



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0000022  
(43) 공개일자 2024년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01G 23/047 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)  
H01M 4/13 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
C01G 23/047 (2013.01)  
G01N 27/12 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2022-0076167  
(22) 출원일자 2022년06월22일  
심사청구일자 2022년06월22일

(71) 출원인  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)  
엠케이칼 주식회사  
충청북도 음성군 원남면 원남산단로 261  
(72) 발명자  
최수라  
대전광역시 유성구 전민로46번길 38, 303호  
변영훈  
충청북도 증평군 증평읍 삼일로6길 4 H-city, 101동 402호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
노경규

전체 청구항 수 : 총 11 항

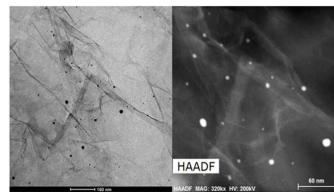
(54) 발명의 명칭 금이 장식된 이산화티타늄 나노시트 및 이의 용도

(57) 요약

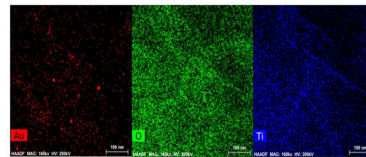
본 발명은 Au가 장식된(decorated)  $TiO_{2-x}$  나노시트, 이의 합성 방법 및 이의 용도에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 Au가 장식된  $TiO_{2-x}$  단층 나노시트,  $TiO_{2-x}$  나노시트와 Au 나노입자를 혼합하여 장식(decoration) 공정을 통한 합성 방법, 및 상기 Au가 장식된  $TiO_{2-x}$  단층 나노시트를 무음극 배터리 또는 가스 센서 소재로 활용하는 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 Au가 장식된  $TiO_{2-x}$  단층 나노시트는 리튬 이온 이동 기능층으로 효율이 우수하고,  $NH_3$ ,  $H_2S$ , 아세톤 및 에탄올에 대한 감지 능력이 우수하여 무음극 배터리 소재 또는 가스 센서 소재로서 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도4

1) Hydrothermal synthesis\_70°C\_4hr

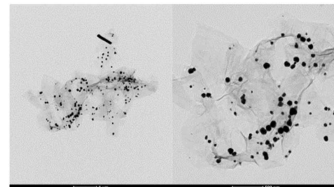


- TEM image -



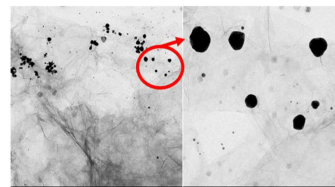
- TEM EDS -

2) Microwave process\_1000W\_2min



- TEM image -

3) Sonication 30 min



- TEM image -

(52) CPC특허분류

**H01M 4/13** (2013.01)

*C01P 2004/24* (2013.01)

*H01M 2004/027* (2013.01)

(72) 발명자

**황정윤**

서울특별시 서대문구 연희동 연희궁빌딩 205-1호

**이예린**

인천광역시 미추홀구 낙섬동로 9 금호아파트 1동  
101호

---

**이규형**

서울특별시 서초구 동작대로 108, 1505호

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

Au 입자가 장식된(decorated)  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 나노시트.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 나노시트는 단층(monolayer)인 것을 특징으로 하는,

Au 입자가 장식된(decorated)  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 나노시트.

#### 청구항 3

i)  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 나노시트를 합성하는 단계; 및

ii) 상기  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트, 증류수 및 Au 나노 입자를 포함하는 용액을 혼합한 후, 수열합성법, 마이크로파 처리법 및 초음파 처리법 중 어느 한 방법을 통해 상기  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트에 Au 나노 입자를 장식(decorating)하는 단계;를 포함하는,

Au 입자가 장식된(decorated)  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 단계 i)에서  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트의 합성은

a) 원료물질  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  및  $\text{MoO}_3$ 를 혼합한 후 노(furnace)에서 열처리하여 모상 단결정을 합성하는 단계;

b) 상기 모상 단결정에 산처리 공정을 통해 층상 구조체를 합성하는 단계;

c) 상기 층상 구조체에 유기물 삽입 공정을 통해 층간에 유기물이 삽입된 층상 구조체를 합성하는 단계; 및

d) 상기 유기물이 삽입된 층상 구조체에 박리 공정을 통해  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트를 합성하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는,

Au 입자가 장식된(decorated)  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,

상기 단계 ii)에서  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트, 증류수 및 Au 나노 입자를 포함하는 용액은 3 ~ 5 : 30 ~ 50 : 1의 부피 비율로 혼합하는 것을 특징으로 하는,

Au 입자가 장식된(decorated)  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 6

제3항에 있어서,

상기 단계 ii)에서 수열합성법은 온도 70 ~ 100℃에서 4 ~ 10시간 동안 진행하고, 마이크로웨이브 처리법은 전력 700~1000W에서 30 ~ 120초 동안 진행하며, 초음파 처리법은 고주파(High wave)에서 30분 ~ 1시간 동안 진행하는 것을 특징으로 하는,

Au 입자가 장식된(decorated)  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 7

제3항에 있어서,

상기 단계 ii) 이후 증류수 또는 에탄올로 4 ~ 10회 세척한 후 동결건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,

Au 입자가 장식된(decorated)  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항의 Au 입자가 장식된(decorated)  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 나노시트를 포함하는 무음극 배터리.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 나노시트는 리튬 이온 이동 기능층 소재로 사용되는 것을 특징으로 하는 무음극 배터리.

#### 청구항 10

제1항 또는 제2항의 Au 입자가 장식된(decorated)  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 나노시트를 포함하는 가스 센서.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 가스 센서는  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , 아세톤 및 에탄올 중 어느 하나 또는 둘 이상을 감지하는 것을 특징으로 하는 가스 센서.

### 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명은 Au가 장식된(decorated)  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트, 이의 합성 방법 및 상기 나노시트를 무음극 배터리 또는 가스 센서 소재로의 용도에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0001]

- [0003] 무음극 배터리(Anodeless battery)는 음극에 리튬이 없는 기재만을 사용하거나 극소량의 리튬만을 적용하는 차세대 배터리를 말한다. 애노드-프리(anode-free) 또는 애노드레스(Anodeless)라고도 한다. 음극재는 배터리 충전 속도와 수명에 영향을 준다. 음극재를 없애거나 줄이면 그만큼 배터리 에너지 밀도가 높아지고 수명도 길어진다. 현재 널리 사용하고 있는 흑연 음극재는 배터리는 성능을 끌어올리는 데 한계에 도달해 다른 물질로 대체하는 연구가 활발히 진행 중이다.
- [0004] 예를 들면, 삼성전자 종합기술원은 리튬금속 음극재 대신 음극에 5마이크로미터 두께의 은-탄소 나노입자 복합층을 적용하여 충전시 음극 표면에 리튬 메탈 형태로 음극재가 생겼다가 방전시 없어지는 석출형 리튬 음극 기술을 적용한 배터리 구조를 개발하였다. 또한, 카이스트는 음극 활물질을 저장하는 구리 집전체를 사용하여 집전체는 전지 내 활물질에서 전기화학 반응이 일어나도록 전자를 외부에서 전달하거나 활물질에서 전자를 받아 외부로 흘려보내는 통로 역할을 함으로써, 음극재가 따로 없어도 리튬이온 배터리가 구현되는 구조를 개발하였다.
- [0005] 하지만 아직은 음극재를 없애거나 최소화했을 때 배터리가 구동하는지 구조적인 설계를 해보는 수준에 머물러 있으며 상용화까지는 성능을 현저히 개선하는 기술이 필요하다.
- [0006] 따라서, 이러한 문제점들을 극복할 수 있는 리튬 이온 이동 효율이 우수한 소재의 개발이 요구되고 있다.
- [0008] 가스 센서(Gas sensor)는 인체에 유해한 가스를 조기에 감지하여 위험요소를 조기에 차단하여 수요가 급증하는 추세이다. 이에 따라, 외부환경에서 인체에 유해한 가스를 감지하거나 공기의 질을 측정하고, 인체의 날숨(exhaled breath)속의 미량의 생체지표(biomarker) 가스를 실시간으로 감지하여 특정 질병을 모니터링하는 가스 센서 기술 등이 큰 관심을 받고 있다. 대표적인 생체지표 가스로는, 예컨대, 아세톤( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), 톨루엔( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ), 암모니아( $\text{NH}_3$ ), 황화수소( $\text{H}_2\text{S}$ ) 등이 있다. 이러한 생체지표 가스를 감지하는 조기 모니터링이 가능한 헬스케어용 가스센서를 제조하기 위해서는, 낮은 가스 농도에서도 고감도, 고선택성 및 고속의 반응성을 갖는 가스센서가 요구된다.
- [0009] 이러한 가스를 감지하는 기술로써, 금속산화물 반도체 기반 가스센서(semiconducting metal oxide based gas sensor)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 금속산화물 반도체 기반 가스센서는 금속산화물 반도체 감지 소재 표면에서 특정 가스 분자가 흡착 및 탈착하는 표면 화학반응(surface adsorption-desorption chemical reactions)에 의해 야기되는 저항 변화비( $R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$ )를 측정하는 원리를 이용하기 때문에 비교적 저렴한 가격으로 간단한 센서 어레이화가 용이하고, 초소형화가 가능하며, 휴대성 및 실시간 측정이 가능하다는 점에 있어서 장점이 있다.
- [0010] 그러나, 생체지표 가스를 진단하는 조기 모니터링 헬스케어용 가스센서로 활용되기 위해서는 낮은 가스 농도에서도 고감도, 고선택성 및 고속 반응의 센서 성능이 요구된다. 기존의 금속산화물 반도체 가스센서는 가스에 반응하는 반응시간(response time)과 초기 저항값으로 회복하는데 걸리는 회복시간(recovery time)이 수십 초 - 수 분 이상으로 길고, 주변의 습도, 기압, 온도에 따라 센서의 성능이 급격히 변화한다는 단점이 있다. 또한, 기존의 금속산화물 반도체 기반의 가스센서는 특정 타겟 가스에만 반응하는 선택성이 떨어지고, ppb 수준의 가스 감지 능력(즉 감지 한계(limit of detection)) 성능이 매우 떨어진다.
- [0011] 따라서, 이러한 문제점들을 극복할 수 있는 극미량의 가스들을 초고감도 및 고선택성을 가지고 감지해낼 수 있도록 하는 가스센서용 감지 소재의 개발이 요구되고 있다.
- [0013] 이에, 본 발명자들은 무음극 배터리 소재 및 가스 센서 소재로서 활용될 수 있는 새로운 소재를 개발하던 중,  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트에 Au 나노 입자를 장식(decorating)시켜 제조된 Au decorated  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트가 리튬 이온 이동 기능층으로 효율이 우수하고,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , 아세톤 및 에탄올에 대한 감지 능력이 우수함을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

## 특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 한국특허공개번호 제10-2019-0083877호  
(특허문헌 0002) 한국특허공개번호 제10-2021-0071249호  
(특허문헌 0003) 한국특허공개번호 제10-2022-0048652호  
(특허문헌 0004) 한국특허등록번호 제10-1691815호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0016] 본 발명의 목적은 Au가 장식된(decorated)  $TiO_{2-x}$  나노시트 및 이의 합성 방법을 제공하는 것이다.  
[0017] 본 발명의 또다른 목적은 Au가 장식된(decorated)  $TiO_{2-x}$  나노시트를 포함하는 무음극 배터리를 제공하는 것이다.  
[0018] 본 발명의 다른 목적은 Au가 장식된(decorated)  $TiO_{2-x}$  나노시트를 포함하는 가스 센서를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0020] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 Au 입자가 장식된(decorated)  $TiO_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 나노시트를 제공한다.  
[0021] 또한, 본 발명은  
[0022] i)  $TiO_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 나노시트를 합성하는 단계; 및  
[0023] ii) 상기  $TiO_{2-x}$  나노시트, 증류수 및 Au 나노 입자를 포함하는 용액을 혼합한 후, 수열합성법, 마이크로파 처리법 및 초음파 처리법 중 어느 한 방법을 통해 상기  $TiO_{2-x}$  나노시트에 Au 나노 입자를 장식(decorating)하는 단계;를 포함하는,  
[0024] Au 입자가 장식된(decorated)  $TiO_{2-x}$  나노시트의 제조방법을 제공한다.  
[0025] 또한, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 Au 입자가 장식된(decorated)  $TiO_{2-x}$  나노시트를 포함하는 무음극 배터리를 제공한다.  
[0026] 아울러, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 Au 입자가 장식된(decorated)  $TiO_{2-x}$  나노시트를 포함하는 가스 센서를 제공한다.

## 발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따른 Au decorated  $TiO_{2-x}$  나노시트는 무음극 배터리에서 리튬 이온 이동 기능층 소재로서 효율이 우수하고, 가스 센서에서  $NH_3$ ,  $H_2S$ , 아세톤 및 에탄올에 대한 감지 능력이 우수함을 확인함으로써, 무음극 배터리 및 가스 센서 소재로서 유용하게 사용될 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은  $TiO_{2-x}$  나노시트를 합성하는 과정을 보여주는 그림이다.

도 2는  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트를 합성하는 과정에서 KTLO 단결정, 산처리 후 층상 구조체 및 유기물 삽입 후 합성된 나노시트의 구조를 보여주는 XRD(X-ray diffraction), SEM(Scanning Electron Microscope) 및 TEM(Transmission Electron Microscope) 분석 결과 그림이다.

도 3은  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트의 두께를 측정한 결과를 보여주는 AFM(Atomic Force Microscope) 분석 결과 그림이다.

도 4는 Au decorated  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트에 대해 장식(decoration) 방법에 따른 합성 결과를 보여주는 TEM(Transmission Electron Microscope) 분석 결과 그림이다.

도 5는  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트(bare) 및 Au decorated  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트(After hydrothermal)의 강도 비교를 보여주는 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과 그림이다.

도 6은 Au decorated  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트를 Li ion 이동 기능층 소재를 활용한 Coin cell의 구조를 보여주는 그림이다.

도 7은 Au decorated  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트를 Li ion 이동 기능층 소재를 활용한 Coin cell test에서 효율을 분석한 결과를 보여주는 그림이다.

도 8은 Au decorated  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트를 Li ion 이동 기능층 소재를 활용한 Coin cell test에서 장기적 사이클에서 효율을 분석한 결과를 보여주는 그림이다.

도 9는 Au decorated  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트를 Li ion 이동 기능층 소재를 활용한 Full cell 제작 과정에서의 전착 구조를 보여주는 그림이다.

도 10은 Au decorated  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트를 Li ion 이동 기능층 소재를 활용한 Full cell의 구조를 보여주는 그림이다.

도 11은 Au decorated  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트를 Li ion 이동 기능층 소재를 활용한 Full cell test에서 효율을 분석한 결과를 보여주는 그림이다.

도 12는 Au decorated  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트의 시간별  $\text{NH}_3$  검출 효과를 분석한 결과를 보여주는 그림이다.

도 13은 Au decorated  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트의 농도별  $\text{NH}_3$  검출 효과를 분석한 결과를 보여주는 그림이다.

도 14는 Au decorated  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트의 온도별  $\text{NH}_3$  검출 효과를 분석한 결과를 보여주는 그림이다.

도 15는 Au decorated  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트의 RH%별  $\text{NH}_3$  검출 효과를 분석한 결과를 보여주는 그림이다.

도 16은 Au decorated  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트의  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ , Acetone 및 Ethanol에 대한 검출 효과를 분석한 결과를 보여주는 그림이다.

도 17은  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트(bare) 및 Au decorated  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트의 온도별  $\text{NH}_3$  검출 효과를 비교하여 나타낸 그림이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 상세한 설명은 생략할 수 있다. 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적 의미로 한정되어 해석되지 아니하며, 본 발명의 기술적 사항에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다. 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예이며, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것이 아니므로, 본 출원 시점에서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있다.

본 발명은 Au 입자가 장식된(decorated)  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 나노시트를 제공한다.

- [0035] 상기 나노시트는 단층(monolayer)이며, 두께는 1 ~ 3 nm인 것이 바람직하다.
- [0037] 또한, 본 발명은
- [0038] i)  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 나노시트를 합성하는 단계; 및
- [0039] ii) 상기  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트, 증류수 및 Au 나노 입자를 포함하는 용액을 혼합한 후, 수열합성법, 마이크로파 처리법 및 초음파 처리법 중 어느 한 방법을 통해 상기  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트에 Au 나노 입자를 장식(decorating)하는 단계;를 포함하는,
- [0040] Au 입자가 장식된(decorated)  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트의 제조방법을 제공한다.
- [0041] 상기 제조방법에 있어서, 상기 단계 i)에서  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트의 합성은
- [0042] a) 원료물질  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  및  $\text{MoO}_2$ 를 혼합한 후 노(furnace)에서 열처리하여 모상 단결정을 합성하는 단계;
- [0043] b) 상기 모상 단결정에 산처리 공정을 통해 층상 구조체를 합성하는 단계;
- [0044] c) 상기 층상 구조체에 유기물 삽입 공정을 통해 층간에 유기물이 삽입된 층상 구조체를 합성하는 단계; 및
- [0045] d) 상기 유기물이 삽입된 층상 구조체에 박리 공정을 통해  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트를 합성하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조되는 것이 바람직하다.
- [0046] 상기 제조방법에 있어서, 상기 단계 ii)에서  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트, 증류수 및 Au 나노 입자를 포함하는 용액은 3 ~ 5 : 30 ~ 50 : 1의 부피 비율로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0047] 상기 단계 ii)에서 수열합성법은 온도 70 ~ 100℃에서 4 ~ 10시간 동안 진행하고, 마이크로웨이브 처리법은 전력 700~1000W에서 30 ~ 120초 동안 진행하며, 초음파 처리법은 고주파(High wave)에서 30분 ~ 1시간 동안 진행하는 것이 바람직하다.
- [0048] 상기 제조방법에 있어서, 상기 단계 ii) 이후 증류수 또는 에탄올로 4 ~ 10회 세척한 후 동결건조하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0050] 또한, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 Au 입자가 장식된(decorated)  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트를 포함하는 무음극 배터리를 제공한다.
- [0051] 상기 무음극 배터리는
- [0052] 양극 집전체;
- [0053] 양극 활물질층을 함유하는 양극;
- [0054] 음극 집전체; 및
- [0055] 상기 양극과 상기 음극 집전체 사이에 배치된 전해질을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0056] 상기 양극 집전체는 내열성을 갖는 금속일 수 있는데, 일 예로서 철, 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인레스강, 티탄, 탄탈, 금, 백금 등일 수 있고, 상기 양극 활물질층은 리튬-전이금속 산화물 또는 리튬-전이금속 인산화물을 포함할 수 있으며, 음극 집전체는 리튬이차전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 갖는 재료라면 특별한 제한 없이 사용이 가능하며, 일 예로서 철, 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인레스강, 티탄, 탄탈, 금, 백금 등일 수 있다.
- [0057] 상기 Au 입자가 장식된(decorated)  $\text{TiO}_{2-x}$  나노시트는 리튬 이온 이동 기능층 소재로서 양극 집전체, 음극 집전체 또는 음극 집전체 일면에 구비되는 다공층에 포함되어 사용될 수 있다.



- [0059] 또한, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 Au 입자가 장식된(decorated)  $TiO_{2-x}$  나노시트를 포함하는 가스 센서를 제공한다.
- [0060] 상기 가스 센서는
- [0061] 기판;
- [0062] 상기 기판 상에 배치된 전극; 및
- [0063] 상기 전극 상, 하 또는 측면에 Au 입자가 장식된(decorated)  $TiO_{2-x}$  나노시트를 포함하는 센싱층;을 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 기판은 세라믹 기판, 알루미늄( $Al_2O_3$ )기판, 절연층이 증착된 실리콘(Si) 기판, 실리콘옥사이드( $SiO_2$ ) 기판 등을 사용할 수 있다.
- [0065] 상기 전극으로는 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 니켈(Ni), 구리(Cu), 티타늄(Ti) 등을 단독으로 또는 복합층으로 구성하여 사용할 수 있다.
- [0066] 상기 전극은 기판 상에 제1 전극 및 제2 전극이 서로 이격되어 배치될 수 있으며, 제1 전극 및 제2 전극이 서로 이격되어 센싱층을 노출시키는 부분이 실질적으로 가스 센서에서의 센싱 영역(sensing area)이 된다.
- [0067] 상기 센싱층은 전극 상에 라인 패턴, 격자 형상, 굴곡진 형상, 원기둥 형상, 사각 기둥 형상, 역원뿔 형상, 직육면체 형상, 팽이 형상, 컵 형상 및 ㄷ자 형상으로 이루어진 군에서 선택되는 형상일 수 있다. 상기 센싱층은 기판 또는 전극 상에 화학기상증착법(CVD), 원자층 증착법(atomic layer deposition), 스퍼터링법(sputtering), 레이저어블레이션법(laser ablation), 플라즈마증착법, 열화학 기상증착법 및 스프레이 코팅으로 이루어진 군에서 선택되는 방법으로 증착되어 형성될 수 있다.
- [0068] 상기 가스 센서는  $NH_3$ ,  $H_2S$ , 아세톤 및 에탄올 중 어느 하나 또는 둘 이상을 감지하는 것이 바람직하다.
- [0070] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0071] 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명한 것이다.
- [0073] <실시예 1>  $TiO_{2-x}$  나노시트의 제조
- [0074] <1-1> 열처리 및 모상 단결정 합성
- [0075] 원료물질  $TiO_2$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$  및  $MoO_2$ 를 1.73 : 1.67 : 0.13 : 1.27 몰비로 혼합하였다. 그런 다음, 혼합 분말을 Pt crucible에 넣어 Furnace에서 열처리 진행(온도 조건 :  $1100^{\circ}C$ 에서 10시간 유지 후,  $900^{\circ}C$ 까지 50시간 동안 냉각)하였다. 그런 다음, 열처리 종료 후 성장된 단결정 KTLO 수득한 후, 증류수(약  $80^{\circ}C$  이상)를 이용하여 잔존 플럭스  $MoO_2$ 를 녹여 낸 다음, 감압 여과기를 통하여 KTLO( $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ ) 파우더를 수득하였다.
- [0076] <1-2> 산처리를 통한 층간 구조체 합성
- [0077] 수득된 KTLO 15g 당 0.5 M HCl 1L을 함께 넣고, Stirring 진행(1일 주기로 갈아주면서 5일 동안 Stirring을 진행)하여 층간 구조체를 합성하였다. 그런 다음, 산처리(0.5 M 농도의 염산(HCl)을 이용하여 1일 주기로 5일간 갈아 주었다) 후, 필터를 진행한 후,  $50^{\circ}C$ 에서 1시간 건조하여 분말( $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4 \cdot H_2O$ , HTO)을 수득하였다.
- [0078] <1-3> 유기물 삽입 공정
- [0079] 수득한 HTO 분말(1.2g), TBAOH(tetrabutylammonium hydroxide, 10.26 cc), 증류수(300 cc)를 비커에 넣고 14일 동안 String 진행하였다(시트 박리 공정). 14일 박리 진행 후, 6000 rpm으로 10분 동안 원심분리를 진행하여 상등액/하부액으로 분리하였다.
- [0080] <1-4> 삼투 공정(Organic (TBA+)를 제거)

[0081] 멤브레인의 한쪽 끝을 실링하여, 멤브레인 안에 나노쉬트 콜로이드를 장입 후 실링하였다. 실링된 멤브레인을 증류수가 담긴 비커 안에 넣고 24시간 주기로 증류수를 교체하며 3일 동안 진행하였다.

[0082] <1-5> 미세구조 분석

[0083] 합성소재의 미세구조는 X선 회절분석법(X-ray diffraction, XRD), 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 및 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)을 이용하여 분석하였으며, KTLO, HTO 및 나노시트의 형성을 확인할 수 있었다(도 2).

[0084] 나노시트의 미세구조 및 두께는 원자힘현미경(Atomic Force Microscope, AFM)을 이용하여 분석하였으며, 두께가 약 1 ~ 3 nm(평균 1.5 nm)를 갖는 단층(monolayer)로 박리된 것을 확인할 수 있었다(도 3).

[0086] <실시예 2> Au decorated  $TiO_{2-x}$  나노시트의 제조

[0087] <실시예 1>에서 제조된  $TiO_{2-x}$  나노시트 4 ml, 증류수 40 ml 및 Au 용액 1 ml의 비율로 혼합한 후, 수열합성법, 마이크로웨이브법 및 소니케이션법으로 각각 장식(decoration) 공정을 수행하였다. 이때, 수열합성법은 70℃에서 4시간, 마이크로웨이브법은 1000W에서 2분, 소니케이션법은 High wave로 30분 진행하였다. 합성된 샘플을 증류수로 원심분리기를 이용하여 4 ~ 10회 세척을 진행하였고(3000rpm, 5분), 세척 완료된 샘플을 동결건조를 진행한(~24hr) 후 파우더를 수득하였다.

[0088] Au decorated  $TiO_{2-x}$  나노시트의 미세구조는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 및 X선 회절분석법(X-ray diffraction, XRD)를 이용하여 분석하였으며, Au가 장식되지 않은 나노시트의 구조와 비교 분석하였다(도 4 및 도 5).

표 1

[0089] Au 공정조건 별 decorating particle 특성

방법	Au		
	수열합성법	마이크로웨이브법	소니케이션법
Particle size range	4 ~ 13 nm	15 ~ 113 nm	9 ~ 65 nm
Particle number	66	21	19
Portion of particle	6%	11%	3%

[0091] <실시예 3> 무음극 배터리 소재 구현

[0092] <3-1> 코인 전지(Coin cell) 테스트

[0093] 코인 셀의 제작 과정은 다음과 같다(도 6).

[0094] 1) 동결 건조된 샘플을 에탄올, Nafion 5wt%에 분산하여 slurry를 제조하였다.

[0095] 2) 제조된 slurry를 40 um로 Cu film 위에 casting하였다.

[0096] 3) Cu film을 진공 오븐에 넣어 60℃에서 6시간 동안 건조시켰다.

[0097] 4) 건조 완료된 샘플 부분을 14 φ 커터를 이용하여 펀칭하여 준비하였다.

[0098] 5) 코인 전지는 하기와 같이 코인 바텀 - Cu 호일 위의 활물질 - 분리막 - 리튬 - 스페이서 - 스프링 - 코인 탑 순으로 글러브 박스 내에서 적재하여 크럼퍼로 제작하였다.

[0100] 코인 셀의 성능은 다음과 같이 측정하였다.

[0101] 충방전기에 코인셀을 끼우고 조건 파일을 입력한 후 돌렸다.

## 표 2

Step No.	Step Name	Type	Value (Scan Rate)	Range/Loop	Change Step	Cut off Condition
1	1STEP	Rest		/Next	Next Step	Step Time $\geq$ 10:00:00
2	2STEP	Current	-153.8600e-6	/Next	Next Step	Voltage $\leq$ 20.00e
3	3STEP	Current	153.8600e-6	/Cycle(10)	2STEP	Voltage $\geq$ 1.00e+0
4	4STEP	Current	-1.5386e-3	/Next	Next Step	Step Time $\geq$ 01:00:00
5	5STEP	Current	1.5386e-3	/Cycle(500)	4STEP	Voltage $\geq$ 1.50e+0

[0102]

[0103] Step 1 : Rest (전류 흐르지 않는 상태로 10시간 rest)

[0104] Step 2, 3 : Pre-cycle (Step 2 방전 - Step 3 충전) 총 10 사이클  $\rightarrow$  0.02V ~ 1V까지 충방전[0105] Step 4, 5 : 본-cycle (Step 4 방전 - Step 5 충전) 총 500 사이클  $\rightarrow$  step 4에서 value 만큼의 전류를 1시간 동안 흘려줌

[0106] 용량은 시간의 함수이기 때문에, step 5를 voltage로 끊어준 이유는 시간 limit으로 설정할 경우 마지막 사이클 까지 진행되지 못하고 중간에 끊어버리는 경우가 생길 수 있기 때문임

[0107] Value는 리튬 크기 (14파이)로 계산

[0109] 코인 셀 테스트 결과는 도 7 내지 도 8에 나타내었다. MW 합성의 경우 100 사이클 일 때, 1번 샘플 97.24% CE, 2번 샘플 97.02% CE 보였다. MW 합성을 장기적 사이클로 보았을 때, 500 사이클에서 97.5%에 준하는 높은 CE를 보였다. 결론적으로 MW 합성의 배터리 효율이 높은 것을 알 수 있었다(도 7 및 도 8).

## [0111] &lt;3-2&gt; 완전 전지(Full cell) 테스트

[0112] 구성 순서 : 양극(LFP) / 분리막 / 음극

[0113] 음극 만들 때, Cu film 위에  $\text{TiO}_x\text{+Au}$  슬러리를 캐스팅하고 건조하여 14 $\phi$ 로 펀칭하고, Li을 전착하는 방식으로 올렸다.[0114] 전착은 리튬 / 분리막 /  $\text{TiO}_x\text{+Au}$ 로 셀을 만들고 방전시키면, 이 전극 표면 위에 리튬이 전기화학적으로 올라가 게 하였다(도 9).[0115] 전착 후, 셀을 다시 가서 전극 위 Li 증착 확인 후 조립에 사용하였다(이때, 사용한 전해질은 1M LiTFSI DOL/DME, 2wt%  $\text{LiNO}_3$  170  $\mu\text{L}$ 임).[0116] rest: 7~10 시간, pre-cycle : 0.1  $\text{mA cm}^{-2}$ 으로 20mV~1V 까지 10 cycles

[0118] 풀 셀의 제작 과정은 다음과 같다(도 10).

[0119] 1) 전착 후, 회수한 음극을 Bottom에 올린 후, 분리막을 올렸다.

[0120] 2) 그 위에 가스켓을 올린 후 전해질을 넣었다.

[0121] 3) 준비한 양극 (10 $\phi$ )를 가운데에 위치하도록 올린 후, 스페이서를 올렸다.

[0122] 4) 스프링을 넣고 캡을 덮은 후, 크림퍼로 셀을 밀봉하였다.

[0123] 이때, 양극 종류에 따라 전압 범위가 다랐다(NCM811: 2.7V ~ 4.4V, LFP: 2.4V ~ 4.2V). 0.1C-rate 조건의 Pre-

cycle로 3 cycle 돌린 후 시험하고자 하는 C-rate로 돌렸다.

[0125] 풀 셀 테스트 결과는 도 11에 나타내었다. 코인 셀 테스트 결과와 유사하게 MW 합성의 경우 50 사이클 이후 효율 97% 이상을 보였다(도 11).

#### [0127] <실시예 4> 가스 센서 소재 구현

##### [0128] <4-1> 샘플링 과정

[0129] 1) 알루미늄 기판에 마스크링 후, Au 200nm 두께로 스퍼터링 센서 기판을 준비하였다.

[0130] 2) 기판을 핫 플레이트(hot plate)에 올리고 70℃에서 TiO<sub>x</sub> + metal particle 콜로이드 상태 샘플을 마이크로 피펫으로 100 마이크로 씩 10번 드로핑(dropping)하였다.

[0131] 3) 수분이 날아간 후, 기판 전체적으로 샘플이 도포된 것을 확인한 후 마무리하였다.

##### [0133] <4-2> 가스 센싱

[0134] 1) 센싱 장비 내부의 챔버를 열고 2 프로브(probe)를 샘플링된 기판에 접촉시켰다.

[0135] 2) 챔버를 닫고, 센싱 가스를 주입하기 전에 먼저 산소를 주입하여 resistivity가 평탄해질 때까지 기다렸다.

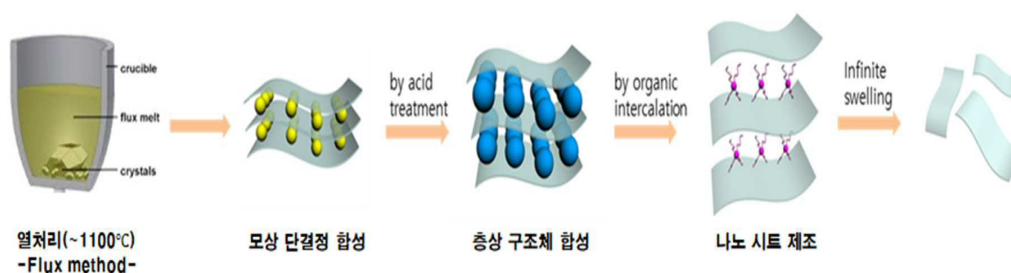
[0136] 3) 이후 주입 가스 - 산소 - 주입가스 - 산소 - 주입 가스 - 산소 순으로 ppm을 증가시키며 센싱하였다.

[0137] 4) 먼저 20 - 20ppm으로 어떤 가스에서 디텍팅이 되는지 확인 후, 온도 별 30℃, 50℃, 70℃, 90℃, 110℃ 조건, 가스 별 NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, Aceton, Etanol, H<sub>2</sub>S 조건에서 1-2-6-10-20ppm으로 가스 센싱하였다.

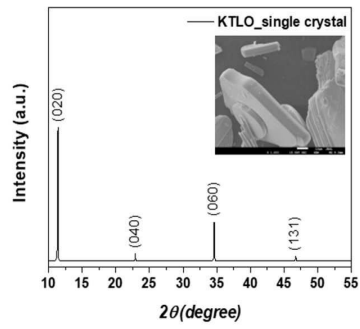
[0139] 그 결과는 도 12 내지 도 17에 나타내었다. 전반적으로 일반 나노 시트일때보다 Au 데코레이팅(decorating) 한 경우 30℃에서 더 좋은 결과를 보였다. NH<sub>3</sub>가 일반 시트와 Au 데코레이팅된 시트에서 가장 좋은 반응성을 보였고, 일반 나노 시트에서 현저하게 낮은 반응성을 보이던 H<sub>2</sub>S도 반응성이 많이 향상되었다(도 12 내지 도 17).

## 도면

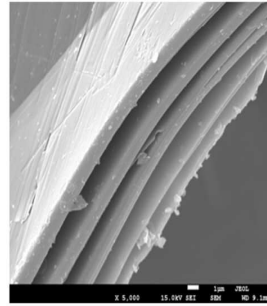
### 도면1



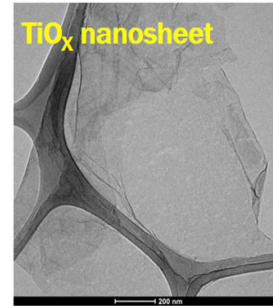
## 도면2



**KTLO 단결정의 XRD & SEM**  
: xrd 데이터를 통해 단결정 합성 확인

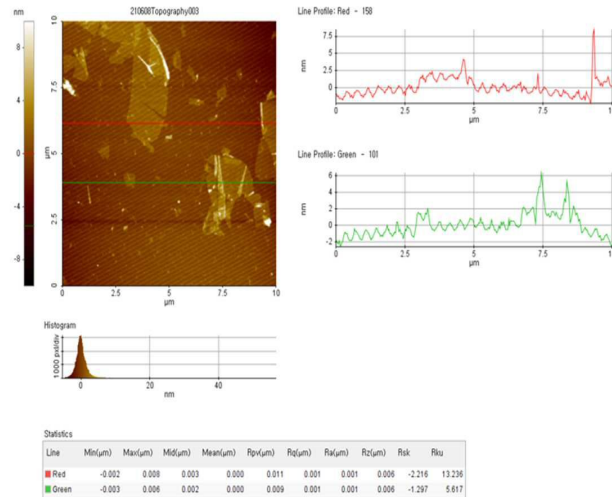
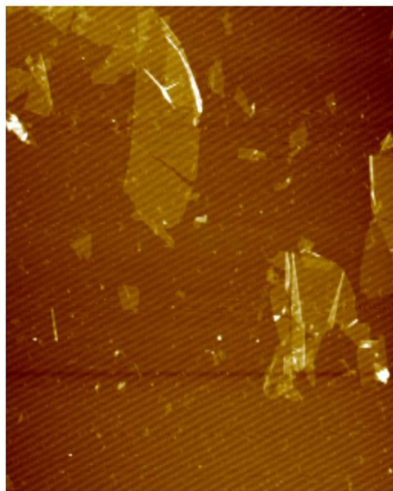


**SEM (after acid treatment)**  
: 산처리 후 층간구조체 확인



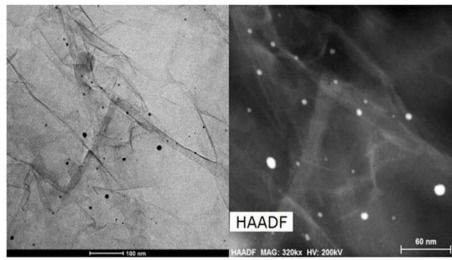
**TEM (after organic intercalation)**  
: 전 공정 후, 합성된 sheet 확인

## 도면3

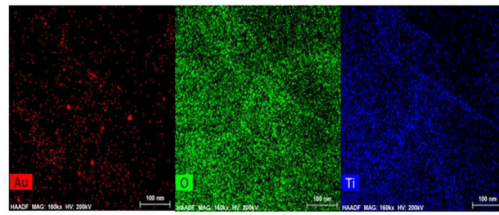


#### 도면4

##### 1) Hydrothermal synthesis\_70°C\_4hr

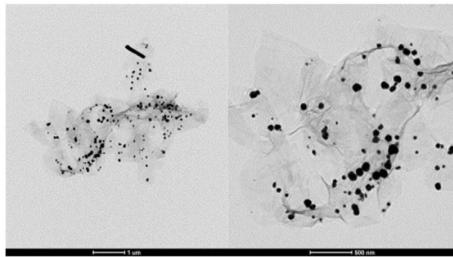


- TEM image -



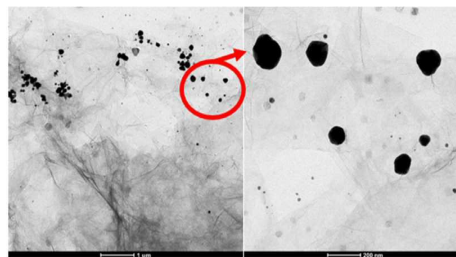
- TEM EDS -

##### 2) Microwave process\_1000W\_2min



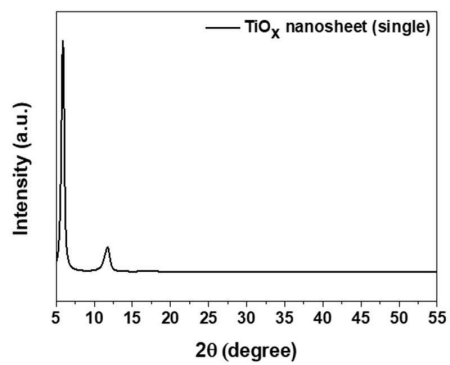
- TEM image -

##### 3) Sonication 30 min

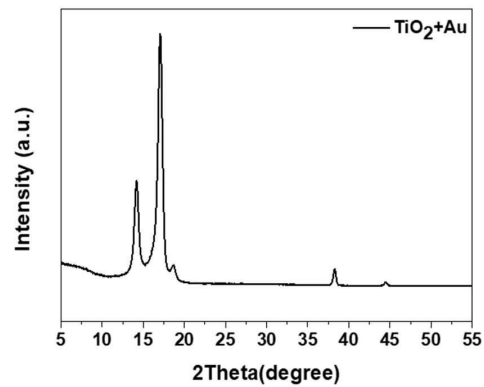


- TEM image -

#### 도면5



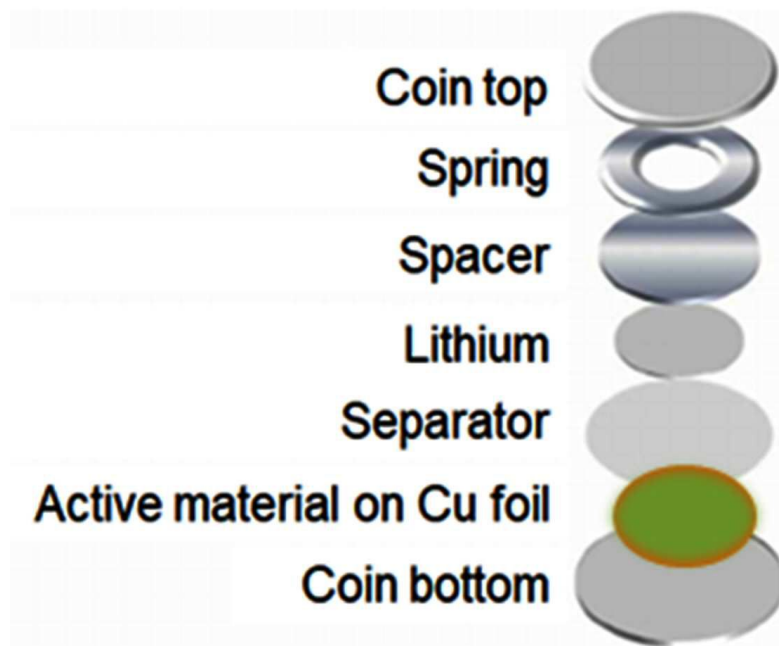
Normal  $\text{TiO}_{2-x}$  nanosheet (bare)



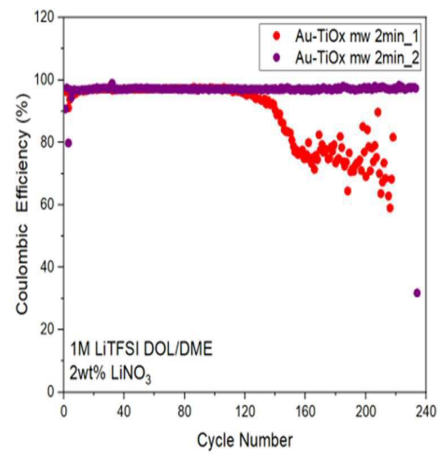
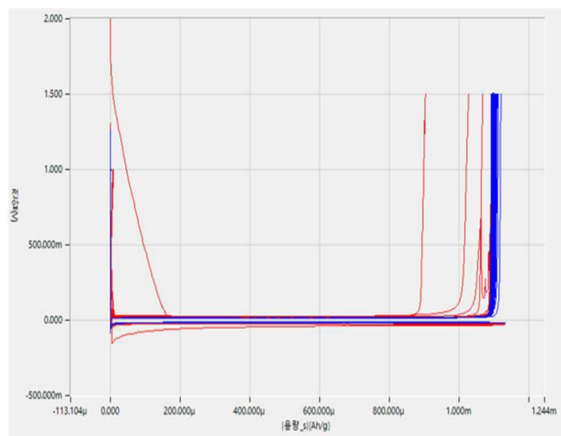
After hydrothermal (70°C 4hr)



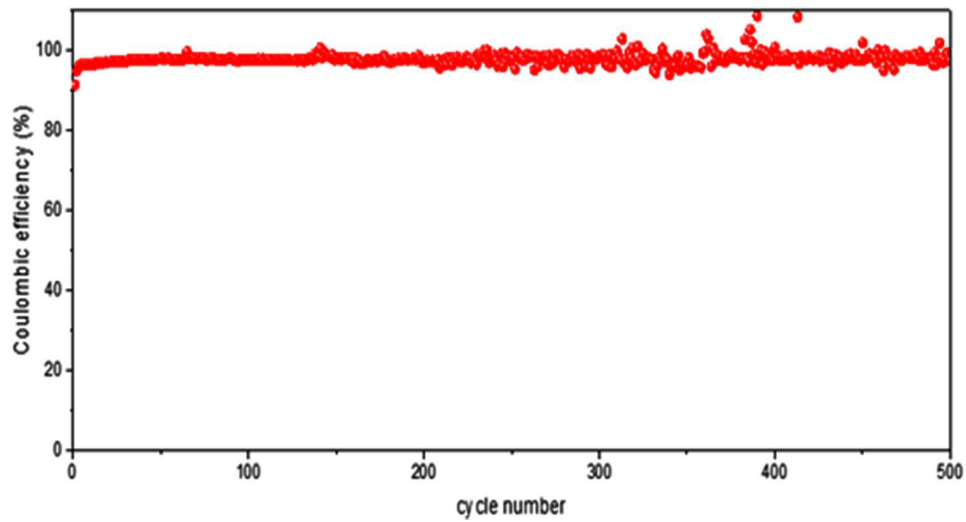
도면6



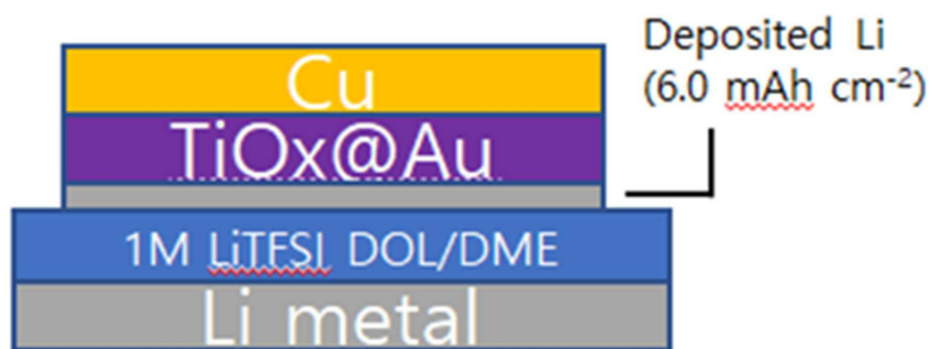
도면7



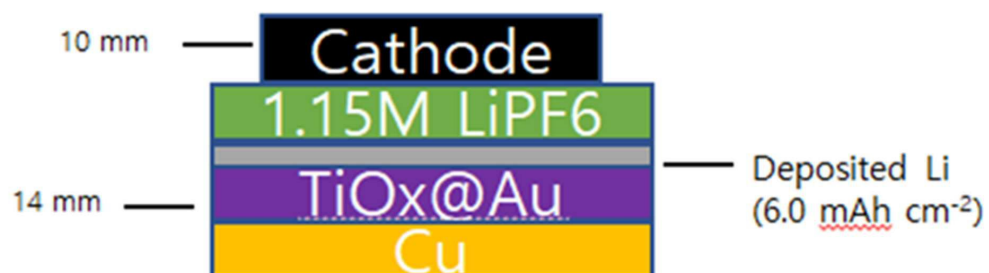
도면8



도면9

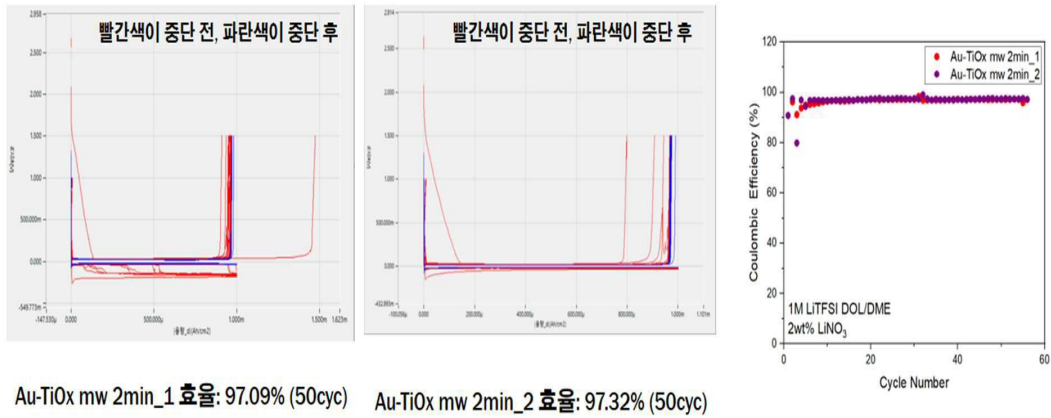


도면10

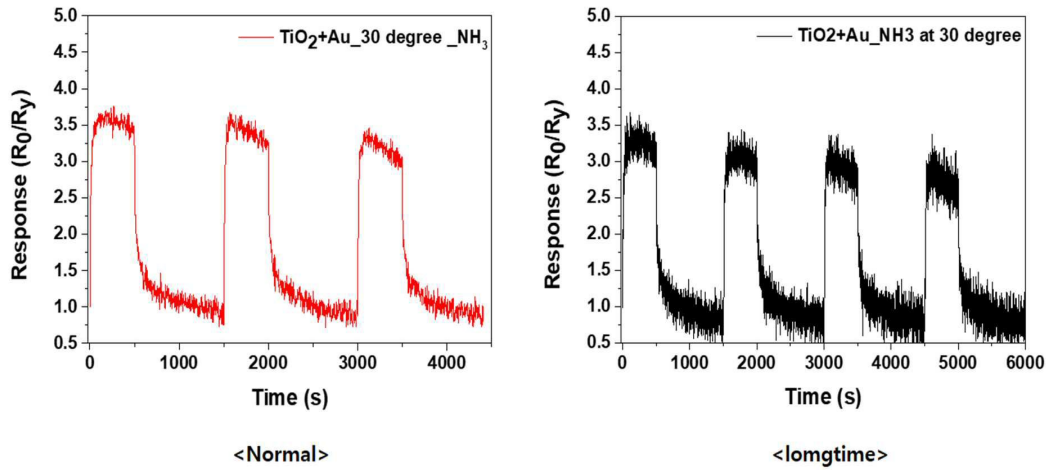




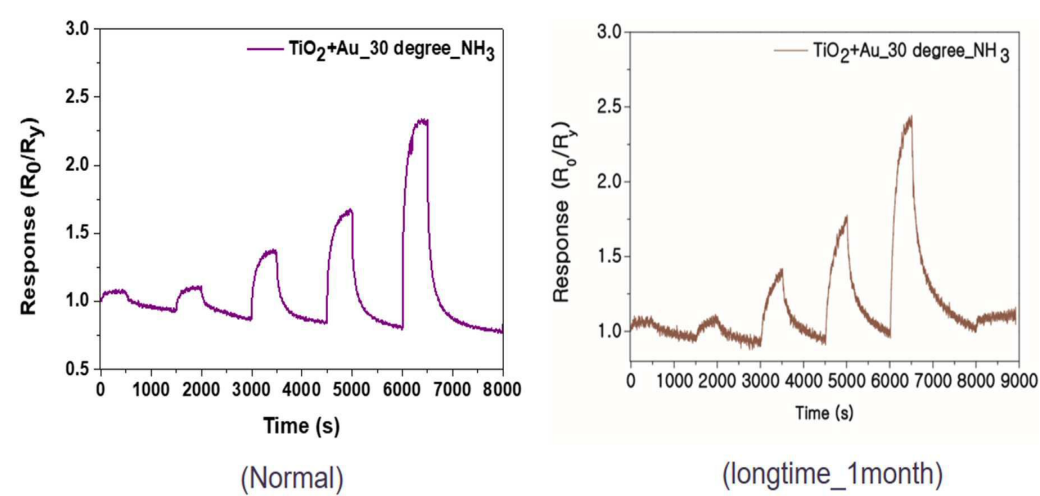
도면11



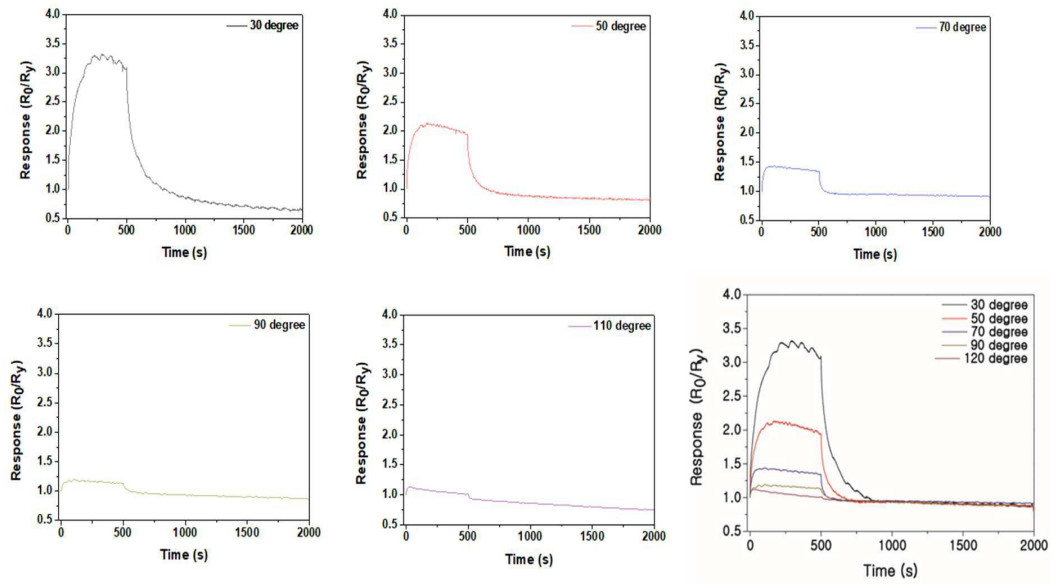
도면12



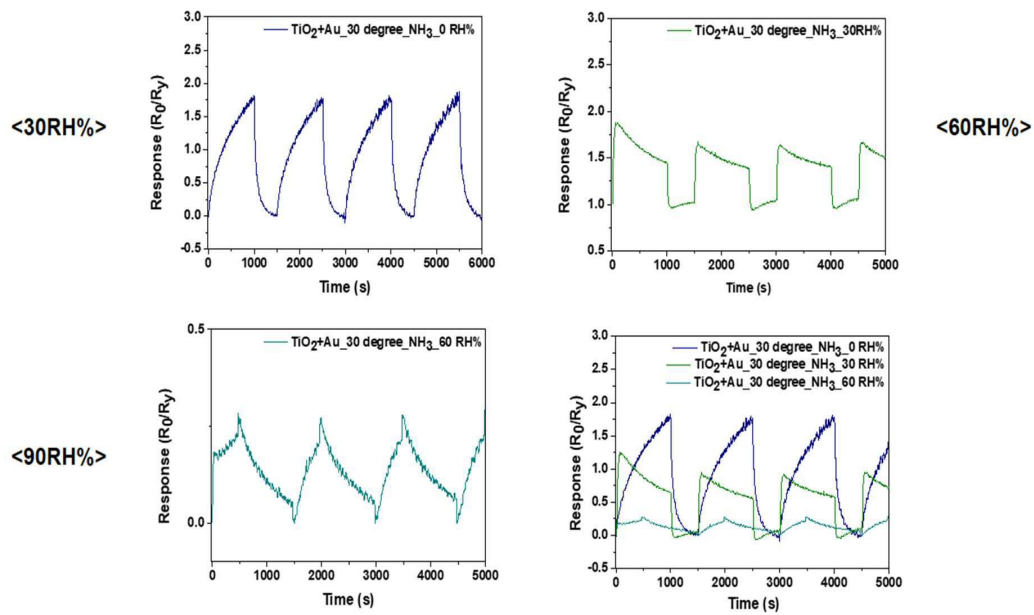
도면13



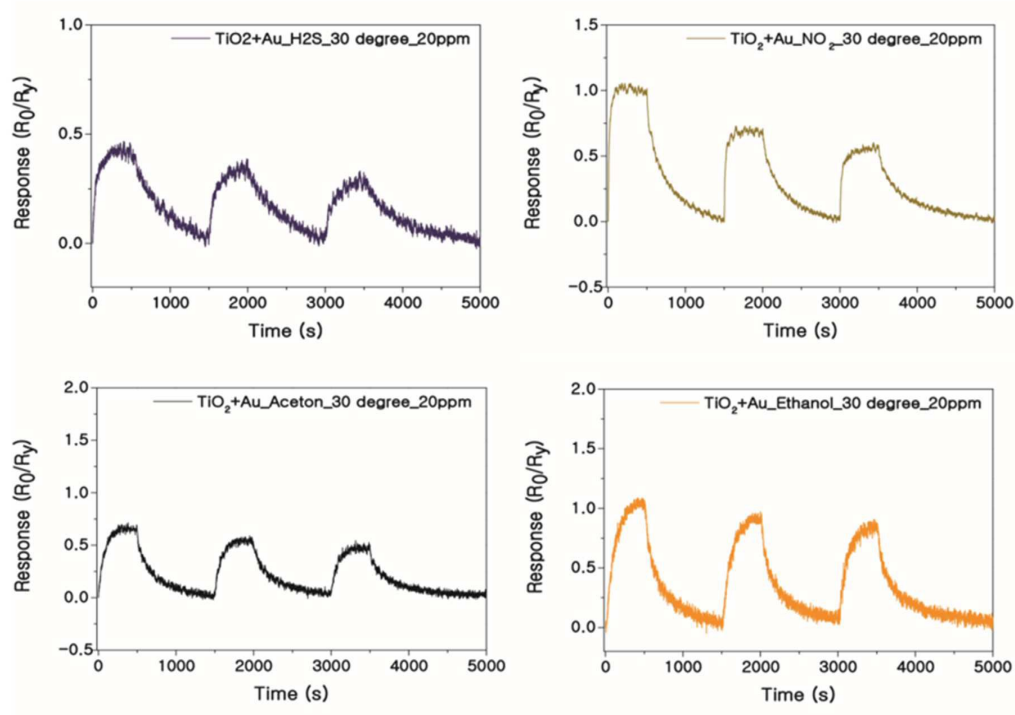
도면14



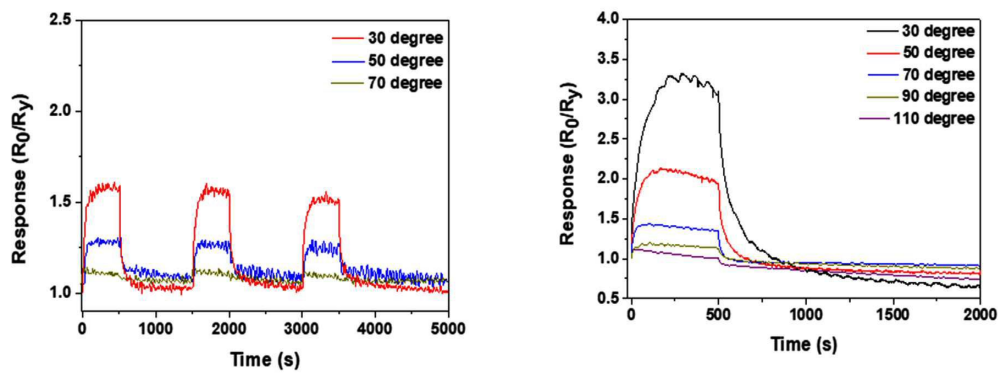
도면15



도면16



도면17



< Normal  $\text{TiO}_2$ -x nanosheet >

	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2+\text{Au}$
30°C	2.06420	2.56214
50°C	1.36994	2.13352
70°C	1.07768	1.432576
90°C	0	1.19311
110°C	0	1.11488

<  $\text{Au}$  doped  $\text{TiO}_2$ -x nanosheet >