



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월10일
 (11) 등록번호 10-1755786
 (24) 등록일자 2017년07월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01G 23/00 (2006.01) C01D 15/00 (2006.01)
 C01D 15/02 (2006.01) C01G 23/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 C01G 23/00 (2013.01)
 C01D 15/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0052214
 (22) 출원일자 2015년04월14일
 심사청구일자 2015년04월14일
 (65) 공개번호 10-2016-0122409
 (43) 공개일자 2016년10월24일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2001213622 A*
 WO2014056111 A1*
 JP2005504693 A
 KR101146669 B1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국기초과학지원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 169-148 (어은동)

(72) 발명자
 박이현
 대전광역시 유성구 노은로 353, 303동 807호
 조승연
 대전광역시 유성구 어은로57번길 135-404 (어은동, 한빛아파트)
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
 남건필, 차상윤

전체 청구항 수 : 총 9 항

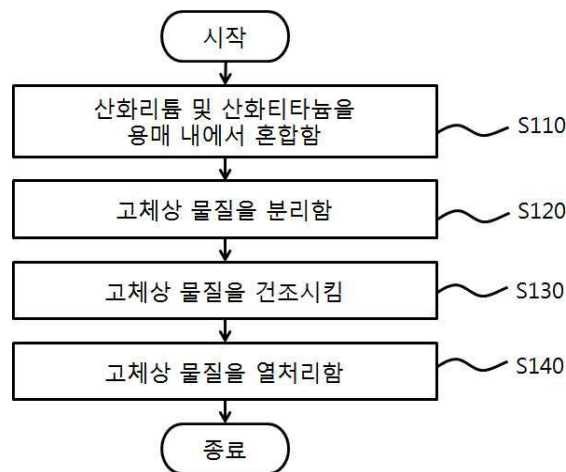
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **고상법을 이용한 리튬-티타늄 산화물의 합성 방법**

(57) 요약

고상법을 이용한 리튬-티타늄 산화물의 합성 방법은 산화리튬(Li₂O)과 산화티타늄(TiO₂)을 용매 내에서 혼합하는 단계, 산화리튬 및 산화티타늄을 포함하는 고체상 물질을 용매에서 분리시키는 단계, 용매와 분리된 고체상 물질을 건조시키는 단계 및 고체상 물질을 열처리하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01D 15/02 (2013.01)

C01G 23/04 (2013.01)

(72) 발명자

민경미

인천광역시 계양구 임학안로 29 2-208

안무영

대전광역시 유성구 은구비로 31 열매마을 408-801

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

산화리튬(Li₂O)과 산화티타늄(TiO₂)을 몰 비율 1:0.940 이상 1:1 미만으로 용매 내에서 혼합하는 단계;

산화리튬 및 산화티타늄을 포함하는 고체상 물질을 용매에서 분리시키는 단계;

용매와 분리된 고체상 물질을 건조시키는 단계; 및

고체상 물질을 열처리하여 Li₂TiO₃로 나타내는 구조를 갖는 리튬-티타늄 산화물로 이루어진 최종 생성물을 형성하는 단계를 포함하는,

고상법을 이용한 리튬-티타늄 산화물의 합성 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

산화리튬과 산화티타늄의 몰 비율은 1:0.940 내지 1:0.944인 것을 특징으로 하는,

고상법을 이용한 리튬-티타늄 산화물의 합성 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

산화티타늄이 아나타스(anatase) 결정 구조를 갖는 것을 특징으로 하는,

고상법을 이용한 리튬-티타늄 산화물의 합성 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

산화티타늄이 루틸(rutile) 결정 구조를 갖는 경우,

산화리튬과 산화티타늄의 몰 비율은 1:0.942인 것을 특징으로 하는,

고상법을 이용한 리튬-티타늄 산화물의 합성 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 최종 생성물을 형성하는 단계는 600℃ 이상 800℃ 미만에서 수행되는 것을 특징으로 하는,

고상법을 이용한 리튬-티타늄 산화물의 합성 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
 상기 최종 생성물을 형성하는 단계는 670℃ 이상 800℃ 미만에서 수행되는 것을 특징으로 하는,
 고상법을 이용한 리튬-티타늄 산화물의 합성 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
 상기 최종 생성물을 형성하는 단계는 12 시간 이상 수행되는 것을 특징으로 하는,
 고상법을 이용한 리튬-티타늄 산화물의 합성 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
 산화티타늄은 아나타스(anatase)의 결정 구조를 갖는 것을 특징으로 하는,
 고상법을 이용한 리튬-티타늄 산화물의 합성 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서,
 상기 용매는 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는,
 고상법을 이용한 리튬-티타늄 산화물의 합성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고상법을 이용한 리튬-티타늄 산화물의 합성 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 핵융합 반응의 증식재용으로 이용되고 Li_2TiO_3 로 나타내는 리튬-티타늄 산화물의 고상법을 이용한 합성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 핵융합로의 연료로 이용되는 중수소와 삼중수소 중에서, 삼중수소는 자연계에 존재하지 않는 물질이므로 중성자와 리튬의 반응에 의해서 생성시켜야 한다. 삼중수소를 생산하는 물질을 증식재라 하며, 증식재 내에 고체상태의 리튬을 포함하는 것을 고체형 증식재라 한다.

[0003] 고체형 증식재의 대표적인 물질로는 리튬 산화물 (Li_2O), 리튬-알루미늄 산화물 (Li_2AlO_2), 리튬-지르코늄 산화물 (Li_2ZrO_3), 리튬-티타늄 산화물 (Li_2TiO_3), 리튬-실리콘 산화물 (Li_4SiO_4) 등이 있다.

[0004] 현재 이러한 고체형 세라믹 증식재 중 특히, 리튬-티타늄 산화물 (Li_2TiO_3)은 고온에서 높은 안정성을 가지며, 낮은 온도에서도 삼중 수소 발생이 가능한 장점이 있다.

[0005] 그러나 현재까지 상용화된 리튬-티타늄 산화물은 그 가격 자체가 비싸고, 장주기를 갖는 코발트와 같은 불순물

이 포함되어 있어 증식제를 재활용하기 어려운 단점이 있다. 또한, 고상 합성법에 의해서 리튬-티타늄 산화물을 형성하는 경우, 삼중 수소 방출의 용이성을 확보하기 위한 입자 크기의 미세화를 위한 제어에 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 기술적 과제는 이러한 점에서 착안된 것으로서, 본 발명의 일 목적은 미세한 크기의 입자를 제조할 수 있고, 재활용이 가능한 증식제로서 고상법을 이용한 리튬-티타늄 산화물의 합성 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따른 고상법을 이용한 리튬-티타늄 산화물의 합성 방법이 제공된다. 상기 합성 방법은 산화리튬(Li₂O)과 산화티타늄(TiO₂)을 용매 내에서 혼합하는 단계, 산화리튬 및 산화티타늄을 포함하는 고체상 물질을 용매에서 분리시키는 단계, 용매와 분리된 고체상 물질을 건조시키는 단계 및 고체상 물질을 열처리하는 단계를 포함한다.

[0008] 일 실시예에서, 산화리튬과 산화티타늄의 몰 비율은 1:0.940 이상 1:1 미만일 수 있다.

[0009] 일 실시예에서, 산화리튬과 산화티타늄의 몰 비율은 1:0.940 내지 1:0.944일 수 있다.

[0010] 일 실시예에서, 산화티타늄이 아나타스(anatase) 결정 구조를 가질 수 있다.

[0011] 일 실시예에서, 산화티타늄이 루틸(rutile) 결정 구조를 갖는 경우, 산화리튬과 산화티타늄의 몰 비율은 1:0.942일 수 있다.

[0012] 일 실시예에서, 상기 열처리하는 단계는 600℃ 이상 800℃ 미만에서 수행될 수 있다.

[0013] 일 실시예에서, 상기 열처리하는 단계는 670℃ 이상 800℃ 미만에서 수행될 수 있다.

[0014] 일 실시예에서, 상기 열처리하는 단계는 12 시간 이상 수행될 수 있다.

[0015] 일 실시예에서, 산화티타늄은 아나타스(anatase)의 결정 구조를 가질 수 있다.

[0016] 일 실시예에서, 상기 열처리하는 단계에서 제조된 리튬-티타늄 산화물은 Li₂TiO₃ 구조를 가질 수 있다.

[0017] 일 실시예에서, 상기 용매는 알코올을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 고상법을 이용한 리튬-티타늄 산화물의 합성 방법에 따르면, 고상법을 이용하면서도 삼중 수소 방출의 용이성을 확보하기 위한 입자 크기의 미세화를 위한 제어가 가능하고, 재활용이 가능한 증식제로서 리튬-티타늄 산화물(Li₂TiO₃)을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-티타늄 산화물의 합성 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 2는 샘플 LTA-0 내지 LTA-4의 XRD 그래프이다.

도 3은 샘플 LTA-5와 비교샘플 CLTA-1의 XRD 그래프이다.

도 4는 샘플 LTA-5 내지 LTA-9의 XRD 그래프이다.

도 5는 샘플 LTA-2 및 9 내지 11의 XRD 그래프이다.

도 6은 샘플 LTA-2 및 LTR-1의 XRD 그래프이다.

도 7은 샘플 LTR-1 및 LTA-2의 SEM 사진이다.

도 8은 샘플 LTR-1 내지 LTR-4의 XRD 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하에서는, 첨부된 도면들을 통해서 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-티타늄 산화물의 합성 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [0022] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 리튬-티타늄 산화물을 제조하기 위해서, 먼저 산화리튬(Li₂O) 및 산화티타늄(TiO₂)을 용매 내에서 혼합한다(단계 S110). 이때, 산화리튬 및 산화티타늄은 몰비율이 1:0.940 이상 1:1 미만 이 되도록 혼합하여 수행할 수 있다.
- [0023] 혼합 공정은 용매를 이용한 습식 공정으로 수행된다. 혼합 공정에서 산화리튬과 산화티타늄이 습식 분쇄될 수 있다. 혼합 공정은 볼밀(ball-milling)을 통해서 수행될 수 있다. 혼합 공정에서 이용하는 용매는 알코올을 포함할 수 있다. 예를 들어, 산화리튬 및 산화티타늄을 이소프로필알코올(isopropyl alcohol, IPA)에 혼합하여 이소프로필알코올 내에서 산화리튬 및 산화티타늄이 혼합될 수 있다. 이때, 혼합 공정은 4 내지 5 시간동안 수행될 수 있다.
- [0024] 산화리튬과 산화티타늄의 몰비율이 1:0.940 미만이거나, 1:1 이상인 경우에는 최종 생성물로서 Li₂TiO₃ 구조의 리튬-티타늄 산화물 외에, LiTiO₂나 TiO₂ 등의 화합물들이 불순물로서 포함된다. 이러한 불순물을 함유하는 경우, 순도가 저하되어 증식재료의 사용할 수 없기 때문에 산화리튬과 산화티타늄의 몰비율은 1:940 내지 1:1인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 산화리튬과 산화티타늄의 몰비율은 1:0.940 내지 1:0.944일 수 있다. 가장 바람직하게는, 산화리튬과 산화티타늄의 몰비율은 1:0.942일 수 있다.
- [0025] 산화티타늄으로서는, 루틸(rutile) 구조 또는 아나타스(anatase) 구조의 결정을 갖는 이산화티타늄을 모두 이용할 수 있다. 다만, 증식재료로서 입자 크기가 제어된 미세한 크기의 리튬-티타늄 산화물을 제조하기 위해서는 아나타스 구조의 결정을 갖는 산화티타늄이 보다 적합하다.
- [0026] 산화티타늄으로서 루틸 구조의 결정을 갖는 이산화티타늄을 이용하는 경우에는 산화리튬과 산화티타늄의 몰비율이 1:0.942일 때에 불순물이 없는 고결정의 리튬-티타늄 산화물을 제조할 수 있다.
- [0027] 산화리튬과 산화티타늄의 혼합 용액에서 용매와 고체상 물질을 분리하고(단계 S120), 용매와 분리된 고체상 물질을 건조시킨다(단계 S130).
- [0028] 혼합 용액은 액체상 물질과 고체상 물질을 포함하는데, 고체상 물질은 액체상 물질과 분리시킴으로써 수득할 수 있다. 혼합 용액의 액체상 물질은 혼합 공정에서 이용한 용매이고, 고체상 물질은 산화리튬과 산화티타늄을 포함한다.
- [0029] 일 실시예에서, 혼합 용액에서 고체상 물질의 분리에는 원심분리 방법을 이용할 수 있다. 고체상 물질을 분리한 후, 건조 공정을 통해서 고체상 물질에 잔류하는 용매를 제거한다. 이때, 건조 공정은 진공에서 수행될 수 있고, 50℃ 내지 70℃의 온도에서 5 내지 7 시간동안 수행될 수 있다.
- [0030] 이어서, 수득한 고체상 물질을 열처리하여(단계 S140), 본 발명에 따른 리튬-티타늄 산화물을 제조한다.
- [0031] 열처리 공정에서 의해서 고체상 물질에서 산화리튬과 산화티타늄이 반응하여 Li₂TiO₃ 결정 구조의 리튬-티타늄 산화물이 제조된다.
- [0032] 열처리 공정은 600℃ 내지 800℃에서 수행될 수 있다. 열처리 공정이 600℃ 미만에서 수행되는 경우, 최종 생성물로서의 리튬-티타늄 산화물이 불순물로 포함함에 따라 순도가 높은 리튬-티타늄 산화물을 제조하기 어렵다. 또한, 열처리 공정이 800℃ 이상에서 일어나는 경우, Li₂TiO₃ 결정 구조외에 Li₄Ti₅O₁₂ 결정 구조의 리튬-티타늄 산화물이 생성되므로 증식재료로서의 이용 가능성이 저하될 수 있다. 따라서 열처리 공정은 600℃ 이상 내지 800℃ 미만에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 670℃ 이상 800℃ 미만, 가장 바람직하게는 700℃에서 수행될 수 있다.

- [0033] 상기 열처리 공정은, 고체상 물질을 석영 도가니에 넣어 준비하고 박스로에 넣어 대기 분위기에서 수행될 수 있다. 이때, 열처리 공정은 2 시간 내지 24 시간동안 유지시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0034] 상기에서 설명한 것과 같이, 본 발명에 따른 리튬-티타늄 산화물은 산화리튬 및 산화티타늄을 고상법에 의해서 이들을 반응시킴으로써 용이하게 최종 생성물인 리튬-티타늄 산화물의 입자 크기를 미세하게 제어할 수 있을 뿐만 아니라 균일한 크기의 리튬-티타늄 산화물을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조 방법에 의하면 용이하게 구형의 리튬-티타늄 산화물을 제조할 수 있다.
- [0035] 이하에서는, 본 발명의 제조 방법에 따라 리튬-티타늄 산화물을 제조한 실험들을 통해서 본 발명에 대해서 더욱 구체적으로 설명하고자 한다.

[0036] **샘플 LTA-0 내지 5 및 비교 샘플 CLTA-1의 제조**

- [0037] 산화리튬(Li₂O) 및 아나타스 결정 구조를 갖는 산화티타늄(TiO₂)을 1:0.940의 몰비율로 혼합하여 100mL의 이소프로필알코올(IPA) 내에서 3시간동안 300 rpm의 속도로 볼밀 공정을 수행하였다. 이어서, 원심분리기를 이용하여 고체상 물질을 분리한 후, 60℃에서 6시간동안 진공 건조시키고, 700℃에서 12시간 동안 열처리를 수행하여 본 발명의 실시예 LTA-0에 따른 리튬-티타늄 산화물(샘플 LTA-0)을 준비하였다.
- [0038] 몰비율을 조건을 하기 표 1과 같이 조절하여 샘플 LTA-0의 제조와 실질적으로 동일한 방법으로 샘플 LTA-2 내지 5와 비교 샘플 CLTA-1를 제조하였다.

표 1

구분	산화리튬과 산화티타늄의 몰비율	열처리온도 (단위: °C)	열처리시간 (단위: 시간)
LTA-0	1:0.940	700	12
LTA-1	1:0.941		
LTA-2	1:0.942		
LTA-3	1:0.943		
LTA-4	1:0.944		
LTA-5	1:0.945		
CLTA-1	1:0.938		

[0040] **샘플 LTA-0 내지 5 및 비교샘플 CLTA-1의 분석**

- [0041] 샘플 LTA-0 내지 5 및 비교샘플 CLTA-1 각각에 대해서 XRD (X-ray Diffraction) 분석을 통해 CuK-알파 특성 X-선 파장에 대한 회절각(2θ)을 측정하였다. 그 결과를 도 2 및 도 3에 나타낸다.
- [0042] 도 2는 샘플 LTA-0 내지 LTA-4의 XRD 그래프이고, 도 3은 샘플 LTA-5와 비교샘플 CLTA-1의 XRD 그래프이다.
- [0043] 도 2 및 도 3 각각에서, x축은 회절각(2θ, 단위: °)을 나타내고, y축은 강도(intensity, 단위 a.u)를 나타낸다. XRD 그래프의 피크들에 대한 레퍼런스로서 LiTiO₂ (JCPDS No. 74-2257), TiO₂ (JCPDS No. 21-1276) 및 Li₂TiO₃ (JCPDS No. 77-8280)의 피크들을 도 2 및 도 3에 함께 도시한다.
- [0044] 도 2를 참조하면, 샘플 LTA-0 내지 LTA-4 각각에서 회절각(2θ)이 5° 내지 20° 사이에서 나타나는 Li₂TiO₃와 대응하는 메인 피크가 존재함을 알 수 있다. 특히, 샘플 LTA-0 내지 LTA-4 각각의 메인 피크가 Li₄Ti₅O₁₂에 의한 것이 아니라 Li₂TiO₃에 의한 것임을 확인할 수 있다. 즉, 고결정의 Li₂TiO₃가 제조된 것을 알 수 있다. 뿐만 아니라, 샘플 LTA-0 내지 LTA-4 각각에서 TiO₂ 메인 피크가 나타나지 않음을 알 수 있다.
- [0045] 도 3을 참조하면, 샘플 LTA-5의 경우에도 샘플 LTA-0 내지 LTA-4와 실질적으로 동일한 양상의 결과를 나타내고, 산화리튬 및 산화티타늄의 몰비율이 1:0.938인 비교샘플 CLTA-1의 경우에는 Li₂TiO₃에 의한 메인 피크가 나타나기는 하지만, 그 강도가 샘플 LTA-5의 거의 50% 수준에 가까운 것을 알 수 있다.
- [0046] 즉, 동일한 열처리 온도 및 시간 조건에서, 산화리튬 및 산화티타늄의 몰비율이 1:0.938인 경우에는 결정성이

낮은 Li_2TiO_3 가 제조가 되므로, 몰비율은 적어도 1:0.938 초과, 구체적으로는 1:0.940인 경우에 증식제로 이용하기에 적절한 수준의 리튬-티타늄 산화물이 제조됨을 확인할 수 있다.

[0047] 도 2 및 도 3에서 설명한 바에 따르면, 산화리튬 및 산화티타늄의 몰비율이 적어도 1:0.940은 되어야만 증식제로 이용가능성이 높은 리튬-티타늄 산화물이 제조됨을 실험적으로 확인할 수 있다. 특히, 몰비율이 1:0.940 내지 1:0.944의 경우, 고결정의 Li_2TiO_3 가 제조됨을 알 수 있다.

[0048] **샘플 LTA-5 내지 9의 제조**

[0049] 산화리튬(Li_2O) 및 산화티타늄(TiO_2)을 1:0.942의 몰비율로 혼합하여 100 mL의 이소프로필알코올(IPA) 내에서 3 시간동안 300 rpm의 속도로 볼밀 공정을 수행하였다. 이어서, 원심분리기를 이용하여 고체상 물질을 분리한 후, 60°C에서 6시간동안 진공 건조시키고 건조된 물질을 마노유발에서 분쇄하여 분말 형태로 제조하였다. 분말을 650°C에서 2시간동안 열처리 공정을 수행하여 본 발명의 실시예 LTA-5에 따른 리튬-티타늄 산화물(샘플 LTA-5)을 준비하였다.

[0050] 열처리 공정의 온도조건을 하기 표 2와 같이 조절하여 샘플 LTA-5의 제조와 실질적으로 동일한 방법으로 샘플 LTA-6 내지 9를 제조하였다.

표 2

구분	산화리튬과 산화티타늄의 몰비율	열처리온도 (단위: °C)	열처리시간 (단위: 시간)
LTA-5	1:0.942	650	24
LTA-6		660	
LTA-7		670	
LTA-8		680	
LTA-9		700	

[0052] **샘플 LTA-5 내지 9의 분석**

[0053] 샘플 LTA-5 내지 LTA-9 각각에 대해서 XRD (X-ray Diffraction) 분석을 통해 CuK-알파 특성 X-선 파장에 대한 회절각(2θ)을 측정하였다. 그 결과를 도 4에 나타낸다.

[0054] 도 4는 샘플 LTA-5 내지 LTA-9의 XRD 그래프이다.

[0055] 도 4에서, x축은 회절각(2θ , 단위: °)을 나타내고, y축은 강도(intensity, 단위 a.u)를 나타낸다. XRD 그래프의 피크들에 대한 레퍼런스로서 TiO_2 (JCPDS No. 21-1276), LiTiO_2 (JCPDS No. 74-2257) 및 Li_2TiO_3 (JCPDS No. 77-8280)의 피크들을 도 4에 함께 도시한다.

[0056] 도 4를 참조하면, 샘플 LTA-5 내지 LTA-9 각각에서 회절각(2θ)이 5° 내지 20° 사이에서 나타나는 Li_2TiO_3 와 대응하는 메인 피크가 존재함을 알 수 있다. 동시에, 샘플 LTA-5 내지 LTA-9 각각에서는, 회절각(2θ)이 25° 내지 30° 사이에서 나타나는 TiO_2 메인 피크가 나타남을 알 수 있다.

[0057] 동일한 몰비율 및 열처리 시간의 조건에서는 열처리 온도가 650°C에서 700°C로 증가할수록 TiO_2 메인 피크의 강도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 즉, 650°C, 660°C, 670°C 및 680°C 각각에서의 TiO_2 메인 피크의 강도가 감소하고, 670°C 내지 700°C에서는 실질적으로 나타나지 않는 것을 알 수 있다.

[0058] 도 4에서 살펴본 바에 따르면, 고결정의 Li_2TiO_3 의 수득을 위해서는 650°C 내지 700°C에서의 열처리가 바람직하고, 보다 바람직하게는 670°C 이상 800°C 미만, 가장 바람직하게는 700°C에서 열처리가 수행되는 것이 좋음을 알 수 있다.

[0059] **샘플 LTA-10 및 11의 제조**

[0060] 산화리튬(Li₂O) 및 산화티타늄(TiO₂)을 1:0.942의 몰비율로 혼합하여 100mL의 이소프로필알코올(IPA) 내에서 3 시간동안 300 rpm의 속도로 볼밀 공정을 수행하였다. 이어서, 원심분리기를 이용하여 고체상 물질을 분리한 후, 60℃에서 6시간동안 진공 건조시키고 건조된 물질을 마노유발에서 분쇄하여 분말 형태로 제조하였다. 분말을 700℃에서 2시간동안 열처리 공정을 수행하여 본 발명의 실시예 LTA-10에 따른 리튬-티타늄 산화물(샘플 LTA-10)을 준비하였다.

[0061] 열처리 시간을 표 3과 같이 조절하여 샘플 LTA-10 및 11을 준비하였다.

표 3

구분	산화리튬과 산화티타늄의 몰비율	열처리온도 (단위: ℃)	열처리시간 (단위: 시간)
LTA-10	1:0.942	700	2
LTA-11			6
LTA-2			12
LTA-9			24

[0063] **샘플 LTA-10, 11과 샘플 LTA-2, 9의 비교 분석**

[0064] 샘플 LTA-2 및 9 내지 11 각각에 대해서 XRD (X-ray Diffraction) 분석을 통해 CuK-알파 특성 X-선 파장에 대한 회절각(2θ)을 측정하였다. 그 결과를 도 5에 나타낸다.

[0065] 도 5에서, XRD 그래프의 피크들에 대한 레퍼런스로서 TiO₂ Rutile (JCPDS No. 21-1276), Li₂TiO₃ (JCPDS No. 77-8280) 및 LiTiO₂ (JCPDS No.74-2257)의 피크들을 함께 도시한다.

[0066] 도 5는 샘플 LTA-2 및 9 내지 11의 XRD 그래프이다.

[0067] 도 5를 참조하면, 열처리 공정의 온도 조건이 동일한 경우에는 열처리 시간이 2시간 및 6시간인 경우(샘플 LTA 10, 11)에 비해서, 12 시간 및 24 시간인 경우(샘플 LTA 2, 9)에 보다 더 순수한 Li₂TiO₃ 형태의 리튬-티타늄 산화물이 제조됨을 알 수 있다. 따라서 열처리 공정은 적어도 12시간 이상, 특히, 24시간 정도의 열처리를 수행하는 것이 바람직하다.

[0068] **샘플 LTR-1의 준비**

[0069] 아나타스 구조의 TiO₂ 대신에 루틸 구조의 TiO₂를 이용한 것을 제외하고는 샘플 LTA-2의 제조와 실질적으로 동일한 공정을 통해서 샘플 LTR-1을 준비하였다.

[0070] **샘플 LTA-2과 샘플 LTR-1의 비교 분석**

[0071] 샘플 LTA-3과 샘플 LTR-1 각각에 대해서 XRD (X-ray Diffraction) 분석을 통해 CuK-알파 특성 X-선 파장에 대한 회절각(2θ)을 측정하였다. 또한, 샘플 LTA-2와 샘플 LTR-1 각각에 대해서 SEM (scanning electron microscopy) 사진을 촬영하였다. 그 결과를 각각 도 6 및 도 7에 나타낸다.

[0072] 도 6에서, XRD 그래프의 피크들에 대한 레퍼런스로서 Li₄Ti₃O₁₂ (JCPDS No. 74-0207), TiO₂ Rutile (JCPDS No. 21-1276), TiO₂ Anatase (JCPDS No. 21-1272) 및 Li₂TiO₃ (JCPDS No. 77-8280)의 피크들을 함께 도시한다.

[0073] 도 6은 샘플 LTA-2 및 샘플 LTR-1의 XRD 그래프이고, 도 7은 샘플 샘플 LTR-1 및 LTA-2의 SEM 사진이다.

[0074] 도 6을 참조하면, 샘플 LTR-1 및 LTA-3 모두 Li₂TiO₃의 메인 피크가 나타남을 알 수 있다. 즉, 루틸 구조나 아나타스 구조의 TiO₂를 이용하는 경우 모두에서 고결정의 Li₂TiO₃의 제조를 확인할 수 있다.

[0075] 도 7의 SEM 사진은 1 μm 스케일의 SEM 사진으로서, (a)는 샘플 LTR-1의 사진이고 (b)는 샘플 LTA-2의 사진이다. 도 7을 참조하면, 샘플 LTR-1 및 LTA-3 모두 입자 크기가 균일한 구형의 형상의 리튬-티타늄 산화물이 형성된 것을 확인할 수 있다. 다만, 샘플 LTA-3과 같이 아나타스 구조의 TiO₂를 이용한 경우가 샘플 LTR-1 와 같이 루

틸 구조를 이용한 경우에 비해서 더욱 미세한 크기의 리튬-티타늄 산화물을 형성할 수 있음을 확인하였다.

[0076] **시중 판매 제품과 샘플 LTA-2 및 LTR-1의 성분 분석**

[0077] 일본 고순도 화학에서 판매하는 분말 형태의 리튬-티타늄 산화물을 구입하여 준비하였고, 본 발명에 따라 제조된 샘플 LTA-2 및 샘플 LTR-1을 준비하였다. 각각에 대해서, 유도결합플라즈마 법에 의해서 성분 분석을 하였다. 그 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

[0078]

원소 종류	일본 고순도 화학 제품	LTA-2	LTR-1
Al	5.49 ppm	33.18 ppm	30.89 ppm
Co	629.11 ppm	-	-
Ca	70.07 ppm	47.08 ppm	82.16 ppm
Cr	34.57 ppm	2.99	0.731 ppm
Fe	6.54 ppm	-	-
Mg	20.92 ppm	12.88	68.83 ppm
B	-	0.299	0.062 ppm
Na	144.40 ppm	60.97 ppm	33.43 ppm
Zr	-	339.6 ppm	3139 ppm

[0079] 표 4를 참조하면, 시중 판매 제품에는 장주기 핵종인 코발트가 다량 함유되어 있는 반면, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 LTA-2와 LTR-1에는 검출되지 않았고, 이들 각각에는 알루미늄이 포함되어 있기는 하지만 이는 허용치 범위 내임을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따라 제조된 리튬-티타늄 산화물은 용이하게 재활용할 수 있다.

[0080] **샘플 LTR-2 내지 4의 제조**

[0081] 산화리튬에 대한 루틸 구조의 산화티타늄의 몰비를 제외하고는 샘플 LTR-1의 제조와 실질적으로 동일한 공정을 통해 샘플 LTR-2 내지 LTR-4를 제조하였다. 각 샘플은 표 5에 따라 준비하였다.

표 5

[0082]

구분	산화리튬과 산화티타늄의 몰비율	열처리온도 (단위: °C)	열처리시간 (단위: 시간)
LTR-1	1:0.942	700	12
LTR-2	1:0.945		
LTR-3	1:0.943		
LTR-4	1:0.938		

[0083] **샘플 LTR-1 내지 4의 비교 분석**

[0085] 샘플 LTR-1 내지 4 각각에 대해서 XRD (X-ray Diffraction) 분석을 통해 CuK-알파 특성 X-선 파장에 대한 회절 각(2θ)을 측정하였다. 그 결과를 각각 도 8에 나타낸다.

[0086] 도 8에서, XRD 그래프의 피크들에 대한 레퍼런스로서 TiO₂ Rutile (JCPDS No. 21-1276), LiTiO₂ (JCPDS No. 74-2257) 및 Li₂TiO₃ (JCPDS No. 77-8280)의 피크들을 함께 도시한다.

[0087] 도 8은 샘플 LTA-1 내지 4의 XRD 그래프이다.

[0088] 도 8을 참조하면, 동일한 열처리 온도 및 시간 조건 하에서, 루틸 구조의 이산화티타늄을 출발 물질로 이용하는 경우에도 샘플 LTR-4와 같이 몰비가 1:0.940 미만인 경우에는 Li₂TiO₃의 메인 피크의 강도가 낮게 나타남을 알 수 있다. 즉, 산화리튬과 산화티타늄의 몰비가 적어도 1:0.940 이상으로 반응시키는 것이 바람직함을 알 수 있

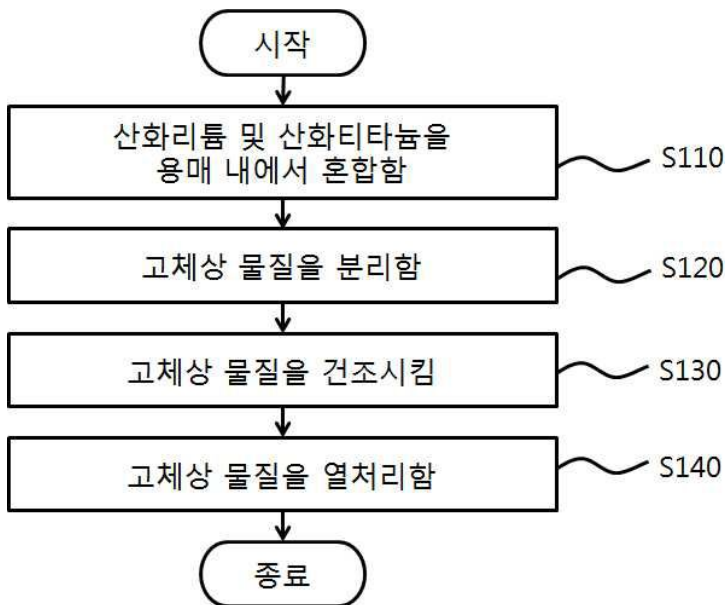
다.

[0089] 다만, LTR-2 내지 4의 경우에는, TiO_2 에 의한 메인 피크가 나타나므로, 고순도 및 고결정의 리튬-티타늄 산화물의 제조를 위해 루틸 구조의 이산화티타늄을 이용하는 경우에는 LTR-1과 같이 산화리튬과 산화티타늄의 몰비가 1:0.942인 것이 가장 바람직함을 알 수 있다.

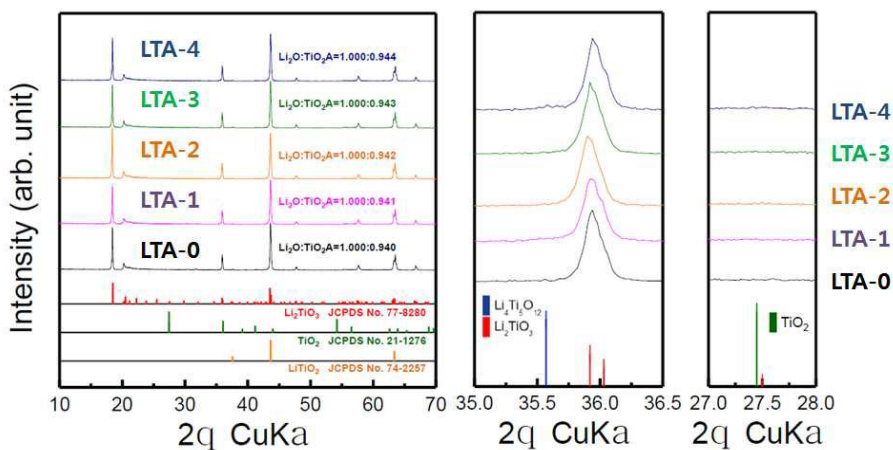
[0090] 제시된 실시예들에 대한 설명은 임의의 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 이용하거나 또는 실시할 수 있도록 제공된다. 이러한 실시예들에 대한 다양한 변형들은 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이며, 여기에 정의된 일반적인 원리들은 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 다른 실시예들에 적용될 수 있다. 그리하여, 본 발명은 여기에 제시된 실시예들로 한정되는 것이 아니라, 여기에 제시된 원리들 및 신규한 특징들과 일관되는 최광의 범위에서 해석되어야 할 것이다.

도면

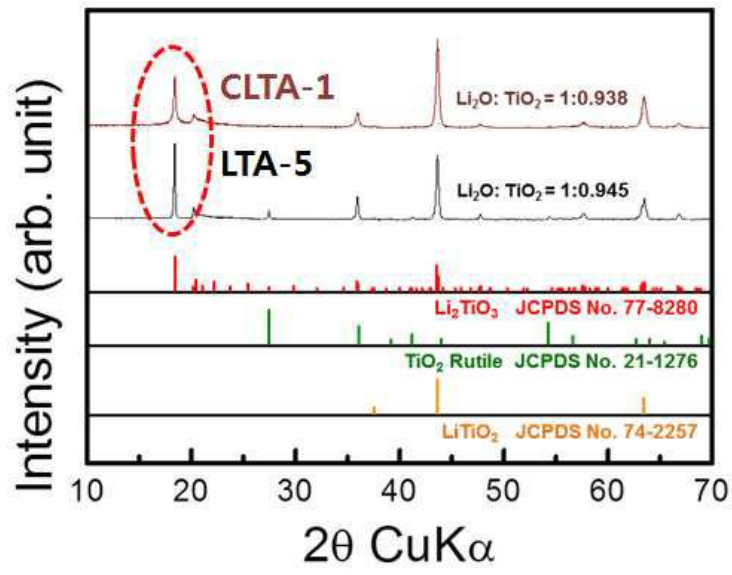
도면1



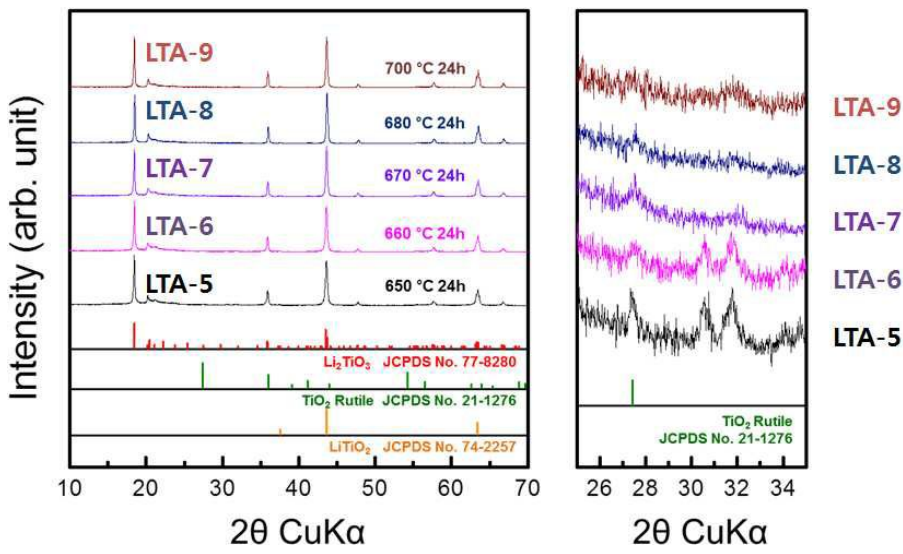
도면2



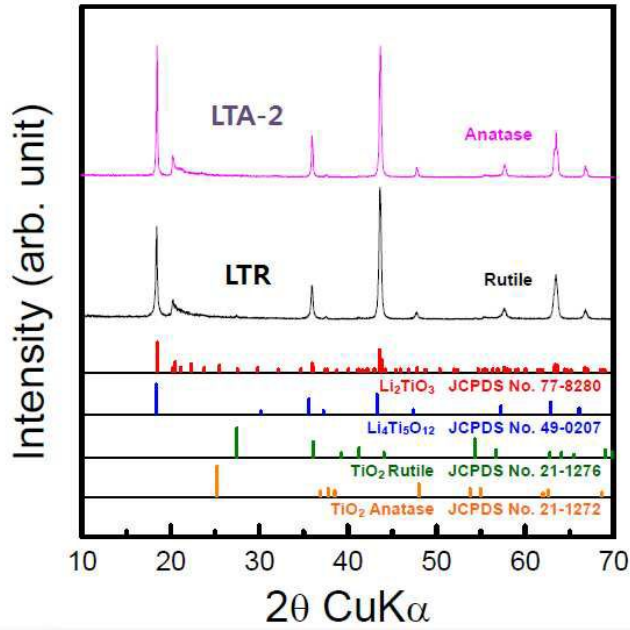
도면3



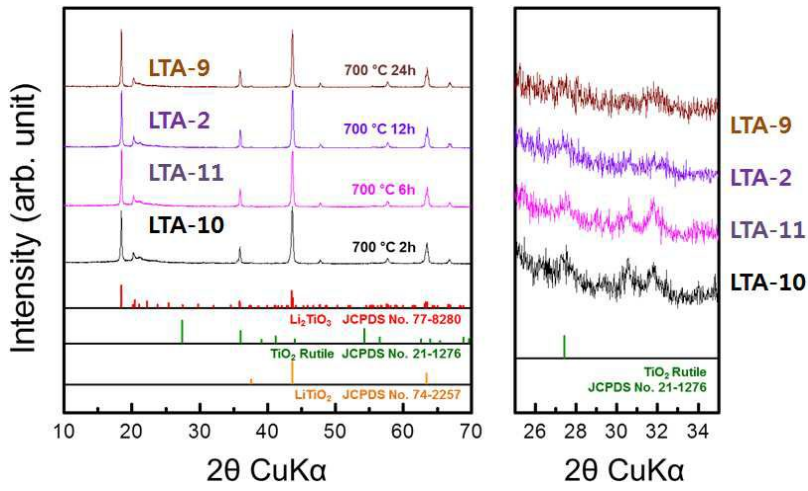
도면4



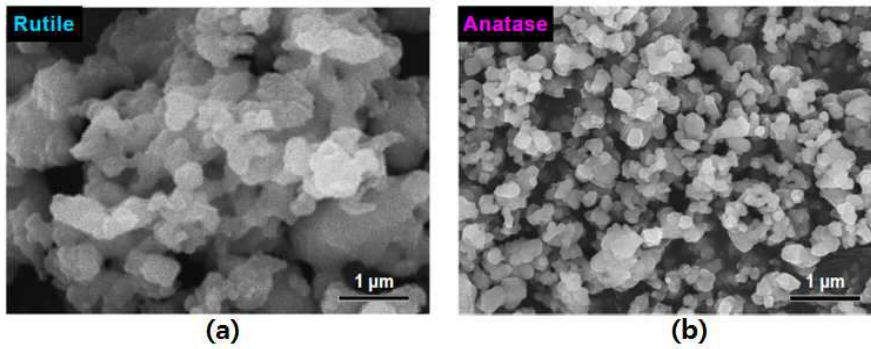
도면5



도면6



도면7



도면8

