



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0133416
(43) 공개일자 2020년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 19/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01G 19/02 (2013.01)
C01P 2004/50 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0058529

(22) 출원일자 2019년05월20일
심사청구일자 2019년05월20일

(71) 출원인

강원대학교산학협력단

강원도 춘천시 강원대학길 1 (효자동)

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

정형모

강원도 춘천시 강원대학길 1 공학2호관 208호

김중순

서울특별시 용산구 백범로90길 74 (문배동, 이안용산) 103동 1006호

(74) 대리인

노경규

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 주석 합금을 포함하는 SnO₂ 다공성 나노입자 및 그의 제조방법

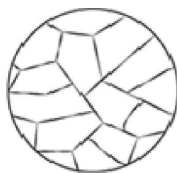
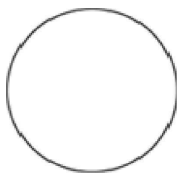
(57) 요약

본 발명은 1차 나노입자들이 응집된 형태로 구성되고, 상기 1차 나노입자들 사이에 기공이 형성되어 있으며, 상기 1차 나노입자는 산화주석 또는 주석 합금을 포함하는 것인 SnO₂ 다공성 나노입자를 제공한다.

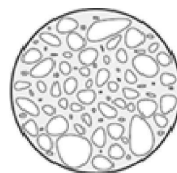
이에 의하여, 본 발명의 SnO₂ 다공성 나노입자는 주석 합금을 포함하는 10nm 이하의 SnO₂ 1차 나노입자로 구성됨으로써 격자구조 및 전자구조가 변형되어, 전자소자에 적용시 기계적 특성, 광학적 특성 및 전기적 특성이 향상될 수 있다.

본 발명의 SnO₂ 다공성 나노입자의 제조방법은 SnO₂ 격자 내에 양이온 주입을 통해 Sn 클러스터를 분리하고, Sn과 합금을 형성하여, 주석 합금을 포함하는 10nm 이하의 1차 나노입자가 응집된 형태의 SnO₂ 다공성 나노입자 형성을 가능케 한다.

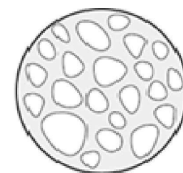
대표도 - 도1



격자 내
양이온주입



미립화



합금형성

(52) CPC특허분류

C01P 2004/64 (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

1차 나노입자들이 응집된 형태로 구성되고,
상기 1차 나노입자들 사이에 기공이 형성되어 있으며,
상기 1차 나노입자는 산화주석 또는 주석 합금을 포함하는 것인
SnO₂ 다공성 나노입자.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 주석 합금은 리튬-주석 합금, 나트륨-주석 합금, 칼륨-주석 합금, 마그네슘-주석 합금 및 칼슘-주석 합금
중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 SnO₂ 다공성 나노입자.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 1차 나노입자의 크기는 0.3 내지 11nm인 것을 특징으로 하는 SnO₂ 다공성 나노입자.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 SnO₂ 다공성 나노입자의 기공률이 20% 내지 50%인 것을 특징으로 하는 SnO₂ 다공성 나노입자.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 기공의 크기가 0.4 내지 5nm인 SnO₂ 다공성 나노입자.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 SnO₂ 다공성 나노입자의 BET 비표면적이 60 내지 120m²/g인 것을 특징으로 하는 SnO₂ 다공성 나노입자.

청구항 7

SnO₂ 입자의 격자 내에 양이온을 주입하여, Sn 클러스터를 분리하는 방법으로 기공을 형성하고, 상기 양이온이

Sn과 합금을 형성하여 제조되는 SnO₂ 다공성 나노입자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 SnO₂ 다공성 나노입자는 산화주석 또는 주석 합금을 포함하는 1차 나노입자가 응집된 형태로 구성되는 것을 특징으로 하는 SnO₂ 다공성 나노입자.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 양이온은 알칼리금속 또는 알칼리토금속 양이온인 것을 특징으로 하는 SnO₂ 다공성 나노입자.

청구항 10

제7항에 있어서,

정전류 또는 정전압법을 이용하여 상기 양이온을 주입하는 것을 특징으로 하는 SnO₂ 다공성 나노입자.

청구항 11

(a) SnO₂ 박막층 및 이온발생층을 분리판 양면에 대면하게 위치시키는 단계; 및

(b) 상기 SnO₂ 박막층 및 상기 이온발생층에 전압을 인가하는 단계;를 포함하며,

상기 이온발생층은 알칼리금속, 알칼리토금속, 알칼리금속 함유 합금 또는 알칼리토금속 함유 합금을 포함하여 이루어지는 것인 SnO₂ 다공성 나노입자의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 SnO₂ 박막층은 SnO₂ 분말, 바인더 및 유기용매를 혼합하여 제조되는 슬러리를 금속 포일 상에 캐스팅한 후 건조하여 제조되는 것을 특징으로 하는 SnO₂ 다공성 나노입자의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 이온발생층은 알칼리금속, 알칼리토금속, 알칼리금속 함유 합금 또는 알칼리토금속 함유 합금으로 이루어지는 포일인 것을 특징으로 하는 SnO₂ 다공성 나노입자의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 분리판은 다공성 폴리머에 전해액을 침윤(wetting)시켜 형성되는 것을 특징으로 하는 SnO₂ 다공성 나노입자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 주석 합금을 포함하는 SnO₂ 다공성 나노입자 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 10nm 이하의 주석 합금을 포함하는 1차 나노입자가 응집된 형태의 SnO₂ 다공성 나노입자 및 그의 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0003] 산화주석(SnO₂), 산화니켈(NiO) 등의 금속산화물은 촉매, 센서, 투명 전극, 이차전지 전극 재료 등으로 널리 사용되고 있으며, 기계적 특성, 광학적 특성 및 전기적 특성이 향상되기 위해서는 격자구조 및 전자구조가 변형이 필요하다.

[0004] 이와 같은 금속 산화물을 제조하기 위하여 종래에는 밀링 기반의 top-down 공정 및 화학적 공정 기반의 bottom-up 공정 등을 활용하여 나노크기의 금속산화물 입자를 제조한다.

[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, 종래의 밀링 기반의 top-down 공정 및 화학적 공정 기반의 bottom-up 공정으로는 입자 크기를 미세화하는 데 한계가 있으며, 격자구조 및 전자구조가 변형된 입자를 제조하는 데 어려움이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 종래의 문제점을 해결하는 것으로, 격자구조 및 전자구조가 변형되어, 주석 합금을 포함하는 1차 나노입자가 응집된 형태를 가져, 전자소자에 적용시 기계적 특성, 광학적 특성 및 전기적 특성이 향상될 수 있는 SnO₂ 다공성 나노입자를 제공하는 것이다.

[0009] 또 다른 본 발명의 목적은 SnO₂ 격자 내에 양이온 주입을 통해 Sn 클러스터를 분리하여 기공을 형성하고, 상기 양이온이 Sn과 합금을 형성된 10nm 이하의 주석 합금을 포함하는 1차 나노입자가 응집된 형태의 SnO₂ 다공성 나노입자 형성을 가능케 하는 SnO₂ 다공성 나노입자의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면에 따르면, 1차 나노입자들이 응집된 형태로 구성되고, 상기 1차 나노입자들 사이에 기공이 형성되어 있으며, 상기 1차 나노입자는 산화주석 및 주석 합금을 포함하는 것인 SnO₂ 다공성 나노입자가 제공된다.

[0012] 상기 주석 합금은 리튬-주석 합금, 나트륨-주석 합금, 칼륨-주석 합금, 마그네슘-주석 합금 및 칼슘-주석 합금 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0013] 상기 1차 나노입자의 크기는 0.3 내지 11nm일 수 있다.

[0014] 상기 SnO₂ 다공성 나노입자의 기공률이 20% 내지 50%일 수 있다.

- [0015] 상기 기공의 크기가 0.4 내지 5nm일 수 있다.
- [0016] 상기 SnO₂ 다공성 나노입자의 BET 비표면적이 60 내지 120m²/g일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면, SnO₂ 입자의 격자 내에 양이온을 주입하여, Sn 클러스터를 분리하는 방법으로 기공을 형성하고, 상기 양이온이 Sn과 합금을 형성하여 제조되는 SnO₂ 다공성 나노입자가 제공된다.
- [0019] 상기 SnO₂ 다공성 나노입자는 산화주석 및 주석 합금을 포함하는 1차 나노입자가 응집된 형태로 구성될 수 있다.
- [0020] 상기 양이온은 알칼리금속 또는 알칼리토금속 양이온일 수 있다.
- [0021] 상기 양이온은 정전류 또는 정전압법을 이용하여 주입할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면, (a) SnO₂ 박막층 및 이온발생층을 분리판 양면에 대면하게 위치시키는 단계; 및 (b) 상기 SnO₂ 박막층 및 상기 이온발생층에 전압을 인가하는 단계;를 포함하며, 상기 이온발생층은 알칼리금속, 알칼리토금속, 알칼리금속 함유 합금 또는 알칼리토금속 함유 합금을 포함하여 이루어지는 것인 SnO₂ 다공성 나노입자의 제조방법이 제공된다.
- [0024] 상기 SnO₂ 박막층은 SnO₂ 분말, 바인더 및 유기용매를 혼합하여 제조되는 슬러리를 금속 포일 상에 캐스팅한 후 건조하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0025] 상기 이온발생층은 알칼리금속, 알칼리토금속, 알칼리금속 함유 합금 또는 알칼리토금속 함유 합금으로 이루어지는 포일일 수 있다.
- [0026] 상기 분리판은 다공성 폴리머에 전해액을 침윤(wetting)시켜 형성되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 SnO₂ 다공성 나노입자는 종래기술과는 다르게 주석 합금을 포함하는 1차 나노입자가 응집된 형태를 가져, 격자구조 및 전자구조가 변형되어, 전자소자에 적용시 기계적 특성, 광학적 특성 및 전기적 특성이 향상될 수 있다.
- [0029] 본 발명의 SnO₂ 다공성 나노입자의 제조방법은 SnO₂ 격자 내에 양이온 주입을 통해 Sn 클러스터를 분리하여 기공을 형성하고, 상기 양이온이 Sn과 합금을 형성하여 주석 합금을 포함하는 초미립 1차 나노입자가 응집된 형태의 SnO₂ 다공성 나노입자 형성을 가능케 한다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명의 SnO₂ 다공성 나노입자의 제조 과정을 개략적으로 나타낸 개략도이다.
- 도 2는 제조예에 따라 제조된 SnO₂ 다공성 나노입자 형성 장치의 GCPL(Galvanostatic cycling with potential limitation) 그래프이다.
- 도 3은 본드밸런스서메이션 매핑 및 본드밸런스 에너지 이미지를 통해 리튬 이온의 SnO₂ 격자 내 주입 가능성 예측 결과이다.
- 도 4는 제일원리계산법 기반으로 전기화학적 방식에 의해 주석-산소 결합 분리 가능성을 예측한 결과이다.
- 도 5는 시뮬레이션 결과를 기반으로 양이온과 주석의 합금화 영역을 탐색한 결과이다.
- 도 6은 제조예 1에서 사용된 SnO₂ 분말과 실시예에 따라 제조된 SnO₂ 다공성 나노입자의 TEM 측정 결과를 나타낸

것이다.

도 7은 제일원리계산으로 예측된 결정질 산화주석과 비정질 산화주석의 상태밀도(DOS, Density of state)를 비교한 것이다.

도 8은 제조예 1에서 사용된 SnO₂ 분말과 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 SnO₂ 다공성 나노입자의 XRD 측정 결과이다.

도 9는 제조예 1에서 사용된 SnO₂ 분말과 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 SnO₂ 다공성 나노입자의 SEM(a), TEM(b) 및 기공의 크기(c)를 측정한 결과이다.

도 10은 제조예 1에서 사용된 SnO₂ 분말과 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 SnO₂ 다공성 나노입자의 활성비표면적을 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.
- [0033] 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.
- [0034] 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.
- [0035] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0037] 본 발명은 1차 나노입자들이 응집된 형태로 구성되고, 상기 1차 나노입자들 사이에 기공이 형성되어 있으며, 상기 1차 나노입자는 산화주석 또는 주석 합금을 포함하는 것인 SnO₂ 다공성 나노입자에 관한 것이다.
- [0038] 상기 1차 나노입자는 SnO₂ 입자에 기공이 형성되어 결합이 끊어짐으로써 미립화되어 형성된 입자를 의미한다. 상기 1차 나노입자의 일부는 격자 내로 양이온이 주입되어 Sn과 양이온 사이에 합금을 형성함으로써, 주석 합금이 될 수 있다. 상기 응집된 형태란 모상인 2차 입자(SnO₂ 입자)의 내부에 기공이 형성되어 결합이 끊어져 형성된 1차 나노입자들이 모여있는 형태를 말하며, 상기 1차 나노입자들이 모여 있는 사이의 틈이 기공이라 볼 수 있다.
- [0039] 상기 주석 합금은 Sn이 양이온과 합금을 형성하여 리튬-주석 합금, 나트륨-주석 합금, 칼륨-주석 합금, 마그네슘-주석 합금, 칼슘-주석 합금 등이 가능하다.
- [0040] 합금화에 따라 1차 나노입자는 부분적 또는 전체적으로 비정질로 바뀔 수 있다.
- [0041] 상기 1차 나노입자의 크기는 0.3 내지 11nm 이하일 수 있다.
- [0042] 상기 1차 나노입자의 크기는 0.3 내지 11nm일 수 있다. 0.3nm 미만은 상기 1차 나노입자의 크기가 원자 수준으로 제조가 거의 불가능하고, 상용성 또한 떨어진다. 상기 1차 나노입자의 크기가 11nm를 초과할 경우에는 특정 크기의 좁은 구속 효과(confinement effect)가 일어날 수 없어 반응 효율 증가가 제한된다.
- [0043] 상기 SnO₂ 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.
- [0044] 상기 기공의 크기가 0.4 내지 5nm일 수 있다. 상기 기공의 크기가 0.4nm 미만일 경우에는 반응물에 해당하는 분

자들이 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.

- [0045] 상기 SnO₂ 다공성 나노입자의 BET 비표면적이 60 내지 120m²/g일 수 있다. 상기 BET 비표면적이 60m²/g 미만일 경우에는 반응성이 떨어지고, 상기 BET 비표면적이 120m²/g를 초과할 경우에는 특정 크기의 좁은 구속 효과가 일어날 수 없어 반응 효율 증가가 제한된다.
- [0047] 본 발명의 SnO₂ 다공성 나노입자는 SnO₂ 입자의 격자 내에 양이온을 주입하여, Sn 클러스터를 분리하는 방법으로 기공을 형성하고, 상기 양이온이 Sn과 합금을 형성하여 제조된다.
- [0048] 좀 더 구체적으로 설명하면, SnO₂ 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.
- [0049] 본 발명의 SnO₂ 다공성 나노입자는 격자 왜곡을 심화하는 방법으로 격자 내 결합을 분리시켜 1차 나노입자를 형성하고, 상기 1차 나노입자의 일부는 양이온이 Sn이 합금을 형성하여 주석 합금을 형성하게 된다.
- [0050] 즉, 산화주석 또는 주석 합금을 포함하는 1차 나노입자가 응집된 형태로 SnO₂ 다공성 나노입자를 구성한다.
- [0051] 상기 양이온은 알칼리금속 또는 알칼리토금속 양이온이며, 좀 더 구체적으로 설명하면 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 양이온일 수 있다.
- [0052] 상기 양이온 주입은 정전류 또는 정전압법을 이용하여 주입할 수 있다.
- [0054] 이하, 본 발명의 SnO₂ 다공성 나노입자의 제조방법을 설명하도록 한다. 그러나, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않는다.
- [0056] 먼저, SnO₂ 박막층 및 이온발생층을 분리판 양면에 대면하게 위치시킨다(단계 a).
- [0057] 좀 더 구체적으로 설명하면, 먼저 금속 포일 상에 SnO₂ 박막층을 형성하고, 캐소드 전극 상에 상기 SnO₂ 박막층이 형성된 금속 포일을 위치시킨다. 상기 금속 포일은 전도성이 있어 상기 SnO₂ 박막층에 전자를 전달하는 역할을 할 수 있다. 전압을 인가하여 상기 SnO₂ 박막층에 알칼리 및 알칼리토 이온을 주입할 때 안정하기 때문에 적용되는 것이 바람직하다.
- [0058] 상기 SnO₂ 박막층은 바람직하게는 SnO₂ 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.
- [0059] 상기 유기용매는 NMP, 에탄올, 무수 테트라하이드로퓨란(THF), 벤젠, KOH/MeOH, MeOH, 톨루엔, CH₂Cl₂, 헥산, 디메틸포름아미드(DMF), 디이소프로필에테르, 디에틸에테르, 디옥산, 디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸설폭사이드(DMSO), 클로로벤젠 등이 가능하다.
- [0060] 또한, 상기 슬러리는 super-p, Ketjenblack, acethylene black, sfg6, CNT 등과 같은 도전제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0061] 상기 슬러리에 포함된 SnO₂ 분말 및 바인더의 중량비는 90:10 내지 99:1 일 수 있다.
- [0062] 상기 슬러리에 포함된 SnO₂ 분말, 바인더 및 유기용매의 중량비는 금속산화물 분말 및 바인더의 혼합물 10mg 당 유기용매 0.01 내지 1mL일 수 있다.

- [0063] 상기 도전체의 중량비는 상기 슬러리 10mg 당 0.1 내지 0.5 mg일 수 있다.
- [0064] 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.
- [0065] 상기 금속 포일의 두께는 10 내지 100 μ m일 수 있다.
- [0066] 상기 SnO₂ 박막층의 두께는 10 내지 400 μ m일 수 있다.
- [0067] 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.
- [0068] 상기 캐소드 전극의 두께는 10 내지 1,000 μ m일 수 있다.
- [0069] 다음으로, 애노드 전극 상에 이온발생층을 형성한다.
- [0070] 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.
- [0071] 상기 이온발생층의 두께는 10 내지 1,000 μ m일 수 있다.
- [0072] 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.
- [0073] 상기 애노드 전극의 두께는 10 내지 1,000 μ m일 수 있다.
- [0074] 참고로, 상기 애노드 전극 및 상기 캐소드 전극은 외부에서 전압을 인가할 수 있는 단자에 연결된다.
- [0075] 마지막으로, 상기 SnO₂ 박막층 및 상기 이온발생층을 분리판 양면에 대면하게 위치시킨다.
- [0076] 상기 분리판은 다공성 폴리머를 전해액으로 침윤(wetting)시켜 형성되는 것일 수 있다.
- [0077] 상기 다공성 폴리머(220)는 폴리프로필렌(PP, polypropylene), 폴리에틸렌(PE, polyethylene), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, polytetrafluoroethylene), 산화 알루미늄(Alumina)이 코팅된 폴리프로필렌, 셀룰로오스(cellulose), 폴리프로필렌-폴리에틸렌-폴리프로필렌(polypropylene-polyetherylene-polypropylene) 등이 가능하다.
- [0078] 상기 다공성 폴리머의 두께는 10 내지 1,000 μ m인 것을 특징으로 하는 초미립 금속산화물 형성 장치.
- [0079] 상기 전해액은 상기 이온발생층에 포함되는 금속의 이온을 함유할 수 있다.
- [0080] 구체적으로, 상기 전해액은 MPF6(여기서, M은 알칼리 및 알칼리토금속이온)가 녹아있는 EC, DEC, DMC 등 유기용제의 혼합액 또는 수용액을 포함할 수 있다.
- [0081] 각 층의 두께는 하한 미만일 경우 잘 찢어지는 문제가 있고, 상한을 초과할 경우 셀을 조립할 때 전체 두께가 두꺼워져 체결이 용이하지 않을 수 있다.
- [0082] 마지막으로, 상기 SnO₂ 박막층 및 상기 이온발생층에 전압을 인가한다(단계 b).
- [0083] 상기 SnO₂ 박막층 및 상기 이온발생층에 전압을 인가하면, 전위차에 의한 산화반응으로 상기 이온발생층에서 알칼리 또는 알칼리토 이온이 생성된다. 상기 알칼리 또는 알칼리토 이온은 상기 전해액에 용해되어 상기 SnO₂ 박막층으로 이동하게 된다. 상기 분리판은 전기적으로 절연되나, 이온은 이동시킬 수 있다. 상기 이온발생부에서 생성된 상기 알칼리 또는 알칼리토 이온은 상기 SnO₂ 박막층에서 환원 반응을 유발하여 격자내로 이온을 주입하게 된다. 주입된 이온은 격자내 구조 왜곡을 유발하고, 왜곡의 정도에 따라 격자내 결함을 유발할 수 있다. 상기 왜곡의 정도는 이온 주입 정도(전압)에 따라 조절할 수 있다. 처음 인가된 전압에서 전압이 낮아질수록 상기 SnO₂ 박막층에 이온이 많이 주입되어 격자내 왜곡이 커진다.
- [0084] 상기 결함의 종류는 공공, 산소공공, 입계 등이 가능하다. 격자왜곡을 심화시켜 격자 결함을 끊어내면 초미립자(1차 나노입자)를 생성할 수 있다. 이보다 더 전압을 낮추게 되면 양이온이 Sn 금속과 합금화 하면서 주석 합금을 제조하게 된다. Sn 금속과 합금화가 가능할 정도로 충분한 양의 이온을 주입해야 하며, 더 적은 이온을 주입

하게 되면 결함만 생길 뿐 결함을 끊어내지 못하거나, 1차 나노입자는 형성되었으나, 합금이 형성되지 않을 수 있다. 따라서, 1차 나노입자 형성 후에도 더 많은 양이온을 주입해서 Sn과 양이온이 주석 합금을 형성하게 한다. 합금화에 따라 1차 나노입자는 부분적 또는 전체적으로 비정질로 바뀔 수도 있다. 이에 대한 과정을 도 1에 나타내었다.

[0085] 도 1을 참고하면, 격자 내 양이온이 주입되어 결함을 형성하고, 이 상태에서 더 많은 양이온을 주입하면 미립화가 진행되며, 미립화 후 더 많은 양이온을 주입할 시 합금이 형성된다.

[0086] 다음으로, 산화주석 또는 주석 합금을 포함하는 1차 나노입자들이 응집된 형태로 구성되는 SnO₂ 다공성 나노입자를 분리하기 위해 먼저, 상기 SnO₂ 박막층, 이온발생층 및 분리판을 해체하여 상기 SnO₂ 박막층을 분리하고 유기용매로 세척한다.

[0087] 상기 유기용매로 상기 SnO₂ 박막층에 묻은 전해액을 세척한다. 반응에 따라, 증류수 및/또는 0.1 내지 1mM의 산성 수용액으로 추가로 세척할 수 있다. 다만, SnO₂ 박막층은 산에 강하기 때문에 10%의 아세트산도 사용할 수 있다.

[0088] 상기 유기용매는 아세톤, 에탄올, 무수 테트라하이드로퓨란(THF), 벤젠, KOH/MeOH, MeOH, 톨루엔, CH₂Cl₂, 헥산, 디메틸포름아미드(DMF), 디이소프로필에테르, 디에틸에테르, 디옥산, 디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸설폭사이드(DMSO), 클로로벤젠 등이 가능하다.

[0089] 다음으로, 세척된 상기 SnO₂ 박막층을 물에 넣으면 초미립 SnO₂가 바로 물에 용해되듯이 분산되어 다른 분리 공정 없이 바로 분리가 가능하다.

[0091] [실시예]

[0092] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0094] 제조예: SnO₂ 다공성 나노입자 형성 장치 제조

[0095] SnO₂는 Avention에서 구입하거나 직접 제조할 수 있으며, 직접 제조할 경우 아래와 같은 방법으로 제조한다.

[0096] SnO₂ 분말은 소노케미칼 방법으로 제작할 수 있는데, SnCl₄를 전구체로 하여 이를 초음파 처리 및 열처리를 통해 SnO₂ 분말을 형성한다. 0.1M SnCl₄는 0.1M NaOH는 50ml D.I. water와 균일하게 혼합하고, 이를 1시간 동안 초음파 처리를 진행한다. 이렇게 처리된 용액은 불투명한 Sn(OH)₄가 콜로이드 상태로 혼합되어 있고, 이를 AAO를 이용하여 필터링하고 아세톤으로 세척한다. 다음으로, 80℃ 진공 오븐에서 1시간 동안 건조하고, 300℃에서 1시간 동안 열처리하여 SnO₂ 분말을 제조한다.

[0097] 상기 SnO₂ 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 SnO₂ 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 SnO₂ 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 SnO₂ 박막층과 상기 리튬 포일 사이에 상기 분리막이 위치하도록 하고, 내부의 각 층이 잘 밀착이 되도록 케이스를 체결하였다.

- [0098] 상기 SnO₂ 다공성 나노입자 형성 장치의 인가 전압에 따른 SnO₂ 박막층의 반응을 측정하여 도 2에 나타내었다.
- [0099] 제조예에 따라 제조된 SnO₂ 다공성 나노입자 형성 장치에 Open circuit voltage를 측정하여 리튬대비 약 3V의 결과 값을 얻고, 이후 정전류로 -200 μ A를 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.
- [0100] 결론적으로, 1.2V에서 0.8V 까지는 리튬 이온에 의한 환원반응(Conversion reaction)이 일어나며 SnO₂의 산소가 떨어져 나가 초반에는 결합이 증가하다가 점점 결합이 떨어져 미립화가 진행되고, 그 이후 낮은 전압에서는 리튬 이온이 SnO₂ 격자 내에 들어가 새로운 상을 만드는 합금화 하는 반응(Alloying reaction)이 일어난다.
- [0102] 실시예 1: SnO₂ 다공성 나노입자 제조
- [0103] 제조예에 따라 제조된 SnO₂ 다공성 나노입자 형성 장치에 -200 μ A/cm² 를 주입하여 0.6V (vs. Li⁺/Li) 전압까지 인가하였다. 반응이 끝난 후 상기 SnO₂ 다공성 나노입자 형성 장치를 해체하여 상기 SnO₂ 박막층을 분리한다. 상기 SnO₂ 박막층에 아세톤을 이용하여 남은 전해액을 세척하였다. 다음으로, 상기 유기용매에 바인더가 세척되면서 떨어져 나온 응집된 SnO₂ 입자를 따로 분리하거나, 상기 유기용매에 의해 분리되지 않는다면 물리적으로 긁어낸 다음 따로 분리한다. 다음으로, 상기 따로 분리한 SnO₂ 입자를 1mM의 아세톤으로 씻어내고 물을 사용하여 세척하면 매우 작은 미립자의 특성인 표면 결합에 의해 분산도가 높은 SnO₂ 다공성 나노입자를 얻을 수 있다.
- [0105] 실시예 2: SnO₂ 나노입자 제조
- [0106] 제조예 1에 따라 제조된 SnO₂ 다공성 나노입자 형성 장치에 -200 μ A/cm² 를 주입하여 1.2V (vs. Li⁺/Li) 전압까지 인가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 SnO₂ 다공성 나노입자를 제조하였다.
- [0108] 실시예 3: SnO₂ 나노입자 제조
- [0109] 제조예 1에 따라 제조된 SnO₂ 다공성 나노입자 형성 장치에 -200 μ A/cm² 를 주입하여 1.0V (vs. Li⁺/Li) 전압까지 인가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 SnO₂ 나노입자를 제조하였다.
- [0111] 실시예 4: SnO₂ 나노입자 제조
- [0112] 제조예 1에 따라 제조된 SnO₂ 다공성 나노입자 형성 장치에 -200 μ A/cm² 를 주입하여 0.8V (vs. Li⁺/Li) 전압까지 인가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 SnO₂ 나노입자를 제조하였다.
- [0114] [시험예]
- [0116] 시험예 1: 본드밸런스(Bond-valence) 시뮬레이션
- [0117] 결정 구조내 이온들의 위치는 각 이온 별 반지름과 산화수에 의한 이온 사이의 인력과 척력에 의해서 결정된다. 따라서, 이미 확립되어 있는 산화물 결정 구조 내에 리튬 이온과 같은 알칼리 이온이 주입 될 때, 산화물내 존재하는 양이온과 음이온간의 인력과 척력에 의해서 알칼리 이온이 산화물의 결정구조 내 주입될 수 있는 위치는

제한적일 수 밖에 없다. 본드밸런스서메이션 매핑을 기반으로하여 산화물 결정 구조내 알칼리 이온이 주입될 수 있는 결정구조학적 이온의 위치를 예측 할 수 있으며 이를 본드밸런스 에너지 이미지로서 표현 할 수 있다.

[0118] 도 3은 본드밸런스서메이션 매핑 및 본드밸런스 에너지 이미지를 통해 리튬 이온의 SnO₂ 격자 내 주입 가능성 예측 결과이다.

[0119] 도 3을 참조하면, 산화 주석 내 리튬 이온이 주입될 수 있는 위치를 확인할 수 있었으며 이는 산화주석 격자 내로 리튬이온이 확산되어 들어 갈 수 있어, 단순 벌크 타입의 반응이 아닌 나노사이즈의 리튬-산화물 반응이 가능함을 알 수 있다.

[0121] 시험예 2: 주석-산소 결합 분리 가능성을 예측

[0122] 제일원리계산법은 양자역학을 기반으로하여 재료의 형성에너지(formation energy)를 예측 할 수 있다. 금속-산소 분리 가능성의 경우, 산화물 내 리튬을 주입 시 금속-산소 분리가 이루어졌다는 것은 산화물이 금속과 산화리튬(Li₂O)로 변환되었다는 것으로 해석 될 수 있다. 그리고 전기화학적 방법으로 리튬을 주입 했을 시 어떠한 조건에서 금속-산소 분리가 이루어 지는지에 대한 조건은 아래 식 1과 같이 깁스프리에너지(Gibbs free energy)와 셀 전압(cell potential)과의 반응식을 통해 계산 할 수 있다.

[0123] [식 1]

$$E^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{zF}$$

[0126] 여기서, E⁰는 반응물이 생성물로 변환 될 때의 전압 조건, Δ_rG⁰는 1몰 당 반응물(주석산화물, 리튬)과 생성물(주석, 산화리튬) 사이의 깁스프리에너지 차이, z는 반응 시 사용된 전자의 몰수, F는 패러데이 상수 값이다.

[0128] 제일원리계산을 통해 재료의 형성에너지 값을 예측 할 수 있으므로, 이를 통해 전기화학적 방법으로 알칼리 이온 주입 시 금속-산소 분리가 되는 전압 조건을 예측 할 수 있다.

[0129] 도 4는 제일원리계산법 기반으로 전기화학적 방식에 의해 주석-산소 결합 분리 가능성을 예측한 결과이다.

[0130] 도 4를 참조하면, 리튬 금속 대비 평균 전압 ~1.51V에서 산화주석 내 주석과 산소간 이온결합이 분리되며, 이는 벌크형태의 산화주석을 나노단위의 크랙으로 분쇄시킬 수 있음을 의미한다.

[0132] 시험예 3: 시뮬레이션 결과 기반 SnO₂ 합금화 영역 탐색

[0133] 도 5는 상기 시험예 1 및 시험예 2의 시뮬레이션 결과를 기반으로 양이온과 주석의 합금화 영역을 탐색한 결과이다.

[0134] 도 5를 참조하면, 1.2V에서 0.8V 까지는 리튬 이온에 의한 환원반응이 일어나며 SnO₂의 산소가 떨어져 나가 초반에는 결합이 증가하다가 점점 결합이 떨어져 미립화가 진행되고, 그 이후 낮은 전압에서는 리튬 이온이 SnO₂ 격자 내에 들어가 새로운 상을 만드는 합금화 하는 반응이 일어난다. 3V-0.8V까지는 산소가 리튬에 의해서 분리되고 Sn이 환원되어 아톰이 뭉치는 conversion 반응이며, 그 이하부터는 Sn내부에 Li이 들어가는 합금화 반응이 일어난다. 그래프에서 X축은 시간인데, 정전류로 전류를 흘려주어서 시간이 지날수록 많은 전류가 흐르고, 전류에서 전자의 개수는 반응한 리튬의 개수와 상응한다.

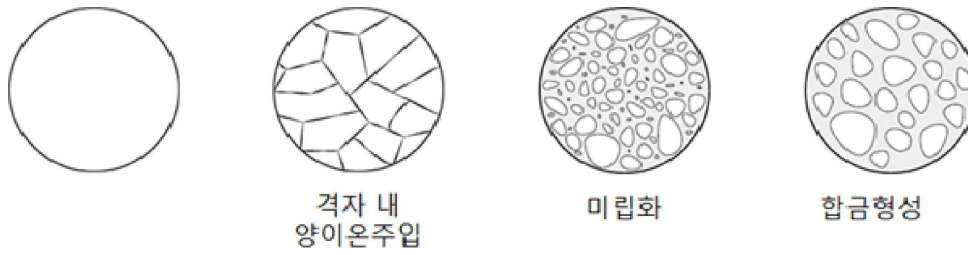
[0136] 시험예 4: TEM 측정

[0137] 도 6의 좌측은 제조예에서 사용된 SnO₂ 분말(Avention)의 TEM 사진이고, 우측은 실시예 1에 따라 제조된 SnO₂ 다공성 나노입자의 TEM 사진이다.

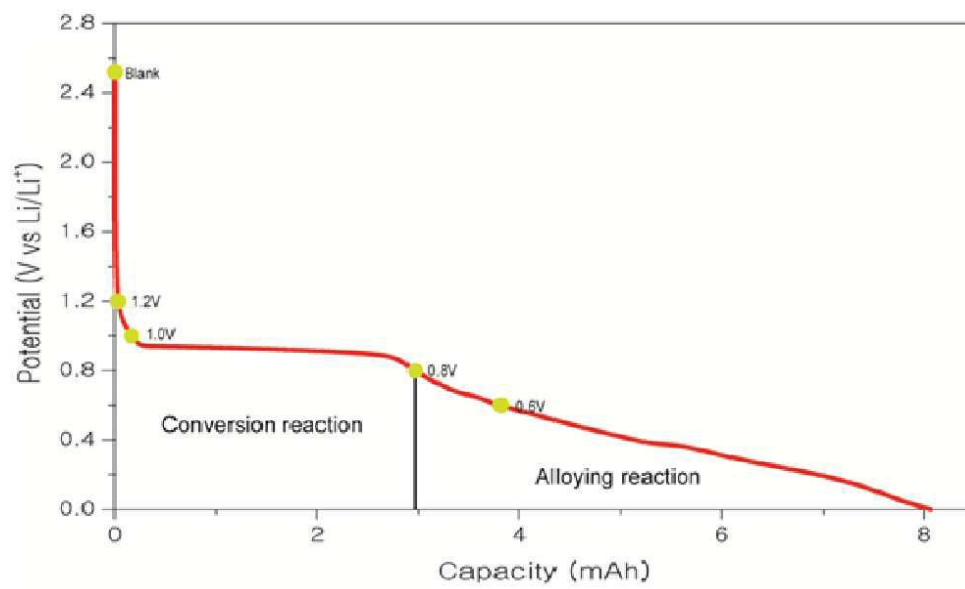
- [0138] 도 6을 참조하면, 우측 실시예에 따라 제조된 SnO₂ 다공성 나노입자는 SnO₂ 입자 내에 기공이 형성되고, 10nm 정도의 리튬-주석 합금이 형성된 것을 확인할 수 있다. 이는 리튬 이온에 의한 환원반응에 의해 SnO₂ 결합이 떨어져 미립화가 진행되고, 리튬 이온이 SnO₂ 입자의 격자 내에 들어가 새로운 상으로 합금화하는 반응 때문이다.
- [0140] 시험예 5: 결정질 산화주석과 비정질 산화주석의 상태밀도 비교
- [0141] 도 7은 제일원리계산으로 예측된 결정질 산화주석(Avention) 과 비정질 산화주석(실시예)의 상태밀도(DOS, Density of state)를 비교한 것이다.
- [0142] 도 7을 참조하면, 결정질 산화주석이 큰 밴드갭과 함께 반도체적인 특성을 보이는 것과 달리 비정질 산화주석은 밴드갭의 거의 없이 도체에 가까운 특성을 나타낼 수 있음을 알 수 있다.
- [0144] 시험예 6: XRD 측정
- [0145] 도 8은 제조예 1에서 사용된 SnO₂ 분말 및 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 SnO₂ 다공성 나노입자의 XRD 측정 결과이다.
- [0146] 도 8을 참조하면, 시전압이 감소하여 리튬 이온이 주입될수록, 리튬 이온에 의한 환원반응에 의해 SnO₂의 산소가 떨어져 나가 Sn 및 SnO상이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0147] 따라서, 전압이 감소되기 시작하는 초반에는 결합이 증가하다가 전압이 감소할수록 점점 결합이 떨어져 미립화가 진행되며, 최종적으로 합금이 형성되는 것으로 분석할 수 있다.
- [0149] 시험예 7: SEM, TEM 및 기공 크기 측정
- [0150] 도 9는 제조예 1의 SnO₂ 분말 및 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 SnO₂ 다공성 나노입자의 SEM(a), TEM(b) 및 기공의 크기(c)를 측정한 결과이다.
- [0151] 도 9를 참조하면, 실시예 3(1.0V)까지는 전압이 낮아질수록 결합이 증가하는 것을 TEM 사진을 통해 확인할 수 있었다. 실시예 4(0.8V)에서는 흰 부분의 기공이 뚜렷해지며, 0.6 내지 0.8nm의 기공이 다수 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 이로 인해 SnO₂의 결합을 끊어 3 내지 5nm의 1차 나노입자가 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 더 많은 이온이 주입된 실시예 1(0.6V)에서는 리튬 이온이 Sn 금속과 합금화 하면서 SnO₂ 입자 크기가 더 커지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0153] 시험예 8: 활성비표면적 측정
- [0154] 도 10은 제조예 1에서 사용된 SnO₂ 분말 및 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 SnO₂ 다공성 나노입자의 활성비표면적을 측정한 결과이다.
- [0155] 도 10의 (a)를 참조하면, 전압이 낮아질수록 히스테리시스 곡선의 넓이가 커지는 것을 확인할 수 있다. 이는 활성비표면적이 증가하는 것을 의미하는 것으로 분석될 수 있다. 좀 더 상세히 설명하면, 전압이 낮아질수록 리튬 이온 주입이 증가하여, 기공이 증가하고, 표면의 노출 비율이 증가하게 된다. 노출된 표면의 증가량은 이온이 전기화학적으로 흡착하는 수에 비례한다. 즉, 히스테리시스 곡선의 넓이가 커질수록 이온의 흡착이 커지는 것을 의미하며, 활성비표면적이 증가하는 것을 의미한다. 이에 대한 계산 결과를 도 10의 (b)에 나타내었다.

도면

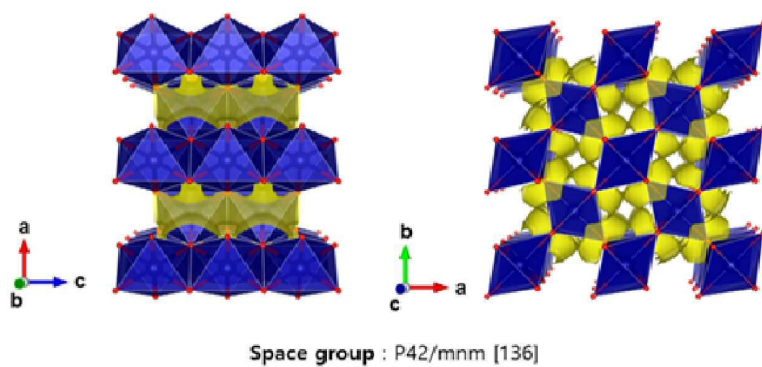
도면1



도면2



도면3



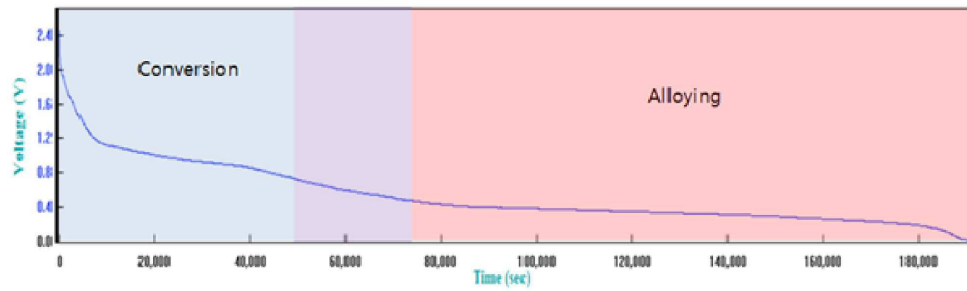
도면4

$$\text{SnO}_2 + 4\text{Li} = \text{Sn} + 2\text{Li}_2\text{O}$$

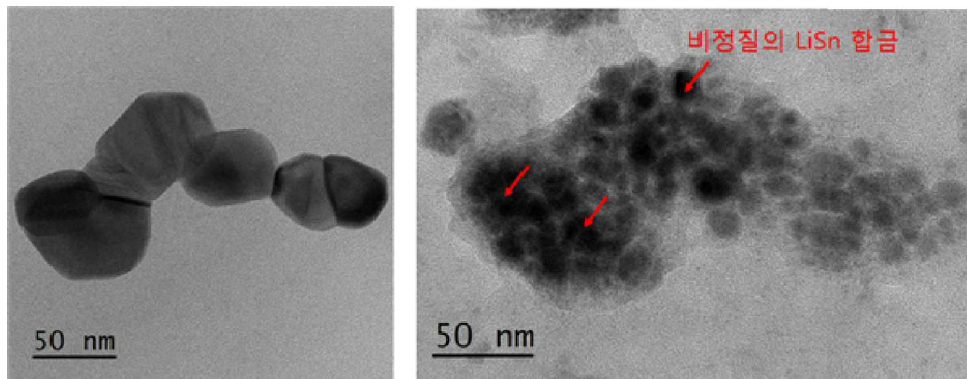
	SnO ₂	4Li	Sn	2Li ₂ O
Energy/F.U.	-18.8505	-1.908	-4.0094	-14.2638
Energy	-18.8505	-7.632	-4.0094	-28.5276

Theoretical redox potential : -1.51 V

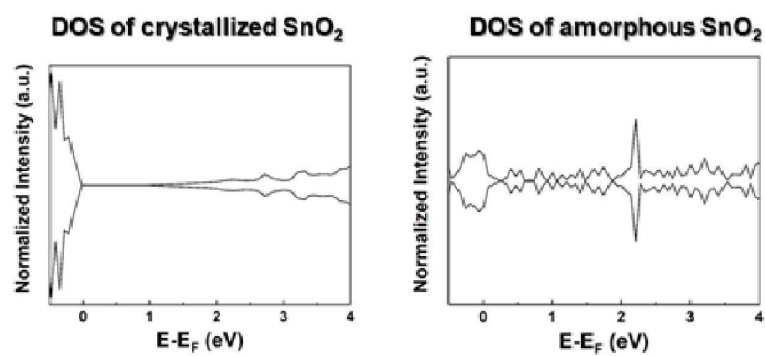
도면5



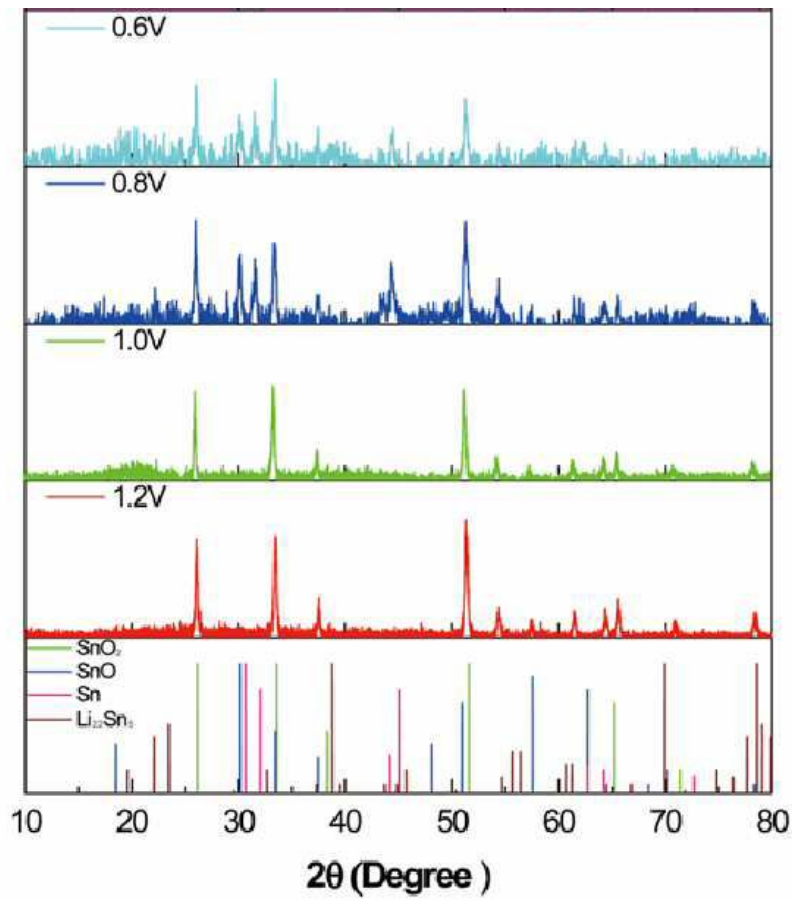
도면6



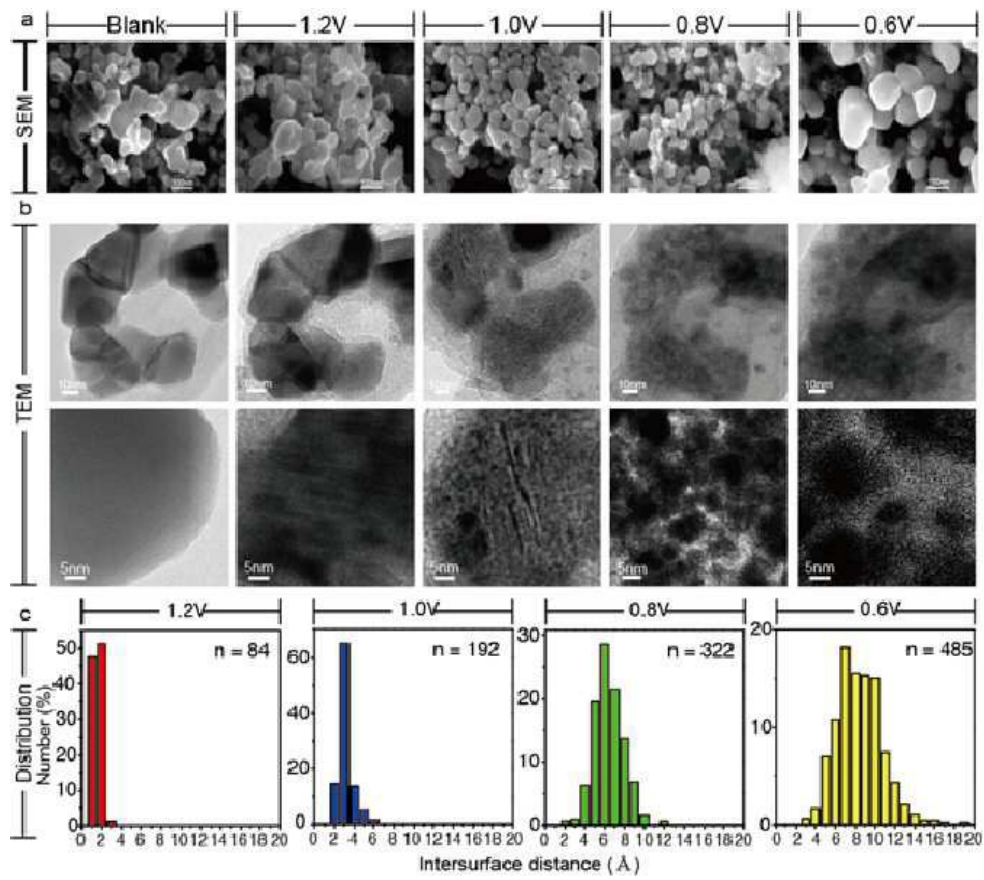
도면7



도면8



도면9



도면10

