

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0082571 (43) 공개일자 2014년07월02일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 33/021 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)		(71) 출원인 이화여자대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(21) 출원번호 10-2013-0160719	(22) 출원일자 2013년12월20일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 황성주 서울 마포구 토정로 167, 108동 1301호 (창전동, 서강해모로)
(30) 우선권주장 1020120152344 2012년12월24일 대한민국(KR)		오승미 제주 제주시 서사로23길 39-2, (삼도일동) (뒷면에 계속)
		(74) 대리인 특허법인엠에이피에스

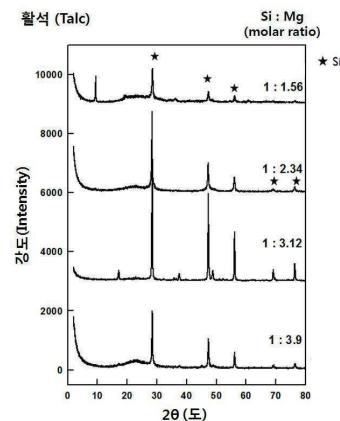
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 실리콘 나노시트 및 이의 제조 방법

(57) 요약

점토와 실질적으로 유사한 층상 구조를 포함하는 실리콘 나노시트, 상기 실리콘 나노시트의 제조 방법, 상기 실리콘 나노시트를 포함하는 리튬 이온 전지용 애노드, 및 상기 리튬 이온 전지용 애노드를 포함하는 리튬 이온 전지.

대표도 - 도3



(72) 발명자

카나폰 아드팍팡

서울 서대문구 이화여대길 52, 120-750 (대현동,
이화여자대학교)

샤라드 반두 파틸

서울특별시 서대문구 성산로 24길 26-6 422호
120-140

특허청구의 범위

청구항 1

점토(clay) 및 알칼리토 금속을 포함하는 혼합물을 열처리함으로써 상기 점토에 함유된 실리카를 실리콘 나노시트로 환원시키는 것을 포함하는,

실리콘 나노시트(silicon nanosheet)의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 열처리된 혼합물을 산성 용액을 이용하여 에칭함으로써 상기 실리콘 나노시트를 수득하는 것을 추가로 포함하는, 실리콘 나노시트의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 점토는 층상 점토를 포함하는 것인, 실리콘 나노시트의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 점토는, 몬트모릴로나이트(montmorillonite), 논트로나이트(nontronite), 베이델라이트(beidellite), 벤토나이트(bentonite), 헥토라이트(hectorite), 라포나이트(laponite), 사포나이트(saponite), 소코나이트(sauconite), 버미큘라이트(vermiculite), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 스멕타이트족 광물을 포함하는 것인, 실리콘 나노시트의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열처리는 300℃ 내지 1,000℃, 바람직하게는 400℃ 내지 800℃, 더욱 바람직하게는 550℃ 내지 750℃의 온도에서 수행되는 것인, 실리콘 나노시트의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 혼합물에 있어서 상기 점토에 함유된 규소 및 상기 알칼리토 금속의 몰 비율이 1 : 0.1 내지 1 : 10, 바람직하게는 1 : 0.5 내지 1 : 5, 더욱 바람직하게는 1 : 0.5 내지 1 : 3인, 실리콘 나노시트의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 점토 및 알칼리토 금속을 포함하는 혼합물을 열처리하기 전에, 상기 점토에 알칼리토 금속의 양이온을 첨가하여 상기 점토를 재적층(restacking)시키는 것, 또는 상기 점토를 동결 건조시키는 것을 포함하는 것인,

실리콘 나노시트의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 점토 및 알칼리토 금속을 포함하는 혼합물은, 산화그래핀을 추가 포함하는 것인, 실리콘 나노시트의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서

상기 산화그래핀을 추가 포함하는 상기 점토 및 알칼리토 금속을 포함하는 혼합물을 열처리함으로써, 상기 점토에 함유된 실리카 및 상기 산화그래핀을 실리콘 나노시트 및 그래핀으로 각각 환원시킴으로써 실리콘과 그래핀을 함유하는 복합체를 형성하는 것을 포함하는, 실리콘 나노시트(silicon nanosheet)의 제조 방법.

청구항 10

점토와 실질적으로 유사한 층상 구조를 포함하는, 실리콘 나노시트.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 제조되는 것인, 실리콘 나노시트.

청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

BET 표면적이 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 인, 실리콘 나노시트.

청구항 13

제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

10 nm 내지 300 nm의 크기를 가지고 1 : 1 내지 1 : 10의 중량비를 가지는, 실리콘 나노시트.

청구항 14

제 10 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 실리콘 나노시트는 카본블랙(carbon black), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 활성 탄소(active carbon), 탄소 나노튜브(CNT), 그래파이트(graphite), 그래핀, 및 이들의 모든 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전도성 탄소화합물과 혼성화된 것인, 실리콘 나노시트.

청구항 15

제 10 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 실리콘 나노시트를 포함하는, 전극.

청구항 16

제 15 항에 따른 전극을 포함하는 애노드(anode), 캐소드(cathode), 및 전해질을 포함하는, 리튬 이온 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본원은, 점토와 실질적으로 유사한 층상 구조를 포함하는 실리콘 나노시트, 상기 실리콘 나노시트의 제조 방법, 상기 실리콘 나노시트를 포함하는 전지(battery)용 전극, 및 상기 전극을 포함하는 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리튬 이온 전지는 전자기기 구동용 에너지 저장장치 등에 널리 이용되고 있다. 리튬 이온 이차전지에 있어서, 음극(anode) 활물질로서는 흑연을 포함하는 재료가 널리 이용되고 있는 실정이다. 흑연을 포함하는 재료가 리튬을 방출할 때의 평균 전위는 약 0.2 V (Li / Li⁺ 기준)이며, 방전 시 그 전위가 비교적 평탄하게 추이(推移)한다. 이 때문에 전지의 전압이 높고 일정해지는 장점이 있다. 그러나, 흑연 재료의 단위 질량당 전기적 용량(capacity)은 372 mAh/g로 작은 반면, 현재 흑연 재료의 용량은 상기 이론적인 용량에 가깝게 향상되어 있기 때문에, 추가적인 용량 증가는 어려운 실정이다.

[0003] 리튬 이온 전지의 추가적인 고용량화를 위해서, 여러 가지 음극 활물질이 연구되고 있다. 고용량의 음극 활물질로서는, 리튬과 금속 간 화합물을 형성하는 재료, 예를 들면, 실리콘이나 주석 등이 유망한 음극 활물질로 기대되고 있다. 특히, 실리콘은 흑연에 비해 약 10 배 이상의 높은 이론 용량 (4,200 mAh/g)을 가지는 합금 타입의 음극 물질로서, 오늘날 리튬 이온 배터리의 음극 물질로서 각광받고 있다. 또한 실리콘은 지각에서 두 번째로 많은 부존량 (질량비 28%)을 보이기 때문에 비교적 저렴한 비용으로 대량 생산할 수 있는 가능성도 가지고 있다. 예를 들어, 대한민국 공개특허 제2012-0061941호는 규소 산화물 및 리튬 이온 이차전지용 음극재에 대하여 개시하고 있다.

[0004] 그러나 실리콘은 충방전 시 큰 부피 변화 (~300%)가 일어나고, 그에 따라 물질 간의 물리적 접촉이 끊어져 급격히 이온 전도성, 전기 전도성 등이 저하되기 때문에 실제적인 용량이 급격히 감소하는 경향을 보인다. 이에 따라, 높은 이론적인 용량을 가지는 실리콘을 리튬 이온 전지에 적용하는 동시에, 충방전 시의 부피 변화를 최소화하기 위한 기술의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원에 따르면, 점토와 실질적으로 유사한 층상 구조를 포함하는 실리콘 나노시트, 상기 실리콘 나노시트의 제조 방법, 상기 실리콘 나노시트를 포함하는 전지용 전극, 및 상기 전극을 포함하는 전지를 제공할 수 있다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면에 따르면, 점토(clay) 및 알칼리토 금속을 포함하는 혼합물을 열처리함으로써 상기 점토에 함유된 실리카를 실리콘 나노시트(silicon nanosheet)로 환원시키는 것을 포함하는, 실리콘 나노시트의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0008] 본원의 제 2 측면에 따르면, 점토와 실질적으로 유사한 층상 구조를 포함하는, 실리콘 나노시트를 제공할 수 있다.

[0009] 본원의 제 3 측면에 따르면, 본원의 제 2 측면에 따른 실리콘 나노시트를 포함하는, 전지용 전극을 제공할 수 있다.

[0010] 본원의 제 4 측면에 따르면, 본원의 제 3 측면에 따른 전지용 전극을 포함하는 애노드, 캐소드(cathode), 및 전해질을 포함하는, 리튬 이온 전지를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0011] 본원의 실리콘 나노시트의 제조 방법에 따르면, 점토와 실질적으로 유사한 층상 구조를 포함하는 실리콘 나노시트를 제조할 수 있으며, 상기 실리콘 나노시트는 쉽게 구할 수 있는 점토로부터 제조될 수 있으므로 경제적이며 제조가 용이하다. 아울러, 상기 실리콘 나노시트는 2차원 결정 형태를 가지는 구조를 포함하므로 충방전 시의 부피 변화에 강하기 때문에, 전지의 음극 활물질로서 사용할 경우 충방전 시의 부피 변화를 최소화하여 우수한 전기 전도성을 유지할 수 있다. 또한, 실리콘은 높은 전기적 용량(capacity)을 가지므로 상기 실리콘 나노시트 역시 상기 실리콘의 본연의 성질에 의하여 높은 전기적 용량을 가지게 된다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노시트의 분말 X-선 회절 패턴 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 2는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노시트의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노시트의 분말 X-선 회절 패턴 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노시트의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노시트의 분말 X-선 회절 패턴 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노시트의 분말 X-선 회절 패턴 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노시트의 분말 X-선 회절 패턴 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노시트의 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지이다.

도 9는 본원의 일 실시예에 따라 활석으로부터 제조된 실리콘 나노시트의 B.E.T. 표면적을 나타내는 그래프 및 표이다.

도 10은 본원의 일 실시예에 따라 활석으로부터 제조된 실리콘 나노시트의 기공 직경 분포 그래프이다.

도 11은 본원의 일 실시예에 따라 제조된, 박리된 라포나이트의 이미지이다.

도 12는 본원의 일 실시예에 따라 제조된, 박리된 벤토나이트의 이미지이다.

도 13은 본원의 일 실시예에 따라 제조된, 박리된 라포나이트의 TEM 이미지 (a) 및 SAED 패턴 (b)을 나타낸 것이다.

도 14는 본원의 일 실시예에 따라 제조된, 박리된 벤토나이트의 TEM 이미지 (a) 및 SAED 패턴 (b)을 나타낸 것이다.

도 15는 본원의 일 실시예에 따라 제조된, 박리된 라포나이트와 박리되지 않은 라포나이트 (a) 및 박리된 벤토나이트와 박리되지 않은 벤토나이트 (b)의 분말 X-선 회절 패턴 분석 결과를 비교하여 나타낸 그래프이다.

도 16은 본원의 일 실시예에 따라 제조된, 박리된 라포나이트 실리콘 나노시트 (a) 및 박리된 벤토나이트 실리콘 나노시트 (b)의 분말 X-선 회절 패턴 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 17은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노시트의 정전류 테스트 결과를 나타낸 그래프이다.

도 18은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노시트의 정전류 테스트 결과를 나타낸 그래프이다.

도 19는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노시트의 정전류 테스트 결과를 나타낸 그래프이다.

도 20a 내지 도 20c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래

프이다.

도 21a 내지 도 21c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 22a 내지 도 22c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 23a 내지 도 23c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 24a 및 도 24b는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 25a는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이며, 도 25b는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 용량 보존 분석 그래프이다.

도 26은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드 및 분말화된 실리카-함유 물질의 사진이다.

도 27a 내지 도 27c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 28a 내지 도 28c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 29a 내지 도 29c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 투과전자현미경 이미지 (도 29a), 고 해상도 투과전자현미경 이미지 (도 29b), 및 제한시야전자회절 패턴 (도 29c)를 나타낸 것이다.

도 30a 내지 도 30c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 투과전자현미경 이미지 (도 30a), 고 해상도 투과전자현미경 이미지 (도 30b), 및 제한시야전자회절 패턴 (도 30c)를 나타낸 것이다.

도 31a 내지 도 31c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 투과전자현미경 이미지 (도 31a), 고 해상도 투과전자현미경 이미지 (도 31b), 및 제한시야전자회절 패턴 (도 31c)를 나타낸 것이다.

도 32a 내지 도 32c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 N₂ 흡탈착 등온선 분석 결과이다.

도 33a 내지 도 33c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 34a 내지 도 34c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 35a 내지 도 35c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 36a 내지 도 36c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 37a 내지 도 37c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 38a 내지 도 38c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 투과전자현미경 이미지 (도 38a), 고 해상도 투과전자현미경 이미지 (도 38b), 및 제한시야전자회절 패턴 (도 38c)를 나타낸 것이다.

도 39a 내지 도 39c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 투과전자현미경 이미지 (도 39a), 고 해상도 투과전자현미경 이미지 (도 39b), 및 제한시야전자회절 패턴 (도 39c)를 나타낸 것이다.

도 40a 내지 도 40c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 투과전자현미경 이미지 (도 40a), 고 해상도 투과전자현미경 이미지 (도 40b), 및 제한시야전자회절 패턴 (도 40c)를 나타낸 것이다.

도 41a 내지 도 41c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 N₂ 흡탈착 등온선 분석 결과이다.

도 42a 내지 도 42c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 43a 내지 도 43c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 44a 내지 도 44c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 45a 내지 도 45c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 46a 내지 도 46c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 47a 내지 도 47c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 투과전자현미경 이미지 (도 47a), 고 해상도 투과전자현미경 이미지 (도 47b), 및 제한시야전자회절 패턴 (도 47c)를 나타낸 것이다.

도 48a 내지 도 48c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 투과전자현미경 이미지 (도 48a), 고 해상도 투과전자현미경 이미지 (도 48b), 및 제한시야전자회절 패턴 (도 48c)를 나타낸 것이다.

도 49a 내지 도 49c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 투과전자현미경 이미지 (도 49a), 고 해상도 투과전자현미경 이미지 (도 49b), 및 제한시야전자회절 패턴 (도 49c)를 나타낸 것이다.

도 50a 내지 도 50c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 N₂ 흡탈착 등온선 분석 결과이다.

도 51a 및 도 51b는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 52a 내지 도 52c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 53a 내지 도 53c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 54a 내지 도 54c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 55a 내지 도 55c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 56a 내지 도 56c는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0015] 본원 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

- [0017] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는, “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0019] 본원의 제 1 측면은, 점토(clay) 및 알칼리토 금속을 포함하는 혼합물을 열처리함으로써 상기 점토에 함유된 실리카를 실리콘 나노시트로 환원시키는 것을 포함하는, 실리콘 나노시트(silicon nanosheet)의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0020] 본원에서, “실리콘 나노시트”의 용어는, 구체적으로, 2차원 결정 형태 또는 사면체(tetrahedral) 결정 형태를 갖는 실리콘 원자들이 2차원적으로 주기적으로 배열되어 있는 평면(planar) 구조 또는 실질적인 평면 구조를 의미하며, 상기 실리콘 나노시트는 이러한 평면 구조를 한 층 포함하거나, 또는 상기 실리콘 나노시트는 적층되어 층상 구조를 형성하는 두 층 이상의 상기 평면 구조를 포함하는 것을 나타내는 것으로 이해될 수 있다.
- [0021] 예를 들어, 상기 본원에 따른 실리콘 나노시트의 제조 방법에 의하여 제조된 실리콘 나노시트는, 한 개 또는 두 개 이상의 실리콘 나노시트가 적층되어 층상 구조를 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0022] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 점토는, 층상 구조를 가지는 것을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 층상 점토를 포함할 수 있고, 이에 따라 상기 점토에 함유된 실리카가 환원되어 제조된 상기 실리콘 나노시트 역시 상기 점토의 결정 형태 및/또는 구조에 상응하는, 또는 실질적으로 상응하는 형태 및/또는 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0023] 상기 실리콘 나노시트가 가지는 2차원의 판상 구조는 큰 비표면적과 짧은 리튬 이온 이동 경로를 가지며, 구조적 특성에 의한 안정성을 가진다. 따라서, 상기 2차원의 판상 구조를 가지는 실리콘 나노시트는 전극 물질로서의 성질이 최대화된 것으로서, 예를 들어, 전지, 특히 리튬 이온 전지의 음극 활물질로서 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 실리콘 나노시트가 리튬 이온 전지의 음극 활물질로 사용되는 경우, 상기 실리콘 나노시트 자체의 구조에 의하여 리튬 이온의 탈삽입시의 부피 변화에 의한 충격을 최소화할 수 있다. 아울러, 상기 실리콘 나노시트는 실리콘 본연의 성질에 의해 높은 전기적 용량(capacity)을 가지는 이상적인 물질이다. 아울러, 상기 실리콘 나노시트의 제조 방법에 의하면, 예를 들어, 쉽게 구할 수 있는 점토로부터 간단하게 판상 구조를 가지는 실리콘 물질을 합성할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0024] 상기 층상 구조를 가지는 점토는 실리카를 포함하는 시트 및 금속 원소를 포함하는 시트가 번갈아 층상으로 겹쳐져 있는 구조를 포함하는 것일 수 있다. 상기 점토를 환원시키게 되면 상기 실리카(SiO_2)가 실리콘(Si, silicon)으로 환원되어 실리콘 나노시트를 형성하게 되며, 상기 환원된 점토로부터 실리콘을 제외한 불순물, 예를 들면 금속 화합물 또는 금속 이온 등을 예칭하여 제거함으로써 상기 실리콘 나노시트만을 분리하여 수득할 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘 나노시트는 층상으로 적층되어 있는 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 예를 들어, 상기 점토가 규산염 광물인 경우, 실리콘 사면체(silicon tetrahedron)들이 각기 독특한 방식으로 결합하여 고유한 결정 구조를 이루어, 상기 점토로부터 수득된 상기 실리콘 나노시트는 상기 사용된 점토의 고유한 결정 구조를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 층상 점토가 층상 규산염 광물인 경우, 고유한 층상 결합 방식을 가지는 상기 층상 규산염 광물로부터 수득되는 실리콘 나노시트는 상기 층상 규산염 광물의 결정 구조로부터 유래되는 층상 적층 구조를 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 점토에 함유된 실리카를 환원시키는 것은, 마그네시오써믹(magnesiothermic) 반응에 의한 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 마그네시오써믹 반응은 알칼리토 금속, 예를 들어, 마그네슘과, 환원시키고자 하는 물질을 혼합하여 환원 기체 분위기에서 열처리함으로써 상기 물질을 환원시키는 반응을 포함한다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 열처리된 혼합물을 산성 용액을 이용하여 예칭함으로써 상기 실리콘 나노시트를 수득하는 것을 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 상기 점토 및 알칼리토 금속을 포함하는 혼합물을 열처리함으로써 상기 점토에 함유된 실리카를 환원시키는 것에 의하여, 상기 실리카가 환원되는 한편 상기 알칼리토 금속은 산화될 수 있다. 상기 산화된 알칼리토 금속은

알칼리토 금속 산화물을 형성하며, 상기 열처리된 상기 혼합물을 산성 용액을 이용하여 에칭 수행 시, 상기 알칼리토 금속 산화물은 상기 산성 용액에 녹아 씻겨져 나가는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리된 상기 혼합물을 산성 용액을 이용하여 에칭 수행 시, 상기 알칼리토 금속 산화물 및 기타 불순물이 씻겨져 나가고, 환원된 층상의 실리카만이 주로 남겨지게 되나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 점토는 층상 점토를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 층상 점토는 층상 규산염 광물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 층상 규산염은 천연 층상 규산염 또는 합성 층상 규산염을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 층상 규산염은 파이로필라이트 군의 3 층 규산염, 백운모(muscovite), 파라고나이트(paragonite), 플로고파이트(phlogopite), 흑운모(biotite)와 같은 마이카 군의 디(di)- 내지 트리(tri)-옥타헤드럴(octahedral) 3 층 규산염, 클로라이트(chlorite) 군의 4 층 규산염, 및 카올리나이트(kaolinite), 몬모릴로나이트(montmorillonite), 일라이트(illite)와 같은 점토 광물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 층상 규산염 광물은 필로실리케이트(phyllsilicate)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 필로실리케이트는 하기 일반식 1로서 표시되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0033] [일반식 1]

[0034] $[M_n/\text{원자}]^{\text{inter}} [M_m^I M_o^{II}]^{\text{oct}} [M_4^{III}]^{\text{tet}} X_{10} Y_2$

[0035] 식 중,

[0036] M은 산화 상태가 1 내지 3인 금속 양이온이고,

[0037] M^I 은 산화 상태가 2 또는 3인 금속 양이온이고,

[0038] M^{II} 은 산화 상태가 1 또는 2인 금속 양이온이고,

[0039] M^{III} 은 산화 상태가 3 또는 4인 원소이고,

[0040] X는 2 가 음이온이고,

[0041] Y는 1 가 음이온이고,

[0042] 금속 원소인 M^I 의 산화 상태가 3인 경우 $m \leq$ 약 2.0이고, 금속 원소인 M^I 의 산화 상태가 2인 경우 $m \leq$ 약 3.0이고,

[0043] $o \leq$ 약 1.0 이며,

[0044] 충전하인 n은 약 0.2 내지 약 0.8임.

[0045] 상기 일반식 1에서, '원자'는 해당 원소가 가질 수 있는 공유결합의 개수를 의미하고, "inter"는 해당 원소들이 필로실리케이트의 층간에 존재함을 의미할 수 있으며, "oct(octahedral)"는 해당 원소들이 팔면체 구조를 가질 수 있음을 의미할 수 있고, "tet(tetrahedral)"는 해당 원소들이 사면체 구조를 가질 수 있음을 의미할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 필로실리케이트는, 활석(talc), 운모(mica), 스멕타이트(smectite) 족 광물, 마가디트(magadiite), 케냐이트(kenyaite), 스티븐사이트(stevensite), 할로이사이트(halloysite), 알루미늄이트 산화물(aluminate oxide), 하이드로탈사이트(hydrotalcite), 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 스멕타이트 족 광물은, 몬트모릴로나이트(montmorillonite), 논트로나이트(nontronite), 베이델라이트(beidellite), 벤토나이트(bentonite), 헥토라이트(hectorite), 라포나이트(laponite), 사포나이트(saponite), 소코나이트(sauconite), 버미큘라이트(vermiculite), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 알칼리토 금속은, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으

로부터 선택되는 금속을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 바람직한 상기 알칼리토 금속은 마그네슘이다.

- [0049] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 알칼리토 금속은 분말 형태인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 알칼리토 금속이 분말 형태일 경우, 상기 혼합물의 제조 시 상기 점토와 용이하게 혼합될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 열처리는 약 300℃ 내지 약 1,000℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리는 약 300℃ 내지 약 1,000℃, 약 400℃ 내지 약 1,000℃, 약 500℃ 내지 약 1,000℃, 약 600℃ 내지 약 1,000℃, 약 700℃ 내지 약 1,000℃, 약 800℃ 내지 약 1,000℃, 약 900℃ 내지 약 1,000℃, 약 300℃ 내지 약 900℃, 약 300℃ 내지 약 800℃, 약 300℃ 내지 약 700℃, 약 300℃ 내지 약 600℃, 약 300℃ 내지 약 500℃, 또는 약 300℃ 내지 약 400℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 열처리는 약 400℃ 내지 약 800℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 열처리는 약 550℃ 내지 약 750℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리는 약 600℃ 내지 약 650℃, 약 600℃ 내지 약 700℃, 약 600℃ 내지 약 750℃, 약 550℃ 내지 약 700℃, 약 550℃ 내지 약 650℃, 또는 약 550℃ 내지 약 600℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 산성 용액은 약 pH 6 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 산성 용액은 약 pH 6 이하, 약 pH 5 이하, 약 pH 4 이하, 약 pH 3 이하, 약 pH 2 이하, 또는 약 pH 1 이하일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 산성 용액은 약 pH 3 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0055] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 산성 용액은 무기산을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 무기산은 염산, 질산, 황산, 인산, 불산(HF), 과염소산, 염소산, 아염소산, 차아염소산, 요오드산, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 함유하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 혼합물에 있어서 상기 점토에 함유된 규소 및 상기 알칼리토 금속의 몰 비율이 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 10 인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합물에 있어서 상기 점토에 함유된 규소 및 상기 알칼리토 금속의 몰 비율이 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 10, 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 9, 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 8, 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 7, 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 6, 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 5, 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 4, 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 3, 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 2, 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 1, 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 0.5, 약 1 : 0.5 내지 약 1 : 10, 약 1 : 1 내지 약 1 : 10, 약 1 : 2 내지 약 1 : 10, 약 1 : 3 내지 약 1 : 10, 약 1 : 4 내지 약 1 : 10, 약 1 : 5 내지 약 1 : 10, 약 1 : 6 내지 약 1 : 10, 약 1 : 7 내지 약 1 : 10, 약 1 : 8 내지 약 1 : 10, 또는 약 1 : 9 내지 약 1 : 10인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 혼합물에 있어서 상기 점토에 함유된 규소 및 상기 알칼리토 금속의 몰 비율이 약 1 : 0.5 내지 약 1 : 5인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 혼합물에 있어서 상기 점토에 함유된 규소 및 상기 알칼리토 금속의 몰 비율이 약 1 : 0.5 내지 약 1 : 3인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0060] 예를 들어, 상기 점토는 알루미늄과 규소를 포함하는 층상 구조 산화물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 점토는 가격이 저렴하고 입수가 용이하며, 층상의 실리카(SiO_2)를 포함하므로, 상기 실리카를 환원시킴으로써 용이하고 경제적으로 실리콘 나노시트를 제조할 수 있다.
- [0061] 상기 활석(Talc)은 화학식으로는 $\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 로 표현된다. 상기 활석의 결정 구조는 마그네슘을 포함하는 시트($\text{Mg}_{12}\text{O}_{12}\text{H}_4$)가 두 개의 실리카(SiO_2) 시트 사이에 끼어있는 형태를 포함한다. 상기 세 개의 시트가 결합되어 하나의 층을 이루는데, 상기 하나의 층은 전기적으로 중성을 띠며, 각각의 층은 약한 반 데르 발스 힘에 의하여 결

합되어 있다.

- [0062] 상기 라포나이트(Laponite) 역시 상기 활석과 매우 유사한 구조를 가지고 있다. 상기 라포나이트는 두 개의 실리카 시트 사이에 마그네슘을 포함하는 시트가 끼어 있는 형태를 포함한다. 그러나 상기 활석과 달리 상기 라포나이트는 마그네슘 시트의 마그네슘의 일부가 리튬에 의하여 치환되어 있기 때문에, 각각의 층은 음전하를 띤다. 따라서 전체적으로 전기적 중성을 유지하기 위해 상기 층 사이사이에 소듐(Na) 양이온이 포함되어 있으며 전기적 상호작용으로 상기 층 각각이 결합된 형태를 가진다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 환원시키는 것은 환원 분위기 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 환원시키는 것은, 불활성 기체를 포함하는 분위기 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 환원시키는 것은, 수소 기체 및 불활성 기체를 포함하는 분위기 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0065] 예를 들어, 상기 불활성 기체는, 질소 기체, 아르곤 기체, 네온 기체, 헬륨 기체, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0066] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 환원시킨 후에, 상기 열처리된 혼합물을 교반 및/또는 세척하는 것을 추가로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0067] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 교반 및/또는 세척하는 것은 극성 용매를 이용하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0068] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 극성 용매는 물, 알코올, 유기 극성 용매, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 물은 일차 증류수, 이차 증류수, 또는 삼차 증류수를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0069] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 점토는 층상 박리된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0070] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 점토 및 알칼리토 금속을 포함하는 혼합물을 열처리하기 전에, 상기 점토에 알칼리토 금속의 양이온을 첨가하여 상기 점토를 재적층(restacking)시키는 것, 또는 상기 점토를 동결 건조시키는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 양이온이 본원의 목적을 위한 알칼리토 금속의 양이온에 포함될 수 있다. 본원의 바람직한 상기 알칼리토 금속의 양이온은 마그네슘 양이온이다.
- [0071] 예를 들어, 상기 재적층 또는 상기 동결 건조로 인하여 상기 실리콘 나노시트의 비표면적이 증가하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 실리콘 나노시트의 비표면적이 증가하는 경우, 전해질과의 상호작용이 일어나는 면적이 넓어지므로, 이를 포함하는 전지, 특히 리튬 이온 전지의 성능이 상승될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0072] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 점토 및 알칼리토 금속을 포함하는 혼합물은, 산화그래핀을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 바람직한 구현예에서, 상기 산화그래핀은 나노시트 형태를 가지는 것이다.
- [0073] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 산화그래핀을 추가 포함하는 상기 점토 및 알칼리토 금속을 포함하는 혼합물을 열처리함으로써, 상기 점토에 함유된 실리카 및 상기 산화그래핀을 실리콘 나노시트 및 그래핀으로 각각 환원시킴으로써 실리콘과 그래핀을 함유하는 복합체를 형성하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 바람직한 구현예에서, 상기 층상 점토에 함유된 상기 실리카 및 상기 산화그래핀 나노시트가 환원됨으로써 실리콘 나노시트 및 그래핀 나노시트를 함유하는 복합체가 얻어질 수 있다.
- [0074] 예를 들어, 상기 점토에 함유된 실리카 및 상기 산화그래핀을 실리콘 나노시트 및 그래핀으로 각각 환원시키는 과정에서 실리콘과 그래핀이 서로 혼성화되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘과 그래핀의 혼성화로 인하여, 형성된 실리콘 나노시트가 실리콘 및 그래핀을 함유하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0075] 본원의 제 2 측면은, 점토와 실질적으로 유사한 층상 구조를 포함하는, 실리콘 나노시트를 제공할 수 있다.

- [0076] 예를 들어, 상기 점토는 층상 점토를 포함할 수 있으며, 판상 결정 형태 및/또는 층상 구조를 가지는 것일 수 있고, 이에 따라 상기 점토에 함유된 실리카가 환원되어 제조된 상기 실리콘 나노시트 역시 상기 점토의 결정 형태 및/또는 구조에 상응하는, 또는 실질적으로 상응하는 형태 및/또는 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘 나노시트는 판 형태의 2차원 결정 형태 또는 사면체 또는 정사면체(tetrahedral) 결정 형태를 갖는 구조를 포함할 수 있다.
- [0077] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 나노시트는 본원의 제 1 측면의 방법에 의하여 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0078] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 나노시트는 BET 표면적이 약 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘 나노시트는 BET 표면적이 약 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $250 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $200 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $150 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $100 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $80 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $60 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 약 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0079] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 나노시트는 약 10 nm 내지 약 300 nm의 크기를 가지고 약 1 : 1 내지 약 1 : 10의 종횡비를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘 나노시트는 약 10 nm 내지 약 300 nm, 약 10 nm 내지 약 250 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 150 nm, 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 10 nm 내지 약 20 nm, 약 20 nm 내지 약 300 nm, 약 30 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 150 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 또는 약 250 nm 내지 약 300 nm의 크기를 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘 나노시트는 약 1 : 1 내지 약 1 : 10, 약 1 : 2 내지 약 1 : 10, 약 1 : 3 내지 약 1 : 10, 약 1 : 4 내지 약 1 : 10, 약 1 : 5 내지 약 1 : 10, 약 1 : 6 내지 약 1 : 10, 약 1 : 7 내지 약 1 : 10, 약 1 : 8 내지 약 1 : 10, 약 1 : 9 내지 약 1 : 10, 약 1 : 1 내지 약 1 : 9, 약 1 : 1 내지 약 1 : 8, 약 1 : 1 내지 약 1 : 7, 약 1 : 1 내지 약 1 : 6, 약 1 : 1 내지 약 1 : 5, 약 1 : 1 내지 약 1 : 4, 약 1 : 1 내지 약 1 : 3, 또는 약 1 : 1 내지 약 1 : 2의 종횡비를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0080] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 나노시트의 평균 입자 크기는 약 10 nm 내지 약 400 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘 나노시트의 평균 입자 크기는 약 10 nm 내지 약 400 nm, 약 30 nm 내지 약 400 nm, 약 50 nm 내지 약 400 nm, 약 80 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 150 nm 내지 약 400 nm, 약 200 nm 내지 약 400 nm, 약 250 nm 내지 약 400 nm, 약 300 nm 내지 약 400 nm, 약 350 nm 내지 약 400 nm, 약 10 nm 내지 약 350 nm, 약 10 nm 내지 약 300 nm, 약 10 nm 내지 약 250 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 150 nm, 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 10 nm 내지 약 80 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 150 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0081] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 나노시트는 적어도 하나의 전도성 탄소화합물과 혼성화된 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 전도성 탄소 화합물은 카본블랙(carbon black), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 활성탄소(active carbon), 탄소 나노튜브(CNT), 그래파이트(graphite), 그래핀, 및 이들의 모든 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 특정 구현예에서, 상기 실리콘 나노시트는 그래핀과 혼성화됨으로써 더욱 우수한 전극 성능을 나타내는 것일 수 있다.
- [0082] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 실리콘 나노시트를 포함하는 전지용 전극을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 전극은 전지, 특히 리튬 이온 전지, 리튬 에어 전지(lithium air battery), 및 리튬 황 전지(lithium sulfur battery)와 같은 리튬 전지, 또는 나트륨 이온 전지 및 나트륨 황 전지와 같은 나트륨 전지에 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘 나노시트는 리튬 이온 전지의 음극 활물질로서 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0083] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 3 측면에 따른 전극을 포함하는 애노드, 캐소드(cathode), 및 전해질을 포함하는 전지를 제공할 수 있다. 본원의 특정 구현예에서, 본원의 제 3 측면에 따른 전극을 포함하는 애노드, 캐소드, 및 전해질을 포함하는 리튬 이온 전지를 제공할 수 있다.
- [0084] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 캐소드는, 리튬 함유 산화물, 리튬 함유 황화물, 리튬 함유 셀렌화물, 리튬 함유 할로겐화물, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0085] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 함유 산화물은 Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xNiO_2 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xMnO_2 ($0.5 < x < 1.3$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < y < 1$), $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$), Li_xCoPO_4 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xFePO_4 ($0.5 < x < 1.3$), 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0086] 본원의 다른 구현예에 따르면, 상기 캐소드는 나트륨을 삽입(insert) 및 탈삽입(de-insert)할 수 있는 적어도 하나의 캐소드 활물질, 특히 나트륨-금속 혼합 산화물과 같은 나트륨-함유 화합물을 포함할 수 있다. 본원의 상기 캐소드 활물질의 예로는, NaFeO_2 , NaCoO_2 , NaCrO_2 , NaMnO_2 , NaNiO_2 , $\text{NaNi}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_2$, $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$, $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, NaMn_2O_4 , $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_2$, NaFePO_4 , NaMnPO_4 , NaCoPO_4 , $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$, $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$, 및 이들의 모든 조합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0087] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 전해질은 특별히 제한되지 않으며 통상의 리튬염과 용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 이온 전지는 하기 화학식으로 표시되는 실란계 화합물을 첨가제로 함유하는 전해질을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:
- [0088] $\text{Si}-(\text{R})_y(\text{OR}')_{4-y}$
- [0089] 상기 화학식에서 R은 알킬기 또는 비닐기이며, R'은 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 알킬기이며, y는 1 내지 3에서 선택되는 정수이다.
- [0090] 상기 화학식에서 알킬기는 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 의 알킬기이며, 비닐기는 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 의 비닐기이며, 알콕시기는 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 의 알콕시기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 실란계 화합물은 $\text{Si}-(\text{R})_1(\text{OR}')_3$ 로 예시될 수 있으며, 트리메톡시(메틸)실란($\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$), 또는 트리스(2-메톡시에톡시)바이닐실란($\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3$)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0091] 상기와 같은 실란계 화합물을 포함하는 전해질은 약 2 중량% 내지 약 10 중량%의 실란계 화합물을 포함할 수 있으며, 이 경우 전해질 고유의 성능은 유지하면서 실리콘 산화물 표면에 보호층 형성을 효율적으로 유도할 수 있어 보다 유리할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0092] 예를 들어, 상기 전해질은 LiTFSi , LiPF_6 및 LiFSi 의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 리튬염과, 비수용성 카보네이트계 용매 또는 LiTFSi , LiPF_6 및 LiFSi 의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 리튬염과 이미다졸리움계, 피롤리디늄계 및 피페리디늄계중에서 선택되는 하나인 상온 이온성 액체 용매를 함유하는 전해질을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 특정한 구현예에서, 상기 전해질은 상기 기재된 리튬염 하나 또는 그 이상에 조합하여 선택적으로 LiPO_2F_2 를 포함할 수 있다.
- [0093] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 전해질은 적어도 하나의 첨가제(additive), 특히 불화계 유기 화합물(fluorinated organic compound), 예를 들어, 불소-치환된 에틸렌 카보네이트, 폴리플루오로-치환된 디메틸 카보네이트, 불소-치환된 에틸 메틸 카보네이트, 및 불소-치환된 디에틸 카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 불화 카보닉 에스테르(fluorinated carbonic esters)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 바람직한 불소치환된 카보네이트들은 모노플루오로에틸렌 카보네이트(monofluoroethylene carbonate, FIEC), 4,4-디플루오로 에틸렌 카보네이트(4,4-difluoro ethylene carbonate), 4,5-디플루오로 에틸렌 카보네이트

이트(4,5-difluoro ethylene carbonate), 4-플루오로-4-메틸 에틸렌 카보네이트(4-fluoro-4-methyl ethylene carbonate), 4,5-디플루오로-4-메틸 에틸렌 카보네이트(4,5-difluoro-4-methyl ethylene carbonate), 4-플루오로-5-메틸 에틸렌 카보네이트(4-fluoro-5-methyl ethylene carbonate), 4,4-디플루오로-5-메틸 에틸렌 카보네이트(4,4-difluoro-5-methyl ethylene carbonate), 4-(플루오로메틸)-에틸렌 카보네이트[4-(fluoromethyl)-ethylene carbonate], 4-(디플루오로메틸)-에틸렌 카보네이트[4-(difluoromethyl)-ethylene carbonate], 4-(트리플루오로메틸)-에틸렌 카보네이트[4-(trifluoromethyl)-ethylene carbonate], 4-(플루오로메틸)-4-플루오로 에틸렌 카보네이트[4-(fluoromethyl)-4-fluoro ethylene carbonate], 4-(플루오로메틸)-5-플루오로 에틸렌 카보네이트[4-(fluoromethyl)-5-fluoro ethylene carbonate], 4-플루오로-4,5-디메틸 에틸렌 카보네이트[4-fluoro-4,5-dimethyl ethylene carbonate], 4,5-디플루오로-4,5-디메틸 에틸렌 카보네이트[4,5-difluoro-4,5-dimethyl ethylene carbonate], 및 4,4-디플루오로-5,5-디메틸 에틸렌 카보네이트[4,4-difluoro-5,5-dimethyl ethylene carbonate]; 플루오로메틸 메틸 카보네이트(fluoromethyl methyl carbonate), 디플루오로메틸 메틸 카보네이트(difluoromethyl methyl carbonate), 트리플루오로메틸 메틸 카보네이트(trifluoromethyl methyl carbonate), 비스(디플루오로)메틸 카보네이트[bis(difluoro)methyl carbonate], 및 비스(트리플루오로)메틸 카보네이트[bis(trifluoro)methyl carbonate]를 포함하는 디메틸 카보네이트 유도체들; 2-플루오로에틸 메틸 카보네이트(2-fluoroethyl methyl carbonate), 에틸 플루오로메틸 카보네이트(ethyl fluoromethyl carbonate), 2,2-디플루오로에틸 메틸 카보네이트(2,2-difluoroethyl methyl carbonate), 2-플루오로에틸 플루오로메틸 카보네이트(2-fluoroethyl fluoromethyl carbonate), 에틸 디플루오로메틸 카보네이트(ethyl difluoromethyl carbonate), 2,2,2-트리플루오로에틸 메틸 카보네이트(2,2,2-trifluoroethyl methyl carbonate), 2,2-디플루오로에틸 플루오로메틸 카보네이트(2,2-difluoroethyl fluoromethyl carbonate), 2-플루오로에틸 디플루오로메틸 카보네이트(2-fluoroethyl difluoromethyl carbonate), 및 에틸 트리플루오로메틸 카보네이트(ethyl trifluoromethyl carbonate)를 포함하는 에틸 메틸 카보네이트 유도체들; 및 에틸(2-플루오로에틸)카보네이트[ethyl (2-fluoroethyl) carbonate], 에틸(2,2-디플루오로에틸)카보네이트[ethyl (2,2-difluoroethyl) carbonate], 비스(2-플루오로에틸)카보네이트[bis(2-fluoroethyl) carbonate], 에틸(2,2,2-트리플루오로에틸)카보네이트[ethyl (2,2,2-trifluoroethyl) carbonate], 2,2-디플루오로에틸 2'-플루오로에틸 카보네이트[2,2-difluoroethyl 2'-fluoroethyl carbonate], 비스(2,2-디플루오로에틸)카보네이트[bis(2,2-difluoroethyl) carbonate], 2,2,2-트리플루오로에틸 2'-플루오로에틸 카보네이트[2,2,2-trifluoroethyl 2'-fluoroethyl carbonate], 2,2,2-트리플루오로에틸 2',2'-디플루오로에틸 카보네이트[2,2,2-trifluoroethyl 2',2'-difluoroethyl carbonate], 및 비스(2,2,2-트리플루오로에틸)카보네이트[bis(2,2,2-trifluoroethyl) carbonate], 4-플루오로-4-비닐에틸렌 카보네이트(4-fluoro-4-vinylethylene carbonate), 4-플루오로-5-비닐에틸렌 카보네이트(4-fluoro-5-vinylethylene carbonate), 4,4-디플루오로-4-비닐에틸렌 카보네이트(4,4-difluoro-4-vinylethylene carbonate), 4,5-디플루오로-4-비닐에틸렌 카보네이트(4,5-difluoro-4-vinylethylene carbonate), 4-플루오로-4,5-디비닐에틸렌 카보네이트(4-fluoro-4,5-divinylethylene carbonate), 4,5-디플루오로-4,5-디비닐에틸렌 카보네이트(4,5-difluoro-4,5-divinylethylene carbonate), 4-플루오로-4-페닐에틸렌 카보네이트(4-fluoro-4-phenylethylene carbonate), 4-플루오로-5-페닐에틸렌 카보네이트(4-fluoro-5-phenylethylene carbonate), 4,4-디플루오로-5-페닐에틸렌 카보네이트(4,4-difluoro-5-phenylethylene carbonate), 4,5-디플루오로-4-페닐에틸렌 카보네이트(4,5-difluoro-4-phenylethylene carbonate) 및 4,5-디플루오로-4,5-디페닐에틸렌 카보네이트(4,5-difluoro-4,5-diphenylethylene carbonate), 플루오로메틸 페닐 카보네이트(fluoromethyl phenyl carbonate), 2-플루오로에틸 페닐 카보네이트(2-fluoroethyl phenyl carbonate), 2,2-디플루오로에틸 페닐 카보네이트(2,2-difluoroethyl phenyl carbonate) 및 2,2,2-트리플루오로에틸 페닐 카보네이트(2,2,2-trifluoroethyl phenyl carbonate), 플루오로메틸 비닐 카보네이트(fluoromethyl vinyl carbonate), 2-플루오로에틸 비닐 카보네이트(2-fluoroethyl vinyl carbonate), 2,2-디플루오로에틸 비닐 카보네이트(2,2-difluoroethyl vinyl carbonate) 및 2,2,2-트리플루오로에틸 비닐 카보네이트(2,2,2-trifluoroethyl vinyl carbonate), 플루오로메틸 알릴 카보네이트(fluoromethyl allyl carbonate), 2-플루오로에틸 알릴 카보네이트(2-fluoroethyl allyl carbonate), 2,2-디플루오로에틸 알릴 카보네이트(2,2-difluoroethyl allyl carbonate) 및 2,2,2-트리플루오로에틸 알릴 카보네이트(2,2,2-trifluoroethyl allyl carbonate)를 포함하는 디에틸 카보네이트 유도체들이다.

[0094] 상기 전해질은 LiPF_6 인 리튬염을 포함하고 있지 않은 상온 이온성 용매일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. LiPF_6 인 리튬염을 포함하고 있지 않은 상온 이온성 용매는 음극에 포함된 실리콘 산화물과 LiPF_6 유도체간 계면반응이 없을 뿐 아니라, 상온 이온성 용매는 초기 충방전 과정에서 안정한 SEI(solid electrolyte interphase) 층을 실리콘 산화물 박막 표면에 형성시켜 추후 전해질과의 계면반응을 억제시켜 충방전 사이클 성

능이 안정화될 수 있기 때문이다.

- [0095] 상기 용매는 특별히 제한되지 않으며 상온 이온성 용매 이외에 비수용성 카보네이트계 용매를 포함할 수 있으며, 상기 비수용성 카보네이트계 용매를 포함시 그 함량은 상온 이온성 용매 100 중량부에 대하여 약 5 중량부 내지 약 70 중량부일 수 있으며, 이 경우 이온성 액체 용매의 난연성 유지 또는 발화 억제 효과를 얻을 수 있어 유리할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0096] 상기 비수용성 카보네이트계 용매는 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC) 또는 에틸메틸카보네이트(EMC)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0097] 상기 리튬 이온 전지는, 음극 물질에 본원의 실리콘 나노시트의 제조 방법에 의하여 제조된 실리콘 나노시트를 포함하는 것으로서, 상기 실리콘 나노시트는 충방전 시 부피 변화가 거의 없고 높은 이온 전도도, 전기 전도도, 및 용량을 가지는 것일 수 있다.
- [0098] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 보다 더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[실시예]

[실시예 1 : 활석, 마그네슘, 및 1 M 염산 용액을 이용한 실리콘 나노시트의 제조]

[0101] 본 실시예에서는, 마그네슘 파우더 (SAMCHUN)와 활석(Talc, Alderich)을 다양한 비율 (Si : Mg의 비율이 1 : 1.56, 1 : 2.34, 1 : 3.12, 및 1 : 3.9)로 혼합하여 수득된 혼합물을 실험실에서 제작한 튜브형태의 전기로 (furnace) 내에 삽입하여 H₂ (5%)/Ar (95%) 분위기 및 650℃의 온도에서 3 시간 동안 열처리하였다. 이후, 분말 X-선 회절분석기 (Rigaku)를 이용하여 상기 열처리된 혼합물의 분말 X선-회절 패턴을 관찰하였다 (도 1). 도 1에 나타난 바에 따르면, MgO, Si, 및 Mg₂Si의 피크를 관찰할 수 있는 바, 상기 열처리로 인하여 활석에 포함된 실리카가 환원되고 상기 마그네슘이 산화되어 MgO, Si, 및 Mg₂Si 등이 형성되었음을 확인할 수 있다. Si : Mg = 1 : 1.56의 비율로 혼합한 경우에는 활석의 피크가 나타났으므로, 실리카를 완전히 환원시키기 위해서는 마그네슘을 그 이상의 비율로 혼합해 주어야 함을 알 수 있었다.

[0102] 도 2는 상기 열처리된 혼합물의 주사전자현미경(SEM)이미지이다. 도 2의 a는 Si : Mg의 비율이 1 : 3.12인 경우, 도 2의 b는 1 : 2.34인 경우의 주사전자현미경 이미지이다.

[0103] 이어서, 35 중량% 내지 37 중량%의 염산 (SAMCHUN)을 증류수와 혼합하여 1 M 염산 용액을 제조하고, 상기 열처리된 혼합물 1 g 당 상기 1 M 염산 용액을 500 mL의 비율로 혼합하여 이를 하루 동안 교반하여 세척하였다. 이후, 상기 혼합물을 원심분리기 (Hanil, Combi 514R)를 이용하여 3500 rpm에서 30 분 동안 원심분리하며 상기 혼합물을 증류수로 세척하였다. 상기 세척에 의하여 상기 혼합물의 pH가 중성에 도달한 후, 상기 혼합물을 진공 오븐 상에서 100℃의 온도에서 건조하였다. 이어서, 상기 세척 과정에 의하여 마그네슘 산화물이 녹아 제거된 상기 혼합물의 X-선 회절 패턴을 관찰하였다 (도 3). 도 3에 나타난 바에 따르면, 상기 1 M HCl 용액을 이용하여 세척한 결과 실리콘의 피크만이 관찰된 것으로 보아, 상기 혼합물에서 실리콘 이외의 물질들은 대부분 세척되어 제거되었음을 확인할 수 있었다.

[0104] 도 4는 상기 열처리된 혼합물을 상기 HCl 용액을 이용하여 세척한 후의 주사전자현미경 이미지이다. 도 4의 a는 Si : Mg의 비율이 1 : 3.12인 경우, 그리고 도 4의 b는 1 : 2.34인 경우의 주사전자현미경 이미지이다. 상기 도 4의 b에 따르면, 판상의 실리콘 나노시트가 겹쳐 있는 형태를 관찰할 수 있었다.

[실시예 2 : 라포나이트, 마그네슘, 및 1 M 염산 용액을 이용한 실리콘 나노시트의 제조]

[0106] 본 실시예에서는, 마그네슘 파우더(SAMCHUN)와 라포나이트 (Laponite, ROCKWOOD, RDS grade)를 마그네슘과 실리콘 비율이 약 3.9 : 1이 되도록 혼합한 후, 상기 혼합물을 H₂ (5%)/Ar (95%) 분위기 및 650℃의 온도에서 3 시간 동안 열처리한 후의 분말 X-선 회절 패턴 (예칭 전)과, 상기 열처리된 혼합물을 HCl로 세척한 후의 분말 X-선 회절 패턴 (예칭 후)을 관찰하였다 (도 5). 도 5에 나타난 바에 따르면, 라포나이트를 사용한 경우에도 활석과 마찬가지로 실리카가 환원되어 실리콘이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 아울러, 열처리 후 HCl 용액을 이용하여 세척한 경우 (예칭 후), 산화마그네슘 등 실리콘 이외의 물질들이 세척되어 제거되었음을 예칭 전 후의 피크를 비교하여 확인할 수 있다.

[0107] **실시예 3 : 활석, 마그네슘, 및 0.5 M 염산 용액을 이용한 실리콘 나노시트의 제조**

[0108] 본 실시예에서는, 마그네슘 파우더 (SAMCHUN)와 활석(Talc, Alderich)을 다양한 비율 (Si : Mg의 비율이 1 : 1, 1 : 2, 및 1 : 2.3)로 혼합하고, 실험실에서 제작한 튜브형태의 전기로(furnace) 내에 삽입하여 H₂ (5%)/Ar (95%) 분위기 및 650℃의 온도에서 3 시간 동안 열처리하였다. 이후, 분말 X-선 회절분석기 (Rigaku)를 이용하여 상기 열처리된 혼합물의 분말 X-선 회절 패턴을 관찰하였다 (도 6). 도 6에 나타난 바에 따르면, Si : Mg가 1 : 1 및 1 : 2의 몰 비율로 혼합된 혼합물의 열처리 후 결과물의 경우, Si 및 MgO의 피크 이외에도 잔존 활석의 피크를 관찰할 수 있었다. Si : Mg의 몰 비율이 1 : 2.3인 혼합물에서는 활석의 피크는 사라졌으나 Mg₂Si 및 Mg₂SiO₄ 피크가 관찰되었다.

[0109] 다음으로, 상기 열처리된 혼합물을 상기 실시예 1과 달리 0.5 M 염산 용액을 이용하여 하루 동안 세척하고, 상기 0.5 M 염산 용액을 새로운 것으로 교체하여 추가적으로 하루 동안 세척한 후, 이를 분말 X-선 회절 패턴 분석하였다 (도 7). 도 7에 나타난 바에 따르면, Si : Mg의 몰 비율이 1 : 1 및 1 : 2인 혼합물의 경우, 실리콘과 활석의 피크가 나타났으며, 1 : 2.3인 혼합물의 경우에는 실리콘의 피크 및 미확인 물질의 작은 피크들을 관찰할 수 있었다.

[0110] 상기 관찰한 바에 따르면, 실리콘 나노시트의 제조에 필요한 마그네슘 양보다 적은 마그네슘이 사용된 경우에는 활석이 잔존하였으며, 필요한 양 이상의 마그네슘이 사용된 경우에는 순수한 실리콘을 수득하는 데 영향을 미쳤다.

[0111] 도 8은, Si : Mg의 몰 비율이 1 : 2.3인 상기 혼합물을 열처리하고 0.5 M 염산 용액을 이용하여 세척한 후 수득한 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM, Jeol JEM-2100F) 이미지이다. 상기 도 8에 나타난 이미지로부터 측정된 실리콘 나노시트의 평균적인 중형비는 약 1 : 1 내지 약 1 : 3이었다.

[0112] **실시예 4 : 제조된 실리콘 나노시트의 B.E.T. 표면적 측정**

[0113] 상기 실시예 3의 방법과 동일한 방법에 따라 활석으로부터 제조된 실리콘 나노시트의 표면적을 Micromeritics ASAP 2020 instrument를 이용하여 질소 흡착 탈착 등온선 측정 방법(N₂ adsorption-desorption isotherm measurement)에 의하여 측정하였다. 아울러, 상기 결과에 BJH(Barrett, Johner and Halenda) 방정식을 적용하여 기공 크기를 계산하였다. 상기 기공은 리튬의 탈삽입 경로가 될 수 있으며, 상기 기공 크기가 리튬의 탈삽입이 가능할 정도의 크기를 가지고 상기 기공의 양이 많으면, 반응에 관여하는 표면적이 커지므로 음극 물질로서 더욱 큰 용량과 성능을 가지게 된다.

[0114] 도 9는 활석을 이용한 다양한 Si : Mg 몰 비율에 따른 실리콘 나노시트의 B.E.T. 표면적을 나타낸 그래프 및 이로부터 도출된 실리콘 나노시트의 B.E.T. 표면적을 나타낸 표이다. 도 10은 활석을 이용한 다양한 Si : Mg 몰 비율에 따른 실리콘 나노시트의 기공 직경(pore diameter) 분포를 나타낸 그래프이다. 이에 따르면, 활석에 마그네슘을 혼합하여 열처리함으로써 환원한 후 염산 용액을 이용하여 세척한 경우, 그러한 공정을 거치지 않은(pristine) 활석에 비하여 B.E.T. 표면적 및 기공의 크기가 뚜렷하게 증가하였음을 확인할 수 있다.

[0115] **실시예 5 : 층상 박리된 점토를 이용한 실리콘 나노시트의 제조**

[0116] 본 실시예에서는, 라포나이트 및 벤토나이트 (Aldrich)를 층상 박리시킨 후, 이를 이용하여 실리콘 나노시트를 제조하여 그 특성을 각각 분석하였다. 먼저, 0.2 중량%의 라포나이트 및 벤토나이트 수용성 분산액을 각각 준비하였다. 상기 분산액을 24 시간 동안 강하게 교반시킨 후, 1 시간 동안 초음파 처리하였다. 이후, 상기 초음파 처리된 상기 분산액을 동결 건조함으로써, 박리된 라포나이트 및 박리된 벤토나이트를 각각 수득하였다. 활석 대신 상기 박리된 라포나이트 및 박리된 벤토나이트가 각각 사용되었다는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 공정에 의하여 실리콘 나노시트를 제조하였다.

[0117] 도 11의 a는 초음파 처리 후 동결건조된 라포나이트의 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)이미지이고, 도 11의 b는 초음파 처리된 라포나이트의 틸트 효과를 나타낸 사진이며, 도 11의 c는 동결건조된, 박리된 라포나이트의 사진이다.

- [0118] 도 12의 a는 초음파 처리 후 동결건조된 벤토나이트의 FE-SEM 이미지이고, 도 12의 b는 초음파 처리된 벤토나이트의 틸드 효과를 나타낸 사진이며, 도 12의 c는 동결건조된, 박리된 벤토나이트의 사진이다.
- [0119] 도 13의 a는 박리된 라포나이트의 TEM 이미지이고, 도 13의 b는 박리된 라포나이트의 제한시야 전자회절분석(SAED, acceleration voltage 200 kV, FEI-Tecnaig2 F20 microscope, FEI company) 패턴을 나타내는 것이다. 일반적으로 라포나이트의 직경은 약 25 nm로 알려져 있는데, 도 13의 a에 따르면 약 20 nm, 약 40 nm 등의 크기를 가지는 라포나이트 입자가 관찰되었다.
- [0120] 도 14의 a는 박리된 벤토나이트의 TEM 이미지이고, 도 14의 b는 박리된 벤토나이트의 SAED 패턴을 나타내는 것이다. 도 14의 a에 따르면, 약 40 nm 이상의 크기를 가지는 벤토나이트 입자가 관찰되었다.
- [0121] 도 15의 a는 박리 및 동결건조된 라포나이트 및 박리되지 않은 라포나이트의 XRD 패턴을 비교하여 나타낸 그래프이며, 도 15의 b는 박리 및 동결건조된 벤토나이트 및 박리되지 않은 벤토나이트의 XRD 패턴을 비교하여 나타낸 그래프이다. 도 15의 a 및 b에 나타난 바에 따르면, 박리 및 동결건조 후 대체적으로 피크의 크기가 감소하였다. 다만, XRD 피크가 같은 위치에서 나타난 것으로 보아, 동결건조 과정에서 재적층(restacking)이 일어나는 것으로 분석되었다.
- [0122] 도 16의 a는 활석 대신 박리된 라포나이트가 사용되었다는 것을 제외하고 상기 실시예 3과 동일한 방법에 따라 제조된 실리콘 나노시트의 XRD 패턴을 나타낸 것이며, 도 16의 b는 활석 대신 박리된 벤토나이트가 사용되었다는 것을 제외하고 상기 실시예 3과 동일한 방법에 따라 제조된 실리콘 나노시트의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 16의 a 및 b에 나타난 바에 따르면, 환원 후에 실리콘이 생성되었음을 확인하였다. 벤토나이트의 경우에는, 점토가 가지는 다양한 금속 원소에 의하여 실리콘 이외의 물질의 피크도 관찰되었다.
- [0123] **실시예 6 : 제조된 실리콘 나노시트를 이용한 정전류 테스트(galvanostatic test)**
- [0124] 본 실시예에서는, Si : Mg의 몰 비율이 1 : 2인 마그네슘 과산화물과 활석의 혼합물을 상기 실시예에 기재된 방법에 따라 열처리 및 0.5 M 염산 용액에서의 세척을 수행한 후, 충방전시험기 (MACCOR SERIES 4000)를 이용하여 정전류 테스트를 수행하였다.
- [0125] 활물질로서는 활석으로부터 제조된 실리콘 나노시트를 사용하였고, 상기 실리콘 나노시트 : 전도성 개량제인 Super P : PAA(polyacrylic acid)를 50 : 35 : 15의 중량비로 에탄올 내에서 혼합한 후 이를 구리 호일에 도포하였다. 이어서, 상기 도포된 혼합 물질을 100℃에서 4 시간 동안 건조한 후, 2016 셀(cell)로 조립하였다. 테스트 셀(test cell)의 상대 전극으로는 리튬 금속 호일을 사용하였으며, 분리막(separator)으로는 Celgard2500 (Celgard)를 사용하였다. 전해질로는 1 M LiPF₆ (EC/DEC = 1/1 (v/v), 솔브레인)를 사용하였다.
- [0126] 먼저 전류밀도의 변화에 따라 전지 용량이 어느 정도로 유지되는지 여부를 확인하기 위하여, 서로 다른 전류밀도 하에서의 충방전 실험을 진행하였다. 255 mA/g (0.061 C) 및 68 mA/g (0.016 C)의 전류밀도에서 0.01 V가 될 때까지 방전시키고, 255 mA/g으로 1.0 V가 될 때까지 충전한 후, 1 분간 휴식하는 사이클을 20 회 반복하였다 (도 17 및 도 18).
- [0127] 도 17 및 도 18에서 전지의 용량을 측정한 그래프를 보면, 첫 번째 방전 단계 (첫 번째 사이클, 1로 표시된 곡선) 이후와 두 번째 방전 단계 (두 번째 사이클, 2로 표시된 곡선) 이후의 충방전 용량이 거의 비슷하게 유지되었다. 특히, 도 17에 나타난 바에 따르면 두 번째 사이클 이후에도 800 mAh/g 정도로 안정적인 용량을 유지하였다. 이에, 본원의 실리콘 나노시트는 사이클이 반복되어도 용량이 유지됨을 확인할 수 있었다. 또한, 방전 (lithiation) 및 충전(delithiation) 단계에서 0.5 V 이하의 낮은 전압에서 리튬의 탈삽입이 일어난다는 것을 확인하였다.
- [0128] 또한, 도 17 및 도 18에서 포텐셜(potential) 그래프를 보면, 다양한 비가역적 반응이 진행되는 첫 번째 사이클과 두 번째 사이클의 충전 곡선이 유사하므로, 이후의 사이클에서도 유사한 경향을 보일 것으로 예상된다. 일반적으로, 전류밀도가 증가함에 따라 물질의 전기적 용량이 줄어들게 되는데, 따라서 전류밀도가 달라짐에 따라 얼마나 용량이 달라지는지 알 수 있다. 작은 전류밀도로 충방전 시 비교적 큰 충방전 용량을 가지게 되는데, 도 17 및 도 18에 나타난 바를 보면 큰 전류밀도로 충방전한 경우에도 작은 전류밀도로 충방전한 경우와 큰 차이 없는 용량을 가지므로, 본원의 실리콘 나노시트는 고용량으로 빠른 충방전이 가능한 물질임을 확인할 수 있었다.

[0129] 도 19에 나타난 바에 따르면, 20 회까지 충방전을 거듭하여도 상기 셀의 용량 변화가 매우 적었다. 이러한 결과는, 본원의 실리콘 나노시트를 음극 활물질로서 포함하는 셀이 충방전을 거듭하여도 그 용량을 안정적으로 유지한다는 것을 보여준다.

[0130] **실시예 7 : 라포나이트를 이용한 실리콘 나노물질의 제조 - 재적층**

[0131] 2 g/L 농도로 증류수 내에 분산시킨 라포나이트 서스펜션(suspension) 500 mL을 12 시간 동안 교반하여 상기 라포나이트를 박리시켰다. 이어서, 상기 박리된 라포나이트를 포함하는 콜로이드에 Mg^{2+} 를 첨가하여 상기 박리된 라포나이트를 재적층(restacking)시켰다. 구체적으로, 상기 라포나이트는 층간에 Na^+ 이온을 포함하므로, 상기 라포나이트에 포함된 총 Na^+ 이온을 대체할 정도의 전하량을 가지는 Mg^{2+} 량을 환산하여 그 값을 계산하고, 그 두 배 정도의, 즉 과량의 $MgCl_2$ 를 상기 콜로이드에 첨가하였다. 본 실시예에서는 라포나이트 0.2 g을 포함하는 100 mL 콜로이드에 3.5 M $MgCl_2$ 수용액 20 mL를 첨가하고, 12 시간 동안 교반하며 재적층시켜 상기 콜로이드를 분말화시켰다.

[0132] 상기 재적층된 분말을 수득하고, SiO_2 : Mg 비율을 정하고, 상기 재적층된 분말과 Mg 분말을 혼합하였다. 구체적으로, 실리콘의 몰 수를 계산하여, 실리콘의 몰 수 대비 1 : 2 (SiO_2 : Mg)의 비율로 Mg 분말을 혼합하고, 이후 30 분간 몰타르(mortar)를 이용하여 분쇄하며 혼합하였다. 이어서, 자체 제작한 튜브 퍼니스(furnace)내에 상기 혼합물을 넣고, 3.3℃/분의 승온속도로 가열하여 5% H_2 /95% Ar 분위기에서 마그네시오써믹(magnesiothermic) 반응에 의하여 상기 혼합물에 포함된 실리카를 환원시켰다. 환원을 위한 가열 온도는 약 500℃ 내지 약 650℃로 다양화하였다. 환원이 완료된 상기 혼합물을 꺼내어, 상기 혼합물 1 g당 0.5 M 염산 용액 500 mL을 이용하여 24 시간 동안 교반하여 에칭한 후, 사용된 에칭 용액을 원심분리하여 제거하고, 다시 새로운 0.5 M 염산 용액 500 mL을 이용하여 24 시간 동안 교반하고, 사용된 에칭 용액을 원심분리하여 제거한 후, 증류수를 이용하여 세척하였다. 이어서, 200℃의 진공에서 12 시간 동안 건조하였다. 본 실시예에 의하여 제조된 실리콘 나노물질은 그래핀을 포함하므로, 산화그래핀을 첨가하지 않고 제조한 실리콘 나노물질에 비하여 어두운 색을 띄었다.

[0133] **실시예 8 : 라포나이트를 이용한 실리콘 나노물질의 제조 - 동결 건조**

[0134] 5 g/L 농도의 라포나이트 서스펜션(suspension) 100 mL을 24 시간 교반하고 1 시간 동안 초음파분산기 (5510, Branson)를 이용하여 분산시키는 과정을 2 회 반복하여 상기 라포나이트를 박리시켰다. 이어서, 상기 박리된 라포나이트를 포함하는 콜로이드를 5 일간 동결 건조하여 분말화시켰다. 구체적으로, 상기 콜로이드를 액체질소를 이용하여 급속 냉각시킨 후, 동결 건조기 (Ilsin Boibase Freeze Dryer FD8508)내에서 -75℃, 5 mTorr의 환경에서 동결 건조를 진행하였다.

[0135] 상기 동결 건조된 분말을 수득하고, SiO_2 : Mg 몰 비율을 1 : 2로 하여, 상기 동결 건조된 분말과 Mg 분말을 상기 정해진 비율로 혼합하였다. 이어서, 자체 제작한 튜브 퍼니스(furnace)내에 상기 혼합물을 넣고, 3.3℃/분의 승온 속도로 가열하여 마그네시오써믹(magnesiothermic) 반응에 의하여 상기 혼합물에 포함된 실리카를 환원시켰다. 환원을 위한 가열 온도는 약 550℃ 내지 약 650℃로 다양화하였다. 환원이 완료된 상기 혼합물을 꺼내어, 상기 혼합물 1 g당 0.5 M 염산 용액 500 mL을 이용하여 24 시간 동안 교반하여 에칭한 후, 사용된 에칭 용액을 원심분리하여 제거하고, 다시 새로운 0.5 M 염산 용액 500 mL을 이용하여 24 시간 동안 교반한 후, 사용된 에칭 용액을 원심분리하여 제거하고, 이후 증류수를 이용하여 세척하였다. 이어서, 200℃의 진공에서 12 시간 동안 건조하였다.

[0136] **실시예 9 : 라포나이트를 이용하여 제조한 실리콘 나노물질의 특성 분석**

[0137] 본 실시예에서는, X-선 회절분석법 (D/max 2000vk, Rigaku 분말 X-선 회절분석기)을 이용하여 제조된 실리콘 나노물질의 특성을 분석하였다. 상기 실시예 7 및 실시예 8의 방법에 의하여 실리콘 나노물질들이 수득되었으나, 열처리 조건 및 Si : Mg 몰 비율 등에 따라 상기 실리콘 나노물질에 불순물이 일부 포함되거나 결정성이 달라질

수 있으므로, 이러한 특성들을 X-선 회절분석법을 이용하여 분석하였다. 도 20a 내지 도 20c는 라포나이트로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응에 의하여 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다. SiO_2 : Mg의 물 비율은 1 : 2로 하였으며, 도 20a는 550℃에서 6 시간 동안, 도 20b는 600℃에서 1 시간 동안, 도 20c는 650℃에서 3 시간 동안 각각 열처리하여 수득된 실리콘 나노물질의 회절 패턴이다. 도 20a 및 도 20b에서는 뚜렷한 실리콘 피크들과 함께 비정질의 실리콘 산화물로 보이는 20°에서 30° 사이의 넓고 완만한 피크가 관찰되었다. 도 20c에서는 뚜렷한 실리콘 피크들과 불순물로 추정되는 작은 피크들이 관찰되었다.

[0138] 도 21a 내지 도 21c는 라포나이트로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응을 통하여 환원한 뒤 에칭을 수행하지 않고 수득한 실리콘 물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다. Si : Mg의 물 비율은 1 : 2로 하였으며, 도 21a는 550℃에서 6 시간 동안, 도 21b는 600℃에서 1 시간 동안, 도 21c는 650℃에서 3 시간 동안 각각 열처리하여 수득된 실리콘 물질의 회절 패턴이다. 도 21a 내지 도 21c를 통해 라포나이트를 재적층한 물질은 마그네시오씨믹 반응을 통해 실리콘 나노물질, MgO, Mg_2Si 및 약간의 불순물을 포함하는 물질로 변화하였음을 관찰하였다.

[0139] 상기 실험 결과들로부터, 에칭 공정을 수행함으로써 환원된 실리콘 물질 내의 불순물들이 대부분 제거되어 실리콘 나노물질들만이 주로 남겨지게 됨을 확인하였다.

[0140] 전기화학적 특성은 Maccor 2000 series 충방전기를 이용하여 퍼텐셜 레인지(potential range) 0.01 V 내지 1 V, 210 mA/g (0.05 C)의 조건에서 실험하여 분석하였다. 이때, 전해질로서 1 M LiPF_6 (in EC/DEC 1:1 volume ratio)에 배터리 애노드(anode)의 안정성을 증가시켜주는 첨가제인 F1EC를 3 부피% 첨가하여 사용하였다.

[0141] 도 22a 내지 도 22c는 라포나이트로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응에 의하여 550℃에서 6 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 22a는 용량 보존(capacity retention), 도 22b는 속도 특성(rate capability), 도 22c는 충방전 프로파일(charge-discharge profile)을 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. 상기 그래프들에서 분석된 바에 따르면, 18 사이클 후에 약 6%의 용량 손실(capacity loss)이 관찰되었다.

[0142] 도 23a 내지 도 23c는 라포나이트로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응에 의하여 600℃에서 1 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 23a는 용량 보존(capacity retention), 도 23b는 속도 특성(rate capability), 도 23c는 충방전 프로파일(charge-discharge profile)을 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. 상기 그래프들에서 분석된 바에 따르면, 17 사이클 후에 약 4%의 용량 손실(capacity loss)이 관찰되었다.

[0143] 도 24a 내지 도 24b는 라포나이트로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응에 의하여 650℃에서 3 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 24a는 용량 보존(capacity retention), 도 24b는 충방전 프로파일(charge-discharge profile)을 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. 상기 그래프들에서 분석된 바에 따르면, 50 사이클 후 약 70%의 용량 손실이 관찰되었다.

[0144] 도 25a는 라포나이트로부터 수득한 실리카 함유 콜로이드를 동결 건조 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응에 의하여 온도와 시간을 달리하여 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상단 그래프는 550℃에서 3 시간 동안, 중단 그래프는 525℃에서 6 시간 동안, 하단 그래프는 525℃에서 3 시간 동안 각각 열처리하여 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 물질의 회절 패턴이다. 525℃에서 3 시간 동안, 및 525℃에서 6 시간 동안 반응시킨 실리콘 물질의 회절 패턴에서는 뚜렷한 실리콘 피크들과 함께 비정질의 실리콘 산화물로 보이는 20°에서 30° 사이의 넓고 완만한 피크를 관찰할 수 있었다. 550℃에서 3 시간 동안 반응시킨 실리콘 물질의 회절 패턴에서는 뚜렷한 실리콘 피크들을 관찰할 수 있었다.

[0145] 도 25b는 라포나이트로부터 수득한 실리카 함유 콜로이드를 동결 건조 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응에 의하여 525℃에서 6 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 용량 보존 분석 그래프이다. Si : Mg 비율은 1 : 2였으며, F1EC는 사용하지 않았다. 동결 건조 방법에 의하여 수득된 실리콘 나노물질은 재적층 방법에 의하여 수득된 실리콘 나노물질에 비하여 낮은 용량을 보였으나, 대신에 높은 안정성을 보

였다.

[0146] 실시예 10 : 라포나이트 및 산화그래핀을 이용한 실리콘 나노물질의 제조 (재적층)

[0147] 2 g/L 농도의 라포나이트 서스펜션(suspension) 500 mL을 18 시간 동안 교반하여 상기 라포나이트를 박리시켰다. 이어서, 상기 박리된 라포나이트를 포함하는 콜로이드에 수정된 허머스(modified Hummer's) 방법에 의하여 준비된 산화그래핀 0.05 중량%를 포함하는 서스펜션을 첨가하였다. 라포나이트를 포함하는 콜로이드에 첨가되는 산화그래핀의 양은 라포나이트에 포함된 실리콘의 중량과 비교하여 결정하였다. 라포나이트는 59.5 중량%의 SiO_2 를 포함하고, SiO_2 는 46.7 중량%의 실리콘을 포함하므로, 라포나이트는 27.8 중량%의 실리콘을 포함한다. 이를 감안하여, 최종 산물 (그래핀과 실리콘의 복합체)에 포함된 실리콘에 대한 그래핀의 중량 비율이 각각 10%, 7.5%, 5%이 되도록 계산하여 첨가하였다. 본 실시예에서는 라포나이트 1 g을 포함하는 500 mL 서스펜션(suspension)에 산화그래핀 0.05 중량%를 포함하는 서스펜션을 각각 62 mL, 45 mL, 29 mL씩 첨가하고 3.6 mM MgCl_2 용액 500 mL를 첨가한 후 12 시간 동안 교반하며 라포나이트와 산화그래핀을 함께 재적층하고 원심분리기를 이용하여 증류수로 세정한 후 50°C 오븐에서 건조시켜 분말화시켰다.

[0148] 상기 재적층된 분말을 수득하고, SiO_2 : Mg 몰 비율을 1 : 2로 하여, 상기 재적층된 분말과 Mg 분말을 혼합하였다. 이어서, 자체 제작한 튜브 퍼니스(furnace)내에 상기 혼합물을 넣고, 3.3°C/분의 승온 속도로 가열하여 마그네시오써믹(magnesiothermic) 반응에 의하여 상기 혼합물에 포함된 실리카를 환원시켰다. 환원을 위한 가열 온도는 약 500°C 내지 약 650°C로 다양화하였다. 환원이 완료된 상기 혼합물을 꺼내어, 상기 혼합물 1 g당 0.5 M 염산 용액 500 mL을 이용하여 24 시간 동안 교반하여 에칭한 후, 사용된 에칭 용액을 원심분리하여 제거하고, 다시 새로운 0.5 M 염산 용액 500 mL을 이용하여 24 시간 동안 교반한 후, 사용된 에칭 용액을 원심분리하여 제거하고, 이후 증류수를 이용하여 세척하였다. 이어서, 200°C의 진공에서 24 시간 동안 건조하였다. 본 실시예에 의하여 제조된 실리콘 나노물질은 그래핀을 포함하므로, 산화그래핀을 첨가하지 않고 제조한 실리콘 나노물질에 비하여 어두운 색을 띠었다.

[0149] 도 26의 왼쪽 사진은 본 실시예에 따라 제조된 실리카-함유 콜로이드이며, 도 26의 오른쪽 사진은 본 실시예에 따라 제조된 분말화된 실리카-함유 물질이다.

[0150] 실시예 11 : 라포나이트 및 산화그래핀을 이용하여 제조한 실리콘 나노물질의 특성 분석 - 재적층

[0151] 본 실시예에서는, X-선 회절분석법을 이용하여 제조된 실리콘 나노물질의 특성을 분석하였다.

[0152] (1) 실리콘 나노물질 내에 함유된 그래핀이 5 중량%인 경우

[0153] 본 실시예에서는, 라포나이트 및 산화그래핀 용액을 이용하여 최종 산물 내의 그래핀의 질량비가 5 중량%가 되도록 제조한 실리콘 나노물질의 특성을 분석하였다.

[0154] 도 27a 내지 도 27c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오써믹 반응에 의하여 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다. Si : Mg의 몰 비율은 1 : 2로 하였다. 도 27a는 550°C에서 6 시간 동안, 도 27b는 600°C에서 1 시간 동안, 도 27c는 650°C에서 3 시간 동안 각각 열처리한 후 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 분석 결과이다. 도 27a 내지 도 27c에서는 실리콘의 회절 패턴과 비정질의 실리콘 산화물로 보이는 20°에서 30°사이의 넓고 완만한 피크가 관찰되었다.

[0155] 도 28a 내지 도 28c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오써믹 반응을 통하여 환원한 후 에칭을 수행하지 않고 수득한 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다. Si : Mg의 몰 비율은 1 : 2로 하였다. 도 28a는 550°C에서 6 시간 동안, 도 28b는 600°C에서 1 시간 동안, 도 28c는 650°C에서 3 시간 동안 각각 열처리하여 수득된 실리콘 물질의 회절 패턴이다. 도 28a와 도 28b에서 관찰되는 바에 따르면, 실리콘 나노물질, MgO, Mg_2Si 및 약간의 불순물을 포함하는 물질이 생성되었음을 확인하였으며, 도 28c에서 관찰되는 바에 따르면, 실리콘 나노물질, MgO를 포함하는 물질이 생성되었음을 확인하였다.

[0156] 상기 실험 결과들로부터, 에칭 공정을 수행함으로써 환원된 실리콘 물질 내의 불순물들이 대부분 제거되어 실리

콘 나노물질들만이 주로 남겨지게 됨을 확인하였다.

- [0157] 도 29a 내지 도 29c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오써믹 반응을 통하여 550℃에서 6 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 투과전자현미경 이미지 (도 29a), 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지 (도 29b), 및 제한시아전자회절(SAED) 패턴 (도 29c)이다. 도 29a에서는 약 300 nm의 실리콘 입자 위에 약 50 nm 이하의 실리콘 입자가 모여 있는 것을 확인하였다. 도 29b에서는 면간 거리가 0.30 nm인 실리콘 (111)면의 격자를 확인하였다. 도 29c에서는 실리콘의 결정에 의해 생기는 패턴을 확인하였다.
- [0158] 도 30a 내지 도 30c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오써믹 반응을 통하여 600℃에서 1 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 투과전자현미경 이미지 (도 30a), 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지 (도 30b), 및 제한시아전자회절(SAED) 패턴 (도 30c)을 분석한 것이다. 도 30a에서는 약 500 nm의 큰 실리콘 입자 위에 약 100 nm 또는 약 50 nm 이하의 실리콘 입자들이 모여 있는 것을 확인하였다. 도 30b에서는 면간 거리가 0.31 nm인 실리콘 (111)면의 격자를 확인하였다. 도 30c에서는 실리콘의 결정에 의해 생기는 패턴을 확인하였다.
- [0159] 도 31a 내지 도 31c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오써믹 반응을 통하여 650℃에서 3 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 투과전자현미경 이미지 (도 31a), 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지 (도 31b), 및 제한시아전자회절(SAED) 패턴 (도 31c)을 분석한 것이다. 도 31a에서는 작은 입자들을 포함하지 않는 약 400 nm의 실리콘 입자를 확인하였다. 도 31b에서는 면간 거리가 0.30 nm인 실리콘 (111)면의 격자를 확인하였다. 도 31c에서는 실리콘의 결정 구조에 의해 생기는 패턴을 확인하였다.
- [0160] 도 32a 내지 도 32c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오써믹 반응을 통하여 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 N₂ 흡탈착 등온선 분석 결과이다. 도 32a는 550℃에서 6 시간 동안, 도 32b는 600℃에서 1 시간 동안, 도 32c는 650℃에서 3 시간 동안 각각 환원하여 수득한 실리콘 나노물질을 분석한 것이다. 이로부터 도출된 실리콘 나노물질의 기공 크기는 도 32a는 약 10.8 nm 이하, 도 32b는 약 10.1 nm 이하, 및 도 32c는 약 10.7 nm 이하로 분석되었다.
- [0161] 도 33a 내지 도 33c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오써믹 반응을 통하여 550℃에서 6 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 33a는 용량 보존(capacity retention), 도 33b는 속도 특성(rate capability), 도 33c는 충방전 프로파일(charge-discharge profile)을 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. 상기 그래프들에서 분석된 바에 따르면, 50 사이클 후에 약 23%의 용량 손실(capacity loss)이 관찰되었다.
- [0162] 도 34a 내지 도 34c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오써믹 반응을 통하여 600℃에서 1 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 34a는 용량 보존(capacity retention), 도 34b는 속도 특성(rate capability), 도 34c는 충방전 프로파일(charge-discharge profile)을 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. 상기 그래프들에서 분석된 바에 따르면, 48 사이클 후에 약 17%의 용량 손실(capacity loss)이 관찰되었다.
- [0163] 도 35a 내지 도 35c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오써믹 반응을 통하여 650℃에서 3 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 35a는 용량 보존(capacity retention), 도 35b는 속도 특성(rate capability), 도 35c는 충방전 프로파일(charge-discharge profile)을 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. 상기 그래프들에서 분석된 바에 따르면, 40 사이클 후에 약 35%의 용량 손실(capacity loss)이 관찰되었다.
- [0164] (2) 실리콘 나노물질 내에 함유된 그래핀이 7.5 중량%인 경우
- [0165] 본 실시예에서는, 라포나이트 및 산화그래핀 용액을 이용하여 최종 산물 내의 그래핀의 질량비가 7.5 중량%가 되도록 제조한 실리콘 나노물질의 특성을 분석하였다.

- [0166] 도 36a 내지 도 36c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응을 통하여 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다. Si : Mg의 몰 비율은 1 : 2로 하였다. 도 36a는 550℃에서 6 시간 동안, 도 36b는 600℃에서 1 시간 동안, 도 36c는 650℃에서 3 시간 동안 각각 열처리한 후 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 분석 결과이다. 도 36a 내지 도 36c에서는 실리콘의 회절 패턴과 비정질의 실리콘 산화물로 보이는 20°에서 30° 사이의 넓고 완만한 피크가 관찰되었다.
- [0167] 도 37a 내지 도 37c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응을 통하여 환원한 후 에칭하지 않고 수득한 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다. Si : Mg의 몰 비율은 1 : 2로 하였다. 도 37a는 550℃에서 6 시간 동안, 도 37b는 600℃에서 1 시간 동안 각각 열처리하여 수득한 물질을 분석한 것이며, 이에 따르면 마그네시오씨믹 반응을 통해 실리콘 나노물질, MgO, Mg₂Si 및 약간의 불순물을 포함하는 물질이 생성되었음을 확인하였다. 도 37c는 650℃에서 3 시간 동안 열처리하여 수득된 실리콘 물질의 분석 결과이며, 이에 따르면 마그네시오씨믹 반응을 통해 실리콘 나노물질, MgO를 포함하는 물질이 생성되었음을 확인하였다.
- [0168] 상기 실험 결과들로부터, 에칭 공정을 수행함으로써 환원된 실리콘 물질 내의 불순물들이 대부분 제거되어 실리콘 나노물질들만이 주로 남겨지게 됨을 확인하였다.
- [0169] 도 38a 내지 도 38c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응을 통하여 550℃에서 6 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 투과전자현미경 이미지 (도 38a), 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지 (도 38b), 및 제한시아전자회절(SAED) 패턴 (도 38c)을 분석한 것이다. 도 38a에서는 작은 입자들을 포함하지 않는 약 400 nm의 실리콘 입자를 확인하였다. 도 38b에서는 면간 거리가 0.31 nm인 실리콘 (111)면의 격자를 확인하였다. 도 38c에서는 실리콘의 결정 구조에 의해 생기는 패턴이 관찰되었다.
- [0170] 도 39a 내지 도 39c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응을 통하여 600℃에서 1 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 투과전자현미경 이미지 (도 39a), 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지 (도 39b), 및 제한시아전자회절(SAED) 패턴 (도 39c)을 분석한 것이다. 도 39a에서는 작은 입자들을 거의 포함하지 않는 약 400 nm의 실리콘 입자를 확인하였다. 도 39b에서는 면간 거리가 0.30 nm인 실리콘 (111)면의 격자를 확인하였다. 도 39c에서는 실리콘의 결정 구조에 의해 생기는 패턴이 관찰되었다.
- [0171] 도 40a 내지 도 40c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응을 통하여 650℃에서 3 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 투과전자현미경 이미지 (도 40a), 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지 (도 40b), 및 제한시아전자회절(SAED) 패턴 (도 40c)을 분석한 것이다. 도 40a에서는 합성된 물질이 약 10 nm 이하의 작은 실리콘 입자부터 약 100 nm 이하의 실리콘 입자까지 다양한 크기의 작은 실리콘 입자들을 포함하는 것을 확인하였다. 도 40b에서는 면간 거리가 0.31 nm인 실리콘 (111)면의 격자가 관찰되었다. 도 40c에서는 실리콘의 결정 구조에 의해 생기는 패턴이 관찰되었다.
- [0172] 도 41a 내지 도 41c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응을 통하여 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 N₂ 흡탈착 등온선 분석 결과이다. 도 41a는 550℃에서 6 시간 동안, 도 41b는 600℃에서 1 시간 동안, 도 41c는 650℃에서 3 시간 동안 각각 환원하여 수득한 실리콘 나노물질을 분석한 것이다. 이로부터 도출된 실리콘 나노물질의 기공 크기는 도 41a는 약 8.3 nm 이하, 도 41b는 약 8.7 nm 이하, 및 도 41c는 약 12.0 nm 이하로 분석되었다.
- [0173] 도 42a 내지 도 42c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응을 통하여 550℃에서 6 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 42a는 용량 보존(capacity retention), 도 42b는 속도 특성(rate capability), 도 42c는 충방전 프로파일(charge-discharge profile)을 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. 상기 그래프들에서 분석된 바에 따르면, 50 사이클 후에 약 23%의 용량 손실(capacity loss)이 관찰되었다.
- [0174] 도 43a 내지 도 43c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적

층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응을 통하여 600℃에서 1 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 43a는 용량 보존(capacity retention), 도 43b는 속도 특성(rate capability), 도 43c는 충방전 프로파일(charge-discharge profile)을 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. 상기 그래프들에서 분석된 바에 따르면, 50 사이클 후에 약 18%의 용량 손실(capacity loss)이 관찰되었다.

[0175] 도 44a 내지 도 44c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응을 통하여 650℃에서 3 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 44a는 용량 보존(capacity retention), 도 44b는 속도 특성(rate capability), 도 44c는 충방전 프로파일(charge-discharge profile)을 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. 상기 그래프들에서 분석된 바에 따르면, 30 사이클 후에 약 39%의 용량 손실(capacity loss)이 관찰되었다

[0176] **(3) 실리콘 나노물질 내에 함유된 그래핀이 10 중량%인 경우**

[0177] 본 실시예에서는, 라포나이트 및 산화그래핀 용액을 이용하여 최종 산물 내의 그래핀의 질량비가 10 중량%가 되도록 제조한 실리콘 나노물질의 특성을 분석하였다.

[0178] 도 45a 내지 도 45c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응에 의하여 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다. Si : Mg의 몰 비율은 1 : 2로 하였다. 도 45a는 550℃에서 6 시간 동안, 도 45b는 600℃에서 1 시간 동안, 도 45c는 650℃에서 3 시간 동안 각각 열처리한 후 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 분석 결과이다. 도 45a 내지 도 45c에서는 실리콘의 회절 패턴과 비정질의 실리콘 산화물로 보이는 20°에서 30° 사이의 넓고 완만한 피크가 관찰되었다.

[0179] 도 46a 내지 도 46c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응을 통하여 환원한 후 에칭하지 않고 수득한 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다. Si : Mg의 몰 비율은 1 : 2로 하였다. 도 46a는 550℃에서 6 시간 동안, 도 46b는 600℃에서 1 시간 동안 각각 열처리하여 분석한 결과로서, 마그네시오씨믹 반응을 통해 실리콘 나노물질, MgO, Mg₂Si 및 약간의 불순물을 포함하는 물질이 생성되었음을 확인하였다. 도 46c는 650℃에서 3 시간 동안 열처리하여 분석한 결과로서, 실리콘 나노물질 및 MgO를 포함하는 물질이 생성되었음을 확인하였다.

[0180] 상기 실험 결과들로부터, 에칭 공정을 수행함으로써 환원된 실리콘 물질 내의 불순물들이 대부분 제거되어 실리콘 나노물질들만이 주로 남겨지게 됨을 확인하였다.

[0181] 도 47a 내지 도 47c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응을 통하여 550℃에서 6 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 투과전자현미경 이미지 (도 47a), 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지 (도 47b), 및 제한시야전자회절(SAED) 패턴 (도 47c)을 분석한 것이다. 도 47a에서는 그래핀 및 20 nm 이하의 작은 실리콘 입자들을 확인하였다. 도 47b에서는 면간 거리가 0.31 nm인 실리콘 (111)면의 격자를 확인하였다. 도 47c에서는 실리콘의 결정 구조에 의해 생기는 패턴이 확인되었다.

[0182] 도 48a 내지 도 48c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응을 통하여 600℃에서 1 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 투과전자현미경 이미지 (도 48a), 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지 (도 48b), 및 제한시야전자회절(SAED) 패턴 (도 48c)을 분석한 것이다. 도 48a에서는 약 20 nm 이하의 작은 실리콘 입자들을 확인하였다. 도 48b에서는 면간 거리가 0.31 nm인 실리콘 (111)면의 격자를 확인하였다. 도 48c에서는 실리콘의 결정 구조에 의해 생기는 패턴이 확인되었다.

[0183] 도 49a 내지 도 49c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오씨믹 반응을 통하여 650℃에서 3 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 투과전자현미경 이미지 (도 49a), 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지 (도 49b), 및 제한시야전자회절(SAED) 패턴 (도 49c)을 분석한 것이다. 도 49a에서는 약 400 nm 실리콘 입자와 약 20 nm 정도의 작은 실리콘 입자들을 확인하였다. 도 49b에서는 면간 거리가 0.31 nm인 실리콘 (111)면의 격자를 확인하였

다. 도 49c에서는 실리콘의 결정 구조에 의해 생기는 패턴이 확인되었다.

- [0184] 도 50a 내지 도 50c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오써믹 반응을 통하여 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 N_2 흡탈착 등온선 분석 결과이다. 도 50a는 550℃에서 6 시간 동안, 도 50b는 600℃에서 1 시간 동안, 도 50c는 650℃에서 3 시간 동안 각각 환원하여 수득한 실리콘 나노물질을 분석한 것이다. 이로부터 도출된 실리콘 나노물질의 기공 크기는 도 50a는 약 10.2 nm 이하, 도 50b는 약 11.2 nm 이하, 및 도 50c는 약 9.7 nm 이하로 분석되었다.
- [0185] 도 51a 및 도 51b는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오써믹 반응을 통하여 550℃에서 6 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 51a는 속도 특성(rate capability), 도 51b는 충방전 프로파일(charge-discharge profile)을 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. 상기 그래프들에서 분석된 바에 따르면, 다른 온도에서 열처리를 거친 물질의 경우와 비교하여 볼 때 속도 특성이 크게 다르지는 않으나, 상대적으로 낮은 용량을 가지고 있음을 확인하였다.
- [0186] 도 52a 내지 도 52c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오써믹 반응을 통하여 600℃에서 1 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 52a는 용량 보존(capacity retention), 도 52b는 속도 특성(rate capability), 도 52c는 충방전 프로파일(charge-discharge profile)을 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. 상기 그래프들에서 분석된 바에 따르면, 40 사이클 후에 약 32%의 용량 손실(capacity loss)이 관찰되었다.
- [0187] 도 53a 내지 도 53c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 재적층 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오써믹 반응을 통하여 650℃에서 3 시간 동안 환원하고 에칭하여 수득한 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 53a는 용량 보존(capacity retention), 도 53b는 속도 특성(rate capability), 도 53c는 충방전 프로파일(charge-discharge profile)을 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. 상기 그래프들에서 분석된 바에 따르면, 50 사이클 후에 약 11%의 용량 손실(capacity loss)이 관찰되었다.
- [0188] **실시예 12 : 라포나이트 및 산화그래핀을 이용한 실리콘 나노물질의 제조 - 동결 건조**
- [0189] 본 실시예에서는, 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 동결 건조 방법에 의하여 분말화한 뒤 환원시킴으로써 실리콘 나노물질을 제조하였다.
- [0190] 5 g/L 농도의 라포나이트 서스펜션(suspension) 500 mL을 48 시간 동안 교반하여 상기 라포나이트를 박리시켰다. 이어서, 상기 박리된 라포나이트를 포함하는 콜로이드에 수정된 허머스(modified Hummer's) 방법에 의하여 준비된 산화그래핀 0.05 중량%를 포함하는 서스펜션을 첨가하였다. 산화그래핀의 양은 라포나이트가 포함하는 실리콘의 중량과 비교하여 결정하였다. 라포나이트는 59.5 중량%의 SiO_2 를 포함하고, SiO_2 는 46.7 중량%의 Si를 포함하므로 라포나이트는 27.8 중량%의 실리콘을 포함한다. 이를 감안하여, 최종 산물인 실리콘 나노물질 (그래핀과 실리콘의 복합체)에 포함된 실리콘에 대한 그래핀의 중량 비율이 각각 6.5%, 10%, 12.5%가 되도록 계산하여 첨가하였다. 본 실시예에서는 산화그래핀 0.05중량%를 포함하는 콜로이드 30 mL에 분산된 라포나이트 170 mL를 첨가하거나, 산화그래핀 0.05중량%를 포함하는 콜로이드 45 mL에 분산된 라포나이트 155 mL를 첨가하거나, 산화그래핀 0.05 중량%를 포함하는 콜로이드 54 mL에 분산된 라포나이트 146 mL를 첨가하여 1 시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 혼합 콜로이드를 5 일간 동결 건조하여 분말화시켰다. 구체적으로, 상기 콜로이드를 액체질소를 이용하여 급속 냉각시킨 후, 동결 건조기 (Ilsin Boibase Freeze Dryer FD8508)내에서 -75℃, 5 mTorr의 환경에서 동결 건조를 진행하였다.
- [0191] 이후, SiO_2 : Mg 몰 비율을 다양하게 하여, 상기 분말과 Mg 분말을 혼합하였다. 구체적으로, SiO_2 : Mg 몰 비율은 1 : 2, 1 : 2.5, 1 : 3, 및 1 : 4이었다. 이어서, 자체 제작한 튜브 퍼니스(furnace)내에 상기 혼합물을 넣고, 3.3℃/분의 승온속도로 가열하여 마그네시오써믹(magnesiothermic) 반응에 의하여 상기 혼합물에 포함된 실리카를 환원시켰다. 환원을 위한 가열 온도는 약 520℃ 내지 약 550℃로 다양화하였다. 환원 분위기는 5% H_2 / 95% Ar 기체 분위기였으며 승온 후 3 시간 동안 온도를 유지하였다. 환원이 완료된 상기 혼합물을

꺼내어, 상기 혼합물 1 g당 0.5 M 염산 용액 500 mL을 이용하여 24 시간 동안 교반하여 에칭한 후, 사용된 에칭 용액을 원심분리하여 제거하고, 다시 새로운 0.5 M 염산 용액 500 mL을 이용하여 24 시간 동안 교반한 후, 사용된 에칭 용액을 원심분리하여 제거하고, 증류수를 이용하여 세척하였다. 이어서, 180℃의 진공에서 24 시간 동안 건조하였다.

[0192] **실시예 13 : 라포나이트 및 산화그래핀을 이용하여 제조한 실리콘 나노물질의 특성 분석**

[0193] 본 실시예에서는 실리콘 나노물질 제조 시에 사용된 산화그래핀 용액의 농도, 및 환원 조건을 다양화하여 제조된 실리콘 나노물질들의 특성을 분석하였다.

[0194] 도 54a 내지 도 54c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 동결 건조 방법에 의하여 분말화한 뒤 환원하여 수득한 실리콘 나노물질들의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 도 54a는 6.5 중량% 그래핀을 포함하는 실리콘 나노물질, 도 54b는 10 중량% 그래핀을 포함하는 실리콘 나노물질, 및 도 54c는 12.5 중량% 그래핀을 포함하는 실리콘 나노물질의 분석 결과이다.

[0195] 도 54a의 상단 그래프는 520℃에서 3 시간 동안 환원하여 수득한 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과이며, 이때 Si : Mg의 몰비는 1 : 2.5였고, 도 54a의 하단 그래프는 520℃에서 1 시간 30 분 동안 환원하여 수득한 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과이며, 이때 Si : Mg의 몰비는 1 : 2였다.

[0196] 도 54b의 상단 그래프는 550℃에서 3 시간 동안 환원하여 수득한 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과이며, 이때 Si : Mg의 몰비는 1 : 4였고, 도 54b의 하단 그래프는 550℃에서 3 시간 동안 환원하여 수득한 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과이며, 이때 Si : Mg의 몰비는 1 : 3이었다.

[0197] 도 54c는 550℃에서 3 시간 동안 환원하여 수득한 실리콘 나노물질의 X-선 회절 분석 결과이며, 이때 Si : Mg의 몰비는 1 : 2였다.

[0198] 도 55a 내지 도 55c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 동결 건조 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오써믹 반응을 통하여 550℃에서 3 시간 동안 환원하여 수득한 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다. 실리콘 나노물질에 포함된 그래핀은 약 10 중량% 이 되도록 제조하였으며, Si : Mg의 몰비는 1 : 4였다. 도 55a는 용량 보존(capacity retention), 도 55b는 속도 특성(rate capability), 도 55c는 충방전 프로파일(charge-discharge profile)을 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. 상기 그래프들에서 분석된 바에 따르면, 도 55a에 의하여 FIEC의 함량에 따라 10 중량% 그래핀을 포함하는 실리콘 나노물질의 용량이 어떻게 변화하는지 비교하여 확인할 수 있었다. 하지만 이 결과는 완전히 FIEC 함량에 따라 다르게 나타나는 것으로는 보여지지 않았다. 전해질이 10% FIEC를 포함하는 경우 50 사이클 후에 약 12%의 용량 손실(capacity loss)이 관찰되었다. 도 55b와 도 55c에서는 높은 전류밀도에도 안정적인 용량과 안정적인 퍼텐셜 vs. 용량 그래프를 보여주었다.

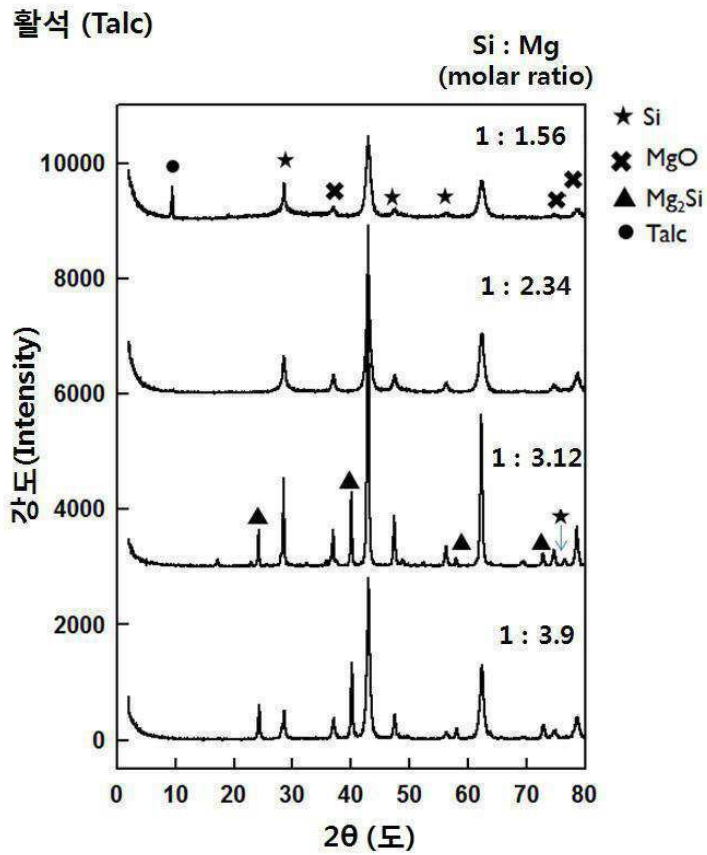
[0199] 도 56a 내지 도 56c는 라포나이트 및 산화그래핀으로부터 수득한 실리카-함유 물질을 포함하는 콜로이드를 동결 건조 방법에 의하여 분말화한 뒤 마그네시오써믹 반응을 통하여 환원하여 수득한 실리콘 나노물질의 전기화학적 특성을 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 56a는 10 중량% 그래핀을 포함하며 Si : Mg의 몰비가 1 : 3인 조건 하에서 제조된 실리콘 나노물질의 용량 보존(capacity retention) 특성을 나타낸 것이고, 도 56b는 12.5 중량% 그래핀을 포함하며 Si : Mg의 몰비가 1 : 2인 조건 하에서 제조된 실리콘 나노물질을 FIEC 미포함 조건 하에서 분석한 속도 특성(rate capability)을 나타낸 것이고, 도 56c는 12.5% 그래핀을 포함하며 Si : Mg의 몰비가 1 : 2인 조건 하에서 제조된 실리콘 나노물질을 FIEC 미포함 조건 하에서 분석한 충방전 프로파일(charge-discharge profile)을 그래프로 나타낸 것이다. 상기 그래프들에서 분석된 바에 따르면, 0.05 C의 전류밀도로 충방전시 용량은 안정적이었으나, 약 600 mAh/g 으로 낮은 용량을 보였다.

[0200] 진술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

[0201] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

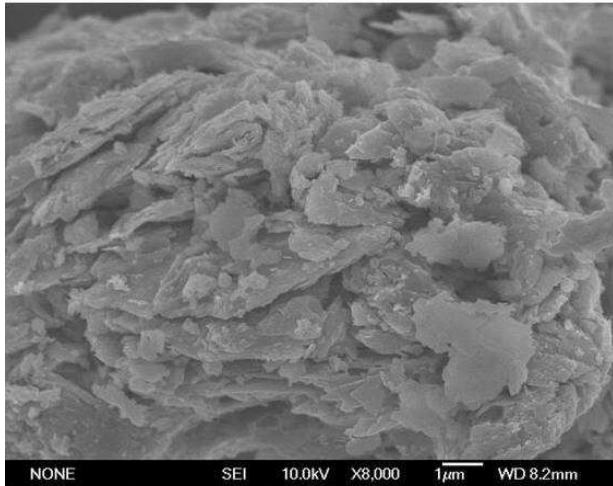
도면

도면1

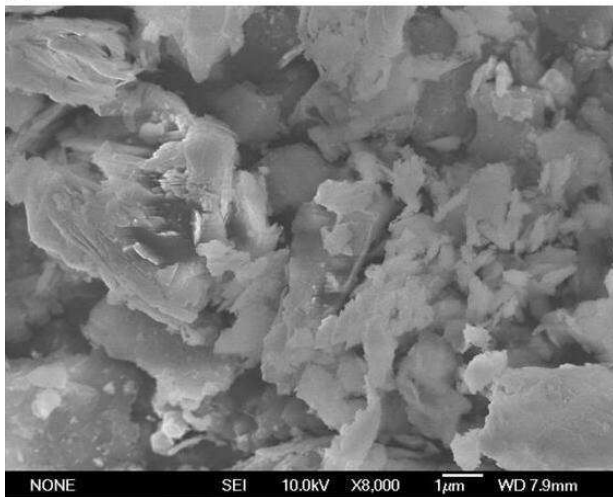


도면2

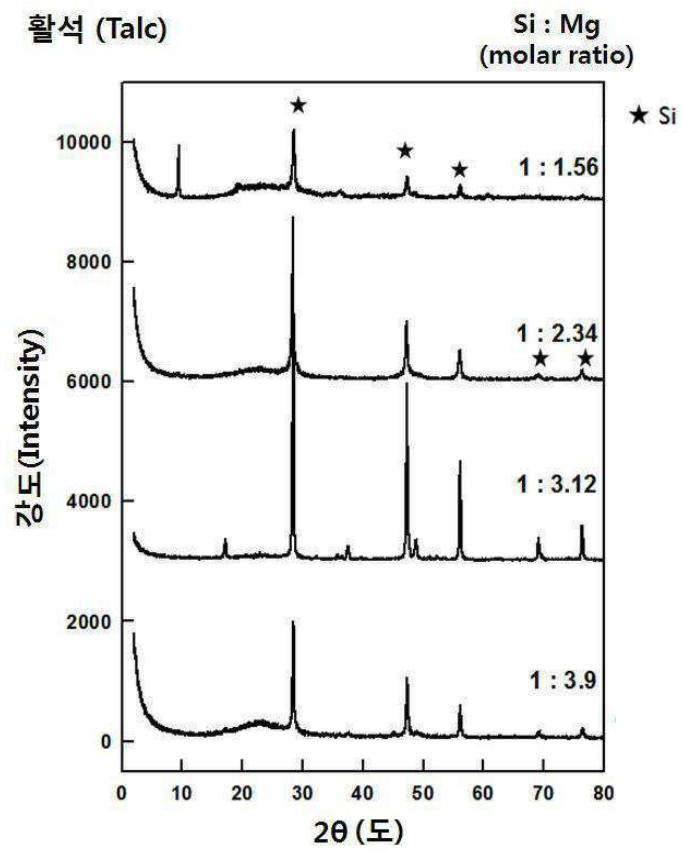
A



B

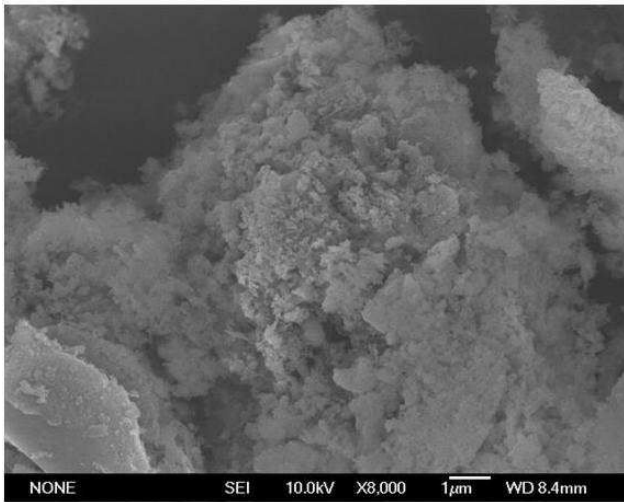


도면3

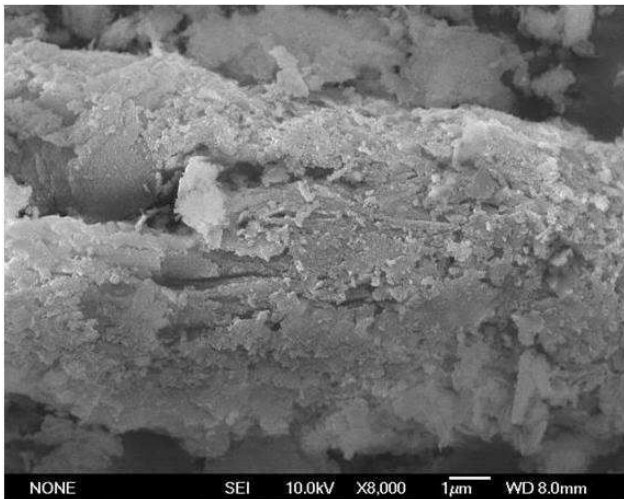


도면4

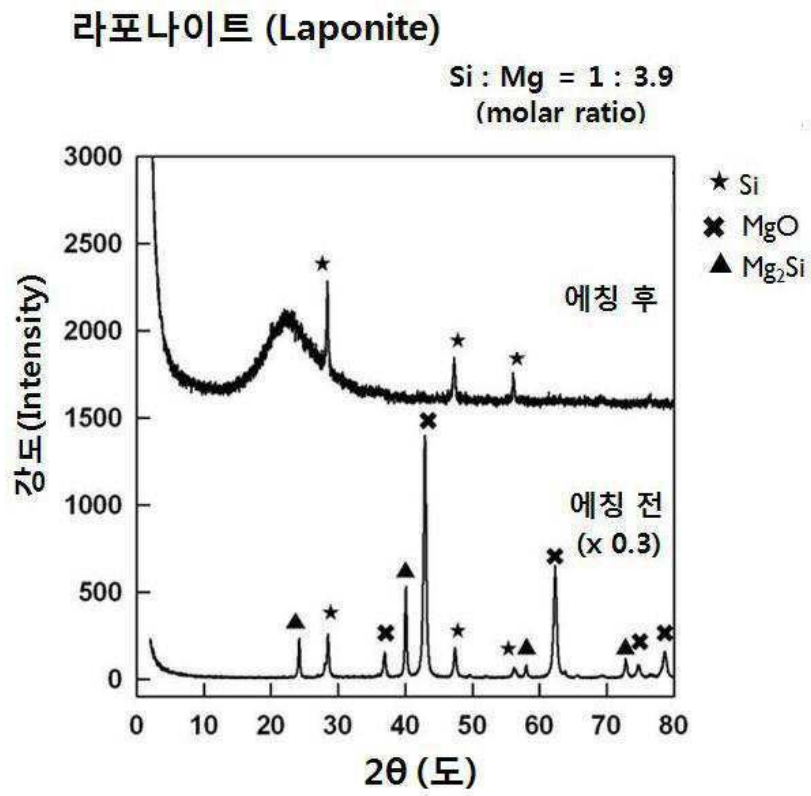
A



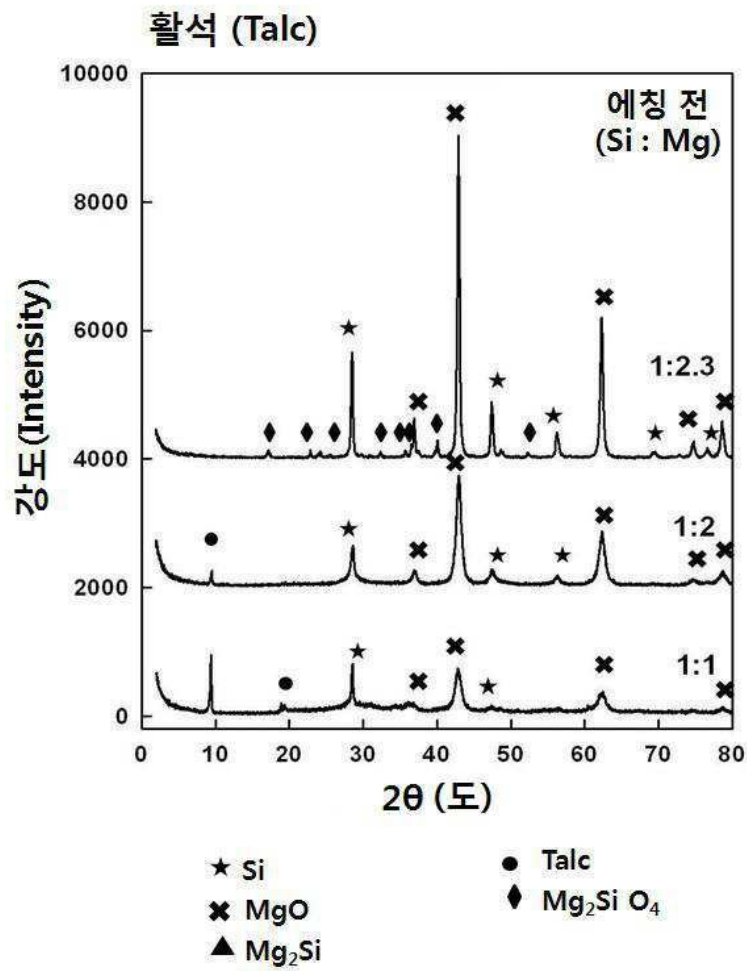
B



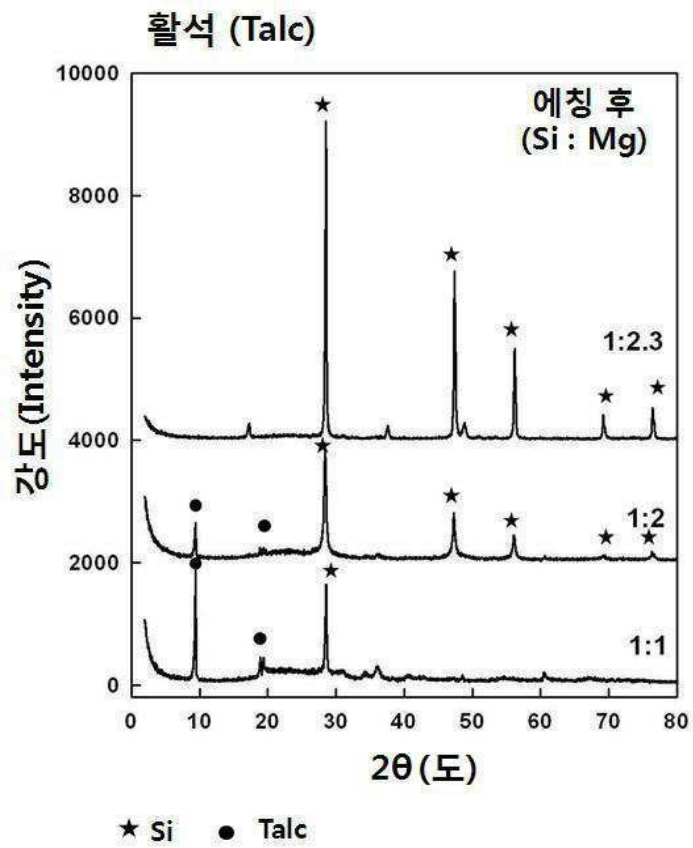
도면5



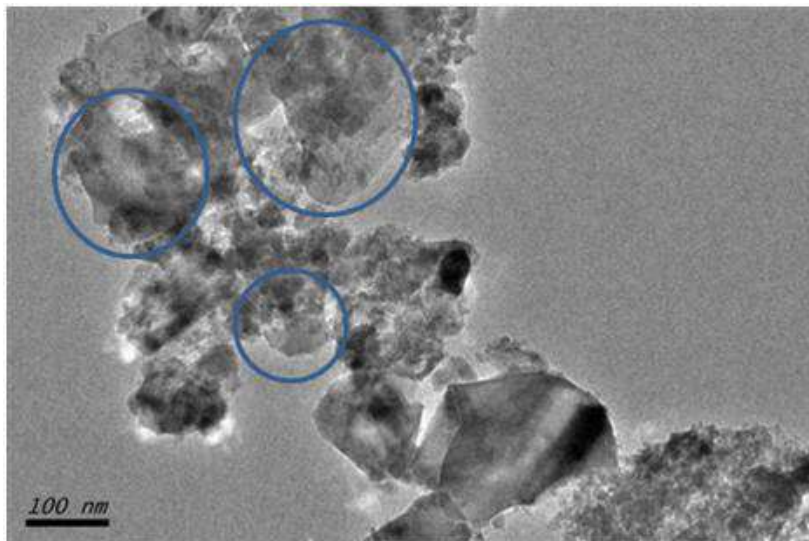
도면6



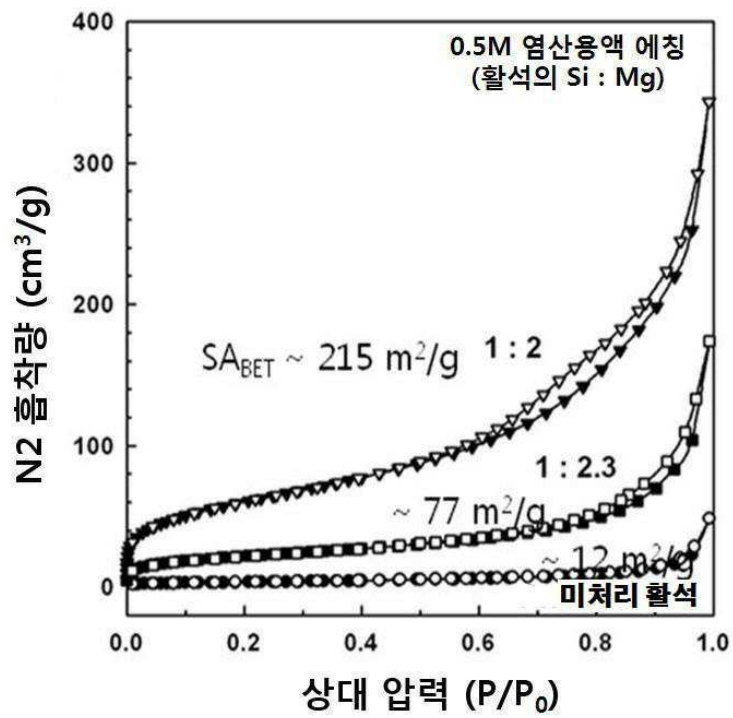
도면7



도면8

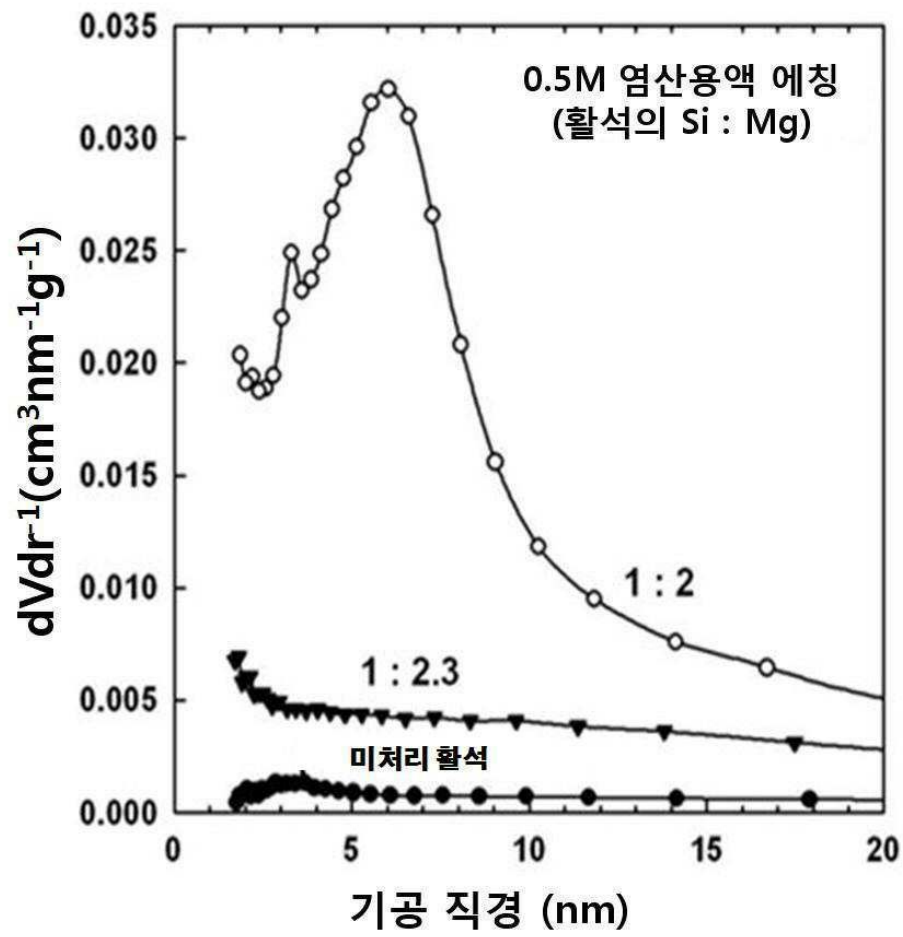


도면9



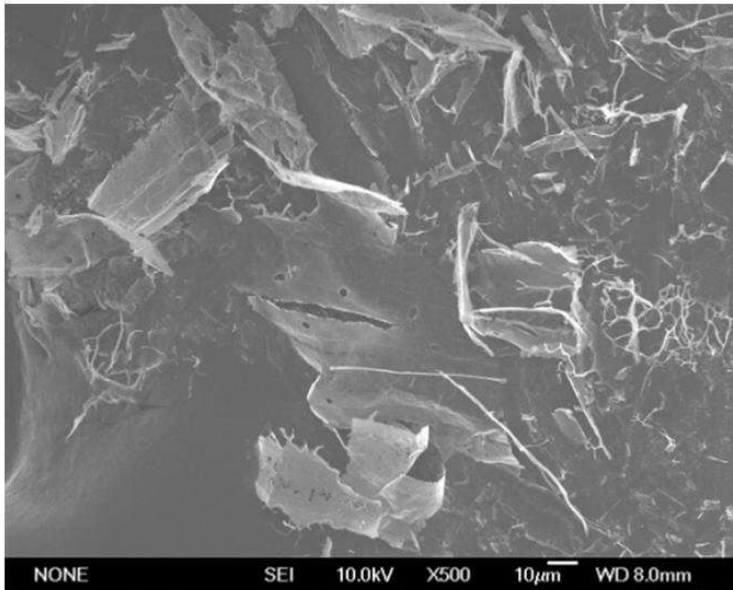
활석의 Si : Mg	BET 표면적 (m^2/g)
환원 전의 활석 (pristine)	12
1:2	215
1:2.3	77

도면10



도면11

a



b

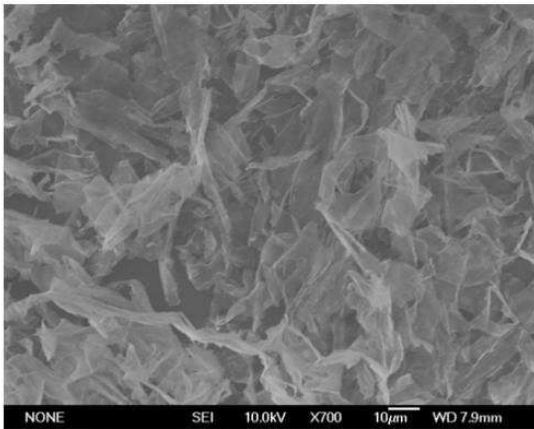


c



도면12

a



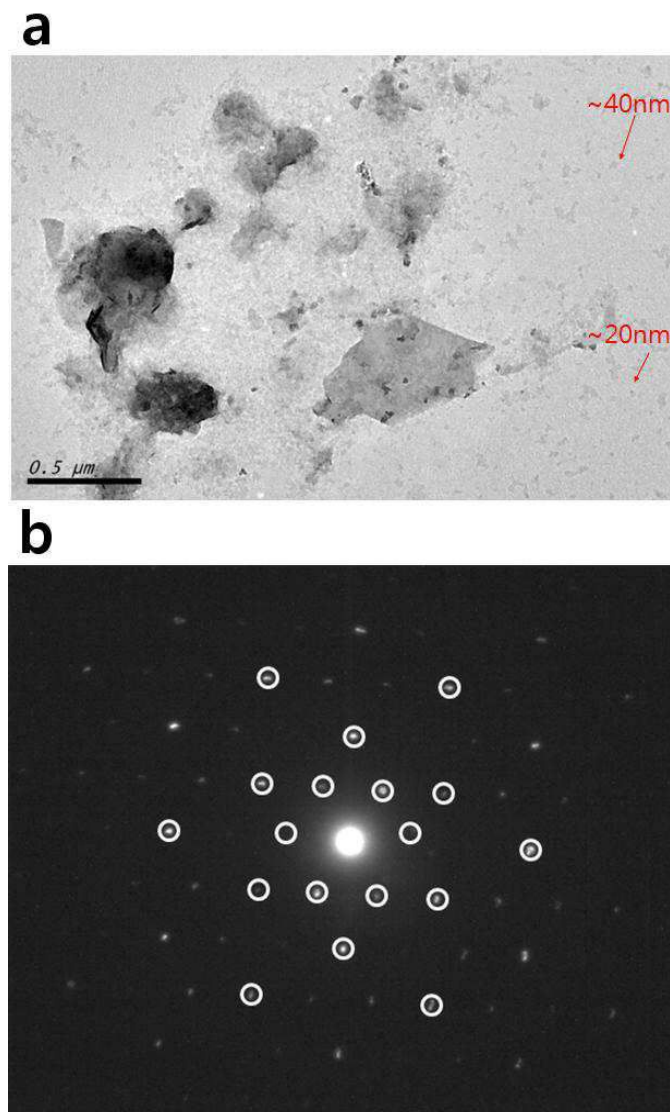
b



c

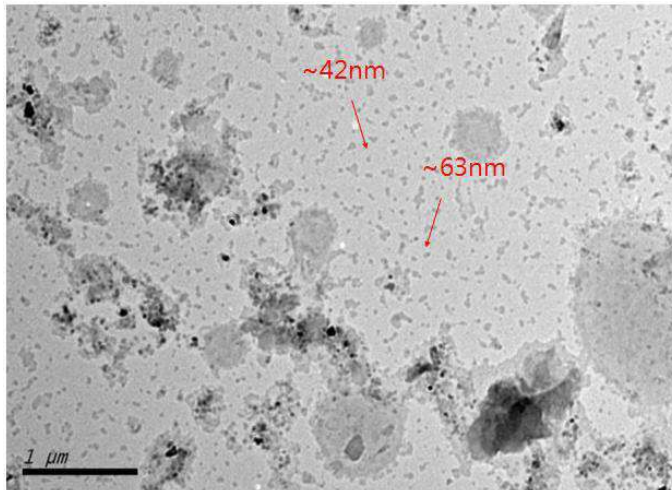


도면13

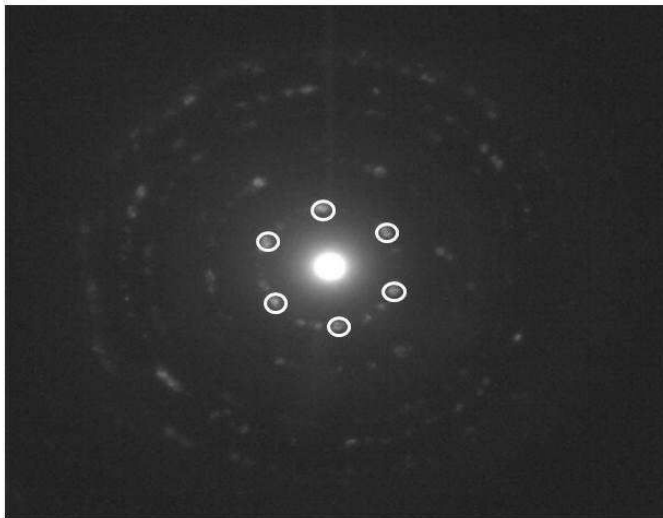


도면14

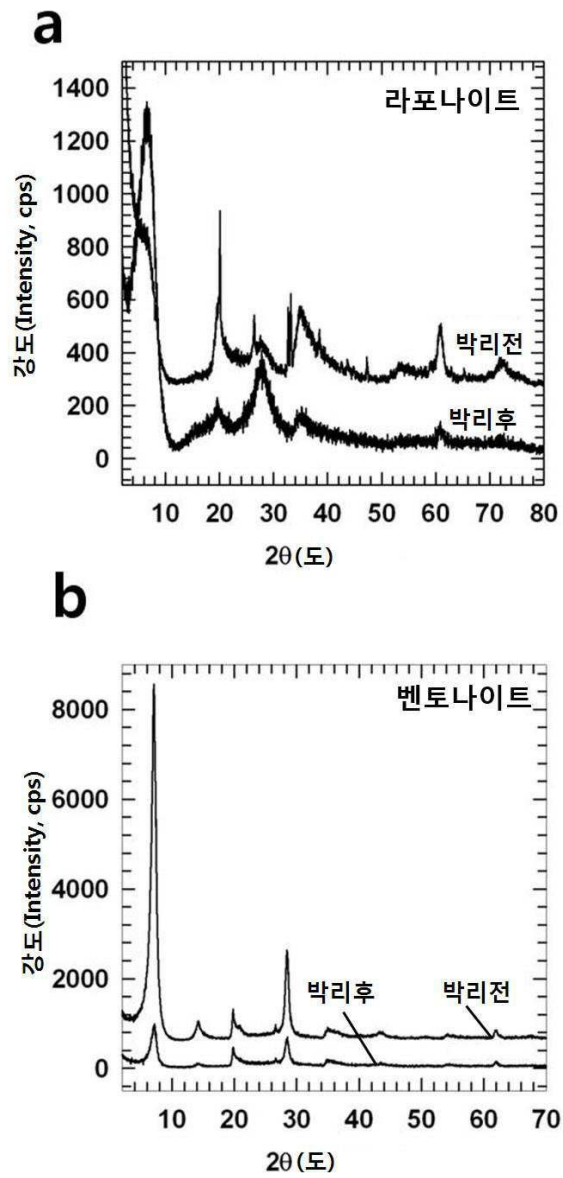
a



b

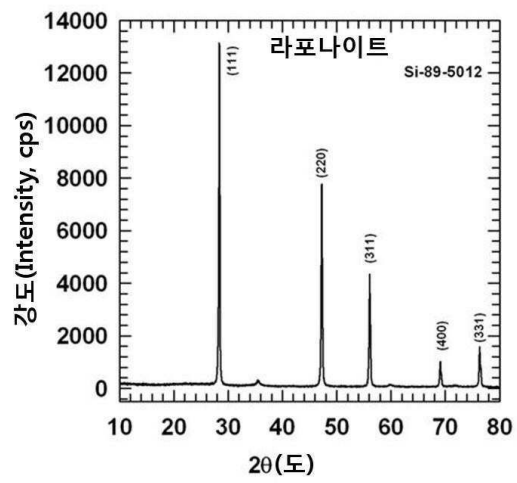


도면15

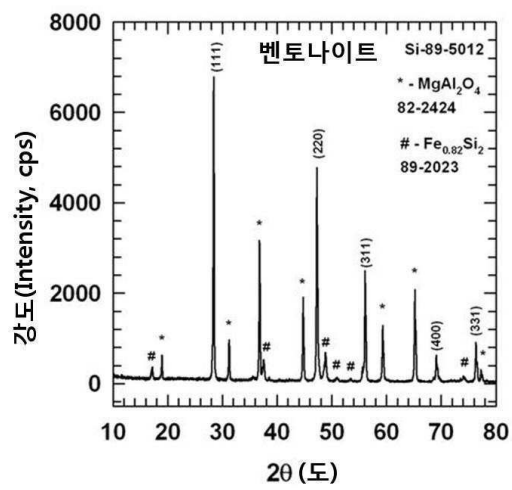


도면16

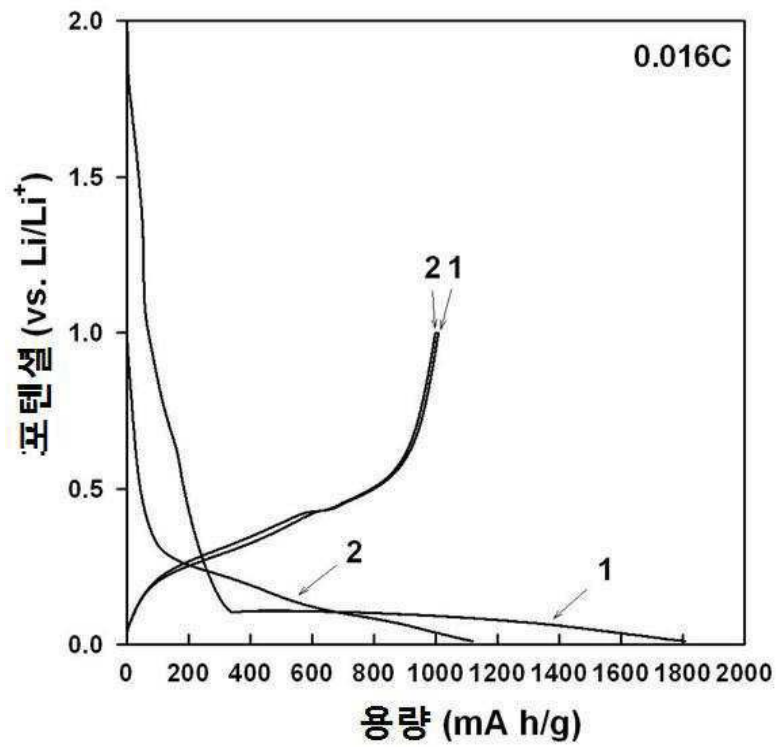
a



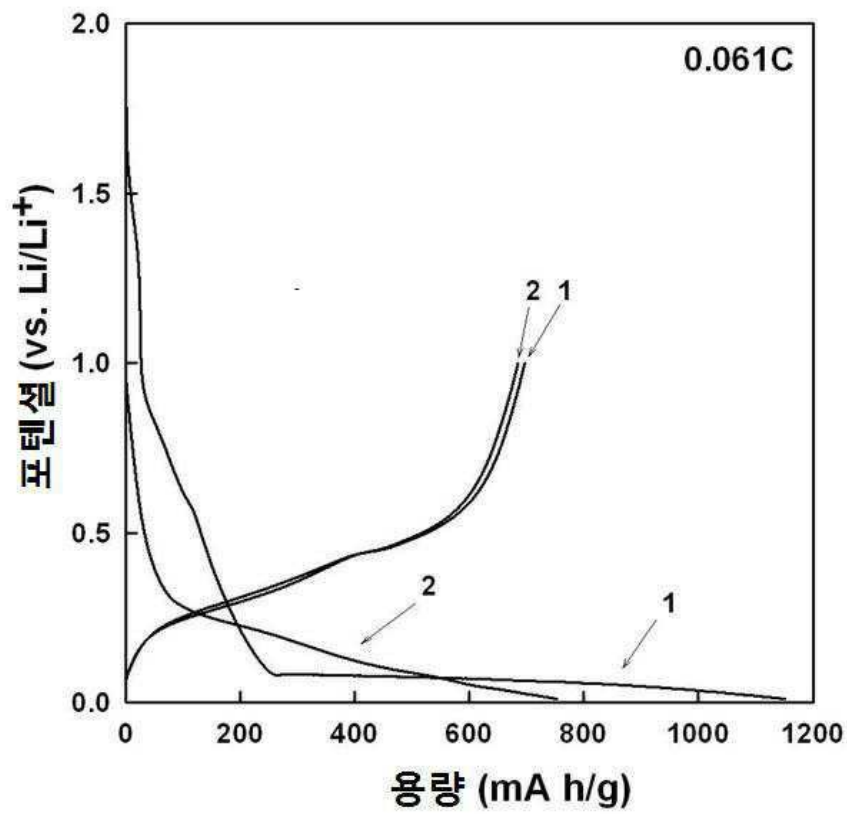
b



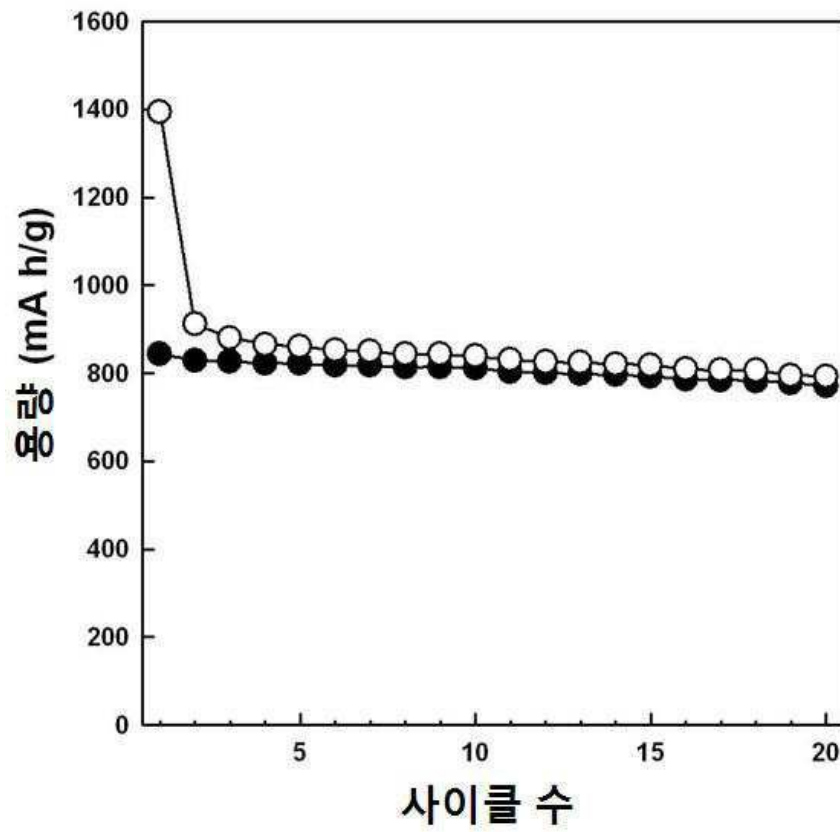
도면17



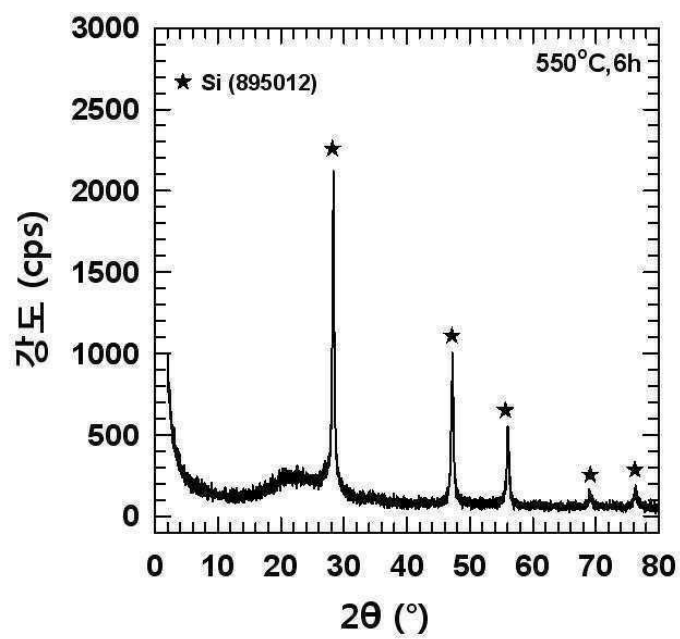
도면18



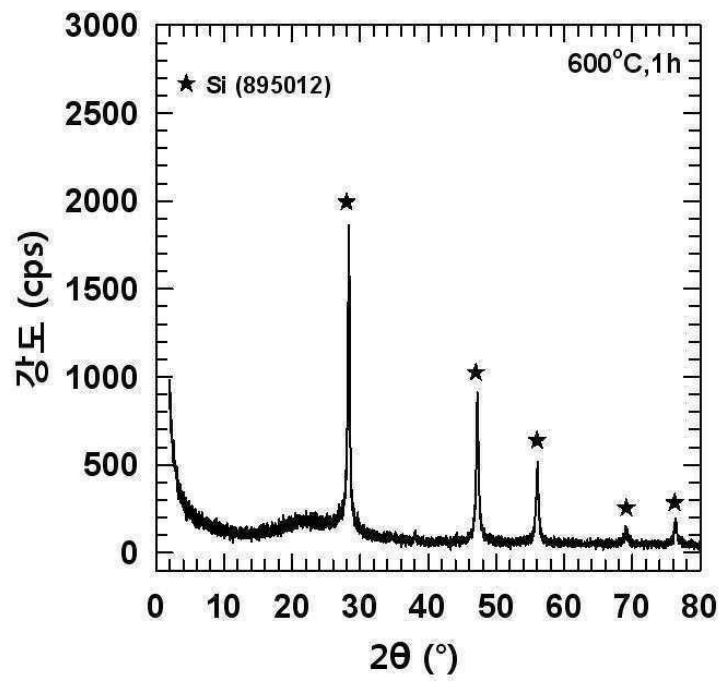
도면19



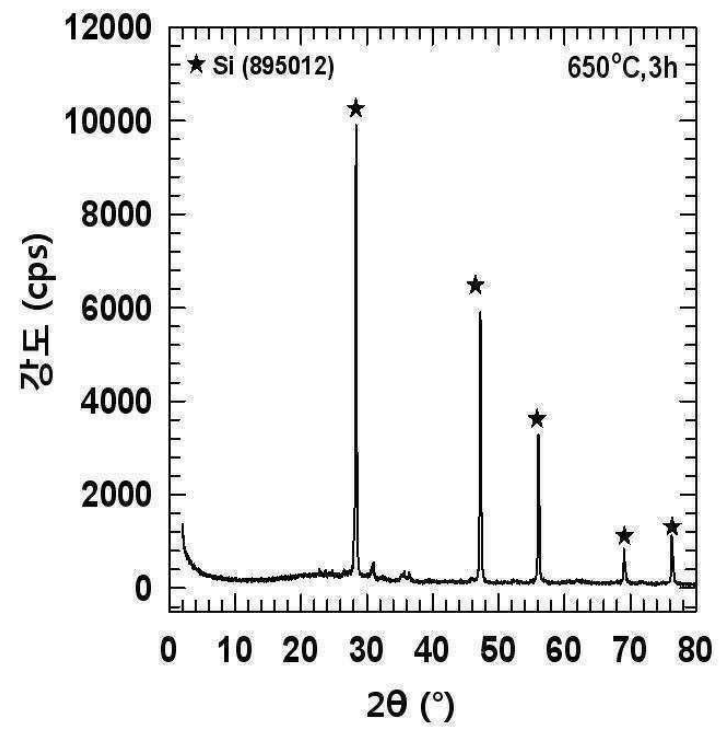
도면20a



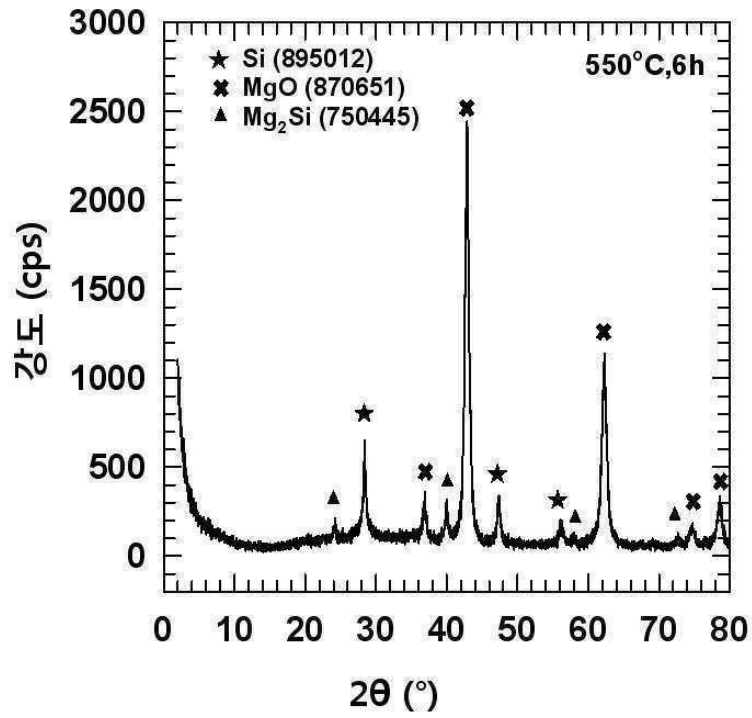
도면20b



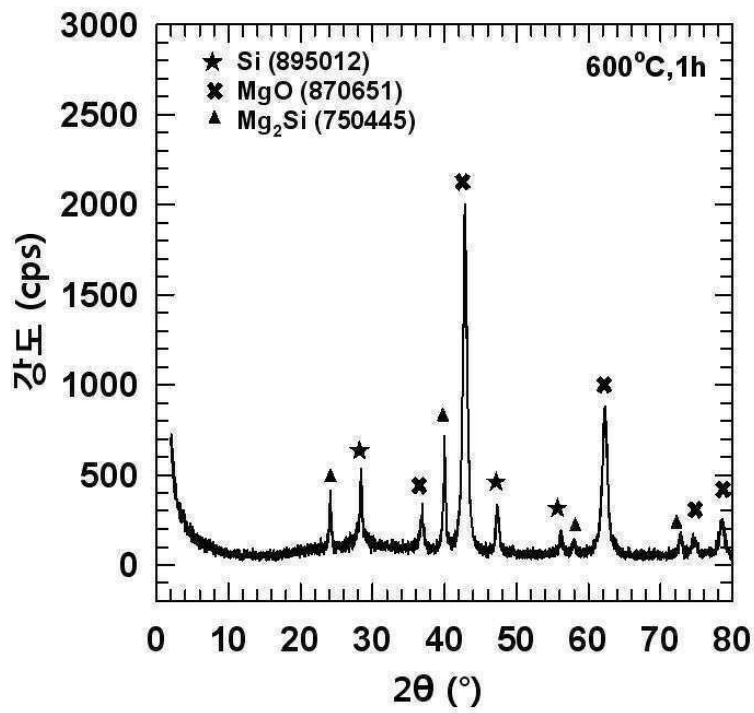
도면20c



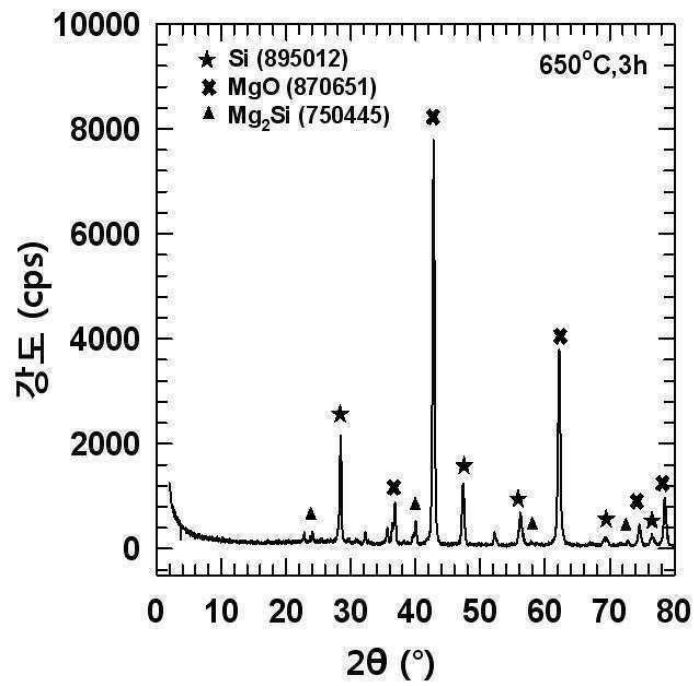
도면21a



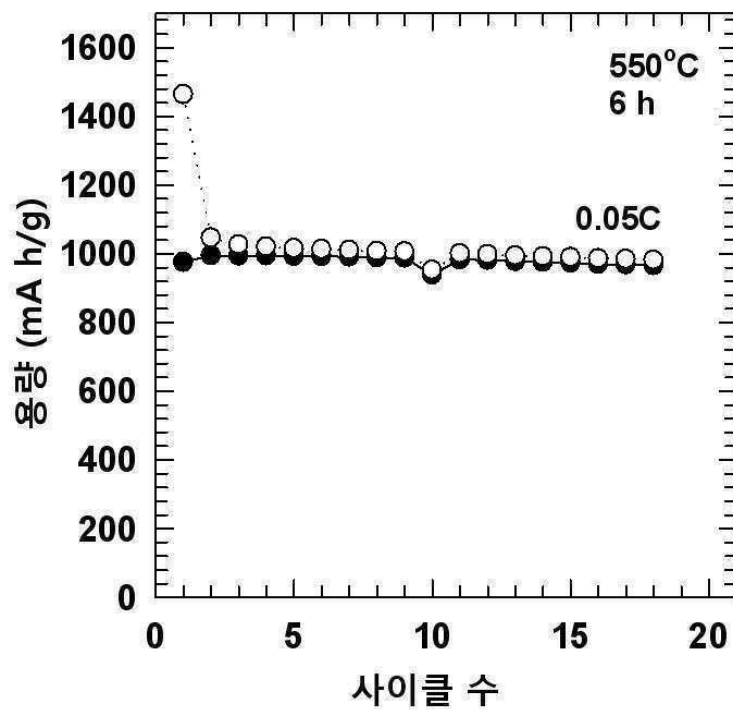
도면21b



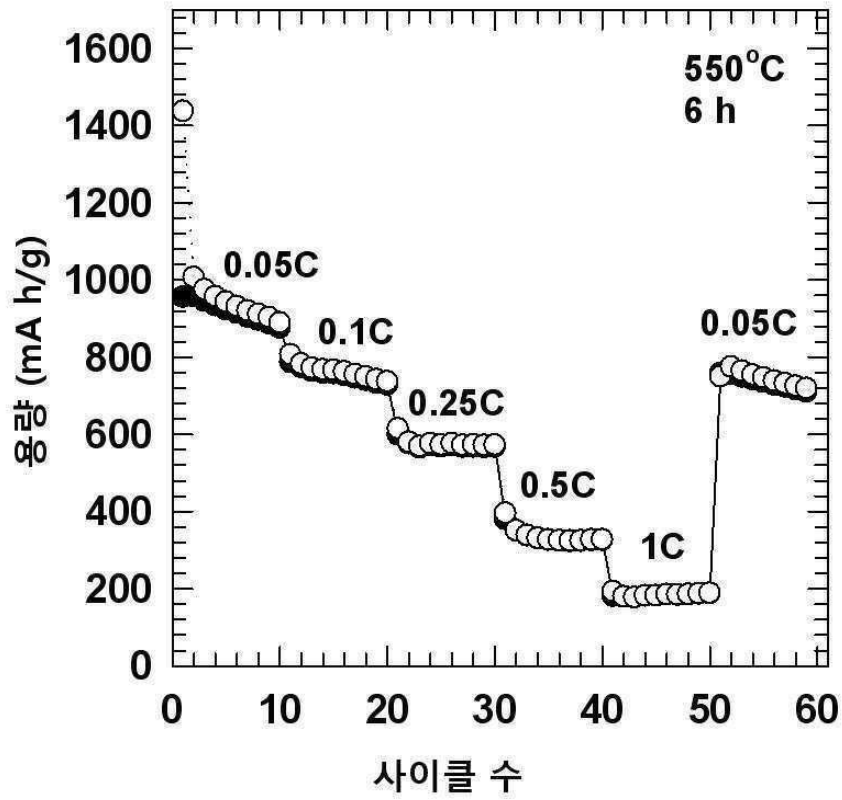
도면21c



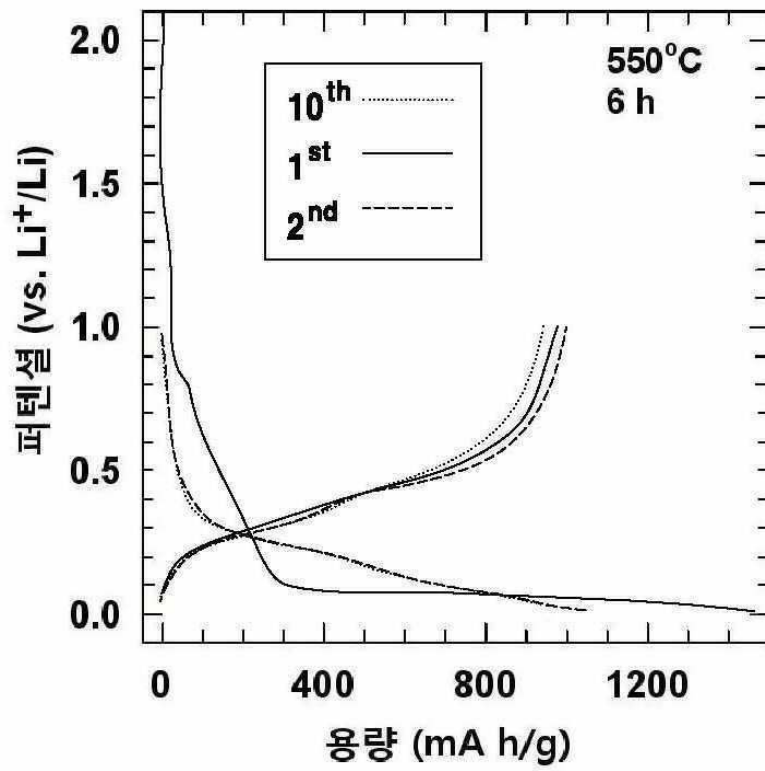
도면22a



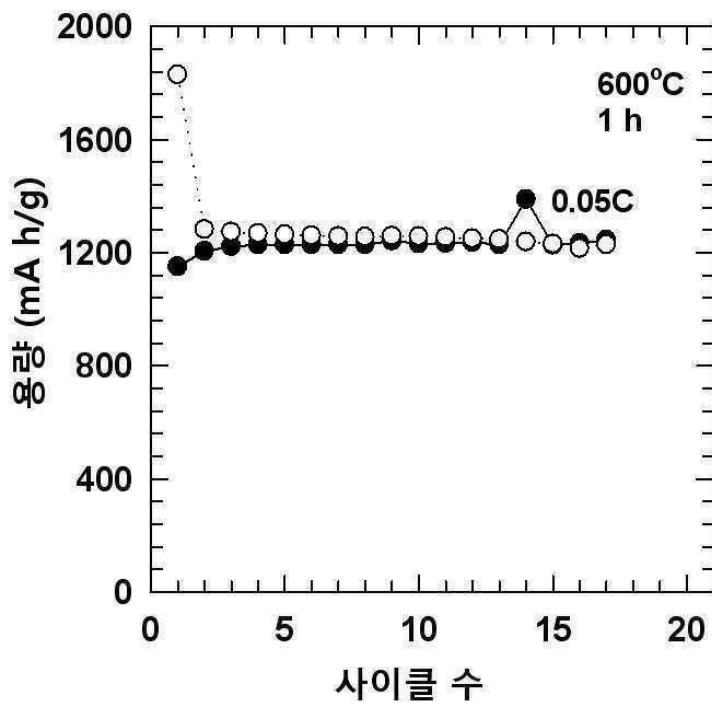
도면22b



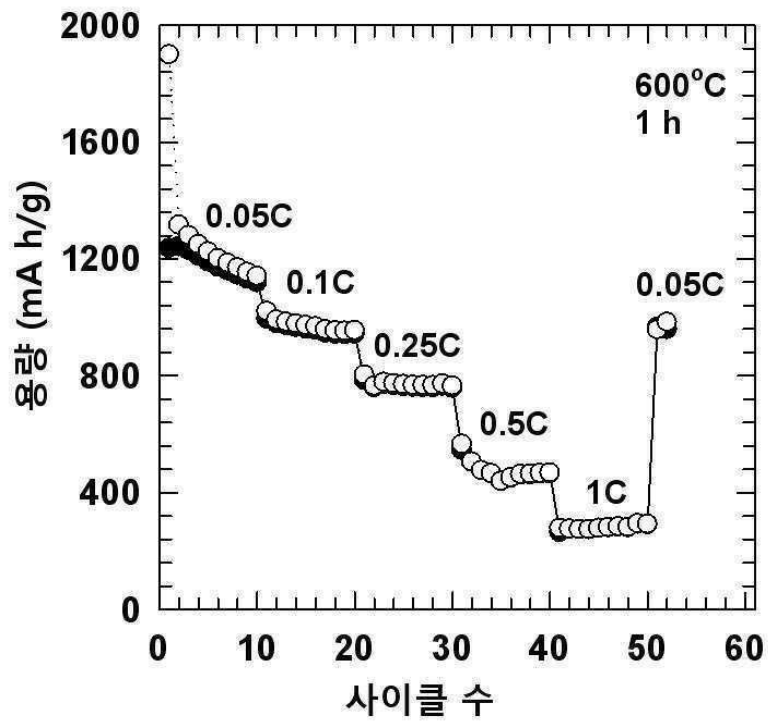
도면22c



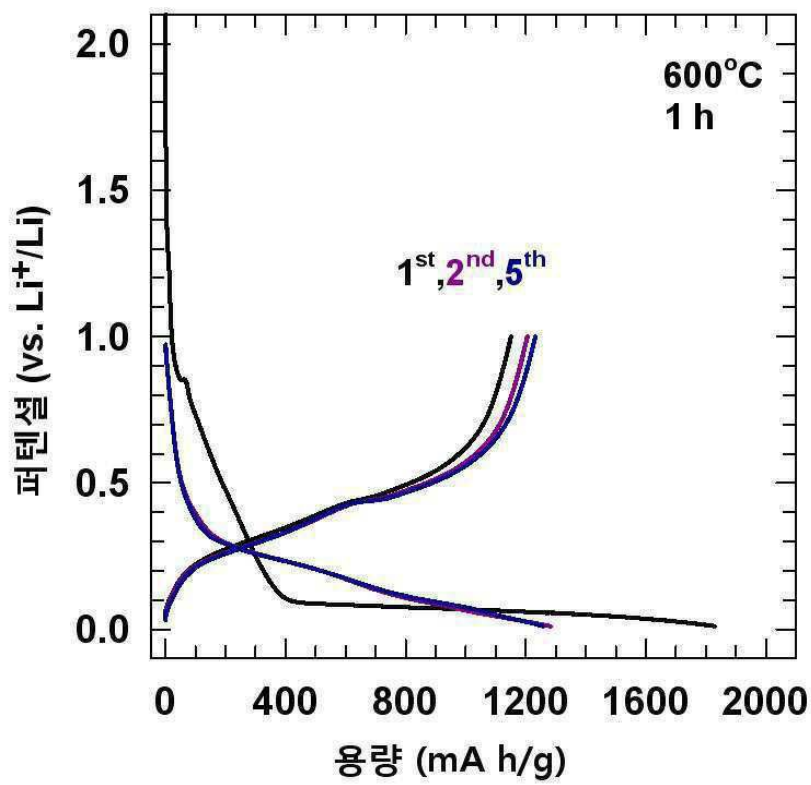
도면23a



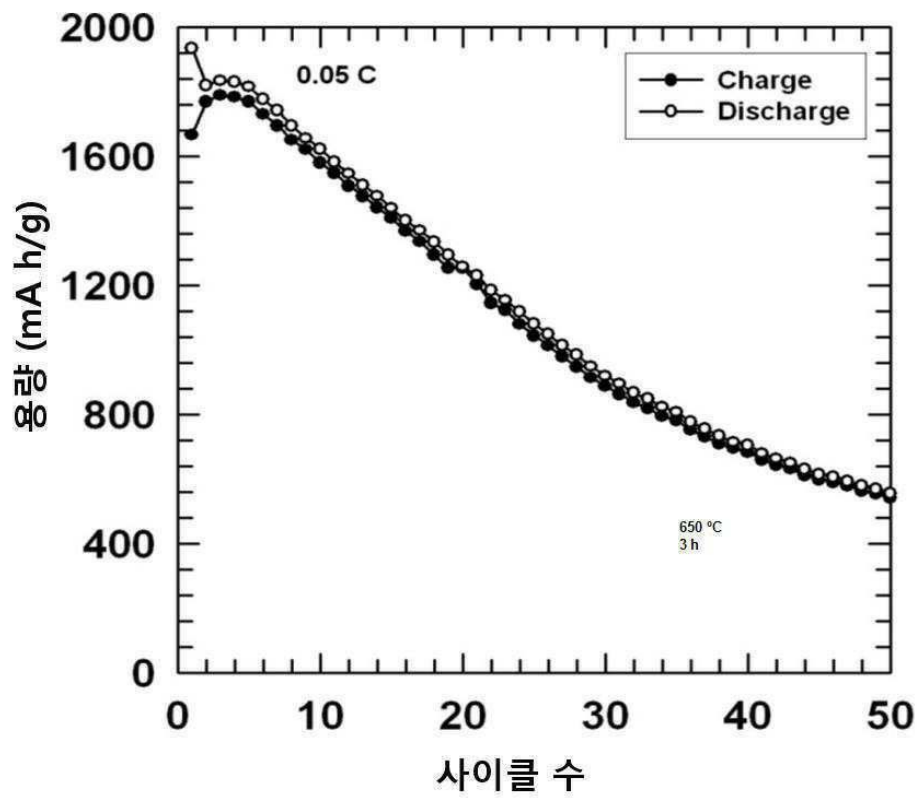
도면23b



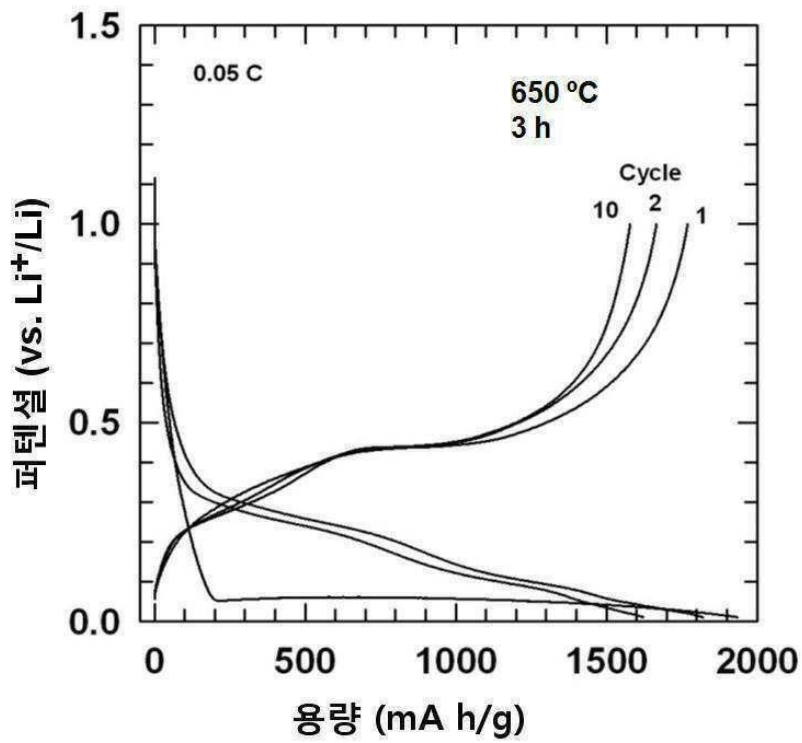
도면23c



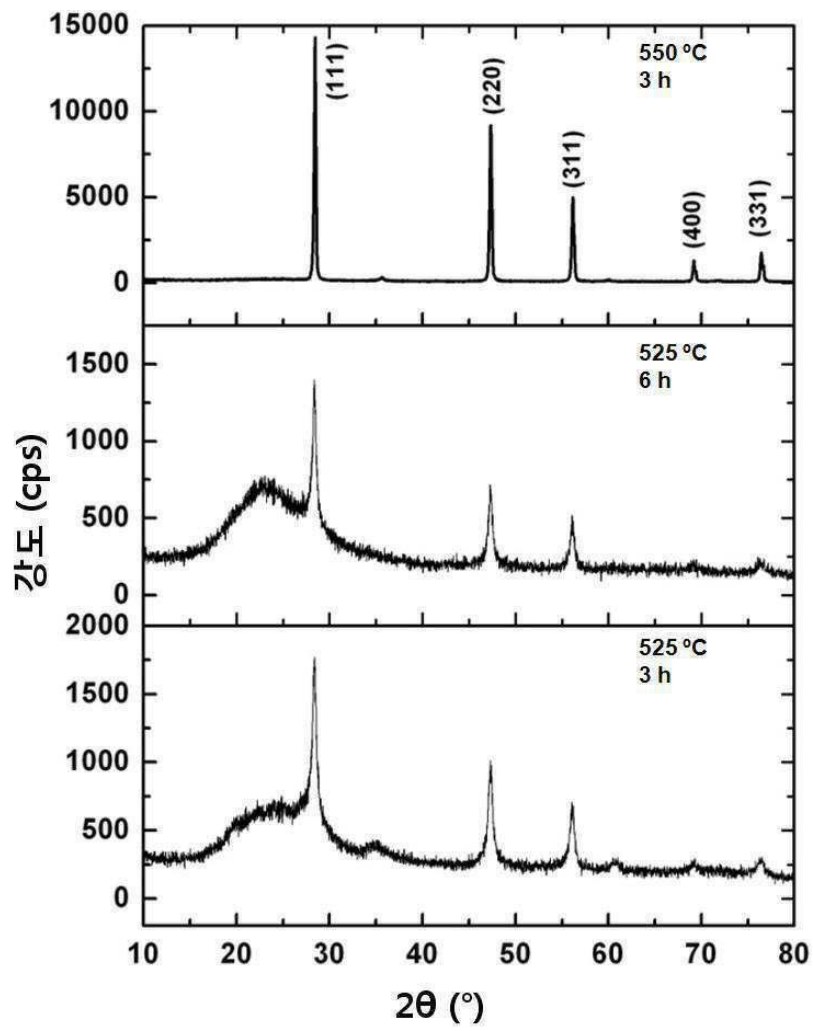
도면24a



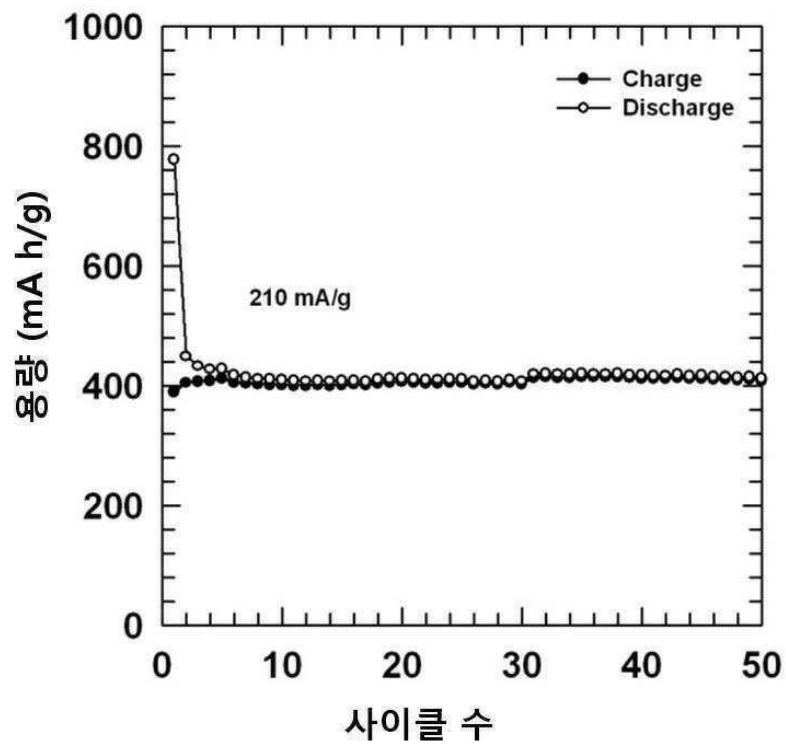
도면24b



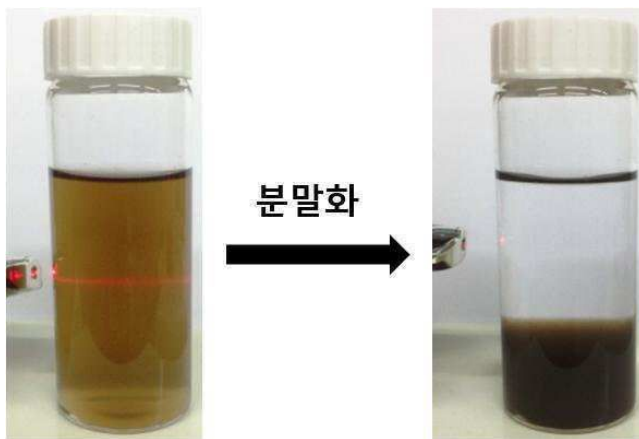
도면25a



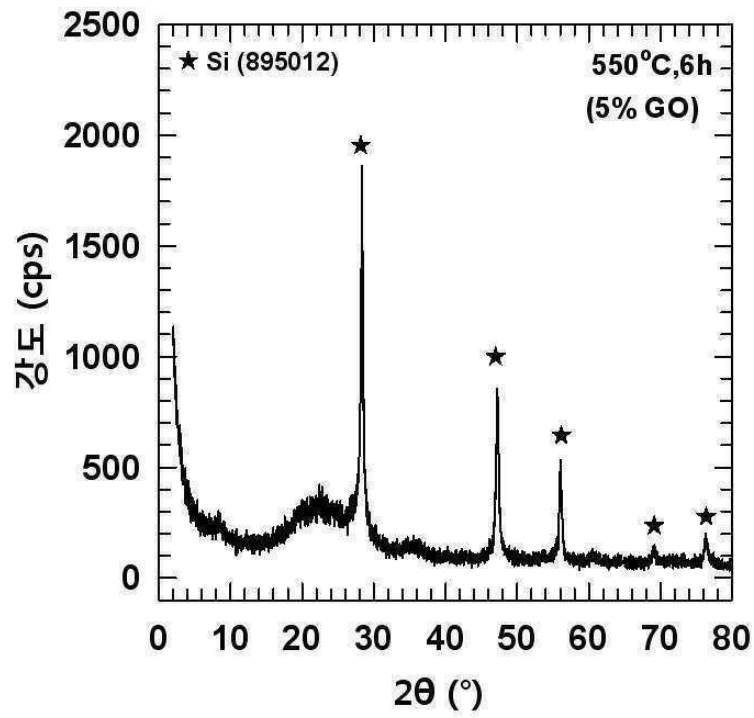
도면25b



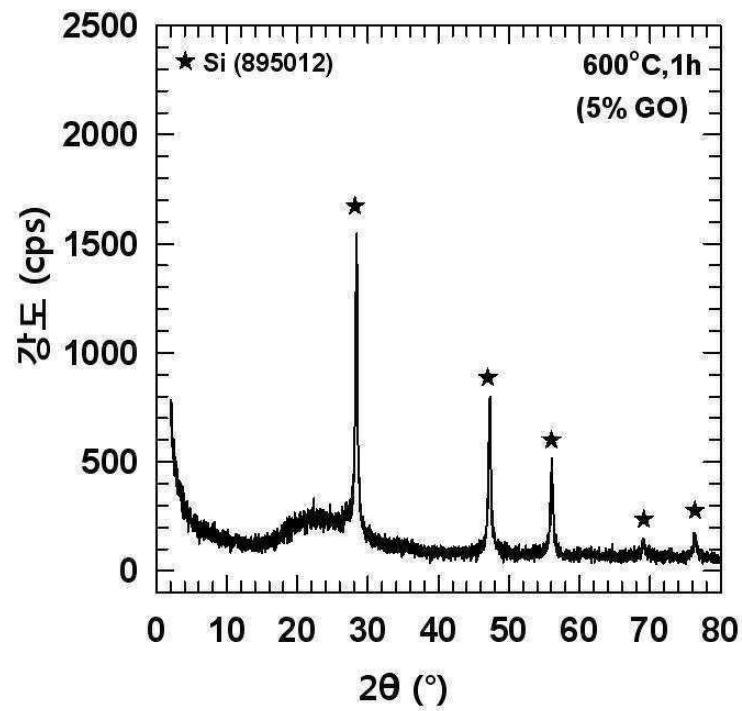
도면26



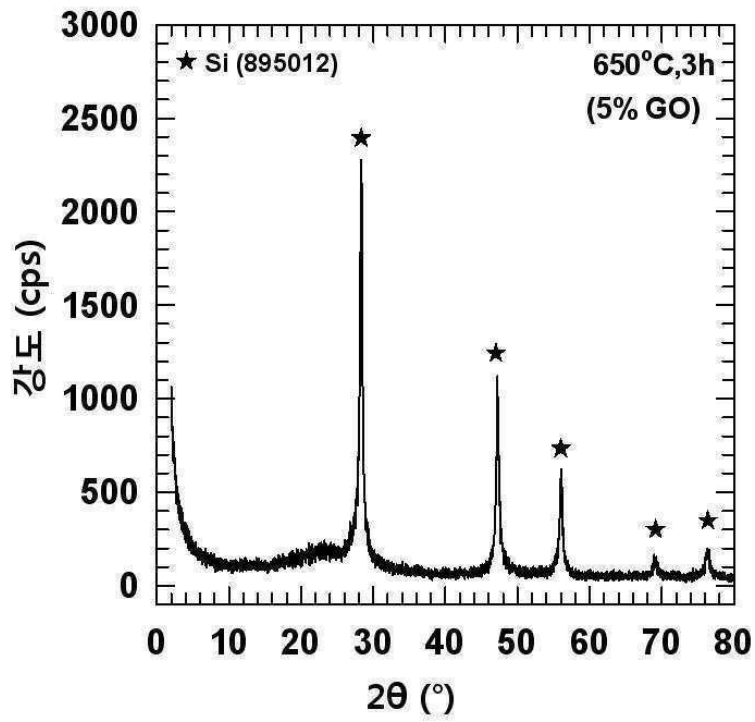
도면27a



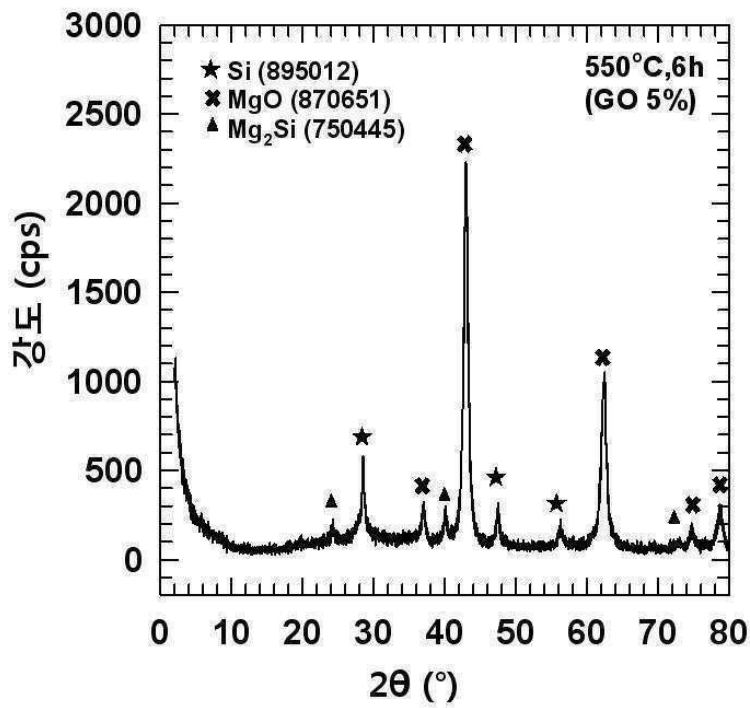
도면27b



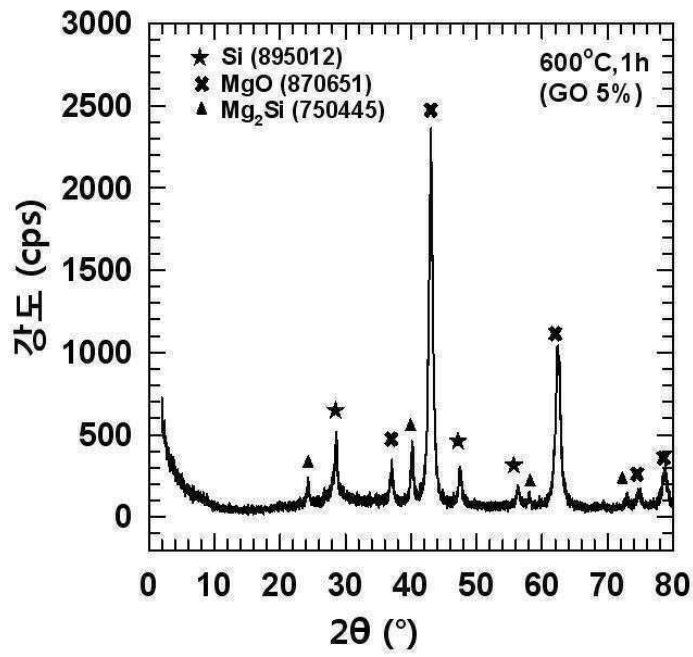
도면27c



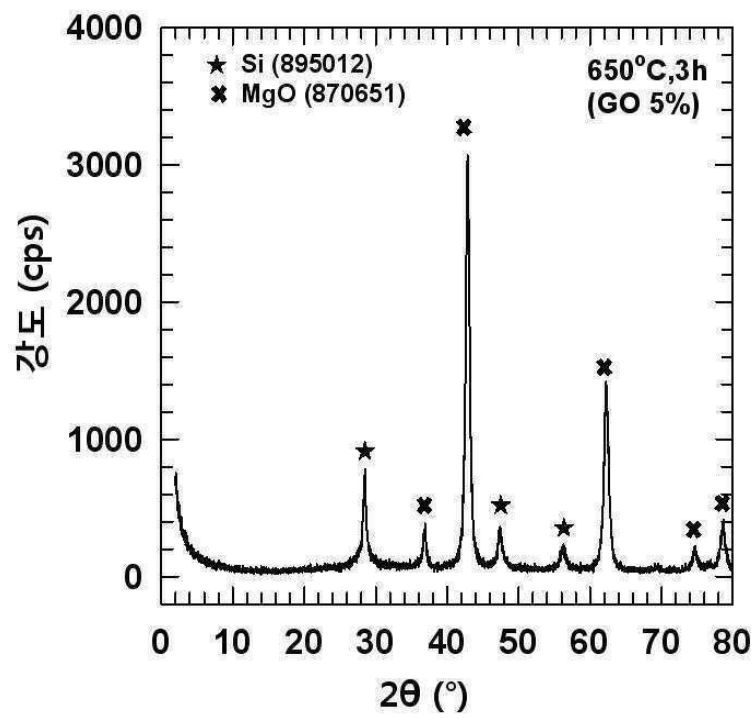
도면28a



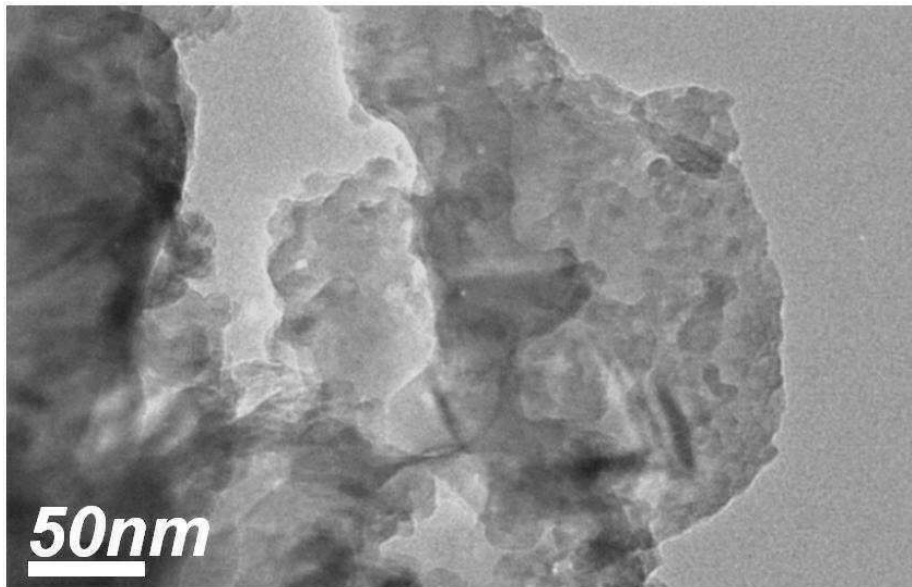
도면28b



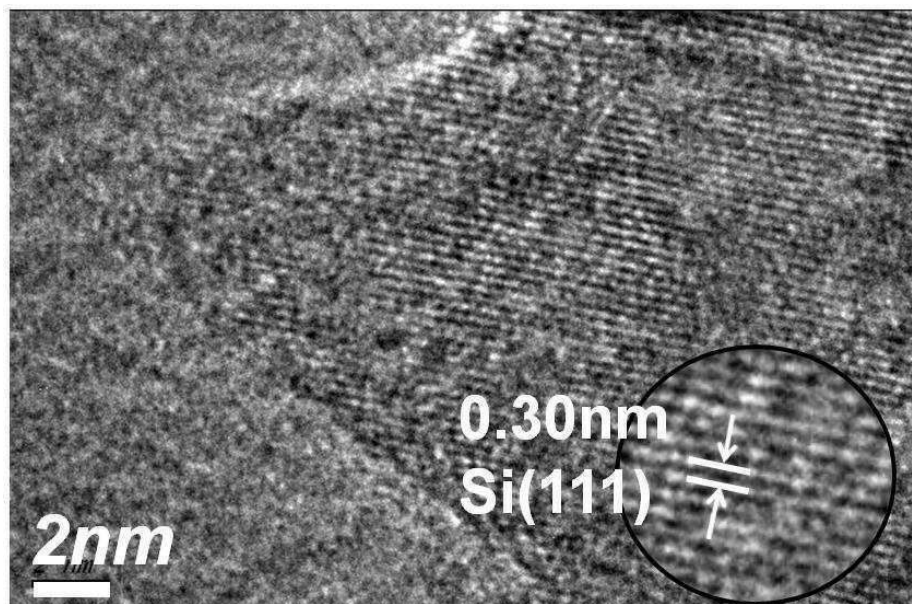
도면28c



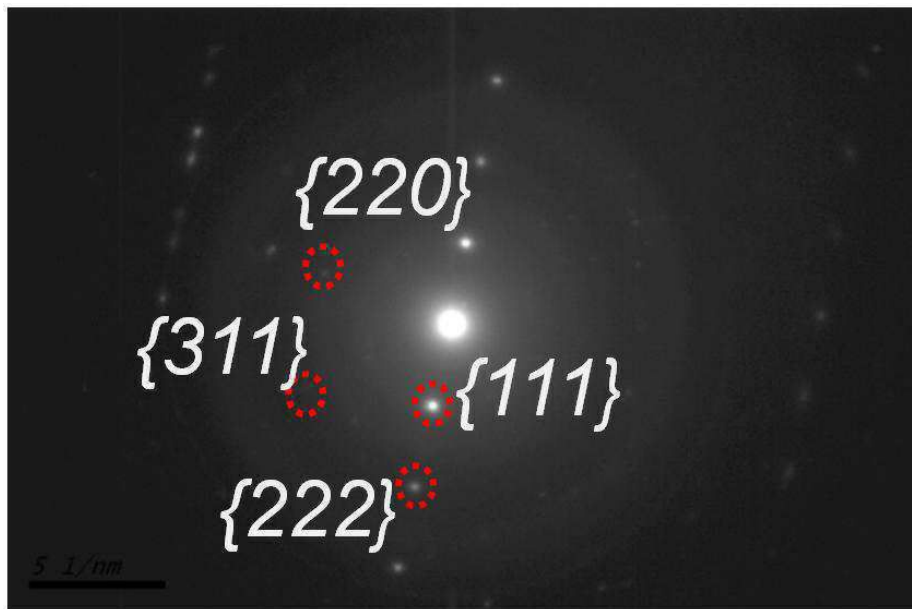
도면29a



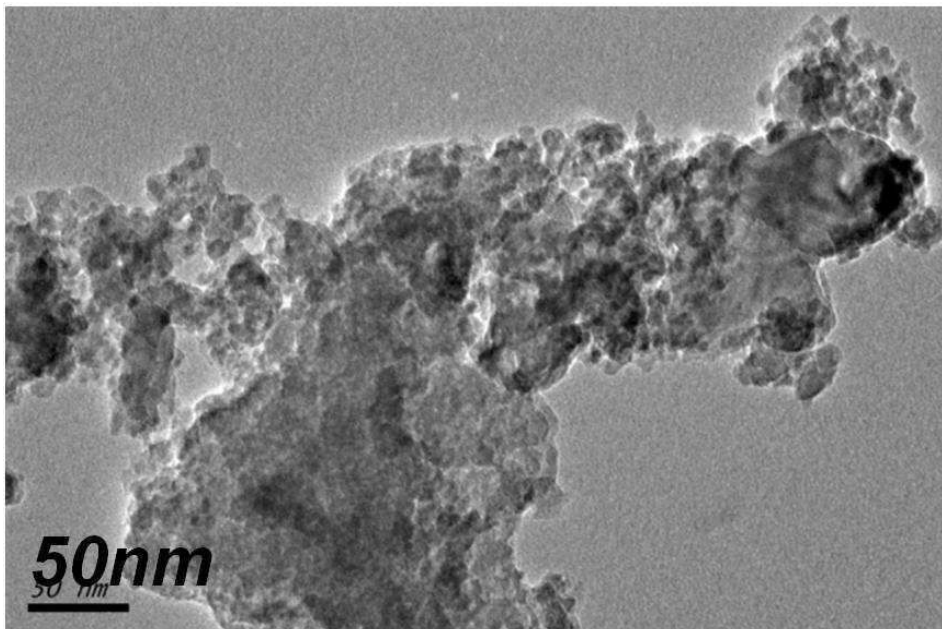
도면29b



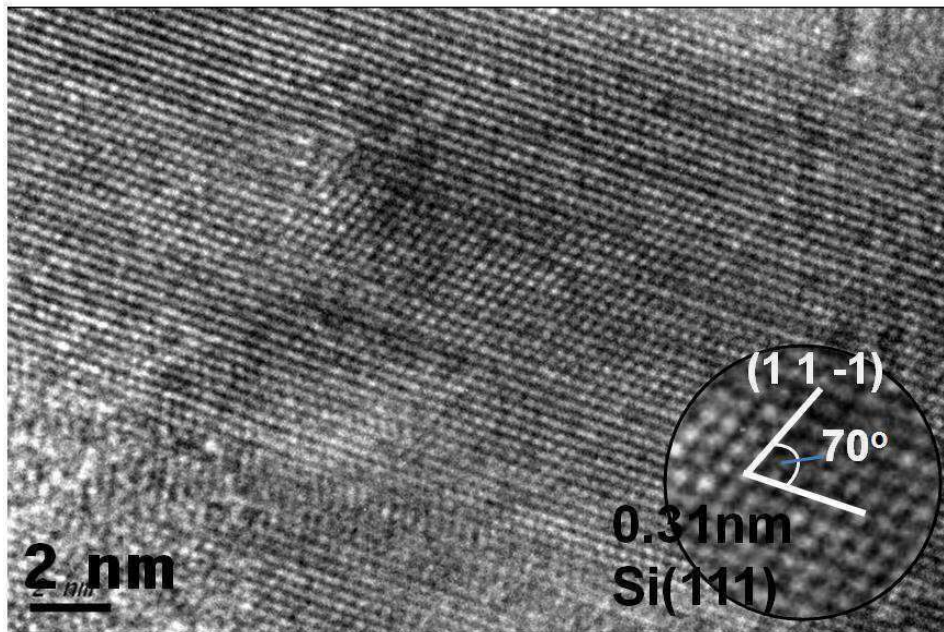
도면29c



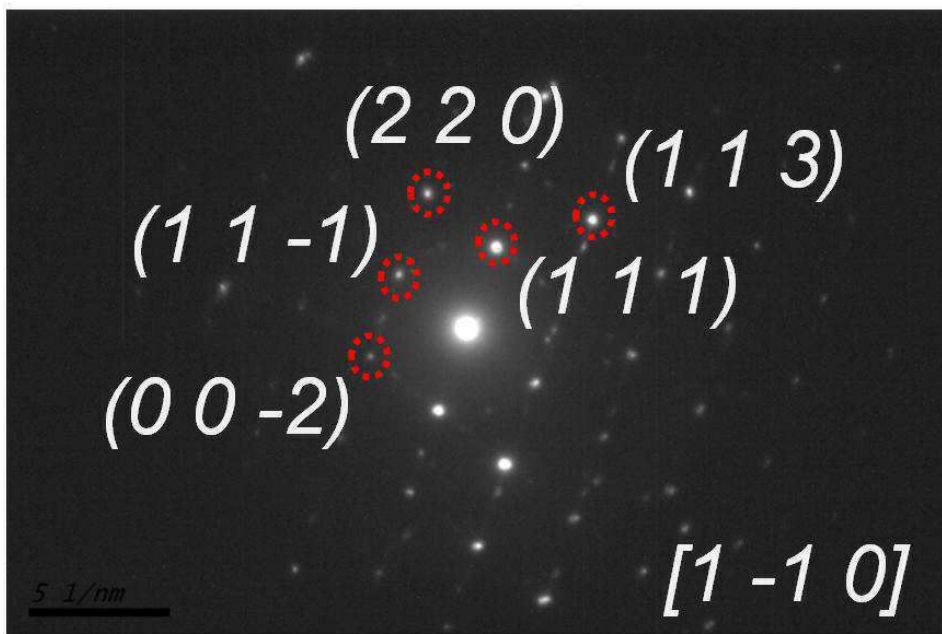
도면30a



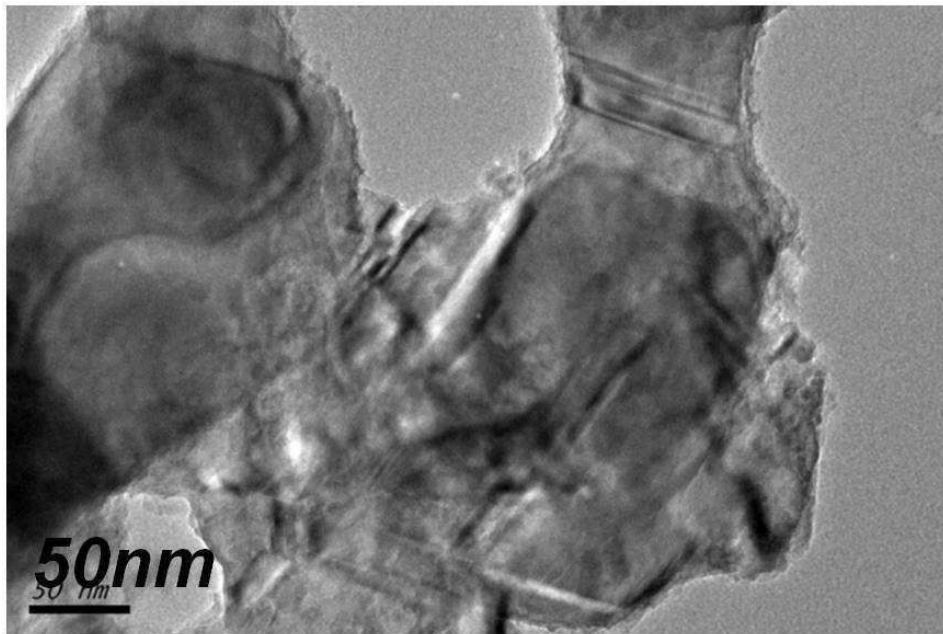
도면30b



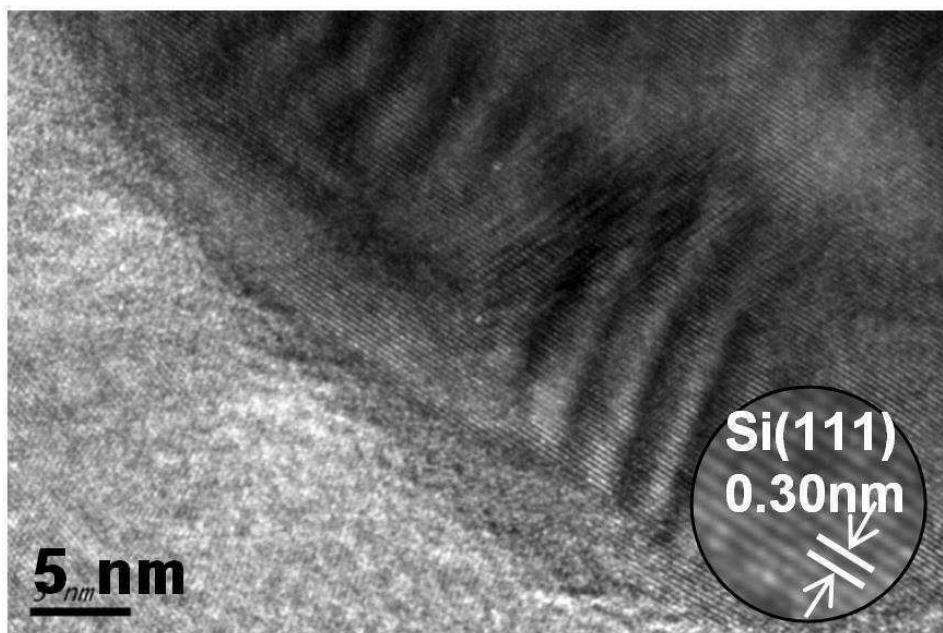
도면30c



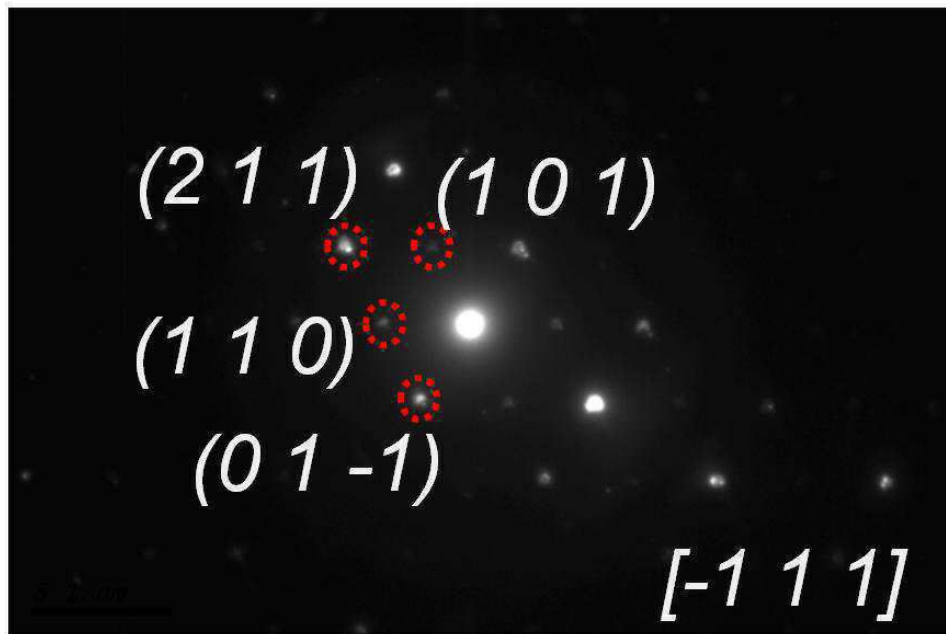
도면31a



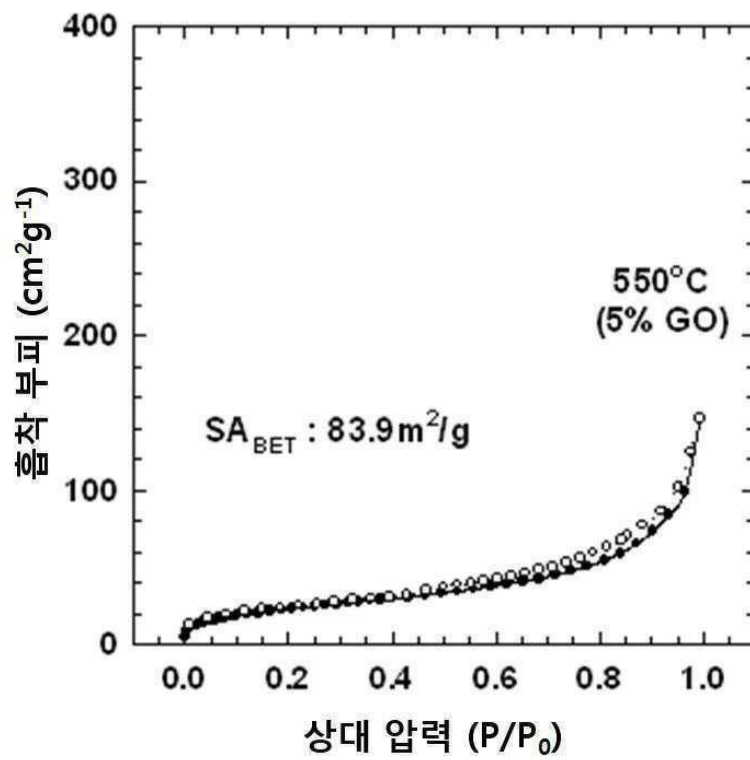
도면31b



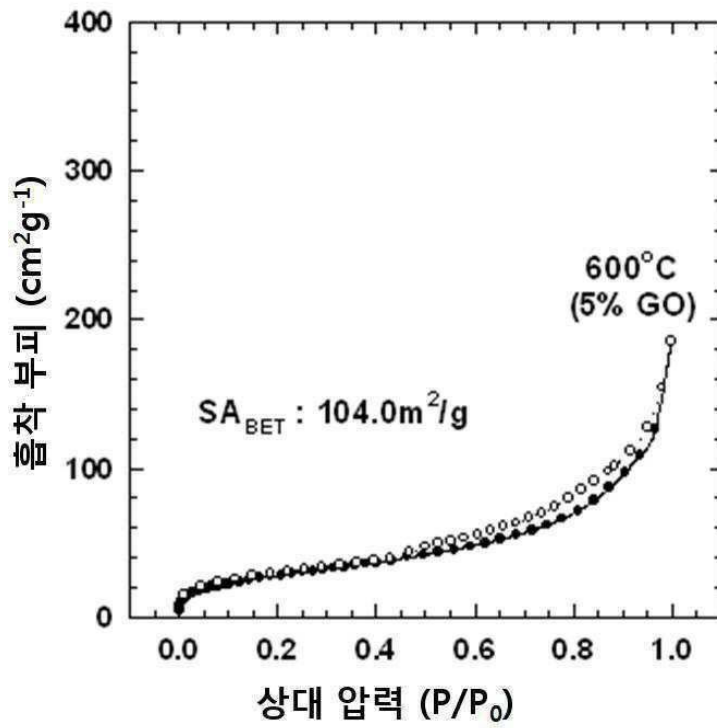
도면31c



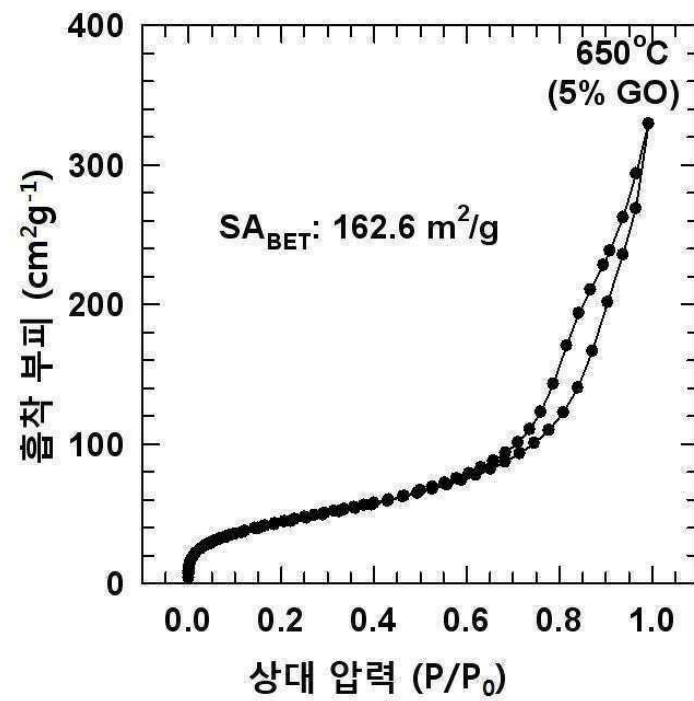
도면32a



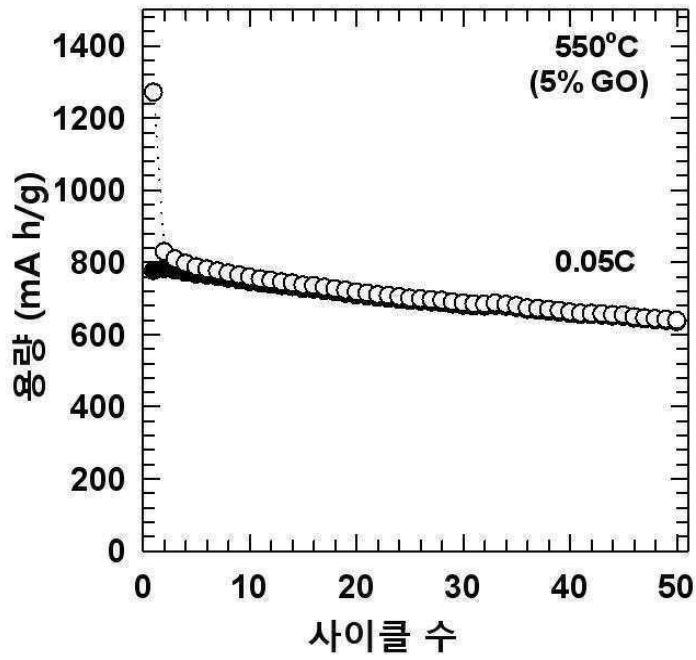
도면32b



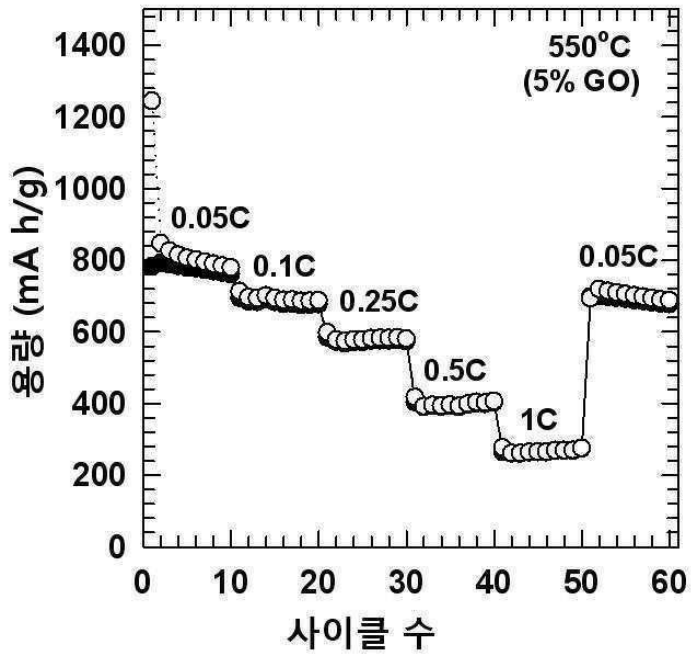
도면32c



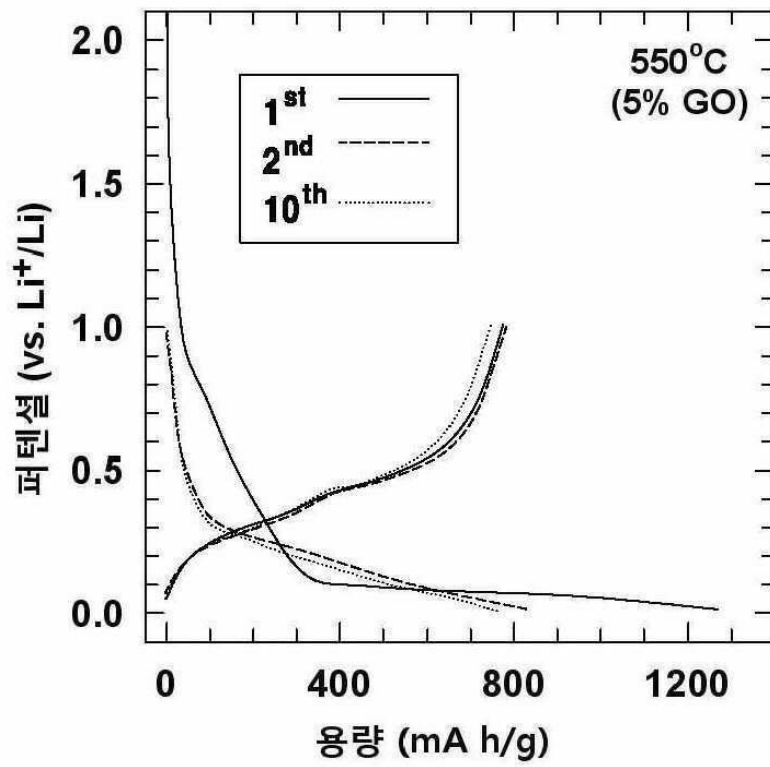
도면33a



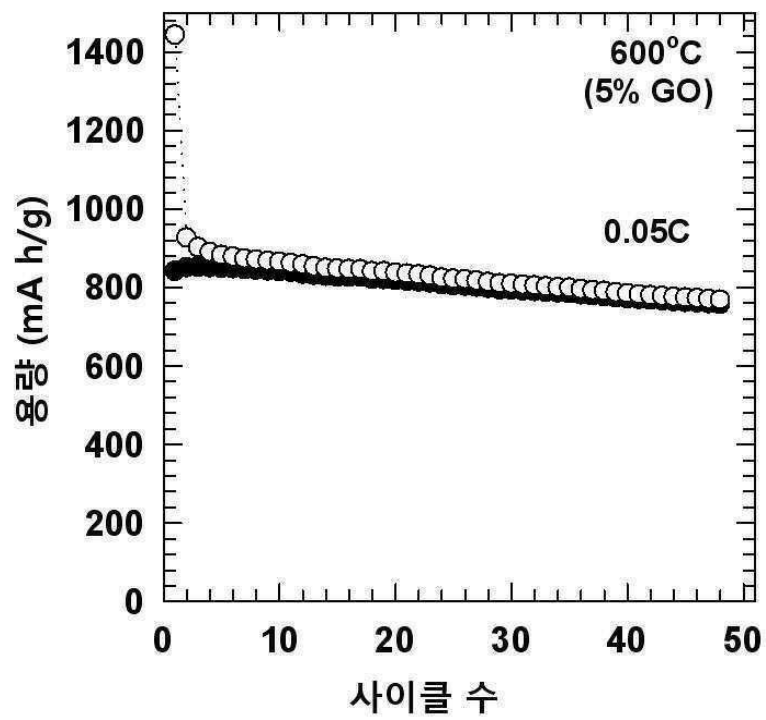
도면33b



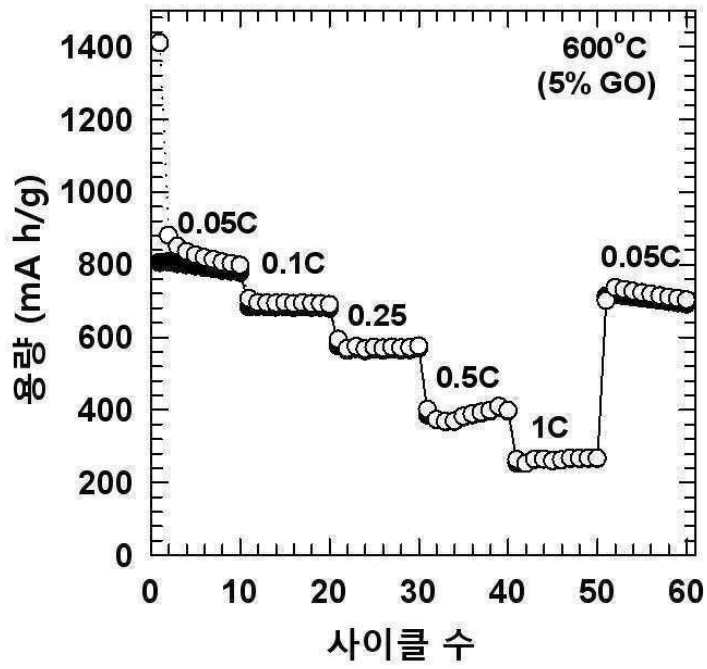
도면33c



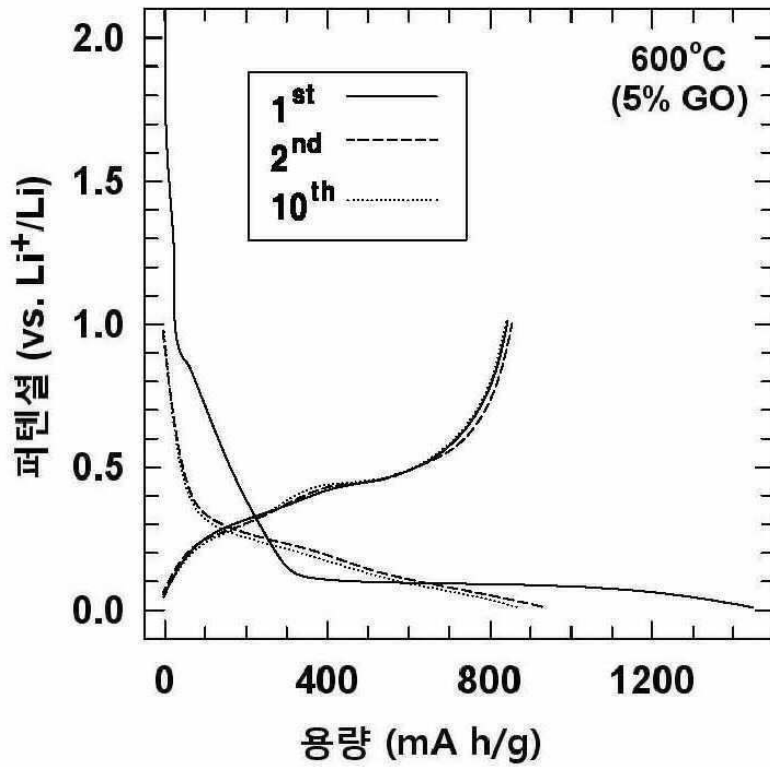
도면34a



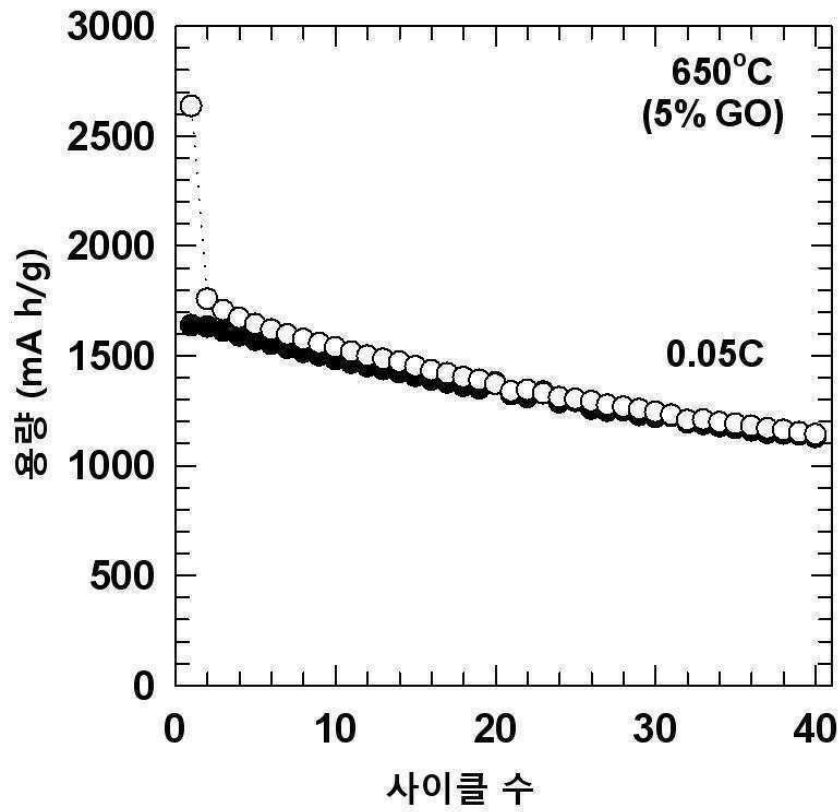
도면34b



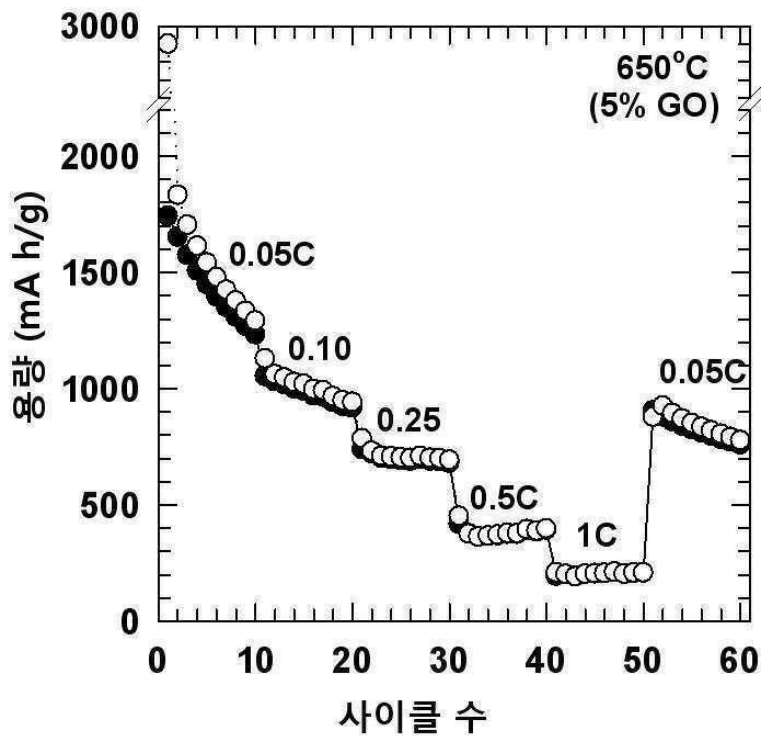
도면34c



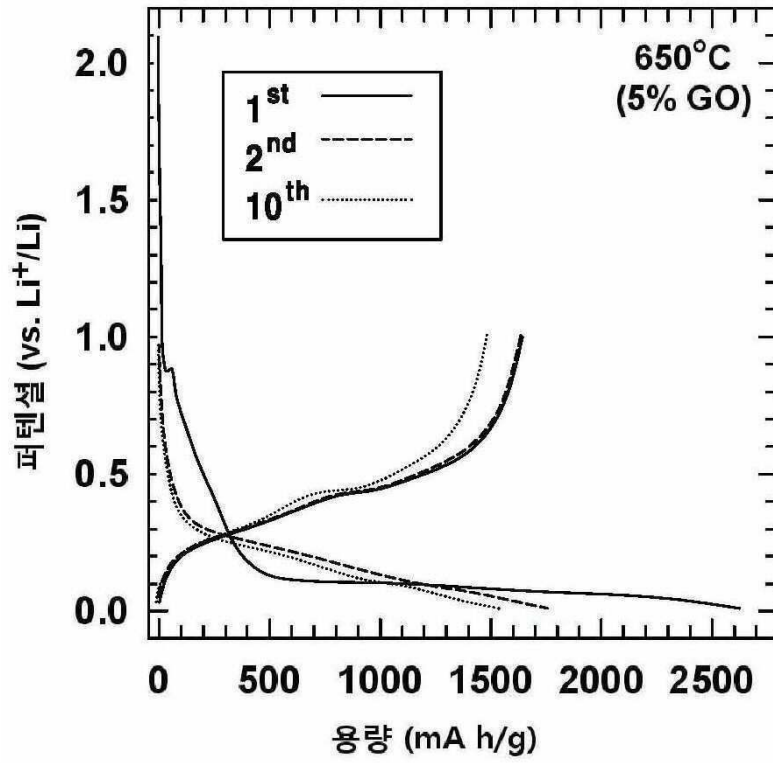
도면35a



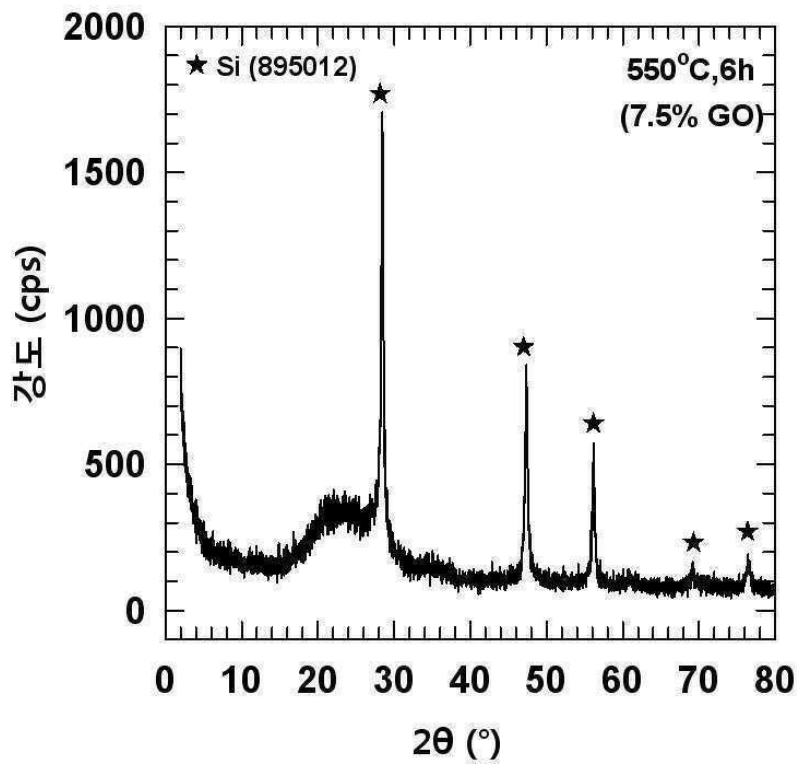
도면35b



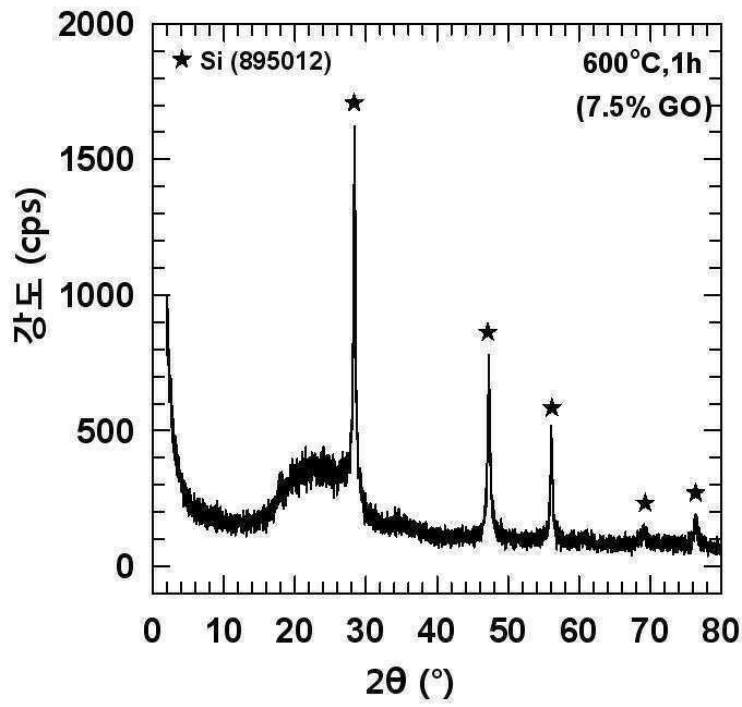
도면35c



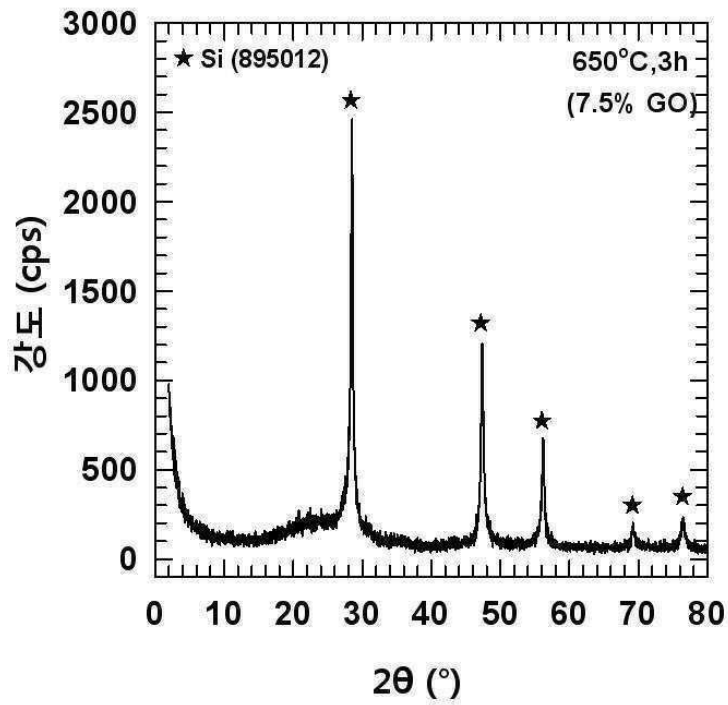
도면36a



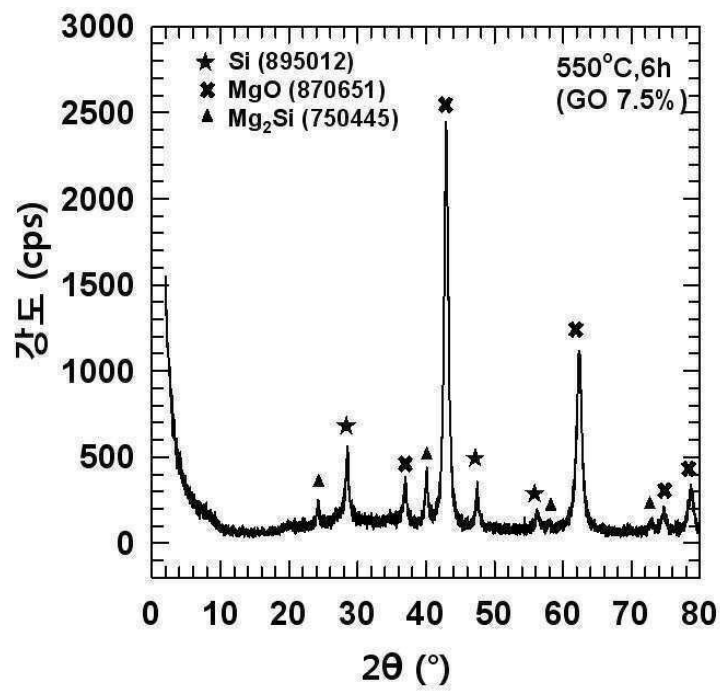
도면36b



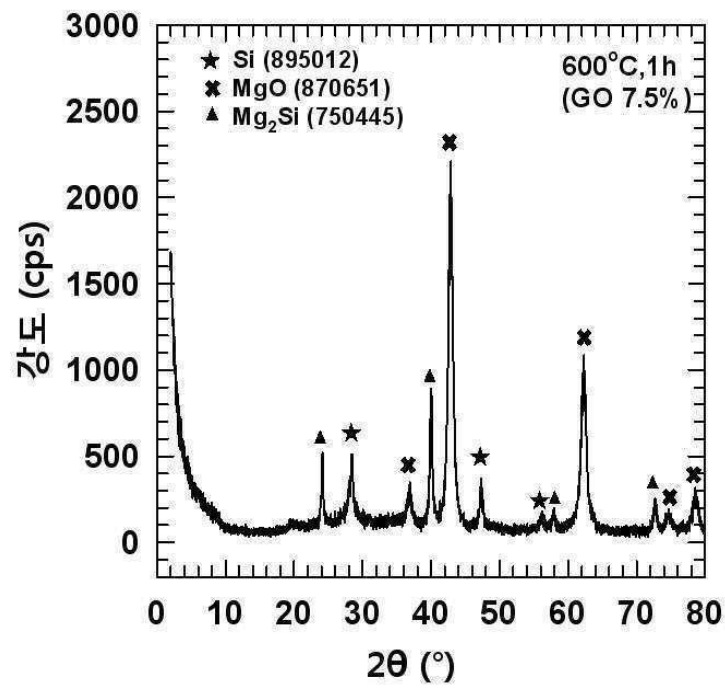
도면36c



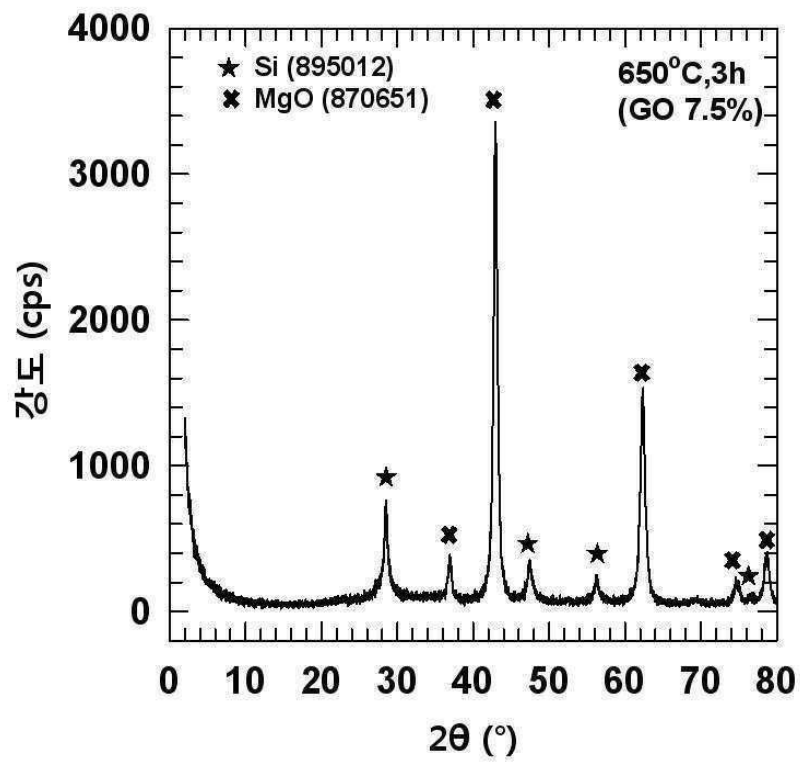
도면37a



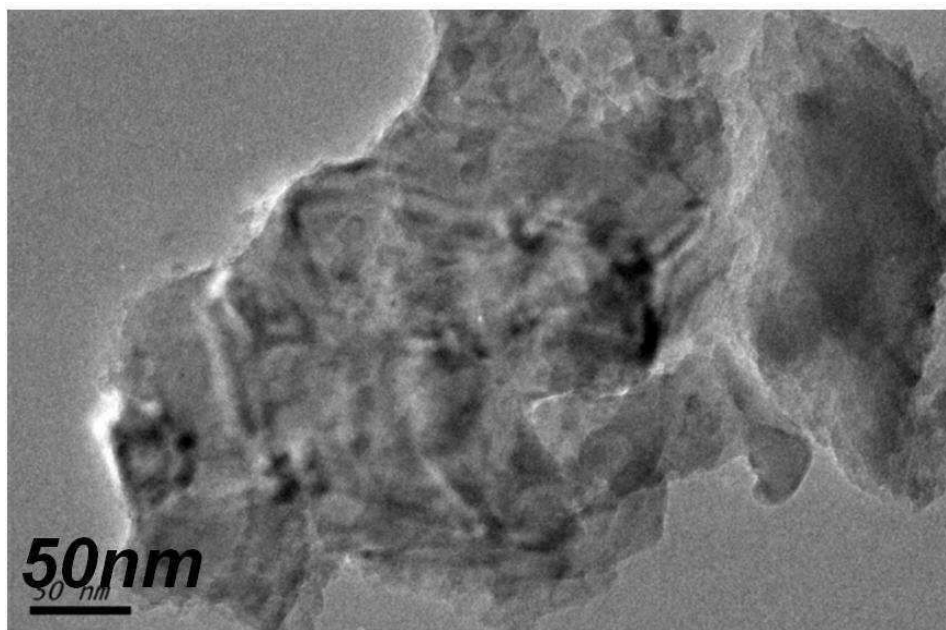
도면37b



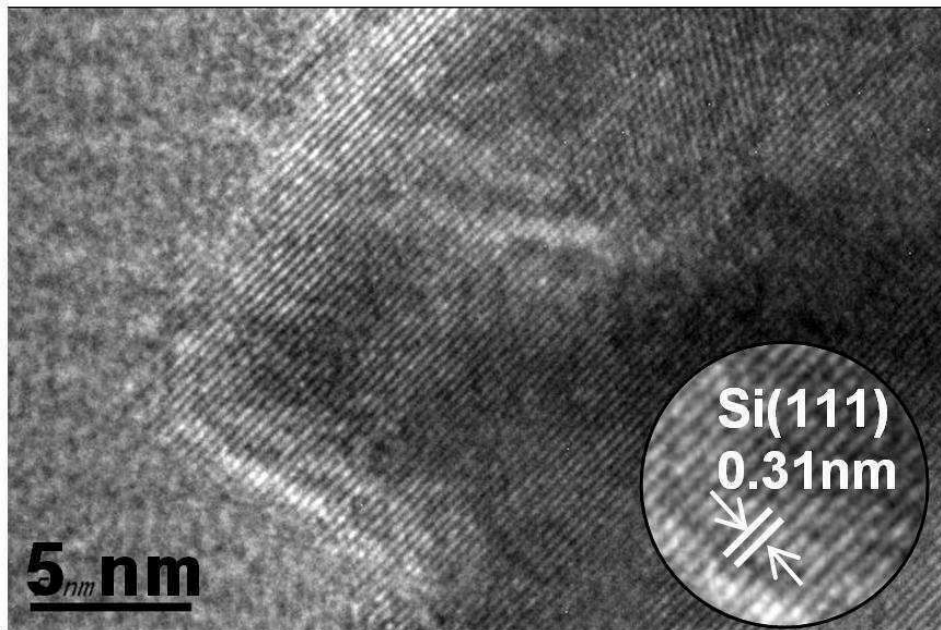
도면37c



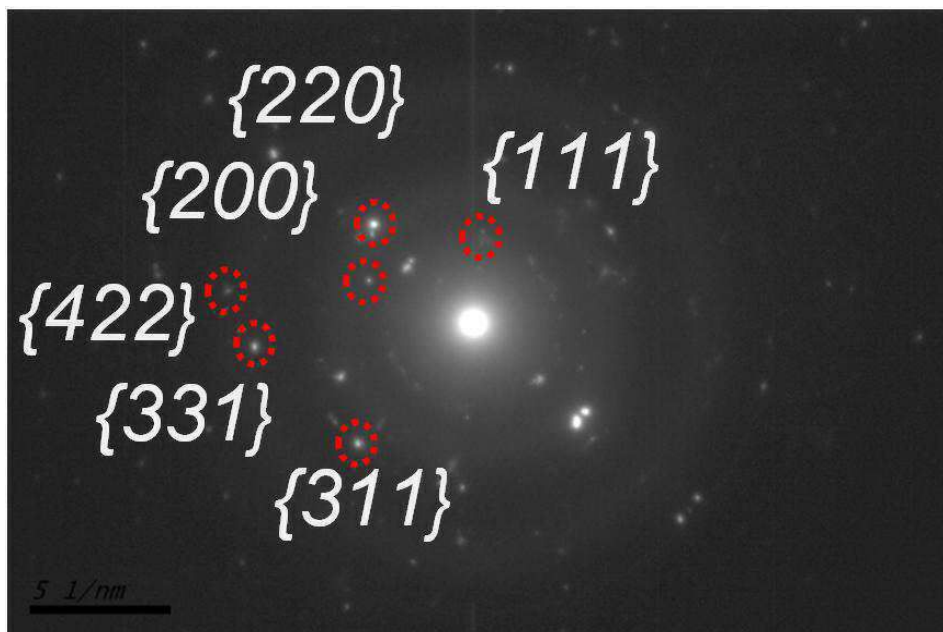
도면38a



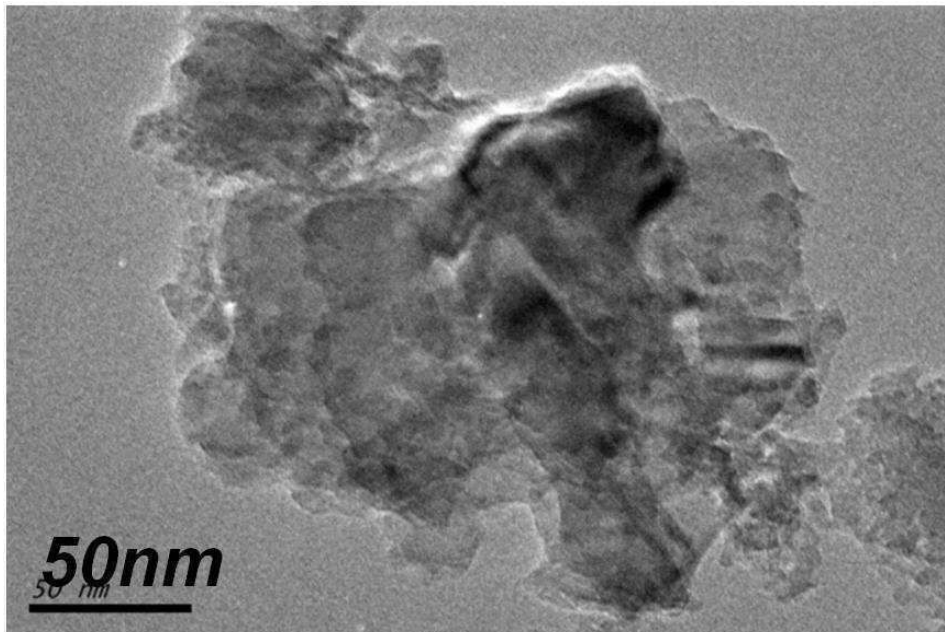
도면38b



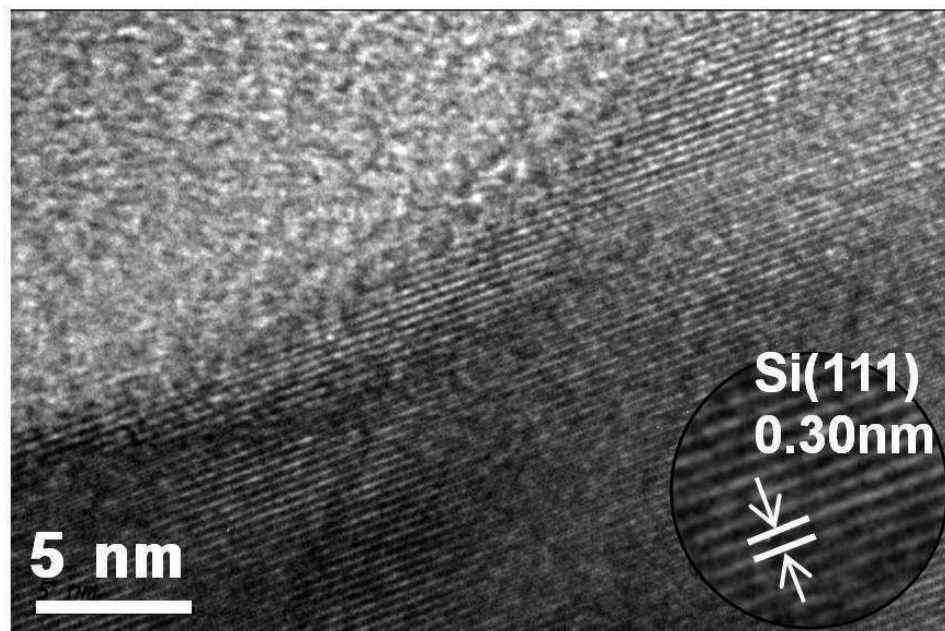
도면38c



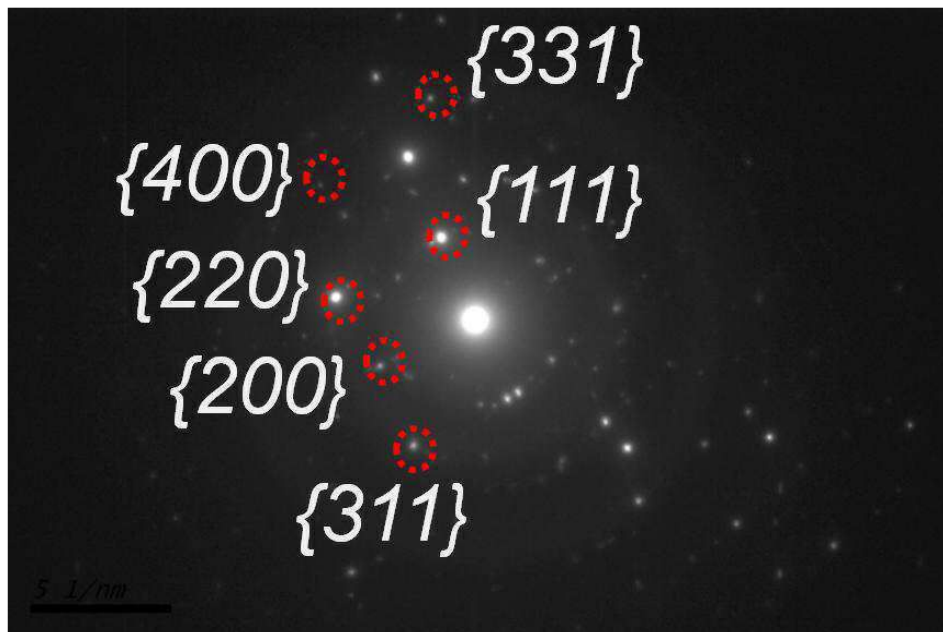
도면39a



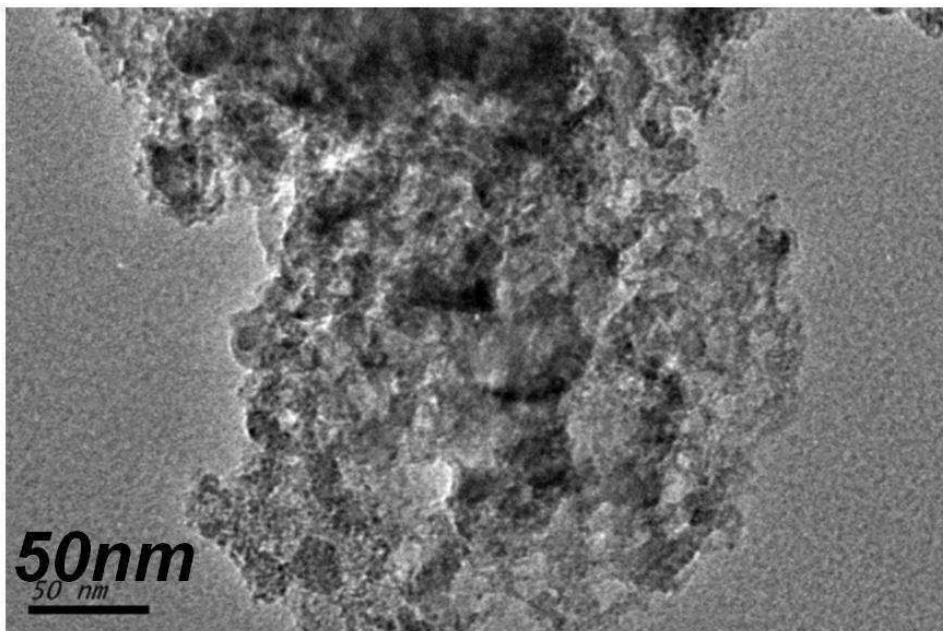
도면39b



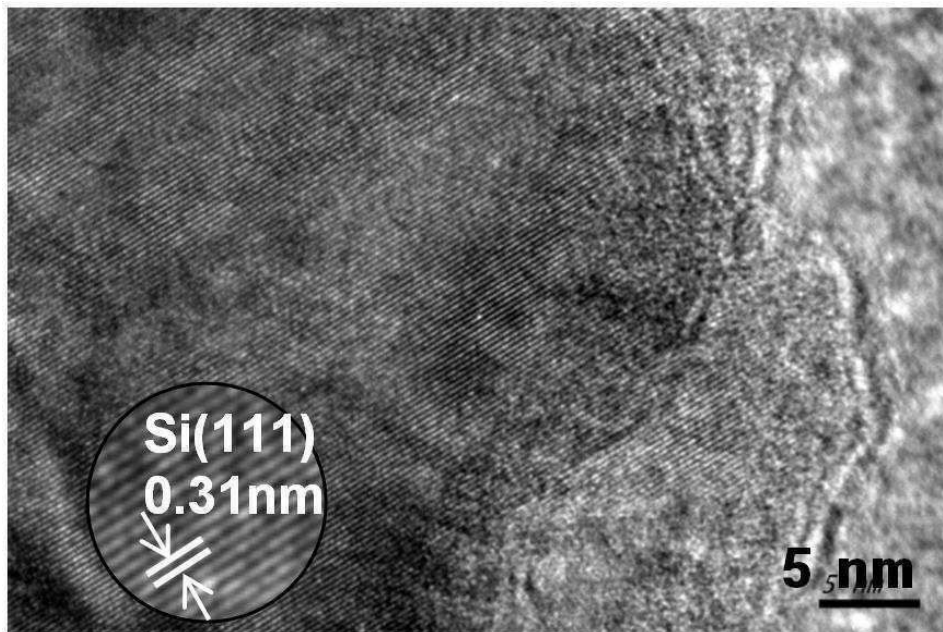
도면39c



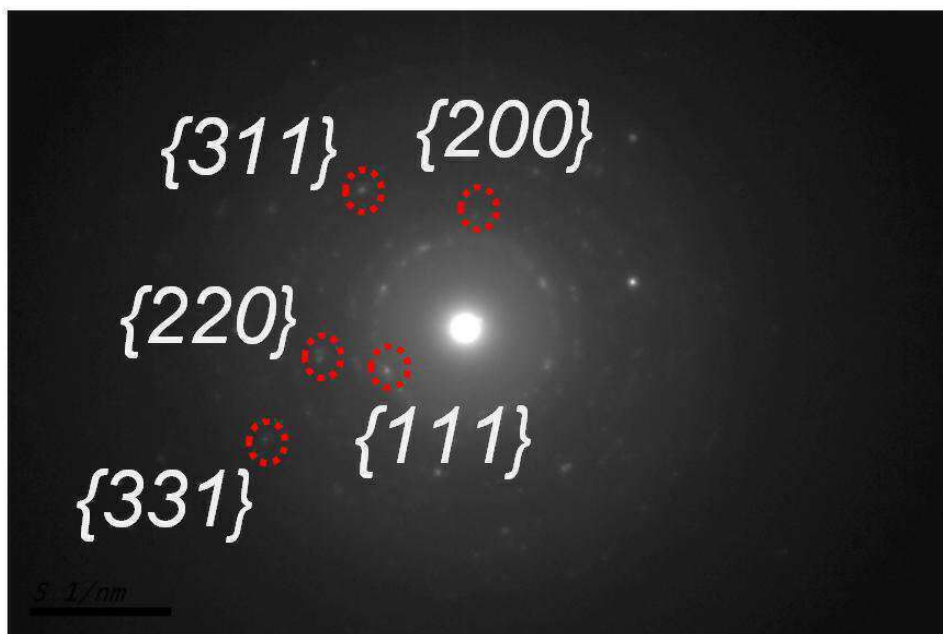
도면40a



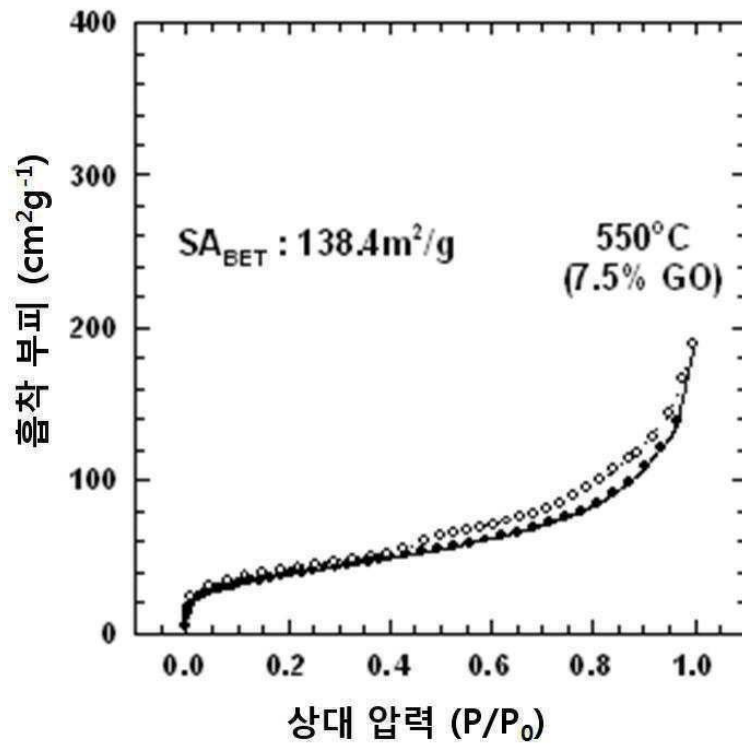
도면40b



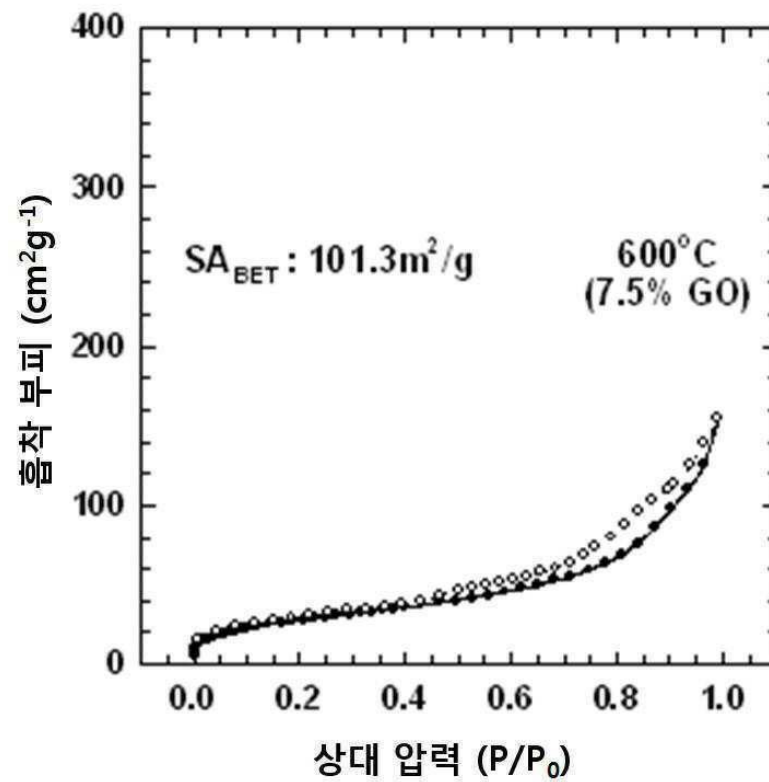
도면40c



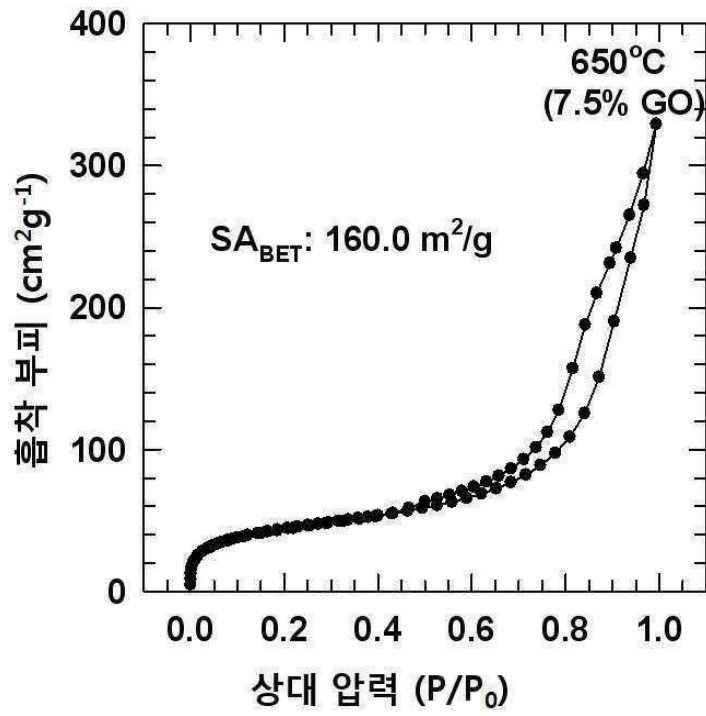
도면41a



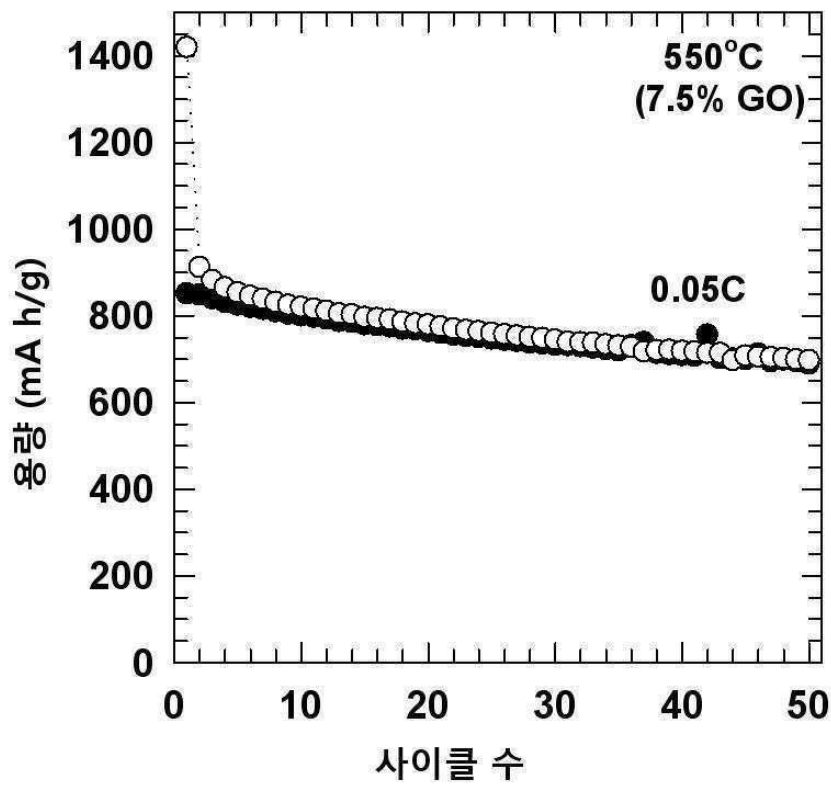
도면41b



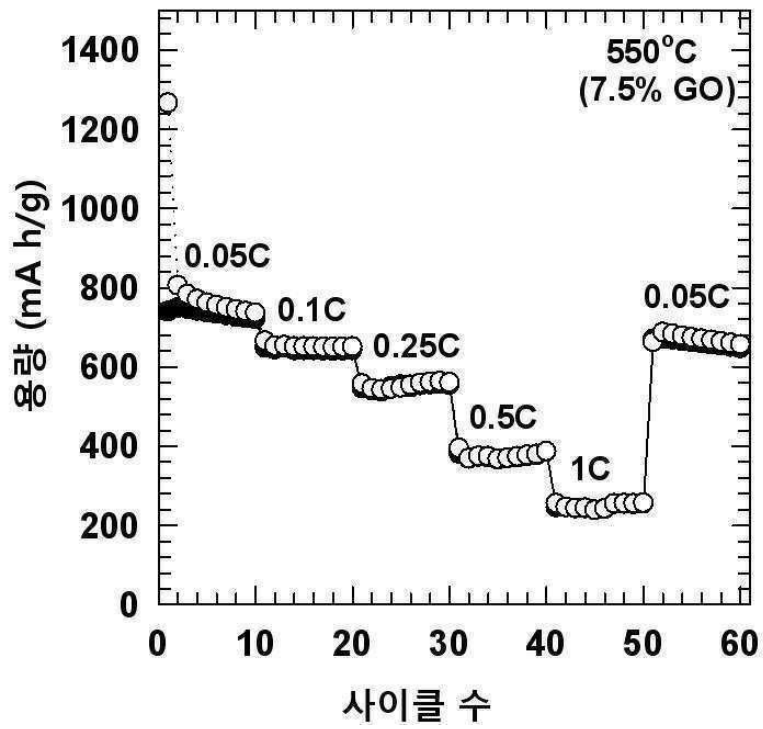
도면41c



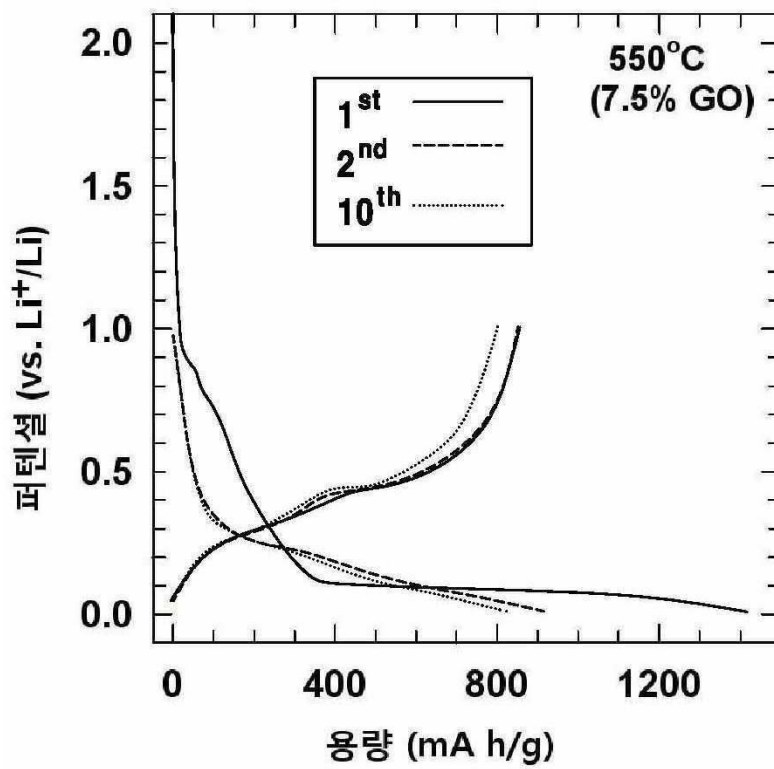
도면42a



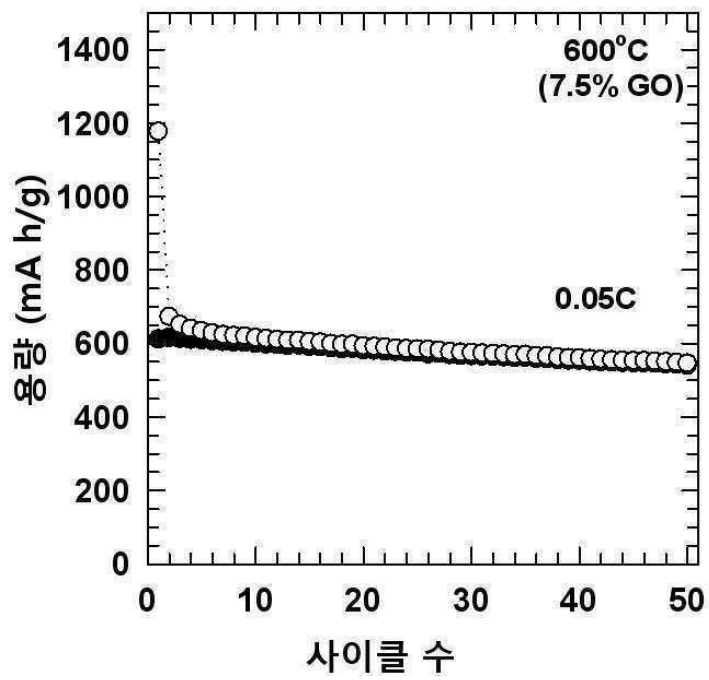
도면42b



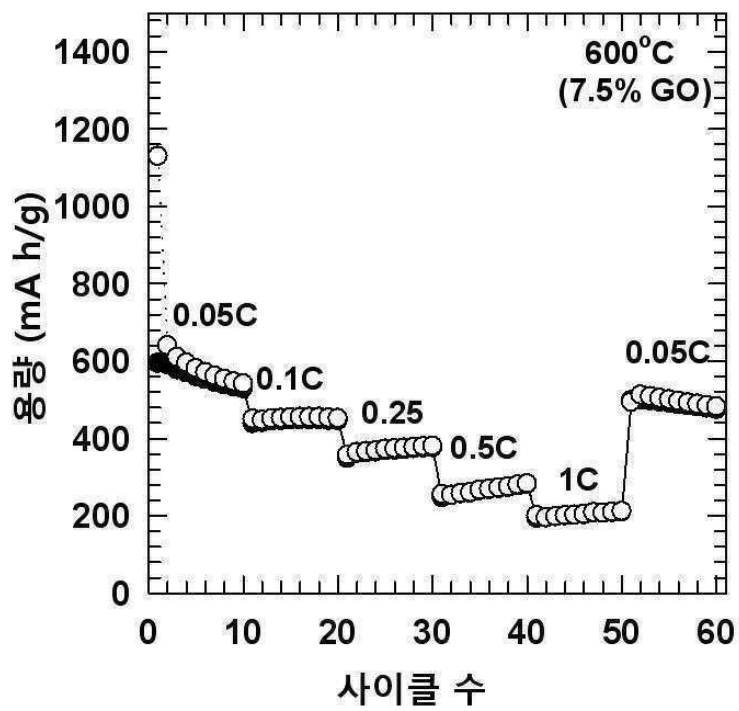
도면42c



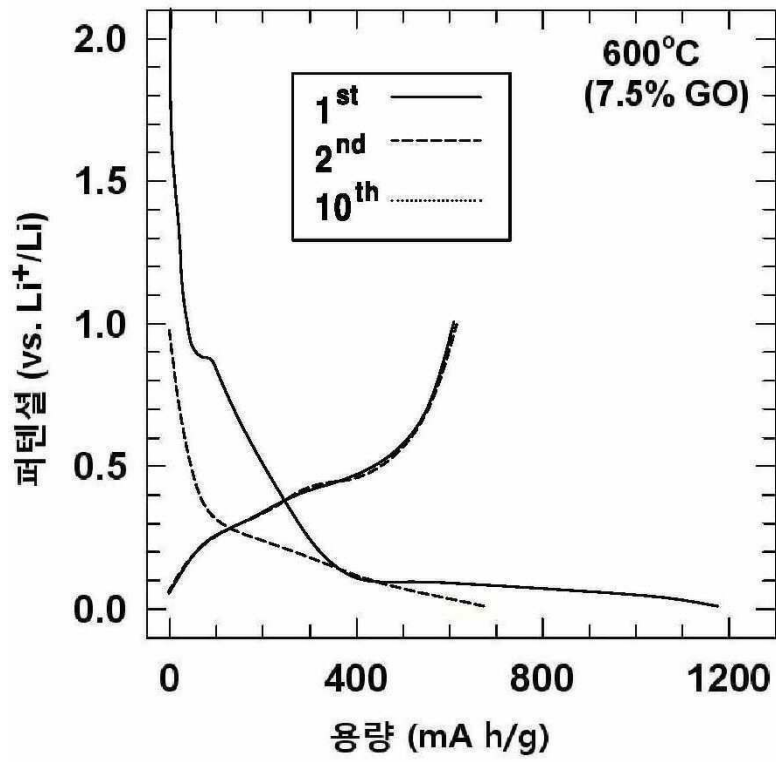
도면43a



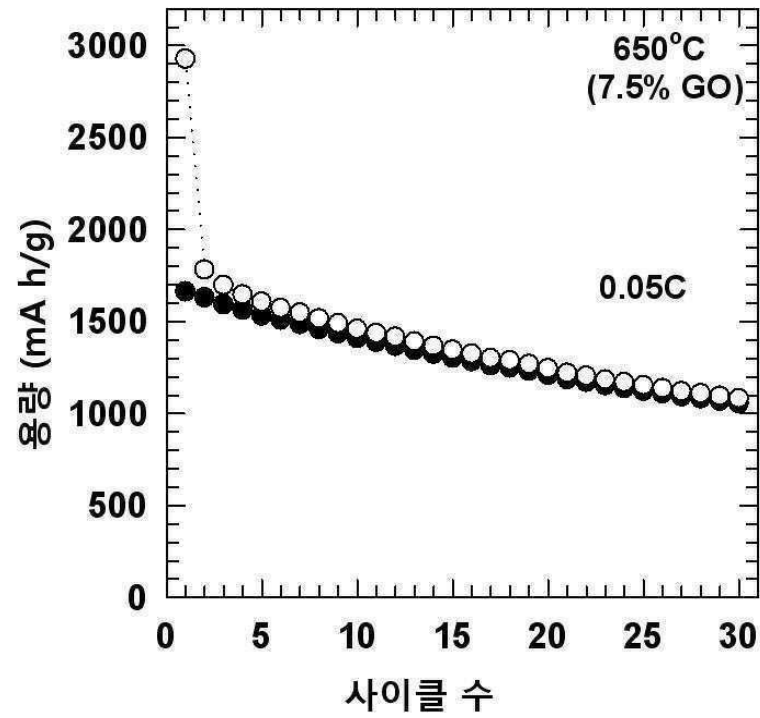
도면43b



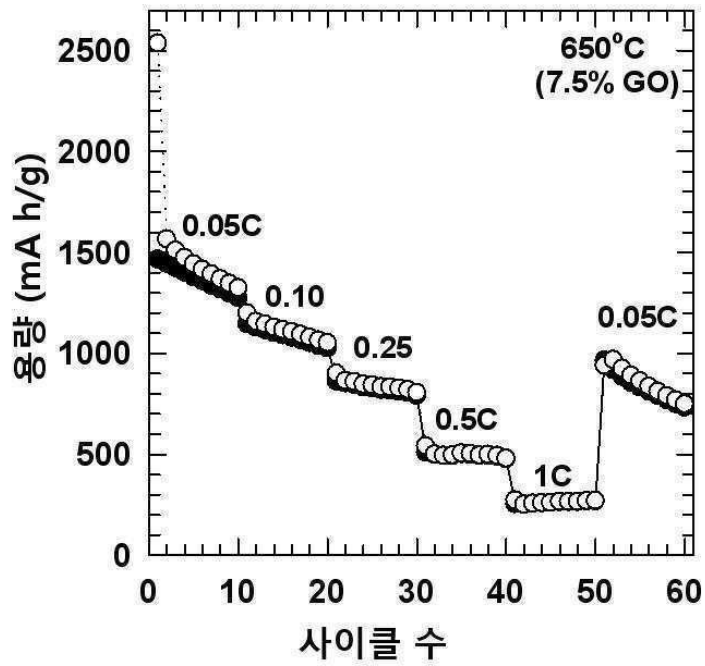
도면43c



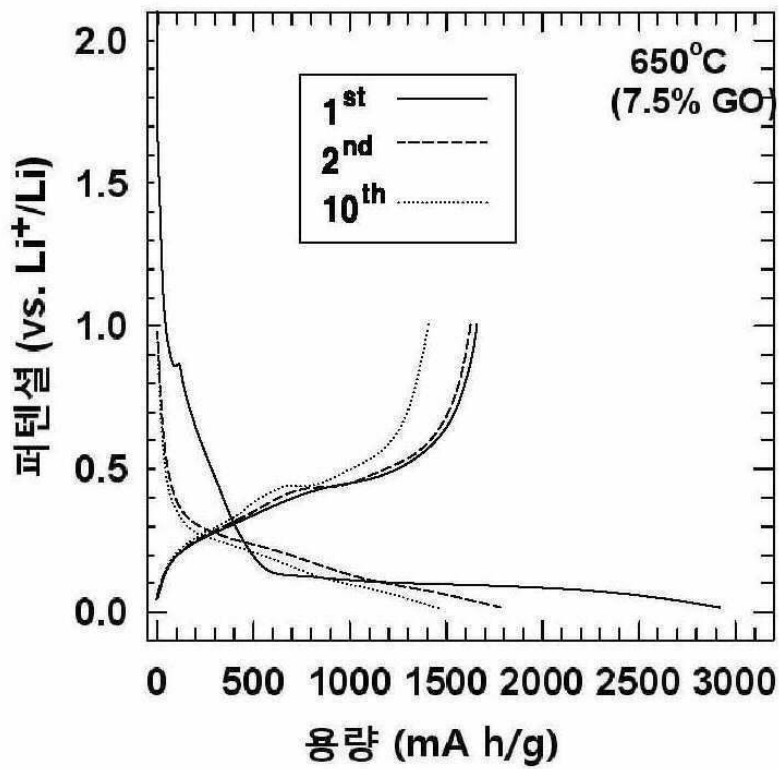
도면44a



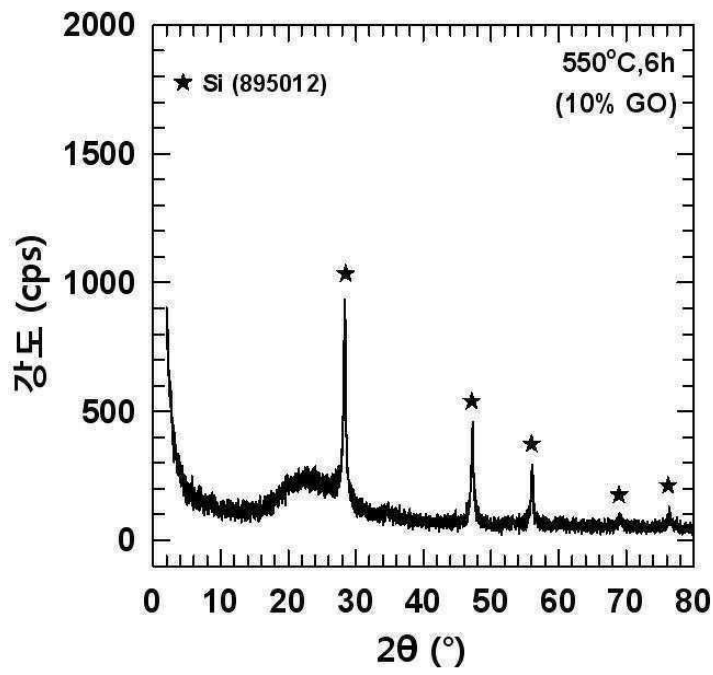
도면44b



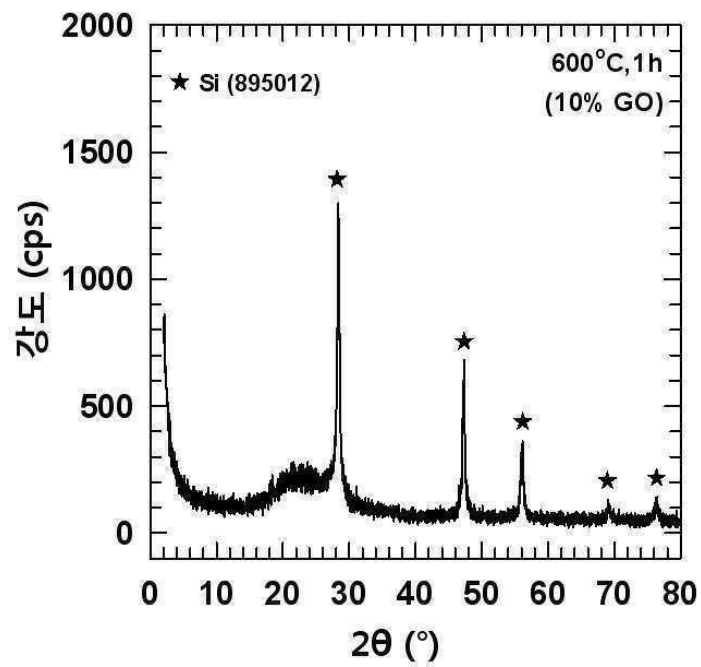
도면44c



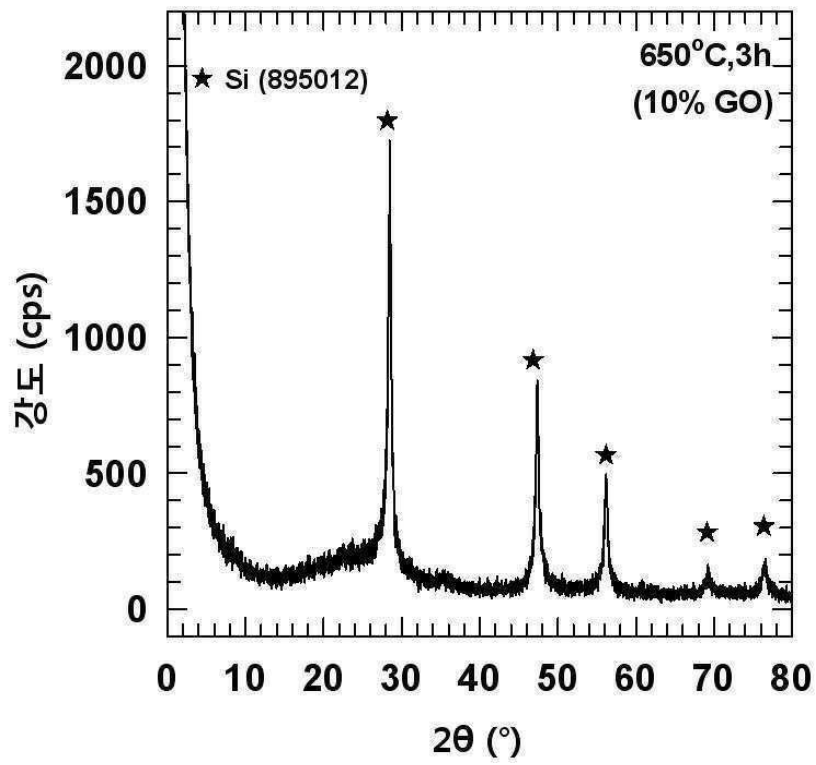
도면45a



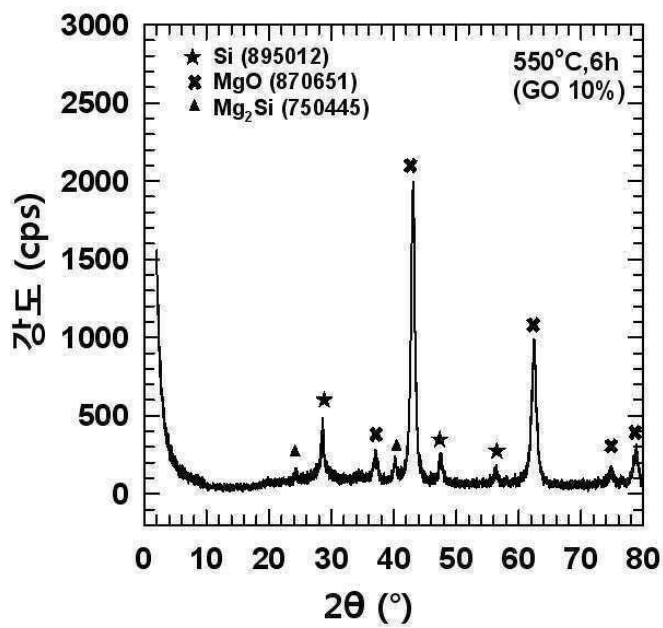
도면45b



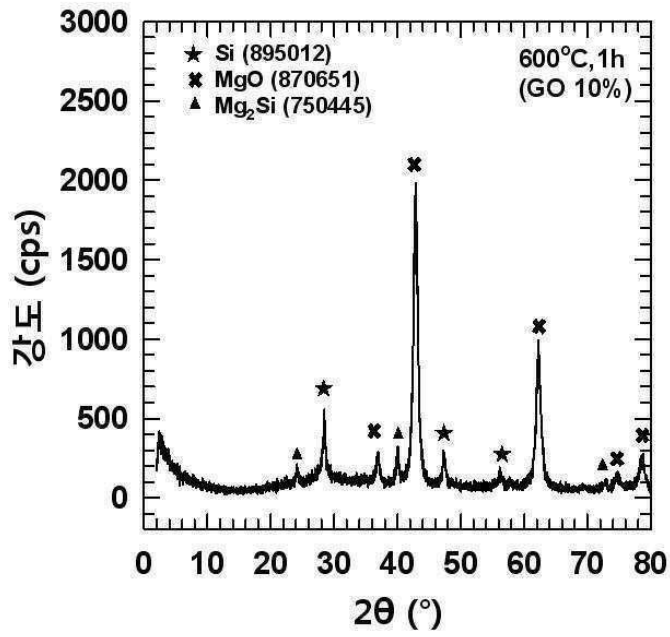
도면45c



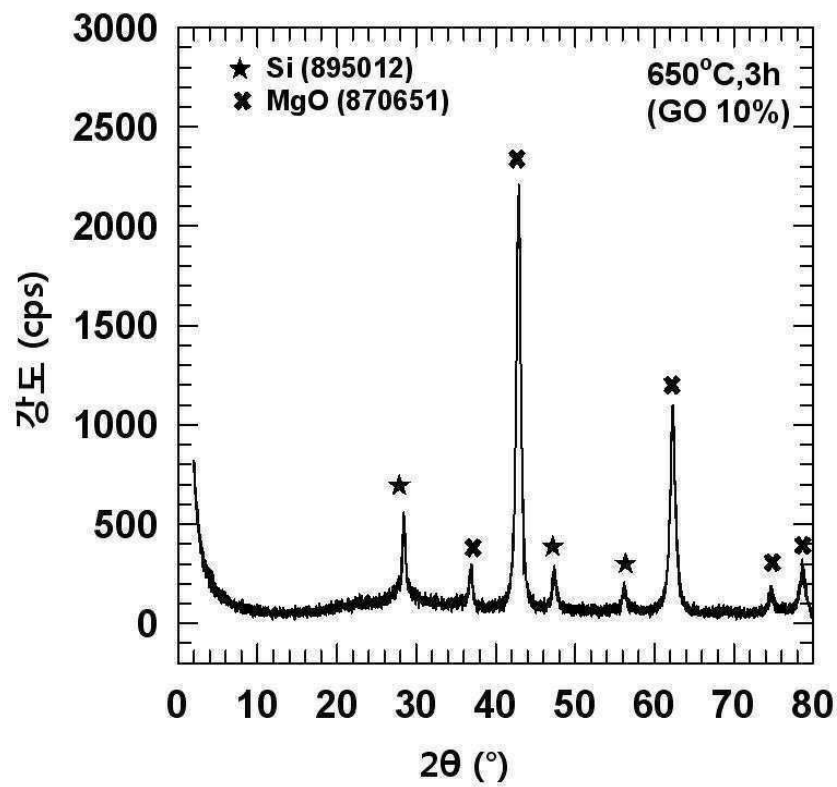
도면46a



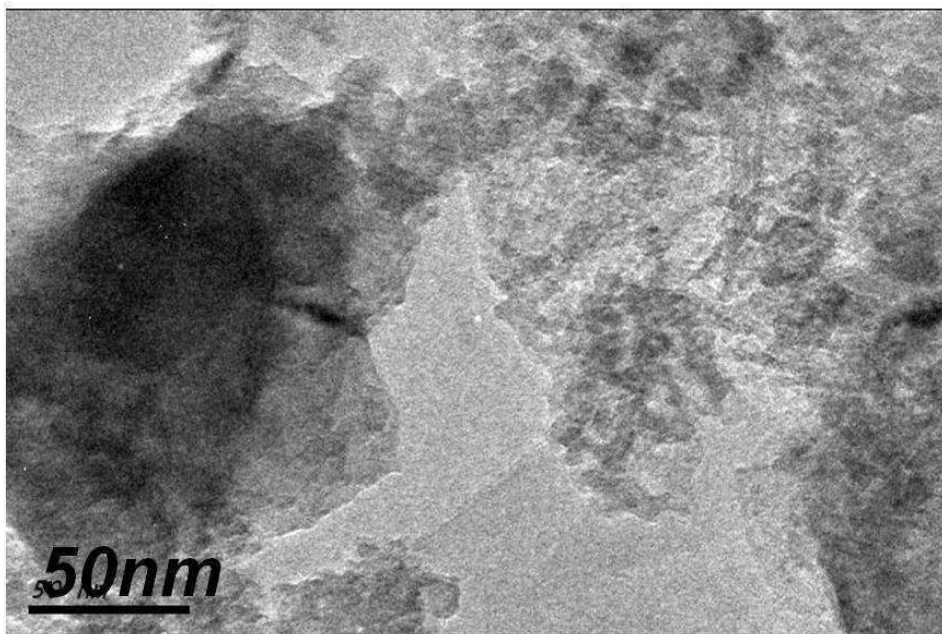
도면46b



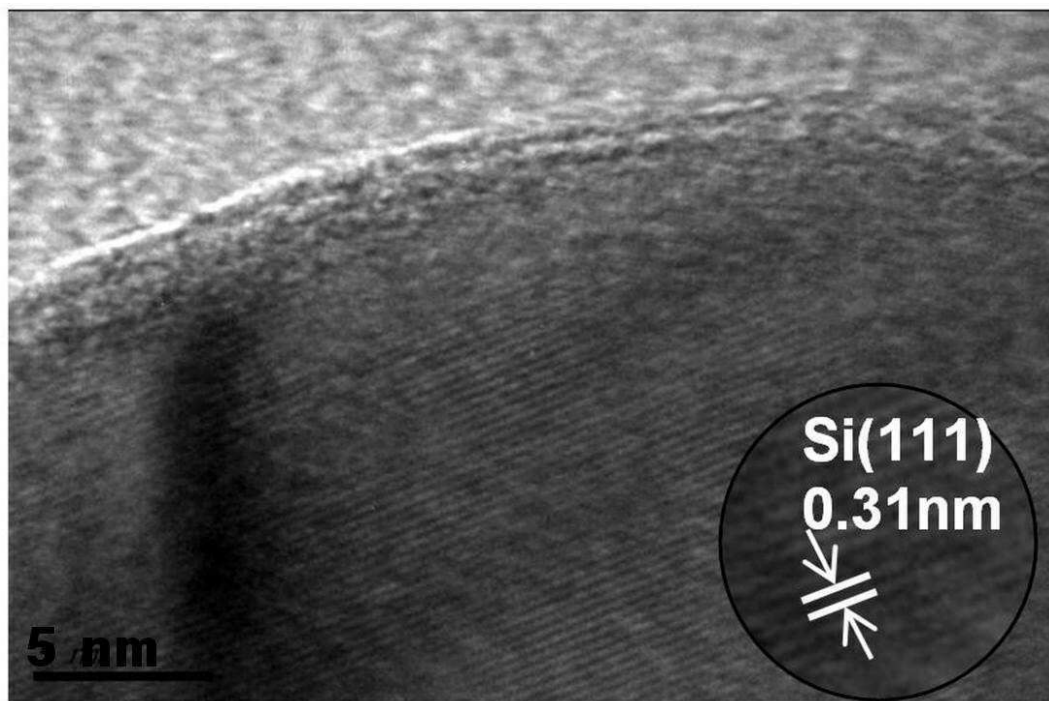
도면46c



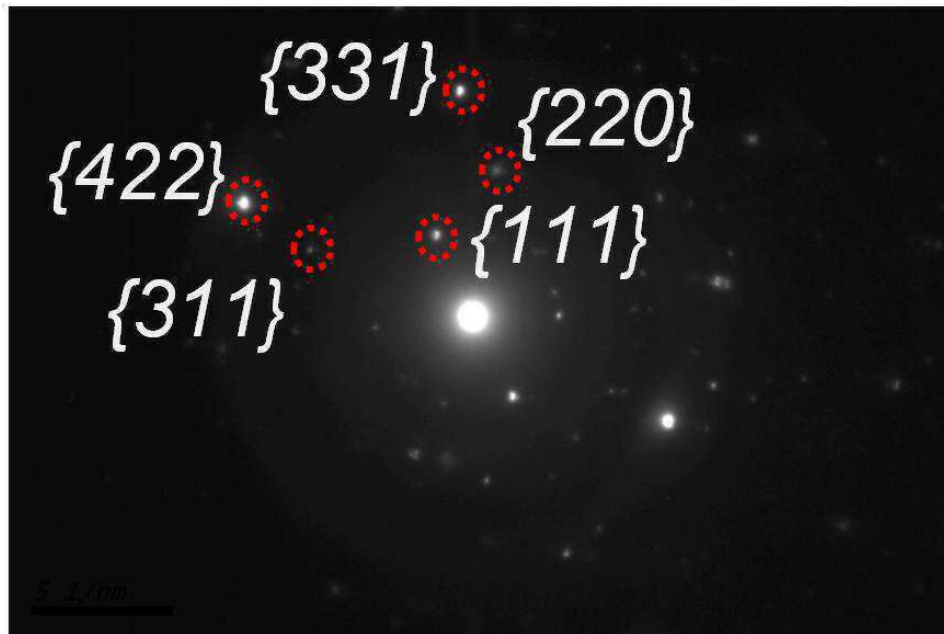
도면47a



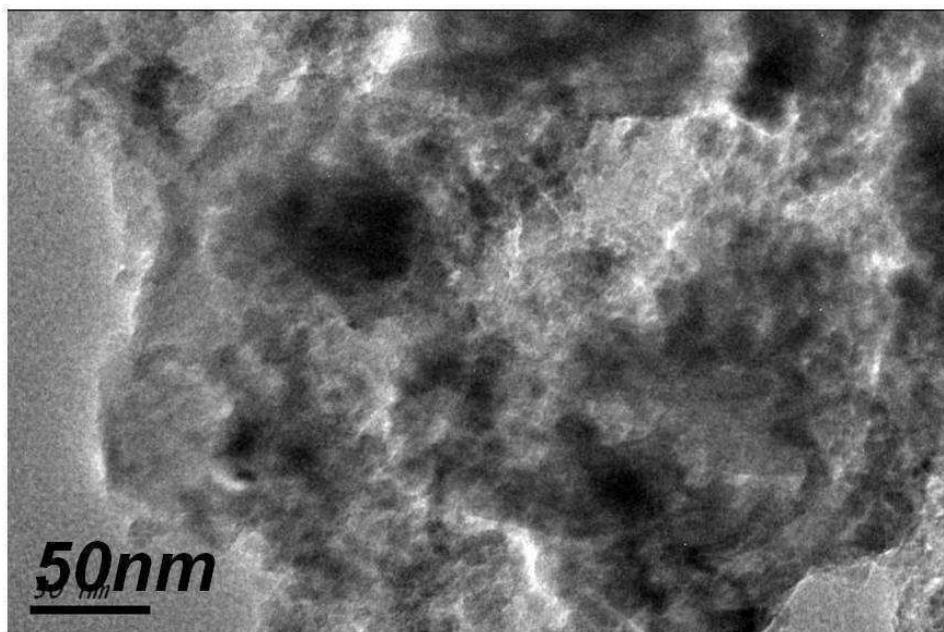
도면47b



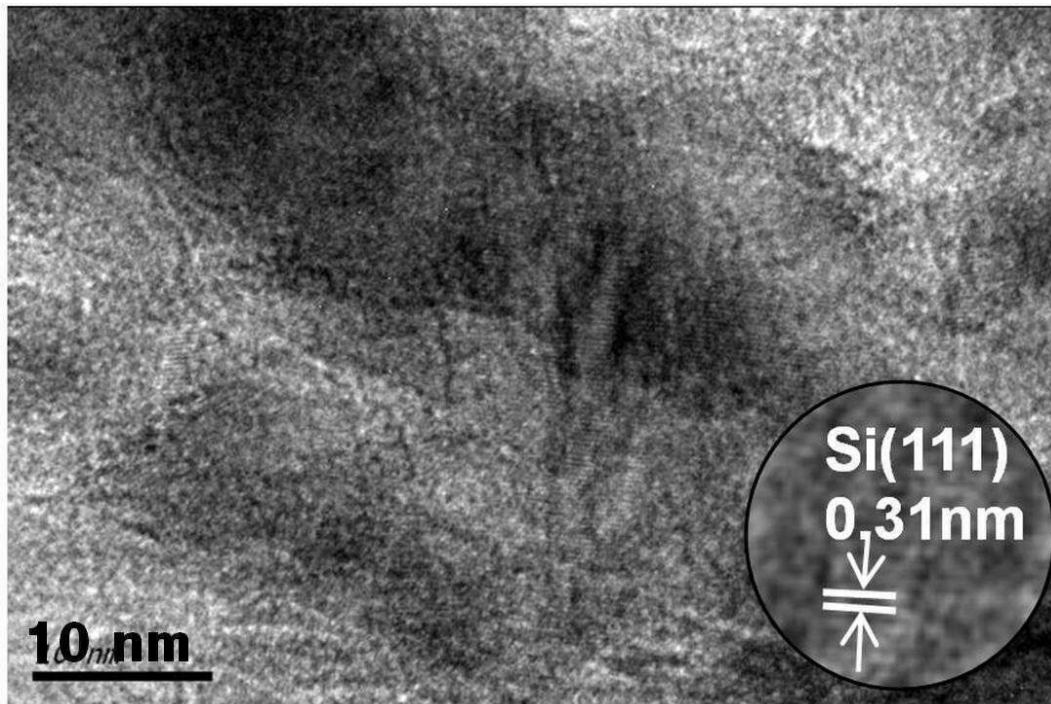
도면47c



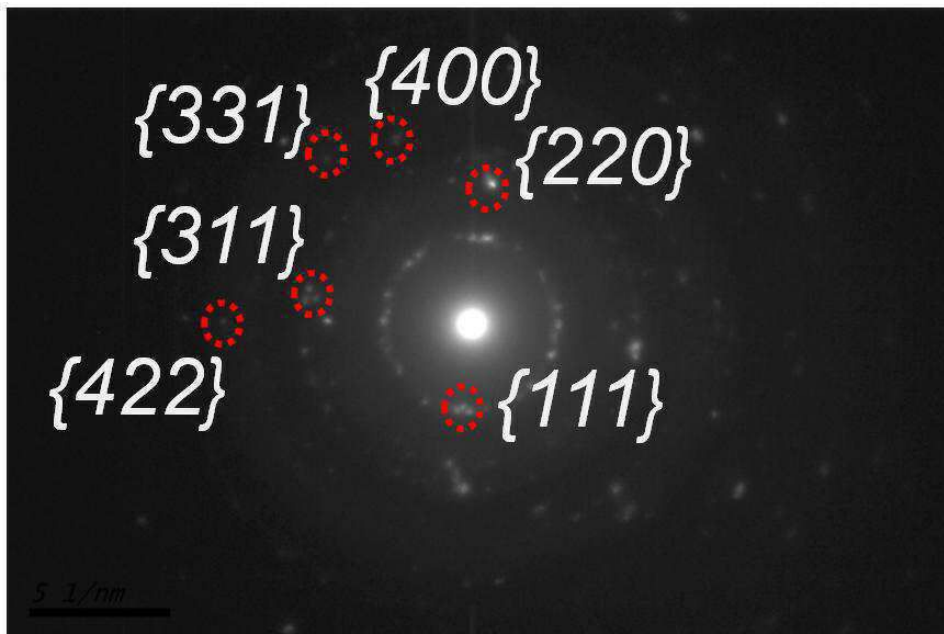
도면48a



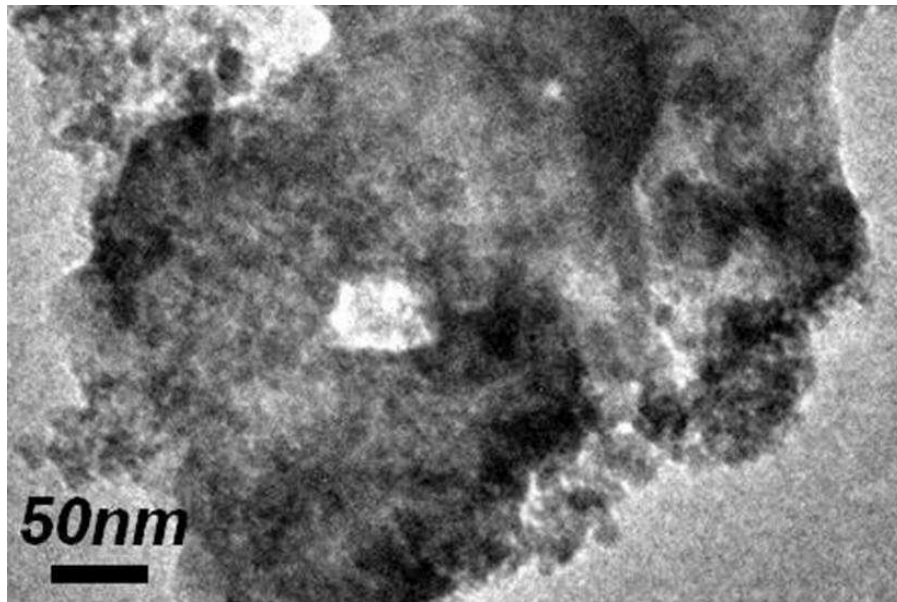
도면48b



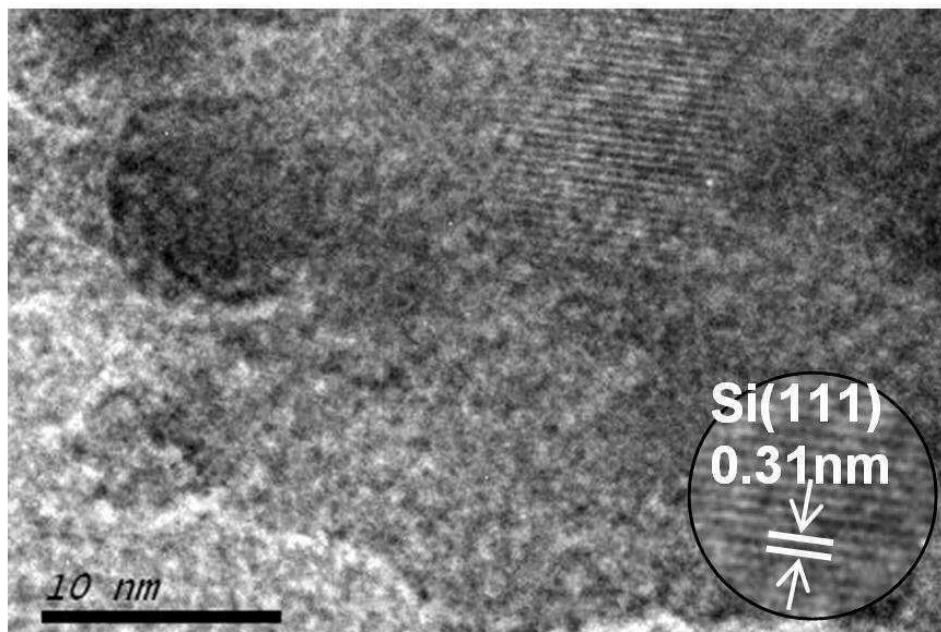
도면48c



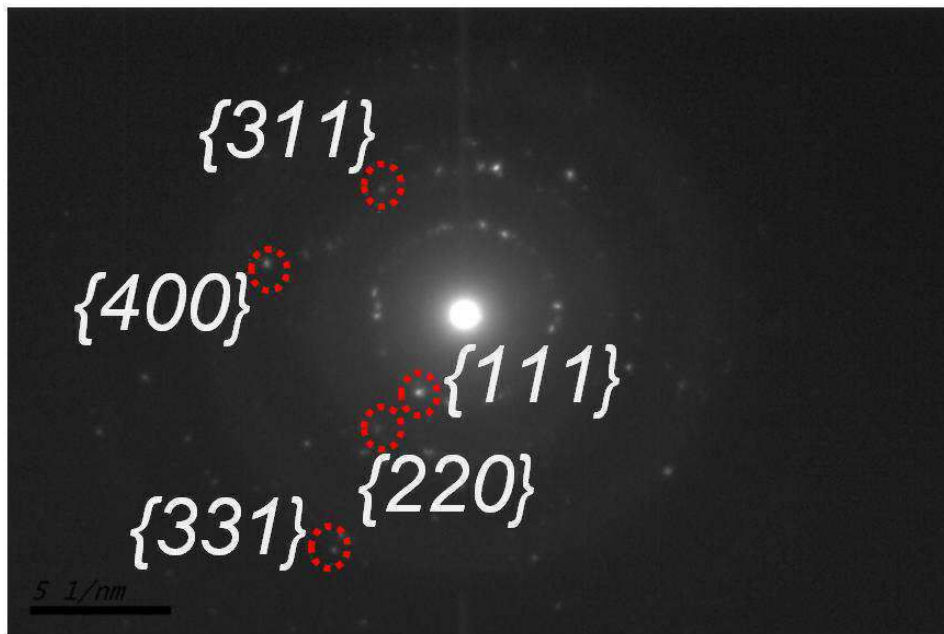
도면49a



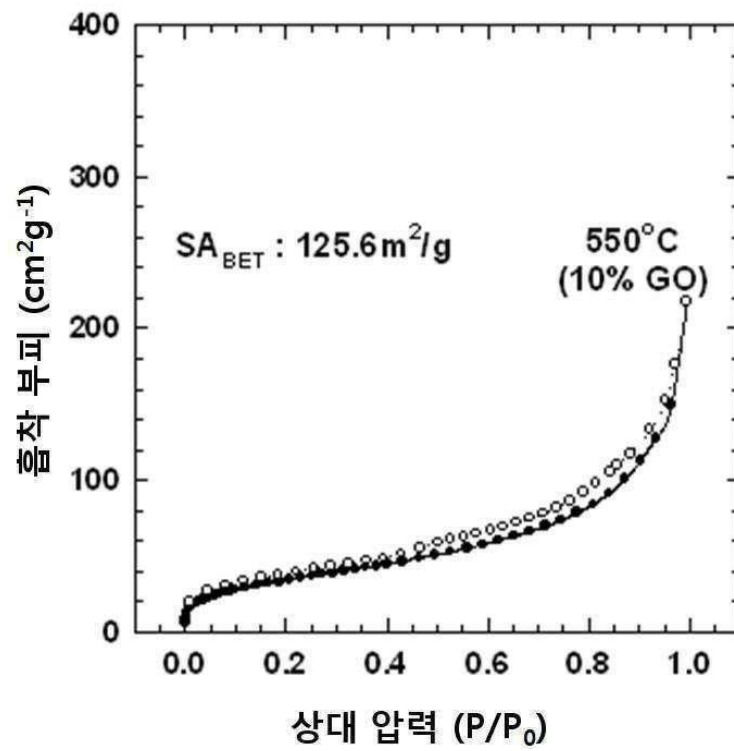
도면49b



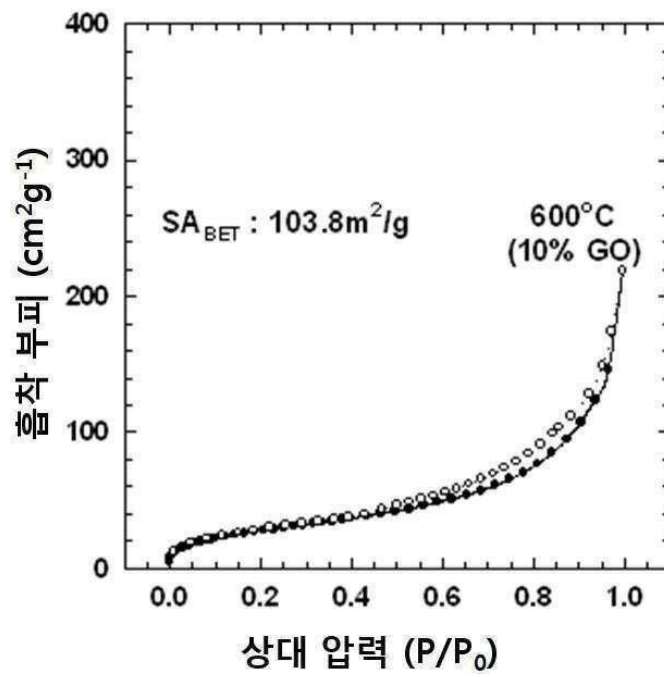
도면49c



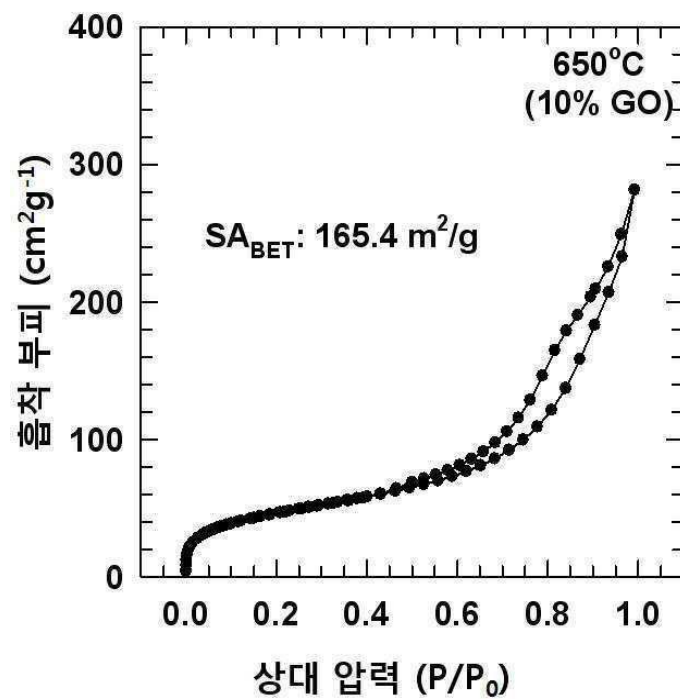
도면50a



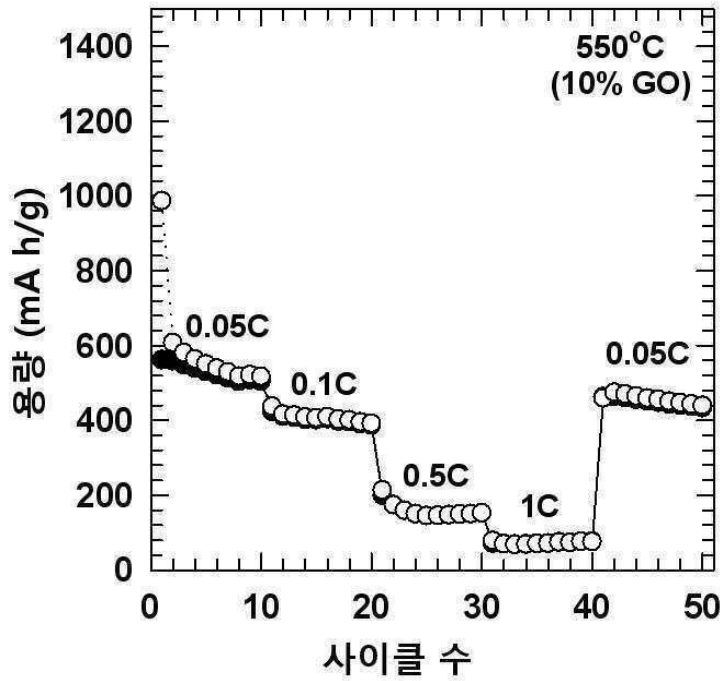
도면50b



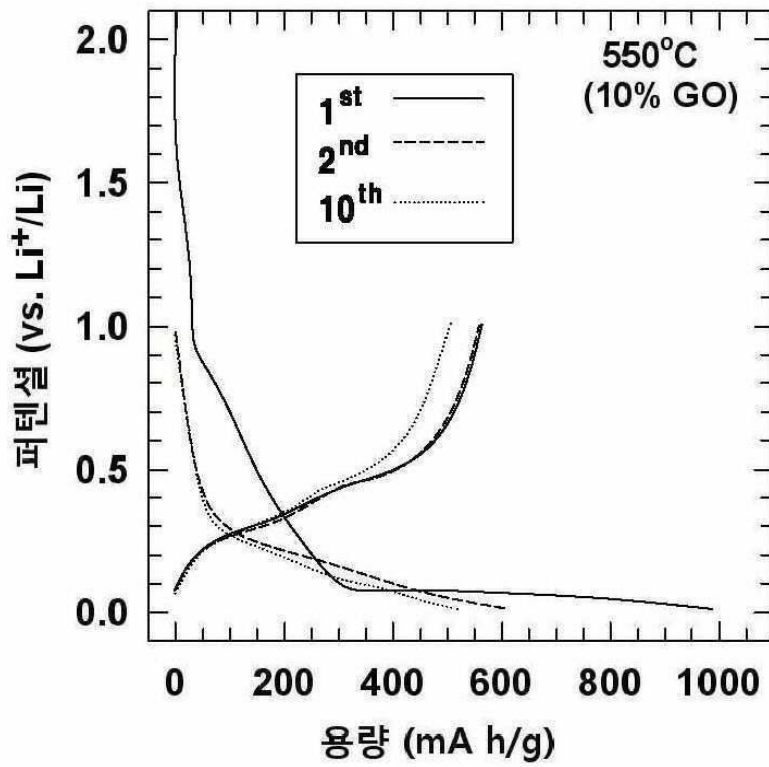
도면50c



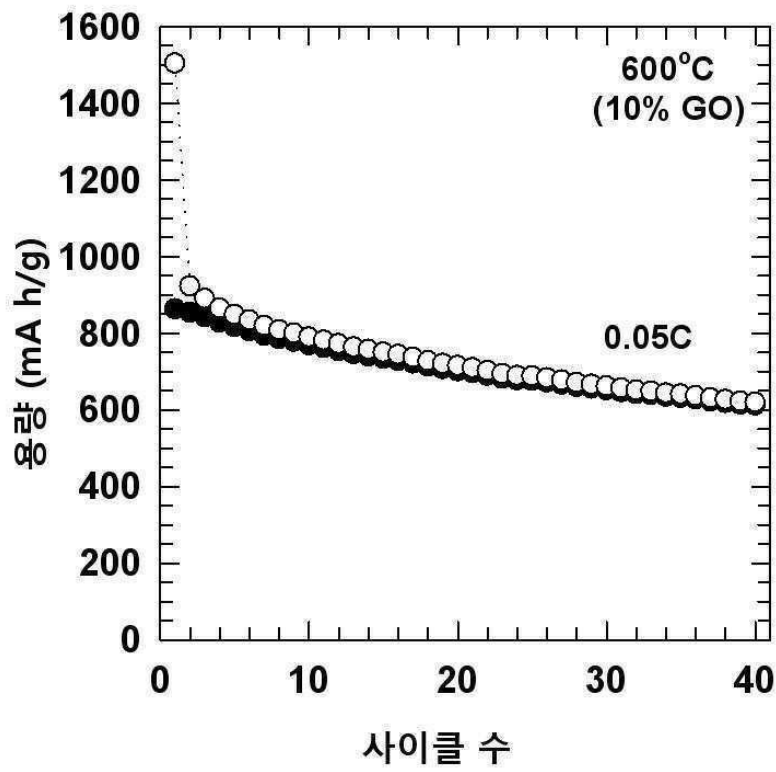
도면51a



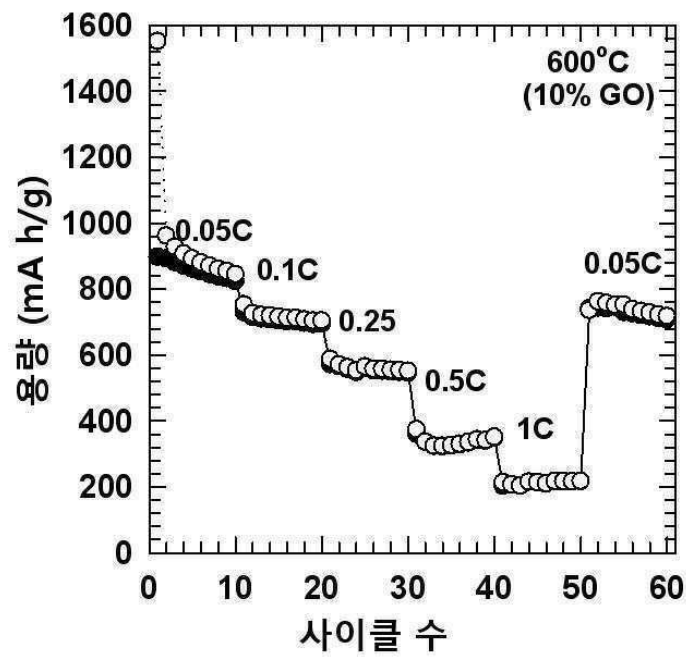
도면51b



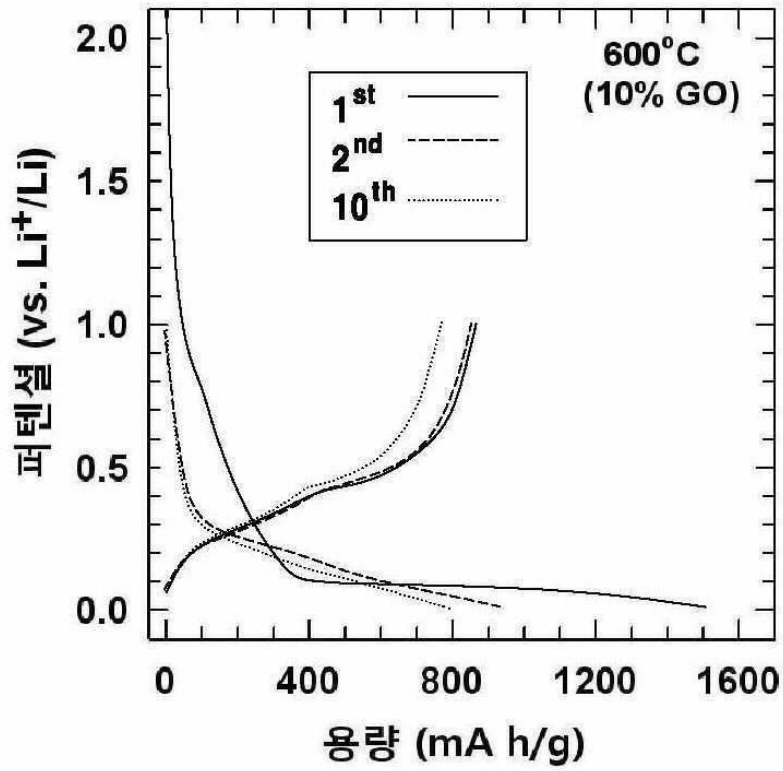
도면52a



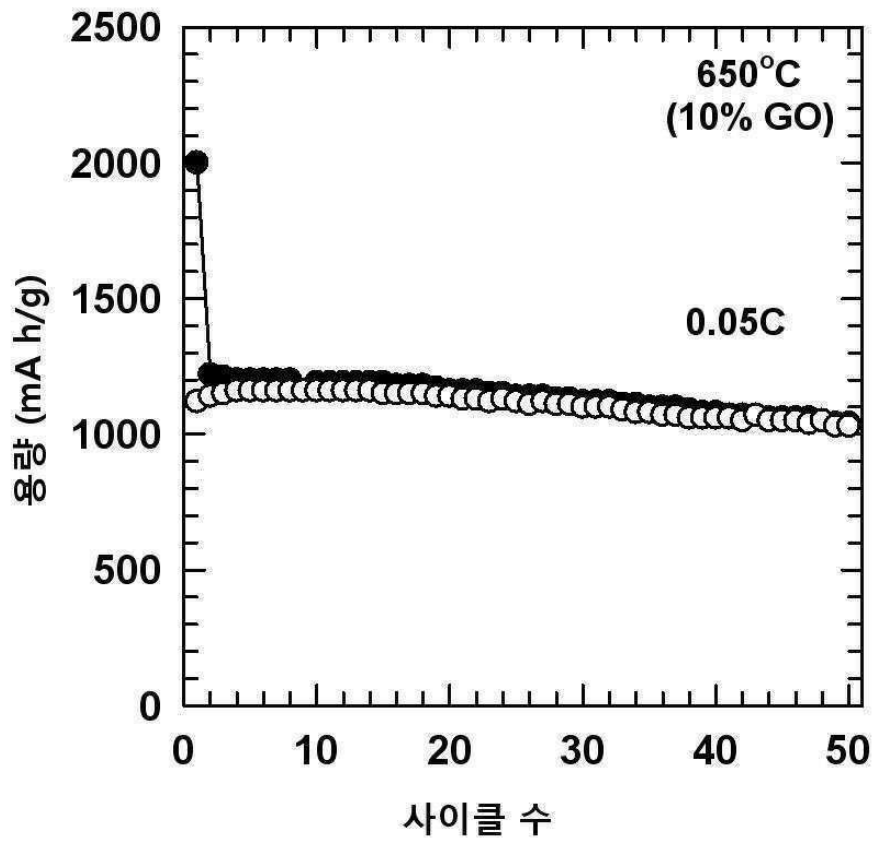
도면52b



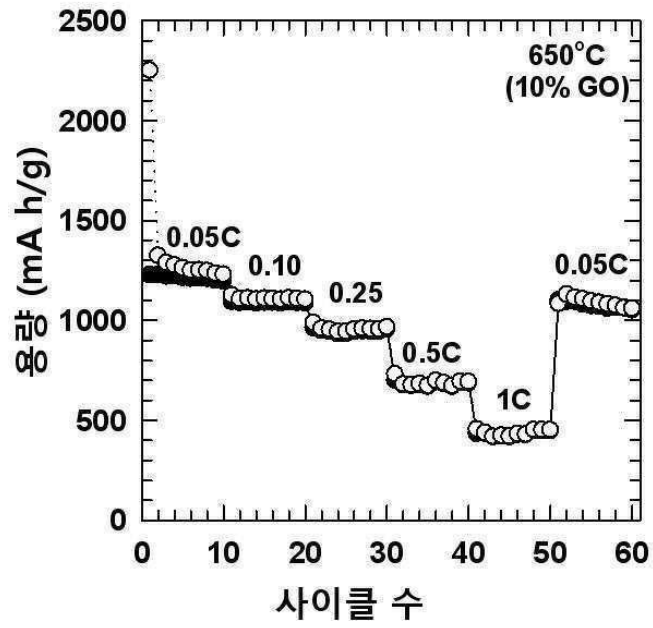
도면52c



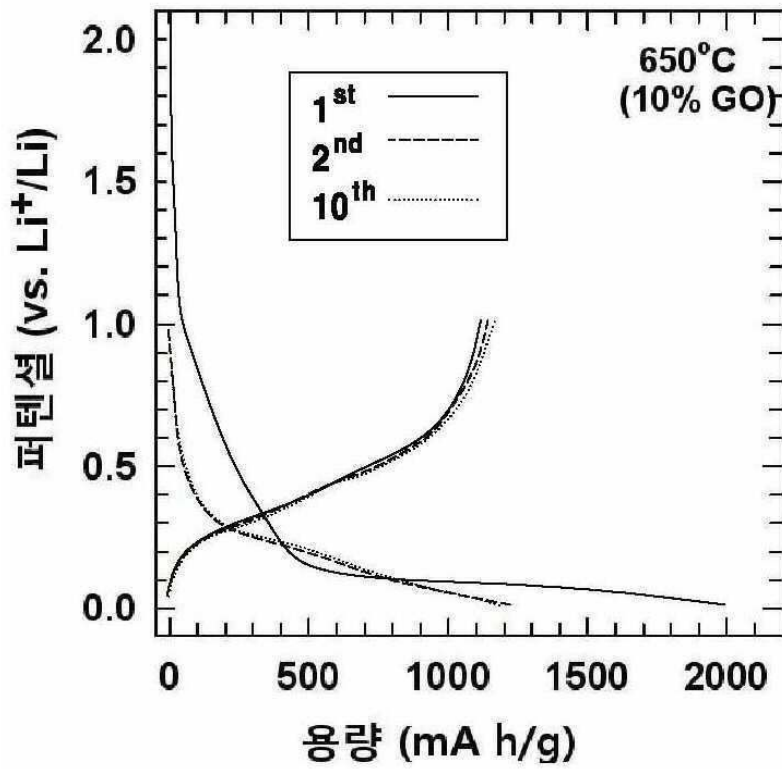
도면53a



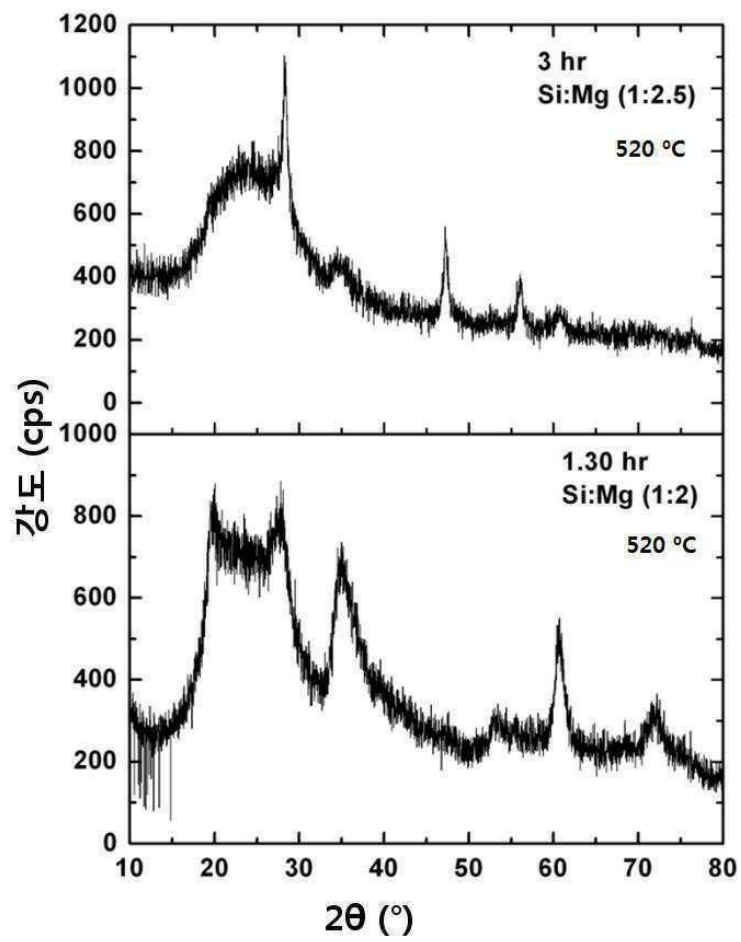
도면53b



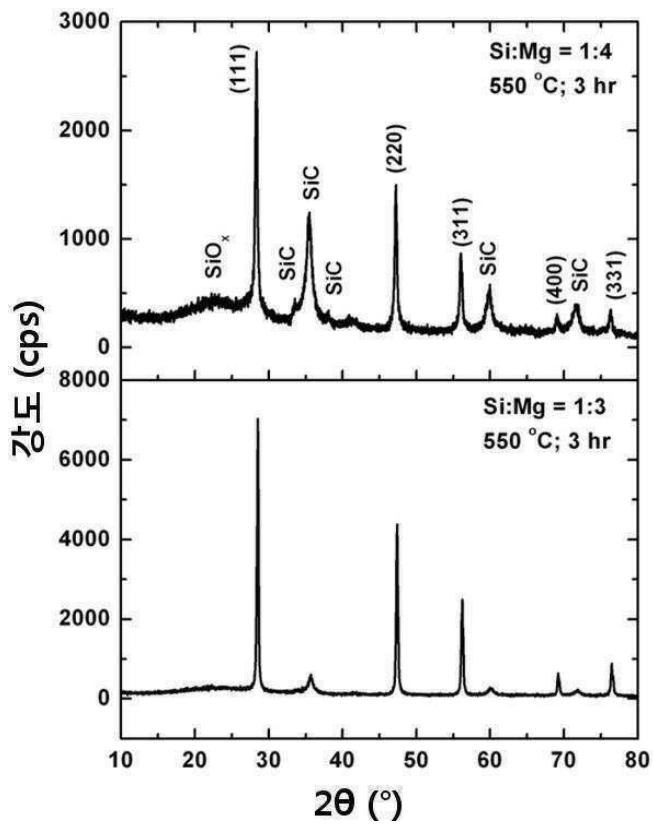
도면53c



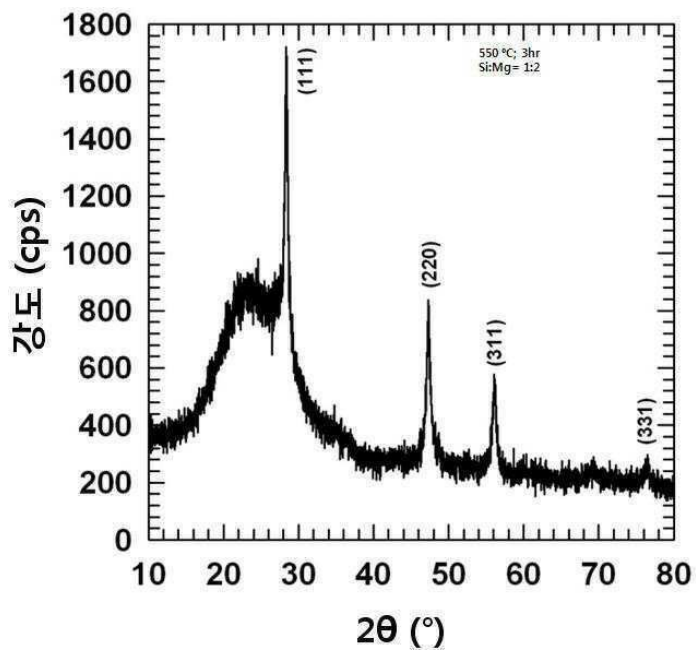
도면54a



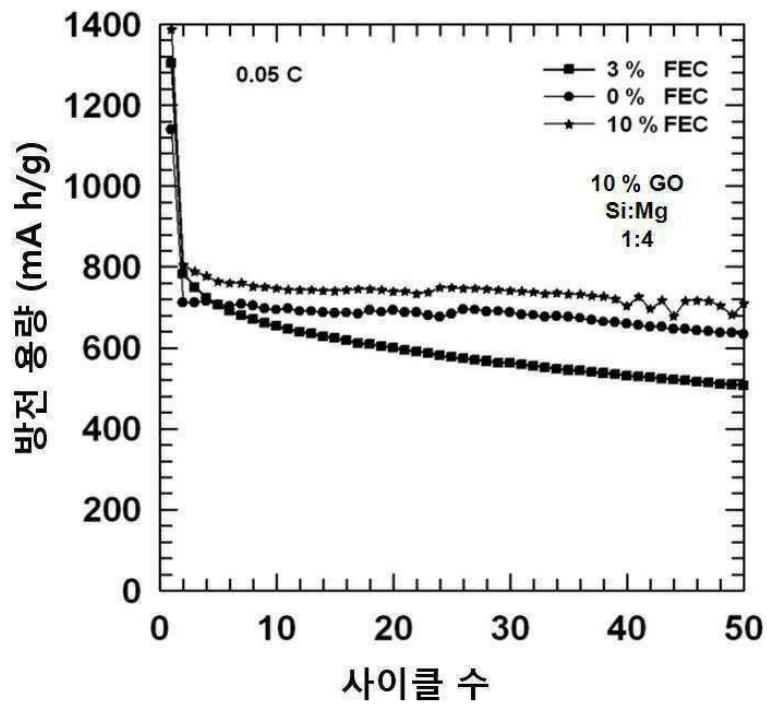
도면54b



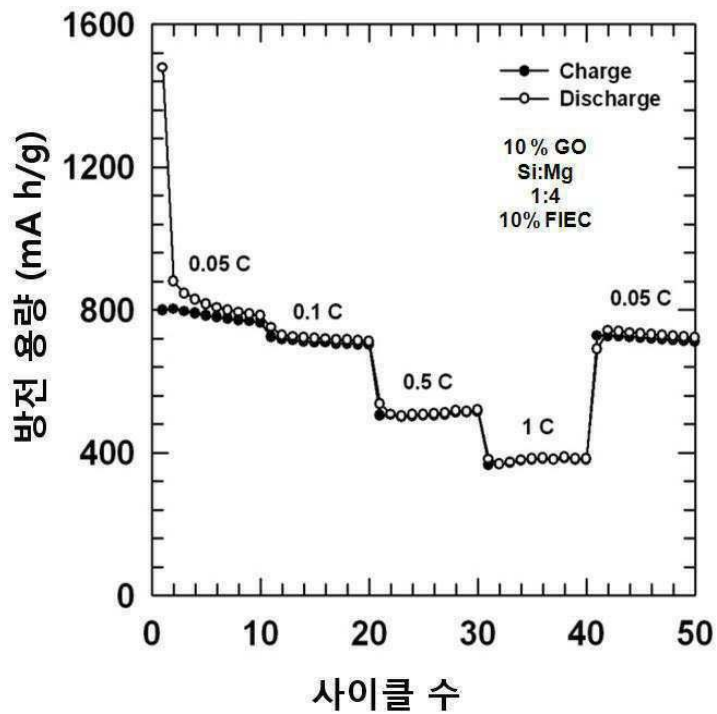
도면54c



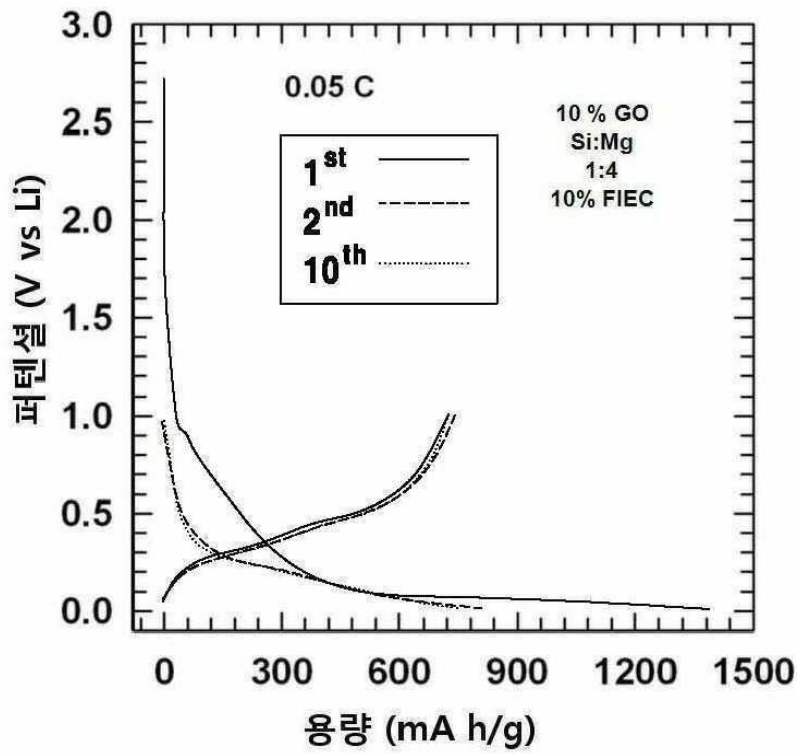
도면55a



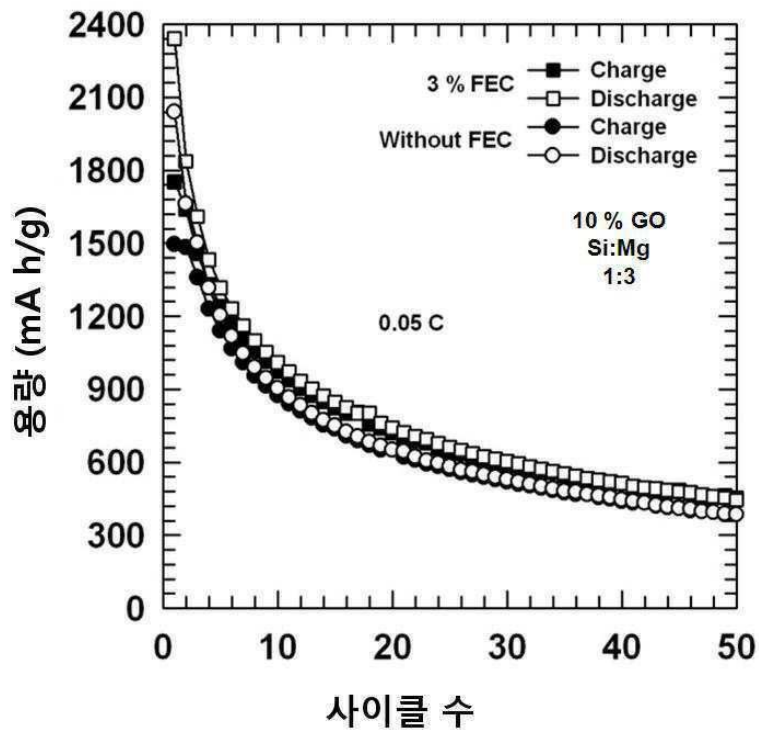
도면55b



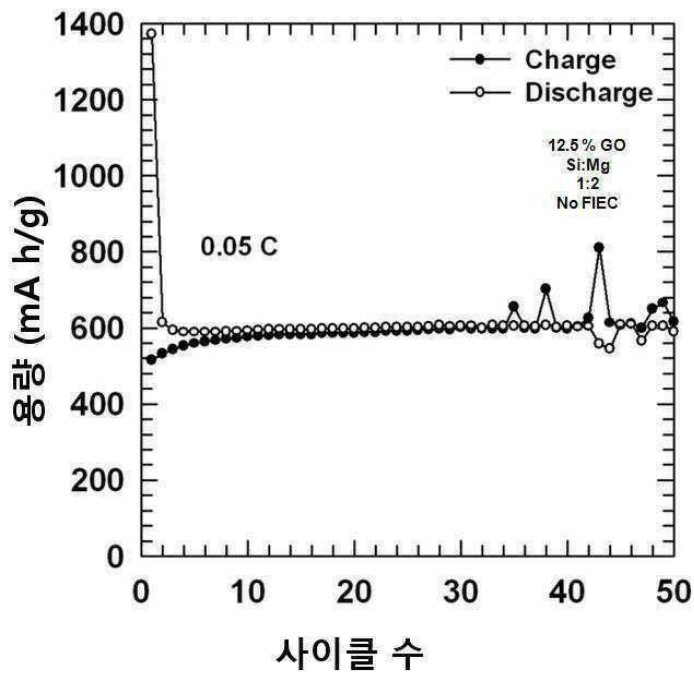
도면55c



도면56a



도면56b



도면56c

