

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0016022 (43) 공개일자 2013년02월14일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/583 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01) C01B 31/02 (2006.01) C01G 23/00 (2006.01)		(71) 출원인 이화여자대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(21) 출원번호 10-2011-0112051		(72) 발명자 황성주 서울특별시 마포구 토정로 167, 해모로아파트 108동 1301호 (창전동) 한송이 대전광역시 서구 둔산2동 향촌아파트 115동 1101호
(22) 출원일자 2011년10월31일 심사청구일자 2011년10월31일		(74) 대리인 특허법인엠에이피에스
(30) 우선권주장 1020110078174 2011년08월05일 대한민국(KR)		

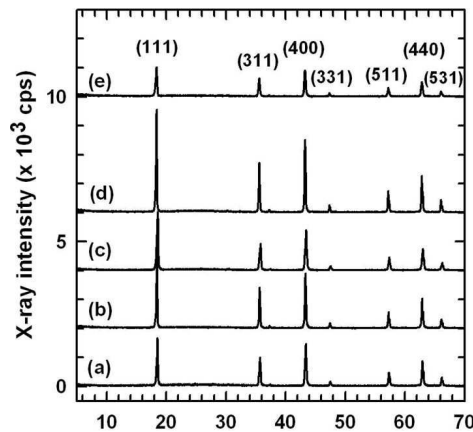
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

수열 반응을 통해 리튬 티타늄 옥사이드와 그래파이트 옥사이드를 합성하는 것을 포함하는, 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조 방법, 상기 방법에 의하여 제조되는 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체, 및 상기 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 포함하는 전극재료에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0029069

부처명 교육과학기술부

연구사업명 기후변화대응 기초원천기술개발사업

발 연구과제명 우수한 출력특성을 갖는 리튬이차전지 전극용 2차원 나노구조 복합체의 화학적 합성법 개

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2010.09.30 ~ 2011.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0027517

부처명 교육과학기술부

연구사업명 핵심연구사업

법 개발 연구과제명 나노구조제어를 통한 고에너지밀도 및 고출력특성을 갖는 리튬충간삽입 전극 신소재 합성

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2010.09.01 ~ 2011.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

리튬 티타늄 옥사이드와 그래파이트 옥사이드를 함유하는 반응 용액을 수열 반응시키는 것을 포함하는, 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

그래파이트 옥사이드를 물과 알코올의 혼합 용매에 분산시킨 후 리튬 티타늄 옥사이드를 첨가하여 상기 반응 용액을 수득하는 단계; 및,

상기 반응 용액을 수열반응기에 넣고 수열반응시켜 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 형성하는 단계를 포함하는, 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 혼합용매에 있어서 물 대 알코올의 중량비는 1 : 0.1 ~ 1 인, 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 수열반응은 50℃ 내지 200℃의 온도에서 수행되는 것인, 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 수열반응시킨 반응용액을 원심분리하여 상기 형성된 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 세척하는 단계를 추가 포함하는, 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 세척하는 단계 후에 상기 형성된 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 건조하는 단계를 추가 포함하는, 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 티타늄 옥사이드는 리튬 전구체와 TiO_2 를 화학양론적으로 혼합하여 소결하는 것을 포함하는 고상합성

법에 의하여 형성되는 것인, 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 리튬 전구체는 리튬의 탄산염, 리튬의 질산염, 리튬의 황산염, 리튬의 아세트산염, 리튬의 인산염, 리튬의 할라이드 염, 또는 이들의 조합들을 포함하는 것인, 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 그래파이트 옥사이드는 상기 수열반응 동안 그래핀으로 환원되는 것인, 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 그래파이트 옥사이드는 상기 리튬 티타늄 옥사이드의 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 15 중량%인, 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 티타늄 옥사이드는 스피넬 구조를 가지는 것인, 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 제조되는 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체.

청구항 13

제 12 항에 따른 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 포함하는, 전극재료.

청구항 14

제 13 항에 따른 전극재료를 포함하는, 리튬 이차 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체, 상기 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조 방법, 및 상기 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 포함하는 전극재료에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 리튬이차전지의 성능향상에 결정적인 영향을 미치는 요소인 음극 물질 중, 금속 산화물은 결정 구조를 유

지한 상태에서 리튬의 삽입, 탈리가 일어나는 대표적인 산화물로 리튬 티타늄 옥사이드가 있다. 리튬이 결정구조 내로 흡수될 때 결정의 부피가 거의 변화가 없으며 구조적인 안정성과 함께 재료 내에서 리튬의 확산 속도가 빠르며, 또한, 산화물 입자를 나노 크기로 합성할 경우 표면적이 증가하고 고율 충전 시에도 용량 저하가 없는 특성을 유지할 수 있다. 하지만 모든 금속산화물은 리튬함량에 따라 전자 전도도가 10^{-4} 이하로 감소하며 이러한 전자전도도의 감소는 전극의 작동에 심각한 영향을 미친다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 효과적인 방안으로서 전도성 물질과 나노전극재료간의 복합화에 대한 관심이 증가하고 있다. 대한민국 공개특허 제10-2011-0047515호에서 금속 산화물이 코팅된 탄소나노튜브를 이용한 전도성 코팅막에 대하여 기재하고 있다. 이와 같이, 높은 전도성을 갖는 탄소 나노튜브 (carbon nanotube, CNT), 그래핀 (graphene), 탄소 나노 구조체들에 대한 복합체 전지재료를 개발하고자 하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 이에, 본원은 수열반응을 통해 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 합성하는 것을 포함하는 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조 방법, 상기 제조 방법에 의해 제조된 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체 및 이를 포함하는 전극재료를 제공하고자 한다.

[0004] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 본원의 제 1 측면은, 리튬 티타늄 옥사이드와 그래파이트 옥사이드를 함유하는 반응 용액을 수열 반응시키는 것을 포함하는, 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0006] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 의해 제조된 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 제공한다.

[0007] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면의 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 포함하는 전극재료를 제공한다.

[0008] 본원의 제 4 측면은, 상기 본원의 제 3 측면의 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 포함하는 전극재료를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본원의 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체는 수열반응을 통해 용이하고 간단하게 제조할 수 있으며, 상기 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 음극 소재로 리튬 이온 배터리에 적용 시, 기존의 리튬 티타늄 옥사이드에 비해 방전 용량 증가 및 높은 전류에서 우수한 사이클 안정성을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체 GLT1(a), GLT2(b), GLT3(c) 및 GLT4(d), 및 순수 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (e)의 결정구조를 나타낸 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction) 스펙트럼이다.

도 2는 순수 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a), 및 본원의 일 실시예에 따른 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체 GLT1(b), GLT2(c), GLT3(d) 및 GLT4(e)의 주사 전자현미경(SEM) 사진이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 따른 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 고분해능 투과 전자현미경 (HR-TEM) 및 SAED 패턴 사진이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 따른 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체 GLT1(a), GLT2(b), GLT3(c) 및 GLT4(d)의 원소 맵핑 데이터 및 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따른 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체 GLT1(a), GLT2(b), 및 GLT3(c)의 열 중량 (TGA) 분석 그래프이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 따른 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체 GLT1(a), GLT2(b), GLT3(c) 및 GLT4(d),

및 순수 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{e})$, $\text{RG0}(\text{f})$ 및 $\text{G0}(\text{g})$ 의 마이크로-라만(Raman) 스펙트럼(좌측) 및 FT-IR 스펙트럼(우측)을 나타낸 것이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 따른 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 포함하는 GLT1, GLT2, GLT3, 및 순수 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 첫 번째 방전 용량 그래프이다.

도 8는 본원의 일 실시예에 따른 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 포함하는 GLT1, GLT2, GLT3, 및 순수 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전류밀도에 따른 방전용량의 안정성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0012] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0013] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0016] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합들”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0018] 이하, 본원의 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체, 이의 제조 방법 및 상기 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 포함하는 전극재료에 대하여 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 본원의 제 1 측면에 따른 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조 방법은, 리튬 티타늄 옥사이드와 그래파이트 옥사이드를 함유하는 반응 용액을 수열 반응시키는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조 방법은, 그래파이트 옥사이드를 물과 알코올의 혼합 용매에 분산시킨 후 리튬 티타늄 옥사이드를 첨가하여 상기 반응 용액을 수득하는 단계; 및, 상기 반응 용액을 수열반응기에 넣고 수열반응시켜 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 형성하는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼합 용매에 있어서 물 대 알코올의 중량비는 약 1 : 약 0.1 내지 약 1일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수열반응은 약 50℃ 내지 약 200℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수열 반응은 약 50℃ 내지 약 200℃에서 약 1 시간 내지 약 5 시간 동안 실행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 수열 반응 온도는, 약 50℃ 내지 약 200℃, 약 50℃ 내지 약 180℃, 약 50℃ 내지 약 160℃, 약 50℃ 내지 약 150℃, 약 50℃ 내

지 약 140℃, 약 50℃ 내지 약 120℃, 약 50℃ 내지 약 100℃, 약 50℃ 내지 약 80℃, 약 70℃ 내지 약 200℃, 약 70℃ 내지 약 180℃, 약 70℃ 내지 약 160℃, 약 70℃ 내지 약 150℃, 약 70℃ 내지 약 140℃, 약 70℃ 내지 약 120℃, 약 70℃ 내지 약 100℃, 약 100℃ 내지 약 200℃, 약 100℃ 내지 약 180℃, 약 100℃ 내지 약 160℃, 약 100℃ 내지 약 150℃, 약 100℃ 내지 약 140℃, 약 100℃ 내지 약 120℃, 약 120℃ 내지 약 200℃, 약 120℃ 내지 약 180℃, 약 120℃ 내지 약 160℃, 약 120℃ 내지 약 150℃, 약 150℃ 내지 약 200℃, 또는 약 150℃ 내지 약 180℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에서, 상기 수열 반응의 시간은, 약 0.1 시간 이상, 예를 들어, 약 0.1 시간 내지 약 5 시간, 약 0.1 시간 내지 약 3 시간, 약 0.1 시간 내지 약 1 시간, 약 1 시간 내지 약 5시간, 약 1 시간 내지 약 3 시간, 약 1 시간 내지 약 2 시간, 약 2 시간 내지 약 5 시간, 또는 약 3 시간 내지 약 5 시간일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조 방법은, 상기 수열반응시킨 반응 용액을 원심분리하여 상기 형성된 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 세척하는 단계를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 세척하는 단계 후에 상기 형성된 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 건조하는 단계를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 티타늄 옥사이드는 리튬 전구체와 TiO_2 를 화학양론적으로 혼합하여 소결하는 것을 포함하는 고상합성법에 의하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 전구체는 리튬의 탄산염, 리튬의 질산염, 리튬의 황산염, 리튬의 아세트산염, 리튬의 인산염, 리튬의 할라이드 염, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래파이트 옥사이드는 상기 수열반응 동안 환원되어 그래핀으로 전환되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래파이트 옥사이드는 상기 리튬 티타늄 옥사이드의 중량에 대하여 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 그래파이트 옥사이드는 예를 들어, 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 15 중량%, 약 1 중량% 내지 약 15 중량% 또는 약 5 중량% 내지 약 15 중량%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 티타늄 옥사이드는 스피넬 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 본원의 제 2 측면은 상기 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의해 제조된 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 제공할 수 있다.

[0031] 본원의 제 3 측면은, 상기 제 2 측면의 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 포함하는 전극재료를 제공할 수 있다.

[0032] 본원의 제 4 측면은, 상기 본원의 제 3 측면의 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 포함하는 전극재료를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[실시예]

[0034] <실시예 1> 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 제조

[0035] 12 시간 동안 환경 대기 하의 850℃ 하에서 단속 분쇄(intermittent grinding)하면서 Li_2CO_3 및 TiO_2 의 화학량적 혼합물을 가열하여 순수 $Li_4Ti_5O_{12}$ 시료를 제조하였다. 환류 조건 하에서 그래파이트를 산-처리하여 다른 전구체로서 GO 나노시트의 수성 콜로이드 현탁액을 제조하였다. 강력한 교반 하에서 순수 리튬 티타네이트 결정과 혼합된 GO 나노시트의 콜로이드 현탁액을 120℃에서 수열 처리하여 $Li_4Ti_5O_{12}$ -RGO의 나노복합체를 합성하였다. 3 시간 동안 반응시킨 후, 분말 형태의 침전물을 증류수로 세척한 후 건조시켰다. 결과적으로 생

성된 상층 용액은 투명하며, 이는 RGO 나노시트 모두가 나노복합체 침전물로 병합되었음을 시사하는 것이다.

[0036] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -RGO 나노복합체의 물리화학적 특성 및 결정 구조에서의 RGO 함량의 효과를 조사하기 위해, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에 대해 다양한 중량%의 RGO(0.5 중량%, 1 중량%, 5 중량% 및 10 중량%)(각각 GLT1, GLT2, GLT3, 및 GLT4로 명명함)를 적용시켰다. 상기 리튬 티타늄 옥사이드의 중량에 대하여 각각 0.1 중량%, 0.5 중량%, 1 중량%, 5 중량% 및 10 중량%의 상기 그래파이트 옥사이드를 용매(물:에탄올=2:1)에 1 시간 동안 분산시킨 후 상기 리튬 티타늄 옥사이드 0.2 g을 첨가하였다. 그런 다음, 2 시간 동안 상온에서 교반시킨 후 수열반응기에 넣고 120℃에서 3 시간 동안 수열반응시켰다. 그런 다음, 원심분리기를 이용해 10,000 rpm에서 세척한 후 180℃ 진공 오븐에서 하루 정도 건조시켜, 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 수득하였다.

[0037] <실시예 2> 전지의 제조

[0038] 상기 실시예 1에서 수득한 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체, Super P, 및 PVDF를 80:10:10 (중량%)의 비율로 모르타르로 혼합한 후, N-메틸피롤리돈 용액으로 슬러리를 만들어 18 μm 의 구리 호일에 닥터 블레이드(doctor blade) 방법을 이용하여 25 μm 의 두께로 코팅시켰다. 80℃ 오븐에서 건조시킨 후 전극 재료와 구리 호일을 두 번 압착시켜 2016 타입의 코인 셀을 제작하였다. 제작 후 하루 동안 안정화시킨 후 셀을 테스트하였다.

[0039] <실험예 1> 특성분석

[0040] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 및 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -RGO 나노복합체의 결정 구조 및 결정 모폴로지를 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction; XRD) 및 전계 방사-주사 전자 현미경(field emission-scanning electron microscopy; FE-SEM) 분석을 각각 실시하여 조사하였다. 나노복합체의 원소 분포 및 화학 조성을 에너지 분산 스펙트로메트리(energy dispersive spectrometry; EDS), 원소 맵핑(elemental mapping) 및 유도 커플 스펙트로메트리(inductively coupled spectrometry; ICP) 분석으로 조사하였다. 열중량 분석(thermogravimetric analysis; TGA)을 수득한 나노복합체의 열적 거동 및 RGO 함량을 측정하기 위해 실시하였다. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -RGO 나노복합체의 결정 형태 및 국소 결정 구조를 고분해능 투과전자현미경(high resolution-transmission electron microscopy; HR-TEM) 및 선택 영역 전자 회절(selected area electron diffraction; SAED) 분석으로 각각 분석하였다. 마이크로-라만(Micro-Raman) 및 푸리에 변환-적외선(Fourier transformed-infrared; FT-IR) 분광분석을 실시하여 RGO 및 금속 옥사이드의 화학 결합 성질을 조사하였다. 마이크로-라만 스펙트럼은 여기 소스로서 514.5 nm의 Ar 레이저를 사용하는 JY LabRam HR 분광기를 사용하여 수집하였다.

[0041] <실험예 2> 전기화학적 측정

[0042] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -RGO 나노복합체의 전극 기능성을 정전류 충전-방전 사이클(galvanostatic charge-discharge cycles)을 측정하여 조사하였다. 전기화학적 사이클링 테스트를 드라이-박스 내에서 조립한, EC:DEC (50:50 v/v)/활성물질 내의 Li/1M LiPF_6 의 셀을 가지고 실시하였다. 실시예 2에서와 같이 복합체 캐소드를 Super P (10%) 및 PVDF (10%)와 활성물질(80%)을 완전히 혼합하여 제조하였다. 모든 실험을 여러 전류 밀도를 갖는 1.0 V 내지 2.5 V의 전압 범위에서 WonA Tech multichannel 정전압/퍼텐쇼스탯(galvanostat/potentiostat)을 갖는 정전압 모드에서 실시하였다.

[0043] 결과

[0044] 분말 XRD 분석

[0045] 도 1은 순수 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 미세결정과 비교한, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -RGO 나노복합체의 분말 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 미세결정질 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 물질은 어떠한 불순물 피크도 없는 ~8.36 Å의 격자 파라미터 a 를 갖는 입방 스피넬 구조의 잘-발달된 XRD 패턴을 보이며, 이는 단일상 물질의 형성을 나타내는 것이다. RGO와의 복합체 형성 이후에, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 상의 브래그 반사(Bragg reflections) 모두가 불활성이며 불순물 피크는 나타나지 않았다. 병합되는 RGO의 양이 증가함에 따라, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 상의 강도가 더 강해졌으며, 이는 RGO와의 복합체 형성에 따라 리튬 티타

네이트의 결정성이 증가된 것을 입증하는 것이다. 이는 RGO 나노시트의 표면 상에서 유사한 결정 배열을 갖는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 미세결정의 잘-배치된 정렬에 의해 이해될 수 있으며, 이는 X-선 회절의 강화를 이끌어낸다.

[0046] **FE-SEM/원소 맵핑 및 HR-TEM 분석**

[0047] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -RGO 나노복합체의 FE-SEM 이미지를 순수 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 및 RGO 나노시트의 FE-SEM 이미지와 함께 도 2에 도시하였다. 순수 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에 대하여 수백 나노미터의 평균 크기를 갖는 불규칙한 다각형 결정 형태가 나타났다 (도 2a). 리튬 티타네이트/그래핀의 혼합 비율에 관계없이, 본원의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -RGO 나노복합체는 RGO 나노시트의 표면 상에 고정된 미세결정질 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자로 구성된 유사한 모폴로지를 보인다. 이러한 결과는 RGO 나노시트와 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 미세결정의 밀접한 결합을 입증하는 유력한 증거이다. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /RGO의 혼합율이 증가할수록, 더 많은 수의 리튬 티타네이트 결정이 RGO 나노시트 상에 부착되었다.

[0048] RGO 2D 나노시트의 표면 상의 미세결정질 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자의 안정화를 HR-TEM 분석으로 교차-확인하였다. 도 3에 도시된 바와 같이, 다각형 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자가 RGO 나노시트의 평평한 표면 상에 고정되어 있다. RGO 나노시트 상에 고정된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자를 입방 스피넬 구조의 통상적인 SAED 패턴으로 나타냈으며, 이는 복합체 형성 후에 원래의 스피넬 구조가 유지됨을 분명히 나타내는 것이다.

[0049] 본원의 나노복합체의 리튬 티타네이트 및 RGO의 공간 분포를 EDS/원소 맵핑 분석으로 분석하였다. 도 4에 도시된 바와 같이, 모든 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -RGO 나노복합체는 티타늄, 산소 및 탄소 원소에 해당하는 분명한 EDS 시그널을 보였으며, 이는 리튬 티타네이트 옥사이드 및 RGO층 사이의 복합체 형성을 확인해주는 것이다. 티타늄, 산소 및 탄소 원소 모두는 시료의 전체 부분에 균질하게 분포되어 있으며, 이는 리튬 티타네이트 및 RGO 나노시트 사이의 균질한 혼성을 확인해주는 것이다.

[0050] **원소 분석, TGA, 및 N_2 흡착-탈착 등온선 분석(Adsorption-Desorption Isotherm Analysis)**

[0051] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -RGO 나노복합체의 양이온성 조성을 ICP 분석으로 측정하였다. 본원의 나노복합체의 Li/Ti 비율은 본원의 나노복합체 모두에 대하여 ~0.8로 평가되었으며, 이는 RGO 나노시트와의 혼성화 후에 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 상의 유지를 확인해주는 것이다.

[0052] 나노복합체 내의 탄소 및 물의 함량을 TGA 결과로 평가하였다. 도 5는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -RGO 나노복합체의 TGA 곡선을 나타낸 것이다. 본원의 모든 나노복합체는 200°C 이하에서 1% 미만의 아주 소량의 질량 손실만을 나타냈으며, 이는 결정 격자에서 물 분자의 손실을 시사하는 것이다. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -RGO 나노복합체 모두에 있어서 탄소중의 제거에 해당하는 상당량의 질량 손실은 일반적으로 200°C 내지 500°C의 온도 범위에서 관찰되었다. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /RGO의 혼합 비율이 감소할수록, 이러한 질량 손실이 많아지며, 이는 나노복합체 격자 내로의 좀더 많은 RGO의 혼입을 분명히 보여주는 것이다. 질량 손실의 정도로부터, 나노복합체 내의 RGO 성분의 질량 백분율을 각각 GLT1에 대하여 7%, GLT2에 대하여 9%, GLT3에 대하여 7%, GLT4에 대하여 9%, 및 GLT5에 대하여 11%로 계산하였다.

[0053] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -RGO 나노복합체의 다공성 및 표면적을 N_2 흡착-탈착 등고선 분석으로 평가하였다. 나노복합체에 대하여 어떠한 유의할만한 이력현상 없이 질소의 약한 흡착만이 관찰되었으며, 이는 이 물질이 무시할만한 다공성을 갖고 있음을 시사하는 것이다. BET 방정식에 의한 피팅 분석(fitting analysis)에 의하면, 본원의 나노복합체는 5 m g^{-1} 미만의 매우 적은 표면적을 갖고 있으며, 이는 이 물질의 비다공성 구조를 확인해주는 것이다. 관찰된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -RGO 나노복합체의 매우 적은 표면적은, 확장된 표면적을 갖는 다공성 구조를 형성하기에는 너무 큰 리튬 티타네이트의 마이크로미터-수준의 결정 크기에 의한 것이다.

[0054] **마이크로-라만 및 FT-IR 분광분석**

[0055] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -RGO 나노복합체의 격자 진동 및 화학 결합 특성을 마이크로-라만 및 FT-IR 분광분석으로 조사하였다.

Li₄Ti₅O₁₂-RGO 나노복합체의 마이크로-라만 스펙트럼을 RGO 및 그래파이트 옥사이드와 비교하여 도 3의 왼쪽 패널에 나타냈다. 본원의 모든 Li₄Ti₅O₁₂-RGO 나노복합체는, 각각 A_{1g} 대칭의 κ 포인트 포논(phonons) 및 E_{2g} 대칭의 제로 센터 포논에 해당하는, $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 및 $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 에서 두 개의 강한 피크를 나타냈다. 낮은 에너지에서 D 밴드가 장애(disorder)의 존재 시에만 광학적으로 활성화되기 때문에, D/G/ 피크의 강도 비율이 탄소종의 장애를 반영한다. Li₄Ti₅O₁₂-RGO 나노복합체 및 RGO 나노시트에 대한 상대 강도의 주목할 만한 차이는 나타나지 않았으며, 이는 Li₄Ti₅O₁₂와의 복합체 형성 후에 RGO 나노시트가 유지되고 있음을 분명히 나타내는 것이다. RGO/Li₄Ti₅O₁₂ 비율이 증가함에 따라, D 및 G 피크 둘 다 좀더 강해지며, 이는 Li₄Ti₅O₁₂-RGO 나노복합체에서의 RGO 함량의 증가를 확인해주는 것이다. D 및 G 밴드 이외에, 상기 두 주요 피크의 더 낮은 에너지쪽에 D' 및 G'이라고 명명된 두 위성 피크(satellite peaks)가 있었다. 이러한 특성들은 리튬 티타네이트 및 RGO 사이의 화학 작용에 의해 발생하는 (sp² 탄소-탄소) 결합의 약화에 의한 것으로 여겨진다. 이는, D 및 G 피크의 진동 에너지의 감소에 의해 야기되는, 본원의 나노복합체에서의 (금속-산소-탄소) 결합의 형성이 탄소-탄소의 경쟁 결합(competiting bond)을 약화시키는 것이다. 그러므로, 두 숄더 라만 피크(shoulder Raman peaks) D' 및 G'의 발견은 Li₄Ti₅O₁₂ 입자 및 RGO 나노시트 사이의 화학 결합의 형성에 대한 분광학적 증거를 제공하는 것이다.

[0056] 탄소-탄소 결합의 진동에 해당하는 라만 피크와 반대로, 금속 산화물 격자의 격자 진동은 900 cm^{-1} 미만의 낮은 파수(wavenumber) 영역에서 라만 특성을 부여한다. 이러한 낮은 파수 영역에서, 강한 세 포논 라인이 ~ 230 , 450 , 및 $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었으며, 이들은 스피넬 리튬 티타네이트 격자에서 티타늄 및 산소 이온의 진동에 의한 것이다. 이러한 관찰된 스펙트럼 특성은 스피넬-구조의 Li₄Ti₅O₁₂ 상의 지문(fingerprints)이다. RGO 나노시트의 증가는 금속 옥사이드 격자의 라만 스펙트럼 특성에 거의 영향을 주지 않으며, 이는 RGO 나노시트와의 혼성화 후에 스피넬 리튬 티타네이트 격자의 유지를 시사하는 것이다.

[0057] 도 6의 오른쪽 패널은 그래파이트 옥사이드, RGO 및 Li₄Ti₅O₁₂-RGO의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 900 cm^{-1} 내지 1800 cm^{-1} 의 파수 영역에서의 (탄소-산소) 결합에 해당하는 강한 IR 밴드를 보이는 GO와는 반대로, 나노복합체의 스펙트럼에서 RGO와 유사하게 약화 특성만을 나타내고 있으며, 이는 수열 처리 동안 GO의 산화된 기능기의 감소를 나타내는 것이다. 이러한 IR 밴드의 강도에서는 주목할 만한 변화가 없었으며, 이는 본원의 나노복합체 모두에서 환원된 기능기의 존재를 확인해주는 것이다. 낮은 파수 영역에서, 스피넬 리튬 티타네이트의 통상적인 특징인 두 개의 명확한 밴드가 나타났다. 이러한 발견은 복합체 형성에 따른 Li₄Ti₅O₁₂ 격자의 유지에 대한 중요한 증거를 제공한다.

[0058] 전기화학적 측정

[0059] 벌크 리튬 티타네이트의 전기화학적 특성에서 RGO와의 복합체 형성으로 인한 영향을 조사하기 위해 리튬 이차 전지에서의 음극으로서 Li₄Ti₅O₁₂-RGO 나노복합체 및 순수 Li₄Ti₅O₁₂를 테스트하였다. 도 7에 도시된 바와 같이, 본원의 Li₄Ti₅O₁₂-RGO 나노복합체는 순수 리튬 티타네이트상과 유사하게, 1.55 V에서 평평한 정체 상태를 갖는 160 mAhg⁻¹ 초과와 더 커진 초기 방전 용량(discharge capacity)을 부여한다. 이러한 관찰은 Li₄Ti₅O₁₂-RGO 나노복합체의 전기화학적 활성이 복합된 Li₄Ti₅O₁₂ 상으로부터 유래한 것임을 나타내는 것이다. RGO/Li₄Ti₅O₁₂의 적용된 비율 모두에서, RGO와의 복합체 형성이 리튬 티타네이트 상의 방전 용량을 증가시켰으며, 이는 금속 산화물의 전극 성능을 향상시키는데 RGO 결합이 유용함을 시사하는 것이다. 실시예 1의 나노복합체 중에서, 5 중량% RGO 나노시트를 갖는 GLT3 나노복합체 185 mAhg⁻¹의 가장 큰 방전 용량이 나타났다. 5 중량%보다 더 많은 RGO 함량은 방전 용량을 약간 감소시키며, 이는 리튬 티타네이트의 전극 활성을 개선시키기 위한 RGO의 최적 혼합 비율이 존재함을 강하게 시사하는 것이다.

[0060] 도 8에 도시된 바와 같이, 모든 Li₄Ti₅O₁₂-RGO 나노복합체는 50회의 사이클까지 주목할만한 용량 손실을 나타내지 않았으며, 이는 상기 나노복합체의 높은 전기화학적 안정성을 입증하는 것이다. 전체 사이클에서, RGO-함유 나노복합체는 순수 Li₄Ti₅O₁₂ 물질보다 더 전기화학적으로 활성을 나타낸다. RGO와의 이러한 복합체 형성의 유효

한 효과는 더 높은 전류 밀도를 갖는 사이클링 데이터에서 좀더 명백하게 드러난다. 이러한 발견은, 고전도성 RGO 나노시트의 혼입이 RGO종과의 결합에 따라 관찰된 방전 용량의 개선의 주요 원인임을 명백하게 입증한다. 전기 전도성의 증가 이외에, 리튬 티타네이트의 결정성의 증가 역시 RGO와의 복합체 형성에 따른 전극 성능의 개선에 영향을 미친다. 반대로, 복합체 형성이 리튬 티타네이트의 표면적을 증가시키지 않으므로, 표면적의 증가는 방전 용량의 증가에 영향을 주지 않는다.

[0061] 상기 실험들에 의한 발견은, 작동 전위(operation potential)의 큰 방전 용량 및 평탄도에 의하여, 본원의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -RGO 나노복합체가 전극 재료로서 매우 유망함을 명백히 하는 것이다. RGO 콜로이드 나노시트와의 수열-보조 결합이 고전류 밀도의 조건 하에서 특히, 무기 고체의 전극 성능을 개선시키는데 매우 효과적이다.

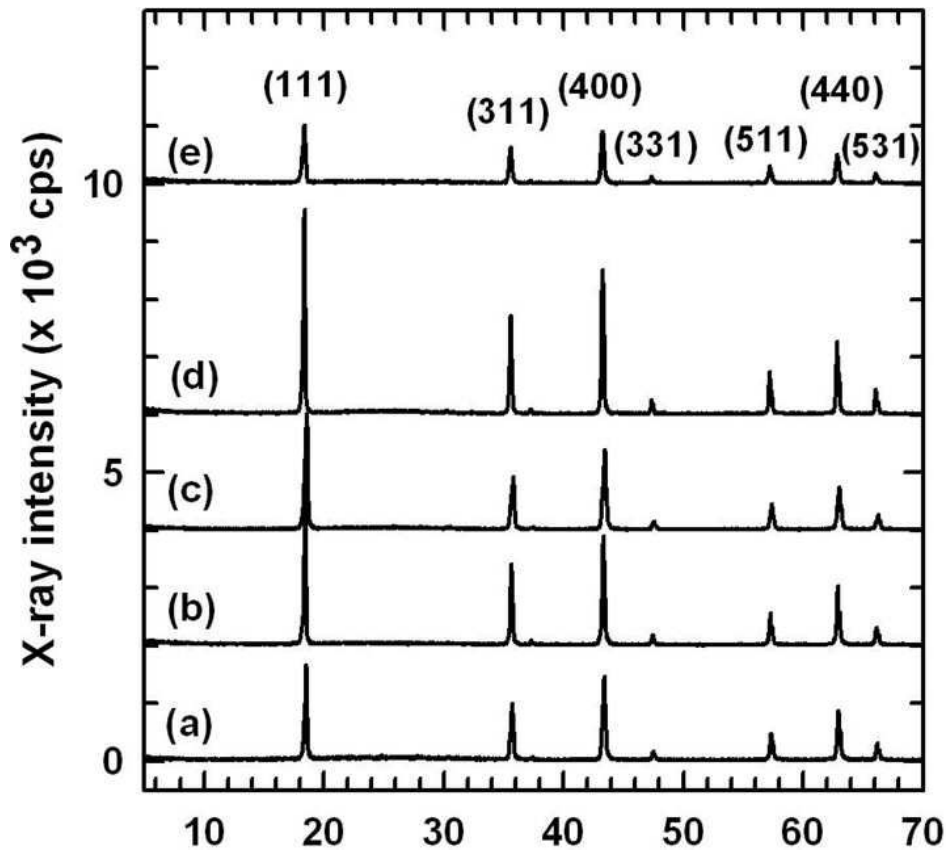
[0062] 상기 실시예 및 실험예에서 볼 수 있는 바와 같이, 수열합성을 통해서 성공적으로 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체를 합성할 수 있었으며, 상기 리튬 티타늄 옥사이드-그래핀 복합체의 전기전도도가 향상되고 전기화학적 특성 평가시 충방전 용량이 향상되고 높은 전류 밀도에서 사이클 안정성이 우수함을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 본원은 고온에서 열처리하는 전극물질과 그래핀 복합체를 만드는 쉽고 효과적인 방법을 제공할 수 있다.

[0063] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

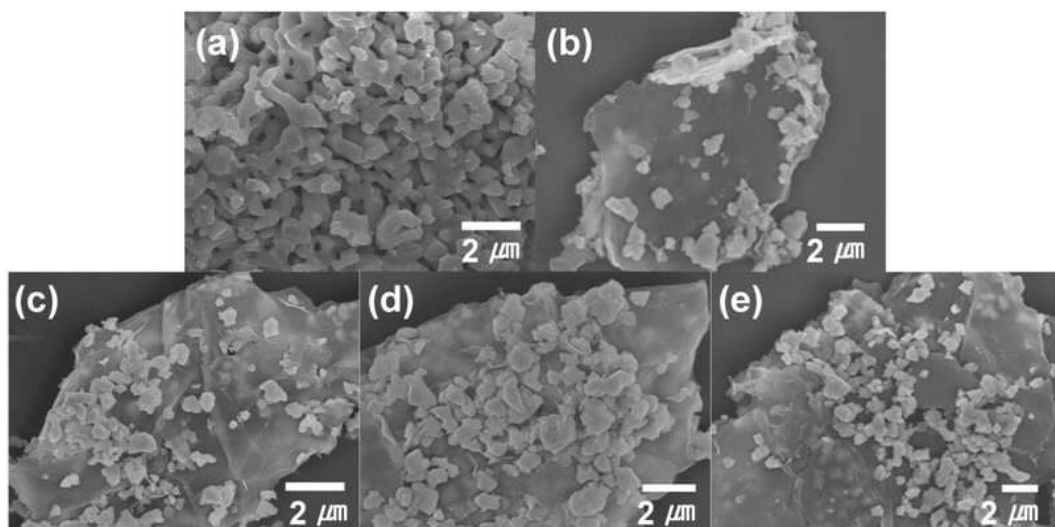
[0064] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

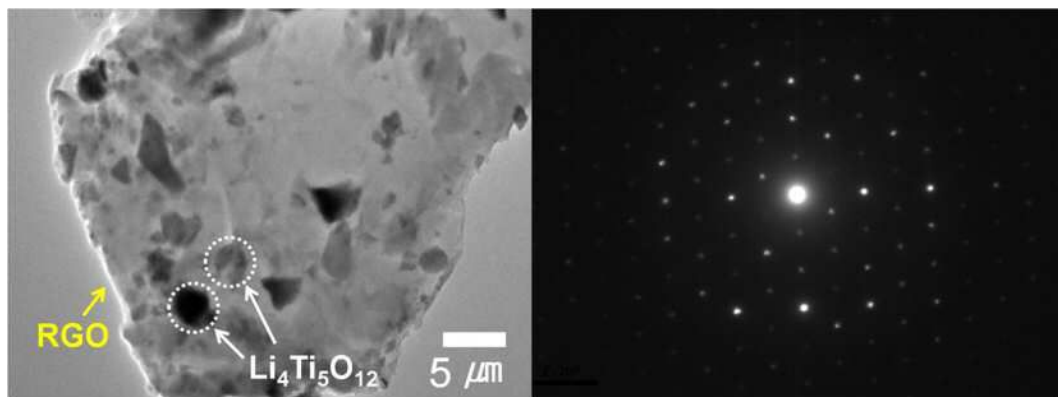
도면1



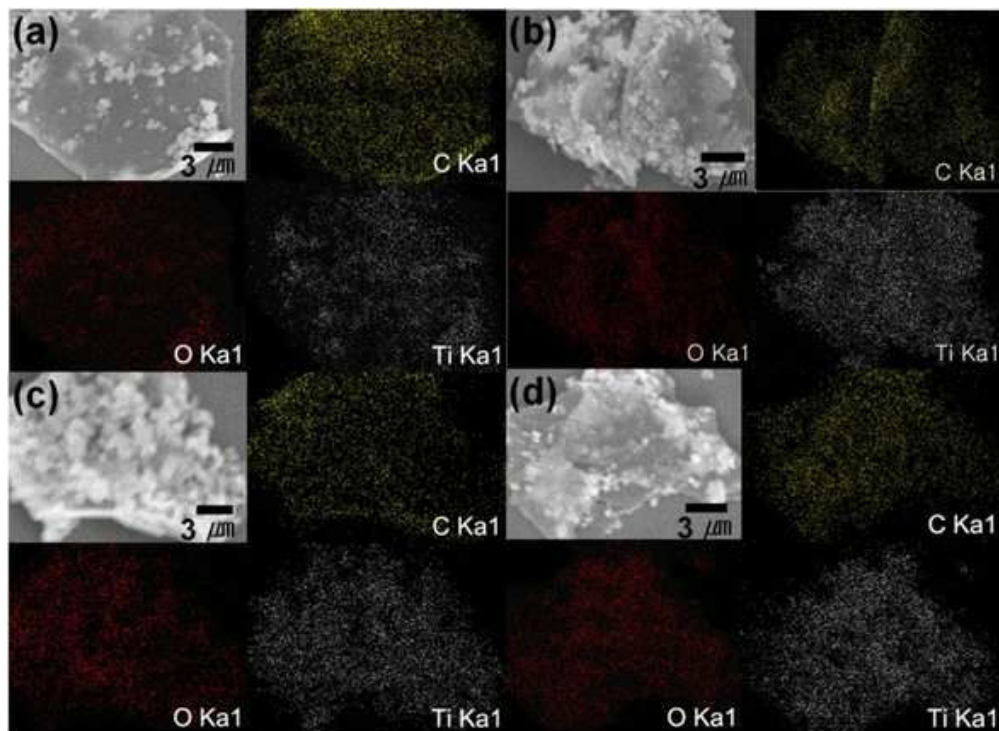
도면2



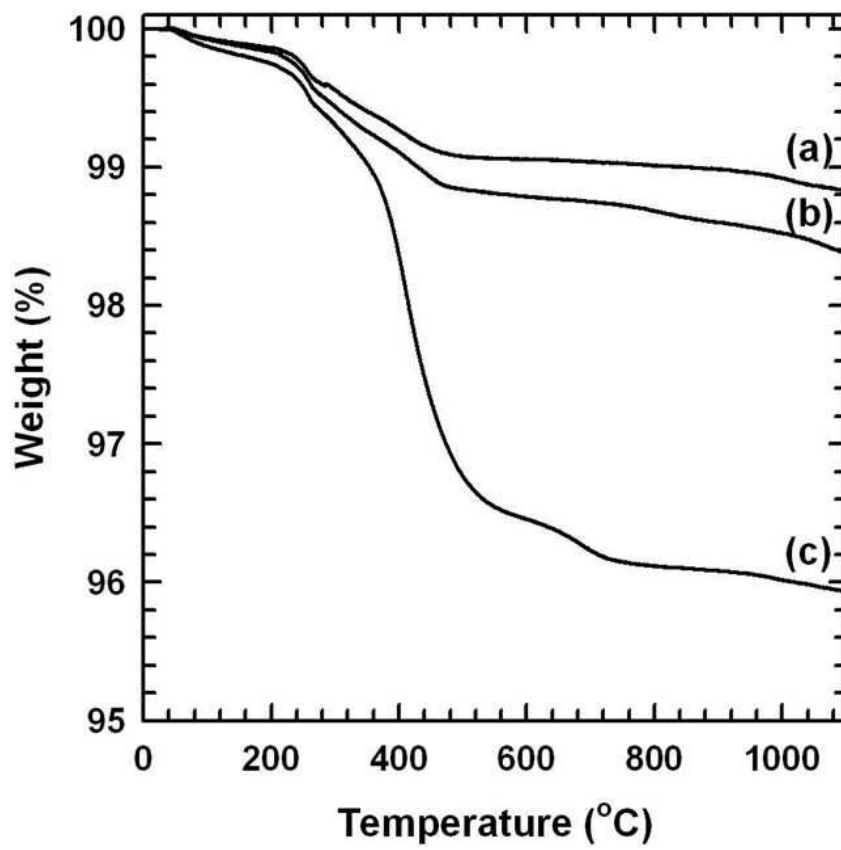
도면3



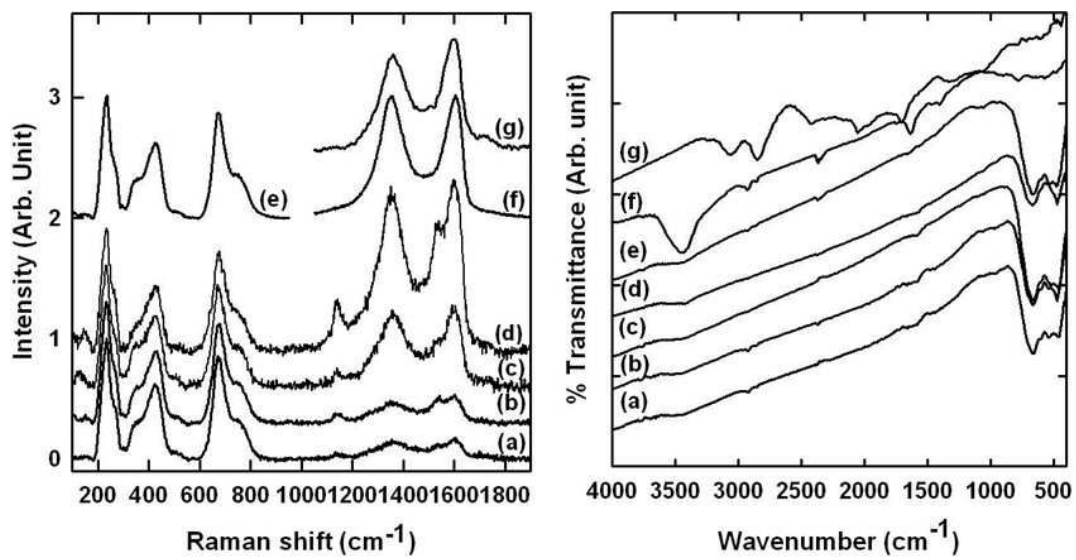
도면4



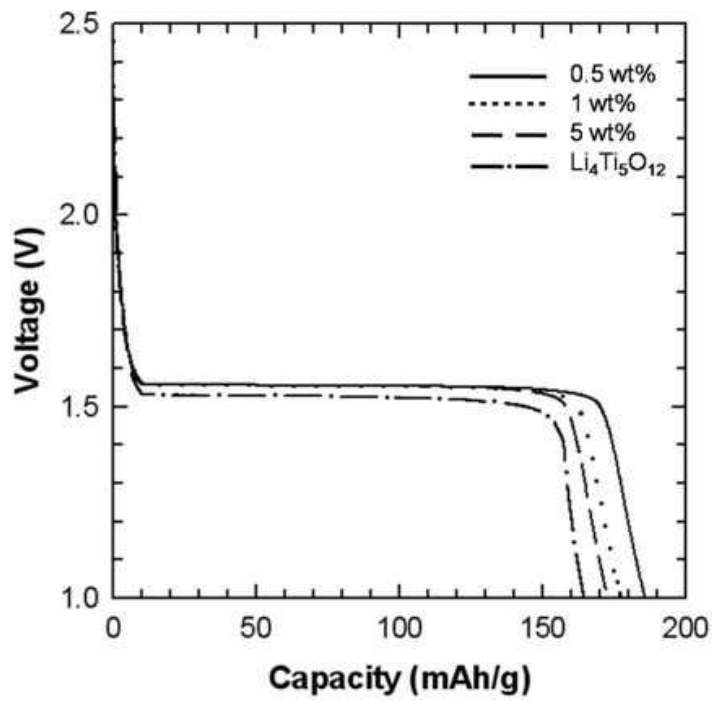
도면5



도면6



도면7



도면8

