(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023 년 3 월 23 일 (23.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2023/043228 A1

(51) 국제특허분류:
C01B 33/113 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/013794

(22) 국제출원일: 2022 년 9 월 15 일 (15.09.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0122903 2021 년 9 월 15 일 (15.09.2021) KR

(71) 출원인: 주식회사 포스코실리콘솔루션 (**POSCO SILICON SOLUTION CO., LTD**) [KR/KR]; 30011 세종특별자치시 전동면 노장공단길 17, Sejong (KR).

(72) 발명자: 이재우 (**LEE, Jaewoo**); 30152 세종특별자치시 대평로 80, 605-1502, Sejong (KR). 박진기 (**PARK, Jingee**); 42287 대구광역시 수성구 신매로 21, 262-1105, Daegu (KR). 최선호 (**CHOI, Sunho**); 34396 대전광역시 대덕구 계족로690번길 21, 104-403, Daejeon (KR). 전정훈 (**CHEON, Junghoon**); 30153 세종특별자치시 대평1길 27, 106-1902, Sejong (KR).

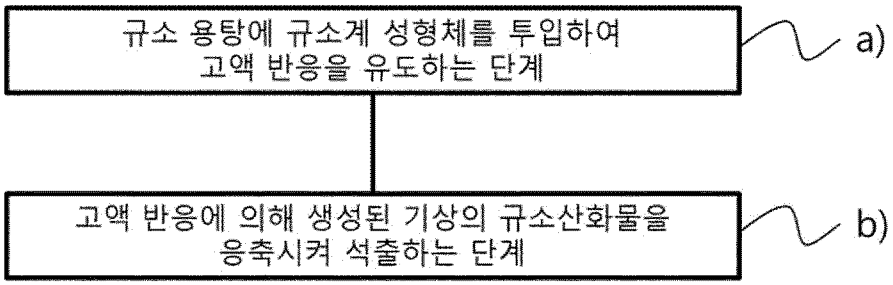
(74) 대리인: 특허법인 플러스 (**PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM**); 35209 대전광역시 서구 한밭대로 809, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) **Title:** SILICON-BASED MOLDED BODY AND METHOD FOR CONTINUOUSLY PREPARING SILICON OXIDE BY USING SAME

(54) **발명의 명칭:** 규소계 성형체 및 이를 이용한 규소산화물의 연속 제조방법



a ... Step of inducing solid-liquid reaction by introducing silicon-based molded body into molten silicon

b ... Step of performing precipitation by condensation of gaseous silicon oxide generated by solid-liuid reaction

(57) **Abstract:** The present invention relates to a silicon-based molded body capable of improving the production efficiency of silicon oxide by inducing a solid-liquid reaction with liquefied silicon. The silicon-based molded body according to the present invention comprises: a first powder containing silicon; a second powder containing silicon oxide; and a third powder containing at least one metal selected from the group consisting of alkali metals, alkali earth metals, transition metals, and post-transition metals, at least two species of powders among the first to third powders being different in average diameter (D50) from each other, and the silicon-based molded body is formed by compressively molding a mixture of the first to third powders.

(57) **요약서:** 본 발명은 액상의 규소와의 고액 반응을 유도하여 규소산화물의 생산 효율을 향상시킬 수 있는 규소계 성형체에 관한 것으로, 본 발명에 따른 규소계 성형체는 규소를 포함하는 제1분말; 이산화규소를 포함하는 제2분말; 및 알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속 및 전이후금속으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 금속을 포함하는 제3분말을 포함하고, 상기 제1분말 내지 제3분말 중 적어도 2종 이상의 분말의 평균입경(D50)이 서로 상이하고, 상기 제1분말 내지 제3분말이 혼합된 혼합물을 가압 성형하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

WO 2023/043228 A1

[다음 쪽 계속]

ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 규소계 성형체 및 이를 이용한 규소산화물의 연속 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 규소계 성형체 및 이를 이용한 규소산화물의 연속 제조방법에 관한 것으로, 상세하게 액상의 규소와의 고액 반응을 유도하여 규소산화물의 생산 효율을 향상시킬 수 있는 규소계 성형체 및 이를 이용한 규소산화물의 연속 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 모바일(IT) 기기와 같은 소형 전자기기부터 전기자동차(EVs), 에너지저장장치(ESS)와 같이 중대형 장치에 이르기까지 전력저장장치의 수요가 급증하고 있다.

[3] 그 중에서도 리튬이차전지에 대한 기술개발과 수요가 급격히 증가하고 있으며, 종래보다 더 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬이차전지가 요구되고 있다.

[4] 이에, 에너지 밀도를 높이기 위하여 양극재 및 음극재의 고용량화, 전극판의 고밀도화, 분리막의 박막화 및 충방전 전압을 높이는 등의 연구개발이 진행되고 있으며, 최근에는 양극 소재 및 음극 소재의 용량을 높이는 방향으로 연구개발이 집중되고 있다.

[5] 특히, 리튬이차전지의 용량을 결정 짓는 음극 소재 중 고용량화에 가장 유망한 소재인 규소계 소재에 대한 개발이 활발히 진행되고 있다.

[6] 그러나, 규소계 소재는 충전 시에 리튬 이온이 삽입됨에 따라 결정 구조가 변하게 되고, 리튬이 삽입되기 전에 비해 약 4배 정도의 부피팽창을 수반한다. 따라서, 규소계 소재는 충방전을 반복함에 따라 부피변화를 견디지 못해 결정 내부에 균열이 생기고 입자가 파괴되며, 인접한 입자들끼리의 전기적 연결이 저하되어 수명특성이 열화되는 결과가 나타난다. 이러한 단점을 개선하기 위해 규소산화물(SiOx)을 사용하여 수명특성을 개선하고 부피팽창을 완화시키려는 연구가 진행되고 있다.

[7] 종래의 규소산화물 제조방법에는 건식 또는 습식 제조 공정을 이용하여 규소산화물을 나노 분말 형태로 제조하였다. 이 중, 건식 공정은 금속 규소에 미량의 산소를 반응시키거나, 규소 원료 분말을 가열 증발시켜 지체의 표면에 증착하여 규소산화물을 제조하는 방법을 이용하였다. 그러나 건식 공정은 제조단가의 상승 및 제조시간이 긴 단점이 있으며, 특히 제조되는 규소산화물의 품질이 불균일한 문제가 있다.

[8] 한편, 종래의 규소산화물에 금속원소 도핑방법에는 규소산화물과 금속첨가물을 각각 휘발시키고, 이를 혼합하여 금속 도핑 규소산화물을 제조하였다. 그러나, 규소산화물과 금속첨가물의 휘발 온도 차이로 인하여,

압력과 온도 차이 및 금속 첨가물의 소진에 따른 비표면적 변화에 의해 균일 도핑이 어려워 도핑된 금속 함량의 불균일성이 발생하는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명의 목적은 액상의 규소와 함께 유도되는 고액 반응을 통해 금속을 포함하는 규소산화물의 생산 효율을 향상시킬 수 있는 규소계 성형체를 제공하는 것이다.

[10] 본 발명의 다른 목적은 전술한 생산 효율성 향상과 더불어 금속을 포함하는 규소산화물의 조성 균일성을 향상시킬 수 있는 규소계 성형체를 제공하는 것이다.

[11] 본 발명의 또 다른 목적은 전술한 규소계 성형체를 이용하여 우수한 생산 효율로 금속을 포함하는 규소산화물을 연속적으로 제조할 수 있는 규소산화물의 연속 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[12] 본 발명에 따른 규소계 성형체는 규소를 포함하는 제1분말; 이산화규소를 포함하는 제2분말; 및 알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속 및 전이후금속으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 금속을 포함하는 제3분말을 포함하고, 상기 제1분말 내지 제3분말 중 적어도 2종 이상의 분말의 평균입경(D50)이 서로 상이하고, 상기 제1분말 내지 제3분말이 혼합된 혼합물을 가압 성형하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

[13] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소계 성형체에 있어, 규소계 성형체는 하기 관계식 1을 만족하는 것일 수 있다.

[14] (관계식 1)

[15] $$(A_{D50}+B_{D50})/(C_{D90}-C_{D10})\leq 5$$

[16] 관계식 1에서 A_{D50}은 분말의 평균입경이 상이한 2종 이상의 분말 중 상대적으로 가장 큰 평균입경을 갖는 분말 A의 평균입경이고, B_{D50}은 상대적으로 가장 작은 평균입경을 갖는 분말 B의 평균입경이며, C_{D90}는 분말 A 및 분말 B를 포함하는 혼합분말 C에 있어서, 입경이 작은 측으로부터의 체적 누적이 90%에 해당하는 입경(D90)이며, C_{D10}는 혼합분말 C의 체적 누적이 10%에 해당하는 입경(D10)이다.

[17] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소계 성형체에 있어, 규소계 성형체는 진밀도(T_d)에 대한 진밀도와 성형밀도(S_d)의 차이(T_d - S_d)의 비에 대한 백분율로 정의되는 공극률이 5 내지 65%일 수 있다.

[18] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소계 성형체에 있어, 규소계 성형체에 포함되는 규소 : 이산화규소의 몰비는 1 : 0.25 내지 4일 수 있다.

[19] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소계 성형체에 있어, 상기 제3분말은 상기 금속

및 규소를 포함하는 복합산화물의 분말일 수 있다.

[20] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소계 성형체에 있어, 규소계 성형체의 강도는 1.5 내지 6 N/mm^{2}일 수 있다.

[21] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소계 성형체에 있어, 규소계 성형체는 규소산화물 제조용일 수 있다.

[22] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소계 성형체에 있어, 규소계 성형체는 액상의 규소와 반응하는 규소산화물 제조용일 수 있다.

[23] 본 발명은 다른 일 양태로 전술한 규소계 성형체를 포함하되, 서로 상이한 규소 : 이산화규소의 몰비를 가지는 2 이상의 규소계 성형체를 포함하는 규소산화물 제조용 규소계 성형체 키트(kit)를 제공한다.

[24] 본 발명은 또 다른 일 양태로 규소산화물의 연속 제조방법을 제공한다.

[25] 본 발명에 따른 규소산화물의 연속 제조방법은 a) 규소 용탕에 규소계 성형체를 연속적으로 투입하여 고액 반응(solid-liquid reaction)을 유도하는 단계; 및 b) 상기 고액 반응에 의해 생성된 기상의 규소산화물을 응축시켜 석출하는 단계;를 포함하고, 상기 규소계 성형체는, 규소를 포함하는 제1분말; 이산화규소를 포함하는 제2분말; 및 알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속 및 전이후금속으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 금속을 포함하는 제3분말을 포함하되, 상기 제1분말 내지 제3분말 중 적어도 2종 이상의 분말의 평균입경(D50)이 서로 상이하고, 상기 제1분말 내지 제3분말이 혼합된 혼합물을 가압 성형하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

[26] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소산화물의 연속 제조방법에 있어, 상기 규소계 성형체는 하기 조건 1을 만족하는 것일 수 있다.

[27] 조건 1: 하기 관계식 1을 만족하는 규소계 성형체

[28] (관계식 1)

[29] $(A_{D50}+B_{D50})/(C_{D90}-C_{D10})\leq 5$

[30] 관계식 1에서 A_{D50}은 분말의 평균입경이 상이한 2종 이상의 분말 중 상대적으로 가장 큰 평균입경을 갖는 분말 A의 평균입경이고, B_{D50}은 상대적으로 가장 작은 평균입경을 갖는 분말 B의 평균입경이며, C_{D90}는 분말 A 및 분말 B를 포함하는 혼합분말 C에 있어서, 입경이 작은 측으로부터의 체적 누적이 90%에 해당하는 입경(D90)이며, C_{D10}는 혼합분말 C의 체적 누적이 10%에 해당하는 입경(D10)이다.

[31] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소산화물의 연속 제조방법에 있어, 상기 규소계 성형체는 하기 조건 2 내지 조건 4 중에서 하나 이상을 더 만족하는 것일 수 있다.

[32] 조건 2: 진밀도(T_d)에 대한 진밀도와 성형밀도(S_d)의 차이(T_d - S_d)의 비에 대한 백분율로 정의되는 공극률이 5 내지 65%인 규소계 성형체

[33] 조건 3: 강도가 1.5 내지 6 N/mm^{2}인 규소계 성형체

[34] 조건 4: 규소 : 이산화규소의 몰비는 1 : 0.25 내지 4인 규소계 성형체

[35] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소산화물의 연속 제조방법에 있어, 상기 a) 단계의 규소계 성형체는 120 내지 900 ℃에서 하소된 것일 수 있다.

[36] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소산화물의 연속 제조방법에 있어, 상기 하소된 규소계 성형체의 불순물 잔존율은 20%이하일 수 있다.

[37] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소산화물의 연속 제조방법에 있어, 상기 규소계 성형체는 규소 : 이산화규소의 몰비가 서로 상이한 2 이상의 규소계 성형체를 포함하는 규소계 성형체 키트(kit)일 수 있다.

[38] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소산화물의 연속 제조방법에 있어, 상기 a) 단계에서 상기 규소계 성형체 키트(kit)에 포함된 각각의 규소계 성형체는 독립적으로 상기 규소 용탕에 투입되되,

[39] 상기 규소 용탕에 최초 투입되는 규소계 성형체가 규소 : 이산화규소의 몰비가 실질적으로 1 : 1을 만족하는 규소계 성형체이고,

[40] 상기 최초 투입 이후, 상기 규소계 성형체 키트(kit)에 포함된 각각의 규소계 성형체를 선택적으로 추가 투입하여 상기 유도되는 고액 반응의 반응 속도 저하를 억제할 수 있다.

[41] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소산화물의 연속 제조방법에 있어, 상기 규소 용탕의 온도는 1400 내지 1800 ℃일 수 있다.

발명의 효과

[42] 본 발명에 따른 규소계 성형체는 규소를 포함하는 제1분말; 이산화규소를 포함하는 제2분말; 및 알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속 및 전이후금속으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 금속을 포함하는 제3분말을 포함하고, 전술한 제1분말 내지 제3분말 중 적어도 2종 이상의 분말의 평균입경(D50)이 서로 상이하고, 제1분말 내지 제3분말이 혼합된 혼합물을 가압 성형하여 형성됨에 따라 액상의 규소와 함께 고액 반응 유도 시, 규소산화물의 생산 효율을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[43] 또한, 전술한 규소계 성형체를 이용하여 액상의 규소와 함께 유도된 고액 반응을 통해 규소산화물을 연속적으로 제조함에 따라 규소산화물의 생산 속도를 현저히 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 제조된 규소산화물은 우수한 방전 용량 특성을 가지는 리튬이차전지의 음극재로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[44] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 규소산화물 연속 제조방법의 순서도이다.

[45] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 규소산화물 제조장치(100)의 단면도이다.

[46] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 규소산화물 제조장치(100')의 단면도이다.

[47] 도 4는 공극률별 규소계 성형체의 사진이다.

[48] 도 5(a) 및 도 5(b)는 규소산화물 제조 시 용기 내 남아있는 각각 서로 상이한

규소 용탕의 잔량을 나타낸 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

[49] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 규소계 성형체 및 이를 이용한 규소산화물의 연속 제조방법을 상세히 설명한다.

[50] 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.

[51] 이 때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명을 생략한다.

[52] 또한, 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[53] 또한, 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 기재된 입경은 측정 대상이 되는 입자군 내에 어떠한 크기(입경)의 입자가 어떠한 비율로 포함되어 있는지를 나타내는 지표인 입도 분포에 기반하여 측정된 값이다.

[54] 이 때, 입도 분포는 입자에 광을 조사했을 때의 산란 광을 이용하는 레이저 회절 산란법을 통해 측정되는 것이고, 체적에 따른 누적 입도 분포를 의미하는 것이다.

[55] 일 예로, 누적 입도 분포에 있어, D10은 입경이 작은 측으로부터의 체적 누적이 10%에 해당하는 입경을, D90은 입경이 작은 측으로부터의 체적 누적이 90%에 해당하는 입경, D50은 입경이 작은 측으로부터의 체적 누적이 50%에 해당하는 입경(이하 평균입경)을 의미하는 것이다.

[56] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.

[57] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

[58] 본 발명의 일 구현예에 따른 규소계 성형체는 규소를 포함하는 제1분말; 이산화규소를 포함하는 제2분말; 및 알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속 및 전이후금속으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 금속을 포함하는 제3분말을 포함하고, 상기 제1분말 내지 제3분말 중 적어도 2종 이상의 분말의 평균입경(D50)이 서로 상이하고, 상기 제1분말 내지 제3분말이 혼합된 혼합물을 가압 성형하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

[59] 이차전지의 수요 상승과 더불어 이차전지의 에너지 밀도를 높이기 위해 많은

연구들이 진행되고 있다. 특히, 이차전지에 포함되는 음극재로 규소산화물계 소재를 적용 시 종래의 규소계 음극재의 부피 팽창 문제를 해결함과 동시에 고용량화에 유리하여 차세대 음극 소재로 각광받고 있다.

[60] 그러나, 종래와 같이 금속 규소에 미량의 산소를 반응시키거나, 규소 원료 분말을 가열 증발시키는 건식 공정을 이용하여 제조되는 규소산화물은 제조 단가가 높아 경제성이 떨어지고, 제조 시간이 길어 생산 효율이 떨어지는 단점이 있다.

[61] 또한, 규소산화물을 음극재의 소재로 활용시, 음극재의 성능 향상을 목적으로 금속을 도핑할 경우 규소산화물과 금속첨가물의 휘발 온도 차이로 인하여 도핑 금속의 조성 균일성을 향상시키는데 한계가 있다.

[62] 반면에, 본 발명의 일 구현예에 따른 규소계 성형체는 전술한 제1분말 내지 제3분말이 혼합된 혼합물을 가압 성형하여 형성되되, 제1분말 내지 제3분말 중 적어도 2종 이상의 분말의 평균입경(D50)이 서로 상이함에 따라 규소산화물 제조를 위한 원료로 사용할 경우 금속을 포함하는 규소산화물의 생산 효율을 현저히 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[63] 일 실시예로, 본 발명의 일 구현예에 따른 규소계 성형체는 규소산화물 제조용일 수 있고, 보다 구체적으로 액상의 규소와 반응하는 규소산화물 제조용일 수 있다.

[64] 이 때, 규소계 성형체는 전술한 제1분말 내지 제3분말이 혼합된 혼합물을 가압 성형하여 형성되는 고상의 성형체를 의미하는 것일 수 있다.

[65] 구체적으로, 액상의 규소와 고상의 규소계 성형체가 유도된 고액 반응(solid-liquid reaction)을 통해 금속을 포함하는 규소산화물이 형성될 수 있다. 이 때, 고액 반응은 액상의 규소와 고상의 규소계 성형체의 계면에서 반응이 이루어져 액상의 규소 및 고상의 규소계 성형체 간의 반응 접점을 안정적이면서도 지속적으로 유지될 수 있기 때문에 금속을 포함하는 규소산화물의 생산 효율을 향상시킬 수 있는 것이다.

[66] 일 구현예로, 알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속 및 전이후금속으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 금속을 포함하는 제3분말은 전술한 금속 및 규소를 포함하는 복합산화물의 분말일 수 있다.

[67] 구체적 일 예로, 알칼리금속은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb) 및 세슘(Cs)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있고, 알칼리토금속은 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg) 및 칼슘(Ca)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 전이금속은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 전이후금속은 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 주석(Sn) 및 비스무트(Bi)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[68] 또한, 제3분말에 포함되는 금속은 스칸듐(Sc) 또는 이트륨(Y)과 같은 란탄족 금속을 포함할 수 있음은 물론이다.

[69] 보다 구체적 일 예로, 제3분말은 상기 금속 및 규소를 포함하는 복합산화물의 분말일 수 있고, 이 때, 제3분말에 포함되는 금속은 알칼리토금속일 수 있으며, 이에 제3분말은 알칼리토금속 및 규소를 포함하는 복합산화물의 분말일 수 있다.

[70] 유리한 일 예로, 제3분말은 마그네슘 및 규소를 포함하는 복합산화물의 분말일 수 있고, 복합산화물은 $MgSiO_3$ 및 Mg_2SiO_4 중에서 선택되는 하나 이상의 마그네슘 실리케이트를 포함하는 복합산화물일 수 있다.

[71] 제3분말이 마그네슘 실리케이트를 포함하는 복합산화물일 경우, 규소계 성형체에 포함되는 이산화규소와의 휘발 온도 차이를 종래 대비 현저히 감소시켜 종래와 달리 규소산화물에 도핑되는 금속의 조성 균일성을 향상시키는데 유리할 수 있다.

[72] 이 때, 제3분말의 평균입경(D50)은 5 내지 100 μm, 구체적으로 10 내지 80 μm, 보다 구체적으로 15 내지 60 μm일 수 있다.

[73] 제3분말의 평균입경이 전술한 범위를 만족함에 따라 후술할 제1분말 및 제2분말과 더불어 규소계 성형체의 성형성을 보다 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[74] 본 발명의 일 구현예에 따른 규소계 성형체는 전술한 제3분말과 더불어 규소를 포함하는 제1분말 및 이산화규소를 포함하는 제2분말을 포함할 수 있는데, 이 때, 제1분말 내지 제3분말 중 적어도 2종 이상의 분말의 평균입경(D50)이 서로 상이할 수 있다.

[75] 상기 규소계 성형체는 제1분말 내지 제3분말이 각각 물리적으로 결착되어 규소 용탕에 투입될 수 있는 성형체의 형상을 가지는 것을 의미하며, 제1분말 내지 제3분말이 소결됨에 따라 성형체가 화학적 균질성을 부분적으로 가지거나 또는 제1분말 내지 제3분말의 입자적 특성이 소실되는 것을 의미하지는 않는다.

[76] 일 실시예에 있어, 규소계 성형체는 하기 관계식 1을 만족하는 것일 수 있다.

[77] (관계식 1)

[78] $$(A_{D50}+B_{D50})/(C_{D90}-C_{D10})\leq 5$$

[79] 관계식 1에서 A_{D50}은 분말의 평균입경이 상이한 2종 이상의 분말 중 상대적으로 가장 큰 평균입경을 갖는 분말 A의 평균입경이고, B_{D50}은 상대적으로 가장 작은 평균입경을 갖는 분말 B의 평균입경이며, C_{D90}는 분말 A 및 분말 B를 포함하는 혼합분말 C에 있어서, 입경이 작은 측으로부터의 체적 누적이 90%에 해당하는 입경(D90)이며, C_{D10}는 혼합분말 C의 체적 누적이 10%에 해당하는 입경(D10)이다.

[80] 유리한 일 예로, 관계식 1은 5 이하, 4 이하, 3 이하, 2 이하를 만족하는 것일 수

있고, 실질적으로 0.1 이상, 보다 실질적으로 0.3 이상일 수 있다.

[81] 관계식 1이 0.3 미만일 경우 가압 성형되는 규소계 성형체의 성형성을 향상시킬 수 있으나, 액상의 규소와의 고액 반응 유도시 반응 효율이 저하될 수 있고, 관계식 1이 5를 초과할 경우 규소계 성형체의 성형성이 떨어질 수 있기 때문에 관계식 1은 전술한 조건을 만족하는 것이 유리하다.

[82] 일 예로, 평균입경이 상대적으로 가장 큰 분말 A는 규소를 포함하는 제1분말일 수 있고, 평균입경이 상대적으로 가장 작은 분말 B는 이산화규소를 포함하는 제2분말 일 수 있으며, 반대로 이산화규소를 포함하는 제2분말이 평균입경이 상대적으로 가장 큰 분말 A이고, 규소를 포함하는 제1분말이 분말 B인 경우가 배제되는 것은 아니다.

[83] 또한, 분말 A는 전술한 금속을 포함하는 제3분말일 수 있고, 분말 B는 제1분말 또는 제2분말 일 수 있음은 물론이다.

[84] 다만, 액상의 규소와의 유도된 고액 반응의 효율을 고려하여 분말 A는 전술한 금속을 포함하는 제3분말이고, 분말 B는 이산화규소를 포함하는 제2분말인 것이 유리할 수 있다.

[85] 구체적 일 예로, 규소를 포함하는 제1분말의 평균입경은 5 내지 40 μm, 구체적으로 5 내지 30 μm, 보다 구체적으로 8 내지 25 μm일 수 있다.

[86] 이산화규소를 포함하는 제2분말의 평균입경은 0.01 내지 25 μm, 구체적으로 0.5 내지 15 μm, 보다 구체적으로 1 내지 10 μm일 수 있다.

[87] 일 구현예에 있어, 규소계 성형체는 진밀도(T_d)에 대한 진밀도와 성형밀도(S_d)의 차이($T_d - S_d$)의 비에 대한 백분율(($T_d - S_d$) / T_d x 100)로 정의되는 공극률이 5 내지 69 %, 구체적으로 5 내지 65 %, 보다 구체적으로 10 내지 65 %, 보다 더 구체적으로 20 내지 65 %, 보다 더욱 더 구체적으로 35 내지 65 %일 수 있다.

[88] 이 때, 진밀도는 표준 규격인 ASTM C 604에 근거하여 밀도측정기(Micromeritics사 AccPyc II1340)를 통해 6회 이상 반복 측정한 수치의 평균 값으로, 1.5 내지 5.0 g/cm^{3}일 수 있고, 구체적으로 2.0 내지 4.0 g/cm^{3}일 수 있다.

[89] 또한, 성형밀도는 성형 직후 성형된 임의의 성형체 50개에 대해 측정된 겉보기 밀도의 평균값으로, 0.5 내지 4.0 g/cm^3, 구체적으로 0.7 내지 3.0 g/cm^{3}일 수 있다.

[90] 여기서 겉보기 밀도는 각각의 성형체에 대하여 지름(D), 높이(H) 및 무게(G) 측정 후, 수식 $G \div \left\{ \left(\frac{D}{2} \right)^2 \times \pi \times H \right\}$ 를 통해 계산된 값일 수 있다.

[91] 규소계 성형체의 공극률이 5 % 미만일 경우 규소계 성형체의 강도를 향상시킬 수 있으나 제조 과정에서 크랙, 파손 등과 같은 규소계 성형체의 물리적 손상이 야기될 수 있고, 공극률이 69%를 초과할 경우 강도가 낮아 규소계 성형체의 형상이 유지되지 않을 수 있기 때문에 규소계 성형체의 공극률은 전술한 범위를 만족하는 것이 유리하다.

[92] 또한, 규소계 성형체는 후술할 규소산화물 제조 과정에서 액상의 규소와 고액 반응이 유도되는데 규소계 성형체의 공극률이 전술한 범위를 만족함에 따라 규소산화물의 생산 속도를 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[93] 구체적 일 예로, 규소계 성형체의 강도는 1 내지 10 N/mm^2일 수 있고, 구체적으로 1.5 내지 6 N/mm^2일 수 있으며, 보다 구체적으로 2 내지 4 N/mm^2일 수 있다.

[94] 이 때, 강도는 각각의 규소계 성형체를 강도 시험 규격인 ASTM D 3410의 시편 규격으로 제작한 후 만능재료시험기의 압축 시험을 통해 측정된 압축 강도일 수 있다.

[95] 규소계 성형체의 강도(압축 강도)가 전술한 범위를 만족함에 따라 후술할 규소산화물 제조 과정에서 액상의 규소와 함께 유도된 고액 반응에 제조되는 규소산화물의 생산 속도를 향상시킬 수 있을 뿐 아니라, 안정적으로 고액 반응을 유도할 수 있다.

[96] 일 구현예에 있어, 규소계 성형체에 포함되는 규소 : 이산화규소의 몰비는 1 : 0.01 내지 10, 구체적으로 1 : 0.1 내지 8, 보다 구체적으로 1 : 0.25 내지 4일 수 있다.

[97] 구체적으로, 규소계 성형체는 전술한 범위 내에서 서로 상이한 규소 : 이산화규소의 몰비를 갖는 독립적인 복수개의 규소계 성형체를 포함하는 것일 수 있다.

[98] 일 예로, 규소계 성형체는 규소 : 이산화규소의 몰비가 각각 1 : 0.25, 1 : 0.5, 1 : 1, 1 : 1.5, 1 : 2, 1 : 2.5, 1 : 4 및 1 : 6 인 제1규소계 성형체, 제2규소계 성형체, 제3규소계 성형체, 제4규소계 성형체, 제5규소계 성형체, 제6규소계 성형체, 제7규소계 성형체 및 제8규소계 성형체를 포함할 수 있다.

[99] 이 때, 전술한 각각의 규소계 성형체는 일 예시일뿐 규소계 성형체에 포함되는 각각의 규소계 성형체의 개수 및 이에 대응되는 규소 : 이산화규소의 몰비에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 전술한 범위 내에서 서로 상이한 규소 : 이산화규소의 몰비 및 이에 대응되는 각각의 규소계 성형체의 개수는 자유롭게 선택될 수 있다.

[100] 규소계 성형체가 전술한 범위 내에서 서로 상이한 규소 : 이산화규소의 몰비를 갖는 독립적인 복수개의 규소계 성형체를 포함함에 따라 후술할 규소산화물 제조 과정에서 액상의 규소와 고액 반응을 유도하기 위해 각각의 규소계 성형체를 선택적으로 투입하여 유도되는 고액 반응의 반응 속도 저하를 억제할 수 있는 장점이 있다.

[101] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 규소계 성형체는 전술한 제1분말 내지 제3분말이 혼합된 혼합물을 가압 성형하여 형성될 수 있는데 규소계 성형체의 형상은 가압 성형을 위한 성형 몰드 형상에 따라 다양한 형태를 포함할 수 있다.

[102] 비 한정적인 예로, 규소계 성형체의 형태는 원기둥형, 각기둥형, 원뿔형, 잘린 원뿔형(truncated cone), 다각뿔형, 잘린 다각뿔형, 구형, 반구형, 튜브형,

피라미드형 등일 수 있으나 본 발명이 규소계 성형체의 형상에 의해 제한되는 것은 아니다.

[103] 본 발명은 다른 일 양태로 서로 상이한 규소 : 이산화규소의 몰비를 가지는 2 이상의 규소계 성형체를 포함하는 규소산화물 제조용 규소계 성형체 키트(kit)를 제공한다.

[104] 전술한 바와 같이, 규소산화물 제조용 규소계 성형체 키트(kit)에 포함된 2 이상의 규소계 성형체는 독립적인 것으로 서로 상이한 규소 : 이산화규소의 몰비를 가질 수 있다.

[105] 이 때, 서로 상이한 규소 : 이산화규소의 몰비는 전술한 바와 동일 내지 유사한 것으로 상세한 설명은 생략한다.

[106] 일 구체예로, 규소산화물 제조용 규소계 성형체 키트(kit)는 서로 상이한 규소 : 이산화규소의 몰비를 가지는 독립적인 각각의 규소계 성형체를 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상, 5개 이상, 6개 이상, 7개 이상, 8개 이상, 9개 이상, 10개 이상, 11개 이상, 12개 이상, 13개 이상, 14개 이상, 15개 이상 포함할 수 있고, 상한 값이 제한되는 것은 아니나 100개 이하, 실질적으로 50개 이하의 독립적인 규소계 성형체를 포함할 수 있다.

[107] 또한, 본 발명은 상술한 규소계 성형체를 제조할 수 있는 규소계 성형체의 제조방법을 제공한다.

[108] 본 발명에 따른 규소계 성형체의 제조방법은 a) 규소를 포함하는 제1분말, 이산화규소를 포함하는 제2분말 및 알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속 및 전이후금속으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 금속을 포함하는 제3분말이 혼합된 혼합 분말을 준비하는 단계; b) 준비된 혼합 분말을 성형몰드에 충진하는 단계; 및 c) 성형몰드에 충진된 혼합 분말을 가압 성형하는 단계를 포함한다.

[109] 혼합 분말을 준비하는 a) 단계에서 혼합 분말에 포함되는 제1분말, 제2분말 및 제3분말은 상술한 바와 동일 내지 유사한 것으로 상세한 설명은 생략하도록 한다.

[110] 일 실시예에 있어, 혼합 분말은 제1분말, 제2분말 및 제3분말을 페달 믹서, 압출기, 밴버리 믹서, 니더, 믹싱 롤 등 당업계에 통상적으로 공지된 혼합기에 투입하여 준비될 수 있다.

[111] 이 때, 혼합 분말에 포함된 규소 : 이산화규소의 몰비는 전술한 범위를 만족하도록 제1분말, 제2분말 및 제3분말에 포함된 규소 및 이산화규소의 성분을 감안하여 제1분말, 제2분말 및 제3분말이 혼합될 수 있다.

[112] 구체적 일 예로, 혼합 분말은 혼합 분말 100 중량부를 기준으로 1 내지 80 중량부의 제1분말, 0.1 내지 80 중량부의 제2분말 및 0.1 내지 80 중량부의 제3분말을 포함할 수 있다.

[113] 이어서 준비된 혼합 분말을 성형몰드에 충진하는 단계를 수행한다.

[114] 일 구체예로, 충진은 혼합 분말을 성형몰드에 투입하되, 혼합 분말에 의해

충진된 깊이가 1 내지 5 cm, 구체적으로 1 내지 2 cm가 되도록 혼합 분말을 투입하여 수행되는 것일 수 있다.

[115] 이어서, 성형몰드에 충진된 혼합 분말을 가압 성형하는 단계를 수행한다.

[116] 일 구현예로, 가압 성형 단계는 c-1) 혼합 분말 내 탈기(deaeration)를 위한 제1가압 단계; 및 c-2) 공극률 제어를 위한 제2가압 단계를 포함할 수 있다.

[117] 이 때, 공극률은 최종적으로 수득되는 규소계 성형체의 공극률로 전술한 바와 동일 내지 유사한 것으로 상세한 설명은 생략한다.

[118] 구체적 일 예에 있어, 제1가압 단계는 b) 단계에서 충진된 혼합 분말의 초기 충진 부피를 기준으로 부피 변화율이 50 내지 70%, 구체적으로 55 내지 65%가 되도록 수행되는 것일 수 있다.

[119] 제1가압 단계에서 혼합 분말의 초기 충진 부피를 기준으로 부피 변화율이 50 % 미만일 경우 혼합 분말 내 탈기가 원활히 이루어지지 않을 수 있고, 부피 변화율이 70%를 초과할 경우 후술할 제2가압 단계에서 공극률의 제어에 한계가 있을 수 있기 때문에 제1가압 단계는 전술한 범위 내에서 수행되는 것이 좋다.

[120] 제2가압 단계는 초기 충진 부피를 기준으로 부피 변화율이 55 내지 90%, 구체적으로 60 내지 90%, 보다 구체적으로 66 내지 90%, 보다 더 구체적으로 66 내지 81%가 되도록 수행되는 것일 수 있다.

[121] 이 때, 제2가압 단계 수행 후, 초기 충진 부피 대비 부피 변화율이 클수록 공극률이 낮아질 수 있고, 부피 변화율이 작을수록 공극률이 높아질 수 있다.

[122] 다만, 전술한 공극률은 제2가압 단계뿐만 아니라 혼합 분말에 포함된 각각의 분말에 대한 입도 분포에 영향을 받을 수 있음은 물론이다.

[123] 전술한 바와 같이, 성형몰드에 충진된 혼합 분말을 가압 성형하는 단계가 혼합 분말 내 탈기(deaeration)를 위한 제1가압 단계 및 공극률 제어를 위한 제2가압 단계를 포함함에 따라 상술한 공극률 및 강도 특성을 만족하는 규소계 성형체를 제공할 수 있는 것이다.

[124] 본 발명의 또 다른 일 양태에 따라 제공되는 규소산화물의 연속 제조방법은 a) 규소 용탕에 규소계 성형체를 연속적으로 투입하여 고액 반응(solid-liquid reaction)을 유도하는 단계; 및 b) 상기 고액 반응에 의해 생성된 기상의 규소산화물을 응축시켜 석출하는 단계;를 포함하고, 상기 규소계 성형체는, 규소를 포함하는 제1분말; 이산화규소를 포함하는 제2분말; 및 알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속 및 전이후금속으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 금속을 포함하는 제3분말을 포함하되, 상기 제1분말 내지 제3분말 중 적어도 2종 이상의 분말의 평균입경(D50)이 서로 상이하고, 상기 제1분말 내지 제3분말이 혼합된 혼합물을 가압 성형하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

[125] 본 발명의 일 구현예에 따른 규소산화물은 전술한 규소계 성형체와 액상의 규소의 고액 반응을 통해 연속적으로 제조되는 것으로 규소산화물의 생산 속도를 현저히 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 제3분말에 포함된 금속을 함유하는 규소산화물의 조성 균일성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[126] 또한, 별도의 추가 장치나 후속 공정 없이 단일 공정으로 금속을 함유하는 규소산화물을 연속적으로 제조할 수 있는 장점이 있다.

[127] 이하, 본 발명에 따른 규소산화물의 연속 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[128] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 규소산화물의 연속 제조방법의 순서도이다.

[129] 먼저, a) 규소 용탕에 규소계 성형체를 연속적으로 투입하여 고액 반응(solid-liquid reaction)을 유도하는 단계를 수행한다.

[130] 여기서, 규소계 성형체는 규소를 포함하는 제1분말; 이산화규소를 포함하는 제2분말; 및 알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속 및 전이후금속으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 금속을 포함하는 제3분말을 포함하고, 상기 제1분말 내지 제3분말 중 적어도 2종 이상의 분말의 평균입경(D50)이 서로 상이하고, 상기 제1분말 내지 제3분말이 혼합된 혼합물을 가압 성형하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

[131] 또한, 제1분말 내지 제3분말은 전술한 바와 동일 내지 유사한 것일 수 있다.

[132] 일 구현예에 있어, 규소계 성형체는 하기 조건 1을 만족하는 것일 수 있다.

[133] 조건 1: 하기 관계식 1을 만족하는 규소계 성형체

[134] (관계식 1)

[135] $(A_{D50}+B_{D50})/(C_{D90}-C_{D10})\leq 5$

[136] 관계식 1에서 A_{D50}은 분말의 평균입경이 상이한 2종 이상의 분말 중 상대적으로 가장 큰 평균입경을 갖는 분말 A의 평균입경이고, B_{D50}은 상대적으로 가장 작은 평균입경을 갖는 분말 B의 평균입경이며, C_{D90}는 분말 A 및 분말 B를 포함하는 혼합분말 C에 있어서, 입경이 작은 측으로부터의 체적 누적이 90%에 해당하는 입경(D90)이며, C_{D10}는 혼합분말 C의 체적 누적이 10%에 해당하는 입경(D10)이다.

[137] 규소계 성형체가 전술한 조건 1을 만족 못할 경우, 제1분말 내지 제3분말이 혼합된 혼합물을 가압 성형시 목적하는 성형체의 형상이 형성되지 않거나 형상 자체가 유지될 수 없는 문제가 발생할 수 있기 때문에 규소계 성형체는 상기 조건 1을 만족하는 것이 바람직하다.

[138] 상세하게, 조건 1의 관계식 1은 5 이하, 4 이하, 3 이하, 2 이하를 만족하는 것일 수 있고, 좋게는 0.3 이상, 보다 좋게는 0.6 이상일 수 있다.

[139] 보다 상세하게, 관계식 1에서 평균입경이 상대적으로 가장 큰 분말 A는 규소를 포함하는 제1분말일 수 있고, 평균입경이 상대적으로 가장 작은 분말 B는 이산화규소를 포함하는 제2분말 일 수 있으며, 반대로 이산화규소를 포함하는 제2분말이 평균입경이 상대적으로 가장 큰 분말 A이고, 규소를 포함하는 제1분말이 분말 B인 경우가 배제되는 것은 아니다.

[140] 또한, 분말 A는 전술한 금속을 포함하는 제3분말일 수 있고, 분말 B는 제1분말

또는 제2분말 일 수 있음은 물론이다.

[141] 다만, 액상의 규소와의 유도된 고액 반응의 효율을 고려하여 분말 A는 전술한 금속을 포함하는 제3분말이고, 분말 B는 이산화규소를 포함하는 제2분말인 것이 유리할 수 있다.

[142] 구체적 일 예로, 제1분말의 평균입경은 5 내지 40 μm, 구체적으로 5 내지 30 μm, 보다 구체적으로 8 내지 25 μm일 수 있고, 제2분말의 평균입경은 0.01 내지 25 μm, 구체적으로 0.5 내지 15 μm, 보다 구체적으로 1 내지 10 μm일 수 있으며, 제3분말의 평균입경은 5 내지 100 μm, 구체적으로 10 내지 80 μm, 보다 구체적으로 15 내지 60 μm일 수 있다.

[143] 일 구현예에 있어, 규소계 성형체는 하기 조건 2 내지 조건 4 중에서 하나 이상을더 만족하는 것일 수 있다.

[144] 조건 2: 진밀도(T_d)에 대한 진밀도와 성형밀도(S_d)의 차이(T_d - S_d)의 비에 대한 백분율로 정의되는 공극률이 5 내지 65%인 규소계 성형체

[145] 조건 3: 강도가 1.5 내지 6 N/mm^{2}인 규소계 성형체

[146] 조건 4: 규소 : 이산화규소의 몰비는 1 : 0.25 내지 4인 규소계 성형체

[147] 상세하게, 조건 2에서 진밀도(T_d)에 대한 진밀도와 성형밀도(S_d)의 차이(T_d - S_d)의 비에 대한 백분율((T_d - S_d) / T_d x 100)로 정의되는 공극률이 5 내지 69 %, 구체적으로 5 내지 65 %, 보다 구체적으로 10 내지 65 %, 보다 더 구체적으로 20 내지 65 %, 보다 더욱 더 구체적으로 35 내지 65 %일 수 있다.

[148] 이 때, 진밀도는 표준 규격인 ASTM C 604에 근거하여 밀도측정기(Micromeritics사 AccPyc II1340)를 통해 6회 이상 반복 측정한 수치의 평균 값으로, 1.5 내지 5.0 g/cm^{3}일 수 있고, 구체적으로 2.0 내지 4.0 g/cm^{3}일 수 있다.

[149] 성형밀도는 성형 직후 성형된 임의의 성형체 50개에 대해 측정된 겉보기 밀도의 평균값으로, 0.5 내지 4.0 g/cm^3, 구체적으로 0.7 내지 3.0 g/cm^{3}일 수 있다.

[150] 여기서 겉보기 밀도는 각각의 성형체에 대하여 지름(D), 높이(H) 및 무게(G) 측정 후, 수식 $G \div \left\{ \left(\frac{D}{2} \right)^2 \times \pi \times H \right\}$ 를 통해 계산된 값일 수 있다.

[151] 또한, 조건 3의 강도는 규소계 성형체를 강도 시험 규격인 ASTM D 3410의 시편 규격으로 제작한 후 만능재료시험기의 압축 시험을 통해 측정된 압축 강도일 수 있고, 규소계 성형체의 강도는 1 내지 10 N/mm^{2}일 수 있고, 구체적으로 1.5 내지 6 N/mm^{2}일 수 있으며, 보다 구체적으로 2 내지 4 N/mm^{2}일 수 있다.

[152] 또한, 조건 4에서 규소계 성형체에 포함되는 규소 : 이산화규소의 몰비는 1 : 0.01 내지 10, 구체적으로 1 : 0.1 내지 8, 보다 구체적으로 1 : 0.25 내지 4일 수 있다.

[153] 규소계 성형체가 전술한 조건 2 내지 조건 4 중에서 어느 하나 이상을 더 만족함에 따라 액상의 규소와의 고액 반응 유도시 반응 효율을 향상시켜

규소산화물의 생산 효율성을 현저히 향상시킬 수 있는 것이다.

[154] 일 예로, 규소계 성형체는 전술한 조건 2 내지 조건 4 중에서 어느 하나 이상, 2 이상 또는 조건 2 내지 조건 4 모두 만족하는 것일 수 있다.

[155] 일 구현예에 있어, 규소계 성형체는 규소 : 이산화규소의 몰비가 서로 상이한 2 이상의 규소계 성형체를 포함하는 규소계 성형체 키트(kit)일 수 있다.

[156] 구체적 일 예로, 규소계 성형체는 전술한 범위 내에서 서로 상이한 규소 : 이산화규소의 몰비를 갖는 독립적인 복수개의 규소계 성형체를 포함하는 규소계 성형체 키트일 수 있고, 규소계 성형체 키트에 포함되는 독립적인 복수개의 규소계 성형체는 규소 : 이산화규소의 몰비가 각각 1 : 0.25, 1 : 0.5, 1 : 1, 1 : 1.5, 1 : 2, 1 : 2.5, 1 : 4 및 1 : 6 인 제1규소계 성형체, 제2규소계 성형체, 제3규소계 성형체, 제4규소계 성형체, 제5규소계 성형체, 제6규소계 성형체, 제7규소계 성형체 및 제8규소계 성형체를 포함할 수 있다.

[157] 이 때, 전술한 각각의 규소계 성형체는 일 예시일뿐 규소계 성형체에 포함되는 각각의 규소계 성형체의 개수 및 이에 대응되는 규소 : 이산화규소의 몰비에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 전술한 범위 내에서 서로 상이한 규소 : 이산화규소의 몰비 및 이에 대응되는 각각의 규소계 성형체의 개수는 자유롭게 선택될 수 있다.

[158] 비 한정적인 예로, 규소계 성형체 키트는 서로 상이한 규소 : 이산화규소의 몰비를 가지는 독립적인 각각의 규소계 성형체를 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상, 5개 이상, 6개 이상, 7개 이상, 8개 이상, 9개 이상, 10개 이상, 11개 이상, 12개 이상, 13개 이상, 14개 이상, 15개 이상 포함할 수 있고, 상한 값이 제한되는 것은 아니나 100개 이하, 실질적으로 50개 이하의 독립적인 규소계 성형체를 포함할 수 있다.

[159] 일 실시예에 있어, 고액 반응이 유도되는 a) 단계에서 규소계 성형체 키트에 포함된 각각의 규소계 성형체는 독립적으로 규소 용탕에 투입되되, 상기 규소 용탕에 최초 투입되는 규소계 성형체가 규소 : 이산화규소의 몰비가 실질적으로 1 : 1을 만족하는 규소계 성형체이고, 상기 최초 투입 이후, 상기 규소계 성형체 키트에 포함된 각각의 규소계 성형체를 선택적으로 추가 투입하여 상기 유도되는 고액 반응의 반응 속도 저하를 억제할 수 있다.

[160] 이 때, 최초 투입되는 규소 : 이산화규소의 몰비가 실질적으로 1 : 1을 만족하는 것이라 함은 규소 : 이산화규소의 몰비가 1 : 0.9 내지 1.1, 구체적으로 1 : 0.95 내지 1.05인 것을 의미하는 것일 수 있다.

[161] 구체적으로, 액상의 규소와 고상의 규소계 성형체가 유도된 고액 반응을 통해 규소산화물이 생성될 수 있는데, 이 때, 고액 반응 중 원료 소진에 따라 몰비가 상이한 규소계 성형체를 독립적으로 규소 용탕에 투입하여 고액 반응의 반응 속도 저하를 억제할 수 있는 것이다.

[162] 일 예로, 규소 : 이산화규소의 몰비가 실질적으로 1 : 1을 만족하는 규소계 성형체를 규소 용탕에 최초 투입한 이후, 고액 반응이 진행됨에 따라 규소

용탕이 더 많이 소진된 경우에는, 규소 및 이산화규소의 몰비가 1 : 0.25로 혼합된 규소계 성형체를 투입함으로써, Si의 비율을 높일 수 있고, 이에 따라 반응속도 저하를 방지할 수 있다.

[163] 반면에 고액 반응이 진행됨에 따라 규소계 성형체가 더 많이 소진된 경우에는, 규소 및 이산화규소의 몰비가 1 : 4로 혼합된 규소계 성형체를 투입함으로써, SiO_2의 비율을 높일 수 있고, 이에 따라 반응속도 저하를 방지할 수 있다.

[164] 이에 따라, 연속 생산되는 규소산화물의 생산 효율을 현저히 향상시킬 수 있는 것이다.

[165] 일 구체예로, 전술한 제1분말 내지 제3분말이 혼합된 혼합물을 가압 성형하여 형성되는 규소계 성형체의 형상은 가압 성형을 위한 성형 몰드 형상에 따라 다양한 형태를 포함할 수 있다. 비 한정적인 예로, 규소계 성형체의 형태는 원기둥형, 각기둥형, 원뿔형, 잘린 원뿔형(truncated cone), 다각뿔형, 잘린 다각뿔형, 구형, 반구형, 튜브형, 피라미드형 등일 수 있으나 본 발명이 규소계 성형체의 형상에 의해 제한되는 것은 아니다.

[166] 일 구현예에 있어, a) 단계의 규소계 성형체는 120 내지 900 ℃에서 하소된 것일 수 있다.

[167] 이 때, 하소된 규소계 성형체는 규소계 성형체에 존재하는 수분, OH기, CO, CO_2 가스 및 기타 산화소스 등의 불순물이 제거된 것일 수 있다.

[168] 즉, 하소된 규소계 성형체는 규소계 성형체에 존재하는 불순물을 휘발 제거하기 위한 목적으로 하소 공정이 수행된 것으로 하소 공정은 100 내지 1100 ℃구체적으로 110 내지 1000 ℃, 보다 구체적으로 120 내지 900 ℃, 보다 더 구체적으로 500 내지 900 ℃에서 수행된 것일 수 있다.

[169] 하소 공정 수행 시, 하소 온도가 100 ℃미만일 경우 불순물의 휘발 제거가 불완전하게 일어날 수 있고, 하고 온도가 1100 ℃를 초과할 경우 규소계 성형체의 비표면적 및/또는 공극률을 저하시켜 규소산화물의 생산 효율성이 저하되는 문제가 발생할 수 있기 때문에 하소 공정은 전술한 하소 온도 범위 내에서 수행되는 것이 좋다.

[170] 유리한 일 예로, 규소계 성형체는 500 내지 900 ℃에서 하소된 것일 수 있다.

[171] 액상의 규소와 고액 반응을 유도하기 위해 상기 하소 온도에서 하소된 규소계 성형체를 원료로 사용할 경우, 제조되는 규소산화물의 생산성을 향상시킬 수 있을 뿐아니라 제조된 규소산화물을 이차전지의 음극재로 사용 시 이차전지의 전지용량 및 효율을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[172] 일 구체예로, 하소된 규소계 성형체의 불순물 잔존율은 20 % 이하, 15% 이하, 10 % 이하일 수 있고, 실질적으로 0.5 % 이상, 보다 실질적으로 1 % 이상일 수 있다.

[173] 이 때, 불순물 잔존율은 성형직후의 규소계 성형체 즉, 하소전 규소계 성형체의 초기 질량 대비 1300 ℃의 하소 온도에서 하소된 규소계 성형체의 질량 감소량을 기준으로 전술한 하소 온도 범위에서 하소된 규소계 성형체의 실제 질량

감소량의 비율을 의미하는 것일 수 있다.

[174] 상세하게, 1300 ℃의 하소 온도에서 수분, OH기, CO, CO_2 가스 및 기타 산화소스 등의 불순물이 실질적으로 거의 다 제거되어 1300 ℃의 하소 온도에서 하소된 규소계 성형체의 질량 감소량은 최대가 될 수 있다. 그러나 하소 온도에 따른 불순물 잔존율과 하소된 규소계 성형체의 비표면적 및/또는 공극률의 감소는 트레이드 오프(trade-off) 관계에 있음에 따라 규산산화물의 생산성 향상과 제조된 규소산화물을 이차전지의 음극재로 사용 시 이차전지의 전지용량 및 효율을 향상 측면에서 불순물 잔존율은 전술한 범위를 만족하는 것이 유리하다.

[175] 일 실시예에 있어, 규소 용탕의 온도는 1400 내지 1800 ℃, 구체적으로 1500 내지 1700 ℃일 수 있다.

[176] 규소 용탕의 온도가 1,400 ℃미만일 경우 규소가 용융되지 않아 규소 용탕이 형성되지 않고, 온도가 1,800 ℃를 초과할 경우 높은 단열효과로 인해 목표온도까지 도달하는 시간 및 유지되는 승온시간과 공정종료까지 도달하는 냉각시간이 매우 길어지는 문제가 발생할 수 있다.

[177] 이와 같이, 규소 용탕과 규소계 성형체 간의 반응 접점이 지속적으로 유지되어 액상의 규소 및 고상의 규소계 성형체는 유도되는 고액 반응을 통해 규소산화물이 생성되는 것이다.

[178] 규소산화물은 규소 용탕 내부, 즉 규소 용탕 내에서 완전히 담지된 규소계 성형체와의 고액 반응을 통해 생성될 수 있고, 규소계 성형체가 규소 용탕에 계면에 위치하는 경우에도 모세관 현상에 의해 규소계 성형체의 내부 공극으로 액상의 규소가 침투되어 생성될 수 있다.

[179] 일 예로, 유도된 고액 반응을 통해 생성되는 규소산화물을 이차전지의 음극재로 사용할 경우 규소 용탕에 금속화합물을 추가로 투입할 수 있다.

[180] 이 때, 금속화합물은 이차전지의 성능 개선을 목적으로 규소산화물계 음극재에 도핑 원소로 포함되는 금속을 포함하는 화합물일 수 있고, 당업계에 공지된 금속화합물이라면 제한없이 사용될 수 있다.

[181] 이어서, 고액 반응에 의해 생성된 기상의 규소산화물을 응축시켜 석출하는 단계를 수행한다.

[182] 일 구현예로, 고액 반응에 의해 생성된 기상의 규소산화물은 별도로 구비된 포집판에서 석출될 수 있는데 이 때, 기상의 규소산화물의 석출 방법은 당업계 공지된 방법이라면 제한없이 이용할 수 있다.

[183] 구체적 일 예로, 기상의 규소산화물은 500 내지 1200 ℃구체적으로 550 내지 1000 ℃의 포집판에서 응축되어 석출될 수 있다.

[184] 이 때, 포집판의 온도가 500 ℃미만인 경우 생성된 규소산화물이 급랭되어 비표면적이 매우 높은 나노입자로 석출될 수 있고, 포집판의 온도가 1,200 ℃를 초과하면 생성된 규소산화물이 포집판에서 추가 열처리 효과를 경험하여 결정립이 과도하게 성장하므로 이차전지의 음극재로 사용할 때 충방전 용량

유지율이 낮아지는 문제가 발생할 수 있기 때문에 포집판의 온도는 전술한 범위를 만족하는 것이 좋다.

[185] 일 실시예에 있어, 상술한 규소산화물의 연속 제조방법에 따라 제조된 규소산화물은 리튬이차전지의 음극재로 사용할 수 있다.

[186] 제조된 규소산화물(SiOx)의 x값은 X-선 광전자 분광(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) 분석 또는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM) 장치의 에너지 분산 X-선 분광(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDXS) 분석을 통해 측정한 결과, x값이 0.6 내지 1.1일 수 있다.

[187] x값이 0.6 미만이면, 리튬이차전지 음극재로 사용할 시 부피팽창이 매우 커지는 문제가 발생할 수 있고, 1.1 초과면 리튬이차전지의 초기가역효율이 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.

[188] 금속 원소가 포함된 규소계 성형체를 이용하여 규소산화물을 제조하는 경우, $M_aSi_bO_c$ 또는 $M_aM'_{a'}Si_bO_c$ 표기되는 화합물이 포함된 규소산화물이 제조될 수 있다. M과 M'은 규소산화물과 결합했을 때 용량이 높고, 규소산화물을 환원시킬 수 있는 금속으로 전술한 제3분말에 포함되는 금속 및/또는 규소 용탕에 추가로 투입되는 금속화합물에 포함된 금속일 수 있다.

[189] 이 때, a 또는 a+a'는 1 내지 8, b는 1 내지 4, c는 3 내지 20일 수 있다. a 또는 a+a'가 1 미만이면 이온전도도 및 전기전도도가 크게 향상되지 않고, 8 초과면 결정화가 저하될 수 있다. b가 1 미만이면 리튬이차전지의 용량이 크게 증가되지 않고, 4 초과면 이온전도도 및 전기전도도가 감소할 수 있다. c가 3 미만이면 $M_aSi_bO_c$ 또는 $M_aM'_{a'}Si_bO_c$의 결정화가 저하될 수 있고, 20 초과면 리튬이온의 저장 능력이 감소될 수 있다.

[190] 본 발명의 일 구현예에 따라 제조된 규소산화물을 리튬이차전지의 음극재로 적용하면 다음과 같은 전기화학적 특성이 구현될 수 있다.

[191] 리튬 금속을 대극으로 하여 0.005 V까지 정전류 및 정전압으로 리튬 합금화를 진행한 용량(C)과 1.5 V까지 정전류로 리튬 탈합금화를 진행한 용량(D)의 비(D/C)인 초기가역효율이 75% 이상 구현될 수 있다.

[192] 또한, 규소산화물 음극재를 리튬 금속을 대극으로 하여 0.005 V까지 정전류 및 정전압으로 리튬 합금화를 진행한 후 1.5 V까지 정전류로 리튬 탈합금화를 진행한 용량은 1,000 내지 2,350 mAh/g일 수 있다.

[193] 본 발명은 또 다른 양태로 상술한 규소산화물을 연속적으로 제조할 수 있는 규소산화물 제조장치를 제공할 수 있다.

[194] 도 2 및 도 3은 상술한 규소산화물을 연속적으로 제조할 수 있는 규소산화물 제조장치(100, 100')의 단면도를 도시한 도면이다.

[195] 본 발명에 따른 규소산화물 제조장치(100, 100')는 용기(10), 피더(20) 및 수집부(30, 30')를 포함할 수 있다.

[196] 일 구현예로, 용기(10)는 규소 용탕이 수용되는 공간으로 하나 이상이 구비될 수 있고, 수직 방향으로 다단 적층되어 위치할 수 있다. 이 때, 용기(10)는 흑연,

석영 등의 재질을 사용할 수 있고 특별한 재질의 제한은 없으나, 바람직하게는 흑연 재질의 용기(10)를 사용할 수 있다.

[197] 용기(10)의 외측에는 반응부(11)가 형성될 수 있다. 반응부(11)는 후술되는 수집부(30, 30')에 생성된 규소산화물을 수집하기 전에 임시 수용 가능한 공간을 제공해줄 수 있다. 또한, 반응부(11) 일측에는 배출부(12)가 형성되어 규소산화물을 수집부(30, 30')로 배출할 수 있다.

[198] 또한, 용기(10)는 히터(13)에 의해 가열될 수 있다. 이 때, 히터(13)의 온도를 규소의 용융점 이상으로 설정하여 규소 용탕을 준비할 수 있다.

[199] 일 실시예로, 피더(20)를 통해 용기(10)에 준비된 규소 용탕에 규소계 성형체를 공급할 수 있다.

[200] 구체적으로 규소계 성형체는 피더(20)와 연통된 공급관(21)을 용기(10) 상의 규소 용탕에 연속적으로 공급될 수 있다. 공급관(21)은 다단 적층된 각각의 용기(10) 마다 하나씩 구비되어 규소계 성형체를 공급해줄 수 있다. 다시 말하면 용기(10) 하나 당 대응되는 공급관(21)이 구비됨으로써, 각각의 용기(10) 상으로 원료인 규소계 성형체를 동시에 공급해줄 수 있을뿐 아니라 독립적으로 공급해줄 수 있다.

[201] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 규소계 성형체 및 이를 이용한 규소산화물의 연속 제조방법에 대해 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[202] 또한, 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[203]

[204] (실시예 1 내지 실시예 7)

[205] 규소(33wt%), 이산화규소(7wt%) 및 마그네슘계 소재인 마그네슘실리케이트(60wt%)를 각각의 원료로 하여 분말 혼합기를 통해 균질하게 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[206] 이 때, 마그네슘 실리케이트를 포함한 전체 혼합물 원료 내의 규소 : 이산화규소의 혼합 몰비는 1 : 1이 되도록 하였고, 각각의 원료에 대한 입경(D10, D50 및 D90)은 레이저 회절 입도분석기(LA-960, HORIBA)를 이용하여 측정하였다.

[207] 이어서, 서로 상이한 입도분포를 갖는 각각의 원료를 이용하여 제조된 혼합물을 성형몰드에 충진한 후, 혼합물의 초기 충진 부피를 기준으로 부피 변화율이 70%가 되도록 가압하여 펠렛 형상을 가지도록 실시예 1 내지 실시예 7의 규소계 성형체를 제조하였다.

[208] 이 때, 실시예 1 내지 실시예 7은 각각의 원료가 서로 상이한 입도분포를 가지는

것으로 하기 표 1에 정리하였다.

[209]

[210] (실험예 1) 성형성 평가

[211] 제조된 각각의 규소계 성형체의 성형성을 평가하였고, 그 결과를 하기 표 1에 정리하였다.

[212] 이 때, 성형성은 하기 조건을 기준으로 평가하였다.

[213] 성형성 평가: 펠렛 형상 유지율 우수: ○, 보통: △, 열위: X

[214] 추가적으로, 원료물질의 입도분포 특성이 규소계 성형체의 성형성에 미치는 영향을 평가하기 위해 하기 계산식 1에 기반한 입도 분포 특성을 하기 표 1에 정리하였다.

[215] (계산식 1)

[216] $$E=(A_{D50}+B_{D50})/(C_{D90}-C_{D10})$$

[217] 계산식 1에서 A_{D50}은 상대적으로 가장 큰 평균입경을 갖는 분말 A의 평균입경이고, B_{D50}은 상대적으로 가장 작은 평균입경을 갖는 분말 B의 평균입경이며, C_{D90}는 분말 A 및 분말 B를 포함하는 혼합분말 C에 있어서, 입경이 작은 측으로부터의 체적 누적이 90%에 해당하는 입경(D90)이며, C_{D10}는 혼합분말 C의 체적 누적이 10%에 해당하는 입경(D10)이다.

[218] [표1]

	규소	이산화규소	마그네슘실리케이트	혼합물		E	성형성
	D50(μm)	D50(μm)	D50(μm)	D10(μm)	D90(μm)		
실시예 1	15.2	0.02	40.1	4.12	91.2	0.46	○
실시예 2	15.2	14.8	40.1	4.43	101	0.57	○
실시예 3	15.2	14.8	23.4	3.48	28.2	1.55	○
실시예 4	9.8	14.8	40.1	5.7	92.1	0.58	○
실시예 5	24.3	14.8	40.1	12.9	92.3	0.69	○
실시예 6	15.2	14.8	14.6	11.7	18.8	4.20	△
실시예 7	24.3	22.8	23.4	18.1	27.3	5.12	X

[219] 표 1를 참조하면, 계산식 1의 결과 값인 E의 값이 5를 초과할 경우(실시예 7) 성형성이 떨어져 규소계 성형체가 제조되기 어려운 것을 알 수 있다. 또한, 입도 분포 편차가 적은 실시예 6의 경우는 펠렛 형상의 규소계 성형체가 일부 제조되나 여전히 다량의 분말이 혼합된 상태인 것이 확인되었다.

[220] 반면에, 실시예 1 내지 실시예 5의 경우는 분말이 실질적으로 포함되지 않은 펠렛 형상이 유지되어 성형성이 우수한 것을 확인하였다.

[221] 이와 같이 계산식 1에서 알 수 있듯이 상대적으로 가장 큰 평균입경 및 가장 작은 평균입경을 갖는 원료 분말의 평균입경의 합 $(A_{D50}+B_{D50})$대비 원료 분말이 혼합된 혼합 분말의 입도 분포 편차인 $(C_{D90}-C_{D10})$값이 클수록 규소계 성형체의 공극이 치밀해져 우수한 성형성을 갖는 것을 알 수 있다.

[222]

[223] (실시예 8 내지 실시예 12)

[224] 평균입경(D50)이 12 μm인 규소, 평균입경(D50)이 4 μm인 이산화규소 및 마그네슘계 소재인 마그네슘실리케이트(40 μm)를 분말 혼합기를 이용하여 혼합된 혼합물을 성형몰드에 충진하여 공극률이 각각 15 %(실시예 8), 29 %

(실시예 9), 38 %(실시예 10), 58 %(실시예 11) 및 64 %(실시예 12)를 갖도록 성형하여 규소계 성형체를 제조하였다.

[225] 여기서, 공극률은 혼합물을 성형몰드에 충진한 다음, 제1가압 및 제2가압을 통해 조절하였다. 구체적으로, 제1가압 단계는 혼합물의 초기 충진 부피를 기준으로 부피 변화율이 60%가 되도록 가압하여 1차 가압 성형과 함께 성형체 내 탈기하였고, 이어서 수행되는 제2가압을 통해 공극률을 제어하였다. 이 때, 제2가압은 혼합물의 초기 충진 부피를 기준으로 부피 변화율이 66 내지 90%의 범위 내가 되도록 하여 공극률을 제어하였다.

[226] 이후, 각각의 규소계 성형체를 진공 챔버 내 1,600 ℃의 규소 용탕 용기에 피더를 이용하여 1시간 동안 연속적으로 투입하여 고액 반응을 유도하였다.

[227] 고액 반응을 통해 생성된 생성물을 550 ℃의 포집판에서 응축시켜 마그네슘을 포함하는 규소산화물을 제조하였다.

[228]

[229] (실시예 13)

[230] 실시예 9와 동일하게 실시하되, 마그네슘 실리케이트를 포함한 전체 혼합물 원료 내의 실리콘 : 실리카의 혼합 몰비가 1 : 4가 되도록 한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 규소산화물을 제조하였다.

[231]

[232] (실시예 14)

[233] 실시예 9와 동일하게 실시하되, 마그네슘 실리케이트를 포함한 전체 혼합물 원료 내의 실리콘 : 실리카의 혼합 몰비가 1 : 0.25가 되도록 한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 규소산화물을 제조하였다.

[234]

[235] (실시예 15)

[236] 실시예 8과 동일하게 실시하되, 마그네슘 실리케이트 대신 실리콘계 소재인 나노실리카 분산액을 포함하는 혼합물을 성형몰드에 충진하여 공극률이 5 %를 갖도록 성형하여 규소계 성형체를 제조한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 규소산화물을 제조하였다.

[237]

[238] (비교예 1)

[239] 실시예 8과 동일하게 실시하되, 혼합물을 성형몰드에 충진하여 공극률이 3.5 %를 갖도록 성형하여 규소계 성형체를 제조한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 규소산화물을 제조하였다.

[240]

[241] (비교예 2)

[242] 실시예 8과 동일하게 실시하되, 혼합물을 성형몰드에 충진하여 공극률이 70 %를 갖도록 성형하여 규소계 성형체를 제조한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 규소산화물을 제조하였다.

[243]

[244] (비교예 3)

[245] 실시예 8과 동일하게 실시하되, 규소 용탕이 존재하지 않는 상태에서 투입하는 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 규소산화물을 제조하였다.

[246]

[247] 상이한 공극률을 나타내는 각각의 규소계 성형체의 특성 및 이를 이용한 규소산화물 제조 시 생산 속도를 하기 표 2에 정리하였다.

[248] [표2]

	규소계 성형체 특성						규소 용탕 적용 유/무	규소산화물 생산속도 ($Kg/min \cdot m^2$)
	공극률 (%)	첨가 소재	$Si:SiO_2$ 혼합몰비	성형 밀도 (g/cm^3)	진밀도 (g/cm^3)	강도 (N/mm^2)		
실시예8	15	Mg계	1 : 1	1.87	2.19	7.6	O	0.39
실시예9	29	Mg계	1 : 1	1.56	2.19	4.9	O	0.86
실시예10	38	Mg계	1 : 1	1.35	2.19	4.1	O	1.01
실시예11	58	Mg계	1 : 1	0.92	2.19	2.9	O	1.06
실시예12	64	Mg계	1 : 1	0.78	2.19	2.3	O	1.07
실시예13	29	Mg계	1 : 4	1.56	2.21	4.9	O	0.23
실시예14	29	Mg계	1 : 0.25	1.56	2.18	4.9	O	0.21
실시예15	5	Si계	1 : 1	2.08	2.17	-	O	0.15
비교예1	3.5	Mg계	1 : 1	1.94	-	-	O	-
비교예2	70	Mg계	1 : 1	-	-	-	O	-
비교예3	29	Mg계	1 : 1	1.56	2.19	4.9	X	0.05

[249] 이 때, 규소계 성형체의 진밀도는 밀도측정기(Micromeritics사 AccPyc II1340)를 통해 확인하였으며, 진밀도 측정원리는 다음과 같다. 진밀도는 일정한 용기 안에 들어있는 일정한 양의 기체 압력과 부피가 반비례한다는 보일의 법칙에 기초하여, 시료가 있는 공간에 헬륨가스를 주입하고 공간의 부피를 변화시킬 때

변화되는 압력을 측정한다. 이때, 이상기체 상태방정식(PV=nRT)을 적용하여 성형체의 기공 등의 빈 공간을 제외한 시료만의 부피로 밀도를 계산하여 진밀도를 측정한다. 진밀도의 측정은 표준 규격인 ASTM C 604를 준수하여 진행하였다. 이 때, 진밀도의 측정 조건은 상온에서 가스 속도 0.1 psi·g/min이며, 1회 측정 시 밀도측정기의 측정 용기(지름 1.8cm, 높이 4cm의 원통형 용기)를 절반 이상 채운 후 측정하며, 6회 이상 반복 측정한 수치의 평균값으로 계산하였다.

[250] 또한, 규소계 성형체의 성형밀도는 성형 직후 겉보기 밀도의 평균값으로, 원기둥 형태 성형체의 겉보기 밀도를 지름(D), 높이(H) 및 무게(G) 측정 후, 수식 $G \div \left\{ \left(\frac{D}{2} \right)^2 \times \pi \times H \right\}$ 를 통해 계산하였다. 이때, 성형밀도는 성형된 임의의 규소계 성형체 50개를 선정하여 겉보기 밀도를 확인하였으며, 각 밀도의 평균값으로 계산하였다.

[251] 또한, 규소계 성형체의 공극률은 규소계 성형체 내 빈공간을 제외한 순수 규소계 성형체만의 밀도인 진밀도와 규소계 성형체 내 기공을 포함한 겉보기 밀도의 평균 값인 성형밀도를 이용하여 공극의 비율인 진밀도(T_d)에 대한 진밀도와 성형밀도(S_d)의 차이(T_d - S_d)의 비에 대한 백분율((T_d - S_d) / T_d x 100)로 계산하였다.

[252] 또한, 규소계 성형체의 강도는 만능재료시험기(Shimadzu사 AG-Xplus 100kN)의 압축 시험을 통해 측정하였으며, 시간에 따라 압력을 가해 변위거리와 하중을 측정하였다. 이때, 강도 분석 시험기의 규격은 ISO 7500-1에 준수하며, 시편은 폴리머 복합 재료의 강도시험 규격인 ASTM D 3410의 시편 규격으로 제작되었다. 규소계 성형체에 금이 가거나 깨지는 소리 유무 혹은 그래프의 변곡점이 생기는 위치에 따라 규소계 성형체가 버티는 최대 하중을 확인하였으며, 이를 접촉 면적으로 나눠 강도를 확인하였다. 시편은 일정한 사각 단면을 갖도록 가공한 형태로 동일 조건 분석 시 최소 5개를 준비하여 시험하였다.

[253] 전술한 특성의 규소계 성형체 각각을 원료로 하여 제조되는 규소산화물의 생산 속도는 진공 챔버 내 규소 용탕 용기에 피더를 이용하여 규소계 성형체 1 kg을 주입한 후, 규소계 성형체가 완전히 제거되는데 걸리는 시간으로 구할 수 있으며, 하기 계산식 2를 통해 계산하였다.

[254]

[255] (계산식 2)

[256] $S / (A_L \times V)$

[257] 계산식 2에서 S는 규소계 성형체의 공급량이고, A_L은 규소 용탕의 면적이며, V는 규소계 성형체의 휘발 시간이다.

[258] 이 때, 규소 용탕이 구비된 용기의 면적은 2920 cm^2, 규소계 성형체 공급량은 1

kg으로 동일하게 고정하였으며, 휘발 시간을 측정하여 생산 속도를 계산하였다. 성형 원료가 완전히 기화하여 제거되는 기준은 육안으로 확인하였으며, ±5%의 측정오차가 있을 수 있다.

[259] 표 2를 참조하면, 실시예 8 내지 실시예 15의 경우 생산 속도 값이 0.1 kg/min·m^2 이상을 만족하는 것이 확인된 반면에 비교예 3의 경우는 실시예 9와 동일한 스펙의 규소계 성형체를 사용하였지만 규소 용탕이 아닌 고체 규소와 규소계 성형체가 반응하므로, 고상-고상 반응을 하여 0.05 kg/min·m^2의 낮은 속도로 규소산화물이 생산되는 것을 알 수 있다.

[260] 특히, 실시예 11 및 실시예 12에서 규소산화물의 생산 속도가 가장 우수한 것이 관찰되었는데 이로부터 액상의 규소와 고액 반응이 유도되는 규소계 성형체의 공극률 및 강도와 같은 특성이 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

[261] 도 4는 공극률별 규소계 성형체의 광학 이미지를 도시한 도면으로, 도 4를 참고하면, 규소계 혼합물을 공극률 5% 내지 65%를 갖도록 성형하여 규소계 성형체를 제조하였을 때, 규소계 성형체가 깨지지 않고 특성이 유지되어 규소산화물 제조에 사용할 수 있는 것을 확인할 수 있다.

[262] 비교예 1의 규소계 혼합물을 공극률 5% 미만(3.5 %)을 가지도록 성형하는 경우 성형체가 깨지며, 비교예 2의 공극률 70% 이상을 갖도록 성형하는 경우 성형체 형태 유지가 되지 않아 스펙을 측정할 수 없고, 성형체가 제조되지 않아 분말 형태이므로 원료 비산 문제가 발생할 수 있어 규소산화물 제조 시 사용이 불가한 것을 확인할 수 있다.

[263] 또한, 실시예 9와 비교예 3을 비교하였을 때 규소계 성형체의 특성을 동일하게 하여 규소산화물을 제조하는 경우, 규소계 성형체를 규소 용탕에 투입하였을 때 고체 규소와 규소계 성형체가 반응하는 것 보다 고액 반응에 의해 규소산화물의 생산 속도가 더 빠른 것을 확인할 수 있다.

[264] 도 5(a) 및 도 5(b)는 규소산화물 제조 시 용기 내 남아있는 각각 서로 상이한 규소 용탕의 잔량을 나타낸 사진으로, 도 5(a)는 규소 용탕이 적게 소진된 사진이고, 도 5(b)는 규소 용탕이 많이 소진된 사진이다.

[265] 도 5(a)를 참고하면, 규소 용탕이 적게 소진되었으므로, 실리카의 몰비를 더 높게 한 Si : SiO_2 혼합 몰비가 1 : 4인 실시예 13을 사용하여 규소산화물을 계속해서 제조할 수 있고, 이 때의 규소산화물 생산 속도는 0.23 kg/min·m^2으로 나타났다.

[266] 도 5(b)를 참고하면, 규소 용탕이 많이 소진되었으므로, 실리콘의 몰비를 더 높게 한 Si : SiO_2 혼합 몰비가 1 : 0.25인 실시예 14를 사용하여 규소산화물을 계속해서 제조할 수 있고, 이 때의 규소산화물 생산 속도는 0.21 kg/min·m^2로 나타났다.

[267] 추가적으로 실시예 9의 규소계 성형체를 각각의 온도별로 하소 공정을 진행한 이후 규소산화물을 제조하여 불순물 잔존율, 비표면적, 규소산화물의 생산속도, Si/O 원자비 및 음극재 적용 시 이차전지의 초기 효율 결과를 하기 표 3에

정리하였다.

[268] 이 때, 불순물 잔존율은 하소전 규소계 성형체의 초기 질량 대비 1300 ℃의 하소 온도에서 하소된 규소계 성형체의 질량 감소량을 기준으로 각각의 하소 온도 범위에서 하소된 규소계 성형체의 실제 질량 감소량의 비율로 계산하였고, 비표면적은 비표면적 측정장치(Micromeritics사 TriStar II3020)를 이용하여 확인하였다.

[269] [표3]

	하소 온도 (℃)	불순물 잔존율 (%)	비표면적 (m^2/g)	규소산화물 생산속도 ($Kg/min \cdot m^2$)	Si/O 원자비	이차전지 초기 효율 (%)
실시예 9	X	23	347	0.79	0.28	66
실시예 9-1	120	17	331	0.88	0.62	74
실시예 9-2	550	6	320	0.95	0.71	78
실시예 9-3	850	3	318	1.01	0.74	81
실시예 9-4	1100	1	205	0.84	0.80	78
실시예 9-5	1200	0.2	11	0.33	0.82	76

[270] 표 3을 참조하면, 하소 공정이 수행된 규소계 성형체를 원료로 하여 액상의 규소와 유도된 고액 반응을 통해 규소산화물 제조 시 규소계 성형체 내의 불순물이 효과적으로 제거되어 규소산화물의 생산 속도 및 제조된 규소산화물을 이차전지의 음극재로 이용 시 이차전지의 초기 효율이 향상되는 것을 알 수 있다.

[271] 그러나, 하소 온도가 1100 ℃이상일 경우 비표면적 감소로 인해 규소산화물 생산속도가 증가 추세에서 하향 추세로 변화되고, 특히, 하소 온도가 1200 ℃이상일 경우는 하소가 아닌 소결이 일어나 비표면적이 급격히 감소해 원료 휘발 속도도 감소하여 규소산화물 생산속도가 급격히 감소되는 것을 확인하였다.

[272] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[273] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

청구범위

[청구항 1] 규소를 포함하는 제1분말;
이산화규소를 포함하는 제2분말; 및
알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속 및 전이후금속으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 금속을 포함하는 제3분말을 포함하고,
상기 제1분말 내지 제3분말 중 적어도 2종 이상의 분말의 평균입경(D50)이 서로 상이하고, 상기 제1분말 내지 제3분말이 혼합된 혼합물을 가압 성형하여 형성되는 규소계 성형체.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 규소계 성형체는 하기 관계식 1을 만족하는 것인, 규소계 성형체.
(관계식 1)

$$(A_{D50}+B_{D50})/(C_{D90}-C_{D10})\leq 5$$

(관계식 1에서 A_{D50}은 분말의 평균입경이 상이한 2종 이상의 분말 중 상대적으로 가장 큰 평균입경을 갖는 분말 A의 평균입경이고, B_{D50}은 상대적으로 가장 작은 평균입경을 갖는 분말 B의 평균입경이며, C_{D90}는 분말 A 및 분말 B를 포함하는 혼합분말 C에 있어서, 입경이 작은 측으로부터의 체적 누적이 90%에 해당하는 입경(D90)이며, C_{D10}는 혼합분말 C의 체적 누적이 10%에 해당하는 입경(D10)이다)

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 규소계 성형체는 진밀도(T_d)에 대한 진밀도와 성형밀도(S_d)의 차이($T_d - S_d$)의 비에 대한 백분율로 정의되는 공극률이 5 내지 65%인 규소계 성형체.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 규소계 성형체에 포함되는 규소 : 이산화규소의 몰비는 1 : 0.25 내지 4인 규소계 성형체.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 제3분말은 상기 금속 및 규소를 포함하는 복합산화물의 분말인 규소계 성형체.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 규소계 성형체의 강도는 1.5 내지 6 N/mm^2인 규소계 성형체.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 규소계 성형체는 규소산화물 제조용인 규소계 성형체.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 규소계 성형체는 액상의 규소와 반응하는 규소산화물 제조용인 규소계 성형체.

[청구항 9] 규소계 성형체 키트(kit)에 있어서,

서로 상이한 규소 : 이산화규소의 몰비를 가지는 2 이상의 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 규소계 성형체를 포함하는 규소산화물 제조용 규소계 성형체 키트(kit).

[청구항 10] a) 규소 용탕에 규소계 성형체를 연속적으로 투입하여 고액 반응(solid-liquid reaction)을 유도하는 단계; 및

b) 상기 고액 반응에 의해 생성된 기상의 규소산화물을 응축시켜 석출하는 단계;를 포함하고,

상기 규소계 성형체는,

규소를 포함하는 제1분말;

이산화규소를 포함하는 제2분말; 및

알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속 및 전이후금속으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 금속을 포함하는 제3분말을 포함하되,

상기 제1분말 내지 제3분말 중 적어도 2종 이상의 분말의 평균입경(D50)이 서로 상이하고, 상기 제1분말 내지 제3분말이 혼합된 혼합물을 가압 성형하여 형성되는 것인 규소산화물의 연속 제조방법.

[청구항 11] 제10항에 있어서,

상기 규소계 성형체는 하기 조건 1을 만족하는 것인 규소산화물의 연속 제조방법.

조건 1: 하기 관계식 1을 만족하는 규소계 성형체

(관계식 1)

$$(A_{D50}+B_{D50})/(C_{D90}-C_{D10})\leq 5$$

(관계식 1에서 A_{D50}은 분말의 평균입경이 상이한 2종 이상의 분말 중 상대적으로 가장 큰 평균입경을 갖는 분말 A의 평균입경이고, B_{D50}은 상대적으로 가장 작은 평균입경을 갖는 분말 B의 평균입경이며, C_{D90}는 분말 A 및 분말 B를 포함하는 혼합분말 C에 있어서, 입경이 작은 측으로부터의 체적 누적이 90%에 해당하는 입경(D90)이며, C_{D10}는 혼합분말 C의 체적 누적이 10%에 해당하는 입경(D10)이다)

[청구항 12] 제11항에 있어서,

상기 규소계 성형체는 하기 조건 2 내지 조건 4 중에서 하나 이상을 더 만족하는 것인 규소산화물의 연속 제조방법.

조건 2: 진밀도(T_d)에 대한 진밀도와 성형밀도(S_d)의 차이(T_d - S_d)의 비에 대한 백분율로 정의되는 공극률이 5 내지 65%인 규소계 성형체

조건 3: 강도가 1.5 내지 6 N/mm^{2}인 규소계 성형체

조건 4: 규소 : 이산화규소의 몰비는 1 : 0.25 내지 4인 규소계 성형체

[청구항 13] 제10항에 있어서,

상기 a) 단계의 규소계 성형체는 120 내지 900 ℃에서 하소된 것인,

규소산화물의 연속 제조방법.

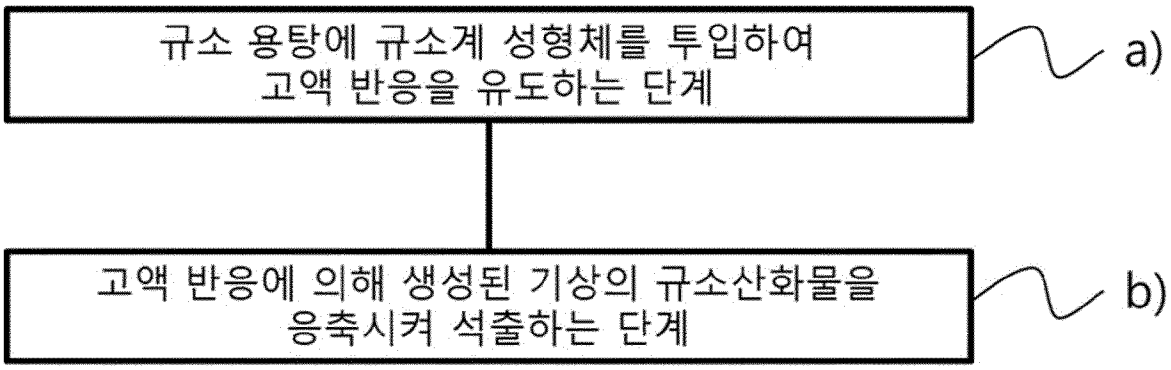
[청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 하소된 규소계 성형체의 불순물 잔존율은 20%이하인 규소산화물의 연속 제조방법.

[청구항 15] 제12항에 있어서,
상기 규소계 성형체는 규소 : 이산화규소의 몰비가 서로 상이한 2 이상의 규소계 성형체를 포함하는 규소계 성형체 키트(kit)인 규소산화물의 연속 제조방법.

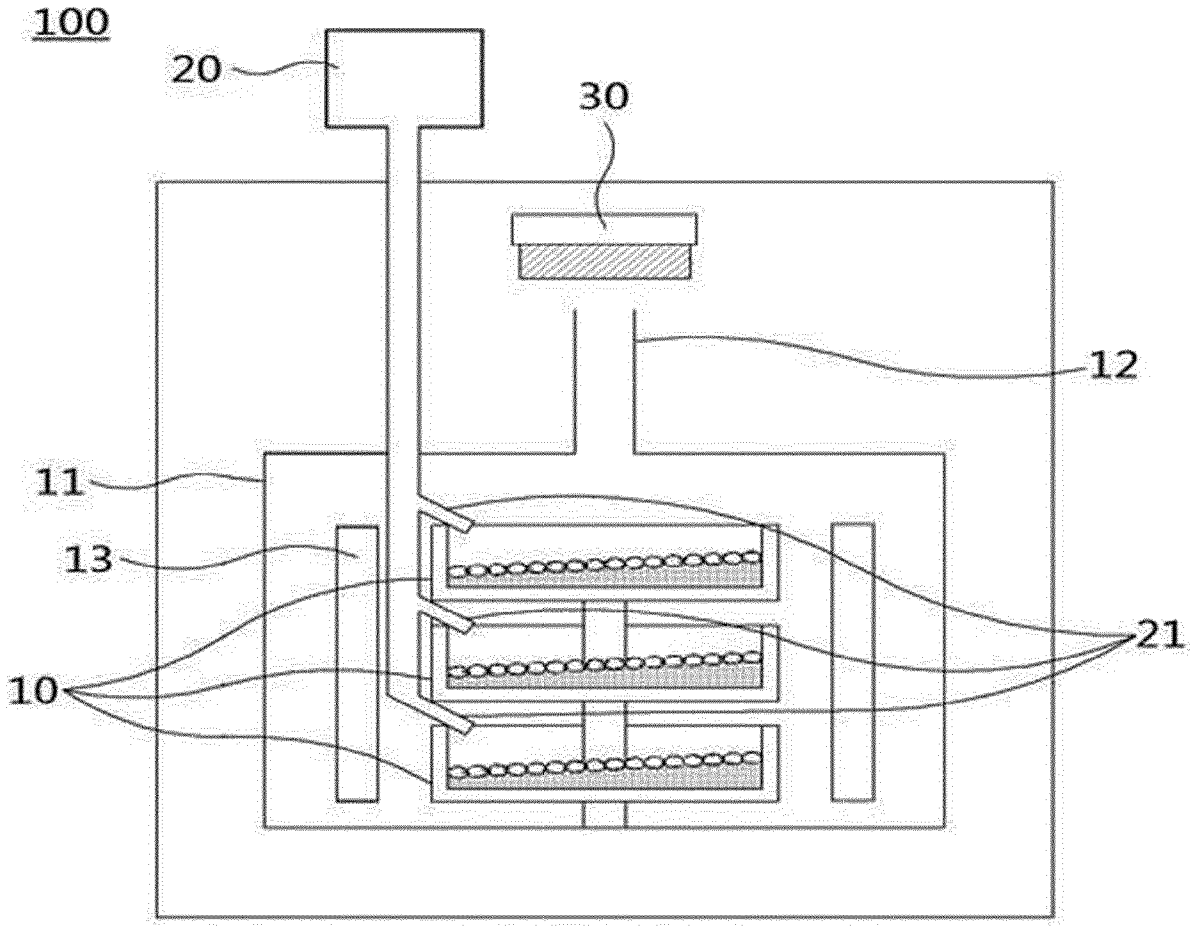
[청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 a) 단계에서 상기 규소계 성형체 키트(kit)에 포함된 각각의 규소계 성형체는 독립적으로 상기 규소 용탕에 투입되되,
상기 규소 용탕에 최초 투입되는 규소계 성형체가 규소 : 이산화규소의 몰비가 실질적으로 1 : 1을 만족하는 규소계 성형체이고,
상기 최초 투입 이후, 상기 규소계 성형체 키트(kit)에 포함된 각각의 규소계 성형체를 선택적으로 추가 투입하여 상기 유도되는 고액 반응의 반응 속도 저하를 억제하는 규소산화물의 연속 제조방법.

[청구항 17] 제10항에 있어서,
상기 규소 용탕의 온도는 1400 내지 1800 ℃인 규소산화물의 연속 제조방법.

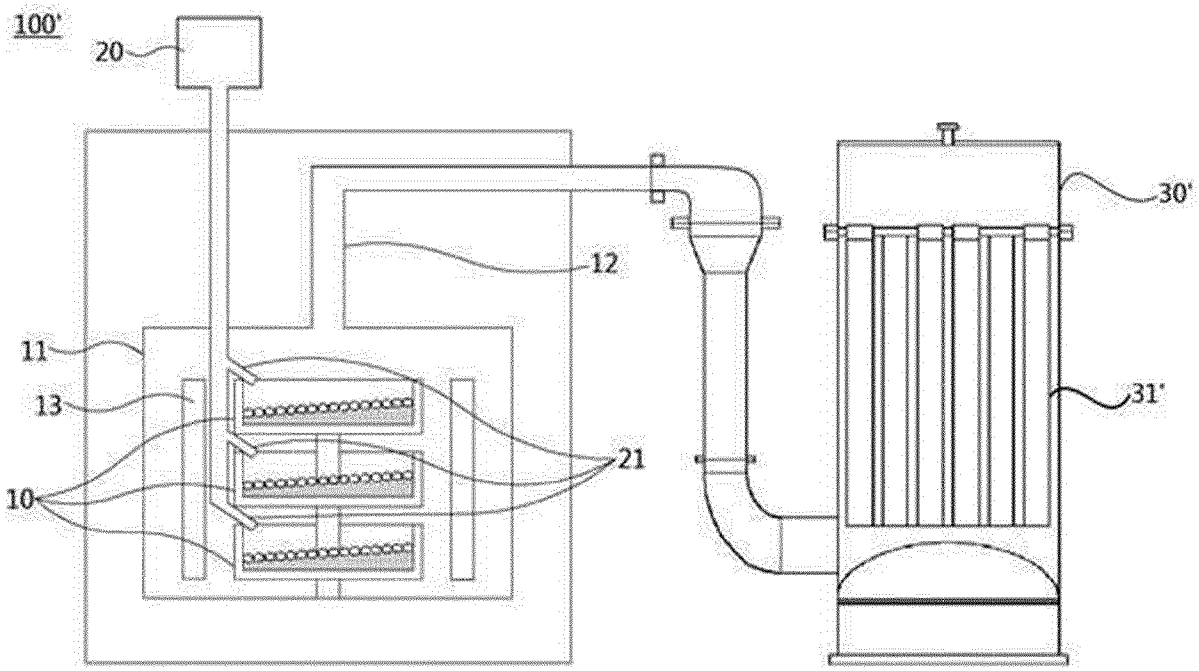
[도1]


규소 용탕에 규소계 성형체를 투입하여
고액 반응을 유도하는 단계
a)
고액 반응에 의해 생성된 기상의 규소산화물을
응축시켜 석출하는 단계
b)

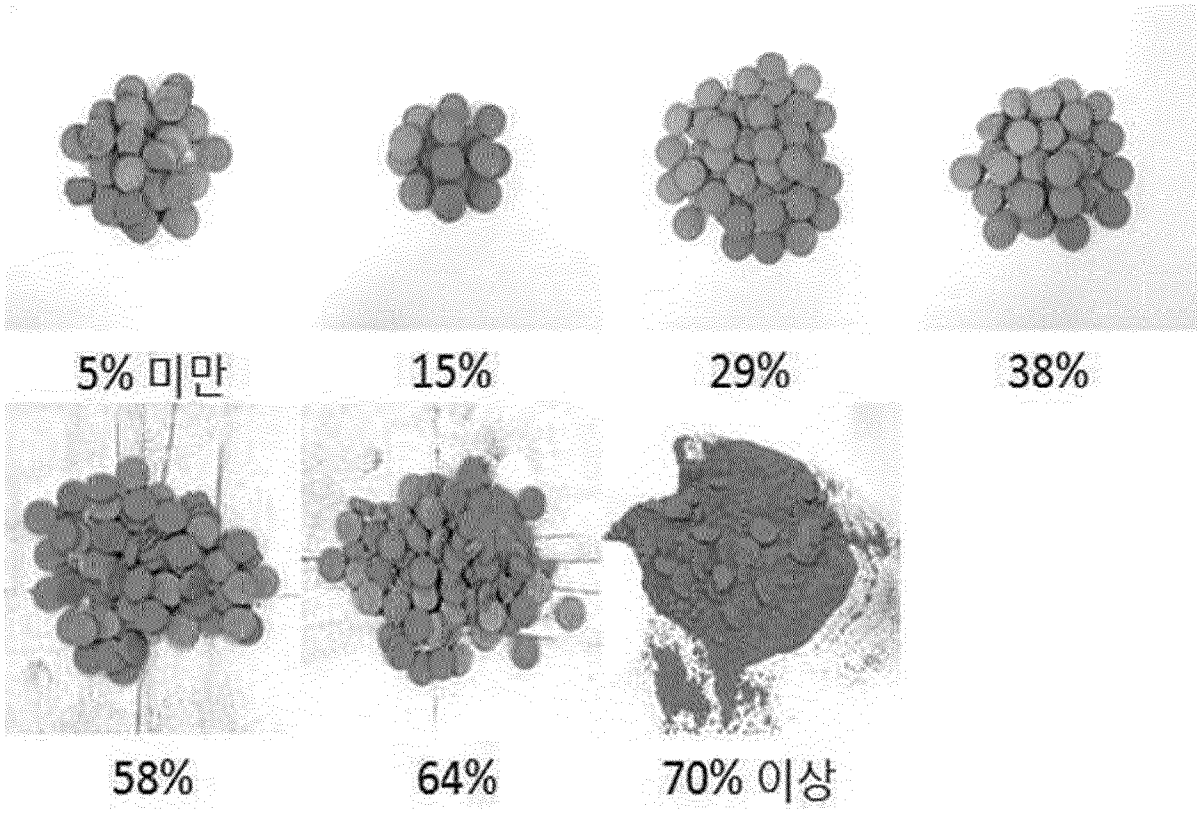
[도2]


100
20
30
12
11
13
21
10

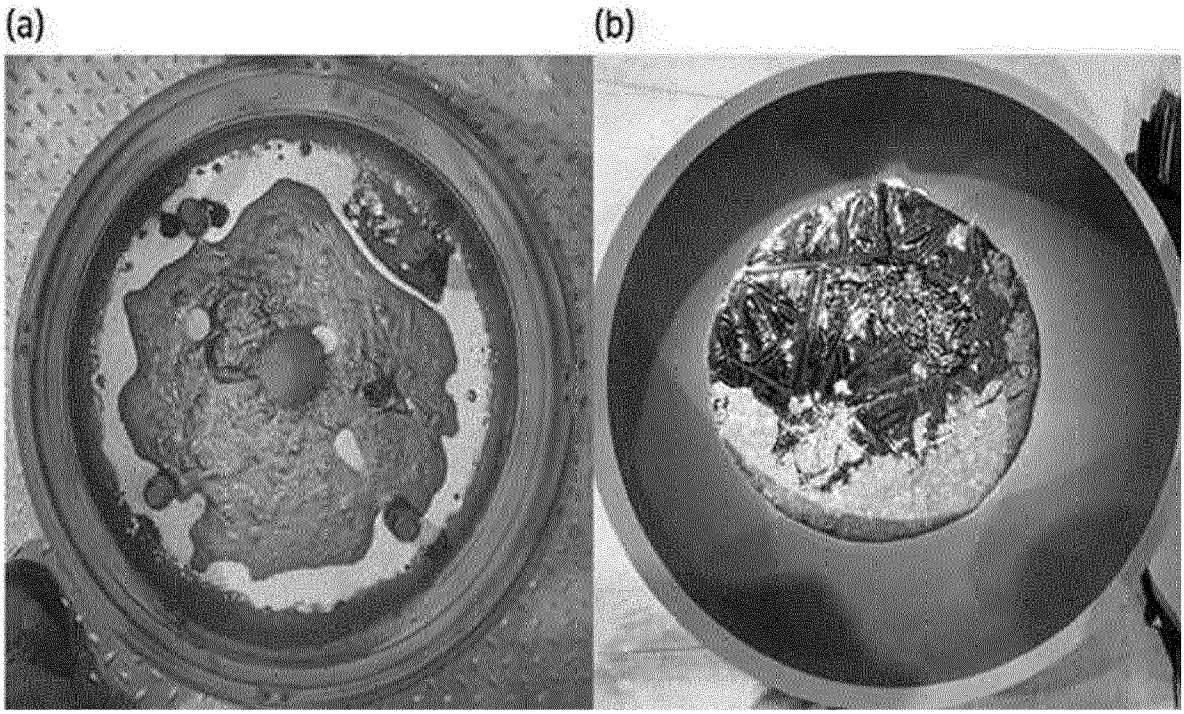
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/013794

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 33/113(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 33/113(2006.01); B01J 19/26(2006.01); C01B 33/027(2006.01); C04B 35/14(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/48(2010.01); H01M 4/58(2010.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 규소 (silicon), 규소 산화물 (silicon oxide), 금속 (metal)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0118870 A (DAE JOO ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 08 October 2014 (2014-10-08) See claims 1 and 3; and paragraphs [0012]-[0013], [0022]-[0023] and [0034].	1,3-9
Y		10,13-14,17
A		2,11-12,15-16
Y	KR 10-2299178 B1 (TERA TECHNOS CO., LTD.) 07 September 2021 (2021-09-07) See claim 8.	10,13-14,17
A	KR 10-2019-0065182 A (DAE JOO ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 11 June 2019 (2019-06-11) See paragraphs [0079] and [0119].	1-17
A	KR 10-1318185 B1 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 15 October 2013 (2013-10-15) See entire document.	1-17

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 December 2022	**26 December 2022**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-192327 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 09 July 2003 (2003-07-09) See entire document.	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2022/013794

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2014-0118870 A	08 October 2014	None	
KR 10-2299178 B1	07 September 2021	EP 3922601 A1	15 December 2021
		US 2021-0135222 A1	06 May 2021
		US 2022-0085372 A9	17 March 2022
		US 2022-0259052 A1	18 August 2022
		WO 2021-210739 A1	21 October 2021
KR 10-2019-0065182 A	11 June 2019	CN 111418095 A	14 July 2020
		EP 3719881 A1	07 October 2020
		JP 2021-504918 A	15 February 2021
		US 2021-0184204 A1	17 June 2021
		WO 2019-108050 A1	06 June 2019
KR 10-1318185 B1	15 October 2013	US 2016-0002055 A1	07 January 2016
		US 9975782 B2	22 May 2018
		WO 2014-126272 A1	21 August 2014
JP 2003-192327 A	09 July 2003	JP 3852579 B2	29 November 2006

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2022/013794

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 33/113(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 33/113(2006.01); B01J 19/26(2006.01); C01B 33/027(2006.01); C04B 35/14(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/48(2010.01); H01M 4/58(2010.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 규소 (silicon), 규소 산화물 (silicon oxide), 금속 (metal)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0118870 A (대주전자재료 주식회사) 2014.10.08 청구항 1, 3; 단락 [0012]-[0013], [0022]-[0023], [0034]	1,3-9
Y		10,13-14,17
A		2,11-12,15-16
Y	KR 10-2299178 B1 (주식회사 테라테크노스) 2021.09.07 청구항 8	10,13-14,17
A	KR 10-2019-0065182 A (대주전자재료 주식회사) 2019.06.11 단락 [0079], [0119]	1-17
A	KR 10-1318185 B1 (한국에너지기술연구원) 2013.10.15 전문	1-17
A	JP 2003-192327 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 2003.07.09 전문	1-17

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2022년12월23일(23.12.2022)	**2022년12월26일(26.12.2022)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**허주형**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2022/013794

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0118870 A	2014/10/08	없음	
KR 10-2299178 B1	2021/09/07	EP 3922601 A1	2021/12/15
		US 2021-0135222 A1	2021/05/06
		US 2022-0085372 A9	2022/03/17
		US 2022-0259052 A1	2022/08/18
		WO 2021-210739 A1	2021/10/21
KR 10-2019-0065182 A	2019/06/11	CN 111418095 A	2020/07/14
		EP 3719881 A1	2020/10/07
		JP 2021-504918 A	2021/02/15
		US 2021-0184204 A1	2021/06/17
		WO 2019-108050 A1	2019/06/06
KR 10-1318185 B1	2013/10/15	US 2016-0002055 A1	2016/01/07
		US 9975782 B2	2018/05/22
		WO 2014-126272 A1	2014/08/21
JP 2003-192327 A	2003/07/09	JP 3852579 B2	2006/11/29