



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0035816  
(43) 공개일자 2015년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 33/023 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-7037078  
(22) 출원일자(국제) 2013년06월03일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2014년12월31일  
(86) 국제출원번호 PCT/GB2013/051472  
(87) 국제공개번호 WO 2013/179068  
국제공개일자 2013년12월05일  
(30) 우선권주장  
1209843.0 2012년06월01일 영국(GB)

(71) 출원인  
넥세온 엘티디  
영국 옥스 14 4에스비 옥스포드셔이어 아빙돈  
밀튼파크 136  
(72) 발명자  
찬함, 레이  
영국 더블유알14 3엘알 월세스터셔이어 말번 그린  
로드 버나즈 73  
프랜드, 크리스토퍼 마이클  
영국 옥스 14 4큐디 옥스포드셔이어 아빙돈 롱  
위튼햄 롱 뷰 하이 스트리트  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 61 항

(54) 발명의 명칭 실리콘의 형성 방법

(57) 요약

실리콘을 포함하는 미립자 물질의 형성 방법으로, 상기 방법은 3:1 이상의 중형비 및 15 마이크론 미만의 최소 치수를 갖는 실리카-함유 입자를 포함하는 미립자 출발 물질을 환원시키거나, 또는 각각이 3:1 이상의 중형비 및 15 마이크론 미만의 최소 치수를 갖는 다수의 연신 구조 요소를 포함하는 실리카-함유 입자를 포함하는 미립자 출발 물질을 환원시키는 단계를 포함한다.

(72) 발명자

**맥클린, 윌리엄 제임스**

영국 오엑스 12 8제이티 옥스포드셔이어 이스트 헨  
드레드 완티지 서던우드 코티지 캣 스트리트

**브라운, 스콧**

영국 씨비23 7엔유 캠브리지셔이어 칼레코트 캠프  
리지 마노어 팜 메인 스트리트

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

실리콘을 포함하는 미립자 물질의 형성 방법으로, 3:1 이상의 중황비 및 15 마이크론 미만의 최소 치수를 갖는 실리카-함유 입자를 포함하는 미립자 출발 물질을 환원시키거나, 또는 각각이 3:1 이상의 중황비 및 15 마이크론 미만의 최소 치수를 갖는 다수의 연신 구조 요소를 포함하는 실리카-함유 입자를 포함하는 미립자 출발 물질을 환원시키는 단계를 포함하는 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

실리카-함유 입자 또는 연신 구조 요소의 중황비가 5:1 이상인 방법.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

실리카-함유 입자 또는 연신 구조 요소의 최소 치수가 10 마이크론 미만인 방법.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

실리카-함유 입자 또는 연신 구조 요소의 최소 치수가 3 마이크론 미만인 방법.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

출발 물질의 실질적으로 모든 실리카를 환원시키는 방법.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

실리콘 물질의 기하학적 표면적이 출발 물질의 기하학적 표면적과 실질적으로 동일한 방법.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

출발 물질 입자의 표면에서 실리카를 환원시키고 상기 출발 물질 입자의 코어에서 실리카를 환원시키지 않는 방법.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

코어에서 실리카를 선택적으로 제거하는 방법.

#### 청구항 9

제 8 항에 있어서,

코어에서 실리카를 HF에의 노출에 의해 선택적으로 제거하는 방법.

#### 청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

실리카의 선택적인 제거에 따라 형성된 실리콘을 포함하는 미립자 물질이 중공 코어를 갖는 박편, 또는 튜브인 방법.

**청구항 11**

제 9 항에 있어서,

실리콘을 포함하는 물질의 기하학적 표면적이 출발 물질의 기하학적 표면적보다 큰 방법.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

실리콘을 포함하는 물질의 입자들의 모양이 출발 물질 입자의 모양과 실질적으로 동일한 방법.

**청구항 13**

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

출발 물질을 n- 또는 p-도핑시키는 방법.

**청구항 14**

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

출발 물질을 도핑시키지 않는 방법.

**청구항 15**

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

출발 물질 입자가 개방형 프레임워크 구조를 갖는 방법.

**청구항 16**

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

출발 물질을 750 °C 이하, 임의로 650 °C 이하의 반응 온도에서 환원시키는 방법.

**청구항 17**

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

출발 물질을 액체 금속 또는 금속 증기에의 노출에 의해 환원시키는 방법.

**청구항 18**

제 17 항에 있어서,

금속이 마그네슘 또는 칼슘인 방법.

**청구항 19**

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서,

환원이 열 감속재, 임의로 염의 존재 하에서 발생하는 방법.

**청구항 20**

제 19 항에 있어서,

열 감속재를 출발 물질 및 환원제와 함께 혼합하는 방법.

**청구항 21**

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서,

열 감속재의 층을 출발 물질과 접촉시키는 방법.

**청구항 22**

제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

실리카를, 상기 실리카의 환원과 실리콘의 도핑을 모두 일으키는 환원 조성물체의 노출에 의해 환원시키는 방법.

**청구항 23**

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

실리콘을 포함하는 물질의 표면의 적어도 일부를 코팅시키는 추가의 단계를 포함하는 방법.

**청구항 24**

제 23 항에 있어서,

실리콘을 포함하는 물질의 표면의 적어도 일부를 산화 규소 또는 탄소로 코팅시키는 방법.

**청구항 25**

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

출발 물질을 실리카의 전기방사에 의해 형성시키는 방법.

**청구항 26**

제 25 항에 있어서,

출발 물질을, 상기 출발 물질에 대한 모양을 한정하는 패턴화된 집전기상에 실리카를 전기방사시킴으로써 형성시키는 방법.

**청구항 27**

제 25 항 또는 제 26 항에 있어서,

실리카를 중합체와 함께 전기방사시키는 방법.

**청구항 28**

제 25 항 또는 제 26 항에 있어서,

실리카만을 전기방사시키는 방법.

**청구항 29**

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

출발 물질이 생물기원 실리카인 방법.

**청구항 30**

제 1 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 있어서,

출발 물질이 실질적으로 밀폐된 공극 부피를 가지며 최소 치수가 상기 공극 부피를 둘러싸는 출발 물질의 벽 두께인 방법.

**청구항 31**

제 1 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 있어서,

출발 물질의 최소 치수가 상기 출발 물질의 외부 두께인 방법.

**청구항 32**

제 1 항 내지 제 31 항 중 어느 한 항에 있어서,  
실리콘을 포함하는 물질이 상기 출발 물질의 BET 값과 동일하거나 이보다 작은 BET 값을 갖는 방법.

**청구항 33**

제 1 항 내지 제 32 항 중 어느 한 항에 있어서,  
실리콘을 포함하는 물질이 100 m<sup>2</sup>/g 미만의 BET 값을 갖는 방법.

**청구항 34**

제 1 항 내지 제 33 항 중 어느 한 항에 있어서,  
출발 물질이 95 중량% 이하의 실리카인 방법.

**청구항 35**

제 34 항에 있어서,  
출발 물질이 90 중량% 이하의 실리카인 방법.

**청구항 36**

제 1 항 내지 제 35 항 중 어느 한 항에 있어서,  
실리콘을 포함하는 미립자 물질을 반응 부산물이 제거되도록 처리하는 방법.

**청구항 37**

제 356 항에 있어서,  
반응 부산물을 HCl 처리에 의해 제거하는 방법.

**청구항 38**

제 1 항 내지 제 37 항 중 어느 한 항에 있어서,  
실리콘을 포함하는 미립자 물질을 에칭시켜 상기 미립자 물질의 실리콘 코어로부터 연장되는 실리콘 필러 (pillar)를 형성시키는 방법.

**청구항 39**

제 38 항에 있어서,  
실리콘을 포함하는 미립자 물질을, 금속을 이용한 화학적 에칭에 의해 에칭시키는 방법.

**청구항 40**

제 1 항 내지 제 39 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득할 수 있는, 실리콘을 포함하는 미립자 물질.

**청구항 41**

제 40 항에 따른 실리콘을 포함하는 물질의 활성 물질을 포함하는 전극.

**청구항 42**

제 41 항에 있어서,  
활성 물질과 전기 접촉하는 전도성 집전기를 또한 포함하는 전극.

**청구항 43**

제 40 항에 따른 실리콘을 포함하는 미립자 물질 및 하나 이상의 용매를 포함하는 슬러리.

#### 청구항 44

제 42 항에 따른 전극의 형성 방법으로, 전도성 집전기상에 제 43 항에 따른 슬러리를 침착시키고 용매를 증발시키는 단계를 포함하는 방법.

#### 청구항 45

금속 이온을 삽입하고 방출할 수 있는 제 41 항 또는 제 42 항에 따른 전극을 포함하는 애노드; 상기 금속 이온을 방출하고 재흡수할 수 있는 금속-함유 화합물로부터 형성된 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이의 전해질을 포함하는 충전식 금속 이온 배터리.

#### 청구항 46

제 45 항에 있어서,

리튬 이온 배터리인 충전식 금속 이온 배터리.

#### 청구항 47

실리카를 포함하는 물질을 전기방사시키고 상기 전기방사된 실리카를 포함하는 물질을 환원시키는 단계를 포함하는, 실리콘을 포함하는 물질의 형성 방법.

#### 청구항 48

제 47 항에 있어서,

환원되는 실리카를 포함하는 전기방사된 물질이 3:1 이상, 임의로 5:1 이상의 중량비 및 15 마이크론 미만, 임의로 3 마이크론 미만의 최소 치수를 갖는 실리카-함유 입자를 포함하거나, 또는 각각이 3:1 이상, 임의로 5:1 이상의 중량비 및 15 마이크론 미만, 임의로 3 마이크론 미만의 최소 치수를 갖는 다수의 연신 구조 요소를 포함하는 실리카-함유 입자를 포함하는 미립자 출발 물질을 환원시키는 방법.

#### 청구항 49

생물기원 실리카를 환원시키는 단계를 포함하는 실리콘의 형성 방법.

#### 청구항 50

제 49 항에 있어서,

환원되는 전기방사된 실리카가 3:1 이상, 임의로 5:1 이상의 중량비 및 15 마이크론 미만, 임의로 3 마이크론 미만의 최소 치수를 갖는 실리카-함유 입자를 포함하거나, 또는 각각이 3:1 이상, 임의로 5:1 이상의 중량비 및 15 마이크론 미만, 임의로 3 마이크론 미만의 최소 치수를 갖는 다수의 연신 구조 요소를 포함하는 실리카-함유 입자를 포함하는 미립자 출발 물질을 환원시키는 방법.

#### 청구항 51

실리콘을 포함하는 미립자 물질의 형성 방법으로, 실리카-함유 입자를 포함하는 미립자 출발 물질의 환원 단계를 포함하며, 상기 미립자 출발 물질이 95 중량% 이하의 실리카인 방법.

#### 청구항 52

제 51 항에 있어서,

미립자 출발 물질이 90 중량% 이하의 실리카인 방법.

#### 청구항 53

실리콘을 포함하는 미립자 물질의 형성 방법으로, 실리카-함유 입자를 포함하는 미립자 출발 물질의 환원 단계를 포함하며, 상기 미립자 물질이 100 m<sup>2</sup>/g 미만의 단위중량당 표면적을 갖는 방법.

#### 청구항 54

제 53 항에 있어서,

실리콘을 포함하는 미립자 물질이 50 m<sup>2</sup>/g 미만의 단위중량당 표면적을 갖는 방법.

#### 청구항 55

제 53 항 또는 제 54 항에 있어서,

미립자 출발 물질이 비결정성 또는 나노결정성 실리카를 포함하고, 실리콘을 포함하는 미립자 물질이 미세결정성 또는 나노결정성 실리콘을 포함하는 방법.

#### 청구항 56

제 53 항 내지 제 55 항 중 어느 한 항에 있어서,

미립자 출발 물질이, 상기 출발 물질을 환원시키는 반응 온도보다 낮은 연화 온도를 갖는 실리카를 포함하는 방법.

#### 청구항 57

실리콘을 포함하는 미립자 물질의 형성 방법으로, 실리카-함유 입자를 포함하는 미립자 출발 물질의 환원 단계를 포함하며, 상기 미립자 출발 물질을 열 감속재의 층과 접촉시키는 방법.

#### 청구항 58

실리콘을 포함하는 미립자 물질의 형성 방법으로, 실리카-함유 입자를 포함하는 미립자 출발 물질의 실리카를 부분적으로 환원시키고, 상기 부분적으로 환원된 실리카를 남아있는 출발 물질이 제거되도록 처리하는 단계를 포함하는 방법.

#### 청구항 59

제 58 항에 있어서,

남아있는 출발 물질을 HF를 사용하여 제거하는 방법.

#### 청구항 60

제 58 항 또는 제 59 항에 있어서,

남아있는 출발 물질을, 실리콘을 포함하는 미립자 물질 중에 중공 코어가 형성되도록 제거하는 방법.

#### 청구항 61

제 60 항에 있어서,

실리콘을 포함하는 미립자 물질이 중공 코어를 포함하는 박편 또는 튜브인 방법.

### 발명의 설명

#### 배경 기술

[0001] 충전식 금속 이온 배터리, 예를 들어 리튬 이온 배터리는 휴대 전화 및 휴대용 컴퓨터와 같은 휴대용 전자 장치에 광범위하게 사용되며, 전기 또는 하이브리드 전기 차량에서 용도가 점점 증가하고 있다.

[0002] 충전식 금속 이온 배터리는 애노드층; 금속 이온을 방출하고 재삽입할 수 있는 캐소드층; 및 상기 애노드와 캐소드층 사이의 전해질을 갖는다. 상기 배터리 전지가 완전히 충전되면, 금속 이온은 상기 전해질을 통해 상기 금속 이온-함유 캐소드층으로부터 상기 애노드층으로 운반되었다. 리튬 이온 배터리의 그래파이트-기재 애노드층의 경우에, 상기 리튬은 상기 그래파이트와 반응하여 화합물  $\text{Li}_x\text{C}_6$  ( $0 \leq x \leq 1$ )을 생성시킨다. 상기 그래파



이트는 상기 복합 애노드층 중의 전기화학적 활성 물질로, 372 mAh/g의 최대 정전용량을 갖는다.

- [0003] 그라파이트보다 더 큰 정전용량을 가질 수도 있는 실리콘-기재 활성 애노드 물질의 용도가 또한 공지되어 있다. 실리콘은 섬유의 형태로 제공될 수 있다.
- [0004] W02009010758은 실리콘 입자를 이방성으로 에칭하여 실리콘 코어 및 상기 코어로부터 연장되는 필러(pillar)를 갖는 입자를 형성시키는 제 1 단계, 및 상기 상기 필러가 있는(pillared) 입자의 스크레이핑, 교반 또는 화학적 에칭에 의해 상기 필러가 있는 입자 코어로부터 상기 필러를 탈착시키는 제 2 단계에 의해 실리콘 섬유를 형성시키는 공정을 개시한다.
- [0005] 상기 제 1 에칭 단계에서 에칭되어 나오는 출발 물질의 실리콘은 실리콘 섬유 생성물의 질량에 기여할 수 없기 때문에 상기 출발 물질의 질량 백분율로서 상기 방법에 의해 생성되는 실리콘 섬유의 수율은 제한됨을 알 것이다. 상기 공정은 또한 남아있는 실리콘 코어가 추가의 섬유를 생성시키는데 전부 재순환될 수 있는 경우가 아니며 따라서 이 또한 상기 섬유 생성물의 질량에 기여할 수 없다. 더욱 또한, 상기 출발 물질을 형성하는 실리콘 입자를 천연으로 입수할 수 없으며 상기 입자를 비용 및 탄소 발자국을 증가시키는 산업 공정을 사용하여 제조해야 한다.
- [0006] 문헌[Jia et al, "Novel Three-Dimensional Mesoporous Silicon for High Power Lithium- Ion Battery Anode Material", Adv. Energy Mater. 2011, 1, 1036-1039] 및 문헌[Chen et al, "Mesoporous Silicon Anodes Prepared by Magnesiothermic Reduction for Lithium Ion Batteries", Journal of The Electrochemical Society, 158 (9) A1055-A1059 (2011)]은 실리카 주형의 마그네슘열환원에 의한 중간다공성 실리콘의 형성을 개시한다.
- [0007] 문헌[Yu et al, "Reversible Storage of Lithium in Silver-Coated Three-Dimensional Macroporous Silicon", Adv. Mater, 2010, 22, 2247-2250]은 실리카 분말의 마그네슘열환원을 개시한다.
- [0008] 문헌[Richman et al, "Ordered Mesoporous Silicon through Magnesium Reduction of Polymer Templated Silica Thin Films", Nano Lett., Vol. 8, No. 9, 2008, 3075-3079]은 이중블록 공중합체 주형과 함께 졸-겔 실리카 전구체를 사용하여 증발 유도 자기조립(EISA)을 통해 중간다공성 실리카(SiO<sub>2</sub>) 박막을 생성시킨 다음 마그네슘 증기에 의해 상기 실리카를 실리콘으로 환원시키는 공정을 개시한다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 연신 실리콘-포함 구조의 형성 방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 추가의 목적은 구조화된 입자의 요소로서 연신 실리콘-포함 구조를 함유하는 상기 구조화된 입자의 고수율 형성 방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 추가의 목적은 연신 실리콘-포함 구조를 대규모로 형성시키는 지속가능한 방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 추가의 목적은, 적용시 성능 개선을 제공하지만 다른 방법에 의해서는 달리 용이하게 대량으로 제작되지 않는 어떤 모양, 형태 및 치수 특징을 갖는 연신 실리콘-포함 구조의 형성 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0013] 발명의 요약
- [0014] 첫 번째 태양에서 본 발명은 실리콘을 포함하는 미립자 물질의 형성 방법을 제공하며, 상기 방법은 3:1 이상의 중형비 및 15 마이크론 미만의 최소 치수를 갖는 실리카-함유 입자를 포함하는 미립자 출발 물질을 환원시키거나, 또는 각각이 3:1 이상의 중형비 및 15 마이크론 미만의 최소 치수를 갖는 다수의 연신 구조 요소를 포함하는 실리카-함유 입자를 포함하는 미립자 출발 물질을 환원시키는 단계를 포함한다.
- [0015] 임의로, 상기 실리카-함유 입자 또는 연신 구조 요소의 중형비는 5:1 이상이다.
- [0016] 임의로, 상기 실리카-함유 입자 또는 연신 구조 요소의 최소 치수는 10 마이크론 미만이다.
- [0017] 임의로, 상기 실리카-함유 입자 또는 연신 구조 요소의 최소 치수는 3 마이크론 미만이다.

- [0018] 임의로, 상기 출발 물질의 실질적으로 모든 실리카를 환원시킨다.
- [0019] 임의로, 상기 실리콘 물질의 기하학적 표면적은 출발 물질의 기하학적 표면적과 실질적으로 동일하다.
- [0020] 임의로, 상기 출발 물질 입자의 표면에서 실리카를 환원시키고 상기 출발 물질 입자의 코어에서 실리카를 환원시키지 않는다.
- [0021] 임의로, 상기 코어에서 실리카를 선택적으로 제거한다.
- [0022] 임의로, 상기 코어에서 실리카를 HF에의 노출에 의해 선택적으로 제거한다.
- [0023] 임의로, 실리카의 선택적인 제거에 따라 형성된 실리콘을 포함하는 미립자 물질은 중공 코어를 갖는 박편, 또는 튜브이다.
- [0024] 임의로, 상기 실리콘을 포함하는 물질의 기하학적 표면적은 상기 출발 물질의 기하학적 표면적보다 크다.
- [0025] 임의로, 상기 실리콘을 포함하는 물질의 입자들의 모양은 상기 출발 물질 입자의 모양과 실질적으로 동일하다.
- [0026] 임의로, 상기 출발 물질을 n- 또는 p-도핑시킨다.
- [0027] 임의로, 상기 출발 물질을 도핑시키지 않는다.
- [0028] 임의로, 상기 출발 물질 입자는 개방형 프레임워크 구조를 갖는다.
- [0029] 임의로, 상기 출발 물질을 750 °C 이하, 임의로 650 °C 이하의 반응 온도에서 환원시킨다.
- [0030] 임의로, 상기 출발 물질을 액체 금속 또는 금속 증기에의 노출에 의해 환원시킨다.
- [0031] 임의로, 상기 금속은 마그네슘 또는 칼슘이다.
- [0032] 임의로, 상기 환원은 열 감속제, 임의로 염의 존재 하에서 발생한다.
- [0033] 임의로, 상기 열 감속제를 상기 출발 물질 및 환원제와 함께 혼합한다.
- [0034] 임의로, 열 감속제의 층을 상기 출발 물질과 접촉시킨다.
- [0035] 임의로, 상기 실리카를, 상기 실리카의 환원과 상기 실리콘의 도핑을 모두 일으키는 환원 조성물체의 노출에 의해 환원시킨다.
- [0036] 임의로, 상기 방법은 상기 실리콘을 포함하는 물질의 표면의 적어도 일부를 코팅시키는 추가의 단계를 포함한다.
- [0037] 임의로, 상기 실리콘을 포함하는 물질의 표면의 적어도 일부를 산화 규소 또는 탄소로 코팅시킨다.
- [0038] 임의로, 상기 출발 물질을 실리카의 전기방사에 의해 형성시킨다.
- [0039] 임의로, 상기 출발 물질을, 상기 출발 물질에 대한 모양을 한정하는 패턴화된 집전기상에 실리카를 전기방사시킴으로써 형성시킨다.
- [0040] 임의로, 실리카를 중합체와 함께 전기방사시킨다.
- [0041] 임의로, 실리카만을 전기방사시킨다.
- [0042] 임의로, 상기 출발 물질은 생물기원 실리카이다.
- [0043] 임의로, 상기 출발 물질은 실질적으로 밀폐된 공극 부피를 가지며 최소 치수는 상기 공극 부피를 둘러싸는 출발 물질의 벽 두께이다.
- [0044] 임의로, 상기 출발 물질의 최소 치수는 상기 출발 물질의 외부 두께이다.
- [0045] 임의로, 상기 실리콘을 포함하는 물질은 상기 출발 물질의 BET 값과 동일하거나 이보다 작은 BET 값을 갖는다.
- [0046] 임의로, 상기 실리콘을 포함하는 물질은 100 m<sup>2</sup>/g 미만의 BET 값을 갖는다.
- [0047] 임의로, 상기 출발 물질은 95 중량% 이하의 실리카이다.
- [0048] 임의로, 상기 출발 물질은 90 중량% 이하의 실리카이다.

- [0049] 임의로, 상기 실리콘을 포함하는 미립자 물질을 반응 부산물이 제거되도록 처리한다.
- [0050] 임의로, 반응 부산물을 HCl 처리에 의해 제거한다.
- [0051] 임의로, 상기 실리콘을 포함하는 미립자 물질을 에칭시켜 상기 미립자 물질의 실리콘 코어로부터 연장되는 실리콘 필러(pillar)를 형성시킨다.
- [0052] 임의로, 상기 실리콘을 포함하는 미립자 물질을, 금속을 이용한 화학적 에칭에 의해 에칭시킨다.
- [0053] 두 번째 태양에서, 본 발명은 임의의 선행 청구항들에 따른 방법에 의해 획득할 수 있는, 실리콘을 포함하는 미립자 물질을 제공한다.
- [0054] 세 번째 태양에서, 본 발명은 상기 두 번째 태양에 따른 실리콘을 포함하는 물질의 활성 물질을 포함하는 전극을 제공한다.
- [0055] 임의로, 상기 세 번째 태양에 따라, 상기 전극은 상기 활성 물질과 전기 접촉하는 전도성 집전기를 추가로 포함한다.
- [0056] 네 번째 태양에서 본 발명은 상기 두 번째 태양에 따른 실리콘을 포함하는 미립자 물질 및 하나 이상의 용매를 포함하는 슬러리를 제공한다.
- [0057] 다섯 번째 태양에서 본 발명은 상기 세 번째 태양에 따른 전극의 형성 방법을 제공하며, 상기 방법은 상기 전도성 집전기상에 상기 네 번째 태양에 따른 슬러리를 침착시키고 상기 용매를 증발시키는 단계를 포함한다.
- [0058] 여섯 번째 태양에서 본 발명은, 금속 이온을 삽입하고 방출할 수 있는 상기 세 번째 태양에 따른 전극을 포함하는 애노드; 상기 금속 이온을 방출하고 재흡수할 수 있는 금속-함유 화합물로부터 형성된 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이의 전해질을 포함하는 충전식 금속 이온 배터리를 제공한다.
- [0059] 임의로 상기 여섯 번째 태양에 따라 상기 금속 이온 배터리는 리튬 이온 배터리이다.
- [0060] 일곱 번째 태양에서 본 발명은 실리카를 포함하는 물질을 전기방사시키고 상기 전기방사된 실리카를 포함하는 물질을 환원시키는 단계를 포함하는, 실리콘을 포함하는 물질의 형성 방법을 제공한다.
- [0061] 임의로 상기 일곱 번째 태양에 따라, 상기 환원되는 실리카를 포함하는 전기방사된 물질은 3:1 이상, 임의로 5:1 이상의 중량비 및 15 마이크론 미만, 임의로 3 마이크론 미만의 최소 치수를 갖는 실리카-함유 입자를 포함하거나, 또는 각각이 3:1 이상, 임의로 5:1 이상의 중량비 및 15 마이크론 미만, 임의로 3 마이크론 미만의 최소 치수를 갖는 다수의 연신 구조 요소를 포함하는 실리카-함유 입자를 포함하는 미립자 출발 물질을 환원시킨다.
- [0062] 여덟 번째 태양에서 본 발명은 생물기원 실리카를 환원시키는 단계를 포함하는 실리콘의 형성 방법을 제공한다.
- [0063] 임의로 상기 여덟 번째 태양에 따라, 상기 환원되는 전기방사된 실리카는 3:1 이상, 임의로 5:1 이상의 중량비 및 15 마이크론 미만, 임의로 3 마이크론 미만의 최소 치수를 갖는 실리카-함유 입자를 포함하거나, 또는 각각이 3:1 이상, 임의로 5:1 이상의 중량비 및 15 마이크론 미만, 임의로 3 마이크론 미만의 최소 치수를 갖는 다수의 연신 구조 요소를 포함하는 실리카-함유 입자를 포함하는 미립자 출발 물질을 환원시킨다.
- [0064] 아홉 번째 태양에서 본 발명은 실리콘을 포함하는 미립자 물질의 형성 방법을 제공하며, 상기 방법은 실리카-함유 입자를 포함하는 미립자 출발 물질의 환원 단계를 포함하며, 여기에서 상기 미립자 출발 물질은 95 중량% 이하의 실리카이다.
- [0065] 임의로 상기 아홉 번째 태양에 따라, 상기 미립자 출발 물질은 90 중량% 이하의 실리카이다.
- [0066] 열 번째 태양에서 본 발명은 실리콘을 포함하는 미립자 물질의 형성 방법을 제공하며, 상기 방법은 실리카-함유 입자를 포함하는 미립자 출발 물질의 환원 단계를 포함하며, 여기에서 상기 미립자 물질은 100 m<sup>2</sup>/g 미만의 단위중량당 비표면적을 갖는다.
- [0067] 임의로 상기 열 번째 태양에 따라, 상기 실리콘을 포함하는 미립자 물질은 50 m<sup>2</sup>/g 미만의 단위중량당 비표면적을 갖는다.
- [0068] 열한 번째 태양에서 본 발명은 실리콘을 포함하는 미립자 물질의 형성 방법을 제공하며, 상기 방법은 실리카-함유 입자를 포함하는 미립자 출발 물질의 환원 단계를 포함하며, 여기에서 상기 미립자 출발 물질을 열 감속제의

층과 접촉시킨다.

[0069] 열두 번째 태양에서 본 발명은 실리콘을 포함하는 미립자 물질의 형성 방법을 제공하며, 상기 방법은 실리카-함유 입자를 포함하는 미립자 출발 물질의 실리카를 부분적으로 환원시키고, 상기 부분적으로 환원된 실리카를 남아있는 출발 물질이 제거되도록 처리하는 단계를 포함한다.

[0070] 임의로 상기 열두 번째 태양에 따라, 상기 남아있는 출발 물질을 HF를 사용하여 제거한다.

[0071] 상기 열두 번째 태양에 따라, 상기 남아있는 출발 물질을, 실리콘을 포함하는 미립자 물질 중에 중공 코어가 형성되도록 제거한다.

[0072] 임의로 상기 열두 번째 태양에 따라, 상기 실리콘을 포함하는 미립자 물질은 중공 코어를 포함하는 박편 또는 튜브이다.

[0073] 상기 첫 번째 태양의 방법의 임의의 특징 및 단계들을, 비제한적으로 상기 출발 물질을 형성시키기 위한 실리카-함유 물질의 처리; 환원에 따른 실리콘-함유 생성물의 처리; 상기 환원 공정의 임의의 특징; 상기 출발 물질 및 상기 실리콘-함유 생성물의 조성; 및 상기 출발 물질 및 상기 실리콘-함유 생성물의 치수를 포함한, 상기 일곱 번째, 여덟 번째, 아홉 번째, 열 번째, 열한 번째 및 열두 번째 태양들 중 어느 하나의 방법에 적용할 수 있음을 이해할 것이다. 상기 일곱 번째, 여덟 번째, 아홉 번째, 열 번째, 열한 번째 및 열두 번째 태양들 중 어느 하나에 의해 획득할 수 있는 실리콘-함유 생성물을 상기 세 번째, 네 번째, 다섯 번째 및 여섯 번째 태양에 개시된 바와 같은 전극, 슬러리 및 금속 이온 배터리에서 상기 첫 번째 태양에 의해 획득할 수 있는 생성물 대신에 사용할 수도 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0074] 도 1은 본 발명의 실시태양에 따른 공정을 예시하는 흐름도이고;

도 2a는 본 발명의 실시태양에 따른 공정을 예시하고;

도 2b는 본 발명의 또 다른 실시태양에 따른 공정을 예시하고;

도 3은 본 발명의 실시태양에 따른 용수철-유사 및 나선형으로 홈이 파인 출발 물질을 예시하고;

도 4는 본 발명의 실시태양에 따른 다수의 연신 실리카-함유 요소들로부터 형성된 예시적인 출발 물질들을 예시하고;

도 5는 본 발명의 실시태양에 따른 코어 및 이로부터 연장되는 연신 실리카-함유 요소를 갖는 예시적인 출발 물질을 예시하고;

도 6은 금속 이온 배터리를 예시하고;

도 7a는 석영 울 출발 물질 S1-1의 SEM 상이고;

도 7b는 완전한 환원 및 HCl 처리에 따른 석영 울 출발 물질 S1-1의 개별적인 섬유들의 SEM 상이고;

도 7c는 부분 환원 및 HCl 처리에 따른 석영 울 출발 물질 S1-1의 개별적인 섬유의 SEM 상이고;

도 7d는 환원, HCl 처리 및 남아있는 실리카의 제거에 따른 석영 울 출발 물질 S1-1의 개별적인 섬유의 SEM 상이고;

도 8은 환원 및 HCl 처리에 따른 매트 출발 물질 S1-2의 개별적인 섬유의 SEM 상이고;

도 9a는 유리 박편 출발 물질 S3의 SEM 상이고;

도 9b는 환원 및 HCl 처리에 따른 유리 박편 출발 물질 S3의 SEM 상이고;

도 9c는 환원 및 HCl 처리에 따른 유리 박편 출발 물질 S3의 개별적인 박편의 SEM 상이고;

도 9d는 환원 및 HCl 및 HF 처리에 따른 유리 박편 출발 물질 S3의 개별적인 박편의 SEM 상이고;

도 9e는 환원 및 HCl 및 HF 처리에 따른 유리 박편 출발 물질 S3의 개별적인 박편의 테두리의 SEM 상이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0075] 도 1은 본 발명의 실시태양에 따른 공정을 예시하는 흐름도이다.
- [0076] 첫 번째 단계(101)에서, 실리카를 실리카 공급원으로부터 수득한다. 하나의 배열에서, 상기 수득된 실리카를 단계(103)에서 변형시킬 수 있다, 예를 들어 그의 모양이 변하도록 변형시켜, 실리콘으로 환원되어 단계(105)에서 실리콘-함유 생성물을 형성시키고, 이어서 상기 환원 반응으로부터의 부산물을 제거하기 위해 세척되는, 실리카를 함유하는 출발 물질의 연신 입자와 같은 구조화된 출발 물질, 또는 다수의 상기와 같은 연신 입자를 포함하는 구조물을 제공할 수 있다. 다른 변형들은 하기 중 하나 이상일 수 있다: 상기 공급원 물질의 형태를 변화시키고, 상기 공급원 물질 중에 첨가제, 예를 들어 도판트를 포함시킨다. 또 다른 배열에서, 상기 수득된 실리카를, 상기 실리카가 적합하게 구조화된 형태로 존재하는 경우, 어떠한 변형도 없이 실리카 환원을 위한 출발 실리카로서 사용할 수도 있다.
- [0077] 상기 구조화된 출발 물질은 실리카로 필수적으로 이루어지거나, 또는 하나 이상의 추가의 물질을 함유할 수도 있다. 마찬가지로, 상기 구조화된 출발 물질의 환원에 의해 형성된 실리콘-함유 생성물은 실리콘으로 필수적으로 이루어지거나 또는 하나 이상의 추가의 물질을 함유할 수 있다. 임의로, 상기 구조화된 출발 물질은 50 중량% 초과인 실리카를 함유할 수 있다. 추가의 물질을 상기 구조화된 출발 물질의 표면에 제공하거나 또는 상기 구조화된 출발 물질의 실리카 표면으로 실질적으로 둘러쌀 수도 있다.
- [0078] 상기 단계(105)로부터 수득된 실리콘-함유 생성물을 바로, 바람직하게는 반응 부산물의 전부 또는 대부분을, 예를 들어 금속 이온 배터리의 활성 애노드 물질로서 제거한 후에 사용하거나, 또는 사용전에, 임의로 단계(107)에서 추가로 처리할 수도 있다. 예시적인 추가의 처리는 상기 환원된 물질의 조성 및/또는 모양을 변경시키는 처리, 예를 들어 도핑, 남아있는 실리카 또는 다른 불순물의 제거, 코팅제에 의한 상기 실리콘의 표면 변형, 및 구조적 변형, 예를 들어 상기 실리콘 표면에 연신 구조를 형성시키기 위한 금속을 이용한 에칭을 포함할 수 있다.
- [0079] 상기 환원된 물질을 하나 이상의 다른 전기활성 또는 전도성 물질과 결합시켜 상기 환원된 물질을 함유하는 복합 물질을 형성시킬 수 있다. 예시적인 전기활성 및 전도성 물질은 전기활성 및/또는 전도성 탄소 물질, 예를 들어 그라파이트, 그래핀, 카본 블랙, 탄소 나노튜브 및 탄소-나노섬유를 포함한다.
- [0080] 도 2a는 본 발명의 실시태양에 따른 환원 공정을 예시한다. 상기 공정에 따라, 실리카를 함유하는 구조화된 출발 물질(201)을 환원시켜 구조화된 실리콘-함유 생성물(203)을 형성시킨다. 상기 실리카의 실질적으로 전부가 이 실시태양에서 환원된다.
- [0081] 도 2b는 본 발명의 실시태양에 따른 추가의 공정을 예시한다. 상기 출발 실리카(201)의 표면은 환원되지만, 상기 출발 물질의 코어(207)의 실리카는 환원되지 않고 중간 생성물(205)을 형성한다. 상기 중간 생성물은 추가의 처리를 겪어, 길이의 적어도 일부를 따라 중공인 최종 실리콘-함유 생성물(203)을 형성할 수 있다. 이는 상기 중간 생성물의 코어(207)에서 실리카의 선택적인 제거에 의해 적어도 부분적으로 중공인 최종 실리콘-함유 생성물(203)을 형성시킴으로써 형성될 수 있다. 바람직하게, 모든 실리카가 제거되어, 길이를 따라 중공인 실리콘 튜브(203)를 형성시킨다. 실리카의 선택적인 제거에 적합한 방법은 HF에 의한 에칭 또는 수성 금속 수산화물, 예를 들어 수산화 나트륨에 의한 처리를 포함한다. 수산화물의 사용은 또한 상기 실리콘 표면상의 불규칙성을 제거할 수도 있다. 상기 출발 물질의 길이 및 상기 실리콘 쉼의 다공도에 따라, 상기 부분적으로 환원된 실리카는 더 짧은 길이들로 절단되어 상기 실리카 코어에 보다 큰 접근을 허용할 수도 있다. 상기 실리콘 쉼의 다공도가 충분히 높은 경우, 상기 실리카 식각액(예를 들어 HF)은 상기 환원된 물질을 보다 짧은 길이로 절단시킬 필요 없이 상기 실리카 코어 전체에 접근할 수 있다. 상기 실리콘 생성물의 비표면적(예를 들어 BET 값)은 상기 실리카 코어의 제거 중에 증가할 수도 있다. 다른 실시태양에서, 상기 생성물(205)은 중간 생성물이 아니며, 실리카의 제거 없이, 예를 들어 금속 이온 배터리의 활성 애노드 물질로서 사용된다.
- [0082] 상기 공정의 환원 단계는 상기 출발 물질의 표면으로부터 1000 nm, 2000 nm, 3000 nm, 5000 nm 또는 8000 nm의 깊이 이하에서 있을 수 있다. 상기 반응 혼합물의 반응 프로파일 및 비와 같은 반응 매개변수들을, 상기 환원 깊이를 조절하도록 선택할 수도 있다.
- [0083] 도 2a 및 도 2b 모두의 실시태양에서, 상기 구조화된 실리콘-함유 생성물(203)의 외부 모양은 상기 구조화된 출발 실리카 물질(201)의 것과 동일하다. 다른 실시태양에서, 상기 생성물 및 출발 물질의 개별 입자들은 동일한 모양을 가질 수 있지만, 상기 출발 물질의 분리된 입자들은, 그들의 개별적인 모양 및 형태를 여전히 유지하면서 최종 생성물 중 하나 이상의 지점에서 서로 융합하게 될 수 있다. 예를 들어, 출발 물질의 분리된 연신 입자들, 예를 들어 섬유들은 환원에 이어서, 상기 출발 물질과 필수적으로 동일한 모양 및 크기를 갖지만 무작위



또는 비-무작위 방식으로 배열되어 상호연결되는 네트워크(이때 각각의 연신 입자는 하나 이상의 지점에서 하나 이상의 다른 입자들에 융합하게 된다)를 형성하는 다수의 연신 입자들로 이루어진 다공성 펠트 또는 매트릭스를 형성할 수 있다. 상기와 같은 펠트 또는 매트릭스는 사용 전에 절단되어 생성물 분말을 형성할 수도 있다.

[0084] 도 2a의 실시태양에서, 상기 실리콘-함유 생성물의 기하학적 모양의 기하학적 표면적은, 상기 출발 물질 및 생성물의 기하학적 모양들이 실질적으로 변하지 않기 때문에 상기 출발 물질의 기하학적 모양의 기하학적 표면적과 실질적으로 동일하다. 도 2b의 실시태양에서, 중간 생성물(205)로부터의 실리카 코어의 제거는 상기 출발 실리카에 비해 상기 실리콘-함유 생성물의 기하학적 모양을 변화시키고, 상기 생성물의 기하학적 표면적을 변화시킨다. (본 발명에 사용된 "기하학적 표면적"은 상기 출발 물질 또는 생성물의 기하학적 모양에 기인한 상기 출발 물질 또는 생성물의 벌크 표면적이며, 예를 들어 BET 측정에 의해 제공되는 바와 같은 기공 또는 공극의 표면적에 대한 영향을 고려하는 비표면적과 대조적으로, 상기 출발 물질 또는 생성물의 평탄한 표면을 가정한다).

[0085] 도 2a 및 2b에 예시된 구조화된 출발 물질은 실린더이며, 이는 환원되어 도 2a의 경우에 실리온 실린더 및 도 2b의 경우에 적어도 부분적으로 중공인 실리온 실린더, 임의로 튜브를 형성한다. 그러나, 상기 출발 물질이 다른 모양, 예를 들어 박편을 취할 수도 있음을 알 것이다.

[0086] 상기 구조화된 출발 물질, 및 최종의 구조화된 실리콘-함유 생성물은 높은 종횡비, 예를 들어 3:1 이상 또는 5:1 이상의 종횡비, 및 15 마이크로 미터, 10 마이크로 미터, 3 마이크로 미터, 2 마이크로 미터 또는 1 마이크로 미터의 최소 치수를 갖는 연신 입자의 형태일 수 있다.

[0087] 상기 구조화된 출발 물질은 다수의 구조 요소를 포함할 수 있으며, 각각의 구조 요소는 높은 종횡비, 예를 들어 3:1 이상 또는 5:1 이상의 종횡비, 및 15 마이크로 미터, 10 마이크로 미터, 3 마이크로 미터, 2 마이크로 미터 또는 1 마이크로 미터의 최소 치수를 갖는다.

[0088] 본 발명에 개시된 바와 같은 종횡비는 상기 출발 물질의 길이 대 최소 외부 치수(예를 들어 최소 두께)의 비이다. 도 2a 및 2b의 원통형 출발 물질의 경우에 상기 종횡비는 상기 출발 물질의 길이  $L_s$  대 직경  $D_s$ 이다. 도 2a 및 2b의 실시태양에서, 상기 출발 물질의 종횡비는 생성물의 종횡비(생성물 길이  $L_p$  대 직경  $D_p$ 의 비)와 실질적으로 동일하다. 도 2b의 중공 생성물의 경우에, 상기 생성물의 종횡비는 길이  $L_p$  대 직경  $D_p$ 의 비이며; 상기 생성물의 길이  $L_p$  대 튜브 벽 두께의 비는 아님을 알 것이다.

[0089] 본 발명에 개시된 바와 같은 최소 치수는 상기 생성물의 외부 두께, 예를 들어 도 2a 또는 2b의 출발 물질 또는 생성물의 직경이거나, 또는 중공 물질의 경우에 벽 두께일 수 있다. 예를 들어, 도 2b의 생성물 203의 최소 치수는 최소 외부 치수(직경  $D_p$ 이다)보다는 생성물의 벽 두께이다.

[0090] 바람직한 실시태양에서, 상기 출발 물질은 실질적으로 밀폐된 공극 부피를 포함하지 않으며 상기 출발 물질의 최소 치수는 상기 출발 물질의 외부 두께이다.

[0091] 상기 실리콘-함유 생성물을 금속 이온 배터리 애노드, 예를 들어 리튬 이온 배터리의 활성 성분으로서 사용하는 경우, 15 마이크로 이하, 10 마이크로 이하, 3 마이크로 이하, 2 마이크로 이하 또는 1 마이크로 이하의 깊이까지의 상기 출발 물질의 환원은 금속 이온의 상기 실리콘내로의 효율적인 삽입을 허용한다.

[0092] 임의로, 상기 출발 물질의 입자의 10% 이상 또는 상기 실리콘-함유 생성물의 입자의 10% 이상은 상술한 바와 같은 종횡비 및 최소 치수를 갖는다. 임의로, 상기 입자의 20%, 30%, 40% 이상 또는 50% 이상이 상기 치수를 갖는다.

[0093] 미립자 출발 물질 또는 미립자 실리콘-함유 생성물 물질의 치수를 주사 전자 현미경검사 또는 TEM에 의해 측정할 수 있다. 상기 미립자 물질의 샘플의 상을 다수의 격자 면적으로 분할하고, 상기 격자 면적 중 입자들, 및 따라서 상술한 치수들을 갖는 보다 큰 샘플의 백분율을 측정하기 위해 무작위로 선택된 격자 면적 중에서 측정을 수행할 수 있다. 상기 측정 과정을 상기 언급한 백분율을 측정하기 위한 미립자 물질의 하나, 둘 또는 그 이상의 샘플상에서 수행할 수 있다.

[0094] 높은 종횡비를 갖는 출발 물질 및 생성물은 박편, 및 연신 구조, 예를 들어 와이어, 섬유, 막대, 튜브 및 나선형의 것을 포함한다. 도 3은 용추철-유사 연신 출발 물질(301) 및 나선형 홈(311)을 갖는 막대 형태의 연신 출발 물질(301)을 예시한다. 상기 연신 구조물은 또한 와이어/막대의 길이를 따라 및 상기 와이어/막대 축을 따라 있는 외부 표면에 하나 이상의 홈 또는 틈니모양을 갖는 와이어 또는 막대를 포함할 수도 있다.

[0095] 상술한 바와 같은 다수의 높은 종횡비 구조 요소를 갖는 출발 물질 및 생성물은 케이지 및 매트와 같은 개방형

프레임워크를 포함한다. 이들 출발 물질 및 생성물은 오로지 높은 중형비 요소들만으로 이루어지거나 또는 하나 이상의 추가의 요소, 예를 들어 높지 않은 중형비 구조 요소를 포함할 수도 있다.

[0096] 도 4는 다수의 높은 중형비 구조 요소(401)를 포함하는 예시적인 출발 실리카 개방형 프레임워크 구조를 예시한다. 또 다른 실시태양에서, 상기 출발 물질은 함께 군집된 다수의 박편-형 구조 요소를 갖는 입자일 수 있으며, 이때 상기 구조 요소는 3:1 이상 또는 5:1 이상의 중형비 및 바람직하게는 3 마이크로미터 미만, 보다 바람직하게는 1 마이크로미터 미만의 최소 치수를 갖는다.

[0097] 상기 출발 물질은 상기 언급한 높은 중형비 및 최소 치수를 갖는 요소들 외에 상술한 바와 같은 높은 중형비 및/또는 최소 치수를 갖지 않는 구조 요소들을 포함할 수도 있다. 도 5는 높은 중형비를 갖지 않는 실리카 코어(509) 및 상기 코어로부터 연장되는 높은 중형비 실리카 요소(501)를 포함하는 예시적인 구조화된 실리카 입자를 예시한다.

[0098] 실리카 공급원

[0099] 상기 출발 실리카는 합성적으로 유도되거나 또는 생물기원 실리카일 수 있다. 생물기원 실리카의 예시적인 공급원은 토양 또는 해수로부터 규산을 추출하여 피브릴의 개방형 네트워크의 형태, 중심 코어로부터 바깥으로 연장하는 연신 요소 또는 연신 요소를 함유하는 다른 구조화된 형태일 수 있는 복잡한 실리카 구조를 형성하는 육생 식물, 해양 및 담수 해면, 규조류 또는 연체 동물의 특정한 종을 포함한다. 상기와 같은 종의 예는 해양 해면, 예를 들어 유플렉텔라 아스퍼질룸; 카나리아 풀; 비너스 꽃 식물의 실리카 케이지; 및 섬유상 호열성 세균을 포함한다. 바람직하게 상기 생물기원 실리카는 가장 지속적인 실리카 섬유 생산 방법을 제공할 수 있는 육생 식물로부터 기원한다.

[0100] 실리카 섬유를 또한 구조화된 형태가 아닌 다량의 실리카를 함유하는 식물 공급원으로부터 합성할 수도 있다. 예를 들어, 왕겨재로부터 제조되는 실리카 나노와이어의 생산이 문헌[Pukird et al. in J. Metals, Materials and Minerals, Vol. 19, pp33-37, 2009]에 개시되어 있다. 40 내지 200 nm의 직경 및 수 마이크로미터의 길이를 갖는 실리카 나노와이어를 질소 분위기에서 1350 °C에서 왕겨재 및 코코넛 껍질의 열 증발에 의해 합성하였다.

[0101] 실리카의 예시적인 합성 방법은 졸-겔 공정에 의한다.

[0102] 구조화된 실리카 형성

[0103] 바람직하게, 상기 환원되는 출발 물질을 상기 실리콘-함유 생성물에 목적하는 바와 동일한 모양을 갖도록 구조화한다.

[0104] 상기 출발 실리카는 높은 중형비를 갖는 연신 입자 또는 높은 중형비를 갖는 다수의 연신 요소를 포함하는 입자의 분말 형태일 수 있다.

[0105] 구조화된 출발 물질의 한 가지 형성 방법은 전기방사이다. 전기방사는 예를 들어 문헌[Choi et al, J. Mater. Sci. Letters 22, 2003, 891-893, "Silica nanofibres from electro spinning / sol-gel process"] 및 문헌[Krissanasaeerane et al, "Preparation of Ultra-Fine Silica Fibers Using Electrospun Poly(Vinyl Alcohol)/Silatrane Composite Fibers as Precursor" J. Am. Ceram. Soc, 91 [9] 2830-2835 (2008)](이들의 내용은 본 발명에 참고로 인용된다)에 개시되어 있다.

[0106] 문헌[Ma et al, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 387 (2011) 57- 64, "Silver nanoparticles decorated, flexible SiO<sub>2</sub> nanofibers with long-term antibacterial effect as reusable wound cover"](상기의 내용은 본 발명에 참고로 인용된다)은 졸-겔 방법에 의해 제조된 SiO<sub>2</sub>를 사용하여 중합체 없이 가요성 SiO<sub>2</sub> 나노섬유를 형성시키는 방법을 개시한다.

[0107] 전기방사 공정에서, 물질의 연신 섬유를, 상기 물질을 함유하는 액체로부터 인발할 수 있다. 상기 액체는 하나 이상의 용매 중의 실리카의 용액 또는 현탁액, 졸-겔 또는 용융물일 수 있다.

[0108] 전기방사 장치는 상기 액체를 함유하는 디스펜서 및 집진된 집전기에 연결된 전원 공급 기구를 포함한다. 상기 디스펜서는 주사기일 수 있다.

[0109] 작동시, 정전기적 반발력이 상기 액체의 스트림을 상기 집전기를 향해 분출되게 한다. 상기 스트림은 건조되거나 고화되어 전기방사된 실리카를 형성한다. 전기방사를 사용하여 미세- 또는 나노-규모의 직경을 갖는 연신 섬유를 생성시킬 수 있다.

- [0110] 전기방사에 의해 형성된 구조화된 실리카의 성질, 예를 들어 형태 및 두께를, 상기 전기방사 장치 및 공정의 매개변수, 예를 들어 인가 전압 및 상기 디스펜서에서부터 집전기까지의 거리에 의해 조절할 수 있다. 상기 집전기는 상기 집전기에 도달하는 액체를 성형하기 위한 주형을 제공하도록 형상화될 수도 있다. 예를 들어, 상기 집전기에, 상기 실리카 표면에 목적하는 조직을 형성시키기 위한 홈 또는 다른 패턴화가 제공될 수도 있다.
- [0111] 상기 전기방사된 물질은 실리카로 이루어지거나, 또는 하나 이상의 다른 물질, 예를 들어 탄소를 함유할 수도 있다. 상기 전기방사된 물질은 상기 실리카의 환원에 의해 형성된 실리콘의 n- 또는 p-도핑에 적합한 도판트를 포함할 수도 있다. 구조화된 실리카의 또 다른 형성 방법은 실리카의 증기-액체-고체(VLS) 성장이다.
- [0112] 구조화된 실리카의 더욱 또 다른 형성 방법은, 예를 들어 문헌[Zhang et al, "Vapor-induced solid-liquid-solid process for silicon-based nanowire growth", Journal of Power Sources 195 (2010) 1691-1697](상기의 내용은 본 발명에 참고로 인용된다)에 개시된 방법을 사용하여, 연신 비결정성 실리카 와이어가 산소의 존재 하에서 실리콘 분말로부터 성장하는 증기-유도 고체-액체-고체 성장이다.
- [0113] 연신 출발 물질의 더욱 또 다른 형성 방법은 실리카 용융물을 다이를 통해 인발하는 것이다. 상기 다이를 수직으로 배열할 수 있으며, 상기 다이의 상부에 제공된 실리카 용융물을 중력 하에서 상기 다이를 통해 인발할 수 있다. 실리카를 목적하는 모양으로 형성시키기 위한 다른 방법은 졸-겔 조립, 주형 침착, 미세섬유 인발, 및 화학적 증착(CVD)이다. 연신 실리카 와이어는 꼬이거나 또는 나선형일 수 있다, 예를 들어 관형 흐름 노에서 CVD 공정을 사용하여 고나노 테크놀로지스 인코포레이티드(GoNano Technologies Inc.)에 의해 제조된, 대략 85 내지 200 nm의 직경을 갖는 실리카 나노스프링스(Silica Nanosprings)(상표)이다. 실리카 섬유를, 기관상에 수직으로 배열된, 상호연결된 다공성 매트 또는 펠트로서, 또는 다수의 분리된 연신 요소로서 제공할 수 있다.
- [0114] 실리카를 함유하는 비-미립자 물질을 임의의 공지된 공정, 예를 들어 밀링에 의해 분쇄시켜 미립자 출발 물질을 형성시킬 수 있다. 예를 들어 용융물로부터 또는 공지된 침착 방법에 의해 형성된 실리카-기재 필름 또는 멤브레인을 밀링하여 실리카-기재 박편을 형성시킬 수 있다.
- [0115] 상기 언급한 방법은 실리콘에 바람직한 모양을 갖는 구조화된 실리카의 형성을 허용한다. 상기 실리카의 모양을 보존하는 방법을 사용하여 상기 출발 물질을 환원시킴으로써, 상기 출발 물질의 낭비가 거의 또는 전혀 없이 목적하는 구조화된 실리콘 모양을 획득할 수 있다.
- [0116] 상기 출발 물질의 실리카는 결정성, 다중결정성, 미세결정성, 나노결정성 또는 비결정성일 수 있다. 바람직하게는 상기 출발 실리카는 미세결정성, 나노결정성, 또는 비결정성이며, 그 이유는 이들이 결정성 또는 다중결정성 실리카보다 더 생체적합하고 취급하기에 더 안전하기 때문이다. 이 점에서, 미세결정성 또는 나노결정성 실리카는, 상기 실리카가 100 nm 미만의 결정성 그레인(이는 비결정성상 내에 존재할 수 있다)으로 구성됨을 의미한다. 다중결정성은 상기 실리카가 100 nm 초과, 예를 들어 500 nm 초과, 또는 1  $\mu$ m 초과의 결정성 실리카 그레인을 포함함을 의미하는 것으로 간주될 것이다. 상기 실리카 공급원 물질의 형태를, 상기 출발 물질의 목적하는 형태를 제공하도록 변형시킬 수도 있다. 상기 실리콘 생성물은 결정성, 다중결정성, 나노결정성, 미세결정성 또는 비결정성일 수 있다. 결정성, 다중결정성, 나노결정성, 미세결정성 및 비결정성 실리카 출발 물질 중 어느 하나는 결정성, 다중결정성, 나노결정성, 미세결정성 및 비결정성 실리콘 생성물 중 어느 하나를 생성시킬 수 있다. 실리콘에 적용되는 나노결정성, 미세결정성 및 다중결정성이란 용어들은 실리카에 대한 것과 유사한 의미를 취할 것이다, 즉 다중결정성은 100 nm 초과의 그레인 크기를 의미하고 나노결정성 또는 미세결정성은 100 nm 미만의 그레인 크기를 지칭할 것이다.
- [0117] 상기 출발 실리카는 다공성, 임의로 중간다공성(50 nm 미만의 기공 크기) 또는 거대다공성(50 nm 초과의 기공 크기), 또는 실질적으로 비-다공성일 수 있다.
- [0118] 상기 출발 물질은 실리카로 필수적으로 이루어지거나, 또는 하나 이상의 추가의 물질을 함유할 수도 있고, 상기 하나 이상의 추가의 물질은 최종 생성물 중에 남아있을 수도 있다. 예를 들어, 상기 출발 물질은 탄소를 함유하거나, 또는 금속 이온, 예를 들어 알칼리 이온, 예를 들어 리튬 이온, 예를 들어 산화 리튬 또는 나트륨 이온, 예를 들어 산화 나트륨을 함유하거나, 또는 다른 금속 산화물들을 함유할 수도 있다. 이들 추가의 물질의 존재는 환원된 생성물의 사용에 유리할 수도 있다. 예를 들어, 리튬 이온의 존재는 리튬 이온을 함유하는 실리카의 환원에 의해 생성된 실리콘 함유 금속 이온 배터리의 성능을 개선시킬 수 있다.
- [0119] 불순한 실리카의 환원은 금속 이온 배터리에 사용하기에 적합한 실리콘의 저렴한 생성 방법일 수 있다. 임의로, 실리카 출발 물질은 95 중량% 이하, 임의로 90 중량% 이하 또는 80 중량% 순수하다. 임의로, 실리카 출발 물질은 55 중량% 이상, 임의로 60 중량% 이상의 순도를 갖는다.



- [0120] 상기 추가의 물질 또는 물질들을 환원 전에 상기 출발 물질과 혼합하거나, 또는 상기 물질 또는 물질들은 상기 출발 실리카 중의 불순물일 수 있다. 불순물은 자연적으로 발생하거나, 또는 상기 출발 실리카의 형성에 사용된 공정의 결과로서 존재할 수도 있다.
- [0121] 상기 실리카 출발 물질 중에 존재하는 불순물은 하기 중 하나 이상을 포함할 수도 있다:
- [0122] (1) 실리콘 카바이드 형태의 탄소를 포함하여, 예를 들어 10 중량% 이하의 탄소;
- [0123] (2) Li, Na, Mg, Zn, Al, Ti, Ca, B 및 이들의 산화물 중에서 선택된 하나 이상의 금속 또는 금속 산화물, 이때 각각의 산화 금속은 20 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하의 양으로 존재하며 모든 금속 산화물의 전체량은 45 중량% 이하이다.
- [0124] 상기 출발 물질은 출발 물질의 환원에 의해 형성된 실리콘-함유 생성물을 n- 또는 p-도핑시킬 수 있는 도판트를 함유할 수 있다. 예를 들어, 인-도핑된 실리카, 예를 들어 포스포실리케이트 유리를 사용하여 상기 출발 미립자 실리카를 형성시킬 수 있다. 중량 기준으로 상기 출발 물질의 50% 초과, 80% 초과, 90% 초과, 95% 초과 또는 99% 초과가 실리카일 수 있다.
- [0125] 상기 실리콘 생성물은 반응 공정으로부터의 불순물, 예를 들어 본 발명에 개시된 바와 같이, 상기 출발 물질로부터 남아있는 마그네슘 또는 칼슘 또는 불순물을 함유할 수 있다. 이들 불순물은 상기 생성물의 사용에 앞서 제거되거나 제거되지 않을 수도 있다. 상기 출발 물질 및 반응 생성물을, 상기 불순물의 일부 또는 상당량이, 예를 들어 금속-이온 전지의 전극에서 활성 물질로서 사용중 상기 생성물의 성능에 현저하게 영향을 미치지 않으면서 최종 실리콘 생성물 중에 남아있을 수 있도록 선택할 수도 있다. 이는 생산 비용을 최소화되게 한다. 그러나, 최종 생성물 중의 실리콘의 양이 너무 낮으면, 전극 중 활성 물질로서 그의 수행능력이 감소될 수 있다. 바람직하게는 상기 실리콘 생성물은 30 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상, 및 임의로 75 중량% 이상의 실리카를 포함한다. 상기 실리콘 생성물은 95 중량% 이상의 실리카를 포함할 수 있다. 상기 출발 물질의 바람직한 불순물 함량은 상기 불순물의 정제, 환원전 상기 불순물의 제거의 어려움, 및 존재하는 경우, 상기 불순물이 최종 용도에서 상기 실리콘-함유 생성물의 효능에 미치는 양의 효과 또는 음의 효과에 따라 변할 수 있다.
- [0126] 발명자들은 본 발명에 개시된 구조화된 높은 중형비 입자 형태의 실리카 출발 물질의 생산 및 실질적으로 동일한 모양 및 크기의 실리콘 입자로의 환원에 대한 비용이 전형적으로는 상기와 같은 실리콘 입자의 직접적인 생산 비용보다 훨씬 적을 것임을 발견하였다. 더욱 또한, 상기 높은 중형비 실리카 구조를 생성시키는 다른 방법들, 예를 들어 CVD 또는 고체-액체-고체 성장 기법을 사용하는 실리카 나노와이어의 성장은 필요한 물질을 필요한 톤량의 생산까지 확대시키는 것이 매우 어렵다. 본 발명에 개시된 실리카 환원 방법은 전기화학 전지, 예를 들어 리튬 이온 충전식 전지에 활성 물질로서 사용하기 위한, 15 마이크론 미만, 또는 10, 3 또는 1 마이크론 미만의 최소 치수를 갖는 높은 중형비 실리카 입자의 규모 확대 가능한, 비용 효과적인 생산 해법을 제공한다.
- [0127] 실리콘 산화물 환원
- [0128] 실리카를 실리콘으로 환원시키기 위한 예시적인 방법은 금속에 의한 환원, 예를 들어 하기 식 1에 나타난 바와 같은 마그네슘 열환원이다:
- [0129] [식 1]
- [0130] 
$$\text{Mg} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{MgO} + \text{Si}$$
- [0131] 마그네슘 열환원에 사용되는 마그네슘은 그의 액체 또는 증기 상태일 수 있으며, 반응 온도를 상응하게 선택할 수 있다. 상기 반응 온도를 바람직하게는 용융에 의해 야기되는 실리카 구조물의 실질적인 변화를 피하기 위해서 상기 실리카의 용점 이하에서 유지시킨다. 본 발명에 사용된 바와 같은 반응 온도란 용어는 노 또는 다른 가열 기구에 의해 설정되고 조절되는 바와 같은 반응 챔버의 온도를 의미한다. 상기 환원 공정은 발열 공정이므로, 상기 반응 중 반응물들이 경험하는 국소 온도는 상기 설정 반응 온도보다 더 높을 수 있다. 바람직하게는 상기 반응 온도는 상기 실리카 출발 물질의 용융 온도보다 50 °C 이하, 특히 상기 용융 온도보다 100 °C 이하로 더 낮다. 임의로, 상기 반응을 약 750 °C 이하, 임의로 725 °C 이하의 반응 온도에서 수행한다. 바람직하게, 상기 반응을 450 °C 내지 750 °C 또는 450 °C 내지 650 °C 범위의 선택된 반응 온도에서 수행한다. 상기 반응 온도에서 반응 시간은 10 내지 150 분의 범위일 수 있다. 상기 출발 물질 및 반응물을 1 시간 이상의 기간에 걸쳐 상기 반응 온도 이하로 가열하고 상기 반응이 1 시간 이상의 기간에 걸쳐 완료된 후에 상기 반응 온도로부터 냉각시킬 수 있다.

- [0132] 마그네슘 열환원은 강한 발열반응이다. 열 감속재, 예를 들어 염화 나트륨과 같은 염을, 예를 들어 US 2009/010833(이의 내용은 본 발명에 참고로 인용된다)에 개시된 바와 같이, 상기 반응 혼합물의 국소 온도를 바람직한 최대 온도 이하에서 유지시키기 위해 상기 반응 혼합물에 제공할 수 있다. 앞서 개시한 바와 같이, 상기 반응 동안 반응 혼합물이 경험하는 국소 온도는 노의 설정 반응 온도보다 더 높을 수도 있다. 상기 실리카의 양을 또한 상기 최대 온도를 제한하는 한계 이하에서 유지시킬 수 있다.
- [0133] 열 감속재를, 열 감속재를 포함시켜 상기 반응 혼합물과 혼합하는 것 외에, 또는 이에 대한 대안으로서, 상기 반응 혼합물과 접촉되게 제공할 수 있다. 열 감속재의 층을 상기 반응 혼합물 위에 제공할 수도 있다. 상기 반응 혼합물을 열 감속재의 층, 예를 들어 반응 용기의 내부를 코팅하는 열 감속재의 층위에 제공할 수도 있다. 열 감속재는 상기 반응 혼합물을 둘러쌀 수 있다.
- [0134] 상기 반응 온도 및 상기 반응물들의 비율, 상기 실리카 물질이 실리콘으로 필요한 양까지 확실히 환원되도록, 및 또한 또 다른 화학 반응이 보다 열역학적으로 유리하게 되는 것을 피하도록, 예를 들어 실리카가 상기 반응된 물질로부터 재형성되는 것을 피하도록 조절할 수 있다.
- [0135] 상기 마그네슘 열환원을 바람직하게는 산화가 방지되는 분위기인 불활성 또는 환원 분위기에서 수행한다. 마그네슘 열환원을 예를 들어 US 7615206(이의 내용은 본 발명에 참고로 인용된다)에 개시된 바와 같이 수행할 수 있다.
- [0136] 환원에 이어서, 상기 반응 혼합물을, 예를 들어 물 및/또는 산, 예를 들어 염산으로 처리하여 산화 마그네슘 및 존재하는 경우, 열 감속재를 제거할 수 있다.
- [0137] 칼슘을 상기 환원에서 마그네슘 대신에 사용할 수도 있다.
- [0138] 상기 실리카를 도핑된 실리콘의 형성을 위해 상기 환원 공정 동안 도핑제에 노출시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 실리카를 환원 동안 봉산에 노출시켜 p-도핑된 실리콘을 형성시킬 수 있다. 상기 출발 실리카가 상기 출발 실리카의 환원에 의해 생성되는 실리콘의 도핑을 위한 물질을 함유하지 않는 경우, 상기 환원 공정 동안 도핑이 특히 바람직할 수 있다. 도판트는 Al, B, P, Ga, As, Sb, Cu, Au, Ni 및 Ag를 포함할 수 있다.
- [0139] 도핑되지 않은 실리카를, 예를 들어 상기에 봉산에 관하여 개시한 바와 같이 환원 공정 동안 도핑시키거나, 또는 상기 환원 공정 후속 단계에서 도핑시킬 수 있다. 도핑된 출발 물질의 도핑 정도를 상기 환원 공정 동안 또는 상기 환원 공정 후속 단계에서 증가시킬 수도 있다.
- [0140] 상기 환원 공정의 효능은 부분적으로 상기 출발 실리카의 표면을 침투하는 환원제의 능력에 따라, 및 따라서 상기 출발 실리카의 다공도에 따라 변할 수 있다. 실질적으로 비-다공성 실리카는 다공성 실리카와 같은 정도로 환원시키기 위해서 더 오래 걸릴 수 있다.
- [0141] 상기 출발 실리카 물질의 일부(전부는 아닌)를, 예를 들어 도 2b에 예시된 바와 같이 환원시켜야 하는 경우, 상기 환원 정도를 반응 시간, 반응 온도, 출발 물질 두께, 출발 실리카 물질 다공도, 임의의 열 감속재의 양 및 환원 금속의 양 중 하나 이상에 의해 조절할 수 있다.
- [0142] 상기 생성되는 실리콘은 출발 실리카와 실질적으로 동일한 다공도 또는 상이한 다공도를 가질 수 있다. 상기 환원 공정은 상기 출발 물질에 비해 실리콘-함유 생성물의 보다 높은 다공도를 생성시킬 수 있다.
- [0143] 상기 실리카 출발 물질 및 실리콘 생성물은 모두 3:1 이상 또는 5:1 이상 범위의 중량비 및/또는 15 마이크론 미만 또는 10 마이크론 미만의 최소 치수를 모두 가질 수 있다.
- [0144] 상기 실리카 출발 물질 및 실리콘 생성물은 모두 3:1 이상 또는 5:1 이상 범위의 중량비를 갖는 구조 요소를 가질 수 있다.
- [0145] 상기 반응 매개변수를, 상기 실리콘 생성물의 비표면적을 측정하는 상기 물질의 BET(브루нау어 에메트 텔러)를 조절하기 위해 선택할 수 있다. 예를 들어, 금속 이온 배터리에 사용하기 위해서 상기 반응 매개변수를, 100 m<sup>2</sup>/g 미만, 임의로 50 m<sup>2</sup>/g 미만 및 임의로 20 m<sup>2</sup>/g 미만의 BET를 가질 수 있는 실리콘 생성물을 제공하도록 선택할 수 있다. 상기 생성물의 BET 값은 상기 출발 물질의 경우와 동일하거나, 이보다 낮거나 또는 이보다 높을 수 있다. 상기 생성물의 BET 값에 영향을 미칠 수 있는 매개변수는 하기를 포함한다:
- [0146] - 상기 실리카-함유 출발 물질의 치수 및 표면적.
- [0147] - 상기 출발 물질의 결정도. 바람직한 실시태양에서, 상기 출발 물질은 목적하는 실리카-함유 생성물의 생성을

위해서, 및 미립자 결정성 실리카는 일반적으로 보다 큰 건강 및 안전성 위험을 가지므로 안전성을 이유로 비결정성이다.

[0148] - 상기 실리카 출발 물질 중 불순물의 정제 및 수준(이는 예를 들어 상기 실리카의 연화 및 용융 온도에 영향을 미칠 수 있다).

[0149] - 환원 도중 열 처리 프로파일. 예를 들어 상기 반응물을 분당 5 내지 15 °C의 가열속도에서 650 내지 725 °C의 반응 온도로 가열하고, 30 내지 150 분 동안 상기 반응 온도에서 유지시키고, 분당 5 내지 15 °C의 속도로 실온으로 냉각시킬 수 있다.

[0150] - 출발 물질 대 환원 금속의 비. 예를 들어 상기 환원 금속:출발 물질 물비는 1.5:1 내지 5:1의 범위내에 있을 수 있다.

[0151] - 출발 물질 대 열 감속재(존재하는 경우)의 비. 상기 반응 혼합물 중 출발 물질:열 감속재의 물비는 1:0 내지 1:5일 수 있으며, 바람직하게는 상기 물비는 1:2 이하이다. 열 감속재가 상기 반응 혼합물 중에 존재하지 않는 경우, 상기 반응 혼합물을 적어도 열 감속재와 접촉시키는 것, 예를 들어 상기 혼합물을 열 감속재의 층위에 놓거나 또는 상기 혼합물이 캡핑층을 갖는 것이 바람직할 수 있다.

[0152] - 상기 실리카-기재 출발 물질의 연화 온도. 예를 들어 상기 연화 온도는 650 내지 725 °C, 예를 들어 상기 선택된 반응 온도 이하일 수 있다. 예를 들어, 발명자들은 상기 반응 온도 미만의 상기 실리카의 연화 온도, 예를 들어 상기 반응 온도보다 5 °C 이상 낮거나 또는 10 °C 이상 낮은 연화 온도를 갖는 반면 상기 실리카 용융 온도는 상기 반응 온도보다 높은 것이 상기 실리콘 생성물의 BET를 감소시키는데 도움이 될 수 있는 것이라 여긴다.

[0153] - 상기 실리콘 생성물 중에 남아있는 실리카의 양.

[0154] - 열처리 후 세척 단계 동안 제거되지 않은 남아있는 반응 생성물 또는 출발 물질 불순물의 양. 예를 들어, 상기 실리콘 생성물 중에 과잉의 환원 금속이 남아있는 경우, 이는 상기 BET 값을 감소시킬 수도 있다.

[0155] 본 발명의 어딘가에 인용된 바와 같은 물질의 물비는 상기 물질의 순도를 고려하여 계산된다. 예를 들어, 70 중량% 순수한 실리카 물질의 질량 M의 물수를  $M \times 0.7$ 의 실리카 질량을 기준으로 계산한다.

[0156] 바람직하게 상기 실리콘 생성물은 취급(완전히 비결정성 실리콘은 공기 중에서 고도로 반응성이고 쉽게 산화되어 보관 및 취급을 더욱 문제있게 만들기 때문에)뿐만 아니라 BET 조절을 이유로, 미세결정성 또는 나노결정성이다.

[0157] 상기 실리콘의 전도도를, 상기 출발 실리카 물질의 도핑 정도 및 상기 반응 공정 동안 도핑제, 예를 들어 상술한 바와 같은 봉산의 사용 중 하나 이상에 의해 조절할 수 있다.

#### [0158] 실리콘의 처리

[0159] 용도에 따라, 실리카의 환원에 의해 형성된 실리콘을 직접 사용하거나 또는 사용전에 처리할 수도 있다.

[0160] 하나의 예시적인 처리는 상기 실리콘의 표면의 일부 또는 전부를, 예를 들어 탄소 코팅제로 코팅하고; 상기 실리콘의 표면을 산화시켜 실리카 표면을 형성시키고; 상기 실리콘의 표면을, 예를 들어 산소- 또는 질소-함유기, 예를 들어 COOH, OH, CO 및 NH<sub>2</sub> 기로 작용화하는 것이다. 상기 작용화된 표면은 표면에 대한 실리콘의 부착을 개선시키거나, 또는 상기 실리콘이 다른 물질과의 조성물에 사용되는 경우, 다른 성분들에 대한 결합을 개선시킬 수 있다.

[0161] 또 다른 예시적인 처리는 상기 실리콘의 도핑이며, 이는 도핑되지 않은 실리콘-함유 생성물의 도핑이거나 또는 이미-도핑된 실리콘-함유 생성물의 증가된 도핑일 수 있다.

[0162] 환원에 의해 형성된 실리콘 생성물을 전구체 물질로서 사용할 수 있으며, 상기 물질은 추가의 변형 단계를 겪고 적용에 보다 적합하게 될 수 있다. 이는 예를 들어 상기 실리콘 생성물을 산 또는 알칼리 용액으로 세척하여, 앞서 HCl 또는 H<sub>2</sub>O 세척 단계에 의해 제거되지 않은 남아있는 실리카 또는 다른 불순물을 제거함을 포함한다. 이는 상기 실리콘 생성물 입자를, 예를 들어 도 2b에 참고로 개시된 바와 같이, 중공으로 만들 수 있다.

[0163] 실리카 박편-형 입자의 환원에 의해 형성된 실리콘 생성물에 대한 하나의 임의의 처리는 상기 실리콘 입자를 습식 화학적 에칭 공정, 예를 들어 금속을 사용하는 에칭을 사용하여 에칭시켜 상기 실리콘 입자의 표면상에 연신된 구조 또는 필러를 생성시키는 것이다. 이는 예를 들어 WO 2012/175998에 개시된 바와 같이, 금속 이온 전기

화학 전지에 사용하기 위한 높은 종횡비의 코어를 갖는 필러가 있는 입자를 생성시키는 대안의 방법을 제공한다.

[0164] 조성물

[0165] 본 발명의 방법에 의해 형성된 실리콘 분말을 하나 이상의 추가의 물질, 예를 들어 하나 이상의 추가의 분말 및/또는 하나 이상의 중합체성 결합제와 혼합하여 조성물을 형성시킬 수 있다. 상기 실리콘 분말 단독, 또는 상기 실리콘 분말을 포함하는 조성물을 하나 이상의 용매에 분산시켜 슬러리를 형성시킬 수 있다.

[0166] 용도

[0167] 본 발명의 방법에 의해 형성된 실리콘을 일련의 용도, 예를 들어 비제한적으로 금속 이온 배터리, 예를 들어 리튬 이온 배터리; 전기화학 전지; 리튬 공기 배터리; 유동 전지 배터리; 다른 에너지 저장 장치, 예를 들어 연료 전지 및 열 배터리; 광발전 장치, 예를 들어 태양전지; 필터; 센서; 전기 및 열 축전지; 미세유동 장치; 기체/증기 센서; 열 또는 유전성 절연 장치; 빛 또는 다른 형태의 전자기 방사선의 투과, 흡수 또는 반사를 조절 또는 변형시키기 위한 장치; 크로마토그래피; 및 상층 드레싱에 사용할 수 있다.

[0168] 본 발명의 방법에 의해 형성된 실리콘은, 높은 표면적 대 부피비를 갖고, 사용중 물질의 부피 팽창에 대한 완충 공간을 제공하고(즉 구조적 완전성을 유지시키기 위해서), 및/또는 다공성 코팅층 또는 복합체내 다수의 입자들 간에 양호한 물리적 또는 전자적 연결을 가능하게 함을 통해, 적용시 이점을 제공한다.

[0169] 충전식 금속 이온 배터리 전지의 구조를 어떠한 축적도 나타내지 않고 도 6에 도시한다. 상기 배터리 전지는 단일 전지를 포함하나, 하나보다 많은 전지를 또한 포함할 수도 있다. 상기 배터리는 바람직하게는 리튬 이온 배터리이나, 또 다른 금속 이온, 예를 들어 나트륨 이온 및 마그네슘 이온의 배터리일 수도 있다.

[0170] 상기 배터리 전지는 애노드용 집전기(10), 예를 들어 구리, 및 캐소드용 집전기(12), 예를 들어 알루미늄을 포함하며, 이 둘은 모두 부하(load) 또는 적합한 경우 충전 소스에 대해 외부적으로 접속이 가능하다. 활성 실리콘 입자(14)를 함유하는 복합 애노드층이 상기 집전기(10) 위에 놓이고, 리튬 함유 산화 금속-기체 복합체 캐소드층(16)은 상기 집전기(12) 위에 놓인다(어떠한 의구심도 피하기 위해서, 본 발명에 사용된 바와 같은 "애노드" 및 "캐소드"란 용어들은 상기 배터리가 부하를 가로질러 놓인다는 의미로 사용되며, 이러한 의미에서 음극은 애노드로서 지칭되고 양극은 캐소드로서 지칭된다. 본 발명에 사용된 바와 같은 "활성 물질" 또는 "전기활성 물질"은, 구조 내로 삽입되어 배터리의 각 충전 단계 및 방전 단계 동안 상기로부터 금속 이온, 예를 들어 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘 또는 마그네슘을 방출시킬 수 있는 물질을 의미한다. 바람직하게는 상기 물질은 리튬을 삽입하고 방출시킬 수 있다.

[0171] 본 발명의 방법에 의해 형성된 실리콘-함유 물질이 분말의 형태인 경우에, 상기 분말 및 하나 이상의 용매를 포함하는 슬러리를 애노드 집전기 위에 침착시켜 애노드층을 형성시킬 수 있다. 상기 슬러리는 결합제 물질, 예를 들어 폴리이미드, 폴리아크릴산(PAA) 및 그의 알칼리 금속염, 폴리비닐알콜(PVA) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 나트륨 카복시메틸셀룰로스(Na-CMC) 및 임의로, 비-활성 전도성 첨가제, 예를 들어 카본 블랙, 탄소 섬유, 카본 블랙 또는 탄소 나노섬유를 추가로 포함할 수 있다. 상기 배터리에서 활성 물질로서 작용하는 실리콘 분말을 제공하는 것외에, 하나 이상의 추가의 활성 물질을 상기 슬러리에 또한 제공할 수도 있다. 예시적인 추가의 활성 물질은 활성 형태의 탄소, 예를 들어 그래파이트 또는 그래핀을 포함한다. 활성 그래파이트는 현저한 정전용량의 손실 없이 활성 실리콘보다 더 많은 수의 충전/방전 주기를 제공할 수 있는 반면, 실리콘은 그래파이트보다 더 큰 정전용량을 제공할 수 있다. 따라서, 실리콘-함유 활성 물질 및 그래파이트 활성 물질을 포함하는 전극 조성물은 높은 정전용량 및 다수의 충전/방전 주기의 이점을 갖는 리튬 이온 배터리를 제공할 수 있다. 상기 슬러리를 상술한 바와 같을 수 있는 집전기상에 침착시킬 수 있다. 추가의 처리를 필요에 따라, 예를 들어 상기 실리콘 입자를 서로 및/또는 상기 집전기에 직접 결합시키기 위해서 수행할 수도 있다. 결합제 물질 또는 다른 코팅제를 또한 초기 형성후 상기 복합 전극층의 표면에 적용할 수도 있다. 본 발명의 방법에 의해 형성된 실리콘은 애노드 조성물의 1 내지 100 중량%를 구성할 수 있다.

[0172] 적합한 캐소드 물질의 예는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.82}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  및  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ 를 포함한다. 상기 캐소드 집전기는 일반적으로 3 내지 500  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는다. 상기 캐소드 집전기로서 사용될 수 있는 물질의 예는 알루미늄, 스테인레스 강, 니켈, 티타늄 및 소결된 탄소를 포함한다.

[0173] 상기 전해질은 적합하게는 리튬염을 함유하는 비-수성 전해질이며 비제한적으로 비-수성 전해 용액, 고체 전해

질 및 무기 고체 전해질을 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 비-수성 전해 용액의 예는 비-양성자성 유기 용매, 예를 들어 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 다이메틸 카보네이트, 다이에틸 카보네이트, 감마 부티로락톤, 1,2-다이메톡시 에탄, 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 다이메틸 설펝사이드, 1,3-다이옥솔란, 폼아미드, 다이메틸폼아미드, 아세트나이트릴, 나이트로메탄, 메틸포메이트, 메틸 아세테이트, 인산 트라이메스터, 트라이메톡시 메탄, 설펝란, 메틸 설펝란 및 1,3-다이메틸-2-이미다졸리디온을 포함한다.

[0174] 유기 고체 전해질의 예는 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스터 중합체, 폴리에스터 설펝사이드, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 이온 용해기를 함유하는 중합체를 포함한다.

[0175] 무기 고체 전해질의 예는 리튬염의 나이트라이드, 할라이드 및 설펝사이드, 예를 들어  $\text{Li}_5\text{NI}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiSiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{LiOH}$  및  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 를 포함한다.

[0176] 상기 리튬염은 선택된 용매 또는 용매들의 혼합물에 적합하게 용해성이다. 적합한 리튬염의 예는  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiBClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$  및  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 를 포함한다.

[0177] 상기 전해질이 비-수성 유기 용액인 경우, 상기 배터리에, 상기 애노드와 캐소드 사이에 삽입된 분리기가 제공된다. 상기 분리기는 전형적으로 높은 이온 투과성 및 높은 기계적 강도를 갖는 절연 물질로 형성된다. 상기 분리기는 전형적으로 0.01 내지 100  $\mu\text{m}$ 의 기공 직경 및 5 내지 300  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는다. 적합한 전극 분리기의 예는 미세다공성 폴리에틸렌 필름을 포함한다.

[0178] 액체 전해질을 상기 애노드와 캐소드 사이에 제공할 수 있다. 도 6의 예에서, 다공성 플라스틱 이격자 또는 분리기(20)가 상기 애노드층(14)과 리튬 함유 캐소드층(16) 사이에 제공되며, 액체 전해질 물질이 상기 다공성 플라스틱 이격자 또는 분리기(20), 상기 복합 애노드층(14) 및 상기 복합 캐소드층(16) 내에 분산된다. 상기 다공성 플라스틱 이격자 또는 분리기(20)를 중합체 전해질 물질로 대체시킬 수도 있으며, 상기와 같은 경우 상기 중합체 전해질 물질은 상기 복합 애노드층(14)과 상기 복합 캐소드층(16) 모두 내에 존재한다. 상기 중합체 전해질 물질은 고체 중합체 전해질 또는 젤-유형 중합체 전해질일 수 있다.

[0179] 상기 배터리 전지가 완전히 충전되면, 리튬은 상기 리튬 함유 산화 금속 캐소드층(16)으로부터 상기 전해질을 통해 상기 애노드층(14)으로 운반되었다.

[0180] 실시예

[0181] 실리카 출발 물질

[0182] 하기 표 1에 개시된 바와 같은 실리카 출발 물질 S1-1, S1-2, S2 및 S3을 환원시켰다.

표 1

참조번호	공급원료 설명	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	실리카 순도(중량%)
S1-1	에이치 바움바하 & 캄파니 리미티드(H. Baumbach & Co Ltd)(영국소재)에 의해 공급된 초미세 석영 울. 섬유의 공칭 직경 = 2-10 $\mu\text{m}$	-	순수한 석영
S1-2	소우글래스 프로덕츠 리미티드(Sewglass Products Ltd)(영국소재)에 의해 공급된 니들메트(등온 S 실리카 유리, 700 gsm, 6 mm 두께). 섬유 직경 > 5 $\mu\text{m}$	-	>94%
S2	아사히 케미칼 글래스(Asahi Chemical Glass)(일본소재)에 의해 공급된 "선러블리(Sunlovely)"(두께 100 nm의 응집된 실리카 박편을 포함하는 입자), D50 = 4 - 6 $\mu\text{m}$	65	>98중량%
S3	글래스 플레이크 리미티드(Glass Flake Ltd.)(영국소재)에 의해 공급된 분쇄된 유리 박편 GF750M-C, 박편 두께 = 3 - 10 $\mu\text{m}$	0.24	64-70%

[0184]

[0185] 물질 S3 중 불순물은 하기와 같다:



- [0186]  $K_2O = 0$  내지 3 중량% ;
- [0187]  $B_2O_3 = 3$  내지 8 중량% ;
- [0188]  $ZnO = 0$  내지 5 중량% ;
- [0189]  $Na_2O = 11$  내지 18 중량% ;
- [0190]  $MgO = 1$  내지 4 중량% ;
- [0191]  $CaO = 3$  내지 7 중량% ;
- [0192]  $Al_2O_3 = 0$  내지 5 중량% ;
- [0193]  $TiO_2 = 0$  내지 3 중량% ;
- [0194] 상기에서, 모든 불순물의 전체량은 30 내지 36 중량%이다.
- [0195] 물질 S3의 입자들은 비결정성 유리 용융물로부터 형성된다. 상기 불순물은 상기 물질의 용융, 유동 및 고화 성질에 영향을 미친다. S3은 688 °C의 연화 온도 및 930 내지 1020 °C의 용융 온도를 갖지만, 이러한 값이 상이한 불순물 및/또는 상이한 불순물 농도에 의해 변경될 수도 있음을 알 것이다. 상기 연화 온도(또한 연화점이라 칭한다)는 지지되지 않은 실리카 물질의 점유가 늘어지기 시작하는 온도이다. 이를 ASTM C338-93(2008)에 의해 정의된 표준 시험 방법을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0196] S1-1은 결정성 실리카 점유의 영킨, 느슨한 덩어리이다.
- [0197] S1-2는 실리카 유리 점유로부터 제조되고 예를 들어 가위로 쉽게 절단될 수 있는 시트로 형성된 편평한 점유 매트이다.
- [0198] 일반적인 환원 공정
- [0199] 표 1의 물질들을 하기의 일반적인 공정에 따라 환원시켰다:
- [0200] 1. 상기 실리카 출발 물질을 마그네슘 분말 및 임의로 분말화된 열 감속재(예를 들어 염, NaCl)와 혼합하였다.  $Mg:SiO_2$ 의 몰비는 바람직하게는 90 중량% 이상의 순도를 갖는 실리카의 경우 1.5:1 내지 2.5:1이거나, 또는 90 중량% 미만의 순도를 갖는 실리카의 경우 1.5:1 내지 5:1이다. 상기 반응 혼합물 중  $SiO_2$ :열 감속재의 몰비는 바람직하게는, 90 중량% 이상의 순도를 갖는 실리카의 경우 1:0 내지 1:1.5이거나, 또는 90 중량% 미만의 순도를 갖는 실리카의 경우 1:0 내지 1:5이다. 상기 반응 혼합물 중 염은 하기에 개시하는 바와 같이 라이너 또는 캡핑층을 형성하는 염을 포함하지 않는다.
- [0201] 2. 상기 반응 혼합물을 노, 예를 들어 석영 용기에 넣었다. 상기 용기에, 상기 반응 혼합물이 상기 용기의 베이스 및/또는 측벽과 직접 접촉하지 않도록 상기 열 감속재의 층으로 안을 덮을 수도 있다. 열 감속재의 캡핑층을 상기 반응 혼합물의 상부 위에 침착시킬 수 있다. 모든 성분들은 바람직하게는 건조하다.
- [0202] 3. 상기 반응 혼합물을 상기 반응 온도로 서서히, 예를 들어 적어도 1 시간에 걸쳐 가열하여 임의의 남아있는 물을 제거하였다. 상기 반응 혼합물을 상기 반응 온도에서 약 30 분 내지 2 시간 동안 유지시키고 이어서 실온으로 냉각되게 하였다.
- [0203] 반응들을, 가열되지 않은 출발 및 종료 대역 사이에 6 개의 인접한 가열 대역이 있는 연신 반응 챔버를 갖는 벨트 노를 사용하여 수행하였다. 상기 출발/및 종료 대역들은 직접 가열되지 않고 여전히 상기 노 구조내에 있으며 따라서 이들을 따라 온도 구배가 있을 것이다. 각 대역의 온도는 각 대역의 중앙에 배치된 열전쌍에 의해 설정된다. 인코넬 메쉬로부터 제조된 이동식 벨트는 소정의 속도로 상기 반응 챔버를 통과한다. 상기 반응 혼합물을 상기 벨트위에 놓인 얇은 석영 트레이(전체 높이 11.5 mm)에 놓는다. 상기 벨트 속도는 각 트레이가 상기 가열된 대역내에서 얼마나 오래 있는가를 결정한다.
- [0204] 상기 노는 상기 노의 양쪽 단부와 중앙에 100 l/분의 전체 유량으로 주입되는 아르곤 기체의 환원(무산소) 분위기 를 갖는다. 배출 및 반응 기체가 또한 3 개의 위치에서 추출된다.

[0205] 상기 반응 혼합물에 표 2에 나타난 바와 같은 열처리 프로파일 HT1 또는 HT2를 수행하였다.

표 2

Zone	Zone length (mm)	Temperature (°C) for HT1	Temperature (°C) for HT2
Start	405	>20	>20
Z1	356	350	350
Z2	355	470	490
Z3	355	700	700
Z4	356	700	703
Z5	356	705	717
Z6	355	500	704
End	1130	>20	>20
Belt speed (mm/min)	-	11.85	17.8
Sample time at the reaction temperature (700°C) (hours)	-	1	1

[0206]

[0207]

[0208] 실시예 1-1 - 석영 울 섬유(의 환원

[0209] 2.5 g의 석영 울 섬유(공급원료 S1-1)를 2 g의 마그네슘 분말(99.8 중량% 순수, 325 메쉬, 알파 에이사(Alfa Aesar)로부터) 및 4.5 g NaCl(GPR 렉타퓨어(Rectapur), >99% 순도)과 혼합하여 2:1:2의 Mg:SiO<sub>2</sub>:염 비를 제공하였다.

[0210] 50 g의 염을 석영 트레이의 베드 및 측면상에 박층으로 분산시켰다. 상기 반응 혼합물을 상기 층의 상부 위에 분산시키고 이어서 50 g의 염층으로 덮었다.

[0211] 이어서 상기 트레이를 상기 벨트 노에 놓고 표 2에 나타난 바와 같이 열처리 #1(HT1)를 가하였다.

[0212] 열처리 후에, 상기 반응된 물질을 냉각시키고, 이어서 가볍게 부수고, 1 리터의 탈이온수로 세정하고, 큰 부흐너(Buchner) 필터를 통해 건조시켰다. 이어서 20 ml의 37% HCl을, 임의의 가시적인 산과의 반응이 멈출때까지 2 시간에 걸쳐 서서히 가하였다. 이어서 100 ml 이하의 추가의 HCl을 가하였다. 최종적으로 상기 생성물을 다

시 탈이온수로 세정하고 밤새 건조시켰다.

[0213] 실시예 1-2 - 니들메트 유리 섬유의 환원

[0214] 7.7 g 조각의 니들메트(공급원료 S1-2)를 가위를 사용하여 상기 반응 트레이의 크기로 절단하고 염 없이 6.2 g의 마그네슘 분말(99.8 중량% 순수, 325 메쉬, 알파 에이사로부터)로 함침시켜 2:1:0의 Mg:SiO<sub>2</sub>:염 비를 제공하였다.

[0215] 40 g의 염을 석영 트레이의 베드 및 측면상에 박층으로 분산시켰다. 상기 실리카 반응 혼합물을 상부 위에 분산시키고 이어서 25 g의 염층으로 덮었다.

[0216] 이어서 상기 트레이를 상기 벨트 노에 놓고 표 2에 나타난 바와 같이 열처리 #2(HT2)를 가하였다.

[0217] 열처리 후에, 상기 반응된 물질을 냉각시키고, 이어서 가볍게 부수고, 1 리터의 탈이온수로 세정하고, 큰 부호너 필터를 통해 건조시켰다. 이어서 20 ml의 37% HCl을, 임의의 가시적인 산과의 반응이 멈출때까지 2 시간에 걸쳐 서서히 가하였다. 이어서 100 ml 이하의 추가의 HCl을 가하였다. 최종적으로 상기 생성물을 다시 탈이온수로 세정하고 밤새 건조시켰다.

[0218] 실시예 2 - 실리카 박편 응집체의 환원

[0219] 14.4 g의 실리카 박편 응집물(공급원료 S2)을 11.5 g의 마그네슘 분말 및 26 g의 NaCl과 혼합하여 2:1:2의 Mg:SiO<sub>2</sub>:염 비를 제공하였다.

[0220] 50 g의 염을 석영 트레이의 베드 및 측면상에 박층으로 분산시켰다. 상기 실리카 반응 혼합물을 상부 위에 분산시키고 이어서 37 g의 염층으로 덮었다.

[0221] 이어서 상기 트레이를 상기 벨트 노에 놓고 상기 표에 정의된 바와 같이, 즉 700 °C의 피크 온도에서 1 시간 동안, 그러나 HT1에 비해 더 빠른 가열 및 냉각 프로파일의 열처리 #2(HT2)를 가하였다.

[0222] 열처리 후에, 상기 반응된 물질을 냉각시키고, 이어서 실시예 1-1에 개시된 바와 같은 반응-후 가공을 수행하였다.

[0223] 실시예 3-1 - 유리 박편의 환원

[0224] 22.2 g의 유리 박편 응집물(공급원료 S3)을 NaCl 없이 17.8 g의 마그네슘 분말과 혼합하여 3.1:1:0의 Mg:실리카:염 비(상기 유리 박편에 대해 64 중량%의 순도가 가정됨)를 제공하였다.

[0225] 38 g의 염을 석영 트레이의 베드 및 측면상에 박층으로 분산시켰다. 상기 실리카 반응 혼합물을 상부 위에 분산시키고 이어서 41 g의 염층으로 덮었다.

[0226] 이어서 상기 트레이를 상기 벨트 노에 놓고 표 2에 나타난 바와 같이 열처리 #2(HT2)를 가하였다.

[0227] 열처리 후에, 상기 반응된 물질을 냉각시키고, 1 리터의 탈이온수로 세정하고, 큰 부호너 필터를 통해 건조시켰다. 이어서 100 ml 이하의 37% HCl을 15 분에 걸쳐 가하였다. 최종적으로 상기 생성물을 다시 탈이온수로 세정하고 밤새 건조시켰다.

[0228] 실시예 3-2 - 유리 박편의 환원

[0229] 유리 박편 실리카를 실시예 3-1에 개시된 바와 같이 환원시켰으나, 보다 많은 염을 상기 라이너 및 캠핑층(각각 50 g 및 62 g)에 대해 사용하였으며 대신에 열처리 HT1을 사용하였다(상기 반응 온도까지 보다 느린 가열속도).

[0230] 실시예 3-3 유리 박편의 환원

[0231] 유리 박편 실리카를 실시예 3-2에 개시된 바와 같이 환원시켰으나, 단 염을 상기 반응 혼합물에 3:1:3의 Mg:실리카:염의 비로 제공하였고, 이는 14.4 g의 유리 박편, 11.5 g의 Mg 및 26 g의 NaCl에 상응하였다(상기 유리 박편에 대해 64 중량%의 순도가 가정됨).

[0232] 실시예 3-4 유리 박편의 환원

[0233] 유리 박편 실리카를 실시예 3-3에 개시된 바와 같이 환원시켰으나, 단 보다 많은 Mg를 상기 혼합물에 가하여 4:1:3의 Mg:실리카:염의 비를 제공하였고, 이는 14.4 g의 유리 박편, 14.4 g의 Mg 및 26 g의 NaCl에 상응하였다(상기 유리 박편에 대해 64 중량%의 순도가 가정됨).



[0234] HF 세척/산소 분석

[0235] 상기 반응되고 HCl 세척된 생성물 물질 중에 남아있는 실리카의 양을 산정하기 위해서, 상기 생성물에 LECO 산소 분석(실시에 1 물질)을 가하거나 또는 상기 생성물을 HF 세척(실시에 2 및 3 물질)으로 처리하였다. 상기 LECO 분석으로부터의 O<sub>2</sub> 중량% 값으로부터, 상기 남아있는 실리카의 양을, 상기 모든 산소가 실리카와 결합하고 다른 오염물질이나 남아있는 불순물이 없는 것으로 가정하여, 산정하였으며, 따라서 상기 계산은 상기 실리카의 양에 대한 상한을 제공한다. 남아있는 실리카의 제거를 위한 HF 세척의 경우, 상기 샘플을 환원 물질 0.5 g당 40% HF 용액 200 ml의 용액으로 처리하고, 10분간 둔 후에 부흐너 필터를 통해 세정하고 건조시켰다. 상기 남아있는 HF 세척된 물질의 질량을 측정하고 세척전 초기 질량과 비교하였다. 생성된 질량 손실 백분율은 상기 샘플 중에 남아있는 실리카의 대략적인 양에 대한 상한을 제공한다. 그러나 소량의 실리콘이 동시에 상실될 것이다. 실리콘 손실로 인한 잠재적인 질량 손실을 평가하기 위해서, 99.999 중량% 순도의 고체 실리콘 미세입자를 포함하는 대조용 샘플을 동일한 HF 세척물로 처리하였으며, 이는 10% 질량 감소를 발생시켰다.

[0236] 표 3은 상기 공급원료, 환원 및 HF 세척된 물질에 대한 BET 데이터를 나열한다.

표 3

실시예	Feedstock BET (m <sup>2</sup> /g)	Heat treatment	Mg:Silica:NaCl ratio in reduction mixture*	BET after reduction and HCl clean (m <sup>2</sup> /g)	BET after HF wash (m <sup>2</sup> /g)	Mass loss from HF wash (%)	Max. silica content from LECO O <sub>2</sub> analysis (wt%)
1-1	-	HT1	2:1:2	164.8	-	-	74%
1-2	-	HT2	2:1:0	-	-	-	-
2	65	HT2	2:1:2	-	37.5	20%	-
3-1	0.24	HT2	3.1:1:0	29.2	42	17%	-
3-2	0.24	HT1	3.1:1:0	119.2	-	80%	74%
3-3	0.24	HT1	3:1:3	264.8	-	78%	47%
3-4	0.24	HT1	4:1:3	-	-	91%	-

[0237]

[0238]

[0239] \*상기 물비의 계산에서 상기 출발 물질의 실리카 순도를 저 순도 물질 S3의 경우 고려하였으나, 물질 S1-1, S1-2 및 S2의 경우에는 고려하지 않았으며, 이 경우 100% 순수한 것으로 가정하였다(각각은 94 중량% 초과 순도를 갖는다).

- [0240] 표 3을 참조하여, 상기 실리콘 생성물의 BET 값을 조절하는데 사용될 수 있는 인자들이 상기 열처리 조건의 선택(3-1 및 3-2의 비교에 의해 나타난 바와 같이) 및 염의 존재, 부재 또는 농도(비교 3-2 및 3-3에 의해 나타난 바와 같이)를 포함함을 알 것이다. 실시예 3-2 내지 3-4와 실시예 3-1과의 비교에서, 열 감속재량의 감소 및 마그네슘 분말량의 증가가, 최종 생성물 중 실리카에서 실리콘으로의 적은 전환 및 보다 높은 BET 값을 도출함을 알 수 있다.
- [0241] 도 7a는 출발 물질의 섬유를 나타내는 석영 울 출발 물질 S1-1의 SEM 상이다.
- [0242] 도 7b는 환원 및 HCl 세척에 따른 석영 울 출발 물질 S1-1의 4 마이크론 직경을 갖는 개별적인 섬유의 SEM 상이다. 상기 생성물의 형성에 사용된 반응 조건들은 상기 섬유의 부피 전체를 통해 상기 출발 물질의 환원을 생성시켰으며, 이는 관찰 가능한 실리카 코어를 남기지 않았다.
- [0243] 도 7c는 환원 및 HCl 세척에 따른 석영 울 출발 물질 S1-1의 개별적인 섬유의 SEM 상이다. 상기 섬유는 반응하지 않은 실리카의 비-다공성 코어 및 상기 출발 물질의 표면에서 실리카의 환원에 의해 형성된 다공성 표면을 갖는다. 도 7c의 섬유의 직경은 11 마이크론이며, 상기 생성물의 형성에 사용된 반응 조건은 약 3 내지 4 마이크론의 깊이로 상기 출발 물질의 환원을 생성시켰다. 상기 실리카의 반응하지 않은 코어는 도 7d에 도시된 바와 같이, HF 처리시 제거되어 실리콘 튜브를 남긴다.
- [0244] 도 8은 환원에 따른 상기 니들 매트 출발 물질 S1-2의 13 마이크론 직경을 갖는 개별적인 섬유의 SEM 상이다. 상기 섬유는 완전히 환원되며; 반응하지 않은 코어는 존재하지 않고, 이는 상기 생성물의 형성에 사용된 반응 조건들이 상기 출발 물질을 약 6 내지 7 마이크론 이상의 깊이로 환원시키기에 충분함을 나타낸다.
- [0245] 도 9a 및 9b는 각각 실시예 3-1로부터 환원 전후의 유리 박편 출발 물질 S3의 SEM 상들이다(도 9b는 HCl 처리에 따른 환원된 박편을 나타낸다). 상기 박편의 모양이 환원후에 유지됨을 알 수 있다.
- [0246] 도 9c는 환원 및 HCl 처리에 따른 실시예 3-1로부터의 유리 박편 출발 물질 S3의 개별적인 박편의 SEM 상이며, 이는 상기 박편 표면의 다공성 구조를 나타낸다.
- [0247] 도 9d는 환원 및 HCl 및 HF 처리에 따른 실시예 3-1로부터의, 대략 5 마이크론의 두께를 갖는 유리 박편 출발 물질 S3의 개별적인 박편의 SEM 상이다. 원래의 실리카 박편 형태가 잔류 산화물 상의 환원, HCl 처리 및 HF 제거를 통해 보존되었다.
- [0248] 도 9e는 환원 및 HCl 및 HF 처리에 따른 실시예 3-2로부터의, 약 15 마이크론 두께의 유리 박편 출발 물질 S3의 개별적인 박편의 테두리의 SEM 상이다. 중공 영역이 명백하며, 이는 상기 박편 코어의 실리카가 상기 사용된 반응 조건에서 반응하지 않은 채로 남았으며 HF 처리 동안 제거되었음을 가리킨다.
- [0249] 환원, HCl 처리 및 HF 처리후 실시예 3-1로부터 실리콘 박편 입자의 EDX 측정치를, 상기 SEM에 부착되고 20 KV의 가속 전압 및 8 mm의 작동 거리로 작동하는 옥스포드 인스트루먼트(Oxford Instruments)로부터의 X-max 80 장치 상에 수집하였다. 탄소(상기 올려놓은 샘플로부터), 불소(상기 HF 처리로부터) 및 산소(상기 샘플 챔버내 분위기에 의해 강하게 영향을 받는다)에 대한 스펙트럼 신호들을 제거한 후에, 상기 검출된 원소들의 질량 백분율은 하기와 같았다:
- [0250] 실리콘 - 88.5 중량%
- [0251] 마그네슘 - 9 중량%
- [0252] 알루미늄 - 2.5 중량%
- [0253] 실시예 4 - 전기방사된 실리카의 환원으로부터의 실리콘
- [0254] 직경 100 내지 200 nm의 실리카 나노섬유를, 문헌["Preparation of ultrafine silica fibers using electrospun PVA/silatrane composite fibers as precursor. " M.Krissanasraanee et al. J.Am.Ceram.Soc. 91,2830-5 (2008)]에 개시된 바와 같이 전기방사에 의해 제조하였다. 이어서 상기 생성된 실리카 메쉬를 로터 분쇄하여 1 내지 20 마이크론 범위의 d50 섬유 길이를 갖는 나노섬유 분말을 생성시켰다. 이어서 상기 실리카 분말을 1:2(SiO<sub>2</sub>:Mg) 몰비로 마그네슘 분말과 블렌딩하였다. 이어서 상기 실리카/마그네슘 블렌드를, 예를 들어 중량 기준으로 1:1의 NaCl 대 실리카/마그네슘 블렌드의 비(이는 2:1:1의 Mg:SiO<sub>2</sub>:NaCl 몰비와 같다)로 분쇄된 염화 나트륨 분말과 혼합하였다. 벨트 노를 사용하여, 상기 블렌드를 건조시키고 이어서 필요한 환원 수준

및 배치 크기에 따라, 500 내지 800 °C 범위의 온도에서 아르곤으로 열처리하였다. 상기 반응물 배치의 온도는 다수의 인자들에 따라 변할 것이며 바람직하게는 이를 공정 조절을 위해 모니터링한다. 상기 환원된 분말을 50 내지 80 °C에서 1 내지 5 시간 동안 20% 내지 40% HCl 중에 용해시키고, 이어서 필요한 실리콘 순도에 따라 1 내지 5 시간 동안 물로 세정한다.

[0255] 실시예 5 - 생물기원 실리카의 환원으로부터의 실리콘

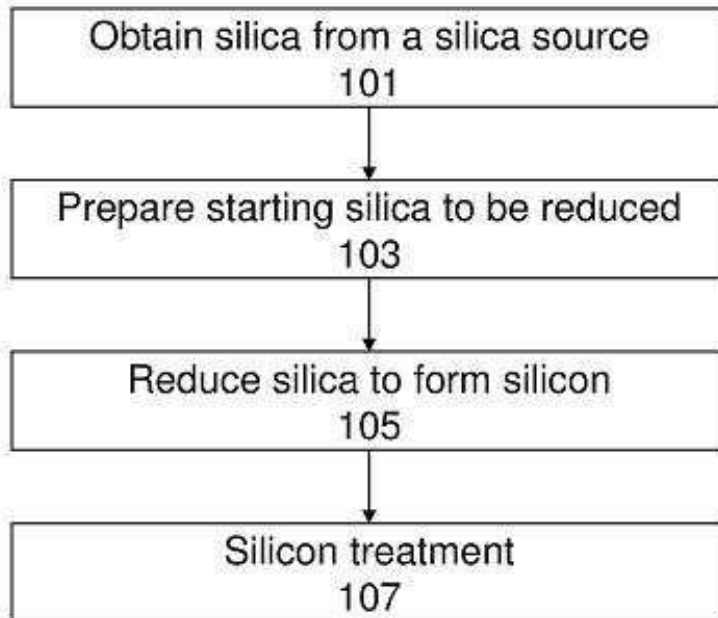
[0256] 유플렉텔라 아스퍼질룸과 같은 해양 해면의 샘플을 20 내지 50 마이크론의 d50 입자 크기로 로터 분쇄하였다. 상기 분말에 HCl, 수 세정, 건조 및 하소 처리(예를 들어 공기 중 500 °C에서 2 시간 동안)를 가하여 잔류 유기상을 제거하였다. 이어서 상기 생물기원 실리카 공급원료 분말을 메쉬-형으로 상호연결된 실리콘 섬유의 분말로 전환시키기 위해 상기 실시태양에서와 같이 가공하였다.

[0257] 발명자들은 본 발명에 개시된 방법들이 실리콘 분말의 생성을 위한 기존의 방법들에 비해 훨씬 더 비용 효과적이고 큰 생산량으로 규모 확대할 수 있는 공정으로 높은 종횡비(예를 들어 3:1 이상) 및 작은 부 치수(예를 들어 10 마이크론 미만 또는 심지어 1 마이크로미터 미만의 최소 치수)를 갖는 구조 요소들을 포함하는 미립자 실리콘 물질을 생성시킬 수 있음을 발견하였다. 더욱 또한, 이들은 상기 공정을 조절하여 상기 실리카 공급원의 부분적인 환원 및 남아있는 실리카 코어의 제거를 통해 튜브 또는 중공 박편과 같은 중공 구조를 생성시킬 수 있음을 발견하였다. 더욱 추가로, 이들은 상기 실리콘 생성물을 본 발명에 개시된 방법을 사용하여, 상기 측정된 BET 값, 예를 들어 50 m<sup>2</sup>/g 미만의 BET 값을 특징으로 하는 보통 내지 낮은 비표면적으로 생성시킬 수 있음을 발견하였다. 상기와 같은 실리콘 물질을 다양한 상이한 용도들에 사용할 수 있지만, 상기 물질은 전기화학 전지에서 전극의 활성 성분으로서, 특히 충전식 금속 이온 전지의 애노드, 예를 들어 리튬-이온 전지 애노드의 활성 성분으로서 사용하기에 특히 적합하다. 상기 낮은 BET 값은 상기와 같은 전지 중 SEI 층의 형성에 의해 야기되는 첫 번째 주기 정전용량 손실을 최소로 유지시키고 상기 구조적 실리콘 요소의 치수 및 모양은 충전 및 방전 동안 개선된 순환 성능을 제공하며 상기 전극의 성분들간에 전자 연결성을 유지시키는데 일조한다. 중공 코어를 갖는 입자는 또한, 실리콘 물질이 충전 중에 확대될 수 있는 내부 공극 공간을 제공하여 전극 복합체 두께의 전체적인 확대를 감소시킴으로써 상기와 같은 전지에서 성능을 추가로 개선시킬 수 있다. 상기 입자를, 사용중 상기 전지 전해질의 유기 용매와 접촉하지 않게 상기 중공 코어를 둘러싸도록 적합하게 추가로 처리하는 경우, 상기 첫 번째 주기 손실이 더욱 감소될 수 있다.

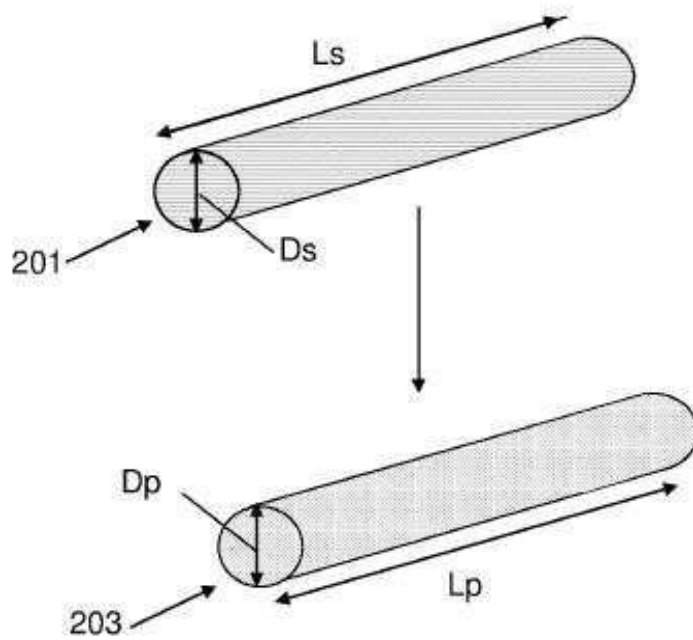
[0258] 본 발명을 특정한 예시적인 실시태양들에 의해 개시하였지만, 본 발명에 개시된 특징들의 다양한 변화, 변경 및/또는 조합들은 하기 청구의 범위에 나열된 바와 같은 본 발명의 범위로부터 이탈됨 없이 당해 분야의 숙련가들에게 자명함을 알 것이다.

도면

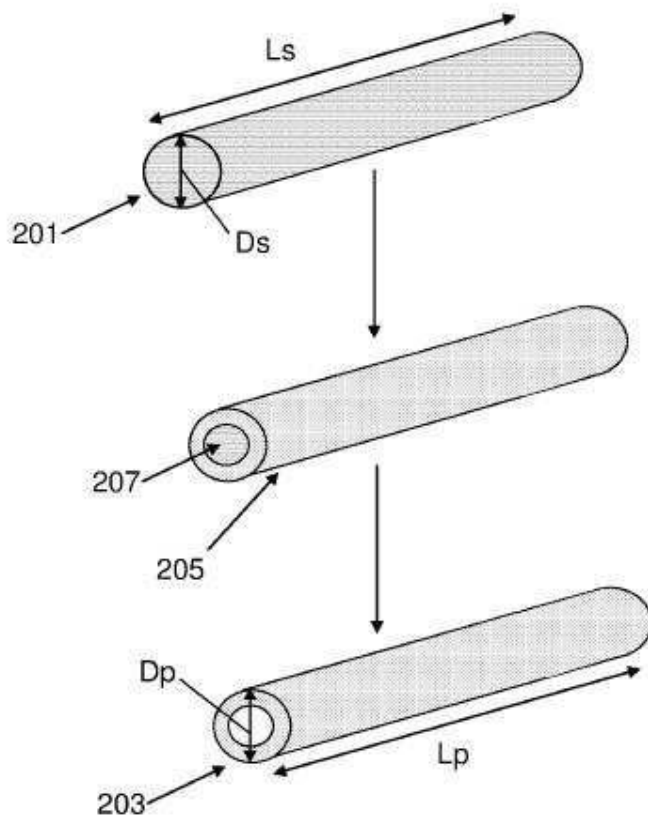
도면1



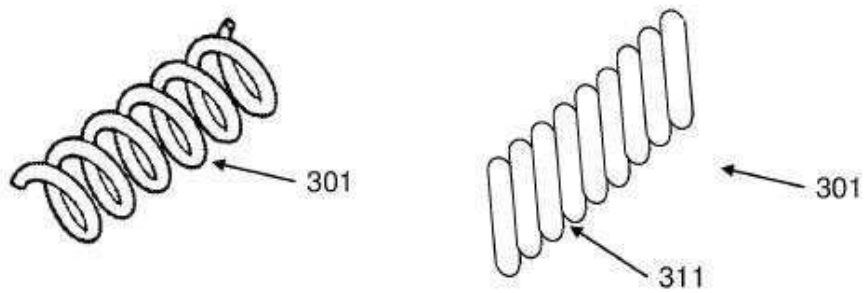
도면2a



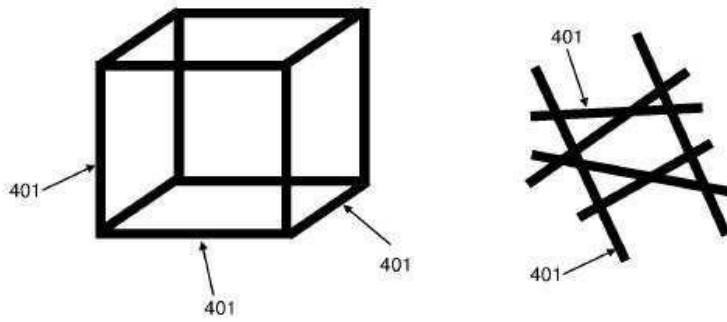
도면2b



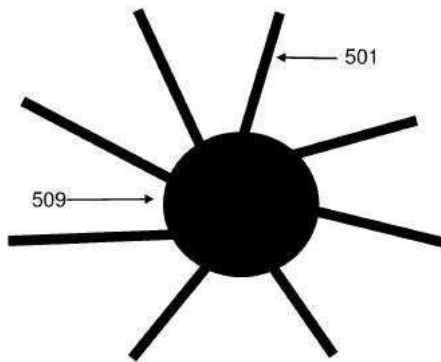
도면3



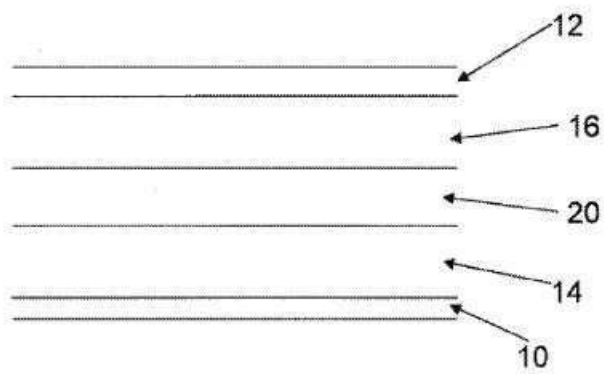
도면4



도면5

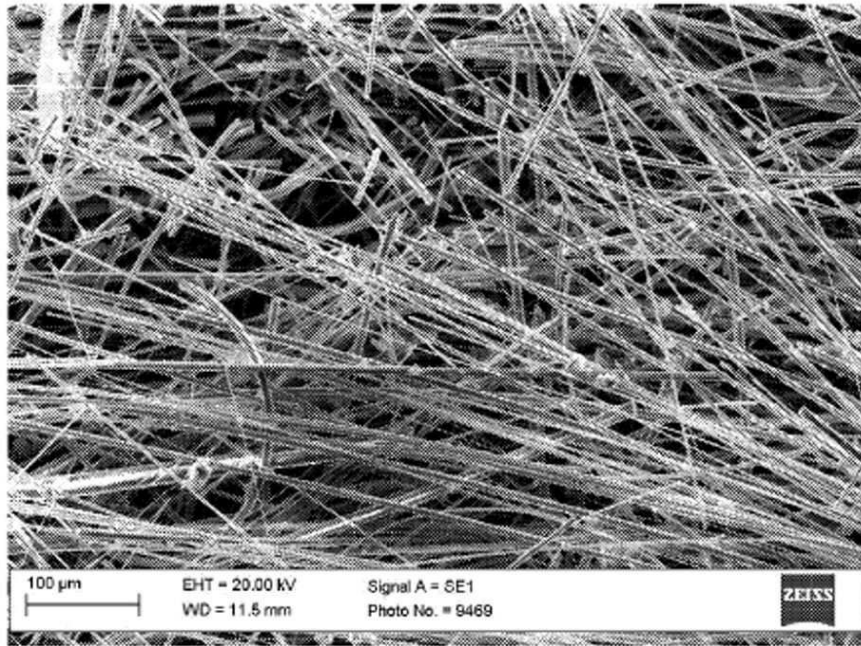


도면6

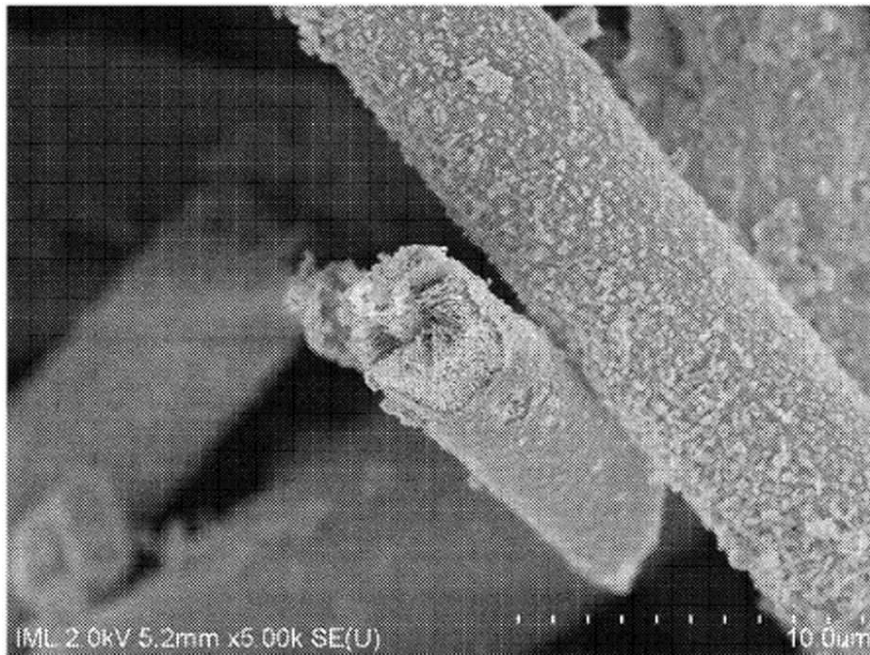




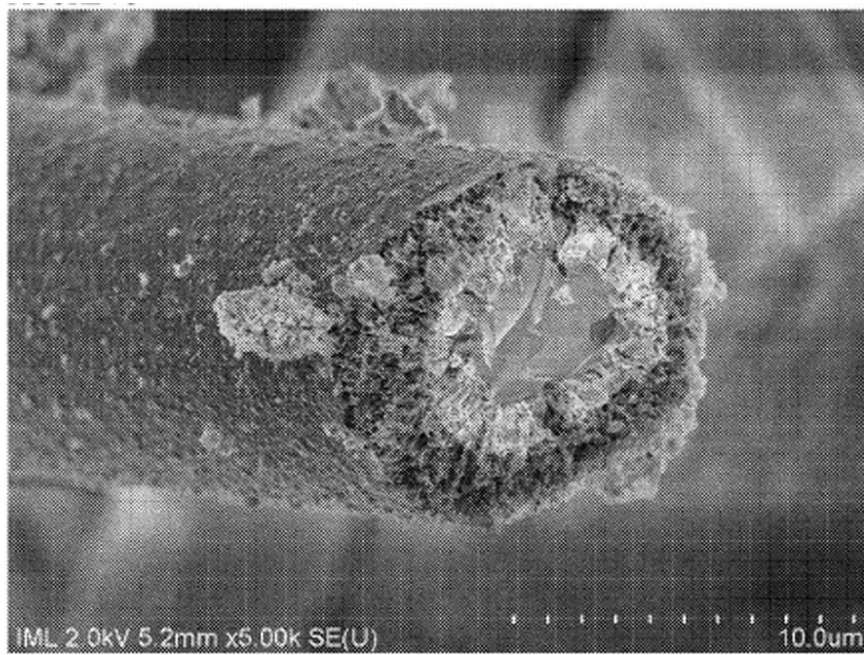
도면7a



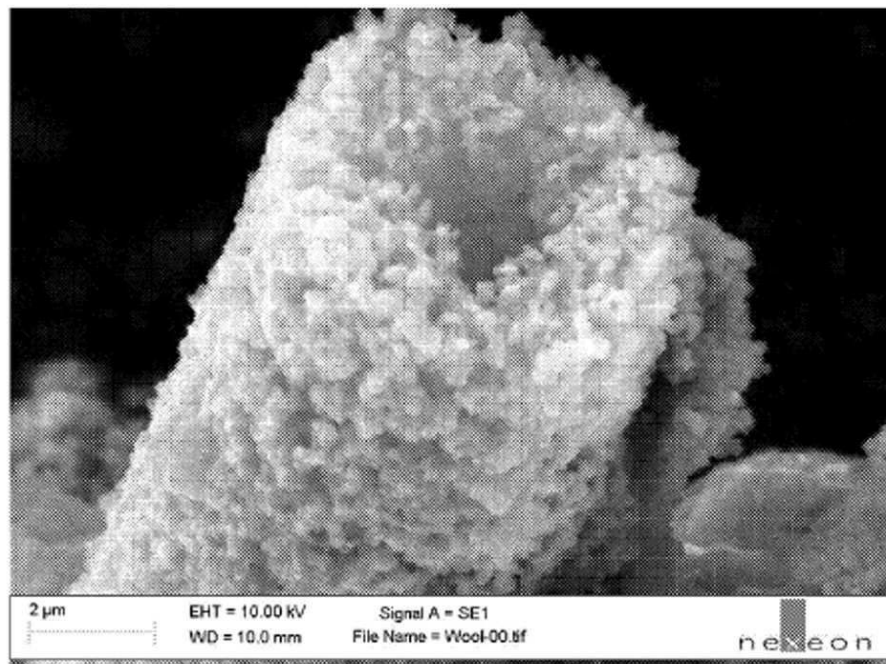
도면7b



도면7c

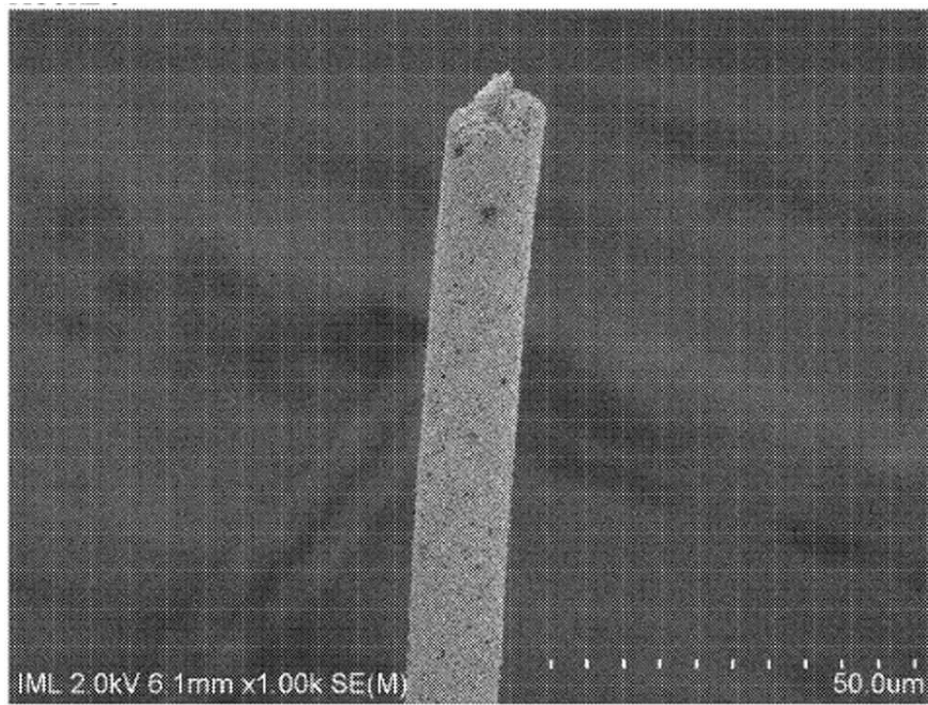


도면7d

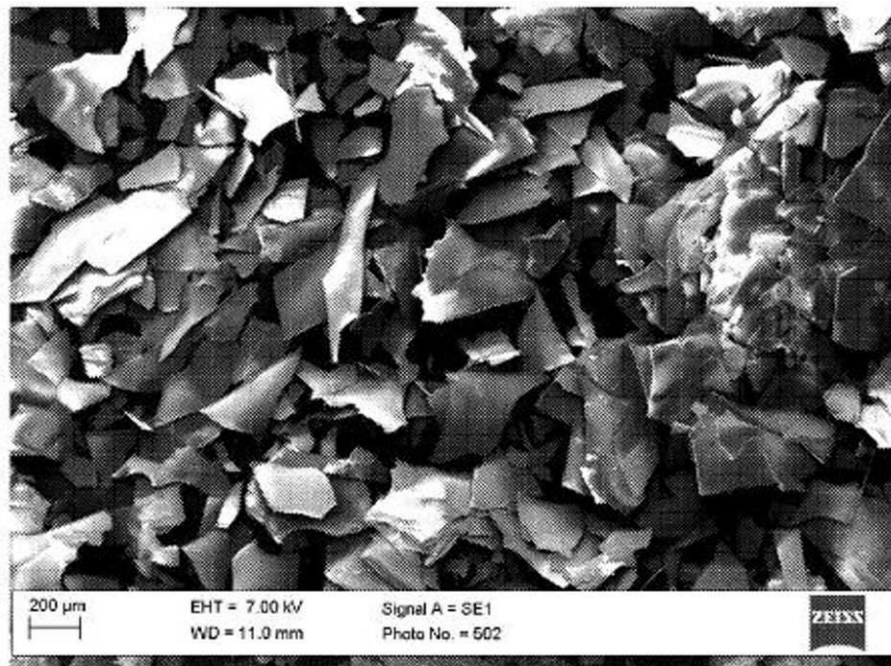




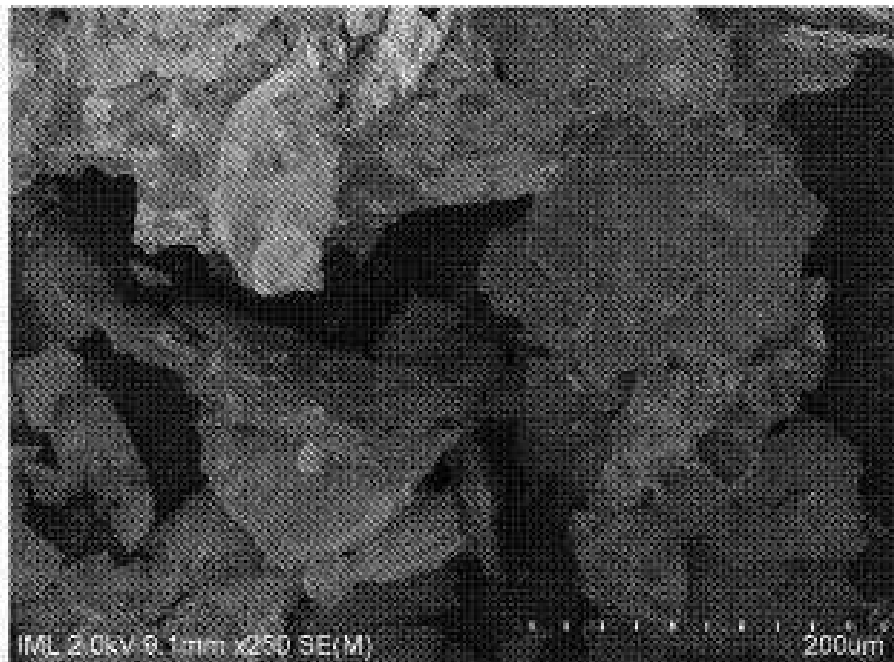
도면8



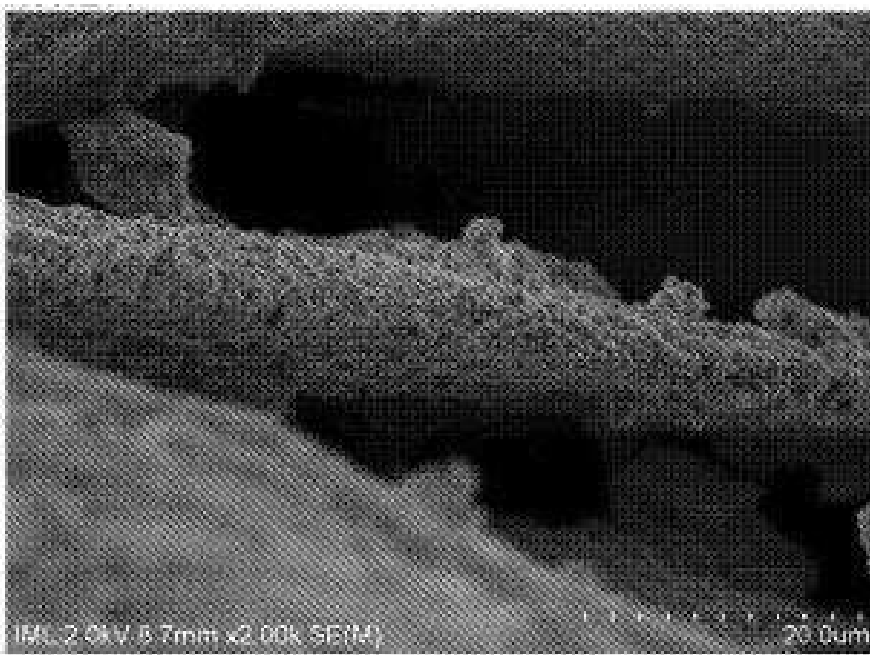
도면9a



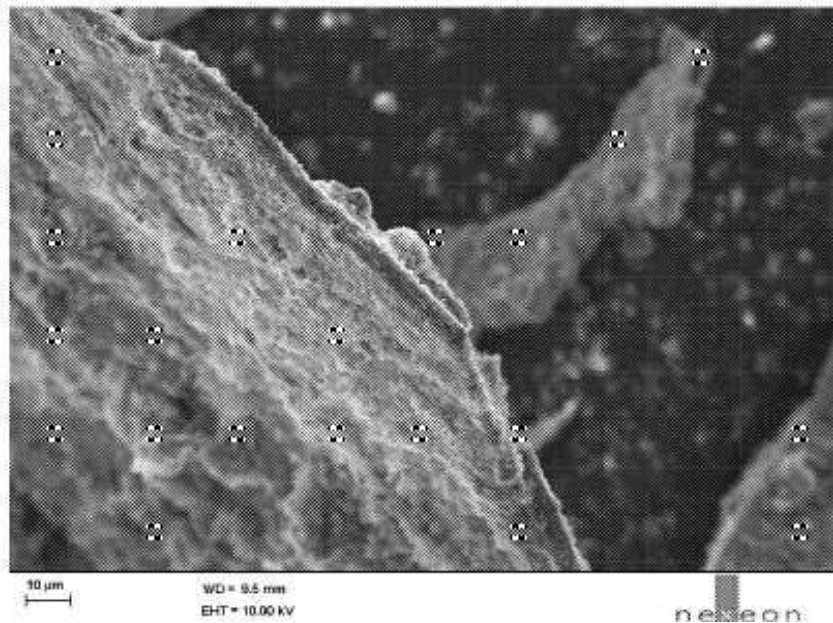
도면9b



도면9c



도면9d



도면9e

