



등록특허 10-2747410



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월27일

(11) 등록번호 10-2747410

(24) 등록일자 2024년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/485 (2010.01) C01G 33/00 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/485 (2013.01)

C01G 33/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-7039588

(22) 출원일자(국제) 2020년12월25일

심사청구일자 2021년12월02일

(85) 번역문제출일자 2021년12월02일

(65) 공개번호 10-2022-0002651

(43) 공개일자 2022년01월06일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/048641

(87) 국제공개번호 WO 2021/132542

국제공개일자 2021년07월01일

(30) 우선권주장

JP-P-2019-236372 2019년12월26일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2019169399 A\*

US20150270543 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

가부시키 가이샤 구보다

일본 오오사카후 오오사카시 나니와구 시끼즈 히  
가시 1쵸메 2반 47고

(72) 발명자

히가시 겐지

일본 6600857 효고켄 아마가사키시 니시무코지마  
쵸 64반지 가부시키 가이샤 구보다 한신 고오쵸요  
내

야스다 마사후미

일본 6600857 효고켄 아마가사키시 니시무코지마  
쵸 64반지 가부시키 가이샤 구보다 한신 고오쵸요  
내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 최인호, 성재동

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 티타늄니오븀 복합 산화물 그리고 이것을 사용한 전극 및 리튬 이온 이차 전지

## (57) 요약

본 발명은,  $TiO_2$ 나  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 의 혼재 및 결정립의 성장이 억제되어 있는 티타늄니오븀 복합 산화물 그리고 이것을 사용한 전극 및 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명에 따른 티타늄니오븀 복합 산화물은, 알칼리 금속 원소를 0.30원자%보다 적게 포함하고, Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 적어도 하나의 원소를 포함하고, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비가, 0.001 이상이다.

## 대표도

	성분(원자량 환산)										1차 입자의 형상		구조(X선 회절 결과)								
	원자량					원자량비					길이	에스펙트비	TiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		Ti <sub>2</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>29</sub>		TiO <sub>2</sub> (Rutile)				
	Ti	Nb	K	Na	총 알칼리 금속	Al	Y	Al/(Ti+Nb)	Y/(Ti+Nb)	(Al+Y+La+Ce+Pr+Sm)/(Ti+Nb)			26.2° ~ 26.4°	24.8° ~ 25.1°	27.2° ~ 27.6°	강도 cps	반광도 deg	강도 cps	강도비 %	강도 cps	강도비 %
													L≥3μm vol%	L/D≥3 vol%							
실시예 1	9.44	20.15	0.06		0.06	0.37		0.013		0.013	0.1%	0.8%	3983	0.18	250	6.3%	130	3.3%	177	4.6%	
실시예 2	9.58	20.10	0.10		0.10	0.23		0.008		0.008	0.1%	2.4%	3873	0.18	140	3.6%	177	4.6%	177	4.6%	
실시예 3	9.36	20.22	0.15		0.15	0.35		0.012		0.012	0.2%	7.9%	4217	0.17	137	3.2%	123	2.9%	123	2.9%	
실시예 4	9.47	19.81	0.15		0.15	0.54		0.018		0.018	0.2%	1.7%	4273	0.17	287	6.7%	290	6.8%	290	6.8%	
실시예 5	9.47	20.07	0.17		0.17	0.40		0.013		0.013	1.2%	10.2%	3643	0.18	110	3.0%	200	5.5%	200	5.5%	
실시예 6	9.42	20.04	0.26	0.02	0.28	0.41		0.014		0.014	4.0%	10.8%	3643	0.18	133	3.7%	147	4.0%	147	4.0%	
실시예 7	9.80	20.05	0.05		0.05		0.09		0.003	0.003	0.0%	0.7%	4290	0.19	123	2.9%	117	2.7%	117	2.7%	
실시예 8	9.74	20.01	0.09		0.09	0.01	0.09	0.000	0.003	0.003	0.2%	1.2%	3957	0.18	240	6.1%	170	4.3%	170	4.3%	
실시예 9	9.83	19.97	0.15		0.15	0.01	0.09	0.000	0.003	0.003	0.3%	2.6%	4217	0.18	127	3.0%	120	2.8%	120	2.8%	
실시예 10	9.73	20.07	0.09	0.01	0.10	0.02	0.03	0.001	0.001	0.002	0.5%	0.5%	3747	0.19	177	4.7%	147	3.9%	147	3.9%	
실시예 11	9.19	20.27	0.11	0.02	0.12	0.02	0.32	0.001	0.011	0.012	0.0%	3.3%	3650	0.21	317	8.7%	227	6.2%	227	6.2%	
실시예 12	9.79	20.08	0.06		0.06	0.02		0.001		0.001	10.8%	8.6%	3700	0.19	297	8.0%	170	4.6%	170	4.6%	
실시예 13	9.38	19.76	0.17		0.17	0.71		0.025		0.025	0.9%	1.2%	3777	0.19	300	7.9%	373	9.9%	373	9.9%	
비교예 1	9.73	20.14	0.17		0.17	0.01		0.000		0.000	17.2%	31.2%	4140	0.18	103	2.5%	127	3.1%	127	3.1%	
비교예 2	9.49	19.52	0.31		0.31	0.78		0.027		0.027	6.0%	25.7%	4113	0.22	123	3.0%	527	12.8%	527	12.8%	
비교예 3	9.78	19.54	0.30		0.30	0.06	0.30	0.002	0.010	0.012	5.6%	16.7%	3777	0.22	140	3.7%	260	6.9%	260	6.9%	

(52) CPC특허분류

*H01M 10/0525* (2013.01)

*H01M 4/366* (2022.01)

*H01M 4/483* (2013.01)

*H01M 4/625* (2013.01)

(72) 발명자

**오쿠무라 히로시**

일본 6600857 효고켄 아마가사키시 니시무코지마초  
64반지 가부시키 가이샤 구보다 한신 고오쥬오 내

---

**히로노 요시유키**

일본 6600857 효고켄 아마가사키시 니시무코지마초  
64반지 가부시키 가이샤 구보다 한신 고오쥬오 내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

알칼리 금속 원소인 K 및 Na 중 적어도 어느 하나를 0.05원자% 이상, 0.30원자%보다 적게 포함하고,  
Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 적어도 하나의 원소를 포함하고,  
Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비가, 0.001 이상이고,  
티타늄니오븀 복합 산화물의 1차 입자의 단축 길이에 대한 장축 길이의 비로 표시되는 애스펙트비를 체적 기준의 대수 정규 분포로 표시한 경우, 상기 애스펙트비가 3을 초과하는 상기 1차 입자의 비율이 11체적% 이하인, 티타늄니오븀 복합 산화물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비가, 0.002 이상인, 티타늄니오븀 복합 산화물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,  
Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비가, 0.024보다 작은, 티타늄니오븀 복합 산화물.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,  
Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Y의 총 원자량의 비가, 0.001 이상 0.011 이하인, 티타늄니오븀 복합 산화물.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,  
상기 티타늄니오븀 복합 산화물의 1차 입자의 장축 길이를 체적 기준의 대수 정규 분포로 표시한 경우, 상기 장축 길이가 3 $\mu\text{m}$ 를 초과하는 상기 1차 입자의 비율이 5체적% 이하인, 티타늄니오븀 복합 산화물.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,  
상기 티타늄니오븀 복합 산화물의 표면의 일부가 탄소 재료로 피복되어 있는, 티타늄니오븀 복합 산화물.

#### 청구항 7

전극 활물질을 구비하고,  
상기 전극 활물질의 적어도 일부가 제1항 또는 제2항에 기재된 티타늄니오븀 복합 산화물인, 전극.

#### 청구항 8

정극 및 부극을 구비하고,  
상기 정극 또는 상기 부극의 어느 한쪽이 제7항에 기재된 전극인, 리튬 이온 이차 전지.

#### 청구항 9

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

- [0001] 본 발명은, 티타늄니오븀 복합 산화물에 관한 것이며, 나아가 티타늄니오븀 복합 산화물을 전극 활물질로서 사용한 전극 및 이 전극을 정극 또는 부극에 사용한 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

### 배경 기술

- [0002] 티타늄니오븀 복합 산화물은, 전기 용량이 높고, 사이클 용량 유지율이 우수하므로, 리튬 이온 이차 전지용 활물질로서의 사용이 기대되고 있다(예를 들어 특허문헌 1 참조).

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2010-287496호 공보  
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2014-225474호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0004] 예를 들어 고상 반응법에 의해 티타늄니오븀 복합 산화물을 합성할 때, 소성 온도가 낮고 반응이 불충분하면, 목적으로 하는 생성물인  $TiNb_2O_7$  이외에  $TiO_2$ 나  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 가 혼재되어 버린다. 티타늄니오븀 복합 산화물에 포함되는  $TiO_2$ 나  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 는, 티타늄니오븀 복합 산화물의 충방전 성능의 저하를 일으킨다.
- [0005] 한편,  $TiO_2$ 나  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 의 혼재를 억제하기 위해 소성 온도를 높게 하여 반응을 충분하게 하면, 결정립(1차 입자)이 성장한다. 결정립의 성장은, 티타늄니오븀 복합 산화물을 전극 활물질로서 사용한 리튬 이온 이차 전지의 레이트 특성의 저하 등을 야기한다.
- [0006] 그래서, 소성 온도가 낮아도 충분한 반응이 얻어지도록, 티타늄니오븀 복합 산화물에 알칼리 금속 원소를 첨가하여 반응성을 향상시키는 것이 고려된다(예를 들어 특허문헌 2 참조). 그러나, 단순히 알칼리 금속 원소를 첨가하는 것만으로는, 결정립이 섬유상으로 성장하고, 티타늄니오븀 복합 산화물을 전극 활물질로서 사용한 전극의 활물질 충전 밀도가 저하되는 등의 악영향을 미친다.
- [0007] 본 발명은 상기의 과제를 감안하여,  $TiO_2$ 나  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 의 혼재 및 결정립의 성장이 억제되어 있는 티타늄니오븀 복합 산화물 그리고 이것을 사용한 전극 및 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명에 따른 티타늄니오븀 복합 산화물은, 알칼리 금속 원소를 0.30원자%보다 적게 포함하고, Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 적어도 하나의 원소를 포함하고, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비가, 0.001 이상인 구성(제1 구성)이다.
- [0009] 또한, 상기 제1 구성의 티타늄니오븀 복합 산화물에 있어서, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비가, 0.002 이상인 구성(제2 구성)인 것이 바람직하다.
- [0010] 또한, 상기 제1 또는 제2 구성의 티타늄니오븀 복합 산화물에 있어서, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비가, 0.024보다 작은 구성(제3 구성)인 것이 바람직하다.
- [0011] 또한, 상기 제3 구성의 티타늄니오븀 복합 산화물에 있어서, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Y의 총 원자량의 비가, 0.001 이상 0.011 이하인 구성(제4 구성)인 것이 바람직하다.

- [0012] 또한, 상기 제1 내지 제4 중 어느 하나의 구성의 티타늄니오븀 복합 산화물에 있어서, 상기 티타늄니오븀 복합 산화물의 1차 입자의 단축 길이에 대한 장축 길이의 비로 표시되는 애스펙트비를 체적 기준의 대수 정규 분포로 표시한 경우, 상기 애스펙트비가 3을 초과하는 상기 1차 입자의 비율이 11체적% 이하인 구성(제5 구성)인 것이 바람직하다.
- [0013] 또한, 상기 제1 내지 제5 중 어느 하나의 구성의 티타늄니오븀 복합 산화물에 있어서, 상기 티타늄니오븀 복합 산화물의 1차 입자의 장축 길이를 체적 기준의 대수 정규 분포로 표시한 경우, 상기 장축 길이가 3 $\mu$ m를 초과하는 상기 1차 입자의 비율이 5체적% 이하인 구성(제6 구성)인 것이 바람직하다.
- [0014] 또한, 상기 제1 내지 제6 중 어느 하나의 구성의 티타늄니오븀 복합 산화물에 있어서, 상기 티타늄니오븀 복합 산화물의 표면의 일부가 탄소 재료로 피복되어 있는 구성(제7 구성)인 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명에 따른 전극은, 전극 활물질을 구비하고, 상기 전극 활물질의 적어도 일부가 상기 제1 내지 제7 중 어느 하나의 구성의 티타늄니오븀 복합 산화물인 구성(제8 구성)이다.
- [0016] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명에 따른 리튬 이온 이차 전지는, 정극 및 부극을 구비하고, 상기 정극 또는 상기 부극의 어느 한쪽이 상기 제8 구성의 전극인 구성(제9 구성)이다.

### 발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따르면, TiO<sub>2</sub>나 Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub>의 혼재 및 결정립의 성장이 억제되어 있는 티타늄니오븀 복합 산화물 그리고 이것을 사용한 전극 및 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1a는 실시예 1 내지 13 및 비교예 1 내지 3의 티타늄니오븀 복합 산화물의 분석 결과.  
 도 1b는 실시예 14 내지 19의 티타늄니오븀 복합 산화물의 분석 결과.  
 도 1c는 실시예 20 내지 21의 티타늄니오븀 복합 산화물의 분석 결과.  
 도 1d는 실시예 22 내지 24의 티타늄니오븀 복합 산화물의 분석 결과.  
 도 1e는 실시예 25 내지 27의 티타늄니오븀 복합 산화물의 분석 결과.  
 도 1f는 실시예 28 내지 30의 티타늄니오븀 복합 산화물의 분석 결과.  
 도 2는 실시예 3의 티타늄니오븀 복합 산화물의 SEM 화상.  
 도 3은 비교예 1의 티타늄니오븀 복합 산화물의 SEM 화상.  
 도 4는 실시예 3의 티타늄니오븀 복합 산화물에 관한 장축 길이(L)의 체적 기준 대수 정규 분포.  
 도 5는 비교예 1의 티타늄니오븀 복합 산화물에 관한 장축 길이(L)의 체적 기준 대수 정규 분포.  
 도 6은 실시예 3의 티타늄니오븀 복합 산화물에 관한 애스펙트비(L/D)의 체적 기준 대수 정규 분포.  
 도 7은 비교예 1의 티타늄니오븀 복합 산화물에 관한 애스펙트비(L/D)의 체적 기준 대수 정규 분포.  
 도 8은 2032형 코인셀의 모식도.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하에서는, 본 발명에 따른 티타늄니오븀 복합 산화물의 실시 형태에 대해서 설명한다.
- [0020] <개요>
- [0021] 본 발명에 따른 티타늄니오븀 복합 산화물은, 알칼리 금속 원소를 0.30원자%보다 적게 포함하고, Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 적어도 하나의 원소를 포함하고, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비가, 0.001 이상이다.
- [0022] 본 발명에 따른 티타늄니오븀 복합 산화물에서는, 알칼리 금속 원소가 함유되어 있으므로, TiO<sub>2</sub>나 Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub>의 혼재가 억제되어 있다. 또한, 알칼리 금속 원소가 0.30원자%를 초과하여 함유되어 있는 경우는, 결정립의 섬유

상 성장이 과잉이 되고, 이하에 설명하는 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 적어도 하나의 원소 치환에 의해서도 결정립의 섬유상 성장을 충분히 억제할 수 없게 된다.

[0023] 본 발명에 따른 티타늄니오븀 복합 산화물에서는, Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 적어도 하나의 원소를 포함하고, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비가, 0.001 이상이다. 이에 의해, 티타늄니오븀 복합 산화물에 있어서의 Ti 자리의 일부 및 Nb 자리의 일부가 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 적어도 하나의 원소로 치환된다고 추정되고, 그와 같은 치환에 의해 결정립의 섬유상 성장이 억제되어 있다고 생각된다.

[0024] 그러나, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비가 0.025 이상이 되면, Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량이 Ti 자리의 일부 및 Nb 자리의 일부의 치환 한도를 초과한다고 추정되고, 그 영향에 의해 알칼리 금속 원소에 의한 반응 촉진 효과를 저해시킬 가능성이 있다. 따라서, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비는 0.025보다 작은 것이 바람직하다.

[0025] <제조 방법예>

[0026] 본 발명에 따른 티타늄니오븀 복합 산화물은, 예를 들어 고상 반응법에 의해 합성할 수 있다. 이하, 고상 반응법에 의한 본 발명에 따른 티타늄니오븀 복합 산화물의 합성 방법의 일례에 대해서 설명한다.

[0027] 본 실시 형태에 따른 티타늄니오븀 복합 산화물은, 혼합 공정 및 소성 공정을 포함하는 고상 반응법에 의해 합성(제조)된다.

[0028] 혼합 공정에서는, 티타늄 원료(예를 들어 산화티타늄 또는 가열에 의해 산화티타늄을 생성하는 티타늄 화합물 등)와, 니오븀 원료(예를 들어 산화니오븀 또는 가열에 의해 산화니오븀을 생성하는 니오븀 화합물 등)와, 알칼리 금속 원료(예를 들어 알칼리 금속 탄산염 등)와, 알루미늄, 이트륨, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴 및 사마륨의 적어도 하나의 원소 원료(예를 들어 알루미늄, 이트리아, 산화란탄, 산화세륨, 산화프라세오디뮴, 산화사마륨 등)를 각각이 원하는 함유량으로 되도록 계량하고 균일하게 분쇄 혼합한다.

[0029] 또한, 알칼리 금속을 불순물로서 함유하고 있는 니오븀 원료를 사용해도 된다. 마찬가지로, 알칼리 금속을 불순물로서 함유하고 있는 티타늄 원료를 사용해도 된다. 또한, 상술한 불순물만으로 필요한 알칼리 금속이 제공되는 경우는, 알칼리 금속 원료를 추가하지 않도록 하면 된다. 한편, 상술한 불순물만으로는 필요한 알칼리 금속이 부족한 경우는, 불순물의 양을 고려하여 알칼리 금속 원료의 양을 결정하면 된다.

[0030] 혼합 공정에서는, 볼 밀, 진동 밀, 비즈 밀 등의 분쇄 혼합 장치를 사용하면 된다. 분쇄 혼합 장치를 사용할 때에 혼합물이 분쇄 혼합 장치에 부착되는 것을 방지하기 위해, 상술한 원료에 알코올(예를 들어 에탄올 등)을 보조제로서 추가해도 된다.

[0031] 상술한 보조제에 용해 가능한 알루미늄, 이트륨, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴 및 사마륨의 적어도 하나의 원소 원료(예를 들어 할로겐화알루미늄, 할로겐화이트륨, 할로겐화란탄, 할로겐화세륨, 할로겐화프라세오디뮴, 할로겐화사마륨 등)를 사용해도 된다. 또한, 상술한 보조제에 용해 가능한 알루미늄, 이트륨, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴 및 사마륨의 적어도 하나의 원소 원료는, 상술한 보조제에 용해 불가능한 알루미늄, 이트륨, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴 및 사마륨의 적어도 하나의 원소 원료와 함께 사용되어도 된다.

[0032] 소성 공정에서는, 혼합 공정에서 얻어진 혼합물을 적절한 온도역에 적절한 시간 유지하여 대기 중에서 소성한다. 이에 의해, 1차 입자가 소결하고 있는 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻을 수 있다.

[0033] 상술한 적절한 온도역 및 상술한 적절한 시간은, 양질인 결정이 얻어지고, 그 위에 또한, 결정립이 과잉으로 성장하지 않는 값이다. 상술한 적절한 온도역으로서는, 1000℃ 내지 1300℃가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1100℃ 내지 1200℃이다. 또한, 상술한 적절한 시간으로서는, 1시간 내지 24시간이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2시간 내지 6시간이다. 또한, 대기 이외의 분위기(예를 들어, 질소 분위기)에서 혼합물을 소성해도 된다.

[0034] 이하에서는, 본 발명의 실시예에 대해서 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 즉, 하기에서 설명하는 각종 처리 방법이나 조립 방법 등, 공지의 일반적인 기술을 적용하는 것이 가능한 부분에 대해서는, 하기의 실시예에 하등 한정되지는 않고, 그 내용을 적절히 변경하는 것이 가능한 것은 말할 필요도 없다.

[0035] 실시예

- [0036] <실시예 1>
- [0037] 산화티타늄( $\text{TiO}_2$ ) 분말 100.0g, 산화니오븀( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) 분말 355.3g, 탄산칼륨( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 분말 0.6g 및 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 분말 2.5g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0038] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0039] <실시예 2>
- [0040] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 349.2g, 탄산칼륨 분말 0.9g 및 알루미늄 분말 1.5g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0041] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0042] <실시예 3>
- [0043] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 359.7g, 탄산칼륨 분말 1.4g 및 알루미늄 분말 2.4g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0044] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0045] <실시예 4>
- [0046] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 348.2g, 탄산칼륨 분말 1.4g에, 염화 알루미늄( $\text{AlCl}_3$ ) 분말 7.6g을 용해시킨 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0047] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0048] <실시예 5>
- [0049] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 352.6g, 탄산칼륨 분말 1.6g 및 알루미늄 분말 2.7g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0050] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0051] <실시예 6>
- [0052] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 353.9g, 탄산칼륨 분말 2.4g, 탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 분말 0.2g 및 알루미늄 분말 2.8g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0053] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0054] <실시예 7>
- [0055] 불순물로서 칼륨(K)을 함유하고 있는 산화티타늄 분말 100.3g, 산화니오븀 분말 340.3g 및 이트리아( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 분말 1.3g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0056] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0057] <실시예 8>
- [0058] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 341.7g, 탄산칼륨 분말 0.8g, 알루미늄 분말 0.1g 및 이트리아 분말 1.3g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0059] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.



- [0060] <실시예 9>
- [0061] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 338.1g, 탄산칼륨 분말 1.3g, 알루미늄 분말 0.1g 및 이트리아 분말 1.2g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0062] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0063] <실시예 10>
- [0064] 산화티타늄 분말 100.0g, 불순물로서 칼륨 및 나트륨(Na)을 함유하고 있는 산화니오븀 분말 343.8g, 알루미늄 분말 0.1g 및 이트리아 분말 0.5g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0065] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0066] <실시예 11>
- [0067] 산화티타늄 분말 100.0g, 불순물로서 칼륨 및 나트륨을 함유하고 있는 산화니오븀 분말 367.7g, 알루미늄 분말 0.1g 및 이트리아 분말 5.0g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0068] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0069] <실시예 12>
- [0070] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 341.4g, 탄산칼륨 분말 0.5g 및 알루미늄 분말 0.1g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0071] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0072] <실시예 13>
- [0073] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 350.5g, 탄산칼륨 분말 1.5g 및 알루미늄 분말 4.8g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0074] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0075] <실시예 14>
- [0076] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 346.9g, 탄산칼륨 분말 0.8g, 알루미늄 분말 0.1g 및 산화란탄( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) 분말 1.2g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0077] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0078] <실시예 15>
- [0079] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 344.4g, 탄산칼륨 분말 1.4g, 알루미늄 분말 0.1g 및 산화란탄 분말 3.6g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0080] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0081] <실시예 16>
- [0082] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 348.3g, 탄산칼륨 분말 1.8g 및 산화란탄 분말 7.9g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0083] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.



- [0084] <실시예 17>
- [0085] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 347.8g, 탄산칼륨 분말 2.1g 및 산화란탄 분말 8.0g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0086] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0087] <실시예 18>
- [0088] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 339.5g, 탄산칼륨 분말 1.1g, 알루미늄 분말 0.1g, 탄산나트륨 분말 0.1g 및 산화란탄 분말 12.0g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0089] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0090] <실시예 19>
- [0091] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 347.0g, 탄산칼륨 분말 1.1g, 알루미늄 분말 0.1g 및 산화란탄 분말 15.0g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0092] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0093] <실시예 20>
- [0094] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 345.6g, 탄산칼륨 분말 0.8g, 탄산나트륨 분말 0.2g, 이트리아 분말 1.9g 및 산화란탄 분말 2.5g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0095] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0096] <실시예 21>
- [0097] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 349.6g, 탄산칼륨 분말 2.7g, 알루미늄 분말 0.5g, 이트리아 분말 1.6g 및 산화란탄 분말 2.5g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0098] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0099] <실시예 22>
- [0100] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 339.3g, 탄산칼륨 분말 1.6g, 알루미늄 분말 0.1g 및 산화세륨( $\text{CeO}_2$ ) 분말 2.0g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0101] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0102] <실시예 23>
- [0103] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 349.7g, 탄산칼륨 분말 2.0g, 알루미늄 분말 0.1g 및 산화세륨 분말 3.3g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0104] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0105] <실시예 24>
- [0106] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 344.1g, 탄산칼륨 분말 1.0g, 알루미늄 분말 0.1g, 탄산나트륨 분말 0.2g 및 산화세륨 분말 0.9g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0107] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.

- [0108] <실시예 25>
- [0109] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 343.7g, 탄산칼륨 분말 2.1g 및 산화프라세오디뮴( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ) 분말 0.5g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0110] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0111] <실시예 26>
- [0112] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 343.3g, 탄산칼륨 분말 1.1g, 탄산나트륨 분말 0.3g, 알루미늄 분말 0.1g 및 산화프라세오디뮴 분말 1.9g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0113] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0114] <실시예 27>
- [0115] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 342.6g, 탄산칼륨 분말 0.9g, 탄산나트륨 분말 0.3g, 알루미늄 분말 0.1g 및 산화프라세오디뮴 분말 0.3g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0116] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0117] <실시예 28>
- [0118] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 347.0g, 탄산칼륨 분말 1.0g 및 산화사마륨( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) 분말 2.1g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0119] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0120] <실시예 29>
- [0121] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 352.0g, 탄산칼륨 분말 1.2g, 알루미늄 분말 0.1g 및 산화사마륨 분말 4.1g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0122] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0123] <실시예 30>
- [0124] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 346.8g, 탄산칼륨 분말 2.0g 및 산화사마륨 분말 10.9g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0125] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0126] <비교예 1>
- [0127] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 344.4g, 탄산칼륨 분말 1.5g 및 알루미늄 분말 0.1g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0128] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0129] <비교예 2>
- [0130] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 342.4g, 탄산칼륨 분말 2.9g 및 알루미늄 분말 5.3g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0131] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.

- [0132] <비교예 3>
- [0133] 산화티타늄 분말 100.0g, 산화니오븀 분말 332.4g, 탄산칼륨 분말 2.7g, 알루미늄 분말 0.4g 및 이트리아 분말 4.3g에, 에탄올을 보조제로서 추가하고, 진동 밀에 의해 분쇄 혼합하였다.
- [0134] 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로 중에서 소성 처리(처리 온도:1100℃, 처리 시간:2시간)하여, 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻었다.
- [0135] <분석 장치>
- [0136] 실시예 1 내지 30 및 비교예 1 내지 3의 티타늄니오븀 복합 산화물의 분석에 사용한 분석 장치는, 하기와 같다.
- [0137] X선 회절 장치:가부시킴가이샤 리가쿠, Ultima4, Cu-K $\alpha$ 선에 의한 측정
- [0138] 형광 X선 분석 장치:가부시킴가이샤 리가쿠, ZSX PrimusIII+
- [0139] 주사형 전자 현미경:니혼덴시 가부시킴가이샤, JSM-6510
- [0140] <분석 결과>
- [0141] 실시예 1 내지 13 및 비교예 1 내지 3의 티타늄니오븀 복합 산화물의 분석 결과를 도 1a에 도시한다. 실시예 14 내지 19의 티타늄니오븀 복합 산화물의 분석 결과를 도 1b에 도시한다. 실시예 20 내지 21의 티타늄니오븀 복합 산화물의 분석 결과를 도 1c에 도시한다. 실시예 22 내지 24의 티타늄니오븀 복합 산화물의 분석 결과를 도 1d에 도시한다. 실시예 25 내지 27의 티타늄니오븀 복합 산화물의 분석 결과를 도 1e에 도시한다. 실시예 28 내지 30의 티타늄니오븀 복합 산화물의 분석 결과를 도 1f에 도시한다. 또한, 도 1a 내지 도 1f 중의 「0.000」은, 소수 제4 자리를 반올림으로 하여 얻어진 수치이므로, 완전한 0을 의미하고 있는 것은 아니다. 또한, 실시예 7, 실시예 11 및 실시예 14 내지 실시예 30에서는 100개의 측정 중에 L이 3 $\mu$ m 이상인 1차 입자는 0이었지만, 모집단에서 장축 길이(L)가 3 $\mu$ m 이상인 1차 입자는 완전히 0이었지만, 정규 분포로부터 장축 길이(L)가 3 $\mu$ m 이상인 1차 입자는 확률적으로 0에 가깝다고 말할 수 있는 것에 지나지 않는다. 즉, 도 1a 내지 도 1f 중의 「0.0%」는, 완전한 0을 의미하고 있는 것은 아니다.
- [0142] 각 티타늄니오븀 복합 산화물의 Ti, Nb, K, Na, 총 알칼리 금속, Al, Y, La, Ce, Pr, Sm의 원자%는, 형광 X선 분석 장치의 분석 결과로부터 구하였다. 각 티타늄니오븀 복합 산화물의 각 원자량비인 Al/(Ti+Nb), Y/(Ti+Nb), La/(Ti+Nb), Ce/(Ti+Nb), Pr/(Ti+Nb), Sm/(Ti+Nb), (Al+Y+La+Ce+Pr+Sm)/(Ti+Nb)는 상술한 원자%로 구하였다.
- [0143] 각 티타늄니오븀 복합 산화물의 1차 입자의 형상은, 주사형 전자 현미경에 의한 관찰 결과로부터 구하였다. 티타늄니오븀 복합 산화물의 SEM 화상의 예를 도 2 및 도 3에 도시한다. 도 2는 실시예 3의 티타늄니오븀 복합 산화물의 SEM 화상이며, 도 3은 비교예 1의 티타늄니오븀 복합 산화물의 SEM 화상이다.
- [0144] 각 티타늄니오븀 복합 산화물의 SEM 화상(배율 2만배)을 가로 방향으로 스캔시키고, 가로 방향으로 평행한 1개의 선 상에 위치하는 1차 입자의 장축 길이(L)와 단축 길이(D)를 각 티타늄니오븀 복합 산화물에 대해서 순차 100개 측정하였다. 또한, 측정 시에는, 1차 입자의 크기에 따라서 배율을 최대 4만배까지 변경하고, 1차 입자의 방향에 따라서 시료대의 각도를 변경하였다.
- [0145] 1차 입자의 형상을 원주 형상으로 간주하여, 장축 길이(L) 및 단축 길이(D)를 측정한 각 1차 입자의 체적을 구하였다. 즉, 장축 길이(L)를 원주의 높이로 간주하고, 단축 길이(D)를 원주의 직경으로 간주하였다.
- [0146] 그리고, 1차 입자의 개수가 아니라 1차 입자의 체적을 기준으로 하여, 100개의 1차 입자의 측정값으로부터 모집단(티타늄니오븀 복합 산화물 전체)의 장축 길이(L)의 분포를 추정하였다. 티타늄니오븀 복합 산화물에 관한 장축 길이(L)의 체적 기준 대수 정규 분포의 추정 결과의 예를 도 4 및 도 5에 도시한다. 도 4는 실시예 3의 티타늄니오븀 복합 산화물에 관한 장축 길이(L)의 체적 기준 대수 정규 분포이며, 도 5는 비교예 1의 티타늄니오븀 복합 산화물에 관한 장축 길이(L)의 체적 기준 대수 정규 분포이다. 도 1a 내지 도 1f에서는, 장축 길이(L)가 3 $\mu$ m 이상인 1차 입자의 체적 기준에서의 비율을 기재하고 있다.
- [0147] 또한, 1차 입자의 개수가 아니라 1차 입자의 체적을 기준으로 하여, 100개의 1차 입자의 측정값으로부터 모집단(티타늄니오븀 복합 산화물 전체)의 애스펙트비(L/D)의 분포를 추정하였다. 티타늄니오븀 복합 산화물에 관한 애스펙트비(L/D)의 체적 기준 대수 정규 분포의 예를 도 6 및 도 7에 도시한다. 도 6은 실시예 3의 티타늄니오

복합 산화물에 관한 에스펙트비(L/D)의 체적 기준 대수 정규 분포이며, 도 7은 비교예 1의 티타늄니오븀 복합 산화물에 관한 에스펙트비(L/D)의 체적 기준 대수 정규 분포이다. 도 1a 내지 도 1f에서는, 에스펙트비(L/D)가 3 이상인 1차 입자의 체적 기준에서의 비율을 기재하고 있다.

[0148] 상술한 분석 방법에서는, 1차 입자의 형상을 원주 형상으로 간주했지만, 1차 입자의 형상을 저면이 정사각형인 사각 기둥 형상으로 간주해도 동일한 추정 결과가 얻어진다.

[0149] 도 1a 내지 도 1f에서는, 실시예 1 내지 30 및 비교예 1 내지 3의 각 티타늄니오븀 복합 산화물의 X선 회절 스펙트럼에 있어서, 회절각  $2\theta$ 가  $26.2^\circ$  내지  $26.4^\circ$ 의 범위,  $24.8^\circ$  내지  $25.1^\circ$ 의 범위,  $27.2^\circ$  내지  $27.6^\circ$ 의 범위의 각각에서 피크가 있으면, 그것들의 피크의 강도(상대값)를 기재하고 있다. 회절각  $2\theta$ 가  $26.2^\circ$  내지  $26.4^\circ$ 의 범위의 피크는, 목적으로 하는 생성물인  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ 의 결정에 기인하는 피크이다. 회절각  $2\theta$ 가  $24.8^\circ$  내지  $25.1^\circ$ 의 범위의 피크는,  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 의 결정에 기인하는 피크이다. 회절각  $2\theta$ 가  $27.2^\circ$  내지  $27.6^\circ$ 의 범위의 피크는, 루틸형의  $\text{TiO}_2$ 의 결정에 기인하는 피크이다.

[0150] 또한, 도 1a 내지 도 1f에서는, 회절각  $2\theta$ 가  $26.2^\circ$  내지  $26.4^\circ$ 의 범위의 피크 강도에 대한 회절각  $2\theta$ 가  $24.8^\circ$  내지  $25.1^\circ$ 의 범위의 피크 강도인 비 및 회절각  $2\theta$ 가  $26.2^\circ$  내지  $26.4^\circ$ 의 범위의 피크 강도에 대한 회절각  $2\theta$ 가  $27.2^\circ$  내지  $27.6^\circ$ 의 범위의 피크 강도인 비를 백분율로 기재하고 있다.

[0151] 또한, 도 1a 내지 도 1f에서는, 회절각  $2\theta$ 가  $26.2^\circ$  내지  $26.4^\circ$ 의 범위의 피크 반값폭도 기재하고 있다. 회절각  $2\theta$ 가  $26.2^\circ$  내지  $26.4^\circ$ 의 범위의 피크 반값폭이 작을수록, 목적으로 하는 생성물인  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ 의 결정이 양질이다.

[0152] 실시예 1 내지 30의 각 티타늄니오븀 복합 산화물에서는, 에스펙트비(L/D)가 3 이상인 1차 입자의 체적 기준에서의 비율이 11체적% 이하, 보다 엄밀하게는 10.8 체적% 이하이다. 한편, 비교예 1 내지 3의 각 티타늄니오븀 복합 산화물에서는, 에스펙트비(L/D)가 3 이상인 1차 입자의 체적 기준에서의 비율이 16체적% 이상, 보다 엄밀하게는 16.7% 이상이다. 즉, 실시예 1 내지 30의 각 티타늄니오븀 복합 산화물은, 비교예 1 내지 3의 각 티타늄니오븀 복합 산화물과 비교하여, 1차 입자의 섬유상 입성장이 억제되어 있다.

[0153] 실시예 1 내지 30의 각 티타늄니오븀 복합 산화물은, 알칼리 금속 원소를 0.30원자%보다 적게 포함하고, Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 적어도 하나의 원소를 포함하고, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비가 0.001 이상이라고 하는 구성인 것에 반해, 비교예 1 내지 3의 각 티타늄니오븀 복합 산화물은 그와 같은 구성은 아니다. 또한, 알칼리 금속 원소는 0.05원자% 이상 0.28원자% 이하인 것이 바람직하다.

[0154] 비교예 1의 티타늄니오븀 복합 산화물은, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비가 너무 작으므로, 1차 입자의 섬유상 입성장을 충분히 억제할 수 없고, 그 결과로서 실시예 1 내지 30의 각 티타늄니오븀 복합 산화물보다도 1차 입자의 에스펙트비(L/D)가 커지는 경향을 특성으로서 갖는다고 생각된다. 비교예 2 및 비교예 3의 각 티타늄니오븀 복합 산화물은, 알칼리 금속 원소의 함유량이 너무 많으므로, 1차 입자의 섬유상 입성장을 충분히 억제할 수 없고, 그 결과로서 실시예 1 내지 30의 각 티타늄니오븀 복합 산화물보다도 1차 입자의 에스펙트비(L/D)가 커지는 경향을 특성으로서 갖는다고 생각된다.

[0155] 실시예 1 내지 11, 13 내지 30의 각 티타늄니오븀 복합 산화물에서는, 장축 길이(L)가  $3\mu\text{m}$  이상인 1차 입자의 체적 기준에서의 비율이 5체적% 이하, 보다 엄밀하게는 4.0체적% 이하이다. 한편, 실시예 12의 티타늄니오븀 복합 산화물에서는, 장축 길이(L)가  $3\mu\text{m}$  이상인 1차 입자의 체적 기준에서의 비율이 10체적% 이상, 보다 엄밀하게는 10.8체적% 이상이다. 즉, 실시예 1 내지 11, 13 내지 30의 각 티타늄니오븀 복합 산화물은, 실시예 12의 티타늄니오븀 복합 산화물과 비교하여, 1차 입자의 성장이 억제되어 있다.

[0156] 실시예 1 내지 11, 13 내지 30의 각 티타늄니오븀 복합 산화물은, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비가 0.002 이상이라고 하는 구성인 것에 반해, 실시예 12의 티타늄니오븀 복합 산화물은 그와 같은 구성은 아니다.

[0157] 실시예 1 내지 11, 13 내지 30의 각 티타늄니오븀 복합 산화물은, 실시예 12의 티타늄니오븀 복합 산화물보다도 Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비가 크므로, 실시예 12의 티타늄니오븀 복합 산화물보다도 1차 입자의 성장을 억제할 수 있고, 그 결과로서 실시예 12의 티타늄니오븀 복합 산화물보다도 1차 입자의 장축 길이(L)가 작아지는 경향을 특성으로서 갖는다고 생각된다.

[0158] 실시예 1 내지 11, 14 내지 17, 20 내지 30의 각 티타늄니오븀 복합 산화물에서는, 회절각  $2\theta$ 가  $26.2^\circ$  내지

26.4°의 범위의 피크 강도에 대한 회절각  $2\theta$ 가 27.2° 내지 27.6°의 범위의 피크 강도인 비가 7% 이하, 보다 엄밀하게는 6.8% 이하이다. 한편, 실시예 13, 18, 19의 각 티타늄니오븀 복합 산화물에서는, 회절각  $2\theta$ 가 26.2° 내지 26.4°의 범위의 피크 강도에 대한 회절각  $2\theta$ 가 27.2° 내지 27.6°의 범위의 피크 강도인 비가 8% 이상, 보다 엄밀하게는 8.5% 이상이다. 즉, 실시예 1 내지 11, 14 내지 17, 20 내지 30의 각 티타늄니오븀 복합 산화물은, 실시예 13, 18, 19의 각 티타늄니오븀 복합 산화물과 비교하여,  $TiO_2$ 의 혼재가 억제되어 있다.

[0159] 실시예 1 내지 11, 14 내지 17, 20 내지 30의 각 티타늄니오븀 복합 산화물은, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비가 0.020보다 작다고 하는 구성인 것에 반해, 실시예 13, 18, 19의 각 티타늄니오븀 복합 산화물은 그와 같은 구성은 아니다. 또한, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비는 0.020보다 작은, 보다 엄밀하게는 0.018 이하인 것이 바람직하다.

[0160] 실시예 1 내지 11, 14 내지 17, 20 내지 30의 각 티타늄니오븀 복합 산화물은, 실시예 13, 18, 19의 각 티타늄니오븀 복합 산화물과는 달리, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비가 너무 크지 않으므로, 실시예 13, 18, 19의 각 티타늄니오븀 복합 산화물보다도  $TiO_2$ 의 혼재를 억제할 수 있다고 생각된다.

[0161] 실시예 7 내지 11의 각 티타늄니오븀 복합 산화물은, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Y의 총 원자량의 비가 0.001 이상 0.011 이하라고 하는 구성인 것에 반해, 실시예 13의 티타늄니오븀 복합 산화물은 그와 같은 구성은 아니다.

[0162] 실시예 7 내지 11의 각 티타늄니오븀 복합 산화물은, Y의 함유량이 너무 많지 않고, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Y의 총 원자량의 비가 적절한 범위 내이므로, Al의 함유량이 너무 많은 실시예 13의 티타늄니오븀 복합 산화물보다도  $TiO_2$ 의 혼재를 억제할 수 있다고 생각된다.

[0163] <리튬 이온 이차 전지에 대한 응용>

[0164] 예를 들어, 활물질로서 실시예 1 내지 30 중 어느 하나의 티타늄니오븀 복합 산화물을 사용하여 전극을 제작하면 된다. 구체적으로는, 먼저, 폴리불화비닐리덴 10중량부를 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시키고, 다음에 도전 조제로서 도전성 카본을 10중량부, 실시예 1 내지 13 중 어느 하나의 티타늄니오븀 복합 산화물 100중량부를 더하고, 자전 공전 교반기에 의해 혼련함으로써 도료를 제작하면 된다. 그리고, 이 도료를 알루미늄박 상에 도포하고, 그 후 120℃에서 진공 건조하고 프레스한 후, 원 형상으로 펀칭하면 된다.

[0165] 상기에서 제작한 전극을 사용하고, 예를 들어 도 8에 도시하는 2032형 코인셀(1)을 조립하면 된다. 도 8에 도시하는 2032형 코인셀(1)은 리튬 이온 이차 전지의 일례이다. 2032형 코인셀(1)은 상부 케이스(6a)와 하부 케이스(6b) 사이에, 전극(2), 대향 전극(3), 비수전해질(4) 및 세퍼레이터(5)를 끼워 넣고, 상부 케이스(6a)와 하부 케이스(6b)의 주위를 가스킷(7)으로 밀봉하여 제작된다.

[0166] 대향 전극(3)에는 예를 들어 금속 리튬 박을 사용하면 된다. 비수전해질(4)에는 예를 들어 에틸렌카르보네이트:디메틸카르보네이트(1):1v/v%에  $LiPF_6$ 을 1mol/L 용해한 것을 사용하면 된다. 세퍼레이터(5)에는 예를 들어 폴리프로필렌 다공막을 사용하면 된다.

[0167] 또한, 전극 활물질의 적어도 일부가 본 발명에 따른 티타늄니오븀 복합 산화물인 전극은, 리튬 이온 이차 전지의 정극으로서 사용해도 되고, 리튬 이온 이차 전지의 부극으로서 사용해도 된다.

[0168] <기타>

[0169] 이상, 본 발명의 실시 형태를 설명했지만, 본 발명의 구성은 이것에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 주지를 일탈하지 않는 범위에서 여러가지의 변경을 추가하는 것이 가능하다. 즉, 상기 실시 형태는, 모든 점에서 예시이며, 제한적인 것은 아니라고 생각되어야 하고, 본 발명의 기술적 범위는, 특허 청구 범위에 의해 나타내어지는 것으로서, 특허 청구 범위와 균등한 의미 및 범위 내에 속하는 모든 변경이 포함된다고 이해되어야만 한다.

[0170] 예를 들어, 상술한 실시예에서는, 티타늄니오븀 복합 산화물에 포함되는 알칼리 금속 원소는, K, Na이었지만, Li 등의 다른 알칼리 금속 원소이어도 된다. Li 등의 다른 알칼리 금속 원소는, K 및 Na를 함유하고 있지 않은 티타늄니오븀 복합 산화물에 포함되어 있어도 되고, K와 함께 티타늄니오븀 복합 산화물에 포함되어 있어도 되고, Na와 함께 티타늄니오븀 복합 산화물에 포함되어 있어도 된다. 또한, 실시예 18과 실시예 19를 비교하면,



알칼리 금속 원소가 1종인 구성과 알칼리 금속 원소가 2종류인 구성에 있어서, 알칼리 금속 원소의 함유량에 큰 차이가 없고, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비에 큰 차이가 없으면,  $TiO_2$ 나  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 의 혼재 및 결정립의 성장을 억제하는 효과가 동일 정도라고 생각된다. 이것으로부터, 예를 들어 실시예 1 내지 30 각각에 대하여, 알칼리 금속 원소의 함유량을 대략 변화시키지 않고, Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비를 변화시키지 않고, 알칼리 금속 원소의 종류수를 변화시킨 경우, 실시예 1 내지 30 각각과 비교하여,  $TiO_2$ 나  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 의 혼재 및 결정립의 성장을 억제하는 효과가 동일 정도라고 생각된다.

[0171] 예를 들어, 상술한 실시예에서는, 티타늄니오븀 복합 산화물의 표면의 일부가 탄소 재료로 피복되어 있지 않았지만, 티타늄니오븀 복합 산화물의 표면의 일부가 탄소 재료로 피복되어 있어도 된다.

[0172] 여기서, 표면의 일부가 탄소 재료로 피복되어 있는 티타늄니오븀 복합 산화물의 제조 방법예에 대해서 설명한다. 예를 들어, 폴리비닐알코올(PVA)이 13중량%가 되도록, 실시예 1 내지 30 중 어느 하나의 티타늄니오븀 복합 산화물에 PVA 수용액을 추가한 후, 볼 밀을 사용하여 분쇄, 혼합을 행한 후, 스프레이 드라이어로 건조시킨다. 그 후, 얻어진 건조품을 질소 분위기 하에서 열처리(처리 온도:800℃, 처리 시간:4시간)한다. 이에 의해, 표면의 일부가 탄소 재료로 피복되어 있는 티타늄니오븀 복합 산화물을 얻을 수 있다.

### 산업상 이용가능성

[0173] 본 발명에 따른 티타늄니오븀 복합 산화물은, 예를 들어, 리튬 이온 이차 전지의 전극에 사용되는 전극 활물질로서 이용하는 것이 가능하다.

### 부호의 설명

- [0174]
- 1:2032형 코인셀
  - 2:전극
  - 3:대향 전극
  - 4:비수전해질
  - 5:세퍼레이터
  - 6a:상부 케이스
  - 6b:하부 케이스
  - 7:가스킷

도면

도면1a

정판(원자량 환산)										1차 입자의 형상		구조(X선 회절 결과)									
원자종										원자량비		길이		에스펙트비		TiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 2θ <sup>2°</sup> ~26.4° 반값폭(deg)		Ti <sub>2</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>29</sub> 2θ <sup>4.8°</sup> ~25.1° 강도(cps)		TiO <sub>2</sub> (Rutile) 27.2°~27.6° 강도(cps)	
										(Al+Y+La+Ce+Pr+Sm)/(Ti+Nb)	L/D≥3μm vol%	L/D≥3 vol%	강도(cps)	강도(cps)	강도비(%)	강도(cps)	강도(cps)	강도비(%)	강도(cps)	강도(cps)	
실시예 1	9.44	20.15	0.06	0.06	0.37		0.013		0.013	0.1%	0.8%	3983	0.18	250	6.3%	130	3.3%	177	4.6%		
실시예 2	9.58	20.10	0.10	0.10	0.23		0.008		0.008	0.1%	2.4%	3873	0.18	140	3.6%	177	4.6%	373	9.9%		
실시예 3	9.36	20.22	0.15	0.15	0.35		0.012		0.012	0.2%	7.9%	4217	0.17	137	3.2%	123	2.9%	373	9.9%		
실시예 4	9.47	19.81	0.15	0.15	0.54		0.018		0.018	0.2%	1.7%	4273	0.17	287	6.7%	290	6.8%	527	12.8%		
실시예 5	9.47	20.07	0.17	0.17	0.40		0.013		0.013	1.2%	10.2%	3643	0.18	110	3.0%	200	5.5%	260	6.9%		
실시예 6	9.42	20.04	0.26	0.26	0.41		0.014		0.014	4.0%	10.8%	3643	0.18	133	3.7%	147	4.0%	260	6.9%		
실시예 7	9.80	20.05	0.05	0.05		0.09	0.003		0.003	0.0%	0.7%	4290	0.19	123	2.9%	117	2.7%	260	6.9%		
실시예 8	9.74	20.01	0.09	0.09	0.01	0.09	0.003		0.003	0.2%	1.2%	3957	0.18	240	6.1%	170	4.3%	260	6.9%		
실시예 9	9.83	19.97	0.15	0.15	0.01	0.09	0.003		0.003	0.3%	2.6%	4217	0.18	127	3.0%	120	2.8%	260	6.9%		
실시예 10	9.73	20.07	0.09	0.10	0.02	0.03	0.001		0.001	0.5%	0.5%	3747	0.19	177	4.7%	147	3.9%	260	6.9%		
실시예 11	9.19	20.27	0.11	0.02	0.12	0.02	0.001		0.011	0.0%	3.3%	3650	0.21	317	8.7%	227	6.2%	260	6.9%		
실시예 12	9.79	20.08	0.06	0.06	0.02		0.001		0.001	10.8%	8.6%	3700	0.19	297	8.0%	170	4.6%	260	6.9%		
실시예 13	9.38	19.76	0.17	0.17	0.71		0.025		0.025	0.9%	1.2%	3777	0.19	300	7.9%	373	9.9%	260	6.9%		
비교예 1	9.73	20.14	0.17	0.17	0.01	0.000	0.000		0.000	17.2%	31.2%	4140	0.18	103	2.5%	127	3.1%	260	6.9%		
비교예 2	9.49	19.52	0.31	0.31	0.78		0.027		0.027	6.0%	25.7%	4113	0.22	123	3.0%	527	12.8%	260	6.9%		
비교예 3	9.78	19.54	0.30	0.30	0.06	0.030	0.002	0.010	0.012	5.6%	16.7%	3777	0.22	140	3.7%	260	6.9%	260	6.9%		



도면1b

성분(원자량 환산)													1차 입자의 형상				구조(X선 회절 결과)					
원자종						원자량비							길이		에스펙트비		구조(X선 회절 결과)					
						(Al+Y+La+Ce+Pr+Sm)/(Ti+Nb)							26.2° ~26.4°		TiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		24.8° ~25.1°		Ti <sub>0.9</sub> Nb <sub>0.9</sub> O <sub>3.5</sub>		27.2° ~27.6°	
	Ti	Nb	K	Na	총 원자량 평균	Al	La	Al/(Ti+Nb)	La/(Ti+Nb)	0.002	L≧3μm vol%	L/D≧3 vol%	강도 cps	반광폭 deg	강도 cps	강도비 %	강도 cps	강도비 %	강도 cps	강도비 %	강도 cps	강도비 %
실시예 14	9.67	20.16	0.09		0.09	0.01	0.06	0.000	0.000	0.002	0.0%	0.1%	2860	0.19	100	3.5%	83	2.9%	83	2.9%	83	2.9%
실시예 15	9.68	20.03	0.15		0.15	0.01	0.17	0.000	0.006	0.006	0.0%	0.6%	2593	0.20	103	4.0%	127	4.9%	127	4.9%	127	4.9%
실시예 16	9.56	20.00	0.19		0.19		0.37		0.013	0.013	0.0%	0.3%	2533	0.18	100	3.9%	160	6.3%	160	6.3%	160	6.3%
실시예 17	9.55	19.97	0.23		0.23		0.38		0.013	0.013	0.0%	1.3%	2413	0.20	100	4.1%	157	6.5%	157	6.5%	157	6.5%
실시예 18	9.68	19.75	0.12	0.01	0.13	0.01	0.57	0.000	0.019	0.020	0.0%	1.9%	2680	0.17	97	3.6%	227	8.5%	227	8.5%	227	8.5%
실시예 19	9.51	19.83	0.12		0.12	0.01	0.70	0.000	0.024	0.024	0.0%	2.4%	2557	0.17	107	4.2%	237	9.3%	237	9.3%	237	9.3%

도면1c

성분(원자량 표시)															
원자종					원자량비					1차 입자의 특성					
				총알가리 음속				(Al+Y+La+Ce+Co+Pr+Sm)/(Tl+Nb)		강이		에스펙트럼		구조(석상, 회절, 결함)	
Tl		Nb		K		Na		Y/(Tl+Nb)		La/(Tl+Nb)		L/D <sub>23</sub> wt%		TlNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 26.2° ~ 26.4° 반투광 det.	
9.64		20.02		0.09		0.02		0.004		0.004		0.0%		24.8° ~ 25.1° 강도 cps	
Al/(Tl+Nb)		Y/(Tl+Nb)		La/(Tl+Nb)		(Al+Y+La+Ce+Co+Pr+Sm)/(Tl+Nb)		L <sub>23</sub> /J <sub>23</sub> m wt%		L/D <sub>23</sub> wt%		강도 cps		강도비 %	
0.002		0.004		0.004		0.004		0.008		0.0%		0.3%		113	
0.002		0.004		0.004		0.010		0.0%		1.3%		2427		4.4%	
TlNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		Tl <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		TlO <sub>2</sub> (Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )		강도 cps		강도비 %		강도 cps		강도비 %		강도 cps	
26.2° ~ 26.4°		24.8° ~ 25.1°		27.2° ~ 27.6°		0.18		113		107		137		123	
0.21		0.21		0.21		0.21		0.21		0.21		0.21		0.21	
9.53		20.01		0.29		0.11		0.07		0.11		0.12		0.002	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004		0.004	
0.004		0.004		0.004		0.004		0.004							

도면1d

상표(원자량 환산)												
원자종						원자량비			1차 입자의 형상			
									길이	에스펙트비	구조역산 회절 결과	
											TNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	TiO <sub>2</sub> (rutile)
											76.2° ~ 29.4°	24.6° ~ 25.1°
											반값폭 deg.	반값폭 deg.
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
											강도 cps	강도 cps
											강도 비 %	강도 비 %
</												

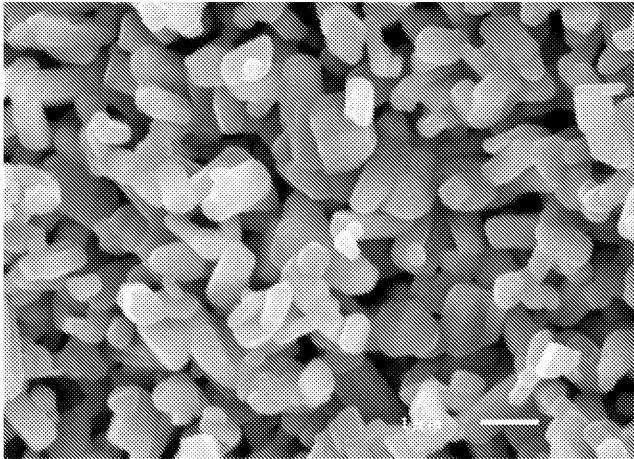
도면 1e

		원자종				원자종비				1차 입자의 형성				구조입자 회절 결과					
										길이		에스펙트비		Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		T <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		TiO <sub>2</sub> (Rutile)	
														26.2° ~ 26.4°		24.8° ~ 25.1°		27.2° ~ 27.6°	
			총 입자 금속	Al	P- Al/(Ti+Nb)	P/(Ti+Nb)	(Al+Y+La+Ce+ Pr+Sm)/(Ti+Nb)	L/D ≧ 3.0 μm vol%	L/D ≧ 3 vol%	강도 cps	반복률 대역	강도 cps	강도비 %	강도 cps	강도비 %				
Ti	Nb	K			0.08	0.003	0.003	0.0%	1.8%	2.733	0.18	107	3.8%	137	4.9%				
상시에 2.5	9.70	20.03	0.23																
상시에 2.6	9.67	19.94	0.12	0.01	0.27	0.009	0.010	0.0%	4.2%	2.717	0.19	87	3.2%	120	4.4%				
상시에 2.7	9.75	20.07	0.11	0.03	0.01	0.005	0.002	0.0%	1.4%	2.867	0.18	77	2.1%	107	3.7%				

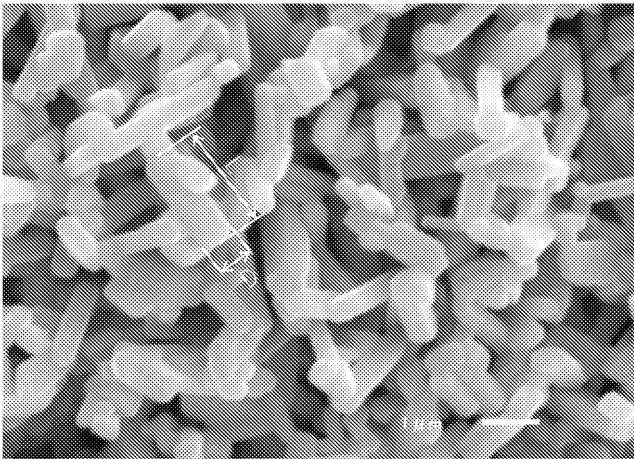
도면1f

성분(원자량 환산)														
원자종					원자량비					1차 입자의 형상				
					(A+14+14+O+g+P+Sm)/(T+Nb)					TbNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>				
					L ≧ 3 μm vol%					구조역전 회절 결과				
					L/D ≧ 3 vol%					2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ 2θ				
										2θ 2θ ~ 2θ				

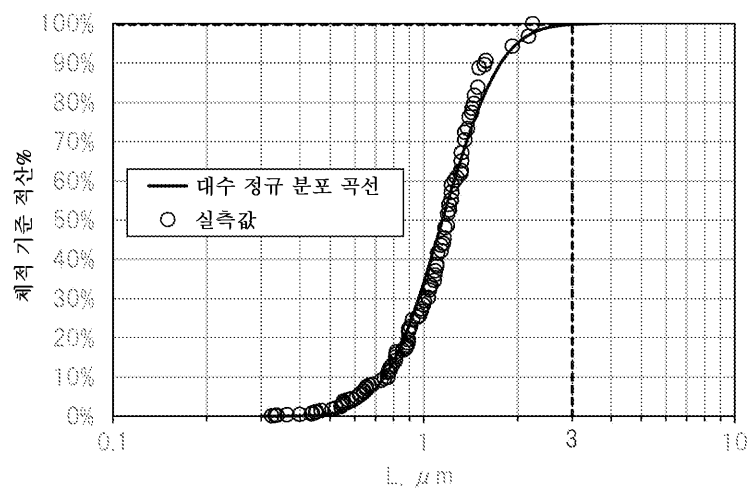
도면2



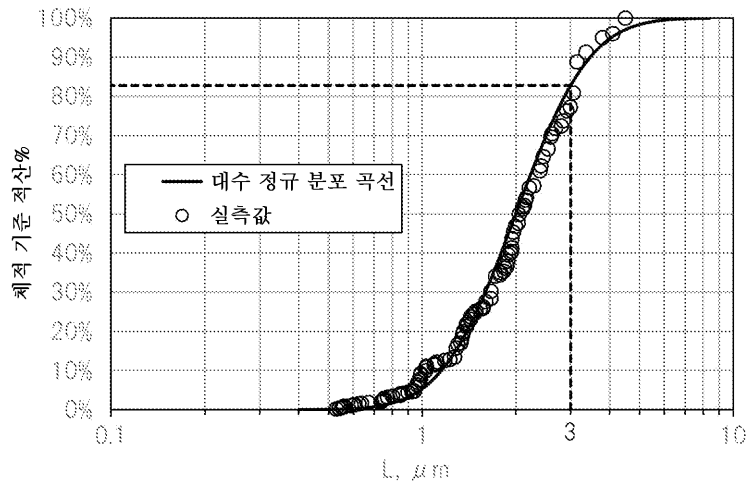
도면3



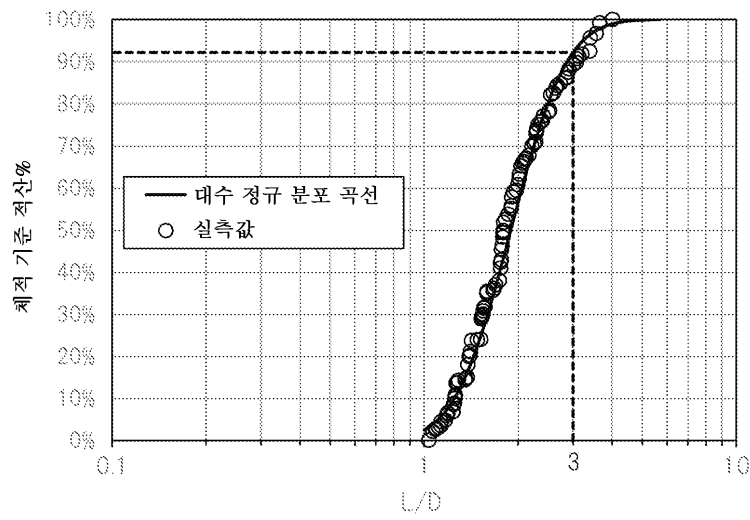
도면4



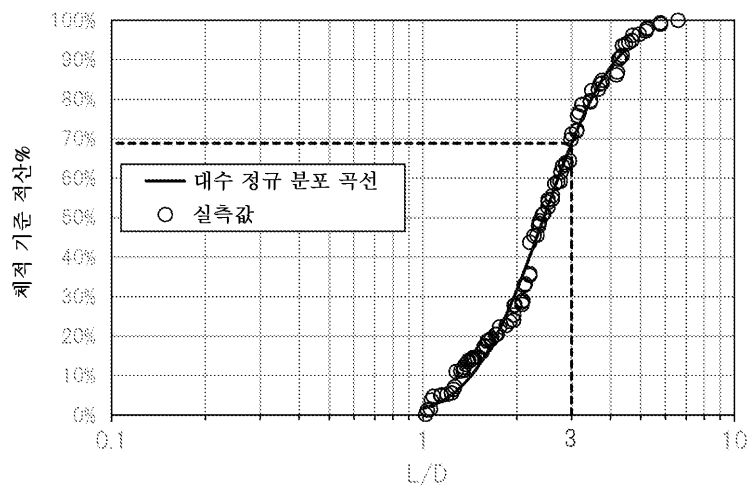
도면5



도면6

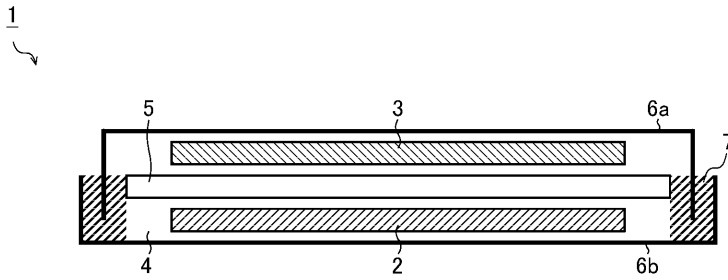


도면7





도면8



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

알칼리 금속 원소인 K 및 Na 중 적어도 어느 하나를 0.05원자% 이상, 0.30원자%보다 적게 포함하고,

Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 적어도 하나의 원소를 포함하고,

Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비가, 0.001 이상이고,

상기 티타늄니오븀 복합 산화물의 1차 입자의 단축 길이에 대한 장축 길이의 비로 표시되는 애스펙트비를 체적 기준의 대수 정규 분포로 표시한 경우, 상기 애스펙트비가 3을 초과하는 상기 1차 입자의 비율이 11체적% 이하인, 티타늄니오븀 복합 산화물.

【변경후】

알칼리 금속 원소인 K 및 Na 중 적어도 어느 하나를 0.05원자% 이상, 0.30원자%보다 적게 포함하고,

Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 적어도 하나의 원소를 포함하고,

Ti 및 Nb의 총 원자량에 대한 Al, Y, La, Ce, Pr 및 Sm의 총 원자량의 비가, 0.001 이상이고,

티타늄니오븀 복합 산화물의 1차 입자의 단축 길이에 대한 장축 길이의 비로 표시되는 애스펙트비를 체적 기준의 대수 정규 분포로 표시한 경우, 상기 애스펙트비가 3을 초과하는 상기 1차 입자의 비율이 11체적% 이하인, 티타늄니오븀 복합 산화물.