(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0065946
(43) 공개일자 2019년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1391 (2010.01) *C25D 11/02* (2006.01)
C25D 11/26 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/1391 (2013.01)
C25D 11/026 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0150665
(22) 출원일자 2018년11월29일
심사청구일자 2018년11월29일
(30) 우선권주장
1020170165122 2017년12월04일 대한민국(KR)

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
최진섭
인천광역시 연수구 해송로 70, 205동 8층 701호 (송도동, 송도웰카운티2단지)
이기백
서울특별시 금천구 시흥대로51길 55, 1동 503호 (시흥동, 성지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

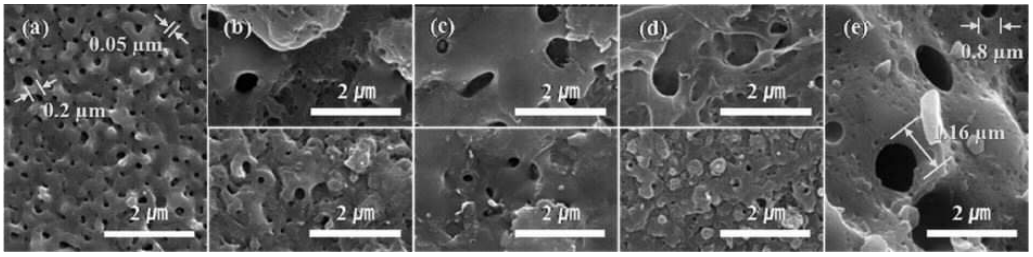
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **플라즈마 전해 산화에 의한 고용량의 리튬이온 배터리 SiO2/TiO2 복합체 전극의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 플라즈마 전해 산화에 의한 고용량의 리튬이온 배터리 SiO_2/TiO_2 복합체 전극의 제조방법에 관한 것으로, 티타늄 호일을 준비하는 단계; 황산 및 규산나트륨을 혼합한 전해액에 상기 티타늄 호일을 침지시키는 단계; 및 전압을 인가하여 플라즈마 전해 산화를 수행하는 단계; 를 포함하여, 플라즈마 전해 산화(plasma electrolytic oxidation;PEO) 방법만으로 우수한 속도 성능, 고용량 및 우수한 사이클 안정성(250 사이클 이상)을 나타내어 리튬이온 배터리에 유용하게 활용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25D 11/26 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/0442 (2013.01)
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)

(72) 발명자
김수덕
인천광역시 서구 봉오대로318번길 21, 102동 703호 (가정동, 하나아파트)

김선규
충청남도 홍성군 홍성읍 문화로80번길 32-14, 104동 303호 (경성큰마을아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415151812
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지인력양성(전력기금)
연구과제명 차세대 고분자전해질연료전지 부품소재 핵심기술 고급트랙
기 여 율 1/1
주관기관 인하대학교산학협력단
연구기간 2017.04.01 ~ 2017.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

티타늄 호일을 준비하는 단계;

황산 및 규산나트륨을 혼합한 전해액에 상기 티타늄 호일을 침지시키는 단계; 및

전압을 인가하여 플라즈마 전해 산화를 수행하는 단계;

를 포함하는 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 전해액은,

0.1 내지 0.2M의 황산과 0.2 내지 0.4M의 규산나트륨을 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 플라즈마 전해 산화는,

150 내지 250V에서 1분 내지 10분동안 수행하는 것을 특징으로 하는 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극의 평균 기공 크기는 0.8 내지 1.2㎛인 것을 특징으로 하는 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 중 SiO_2 는 비정질로 이루어져 있으며, TiO_2 는 결정질 및 비정질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 결정질은 루틸(rutile) 또는 아나타제(anatase)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극의 제조방법.

청구항 7

청구항 1항에 따른 제조방법으로 제조된 것인, 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극.

청구항 8

청구항 7항에 따른 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극을 리튬이온 배터리의 양극에 적용한 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 플라즈마 전해 산화에 의한 고용량의 리튬이온 배터리 SiO_2/TiO_2 복합체 전극의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬이온 배터리(Lithium-ion batteries;LIB)는 전자 디바이스에 광범위하게 사용되며, 용량, 전력밀도, 안전성 및 고속능력은 오랫동안 리튬이온 배터리의 성능에 영향을 미치는 중요한 특성으로 고려되어 왔다.

[0003] 그라파이트(graphite)는 리튬이온 배터리(LIB)에서 가장 일반적으로 양극으로서 사용되지만, 약 372 mAh g^{-1} 의 제한된 이론적인 비유전율을 가지기 때문에 약 4,200 mAh g^{-1}의 높은 이론적인 비유전율을 가진 Si가 집중적으로 연구되고 있다. 그러나 Si는 합금화 / 탈 합금화 공정을 통해 Li 이온과 반응하며, 이는 최대 300%의 상당한 부피 팽창 / 수축을 동반한다. 이러한 부피의 변화는 전극을 분쇄하고, 사이클 안정성을 저해하여 리튬이온 배터리(LiB)의 고장을 일으킨다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 많은 연구가 수행되고 있다.

[0004] 최근 많은 연구들에서 TiO_2는 전해질의 분해와 Li 금속 덴드라이트(dendrite)의 형성을 피할 수 있는 약 1.7 (vs Li / Li^+)의 적당한 방전 전위 때문에 그라파이트에 대한 또 다른 대안으로 간주되어 저렴한 비용으로 우수한 사이클링 안정성과 높은 안전성을 제공할 수 있다. 일반적으로, TiO_2는 3 %의 무시할 수 있는 부피 팽창비를 수반하는 삽입 / 탈-삽입 (intercalation / de-intercalation) 공정에 따라 Li 이온과 반응한다. 그러나 Si (또는 SiO_2) 기반의 양극과는 달리 상대적으로 낮은 용량 (약 170mAh g^{-1}), 낮은 전기 전도도 및 낮은 속도의 능력은 리튬이온 배터리(LIB)에서 TiO_2 기반 양극의 문제점으로 지적되어 왔다.

[0005] 따라서 리튬이온 배터리(LIB)에서 높은 용량, 높은 속도 성능 및 우수한 사이클 안정성을 갖춘 TiO_2 기반 복합체 전극 및 이의 제조방법에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 공개 특허 제2017-0091447호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 고용량 및 우수한 사이클 안정성을 갖춘 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

[0008] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법에 의하여 제조된 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극 및 이를 이용한 리튬이온 배터리를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 티타늄 호일을 준비하는 단계; 황산 및 규산나트륨을 혼합한 전해액에 상기 티타늄 호일을 침지시키는 단계; 및 전압을 인가하여 플라즈마 전해 산화를 수행하는 단계; 를 포함하는 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극의 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극의 제조방법으로 제조된 것인 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극을 리튬이온 배터리의 양극에 적용한 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막은 플라즈마 전해 산화(plasma electrolytic oxidation;PEO) 방법만으로 제조되어 리튬이온 배터리의 양극으로 유용하게 이용될 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명에 따라 제조된 SiO_2 / TiO_2 복합체 막은 미세기공을 형성하여 리튬 이온을 더 깊게 이동할 수 있도록 하고, 사이클 중에 큰 부피 변화에 의해 유도된 기계적 응력을 억제할 수 있는 효과가 있다.

[0014] 또한, 본 발명에 따른 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막은 견고한 구조 안정성을 가지며, 우수한 속도 성능, 고용량 및 우수한 사이클 안정성(250 사이클 이상)을 보여주었다.

[0015] 또한, TiO_2 나노 트리 (약 270 μAh cm^{-2}), TiO_2 마이크로 콘 (약 100 μAh cm^{-2}), TiO_2 나노튜브(nanotube;NT) (약 40 μAh cm^{-2}), TiO_2 NT / MoO_3 (약 195 μAh cm^{-2}) 및 TiO_2 NT / Sn / SnO (약 90 μAh cm^{-2})와 같은 다른 유형의 TiO_2 전극보다 매우 양호한 용량 안정성과 높은 쿨롱 효율을 갖추며, 높은 용량을 나타내었다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 다양한 전해질 조건에서 PEO 공정으로 얻어진 SiO_2 / TiO_2 복합체 막의 Top-view SEM 이미지를 나타낸 도면이다 : a) Si_0, b) $Si_{0.2}$, c) $Si_{0.3a}$, d) $Si_{0.3b}$, 및 e) $Si_{0.4}$.

도 2는 200V에서 5분동안 PEO 공정을 통해 제조된 샘플의 사진을 나타낸 도면이다.

도 3은 a) 본 발명에 따라 제조된 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막의 광학 현미경 사진, b) PEO 공정을 이용한 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막 형성의 개략도를 나타낸 도면이다.

도 4는 a) 다양한 전해액 조건에서 PEO 공정을 이용한 SiO_2 / TiO_2 복합 막의 EDX 분석, b) FE-SEM 이미지 및 SEM 이미지에 상응하는 Ti, Si 및 O의 원소 맵핑을 나타낸 도면이다.

도 5는 SiO_2 / TiO_2 복합체 막 ($Si_{0.4}$)의 단면 SEM-EPMA 요소 매핑 : Ti, Si 및 O을 나타낸 도면이다.

도 6은 a) XRD 패턴 및 b) 다양한 전해액 조건 하에서 PEO 공정에 의해 얻어진 SiO_2 / TiO_2 복합 필름의 Ti 2p, O 1s 및 Si 2p 영역에서의 고분해능 XPS 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 7은 a) 0.1 mV s^{-1}의 스캔 속도에서 0.01-3.0 V (vs Li / Li^+)의 전위 범위에서 제조된 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막 셀의 순환 전압 전류 그래프, b) 첫 번째 사이클 동안 100 μA cm^{-2}에서 SiO_2 / TiO_2 복합체 막 셀의 정전류 충전 / 방전 곡선, c) 다양한 전류 속도에서 $Si_{0.4}$ 전극의 사이클 횟수 대 용량의 플롯, d) 0.01-2.5V (vs Li / Li^+)의 전위 범위와 다양한 전류 속도에서 사이클링된 $Si_{0.4}$ 전극의 속도 능력을 나타낸 도면이다.

도 8은 0.1mVs^{-1}의 스캔 속도와 0.01-3.0V (vs Li / Li^+)의 전위 범위에서 제조된 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막 셀의 순환 전압 전류 그래프: a) Si_0, b) $Si_{0.2}$, c) $Si_{0.3a}$, d) $Si_{0.3b}$, 및 e) $Si_{0.4}$를 나타낸 도면이다.

도 9는 100 μA cm^{-2}의 전류 밀도와 0.01-2.5 V (vs Li / Li^+)의 전위 범위에서 (a) Si_0 및 (b) $Si_{0.4}$ 전극의 정전류 충전 / 방전 곡선을 나타낸 도면이다.

도 10은 100 μA cm^{-2}의 전류 속도와 0.01 ~ 2.5 V(vs Li / Li^+)의 전위 범위에서 Si_0, $Si_{0.2}$, $Si_{0.3a}$, $Si_{0.3b}$ 및

$Si_{0.4}$ 전극을 갖는 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막의 사이클 수 대 용량 플롯을 나타낸 도면이다.

도 11은 100 μA cm^{-2}의 전류 속도에서 다른 유형의 나노 구조로된 TiO_2와 TiO_2 복합체 전극인 $Si_{0.4}$ 전극에 대한 긴 사이클링 테스트를 나타낸 도면이다.

도 12는 200사이클 후 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막($Si_{0.4}$)의 FE-SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 13은 200번째 충전 전후 $Si_{0.4}$ 전극의 나이키스트(Nyquist) 플롯을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하에서는 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0019] 본 발명자들은 티타늄과 황산 및 규산나트륨을 포함하는 전해액을 이용하여 플라즈마 전해 산화(plasma electrolytic oxidation;PEO) 시킴으로서 티타늄의 산화반응에 의해 형성된 TiO_2와 전해액 내에 포함된 Si의 산화반응에 의해 형성된 SiO_2가 형성된 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극을 제조하였으며, 이러한 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극은 미세기공을 형성하여 리튬 이온을 더 깊게 이동할 수 있도록 하고, 사이클 중에 큰 부피 변화에 의해 유도된 기계적 응력을 억제할 수 있으며, 견고한 구조 안정성을 가지며, 우수한 속도 성능, 고용량 및 우수한 사이클 안정성(250 사이클 이상)을 갖춰 리튬이온 배터리의 양극으로 이용될 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.

[0021] 본 발명은 티타늄 호일을 준비하는 단계; 황산 및 규산나트륨을 혼합한 전해액에 상기 티타늄 호일을 침지시키는 단계; 및 전압을 인가하여 플라즈마 전해 산화를 수행하는 단계; 를 포함하는 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극의 제조방법을 제공한다.

[0022] 이때, 상기 전해액은 0.1 내지 0.2M의 황산과 0.2 내지 0.4M의 규산나트륨을 포함할 수 있으나, 바람직하게는 0.2M의 황산과 0.4M의 규산나트륨을 포함할 수 있다.

[0023] 또한, 상기 플라즈마 전해 산화는 150 내지 250V에서 1분 내지 10분동안 수행할 수 있으나, 바람직하게는 220V에서 5분동안 수행할 수 있다.

[0024] 이때, 상기 조건을 벗어나면 본 발명에 따른 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극이 제대로 형성되지 않아 고용량 및 우수한 사이클 안정성의 효과를 가질 수 없어 리튬이온 배터리의 양극으로 유용하게 활용될 수 없는 문제가 야기될 수 있다.

[0025] 또한, 상기 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극의 평균 기공 크기는 0.8 내지 1.2㎛일 수 있다.

[0026] 또한, 상기 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 중 SiO_2 는 비정질로 이루어져 있으며, TiO_2 는 결정질 및 비정질로 이루어질 수 있는데, 상기 결정질은 루틸(rutile) 또는 아나타제(anatase)일 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명은 상기 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극의 제조방법으로 제조된 것인 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극을 제공한다.

[0028] 또한, 본 발명은 상기 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 전극을 리튬이온 배터리의 양극에 적용한 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리를 제공한다.

[0030] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0032] **<실시예 1> SiO_2 / TiO_2 복합체 막의 제조**

[0033] 기판으로서 Ti 호일 (두께 0.127 mm, 순도 99.7 %, 시그마 알드리치)을 사용 하였다. 플라즈마 전해 산화 (plasma electrolytic oxidation;PEO)를 이용한 복합체 막 형성 전에, Ti 호일의 표면을 세척하기 위해 아세톤, 에탄올 및 탈이온수를 이용해 순차적으로 초음파 처리를 한 후, 실온에서 건조시켰다. 전해질의 경우, 하기 표 1에서와 같이 교반하면서 다양한 농도로 DI 수에 황산 (H_2SO_4, 시그마 알드리치)과 메타 규산 나트륨 (Na_2SiO_3, 시그마 알드리치)을 용해시켰다. 인가 전압 및 시간은 각각 200V 및 5 분으로 고정시켰으며, PEO 공정은 DC 전원 공급 장치 (N8761A, 애질런트 테크놀로지)를 사용하여 테프론(Teflon) 셀에서 수행되었다. 셀은 작업전극인 Ti 호일과 상대전극인 Pt 메쉬로 구성되었다. 모든 샘플들은 탈이온수로 헹구어 주고, 60℃에서 하룻동안 건조시켰다.

표 1

[0034]

샘플	농도(M)	
	H_2SO_4	Na_2SiO_3
Si_0	0.1	-
$Si_{0.2}$	0.1	0.2
$Si_{0.3a}$	0.1	0.3
$Si_{0.3b}$	0.2	0.3
$Si_{0.4}$	0.2	0.4

[0036] **<실시예 2> 물리적 특성**

[0037] EDX(energy dispersive X-ray) 분광계 및 EPMA(electrone probe X-ray microanalyzer; JXA-8900R, JEOL)가 장착된 FE-SEM(field emission scanning electron microscope; 4300S, 히타치)을 사용하여 샘플들의 표면 형태 및 화학적 조성을 분석하였다. SiO_2 / TiO_2 복합재료의 결정성에 관한 정보는 Cu-Kα-선 (1.54056Å)을 갖는 XRD(X-ray diffraction; Rigaku D / max-RB)를 통해 얻어졌다. 또한, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy; VG ESCALAB 220i-XL) 분광기를 사용하여 Al-Kα-X 선원을 이용한 Fisons를 수행하여 준비된 샘플들의 상세한 화학적 상태를 확인하였다.

[0038] **<실시예 3> 전기 화학적 측정**

[0039] 양극으로서 SiO_2 / TiO_2 복합체 막의 전기 화학적 성능을 평가하기 위해, H_2O 및 O_2 함량이 1ppm 이하인 Ar가 충전된 글러브 박스에 코인-형 셀 (CR-2032, 웰코스 코포레이션)을 조립하였다. Li 호일을 상대 및 기준전극으로 사용하였으며, Ti 기판의 뒷면은 바인더 및 전도제를 사용하지 않고, 전류 콜렉터로서 구리 호일과 기계적으로 접촉시켰다. 세퍼레이터로서 유리 섬유를 두 전극 사이에 놓았다. 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트 및 디에틸 카보네이트 (1 : 4 : 5 부피) 중의 1M $LiPF_6$의 용액을 전해질로 사용하였다. Autolab 전기화학 워크스테이션 (PGSTAT302N, Metrohm)을 사용하여 0.1 mV s^{-1}의 스캔 속도로 0.01에서 3.0 V 사이에서 CV를 측정하였다. 또한, 배터리 순환 시스템 (WBCS 3000, WonATech)을 사용하여 0.01 - 2.5V (vs Li / Li^+)의 전위 범위에서 정전류 충전 / 방전 사이클을 수행하였다. EIS 측정은 10^6 - 10^{-1} Hz의 주파수 범위에서 5 mV의 전압을 갖는 Autolab 워크스테이션을 사용하여 기록되었다.

[0041] **<실험예 1> SiO_2 / TiO_2 복합체 막의 형태학적 특징**

[0042] 도 1은 다양한 전해질 조성물에서 PEO 공정을 사용하여 제조된 SiO_2 / TiO_2 나노 복합체 막의 표면 형태를 보여주며, 모든 전해질에서 유사한 다공성 표면 형태가 생성되었음을 확인하였다. 다른 양극 산화물 구조와 달리,

방전 위치에서 플라즈마 화학 및 전기 화학 반응에 의해 유도된 용융 산화물의 흔적이 기공 주위에서 관찰되었다. Si_0의 경우, 비교적 미세하고 균일한 기공이 0.05 - 0.2 μm 크기의 표면에 고르게 분포되었다 (도 1a). 그러나, 다른 샘플들 ($Si_{0.2}$-$Si_{0.4}$)은 FE-SEM(field-emission scanning electron microscopy) 이미지에서 표면상에 전해질에서의 메타 규산 나트륨의 영향을 관찰 할 수 있었다(도 1b-e). SiO_2는 메타 규산 나트륨 (sodium metasilicate)에서 유래한 것으로 표면의 일부분에 포함되어 있어 색 (흰색 또는 짙은 회색)으로 구별될 수 있었다(도 2). 게다가, 표면의 기공은 다양한 직경으로 거칠었다. SiO_2가 풍부한 영역 (에너지-분산 X-선 (EDX)으로 확인 됨)에서는 0.8 - 1.2 μm 크기의 기공으로, 크고 드물게 나타났다(도 1b-d의 상단 SEM 이미지). 이와는 대조적으로, 상대적으로 작은 기공이 Si_0에 관한 것과 같이 SiO_2가 부족한 영역에서 관찰되었다 (도 1b-d의 하단 SEM 이미지). $Si_{0.4}$의 경우, SiO_2 상을 포함하는 것과 유사하게 성장된 큰 기공이 일반적으로 나타났다(도 1e). 이것으로 전해질은 첨가된 SiO_3^{2-}의 가수분해로부터 기인하는 많은 OH^- 이온을 포함하고, 산화 막의 표면에서 O_2 가스 발생을 일으킨다고 판단하였다. 따라서, 집중적인 플라즈마 기포 및 스파크 방전은 SiO_3^{2-}의 고농도에서 생성될 수 있으며, 그 결과 큰 기공 크기가 만들어질 수 있음을 확인하였다.

[0043] 또한, 단면 광학 현미경 이미지와 준비된 샘플의 개략적인 이미지를 도 3에 보여줬으며, 이는 미세 다공성 구조가 플라즈마 산화에 의해 필름 내부에 형성되었음을 나타내었다. 도 3a는 PEO 층의 두께가 전체 Ti 기판에서 균일함을 명확하게 보여주며, 이미지의 대비 차이는 PEO 층 내부의 기공을 나타낸다. 전형적으로 플라즈마 기포 및 마이크로 아크는 PEO 공정 동안 Ti 기판의 표면상에 무작위로 생성되어 좁은 방출 경로 및 내파를 일으켰으며, 이는 산화 필름에 미세 기공을 형성하였다. 다공성 구조는 리튬 이온을 더 깊게 이동할 수 있도록 하고, 사이클 중에 큰 부피 변화에 의해 유도된 기계적 응력을 억제할 수 있다 (도 3b). 따라서, 제조된 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막은 LIB 양극(anode)에 대해 구조적으로 매력적인 잠재력을 갖을 수 있을 것이다.

[0044] 또한, SEM-EDX를 이용하여 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막의 형태학적 구조 및 성분비를 분석하였다. 도 4a는 Ti, Si 및 O의 양 (wt %)을 나타내며, 이는 산화 막의 주요 원소 성분이다. EDX 분석은 Ti와 Si의 분포가 표면에 일정하지 않기 때문에 여러 영역에서 수행하였다. Si 함량은 일반적으로 전해질에서 메타 규산 나트륨의 증가에 따라 증가하는 반면, 반대의 경향이 Ti 함량에 대해 관찰되었으며, 산소 함량은 모든 전해질 조건 내에서 비교적 일정하게 나타났다. 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막 ($Si_{0.4}$) 상부 표면상의 SEM-EDX 영역 맵은 도 4b에 나타내었으며, 이는 Ti, Si 및 O 원소의 존재를 보여주었다. 원소 맵을 통하여 Ti, Si 및 O가 응집 없이 표면에 고르게 분포되어 있음을 확인하였다.

[0045] 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막 ($Si_{0.4}$)의 연마된 단면의 화학적 분포를 확인하기 위해 전자 탐침 X-선 마이크로분석기 (electron probe X-ray microanalyzer;EPMA) 분석을 사용하여 원소 매핑을 수행하였다 (도 5). 이를 통해 산화 막은 약 10 - 15㎛의 두께로 형성된다는 것을 확인할 수 있었다.

[0046] 일반적으로, TiO_2 막은 티타늄 기판의 양극 산화를 통해 생성된다. 양극 반응은 하기 식으로 표현된다.

[0047] $$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad -(1)$$

[0048] PEO 공정은 플라즈마 화학 반응을 수반하는데, PEO 공정의 시작 직후, 장벽형(barrier-type) TiO_2 막이 형성되며, 산화 막에서 방전 채널은 스파크(sparking) 사이트에서 산화물의 절연 파괴로부터 생성되었다. 전해질의 음이온 성분은 강한 전기장에 의해 채널로 끌어 당겨지며, 고온에서 Ti와 함께 녹을 수 있는 SiO_3^{2-}가 동시에 채널로 들어가고, TiO_2로 산화되어진다. SiO_3^{2-}는 벌크 전해질로부터 채널을 통해 주입되고, Ti는 금속 기판에서 직접 제공되었다. 반응 생성물은 보다 차가운 전해질과의 접촉에 의해 고체화되어 코팅 막의 성분이 되었다. 상기와 같은 공정의 반복에 의해 코팅 막은 두껍게 형성 되었다. 또한, EPMA 매핑으로 Ti, Si 및 O가 표면에 분포되어 있으며, 심층 산화 막에 고르게 결합되어 있음을 확인하였다. 따라서, 이들 결과는 제조된 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막이 Li 이온과의 반응을 위한 활성 위치로서 충분히 이용될 수 있음을 의미한다.

[0049] **<실험예 2> 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막의 특성**

[0050] X 선 회절 (XRD) 패턴 분석으로 SiO_2 / TiO_2 복합체 막 (도 6a)의 PEO 표면에 대한 결정 정보를 확인하였다. 실험 결과, 모든 샘플에서 거의 모두 동일한 피크가 관찰되었다((110) 및 (101) (JCPDS 21-1276)에 해당하는 루틸 (rutile) TiO_2의 피크, (101), (200) 및 (211)에 관련된 아나타제(anatase) TiO_2 (JCPDS No. 21-1272), 및 Ti 금속 기판으로부터의 Ti 피크). 루틸 및 아나타제와 같은 결정상의 형성은 PEO 공정 중에 발생된 국부적인 고온에 기인할 수 있다. 그러나 SiO_3^{2-}의 양이 증가함에 따라, 루틸 및 아나타제 TiO_2 피크의 세기는 감소하거나 사라졌다. 이것은 더 높은 농도의 SiO_3^{2-}가 사용됨에 따라 더 많은 TiO_2 성분이 더 두꺼운 SiO_2 층으로 대체된다는 사실에 기인한 것이다. 또한, 2Θ = 23 ° 의 넓은 피크는 비정질 SiO_2가 막에 혼입되어 있음을 나타낸 것이다 (JCPDS No. 43-0784). 하기 식으로 SiO_2의 형성을 확인할 수 있다.

$$SiO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SiO_2 + H_2O \quad -(2)$$

[0051] $$2SiO_3^{2-} \rightarrow O_2 + 2SiO_2 + 4e^- \quad -(3)$$

[0052] 전해질의 음이온 종인 SiO_3^{2-} 이온은 강한 전기장 때문에 PEO 층 계면으로 이동하고, 높은 온도 지역에서 SiO_2로 산화되었다. 또한, 고해상도 X-선 광전자 분광법 (XPS) 스펙트럼에서 XRD 분석과 일치하는 SiO_2 / TiO_2 복합체 막 (도 6b)의 형성을 나타냈다. Si_0에서 Ti 2p 스펙트럼의 두 개의 피크는 각각 459.0과 464.7 eV에 나타났으며, 이는 각각 TiO_2의 Ti $2p_{3/2}$와 Ti $2p_{1/2}$ 피크에 해당되었다. O 1s 스펙트럼은 전해질의 가수분해로 인해 531.8eV에서 몇 개의 수산기 (-OH)가 있는 530.2eV의 TiO_2 피크를 보여주었다. 그 결과, Si_0에 대해서만 TiO_2 막이 형성되었다. SiO_2 ($Si_{0.2}$-$Si_{0.4}$)를 함유한 다른 조건 하에서, TiO_2는 남아 있지만 TiO_2 성분이 SiO_2 성분으로 대체되기 때문에 Ti 2p의 분광 세기가 약해졌다. SiO_2에 기인하는 O 1s의 피크는 532.78과 532.2eV에서 나타났다. 특히, 103.52와 103.11eV에서 Si 2p의 피크는 비정질 SiO_2와 일치한다. 결과적으로, 티타늄 및 실리콘은 비정질 / 결정질 TiO_2 및 비정질 SiO_2로서 각각 존재한다. 또한, 양극 재료인 TiO_2는 LIB의 삽입 및 탈-삽입에 의해 Li와 반응하기 때문에 다공질 TiO_2는 산화물 막 내부의 SiO_2 쪽으로 Li 이온 확산 경로를 제공한다. 결과적으로 많은 양의 SiO_2 물질이 Li 이온과 반응할 수 있어 용량(capacity)을 향상시킬 수 있다.

[0053] **<실험예 3> LIB 셀의 성능**

[0054] 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막의 전기 화학적 성능은 코인-형(coin-type) 셀에서 분석되었다. 도 7a는 다섯 번째 사이클에서 샘플 (Si_0-$Si_{0.4}$)의 순환 전압 전류 (Cyclic voltammetry;CV) 곡선을 보여주며, 0.01 - 3.0 V의 전위 범위에서 0.1 mV s^{-1}의 스캔 속도로 분석되었다. 셀의 개방 회로 전압은 Si_0 (약 1.75V)를 제외하고, 약 2.7V에서 안정화되었다. 전반적으로, 산화 환원 반응의 전류 밀도와 전기 화학적 표면적은 증가하였으며, Si_0에서 $Si_{0.4}$까지의 샘플에서 더 커졌다. 이러한 현상은 SiO_2 의 증가는 Li 이온과의 산화 환원 반응에 참여할 수 있음을 나타낸다. Si_0에서, 음극 및 양극 전류 피크는 각각 1.71 및 2.18V 부근에서 관찰되며, 이는 전형적으로 결정질 TiO_2의 산화 환원 반응에 의한 것이다. Li 삽입 및 분리에 대한 이러한 가역 반응은 하기 반응에 해당한다.

[0055] $$TiO_2 + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow Li_xTiO_2 \quad -(4)$$

[0056] $Si_{0.2}$-$Si_{0.4}$의 경우 음극 스윕시 약 0.3 및 0.01 V에서, 양극 스윕에서는 약 0.45 및 1.5 V에서 추가 산화 환원 피크가 나타났다. 또한, 하기 반응식 (5) 및 (6)은 약 0.3V의 비정질 SiO_2로부터 $Li_2Si_2O_5$ 및 Li_4SiO_4 상을 갖는 Si의 형성을 보여주었다. Si는 하기 반응식 (7)에 따라 0.01V에서 $Li_{15}Si_4$ 상으로 변형될 것이다. Li-SiO_2 전기화학 반응은 하기 반응식에 따라 예상할 수 있다.

$$a\text{-}SiO_2 + (4/5)Li^+ + (4/5)e^- \leftrightarrow (2/5)Li_2Si_2O_5 + (1/5)Si \quad -(5)$$

$$a\text{-}SiO_2 + 2Li^+ + 2e^- \leftrightarrow (1/2)Li_4SiO_4 + (1/2)Si \quad -(6)$$

$$Si + (15/4)Li^+ + (15/4)e^- \leftrightarrow (1/4)Li_{15}Si_4 \quad -(7)$$

[0057]

[0058] $Li_2Si_2O_5$ 상은 SiO_2 상으로 가역적으로 변형되는 반면, Li_4SiO_4 상은 사이클링 동안 비가역 특성을 나타낸다. Li가 충전 공정 중에 분리된 후, $Li_{15}Si_4$의 분해 (반응식 (7))와 SiO_2 로의 변형 (반응식 (5))에 각각 해당하는 두 개의 주요 산화 피크가 0.45와 1.5V에 나타났다. 따라서, 개별적인 CV 그래프는 Si와 $Li15Si_4$, SiO_2 및 $Li_2Si_2O_5$ 사이의 반복적인 형성 및 분해 동안 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막의 양호한 가역성을 명확히 보여주었다 (도 8).

[0059] 도 7b는 100 μA cm^{-2}의 속도에서 0.01 - 2.5 V의 포텐셜 범위에서 SiO_2 / TiO_2 복합체 막의 정전류 방전 / 전하 곡선을 보여주었다. 모든 충전 / 방전 전압의 고원(plateaus) 부분은 CV 곡선과 잘 일치했다. Si_0에서, 방전 (Li 삽입) 및 충전 (Li 분리) 동안 명확한 전압 고원은 관찰되지 않았는데, 이는 XRD 분석에서 아나타제와 루틸 상을 포함하는 결정질 TiO_2를 기술하고 있음에도 불구하고 TiO_2 막이 대부분 비정질상으로 구성된다는 것을 암시할 수 있었다. 따라서 Si_0는 첫 번째 사이클에서 가 고원(pseudo plateau)으로 매우 비가역적 반응을 보였다 (도 9). 한편, $Si_{0.2}$ - $Si_{0.4}$에서는 방전 과정에서 Li-Si 합금 상 ($Li_2Si_2O_5$ 및 Li_4SiO_4)에 해당하는 약 0.25V의 주 전압 고원이 나타났다. 이어서, 0.01V에서 전압 고원이 관찰되었고, 이는 $Li_{15}Si_4$ 상 형성과 관련된다. 초기 쿨롱 효율은 비가역적 반응 및 고체 전해질 계면 (solid electrolyte interface;SEI) 층의 형성으로 인한 $Si_{0.2}$, $Si_{0.3a}$, $Si_{0.3b}$ 및 $Si_{0.4}$에서 각각 39.5 %, 41.7 %, 38.0 % 및 46.5 % 이었다. 일반적으로, SEI 층은 전해질 분해를 통해 형성되었다. 일단 SEI 층이 형성되면 사이클링 동안 전해질 분해는 거의 없었다. 또한, 후속 사이클 동안 더이상 비가역적인 용량 손실을 일으키지 않았다. 따라서 $Si_{0.2}$-$Si_{0.4}$ 전극의 사이클 성능은 초기 용량 손실을 제외하고, 현저한 용량 저하없이 100 사이클까지 유지 되었다 (도 10). 그 결과, $Si_{0.4}$ 전극은 각각 1030 및 480 μAh cm^{-1}의 제 1 방전 / 충전 용량을 나타내었으며, Li 이온의 우수한 저장 능력을 나타내었다.

[0060] 사이클 안정성은 50, 100, 200, 300 및 500 μA cm^{-2}의 전류 밀도에서 $Si_{0.4}$에서 제조된 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막 전극에 대해 수행되었다 (도 7c). 제 1 방전 용량은 전류 밀도가 증가함에 따라 감소하였으며, 초기 사이클 동안 비가역적 반응이 관찰되었다. 그 후, 샘플은 불규칙한 변동을 비롯한 모든 조건에서 우수한 용량 보유력을 나타내었다. 이러한 이유는 Li 이온이 각각 반응식 (4)의 삽입 / 탈-삽입 및 반응식 (5) 및 (7)의 합금 / 탈-합금에 의해 TiO_2, SiO_2 및 Si와 다중 작용을 하기 때문이다. 또한, 전극 내의 성분들이 상이한 저장 용량을 가지며 전극 내에 다양하게 분포되어 있기 때문에 면적 용량은 사이클 동안 변동을 보여주었다. 사이클이 진행됨에 따라 안정적인 반응 경로가 설정되어 높은 쿨롱 효율을 갖는 높은 가역적인 용량 보유력을 갖도록 하였다. 또한, 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막 전극은 우수한 속도 성능을 보여주었다. 도 7d에서 알 수 있듯이, 샘플은 각각 200, 300, 400 및 500 μA cm^{-2}의 높은 전류 밀도에서 약 490, 390, 310 및 240 μAh cm^{-2}의 가역 용량을 나타내었다. 또한, 500 μA cm^{-2}의 높은 전류 밀도에서 사이클링 한 후에도 690 μAh cm^{-2}의 용량으로 완전히 회복되어 다음 사이클에서 안정화되었다. 그 결과, 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막은 견고한 구조 안정성을 가지며, 우수한 속도 성능이 있음을 보여주었다.

[0061] 도 11은 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막 전극($Si_{0.4}$)의 사이클 성능을 100 μA cm^{-2}의 전류 밀도에서 다른 유형의 TiO_2 및 TiO_2 복합체 전극의 사이클 성능과 비교한 것이다. 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막은 TiO_2 나노 트리 (약 270 μAh cm^{-2}), TiO_2 마이크로 콘 (약 100 μAh cm^{-2}), TiO_2 나노튜브(nanotube;NT) (약 40 μAh cm^{-2}), TiO_2 NT / MoO_3 (약 195 μAh cm^{-2}) 및 TiO_2 NT / Sn / SnO (약 90 μAh cm^{-2})와 같은 다른 유형의 TiO_2 전극보다 매우 양

호한 용량 안정성과 높은 쿨롱 효율을 갖추며, 높은 용량을 나타내었다. 특히, 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막의 면적 용량은 큰 표면에 따라 전극 내부의 활성 사이트 수가 증가했기 때문에 100 사이클 (700 $\mu Ah\ cm^{-2}$ 이상) 후에 점진적으로 증가하는 경향을 보였다. 실제로 활성 물질의 양이 다르기 때문에 다른 유형의 TiO_2 및 TiO_2 복합체와 직접적으로 셀 성능을 비교하기는 어렵지만, PEO에 의해 제조된 SiO_2 / TiO_2 양극의 높은 면적 용량은 에너지 저장 시스템에서의 응용에 뛰어난 가치가 있다. 특히, 총 배터리의 무게가 중요한 요소가 아닌 대규모 고정 에너지 저장 시스템에 사용될 큰 가능성을 가지고 있다.

[0062] 샘플($Si_{0.4}$)의 형태학적 변화를 분석하기 위해, 각각 SiO_2 및 TiO_2로부터 합금되거나 삽입된 리튬을 제거하기 위해 셀을 2.5 V에서 200 사이클한 후에 완전히 충전 한 다음 Ar-충전 글로브 박스에서 분해하였다. 그 결과, 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막이 충/방전 과정에서 심각한 기계적 응력을 겪었을지라도 표면에 두꺼운 SEI 층 형성 없이 현저한 균열이나 왜곡이 관찰되지 않았다(도 12). 또한, 사이클링된 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막은 표면에 거친 질감만 남아있을 뿐 여전히 원래의 형태를 유지하고 있었다. 높은 구조 안정성은 효율적인 Li^+ 확산 경로를 포함하여 다공성 구조에 기인 할 수 있으며, 용량 및 사이클 안정성이 향상되었다.

[0063] 200번째 충전 전후의 전기 화학적 임피던스 분광학 (electrochemical impedance spectroscopy;EIS) 측정으로 얻은 나이키스트 (Nyquist) 플롯을 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막($Si_{0.4}$)의 전도도 비교를 위해 도 13에 나타내었으며, 삽입 도면은 스펙트럼에 맞는 등가 회로를 보여주었다. 실수 축상의 초기 영역은 전해질의 저항(R_e)을 나타내었다. 이 영역에서의 임피던스는 표면 막 저항 ($R_{sf} \parallel CPE_{sf}$)으로부터 유도되었다. R_{sf}는 전극의 표면 막을 통한 Li 이온 이동에 대한 저항이며, CPE_{sf}는 SEI 층의 일정 위상 요소(constant-phase-element)이다. 고주파 영역과 중주파수 영역의 반원의 직경은 전하 이동 저항 (R_{ct})과 이중층 커패시턴스 (CPE_{dl})의 일정 위상 요소를 나타낸다. 저주파수 범위에서, 직선은 전극 부피 내에서 Li 이온 확산 (Warburg 확산)을 나타낸다. 두 샘플은 비슷한 R_e (각각 8.41과 7.59 Ω)를 보여줬다. 그러나 사이클링 이전의 나이키스트 (Nyquist) 플롯은 R_{ct} = 188.76 Ω에 해당하는 단 하나의 반원만 보여주었다. 이와 대조적으로, 2개의 반원이 사이클 셀의 임피던스에서 관찰되었으며, 이것은 등가 회로에 의해 확인되었다. 고주파 영역의 새로운 반원은 충 / 방전 과정에서 SEI 층이 형성되어 전해질 / 전극 경계면에서 추가 저항 (R_{sf} = 4.42 Ω)을 유발한다는 것을 의미한다. 또한, 두 번째 반원은 R_{ct}가 80.24 Ω로 현저하게 감소함을 보여 주었는데, 이것은 계면 전기 화학 반응을 위한 활성 사이트가 다공성 구조의 경로를 통해 증가한다는 사실과 일치하며, 이러한 이유로 전체 내부 저항이 감소한 것이다. 등가 회로에 따른 사이클 전 / 후 샘플의 임피던스 파라미터는 하기 표 2에 나타냈다.

표 2

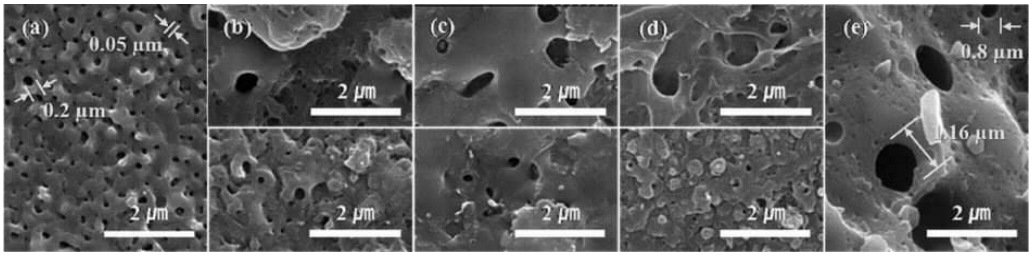
[0064]

	R_e[Ω]	R_{sf}[Ω]	R_{ct}[Ω]
사이클 전	8.41	-	188.67
사이클 후	7.59	4.42	80.24

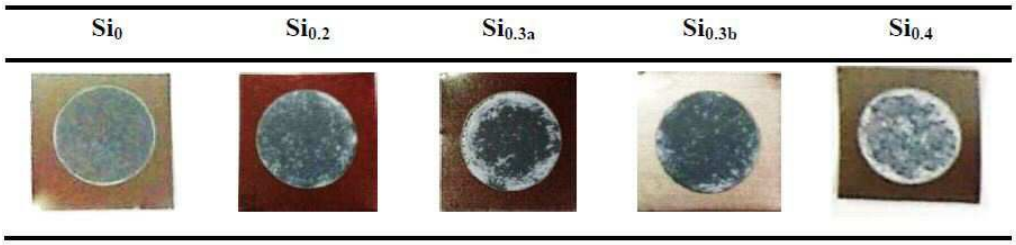
[0065] EIS 결과로 다공성 형태 및 Li^+ 확산 경로를 포함하는 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막은 반응 사이트를 증가시키고, 전기 화학적 반응을 향상시킬 수 있음을 확인하였으며, 이는 LIB 용으로 제조된 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합체 막의 향상된 사이클링 성능 및 안정성을 유도하였다.

도면

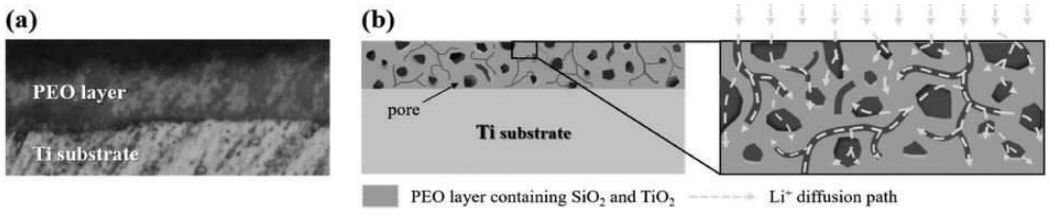
도면1



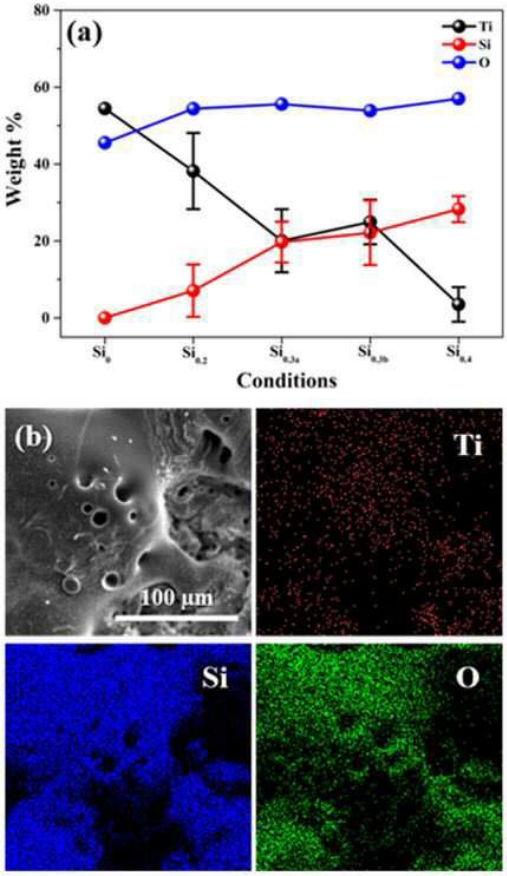
도면2



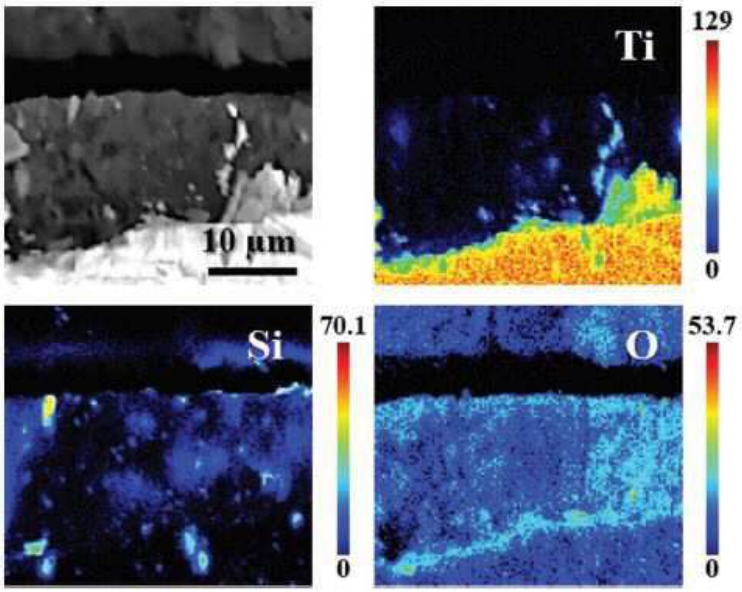
도면3



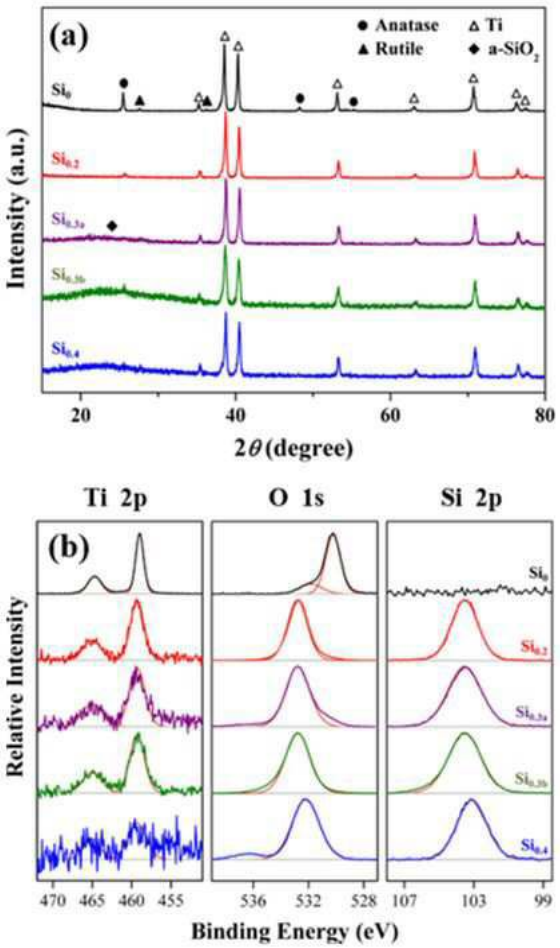
도면4


(a)
Ti
Si
O
Weight %
Conditions
(b)
100 μm
Ti
Si
O

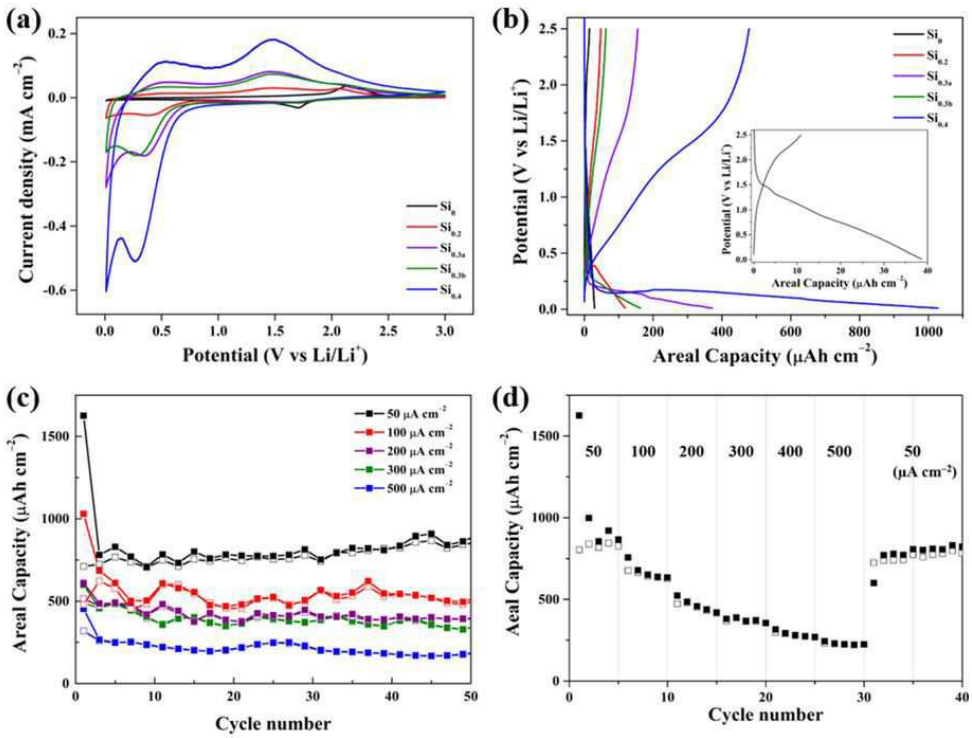
도면5


10 μm
Ti
129
0
Si
70.1
0
O
53.7
0

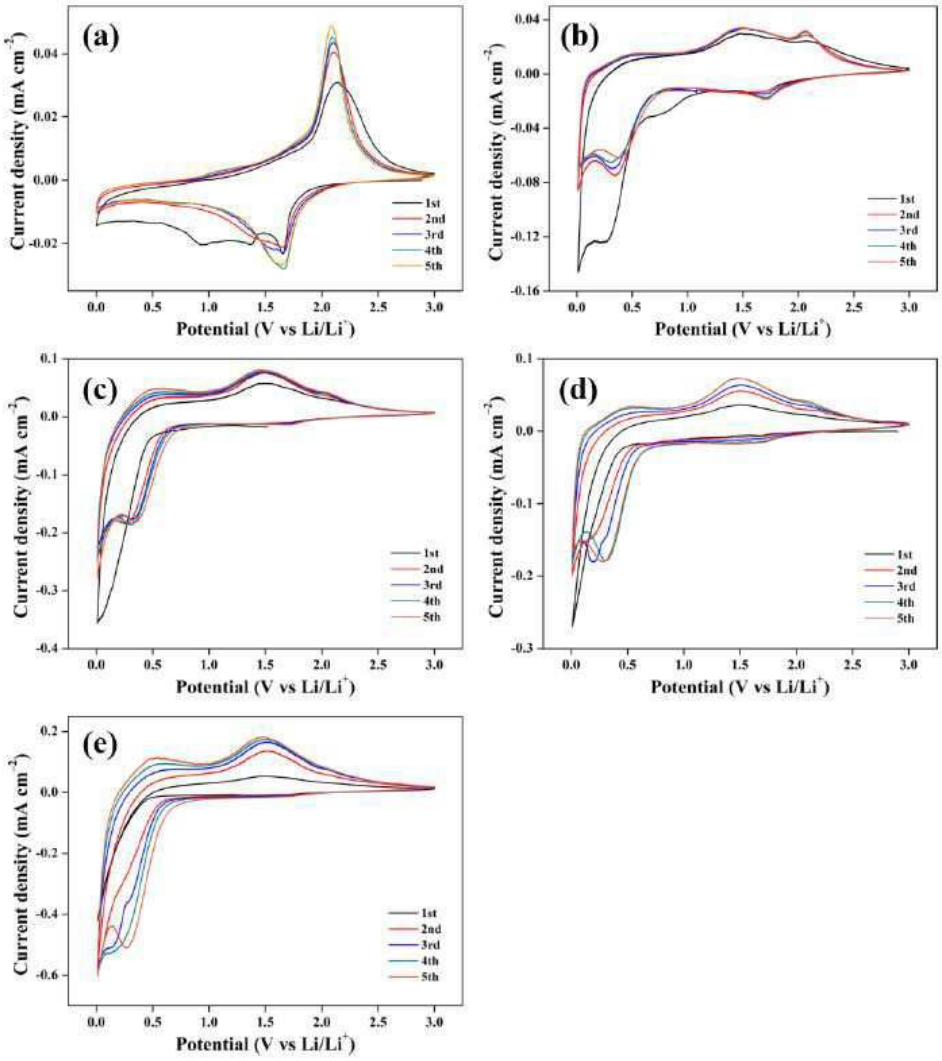
도면6


(a)
Anatase
Rutile
Ti
a-SiO2
Intensity (a.u.)
2θ(degree)
(b)
Ti 2p
O 1s
Si 2p
Relative Intensity
Binding Energy (eV)

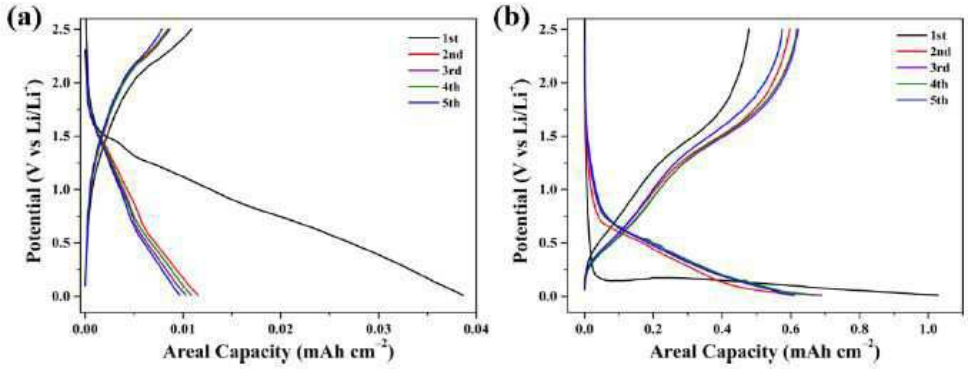
도면7


(a)
Current density (mA cm-2)
Potential (V vs Li/Li+)
(b)
Potential (V vs Li/Li+)
Areal Capacity (μAh cm-2)
(c)
50 μA cm-2
100 μA cm-2
200 μA cm-2
300 μA cm-2
500 μA cm-2
Areal Capacity (μAh cm-2)
Cycle number
(d)
50
100
200
300
400
500
50
(μA cm-2)
Aeal Capacity (μAh cm-2)
Cycle number

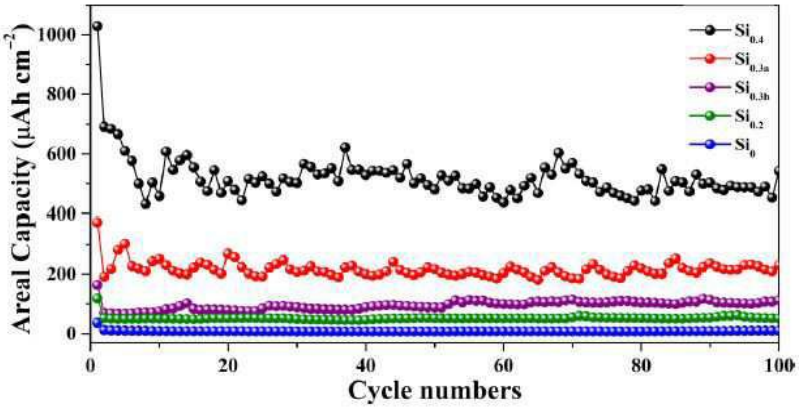
도면8


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
Current density (mA cm^{-2})
Potential (V vs Li/Li$^+$)
1st
2nd
3rd
4th
5th

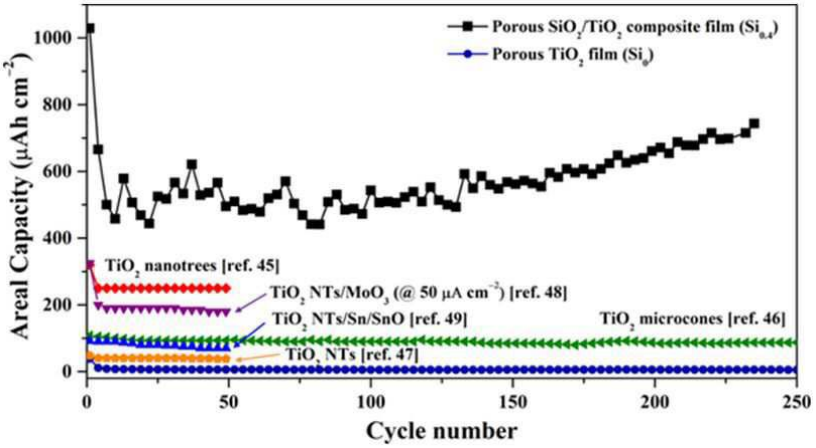
도면9


(a)
(b)
Potential (V vs Li/Li$^+$)
Areal Capacity (mAh cm^{-2})
1st
2nd
3rd
4th
5th

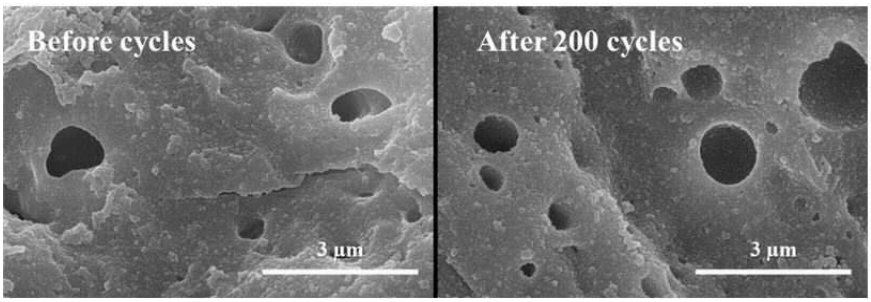
도면10



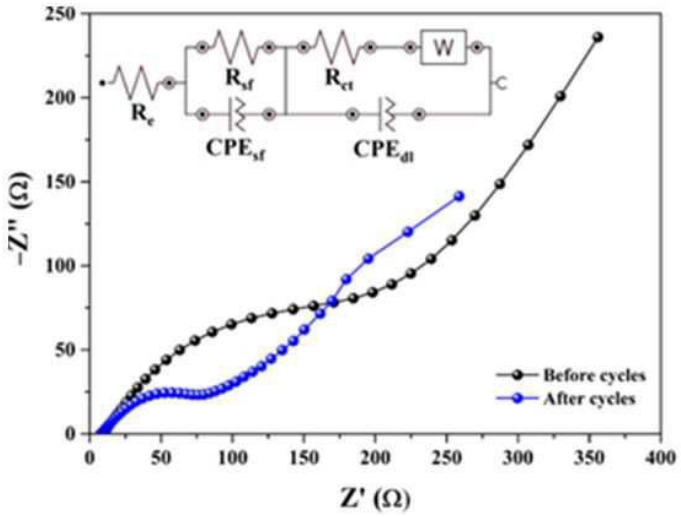
도면11



도면12



도면13


250
200
150
100
50
0
-Z'' (Ω)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
Z' (Ω)
R_e
R_sf
R_ct
W
C
CPE_sf
CPE_dl
Before cycles
After cycles