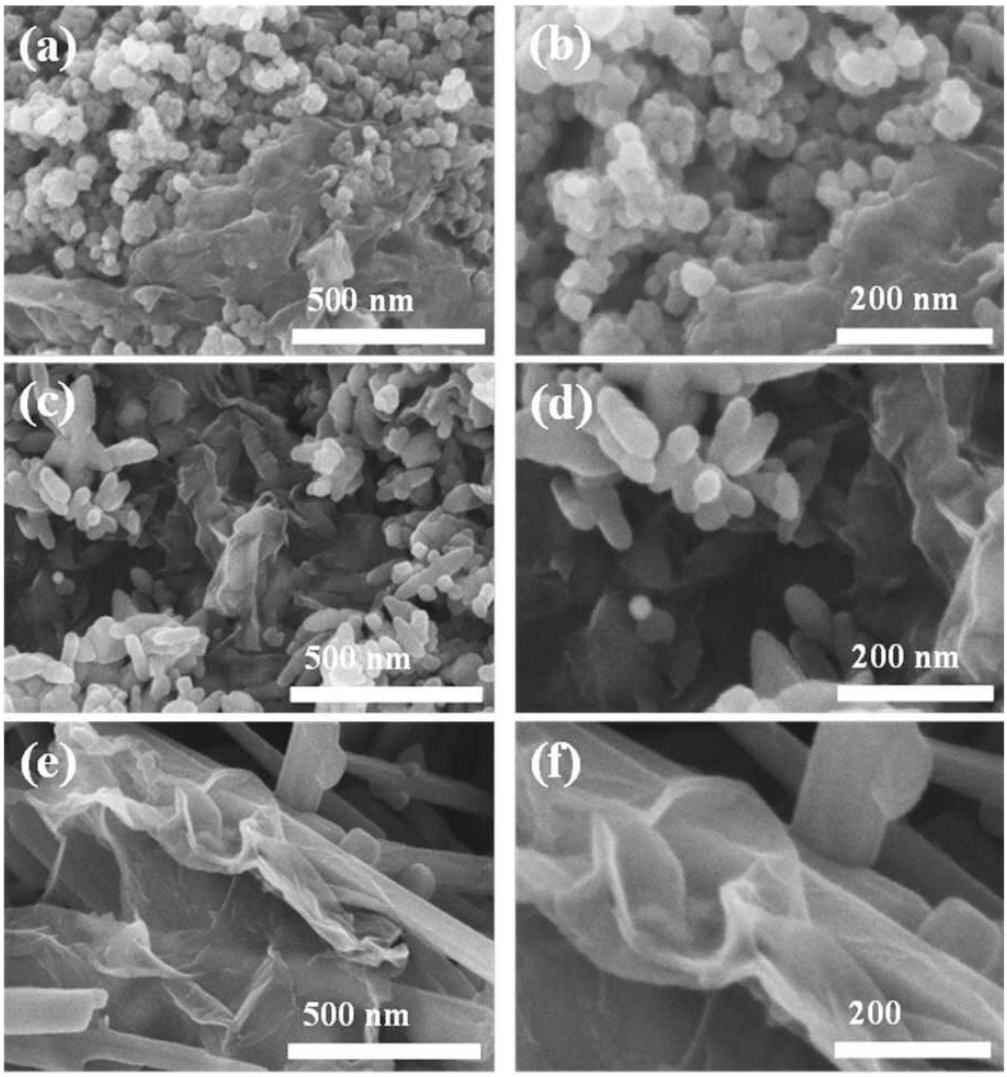
도면1



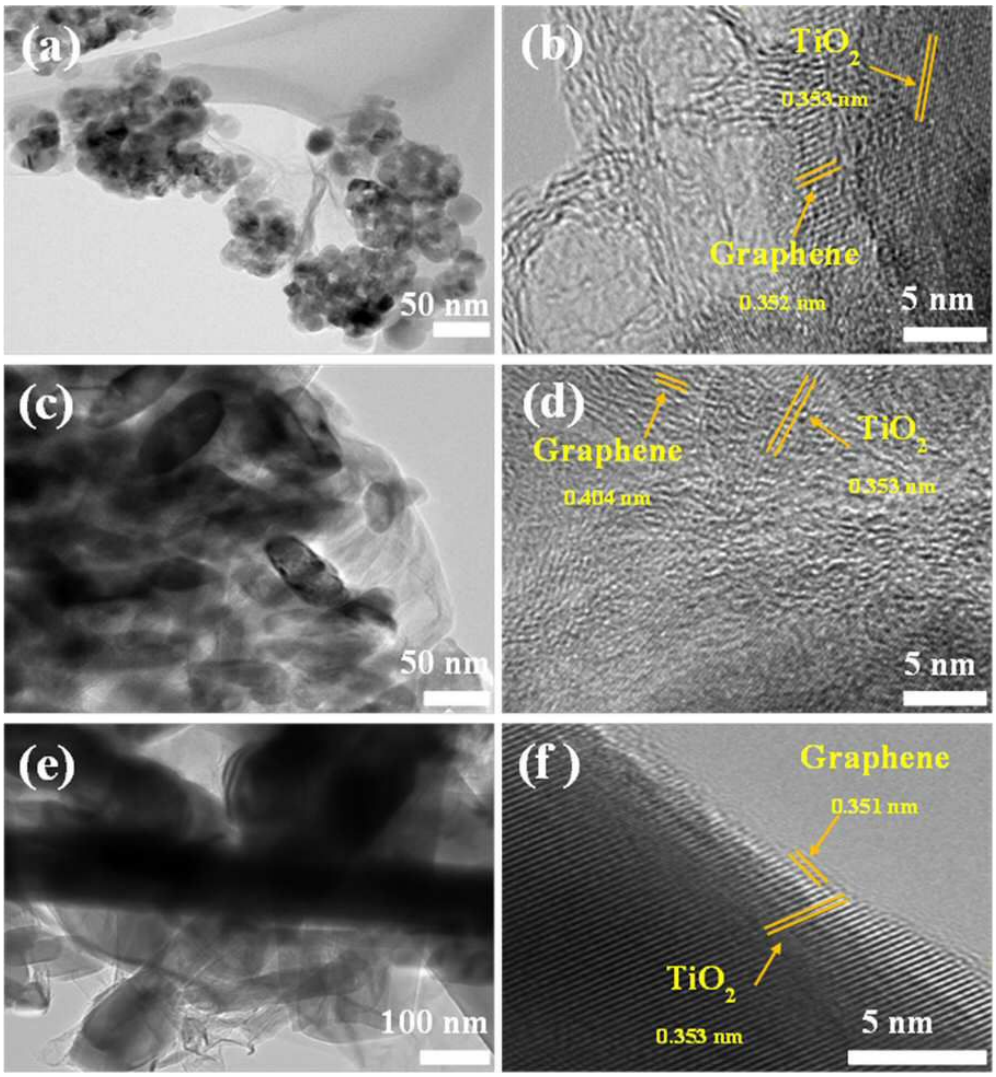
도면2



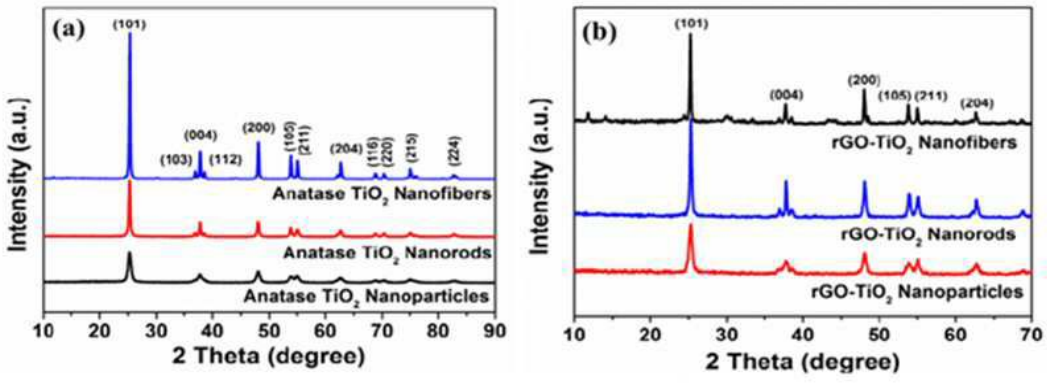
도면3



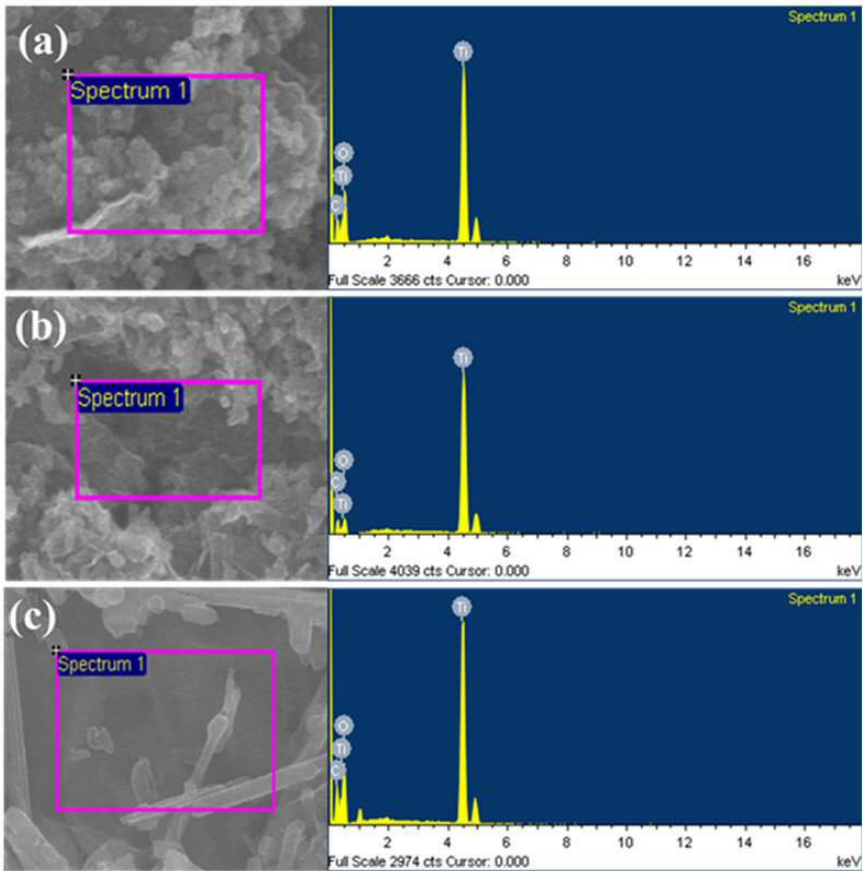
도면4


(a)
50 nm
(b)
TiO2
0.353 nm
Graphene
0.352 nm
5 nm
(c)
50 nm
(d)
Graphene
0.404 nm
TiO2
0.353 nm
5 nm
(e)
100 nm
(f)
Graphene
0.351 nm
TiO2
0.353 nm
5 nm

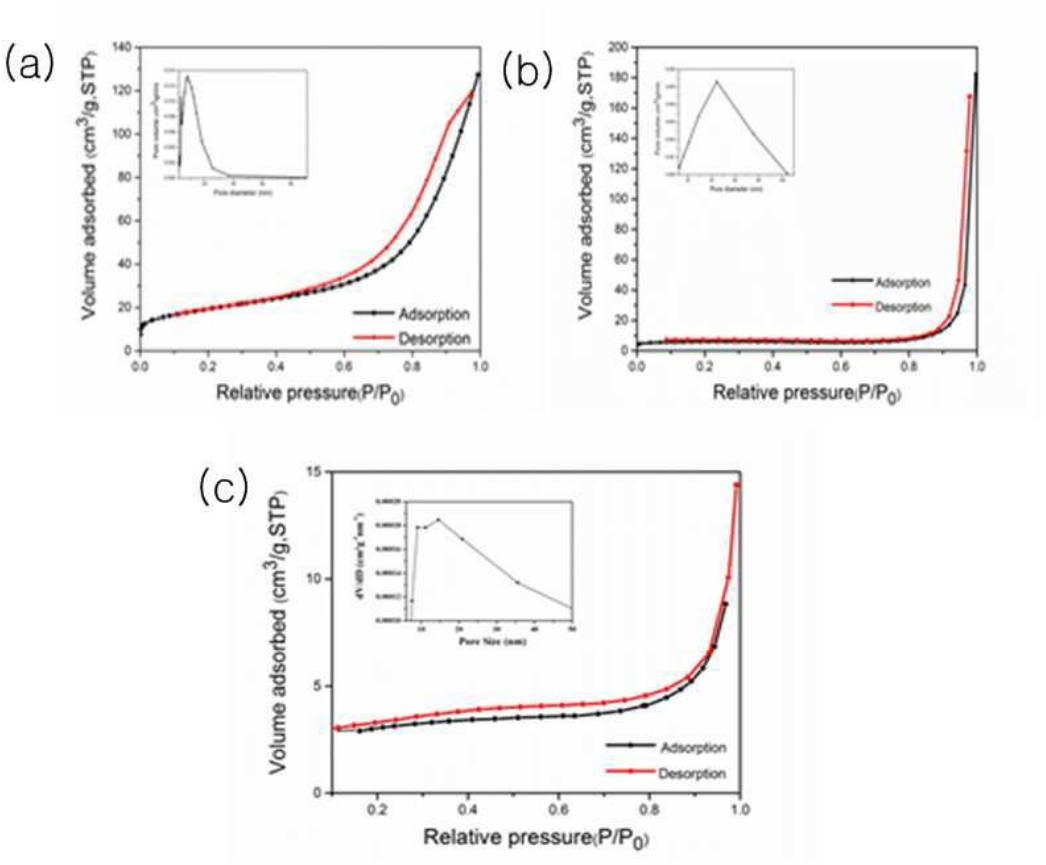
도면5


(a)
(101)
(004)
(200)
(105)
(211)
(204)
(116)
(220)
(215)
(224)
(103)
(112)
Anatase TiO2 Nanofibers
Anatase TiO2 Nanorods
Anatase TiO2 Nanoparticles
Intensity (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80 90
2 Theta (degree)
(b)
(101)
(004)
(200)
(105)
(211)
(204)
rGO-TiO2 Nanofibers
rGO-TiO2 Nanorods
rGO-TiO2 Nanoparticles
Intensity (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70
2 Theta (degree)

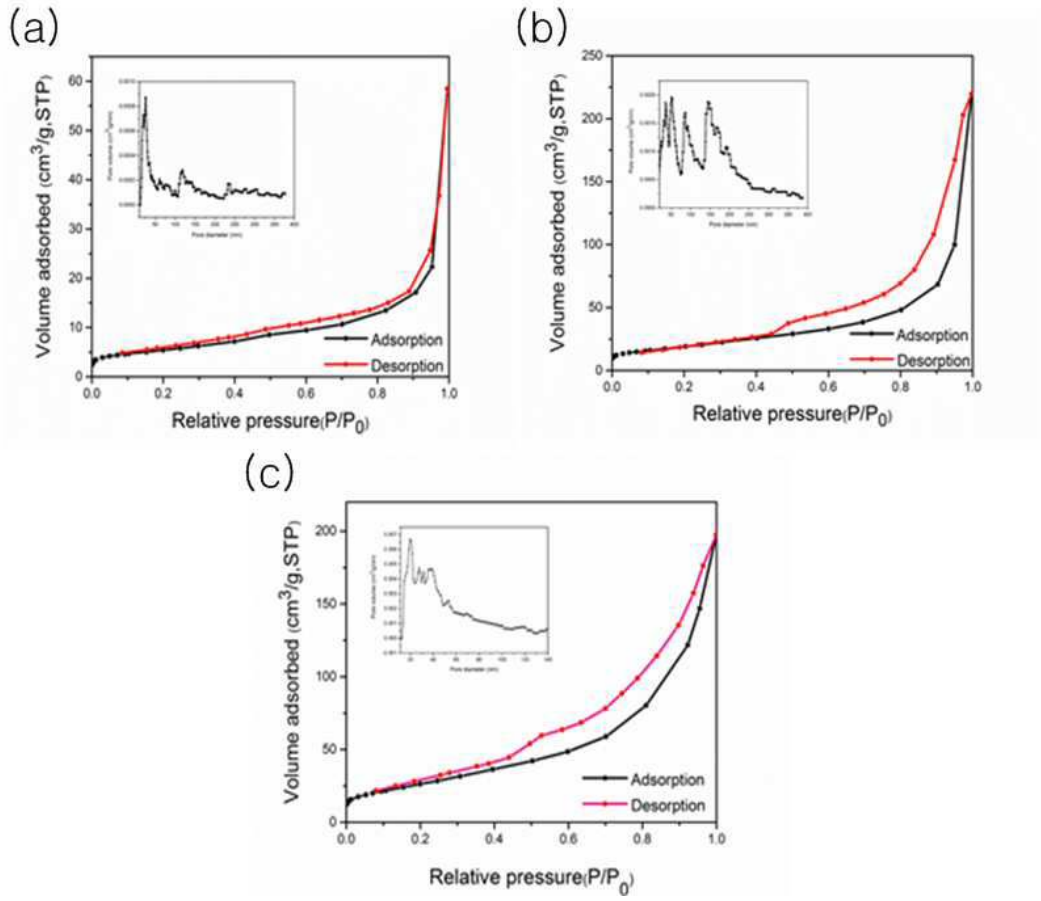
도면6


(a)
Spectrum 1
Spectrum 1
O
Ti
C
2 4 6 8 10 12 14 16
Full Scale 3666 cts Cursor: 0.000
keV
(b)
Spectrum 1
Spectrum 1
O
C
Ti
2 4 6 8 10 12 14 16
Full Scale 4039 cts Cursor: 0.000
keV
(c)
Spectrum 1
Spectrum 1
O
Ti
C
2 4 6 8 10 12 14 16
Full Scale 2974 cts Cursor: 0.000
keV

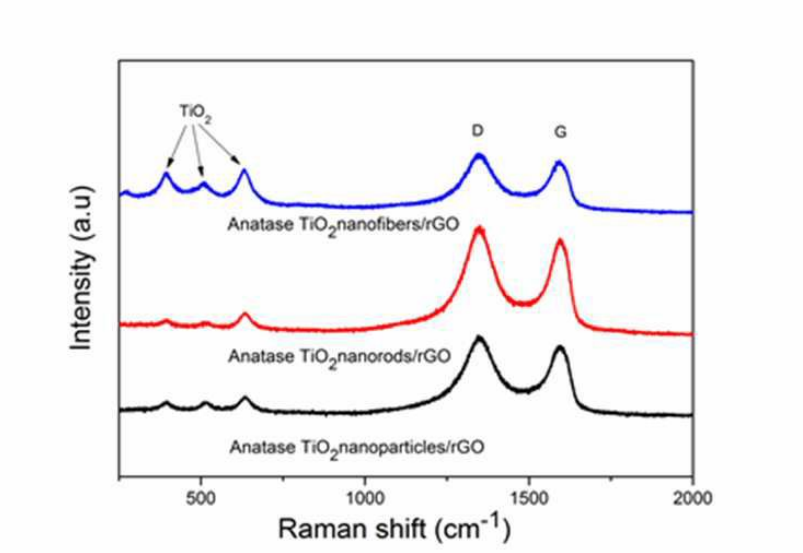
도면7


(a)
Volume adsorbed (cm3/g,STP)
Relative pressure(P/P0)
Adsorption
Desorption
(b)
Volume adsorbed (cm3/g,STP)
Relative pressure(P/P0)
Adsorption
Desorption
(c)
Volume adsorbed (cm3/g,STP)
Relative pressure(P/P0)
Adsorption
Desorption

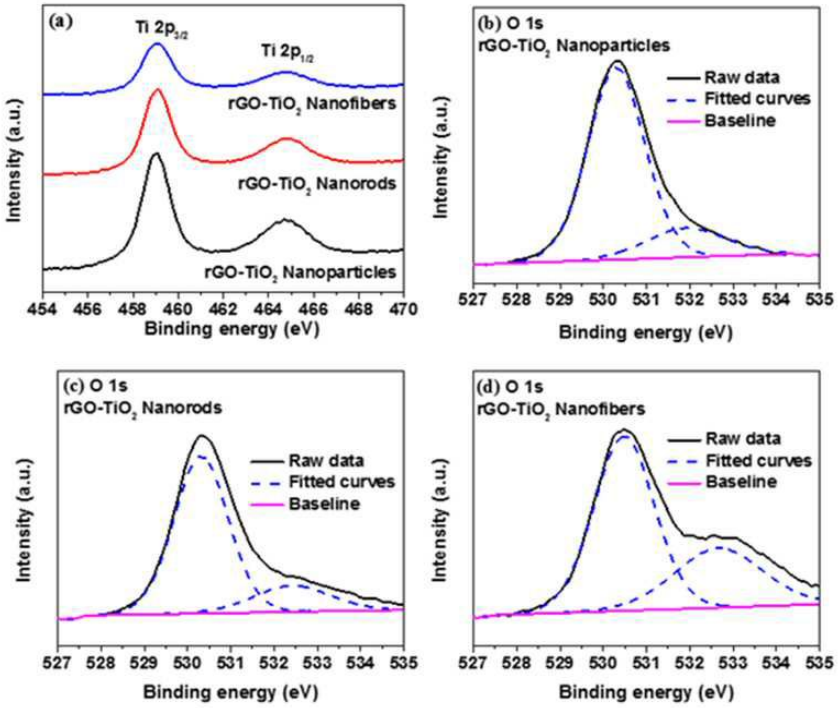
도면8


(a)
Volume adsorbed (cm3/g,STP)
Relative pressure(P/P0)
Adsorption
Desorption
(b)
Volume adsorbed (cm3/g,STP)
Relative pressure(P/P0)
Adsorption
Desorption
(c)
Volume adsorbed (cm3/g,STP)
Relative pressure(P/P0)
Adsorption
Desorption

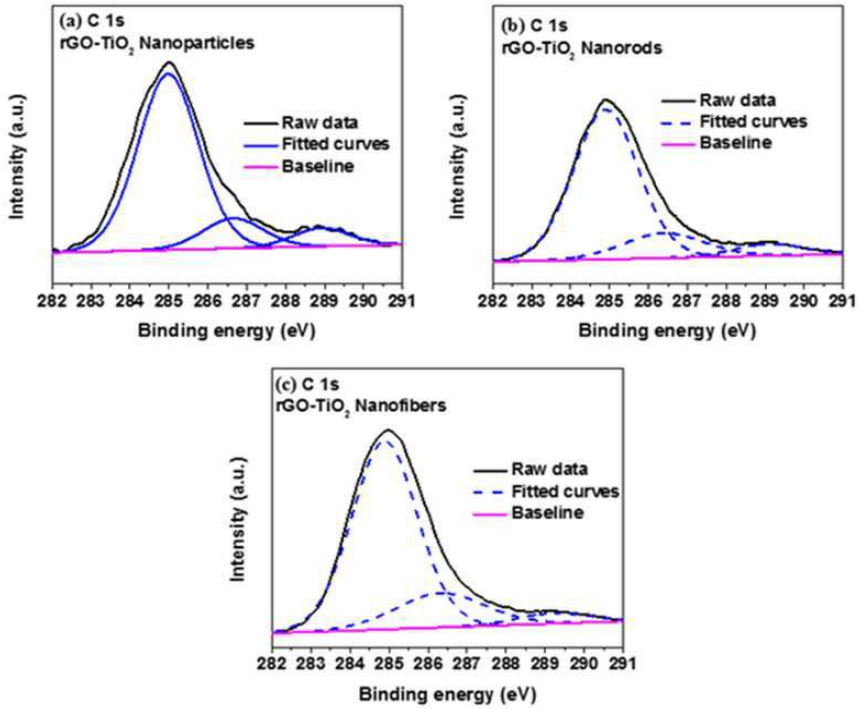
도면9


TiO2
D
G
Anatase TiO2nanofibers/rGO
Anatase TiO2nanorods/rGO
Anatase TiO2nanoparticles/rGO
Intensity (a.u)
Raman shift (cm-1)

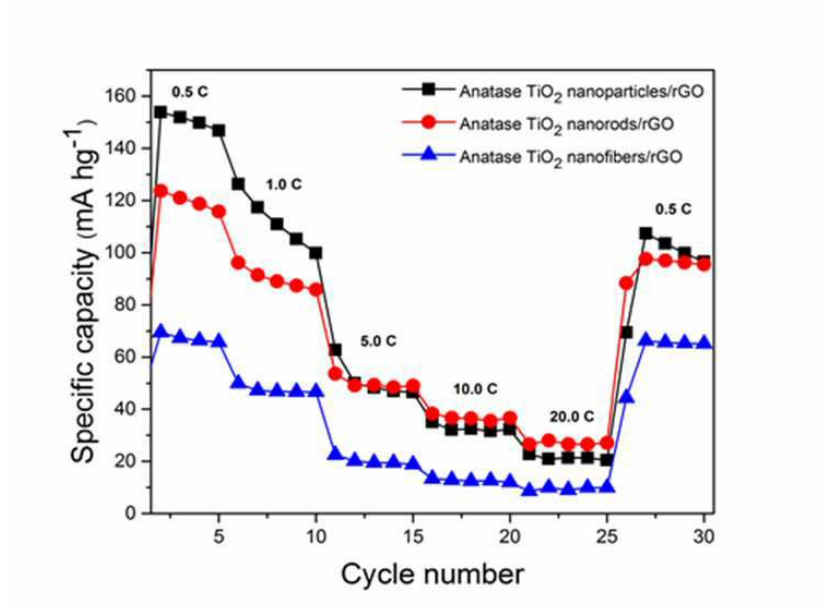
도면10


(a)
Ti 2p3/2
Ti 2p1/2
rGO-TiO2 Nanofibers
rGO-TiO2 Nanorods
rGO-TiO2 Nanoparticles
Intensity (a.u.)
454 456 458 460 462 464 466 468 470
Binding energy (eV)
(b) O 1s
rGO-TiO2 Nanoparticles
Raw data
Fitted curves
Baseline
Intensity (a.u.)
527 528 529 530 531 532 533 534 535
Binding energy (eV)
(c) O 1s
rGO-TiO2 Nanorods
Raw data
Fitted curves
Baseline
Intensity (a.u.)
527 528 529 530 531 532 533 534 535
Binding energy (eV)
(d) O 1s
rGO-TiO2 Nanofibers
Raw data
Fitted curves
Baseline
Intensity (a.u.)
527 528 529 530 531 532 533 534 535
Binding energy (eV)

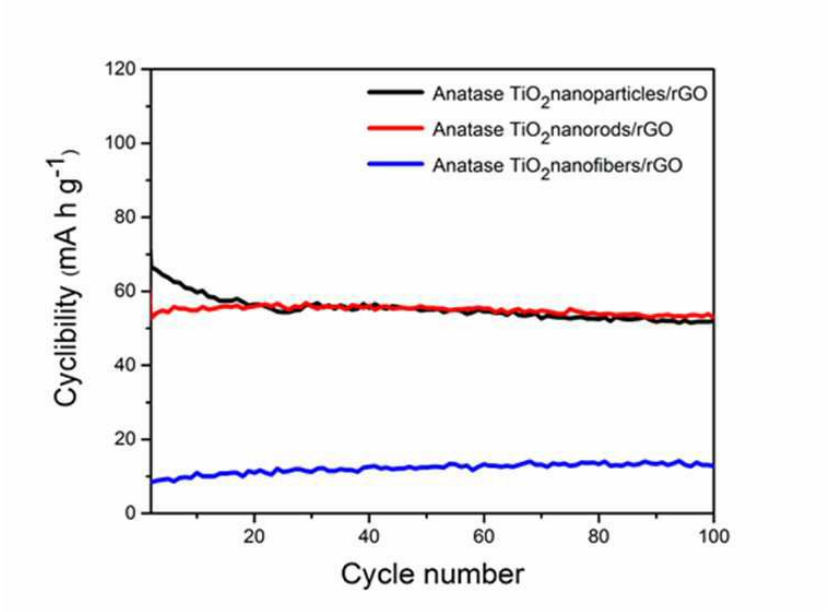
도면11


(a) C 1s
rGO-TiO2 Nanoparticles
Raw data
Fitted curves
Baseline
Intensity (a.u.)
282 283 284 285 286 287 288 289 290 291
Binding energy (eV)
(b) C 1s
rGO-TiO2 Nanorods
Raw data
Fitted curves
Baseline
Intensity (a.u.)
282 283 284 285 286 287 288 289 290 291
Binding energy (eV)
(c) C 1s
rGO-TiO2 Nanofibers
Raw data
Fitted curves
Baseline
Intensity (a.u.)
282 283 284 285 286 287 288 289 290 291
Binding energy (eV)

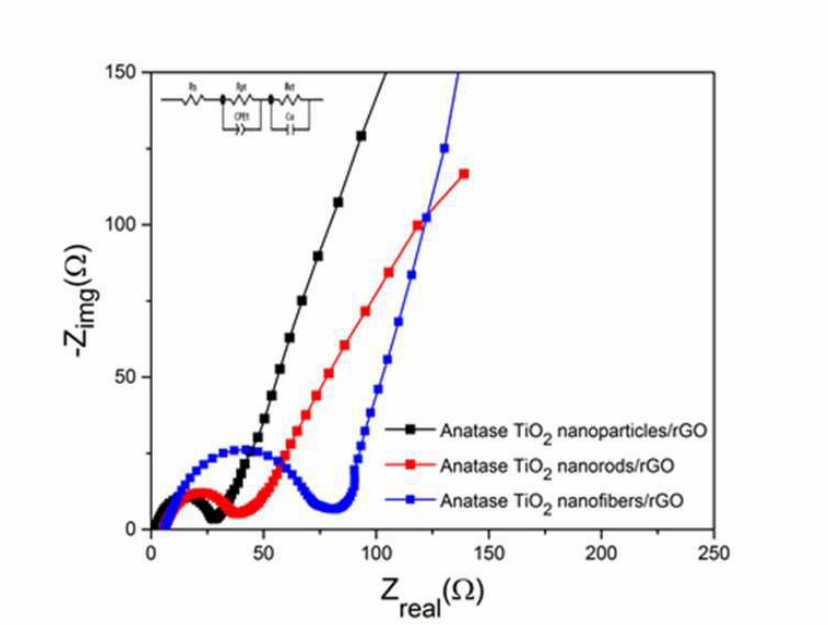
도면12


0.5 C
1.0 C
5.0 C
10.0 C
20.0 C
0.5 C
Anatase TiO2 nanoparticles/rGO
Anatase TiO2 nanorods/rGO
Anatase TiO2 nanofibers/rGO
Specific capacity (mA hg-1)
Cycle number

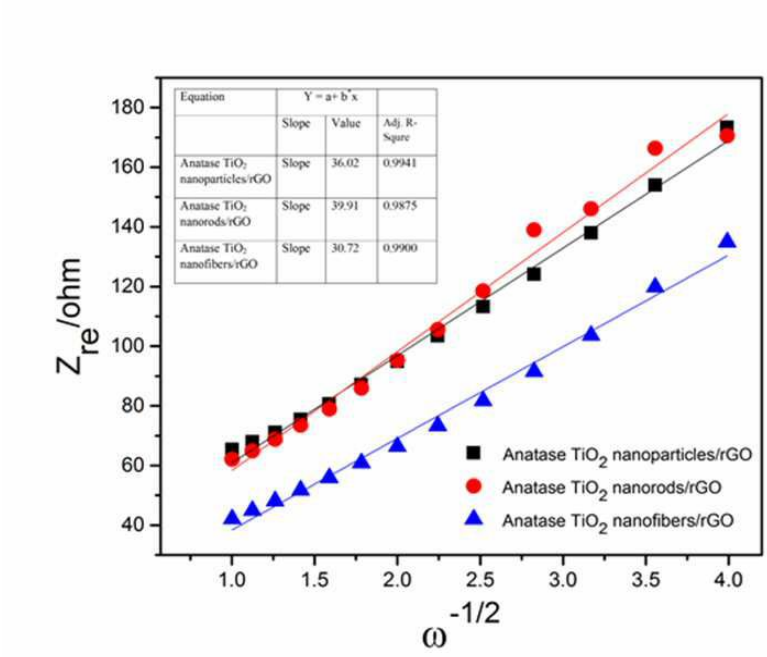
도면13


Anatase TiO2nanoparticles/rGO
Anatase TiO2nanorods/rGO
Anatase TiO2nanofibers/rGO
Cyclibility (mA h g-1)
Cycle number

도면14


150
100
50
0
0
50
100
150
200
250
-Zimg(Ω)
Zreal(Ω)
Anatase TiO2 nanoparticles/rGO
Anatase TiO2 nanorods/rGO
Anatase TiO2 nanofibers/rGO

도면15


Equation
Y = a+ b*x
Slope
Value
Adj. R-Squre
Anatase TiO2 nanoparticles/rGO
Slope
36.02
0.9941
Anatase TiO2 nanorods/rGO
Slope
39.91
0.9875
Anatase TiO2 nanofibers/rGO
Slope
30.72
0.9900
180
160
140
120
100
80
60
40
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
Zre/ohm
ω-1/2
Anatase TiO2 nanoparticles/rGO
Anatase TiO2 nanorods/rGO
Anatase TiO2 nanofibers/rGO