

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 2월 28일 (28.02.2019) **WIPO | PCT**



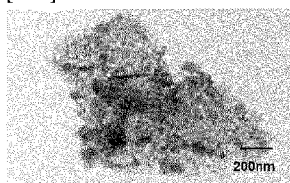
(10) 국제공개번호
WO 2019/039856 A1

- (51) 국제특허분류:
C01B 33/021 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
C01B 32/05 (2017.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/009648
- (22) 국제출원일: 2018년 8월 22일 (22.08.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2017-0107905 2017년 8월 25일 (25.08.2017) KR
- (71) 출원인: 동아대학교 산학협력단 (DONG-A UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION FOR INDUSTRY-ACADEMY COOPERATION) [KR/KR]; 49315 부산시 사하구 낙동대로550번길 37, 동아대학교, Busan (KR).
- (72) 발명자: 이정규 (LEE, Jung Kyoo); 47863 부산시 동래구 사직로 80, 125동 302호, Busan (KR). 김나현 (KIM, Nahyeon); 50348 경상남도 창원군 영산면 사라1길 20-15, Gyeongsangnam-do (KR). 박혜정 (PARK, Hye-jeong); 49414 부산시 사하구 하신중앙로 302-1, Busan (KR). 윤나은 (YOON, Naeun); 49309 부산시 사하구 낙동대로505, 509호, Busan (KR).
- (74) 대리인: 김태선 (KIM, Tae Sun); 06748 서울시 서초구 강남대로 148 4층, Seoul (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, 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

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POROUS SILICON-CARBON COMPLEX, SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE COMPRISING POROUS SILICON-CARBON COMPLEX PRODUCED BY PRODUCTION METHOD, AND SECONDARY BATTERY COMPRISING SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE

(54) 발명의 명칭: 다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조방법, 상기 제조방법에 의해 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 포함하는 이차전지 음극 및 상기 이차전지 음극을 포함하는 이차전지

[도8]



(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a porous silicon-carbon complex, a secondary battery negative electrode material produced by the production method, and a secondary battery comprising the secondary battery negative electrode material. The method for producing a porous silicon-carbon complex according to an embodiment of the present invention comprises: a step of mixing a silicon precursor with a heat dispersant and subjecting the mixture to first heat treatment, thereby producing a first mixture; a step of mixing the first mixture with a metal reducing agent, thereby producing a second mixture; a step of putting the second mixture into a reaction chamber and subjecting same to second heat treatment, thereby reducing the silicon precursor and producing a reaction product; a step of washing the reaction product and collecting porous silicon particles; a step of mixing the porous silicon particles with a carbon precursor, thereby producing a third mixture; and a step of subjecting the third mixture to third heat treatment, thereby coating the porous silicon particles with carbon.

(57) 요약서: 본 발명은 다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조방법, 상기 제조방법에 의해 제조된 이차전지 음극 재료 및 상기 이차전지 음극 재료를 포함하는 이차전지에 관한 것으로, 본 발명의 실시 예를 따르는 다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조방법은, 실리콘 전구체를 열분산제와 혼합하고 제1 열처리하여 제1 혼합물을 제조하는 단계, 상기 제1 혼합물과 금속 환원제를 혼합하여 제2 혼합물을 제조하는 단계, 상기 제2 혼합물을 반응 챔버에 수용하고 제2 열처리하여 실리콘 전구체를 환원 반응하여 반응물을 제조하는 단계, 상기 반응물을 세척하여 다공성 실리콘 입자를 회수하는 단계, 상기 다공성 실리콘 입자에 탄소 전구체를 혼합하여 제3 혼합물을 제조하는 단계 및 상기 제3 혼합물을 제3 열처리하여 다공성 실리콘 입자에 탄소를 코팅하는 단계를 포함한다.

(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: 다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조방법, 상기 제조방법에 의해 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 포함하는 이차전지 음극 및 상기 이차전지 음극을 포함하는 이차전지 기술분야

- [1] 본 발명은 다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조방법, 상기 제조방법에 의해 제조된 이차전지 음극 재료 및 상기 이차전지 음극 재료를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 다양한 리튬기반 이차전지는 소형기기의 전력원뿐 아니라 미래의 전기자동차, 스마트그리드 등 대용량 에너지 저장장치의 전력원으로서 그 중요성이 커지고 있다. 이에 따라 기존 제품보다 에너지 밀도와 출력밀도 및 안정성이 증가된 전극소재의 개발이 요구되고 있다.
- [3] 리튬기반 이차전지의 성능 향상은 양극 및 음극 소재, 분리막, 전해질 등의 크게 4가지 핵심소재에 기반하여 이루어지고 있다. 이에 현재 사용되고 있는 리튬 이차전지의 음극재로서 흑연(graphite)은 값이 싸고, 낮은 작동 전압 및 우수한 수명 안정성을 가지는 장점이 있지만, 약 372 mAh/g 정도의 낮은 이론용량을 가지며 리튬이온의 저장 (충전) 속도가 느려 율특성이 저조하여 고성능 이차전지의 음극재료의 응용에 한계가 있다. 이에, 흑연을 대체할 수 있는 음극재로서 리튬과 전기화학적으로 합금을 형성하는 Si, Sn, Ge, Pb, As 및 Bi 등의 IV, V족의 금속 군에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중에서도 실리콘은 지구상에서 매우 풍부한 자원으로, 비교적 낮은 작동 전압 ($\sim 0.4 \text{ V vs Li/Li}^+$) 및 높은 이론 용량 ($\sim 3579 \text{ mAh/g}$)을 지니고 있기 때문에 현재 많은 연구가 진행되고 있는 소재 중 하나이다. 그러나 실리콘은 낮은 전기전도성을 가질 뿐만 아니라 반복되는 충·방전동안 입자 하나당 최대 약 4개의 리튬이온과 반응하게 되면서 약 280%에 가까운 큰 부피팽창 및 입자의 균열을 일으킨다. 이 과정에서 새롭게 생성된 실리콘 표면과 전해액과의 반응은 새로운 고체-전해질-경계층(solid electrolyte interface, SEI)을 지속적으로 생성시켜 높은 초기 비가역 용량뿐만 아니라 높은 저항 및 급격한 용량 감소까지 초래하게 되어 수명이 짧은 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명은 고수율 및 고순도로 대량 제조가 가능한 다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [5] 또한, 상기 제조방법에 의해 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 이차전지용

음극 재료로 사용함으로써, 상기 음극재료를 포함하는 이차전지 음극 및 이차전지를 제공함을 목적으로 한다.

- [6] 또한, 본 발명의 실시 예를 따르는 이차전지는 충전 및 방전 특성이 우수하고, 충전 및 방전에 따른 부피변화를 흡수할 수 있다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 실시 예를 따르는 다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조방법은,
 [8] (i) 하기 화학식 1로 표시되는 실리콘 전구체를 열분산제와 혼합하고 제1열처리하여 제1혼합물을 제조하는 단계;
 [9] [화학식1]
 [10] $M_{2n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$
 [11] (ii) 상기 제1혼합물과 금속 환원제를 혼합하여 제2혼합물을 제조하는 단계; (iii) 상기 제2혼합물을 반응 챔버에 수용하고 제2열처리하여 실리콘 전구체를 환원 반응하여 반응물을 제조하는 단계; (iv) 상기 반응물을 세척하여 다공성 실리콘 입자를 회수하는 단계; (v) 상기 다공성 실리콘 입자에 탄소 전구체를 혼합하여 제3혼합물을 제조하는 단계; 및 (vi) 상기 제3혼합물을 제3열처리하여 다공성 실리콘 입자에 탄소를 코팅하는 단계;를 포함한다.
 [12] 본 발명의 실시 예를 따르는 다공성 실리콘-탄소 복합체는 앞서 설명한 제조방법에 의해 제조된 것이다.
 [13] 본 발명의 실시 예를 따르는 이차전지 음극은 앞서 설명한 다공성 실리콘-탄소 복합체를 포함한다.
 [14] 본 발명의 실시 예를 따르는 이차전지는 앞서 설명한 이차전지 음극을 포함한다.
 [15] 본 발명의 실시 예를 따르는 전자기기는 앞서 설명한 이차전지를 전력공급원으로 포함한다.

발명의 효과

- [16] 본 발명의 실시 예를 따르는 다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조방법은 고수율 및 고순도로 대량 제조가 가능하다.
 [17] 또한, 상기 제조방법에 의해 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 이차전지용 음극 재료로 사용함으로써, 상기 음극재료를 포함하는 이차전지 음극 및 이차전지를 제공할 수 있다.
 [18] 또한, 본 발명의 실시 예를 따르는 이차전지는 충전 및 방전 특성이 우수하고, 충전 및 방전에 따른 부피변화를 흡수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [19] 도 1은 본 발명의 실시 예를 따르는 다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조 방법을 도시한 것이다.
 [20] 도 2는 본 발명의 실시 예에 따라 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 포함하는 이차전지에서, 충전 및 방전 시 실리콘 입자입자의 변화를 도시한

것이다.

- [21] 도 3은 제올라이트 Y의 SEM 사진이다.
- [22] 도 4는 실시 예2의 다공성 실리콘-탄소 복합체에 포함된 실리콘 입자의 TEM 사진이다.
- [23] 도 5는 실시 예2의 다공성 실리콘-탄소 복합체의 TEM 사진이다.
- [24] 도 6은 도 5의 사각형 영역의 Si 원소의 매핑(mapping) 사진이다.
- [25] 도 7은 도 5의 사각형 영역의 C 원소의 매핑(mapping) 사진이다.
- [26] 도 8은 실시 예7의 다공성 실리콘-탄소 복합체에 포함된 실리콘 입자의 TEM 사진이다.
- [27] 도 9는 실시 예8의 다공성 실리콘-탄소 복합체에 포함된 실리콘 입자의 TEM 사진이다.
- [28] 도 10은 비교 예1의 다공성 실리콘-탄소 복합체에 포함된 실리콘 입자의 TEM 사진이다.
- [29] 도 11은 실시 예1, 7 및 8의 제조 방법 중 염산(HCl) 수용액으로 세척 후 다공성 실리콘의 X-선 회절(XRD) 분석 결과를 도시한 것이다.
- [30] 도 12는 실시 예1, 7 및 8의 제조 방법 중 염산(HCl) 수용액으로 세척 후 불산(HF)로 세척 후 다공성 실리콘의 X-선 회절(XRD) 분석 결과를 도시한 것이다.
- [31] 도 13은 비교 예1의 제조 방법 중 염산(HCl) 수용액으로 세척 후 다공성 실리콘의 X-선 회절(XRD) 분석 결과를 도시한 것이다.
- [32] 도 14는 비교 예1의 제조 방법 중 염산(HCl) 수용액으로 세척 후 불산(HF)로 세척 후 다공성 실리콘의 X-선 회절(XRD) 분석 결과를 도시한 것이다.
- [33] 도 15는 실시 예1, 7, 8 및 비교 예1에 의하여 제조된 다공성 복합체의 질소 흡/탈착 등온곡선을 도시한 것이다.
- [34] 도 16은 실시 예1, 7, 8 및 비교 예1에 의하여 제조된 다공성 복합체의 기공크기 분포도를 도시한 것이다.
- [35] 도 17은 실시 예1 내지 4에 의해 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 음극 재료로 사용한 음극을 포함하는 리튬 이차전지(리튬 금속을 표준 전극으로 제작한 반쪽전지(half cell))의 충/방전 사이클 성능을 나타내는 그래프이다.
- [36] 도 18은 실시 예5 및 6에 의해 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 음극 재료로 사용한 음극을 포함하는 리튬 이차전지(리튬 금속을 표준 전극으로 제작한 반쪽전지(half cell))의 충/방전 사이클 성능을 나타내는 그래프이다.
- [37] 도 19는 실시 예7 및 8에 의해 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 음극 재료로 사용한 음극을 포함하는 리튬 이차전지(리튬 금속을 표준 전극으로 제작한 반쪽전지(half cell))의 충/방전 사이클 성능을 나타내는 그래프이다.
- [38] 도 20은 비교 예1 내지 4에 의해 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 음극 재료로 사용한 음극을 포함하는 리튬 이차전지(리튬 금속을 표준 전극으로 제작한 반쪽전지(half cell))의 충/방전 사이클 성능을 나타내는 그래프이다.

- [39] 도 21은 실시 예5 및 6에 의해 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 음극 재료로 사용한 음극을 포함하는 리튬 이차전지(리튬 금속을 표준 전극으로 제작한 반쪽전지(half cell))의 충/방전 율 특성을 나타내는 그래프이다.
- [40] 도 22는 실시 예3에 의해 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 음극 재료로 사용한 음극 및 NCM622(LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂)을 양극 재료로 사용한 양극을 포함하는 리튬 이차전지(완전지, full cell)의 충/방전 사이클 성능을 나타내는 그래프이다.
- [41] 도 23은 본 발명의 실시 예에 따라 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 음극 재료로 사용한 음극 및 NCM622을 양극 재료로 사용한 양극을 포함하는 리튬 이차전지와, 흑연(graphite)을 음극 재료로 사용한 음극 및 NCM622을 양극 재료로 사용한 양극을 포함하는 리튬 이차전지(완전지, full cell)의 중량 및 부피 에너지 밀도를 도시한 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [42] 도 1은 본 발명의 실시 예를 따르는 다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조 방법을 도시한 것이다.
- [43] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시 예를 따르는 다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조방법은,
- [44] (i) 하기 화학식 1로 표시되는 실리콘 전구체를 열분산제와 혼합하고 제1열처리하여 제1혼합물을 제조하는 단계;
- [45] [화학식1]
- [46] $M_{2n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$
- [47] (ii) 상기 제1혼합물과 금속 환원제를 혼합하여 제2혼합물을 제조하는 단계; (iii) 상기 제2혼합물을 반응 챔버에 수용하고 제2열처리하여 실리콘 전구체를 환원 반응하여 반응물을 제조하는 단계; (iv) 상기 반응물을 세척하여 다공성 실리콘 입자를 회수하는 단계; (v) 상기 다공성 실리콘 입자에 탄소 전구체를 혼합하여 제3혼합물을 제조하는 단계; 및 (vi) 상기 제3혼합물을 제3열처리하여 다공성 실리콘 입자에 탄소를 코팅하는 단계;를 포함한다.
- [48]
- [49] 상기 실리콘 전구체를 열분산제와 혼합하고 제1열처리하여 제1혼합물을 제조하는 단계에서, 화학식1에서 M은 다공성 실리콘 전구체인 제올라이트에 포함된 산화수 n = 1 또는 2인 양이온을 나타내며, M이 NH₄Cl 수용액으로 이온교환되면 NH₄-type으로, 그리고 NH₄-type이 공기중에서 소성을 거치면 H-type 제올라이트로 변형될 수 있다. 구체적으로, M은 Na, Li, K, Ca 및 Mg 중 어느 하나일 수 있다. x는 다공성 실리콘 전구체, 예를 들면 제올라이트의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비를 나타내며, x는 이론적으로 2 내지 무한대(Al 함량이 0인 경우)의 값을 가질 수 있으나, x는 5 이상인 것이 보다 바람직하다. y는 다공성 실리콘 전구체, 예를 들면 제올라이트에 포함된 물의 물수를 나타내는 것으로,

제올라이트에 물이 가역적으로 흡/탈착하므로 보관시의 습도 등에 따라 변하므로 특별히 제한되지 않는다.

[50]

[51] 상기 화학식 1로 표시되는 실리콘 전구체는, 제올라이트 X, Y, A, Beta, ZSM-5 및 Mordenite 구조의 결정형 알루미노실리케이트 중 적어도 어느 하나일 수 있다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 실리콘 전구체는, 알칼리금속계열 (알칼리금속은 Na, Li, K, Ca 및 Mg 중 어느 하나), NH_4 계열 및 H 계열 중 적어도 어느 하나일 수 있다. 상기 제올라이트 입자의 평균 입경은 20 nm 내지 10 μm 일 수 있다.

[52] 상기 열분산제는 상기 제올라이트와 금속 환원제의 한 예로써 마그네슘 분말을 반응시키는 과정 중 수반되는 큰 발열반응을 제거해주는 기능을 수행할 수 있다. 이와 같이 열분산제를 사용함으로써 열처리시 실리콘 1차 입자의 응집을 막을 수 있다. 상기 열분산제는 염화나트륨(NaCl), 염화칼륨(KCl), 염화칼슘(CaCl_2) 및 염화마그네슘(MgCl_2) 중 적어도 어느 하나일 수 있다. 이 때, 상기 열분산제는 상기 실리콘 전구체 100 중량부에 대하여 100 내지 1200 중량부, 바람직하게는 1000 중량부의 비율로 첨가될 수 있다.

[53] 상기 실리콘 전구체를 열분산제와 혼합하는 방법은 건식 혼합 방식 또는 습식 혼합 방식으로 수행될 수 있다.

[54] 상기 제1열처리 단계는 실리콘 전구체 기공 내부의 수분 및 히드록실기(-OH)를 제거해주는 것을 목적으로 할 수 있으며, 구체적으로 수분이 없는 가스 분위기의 550 °C 내지 800 °C 범위의 온도, 바람직하게는 700 °C에서 4시간 내지 7 시간, 바람직하게는 5 시간 동안 수행될 수 있다.

[55]

[56] 상기 제1혼합물과 금속 환원제를 혼합하여 제2혼합물을 제조하는 단계에서, 상기 금속 환원제는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속일 수 있으며, 그 혼합물일 수 있다. 바람직하게 상기 금속 환원제는 나트륨(Na), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 및 알루미늄(Al) 중 적어도 어느 하나일 수 있다.

[57] 이 때, 상기 금속 환원제는 실리콘 전구체 100 중량부에 대하여 50 내지 200 중량부, 바람직하게는 80 중량부의 비율로 혼합될 수 있다.

[58]

[59] 상기 제2혼합물을 반응 챔버에 수용하고 제2열처리하여 실리콘 전구체를 환원 반응하여 반응물을 제조하는 단계에서, 상기 제2열처리 단계는 환원성 분위기, 일 예로 산소가 없는 반응 챔버에서 300 °C 내지 1000 °C의 온도범위, 바람직하게는 650 내지 750 °C 및 1시간 내지 24 시간 범위, 바람직하게는 5 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 열처리 분위기는 아르곤 기체 또는 아르곤/수소 혼합 기체를 포함한 불활성 가스 등 산소가 없는 분위기일 수 있다. 상기 제2열처리 온도는 금속 환원제의 용융 온도를 고려하여 300 °C 내지 1000 °C, 바람직하게는 650 내지 750 °C로 설정할 수 있다. 상기 제2열처리 온도가 300 °C 미만이면

실리콘 전구체의 환원을 및 최종 다공성 실리콘의 수율이 낮을 수 있으며, 제2열처리 온도가 1000 °C 이상이면 입자들의 소결 현상이 일어나 실리콘 일차 입자의 크기가 커지고 기공이 충분히 형성되지 않는 문제점이 있다.

[60] 상기 제2열처리는 반응 챔버 내부의 압력이 10^{-3} bar 내지 5 bar 압력범위에서 수행될 수 있다. 이를 통해 상기 제올라이트 등의 실리콘 전구체는 마그네슘 등의 금속 환원제와 혼합된 상태로 용융되면서 용융 상태의 마그네슘 등의 금속 액체 또는 증기에 의해 환원될 수 있다.

[61] 상기 금속 환원제를 사용하는 상기 혼합물의 환원반응은 알루미늄 도가니 및 불활성 기체 흐름 하에서 수행되는 반응일 수도 있으나, 보다 바람직하게는 산소가 없는 분위기의 밀폐된 반응기내에서 수행되는 것일 수 있다.

[62] 본 단계는, 상기 실리콘 전구체는 그의 일부 또는 전부가 다공성 실리콘으로 환원될 수 있으며, 상기 금속 환원제(예: 마그네슘) 분말의 일부 또는 전부가 금속 산화물(예: 산화마그네슘(MgO))로 산화되는 단계를 포함할 수 있다.

[63]

[64] 상기 제2열처리하여 실리콘 전구체를 환원 반응하여 반응물을 제조하는 단계에 앞서, 상기 제1혼합물과 금속 환원제를 혼합하여 제2혼합물을 진공 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 본 진공 건조하는 단계를 포함함으로써 제2혼합물의 수분을 제거할 수 있다. 본 진공 건조단계는 제2혼합물을 80 °C 내지 200 °C, 바람직하게는 150 °C에서 1 내지 5 시간, 바람직하게는 2 시간 동안 가열하여 수행할 수 있다.

[65]

[66] 상기 반응물을 세척하여 다공성 실리콘 입자를 회수하는 단계는, 상기 반응물을 증류수 및 묽은 산 용액으로 세척함으로써 수행될 수 있다. 상기 제2열처리로 수득된 반응물은 다공성 실리콘 및 산화 마그네슘 외에도 환원되지 못한 잔존 실리카 및 마그네슘 분말, 또는 마그네슘 실리사이드(Mg_2Si)와 같은 부산물을 포함할 수 있다. 본 단계를 거침으로써 이러한 부산물을 제거할 수 있다. 상기 산 용액은 염산(HCl), 아세트산(CH_3COOH), 불산(HF) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 산 처리 시간은 5시간 정도가 바람직하나 경우에 따라서 1시간 내지 10시간 범위일 수 있다.

[67] 일 실시 예에서, 상기 반응물을 세척하여 다공성 실리콘 입자를 회수하는 단계는, (iv-1) 증류수로 세척하여 열분산제를 제거하는 단계; (iv-2) 염산(HCl) 수용액으로 세척하여 실리콘 이외의 부산물을 제거하는 단계; 및 (iv-3) 불산(HF) 수용액으로 실리카 잔유물을 식각하여 제거하는 단계;를 포함할 수 있다.

[68] 상기 다공성 실리콘 입자를 회수하는 단계에서 세척을 통해 회수된 다공성 실리콘 입자는, BET 측정법에 따른 비표면적이 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 이상 내지 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 이하이고, BET 측정에 따른 총 기공부피가 $0.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $1.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 이고, 상기 다공성 실리콘 입자를 구성하는 개별 실리콘 일차 입자의 평균 입경이 5 내지 50 nm 일 수 있다.

[69]

[70] 상기 다공성 실리콘 입자에 탄소 전구체를 혼합하여 제3혼합물을 제조하는 단계 및 상기 제3혼합물을 제3열처리하여 다공성 실리콘 입자에 탄소를 코팅하는 단계에서, 상기 탄소 전구체는 피치(pitch), 수크로오즈(sucrose), 글루코스(glucose), 레조시놀-포름알데히드(resorcinol-formaldehyde), 페놀-포름알데히드(phenol-formaldehyde), 페놀 수지(phenolic resin), 폴리도파민(polydopamine), 흑연, 카본블랙, 탄소나노튜브, 및 그래핀 중 적어도 어느 하나일 수 있다.

[71] 상기 다공성 실리콘 입자에 탄소를 코팅하는 단계는, 불활성 가스 분위기 또는 불활성 가스 및 수소 혼합가스 분위기에서 600 °C 내지 1000 °C, 바람직하게는 800 °C에서 열처리하여 수행될 수 있다.

[72]

[73] 본 단계를 거쳐 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체에 포함된 다공성 실리콘 입자의 함량은 다공성 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 20 내지 80 wt%일 수 있다.

[74]

[75] 도 2는 본 발명의 실시 예에 따라 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 포함하는 이차전지에서, 충전 및 방전 시 실리콘 일차입자(110)의 변화를 도시한 것이다. 본 발명에 의한 다공성 실리콘-탄소 복합체 입자(140)는 다공성 실리콘 입자(120) 내부의 많은 기공에 의해 리튬과 전기화학적 충전 및 방전 반복 시 동반되는 큰 부피변화를 자체적으로 흡수 가능하며, 입자 외부의 탄소 코팅층(130)을 통해 전도성을 높이며 가역적인 충전 및 방전이 가능하도록 하여 전극소재로서 우수한 특성을 나타낼 수 있게 된다. 도 2를 참조하면, 실리콘 일차입자(110)가 충전 및 방전에 의해 부피 변화가 발생한 경우에도(210 참조) 다공성 실리콘-탄소 복합체 입자(140) 전체의 부피에 영향을 최소화할 수 있음을 알 수 있다.

[76]

[77] 본 발명의 실시 예를 따르는 다공성 실리콘-탄소 복합체는 앞서 설명한 제조방법에 의해 제조된 것이다. 상기 다공성 실리콘-탄소 복합체는 이차전지 음극 재료로 사용될 수 있다. 본 발명의 실시 예를 따르는 이차전지 음극은 집전체 및 상기 집전체 상에 배치된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 포함할 수 있다. 본 발명의 실시 예를 따르는 이차전지는 앞서 설명한 이차전지 음극을 포함한다. 일 예에서 상기 이차전지는 본 발명의 실시 예에 의해 제조된 실리콘-탄소 복합체를 포함하는 음극, 양극 및 상기 음극 및 양극 사이에서 이온의 이동 통로를 제공하는 전해질 및 상기 전해질 내에 배치되고 상기 전해질 내의 이온에 대하여 선택적 투과를 하도록 하는 분리막을 포함할 수 있다. 본 발명의 실시 예를 따르는 전자기기는 앞서 설명한 이차전지를 전력공급원으로 포함한다. 상기 전자기기는 이차전지를 전력공급원으로 포함할 수 있는 것이면

특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 상기 전자기기는 전기자동차, 스마트폰, 시계 등의 모바일기기일 수 있다. 상기 전자기기는 마이크로 프로세서 등의 전자부품을 포함할 수 있으며, 이차전지로부터 전원을 공급받아 상기 전자부품을 구동하도록 할 수 있다.

[78]

[79] 이하에서는 본 발명을 실시 예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 이하의 실시 예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[80]

[81] <실시 예1> 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조

[82] 단계 (1-1): 실리콘 전구체로서의 제올라이트 및 염화나트륨 혼합 제올라이트의 후 수분 제거 단계

[83] 염화나트륨 분말 100 중량부당 제올라이트 Y ($x=\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$) 10 중량부의 비율로 수용액 상태에서 균일하게 혼합한 후, 용매를 증발시켰다.

[84] 제올라이트 기공 내부의 수분 및 히드록실기(-OH)를 제거하기 위해 700 °C에서 추가로 5시간 열처리 하여 제올라이트와 염화나트륨의 균일한 혼합물을 얻었다.

[85]

[86] 단계 (1-2): 제올라이트의 열 환원 단계

[87] 단계 (1-1)에서 얻어진 제올라이트 Y와 염화나트륨의 혼합물 11 g (제올라이트 : 염화나트륨 중량 비 = 1 : 10 wt%)을 마그네슘 분말 0.8g과 물리적으로 혼합하여 150 °C 에서 2시간 동안 진공 건조를 진행하였다.

[88] 상기 혼합물은 아르곤 분위기의 글러브 박스 안에서 밀폐형 스와즐락 튜브 내에 채워지며, 아르곤 분위기 1 bar 조건의 가열로에서 750 °C에서 5시간 열처리를 통하여 제올라이트를 환원시켰다.

[89] 열처리를 통해 얻어진 갈색 분말의 생성물을 증류수에서 일차적으로 세척하여 염화나트륨을 제거하였으며, 1 M의 염산(HCl)용액에서 5시간 추가 세척하여 산화마그네슘(magnesium oxide, MgO)이나 마그네슘 실리사이드(magnesium silicide, Mg_2Si) 등의 부산물을 제거하였다. 완전히 환원되지 못한 잔존 실리카는 불산을 이용하여 식각하여 다공성 실리콘을 얻었다.

[90]

[91] 단계 (1-3): 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조 단계

[92] 상기에서 얻어진 다공성 실리콘을 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF)에 넣고, 초음파 진동에 의해 완전히 분산시켰다. 피치 카본(pitch carbon)을 초음파 진동 및 교반으로 THF에 완전히 용해시킨 혼합용액에 상기 다공성 실리콘이 분산된 THF 용액을 첨가하였다.

[93] 상기 혼합물을 상온에서 3시간 교반한 후 70 내지 80 °C의 온도범위에서 용매가 증발할 때까지 교반하였다.

[94] 이 반응으로 얻어진 다공성 실리콘-탄소 전구체 혼합물을 80 °C 건조기에서 밤새 건조하고, 건조된 분말을 도가니에 담아 튜브가열로에서 넣고, 아르곤 가스

흐름하의 800 °C에서 4시간동안 열처리한 후 자연 냉각하였다. 이 때 다공성 실리콘-탄소 복합체 중 실리콘의 함량은 70 wt% 가 되도록 하였다.

[95]

[96] <실시 예2> 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조

[97] 단계 (1-3)에서 다공성 실리콘-탄소 복합체 중의 실리콘 함량을 60 wt%가 되도록 한 것을 제외하고는 상기 실시 예 1과 동일한 방법으로 다공성 실리콘-탄소 복합체를 제조하였다.

[98]

[99] <실시 예3> 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조

[100] 단계 (1-3)에서 다공성 실리콘-탄소 복합체 중의 실리콘 함량을 50 wt%가 되도록 한 것을 제외하고는 상기 실시 예 1과 동일한 방법으로 다공성 실리콘-탄소 복합체를 제조하였다.

[101]

[102] <실시 예4> 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조

[103] 상기 실시 예 1의 단계 (1-1) 및 단계 (1-2)를 거쳐 얻은 다공성 실리콘을 소량의 증류수에 넣고, 초음파 진동에 의해 분산시켰다.

[104] 상기 다공성 실리콘 입자가 분산된 증류수에 탄소 전구체로서 수크로오즈(sucrose)를 넣고 상온에서 30분 교반한 후 황산(98 wt%)을 첨가하여 30분 추가로 교반하였다. 이 후 온도를 높여 100 내지 110°C 온도 범위에서 용매가 증발할 때까지 교반하였으며, 이 후 160°C의 건조기에서 6시간동안 추가 반응시켜 다공성 실리콘-탄소 전구체 혼합물을 제조하였다.

[105] 얻어진 다공성 실리콘-탄소 전구체 혼합물을 알루미늄 도가니에 담아 튜브가열로에 넣고 아르곤 가스 흐름하의 800 °C에서 4시간동안 열처리한 후 자연 냉각하였다. 최종 얻어진 다공성 실리콘-탄소 복합체 중 실리콘의 함량은 76 wt% 가 되도록 하였다.

[106]

[107] <실시 예5> 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조

[108] 상기 실시 예 1의 단계 (1-3)에서 얻어진 다공성 실리콘-탄소 복합체에 흑연을 첨가하여, 상기 단계 (1-3)에서 얻어진 다공성 실리콘-탄소 복합체와 흑연의 중량비를 60 : 40 wt%가 되도록 제조하였다.

[109]

[110] <실시 예6> 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조

[111] 상기 실시 예2에서 얻어진 다공성 실리콘-탄소 복합체에 흑연을 첨가하여 상기 실시 예2에서 얻어진 다공성 실리콘-탄소 복합체와 흑연의 중량비를 60 : 40 wt%가 되도록 제조하였다.

[112]

[113] <실시 예7> 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조

[114] 상기 실시 예1의 단계 (1-1)에서 실리콘 전구체로 제올라이트 베타(Zeolite β,

$x=\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=300$)를 사용하였으며, 단계 (1-3)에서 다공성 실리콘-탄소 복합체 중 실리콘의 함량이 59 wt% 가 되도록 한 것을 제외하고는, 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[115]

[116] <실시예 8> 다공성 실리카-탄소 복합체 제조 8

[117] 상기 실시 예1의 단계 (1-1)에서 실리콘 전구체로 제올라이트 ZSM-5($x=\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=150$)를 사용하였으며, 단계 (1-3)에서 다공성 실리콘-탄소 복합체 중 실리콘의 함량이 62 wt% 가 되도록 한 것을 제외하고는, 실시 예1과 동일하게 제조하였다.

[118]

[119] <비교 예1> 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조

[120] 제올라이트 Y 1g을 광물첨가제로서 마그네슘 분말 0.8g과 물리적으로 혼합하고 열 분산제인 염화나트륨을 사용하지 않고, 알루미늄 도가니에 담아 아르곤 가스(300 cc/min) 흐름의 개방형 튜브가열로에서 700 °C, 16시간 열처리를 통하여 환원한 것을 제외하고는, 상기 실시 예1의 단계 (1-3)과 같이 피치 카본을 이용하여 다공성 실리콘-탄소 복합체를 제조하였다.

[121] 이 때 다공성 실리콘-탄소 복합체 중 실리콘의 함량은 67 wt% 가 되도록 하였다.

[122]

[123] <비교 예2> 실리콘-탄소 복합체 제조

[124] 상용 실리콘 나노입자 (입자 크기 50 nm)를

테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF)에 넣고, 초음파 진동에 의해 완전히 분산시켰다.

[125] 피치 카본(pitch carbon)을 초음파 진동 및 교반으로 THF에 완전히 용해시킨 후, 상기 실리콘 나노입자가 분산된 THF 용액을 첨가하였다. 혼합물을 상온에서 3시간 교반한 후 70 내지 80 °C의 온도범위에서 용매가 증발할 때까지 교반하였다.

[126] 이 반응으로 얻어진 실리콘-탄소 복합체를 80 °C 건조기에서 밤새 건조하고, 건조된 분말을 도가니에 담아 튜브가열로에 넣고 아르곤 가스 흐름하의 800 °C에서 4시간 동안 열처리한 후 자연 냉각하였다.

[127] 이 때 실리콘-탄소 복합체 중 실리콘의 함량은 56 wt% 가 되도록 하였다.

[128]

[129] <비교 예3> 실리콘-탄소 복합체 제조

[130] 입자 크기 70~100 nm 의 상용 실리콘 나노입자를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시 예4와 동일한 방법으로 실리콘-탄소 복합체를 제조하였다. 이 때 실리콘-탄소 복합체 중 실리콘의 함량은 52 wt% 가 되도록 하였다.

[131]

[132] <비교 예4> 실리콘-탄소 복합체 제조

- [133] 입자 크기 70~100 nm 의 상용 실리콘 나노입자를 소량의 증류수에 넣고, 초음파 진동에 의해 분산시켰다.
- [134] 실리콘 입자가 분산된 증류수에 레조시놀(resorcinol)과 포름알데히드(formaldehyde)를 넣고 상온에서 녹인 후, 수산화암모늄 수용액(0.5 wt% NH₄OH)을 소량 첨가하였다. 이 혼합물을 완전히 밀폐된 반응기에 넣고, 70~90°C의 온도범위에서 겔이 생성될 때까지 교반하였다.
- [135] 얻어진 실리콘 나노입자가 포함된 탄소 겔을 90°C에서 추가로 16시간 동안 유지시켰다. 이 후, 얻어진 복합 겔은 80°C의 건조기에서 밤새 건조하고, 얻어진 겔을 도가니에 담아 튜브가열로에 넣고, 아르곤 가스 흐름하의 800 °C에서 4시간동안 열처리 한 후 자연 냉각하였다. 실리콘-탄소 복합체를 제조하였다. 이 때 실리콘-탄소 복합체 중 실리콘의 함량은 44 wt% 가 되도록 하였다.
- [136]
- [137] 상기 실시 예1 내지 8 및 비교 예1 내지 4의 제조에서 사용한 원료의 조성 및 반응 조건은 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[138]

[139] [표 1]

[140]

		실시 예							
		1	2	3	4	5	6	7	8
다공성 실리콘 제조조건	제올라이트종류	Y						Beta	ZSM-5
	반응기 형태	밀폐형 반응기							
	광물첨가제 사용여부 (O 또는 X)	O							
	반응온도, °C	750							
	반응시간, h	5							
	실리콘 입자 크기(XRD), nm	28.5						32	35
다공성 실리콘-탄소 복합체 제조조건	탄소 전구체	피치(Pitch)			수크로오즈 (Sucrose)	피치(Pitch)			
	복합체 중 실리콘 함량, 중량%	70	60	50	76	70	60	59	62
전극 활물질 조성, 중량%	다공성 실리콘-탄소 복합체(A)	100	100	100	100	60	60	100	100
	흑연(B)	-	-	-	-	40	40	-	-
	합계(A+B)	100	100	100	100	100	100	100	100
	전극 활물질 중 실리콘 함량	70	60	50	76	42	36	59	62

[141] [표 2]

[142]

		비교예			
		1	2	3	4
다공성 실리콘 제조조건	제올라이트종류	Y	-	-	-
	반응기 형태	개방형	-	-	-
	광물첨가제 사용여부 (O 또는 X)	X	-	-	-
	반응온도, °C	700	-	-	-
	반응시간, h	16	-	-	-
	실리콘 입자 크기(XRD), nm	47	11.5		
실리콘-탄소 복합체 제조조건	실리콘 종류	다공성 실리콘	상용 실리콘 나노입자		
	탄소 전구체	피치(Pitch)	피치(Pitch)	수크로오즈 (Sucrose)	레조시놀-포름알데히드 (R-F)
	실리콘 함량, 중량%	67	56	52	44
전극 활물질 조성, 중량%	다공성 실리콘-탄소 복합체	100	100	100	100
	전극 활물질 중 실리콘 함량	67	56	52	44

[143]

[144] <실험 예1> 다공성 실리콘의 입자 크기 및 구조 분석

[145] 상기 실시 예1 내지 8 및 비교 예1 내지 4에서 제조한 다공성 실리콘-탄소 복합체의 다공성 실리콘의 입자 크기 및 구조는 전계방사형 주사 전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)(JEOL JSM-35CF operated at 10 kV), 투과형 전자현미경 (Transmission Electron Microscope, TEM)(JEOL JEM-2010, 200.0kV), BET 비표면적 측정기, X-선 회절(X-ray Diffraction, XRD)(Rigaku model D/MAX-50kV, Cu-K α radiation, $\lambda=1.5418\text{\AA}$)기기로 분석하였다.

[146]

[147] <실험 예2> 다공성 실리콘의 TEM 사진 분석

[148] 도 3은 제올라이트 Y의 SEM 사진이고, 도 4는 실시 예2의 다공성 실리콘-탄소 복합체에 포함된 실리콘 입자의 TEM 사진이다.

[149]

[150] 도 3에서 보는 바와 같이 원료로 사용된 제올라이트 Y는 500 nm 내지 1 μm 의 크기를 가지며, 매끈한 표면을 지니고 있다. 도 4에서 보는 바와 같이 실시 예2에서 얻어진 다공성 실리콘 입자는 전체적인 입자 표면은 환원 전에 비해 상당히 거칠어진 것을 확인할 수 있다.

[151]

[152] <실험 예3> 다공성 실리콘 복합체의 SEM 사진 및 TEM 사진 분석

[153] 상기 실시 예 2에서 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체의 TEM 사진 및 원소 Mapping 결과를 도 5 내지 7에서 나타내었다. 도 5는 실시 예2의 다공성 실리콘-탄소 복합체의 TEM 사진, 도 6은 도 5의 사각형 영역의 Si 원소의 매핑(mapping) 사진이고, 도 7은 도 5의 사각형 영역의 C 원소의 매핑(mapping) 사진이다.

[154] 도 5 내지 도 7을 통해 환원 전후의 전체적인 입자 구조가 파쇄되지 않고 유지되며, 탄소가 다공성 실리콘 입자 주변으로 고르게 코팅 된 것을 확인할 수 있다.

[155]

[156] 실시 예7 및 8에서 제조된 다공성 실리콘의 TEM 사진을 각각 도 8 및 도 9에 나타내었다. 실시 예7 및 8에서 얻어진 다공성 실리콘 시료(도 8 및 도 9)는 실시 예1에서 제조된 다공성 실리콘과 비슷하게, 약 500 nm 내지 1 μm 의 입자크기를 가지며, 입자 내부에 많은 기공이 분포되어 있다.

[157]

[158] 비교 예1에서 제조된 다공성 실리콘 입자의 TEM 사진을 도 10에 나타내었다. 도 4, 도 8 및 도 9와 비교하여 살펴보면, 비교 예1의 경우 환원반응 과정 중 높은 발열로 인하여 실리콘 입자의 소결 현상이 일어나 실리콘 일차 입자 크기가 약 47 nm 로 상당히 커진 것을 확인할 수 있다.

[159]

[160] <실험 예4> 다공성 실리콘의 XRD 분석 결과

[161] 실시 예1, 7 및 8에서 제조된 다공성 실리콘의 제조 공정에서 산세척 단계별 X-선 회절(XRD) 분석 결과를 도 11 및 도 12에 나타내었다. 도 11은 실시 예1, 7 및 8의 제조 방법 중 염산(HCl) 수용액으로 세척 후 다공성 실리콘의 X-선 회절(XRD) 분석 결과를 도시한 것이고, 도 12는 실시 예1, 7 및 8의 제조 방법 중 염산(HCl) 수용액으로 세척 후 불산(HF)로 세척 후 다공성 실리콘의 X-선 회절(XRD) 분석 결과를 도시한 것이다.

[162] 실시 예1에서 제조된 다공성 실리콘 입자는 약 28 nm 크기의 실리콘 일차 입자로 구성되어 있으며, 그 내부에 기공이 발달된 구조를 이루고 있다. 실시 예7 및 8에서 제조된 다공성 실리콘 입자는 크기가 약 32 및 35 nm인 실리콘 일차 입자로 구성되어 있다.

[163] 마그네슘 환원 후 제올라이트가 실리콘으로 환원되어 실리콘 결정의 회절 피크 ($2\theta = 28.5^\circ, 47.4^\circ, 56.2^\circ, 69.2^\circ, 76.6^\circ$)로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 도 12에서 $2\theta = 15 \sim 25^\circ$ 에서 완전히 환원되지 못한 일부 무정형의 잔존 실리카는 HF 식각 후 완전히 제거된 것을 확인할 수 있다.

[164]

[165] 비교 예1에서 제조된 다공성 실리콘의 XRD 분석 결과를 도 13 및 도 14에 나타내었다. 도 13은 비교 예1의 제조 방법 중 염산(HCl) 수용액으로 세척 후 다공성 실리콘의 X-선 회절(XRD) 분석 결과를 도시한 것이고, 도 14는 비교 예1의 제조 방법 중 염산(HCl) 수용액으로 세척 후 불산(HF)로 세척 후 다공성 실리콘의 X-선 회절(XRD) 분석 결과를 도시한 것이다.

[166] 환원 후 소량의 Mg_2SiO_4 와 같은 마그네슘 부산물의 피크를 제외하고는 제올라이트 Y가 실리콘으로 환원되어 실리콘 결정의 회절 피크 ($2\theta = 28.4^\circ, 47.3^\circ, 56.1^\circ, 69.2^\circ, 76.5^\circ$)로 나타나는 것(도 13)을 확인할 수 있다. Mg_2SiO_4 은 반응물 SiO_2 와 생성물 MgO 가 반응하여 생성된 것으로, 잔존 실리카를 HF로 식각하는 과정 중 HF와 반응을 하여 새로운 생성물인 MgF_2 가 부산물로 생성되어 실리콘의 순도가 낮게 나타났다(도 14). XRD 분석 결과에 따르면 비교 예1에서 제조된 다공성 실리콘의 일차 입자의 크기가 47 nm로 크게 나타났다.

[167]

[168] <실험 예5> 다공성 실리콘의 BET 분석 결과

[169] 실시 예1, 7, 8 및 비교 예1에서 제조된 다공성 실리콘의 BET 분석 결과를 도 15 및 도 16에 나타내었다. 도 15는 실시 예1, 7, 8 및 비교 예1에 의하여 제조된 다공성 복합체의 질소 흡/탈착 등온곡선을 도시한 것이고, 도 16은 실시 예1, 7, 8 및 비교 예1에 의하여 제조된 다공성 복합체의 기공크기 분포도를 도시한 것이다. 또한, 이에 따른 BET 표면적, 기공 부피 및 평균 기공크기를 하기 표 3에서 나타내었다.

[170] [표 3]

[171]

	실시 예1	실시 예7	실시 예8	비교 예1
BET 비표면적 (m ² /g)	90.7	48.1	62.3	13.4
기공 부피 (cm ³ /g)	0.49	0.39	0.53	0.05
평균 기공 크기 (nm)	24.3	31.5	31.6	18.9

[172] 도 15 및 도 16을 참조하면, 비교 예1에 비하여 실시 예1, 7, 8에 따른 다공성 실리콘의 질소 흡착량이 높고 입자 내부에 기공이 발달된 것을 알 수 있다.

[173] 도 15, 도 16 및 표 3에서 실시 예1, 7 및 8에서 제조된 다공성 실리콘은 비교 예1에서 제조된 다공성 실리콘에 비해 훨씬 큰 BET 표면적, 기공부피 및 크기를 가지는 것으로 나타났다. 즉, 비교 예1에서는 열 분산제인 염화나트륨을 사용하지 않아 반응과정 동안 발생하는 높은 반응열에 의해 실리콘 입자들의 소결 현상이 일어났음을 알 수 있다.

[174]

[175] <제조 예1> 리튬 이차전지(half cell)의 제조

[176] 전극 활물질 소재로 실시 예1 내지 4, 실시 예5 내지 8 및 비교 예1 내지 4에서 제조된 실리콘-탄소 복합체를 사용하였고, 도전재로 카본블랙, 고분자 바인더로 PVA(Poly vinyl acetate, DMSO(Dimethyl sulfoxide)에 용해된 5 wt%용액)를 사용하였다. 상기 실리콘-탄소 복합체, 도전재 및 고분자 바인더를 80:10:10 무게비로 혼합하여 슬러리 상태의 혼합물을 얻었다.

[177] 두께가 10 μ m인 구리판 집전체 위에 상기 슬러리를 50 μ m로 도포하고 80°C에서 2시간 건조 후 압축기에 넣어 30 μ m로 압축하였다. 그 후, 80°C에서 2시간동안 진공건조 한 뒤, 1.54 cm²로 잘라 전극을 제조하였다.

[178] 아르곤 분위기의 글러브 박스 안에서 상기 복합체 작업 전극과 리튬금속 기준전극을 2032 코인셀에 적층하고, 그 사이에 2.54cm²의 폴리프로필렌(PP) 분리막을 넣었다.

[179] 전해액으로 1.0M LiPF₆ 리튬염을 포함하는 유기용매로 10 vol%의 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate)가 첨가된 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 에틸 메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate)가 30:40:30의 부피비로 혼합된 용액을 사용하여 리튬 이차전지(half cell)를 제조하였다.

[180]

[181] <제조예 2> 리튬 이차전지(full cell)의 제조

[182] 음극 활물질로 실시 예3에서 제조된 실리콘-탄소 복합체, 도전재로 카본블랙, 고분자 바인더로 PVA(Poly vinyl acetate, DMSO(Dimethyl sulfoxide)에 용해된 5 wt%용액)를 사용하였다. 상기 실리콘-탄소 복합체, 도전재 및 고분자 바인더를 80:10:10 무게비로 혼합하여 슬러리 상태의 혼합물을 얻었다.

[183] 두께가 10 μ m인 구리판 집전체 위에 상기 슬러리를 도포하고 80°C에서 2시간 건조 후 압축하였다. 그 후, 80°C에서 2시간동안 진공건조 한 뒤, 1.54 cm²로 잘라 전극을 제조하였다.

- [184] 아르곤 분위기의 글러브 박스 안에서 상기 복합체 작업 전극과 리튬금속 기준전극을 스와즐락 셀에 적층하고, 그 사이에 2.54cm²의 폴리프로필렌(PP) 분리막을 넣었다.
- [185] 전해액으로 1.2M LiPF₆ 리튬염을 포함하는 유기용매로 10 vol%의 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate)가 첨가된 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 에틸 메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate)가 30:70의 부피비로 혼합된 용액을 사용하여 리튬 이차전지(half cell)를 제조하여 1 사이클 충전/방전 시키는 방법으로 음극 활물질의 비가역을 줄이는 전처리를 하였다.
- [186] 양극 활물질 소재로 상용 NCM622, 도전제로 카본블랙, 바인더로 플루오르화 폴리비닐리덴(PVdF, NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)에 용해된 5 wt% 용액)을 사용하였다.)을 85:7.5:7.5 무게비로 혼합하여 슬러리 상태의 혼합물을 얻었다.
- [187] 두께가 20 μ m인 알루미늄판 집전체 위에 상기 슬러리를 도포하고 80°C에서 2시간 건조 후 압축하였다. 그 후, 120°C에서 12시간동안 진공건조 한 뒤, 1.13 cm²로 잘라 전극을 제조하였다.
- [188] 아르곤 분위기의 글러브 박스 안에서 상기 전처리 된 복합체 음극과 NCM을 활물질로 한 양극을 2032 코인 셀에 적층하고, 그 사이에 2.54cm²의 폴리프로필렌(PP) 분리막을 넣었다.
- [189] 전해액으로 1.2M LiPF₆ 리튬염을 포함하는 유기용매로 10 vol%의 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate)가 첨가된 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 에틸 메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate)가 30:70의 부피비로 혼합된 용액을 사용하여 리튬 이차전지(full cell)를 제조하였다.
- [190]
- [191] <실험 예6> 리튬 이차전지(half cell)의 전기화학적 특성 분석
- [192] 상기 제조된 리튬 이차전지의 전기화학적 특성분석을 위하여 일정 전류법으로 충전 및 방전 사이클 특성을 분석하였다.
- [193] 도 17 내지 도 21은 전극 활물질 소재로 실시 예1 내지 4, 실시 예5 내지 8 및 비교 예1 내지 4에서 제조된 복합체의 충전 및 방전 사이클 특성을 분석한 결과를 나타낸 것이다. 도 17 내지 도 21에서, 충전 및 방전 사이클 특성 분석은 0.01~1.5 V 사이의 전압 범위에서, 전류밀도 50 mA/g에서 1사이클 시험 후 전류밀도 100 mA/g에서 5사이클, 이후 사이클부터는 전류밀도가 500 mA/g에서 수행하였거나, 혹은 전류밀도 100 mA/g에서 5사이클, 이후 사이클부터는 500 mA/g에서 수행한 결과이다. 도 21은 실시 예5 및 6에 따른 전극활물질로 제조된 전극의 율특성을 시험한 결과이다. 이 때, 충전 전류밀도는 100 mA/g으로 일정하게 하고 방전 전류밀도를 100, 500, 1,000, 2,000, 5,000 및 10,000 mA/g로 변화시켜 시험하였다.
- [194] 도 17은 실시 예1 내지 4에 의해 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 음극

재료로 사용한 음극을 포함하는 리튬 이차전지(리튬 금속을 표준 전극으로 제작한 반쪽전지(half cell))의 충/방전 사이클 성능을 나타내는 그래프이다. 도 17을 참조하면, 실시 예1은 다공성 실리콘-탄소 복합체 중 실리콘 함량이 70 wt%가 되도록 제조한 것으로, 초기 쿨롱 효율이 81.3%로 비교적 높게 나타났다. 전류 밀도 100 mA/g 에서는 충전용량은 1700~1760 mAh/g으로 나타났으며, 이후 가속조건인 전류밀도 500 mA/g 조건에서는 6사이클까지 충전용량이 1150 mAh/g으로 급격히 감소한 이후부터는 70사이클까지 1000 mAh/g 정도의 높은 용량을 나타내었다.

[195] 또한, 실시 예2에 따른 다공성 실리콘-탄소 복합체 중 실리콘 함량이 60 wt%가 되도록 제조한 것으로, 초기 쿨롱 효율이 75.3 %로 나타났다. 전류 밀도 100 mA/g 에서는 충전용량은 1360~1390 mAh/g으로 나타났으며, 이후 전류밀도 500 mA/g 조건에서는 7사이클까지 충전용량이 930 mAh/g으로 급격히 감소한 이후부터는 70사이클까지 988 mAh/g 정도의 높은 용량을 나타내었다.

[196] 또한, 실시 예3에 따른 다공성 실리콘-탄소 복합체 중 실리콘 함량이 50 wt%가 되도록 제조한 것으로, 초기 쿨롱 효율이 77.6 %로 나타났다. 전류 밀도 100 mA/g 에서는 충전용량은 1050~1065 mAh/g으로 나타났으며, 이후 전류밀도 500 mA/g 조건에서는 9사이클까지 충전용량이 687 mAh/g으로 급격히 감소한 이후부터는 70사이클까지 823 mAh/g 정도의 높은 용량을 나타내었다.

[197] 또한, 실시 예4에 따른 다공성 실리콘-탄소 복합체 중 실리콘 함량이 76 wt%가 되도록 제조한 것으로, 초기 쿨롱 효율이 70 % 로 피치(pitch)로 탄소 코팅을 하였을 때보다 낮게 나타났다. 전류 밀도 100 mA/g 에서는 충전용량은 1005~1020 mAh/g, 이후 전류밀도 500 mA/g 조건에서는 11사이클까지 충전용량이 648 mAh/g으로 급격히 감소한 이후 70사이클까지 736 mAh/g 정도의 우수한 용량 및 유지율을 보인다.

[198]

[199] 도 18은 실시 예5 및 6에서 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체의 충/방전 사이클 특성을 나타낸 것이다. 실시 예5에 따른 전극 활물질은 실시 예1에서 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 흑연(graphite)과 60:40 wt%로 혼합한 것으로, 전극 활물질 중 실리콘 함량이 42 wt%이다. 이를 참고하였을 때, 초기 쿨롱 효율이 85 %로 매우 높았으며, 가역 용량이 1018 mAh/g으로 나타났다. 전류 밀도 100 mA/g 에서는 충전용량은 1050 mAh/g 이상이며, 이후 전류밀도 500 mA/g 조건에서는 150사이클 후 660 mAh/g 이상의 높은 용량을 나타내었다.

[200] 실시 예6에 따른 전극활물질은 실시 예2에서 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 흑연(graphite)과 60:40 wt%로 혼합한 것으로, 전극 활물질 중 실리콘 함량이 36 wt%이다. 이를 참고하였을 때, 초기 쿨롱 효율이 79.5 %로 비교적 높게 나타났으며, 가역 용량이 959 mAh/g으로 나타났다. 전류 밀도 100 mA/g 에서는 충전용량은 911 mAh/g 이상이며, 이후 전류밀도 500 mA/g 조건에서는 150사이클 후 620 mAh/g 이상의 우수한 용량을 나타내었다.

[201]

[202] 도 19는 실시 예7 및 8에서 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체의 충/방전 사이클 특성을 나타낸 것이다. 이를 참고하면, 실시 예7에 따른 다공성 실리콘-탄소 복합체 중 실리콘 함량이 59 wt%가 되도록 제조한 것으로, 초기 쿨롱 효율이 83.9%로 매우 높게 나타났으며, 가역 용량이 1040 mAh/g으로 나타났다. 전류 밀도 100 mA/g 에서는 충전용량은 1015~1030 mAh/g으로 나타났으며, 이후 전류밀도 500 mA/g 조건에서는 10사이클까지 충전용량이 580 mAh/g으로 급격히 감소한 이후부터는 150사이클까지 580 mAh/g 이상의 용량을 나타내었다.

[203] 또한, 실시 예8에 따른 다공성 실리콘-탄소 복합체 중 실리콘 함량이 62 wt%가 되도록 제조한 것으로, 초기 쿨롱 효율이 80.7 %로 높게 나타났으며, 가역 용량이 1171 mAh/g으로 나타났다. 전류 밀도 100 mA/g 에서는 충전용량은 1160 mAh/g 정도로 나타났으며, 이후 전류밀도 500 mA/g 조건에서는 8사이클까지 충전용량이 720 mAh/g으로 급격히 감소한 이후부터는 150사이클까지 약 580 mAh/g 정도의 용량을 나타내었다.

[204] 도 20은 비교 예1에서 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체 및 비교 예2 내지 4에서 제조된 상용 실리콘-탄소 복합체의 충/방전 사이클 특성을 나타낸 것이다. 이를 참고하면, 비교 예1은 다공성 실리콘-탄소 복합체 중 실리콘 함량이 67 wt%가 되도록 제조한 것으로, 초기 쿨롱 효율이 87.4%로 매우 높게 나타났다. 전류 밀도 100 mA/g 에서는 충전용량은 1100 mAh/g 이상으로 나타났으며, 이후 전류밀도 500 mA/g 조건에서는 11사이클까지 충전용량이 550 mAh/g으로 급격히 감소한 이후부터는 70사이클까지 570 mAh/g 이상의 용량을 나타내었다. 즉, 초기 쿨롱 효율 및 사이클 안정성은 비교적 좋으나, 입자의 소결 현상으로 실리콘 입자 내부의 빈 공간이 부족하여 유효특성이 좋지 않아 500 mA/g에서 사이클 용량이 낮게 나타난 것으로 보인다.

[205] 또한, 도 20의 비교 예2에 따른 상용 실리콘 나노입자-탄소 복합체는 초기 쿨롱 효율이 87.4%로 나타났다. 전류 밀도 100 mA/g 에서는 충전용량은 약 2100 mAh/g 정도로 나타났으며, 이후 전류밀도 500 mA/g 조건에서는 사이클 용량이 급격히 감소하여 54 사이클에서는 860 mAh/g으로 감소하였다.

[206] 또한, 도 20의 비교 예3에 따른 상용 실리콘 나노입자-탄소 복합체는 초기 쿨롱 효율이 72.8%로 낮게 나타났다. 전류 밀도 100 mA/g 에서는 충전용량은 1140 mAh/g 이상으로 나타났으며, 이후 전류밀도 500 mA/g 조건에서는 사이클 용량이 급격히 감소하여 70 사이클에서는 120 mAh/g으로 낮게 나타났다.

[207] 또한, 도 20의 비교 예4에 따른 상용 실리콘 나노입자-탄소 복합체는 초기 쿨롱 효율이 81.8 %로 비교적 높게 나타났다. 전류 밀도 100 mA/g 에서는 충전용량은 1504 mAh/g로 높게 나타났으며, 이후 전류밀도 500 mA/g 조건에서 6사이클까지 충전용량이 1092 mAh/g으로 급격히 감소한 이후부터는 30사이클까지 용량을 유지하다가 이후부터는 용량이 급격히 감소하여 70 사이클에서는 575

mAh/g으로 나타났다.

[208] 즉, 비교 예3 내지 4에 따른 상용 실리콘 나노입자-탄소 복합체의 사이클 특성이, 다공성 실리콘-탄소 복합체와 비교하여 실리콘의 부피팽창을 내부적으로 효과적으로 흡수하지 못하는 부작용으로 사이클 안정성이 상당히 낮은 것을 확인할 수 있다.

[209]

[210] 도 21은 실시 예5 및 6에 의해 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 음극 재료로 사용한 음극을 포함하는 리튬 이차전지(리튬 금속을 표준 전극으로 제작한 반쪽전지(half cell))의 충/방전 율 특성을 나타내는 그래프이다. 충전시 전류밀도를 100 mA/g으로 고정하고, 방전 전류 밀도를 100, 500, 1,000, 2,000, 5,000 및 10,000 mA/g으로 변화시켰다. 이를 참고하면, 실시 예5에 따른 다공성 실리콘-탄소 복합체는 전류밀도 100, 500, 1,000, 2,000 및 5,000 mA/g에서 각각 1,010, 1,000, 975, 943, 882 mAh/g 의 높은 용량을 보여 우수한 율특성을 보였으며, 전류밀도 10,000 mA/g에서 용량이 크게 감소하였으나, 440-550 mAh/g 범위의 용량을 보여 상용 흑연의 이론용량(372 mAh/g)을 상회하였다. 그러나 이후 전류밀도를 단계적으로 100 mA/g까지 감소시켰을 때, 빠른 용량 회복을 보여 우수한 전기화학적 가역성을 나타내었다.

[211] 또한, 실시 예6에 따른 다공성 실리콘-탄소 복합체는 전류밀도 100 mA/g에서 5,000 mA/g까지 높아져도 920 mAh/g 이상의 높은 용량을 보였으며, 전류밀도 10,000 mA/g에서도 약 750 mAh/g의 높은 용량을 나타내었다. 이후 전류밀도를 10,000 mA/g에서 100 mA/g으로 단계적으로 감소시켰을 때, 빠른 용량 회복을 보여 우수한 전기화학적 가역성을 나타내었다.

[212]

[213] 하기 표 4는, 상기 전극 활물질 소재로 상기 실시 예1 내지 실시 예3, 실시 예5 내지 실시 예8에서 제조된 복합체의 상기 충/방전 사이클의 특성 분석에 따른 용량 유지율을 나타낸 것이고, 하기 표 5는 비교 예1 내지 4에서 제조된 복합체의 상기 충/방전 사이클의 특성 분석에 따른 용량 유지율을 나타낸 것이다.

[214]

[215] [표 4]

[216]

전류밀도 (mA/g)	사이클 특성 비교항목 <단 위>	실시예1	실시예2	실시예3	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9
100	방전용량 (3번째사이클) <mAh/g>	1668	1346	1333	1040	914	997	1133
500	방전용량 (18번째 사이클) <mAh/g>	1130	890	756	663	511	599	787
500	18~70 사이클 용량 유지율 <%>	88.3	100	100	100	100	100	88
500	18~150 사이클 용량 유지 율 <%>	-	-	-	100	100	-	-

[217] [표 5]

[218]

전류밀도 (mA/g)	사이클 특성 비교항목 <단위>	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
100	방전용량 (3번째사이클) <mAh/g>	1194	2052	1146	1456
500	방전용량 (18번째 사이클) <mAh/g>	811	1308	867	1087
500	18~70 사이클 용량 유지율 <%>	76	80	20	51

- [219] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 실시 예1 내지 실시 예3 및 실시 예5 내지 실시 예8의 경우 전류밀도 500 mA/g의 조건에서 18~70 사이클 용량 유지율이 88 % 이상으로 나타났으며, 특히 실시 예1 및 실시 예8을 제외하면 대부분 용량감소가 나타나지 않았다.
- [220] 또한, 다공성 실리콘-탄소 복합체를 흑연(graphite)와 혼합하여 제조한 실시 예5 및 6의 경우 18~150 사이클의 용량 유지율이 100%로 나타나 매우 안정적인 사이클 특성을 확인 할 수 있다. 또한 실시 예7 및 8의 경우 18~150 사이클 용량 유지율이 각각 94.3 및 73.7%로 비교적 높게 나타난 반면, 비교 예1의 18~70 사이클 용량 유지율은 76%로 다소 낮게 나타났다 (표 5).
- [221] 또한, 직경이 약 50 nm인 상용 실리콘 나노입자로 제조된 비교 예2의 경우 18~54 사이클 용량 유지율이 80%로 나타났지만, 직경이 70~100 nm 크기의 상용 실리콘 나노입자로 제조된 비교 예3 및 비교 예4의 경우 18~70 사이클 용량 유지율이 각각 20% 및 51%로 현저히 낮게 나타남을 확인할 수 있다 (표 5).
- [222] <실험 예7> 리튬 이차전지(full cell)의 전기화학적 특성 분석
- [223] 상기 제조된 리튬 이차전지 완전지들의 전기화학적 특성분석을 위하여 일정 전류법으로 충/방전 사이클 특성을 분석하였다.
- [224] 도 22는 실시 예3에 의해 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체(실시 예3에 의한 것)를 음극 재료로 사용한 음극 및 NCM622 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)을 양극 재료로 사용한 양극을 포함하는 리튬 이차전지의 충/방전 사이클 성능을 나타내는 그래프이다. 이 때, 음극 활물질로 상용 흑연(graphite)을 사용하여 제조된 리튬 이차전지 완전지를 대조군으로 이용하였으며, 용량은 양극재료의 중량을 기준으로 표시하였다. 도 22에서, 충/방전 사이클 특성 분석은 2.0~4.2 V 사이의 전압 범위에서, C-rate 0.1C에서 5사이클, 이후 사이클부터는 C-rate 0.5C에서 수행한 결과이다. 이를 참고하면 초기 0.1C 조건에서 실시 예3에 따른 다공성 실리콘-탄소 복합체를 음극 활물질로 사용한 완전지가 상기 대조군 완전지 대비 동등 이상의 용량을 발현하였으며, 이 후 0.5C 조건에서 200 사이클 동안 상기 대조군 완전지 대비 동등 이상의 사이클 안정성을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [225] 도 23은 본 발명의 실시 예에 따라 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 음극 재료로 사용한 음극 및 NCM622을 양극 재료로 사용한 양극을 포함하는 리튬 이차전지와, 흑연을 음극 재료로 사용한 음극 및 NCM622을 양극 재료로 사용한
- [226]
- [227]

양극을 포함하는 리튬 이차전지의 중량 및 부피 에너지 밀도를 도시한 것이다. 이때 중량 및 부피 에너지 밀도의 계산에는 각각 양극과 음극 활물질의 합계 중량 및 합계 부피만을 고려하였다. 이를 참고하면, 고용량 다공성 실리콘-탄소 복합체를 음극 활물질로 사용한 리튬 이차전지는 상용 흑연을 음극 활물질로 사용한 리튬 이차전지와 비교해 중량당 에너지 밀도는 약 1.3배, 그리고 부피당 에너지 밀도는 약 1.7배 높게 나타남을 확인할 수 있다. 따라서 고용량 다공성 실리콘-탄소 복합체를 음극 활물질로 사용한 리튬 이차전지는 상용 흑연을 음극 활물질로 사용한 리튬 이차전지와 비교하여 동등 이상의 사이클 안정성을 가지면서 리튬 이차전지의 에너지 밀도를 크게 향상시킬 수 있는 것을 확인할 수 있다.

[228]

청구범위

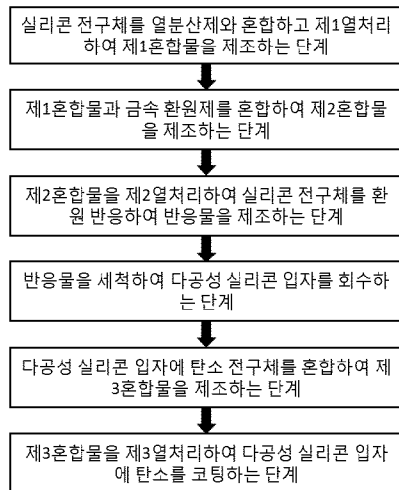
- [청구항 1] (i) 하기 화학식 1로 표시되는 실리콘 전구체를 열분산제와 혼합하고 제1열처리하여 제1혼합물을 제조하는 단계;
[화학식1]
$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

(ii) 상기 제1혼합물과 금속 환원제를 혼합하여 제2혼합물을 제조하는 단계;
(iii) 상기 제2혼합물을 반응 챔버에 수용하고 제2열처리하여 실리콘 전구체를 환원 반응하여 반응물을 제조하는 단계;
(iv) 상기 반응물을 세척하여 다공성 실리콘 입자를 회수하는 단계;
(v) 상기 다공성 실리콘 입자에 탄소 전구체를 혼합하여 제3혼합물을 제조하는 단계; 및
(vi) 상기 제3혼합물을 제3열처리하여 다공성 실리콘 입자에 탄소를 코팅하는 단계;를 포함하는
다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조 방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 실리콘 전구체는, 제올라이트 X, Y, A, Beta, ZSM-5 및 Mordenite 구조의 결정형 알루미노실리케이트 중 적어도 어느 하나인,
다공성 실리콘-탄소 복합체 제조방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 실리콘 전구체는, 알칼리금속계열 (알칼리금속은 Na, Li, K, Ca 및 Mg 중 어느 하나), NH_4 계열 및 H 계열 중 적어도 어느 하나인,
다공성 실리콘-탄소 복합체 제조방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 화학식 1에서 x는 2 이상인,
다공성 실리콘-탄소 복합체 제조방법.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 열분산제는 염화나트륨(NaCl), 염화칼륨(KCl), 염화칼슘($CaCl_2$) 및 염화마그네슘($MgCl_2$) 중 적어도 어느 하나인,
다공성 실리콘-탄소 복합체 제조방법.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 제1혼합물을 제조하는 단계에서,
상기 열분산제는 상기 실리콘 전구체 100 중량부에 대하여 100 내지 1200 중량부의 비율로 첨가되는,
다공성 실리콘-탄소 복합체 제조방법.

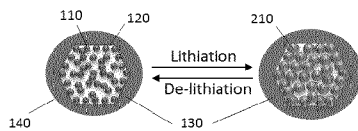
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 제1 열처리 단계는 수분이 없는 가스 분위기의 550 °C 내지 800 °C 범위의 온도에서 4시간 내지 7 시간 동안 수행되어 실리콘 전구체 기공 내부의 수분 및 히드록실기(-OH)를 제거해주는,
다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조 방법.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서,
상기 금속 환원제는 나트륨(Na), 마그네슘(Mg) 및 알루미늄(Al) 중 적어도 어느 하나인,
다공성 실리콘-탄소 복합체 제조방법.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서,
상기 제2혼합물을 제조하는 단계에서,
상기 금속 환원제는 실리콘 전구체 100 중량부에 대하여 50 내지 200 중량부의 비율로 혼합되는,
다공성 실리콘-탄소 복합체 제조방법.
- [청구항 10] 제 1항에 있어서,
상기 제2열처리 단계는 산소가 없는 반응 챔버에서 300 °C 내지 1000 °C의 온도범위 및 1시간 내지 24 시간 범위에서 수행되는,
다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조 방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 제2열처리는 반응 챔버 내부의 압력이 10^{-3} bar 내지 5 bar 압력범위에서 수행되는,
다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조 방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 반응물을 세척하여 다공성 실리콘 입자를 회수하는 단계는,
(iv-1) 증류수로 세척하여 열분산제를 제거하는 단계;
(iv-2) 염산(HCl) 수용액으로 세척하여 실리콘 이외의 부산물을 제거하는 단계; 및
(iv-3) 불산(HF) 수용액으로 실리카 잔유물을 식각하여 제거하는 단계;를 포함하는,
다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조 방법.
- [청구항 13] 제 1항에 있어서,
상기 다공성 실리콘 입자를 회수하는 단계에서 회수된 다공성 실리콘 입자는,
BET 측정법에 따른 비표면적이 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 내지 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하이고,
BET 측정에 따른 총 기공부피가 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이고,
상기 다공성 실리콘 입자를 구성하는 개별 실리콘 일차 입자의 평균 입경이 5 내지 50 nm 인,
다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조 방법.

- [청구항 14] 제 1항에 있어서,
상기 탄소 전구체는 피치(pitch), 수크로오즈(sucrose), 글루코스(glucose), 레조시놀-포름알데히드(resorcinol-formaldehyde), 페놀-포름알데히드(phenol-formaldehyde), 페놀 수지(phenolic resin), 폴리도파민(polydopamine), 흑연, 카본블랙, 탄소나노튜브, 및 그래핀 중 적어도 어느 하나인,
다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조 방법.
- [청구항 15] 제 14항에 있어서,
상기 다공성 실리콘 입자에 탄소를 코팅하는 단계는,
불활성 가스 분위기 또는 불활성 가스 및 수소 혼합가스 분위기에서 600 °C 내지 1000 °C 에서 열처리하여 수행되는,
다공성 실리콘-탄소 복합체의 제조 방법.
- [청구항 16] 제1항의 제조 방법에 의하여 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체.
- [청구항 17] 제16항의 다공성 실리콘-탄소 복합체를 포함하는 이차전지 음극.
- [청구항 18] 제17항의 이차전지 음극을 포함하는 이차전지.
- [청구항 19] 제18항의 이차전지를 전력공급원으로 포함하는 전자기기.

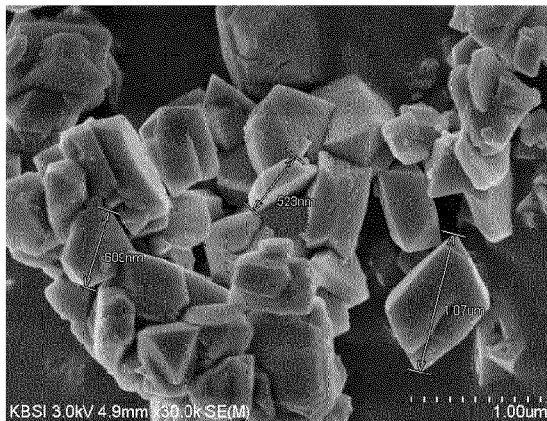
[도1]



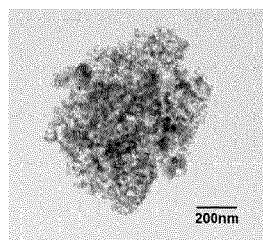
[도2]



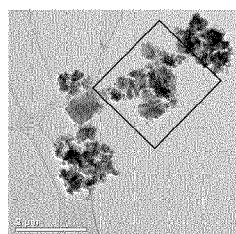
[도3]



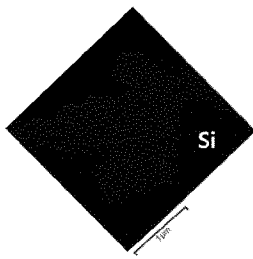
[도4]



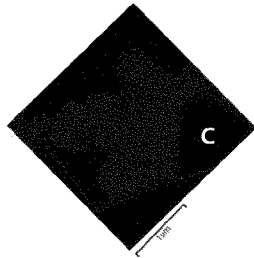
[도5]



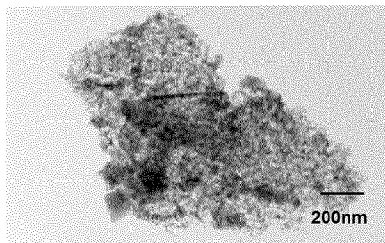
[도6]



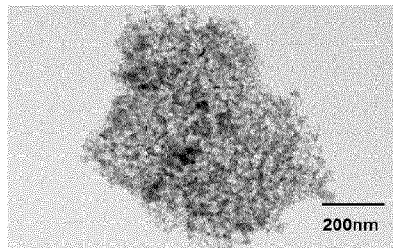
[도7]



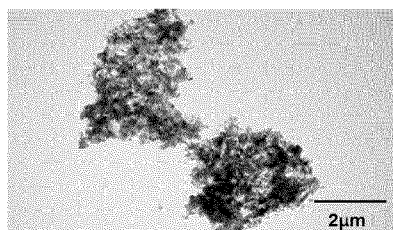
[도8]



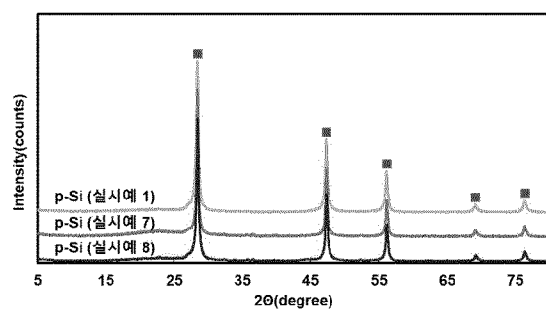
[도9]



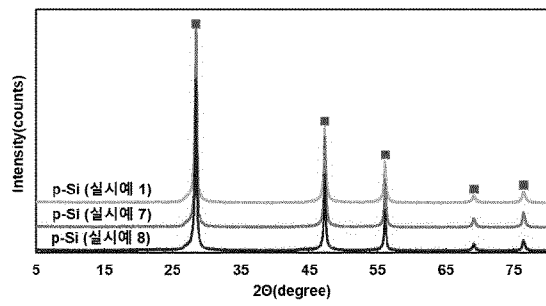
[도10]



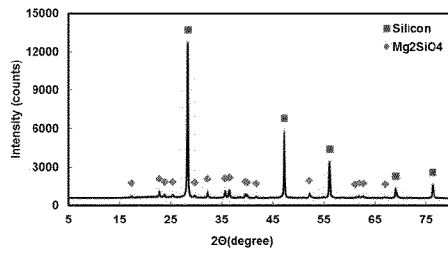
[도11]



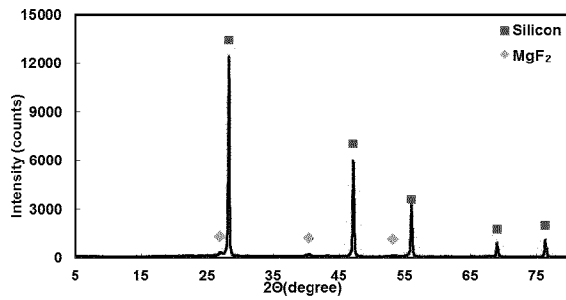
[도12]



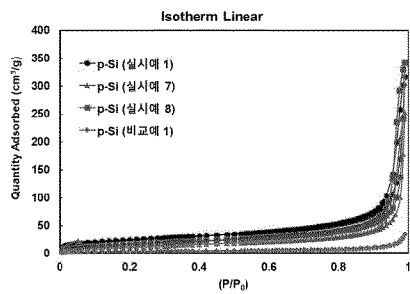
[도13]



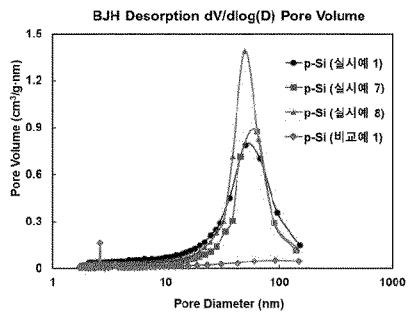
[도14]



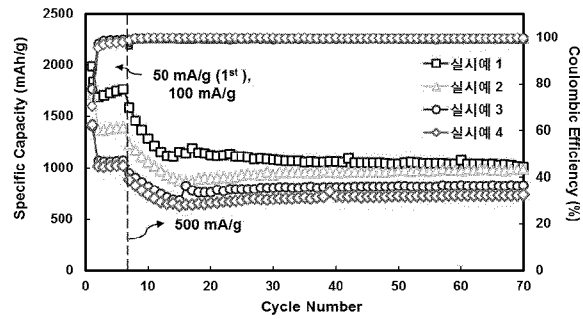
[도15]



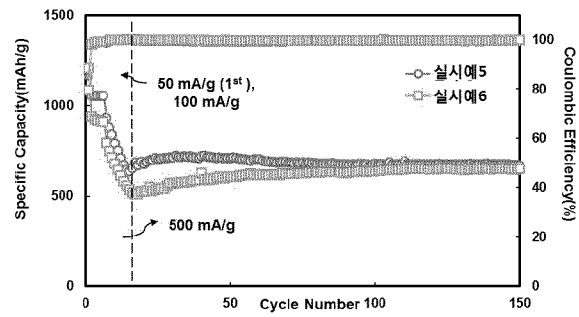
[도16]



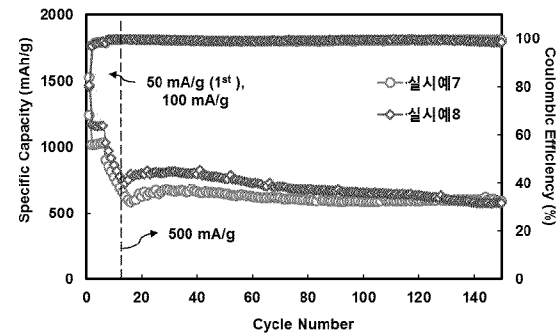
[도17]



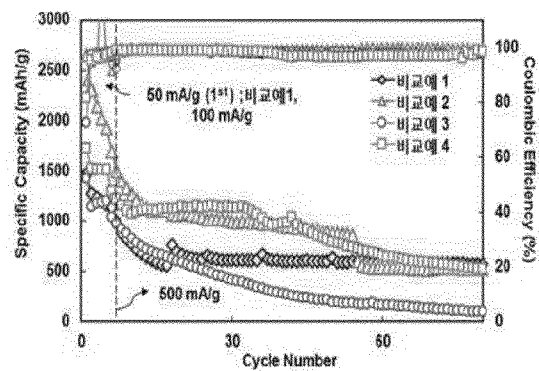
[도18]



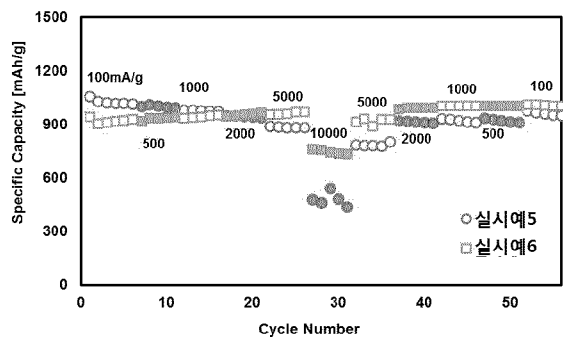
[도19]



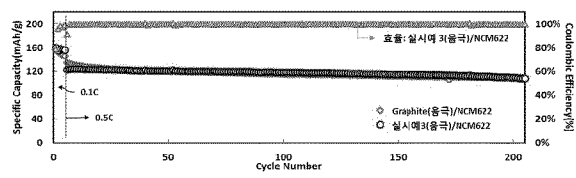
[도20]



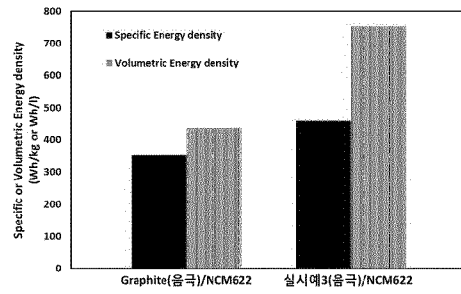
[도21]



[도22]



[도23]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/009648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 33/021(2006.01)i, C01B 32/05(2017.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)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 33/021; B82B 1/00; H01M 10/052; H01M 14/00; H01M 4/04; H01M 4/48; C01B 32/05; H01M 4/36; H01M 4/38; H01M 4/587; H01M 10/0525

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: silicon precursor, thermal dissipation agent, thermal treatment, metal reducing agent, porous silicon, carbon coating

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KIM, Eudem et al., "Preparation of Silicon-carbon Composite via Magnesiothermic Reduction Method and Its Application to the Anode", Korean Journal of Materials Research, 2014, vol. 24, no. 5, pages 243-248 See page 243, 1. Introduction, first paragraph; page 244, 2. Experimental method section; page 245, 3.1 Mesoporous silicon section; page 246, left column, last paragraph-right column, first paragraph; page 246, 3.3 Electrochemical Performance Evaluation section.	1-19
Y	KR 10-2016-0037334 A (SJ ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 06 April 2016 See claims 3-6; paragraphs [0023], [0088]; experimental example 1.	1-19
Y	JP 6016036 B2 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KUMAMOTO UNIVERSITY) 02 November 2016 See claims 22, 24; paragraphs [0009], [0017], [0019].	1-19
A	KR 10-2015-0000069 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION et al.) 02 January 2015 See claims 1, 10, 13, 15; paragraphs [0060], [0069], [0080], [0084]-[0093], [0185]-[0194].	1-19
A	KR 10-2004-0082876 A (LG CHEM, LTD.) 30 September 2004 See claims 1-9, 12, 13.	1-19



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

"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

15 NOVEMBER 2018 (15.11.2018)

Date of mailing of the international search report

15 NOVEMBER 2018 (15.11.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/009648

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0037334 A	06/04/2016	KR 10-1665104 B1	13/10/2016
JP 6016036 B2	02/11/2016	CN 103518238 A	15/01/2014
		CN 103518238 B	15/02/2017
		US 2014-0113127 A1	24/04/2014
		US 9583231 B2	28/02/2017
		WO 2012-157506 A1	22/11/2012
KR 10-2015-0000069 A	02/01/2015	CN 104241620 A	24/12/2014
		CN 104241620 B	03/05/2017
		KR 10-1573423 B1	02/12/2015
		US 2014-0377653 A1	25/12/2014
		US 2018-0069238 A1	08/03/2018
KR 10-2004-0082876 A	30/09/2004	KR 10-0493960 B1	10/06/2005

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01B 33/021(2006.01)i, C01B 32/05(2017.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 33/021; B82B 1/00; H01M 10/052; H01M 14/00; H01M 4/04; H01M 4/48; C01B 32/05; H01M 4/36; H01M 4/38; H01M 4/587; H01M 10/0525 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: 실리콘 전구체, 열분산제, 열처리, 금속 환원제, 다공성 실리콘, 탄소 코팅		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	김으뜸 등, “마그네슘환원법을 이용한 실리콘-탄소 복합재 제조 및 리튬이차전지 음극재로의 이용”, 한국재료학회지, 2014년, 제24권, 제5호, 페이지 243-248 페이지 243, 1. 서론, 1문단; 페이지 244, 2. 실험 방법 섹션; 페이지 245, 3.1 메조포러스 실리콘 섹션; 페이지 246, 좌측컬럼, 마지막 문단 - 우측컬럼, 1문단; 페이지 246, 3.3 전기화학적 성능평가 섹션 참조.	1-19
Y	KR 10-2016-0037334 A ((주)에스제이신소재) 2016.04.06 청구항 3-6; 단락 [0023], [0088]; 실험예 1 참조.	1-19
Y	JP 6016036 B2 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KUMAMOTO UNIVERSITY) 2016.11.02 청구항 22, 24; 단락 [0009], [0017], [0019] 참조.	1-19
A	KR 10-2015-0000069 A (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단 등) 2015.01.02 청구항 1, 10, 13, 15; 단락 [0060], [0069], [0080], [0084]-[0093], [0185]-[0194] 참조.	1-19
A	KR 10-2004-0082876 A (주식회사 엘지화학) 2004.09.30 청구항 1-9, 12, 13 참조.	1-19
☐ 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 “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 신구성 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 2018년 11월 15일 (15.11.2018)		국제조사보고서 발송일 2018년 11월 15일 (15.11.2018)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 남의호 전화번호 +82-42-481-5580 

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2018/009648

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0037334 A	2016/04/06	KR 10-1665104 B1	2016/10/13
JP 6016036 B2	2016/11/02	CN 103518238 A	2014/01/15
		CN 103518238 B	2017/02/15
		US 2014-0113127 A1	2014/04/24
		US 9583231 B2	2017/02/28
		WO 2012-157506 A1	2012/11/22
KR 10-2015-0000069 A	2015/01/02	CN 104241620 A	2014/12/24
		CN 104241620 B	2017/05/03
		KR 10-1573423 B1	2015/12/02
		US 2014-0377653 A1	2014/12/25
		US 2018-0069238 A1	2018/03/08
KR 10-2004-0082876 A	2004/09/30	KR 10-0493960 B1	2005/06/10