



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0080690
(43) 공개일자 2022년06월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01B 33/02 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
C01B 33/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-0144304
(22) 출원일자 2021년10월27일
심사청구일자 2021년10월27일
- (30) 우선권주장
202011417888.0 2020년12월07일 중국(CN)
202110641316.9 2021년06월09일 중국(CN)

- (71) 출원인
광둥 카이진 뉴 에너지 테크놀로지 컴퍼니 리미티드
중국 광둥 둥관 송산후 파크 커지 제 10 번 로드
넘버 4 빌딩 29 유니트 2 룸 302
- (72) 발명자
정 안화
중국 광둥 둥관 송산후 파크 커지 제 10 번 로드
넘버 4 빌딩 29 유니트 2 룸 302
- 위 더신
중국 광둥 둥관 송산후 파크 커지 제 10 번 로드
넘버 4 빌딩 29 유니트 2 룸 302
- 양 응준
중국 광둥 둥관 송산후 파크 커지 제 10 번 로드
넘버 4 빌딩 29 유니트 2 룸 302
- (74) 대리인
박소현

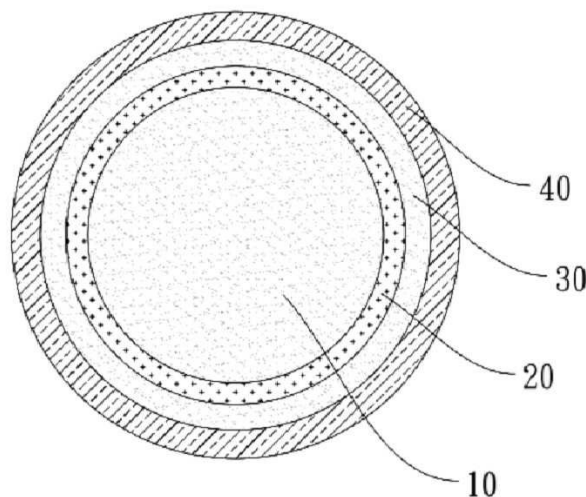
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료 및 그 제조 방법 및 응용

(57) 요약

본 발명은 전지 음극재 분야에 관한 것이고, 특히 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료에 관한 것이며, 상기 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료는 다수의 다원소 나노 실리콘 및 충전 개질층으로 이루어지고; 상기 다원소 나노 실리콘은 내측에서 외측으로 순차적으로 제1 나노 실리콘층, 나노 실리콘 산화물층, 제2 나노 실리콘층 및 탄소 코팅층을 포함하며; 상기 충전 개질층은 탄소 충전 개질층이다. 본 발명은 공정이 간단하고 실시가 용이하며 제품 성능이 안정적이고 우수한 응용 가능성을 구비하는 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료 및 그 제조 방법 및 응용을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/483 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료에 있어서,

상기 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료는 다수의 다원소 나노 실리콘 및 충전 개질층으로 이루어지고; 상기 다원소 나노 실리콘은 내측에서 외측으로 순차적으로 제1 나노 실리콘층, 나노 실리콘 산화물층, 제2 나노 실리콘층 및 탄소 코팅층을 포함하며; 상기 충전 개질층은 탄소 충전 개질층인 것을 특징으로 하는 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다원소 나노 실리콘의 입도 D50은 30~150 nm이고, 상기 다원소 나노 실리콘의 개수는 적어도 하나이며, 상기 다원소 나노 실리콘의 산소 함량은 0~20 %인 것을 특징으로 하는 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 나노 실리콘층의 두께는 2~30 nm인 것을 특징으로 하는 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소 코팅층의 두께는 3~100 nm인 것을 특징으로 하는 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소 충전 개질층은 적어도 한 층이고, 단일층 두께는 0.2~1.0 μm 인 것을 특징으로 하는 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료.

청구항 6

초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료의 제조 방법에 있어서,

S0: 나노 실리콘, 금속 분말 및 바인더를 유기용매에서 혼합하여 균일하게 분산시키고 분무하여 전구체 A를 얻는 단계;

S1: 전구체 A에 대해 고온 처리를 진행하여 전구체 B를 얻는 단계;

S2: 전구체 B에 대해 산세척, 여과 및 건조 처리를 진행하여 전구체 C를 얻는 단계;

S3: 전구체 C에 대해 충전 탄소 코팅을 진행하여 상기 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료를 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 단계 S1에서, 상기 고온 처리의 방법은 보호 가스 하에 1~10 °C/min의 속도로 600~1050 °C까지 승온하고 2~10 h 동안 온도를 유지하는 것을 특징으로 하는 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 단계 S2에서, 상기 산세척에 사용된 용액은 염산, 질산, 불화수소산 및 이들의 희석액 중 하나 또는 다수이고, 상기 여과는 흡입여과, 원심분리 또는 가압여과 중 하나인 것을 특징으로 하는 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 단계 S3에서, 상기 충전 탄소 코팅은 액상, 고상 또는 기상 중 하나 또는 다수이고; 상기 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료의 초기 가역 용량은 1400 mAh/g보다 작지 않으며, 효율 $\geq$ 85 %인 것을 특징으로 하는 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료의 제조 방법.

청구항 10

리튬이온 전지 음극재에 응용되는 것을 특징으로 하는 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료의 응용.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전지 음극재 분야에 관한 것이고, 특히 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료 및 그 제조 방법 및 응용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 상용 음극재는 천연 흑연, 인조 흑연 및 중간상 흑연 등 흑연계 재료가 주를 이루고 있으나 이론 용량이 낮아(372 mAh/g) 시장의 수요를 만족시키지 못하고 있다. 최근 몇 년 동안 사람들은 새로운 고 비용량 음극재인 리튬 저장 금속과 그 산화물(예: Sn, Si) 및 리튬 전이 금속 인화물에 주목하고 있다. 많은 새로운 고 비용량 음극재 중에서, Si는 이론 비용량이 높아(4200 mAh/g) 흑연계 재료를 대체할 수 있는 잠재적인 재료 중 하나이지만 실리콘 기반 재료는 충방전 과정에서 큰 부피 효과를 가지므로 균열 및 분말화가 일어나기 쉽고 이로 인해 집전체와의 접촉이 효력을 잃고 사이클 성능의 급격한 저하를 초래한다. 이 밖에 실리콘 기반 재료의 고유 전도도가 낮고 속도 특성이 좋지 않다. 따라서 부피 팽창 효과를 감소하고 사이클 성능 및 속도 특성을 개선하는 것은 실리콘 기반 재료를 리튬이온 전지에 적용함에 있어 매우 중요하다.

[0003] 현재 실리콘 재료의 부피 효과를 향상시키기 위한 가장 보편적인 방법 중 하나는 실리콘의 나노화이며, 나노 실리콘을 제조하는 방법에는 주로 실란 열분해 및 물리적 볼 밀링 등 두가지가 있다. 화학적 합성의 가속한 조건으로 인해 나노 실리콘의 대규모 제조가 어렵다. 물리적 볼 밀링으로 나노 실리콘을 제조하는 과정에서 나노 실

리튬 표면에 한 층의 두꺼운 산화물층이 생기는 것은 불가피하며, 나노 실리콘의 산화물층은 초기 충방전 과정에서 리튬을 소모하여 재료의 초기 쿨롱 효율이 낮아진다. 따라서 나노 실리콘의 산소 함량을 감소하고 초기 쿨롱 효율을 향상시키는 것은 실리콘 기반 재료를 리튬이온 전지에 적용함에 있어 매우 중요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 공정이 간단하고 실시가 용이하며 제품 성능이 안정적이고 우수한 응용 가능성을 구비하는 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료 및 그 제조 방법 및 응용을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0005] 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료에 있어서, 상기 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료는 다수의 다원소 나노 실리콘 및 충전 개질층으로 이루어지고; 상기 다원소 나노 실리콘은 내측에서 외측으로 순차적으로 제1 나노 실리콘층, 나노 실리콘 산화물층, 제2 나노 실리콘층 및 탄소 코팅층을 포함하며; 상기 충전 개질층은 탄소 충전 개질층이다.

[0006] 상기 과제 해결 수단에 대한 개선으로서, 상기 다원소 나노 실리콘의 입도 D50은 30~150 nm이고, 상기 다원소 나노 실리콘의 개수는 적어도 하나이며, 상기 다원소 나노 실리콘의 산소 함량은 0~20 %이다.

[0007] 상기 과제 해결 수단에 대한 개선으로서, 상기 제2 나노 실리콘층의 두께는 2~30 nm이다.

[0008] 상기 과제 해결 수단에 대한 개선으로서, 상기 탄소 코팅층의 두께는 3~100 nm이다.

[0009] 상기 과제 해결 수단에 대한 개선으로서, 상기 탄소 충전 개질층은 적어도 한 층이고, 단일층 두께는 0.2~1.0 μm 이다.

[0010] 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료의 제조 방법은,

[0011] S0: 나노 실리콘, 금속 분말 및 바인더를 유기용매에서 혼합하여 균일하게 분산시키고 분무하여 전구체 A를 얻는 단계;

[0012] S1: 전구체 A에 대해 고온 처리를 진행하여 전구체 B를 얻는 단계;

[0013] S2: 전구체 B에 대해 산세척, 여과 및 건조 처리를 진행하여 전구체 C를 얻는 단계;

[0014] S3: 전구체 C에 대해 충전 탄소 코팅을 진행하여 상기 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료를 얻는 단계를 포함한다.

[0015] 상기 과제 해결 수단에 대한 개선으로서, 상기 단계 S1에서, 상기 고온 처리의 방법은 보호 가스 하에 1~10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 600~1050 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하고 2~10 h 동안 온도를 유지한다.

[0016] 상기 과제 해결 수단에 대한 개선으로서, 상기 단계 S2에서, 상기 산세척에 사용된 용액은 염산, 질산, 불화수소산 및 이들의 희석액 중 하나 또는 다수이고, 상기 여과는 흡입여과, 원심분리 또는 가압여과 중 하나이다.

[0017] 상기 과제 해결 수단에 대한 개선으로서, 상기 단계 S3에서, 상기 충전 탄소 코팅은 액상, 고상 또는 기상 중 하나 또는 다수이고; 상기 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료의 초기 가역 용량은 1400 mAh/g보다 작지 않으며, 효율 $\geq 85\%$ 이다.

[0018] 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료의 응용에 있어서, 상기 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료는 리튬이온 전지 음극재에 응용된다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 유익한 효과는 아래와 같다.

[0020] 본 발명의 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료 중간의 나노 실리콘 산화물층이 충방전 과정의 부피 효과를 효과적으로 완화하고 사이클 과정의 재료 분말화를 효과적으로 방지할 수 있으며, 바깥으로부터 두 번째 층의 나노 실리콘층은 비가역적인 리튬 소모를 감소하여 그 초기 효율을 향상시킬 수 있고, 최외층의 탄소

코팅층은 실리콘 기반 재료의 전도성을 효과적으로 향상시키고, 나노 실리콘과 전해액의 직접적인 접촉을 방지하여 부반응을 감소시키는 동시에 충방전 과정의 부피 효과를 효과적으로 완화할 수 있다. 충전 개질층은 나노 실리콘과 전해액의 직접적인 접촉을 방지하여 부반응을 감소시키는 동시에 실리콘 기반 재료의 전도성을 보다 효과적으로 향상시키고 충방전 과정의 부피 효과를 더 잘 완화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료의 다원소 나노 실리콘의 구조 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료의 구조 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료의 실시예 2 재료의 전자현미경 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료의 실시예 2 재료의 초기 충방전 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 아래 본 발명의 실시예를 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 과제 해결 수단을 명확하게 완전하게 설명한다.
- [0023] 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료에 있어서, 상기 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료는 다수의 다원소 나노 실리콘 및 충전 개질층으로 이루어지고; 상기 다원소 나노 실리콘은 내측에서 외측으로 순차적으로 제1 나노 실리콘층(10), 나노 실리콘 산화물층(20), 제2 나노 실리콘층(30) 및 탄소 코팅층(40)을 포함하며; 상기 충전 개질층은 탄소 충전 개질층이다.
- [0024] 상기 다원소 나노 실리콘의 입도 D50은 30~150 nm이고, 보다 바람직하게 30~110 nm이며, 특히 바람직하게 50~100 nm이고; 상기 다원소 나노 실리콘의 개수는 적어도 하나이다.
- [0025] 상기 다원소 나노 실리콘의 산소 함량은 0~20 %이고, 보다 바람직하게 0~15 %이며, 특히 바람직하게 0~10 %이다.
- [0026] 상기 제2 나노 실리콘층30의 두께는 2~30 nm이고, 보다 바람직하게 3~20 nm이며, 특히 바람직하게 3~10 nm이다.
- [0027] 상기 탄소 코팅층40의 두께는 3~100 nm이고, 보다 바람직하게 3~60 nm이며, 특히 바람직하게 3~30 nm이다.
- [0028] 상기 탄소 충전 개질층은 적어도 한 층이고, 단일층 두께는 0.2~1.0 μm이다.
- [0029] 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료의 제조 방법은,
- [0030] S0: 나노 실리콘, 금속 분말 및 바인더를 유기용매에서 혼합하여 균일하게 분산시키고 분무하여 전구체 A를 얻는 단계;
- [0031] S1: 전구체 A에 대해 고온 처리를 진행하여 전구체 B를 얻는 단계;
- [0032] S2: 전구체 B에 대해 산세척, 여과 및 건조 처리를 진행하여 전구체 C를 얻는 단계;
- [0033] S3: 전구체 C에 대해 충전 탄소 코팅을 진행하여 상기 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료를 얻는 단계를 포함한다.
- [0034] 상기 나노 실리콘은 나노 실리콘옥사이드이고, 그 산소 함량은 0~20 %이고, 보다 바람직하게 0~15 %이며, 특히 바람직하게 0~10 %이다.
- [0035] 단계 S0에서 상기 금속 분말은 Mg, Al 중 하나 또는 둘이다.
- [0036] 단계 S0에서 상기 바인더는 자당, 포도당, 구연산, 페놀수지, 에폭시수지, 아스팔트, 폴리비닐알코올, 폴리피롤, 폴리피롤리돈, PVDF 중 하나 또는 다수이다.
- [0037] 단계 S0에서 상기 유기용매는 오일계 용매, 알코올계 용매, 케톤계 용매, 알칸계 용매, N-메틸피롤리돈, 테트라하이드로퓨란, 톨루엔 중 하나 또는 다수의 혼합물이고; 상기 오일계 용매는 석유, 광유, 식물성 오일 중 하나 또는 다수의 혼합물이며; 상기 알코올계 용매는 에탄올, 메탄올, 에틸렌 글리콜, 이소프로판올, n-옥탄올, 프로페놀, 옥탄올 중 하나 또는 다수의 혼합물이고; 상기 케톤계 용매는 아세톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤,

메틸에틸케톤, 메틸이소프로필케톤, 시클로헥산은 메틸헥산은 중 하나 또는 다수의 혼합물이며; 상기 알칸계 용매는 시클로헥산, n-헥산, 이소헥탄, 3,3-디메틸펜탄, 3-메틸헥산 중 하나 또는 다수이다.

- [0038] 상기 단계 S1에서, 상기 고온 처리의 방법은 보호 가스 하에 1~10 °C/min의 속도로 600~1050 °C까지 승온하고 2~10 h 동안 온도를 유지하는 것이고; 보호 가스는 질소 가스, 아르곤 가스, 헬륨 가스, 수소 가스 및 아르곤-수소 혼합 가스 중 하나 또는 다수이다.
- [0039] 상기 단계 S2에서, 상기 산세척에 사용된 용액은 염산, 질산, 불화수소산 및 이들의 희석액 중 하나 또는 다수이고, 상기 여과는 흡입여과, 원심분리 또는 가압여과 중 하나이다.
- [0040] 상기 단계 S3에서, 상기 충전 탄소 코팅은 액상, 고상 또는 기상 중 하나 또는 다수이고; 상기 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료의 초기 가역 용량은 1400 mAh/g보다 작지 않으며, 효율 ≥ 85 %이다.
- [0041] 단계 S3에서 상기 충전 탄소 코팅은 고온 분해 탄소 충전 코팅 또는 기상 탄소 충전 코팅 또는 액상 탄소 충전 코팅 중 어느 하나이고, 단일층 두께는 0.2~1.0 μm이다.
- [0042] 상기 액상 탄소 충전 코팅의 단계는, 유기탄소원, 피코팅물 및 용매를 고속으로 혼합하여 균일하게 분산시켜 슬러리를 형성하고, 슬러리를 분무 건조시킨 후 열처리 하는 단계를 포함한다.
- [0043] 상기 기상 탄소 충전 코팅의 단계는, 피코팅물을 반응기에 넣고 보호 가스를 주입하며 1~5 °C/min의 속도로 400~1000 °C까지 승온한 후, 0.5~20.0 L/min의 주입 속도로 유기탄소원 가스를 주입하고, 0.5~20 h 동안 온도를 유지한 후 실온으로 자연 냉각시켜 기상 코팅 생성물을 얻는 단계를 포함한다.
- [0044] 바람직하게, 상기 유기탄소원은 메탄, 에탄, 프로판, 이소프로판, 부탄, 이소부탄, 에틸렌, 프로필렌, 아세틸렌, 부텐, 염화비닐, 불화비닐, 디플루오로에틸렌, 클로로에탄, 플루오로에탄, 디플루오로에탄, 클로로메탄, 플루오로메탄, 디플루오로메탄, 트리플루오로메탄, 메틸아민, 포름알데히드, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 스티렌, 페놀 중 하나 또는 다수이다.
- [0045] 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료의 응용에 있어서, 상기 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료는 리튬이온 전지 음극재에 응용된다.
- [0046] 바람직하게, 상기 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료 입경 D50은 2~30 μm이고, 보다 바람직하게 2~20 μm이며, 특히 바람직하게 2~10 μm이다.
- [0047] 바람직하게, 상기 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료 비표면적은 1~15 m²/g이고, 보다 바람직하게 1~10 m²/g이며, 특히 바람직하게 1~5 m²/g이다.
- [0048] 바람직하게, 상기 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료 중 산소 함량은 0~10 %이고, 보다 바람직하게 0~8 %이며, 특히 바람직하게 0~5 %이다.
- [0049] 바람직하게, 상기 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료 중 탄소 함량은 20~90 %이고, 보다 바람직하게 20~60 %이며, 특히 바람직하게 30~50 %이다.
- [0050] 바람직하게, 상기 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료 중 실리콘 함량은 5~90 %이고, 보다 바람직하게 20~70 %이며, 특히 바람직하게 30~60 %이다.
- [0052] 실시예 1
- [0053] 1. 100 g의 입도 D50이 100 nm인 나노 실리콘, 5g 마그네슘 분말 및 10g 구연산을 알코올에서 혼합하여 균일하게 분산시키고 분무하여 전구체 A1을 얻었다.
- [0054] 2. 질소 가스 보호 분위기에서 전구체 A1을 소결 처리하고, 승온 속도는 1 °C/min이며, 열처리 온도는 1000 °C이고, 5 h 동안 온도를 유지하며, 냉각하여 전구체 B1을 얻었다.
- [0055] 3. 전구체 B1과 5% 농도의 묽은 염산을 1:5의 질량비로 혼합하고, 산세척, 물 세척, 흡입여과 및 건조 처리를 진행하여 전구체 C1을 얻었다.
- [0056] 4. 전구체 C1과 아스팔트를 10:3의 질량비로 블렌딩 처리한 후, 질소 가스 보호 분위기에서 소결 처리하고, 승온 속도는 1 °C/min이며, 열처리 온도는 1000 °C이고, 5 h 동안 온도를 유지하며, 냉각하여 초기효율이 높은 다

원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료를 얻었다.

[0057] 실시예 2

[0058] 1. 100 g의 입도 D50이 100 nm인 나노 실리콘, 3g 마그네슘 분말 및 10g 구연산을 알코올에서 혼합하여 균일하게 분산시키고 분무하여 전구체 A2를 얻었다.

[0059] 2. 질소 가스 보호 분위기에서 전구체 A2를 소결 처리하고, 승온 속도는 1 °C/min이며, 열처리 온도는 1000 °C이고, 5 h 동안 온도를 유지하며, 냉각하여 전구체 B2를 얻었다.

[0060] 3. 전구체 B2와 5% 농도의 묽은 염산을 1:5의 질량비로 혼합하고, 산세척, 물 세척, 흡입여과 및 건조 처리를 진행하여 전구체 C2를 얻었다.

[0061] 4. 전구체 C2와 아스팔트를 10:3의 질량비로 블렌딩 처리한 후, 질소 가스 보호 분위기에서 소결 처리하고, 승온 속도는 1 °C/min이며, 열처리 온도는 1000 °C이고, 5 h 동안 온도를 유지하며, 냉각하여 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료를 얻었다.

[0062] 실시예 3

[0063] 1. 100 g의 입도 D50이 100 nm인 나노 실리콘, 7g 마그네슘 분말 및 10g 구연산을 알코올에서 혼합하여 균일하게 분산시키고 분무하여 전구체 A3을 얻었다.

[0064] 2. 질소 가스 보호 분위기에서 전구체 A3을 소결 처리하고, 승온 속도는 1 °C/min이며, 열처리 온도는 1000 °C이고, 5 h 동안 온도를 유지하며, 냉각하여 전구체 B3을 얻었다.

[0065] 3. 전구체 B3과 5% 농도의 묽은 염산을 1:5의 질량비로 혼합하고, 산세척, 물 세척, 흡입여과 및 건조 처리를 진행하여 전구체 C3을 얻었다.

[0066] 4. 전구체 C3과 아스팔트를 10:3의 질량비로 블렌딩 처리한 후, 질소 가스 보호 분위기에서 소결 처리하고, 승온 속도는 1 °C/min이며, 열처리 온도는 1000 °C이고, 5 h 동안 온도를 유지하며, 냉각하여 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료를 얻었다.

[0067] 실시예 4

[0068] 1. 100 g의 입도 D50이 100 nm인 나노 실리콘, 3g 마그네슘 분말 및 10g 구연산을 알코올에서 혼합하여 균일하게 분산시키고 분무하여 전구체 A4를 얻었다.

[0069] 2. 질소 가스 보호 분위기에서 전구체 A4를 소결 처리하고, 승온 속도는 1 °C/min이며, 열처리 온도는 1000 °C이고, 5 h 동안 온도를 유지하며, 냉각하여 전구체 B4를 얻었다.

[0070] 3. 전구체 B4와 5% 농도의 묽은 염산을 1:5의 질량비로 혼합하고, 산세척, 물 세척, 흡입여과 및 건조 처리를 진행하여 전구체 C4를 얻었다.

[0071] 4. 100 g 얻은 전구체 C4를 취하여 CVD 반응로에 넣고, 5 °C/min의 속도로 1000 °C까지 승온한 후, 각각 4.0 L/min의 속도로 고순도 질소를 주입하고, 0.5 L/min의 속도로 메탄 가스를 주입하며, 메탄 가스의 주입 시간은 4 h이고, 냉각하여 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료를 얻었다.

[0072] 실시예 5

[0073] 1. 100 g의 입도 D50이 100 nm인 나노 실리콘, 3g 마그네슘 분말 및 10g 구연산을 알코올에서 혼합하여 균일하게 분산시키고 분무하여 전구체 A5를 얻었다.

[0074] 2. 질소 가스 보호 분위기에서 전구체 A5를 소결 처리하고, 승온 속도는 1 °C/min이며, 열처리 온도는 1000 °C이고, 5 h 동안 온도를 유지하며, 냉각하여 전구체 B5를 얻었다.

[0075] 3. 전구체 B5와 5% 농도의 묽은 염산을 1:5의 질량비로 혼합하고, 산세척, 물 세척, 흡입여과 및 건조 처리를 진행하여 전구체 C5를 얻었다.

[0076] 4. 전구체 C5와 아스팔트를 10:2의 질량비로 블렌딩 처리한 후, 질소 가스 보호 분위기에서 소결 처리하고, 승온 속도는 1 °C/min이며, 열처리 온도는 1000 °C이고, 5 h 동안 온도를 유지하며, 냉각하여 전구체 D5를 얻었다.

[0077] 5. 100 g 얻은 전구체 D5를 취하여 CVD 반응로에 넣고, 5 °C/min의 속도로 1000 °C까지 승온한 후, 각각 4.0

L/min의 속도로 고순도 질소를 주입하고, 0.5 L/min의 속도로 메탄 가스를 주입하며, 메탄 가스 주입 시간은 0.5 h이고, 냉각하여 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료를 얻었다.

[0078] 실시예 6

[0079] 1. 100 g의 입도 D50이 100 nm인 나노 실리콘, 5g 알루미늄 분말 및 10g 구연산을 알코올에서 혼합하여 균일하게 분산시키고 분무하여 전구체 A6을 얻었다.

[0080] 2. 질소 가스 보호 분위기에서 전구체 A6을 소결 처리하고, 승온 속도는 1 °C/min이며, 열처리 온도는 1000 °C이고, 5 h 동안 온도를 유지하며, 냉각하여 전구체 B6을 얻었다.

[0081] 3. 전구체 B6과 5% 농도의 묽은 염산을 1:5의 질량비로 혼합하고, 산세척, 물 세척, 흡입여과 및 건조 처리를 진행하여 전구체 C6을 얻었다.

[0082] 4. 전구체 C6과 아스팔트를 10:3의 질량비로 블렌딩 처리한 후, 질소 가스 보호 분위기에서 소결 처리하고, 승온 속도는 1 °C/min이며, 열처리 온도는 1000 °C이고, 5 h 동안 온도를 유지하며, 냉각하여 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료를 얻었다.

[0083] 대조예 1

[0084] 1. 100 g의 입도 D50이 100 nm인 나노 실리콘 및 10g 구연산을 알코올에서 혼합하여 균일하게 분산시키고 분무하여 전구체 A0을 얻었다.

[0085] 2. 질소 가스 보호 분위기에서 전구체 A0을 소결 처리하고, 승온 속도는 1 °C/min이며, 열처리 온도는 1000 °C이고, 5 h 동안 온도를 유지하며, 냉각하여 전구체 B0을 얻었다.

[0086] 3. 전구체 B0과 아스팔트를 10:3의 질량비로 블렌딩 처리한 후, 질소 가스 보호 분위기에서 소결 처리하고, 승온 속도는 1 °C/min이며, 열처리 온도는 1000 °C이고, 5 h 동안 온도를 유지하며, 냉각하여 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료를 얻었다.

[0088] 대조예 1 및 실시예 1~6에서 제조한 복합 재료를 음극재로 하여 초기 사이클 시험을 수행하였다.

[0089] 시험 조건: 대조예 및 실시예에서 제조한 재료를 음극재로 취하고, 바인더 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 도전재(Super~P)와 70:15:15의 질량비로 혼합하며, 적당량의 N-메틸피롤리돈(NMP)을 용매로 첨가하여 슬러리를 제조하고 동박에 도포한 후 진공 건조, 롤링을 거쳐 음극판으로 제조한다. 금속 리튬판을 상대 전극으로 사용하고, 1 mol/L의 LiPF₆ 3성분 혼합 용매를 EC:DMC:EMC = 1:1:1(v/v)의 비율로 혼합한 전해액을 사용하며, 폴리프로필렌 미세 다공성 막을 분리막으로 사용하고, 불활성 가스가 채워진 글러브 박스에서 CR2032형 버튼 전지로 조립하였다. 버튼 전지의 충방전 시험은 Wuhan LAND Electronic Co.Ltd.의 전지 시험 시스템에서 수행하였고, 상온 조건에서 0.1C 정전류로 충방전하고 충방전 전압은 0.005~1.5 V로 제한하였다.

[0090] 아래 표를 참조하면, 표 1은 대조예와 실시예의 초기 사이클 시험 결과이다.

표 1

	초기 충전 비용량(mAh/g)	초기 방전 비용량(mAh/g)	초기 쿨롱 효율 (%)
대조예 1	1414.3	1710.2	82.7
실시예 1	1653.5	1851.6	89.3
실시예 2	1611.2	1849.7	87.1
실시예 3	1689.2	1850.2	91.3
실시예 4	1623.5	1849.1	87.8
실시예 5	1621.5	1853.1	87.5
실시예 6	1589.4	1850.3	85.9

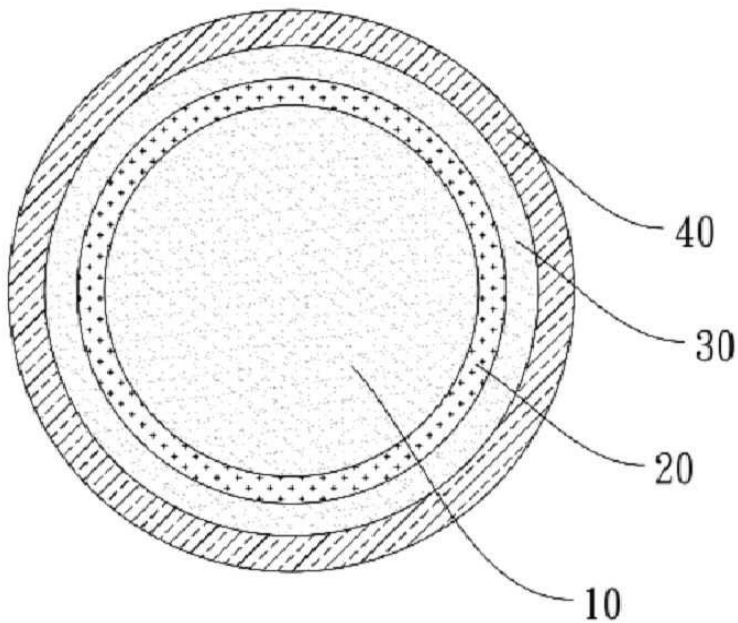
[0092] 본 발명의 초기효율이 높은 다원소 코팅 실리콘 기반 복합 재료 중간의 나노 실리콘 산화물층이 충방전 과정의 부피 효과를 효과적으로 완화하고 사이클 과정의 재료 분말화를 효과적으로 방지할 수 있으며, 바깥으로부터 두 번째 층의 나노 실리콘층은 비가역적인 리튬 소모를 감소하여 그 초기 효율을 향상시킬 수 있고, 최외층의 탄소 코팅층은 실리콘 기반 재료의 전도성을 효과적으로 향상시키고, 나노 실리콘과 전해액의 직접적인 접촉을 방지

하여 부반응을 감소시키는 동시에 충방전 과정의 부피 효과를 효과적으로 완화할 수 있다. 충전 개질층은 나노 실리콘과 전해액의 직접적인 접촉을 방지하여 부반응을 감소시키는 동시에 실리콘 기반 재료의 전도성을 보다 효과적으로 향상시키고 충방전 과정의 부피 효과를 더 잘 완화할 수 있다.

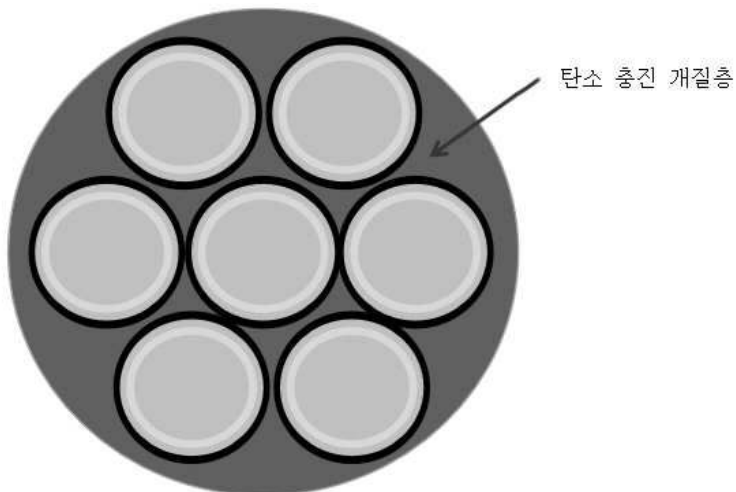
[0093] 상술한 실시예들은 본 발명의 일부 실시 형태일 뿐이고, 그 설명은 비교적 구체적이고 상세하지만, 본 발명의 특허 범위를 제한하는 것으로 이해되어서는 안된다. 당업자는 본 발명의 사상을 벗어나지 않고 다양한 수정 및 개선이 이루어질 수 있으며, 이들은 모두 본 발명의 보호 범위에 속한다는 점에 유의해야 한다. 따라서, 본 발명의 특허 보호 범위는 첨부된 청구범위를 기준으로 해야 한다.

도면

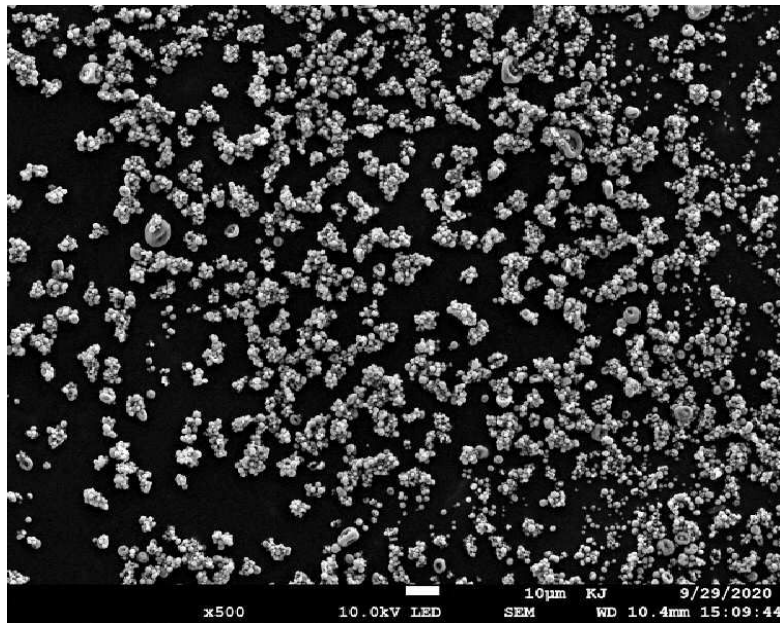
도면1



도면2



도면3



도면4

