



등록특허 10-2225230



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월09일
(11) 등록번호 10-2225230
(24) 등록일자 2021년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 51/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01G 51/04 (2013.01)

C01P 2004/45 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0058526

(22) 출원일자 2019년05월20일

심사청구일자 2019년05월20일

(65) 공개번호 10-2020-0133414

(43) 공개일자 2020년11월30일

(56) 선행기술조사문헌

JOURNAL OF THE KOREAN CERAMIC SOCIETY VOL.53
NO.2 PP.134-138*

ELECTROCHIMICA ACTA 209 (2016) 456-463

세라미스트 제21권 제2호 49-58 (동일 발명자)

KR1020150035610 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

강원대학교 산학협력단

강원도 춘천시 강원대학길 1 (효자동)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

정형모

강원도 춘천시 강원대학길 1 공학2호관 208호

이규형

서울특별시 마포구 마포대로20길 26, 109-1201

(74) 대리인

노경규

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 강민구

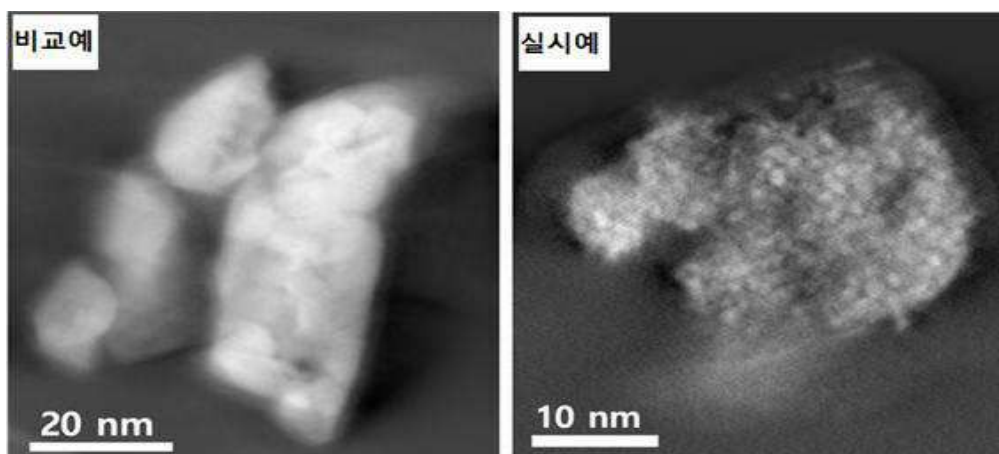
(54) 발명의 명칭 **Co3O4 다공성 나노입자 및 그의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 비정질 1차 나노입자들이 응집된 형태로 구성되고, 상기 비정질 1차 나노입자들 사이에 기공이 형성되어 있는 Co₃O₄ 다공성 나노입자를 제공한다.

이에 의하여, 본 발명의 Co₃O₄ 다공성 나노입자는 종래기술과는 다르게 1nm 이하의 비정질 Co₃O₄ 1차 나노입자가 형태로, 종래 Co₃O₄ 입자에 비해 비표면적이 400배 이상 높고, 배터리 충방전 시에 발생하는 Co₃O₄ 의 격자 팽창 문제를 개선하여 배터리에 적용시 배터리 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

C01P 2004/50 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/16 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711077877
과제번호	2018M3D1A1089342
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	양이온 주입 기반 원자레벨 격자조작을 통한 극한 기능성-반응성 세라믹스 분말
기 여 율	50/100
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2018.12.01 ~ 2019.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711107621
과제번호	2018R1C1B6004358
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	신진연구지원사업
연구과제명	연속적인 3D 계면제어를 통한 전기화학적 특성이 향상된 전이금속산화물 기반 소재

개발

기 여 율	50/100
과제수행기관명	성균관대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 비정질 1차 나노입자들이 응집된 형태로 구성되고, 상기 비정질 1차 나노입자들 사이에 기공이 형성되어 있고,

결정질 Co_3O_4 입자의 격자 내에 양이온을 주입하여, Co 클러스터를 분리하는 방법으로 1차 나노입자를 형성하는 동시에 상기 1차 나노입자가 비정질로 상전이되어 제조되는 것인 Co_3O_4 다공성 나노입자.

[화학식 1]



여기서, x 는 $0 \leq x \leq 0.4$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비정질 1차 나노입자의 크기는 0.3 내지 3nm인 것을 특징으로 하는 Co_3O_4 다공성 나노입자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Co_3O_4 다공성 나노입자의 기공률이 20% 내지 50%인 것을 특징으로 하는 Co_3O_4 다공성 나노입자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기공의 크기가 0.4 내지 5nm인 것을 특징으로 하는 Co_3O_4 다공성 나노입자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 Co_3O_4 다공성 나노입자의 BET 비표면적이 40 내지 $120\text{m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 Co_3O_4 다공성 나노입자.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 양이온은 알칼리금속 또는 알칼리토금속 양이온인 것을 특징으로 하는 Co_3O_4 다공성 나노입자.

청구항 9

제1항에 있어서,

정전류 또는 정전압법을 이용하여 상기 양이온을 주입하는 것을 특징으로 하는 Co_3O_4 다공성 나노입자.

청구항 10

(a) Co_3O_4 박막층 및 이온발생층을 분리판 양면에 대면하게 위치시키는 단계; 및

(b) 상기 Co_3O_4 박막층 및 상기 이온발생층에 전압을 인가하는 단계;를 포함하며,

상기 이온발생층은 알칼리금속, 알칼리토금속, 알칼리금속 함유 합금 또는 알칼리토금속 함유 합금을 포함하여 이루어지는 것인 Co_3O_4 다공성 나노입자의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 Co_3O_4 박막층은 Co_3O_4 분말, 바인더 및 유기용매를 혼합하여 제조되는 슬러리를 금속 포일 상에 캐스팅한 후 건조하여 제조되는 것을 특징으로 하는 Co_3O_4 다공성 나노입자의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 이온발생층은 알칼리금속, 알칼리토금속, 알칼리금속 함유 합금 또는 알칼리토금속 함유 합금으로 이루어지는 포일인 것을 특징으로 하는 Co_3O_4 다공성 나노입자의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 분리판은 다공성 폴리머에 전해액을 침윤(wetting)시켜 형성되는 것을 특징으로 하는 Co_3O_4 다공성 나노입자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 Co_3O_4 다공성 나노입자 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 1nm 이하의 비정질 1차 나노입자가 응집된 형태의 Co_3O_4 다공성 나노입자 및 그의 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0003] 코발트산화물(Co_3O_4)은 리튬 이차전지는 음극으로 사용되며, 일반적으로 리튬 이차전지의 고전류 밀도에서의 충전 특성을 향상하기 위해서는 음극소재의 입자 크기가 작고 비표면적이 큰 특성이 필요하다. 코발트산화물은 이차전지 양극 활물질로 사용되는 코발트산리튬 (Li_xCoO_2) 제조를 위한 원료로도 사용된다. 이 경우 입자 크기가 작은 코발트산리튬을 제조하기 위해서는 작은 크기의 코발트산화물을 원료물질로 사용하는 것이 가장 효과적이다. 또한 코발트산화물 분말은 반도체 재료, 센서, 안료, 촉매 또는 수처리에도 활용되기 때문에 입자 크기가 작을수록 그 특성이 증대되므로, 나노 크기의 코발트산화물 분말 제조가 매우 중요하다.
- [0004] 종래 나노 크기의 금속산화물 제조를 위하여 밀링 기반의 top-down 공정 및 화학적 공정 기반의 bottom-up 공정 등을 활용하여 나노크기의 금속산화물 입자를 제조하는 방법이 개발, 적용되었다.
- [0005] 이와 관련하여, 특허 KR 10-1184730는 산화세륨 분말 슬러리를 회전속도를 조절하여 2회 밀링함으로써 나노분말을 제조하는 top-down 공정을 개시한다. 특허 KR 10-2009-0007451는 입경이 100nm 이상인 산화세륨 입자가 포함된 산화세륨 나노 분말의 제조방법에 관한 것으로, 세륨염과 알칼리 용액을 혼합 반응시켜 수산화세륨 침전물을 형성하고, 수열합성하여 산화세륨 나노 분말을 제조하는 bottom-up 공정을 개시한다.
- [0006] 그러나 종래 금속산화물의 나노입자의 제조방법으로는 5nm 이하 크기의 입자를 제조하는 데 어려움이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 종래의 문제점을 해결하는 것으로, 종래 Co_3O_4 입자에 비해 비표면적이 400배 이상 높고, 배터리 충방전 시에 발생하는 Co_3O_4 의 격자 팽창 문제를 개선할 수 있는 1nm 이하의 비정질 Co_3O_4 1차 나노입자가 응집된 형태의 Co_3O_4 다공성 나노입자를 제공하는 것이다.
- [0009] 또 다른 본 발명의 목적은 Co_3O_4 격자 내에 양이온 주입을 통해 Co 클러스터를 분리하여, 비정질로 상전이된 1nm 이하의 1차 나노입자가 응집된 형태의 Co_3O_4 다공성 나노입자의 형성을 가능케 하는 Co_3O_4 다공성 나노입자의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 비정질 1차 나노입자들이 응집된 형태로 구성되고, 상기 비정질 1차 나노입자들 사이에 기공이 형성되어 있는 Co_3O_4 다공성 나노입자가 제공된다.
- [0012] [화학식 1]
- [0013] $\text{Co}_3\text{O}_{4-x}$
- [0014] 여기서, x는 $0 \leq x \leq 0.4$ 이다.
- [0016] 상기 비정질 1차 나노입자의 크기는 0.3 내지 3nm일 수 있다.
- [0017] 상기 Co_3O_4 다공성 나노입자의 기공률이 20% 내지 50%일 수 있다.
- [0018] 상기 기공의 크기가 0.4 내지 5nm일 수 있다.
- [0019] 상기 Co_3O_4 다공성 나노입자의 BET 비표면적이 40 내지 $120\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면, 결정질 Co_3O_4 입자의 격자 내에 양이온을 주입하여, Co 클러스터를 분리하는 방법으로 1차 나노입자를 형성하는 동시에 상기 1차 나노입자가 비정질로 상전이되어 제조되는 Co_3O_4 다공성 나노입자가 제공된다.
- [0022] 상기 Co_3O_4 다공성 나노입자는 하기 화학식 1로 표시되는 비정질 1차 나노입자가 응집된 형태로 구성될 수 있다.
- [0023] [화학식 1]

- [0024] $\text{Co}_3\text{O}_{4-x}$
- [0025] 여기서, x 는 $0 \leq x \leq 0.4$ 이다.
- [0027] 상기 양이온은 알칼리금속 또는 알칼리토금속 양이온일 수 있다.
- [0028] 정전류 또는 정전압법을 이용하여 상기 양이온을 주입하는 것일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면, (a) Co_3O_4 박막층 및 이온발생층을 분리판 양면에 대면하게 위치시키는 단계; 및 (b) 상기 Co_3O_4 박막층 및 상기 이온발생층에 전압을 인가하는 단계;를 포함하며, 상기 이온발생층은 알칼리금속, 알칼리토금속, 알칼리금속 함유 합금 또는 알칼리토금속 함유 합금을 포함하여 이루어지는 것인 Co_3O_4 다공성 나노입자의 제조방법이 제공된다.
- [0031] 상기 Co_3O_4 박막층은 Co_3O_4 분말, 바인더 및 유기용매를 혼합하여 제조되는 슬러리를 금속 포일 상에 캐스팅한 후 건조하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0032] 상기 이온발생층은 알칼리금속, 알칼리토금속, 알칼리금속 함유 합금 또는 알칼리토금속 함유 합금으로 이루어지는 포일일 수 있다.
- [0033] 상기 분리판은 다공성 폴리머에 전해액을 침윤(wetting)시켜 형성되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명의 Co_3O_4 다공성 나노입자는 종래기술과는 다르게 3nm 이하의 비정질 Co_3O_4 1차 나노입자가 응집된 형태로, 종래 Co_3O_4 입자에 비해 비표면적이 400배 이상 높고, 배터리 충방전 시에 발생하는 Co_3O_4 의 격자 팽창 문제를 개선하여 배터리에 적용시 배터리 신뢰성을 향상시킬 수 있다.
- [0036] 본 발명의 Co_3O_4 다공성 나노입자의 제조방법은 Co_3O_4 격자 내에 양이온 주입을 통해 Co 클러스터를 분리하여, 비정질로 상전이된 3nm 이하의 1차 나노입자가 응집된 형태의 Co_3O_4 다공성 나노입자 형성을 가능케 한다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명의 Co_3O_4 다공성 나노입자의 제조 과정을 개략적으로 나타낸 개략도이다.
- 도 2는 제조예에 따라 제조된 Co_3O_4 다공성 나노입자 형성 장치의 GCPL(Galvanostatic cycling with potential limitation) 그래프이다.
- 도 3은 실시예 및 비교예를 TEM 측정 결과이다.
- 도 4는 실시예 및 비교예를 STEM 측정 결과이다.
- 도 5는 실시예 및 비교예를 tomo-STEM 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.
- [0040] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0041] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다", "함유하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0042] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명

이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [0044] 본 발명은 비정질 1차 나노입자들이 응집된 형태로 구성되고, 상기 비정질 1차 나노입자들 사이에 기공이 형성되어 있는 Co_3O_4 다공성 나노입자에 관한 것이다.
- [0045] 상기 비정질 1차 나노입자는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0046] [화학식 1]
- [0047] $\text{Co}_3\text{O}_{4-x}$
- [0048] 여기서, x 는 $0 \leq x \leq 0.4$ 이다.
- [0050] 상기 비정질 1차 나노입자는 결정질 Co_3O_4 입자에 기공이 형성되어 결합이 끊어짐으로써 미립화되어 형성된 입자를 의미한다. 상기 비정질 1차 나노입자가 비정질인 것은 격자 내로 양이온이 주입되어 Co_3O_4 에서 산소가 떨어져 나가면서 결정질이 비정질로 상전이 되었기 때문이다. 상기 응집된 형태란 모상인 2차 입자(Co_3O_4 입자)의 내부에 기공이 형성되어 결합이 끊어져 형성된 1차 나노입자들이 모여있는 형태를 말하며, 상기 1차 나노입자들이 모여 있는 사이의 틈이 기공이라 볼 수 있다.
- [0051] 상기 비정질 1차 나노입자의 크기는 0.3 내지 3nm일 수 있다. 0.3nm 미만은 상기 1차 나노입자의 크기가 원자 수준으로 제조가 거의 불가능하고, 상용성 또한 떨어진다. 상기 1차 나노입자의 크기가 3nm를 초과할 경우에는 특정 크기의 좁은 구속 효과(confinement effect)를 얻기 어렵다. 작은 입자에 의한 구속 효과는 보통 촉매적 특성이나 표면 반응 향상 혹은 표면 플라스모닉 현상을 들 수 있지만 3nm이상 넘어가면 이러한 효과는 크게 떨어진다.
- [0052] 상기 Co_3O_4 다공성 나노입자의 기공률은 20% 내지 50%일 수 있다. 상기 기공률이 20% 미만일 경우에는 반응물에 해당하는 분자들이 통과가 제한되어 반응성이 떨어지고, 상기 기공률이 50%를 초과할 경우에는 분자들이 많이 드나들 수는 있으나 특정 크기의 좁은 구속 효과가 일어날 수 없어 반응 효율 증가가 제한된다.
- [0053] 상기 기공의 크기가 0.4 내지 5nm일 수 있다. 상기 기공의 크기가 0.4nm 미만일 경우에는 반응물에 해당하는 분자들이 통과가 제한되어 반응성이 떨어지고, 상기 기공의 크기가 5nm를 초과할 경우에는 분자들이 많이 드나들 수는 있으나 특정 크기의 좁은 구속 효과가 일어날 수 없어 반응 효율 증가가 제한된다.
- [0054] 상기 Co_3O_4 다공성 나노입자의 BET 비표면적이 40 내지 $120\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 이는 종래 20nm Co_3O_4 입자에 비해 400배 이상 증가된 수치이다. 상기 BET 비표면적이 $40\text{m}^2/\text{g}$ 미만일 경우에는 반응성이 떨어지고, 상기 BET 비표면적이 $120\text{m}^2/\text{g}$ 를 초과할 경우에는 특정 크기의 좁은 구속 효과가 일어날 수 없어 반응 효율 증가가 제한된다.
- [0056] 본 발명의 Co_3O_4 다공성 나노입자는 결정질 Co_3O_4 입자의 격자 내에 양이온을 주입하여, Co 클러스터를 분리하는 방법으로 1차 나노입자를 형성하는 동시에 상기 1차 나노입자가 비정질로 상전이되어 제조된다.
- [0057] 좀 더 구체적으로 설명하면, 결정질 Co_3O_4 입자의 격자 내에 양이온을 주입하면, 격자왜곡이 발생하며, 양이온 주입 정도에 따라 격자 내 결합, 공공, 입계 등을 부여하고, 그 모양 및 농도를 정밀 제어하여 새로운 특성이 부여된 격자를 형성하거나, 격자 왜곡을 심화하는 방법으로 격자 내 결합 분리를 통한 초미립자 형성이 가능하다.
- [0058] 본 발명의 Co_3O_4 다공성 나노입자는 격자 왜곡을 심화하는 방법으로 격자 내 결합을 분리시켜 1차 나노입자가 응집된 형태로 Co_3O_4 다공성 나노입자를 구성하며, 이때 주입된 양이온에 의해 상기 1차 나노입자가 비정질로 상전이 된다. 상전이된 비정질 1차 나노입자는 아래 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0059] [화학식 1]
- [0060] $\text{Co}_3\text{O}_{4-x}$
- [0061] 여기서, x 는 $0 \leq x \leq 0.4$ 이다.
- [0063] 상술한 내용 대한 개략도를 도 1에 나타내었다. 도 1을 참조하면, 양이온 주입에 따라 격자 왜곡이 심화되어,

Co_3O_4 입자가 Co_3O_4 다공성 나노입자가 되는 과정을 개시한다.

- [0064] 상기 양이온은 알칼리금속 또는 알칼리토금속 양이온이며, 좀 더 구체적으로 설명하면 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 양이온일 수 있다.
- [0065] 상기 양이온 주입은 정전류 또는 정전압법을 이용하여 주입할 수 있다.
- [0067] 이하, 본 발명의 Co_3O_4 다공성 나노입자의 제조방법을 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않는다.
- [0069] 먼저, Co_3O_4 박막층 및 이온발생층을 분리판 양면에 대면하게 위치시킨다(단계 a).
- [0070] 좀 더 구체적으로 설명하면, 먼저 금속 포일 상에 Co_3O_4 박막층을 형성하고, 캐소드 전극 상에 상기 Co_3O_4 박막층이 형성된 금속 포일을 위치시킨다.
- [0071] 상기 Co_3O_4 박막층은 바람직하게는 Co_3O_4 분말, 바인더 및 유기용매를 혼합한 슬러리를 코팅하여 형성할 수 있으며, 상기 바인더는 Polyvinylidene fluoride(PVDF), Nafion, Poly(acrylic acid)(PAA), Carboxymethyl Cellulose(CMC), Styrene-Butadiene Rubber(SBR), Polytetrafluoroethylene(PTFE), Poly(ethylene oxide) 등이 가능하다.
- [0072] 상기 유기용매는 NMP, 에탄올, 무수 테트라하이드로퓨란(THF), 벤젠, KOH/MeOH, MeOH, 톨루엔, CH_2Cl_2 , 헥산, 디메틸포름아미드(DMF), 디이소프로필에테르, 디에틸에테르, 디옥산, 디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸설폭사이드(DMSO), 클로로벤젠 등이 가능하다.
- [0073] 또한, 상기 슬러리는 super-p, Ketjenblack, acethylene black, sfg6, CNT 등과 같은 도전제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 슬러리에 포함된 Co_3O_4 분말 및 바인더의 중량비는 90:10 내지 99:1 일 수 있다.
- [0075] 상기 슬러리에 포함된 Co_3O_4 분말, 바인더 및 유기용매의 중량비는 금속산화물 분말 및 바인더의 혼합물 10mg 당 유기용매 0.01 내지 1mL일 수 있다.
- [0076] 상기 도전제의 중량비는 상기 슬러리 10mg 당 0.1 내지 0.5 mg일 수 있다.
- [0077] 상기 금속 포일은 구리, 알루미늄, 은, 스테인레스 스틸 등을 사용할 수 있다. 상기 금속 포일은 전도성이 좋은 금속이면 대부분 사용 가능하며, 다만 전기화학적으로 환원 전위가 약 0.0V vs. RHE보다 높으면 바람직하다.
- [0078] 상기 금속 포일의 두께는 10 내지 100 μm 일 수 있다.
- [0079] 상기 Co_3O_4 박막층의 두께는 10 내지 400 μm 일 수 있다.
- [0080] 상기 캐소드 전극은 스테인레스 스틸, 알루미늄, 티타늄, 구리, 니켈 또는 또는 이를 함유하는 합금을 포함할 수 있다. 이외에도 산화막 부동태를 포함하는 금속 또는 합금은 모두 가능하다.
- [0081] 상기 캐소드 전극의 두께는 10 내지 1,000 μm 일 수 있다.
- [0082] 다음으로, 애노드 전극 상에 이온발생층을 형성한다.
- [0083] 상기 이온발생층은 알칼리금속, 알칼리토금속, 알칼리금속 함유 합금 또는 알칼리토금속 함유 합금을 포함하여 이루어질 수 있으며, 바람직하게는 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca)을 포함할 수 있다. 상기 이온발생층은 포일 형태일 수 있다.
- [0084] 상기 이온발생층의 두께는 10 내지 1,000 μm 일 수 있다.
- [0085] 상기 애노드 전극은 스테인레스 스틸, 알루미늄, 티타늄, 구리, 니켈 또는 또는 이를 함유하는 합금을 포함할 수 있다. 이외에도 산화막 부동태를 포함하는 금속 또는 합금은 모두 가능하다.
- [0086] 상기 애노드 전극의 두께는 10 내지 1,000 μm 일 수 있다.
- [0087] 참고로, 상기 애노드 전극 및 상기 캐소드 전극은 외부에서 전압을 인가할 수 있는 단자에 연결된다.

- [0088] 마지막으로, 상기 Co_3O_4 박막층 및 상기 이온발생층을 분리판 양면에 대면하게 위치시킨다.
- [0089] 상기 분리판은 다공성 폴리머를 전해액으로 침윤(wetting)시켜 형성되는 것일 수 있다.
- [0090] 상기 다공성 폴리머는 폴리프로필렌(PP, polypropylene), 폴리에틸렌(PE, polyethylene), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, polytetrafluoroethylene), 산화 알루미늄(Alumina)이 코팅된 폴리프로필렌, 셀룰로오스(cellulose), 폴리프로필렌-폴리에틸렌-폴리프로필렌(polypropylene-polyethylene-polypropylene) 등이 가능하다.
- [0091] 상기 다공성 폴리머의 두께는 10 내지 1,000 μm 일 수 있다.
- [0092] 상기 전해액은 상기 이온발생층에 포함되는 금속의 이온을 함유할 수 있다.
- [0093] 구체적으로, 상기 전해액은 MPF6(여기서, M은 알칼리 및 알칼로토금속이온)가 녹아있는 EC, DEC, DMC 등 유기용매의 혼합액 또는 수용액을 포함할 수 있다.
- [0094] 각 층의 두께는 하한 미만일 경우 잘 찢어지는 문제가 있고, 상한을 초과할 경우 셀을 조립할 때 전체 두께가 두꺼워져 체결이 용이하지 않을 수 있다.
- [0095] 마지막으로, 상기 Co_3O_4 박막층 및 상기 이온발생층에 전압을 인가한다(단계 b).
- [0096] 상기 Co_3O_4 박막층 및 상기 이온발생층에 전압을 인가하면, 전위차에 의한 산화반응으로 상기 이온발생층에서 알칼리 또는 알칼리토 이온이 생성된다. 상기 알칼리 또는 알칼리토 이온은 상기 전해액에 용해되어 분리판을 통과하여 상기 Co_3O_4 박막층으로 이동하게 된다. 상기 분리판은 전기적으로 절연되나, 이온은 이동시킬 수 있다. 상기 이온발생부에서 생성된 상기 알칼리 또는 알칼리토 이온은 상기 Co_3O_4 박막층에서 환원 반응을 유발하여 격자내로 이온을 주입하게 된다. 주입된 이온은 격자내 구조 왜곡을 유발하고, 왜곡의 정도에 따라 격자내 결함을 유발할 수 있다.
- [0097] 상기 왜곡의 정도는 이온 주입 정도(전압과 시간)에 따라 조절할 수 있다. 처음 인가된 전압에서 전압이 낮아질수록 상기 Co_3O_4 박막층에 이온이 많이 주입되어 격자내 왜곡이 커진다. 상기 결함의 종류는 공공, 산소공공, 입계 등이 가능하다. 격자왜곡을 심화시켜 격자 결함을 끊어내면 초미립자(1차 나노입자)를 생성할 수 있으며, 이때 상기 격자왜곡에 의해 1차 나노입자가 결정질에서 비정질로 상전이 될 수 있다. 이보다 더 많은 전압을 낮추게 되면 이온이 Co 금속과 합금화 하면서 코발트 합금을 제조하게 되므로 주의가 필요하다. 격자 결함을 끊어내는 정도로 적정량의 이온을 주입해야 하며, 더 적은 이온을 주입하게 되면 결함이 생길 뿐 결함을 끊어내지는 못하며, 더 많은 이온을 주입하게 되면 코발트 합금을 형성하게 된다.
- [0098] 여기서, 상기 Co_3O_4 박막층 상에는 금속 포일이 포함되는 것이 바람직하다. 상기 금속 포일은 전도성이 있어 상기 Co_3O_4 박막층에 전자를 전달하는 역할을 할 수 있다. 전압을 인가하여 상기 Co_3O_4 박막층에 알칼리 및 알칼리토 이온을 주입할 때 안정하기 때문에 적용되는 것이 바람직하다.
- [0099] 상기 비정질 1차 나노입자들이 응집된 형태로 구성되는 Co_3O_4 다공성 나노입자를 분리하기 위해 먼저, 상기 Co_3O_4 박막층, 이온발생층 및 분리판을 해체하여 상기 Co_3O_4 박막층을 분리하고 유기용매로 세척한다.
- [0100] 상기 유기용매로 상기 Co_3O_4 박막층에 묻은 전해액을 세척한다. 반응에 따라, 증류수 및/또는 0.1 내지 1mM의 산성 수용액으로 추가로 세척할 수 있다.
- [0101] 상기 유기용매는 아세톤, 에탄올, 무수 테트라하이드로퓨란(THF), 벤젠, KOH/MeOH, MeOH, 톨루엔, CH_2Cl_2 , 헥산, 디메틸포름아미드(DMF), 디이소프로필에테르, 디에틸에테르, 디옥산, 디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸설폭사이드(DMSO), 클로로벤젠 등이 가능하다.
- [0102] 좀 더 구체적으로 설명하면, 상기 Co_3O_4 박막층을 유기용매에 바인더가 세척되면서 떨어져 나온 응집된 Co_3O_4 다공성 입자를 따로 분리하여 증류수로 먼저 남은 알칼리 및 알칼리토 이온을 세척하고, 경우에 따라 상기 산성 수용액으로 추가로 세척하고, 물을 주입하여 중성화할 수 있다. 세척된 상기 Co_3O_4 다공성 입자는 물 혹은 유기용매에 분산 가능하고, 그대로 말려 분말로도 활용이 가능하다.

- [0104] [실시예]
- [0105] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0107] 제조예: Co₃O₄ 다공성 나노입자 형성 장치 제조
- [0108] 상기 Co₃O₄ 분말(Avention, 0.94g), Super-p(MTI Korea, 0.03g) 및 플루오르화 폴리비닐리덴(Sigma-Aldrich, 0.03g)을 혼합하고, 메틸피롤리돈(NMP, Sigma-Aldrich)을 1mL 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 25 μm 두께의 구리 포일 위에 캐스팅(casting)하고, 진공오븐에서 건조하여 200 μm 두께의 Co₃O₄ 박막층을 형성하고, 8x8 cm² 크기로 잘랐다. 400 μm 두께의 스테인리스 스틸(Sigma-Aldrich)을 10x10 cm² 크기로 자르고, 전극으로 사용하였다. 케이스에 상기 전극을 올리고 상기 전극 상에 구리 포일이 접하도록 위치시켜 이온주입부를 제조하였다. 상기 이온주입부의 Co₃O₄ 박막층 상에 20 μm 두께의 폴리프로필렌을 12x12 cm² 크기로 잘라 위치시킨다. 상기 폴리프로필렌 상에 1M의 LiPF₆ EC/DEC 전해액을 적가하고, 침윤시켜 분리막을 제조하였다. 400 μm 두께의 리튬 포일을 10x10 cm² 크기로 자르고, 케이스에 올린 전극 상에 위치시켜 이온발생층을 형성하였다. 상기 Co₃O₄ 박막층과 상기 리튬 포일 사이에 상기 분리막이 위치하도록 하고, 내부의 각 층이 잘 밀착이 되도록 케이스를 체결하였다.
- [0109] 상기 Co₃O₄ 다공성 나노입자 형성 장치의 인가 전압에 따른 Co₃O₄ 박막층의 반응을 측정하여 도 2에 나타내었다.
- [0110] 제조예에 따라 제조된 Co₃O₄ 다공성 나노입자 형성 장치에 Open circuit voltage를 측정하여 리튬대비 약 3V의 결과 값을 얻고, 이후 정전류로 -200 μA 를 흘려주면 3V에서 전압이 점점 낮아지며 반응이 진행된다. 반응이 일어나게 되면 특정 반응 전압에서 곡선이 평평하게 된다. 이는 특정 전압에서 특정한 반응이 계속 일어나는 것으로, 반응이 끝날때까지 계속 전류가 주입되는 것이다. 전류의 주입은 전자의 개수만큼 리튬 이온이 이동하여 반응 하는 것으로 봐도 무방하다.
- [0111] 결론적으로, 1.2V에서 0.8V 까지는 리튬 이온에 의한 환원반응(Conversion reaction)이 일어나며 Co₃O₄의 산소가 떨어져 나가 초반에는 결합이 증가하다가 점점 결합이 떨어져 미립화가 진행되고, 그 이후 낮은 전압에서는 리튬 이온이 Co₃O₄ 격자 내에 들어가 새로운 상을 만드는 합금화 하는 반응(Alloying reaction)이 일어난다. 이때 상기 Co₃O₄ 입자가 비정질로 상전이된다.
- [0113] 실시예: Co₃O₄ 다공성 나노입자 제조
- [0114] 제조예에 따라 제조된 Co₃O₄ 다공성 나노입자 형성 장치에 -200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 를 주입하여 0V (vs. Li⁺/Li) 전압까지 인가하였다. 반응이 끝난 후 상기 Co₃O₄ 다공성 나노입자 형성 장치를 해체하여 상기 Co₃O₄ 박막층을 분리한다. 상기 Co₃O₄ 박막층에 아세톤을 이용하여 남은 전해액을 세척하였다. 다음으로, 상기 유기용매에 바인더가 세척되면서 떨어져 나온 응집된 Co₃O₄ 입자를 따로 분리하거나, 상기 유기용매에 의해 분리되지 않는다면 물리적으로 긁어낸 다음 따로 분리한다. 다음으로, 상기 따로 분리한 Co₃O₄ 입자를 1mM의 아세톤으로 씻어내고 물을 사용하여 세척하면 Co₃O₄ 다공성 나노입자를 얻을 수 있다.
- [0116] 비교예: Co₃O₄ 입자
- [0117] 제조예에서 사용한 Co₃O₄ 분말(Avention, 20nm의 입자크기)을 비교예로 사용하였다.
- [0119] [시험예]
- [0121] 시험예: Co₃O₄ 입자 크기 측정
- [0122] 실시예 및 비교예에 대해 도 3은 TEM 측정한 결과이고, 도 4는 STEM 측정한 결과이고, 도 5는 tomo-STEM 측정한 결과이다.
- [0123] 도 3을 참조하면, TEM 측정을 하였으나, 입자가 겹쳐보여 입자 크기를 정확히 확인하기 어렵고, 입자 간의 경계

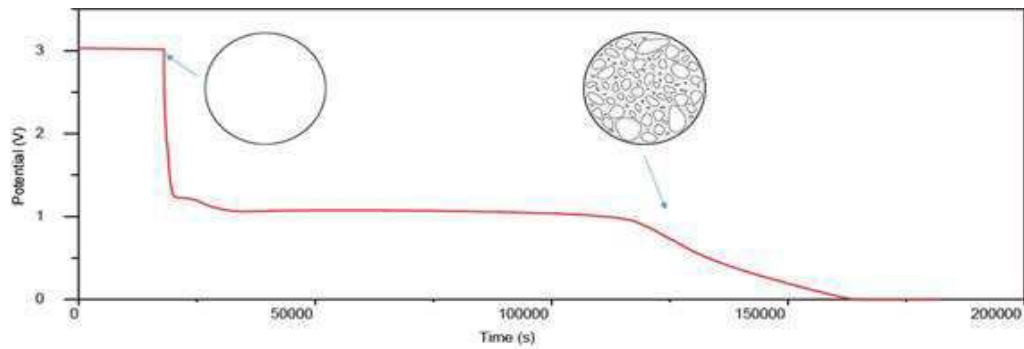
가 뚜렷히 구별되지 않았다. 이에 실시예 및 비교예에 대해 STEM 측정을 다시 실시하였다. 도 4를 참조하면, 본 발명의 실시예에 해당하는 Co_3O_4 다공성 나노입자가 약 1nm의 1차 나노입자를 포함하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 3차원 구조 상에서 입자크기를 알기 위해 tomo-STEM 분석을 진행하였다. 도 5를 참조하면, 본 발명의 실시예에 해당하는 Co_3O_4 다공성 나노입자가 3차원적으로도 약 1nm의 1차 나노입자를 포함하는 것을 확인할 수 있었다.

도면

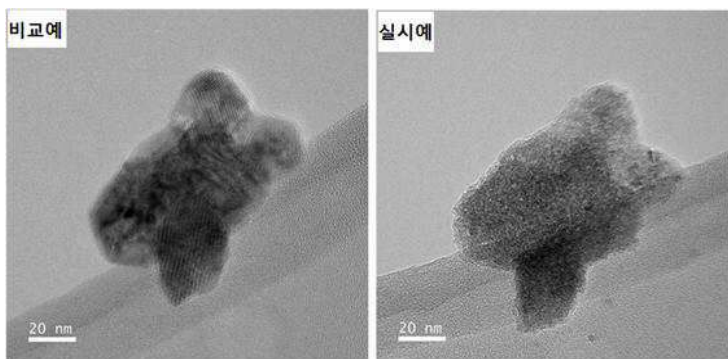
도면1



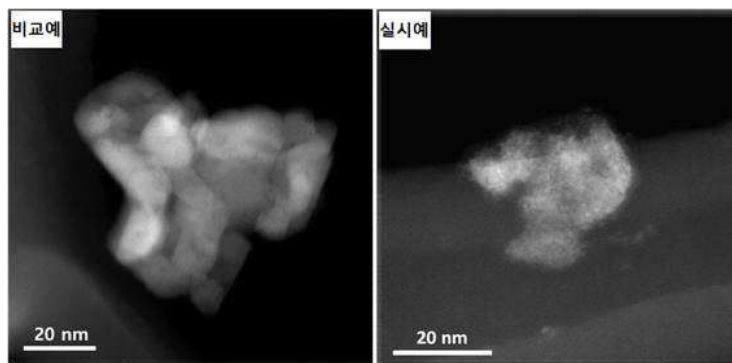
도면2



도면3



도면4



도면5

