(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0106461
(43) 공개일자 2024년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/485* (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/1391 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0189324
(22) 출원일자 2022년12월29일
심사청구일자 2022년12월29일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
최진섭
인천광역시 연수구 해송로 70, 205동 701호(송도동, 송도웰카운티2단지)
김용태
인천광역시 미추홀구 용정공원로 33, 104동 1101호(용현동, 인천 SK Sky VIEW)
김한결
전라북도 순창군 금과면 방축3길 6, 2층
(74) 대리인
특허법인태백

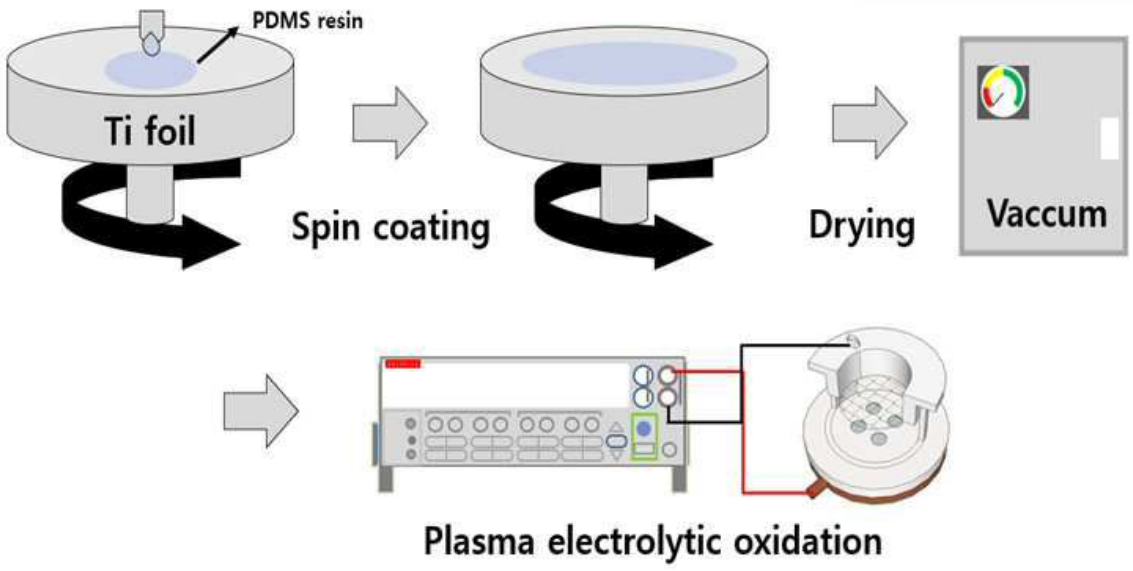
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **플라즈마 전해산화법을 이용한 다공성 SiOx/TiO2 복합체 전극의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 플라즈마 전해산화법을 이용한 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법에 관한 것으로, 상기 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법은 티타늄 포일 상에 유기규소 화합물을 코팅한 후 플라즈마 전해산화법을 적용함으로써, 기존의 티타늄 플라즈마 전해산화법에서는 얻을 수 없었던 균일하고 두꺼운 산화막을 형성하고, 이론용량이 높은 규소산화물과 사이클 수명 특성이 안정적인 이산화티타늄의 복합체를 제조하여 전지 용량을 향상시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/0442 (2013.01)
H01M 4/362 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 4/667 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345358413
과제번호 2021R1A6C101A404
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국기초과학지원연구원
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 핵심연구지원센터조성지원과제(지속가능한 에너지 부품소재 핵심연구지원센터)
기 여 율 1/2
과제수행기관명 인하대학교 산학협력단
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415177485
과제번호 P0017363
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원
연구사업명 산업혁신인재성장지원(R&D)
연구과제명 기능성 유무기 복합소재 실용화 전문인력 양성
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국석유화학협회
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

티타늄 포일에 유기규소 화합물을 코팅하는 단계;

상기 유기규소 화합물이 코팅된 티타늄 포일을 황산 및 규산나트륨을 혼합한 전해액에 침지시키는 단계; 및

전압을 인가하여 플라즈마 전해산화를 수행하는 단계;를 포함하는 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전해액은 0.1 내지 0.3 M의 황산과 0.2 내지 0.5 M의 규산나트륨을 포함하는 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 유기규소 화합물은 폴리디메틸실록산(PDMS)인 것을 특징으로 하는 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 유기규소 화합물을 코팅하는 단계는 유기규소 화합물을 스핀 코팅하여 티타늄 포일 상에 코팅하는 것을 특징으로 하는 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 플라즈마 전해산화는, 150 내지 250V에서 5분 내지 20분동안 수행하는 것을 특징으로 하는 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 평균 기공 크기는 5 내지 40 ㎛인 것을 특징으로 하는 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극 중 SiO_x는 비정질 및 결정질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법.

청구항 8

청구항 제1항에 따른 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법으로 제조된 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극.

청구항 9

청구항 제8항에 따른 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극을 리튬이온 배터리의 음극에 적용한 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 플라즈마 전해산화법을 이용한 다공성 SiO_x/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) 대한민국 공개특허 제2017-0091447호(2017.08.09. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 균일하고 두꺼운 산화막을 형성하기 위해 티타늄 포일 상에 유기규소 화합물 층을 형성하고 플라즈마 전해산화법을 이용하여 다공성 SiO_2/TiO_2 복합체 전극을 제조하는 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 티타늄 포일에 유기규소 화합물을 코팅하는 단계; 상기 유기규소 화합물이 코팅된 티타늄 포일을 황산 및 규산나트륨을 혼합한 전해액에 침지시키는 단계; 및 전압을 인가하여 플라즈마 전해산화를 수행하는 단계;를 포함하는 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 서술한 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법으로 제조된 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전

극을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 서술한 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극을 리튬이온 배터리의 음극에 적용한 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 다공성 SiO_2/TiO_2 복합체 전극의 제조방법은 티타늄 포일 상에 유기규소 화합물을 코팅한 후 플라즈마 전해산화법을 적용함으로써, 기존의 티타늄 플라즈마 전해산화법에서는 얻을 수 없었던 균일하고 두꺼운 산화막을 형성하고, 이론용량이 높은 규소산화물과 사이클 수명 특성이 안정적인 이산화티타늄의 복합체를 제조하여 전지 용량을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명에 따른 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명에 따른 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법의 실험 결과 및 산화막 형성 과정을 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 발명에 따른 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법에서 산소 발생 반응에 의해 발생하는 산소 기체를 포집한 사진이다.

도 4는 본 발명에 따른 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법에서 티타늄 포일의 PDMS 스핀 코팅 전/후와 전압 인가 전/후의 푸리에변환 적외선 분광분석(FT-IR) 결과이다.

도 5는 본 발명에 따른 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법에 의해 제조된 복합체의 에너지분산형 분광분석(EDS) 라인 스캐닝(line scanning) 결과이다.

도 6은 본 발명에 따른 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법 중간에 의해 제조된 복합체의 단면의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 7은 본 발명에 따른 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법에서 플라즈마 전해산화 반응 이후 티타늄 포일의 표면의 주사전자현미경(top SEM) 이미지이다: (가) 티타늄 포일이고, (나)PDMS 코팅 티타늄 포일이다.

도 8은 본 발명에 따른 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법에서 플라즈마 전해산화 반응 이후 PDMS 코팅 포일의 단면 주사전자현미경(cross SEM) 이미지이다: (가) 티타늄 포일이고, (나)PDMS 코팅 티타늄 포일이다.

도 9는 본 발명에 따른 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법에서 플라즈마 전해산화 반응 이후 PDMS 코팅 포일의 (가)X선 회절 분석(XRD), (나)X선 광전자 분석(XPS) 결과이다.

도 10은 본 발명에 따른 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법에 의해 제조된 복합체의 전기화학적 평가 결과이다: (가)Ti_{PEO} 순환전압전류법 측정결과이고, (나) PDMS@Ti_{PEO} 순환전압전류법 측정결과이고, (다) 사이클 전의 EIS 측정 결과이고, (라) 사이클 후의 EIS 측정 결과이고, (마) 율속 평가 결과이고, (바) 등속 충방전 평과 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 서술한다.

[0015] 본 발명자는 티타늄 포일 위에 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane)으로 스핀 코팅 공정을 진행한 후 플라즈마 전해산화법을 적용하였을 때 기존의 티타늄 플라즈마 전해산화법에서는 얻을 수 없었던 균일하고 두꺼운 산화막 형성을 확인 및 응용하였다. 또한 이론용량이 높은 SiO_X와 사이클 수명특성이 안정적인 TiO_2의 복합체를 제조하여 리튬 이차전지 음극 소재로 가공하였고 기존 플라즈마 전해산화법으로 제조한 TiO_2와 비교해 전지 용량이 향상되었음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[0017] 본 발명은 도 1에 나타낸 것과 같이, 티타늄 포일에 유기규소 화합물을 코팅하는 단계; 상기 유기규소 화합물이 코팅된 티타늄 포일을 황산 및 규산나트륨을 혼합한 전해액에 침지시키는 단계; 및 전압을 인가하여 플라즈마 전해산화를 수행하는 단계;를 포함하는 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법을 제공한다.

[0018] 상기 유기규소 화합물은 폴리디메틸실록산(PDMS)일 수 있다.

[0019] 상기 유기규소 화합물을 코팅하는 단계는 유기규소 화합물을 스핀 코팅하여 티타늄 포일 상에 코팅할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기규소 화합물을 코팅하는 단계는 유기규소 화합물을 30초 내지 2분 동안 4000 내지 8000 rpm 조건으로 스핀 코팅하여 티타늄 포일 상에 코팅할 수 있다.

[0020] 상기와 같이 유기규소 화합물을 스핀 코팅하는 경우 유기규소 화합물층은 10 내지 30 ㎛ 또는 10 내지 15 ㎛의 두께로 형성될 수 있다.

[0021] 상기 전해액은 0.1 내지 0.3 M 또는 0.1 내지 0.2 M의 황산과 0.2 내지 0.5 M 또는 0.2 내지 0.4 M의 규산나트륨을 포함할 수 있다.

[0022] 또한, 상기 플라즈마 전해산화는, 150 내지 250V 또는 150 내지 200V에서 5분 내지 20분 또는 5분 내지 15분동안 수행할 수 있다. 상기와 같이 플라즈마 전해산화를 수행하는 경우 티타늄 포일 상에 다공성 규소산화물/이산화티타늄(SiO_x/TiO_2) 복합체 층이 형성될 수 있다.

[0023] 상기 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 평균 기공 크기는 5 내지 40 ㎛ 또는 10 내지 35 ㎛일 수 있다.

[0024] 상기 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극 중 규소산화물(SiO_x)는 비정질 및 결정질로 이루어질 수 있고, 이산화티타늄(TiO_2)은 Anatase/Rutile 결정질로 이루어질 수 있다.

[0025] 상기 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 중 규소산화물(SiO_x)은 50 내지 130 ㎛ 또는 50 내지 120 ㎛의 두께로 산화막을 형성할 수 있다.

[0026] 상기 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 중 이산화티타늄(TiO_2)은 1 내지 5 ㎛ 또는 1 내지 3 ㎛의 두께로 산화막을 형성할 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명은 상기 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 제조방법으로 제조된 것인 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극을 제공한다.

[0029] 상기 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극은 규소산화물 및 이산화티타늄을 포함한다. 구체적으로, 상기 이산화티타늄 일면에 규소산화물이 형성된 것일 수 있다.

[0030] 상기 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극의 평균 기공 크기는 5 내지 40 ㎛ 또는 10 내지 35 ㎛일 수 있다.

[0031] 상기 규소산화물의 두께는 50 내지 130 ㎛ 또는 50 내지 120 ㎛일 수 있다.

[0032] 상기 이산화티타늄(TiO_2)의 두께는 1 내지 5 ㎛ 또는 1 내지 3 ㎛일 수 있다.

[0033] 이에 상응하는 특징들은 상술된 부분에서 대신할 수 있다.

[0035] 또한, 본 발명은 상기 다공성 SiO_x/TiO_2 복합체 전극을 리튬이온 배터리의 음극에 적용한 리튬이온 배터리를 제공한다.

[0037] 이하에서는 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 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0039] **<실시예 1>**

[0040] 1) PDMS 코팅

[0041] 스핀 코팅 공정 적용을 위해 티타늄 포일을 2 x 2 cm^2 로 자른 후, 스핀 코터 위에 고정시켰다. 코팅에 필요한 폴리디메틸실록산(PDMS) 겔 용액은 sylgard 184 silicone elastomer 주제 10 mL, 경화제 1 mL로 10:1 비율의 코팅 용액을 제조하였다. 제조한 용액을 티타늄(Ti) 포일 위에 약 1 mL 올린 후 90 초, 6000 rpm 조건으로 스핀 코팅 공정을 진행하였다. 그 후 진공 데시케이터에서 24 시간 건조를 진행하였다.

[0043] 2) 규소산화물/이산화티타늄 복합체 형성

[0044] 상기 실시예1에서 제조한 PDMS가 코팅된 티타늄 포일을 산화전극으로 하고 백금와이어를 환원전극으로 하여 200 V의 정전압을 인가하여 플라즈마 전해산화법을 실시하였다. 이때, 전해질은 0.4 M Na_2SiO_3, 0.2 M H_2SO_4를 포함한 pH 13-14의 염기성 전해질을 사용하였다. 양극산화 테프론 셀 기준 전해질 용액 80 mL, 교반 속도 200 rpm, 15 분간 반응을 지속한 후 전압 인가를 중단하였다. 해당 공정을 통해 얻어진 기판은 리튬 이차전지의 음극으로 가공 가능하다.

[0046] **<실험예 1>**

[0047] 상기 실시예 1과 같이 실험을 진행하였다. 실험은 15분 동안 진행되었으며, 기존 일반 티타늄 포일과 PDMS 코팅 티타늄 포일을 이용하였고, 실험 결과 및 산화막 형성 과정 모식도를 도 2에 나타냈다.

[0048] 도 2를 살펴보면, 일반 티타늄 포일에 200 V 전압을 인가하면 약 40초 동안 플라즈마 반응이 발생하지만 PDMS가 코팅된 티타늄 포일에 전압을 인가하면 약 5~10분 동안은 기체가 포집되고, 이후 플라즈마 반응이 약 5~10분 동안 발생하는 것을 확인하였다. 플라즈마 전해산화 반응에 필요한 이산화티타늄 산화막 층 형성과 산소(O_2) 기체 포집에 따라 기존 40초만 발생하였던 플라즈마 반응이 약 5~10분까지 연장되었음을 확인하였다.

[0050] **<실험예 2>**

[0051] 실시예 1의 실험 시, 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction)에 발생하는 산소(O_2) 기체와 절연파괴가 일어날 이산화티타늄 산화막 층이 형성된다. 도 3을 보면, $2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$에 해당하는 산소 발생 반응에 의해 발생한 산소 기체가 포집되는 것을 확인하였다.

[0052] 이때, PDMS 층과 티타늄 포일 층 사이에는 전해질이 침투할 공간이 없기 때문에 도 4로부터 산소 기체 발생과 산화막 층 형성 원인인 수산화 이온(OH^-)의 이동을 확인할 수 있었다.

[0053] 구체적으로, 도 4를 살펴보면 스핀 코팅 직후 PDMS 코팅 티타늄 포일에 비해서 200 V 정전압을 5분 동안 인가한 PDMS 코팅 티타늄 포일의 경우 수산화(OH) 작용기가 생긴 것을 확인할 수 있다. 이로 인해 기존 PDMS가 가지고 있었던 메틸기($-CH_3$)가 수산화기(-OH)로 치환되었으며, 수산화기가 티타늄 기판으로 이동하여 산소 발생 반응과 이산화티타늄 층이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0055] **<실험예 3>**

[0056] 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 복합체 전극의 형태학적 특징을 확인하기 위해, 상기 실시예 1에서 15분 동안 플라즈마 전화산화 반응 후 생성된 일반 티타늄 포일과 PDMS 코팅 티타늄 포일을 대상으로 에너지분산형 분광분석(EDS), 주사전자현미경(SEM), X선 회절 분석(XRD) 및 X선 광전자 분석(XPS)을 수행하였으며, 그 결과는 도 5 내지 도 9에 나타냈다.

[0057] 도 5를 살펴보면, (가)는 일반 티타늄 포일의 플라즈마 전해산화 반응 중 생성되는 이산화티타늄 산화막 층의

분석한 사진으로 이산화티타늄만 존재하는 것이 아닌 규소산화물(SiO_x)과 복합체의 형태로 존재하는 것을 확인하였다. (나)는 PDMS 코팅 티타늄 포일의 플라즈마 전해산화 반응 중 생성되는 이산화티타늄 산화막 층 분석 사진으로 이산화티타늄의 두께는 10 ㎛이고, 그 위에 규소산화물(SiO_x) 복합체가 형성된 것을 확인하였다.

[0058] 도 6을 살펴보면, 약 2.64 ㎛ 두께의 이산화티타늄 층이 형성되는 것을 확인하였고, 산소 기체가 포집된 이후 티타늄 위에 플라즈마 전해산화 반응이 일어나는데 필요한 이산화티타늄 산화막 층이 생성되는 것을 확인하였다.

[0059] 도 7을 살펴보면, (가)는 일반 티타늄 포일, (나)는 PDMS 코팅 티타늄 포일의 플라즈마 전해산화 반응 후 표면의 주사전자현미경 이미지로, (가)는 일반 티타늄 포일에서 형성된 기공의 크기는 0.95 내지 6.19 ㎛이고, (나)는 PDMS 코팅 티타늄 포일에서 형성된 기공의 크기는 12.38 내지 33.57 ㎛인 것을 확인하였다.

[0060] 도 8을 살펴보면, (가)는 일반 티타늄 포일에는 1~85 ㎛인 규소산화물 산화막 (평균 34.11 ㎛)이 형성되고, (나)는 PDMS 코팅 티타늄 포일에는 50~130 ㎛ (평균 80.39 ㎛)인 규소산화물 산화막이 형성되었다. 이를 통해 PDMS 코팅 티타늄 포일의 경우가 상대적으로 균일하고 두꺼운 막이 형성되었음을 확인하였다. 도 5 내지 도 7에서 확인한 바와 같이 PDMS 코팅 티타늄 포일이 플라즈마 전해산화법을 통해 많은 산소 기체와 이산화티타늄 산화막 생성이 상대적으로 균일하고 두꺼운 산화막을 형성하는 것을 확인하였다.

[0061] 도 9를 살펴보면, 플라즈마 전해산화 반응 이후 표면에 두꺼운 SiO_x/TiO_2 층이 형성되었음을 확인하였다. (가)는 일반 티타늄 포일과 PDMS 코팅 티타늄 포일을 XRD로 분석한 결과, PDMS가 코팅된 기판에서 비결정성 SiO_2가 더 많이 생성되었고, 코팅층이 두꺼워 티타늄 피크가 감소한 것을 확인하였다. Rutile Ti, 결정성 SiO_2는 PDMS가 코팅된 티타늄 포일에서만 생성되는 것을 확인하였다. (나)의 XPS 분석에서도 비정질(amorphous) SiO_2 피크(103.11 eV)는 동일하게 발견되지만, 결정성(crystalline) SiO_2 피크(104 eV)와 도 4에서 확인한 Si-OH (103.7 eV), PDMS와 관련된 피크들은 PDMS 코팅 티타늄 포일 샘플에서만 확인하였다.

[0063] **<실험예 4>**

[0064] 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 복합체 전극의 전기화학적 특성을 확인하기 위해, 상기 실시예 1에서 제조한 SiO_x/TiO_2 복합체 전극을 리튬 이차 전지 음극소재로 활용한 기판을 이용하여 순환전압전류법 측정 및 사이클의 EIS 측정을 수행하였으며, 그 결과는 도 10에 나타냈다.

[0065] 도 10의 순환전압 전류법 측정 결과를 살펴보면, 일반 티타늄 포일, PDMS 코팅 티타늄 포일 복합체 전극 모두 cathodic peak: 0.25, 0.01V, anodic peak: 0.45, 1.5 V 로 Li_xSi의 가역적인 반응이 나타남을 확인하였다. 추가적으로, PDMS 코팅 티타늄 포일 복합체 전극에서는 TiO_2 층에 의한 1.7, 2.1 V peak도 확인하였다. 사이클의 EIS 측정 결과에서는 전해질 저항(R_s), 전하 전달 저항 (R_{ct}) 모두 PDMS 코팅 티타늄 포일 복합체 전극에서 큰데 이는 앞선 결과의 경향성과 맞게 PDMS 고분자 층과 TiO2 내층에 의해 저항에 영향을 준 것을 확인하였다.

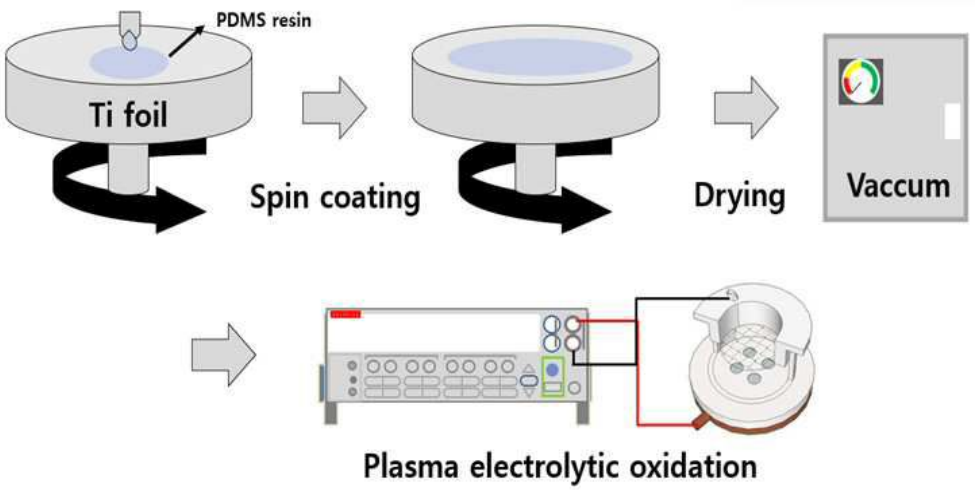
[0066] 도 10을 살펴보면, 상기 복합체 전극을 리튬 이차전지 음극으로 적용시 기존 일반 티타늄 포일에서 생성된 SiO_x/TiO_2 보다 더 높은 면적용량을 보였다. 앞선 분석결과와 같이 PDMS 코팅 티타늄 포일이 산소 기체와 이산화규소 산화막 층 형성이 일반 티타늄 포일보다 증가하였고, 플라즈마 전해산화 반응을 촉진하여 더 균일하고 두꺼운 PDMS-SiO_x/TiO_2를 형성하였다. 이로 인해 플라즈마 전해산화법을 이용한 PDMS 코팅 티타늄 포일의 경우 리튬 이차전지 충방전시 긍정적인 영향을 주는 것을 확인하였다.

[0068] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[0069] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

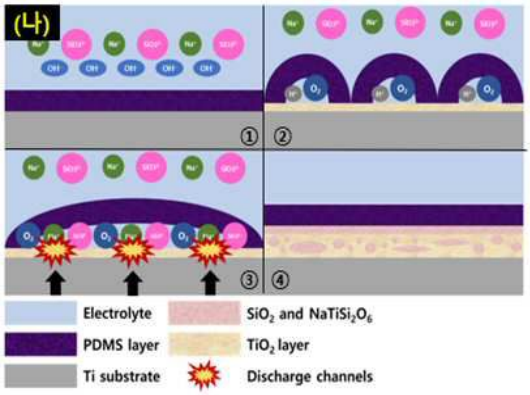
도면1



도면2

(가)

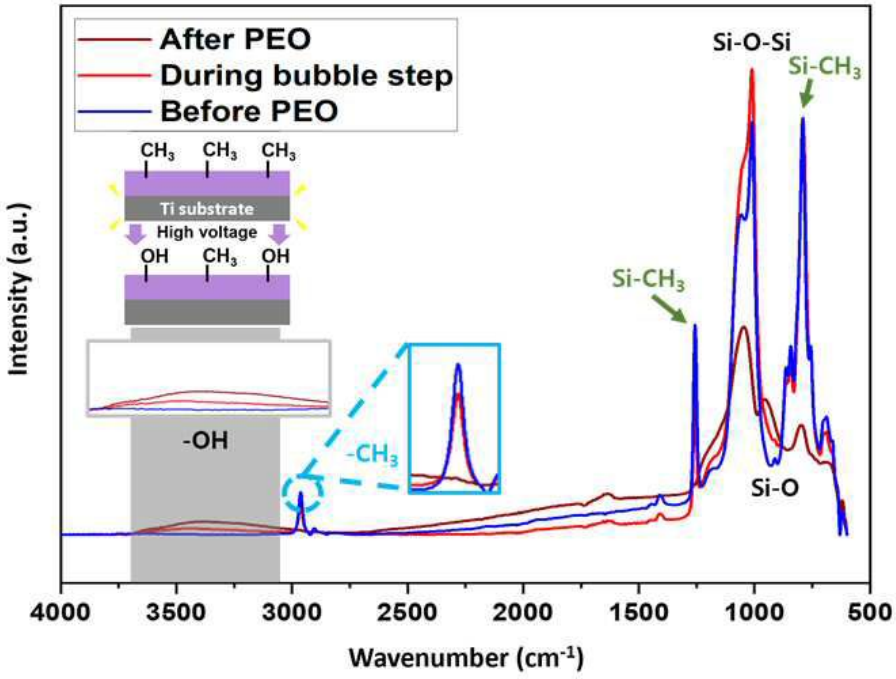
	전압	0,.4 M Na_2SiO_3 0.2 M H_2SO_4
PDMS Coating Ti	200 V	(1) 기포발생 5-10 분 (2) 5분 - 10분까지 플라즈마 반응 발생
Pristine Ti	200 V	(1) 40초 정도 플라즈마 발생



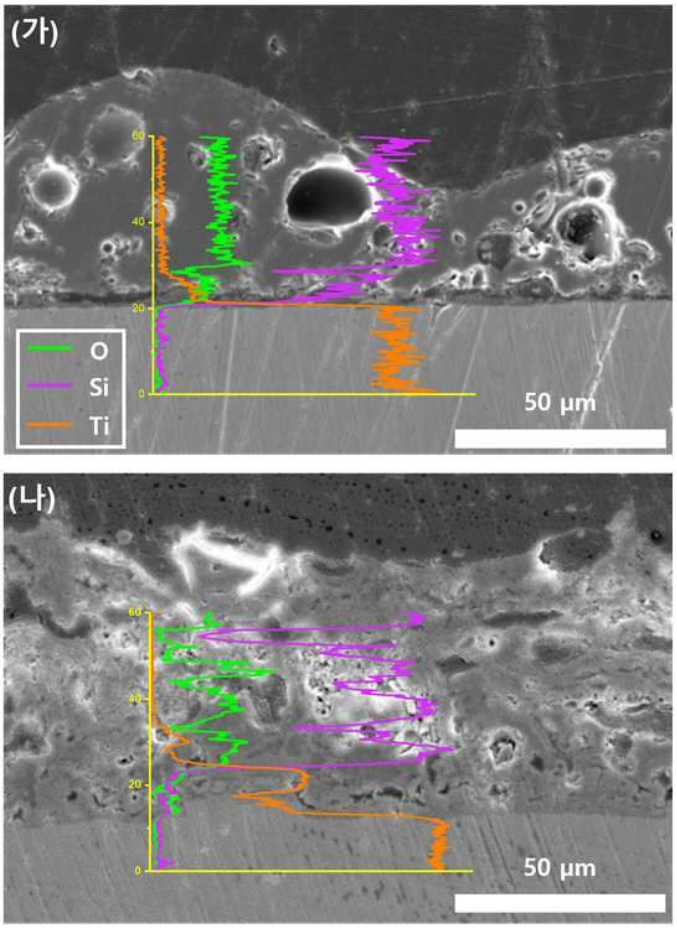
도면3



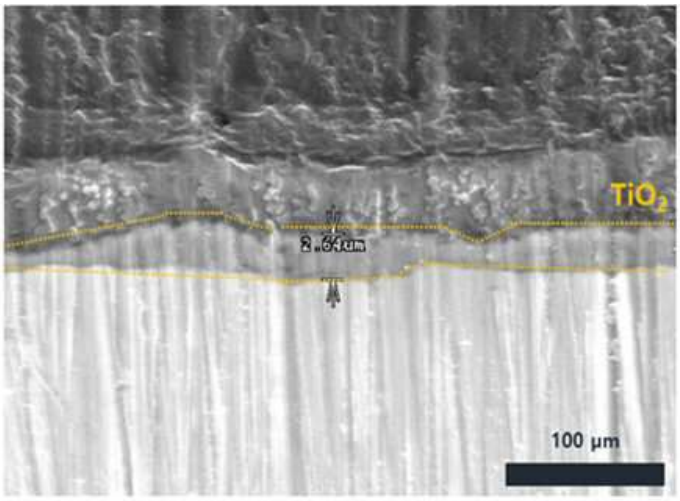
도면4


After PEO
During bubble step
Before PEO
Si-O-Si
Si-CH3
Si-CH3
CH3 CH3 CH3
Ti substrate
High voltage
OH CH3 OH
-OH
-CH3
Si-O
Intensity (a.u.)
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
Wavenumber (cm-1)

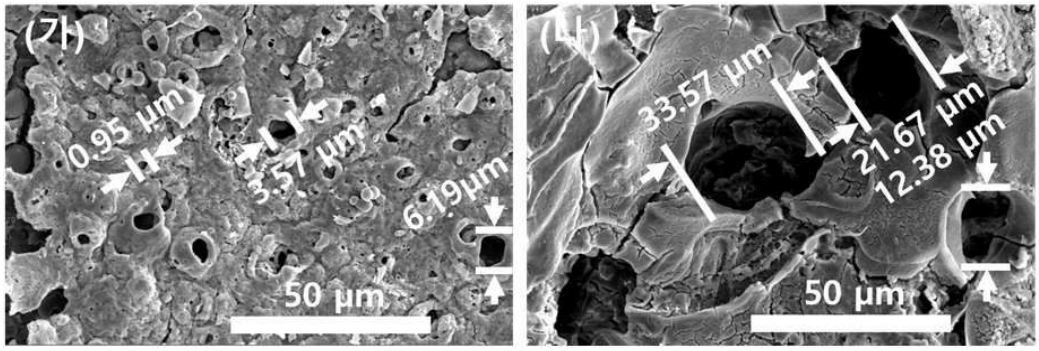
도면5


(가)
O
Si
Ti
50 μm
(나)
50 μm

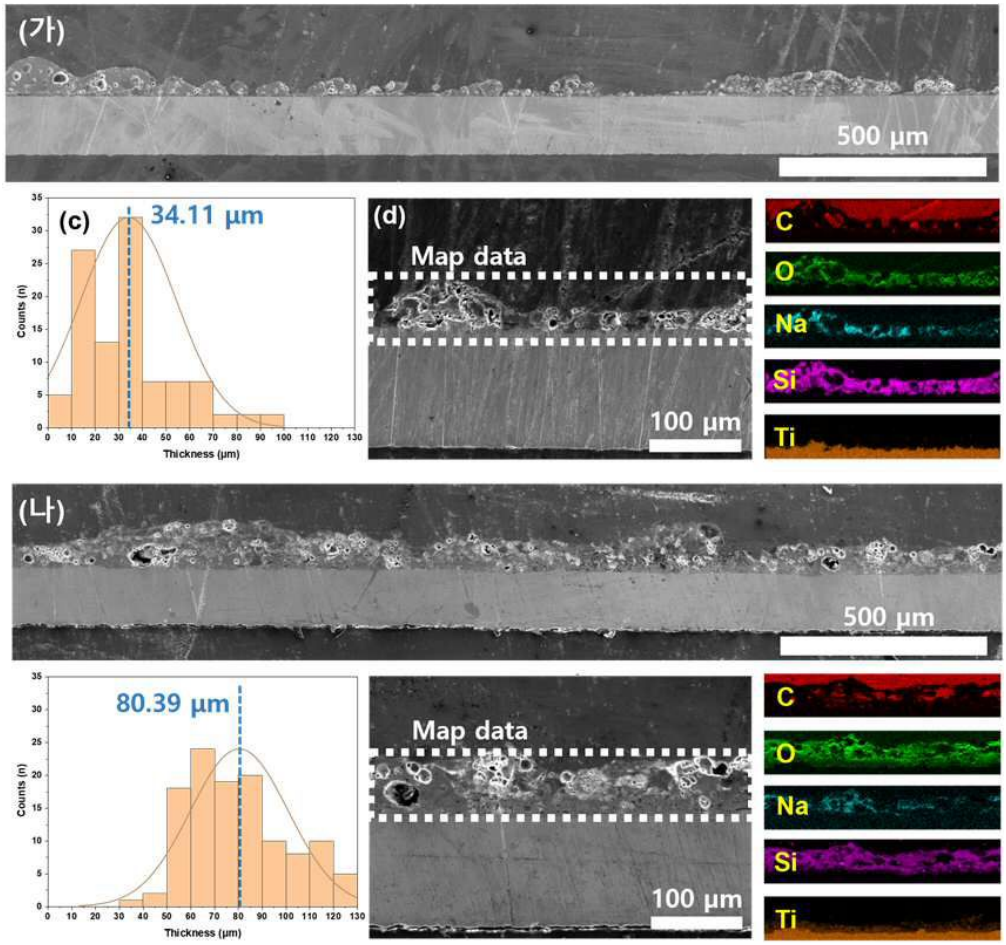
도면6


TiO_2
100 μm

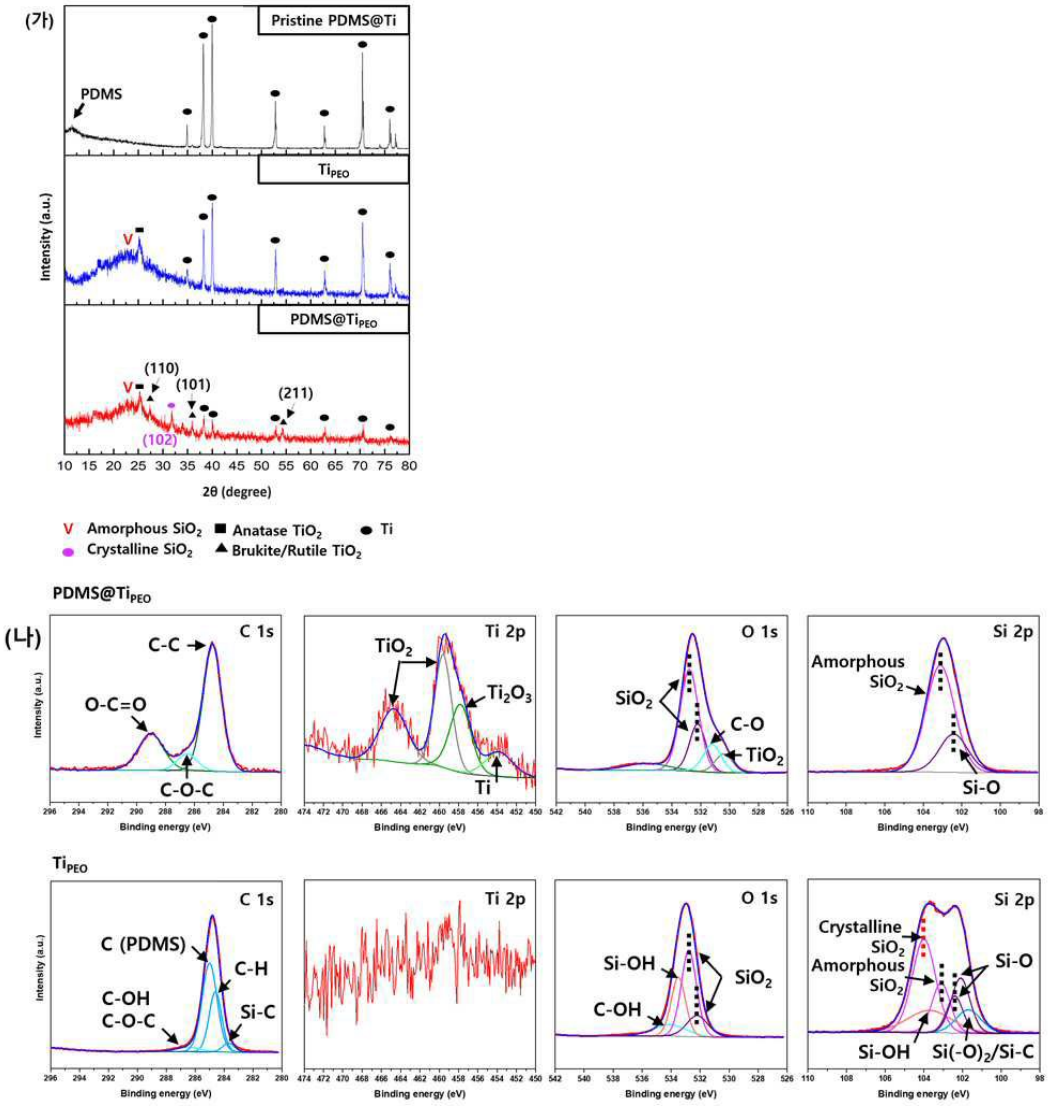
도면7


(가)
0.95 μm
3.57 μm
6.19μm
50 μm
(나)
33.57 μm
21.67 μm
12.38 μm
50 μm

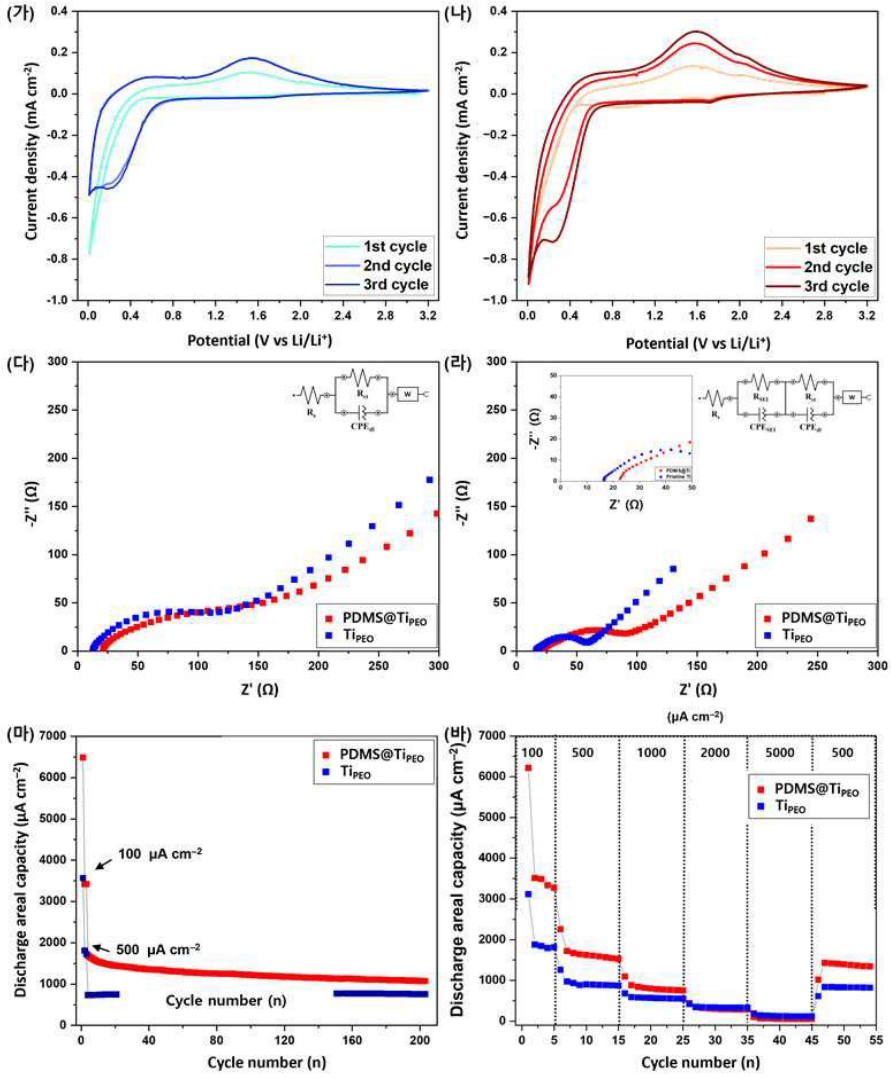
도면8


(가)
500 μm
(c)
34.11 μm
Counts (n)
Thickness (μm)
(d)
Map data
100 μm
C
O
Na
Si
Ti
(나)
500 μm
80.39 μm
Counts (n)
Thickness (μm)
Map data
100 μm
C
O
Na
Si
Ti

도면9


(가)
Pristine PDMS@Ti
PDMS
Ti$_{PEO}$
PDMS@Ti$_{PEO}$
Intensity (a.u.)
(110)
(101)
(211)
(102)
2θ (degree)
V Amorphous SiO$_2$
Crystalline SiO$_2$
Anatase TiO$_2$
Brukite/Rutile TiO$_2$
Ti
PDMS@Ti$_{PEO}$
(나)
C 1s
C-C
O-C=O
C-O-C
Ti 2p
TiO$_2$
Ti$_2$O$_3$
Ti
O 1s
SiO$_2$
C-O
TiO$_2$
Si 2p
Amorphous SiO$_2$
Si-O
Binding energy (eV)
Ti$_{PEO}$
C (PDMS)
C-H
C-OH
C-O-C
Si-C
Si-OH
C-OH
SiO$_2$
Crystalline SiO$_2$
Amorphous SiO$_2$
Si-O
Si-OH
Si(-O)$_2$/Si-C

도면10


(가)
Current density (mA cm-2)
Potential (V vs Li/Li+)
1st cycle
2nd cycle
3rd cycle
(나)
Current density (mA cm-2)
Potential (V vs Li/Li+)
1st cycle
2nd cycle
3rd cycle
(다)
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
PDMS@TiPEO
TiPEO
(라)
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
PDMS@TiPEO
TiPEO
(마)
Discharge areal capacity (μA cm-2)
100 μA cm-2
500 μA cm-2
Cycle number (n)
PDMS@TiPEO
TiPEO
(바)
Discharge areal capacity (μA cm-2)
100
500
1000
2000
5000
500
Cycle number (n)
PDMS@TiPEO
TiPEO