	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0045411 (43) 공개일자 2012년05월09일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01G 23/00 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01) (21) 출원번호 10-2010-0106929 (22) 출원일자 2010년10월29일 심사청구일자 2010년10월29일		(71) 출원인 연세대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 (신촌동) (72) 발명자 김광범 경기도 고양시 일산동구 탄중로 403, 1202동 803호 (중산동, 중산마을) 김현경 충청북도 충주시 금릉로 17, 삼일 아파트 102동 1003호 (칠금동) 김지영 서울특별시 서대문구 신촌로1길 87 (창천동) (74) 대리인 특허법인다나

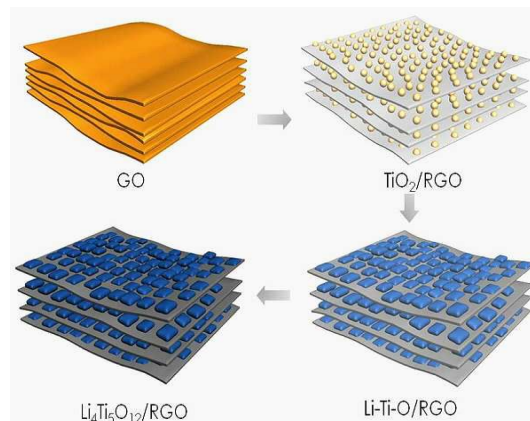
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 스피넬형 리튬 티타늄 산화물/그래핀 복합체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 스피넬형 리튬 티타늄 산화물/그래핀 복합체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 마이크로-용매열 합성 및 열처리를 통해 제조공정과 시간이 단축되며, 상기 스피넬형 리튬 티타늄 산화물/그래핀 복합체는 우수한 용량 및 레이트 특성과 우수한 수명 특성을 통해 높은 전기화학적 성능을 가질 수 있어 리튬 이차전지의 전극 소재로 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 폴리올(polyol) 용매에 분산된 그래파이트 옥사이드 용액, 전이금속(M1) 염 및 물을 혼합하는 단계;
 - (b) 상기 혼합용액에 마이크로파를 인가하여 전이금속(M1) 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계; 및
 - (c) 상기 전이금속(M1) 산화물/그래핀 복합체와 전이금속(M2) 염을 혼합한 용액에 마이크로파를 인가하여 전이금속(M1M2) 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계를 포함하되,
- 상기 M1 및 M2는 같거나 서로 다른 리튬, 루테튬, 니켈, 바나듐, 코발트, 망간, 철, 또는 티타늄을 나타내는 것을 특징으로 하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계에 있어서,
 그래파이트 옥사이드 분말은 초음파 처리를 통해 폴리올 용매 내에 분산되는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계에 있어서,
 물은 혼합용액 100 중량부에 대하여 5 내지 90 중량부로 혼합되는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계에 있어서,
 마이크로파는 상기 혼합용액의 용매의 분자 구조를 해체하지 않는 크기의 에너지를 갖는 진동수를 갖는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 (b) 단계에 있어서,
 마이크로파는 2.45 내지 60 GHz의 진동수를 갖는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계에 있어서,
 (a) 단계의 전이금속(M1) 염은 티타늄 염이고, 상기 티타늄 염이 혼합된 혼합용액에 마이크로파를 인가하여, 그래핀의 표면에 티타늄 산화물 나노입자를 형성함으로써, TiO_2 /그래핀 복합체를 형성하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

티타늄 산화물 나노입자는 입경이 2 내지 10 nm인 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서,

합성된 전이금속(M1) 산화물/그래핀 복합체를 세정하고 건조하는 단계를 더 포함하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

알코올 또는 증류수를 이용하여 전이금속(M1) 산화물/그래핀 복합체를 세정하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계에 있어서,

2.45 내지 60 GHz의 진동수를 갖는 마이크로파 하에서 10분 내지 30분 동안 반응시키는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계에 있어서,

전이금속(M2) 염은 리튬 염이고, 상기 리튬 염이 혼합된 혼합용액에 마이크로파를 인가하여, 상기 그래핀의 표면에 리튬 티타늄 산화물 나노입자를 형성함으로써, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /그래핀 복합체를 형성하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

리튬 티타늄 산화물 나노입자는 입경이 5 내지 30 nm인 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

전이금속(M1M2) 산화물/그래핀 복합체에 대하여 수소를 포함하는 아르곤 분위기 하에서 열처리를 수행하는 단계를 더 포함하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

열처리는 전이금속(M1M2) 산화물의 나노구조를 붕괴시키지 않으면서, 상기 전이금속(M1M2) 산화물이 스핀넬 구조의 전이금속(M1M2) 산화물로 구조변화를 일으킬 수 있는 온도 범위에서 수행하는 전이금속 산화물/그래핀 복

합체의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

열처리는 500 내지 900℃에서 수행하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 16

그래핀; 및

상기 그래핀의 표면에 나노 크기의 스피넬 구조의 리튬 티타늄 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)이 적층되어 있는 복합체.

청구항 17

제16항에 있어서,

스피넬 구조의 리튬 티타늄 산화물은 입경이 5 내지 30 nm인 스피넬 구조의 리튬 티타늄 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)/그래핀 복합체.

청구항 18

제16항에 따른 스피넬 구조의 리튬 티타늄 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)/그래핀 복합체로 이루어진 리튬 이차 전지용 음극 소재.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 음극 소재는 100C-rate에서 101 mAh/g 이상의 용량을 갖는 리튬 이차 전지용 음극 소재.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 음극 소재는 1C-rate에서 100 사이클 방전 후 초기 방전 용량의 98% 이상, 10C-rate에서 100 사이클 방전 후 초기 방전 용량의 97% 이상의 방전 용량값을 유지하는 리튬 이차 전지용 음극 소재.

청구항 21

제18항에 따른 음극 소재로 이루어진 전극을 포함하는 리튬 이차 전지.

명세서

기술분야

본 발명은 스피넬형 리튬 티타늄 산화물/그래핀 복합체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 마이크로파-용매열 합성 및 열처리를 통해 제조공정과 시간이 단축되고 우수한 전기화학적 특성을 갖는 스피넬 리튬 티타늄 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 그래핀은 (graphene) sp² 탄소원자들이 6각형의 벌집 (honeycomb) 격자를 이룬 형태의 2차원 나노시트 (2-D nanosheet) 단일층의 탄소 구조체를 의미하며, 2004년에 영국 Geim 연구진의 기계적 박리법으로 흑연에서 그래핀을 분리한 이후 그래핀에 관한 보고들이 지속되고 있다. 그래핀은 체적 대비 매우 큰 비표면적 (이론치 2600 m²/g)과 우수한 전자전도 특성 및 (양자역학적 관점에서의 전형치 8×10^5 S/cm) 물리적, 화학적 안정성으로 인해 획기적인 신소재로 각광받고 있는 물질이다.
- [0003] 특히 그래핀은 높은 비표면적, 우수한 전기전도도 및 물리적 화학적 안정성으로 인해 나노 크기의 전이금속 산화물을 증착할 수 있는 효율적인 주형으로 작용할 수 있으며 전이금속과의 나노 복합화 시 각종 장치의 에너지 저장 소재(리튬이온 2차전지, 수소저장 연료전지, 초고용량 캐패시터의 전극), 가스 센서, 의공학용 미세부품, 고기능 복합체 등에서 무한한 응용가능성을 가지고 있다.
- [0004] 하지만 그래핀의 경우 표면에서의 sp² 탄소 결합에 의한 그래핀 층간의 반데르 발스(van der Waals) 작용 때문에 용액상에서 쉽게 박리되지 못하고 단일층 그래핀(single layer graphene)이 아니라 대부분 두꺼운 복층 그래핀(multilayer graphene)으로 존재하며, 설사 박리되었다 하더라도 다시 재적층되는(restacking) 성질을 가지고 있다. 따라서 그래핀을 전구체로 이용하여 용액상에서 전이금속 산화물과의 복합소재를 합성 할 경우 단층 그래핀이 가지고 있는 높은 비표면적을 활용하지 못하며 균일한 복합구조를 형성하기 힘든 문제점이 있으며 이는 전이금속 산화물의 활용도를 저하시키는 요인으로 작용한다.
- [0005] 이에 반해 그라파이트 옥사이드는 (graphite oxide) 그라파이트를 강한 산화 처리를 통해 그라파이트 층상구조를 이루고 있는 그래핀 층의 표면에 다양한 산소 작용기가 도입된 물질로서 화학적 환원법 혹은 열적 박리법을 통해 그래핀을 대량으로 합성할 때 전구체로 사용되는 물질이다. 그라파이트 옥사이드의 경우 그래핀과는 달리 표면에 존재하는 다양한 산소 작용기 때문에 수계를 포함한 다른 용액에 도포후 초음파 처리를 할 경우 그라파이트 옥사이드 단일층((single layer graphite oxide) 혹은 그래핀 옥사이드(graphene oxide)로 쉽게 분산이 되는 성질을 갖고 있다. 따라서 용액상에 균일하게 분산된 그래핀 옥사이드를 전구체로 이용하여 전이금속 산화물과의 복합소재를 합성할 경우 그래핀 옥사이드는 나노 크기의 전이금속 산화물을 균일하게 증착할 수 있는 주형으로 작용할 수 있는 장점이 있다. 하지만 산화 처리를 통해 도입된 그래핀 옥사이드 표면의 다양한 산소 작용기는 그래핀이 가지는 sp² 결합을 부분적으로 끊으며 생성되기 때문에 전기 전도도를 저하시키는 문제점이 있다. 따라서 그래핀 옥사이드를 이용하여 나노 크기의 전이금속 산화물과의 복합화 시 그래핀이 가지고 있는 우수한 전기전도도를 이용하기 위해서는 나노 크기의 전이금속 산화물과의 복합소재가 형성된 후 환원제를 이용하거나 혹은 고온 열처리를 통해 다시 그래핀 옥사이드 표면의 산소 작용기를 제거하여 그래핀이 갖는 sp² 결합을 복원시키는 후처리가 반드시 필요한 문제점이 있다.
- [0006] 한편, 최근에 리튬 이온 전지의 음극 재료로서 스피넬(spinel) 구조의 Li₄Ti₅O₁₂가 각광받고 있는데, 이는 상기 재료가 충방전 과정 중에 부피 변화가 작아, 장기간의 안정된 수명 특성(사이클)을 가능케 하고, 전극 표면에서의 전해질 감소를 피할 수 있도록 해주는 등 여러 장점을 갖고 있기 때문이다. 그러나, 기존의 스피넬 구조의 Li₄Ti₅O₁₂는 그 제조상의 한계로 인해 나노화가 어렵고, 전도성이 좋지 않아, 리튬 전지 음극 재료로서의 용량 및 레이트 특성(rate capability)이 좋지 않은 문제점이 있다. 또한, 합성에 많은 시간(예컨대, 24 시간)이 소요되고 있어, 실제 리튬 이차 전지에 적용하기 위해서는 선결해야 할 여러 가지 문제점을 갖고 있으며, 따라서 이에 대한 해결 수단이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 그라파이트 옥사이드 전구체를 이용하여 리튬 티타늄 산화물/그래핀 복합체를 합성함에 있어서 그래핀 옥사이드 표면의 산소 작용기를 제거하는 후처리 공정 없이 복합체를 제조하고, 단시간 내에 전이금속 산화물을 그래핀 표면에 균일하게 형성할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은 상기 복합체로 이루어져 높은 용량 및 레이트 특성을 제공하는 리튬 이차 전지용 음극

소재와 이러한 음극 소재로 이루어진 전극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0010] (a) 폴리올(polyol) 용매에 분산된 그래파이트 옥사이드 용액, 전이금속(M1) 염 및 물을 혼합하는 단계;

[0011] (b) 상기 혼합용액에 마이크로파를 인가하여 전이금속(M1) 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계; 및

[0012] (c) 상기 전이금속(M1) 산화물/그래핀 복합체와 전이금속(M2) 염을 혼합한 용액에 마이크로파를 인가하여 전이금속(M1M2) 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계를 포함하되,

[0013] 상기 M1 및 M2는 같거나 서로 다른 리튬, 루테튬, 니켈, 바나듐, 코발트, 망간, 철, 또는 티타늄을 나타내는 것을 특징으로 하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0014] 본 발명은 또한

[0015] 그래핀; 및

[0016] 상기 그래핀의 표면에 나노 크기의 스피넬 구조의 리튬 티타늄 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)이 적층되어 있는 복합체를 제공한다.

[0017] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 스피넬 구조의 리튬 티타늄 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)/그래핀 복합체로 이루어진 리튬 이차 전지용 음극 소재를 제공한다.

[0018] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 음극 소재로 이루어진 전극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명은 마이크로파 용매열 합성법을 통하여 단시간 내에 전이금속 산화물을 나노입자의 형태로 그래핀 복합체 표면에 균일하게 형성할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 전이금속 산화물/그래핀 복합체는 전이금속 산화물 입자의 크기가 매우 작고 균일하므로 표면적이 극대화된 구조를 가질 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 스피넬형 리튬 티타늄 산화물/그래핀 복합체는 우수한 용량 및 레이트 특성과 우수한 수명 특성을 통해 높은 전기화학적 성능을 가질 수 있어 리튬 이차 전지의 전극 소재로 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 스피넬 구조의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /그래핀 복합체를 제조하는 과정을 보여주는 흐름도이다.

도 2은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 스피넬 구조의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /그래핀 복합체에 리튬 티타늄 산화물의 존재를 확인할 수 있는 XRD 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 3는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 스피넬 구조의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /그래핀 복합체에 리튬 티타늄 산화물의 존재를 확인할 수 있는 라만 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 스피넬 구조의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /그래핀 복합체의 TEM 사진도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 스피넬 구조의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /그래핀 복합체의 그래핀의 환원 정도(C/O ratio)를 분석한 XPS 데이터이다.

도 6은 본 발명에 따라 제조된 스피넬 구조의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /그래핀 복합체의 충전-방전 용량 특성 평가를 통해 얻어진 전극의 단위 무게 당 활물질의 용량을 보여주는 그래프이다.

도 7는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 스피넬 구조의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /그래핀 복합체의 수명 특성을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명의 구성을 구체적으로 설명한다.
- [0024] 본 발명은
- [0025] (a) 폴리올(polyol) 용매에 분산된 그래파이트 옥사이드 용액, 전이금속(M1) 염 및 물을 혼합하는 단계;
- [0026] (b) 상기 혼합용액에 마이크로파를 인가하여 전이금속(M1) 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계; 및
- [0027] (c) 상기 전이금속(M1) 산화물/그래핀 복합체와 전이금속(M2) 염을 혼합한 용액에 마이크로파를 인가하여 전이금속(M1M2) 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계를 포함하되,
- [0028] 상기 M1 및 M2는 같거나 서로 다른 리튬, 루테튬, 니켈, 바나듐, 코발트, 망간, 철, 또는 티타늄을 나타내는 것을 특징으로 하는 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0029] 본 발명의 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법은 그래핀 표면 상에 2종 이상의 같거나 상이한 나노 크기의 전이금속 산화물이 형성되어 있는 이중 구조의 복합체를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 본 발명의 전이금속 산화물/그래핀 복합체의 제조방법을 도 1을 참조하여 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0031] 상기 (a) 단계는 마이크로파-폴리올 합성법에 따른 폴리올 용매 하에서 그래파이트 옥사이드 분말을 분산시키고, 전이금속(M1) 염과 물을 부가하여 혼합하는 단계이다.
- [0032] 상기 그래파이트 옥사이드 분말을 폴리올 용매에 분산시키는 단계는 분말 상태의 그래파이트 옥사이드를 폴리올 용매에 첨가하고 초음파 처리하여 그래파이트 옥사이드를 폴리올 용매 내에 균일하게 분산시키는 단계이다.
- [0033] 이때, 상기 그래파이트 옥사이드 분말은 폴리올 용매 100 중량부에 대하여 내지 0.001 내지 0.5 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.01 내지 0.1 중량부가 좋다. 이는 상기 함량이 0.001 중량부 미만인 경우, 반응 후 그래핀 및 전이금속산화물 복합체 내에서 그래핀 첨가에 의한 전기전도도 향상을 기대하기 어렵고, 0.5 중량부를 초과하는 경우, 그래파이트 옥사이드 분말의 분산이 어렵기 때문이다.
- [0034] 상기 폴리올은 특별히 제한하지는 않으나, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 또는 테트라에틸렌 글리콜 등을 사용할 수 있다.
- [0035] 금속산화물을 제조하기 위해 제공되는 상기 전이금속(M1) 염은 리튬, 루테튬, 니켈, 바나듐, 코발트, 망간, 철, 또는 티타늄 등의 염을 단독 또는 2종 이상 사용할 수 있다.
- [0036] 상기 전이금속 염은 함량에 따라 그래핀 표면 상에 증착하는 전이금속 산화물의 증착량이 제어 가능하므로 그래파이트 옥사이드 1 중량부에 대하여 0.01 내지 20 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 함량이 0.01 중량부 미만인 경우, 합성되는 전이금속 산화물이 전이금속 산화물/그래핀 복합소재 내에 그 로딩량이 작은 문제가 있으며, 20 중량부를 초과할 경우 합성 단계에서 그래핀 상의 분산의 어려움 및 전이금속 산화물/그래핀 복합소재 이외에 전이금속 산화물이 독립적으로 석출되는 문제점이 있다.
- [0037] 또한, 상기 물은 전이금속 염의 완전 용해 후에 첨가하는 것이 좋으나, 이에 특별히 제한하는 것은 아니다.
- [0038] 분산 용액, 전이금속 염의 혼합용액에 물을 첨가하는 것은 금속산화물을 마이크로파-폴리올 프로세스를 통해 합

성할 때, 강제수화 작용을 이용하여 추가 열처리 공정 없이 금속산화물을 합성하기 위함이다.

- [0039] 상기 물은 혼합용액 100 중량부에 대하여 5 내지 90 중량부로 포함될 수 있다. 상기 함량이 5 중량부 미만인 경우 합성 후 전이금속 산화물이 아니라 금속의 형태로 합성이 되며, 90 중량부를 초과하는 경우, 합성된 전이금속 산화물의 합성 효율이 감소하기 때문이다.
- [0040] 상기 (b) 단계는 상기 혼합용액에 마이크로파를 인가하여 전이금속(M1) 산화물/그래핀 복합체를 제조하는 단계이다.
- [0041] 상기 마이크로파 가열법은 마이크로파를 사용한 가열법으로서, 환류 장치를 이용한 가열법에 비해 빠른 승온을 가지며, 용액 전체가 균일하게 가열되는 장점이 있어, 반응시간을 단축할 수 있고, 최종 입자 크기를 보다 작게 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0042] 상기 인가된 마이크로파에 의해, 상기 혼합용액 중의 그라파이트 옥사이드 분말이 용매열 합성에 의해 그래핀으로 환원될 때, 용매에 비해 상대적으로 고온으로 가열되어, 그 표면에서 전이금속 산화물의 선택적 불균일 핵생성 및 성장을 야기함으로써, 상기 혼합용액 중의 전이금속 염(M1)을 용매열 합성 과정에 따라 상기 그래핀 표면에 전이금속(M1) 산화물 나노입자 형태로 형성하여, 상기 전이금속(M1) 산화물/그래핀 복합체를 합성할 수 있다.
- [0043] 즉, 본 단계에서 전이금속 산화물 나노복합 소재 합성 및 그라파이트 옥사이드의 환원 작용이 동시에 일어나 전이금속 산화물/그래핀 복합체를 제조할 수 있다.
- [0044] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계에 있어서, 상기 마이크로파는 상기 혼합용액의 용매의 분자 구조를 해체하지 않는 크기의 에너지를 갖는 진동수의 마이크로파일 수 있다.
- [0045] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 전이금속(M1) 산화물/그래핀 복합체는 혼합용액을 마이크로파 하에서 2.45 내지 60 GHz로, 10 내지 30 동안 반응시켜 합성하는 것이 바람직하다. 이는 전이금속(M1) 산화물의 입자 형성 및 그 크기를 제어할 수 있다는 점에서 좋기 때문이다.
- [0046] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계에 있어서, 상기 (a) 단계의 전이금속(M1) 염은 티타늄 염이고, 상기 티타늄 염이 혼합된 혼합용액에 마이크로파를 인가하여, 상기 그래핀의 표면에 티타늄 산화물 나노입자를 형성함으로써, TiO_2 /그래핀 복합체를 형성할 수 있다.
- [0047] 상기 티타늄 산화물 나노입자는 아나타제 구조를 가지며, 입경이 2 내지 10 nm, 보다 구체적으로 3 내지 5 nm일 수 있다.
- [0048] 또한, 반응이 끝난 전이금속(M1) 산화물/그래핀 복합체는 세정하고, 건조하는 단계를 추가로 실시할 수 있다. 이는 상기 단계의 혼합용액에서 남은 용매 또는 부가적으로 형성될 수 있는 유기화합물을 제거하기 위함이다.
- [0049] 상기 세정 용매로 알코올, 증류수, 또는 이들의 혼합용매를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 제한하는 것은 아니다.
- [0050] 또한, 세정이 끝난 전이금속(M1) 산화물/그래핀 복합체는 상온 내지 70 °C의 온도조건에서 건조시키는 것이 바람직하며, 건조방법은 특별히 제한하지 않으며, 통상의 일반 건조방법을 사용할 수 있다.
- [0051] 상기 (c) 단계는 상기 (b) 단계에서 합성된 전이금속(M1) 산화물/그래핀 복합체와 전이금속(M2) 염을 혼합하고, 마이크로파를 인가하여 상기 전이금속(M1) 산화물 표면에 전이금속(M2)가 결합하도록 하여 나노 크기의 전이금속(M1M2) 산화물 입자가 그래핀 표면에 형성된 복합체를 제조하는 단계이다.
- [0052] 금속산화물을 제조하기 위해 제공되는 상기 전이금속(M2) 염은 리튬, 루테튬, 니켈, 바나듐, 코발트, 망간, 철, 또는 티타늄 등의 염을 단독 또는 2종 이상 사용할 수 있다.
- [0053] 상기 전이금속 염은 함량에 따라 그래핀 표면 상에 증착하는 전이금속 산화물의 증착량이 제어 가능하므로 전이금속(M1) 산화물/그래핀 복합체 1 중량부에 대하여 0.01 내지 20 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 함량이 0.01 중량부 미만인 경우, 합성되는 전이금속 산화물이 전이금속 산화물/그래핀 복합소재 내에 그 로딩량

이 작은 문제가 있으며, 20 중량부를 초과할 경우 합성 단계에서 그래핀 상의 분산의 어려움 및 전이금속 산화물/그래핀 복합소재 이외에 전이금속 산화물이 독립적으로 석출되는 문제점이 있다.

- [0054] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에 있어서, 상기 혼합용액에 2.45 내지 60 GHz의 진동수를 갖는 마이크로파를 10 내지 30 동안 인가하여 나노 크기의 전이금속(M1M2) 산화물 입자가 그래핀 표면에 형성된 복합체를 제조할 수 있다.
- [0055] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에 있어서, 상기 전이금속(M2) 염은 리튬 염이고, 상기 리튬 염이 혼합된 혼합용액에 마이크로파를 인가하여, 상기 그래핀의 표면에 리튬 티타늄 산화물 나노입자를 형성함으로써, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /그래핀 복합체를 형성할 수 있다.
- [0056] 상기 리튬 티타늄 산화물 나노입자는 입경이 5 내지 30 nm, 보다 구체적으로 10 내지 20 nm 일 수 있다.
- [0057] 상기 (c) 단계에 있어서, 전이금속(M1M2) 산화물/그래핀 복합체에 대하여 수소를 포함하는 아르곤 분위기 하에서 열처리를 수행하는 단계를 추가로 실시할 수 있다.
- [0058] 상기 열처리하는 전이금속(M1M2) 산화물의 나노 구조를 붕괴시키지 않으면서, 전이금속(M1M2) 산화물이 스피넬 구조의 전이금속(M1M2) 산화물로 구조 변화를 일으킬 수 있는 온도 범위에서 수행할 수 있다.
- [0059] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 열처리는 약 500 내지 900°C의 범위에서 수행할 수 있다.
- [0060] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 스피넬 구조의 전이금속(M1M2) 산화물은 리튬 티타늄 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 일 수 있다.
- [0061] 본 발명은 또한
- [0062] 그래핀; 및
- [0063] 상기 그래핀의 표면에 나노 크기의 스피넬 구조의 리튬 티타늄 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)이 적층되어 있는 복합체에 관한 것이다.
- [0064] 본 발명의 다른 양태에 따라서, 스피넬 구조의 리튬 티타늄 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)과 그래핀 복합체가 제공되는데, 상기 스피넬 구조의 리튬 티타늄 산화물은 상기 그래핀 표면에 나노 크기의 입자 형태로 적층되어, 전이금속 산화물의 입자 크기가 매우 작고 균일하여 표면적이 극대화된 구조로서, 높은 레이트의 충전/방전 용량과 수명 성능을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0065] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 스피넬 구조의 리튬 티타늄 산화물은 그 입경이 5 내지 30 nm, 보다 구체적으로 10 내지 20 nm일 수 있다.
- [0066] 본 발명은 또한 상기 스피넬 구조의 리튬 티타늄 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)/그래핀 복합체로 이루어진 리튬 이차 전지용 음극 소재에 관한 것이다.
- [0067] 상기 음극 소재는 100C-rate에서 101 mAh/g 이상의 용량을 가질 수 있다.
- [0068] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 음극 소재는 1C-rate에서 100 사이클 방전 후 초기 방전 용량의 98% 이상, 10C-rate에서 100 사이클 방전 후 초기 방전 용량의 97% 이상의 방전 용량값을 유지할 수 있다.
- [0069] 본 발명은 또한 상기 음극 소재로 이루어진 전극을 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.
- [0070] 본 발명의 스피넬 구조의 리튬 티타늄 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)/그래핀 복합체는 높은 레이트를 가지고 있어 리튬 이온 배터리에 음극으로 사용될 수 있고, 상기 복합체로 이루어진 음극은 높은 C-rate에서 우수한 레이트 특성과 구조적 가역성을 나타낸다. 이러한 우수한 특성은 높은 전도성을 갖는 환원된 그래핀 상에 균일하게 분산된 리튬 티타늄 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 나노판(nanoplatelet)의 짧은 확산 거리, 복합체와 전해질 용액 간의 높은 면간 면적,

나노복합체의 3차원 나노기공 구조, 환원된 그래파이트 옥사이드 매트릭스의 우수한 전기 전도성때문이다.

[0071] 따라서, 본 발명의 리튬 티타늄 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)/그래핀 복합체로 이루어진 음극으로 된 전극은 우수한 충전 방전 레이트와 수명 성능을 가지고 있어 리튬 이차 전지에 사용할 수 있다.

[0072] 이하, 본 발명에 따르는 실시예 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0073] <실시예 1> $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /환원된 그래파이트 옥사이드 나노복합체의 제조

[0074] 스피넬형 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 나노판/환원된 그래파이트 옥사이드(Reduced graphite oxide, RGO) 나노복합체를 2단계 마이크로파 용매열 반응 및 열처리를 통해 합성하였다.

[0075] 우선, TiO_2 /RGO 나노복합체는 변형된 Hummers 방법에 따라 순수 천연 그래파이트 분말(SP-1, 200 mesh, Bay Carbon)로부터 제조된 그래파이트 옥사이드(GO)로부터 합성하였다. GO 분말(0.1 g)을 디에틸렌 글리콜(70 mL) (DEG, > 99 %, Fluka) 에서 30분 동안 초음파 처리하고, 상기 용액에 티타늄 에톡사이드(0.015 mL) (Aldrich) 및 증류수(5 mL)를 첨가하였다. 상기 혼합용액을 100mL-테플론 용기에 로딩하고, 밀봉한 후 마이크로파 합성 장치(microwave digestion system) (MARS-5, CEM Corporation)에 정치하였다. 반응 혼합물을 210°C 에서 열처리하고, 30분 동안 그 온도에서 유지하였다. 반응 종결 후, 최종 분말(TiO_2 /RGO 나노복합체)은 에탄올과 증류수로 반복 세척하였다. 진공 오븐에서 70°C 에서 24시간 동안 건조하였다.

[0076] 마이크로파에 의한 용매열 조건 하에서 100mL-테플론 용기에 로딩된 0.2M LiOH 수용액 60mL에서 Li-Ti-O/RGO 나노복합체 0.1g을 분산시켜 합성하고, 200°C 에서 가열한 다음, 그 온도에서 20분 동안 유지하였다. 상기 반응 후, 최종 분말 (Li-Ti-O/RGO nano-hybrid)을 증류수로 반복 세척하고 진공오븐에서 70°C 에서 24시간 동안 건조하였다.

[0077] 마지막으로, Li-Ti-O/RGO 나노복합체를 5 중량% H_2/Ar 분위기에서 700°C 에서 5시간 동안 열처리하였다.

[0078] (특성 규명)

[0079] X-선 회절(XRD) 패턴은 Cu K α 라디에이션(40 kV, 20 mA)을 이용하여 Rigaku D/MAX 2,200 V/PC X-ray diffractometer에서 수집하였다. XRD 패턴은 0.04° 간격에서 $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ 의 2θ 범위에서 실온에서 얻었다.

[0080] 투과 전자 현미경(TEM) 이미지는 200kV에서 작동시킨 Philips CM200 현미경에서 기록하였다. 샘플은 에탄올에서 분산시키고, 탄소 코팅된 마이크로 그리드에 드롭-캐스트하고 분석 전에 건조하였다.

[0081] 라만 스펙트럼은 통상의 후방 산란 기하학을 이용하여 실온에서 액체질소로 냉각된 CCD 다중채널 검출기가 장착된 Jobin-Yvon LabRam HR을 사용하여 측정하였다. 레이저 광원으로 514.5 nm에서 아르곤 이온 레이저를 사용하였다. XPS 스펙트럼은 수집 동안 챔버 압력이 5×10^{-9} mbar 이하로 유지된 Thermo Electron Corporation ESCA Lab 250을 이용하여 얻었다. 스팟 직경이 대략 0.5mm인 모노크로메이티드 Al K α 알파 X-선 소스(15 kV; 150 W)를 샘플에 조사하였다.

[0082] (전극 제조 및 전기화학적 측정)

[0083] 전기화학적 특성들은 상대전극과 기준전극으로 2개의 리튬 호일을 포함한 3개의 전기화학 셀을 사용하여 실온에서 조사하였다. 작동 전극은 바인더로 90 중량부 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /RGO 나노복합체 및 N-메틸피롤리돈에 용해된 10 중량부 폴리비닐리덴 플루오라이드의 혼합물로 구성되어 있다. 슬러리 혼합물을 티타늄 호일 (99.7% 순도, Aldrich)에 코팅하고 100°C 에서 24시간 동안 건조하였다. $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 면적의 각 작동 전극은 2-3mg의 건조 슬러리를 포함한다. 충전-방전 실험은 potentiostat/galvanostat (VMP2, Princeton Applied Research)를 사용하여

수행하였다. 전해질은 프로필렌 카보네이트(PC)에 녹인 1 M LiClO₄ 로 하였다.

[0084] 도 1은 Li₄Ti₅O₁₂/RGO 나노복합체의 제조를 위한 설계 과정을 도시한 것으로, 간략히 설명하면 그래파이트 옥사이드(GO) 나노시트는 TiO₂ 나노입자의 선택적 불균일 핵 생성 및 성장을 위한 높은 표면적 주형으로 사용된다. 그 후, TiO₂/RGO의 형성을 유도하면서 폴리를 용액에서 GO가 RGO로 부분적으로 환원되는 동안 마이크로파에 의한 용매열 합성을 통해 TiO₂/RGO 나노복합체가 제조되었다. 그 후, 상기 TiO₂/RGO는 LiOH 용액과 반응하여 마이크로파에 의한 용매열 조건 하에서 Li₄Ti₅O₁₂ 전구체(Li-Ti-O로 지칭함)/RGO 나노복합체로 전환되었다. 마지막으로, Li-Ti-O/RGO 나노복합체는 5 중량%의 H₂/Ar 가스 분위기 하에서 700℃에서 5시간 동안 열처리하여 순수상과 고도의 결정질인 Li₄Ti₅O₁₂ 나노판과 높은 전도성 RGO로 구성된 나노복합체 물질을 제조하였다.

[0085] 발명에서, GO 나노시트는 용액에서 점차 박리되어 주로 단일층 시트로 구성된 안정한 분산을 발생할 수 있기 때문에 TiO₂ 나노입자의 침전을 위한 주형으로 선택하였다. 또한, RGO에 비해 금속산화물 나노입자와 강하게 상호작용하는 하이드록실기, 카르복실기 및 에폭시기와 같은 산소 작용기를 더 높은 밀도로 갖는다.

[0086] 도 2는 Li₄Ti₅O₁₂/RGO 나노복합체의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것으로, XRD 패턴은 상-순수 및 고도의 결정형 스피넬 Li₄Ti₅O₁₂를 가리킨다. 순수-상 Li₄Ti₅O₁₂의 형성은 라만 스펙트럼에서 확인하였다(도 3). 스피넬 Li₄Ti₅O₁₂ 나노판(nanoplatelet)의 격자 상수는 XRD 데이터로부터 8.364Å인 것으로 계산되었다. 이는 다른 보고된 수치와 일치하는 것이다.

[0087] 도 4는 Li₄Ti₅O₁₂/RGO 나노복합체의 TEM 사진도로, RGO 나노시트 상에 10-20nm 크기의 Li₄Ti₅O₁₂ 나노판의 균일한 분산을 나타냈다. 도 1에서와 같이, Li-Ti-O/RGO 나노복합체는 LiOH 용액에서 TiO₂/RGO 나노복합체의 마이크로파에 의한 용매열 처리에 의해 형성되었다.

[0088] 또한, 본 발명의 Li₄Ti₅O₁₂/RGO 나노복합체 전극을 합성함에 있어서, 높은 레이트의 충전/방전 용량을 달성하기 위해서는 RGO의 전기 전도성이 매우 중요하다. GO 합성 동안 도입된 잔류 산소의 제거가 이를 개선하기 위한 중요한 요인이다. RGO의 환원 정도에 대한 정량 분석을 위해, X-선 광전자 스펙트럼(XPS) 측정을 통해 탄소 대 산소의 원자 비율을 평가하였다(도 5).

[0089] Li-Ti-O/RGO나노복합체의 후 열처리는 RGO의 C/O 비율을 Li₄Ti₅O₁₂/RGO 나노복합체에 대해 5.28에서 26.9로 높였다.

[0090] 또한, 입자와 전류 수집기 사이, 및 입자들 간의 전기적 접촉을 달성하기 위한 금속산화물 나노입자의 전극을 제조하는데 있어 일반적으로 전도제(≥ 15 wt%) 를 사용한다. 본 발명에서는 Li₄Ti₅O₁₂/RGO 나노복합체의 전극을 제조함에 있어 추가적인 전도제를 사용하지 않았다.

[0091] 도 6은 1-2.5V 전위창 내에서 C-rate를 1에서 100 C-rate로 증가시키면서 복합체 전극의 높은 레이트 용량을 조사하는 갈바노스태틱(galvanostatic) 충전 및 방전 실험 결과를 나타낸 것이다. 방전 및 충전 곡선의 각 세트는 동일한 C-rate에서 측정하였다. 결과적으로, 충전 동안 1.571V(1C)에서, 방전 동안 1.543 V (1 C)에서 전위 플라토를 갖는 순수-상 스피넬 Li₄Ti₅O₁₂의 전형적인 충전 및 방전 거동을 나타냈다. Li₄Ti₅O₁₂/RGO 나노복합체에서 Li₄Ti₅O₁₂의 비 방전 용량은 1C-rate에서 154 mAhg⁻¹ 였다. 복합체에서 Li₄Ti₅O₁₂는 전극에서 어떠한 전도체의 첨가 없이 50C-rate에서 Li₄Ti₅O₁₂의 128 mAhg⁻¹의 방전 용량과 100C-rate에서는 Li₄Ti₅O₁₂의 101 mAhg⁻¹의 방전 용량(1 C 방전용량의 65%임)를 전달할 수 있다. 이는 명백하게 Li₄Ti₅O₁₂/RGO 나노복합체의 우수한 높은 레이트 용량을 입증하는 것이다. Li₄Ti₅O₁₂/RGO 나노복합체가 충전/방전 동안 C-rate를 1에서 100 C-rate로 증가함에 따라 전극 극성이 약간 증가하며, 이는 이미 보고된 것들과 비교하여 복합체의 우수한 높은 레이트 용량에 의한

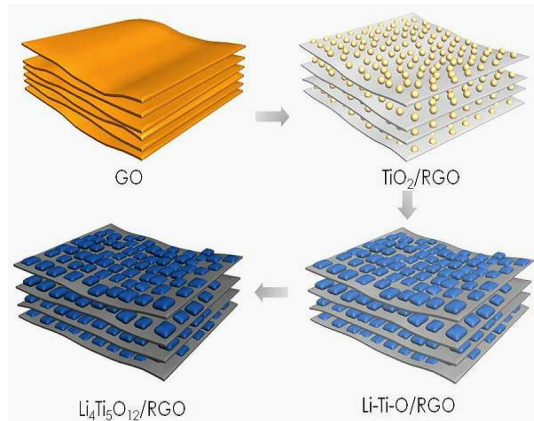
것임은 주목할만하다.

[0092]

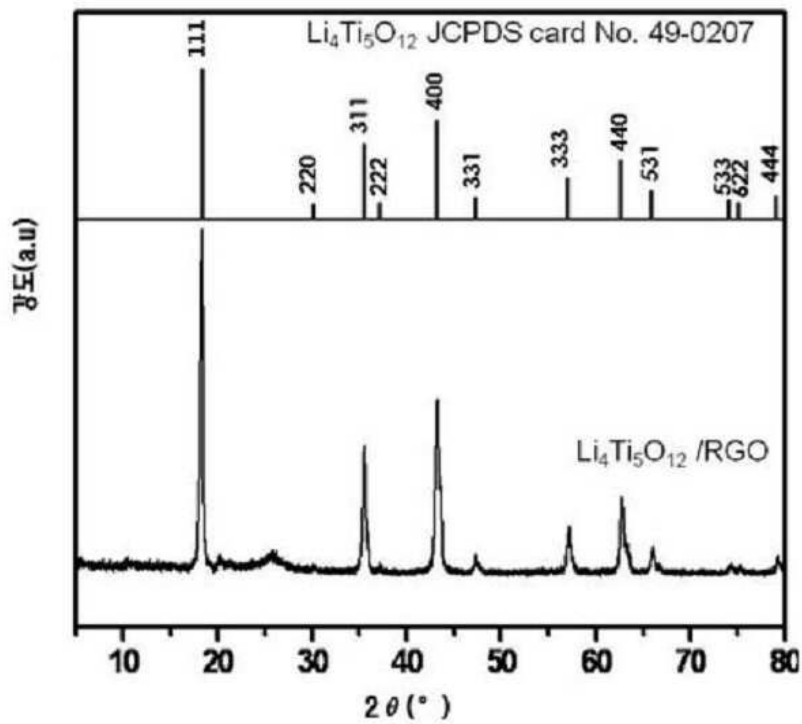
또한, 도 7에 나타난 바와 같이, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{RGO}$ 나노복합체는 100 사이클 이상에서 1C-rate에서 98% 이상, 10C-rate에서 97% 이상의 우수한 방전 용량값을 나타냈다.

도면

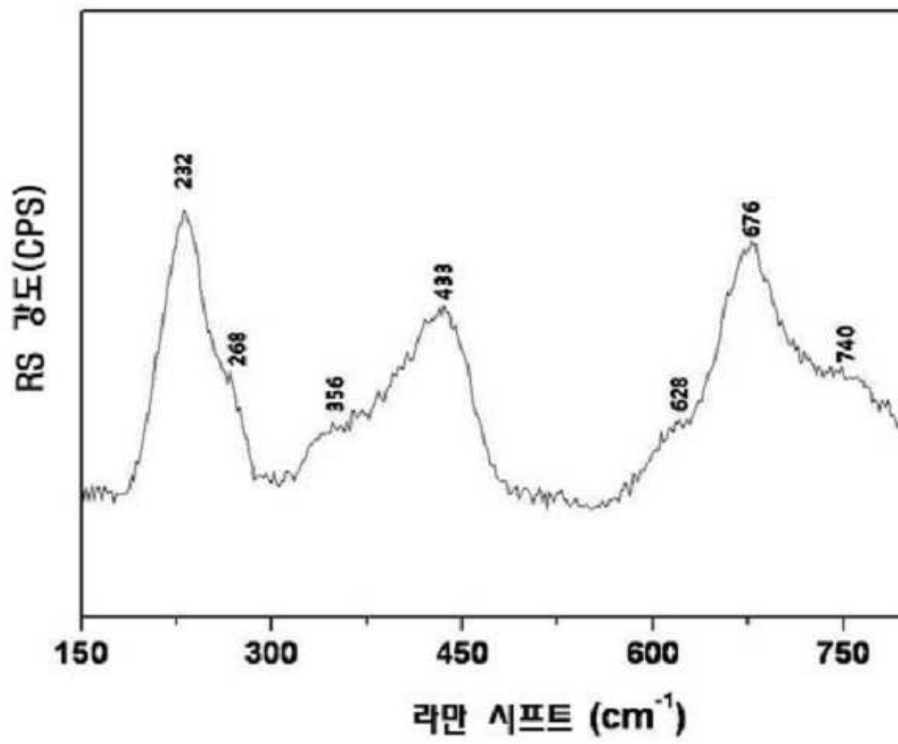
도면1



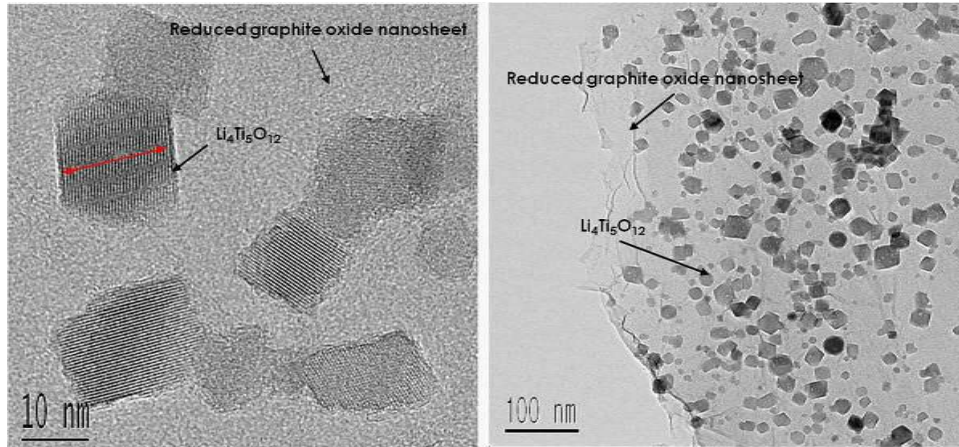
도면2



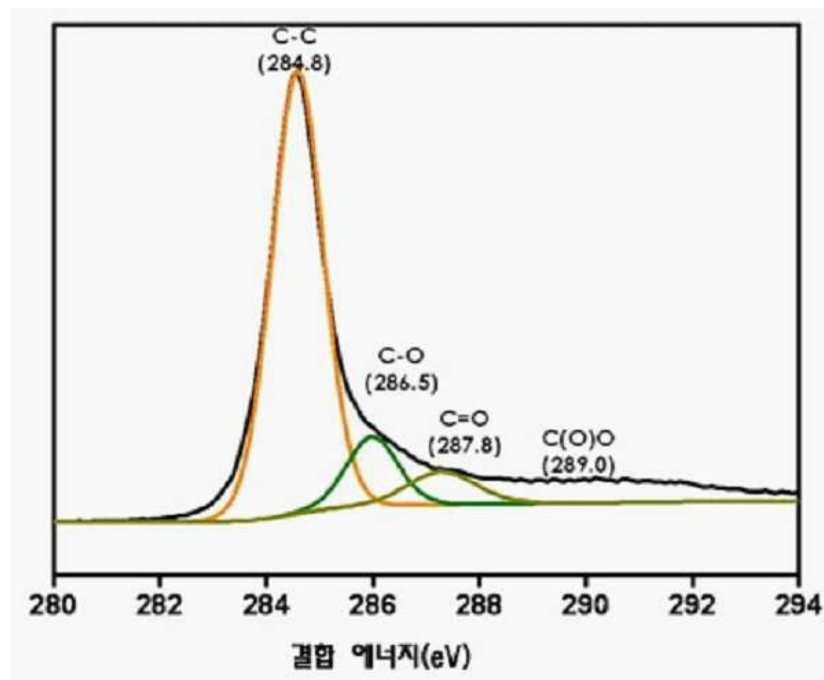
도면3



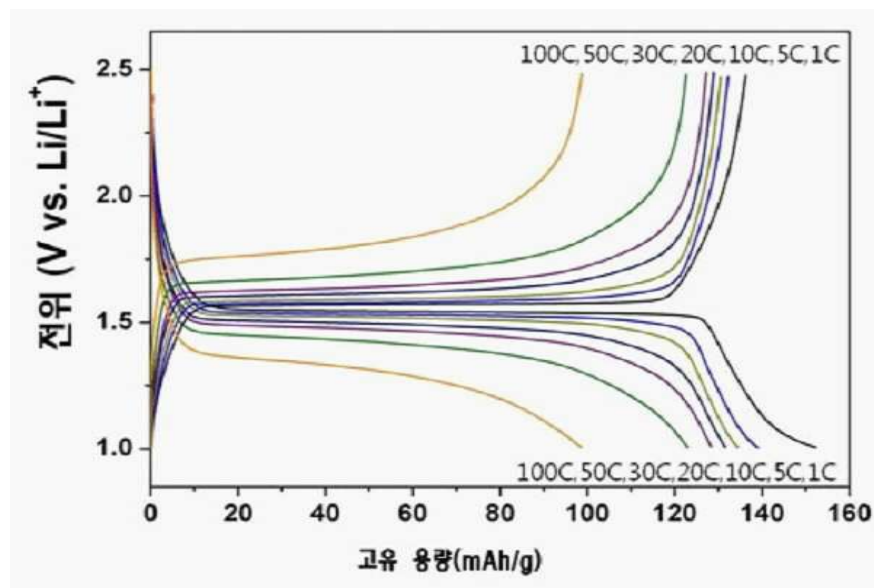
도면4



도면5



도면6



도면7

