(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0130054
(43) 공개일자 2020년11월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/023 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 33/023 (2013.01)
Y02W 30/82 (2020.08)
(21) 출원번호 10-2019-0096598
(22) 출원일자 2019년08월08일
심사청구일자 2019년08월08일
(30) 우선권주장
1020190053554 2019년05월08일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김동완
서울특별시 서초구 서초중앙로24길 43, 102동 608호
강우현
서울특별시 송파구 잠실로 88, 134동 1602호
김재찬
서울특별시 성북구 개운사길 66, 308호
(74) 대리인
정은열

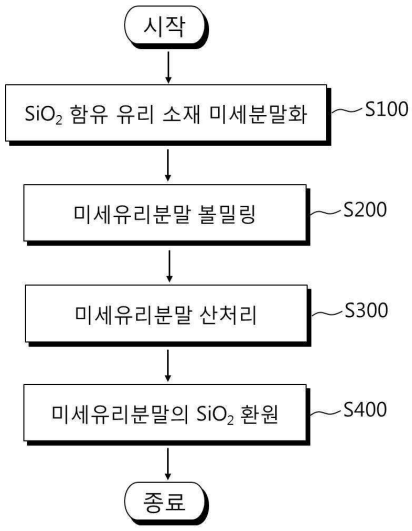
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **실리콘 분말 소재 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 실리콘 분말 소재 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 분말 소재 제조방법은, 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 분말 소재 제조방법은, 실리카(SiO_2)를 함유한 유리 소재를 미세분말화하여 미세유리분말을 생성하는 단계(S100), 미세유리분말을 볼밀링(ball milling)하는 단계(S200), 볼밀링된 미세유리분말을 산처리하는 단계(S300), 및 산처리된 미세유리분말에 함유된 실리카를 환원시켜 실리콘 분말을 제조하는 단계(S400)를 포함한다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1485016139
부처명 환경부
과제관리(전문)기관명 한국환경산업기술원
연구사업명 유용자원재활용기술개발사업단 PhaseⅡ
연구과제명 폐 디스플레이 유리의 고부가가치 소재화 기술 개발
기 여 율 40/100
과제수행기관명 (사)고등기술연구원연구조합
연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711083081
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리사업
연구과제명 초이온 전도체의 고체전해질 적용 연구
기 여 율 40/100
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2019.01.16 ~ 2020.01.15
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711089359
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 (이공)중견연구자지원(3억초과~5억이하)
연구과제명 하이퍼 이온/전하 전도형 소재 디자인 및 혁신 계층 나노 엔지니어링
기 여 율 20/100
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2019.03.01 ~ 2019.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

실리카(SiO_2)를 함유한 유리 소재를 미세분말화하여 미세유리분말을 생성하는 단계;

상기 미세유리분말을 볼밀링(ball milling)하는 단계;

볼밀링된 상기 미세유리분말을 산처리하는 단계; 및

산처리된 상기 미세유리분말에 함유된 상기 실리카를 환원시켜 실리콘 분말을 제조하는 단계;를 포함하는 실리콘 분말 소재 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 유리 소재는, 폐 LCD 패널로부터 분리된 유리 기판인 실리콘 분말 소재 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 유리 소재는, LCD 패널 제조공정에서 발생한 유리 스크랩(scrap)인 실리콘 분말 소재 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 미세유리분말 생성 단계는,

상기 유리 소재를 분쇄하여 미분화하는 단계; 및

미분화된 상기 유리 소재를 체질(sieving)하여 선별하는 단계;를 포함하는 실리콘 분말 소재 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 볼밀링은, 습식 볼밀링인 실리콘 분말 소재 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 산처리는, 상기 미세유리분말을 산 용액에 침지하여 처리하는 것인 실리콘 분말 소재 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 산 용액은, 질산 수용액인 실리콘 분말 소재 제조방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 미세유리분말은, 50 ~ 70℃에서 65 ~ 80시간 동안 상기 산 용액에 침지되는 실리콘 분말 소재 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 산처리 단계와 상기 실리카 환원 단계 사이에,

산처리된 상기 미세유리분말을 세척하고 동결건조하는 단계;를 더 포함하는 실리콘 분말 소재 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 실리콘 분말 소재 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폐 LCD 패널의 유리 기판 또는 LCD 패널 제조공정에서 발생하는 유리 스크랩 등을 이용하여 고순도의 실리콘 분말 소재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 폐 LCD 패널의 양이 기하급수적으로 증가함에 따라 폐 LCD 패널을 수거하여 재활용하는 기술들이 연구되고 있다. 폐 LCD 패널은 케이스, 유리 기판, 프레임, 패널, 구동회로, 백라이트 유닛 등으로 구성되는데, 그 중 폐 유리 기판을 재활용하는 방안으로 폐 LCD 유리를 시멘트 제조공정에 투입하여 시멘트 클링커(clinker)를 제조하거나, 하기 선행문헌의 특허문헌에 개시된 바와 같이 폐 LCD 유리 분말에 발포제를 첨가하여 소성하는 방식으로 단열재용 발포유리를 제조하는 원료로의 사용 등이 제안되고 있다. 그러나 이러한 재활용 방안은 제조공정이 복잡하고 경제성이 떨어져 상용화에 한계가 있다. 폐 LCD 패널 중 유리 기판은 40 ~ 50%의 높은 구성비율을 차지하고, 최대 70% 정도의 실리카(SiO_2)를 함유하는 것으로 알려져 있다. 또한, LCD 패널을 제조하는 공정에서도 실리카를 함유하는 다량의 유리 스크랩이 발생한다. 따라서, 그 유리 기판이나 스크랩을 활용하여 소재화하는 연구 개발이 필요하다. 특히, 실리콘 분말은 고용량 리튬이온전지의 고용량, 고출력 특성을 는 애노드(anode) 소재로서, 상용 흑연계 애노드의 대체 소재로 활용 가능하기 때문에, 유리 기판이나 스크랩에 함유된 실리카 분말로부터 고순도의 실리콘 분말을 합성할 수 있다면, 높은 경제성을 가지는 재활용 방안이 될 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) KR 10-2011-0031683 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 폐 LCD 패널의 유리 기판

또는 LCD 제조공정에서 발생하는 유리 스크랩 등을 볼밀링 및 산처리 방식으로 전처리하여 불순물을 제거하고, 그 유리 소재의 실리카를 원료로 환원 열처리하여 고순도 실리콘 분말을 합성하는 실리콘 분말 소재 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 분말 소재 제조방법은 실리카(SiO_2)를 함유한 유리 소재를 미세분말화하여 미세유리분말을 생성하는 단계; 상기 미세유리분말을 볼밀링(ball milling)하는 단계; 볼밀링된 상기 미세유리분말을 산처리하는 단계; 및 산처리된 상기 미세유리분말에 함유된 상기 실리카를 환원시켜 실리콘 분말을 제조하는 단계;를 포함한다.

[0009] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 분말 소재 제조방법에 있어서, 상기 유리 소재는, 폐 LCD 패널로부터 분리된 유리 기판일 수 있다.

[0010] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 분말 소재 제조방법에 있어서, 상기 유리 소재는, LCD 패널 제조공정에서 발생한 유리 스크랩(scrap)일 수 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 분말 소재 제조방법에 있어서, 상기 미세유리분말 생성 단계는, 상기 유리 소재를 분쇄하여 미분화하는 단계; 및 미분화된 상기 유리 소재를 체질(sieving)하여 선별하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 분말 소재 제조방법에 있어서, 상기 볼밀링은, 습식 볼밀링일 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 분말 소재 제조방법에 있어서, 상기 산처리는, 상기 미세유리분말을 산 용액에 침지하여 처리하는 것일 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 분말 소재 제조방법에 있어서, 상기 산 용액은, 질산 수용액일 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 분말 소재 제조방법에 있어서, 상기 미세유리분말은, 50 ~ 70℃에서 65 ~ 80시간 동안 상기 산 용액에 침지될 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 분말 소재 제조방법에 있어서, 상기 산처리 단계와 상기 실리카 환원 단계 사이에, 산처리된 상기 미세유리분말을 세척하고 동결건조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0019] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니 되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면, 폐 LCD 패널의 유리 기판 또는 LCD 제조공정에서 발생하는 유리 스크랩 등과 같은 실리카 함유 유리를 이용하여 간단하고 경제적인 방식으로 고순도의 실리콘 분말을 합성할 수 있으므로, 폐 LCD 패널 및 유리 스크랩 재활용 방안으로 활용될 수 있다.

[0022] 또한, 이로부터 합성된 고순도 실리콘 분말은 리튬이온전지의 고용량 및 고출력 특성을 갖는 애노드 소재로의 활용이 가능하여, 상용 흑연계 애노드를 대체하는 전극 소재 개발에 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1 및 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 분말 소재 제조방법의 순서도이다.

도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 유리 분말 샘플들의 원소 조성(a), scanning electron

microscope(SEM) 이미지(b, d, f, h), 및 입도 분석(particle size analysis) 결과(c, e, g, i)이다.

도 4는 실시예 2 및 비교예 2에 따라 제조된 실리콘 분말 샘플들의 X-ray diffraction(XRD) 분석 결과(a), 및 scanning electron microscope(SEM) 이미지와 energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS) mapping 이미지 분석 결과(b)이다.

도 5는 실시예 3에 따라 전극을 제조하는 공정도(a), 및 실시예 3 및 비교예 3에 따라 제조된 전극의 galvanostatic 충방전(b), cyclic voltammetry(c), rate capability 성능(d) 평가 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.

[0028] 도 1 및 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 분말 소재 제조방법의 순서도이다.

[0029] 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 분말 소재 제조방법은, 실리카(SiO_2)를 함유한 유리 소재를 미세분말화하여 미세유리분말을 생성하는 단계(S100), 미세유리분말을 볼밀링(ball milling)하는 단계(S200), 볼밀링된 미세유리분말을 산처리하는 단계(S300), 및 산처리된 미세유리분말에 함유된 실리카를 환원시켜 실리콘 분말을 제조하는 단계(S400)를 포함한다.

[0031] 본 발명은 폐 LCD 패널의 유리 기판 또는 LCD 패널 제조공정에서 발생하는 유리 스크랩(scrap) 등을 이용하여 고순도의 실리콘 분말 소재를 제조하는 방법에 관한 것이다. 폐 LCD 패널의 양이 증가함에 따라 그 패널을 구성하는 폐 LCD 유리를 재활용하여 시멘트 클링커 또는 단열재용 발포체를 제조하는 방안 등이 개발되고 있지만, 제조공정이 복잡하며 경제성이 떨어지는 문제가 있고, 고용량 리튬이온전지의 애노드 소재로 실리콘 분말의 활용이 가능한바, 경제성 있는 재활용 방안으로서 폐 LCD 유리 기판 등으로부터 실리콘 분말을 합성하는 본 발명이 안출되었다.

[0032] 구체적으로, 본 발명에 따른 실리콘 분말 소재 제조방법은, 미세유리분말 생성 단계(S100), 볼밀링 단계(S200), 산처리 단계(S400) 및 실리콘 분말 합성 단계(S500)를 포함한다.

[0034] 미세유리분말 생성 단계(S100)는, 실리카(SiO_2)를 함유한 유리 소재를 미세분말화하는 공정이다. 여기서, 실리카 함유 유리 소재는 폐 LCD 패널로부터 분리된 유리 기판이나, LCD 패널 제조공정에서 발생한 유리 스크랩 등을 회수하여 이용할 수 있다. LCD 패널에 사용되는 유리의 경우, 최대 70%에 이르는 실리카를 구성성분으로 포함하기 때문에, 실리카를 원료로 실리콘 분말을 합성하는 본 발명에 이용될 수 있다. 다만, 본 발명의 유리 소재가 반드시 상기 유리 기판 또는 유리 스크랩에 한정되는 것은 아니고, 실리카 성분을 함유하는 유리이기만 하면 어떤 것이라도 사용 가능하다.

[0035] 여기서, 상기 유리 소재를 분쇄하고, 분쇄된 유리 소재를 체질(sieving)하여 소정의 입도를 갖는 미세유리분말을 획득할 수 있다. 이때, 기계적으로 유리 소재를 파쇄한 후 분쇄 공정을 거치는데, 파쇄와 분쇄는 유리 소재의 입도에 따라 결정되는 것으로서, 상대적으로 입도가 큰 파쇄 공정을 먼저 실행하고 난 후 분쇄 공정을 통해 유리 소재를 미분화한다. 다만, 파쇄 및 분쇄 공정이 명확히 구별되는 것은 아니고, 미분화하는 단계에서 연속적으로 수행된다. 이렇게 유리 소재를 미분화한 다음에는, 체(sieve)를 이용해 소정의 크기를 갖는 미세유리분말을 선별한다. 이때, 체눈의 크기가 #100 ~ #300인 체를 사용할 수 있지만, 반드시 체눈의 크기가 이에 한정되는 것은 아니고, 후속 공정 등을 고려하여 체눈의 크기를 선택할 수 있다. 여기서, 체는 입도별로 미분화된 유리 소재를 선별할 수 있는 도구를 총칭하고, 특정 용구에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 미세유리분말이 획득되면, 실리콘 분말 합성에 앞서 미세유리분말의 불순물을 제거하는 전처리를 수행한다. LCD 유리는 실리카 외에도 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 보론(B) 등의 산화물 및 기타 성분을 함유하고 있기 때문에, 전처리를 통해 실리카 이외의 다른 성분을 최대한 제거한다. 실리카를 제외한 성분들은 후술하는 마그네슘 열환원 후 불활성(inert) 화합물을 형성하여 제거가 어려우므로, 전처리가 중요하고, 이를 통해 고순도 실리카 전구체를 제조할 수 있다. 여기서, 전처리는 볼밀링(ball milling) 단계(S200) 및 산처리 단계(S300)로 진행된다.

[0038] 볼밀링 단계(S200)는 볼(ball)이 들어있는 용기 내에 재료를 넣고 그 용기를 회전시킴으로써 충격, 전단력, 마찰력 등으로 재료를 미분쇄하는 방식으로 수행된다. 미세유리분말에 대한 볼밀링 공정은 미세유리분말의 크기를 더 작게 함으로써, 후속 산처리에서 유리입자 내부까지 최대한 불순물을 제거할 수 있게 한다. 또한, 볼밀링을 통해서도 불순물이 일부 제거될 수 있다. 여기서, 볼밀링은 습식 볼밀링 방식을 채택할 수 있다. 습식 볼밀링은 볼밀(ball mill)의 회전 용기에 증류수 등과 같은 액상 희석제를 혼합한 상태에서 볼밀링하는 방식이다. 이때, 회전속도 및 밀링시간에 따라 밀링효과에 차이가 있는데, 150 ~ 200 rpm으로 24시간 이상 습식 볼밀링을 진행하는 것이 적절하다. 여기서, 밀링시간이 길어질수록 입자의 크기가 더 작아져 전처리 효율이 증대되지만, 공정시간이 늘어나면 경제성이 떨어지고, 24시간 정도로도 충분히 고순도의 실리콘 분말을 합성할 수 있으므로, 밀링시간은 24시간 정도가 적합하다. 다만, 습식 볼밀링 공정 조건이 반드시 상기 회전속도 및 밀링시간에 한정되는 것은 아니고, 전처리되는 미세유리분말의 양과 상태, 후속 산처리 공정 등을 고려하여 달리 정할 수도 있다. 한편, 습식 볼밀링을 거치면, 분산액 내에 미세유리분말이 분산된 상태로 존재하므로, 필터를 이용해 미세유리분말을 수집하고, 건조한다. 이때, 건조는 동결 건조 방식으로 진행할 수 있다. 일례로, 이러한 과정은 최종적으로 얻어지는 입자의 평균입경이 600 ㎚ 이하가 되도록 진행하는 것이 바람직하다.

[0040] 상기 볼밀링 단계(S200) 후에는, 산처리 단계(S300)를 진행하는데, 여기서 산 용액과 미세유리분말을 접촉시켜, 볼밀링으로 제거되지 않은 불순물을 대부분 제거할 수 있다. 이때, 산 용액은 질산 (수)용액, 염산 (수)용액 등을 사용할 수 있다. 또한, 접촉 방식은 산 용액에 미세유리분말을 침지하는 방식을 이용할 수 있고, 이 경우 50 ~ 70℃에서 65 ~ 80시간 동안 침지할 수 있다. 다만, 접촉 방식 및/또는 침지 온도와 시간은 반드시 상기에 한정되는 것은 아니다. 이렇게 산 용액에 접촉시킨 후에는, 미세유리분말을 세척하고 건조하는 단계를 추가적으로 실행할 수 있다. 이때, 미세유리분말이 산 용액에 분산된 경우에는 필터를 이용해 분리하고, 증류수 등을 세척액으로 사용하여 세척한 후, 동결 건조할 수 있다. 일례로, 상기 산처리 공정은, 가장 높은 함량을 갖는 불순물인 알루미늄(Al) 원소 농도가 2 wt% 이하가 될 때까지 진행하는 것이 적절하지만, 반드시 이에 한정할 것은 아니다.

[0042] 실리콘 분말 합성 단계(S400)는 미세유리분말에 함유된 실리카를 환원시켜 실리콘 분말을 제조하는 공정이다. 여기서, 미세유리분말은 상기 전처리 공정을 통해 불순물이 제거되었으므로, 고순도 실리콘 분말을 합성할 수 있다.

[0043] 이때, 실리카로부터 실리콘을 합성하기 위해서, 마그네슘 열환원 공정을 진행한다. 마그네슘 열환원은 전처리된 미세유리분말과 마그네슘 분말을 혼합한 후 가열하는 방식으로 이루어진다. 일례로, 미세유리분말과 마그네슘 분말을 혼합하여 보트에 담고 보트를 밀폐한 후, 퍼니스를 이용하여 아르곤 분위기에서 그 보트를 가열한다. 이때, 가열(승온) 속도는 1 ~ 5℃/min, 환원온도는 600 ~ 700℃, 환원시간은 2 ~ 6시간으로 가열을 진행할 수 있다.

[0044] 마그네슘 열환원 공정으로 분말 생성물이 얻어지면, 염산(HCl) 및 불산(HF)을 이용해 부산물을 제거한다. 일례로, 상기 생성물을 염산 수용액에 1 ~ 2 시간 동안 넣었다가 필터로 거른 후에, 걸러진 생성물을 불산 수용액에 1 ~ 2 시간 동안 넣었다가 다시 필터로 거르고, 세척 및 건조하여 실리콘 분말을 합성할 수 있다.

[0046] 이렇게 제조된 실리콘 분말은 리튬이온전지 애노드(Lithium Ion Battery Anode) 제조에 활용할 수 있다. 일례로, 본 발명에 따라 제조된 실리콘 분말과, 도전재, 바인더, 증류수 등을 혼합하여 슬러리 형태로 만든 후에, 구리 호일(foil)과 같은 전극 부재에 도포하고, 슬러리가 도포된 구리 호일을 물에 침지하는 방식 등과 같

이 습윤환경에 일정 시간 노출하였다가, 오븐에서 건조시켜 애노드를 제작할 수 있다. 여기서, 실리콘 분말은 전극 활물질로 사용된다.

[0048] 이하에서는 구체적인 실시예 및 평가예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0049] 실시예 1: 볼밀링/질산처리-유리 분말 제조

[0050] LCD 패널 제조공정에서 유리 스크랩을 회수하고, 기계적 파쇄 후 유발을 통해 미분화하고, #200 체로 걸러서 미세유리 분말을 얻었다. 산화지르코늄 볼이 들어 있는 폴리프로필렌 통에 미세유리분말 5 g과 증류수 100 mL를 넣고 회전수 180 rpm으로 24시간 동안 습식 볼밀링 공정을 진행하고, 볼밀링 공정을 거친 유리 분말 수용액을 나일론 필터로 거른 뒤 동결건조하였다. 다음, 미세유리분말 5 g과 5 M 질산 수용액 100 mL를 넣은 유리병을 72시간동안 60 ℃로 유지시키고, 초미세 유리분말/질산 수용액을 나일론 필터로 거르고 증류수로 세척 및 동결건조함으로써 최종 유리 분말을 제조하였다. 이에 의해 제조된 유리 분말을 이하에서 "볼밀링/질산처리-유리"로 정의한다.

[0052] 실시예 2: 볼밀링/질산처리-실리콘 제조

[0053] 실시예 1에서 제조된 볼밀링/질산처리-유리 분말 0.5 g과 마그네슘 0.4 g을 글로브 박스 안에서 균일하게 섞은 뒤 스테인리스강 용기 안에 넣고 밀폐하고, 그 스테인리스강 용기를 튜브형 퍼니스에 넣은 후, 아르곤 분위기에서 승온속도 5 ℃/min, 환원온도 650 ℃, 환원시간 6시간으로 마그네슘 열환원 공정을 진행하였다.

[0054] 마그네슘 열환원 공정을 통해 얻은 생성물을 2 M 염산 수용액 300 mL에 1시간 넣어두고 나일론 필터로 걸렀다. 나일론 필터로 걸러진 분말을 5 wt% 불산 수용액 300 mL에 1시간 넣어다가 나일론 필터로 거른 다음에, 걸러진 분말을 증류수로 세척하고 동결건조하여 실리콘 분말(이하, "볼밀링/질산처리-실리콘"이라고 함)을 얻었다.

[0056] 실시예 3: 볼밀링/질산처리-실리콘 후처리 전극 제조

[0057] 실시예 2에서 제조된 실리콘 분말(볼밀링/질산처리-실리콘) 400 mg과, super P 도전재 6 mg, carboxymethyl cellulose 4 mg, citric acid 4.55 mg, potassium hydroxide 0.55 mg, 증류수 125 mg을 균일하게 섞어 슬러리를 제조한 뒤, 구리 호일(foil)에 슬러리를 도포하였다. 다음, 슬러리를 도포한 구리 호일을 소량의 물이 들어 있는 용기(상대습도: ~ 99%)에 2일 동안 침지하였다가, 60 ℃ 오븐에서 12시간 동안 건조하여 실리콘 전극을 제조하였다(도 5의 (a) 참조). 이렇게 제조된 실리콘 전극을 "볼밀링/질산처리-실리콘 후처리 전극"이라고 한다.

[0059] 비교예 1: 미세유리 분말, 볼밀링-유리 분말 및 질산처리-유리 분말 제조

[0060] 상기 실시예 1과 같이, 유리 스크랩을 미분화하고, 체로 #200 체로 걸러서 미세유리 분말(이하, "미세유리" 라고 함)을 제조하였다.

[0061] 또한, 실시예 1에서 질산처리를 제외하고, 미세유리 분말에 대해 습식 볼밀링 공정 및 동결건조하여 유리 분말(이하, "볼밀링-유리"라고 함)을 제조하였다.

[0062] 또한, 실시예 1에서 볼링링 공정을 거치지 않고, 미세유리분말을 질산 수용액으로 처리하고 세척 및 동결건조하여 유리 분말(이하, "질산처리-유리"라고 함)을 제조하였다.

[0064] 비교예 2: 볼밀링-실리콘 및 질산처리-실리콘 제조

[0065] 비교에 1에서 제조된 볼밀링-유리에 대해, 상기 실시예 2와 같이 마그네슘 열환원 및 염산/불산 처리 공정을 수행하여, 실리콘 분말(이하, "볼밀링-실리콘"이라고 함)을 제조하였다.

[0066] 또한, 비교예 1에서 제조된 질산처리-유리에 대해, 상기 실시예 2에 따라 실리콘 분말(이하, "질산처리-실리콘"이라고 함)을 제조하였다.

[0068] 비교예 3: 볼밀링/질산처리-실리콘 전극 제조

[0069] 실시예 3에서, 슬러리를 도포한 구리 호일을 물에 침지하지 않고, 바로 60 ℃ 오븐에서 12시간 동안 건조하여 실리콘 전극(이하, "볼밀링/질산처리-실리콘 전극"이라고 함)을 제조하였다.

[0071] 평가예 1: 유리 분말 샘플의 물리적/화학적 특성 평가

[0072] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 유리 분말 샘플들의 원소 조성(a), scanning electron microscope(SEM) 이미지(b, d, f, h), 및 입도 분석(particle size analysis) 결과(c, e, g, i)이다.

[0073] 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 유리 분말을 대상으로, 전처리 조건에 따라 물리적/화학적 특성을 분석 비교하고, 그 결과를 도 3에 나타냈다. 여기서, 도 3의 (a)의 원소 조성 분석은 X-ray fluorescence spectrometer(XRF) 데이터에 기반한다.

[0074] 먼저, SEM 이미지(b, d, f, h)와 입도 분석(particle size analysis) 결과(c, e, g, i)를 비교해 보면, 볼밀링을 한 경우에 입자의 크기가 작고 입도 분포가 좁아진 것을 알 수 있다.

[0075] 또한, 도 3의 (a) 데이터를 참고로, 미세유리와 볼밀링-유리를 비교하면, 볼밀링으로 인한 불순물 제거 효과는 미비한 것으로 나타났다. 이에 반해, 미세유리와 질산처리-유리를 비교할 때에, 볼밀링으로 제거되지 않은 알루미늄 산화물이 질산처리를 통해 상당 부분 줄어든 것을 확인할 수 있다. 다만, 질산처리를 하더라도 여전히 많은 불순물이 존재했다. 반면, 질산처리-유리와 볼밀링/질산처리-유리 데이터를 비교하면, 볼밀링/질산처리-유리에서 실리카 및 산소 이외의 불순물이 대부분 제거된 것을 확인할 수 있다. 이로부터, 볼밀링 공정을 통해 입자 크기를 줄인 후 질산처리를 하는 경우에 유리 입자 내부까지 최대한 불순물이 제거된다는 것을 알 수 있다.

[0077] 한편, 실시예 1과 비교예 1에서 24시간 동안 볼밀링을 수행했는데, 볼밀링 시간을 72시간으로 늘리고 동일한 방법으로 볼밀링/질산처리-유리와 볼밀링-유리를 제조한 후, XRF 분석을 하였다. 그 결과는 아래 [표 1]과 같다.

표 1

[0078]

Element (oxide)	Concentration(%)	
	72h 볼밀링-유리	72h 볼밀링/질산처리-유리
Si	68.86	97.75
Al	15.29	2.25
Sr	5.60	0
Ca	8.62	0

[0079] 상기 결과를 보면, 볼밀링 시간이 늘어나면 불순물 제거 효율도 상승한다는 것을 알 수 있다. 이는 볼밀링 시간 증가로 입자의 크기가 더 작아져서 질산처리 후 불순물이 더 효과적으로 제거되는 것을 나타낸다.

[0081] 평가예 2: 실리콘 분말의 불순물 분석

[0082] 도 4는 실시예 2 및 비교예 2에 따라 제조된 실리콘 분말 샘플들의 X-ray diffraction(XRD) 분석 결과(a), 및 scanning electron microscope(SEM) 이미지와 energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS) mapping 이미지 분석 결과(b)이다.

[0083] 도 4의 (a)를 참고로, 비교예 2의 볼밀링-실리콘과 질산처리-실리콘은 실리콘 관련 peak 이외에 $MgAl_2O_4$, CaB_6, SrB_6 관련 peak가 나타나므로, $MgAl_2O_4$, CaB_6, SrB_6 불순물이 존재하는 것으로 파악된다. 또한, 도 4의 (b) 및 (c)의 EDS 이지를 통해서도 해당 불순물이 존재함을 확인할 수 있다.

[0084] 반면, 도 4의 (a) 및 (d)와 같이, 실시예 2에 따라 제조된 볼밀링/질산처리-실리콘에서는 불순물이 거의 포함되지 않는바, 볼밀링 및 질산처리를 통해 불순물이 충분히 제거되고 마그네슘 열환원을 통해 고순도 실리콘 분말이 제조되었음을 알 수 있다.

[0086] 평가예 3: 리튬이온전지 애노드 특성 평가

[0087] 도 5는 실시예 3에 따라 전극을 제조하는 공정도(a), 및 실시예 3 및 비교예 3에 따라 제조된 전극의 galvanostatic 충방전(b), cyclic voltammetry(c), rate capability 성능(d) 평가 결과이다.

[0088] 도 5의 (a)를 참고로, 실시예 3에서는 볼밀링/질산처리-실리콘 전극의 안정적인 용량 특성을 구현하기 위해서 전극 후처리를 진행하였다. 여기서, 실리콘 입자 사이에 바인더를 응집시켜 전극 활물질의 응집력을 향상시켰다. 또한, 구리-에스테르 결합을 형성시켜 전극 활물질과 구리 호일간의 접착력을 향상시켰다. 이에 전극의 기계적 강도가 향상되며 지속적인 충방전에도 전극이 용량을 유지할 수 있다. 이러한 효과는 실시예 3의 볼밀링/질산처리-실리콘 후처리 전극 및 비교예 3의 볼밀링/질산처리-실리콘 전극의 성능을 평가한 도 5의 (b) 내지 (d)를 통해 확인할 수 있다.

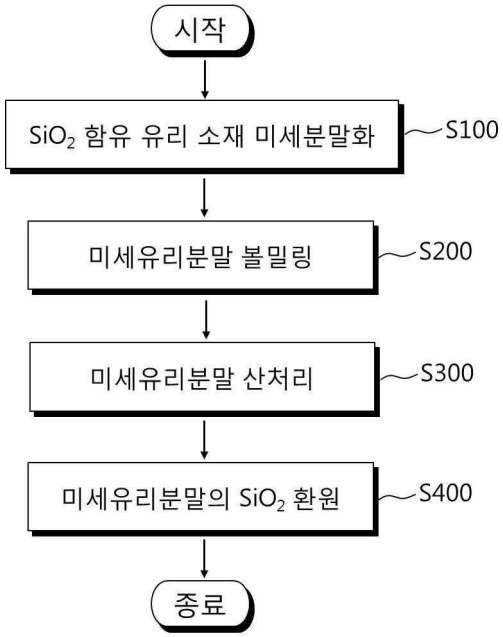
[0089] 도 5의 (b)는 용량 안정성 평가로서, 비교예 3의 볼밀링/질산처리-실리콘 전극의 용량은 빠르게 감소하지만, 실시예 3의 볼밀링/질산처리-실리콘 후처리 전극의 경우에는 높은 용량이 상대적으로 천천히 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0091] 이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.

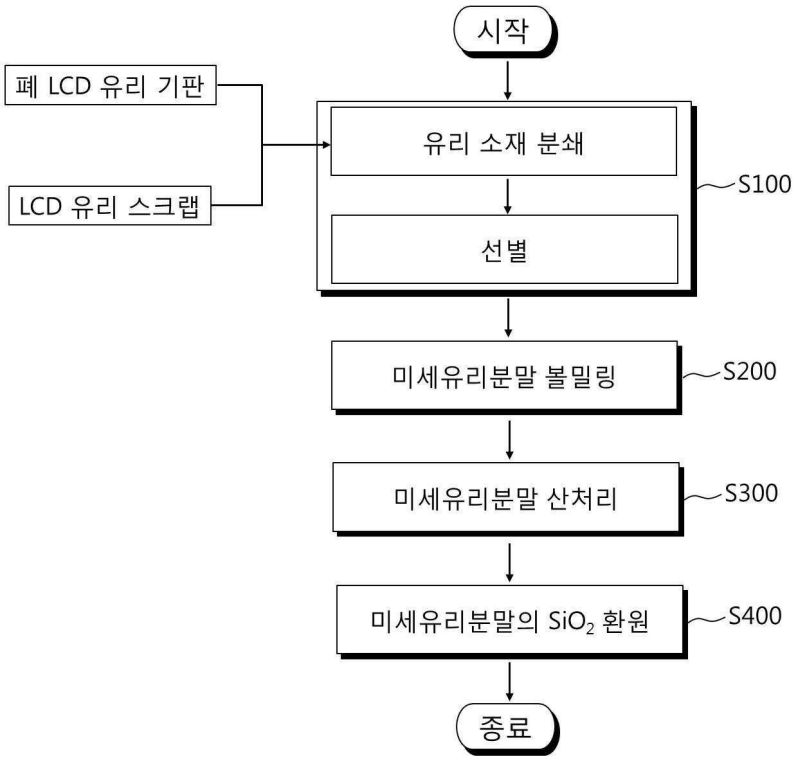
[0092] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

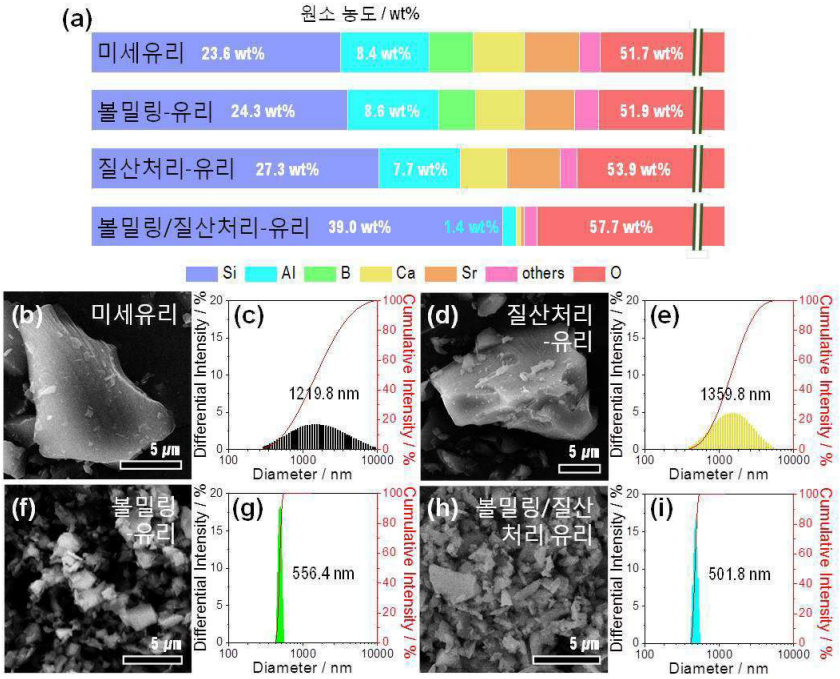
도면1



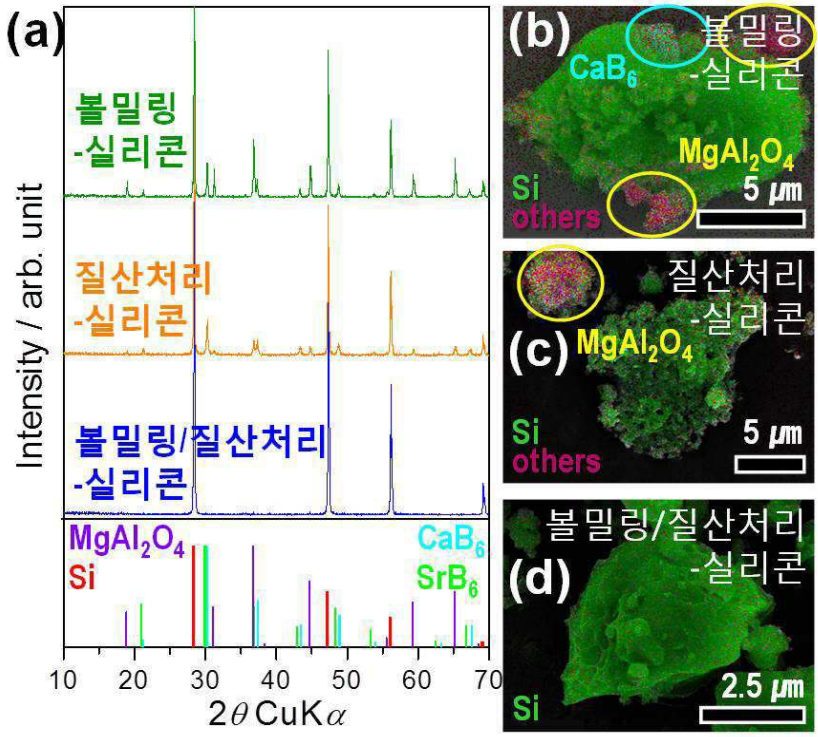
도면2


시작
폐 LCD 유리 기판
LCD 유리 스크랩
유리 소재 분쇄
선별
S100
미세유리분말 볼밀링
S200
미세유리분말 산처리
S300
미세유리분말의 SiO_2 환원
S400
종료

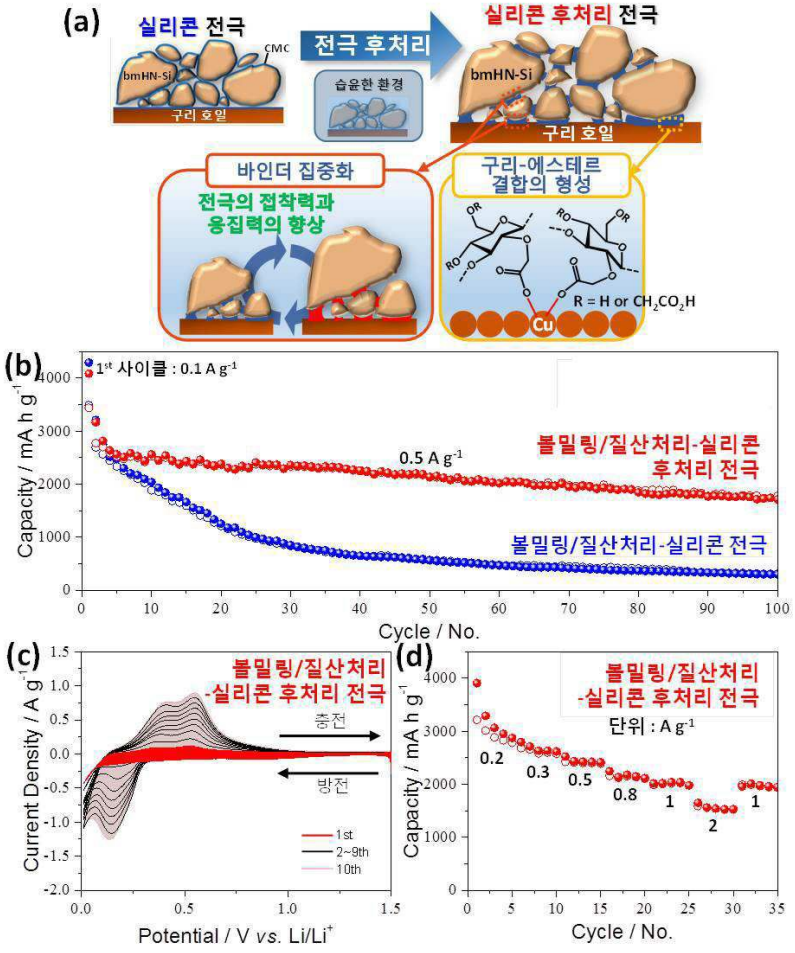
도면3


(a)
원소 농도 / wt%
미세유리 23.6 wt% 8.4 wt% 51.7 wt%
볼밀링-유리 24.3 wt% 8.6 wt% 51.9 wt%
질산처리-유리 27.3 wt% 7.7 wt% 53.9 wt%
볼밀링/질산처리-유리 39.0 wt% 1.4 wt% 57.7 wt%
Si Al B Ca Sr others O
(b) 미세유리
(c) 1219.8 nm
(d) 질산처리 -유리
(e) 1359.8 nm
(f) 볼밀링 유리
(g) 556.4 nm
(h) 볼밀링/질산 처리 유리
(i) 501.8 nm
5 μm
Differential Intensity / %
Cumulative Intensity / %
Diameter / nm

도면4


(a)
볼밀링
-실리콘
질산처리
-실리콘
볼밀링/질산처리
-실리콘
MgAl2O4
Si
CaB6
SrB6
Intensity / arb. unit
10
20
30
40
50
60
70
2θ CuKα
(b)
CaB6
볼밀링
-실리콘
MgAl2O4
Si
others
5 μm
(c)
질산처리
-실리콘
MgAl2O4
Si
others
5 μm
(d)
볼밀링/질산처리
-실리콘
Si
2.5 μm

도면5


(a)
실리콘 전극
CMC
bmHN-Si
구리 호일
전극 후처리
습윤한 환경
실리콘 후처리 전극
bmHN-Si
구리 호일
바인더 집중화
전극의 접착력과
응집력의 향상
구리-에스테르
결합의 형성
R = H or CH2CO2H
Cu
(b)
1st 사이클 : 0.1 A g-1
0.5 A g-1
볼밀링/질산처리-실리콘
후처리 전극
볼밀링/질산처리-실리콘 전극
Capacity / mA h g-1
Cycle / No.
(c)
볼밀링/질산처리
-실리콘 후처리 전극
충전
방전
1st
2~9th
10th
Current Density / A g-1
Potential / V vs. Li/Li+
(d)
볼밀링/질산처리
-실리콘 후처리 전극
단위 : A g-1
0.2
0.3
0.5
0.8
1
2
1
Capacity / mA h g-1
Cycle / No.