(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0073893
(43) 공개일자 2021년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/04 (2006.01) *C25D 11/26* (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/1391* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/0442 (2013.01)
C25D 11/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0164659
(22) 출원일자 2019년12월11일
심사청구일자 2019년12월11일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
최진섭
인천광역시 연수구 해송로 70, 205동 8층 701호 (송도동, 송도웰카운티2단지)
김용태
인천광역시 미추홀구 경인로 38, 다우림 201동 708호 (숭의동)
(74) 대리인
특허법인태백

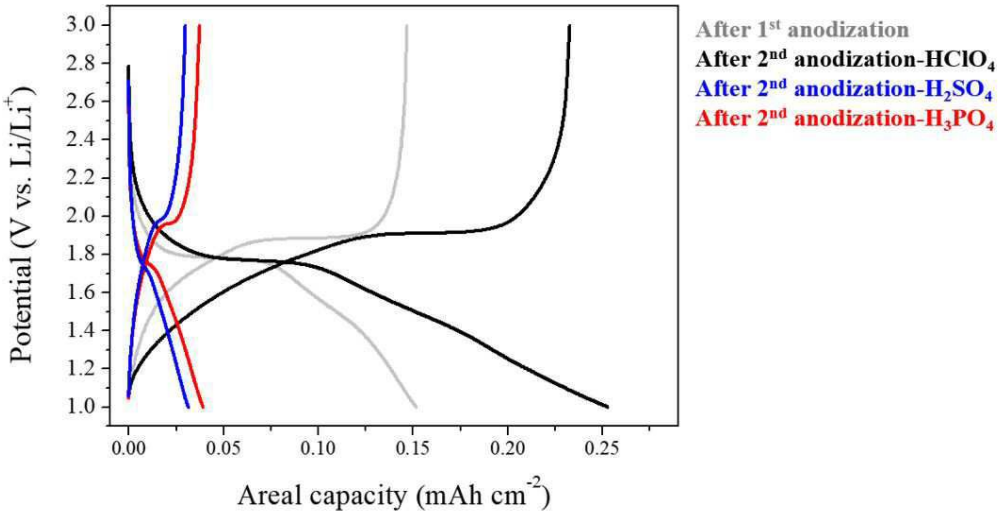
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **고용량 리튬 이온 배터리의 음극용 타이타늄 산화물 구조체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 고용량 리튬 이온 배터리의 음극용 타이타늄 산화물 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 타이타늄 금속을 인산(H_3PO_4)과 불산(HF)을 포함하는 제 1 전해질 용액에서 1차 양극산화하여 제 1 마이크로콘(Microcone) 형태의 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체를 형성하는 단계; 및 상기 타이타늄 산화물 구조체를 과염소산($HClO_4$)을 포함하는 제 2 전해질 용액에서 2차 양극산화하여 제 2 마이크로콘(Microcone) 형태의 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체를 형성하는 단계; 로 이루어져 마이크로콘 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체의 붕괴 없이 마이크로콘의 표면적을 증가시켜 고용량 배터리 전극으로서 유용하게 활용될 수 있다.

대 표 도 - 도8



(52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/1391 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415163504
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	에너지기술개발사업
연구과제명	차세대 고분자전해질연료전지 부품소재 핵심기술 고급트랙 (3차년도)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교 산학협력단
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

타이타늄 금속을 인산(H_3PO_4)과 불산(HF)을 포함하는 제 1 전해질 용액에서 1차 양극산화하여 제 1 마이크로콘(Microcone) 형태의 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체를 형성하는 단계; 및

상기 타이타늄 산화물 구조체를 과염소산($HClO_4$)을 포함하는 제 2 전해질 용액에서 2차 양극산화하여 제 2 마이크로콘(Microcone) 형태의 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체를 형성하는 단계;

를 포함하는, 타이타늄 산화물 구조체의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제 1 전해질 용액에서 인산은 0.5 내지 1.5M의 농도로 포함되며,

불산은 전체 제 1 전해질 용액 기준 0.1 내지 1.0 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는, 타이타늄 산화물 구조체의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 제 2 전해질 용액에서 과염소산은 0.1 내지 0.5mM의 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는, 타이타늄 산화물 구조체의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 1차 및 2차 양극산화는 45 내지 75V의 전압에서 0.5 내지 1.5시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는, 타이타늄 산화물 구조체의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 1, 2차 양극산화 후 형성된 제 2 마이크로콘(Microcone) 형태의 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체는 평균 높이 5 내지 10 ㎛, 평균 너비 3 내지 8 ㎛인 것을 특징으로 하는, 타이타늄 산화물 구조체의 제조방법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항의 제조방법에 따라 제조된 3차원 마이크로콘 형태의 타이타늄 산화물 구조체를 포함하는, 배터리 전극.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고용량 리튬 이온 배터리의 음극용 타이타늄 산화물 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 많은 응용 분야에서 리튬 이온 배터리(LIB)의 사용이 증가함에 따라 안전성, 사이클 수명, 용량 및 고속 충전 성능의 향상에 대한 필요성 또한 크게 증가하고 있다. 또한, 종래의 LIB용 흑연 애노드는 급속 충전 중에 전해

질 분해를 통해 덴드라이트 형성의 위험이 있었다.

[0003] TiO_2는 다양한 구조의 나노 구조체로 합성이 가능하고, 낮은 자가 방전율, 높은 화학적 안정성, 환경친화성, 및 고율 충방전 특성 등으로 인해 가장 매력적인 대체 물질 중 하나이다. TiO_2의 형태(morphology) 또는 상(phase)은 용량, 주기성, 성능 및 전도도와 같은 전기 화학적 특성에 크게 영향을 미친다. 예를 들어, 다층 아나타제 구조를 갖으며, 중공 코어를 갖는 TiO_2 마이크로콘(microcones)은 양극산화(anodizing) 처리를 통해 제조될 수 있으며, 이러한 마이크로콘은 TiO_2 나노 튜브보다 3 배 더 높은 용량을 나타낼 수 있다.

[0004] 하지만 TiO_2 마이크로콘(microcones) 전극의 표면적 및 배터리 용량을 증가시키기 위하여 양극산화 시간을 1시간 이상 진행할 경우 마이크로콘 형태의 타이타늄 산화물 구조체가 붕괴되는 문제점을 가지고 있었다.

[0005] 따라서 마이크로콘 형태의 타이타늄 산화물 구조체의 붕괴 없이 표면적을 증가시켜 배터리의 용량을 증가시키기 위한 마이크로콘 형태의 TiO_2 제조방법에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 등록특허 제10-1375611호(2013.09.30. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 양극산화를 통해 마이크로콘 형태의 타이타늄 산화물 구조체의 붕괴 없이 표면적을 증가시켜 배터리의 용량이 향상된 마이크로콘 타이타늄 산화물 구조체의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

[0008] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 마이크로콘 타이타늄 산화물 구조체의 제조방법에 따라 제조된 마이크로콘 타이타늄 산화물 구조체를 포함하는 배터리 전극을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 타이타늄 금속을 인산(H_3PO_4)과 불산(HF)을 포함하는 제 1 전해질 용액에서 1차 양극산화하여 제 1 마이크로콘(Microcone) 형태의 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체를 형성하는 단계; 및 상기 타이타늄 산화물 구조체를 과염소산($HClO_4$)을 포함하는 제 2 전해질 용액에서 2차 양극산화하여 제 2 마이크로콘(Microcone) 형태의 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체를 형성하는 단계; 를 포함하는 타이타늄 산화물 구조체의 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법에 따라 제조된 3차원 마이크로콘 형태의 타이타늄 산화물 구조체를 포함하는 배터리 전극을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 2차 양극산화방법은 타이타늄 산화물의 3차원 마이크로콘의 형태 및 아나타제 결정성은 그대로 유지하면서 마이크로콘의 표면적은 더 증가시킬 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명에 따른 2차 양극산화방법을 통해 제조된 마이크로콘 형태의 타이타늄 산화물 구조체는 우수한 사이클 성능, 견고한 구조 안정성 및 우수한 속도 성능을 갖으며, 1차 양극산화를 수행했을 때와 인산 또는 황산 전해질 수용액으로 2차 양극산화를 수행했을 때 대비 충방전 용량이 증가하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 (a) 1차 양극산화 수행 후 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체의 SEM 이미지, (b) 2차 양극산화 수행 후 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 2는 2차 양극산화 수행 후 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체의 표면적 증가를 나타낸 개요도이다.

도 3은 RBA로 형성된 나노튜브 다발(bundle) 파우더의 (a) 광학 현미경 이미지, (b) SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 4는 1차 양극산화 수행 후(검은색), 2차 양극산화 수행 후(빨간색) XRD 결과 분석을 나타낸 도면이다.

도 5는 (a) 과염소산 전해질 수용액의 농도, (b) 2차 양극산화 시간에 따른 충방전 용량 변화를 나타낸 도면이다.

도 6은 (a) 2차 양극산화를 통해 제조된 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체의 사이클 성능, (b) 2차 양극산화를 통해 제조된 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체의 안정성 결과 분석을 나타낸 도면이다.

도 7은 1차 양극산화, 2차 양극산화 수행 후 제조된 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체 전극의 CV 결과를 나타낸 도면이다.

도 8은 1차 양극산화를 수행한 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체 전극(회색)과 과염소산(검은색), 황산(파란색) 및 인산(빨간색) 전해질 수용액을 사용하여 2차 양극산화를 수행한 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체 전극의 충방전 성능 비교를 나타낸 도면이다.

도 9는 황산 및 인산 전해질 수용액을 사용하여 2차 양극산화를 수행한 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하에서는 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0016] 본 발명자들은 인산 및 불산을 포함하는 전해질 수용액으로 1차 양극산화를 수행한 후, 추가적으로 극미량의 과염소산을 포함하는 전해질 수용액으로 특정 전압을 인가하여 2차 양극산화를 수행하였을 때, 타이타늄 산화물(TiO_2)의 마이크로콘 형태의 붕괴 없이 표면적을 증가시킬 수 있어 고용량 배터리 전극으로서 유용하게 활용될 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.

[0018] 본 발명은 타이타늄 금속을 인산(H_3PO_4)과 불산(HF)을 포함하는 제 1 전해질 용액에서 1차 양극산화하여 제 1 마이크로콘(Microcone) 형태의 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체를 형성하는 단계; 및 상기 타이타늄 산화물 구조체를 과염소산($HClO_4$)을 포함하는 제 2 전해질 용액에서 2차 양극산화하여 제 2 마이크로콘(Microcone) 형태의 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체를 형성하는 단계; 를 포함하는 타이타늄 산화물 구조체의 제조방법을 제공한다.

[0019] 상기 타이타늄 금속의 1차, 2차 양극산화 처리공정 시, 적절한 전해질 용액의 조성, 처리온도와 시간 및 전압 등의 변수 등에 따라 마이크로콘의 표면적이 증가된 타이타늄 산화물 구조체를 제조할 수 있다.

[0020] 상기 1차 양극산화하여 형성된 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체는 3차원 마이크로콘 형태로, 도 1과 같이 상단부로 갈수록 직경이 작아지는 고깔 형상을 갖으며, 추가적인 2차 양극산화 수행 후에도 이러한 마이크로콘 형태는 온전히 유지된 채 표면적이 증가될 수 있다.

[0022] 상기 제조방법에서 1차 양극산화 전에 타이타늄 금속을 세척하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 보다 상세하게는 일정한 평균 두께와 평균 크기를 갖는 타이타늄 금속을 준비하고, 상기 타이타늄 금속을 아세톤, 에탄올, 탈이온수에 순차적으로 침지시켜 각 15분간 초음파세척하고, 건조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0024] 상기 1차 양극산화 시, 타이타늄 금속을 양극산화 장치에 장착하고, 제 1 전해질 용액에 침지시킨 후 2전극 시스템에 의해 양극산화 처리공정을 수행한다. 이때, 작업 전극은 타이타늄 금속이고, 상대 전극으로는 전해질 내

에서 전자분포를 원활히 하기 위해 백금 메쉬를 전해질 용액에 침지시켜 이용함이 바람직하다.

[0025] 상기 제 1 전해질 용액은, 증류수 기반으로서, 인산은 0.5 내지 1.5M의 농도로 포함되며, 불산은 전체 제 1 전해질 용액 기준 0.1 내지 1.0 중량% 포함할 수 있다.

[0026] 상기 전해질 용액은 증류수 기반일 수 있으며, 반드시 증류수만으로 제한되는 것은 아니고, 양극산화를 수행할 수 있는 용액이면 무관하며, 증류수와 에틸렌글라이콜이 혼합되어 전해질 용액을 형성할 수도 있다.

[0027] 상기 인산의 몰농도 값이 0.5M 미만인 경우, 타이타늄 금속에 산화막을 형성하는 PO_4^{3-}가 부족하기 때문에 타이타늄 금속에 산화가 잘 일어나지 않는 문제점이 있고, 인산의 몰농도 값이 1.5M을 초과하는 경우, 마이크로콘이 형성되지 않는 문제점이 발생할 수 있는 바, 상기 인산의 몰농도 값은 0.5 내지 1.5M 범위를 유지하는 것이 바람직하며, 특히 마이크로콘이 형성되지 않는 문제점을 극복하기 위해서는 1.0M 인산을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0028] 또한, 전체 전해질 용액 100 중량% 기준으로 불산이 0.1 중량% 미만인 경우에는 베리어 (Barrier) 형태의 타이타늄 산화물이 생성되는 문제점이 있고, 1.0 중량%를 초과하는 경우에는 마이크로콘이 형성되지 않는 문제점이 발생할 수 있는 바, 불산은 전체 전해질 용액 기준으로 0.5 중량% 만큼 넣어주는 것이 보다 바람직하다.

[0030] 이후, 상기 2차 양극산화 시, 1차 양극산화 후 형성된 제 1 마이크로콘(Microcone) 형태의 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체를 양극산화 장치에 장착하고, 제 2 전해질 용액에 침지시킨 후 2전극 시스템에 의해 양극산화 처리공정을 수행한다. 이때, 작업 전극은 1차 양극산화 수행으로 제조된 제 1 마이크로콘(Microcone) 형태의 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체이고, 상대 전극으로는 전해질 내에서 전자분포를 원활히 하기 위해 백금 메쉬를 전해질 용액에 침지시켜 이용함이 바람직하다.

[0031] 상기 제 2 전해질 용액은, 증류수 기반으로서, 과염소산은 0.1 내지 0.5mM의 농도로 극미량 포함할 수 있다.

[0032] 상기 전해질 용액은 증류수 기반일 수 있으며, 반드시 증류수만으로 제한되는 것은 아니고, 양극산화를 수행할 수 있는 용액이면 무관하며, 증류수와 에틸렌글라이콜이 혼합되어 전해질 용액을 형성할 수도 있다.

[0033] 상기 과염소산의 몰농도 값이 0.1 내지 0.5mM의 조건을 벗어날 경우, 1차 양극산화 수행 후 형성된 3차원 마이크로콘의 형태가 붕괴되며, 표면적 또한 증가시킬 수 없는 문제점이 발생할 수 있는 바, 상기 과염소산의 몰농도 값은 0.1 내지 0.5mM 범위를 유지하는 것이 바람직하며, 특히 2차 양극산화 수행 후 제조된 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체의 배터리 전극으로서 높은 충방전 용량, 우수한 사이클 성능, 견고한 구조 안정성 및 우수한 속도 성능 효과를 갖기 위해서는 0.2mM의 과염소산을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0035] 상기 1차 및 2차 양극산화는 45 내지 75V의 전압에서 0.5 내지 1.5시간 동안 수행할 수 있다.

[0036] 상기 전압인가 범위 관련하여, 45V 미만 또는 75V를 초과하여 양극산화를 수행하는 경우에는, 전류밀도가 낮아지는 문제가 발생하여 원활한 양극산화를 진행할 수 없으므로, 45 내지 75V 전압인가 범위 내에서 타이타늄 금속을 양극산화 수행하는 것이 바람직하며, 특히 60V 조건에서 양극산화를 수행할 경우 우수한 전류밀도를 가질 수 있어 양극산화 공정 시 원활하게 진행될 수 있어 마이크로콘의 형태와 결절성이 유지된 채 높은 표면적을 갖는 타이타늄 산화물 구조체를 제조할 수 있으므로 60V를 인가하여 수행하는 것이 보다 바람직하다.

[0037] 또한, 양극산화를 상기 조건에서 0.5시간 미만으로 수행한다면 마이크로콘의 개수가 감소되는 문제점이 있고, 1.5시간 초과하여 수행한다면 마이크로콘의 구조가 무너지는 문제점이 발생할 수 있는 바, 0.5 내지 1.5시간 동안 수행하는 것이 바람직하며, 특히 1.0시간 동안 양극산화를 수행하면 배터리 전극으로서 성능이 우수한 타이타늄 산화물 구조체가 형성될 수 있으므로 1.0시간 동안 수행하는 것이 보다 바람직하다.

[0039] 상기 1, 2차 양극산화 후 형성된 마이크로콘(Microcone) 형태의 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체는 평균 높이 5 내지 10 ㎛, 평균 너비 3 내지 8 ㎛의 크기를 가질 수 있다.

[0040] 또한, 2차 양극산화 후, 도 1b, 2와 같이 마이크로콘 산화물 구조체 하단부의 산화막 두께가 증가되며, 생성된

산화막의 구조가 작은 돌기들로 이루어져 있음을 확인하였다.

[0041] 또한, 도 3과 같이 마이크로콘 산화물 구조체의 표면에는 기존 일반적인 양극산화를 통해 기판 위에 부착된 필름의 형태로 얻어지던 TiO_2 나노튜브가 과염소산염(ClO_4^-) 이온 전해질을 이용한 급속 파괴 양극산화(Rapid-breakdown-anodizing; RBA) 방법에 의해 미세 입자화된 분말 형태로 형성됨을 확인하였다.

[0042] 따라서 마이크로콘 산화물 구조체 산화막 표면이 국부적으로 파괴되어 나노튜브 분말 형태로 인해 울퉁불퉁한 표면이 형성되고, 마이크로콘 산화물 구조체 하단부 산화막의 구조가 작은 돌기들로 이루어져 1차 양극산화만 수행하여 형성된 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체 보다 더 넓은 표면적의 마이크로콘이 형성되게 된다.

[0044] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 3차원 마이크로콘 형태의 타이타늄 산화물 구조체를 포함하는 배터리 전극을 제공한다.

[0046] 본 연구에서는 1차 양극산화를 통해 제조된 마이크로콘 형태의 타이타늄 산화물 구조체 전극을 극미량의 과염소산($HClO_4$)을 사용하여 추가적인 2차 양극산화를 진행하여 전극을 제조하였으며, 이는 1차 양극산화를 통해 제조된 전극 보다 전극의 면적당 용량이 증가하는 것을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[0048] 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.

[0050] **<실시예 1> 과염소산 수용액을 이용한 전극 제조**

[0051] 전 처리 과정으로 타이타늄 호일 (0.127 mm thickness, 99.7%, 15mm×15mm, purity, Sigma-Aldrich)을 아세톤, 에탄올, 탈이온수를 사용하여 각각 15분간 초음파세척기를 사용하여 세척하고 건조하였다.

[0052] 상기 작업이 완료된 금속을 작업 전극으로, 백금 금속을 상대 전극으로 하는 2전극 시스템을 구성하였다. 전해욕의 전해질은 1M 농도의 인산(H_3PO_4) 수용액에 전해욕 기준 5 wt%의 불산(HF)을 첨가하여 사용하였다. 상기 준비된 전해 전지에 직류전원 공급기(DC power supply, N8761A, Agilent Technologies)로 60V의 전압을 인가하고, 1차 양극산화를 60분간 수행하여 양극산화 피막 전극을 제조하였다. 이후, 탈이온수를 사용하여 전극을 세척하였다.

[0053] 이후, 상기 완료된 양극산화 피막을 작업 전극(Working electrode)으로, 백금 메쉬(Platinium mesh) 금속을 상대 전극(Counter electrode)으로 하는 2전극 시스템을 구성하였다. 전해욕의 전해질은 0.1 mM에서 0.4 mM 농도의 과염소산 수용액을 사용하였다. 상기 준비된 전해 전지에 직류전원 공급기(DC power supply, N8761A, Agilent Technologies)로 60V의 전압을 인가하고, 2차 양극산화를 20 내지 60분간 수행하여 마이크로콘 형태의 타이타늄 산화물(TiO_2) 구조체 전극을 제조하였다. 이후, 탈이온수를 사용하여 전극을 세척하고, 건조하였다.

[0055] **<비교예 1> 인산 또는 황산 수용액을 이용한 전극 제조**

[0056] 상기 <실시예 1>에서 과염소산 수용액을 사용한 2차 양극산화 피막 전극과의 비교를 위해 동일한 농도(0.2 mM)의 인산 또는 황산 (H_2SO_4) 수용액을 전해질로 사용하여 동일 조건에서 2차 양극산화를 진행하였다.

[0058] **<실시예 2> 전기화학적 배터리 성능 평가**

[0059] 상기 <실시예 1>에서 음극으로서 2차 양극산화를 수행한 마이크로콘 형태의 타이타늄 산화물 구조체의 전기화학적 배터리 성능을 평가하기 위해, H_2O 및 O_2 함량이 1ppm 이하인 Ar이 충전된 글러브 박스에 코인형 셀(CR-

2032)을 조립하였다.

[0060] 리튬(Li) 호일을 상대 및 기준전극으로 사용하였으며, 타이타늄 기판의 뒷면은 바인더 및 전도체를 사용하지 않고, 전류 집전체로서 코인형 셀과 기계적으로 접촉시켰다. 분리막으로 유리 섬유를 두 전극 사이에 놓았다. 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트(1:1 부피) 중의 1M $LiPF_6$의 용액을 전해질로 사용하였다. 배터리 순환 시스템(WBCS 3000, WonATech)을 사용하여 1 - 3V (vs. Li/Li_+)의 전위 범위에서 정전류 충전/방전 사이클을 수행하였다. 또한, Autolab 전기화학 워크스테이션 (PGSTAT302N, Metrohm)을 사용하여 0.1mV/s의 스캔 속도로 1 내지 3V에서 순환전압전류법(cyclic voltammetry; CV)을 측정하였다.

[0062] **<실험예 1> 양극산화 피막 전극의 형태학적 특징**

[0063] 상기 <실시예 1>에서 양극산화를 통해 제조된 마이크로콘 타이타늄 산화물 구조체의 형태는 주사 전자 현미경(Field-emission scanning electron microscope, FESEM)을 사용하여 관찰하였다.

[0064] 도 1을 참조하면, 1차 양극산화 후 마이크로콘 형태의 타이타늄 산화물 구조체의 형태가 형성되는 것을 확인할 수 있었으며(도 1a), 2차 양극산화 후에도 타이타늄 산화물 구조체의 형태가 유지되어(도 1b), 1차, 2차 양극산화 후 평균 높이 5 내지 10 ㎛, 평균 너비 3 내지 8 ㎛를 갖는 마이크로콘을 얻을 수 있음을 확인하였다.

[0065] 또한, 2차 양극산화 후, 도 1b, 2와 같이 마이크로콘 산화물 구조체 하단부의 산화막 두께가 증가되며, 생성된 산화막의 구조가 작은 돌기들로 이루어져 있음을 확인하였다. 또한, 도 3과 같이 마이크로톤 산화물 구조체의 표면에는 전해질에 포함된 과염소산염(ClO_4^-) 이온으로 인해 급속 파괴 양극산화(Rapid-breakdown-anodizing; RBA) 메커니즘을 통해 나노튜브 다발(bundle) 형태의 파우더가 형성되어 1차 양극산화로 형성된 전극보다 표면적이 증가된 것을 확인할 수 있었다.

[0066] 따라서 본 발명에 따라 2차 양극산화하여 형성된 마이크로콘 형태의 타이타늄 산화물 구조체의 형태는 그대로 유지되면서 표면적은 더 증가되었음을 확인하였다.

[0068] **<실험예 2> X선 회절 분석**

[0069] 양극산화된 마이크로콘 형태의 타이타늄 산화물 구조물체의 결정성은 CuKa radiation를 사용한 X선 회절 분석기(X-ray diffraction; XRD, Rigaku D/max-RB, Japan)로 분석하였다.

[0070] 도 4를 참조하면, 1차 및 2차 양극산화 후 각각의 샘플을 X선 회절 분석기로 분석한 결과 아나타제 결정구조를 갖는 타이타늄 산화물(TiO_2)이 형성되는 것을 확인할 수 있었고, 2차 양극산화 후에도 결정성이 동일하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

[0072] **<실험예 3> 리튬 이온 배터리 셀의 성능**

[0073] 양극산화된 마이크로콘 형태의 타이타늄 산화물 구조체의 전기화학적 배터리 성능은 코인형 셀에서 분석되었다.

[0074] 도 5를 참조하면, 과염소산의 농도가 0.1 mM에서 0.4 mM로 증가함에 따라, 0.1 mA cm^{-2}의 정전류밀도에서, 1차 양극산화만을 수행한 전극(1^{st} anodization)보다 충방전 용량이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며(도 5a), 초기 충방전 용량은 과염소산의 농도가 0.4 mM 일 때 가장 큰 폭으로 증가하였으나, 전극의 장기 특성이 0.2 mM의 농도일 때 더 안정적임을 확인함에 따라 이후 실험은 과염소산의 농도를 0.2 mM로 고정하여 수행하였다.

[0075] 또한, 과염소산의 농도 0.2 mM에서 양극산화를 각각 다른 시간 동안 진행하였을 때, 양극산화 시간이 20, 40, 60분으로 증가함에 따라 충방전 용량 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다(도 5b). 이후, 실험은 양극산화 시간을 60분으로 고정하여 수행하였다.

[0076] 상기의 결과로 전극의 사이클 성능과 안정성은 0.2 mM의 과염소산을 사용하여 60분간 2차 양극산화한 마이크로콘 구조의 타이타늄 산화물 구조체를 사용하여 측정하였다.

[0077] 도 6을 참조하면, 0.1 내지 20 c-rate, 1 ~ 3 V 영역의 충-방전 사이클 측정 조건에서 전극의 사이클 성능은 2

차 양극산화 후에도 현저한 용량 저하 없이 우수한 Li 이온 저장 능력을 300 사이클까지 유지하였다(도 6a). 또한, 전극의 사이클 안정성은 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 mA cm^{-2}의 전류 밀도를 각각 10 사이클 인가하여 진행하였다. 전류 밀도가 증가함에 따라 방전용량은 감소하였으며, 그 후 전극은 불규칙한 변동을 비롯한 모든 조건에서 1차 양극산화만을 수행한 전극(1^{st} anodization) 보다 우수한 용량 보유력을 나타내었다. 또한, 20 mA cm^{-2}의 높은 전류 밀도에서 사이클링 한 후에도 용량이 완전히 회복되어 다음 사이클에서 안정화됨을 확인하였다(도 6b).

[0078] 또한, 도 7을 참조하면, 1차 양극산화만을 수행한 전극보다 과염소산 전해질에서 2차 양극산화를 수행한 전극의 CV 곡선 면적이 더 증가됨을 확인하였으며, 이로써 2차 양극산화하여 형성된 마이크로콘 형태의 타이타늄 산화물 구조체의 표면적이 더 증가되었음 확인하였다.

[0079] 따라서 2차 양극산화를 통해 제조한 마이크로콘 구조의 타이타늄 산화물 구조체는 표면적 증가로 인해 높은 용량을 가지며, 견고한 구조 안정성 및 우수한 속도 성능이 있음을 보여주었다.

[0081] **<실험예 4> 과염소산의 영향 평가**

[0082] 과염소산 수용액을 사용하여 2차 양극산화를 진행한 전극과 동일한 농도의 인산 또는 황산 수용액을 전해질로 사용하여 동일 조건에서 2차 양극산화를 진행한 전극, 1차 양극산화만 수행한 전극의 성능을 코인형 셀을 사용하여 분석하였다.

[0083] 2차 양극산화는 0.2 mM 농도의 과염소산, 인산, 및 황산 수용액을 사용하여 60분간 각각 진행하였으며, 0.1 mA cm^{-2}의 정전류밀도에서 충방전 용량을 비교하였다.

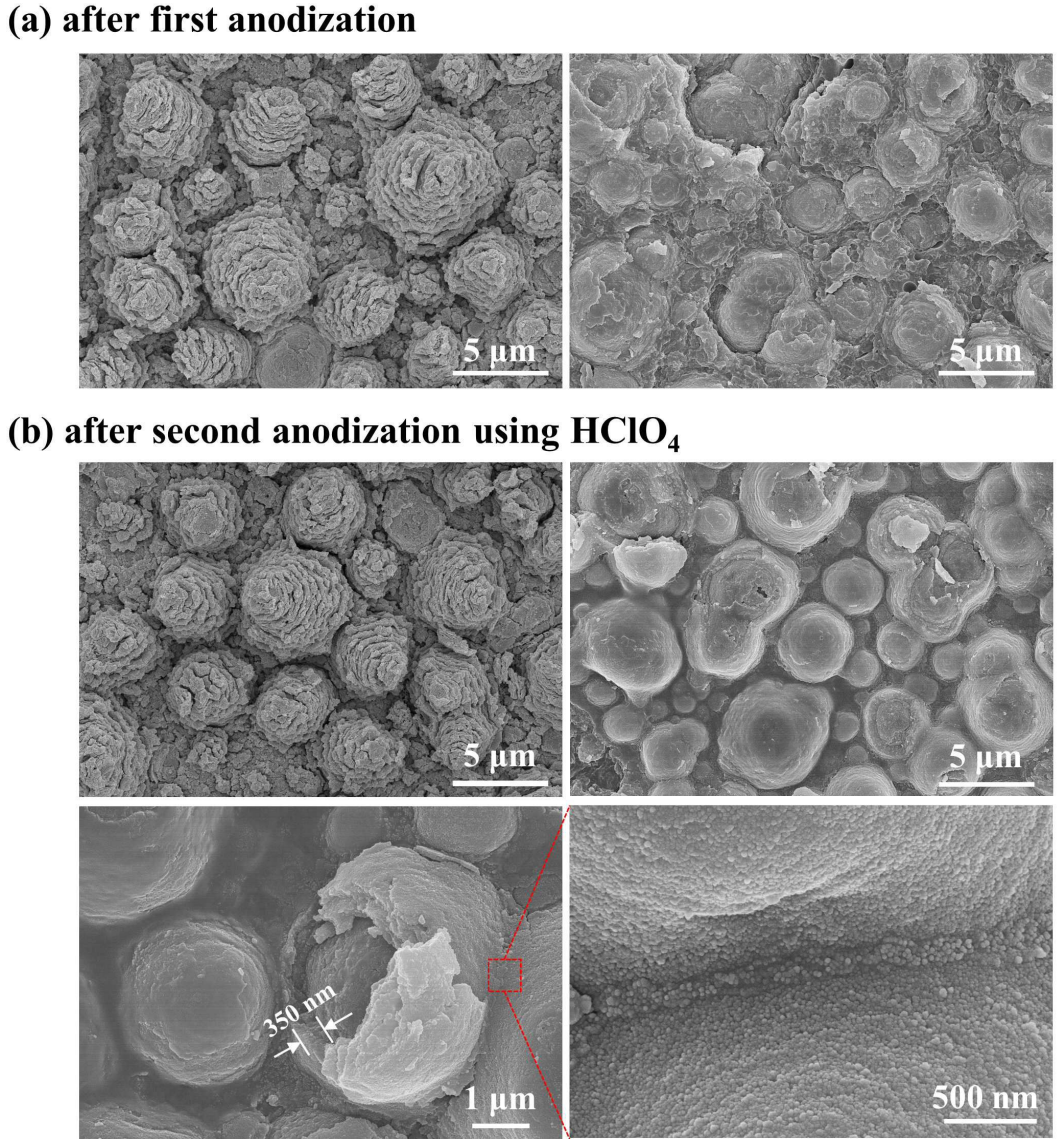
[0084] 도 8을 참조하면, 인산 및 황산을 사용하여 2차 양극산화를 진행한 경우 충방전 용량이 급격히 감소하여 1차 양극산화 대비 더 낮은 용량을 나타내는 것을 확인하였으며, 2차 양극산화로 인한 리튬 이온 배터리 충방전 용량은 과염소산을 사용하였을 때 1차 양극산화 대비 1.6 배 이상 증가하는 것을 확인하였다(도 8).

[0085] 이는, 동일 농도의 인산 및 황산을 사용하였을 때 마이크로콘 산화물 구조체가 타이타늄 금속 기판으로부터 떨어지기 때문인 것으로 확인하였다(도 9).

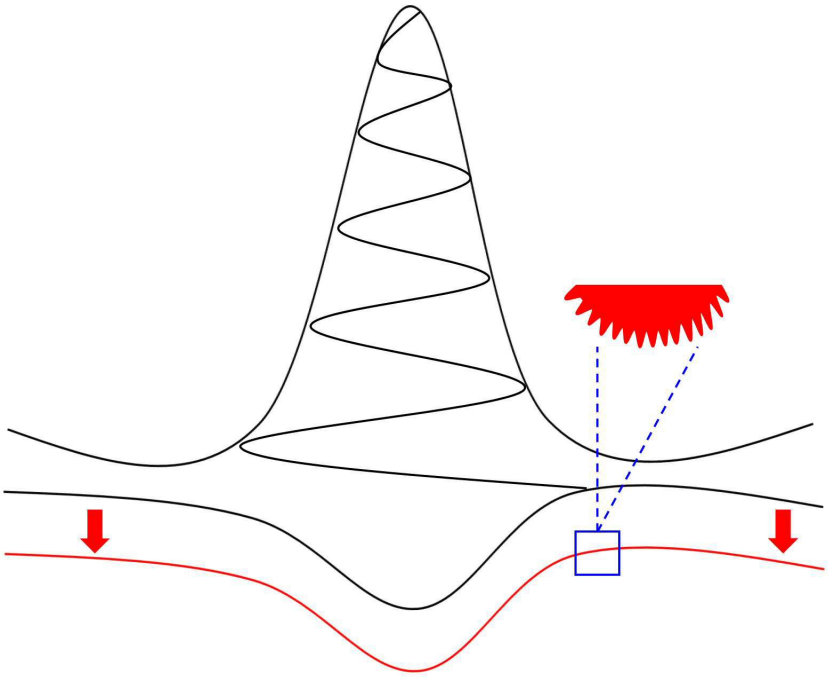
[0086] 따라서 0.2 mM 농도의 과염소산 전해질 수용액을 이용하여 60V 전압조건에서 60분 동안의 추가적인 2차 양극산화 수행은 마이크로콘 타이타늄 산화물 구조체의 형태 유지 및 배터리 용량 증가를 위한 최적의 제조조건임을 확인하였다.

도면

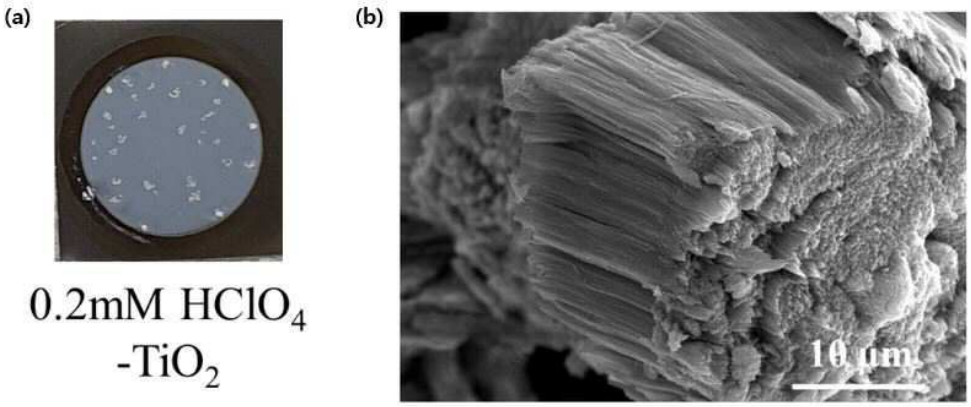
도면1


(a) after first anodization
5 μm
5 μm
(b) after second anodization using $HClO_4$
5 μm
5 μm
350 nm
1 μm
500 nm

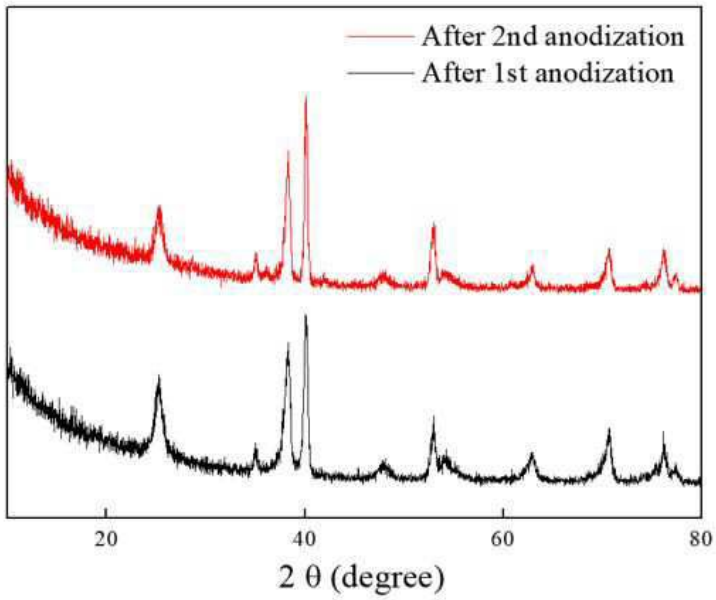
도면2



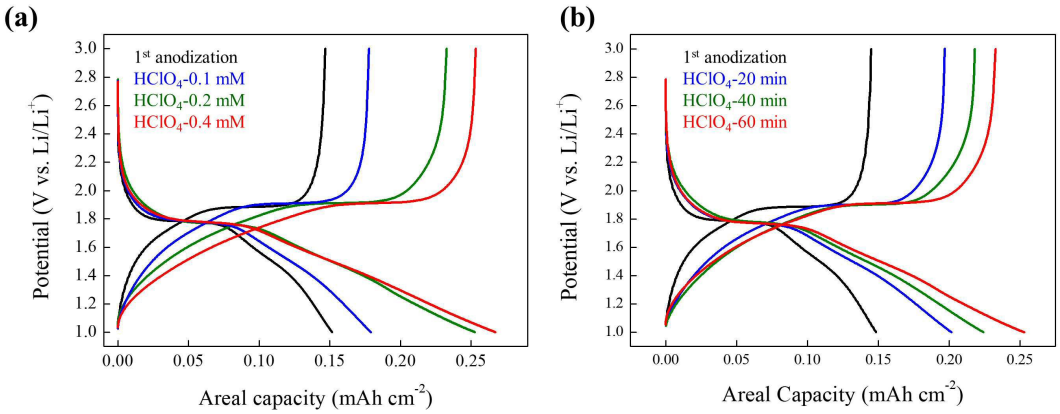
도면3



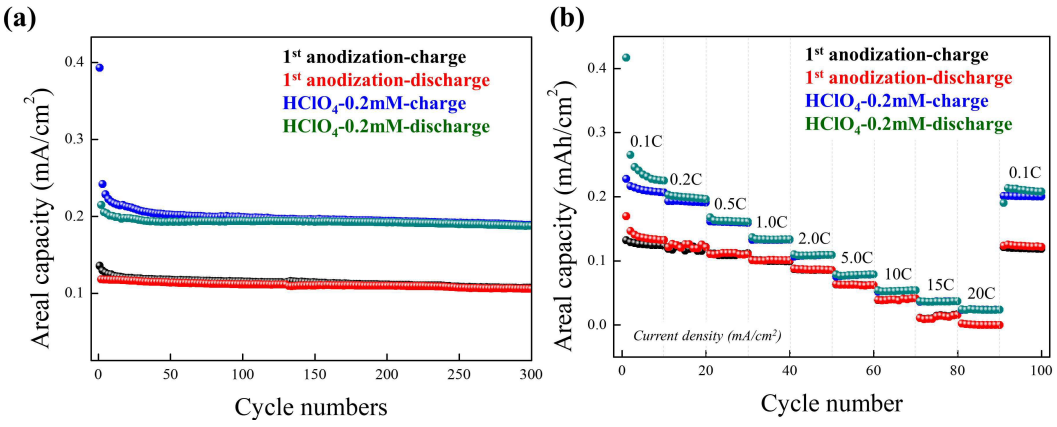
도면4


After 2nd anodization
After 1st anodization
20
40
60
80
2 θ (degree)

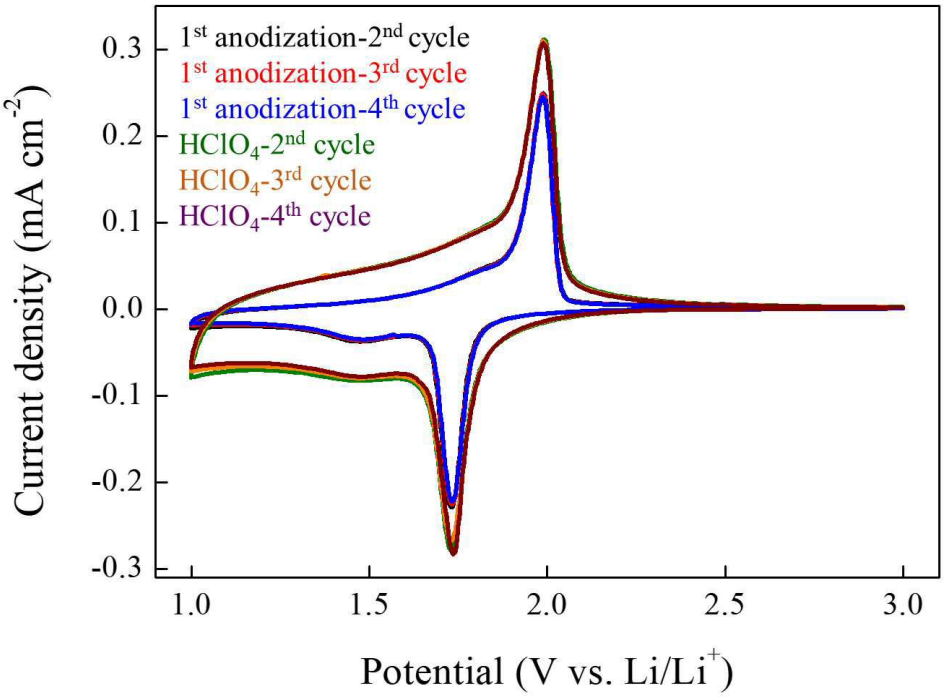
도면5


(a)
1st anodization
HClO4-0.1 mM
HClO4-0.2 mM
HClO4-0.4 mM
Potential (V vs. Li/Li+)
Areal capacity (mAh cm-2)
(b)
1st anodization
HClO4-20 min
HClO4-40 min
HClO4-60 min
Potential (V vs. Li/Li+)
Areal Capacity (mAh cm-2)

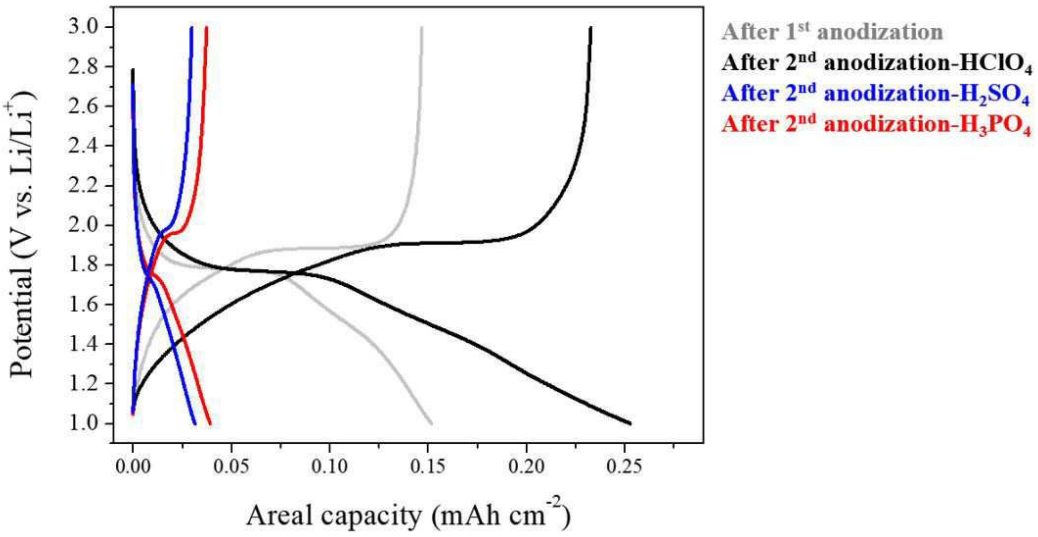
도면6


(a)
1st anodization-charge
1st anodization-discharge
HClO4-0.2mM-charge
HClO4-0.2mM-discharge
Areal capacity (mA/cm2)
Cycle numbers
(b)
1st anodization-charge
1st anodization-discharge
HClO4-0.2mM-charge
HClO4-0.2mM-discharge
0.1C
0.2C
0.5C
1.0C
2.0C
5.0C
10C
15C
20C
0.1C
Current density (mA/cm2)
Areal capacity (mAh/cm2)
Cycle number

도면7

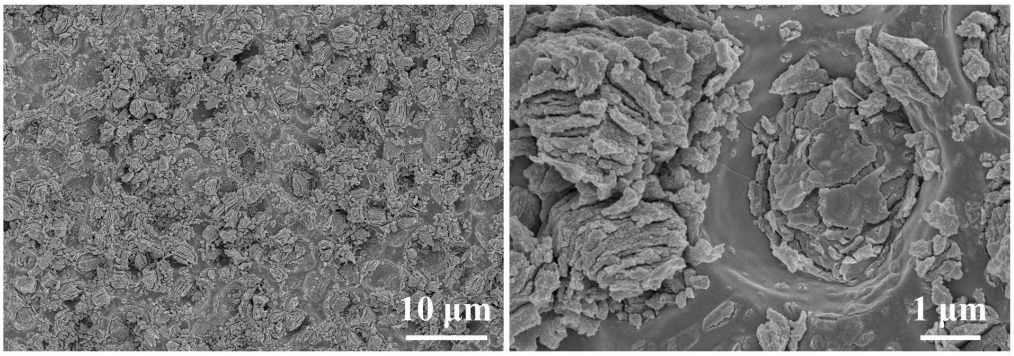

1st anodization-2nd cycle
1st anodization-3rd cycle
1st anodization-4th cycle
HClO4-2nd cycle
HClO4-3rd cycle
HClO4-4th cycle
Current density (mA cm-2)
Potential (V vs. Li/Li+)

도면8


After 1st anodization
After 2nd anodization-HClO4
After 2nd anodization-H2SO4
After 2nd anodization-H3PO4
Potential (V vs. Li/Li+)
Areal capacity (mAh cm-2)

도면9

(a) after second anodization using H_2SO_4



(a) after second anodization using H_3PO_4

