



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0096581  
(43) 공개일자 2014년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/583 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)  
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2013-0009305  
(22) 출원일자 2013년01월28일  
심사청구일자 2013년01월28일

(71) 출원인  
(주)월드튜브  
경상남도 김해시 진례면 고모로 739

(72) 발명자  
박영수  
충청남도 천안시 서북구 서부12길 37, 엘파크 506호 (성정동)

(74) 대리인  
유병선

전체 청구항 수 : 총 14 항

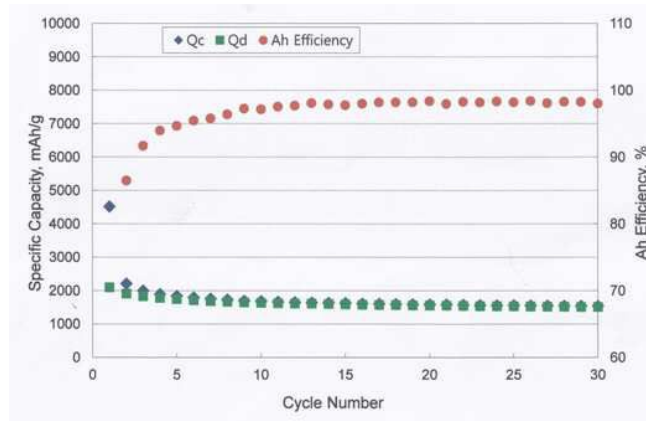
(54) 발명의 명칭 코어셀 구조의 나노 실리콘과 그래핀이 결합된 복합체, 이의 제조방법, 및 이를 활물질로 포함하는 전기화학소자

(57) 요약

본 발명은 실리콘 코어와 탄소 셀로 된 코어셀 이중 구조의 나노 실리콘과 그래핀이 결합된 복합체, 이의 제조방법, 및 이를 활물질로 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 짧은 제조 시간 동안 적은 비용으로 대규모로 에너지 저장소재로써 고용량, 고품질의 그래핀과 코어셀 이중 구조의 나노 실리콘이 결합된 복합체를 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따라 제조된 그래핀과 코어셀 이중 구조의 나노 실리콘이 결합된 복합체는 리튬이차전지의 음극 활물질, 및 전기화학캐패시터의 전극 활물질 등, 다양한 전기화학소자의 활물질로 사용되어 충방전 용량과 사이클 특성이 우수한 효과를 가진다.

대표도 - 도6



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

실리콘 코어와 탄소 셸로 된 코어셸 이중 구조의 나노 실리콘과 그래핀이 결합된 복합체.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코어셸 이중 구조의 나노 실리콘은 100nm 이하의 입자 크기를 가지는 것인 복합체.

### 청구항 3

제1항에 따른 복합체를 음극 활물질로 포함하는 리튬이차전지.

### 청구항 4

제1항에 따른 복합체를 전극 활물질로 포함하는 전기화학캐패시터.

### 청구항 5

팽창성 흑연을 팽창시켜 그래핀 워를 수득하는 팽창단계;

상기 팽창된 그래핀 워를 분쇄하는 분쇄단계;

상기 분쇄된 그래핀 워 및 코어셸 구조의 나노 실리콘 분말을 혼합하여 균질화 및 절단시키는 단계; 및

상기 균질화 및 절단된 그래핀/코어셸 구조의 나노 실리콘 분말 혼합 분산액을 처리하는 단계를 포함하는 그래핀과 코어셸 구조를 가지는 이중 구조의 나노 실리콘이 결합된 복합체의 제조방법.

### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 팽창성 흑연은 그래핀층이 AB 적층구조(AB stacking)의 배열을 가지며, 카본 순도가 95% 이상이고, 팽창율이 350배 이상이며, 팽창시작 온도가 200 ~ 300℃ 이고, 평균입도가 50메쉬 이하인 복합체의 제조방법.

### 청구항 7

제5항에 있어서,

상기 팽창성 흑연은 천연 그래파이트에 황이나 질소 화합물이 주입된 것인 복합체의 제조방법.

### 청구항 8

제5항에 있어서,

상기 코어셸 구조의 나노 실리콘 분말은 액중 전기폭발법에 의해 제조된 것인 복합체의 제조방법.

### 청구항 9

제5항에 있어서,

상기 균질화 및 절단된 그래핀은 흑연 나노 플레이트가 혼합된 것인 복합체 의 제조방법.

### 청구항 10

제5항에 있어서,

상기 팽창단계는 상기 팽창성 흑연을 가스토키가 구비된 장치로 700 ~ 1,700℃ 에서 수행되는 것인 복합체의 제조방법.

**청구항 11**

제5항에 있어서,

상기 분쇄는 15,000 ~ 30,000rpm 의 분쇄기에서 5분 이내에 수행되는 것인 복합체의 제조방법.

**청구항 12**

제5항에 있어서,

상기 분쇄 단계 후, 상기 분쇄된 그래핀 워를 700 ~ 1,700℃ 에서 열처리시키는 단계를 포함하는 것인 복합체의 제조방법.

**청구항 13**

제5항에 있어서,

상기 균질화는 0.2 ~ 5시간 동안 수행되는 것인 복합체의 제조방법.

**청구항 14**

제5항에 있어서,

상기 분산액 처리시, 상기 분산액에 분산제를 첨가하고 2 ~ 16시간 동안 초음파 또는 밀 분산을 이용하여 그래핀과 나노 실리콘 분말을 나노 크기의 복합체로 제조하는 것인 복합체의 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 저렴한 비용으로 짧은 시간 안에 대량 생산이 가능한 코어셸 구조의 나노 실리콘과 그래핀이 결합된 복합체, 이의 제조방법, 및 이를 활물질로 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 그래핀은 탄소원자로 이루어진 탄소 동소체 중 하나이다. 일반적으로 그래핀은 탄소의  $sp^2$  혼성으로 이루어진 2차원 단일시트(two-dimensional single sheet)를 일컫는다. 그래핀은 종래의 다른 나노 첨가제(Na-MMT, LDH, CNT, CNF, EG 등)와 비교하여 넓은 표면적(이론치 2600  $m^2/g$ )을 가지며 기계적 강도, 열적 그리고 전기적 특성(전형치  $8 \times 10^5$  S/cm)이 매우 우수하고, 유연성과 투명성을 가진다는 장점을 가진다.

[0003] 2004 년에 영국 Geim 연구진의 기계적 박리법으로 흑연에서 그래핀을 분리한 이후 그래핀에 관한 보고들이 지속되고 있다. 특히 높은 비표면적과 우수한 전기전도도 및 기계적 강도로 인해 리튬이온전지의 음극 활물질 및 초고용량 커패시터의 전극 활물질로서 사용 가능성이 높아지고 있다.

[0004] 또한, 실리콘(Si)은 리튬(Li)과 반응하여  $Li_{22}Si_5$  를 형성하면서 1 몰당 이론적으로 4.4 몰의 Li 을 저장할 수 있다. 이는 무게당 용량(4000mAh/g)과 체적당 용량(9320mAh/cc)에 해당하는 고용량 리튬 이차 전지의 음극 물질로 매우 유망하다. 그러나 Si 은 녹는점이 1412℃ 로 높아 연성이 없어 깨어지기 쉬운(brittle) 물질이다. 또한, Li 이차전지의 음극으로 사용할 때 Li 이 Si 내부로 삽입되면서 합금을 이루어  $Li_{4.4}Si$  의 경우 약 322% 가량 부피가 증가하여 내부 응력이 크게 증가하므로 깨어지게 된다.

[0005] 이렇게 되면 깨어져 나간 부분은 전기적 접촉을 상실하게 되고 더 이상 전극반응에 참여하지 못하게 되므로 충방전 사이클(cycle)이 진행됨에 따라 용량 감소를 피할 수 없게 된다. 이는 리튬과 반응하는 Al, Sn, Pb, Cd, Sb, Mg, Ge 등과 같은 금속 음극에서 보편적으로 나타나는 현상이나, Si 의 경우 특히 초기 충방전 사이클에서부터 용량 저하 현상이 현저하게 나타나는 문제가 있다.

[0006] 코어셸 구조의 나노 실리콘과 그래핀이 결합된 복합체에 관한 선행 기술로는 10~20nm 실리콘 입자에 전구체를 사용하여 탄소층을 형성하고 불밀링한 그래파이트와 복합화하는 기술[한국 공개특허 2013-0005102]이 제시되고 있으나 나노 실리콘 분말 표면의 자연 산화막( $SiO_2$ )를 제거하기 위해 산을 가해 전처리를 하여야 하며 전구체, 촉매제, 환원제를 사용하여 장시간의 반응이 필요하다. 또한 반응의 종결 후 세척을 실시하더라도 불순물이 남

을 수 있으며, 나노 실리콘 표면과 탄소층의 결합력도 제한적일 수 있다. 상기의 이유로 코어셸 구조의 실리콘과 그래핀 복합체를 형성하여도 높은 전기 전도성을 얻기 어려우며 음극재로 적용시 도전보조재가 필요하고 비가역 용량이 크고 충방전 사이클 특성이 안정적이지 못한 단점이 존재한다.

[0007] 상기와 같은 그래핀과 실리콘의 특성으로 인해 최근 그래핀의 높은 전기전도성/비표면적과 실리콘의 고용량 리튬 저장 특성을 활용하여 다양한 복합체 제조를 시도하고 있으나 사이클 안정성이 나쁘고 기대치만큼 저장용량을 높이지 못하고 있다. 또한 제조비용이 지나치게 고가여서 상용화에는 한계가 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0008] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 2013-0005102

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 본 발명은 제조공정 중 강산 등 산화제 및 환원제를 사용하지 않으며 그래핀의 비공유 기능기화를 통해 고용량의 그래핀을 각종 용제에 직접 분산하고 상기 분산과정에 액중 전기폭발법에 의해 제조된 실리콘/탄소의 코어셸 구조의 나노 실리콘 분말을 그래핀과 나노 수준에서 복합화함으로써 리튬이온 전지의 음극극 활물질 및 초고용량 커패시터의 전극 활물질에 적용시 고용량 및 사이클 안정성이 획기적으로 개선된 그래핀/코어셸 구조의 나노 실리콘 복합 에너지 저장소재를 저렴한 비용으로 짧은 시간 내에 친환경적으로 대량 제조하는 방법을 제공하고 자 한다.

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 코어셸 이중 구조를 가지는 나노 실리콘과 그래핀이 결합된 복합체를 제공하는 데 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 복합체를 음극 활물질로 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 데 있다.

[0012] 본 발명의 추가의 다른 목적은 상기 복합체를 전극 활물질로 포함하는 전기화학캐패시터를 제공하는 데 있다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 코어셸 이중 구조를 가지는 나노 실리콘과 그래핀이 결합된 복합체의 제조방법을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0014] 본 발명의 상기 목적을 달성하기 위하여, 실리콘 코어와 탄소 셸로 된 코어셸 이중 구조의 나노 실리콘과 그래핀이 결합된 복합체를 제공하는 데 특징이 있다.

[0015] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 코어셸 이중 구조의 나노 실리콘은 100nm 이하의 입자 크기를 가지는 것이 바람직하다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 복합체를 음극 활물질로 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 데 특징이 있다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 복합체를 전극 활물질로 포함하는 전기화학캐패시터를 제공하는 데 특징이 있다.

[0018] 또한, 본 발명은 팽창성 흑연을 팽창시켜 그래핀 워를 수득하는 팽창단계; 상기 팽창된 그래핀 워를 분쇄하는 분쇄단계; 상기 분쇄된 그래핀 워 및 코어셸 구조의 나노 실리콘 분말을 혼합하여 균질화 및 절단시키는 단계; 및 상기 균질화 및 절단된 그래핀/코어셸 구조의 나노 실리콘 분말 혼합 분산액을 처리하는 단계를 포함하는 그래핀과 코어셸 구조를 가지는 이중 구조의 나노 실리콘이 결합된 복합체의 제조방법을 제공하는 데 그 특징이 있다.

[0019] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 팽창성 흑연은 그래핀층이 AB 적층구조(AB stacking)의 배열을 가지며, 카본 순도가 95% 이상이고, 팽창율이 350 배 이상이며, 팽창시작 온도가 200~300℃ 이고, 평균입도가 50 메쉬 이하인 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 팽창성 흑연은 천연 그래파이트에 황이나 질소 화합물이 주입된 것

일 수 있다.

- [0021] 또한, 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 코어셸 구조의 나노 실리콘 분말은 액중 전기폭발법에 의해 제조된 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 균질화 및 절단된 그래핀은 흑연 나노 플레이트가 혼합된 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 팽창단계는 상기 팽창성 흑연을 가스토키가 구비된 장치로 700 ~ 1,700℃ 에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 분쇄는 15,000 ~ 30,000rpm 의 분쇄기에서 5 분 이내에 수행되는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 분쇄 단계 후, 상기 분쇄된 그래핀 웹을 700 ~ 1,700℃ 에서 열처리시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 균질화는 0.2 ~ 5 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 분산액 처리시, 상기 분산액에 분산제를 첨가하고 2 ~ 16 시간 동안 초음파 또는 밀 분산을 이용하여 그래핀과 나노 실리콘 분말을 나노 크기의 복합체로 제조하는 것일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0028] 본 발명에 따르면, 짧은 제조 시간 동안 적은 비용으로 대규모로 에너지 저장소재로써 고용량, 고품질의 그래핀과 코어셸 이중 구조의 나노 실리콘이 결합된 복합체를 제조할 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 제조공정 중 강산과 같은 산화제 및 환원제를 사용하지 않으며 그래핀의 비공유 기능기화를 통해 고함량의 그래핀을 각종 용제에 직접 분산하고 상기 분산과정에 액중 전기폭발법에 의해 제조된 실리콘/탄소의 코어셸 구조의 나노 실리콘 분말을 그래핀과 나노 수준에서 복합화시킨 복합체를 제조할 수 있다.
- [0030] 따라서, 본 발명에 따라 제조된 그래핀과 코어셸 이중 구조의 나노 실리콘이 결합된 복합체는 리튬이차전지의 음극 활물질, 및 전기화학캐패시터의 전극 활물질 등, 다양한 전기화학소자의 활물질로 사용되어 충방전 용량과 사이클 특성이 우수한 효과를 가진다.

**도면의 간단한 설명**

- [0031] 도 1은 본 발명에 따른 실리콘과 탄소가 코어셸 이중 구조를 가지는 나노 실리콘 파우더의 TEM 이미지이고,  
 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 그래핀과 코어셸 이중 구조의 나노실리콘이 결합된 복합체의 SEM 이미지이고,  
 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 그래핀과 코어셸 이중 구조의 나노실리콘이 결합된 복합체의 TEM 이미지이고,  
 도 4은 반쪽 전지셀 작업 과정 및 결과 이미지이고,  
 도 5은 반쪽 전지셀 충방전 시험기 Toyo/Toscat 3100 이고,  
 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 그래핀과 코어셸 이중 구조의 나노실리콘이 결합된 복합체를 활물질로 포함하는 반쪽 전지 셀의 사이클 특성을 나타낸 것이고,  
 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 그래핀과 코어셸 이중 구조의 나노실리콘이 결합된 복합체를 활물질로 포함하는 반쪽 전지 셀의 정전류 충방전시 0.01 ~ 3.0 V (vs. Li/Li+)의 전압영역에서 충방전 특성을 나타낸 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0032] 본 발명에서 사용되는 용어는 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어를 선택하였으나, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있는데 이 경우에는 단순한 용어의 명칭이 아닌 발명의 상세한 설명 부분에 기재되거나 사용된 의미를 고려하여 그 의미가 파악되어야 할 것이다.

- [0033] 본 발명은 그래핀과 실리콘/탄소의 코어셸 이중 구조를 가지는 나노 실리콘이 결합된 복합체, 이의 제조방법, 및 이를 활물질로 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.
- [0034] 본 발명의 명세서 전반에 걸쳐 사용된 “그래핀과 코어셸 이중 구조를 가지는 나노 실리콘이 결합된 복합체”에서, 상기 그래핀은 그래핀과 흑연 나노 플레이트가 혼합되어 있는 것을 의미하며, 본 발명에서는 그래핀을 단독으로 기재하거나, 그래핀과 흑연 나노 플레이트를 혼합하여 기재하였으나, 이는 동일한 의미로 사용된 것이다.
- [0035] 또한, 본 발명의 명세서 전반에 걸쳐 사용된 “전기화학소자”는 리튬이차전지, 리튬이온전지, 리튬이온캐패시터, 전기가중층캐패시터, 슈퍼캐패시터 등을 포함하는 의미로 사용된 것이다.
- [0036] 본 발명에 따른 상기 복합체는 실리콘 코어와 탄소 셸로 된 코어셸 이중 구조의 나노 실리콘과 그래핀이 결합된 구조를 가진다.
- [0037] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 코어셸 이중 구조의 나노 실리콘은 100nm 이하의 입자 크기를 가지는 것이 바람직하다. 이는 고용량의 그래핀 및 흑연 나노플레이트/코어셸 구조의 나노 실리콘 분말 복합체를 제조하여, 전극의 활물질로 사용할 때 사이클 특성을 높이기 위함이다.
- [0038] 또한, 본 발명에 따른 상기 실리콘 코어와 탄소 셸로 된 코어셸 이중 구조의 나노 실리콘은 액중 폭발법에 의해 제조된 것이 바람직하다.
- [0039] 종래에는 상기 나노 실리콘을 기계적 분쇄법, 화학적 합성법, 또는 기체 중 전기폭발방식 등으로 제조되어 왔다.
- [0040] 그러나, 기계적 분쇄법으로 제조된 나노 실리콘 분말은 활성 또는 비활성 매트릭스에 재분산시키기 어려운 문제가 있다.
- [0041] 또한, 화학적 합성법은 화학적 합성 공정에 값비싼 전구체를 사용하여 나노 실리콘을 제조함으로써 대량생산에 따른 높은 비용 문제와 수득된 나노 분말의 순도가 떨어지고, 나노 분말의 입자가 고르지 못한 문제점이 있다.
- [0042] 또한 기체 중 전기폭발 방식은 표면 플라즈마에 의한 에너지 전달의 손실과 이에 따른 나노 분말의 품질 저하 문제가 존재한다.
- [0043] 상기와 같은 종래의 방법으로 제조된 나노 실리콘에 비해, 본 발명에 따른 액중 전기폭발법에 의해 제조된 실리콘 코어와 탄소 셸로 된 코어셸 이중 구조를 가지는 나노 실리콘은 경제적이고, 순수한 전기에너지만으로 이루어지는 과정이므로 불순물의 포함가능성이 거의 없는 고순도이며 코어와 셸의 계면 결합강도가 지극히 높고 안정적이며 입자의 사이즈가 작고, 제조와 동시에 분산매질 중으로 분산되므로 분산성이 뛰어나며 액중에서 코어셸 구조를 형성 함으로써 실리콘의 자연 산화를 근본적으로 차단하는 특성이 있기 때문에 보다 바람직하다.
- [0044] 또한, 본 발명은 상기 실리콘 코어와 탄소 셸로 된 코어셸 이중 구조의 나노 실리콘과 그래핀이 결합된 복합체의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0045] 상기 복합체의 제조방법은 팽창성 흑연을 팽창시켜 그래핀 워를 수득하는 팽창단계; 상기 팽창된 그래핀 워를 분쇄하는 분쇄단계; 상기 분쇄된 그래핀 워 및 코어셸 구조의 나노 실리콘 분말을 혼합하여 균질화 및 절단시키는 단계; 및 상기 균질화 및 절단된 그래핀/코어셸 구조의 나노 실리콘 분말 혼합 분산액을 처리하는 단계를 포함하는 그래핀과 코어셸 구조를 가지는 이중 구조의 나노 실리콘이 결합된 복합체의 제조방법을 제공하는 데 그 특징이 있다.
- [0046] 이하 본 발명에 따른 복합체의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0047] 1. 팽창단계
- [0048] 먼저, 본 발명은 그래핀층이 완벽한 AB 적층구조(AB stacking)의 배열을 갖는 팽창성 흑연을 팽창시켜 그래핀 워를 수득하는 팽창단계를 거친다. 상기 팽창성 흑연은 카본 순도가 95% 이상, 바람직하게는 99% 이상이고, 팽창율이 350배 이상이며, 팽창시작 온도가 200~300℃, 바람직하게는 230~270℃ 이고, 평균입도가 50 메쉬 이하인

것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0049] 또한, 본 발명에 사용되는 팽창성 흑연은 천연 그래파이트에 황이나 질소 화합물이 주입된 상태인 것을 사용하는 것이 팽창 효율이 높고 경제적인 면에서 바람직하다.

[0050] 상기 팽창성 흑연은 특별히 한정되지는 않지만, 일반적으로 사용되는 가스토치를 사용하여 팽창시킬 수 있다. 예를 들면 길이가 2 ~ 6m 이고, 직경이 60mm 인 스테인레스스틸(SUS) 관에 가스토치를 부착 후에 산화 분위기 불꽃에 상기 팽창성 흑연을 투입하여 700 ~ 1,700℃ 에서 팽창시킬 수 있다.

[0051] 본 발명에 따른 팽창성 흑연이 상기 장치를 통해 그래핀 워미 형성되는 원리를 살펴보면 그래파이트(흑연)는 고유의 층상 구조를 가지고 있어, 상기 층상 구조의 층간에 원자나 작은 분자를 삽입할 수 있다. 따라서, 본 발명과 같이 상기 그래파이트의 층간에 황이나 질소 화합물을 주입한 후 열처리하면 그 층이 아코디언처럼 분리되며 수백 배 팽창하게 된다.

[0052] 2. 분쇄 단계

[0053] 상기 팽창 단계를 거친 그래핀 워미를 분쇄하고, 분쇄 후 얻어진 그래핀 워미를 열처리시키는 단계이다.

[0054] 상기 분쇄는 상기 팽창 단계를 거친 그래핀 워미를 15,000 ~ 30,000rpm 의 분쇄기에서 5 분 이내, 바람직하게는 3 분 이내로 분쇄 과정을 거치게 된다. 상기 분쇄기의 분쇄 속도가 15,000rpm 미만인 경우 분쇄 효과를 얻기 힘들고, 30,000rpm 초과인 경우 그래핀 워미의 크기가 너무 작아져서 최종 제품의 물성을 저하시킨다.

[0055] 또한, 분쇄 시간을 5 분을 초과하여 수행할 경우에는 그래핀 워미 지나치게 절단되어 후공정에서 평균입도 1 $\mu$ m 이하의 개별적인 그래핀 시트 및 더 낮은 층수의 흑연 나노 플레이트의 생성 분율이 높아져 먼간 접촉저항이 증가하게 되어 목적하는 그래핀 및 흑연 나노 플레이트로서의 제 물성을 발현하기 힘들어지는 문제점이 발생한다. 또한 그래핀은 평균입도가 1 $\mu$ m 이하가 되면 전기적 성질이 크게 저하되는 문제점이 발생하게 된다.

[0056] 분쇄단계를 도입한 이유는 팽창 단계에서 수득한 그래핀 워미 분쇄 과정을 거치면서 그래핀 워미를 구성하고 있는 그래핀의 층간 결합을 약화시킴으로써 그래핀 및 흑연 나노플레이트의 생성 분율을 높일 수 있고 후공정의 시간을 단축시킬 수 있기 때문이다. 이는 여러 가닥으로 구성된 밧줄을 절단했을 때 쉽게 풀리는 원리와 동일하다. 또한 입자들의 불규칙한 거동에 의해 미 팽창된 흑연 및 부분 팽창된 흑연을 분쇄 과정 후 열처리 단계에 투입 시 열원에 노출 되는 면적이 늘어나고 좀 더 완벽한 환원이 이루어지게 할 수 있기 때문이다.

[0057] 또한, 본 발명에서는 상기 분쇄된 그래핀 워미를 “1.팽창단계” 에서 사용한 상기 장치를 이용하여 700 ~ 1,700℃ 에서 열처리를 진행할 수 있다. 상기 열처리 온도가 700℃ 미만에서는 목표하는 팽창율 및 환원율을 달성하기 어렵고, 1,700℃ 를 초과할 경우는 비용적인 부분에서 문제가 된다.

[0058] 상기 분쇄 및 열처리 과정은 2 ~ 5회 반복 수행하는 것이 바람직하다. 분쇄 및 열처리 단계를 2 ~ 5회 반복 수행함으로써 그래핀 워미에 잔존하는 산소의 양을 최소화시켜 그래핀 및 흑연 나노 플레이트의 생성 분율을 높일 수 있다.

[0059] 3. 균질화 및 절단 단계

[0060] 상기 분쇄 및 열처리 단계를 거쳐 수득된 그래핀 워미에 실리콘/탄소 코어셸 이중 구조를 가지는 나노 실리콘 분말을 용매에 혼합시킨 후 고압 균질기를 통해 균질화시키면서, 그래핀 워미 절단 작업 및 나노 실리콘 분말의 미립자화를 수행하여 그래핀층/나노 실리콘 분말의 혼합 분산액을 수득한다.

[0061] 본 발명에 따른 실리콘/탄소 코어셸 이중 구조를 가지는 나노 실리콘 분말은 액중폭발법에 의해 제조된 것이 바람직하게 이용될 수 있다. 본 발명에 따른 나노 실리콘 분말은 다음 도 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실리콘 코어와, 탄소 셸이 코어셸 이중 구조로 결합되어 있으며, 입자 크기가 100nm 이하인 것이 바람직하다.

[0062] 상기 액중폭발법에 의해 실리콘/탄소 코어셸 이중 구조를 가지는 나노 실리콘 분말을 제조하는 방법은 다음과 같다.

[0063] 분산용매가 되는 액체 중에서 펄스 대전류에 의한 실리콘 부재의 순간 가열과 그에 따른 실리콘의 증발, 플라즈마 생성 및 응축과정이 일어나는 전기폭발(Wire explosion) 현상을 이용한다. 실리콘 부재가 고체 -> 액체 ->

기체 → 플라즈마 → 입자의 상태로 변환되는 과정은 1/100초 이내에 이루어진다.

- [0064] 이와 같이 순간적으로 이루어지는 과정으로 인하여 가열에 의한 열손실을 최소로 할 수 있으므로 플라즈마 용융법 등에 비하여 경제적이고, 순수한 전기에너지만으로 이루어지는 과정이므로 불순물의 포함 가능성이 거의 없는 고순도 나노 실리콘 분말의 제조가 가능하다.
- [0065] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 그래핀/나노 실리콘 분말의 혼합 분산액을 고압 균질기를 통한 균질화 및 절단 단계는 0.2 ~ 5시간 이내에서 수행하는 것이 바람직하다. 0.2시간 미만인 경우에는 소재의 습윤 및 절단의 효과가 미미하고, 5시간을 초과하여 수행하여도 더 낮은 결과를 얻기 보다는 비용적인 상승을 가져온다.
- [0066] 고압 균질기를 통한 균질화 및 절단 단계를 거침으로써 용제에 그래핀 워 및 코어셸 구조의 나노 실리콘 입자의 안정한 분산을 도모하고 고압의 균질화 과정을 통해 그래핀 워이 절단되고 나노 실리콘 분말들이 미립자화되어 에너지 저장소재로써 고용량의 그래핀 및 흑연 나노플레이트/코어셸 구조의 나노 실리콘 분말 복합체의 생성 분율이 극대화된다.
- [0067] 상기 용매로는 부틸 셀로솔브, 물, 염화나트륨 수용액, 염화칼륨 수용액, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸알콜, 에틸알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 에틸렌글라이콜, 폴리에틸렌글라이콜, 테트라하이드로푸란, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아마이드, N-메틸-2-피롤리돈, 헥산, 사이클로헥사논, 톨루엔, 클로로포름, 디클로로벤젠, 디메틸벤젠, 트리메틸벤젠, 피리딘, 메틸나프탈렌, 니트로메탄, 아크릴로니트릴, 옥타데실아민, 아닐린, 디메틸설폭사이드, 메틸렌클로라이드, 디에틸렌글리콜 메틸 에틸 에터(diehtyleneglycol methyl ethyl ether), 에틸아세테이트(ethyl acetate), N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF), 수산화암모늄 염산(NH<sub>2</sub>OH)(HCl)수용액, 알파-테피놀(Terpinol), 포름산(formic acid), 니트로에탄(nitroethane)BBB, 2-에톡시 에탄올(2-ethoxy ethanol), 2-부톡시 에탄올(2-butoxy ethanol), 2-메톡시 프로판올(2-methoxy propanol), 2-메톡시 에탄올(2-methoxy ethanol), 감마-부티로락톤( $\gamma$ -Butyrolactone, GBL), 벤질 벤조에이트(Benzyl Benzoate), 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논(1,3-Dimethyl-2-Imidazolidinone, DMEU), 1-비닐-2-피롤리돈(1-Vinyl-2-pyrrolidone, NVP), 1-도데실-2-피롤리디논(1-Dodecyl-2-pyrrolidinone, N12P), 1-Octyl-2-pyrrolidone(N8P) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상 배합하여 사용할 수 있다.
- [0068] 4. 분산액 처리 단계
- [0069] 상기 균질화 및 절단 단계를 통해 얻어진 그래핀층/나노 실리콘 분말의 혼합 분산액을 초음파 분산기 또는 밀 분산에서 처리하여 그래핀 및 나노 실리콘 분말 결합 분산액을 제조한다.
- [0070] 상기 균질화 및 절단 단계를 통해 수득된 그래핀 및 나노 실리콘 분말의 결합 분산액에 분산제를 총 무게 대비 0.1 ~ 3중량% 를 첨가 후 20Khz, 1400W 출력의 초음파 분산기에서 초음파 처리하여 최종적으로 그래핀, 흑연 나노플레이트 혼합 분산액을 수득할 수 있다. 상기 분산제가 0.1중량% 미만으로 사용될 경우 그래핀 및 흑연 나노플레이트의 생성분율이 낮아지며 3중량%를 초과하여 사용될 경우 분산제끼리 응집하는 문제점이 발생한다.
- [0071] 균질화 과정을 통해 절단되고 용제에 안정화된 그래핀 층 결합체 및 코어셸 구조의 나노 실리콘 분산액을 초음파 분산 처리함으로써 그래핀층 결합체 및 나노 실리콘 표면 근처에서 음과공동화를 유발하고, 그에 의해 그래핀층 결합체층 및 나노 실리콘 분말에 부분적인 침식을 유도한다. 또한 버블의 격렬한 붕괴 때문에 그래핀 층간 결합력을 약화시켜 개별적인 그래핀 및 낮은 층수를 가지는 흑연 나노 플레이트의 생성 분율을 극대화 할 수 있으며 코어셸 구조의 나노 실리콘 분말의 미립자화 및 그래핀/나노 실리콘 입자의 복합화를 원활히 수행할 수 있다.
- [0072] 그러나 이러한 초음파 처리는 다소 파괴적인 방법으로 작업시간이 길어지면 그래핀 및 흑연 나노플레이트 입자의 크기가 지나치게 작아져서 그래핀 및 흑연 나노 플레이트로서의 특성이 저하된다. 따라서 16시간 이내에서 처리하는 것이 바람직하다.
- [0073] 또한 이러한 초음파 분산과정 중 분산제를 사용함으로써 용매안에서 개별적인 그래핀 및 흑연 나노 플레이트의 분리가 용이해지며 단시간 안에 그래핀 및 흑연 나노플레이트의 생성분율을 높일 수 있으며 나노 실리콘 입자와의 결합력을 높일 수 있다.
- [0074] 상기 분산제로는 지르코알루미늄에이트계 커플링제(차트웰 523.2H, 525.1, 515.71W, 535.1, 505.1, 523.1), 티타네이트계 커플링제, 알루미늄에이트계 커플링제, 지르코네이트계 커플링제, 트리톤 엑스백(Triton X-100), 폴리

틸렌옥사이드, 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 가넥스 (Ganax), 전분, 단당류(monosaccharide), 다당류(polysaccharide), 도데실벤젠설페이트(dodecyl benzene sulfate), 도데실벤젠설페이트나트륨 (sodiumdodecyl benzene sulfonate, NaDDBS), 데실설페이트나트륨(sodium dodecylsulfonate, SDS), 4-비닐벤조산 세실트리메틸암모늄 (cetyltrimethylammonium 4-vinylbenzoate), 파이렌계 유도체(pyrene derivatives), 검 아라빅(Gum Arabic, GA), 나피온(Nafion), 리튬 도데실 설페이트 (Lithium Dodecyl Sulfate,LDS), 실트리 메틸 암모늄클로라이드(Cetyltrimethyl Ammonium Chloride, CTAC), 킬 트리메틸암모늄브로마이드(Cetyltrimethylammonium bromide);도데실-트리메틸 암모늄브로마이드(Dodecyl-trimethyl Ammonium Bromide,DTAB), 펜타옥소에틸렌도실 에테르(Pentaoxoethylenedocylether), 덱스트린 (polysaccharide, Dextrin), 폴리에틸렌옥사이드(Poly Ethylene Oxide), 에틸렌 셀룰로오스(ethylene cellulose), 청우 CFC 6330N, PVP, PVB, BYK110, BYK410 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상 복합하여 사용할 수 있다.

- [0075] 5. 건조 단계
- [0076] 상기 분산액 처리 단계 후에 얻어진 그래핀, 흑연 나노플레이트/코어셀 구조의 나노 실리콘 혼합 분산액을 드라이 초음파 또는 열풍 건조함으로써 그래핀 및 흑연 나노 플레이트/ 코어셀 구조의 나노 실리콘 혼합 분말을 수득할 수 있다.
- [0077] 드라이 초음파를 이용 건조할 경우, 3 ~ 6 시간 동안 드라이 초음파 처리하는 것이 바람직하다. 3시간 미만에서는 완벽한 건조가 어렵고 6시간을 초과하는 경우 더 이상의 효과는 없고 비용이 상승한다.
- [0078] 열풍 건조할 경우 오븐에서 6 ~ 12시간 건조하는 것이 바람직하다. 6시간 미만에서는 완벽한 건조가 어렵고 12 시간 이상에서는 더 이상의 효과는 없고 비용이 상승한다.
- [0079] 본 발명은 또한, 상기 제조된 그래핀과 코어셀 구조의 나노 실리콘이 결합된 복합체를 음극 활물질로 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 데 특징이 있다.
- [0080] 상기 리튬이차전지의 양극 활물질, 분리막, 바인더, 도전재, 양극 집전체, 음극 집전체와 같은 구성은 통상의 리튬이차전지에 사용하는 것들을 모두 사용할 수 있으며, 본 발명에서 특별히 한정되지 않는다.
- [0081] 또한, 본 발명은 상기 제조된 그래핀과 코어셀 구조의 나노 실리콘이 결합된 복합체를 전극 활물질로 포함하는 전기화학캐패시터를 제공하는 데 특징이 있다.
- [0082] 상기 전기화학캐패시터의 상대 전극 활물질, 분리막, 바인더, 도전재, 양극 집전체, 음극 집전체와 같은 구성은 통상의 전기화학캐패시터에 사용하는 것들을 모두 사용할 수 있으며, 본 발명에서 특별히 한정되지 않는다.
- [0083] 본 발명에 따른 상기 제조된 그래핀과 코어셀 구조의 나노 실리콘이 결합된 복합체는 리튬이차전지의 음극 활물질, 전기화학캐패시터의 전극 활물질 이외에도, 전기이중층캐패시터, 리튬이온캐패시터 등의 활물질로 사용될 수도 있다.
- [0084] 본 발명에 따른 상기 제조된 그래핀과 코어셀 구조의 나노 실리콘이 결합된 복합체를 전극 활물질로 사용하는 경우, 리튬이차전지 및 전기화학캐패시터와 같은 전기화학소자의 충방전 사이클 특성을 향상시키는 효과를 가진다.
- [0085] 이하, 첨부한 도면 및 바람직한 실시예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.
- [0086] **실시예 1**
- [0087] 팽창성 흑연으로부터의 그래핀, 흑연 나노플레이트 혼합 분산액 및 분말을 하기와 같은 방법으로 제조하였다.
- [0088] 1. 팽창단계
- [0089] 천연 그라파이트에 황산 및 질산의 혼합물로 층간 삽입된 상태인 팽창성 흑연 (독일 GK그룹의 ES 350 F5)을 사

용하였으며, 상기 팽창성 흑연은 카본 순도 99%, 팽창율 350배, 팽창시작 온도 250℃, 평균입도 50메쉬 이다.

[0090] 길이가 2 ~ 6m 이고 직경이 60mm 인 SUS 관에 가스토치를 부착 후에 산화분위기 불꽃 700 ~ 1700℃ 에서 상기 팽창성 흑연을 투입하고 열처리하여 그래핀 워를 수득하였다.

[0091] 2. 분쇄 및 열처리 단계

[0092] 상기의 방법에 의해 수득한 그래핀 워를 15,000 ~ 30,000rpm 의 분쇄기에서 3분 이내에서 분쇄했다. 상기 분쇄 단계를 거쳐 얻어진 그래핀층 결합체들을 SEM 으로 관찰하여 그 형상을 도 2에 나타내었다.

[0093] 상기의 방법에 의해 분쇄된 그래핀 워를 “1.팽창단계” 의 방법으로 공지된 장치를 이용하여 700 ~ 1700℃ 에서 열처리하였다. 이후, 분쇄 단계 및 열처리 단계를 각각 추가적으로 4회 반복 수행하였다.

[0094] 3. 균질화 및 절단 단계

[0095] 상기의 방법에 의해 수득한 그래핀 워 30g 및 코어-셸 구조의 나노 실리콘 파우더 3g[㈜아이엠나노에서 구입]을 부틸셀로솔브 용매 970g 에 분산시킨 후 고압 균질기에서 2시간 균질화 및 절단 작업을 수행하여 그래핀층 결합체 및 코어셸 구조의 나노 실리콘 파우더 분산액을 수득하였다.

[0096] 4. 초음파 처리 단계

[0097] 상기의 방법으로 수득한 그래핀층 결합체 및 코어셸 구조의 나노실리콘 파우더 분산액에 지르코알루미늄에이트 커플링제(차트웰 523.2H)을 총 무게 대비 1중량% 로 첨가한 후 주파수 20khz, 1400W 출력의 초음파 분산기에서 약 2시간 정도 초음파 처리하여 최종적으로 그래핀, 흑연 나노플레이트 및 코어셸 구조의 나노실리콘 파우더 혼합 분산액을 수득하였다.

[0098] 5. 건조 단계

[0099] 상기의 방법으로 제조된 그래핀, 흑연 나노플레이트 혼합 분산액을 (주)현대초음파사의 KS04-1000D 초음파 건조기에서 3시간 동안 드라이 초음파 처리하여 그래핀 및 흑연 나노 플레이트/코어셸 구조의 나노실리콘 복합체 분말을 수득하였다.

[0100] **실험예 1 : 구조 확인**

[0101] 상기 실시예 1의 과정으로 완성된 그래핀과 코어셸 이중 구조를 가지는 나노실리콘 복합체의 SEM 과 TEM 이미지를 측정하였으며, 그 결과를 각각 다음 도 2와 3에 나타내었다.

[0102] 다음 도 2와 3을 통해, 상기 1 ~ 6단계의 과정을 통해 그래핀 층 결합체 및 코어셸 이중 구조를 가지는 나노 실리콘이 균일하게 혼합되고 커플링제를 통해 그래핀층 표면에 코어셸 이중 구조를 가지는 나노 실리콘의 결합이 유도된다. 또한 초음파 분산공정을 거치며 그래핀과 코어셸 이중 구조를 가지는 나노 실리콘의 화학적 결합이 가속화된다. 최종적으로 건조과정을 거침으로써 그래핀과 코어셸 이중 구조를 가지는 나노 실리콘이 결합된 복합체가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

[0103] **실시예 2**

[0104] 상기 실시예 1에 따라 제조된 그래핀과 코어셸 이중 구조를 가지는 나노실리콘이 결합된 복합체를 음극 활물질로 사용한 코인셀 전지를 다음 도 4의 과정에 따라 제조하였다.

[0105] 먼저, 코인셀을 사용하여 상대전극으로 리튬 금속전극을 적층하여 구성하고, 음극은 상기 실시예 1에 따라 제조

된 그래핀과 코어셸 이중 구조를 가지는 나노실리콘이 결합된 복합체 : PVdF = 90 : 10 으로 혼합하여 제조하였다. 그 다음, 두 전극 사이에 폴리프로필렌(PP) 분리막을 삽입하며, 1.2M LiPF<sub>6</sub> 가 용해된 EC/EMC 전해질(솔브레인이엔지(주))을 주입한 코인셀 전지를 구성하였다.

[0106] **실험예 2 : 전기화학적 특성 평가**

[0107] 상기 실시예 2에 따라 제조된 코인셀 전지의 충방전 시험을 Toyo/Toscat 3100(도 5)를 사용하여 3회 실시하였으며, 그 결과를 다음 도 6, 7에 나타내었다.

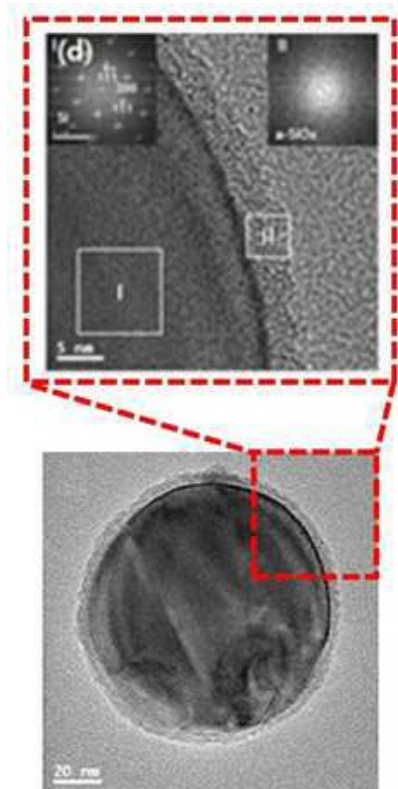
[0108] 다음 도 6과 7을 참조하면, 그래핀과 코어셸 이중 구조를 가지는 나노 실리콘이 결합된 복합체를 활물질로 사용한 코인셀 전지는 충방전에 따른 구조 파괴 없이 30cycle에서 1800mAh/g 의 높은 충방전 용량을 확인할 수 있었다.

[0109] 이러한 결과는 100nm 이하의 입자크기를 가지는 실리콘/탄소 코어셸 이중 구조를 가지는 나노 실리콘과 그래핀/흑연 나노 플레이트가 결합된 복합체 형성으로 인해 충방전 동안 실리콘 분말의 부피 팽창에 따른 입자 파괴를 효과적으로 막아주기 때문이다.

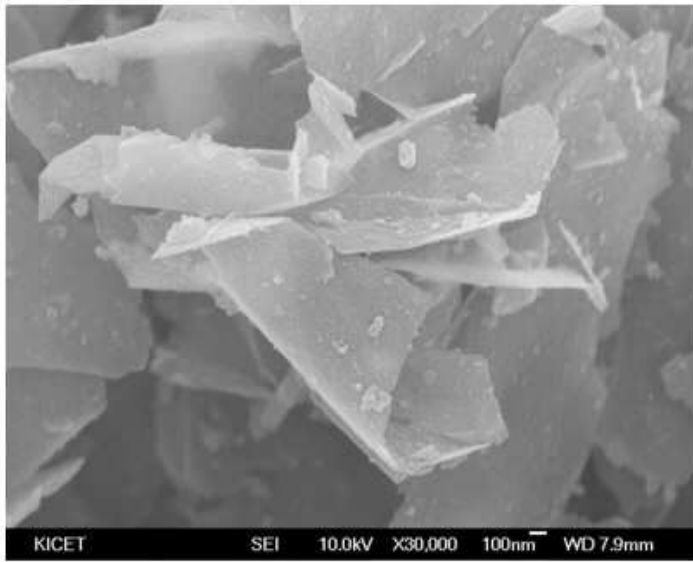
[0110] 또한, 코어셸 이중 구조를 가지는 나노 실리콘과 그래핀/흑연 나노 플레이트의 복합화를 통해 리튬 이온이 저장될 수 있는 수많은 마이크로 채널이 형성됨으로써, 충방전 사이클 특성이 개선되는 것으로 볼 수 있다.

**도면**

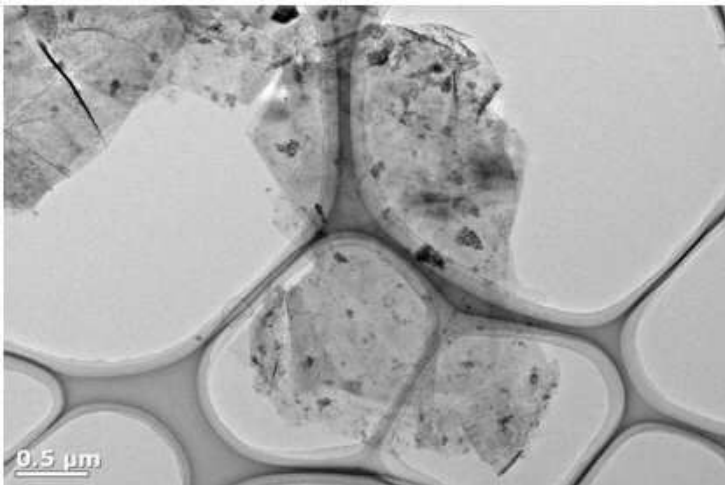
**도면1**



도면2



도면3



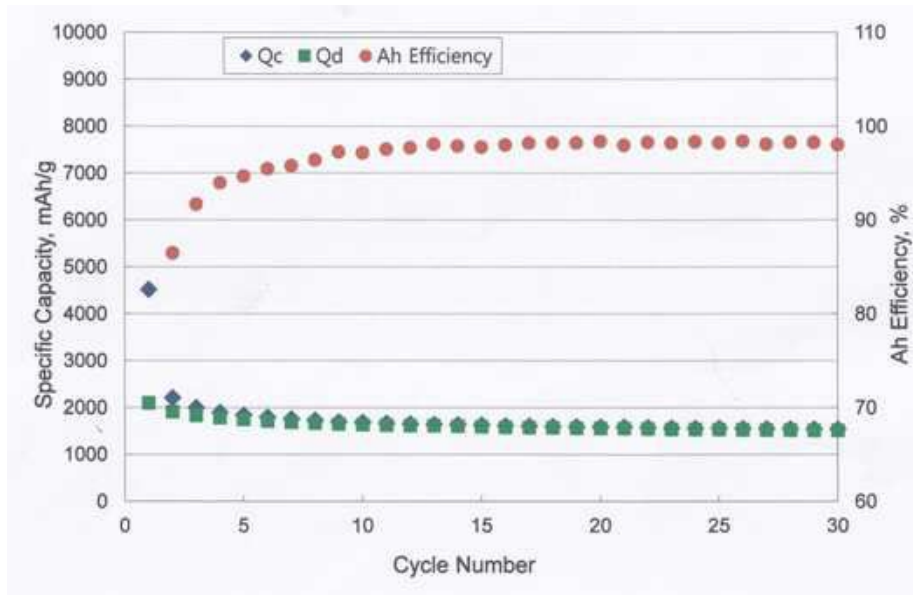
도면4



도면5



도면6



도면7

