



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0054329
(43) 공개일자 2024년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/21 (2017.01) C01B 33/027 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/583 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/21 (2021.01)
C01B 33/027 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7010406
(22) 출원일자(국제) 2022년08월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년03월27일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/074124
(87) 국제공개번호 WO 2023/031227
국제공개일자 2023년03월09일
(30) 우선권주장
21306207.8 2021년09월03일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
엔와이어스
프랑스, 몽보노-생-마르탱 38330, 알레 갈릴리 115
(72) 발명자
버차크, 율가
프랑스, 몽보노-생-마르탱 38330, 알레 갈릴리 115, 엔와이어스
(74) 대리인
청운특허법인

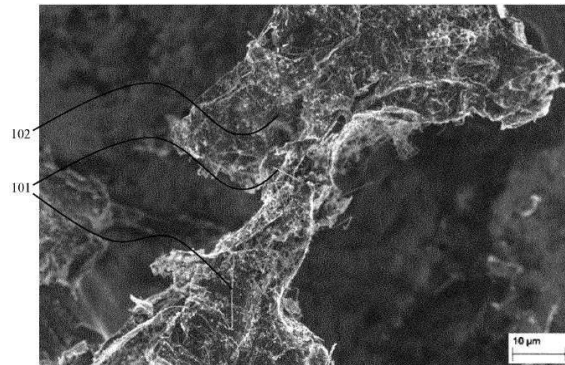
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법

(57) 요약

본 개시는 리튬이온배터리의 애노드 활물질로 사용하기에 적합한 나노구조 실리콘과 탄소계 물질을 포함하는 탄소-실리콘 복합 물질의 제조방법에 관한 것으로, 상기 방법은 화학 기상 증착법에 의해 탄소계 물질의 표면 상에 나노실리콘을 증착시키는 단계 및 얻어진 복합 물질을 구상화하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/362 (2013.01)

H01M 4/366 (2022.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/583 (2013.01)

C01P 2004/03 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법으로서, 상기 방법은:

- 적어도 탄소계 물질의 플레이크 및 선택적으로 촉매를 반응기의 챔버에 도입하는 단계,
- 적어도 나노구조 실리콘의 전구체 화합물을 반응기의 챔버에 도입하는 단계,
- 반응기 챔버의 이산화탄소 함량을 감소시키는 단계,
- 200℃ 내지 900℃ 범위의 온도에서 열처리를 적용하는 단계,
- 제1 실리콘-탄소 복합 물질을 회수하는 단계,
- 단계 (e)에서 얻은 생성물에 구형화 단계를 적용하여 제2 실리콘-탄소 복합 물질을 얻는 단계를 포함하는, 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

탄소계 물질 플레이크가 25 μm 내지 500 μm 의 입자 크기 D50을 갖는, 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

제2 실리콘-탄소 복합 물질은 5% 내지 25%의 내부 기공률을 갖는, 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1-3 중 어느 한 항에 있어서,

나노구조 실리콘(nanostructured silicon)이 나노입자, 바람직하게는 1 nm 내지 250 nm 범위의 직경을 갖는 나노입자 형태인, 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법.

청구항 5

청구항 1-3 중 어느 한 항에 있어서,

단계 a)에서 촉매가 반응기의 챔버 내로 도입되고, 촉매가 금속, 금속 산화물 및 금속 할로젠화물로부터 선택되는, 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

촉매는 금(Au), 주석(Sn), 이산화주석(SnO_2), 할로젠화주석(SnX_2) 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법.

청구항 7

청구항 5 또는 6에 있어서,

나노구조 실리콘은 나노와이어 또는 나노섬유, 바람직하게는 1nm 내지 250nm 범위의 직경을 갖는 나노와이어의 형태인, 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법.

청구항 8

청구항 1-7 중 어느 한 항에 있어서,

제1 실리콘-탄소 복합 물질은 탄소계 물질의 표면이 나노구조 실리콘으로 덮인 평균 비율이 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상인, 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법.

청구항 9

청구항 1-8 중 어느 한 항에 있어서,

제2 실리콘-탄소 복합 물질은 물질의 외부 표면이 나노구조 실리콘으로 덮인 평균 비율이 20% 이하, 바람직하게는 10% 이하, 보다 바람직하게는 5% 이하인, 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법.

청구항 10

청구항 1-9 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (a) 내지 (e)가 고정층 반응기에서 실행되는, 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법.

청구항 11

청구항 1-10 중 어느 한 항에 있어서,

구형화 단계 (f)가 밀링, 연삭(grinding), 컴팩팅(compacting), 치밀화(densifying), 압축(compressing), 프레싱, 폴딩, 와인딩, 롤링, 균열(crashing), 조대화(coarsing), 미립화(pulverizing), 원심분리 또는 이들 단계 중 하나 이상의 혼합으로부터 선택된 적어도 하나의 단계를 포함하는, 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법.

청구항 12

청구항 1-11 중 어느 한 항에 있어서,

제2 실리콘-탄소 복합 물질의 적어도 일부가 5 내지 50 μm 의 D50을 갖는 마이크로메트릭 입자(micrometric particles) 형태인, 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

제2 실리콘-탄소 복합 물질의 마이크로메트릭 입자는 감자형 형상(potato-like shape)을 갖는, 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법.

청구항 14

청구항 12 또는 13에 있어서,

마이크로메트릭 입자는 $20\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 바람직하게는 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이하의 비표면적을 갖는, 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법.

청구항 15

청구항 1-14 중 어느 한 항에 있어서,

탄소계 물질이 흑연, 그래핀, 탄소, 바람직하게는 흑연으로부터 선택되는, 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법.

청구항 16

청구항 1-15 중 어느 한 항에 있어서,

실리콘 입자의 전구체 화합물이 실란 화합물 또는 실란 화합물의 혼합물, 바람직하게는 디페닐실란인, 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법.

청구항 17

청구항 1-16 중 어느 한 항에 있어서,

단계 f) 후에, 탄소계 물질의 플레이크와는 다른 제2 탄소 물질로 제2 물질의 외부 표면을 코팅하는 단계를 더 포함하는, 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법.

청구항 18

집전체를 포함하는 전극의 제조 방법으로서,

- (i) 전극 활물질로서 청구항 1-17 중 어느 한 항의 방법에 따라 탄소-실리콘 복합 물질을 준비하는 단계, 및
- (ii) 전극 활물질 포함하는 조성물로 집전체의 적어도 일 표면을 커버하는 단계를 포함하는, 집전체를 포함하는 전극의 제조 방법.

청구항 19

캐소드, 애노드, 및 캐소드와 애노드 사이에 배치된 분리막을 포함하는 리튬 이차 배터리와 같은 에너지 저장 장치를 제조하는 방법으로, 전극 중 적어도 하나, 바람직하게는 애노드는 청구항 18의 방법에 의해 얻어지는, 에너지 저장 장치의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 개시는 탄소계 물질과 나노구조 실리콘을 포함하는 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법에 관한 것이다. 본 개시는 또한 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 기존 리튬 이온 배터리(LIB)의 에너지 밀도를 높이는 것은 전기 자동차 및 첨단 전자 장치의 요구를 충족하는데 중요하다. 실리콘은 리튬화/탈리튬화 과정에서 심각한 부피 변화로 인해 실제 적용에 큰 어려움이 있었지만 이론적 용량이 매우 높기 때문에 고에너지 LIB 실현을 위해 기존 흑연 애노드를 대체할 가장 유망한 애노드 물질 중 하나로 간주된다.
- [0003] 전기화학적 사이클링 동안 이러한 큰 부피 변화는 실리콘의 반복적인 균열 및 미립화로 이어질 것이며, 이에 따라 전기적 절연을 동반하는 실리콘 전극의 붕괴 및 파괴가 발생할 것이다. 반복되는 균열과 미립화(pulverization)는 고체 전해질 간기(SEI) 층의 지속적인 파괴와 새로운 표면의 폭발로 이어져 전해질과 리튬 이온을 빠르게 소모하게 된다. 따라서 단독 실리콘 애노드를 사용하면 심각한 부피 변화와 불안정한 SEI 필름으로 인해 매우 빠른 용량 감소와 낮은 CE(쿨롱 효율) 문제가 발생한다.
- [0004] 독특한 나노구조(나노와이어, 나노튜브, 코어/셸, 노른자 껍질(yolk shell), 나노다공성 물질 등)를 채용하고 탄소, 전도성 고분자 등과 복합 물질을 형성하는 등 첨단 물질 설계 전략이 학문적 접근 방식으로 적용되어 LIB의 사이클 수명에 획기적인 개선을 이루었다. 그럼에도 불구하고, 이들 물질의 체적 에너지 밀도와 전극의 면적 질량 부하량은 일반적으로 산업적 구현에 너무 낮다. 가까운 미래에 기존 상업용 흑연 물질을 대체할 고성능 애노드를 달성하려는 상업적 목표는 500~1000사이클 후 80%의 용량 유지와 500mAh/g 내지 1000mAh/g 사이의 특정 용량에 도달하는 한편, 초기 CE와 평균 CE는 각각 90%와 99.8%를 초과하는 것을 포함한다. 따라서 프레스링 밀도는 ~1.65g/cm³에 도달해야 하며 전극 팽창은 ~10%로 제한되어야 한다.
- [0005] 최근에는 실리콘과 흑연의 공동 활용이 고에너지 LIB의 가장 실용적인 애노드 물질로 떠오르고 있다. 흑연은 저렴한 비용, 높은 CE, 탁월한 사이클 수명, 우수한 기계적 유연성, 작은 부피 변화 및 높은 전기 전도성을 갖춘 상업용 애노드이다. 흑연에 실리콘을 첨가하면 부피 변화를 완화하고 전기 전도도를 높이며 동시에 높은 비용량, 면적 및 부피 용량을 달성할 수 있다. 더욱이, 실리콘과 흑연의 공동 활용은 동일한 상용 생산 라인을 사용할 수 있어 높은 제조 가능성과 최소한의 투자로 해석된다. 따라서 공동 활용은 물질 수준에서 두 개의 서로 다른 애노드를 단일 복합체로 하이브리드화하여 두 가지의 단점을 피하면서 장점을 유지하고 애노드 시장에서 성공을 보장할 수 있다.
- [0006] 실리콘-흑연 복합체에는 두 가지 주요 유형이 있다: 즉, 실리콘(나노입자, 나노와이어 등)으로 덮인 흑연 입자(즉, 1차 입자)[1]와 흑연 매트릭스에 내장된 실리콘(즉, 2차 입자)이다. 첫 번째 유형은 나노 실리콘과 동일한 단점(높은 표면적, 불안정한 SEI, 낮은 ICE 및 후속 CE, 낮은 복합 밀도 등)을 갖기 때문에 관련성이 충분하지 않다. 두 번째 유형은 입자가 흑연 미세 입자와 유사한 특성(낮은 표면적, 안정적인 SEI, 높은 ICE 및 후속

CE, 높은 탭 및 프레스 밀도)을 갖기 때문에 훨씬 더 적합하다.

- [0007] 실리콘이 흑연 물질 내부에 내장된 실리콘-흑연 복합체를 설계하기 위한 다양한 합성 방법이 존재한다. 예를 들어, Sui 등[2]은 주로 건식/습식 볼 밀링, 분무 건조 및 탄화를 포함하는 다단계 절차를 사용하여 흑연 입자 내부에 실리콘이 있는 Si-흑연 복합체를 형성했다. 저자는 사이클링 안정성에는 유리하지만 초기 CE에는 해로운 탄소질 물질을 많이 사용한다. Liu 등은 [3] 전도성 흑연 플레이크/비정질 탄소 골격에 캡슐화된 나노 실리콘으로 Si-흑연 복합체를 설계했다. 이 공정은 5개의 합성 단계로 구성되며 불활성 조건과 희귀하고 값비싼 시약이 필요하다. 최종 복합체는 낮은 ICE(47-68%)를 나타냈고 다음 CE는 99% 미만으로 유지되었다. 왕 외. [4]는 천연 흑연과 실리콘/폴리(아크릴로니트릴-코-디비닐벤젠) 미세구를 분무 건조 및 후속 열분해를 통해 과립화하여 제조한 실리콘/탄소/천연 흑연 복합체를 보고했다. 미세 현탁 중합을 통해 실리콘 나노입자가 가교된 폴리(아크릴로니트릴-코-디비닐벤젠) 미세구에 캡슐화되었다. 복합체는 음극인 Li-금속에 대해 78%의 초기 쿨롱 효율과 100 사이클 후 88%의 용량 유지율을 나타냈다. 따라서 이 복합체는 기술적, 경제적 이유로 상업용 배터리에 사용할 수 없다.
- [0008] 이전 방법의 장점은 구성 요소, 전도성 네트워크, 크기, 보이드, 셀의 분포를 적절하게 제어하여 마이크로미터 크기의 계층 구조와 적합한 형태를 엔지니어링한다는 것이다. 이러한 구조는 에너지 밀도 관점에서 경쟁력 있는 성능을 제공한다. 그러나 세 가지 첫 번째 예는 배터리 산업용 실리콘-흑연 복합체의 산업적 규모 생산으로 전환될 수 없다.
- [0009] 지난 20년 동안 마이크로메트릭 2차 입자 형태의 실리콘-흑연 복합체를 생산하기 위한 보다 산업적인 방법을 찾으려는 노력이 이루어졌다. 2006년 Uono 등[5]은 밀링 공정과 열처리를 통해 제조된 실리콘, 탄소(피치) 및 흑연의 "표면 코팅 유형" 복합체를 보고했다. 그들은 Si의 작은 입자 크기(100 nm)와 흑연의 큰 입자 크기(30 μ m)가 복합체의 표면적을 감소시켜 비가역 비용량을 낮추는 데 유익하다고 결론지었다. 그들의 방법의 주요 단계는 여러 버전의 혼합 단계를 사용하여 여러 유형의 마이크로미터 2차 입자를 형성하기 위해 실리콘 분말, 피치 코크스 분말 및 흑연 분말을 간단히 혼합하는 것이었다. 그러나 방법의 모든 버전에서는 유기 용매로 에탄올을 사용해야 한다. 또 다른 단점은 실리콘 나노입자의 주요 부분이 흑연/탄소/실리콘 복합체 표면에 위치하기 때문에 합성 복합체의 순환성이 제한적이라는 것이다.
- [0010] 2008년에 Lee et al. [6]은 나노 실리콘/흑연/석유 피치 분말의 혼합물을 펠릿화한 후 아르곤 분위기 하에서 1000°C에서 열처리하여 구형 나노구조 실리콘/흑연/탄소 복합체를 설계했다. 생성된 복합 구조는 석유 피치에서 열분해된 탄소 매트릭스에 내장된 나노 크기의 실리콘과 박편 흑연으로 구성되며, 박편 흑연 시트는 평행 방향으로 동심원적으로 분포된다. 복합체는 700mAh/g의 가역 용량과 우수한 초기 CE(86%)를 나타냈다. 이 방법의 주요 단점은 용매 기반 처리의 사용과 여러 단계, 최종 복합체의 제한된 순환 가능성이다.
- [0011] 2010년에 Jo et al. [7]은 두 가지 유형의 복합체(Si-Graphite-Pitch)를 비교했다: 한 경우에는 실리콘 입자가 흑연 표면에 있고(A 유형), 다른 경우에는 실리콘 입자가 흑연/탄소 매트릭스에 내장되어 있다(B 유형). Type B의 충전(657 mAh/g) 및 방전(568 mAh/g) 용량은 모두 Type A보다 높은 것으로 나타났으나, 이 두 유형의 사이클링 CE는 동일한 것으로 나타났다. 이 과정은 용매가 없고 간단하다. 그러나 최종 복합체는 2차 입자(500-1000 nm의 큰 응집체) 내부에 실리콘 나노입자가 불균일하게 분산되어 있어 순환성이 저하되었다.
- [0012] 따라서 리튬 이온 배터리용 애노드 물질로 실리콘-흑연 복합체를 생산하기 위해 산업적 방법을 사용하려는 노력에도 불구하고 공정이 너무 비싸고 대규모 생산에 편리하지 않게 되었다. 주요 문제점 중 하나는 용매를 사용하지 않고 흑연 위에 실리콘을 균일하게 분산시키는 것이 어렵다는 것이다.
- [0013] KR2020/0095017호 및 US2021/013499호에는 전극 활물질 제조방법이 기재되어 있으며, 상기 방법은 판형 흑연 물질 위에 실리콘을 포함하는 코팅층을 형성한 후, 판형 실리콘 코팅 흑연을 기계를 통해 연삭 또는 연마하여 제조하는 단계를 포함하여 판형 흑연 물질 외부에 증착된 실리콘 코팅층이 최종 흑연 물질 내부로 이동되도록 한다. 이 방법은 매우 작은 크기, 즉 약 4 μ m의 흑연 시트를 사용한다. 첫 번째 단점은 이 방법이 최종 실리콘-흑연 물질의 다공성 및 필요한 순환성을 만족스럽게 제어할 수 없다는 것이다. 또한, 매우 미세한 흑연 분말에 나노 실리콘 층을 증착하는 것은 특히 대규모(산업) 규모에서는 달성하기 어렵다. 이러한 이유로 흑연 물질 내부에 매립되는 실리콘의 양은 제한된다.
- [0014] 배터리 산업은 원하는 디자인을 얻기 위해 여전히 실리콘과 흑연을 단일 시스템/복합체에 통합해야 한다. 즉, 실리콘이 균일하게 분산되어 있는 마이크로메트릭 실리콘-흑연 입자, 물질 사이클링 중 실리콘 팽창을 수용할 수 있도록 내부 다공성이 제어되고, 표면적이 낮고 간단하고 저렴하며 쉽게 규모를 확대할 수 있는 생산 공정을

사용하여 허용 가능한 프레스링 애노드 밀도를 제공한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 개시는 규모 확장이 용이한 간단한 방법을 제공한다. 상기 방법을 사용하면 단 두 단계만으로 탄소계 물질 및 나노구조 실리콘 물질의 플레이크에서 특수한 2차 입자 설계에 접근할 수 있다: 화학 기상 증착(CVD) 방법으로 탄소계 물질 표면에 나노 실리콘을 증착하는 단계, 및 획득된 복합 물질을 구형화하는 단계. 특정 물질 선택, 특히 탄소계 물질 및/또는 촉매의 존재 덕분에, 본 개시에 따른 방법은 특성이 더 잘 제어되는 최종 실리콘-탄소계 물질을 생성한다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 개시의 첫 번째 목적은 탄소-실리콘 복합 물질의 제조 방법에 있으며, 여기서 방법은 다음을 포함한다:

[0017] a) 적어도 탄소계 물질의 플레이크 및 선택적으로 촉매를 반응기의 챔버에 도입하는 단계,

[0018] b) 적어도 나노구조 실리콘의 전구체 화합물을 반응기의 챔버에 도입하는 단계,

[0019] c) 반응기 챔버의 이산화탄소 함량을 감소시키는 단계,

[0020] d) 200°C 내지 900°C 범위의 온도에서 열처리를 적용하는 단계,

[0021] e) 제1 실리콘-탄소 복합 물질을 회수하는 단계,

[0022] f) 단계 (e)에서 얻은 생성물에 구형화 단계를 적용하여 제2 실리콘-탄소 복합 물질을 얻는 단계.

[0023] 제1 관점에 따르면, 본 개시에 따른 방법은:

[0024] a) 입자 크기 D50이 25 μ m 내지 500 μ m인 탄소계 물질의 플레이크를 반응기의 챔버에 도입하는 단계,

[0025] b) 적어도 나노구조 실리콘의 전구체 화합물을 반응기의 챔버에 도입하는 단계,

[0026] c) 반응기 챔버의 이산화탄소 함량을 감소시키는 단계,

[0027] d) 200°C 내지 900°C 범위의 온도에서 열처리를 적용하는 단계,

[0028] e) 제1 실리콘-탄소 복합 물질을 회수하는 단계,

[0029] f) 단계 (e)에서 얻은 생성물에 구형화 단계를 적용하여 제2 실리콘-탄소 복합 물질을 얻는 단계를 포함한다.

[0030] 제2 관점에 따르면, 본 개시에 따른 방법은:

[0031] a) 적어도 탄소계 물질의 플레이크 및 촉매를 반응기의 챔버에 도입하는 단계,

[0032] b) 적어도 나노구조 실리콘의 전구체 화합물을 반응기의 챔버에 도입하는 단계,

[0033] c) 반응기 챔버의 이산화탄소 함량을 감소시키는 단계,

[0034] d) 200°C 내지 900°C 범위의 온도에서 열처리를 적용하는 단계,

[0035] e) 제1 실리콘-탄소 복합 물질을 회수하는 단계,

[0036] f) 단계 (e)에서 얻은 생성물에 구형화 단계를 적용하여 제2 실리콘-탄소 복합 물질을 얻는 단계를 포함한다.

[0037] 제3 관점에 따르면, 본 개시에 따른 방법은:

[0038] a) 입자 크기 D50이 25 μ m 내지 500 μ m인 탄소계 물질의 플레이크 및 촉매를 반응기의 챔버에 도입하는 단계,

[0039] b) 적어도 나노구조 실리콘의 전구체 화합물을 반응기의 챔버에 도입하는 단계,

[0040] c) 반응기 챔버의 이산화탄소 함량을 감소시키는 단계,

[0041] d) 200°C 내지 900°C 범위의 온도에서 열처리를 적용하는 단계,

[0042] e) 제1 실리콘-탄소 복합 물질을 회수하는 단계,

- [0043] f) 단계 (e)에서 얻은 생성물에 구형화 단계를 적용하여 제2 실리콘-탄소 복합 물질을 얻는 단계를 포함한다.
- [0044] 본 개시의 임의의 관점의 바람직한 구현 예에 따르면, 제1 실리콘-탄소 복합 물질에서, 나노구조 실리콘으로 커버된 탄소계 물질의 표면의 평균 비율은 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상이고, 더욱 바람직하게는 80% 이상이다.
- [0045] 본 개시의 임의의 관점의 바람직한 구현 예에 따르면, 제2 실리콘-탄소 복합 물질에서, 나노구조 실리콘으로 커버된 물질의 외부 표면의 평균 비율은 20% 이하, 바람직하게는 10% 이하, 더 바람직하게는 5% 이하이다.
- [0046] 본 개시의 임의의 관점의 제1 변형에 따르면, 단계 (a) 내지 (e)는 회전 및/또는 혼합 메커니즘에 의해 움직이는 텀블러 반응기에서 구현된다.
- [0047] 본 개시의 임의의 관점의 제2 변형에 따르면, 단계 (a) 내지 (e)는 고정층 반응기에서 실행된다.
- [0048] 본 개시의 임의의 관점의 제3 변형에 따르면, 단계 (a) 내지 (e)는 수직 유동층 반응기에서 구현된다.
- [0049] 본 개시의 임의의 관점의 바람직한 구현 예에 따르면, 구형화 단계 (f)는 밀링, 연삭, 컴팩팅, 치밀화, 압축, 프레스링, 폴딩, 와인딩, 롤링, 균열, 조대화, 미립화, 원심분리 또는 이들 단계 중 적어도 하나의 혼합으로부터 선택된 적어도 하나의 단계를 포함한다.
- [0050] 본 개시의 임의의 관점의 가장 선호되는 구현 예에 따르면, 제2 실리콘-탄소 복합 물질의 적어도 일부는 5 내지 50 μm 의 D50을 갖는 마이크로메트릭 입자 형태이다.
- [0051] 본 개시의 임의의 관점의 바람직한 구현 예에 따르면, 제2 실리콘-탄소 복합 물질의 마이크로메트릭 입자는 감자형 형상을 갖는다.
- [0052] 본 개시의 임의의 관점의 바람직한 구현 예에 따르면, 제2 실리콘-탄소 복합 물질의 마이크로메트릭 입자는 20 m^2/g 이하, 바람직하게는 10 m^2/g 이하, 더욱 바람직하게는 5 m^2/g 이하의 비표면적을 갖는다.
- [0053] 본 개시의 제1 및/또는 제3 관점의 바람직한 구현 예에 따르면, 제2 실리콘-탄소 복합 물질은 5% 내지 25%의 내부 다공성을 갖는다.
- [0054] 본 개시의 임의의 관점의 바람직한 구현 예에 따르면, 탄소계 물질은 흑연, 그래핀, 탄소로부터 선택된다.
- [0055] 바람직하게는 탄소계 물질은 흑연이다.
- [0056] 흑연은 천연흑연 또는 인조흑연인 것이 유리하다.
- [0057] 본 개시의 임의의 관점의 바람직한 구현 예에 따르면, 실리콘 입자의 전구체 화합물은 실란 화합물 또는 실란 화합물의 혼합물, 바람직하게는 디페닐실란이다.
- [0058] 촉매가 사용되는 경우, 촉매는 유리하게는 금속, 금속 산화물 및 금속 할로겐화물로부터 선택된다. 바람직하게는, 촉매는 금(Au), 주석(Sn), 이산화주석(SnO_2), 할로젠화주석(SnX_2) 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0059] 본 개시의 제1 관점에 따르면, 나노구조 실리콘은 유리하게는 나노입자, 바람직하게는 1nm 내지 250nm 범위의 직경을 갖는 나노입자의 형태이다.
- [0060] 본 개시의 제2 및/또는 제3 관점에 따르면, 나노구조 실리콘은 유리하게는 나노와이어 또는 나노섬유, 바람직하게는 1 nm 내지 250 nm 범위의 직경을 갖는 나노와이어의 형태이다. 본 개시의 임의의 관점의 바람직한 구현 예에 따르면, 본 개시에 따른 방법은 단계 (f) 후에, 탄소계 물질의 플레이크와는 다른 제2 탄소 물질로 제2 물질의 외부 표면을 코팅하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0061] 본 개시의 또 다른 목적은 전류 집전체를 포함하는 전극을 제조하는 방법이며, 상기 방법은 (i) 전극 활성 물질로서 위에서 설명하고 이하에서 상세히 설명하는 방법의 임의의 관점에 따라 탄소-실리콘 복합 물질을 준비하는 단계 및 (ii) 상기 전극 활성물질을 포함하는 조성물로 집전체의 적어도 한 표면을 커버하는 단계를 포함한다.
- [0062] 본 개시의 또 다른 목적은 캐소드, 애노드, 및 캐소드와 애노드 사이에 배치된 분리막을 포함하는 리튬 이차 배터리와 같은 에너지 저장 장치를 제조하는 방법이며, 여기서 전극 중 적어도 하나, 바람직하게는 애노드는 위에서 개시된 탄소-실리콘 복합 물질의 제조 방법에 의해 얻어지며, 이에 대한 자세한 내용은 아래에 설명되어 있다.
- [0063] 종래 기술의 애노드 물질 제조 방법과 비교하여, 본 개시는 다음과 같은 이점을 제공한다:

- [0064] - 제조 방법이 간단하고 규모 확대가 용이하며 환경 친화적이며 비용이 저렴하다.
- [0065] - 제2 실리콘-탄소 복합 물질은 우수한 입자 형태, 제어된 내부 다공성 및 낮은 표면적을 가지며,
- [0066] - 실리콘은 실리콘-탄소 복합 물질에 균일하게 분산되어 있으며,
- [0067] - 화학 기상 증착(CVD) 후에, 나노구조 실리콘은 탄소계 물질의 표면에 부착되어 제1 실리콘-탄소계 물질의 가공성을 향상시키며,
- [0068] - 제2 실리콘-탄소 복합 물질은 훨씬 더 높은 콜럼빅 효율(CE)을 가지며 결과적으로 순환성이 향상되며,
- [0069] - 전체 공정은 탄소계 물질에 나노 구조 실리콘을 부착한 미세 입자 처리를 기반으로 하며, 이는 이 공정이 나노구조 물질과 관련된 위험을 최소화한다는 것을 의미한다.

도면의 간단한 설명

- [0070] 도 1은 저배율에서 실리콘 나노와이어(SiNW)/BNB-90 복합 물질 M1의 주사 전자 현미경(SEM) 현미경 사진이다(실시 예 1).
- 도 2는 BNB-90/SiNWs 복합 물질 M1의 고배율 주사 전자 현미경 사진이다(실시 예 1).
- 도 3은 BNB-90/SiNWs 복합 물질 M1(실시 예 1)의 평균 SiNWs 직경 분포를 나타내는 삽입 차트이다(X = 직경 범위(nm), Y = a.u.).
- 도 4는 복합 물질 m' (실시 예 2)의 주사 전자 현미경 사진이다.
- 도 5는 흑연 M17/SiNWs 복합 물질 M3(실시 예 3)의 주사 전자 현미경 사진이다.
- 도 6은 흑연 M17/SiNWs 복합 물질 M3(실시 예 3)의 평균 SiNWs 직경 분포를 나타내는 삽입 차트이다(X = 직경 범위(nm), Y = a.u.).
- 도 7은 복합 물질 M4(실시 예 4)의 주사 전자 현미경 사진이다.
- 도 8은 M1(검은색) 및 m' (회색) 물질의 일반적인 전위 프로파일을 보여준다. 점선 타원으로 구분된 영역은 Si 물질의 특정 반응을 나타낸다.
- 도 9는 M3(검은색) 및 M4(회색) 물질의 일반적인 전위 프로파일을 보여준다. 점선 타원으로 구분된 영역은 Si 물질의 특정 반응을 나타낸다.
- 도 10은 M1(검은색) 및 m' (회색) 물질의 가역 용량을 보여준다. 물질당 두 개의 셀이 표시된다.
- 도 11은 M3(검은색) 및 M4(회색) 물질의 가역 용량을 보여준다. 물질당 두 개의 셀이 표시된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0071] "필수적으로 이루어진다"라는 용어 뒤에 하나 이상의 특성이 오는 경우, 명시적으로 나열된 구성요소 또는 단계 외에 본 개시의 특성 및 특징에 실질적으로 영향을 미치지 않는 구성요소 또는 단계가 본 개시의 공정 또는 물질에 포함될 수 있는 것을 의미한다.
- [0072] "X 내지 Y를 포함한다"는 표현은 달리 명시되지 않는 한 경계를 포함한다. 이 표현식은 대상 범위에 X 및 Y 값과 X 에서 Y 까지의 모든 값이 포함됨을 의미한다.
- [0073] 본 개시는 첫째로 나노구조 실리콘 물질과 탄소계 물질을 포함하는 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법에 관한 것이며, 실리콘-탄소 복합 물질은 리튬 이온 배터리의 애노드 활성 물질로 사용하기에 적합하다.
- [0074] "복합 물질"이란 물리적 또는 화학적 특성이 크게 다른 두 가지 이상의 구성 물질로 만들어진 물질을 말한다.
- [0075] 용어 "나노구조 물질"은 본 개시의 의미 내에서 응집체 형태 또는 응집체 형태의 자유 입자를 함유하는 물질을 의미하는 것으로 이해되며, 여기서 총 중량을 기준으로 상기 입자의 적어도 5중량%, 바람직하게는 적어도 10중량%는 1 nm 내지 500 nm, 바람직하게는 1 내지 100 nm 범위의 외부 치수 중 적어도 하나를 갖는다.
- [0076] 입자의 외부 치수는 임의의 공지된 방법, 특히 본 개시에 따른 복합 물질의 주사 전자 현미경(SEM)에 의해 얻은 이미지의 분석에 의해 측정될 수 있다.

- [0077] 특히, 본 개시는 다음을 포함하는 실리콘-탄소 복합 물질의 제조 방법에 관한 것이다:
- [0078] a) 적어도 탄소계 물질의 플레이크 및 선택적으로 촉매를 반응기의 챔버에 도입하는 단계,
- [0079] b) 적어도 나노구조 실리콘의 전구체를 반응기의 챔버에 도입하는 단계,
- [0080] c) 반응기 챔버의 이산화탄소 함량을 감소시키는 단계,
- [0081] d) 200℃ 내지 900℃ 범위의 온도에서 열처리를 적용하는 단계,
- [0082] e) 나노구조 실리콘이 탄소계 물질의 플레이크 상에 배치된 제1 실리콘-탄소 복합 물질을 회수하는 단계,
- [0083] f) 단계 e)에서 얻은 생성물에 구형화 단계를 적용하여 나노구조 실리콘의 적어도 일부가 탄소계 물질에 매립되어 있는 제2 실리콘-탄소 복합 물질을 얻는 단계.
- [0084] 제1 관점에 따르면, 본 개시에 따른 방법의 단계 a)에서, 탄소계 물질의 플레이크 중 적어도 일부, 바람직하게는 전부는 25 μm 내지 500 μm 의 입자 크기 D50을 갖는다.
- [0085] 제1 관점에 따르면, 본 개시에 따른 방법의 단계 a)에서 촉매가 반응기의 챔버 내로 도입된다.
- [0086] 위에서 언급한 두 가지 관점의 조합으로 구성된 제3 관점에 따르면, 본 개시에 따른 방법의 단계 a)에서, 탄소계 물질의 플레이크의 적어도 일부, 바람직하게는 전부는 25 μm 에서 500 μm 까지의 입자 크기 D50을 가지며, 촉매는 반응기의 챔버에 도입된다.
- [0087] 본 개시의 세 가지 관점은 본 개시에 따른 방법의 단계 a)에 대해서만 다르다는 점에 유의해야 한다. 다음 개시에서, 단계 b) 내지 f) 및 가능한 추가 단계의 설명은 세 가지 관점 모두에 적용된다.
- [0088] 본 개시의 목적을 위해, 이하의 설명 전반에 걸쳐, 탄소계 물질, 촉매 및 나노구조 실리콘의 전구체를 "출발 물질"로 지칭하고, 제1 및 제2 실리콘-탄소 복합 물질을 "얻어진 복합 물질"로 지칭한다. 제1 실리콘-탄소 복합 물질을 "중간 실리콘-탄소 복합물질" 또는 "1차 입자"라 하고, 제2 실리콘-탄소 복합 물질을 "최종 실리콘-탄소 복합 물질" 또는 "2차 입자"라 한다. 일부 특성은 제1 및 제2 실리콘-탄소 복합 물질에 공통적이다. 이것을 얻어지는 복합 물질의 특성이라 한다.
- [0089] 본 개시의 두 번째 목적은 본 개시에 따른 방법에 의해 얻어지는 최종 실리콘-탄소 복합 물질을 포함하는 전극 활물질의 제조 방법 및 이를 포함하는 에너지 저장 장치에 있다.
- [0090] 출발 물질
- [0091] ● 탄소계 물질
- [0092] 본 개시에 따른 방법은 탄소계 물질의 플레이크를 출발 물질로 사용하는 것을 포함한다.
- [0093] 달리 명시하지 않는 한, 탄소계 물질에 대한 하기 설명에서 바람직한 구현 예는 본 개시의 모든 관점에 적용된다.
- [0094] 본 명세서에 사용된 "탄소계 물질"은 탄소를 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 70 중량%, 더욱 바람직하게는 80 중량%, 더욱 바람직하게는 90 중량%, 가장 바람직하게는 100중량% 탄소를 포함하는 물질을 의미한다.
- [0095] 본 개시에 따르면, 탄소계 물질은 나노구조 실리콘의 성장/증착을 위한 지지체로서 사용된다.
- [0096] "플레이크"라는 용어는 본 개시의 의미 내에서 수 나노미터에서 수 마이크로미터의 두께를 갖고 두 개의 주요 측면이 거의 동일한 크기를 갖는 탄소계 물질의 라멜라(lamella) 또는 비늘 형태의 얇은 조각을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0097] 탄소계 물질의 플레이크는 예를 들어 소판(platelet), 바늘, 리본, 튜브 및 연속 또는 절단된 섬유와 같은 다양한 모양의 탄소계 물질과 혼합하여 사용할 수 있다. 바람직하게는, 탄소계 물질의 플레이크는 본 개시에 따른 방법에 사용되는 탄소계 물질의 적어도 50 중량%, 유리하게는 적어도 70 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 90 중량%, 더 바람직하게는 적어도 95 중량%, 매우 바람직하게는 적어도 99 중량%를 나타낸다. 바람직하게는, 탄소계 물질은 필수적으로 탄소계 물질의 플레이크로 구성되고, 보다 바람직하게는 탄소계 물질의 플레이크로만 구성된다.
- [0098] 탄소계 물질은 흑연, 그래핀 및 탄소로 이루어진 군에서 선택되는 임의의 물질일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 탄소계 물질은, 예를 들어 천연흑연, 인조흑연, 하드카본, 소프트카본, 그래핀 또는 이들 중 2종 이상의

혼합물 중에서 선택될 수 있다.

- [0099] 선호되는 구현 예에 따르면, 탄소계 물질은 그래핀, 인조 흑연 및 천연 흑연으로부터 선택된다.
- [0100] 바람직하게는, 탄소계 물질은 천연 흑연 및 인조 흑연으로부터 선택된다.
- [0101] 천연 흑연은 자연적으로 공급되는 흑연 물질에서 얻어지며 비정질 흑연, 편상 흑연 또는 정맥 흑연으로 발생한다. 인조흑연은 석유코크스, 콜타르 피치 등의 흑연화 등 비정질 탄소물질을 고온 처리하여 제조된 제품이다.
- [0102] 바람직하게는, 탄소계 물질의 적어도 75 중량%가 천연 및 인조 흑연으로 구성되고, 더욱 바람직하게는 탄소계 물질의 총 중량에 대해 80 중량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 90 중량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 95 중량% 이상, 유리하게는 적어도 99 중량%로 구성된다.
- [0103] 바람직하게는, 상기 탄소계 물질은 천연 또는 인조 흑연으로 본질적으로 구성되며, 더욱 바람직하게는 천연 또는 인조 흑연만으로 구성된다.
- [0104] 유리하게는, 탄소계 물질, 바람직하게는 흑연은 95%, 바람직하게는 98% 이상, 더욱 바람직하게는 99% 이상의 순도를 갖는다. 순도는 금속 미량 원소 측정을 위한 ICP-OES 또는 이에 상응하는 화학 분석, XRD, 라만 분광법 및 순서/무질서 및 흑연의 상대적 비율을 추정하기 위한 정밀 가중치와 같은 포괄적인 테스트를 통해 결정할 수 있다.
- [0105] 바람직하게는, 탄소계 물질의 플레이크는 100 nm 내지 50 μm , 바람직하게는 200 nm 내지 20 μm , 더 바람직하게는 500 nm 내지 10 μm 의 두께를 갖는다.
- [0106] 바람직하게는, 탄소계 물질의 플레이크는 평균 길이 대 두께의 종횡비가 2 내지 2000, 바람직하게는 2 내지 500, 더 바람직하게는 2 내지 100, 더욱 더 바람직하게는 2 내지 50인 평면 형태를 갖는다.
- [0107] 유리하게는, 탄소계 물질은 0.01 내지 2 g/cm³, 바람직하게는 0.02 내지 1 g/cm³, 더 바람직하게는 0.03 내지 0.5 g/cm³의 탭 밀도를 갖는다.
- [0108] 특히 본 개시의 두 번째 관점에 적용되는 구현 예에 따르면, 탄소계 물질의 플레이크는 유리하게는 1 μm 내지 800 μm , 바람직하게는 1 μm 내지 500 μm , 더욱 바람직하게는 10 내지 100 μm 의 입자 크기 D50을 갖는다.
- [0109] 본 개시의 첫 번째 및 세 번째 관점에 따르면, 탄소계 물질의 플레이크는 25 μm 내지 500 μm , 바람직하게는 30 μm 내지 500 μm , 더 바람직하게는 30 μm 내지 100 μm , 가장 바람직하게는 35 μm 내지 50 μm 범위의 입자 크기 D50을 갖는다. 바람직하게는, 본 개시의 첫 번째 및 세 번째 관점에 따르면, 입자 크기 D50이 25 μm 내지 500 μm 범위인 탄소계 물질의 플레이크는 본 개시에 따른 방법의 첫 번째 및 세 번째 관점에 사용되는 탄소계 물질의 적어도 50중량%, 유리하게는 적어도 70중량%, 바람직하게는 적어도 90 중량%, 더 바람직하게는 적어도 95 중량%, 매우 바람직하게는 적어도 99 중량%를 나타낸다.
- [0110] 출원인은 이러한 관점에 따라 탄소계 물질, 특히 흑연의 상대적으로 큰 플레이크를 사용하면 상기 물질의 내부 다공성을 더 잘 제어할 수 있다는 것을 발견했다. 그 결과 탄소계 물질 내부에 내장된 나노구조 실리콘의 양이 최적화된다.
- [0111] 플레이크의 입자 크기 D50은 예를 들어 레이저 회절 방법 또는 표준 체를 사용하는 것과 같은 당업자에게 공지된 기술에 의해 측정될 수 있다.
- [0112] ● 촉매
- [0113] 본 개시에 따른 방법은 임의로 적어도 하나의 촉매를 반응기의 챔버에 도입하는 단계를 포함한다. 이하의 특징, 특히 선호되는 특징은 이 촉매가 본 개시에 따른 방법, 특히 두 번째 및 세 번째 관점에 존재하는 경우에 관한 것이다.
- [0114] 촉매의 역할은 탄소계 물질 표면에 성장 자리를 만드는 것이다.
- [0115] 바람직하게는, 촉매는 금속, 이종금속 화합물, 금속 산화물, 금속 할로겐화물, 금속 질화물, 금속 염, 금속 황화물 및 유기금속 화합물로부터 선택된다.
- [0116] 금속 촉매 중에는 금(Au), 코발트(Co), 니켈(Ni), 비스무트(Bi), 주석(Sn), 철(Fe), 인듐(In), 알루미늄(Al), 망간(Mn), 이리듐(Ir), 은(Ag), 구리(Cu), 칼슘(Ca) 및 이들의 혼합물이 언급될 수 있다.

- [0117] 바이메탈 화합물 중에서, 망간 및 백금 MnPt_3 , 또는 철 및 백금 FePt 가 언급될 수 있다.
- [0118] 금속 황화물 중에서 주석 황화물 SnS 가 언급될 수 있다.
- [0119] 금속 산화물 중에서, 산화제2철 Fe_2O_3 및 산화주석 SnO_{2-x} ($0 \leq x < 2$)가 언급될 수 있다.
- [0120] 금속 할로겐화물 중에서, 주석 할로겐화물 SnX_2 가 언급될 수 있으며, 여기서 X는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 할로겐화물이다.
- [0121] 더욱 바람직하게는, 촉매는 금속, 금속 산화물 및 금속 할로겐화물로부터 선택된다.
- [0122] 바람직하게는, 촉매는 금(Au), 주석(Sn), 이산화주석(SnO_2), 할로겐화주석(SnX_2) 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0123] 본 개시의 첫 번째 바람직한 구현 예에 따르면, 촉매는 금(Au)이다. 예를 들어, 본 개시에 따른 방법에 사용될 수 있는 금 나노입자는 M. Brust et al., J. Chemical Society, Chemical Communications, 7(7):801-802, 1994에 개시되어 있다.
- [0124] 두 번째로 선호되는 구현 예에 따르면, 촉매는 염화주석(II) SnCl_2 이다.
- [0125] 바람직하게는, 촉매는 입자 형태, 보다 바람직하게는 나노입자 형태이다.
- [0126] 바람직하게는, 촉매 나노입자의 가장 긴 치수는 1 nm 내지 100 nm, 더 바람직하게는 1 nm 내지 50 nm, 더욱 더 바람직하게는 5 nm 내지 30 nm 범위이다.
- [0127] 유리하게는, 촉매 나노입자는 구형이다.
- [0128] 선호되는 구현 예에 따르면, 촉매는 직경이 1 내지 30 nm, 바람직하게는 5 nm 내지 30 nm 범위인 나노미터 구형 입자 형태이다.
- [0129] 바람직하게는, 촉매와 탄소계 물질은 0.01 내지 1, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 0.5, 더욱 더 바람직하게는 0.05 내지 0.15 범위의 촉매/탄소계 물질의 질량비에 따라 사용된다.
- [0130] 촉매와 탄소계 물질은 반응기의 챔버에 도입되기 전에 접촉할 수도 있고 접촉하지 않을 수도 있다.
- [0131] 바람직한 구현 예에 따르면, 탄소계 물질과 촉매는 반응기에 도입되기 전에 회합된다.
- [0132] 본 개시의 목적을 위해, 용어 "회합된(associated)"은 탄소계 물질 및 촉매가 탄소계 물질 표면의 적어도 일부 상에 촉매의 적어도 일부의 부착 또는 침착에 상응하는 혼합 단계를 이전에 겪었음을 의미하도록 의도된다.
- [0133] 촉매와 탄소계 물질의 회합은 탄소계 물질의 표면 상에 복수의 입자 성장 부위의 형성을 허용한다.
- [0134] 유리하게는, 탄소계 물질은 그 표면에 촉매 입자를 갖고 있다. 바람직하게는, 바람직한 구현 예에 따르면, 촉매 나노입자는 탄소계 물질의 플레이크 표면에 균일하게 분산된다.
- [0135] 방법이 SnX_2 촉매의 사용을 포함하는 경우, SnX_2 , 바람직하게는 SnCl_2 와 탄소계 물질의 조합은 간단하고 견고하다. SnCl_2 는 다른 주석 할로겐화물과 마찬가지로 매우 안정적인 제품이므로 다른 촉매에 비해 처리가 더 쉽다. 실제로 SnCl_2 는 다른 주석 할로겐화물과 마찬가지로 탄소계 물질과의 고체/고체 혼합만 필요한 반면, 금 나노입자를 사용하려면 고체/액체 준비 후 용매 증발이 필요하다.
- [0136] SnX_2 , 바람직하게는 SnCl_2 와 탄소계 물질의 조합은 볼밀링, 마모밀링, 해머밀링, 고에너지 밀링, 핀밀링, 터보밀링, 미세 절단 밀링, 임팩트 밀링, 유동층 밀링, 원추형 스크류 밀링, 로터 밀링, 교반 비드 밀링 또는 제트 밀링과 같은 숙련된 전문가에게 알려진 임의의 산업용 혼합 장치로 구현될 수 있다. 이 단계는 30분을 초과하여 걸리지 않으며 순수하게 만들거나 제한 없이 수용성에서 유기성까지 어떤 용매로도 만들 수 있다.
- [0137] ● 나노구조 실리콘의 전구체
- [0138] 본 개시에 따른 방법은 나노구조 실리콘의 하나 이상의 전구체 화합물을 반응기의 챔버에 도입하는 단계를 포함한다. "나노구조 실리콘의 전구체 화합물"은 본 개시에 따른 방법을 구현함으로써 실리콘 나노구조 물질을 형성할 수 있는 화합물, 특히 CVD 공정 조건 하에서 나노구조 실리콘 물질을 형성할 수 있는 화합물을 의미한다.

- [0139] 이 화합물은 액체 또는 기체로서 반응기 챔버에 도입될 수 있다. 화합물이 액체 상태로 반응기 챔버에 도입되면 반응기 챔버 내의 온도와 압력을 조절하여 반응기 챔버 내에서 기체 상태로 변화된다. 나노구조 실리콘의 전구체 화합물이 가스 상태인 경우, 이는 "반응성 실리콘 함유 가스종"으로 지정된다.
- [0140] 예를 들어, 나노구조 실리콘의 전구체 화합물이 예를 들어 디페닐실란과 같은 액체인 경우, 반응기가 적절한 온도/압력 파라미터에 도달하면 액체 전구체는 가스 종으로 증발한다.
- [0141] 나노구조 실리콘의 전구체 화합물은 캐리어 가스 또는 순수 전구체 가스와 혼합된 가스로서 반응기에 도입될 수 있다.
- [0142] 전구체 화합물이 반응성 실리콘 함유 가스 종의 형태인 경우, 이는 캐리어 가스와 혼합물로 반응기의 챔버에 도입될 수 있다(반응성 실리콘 함유 가스 혼합물을 형성함). 예를 들어, 주변 온도/압력의 가스인 SiH_4 는 단독으로 또는 캐리어 가스와 혼합되어 반응기 챔버에 직접 도입될 수 있다. 대안적으로, 디페닐실란, Ph_2SiH_2 와 같은 액체 전구체 화합물은 방법의 예비 단계에서 가열되어 증기 상태로 변환된 후 단독으로 또는 캐리어 가스와 혼합하여 가스로서 반응기 챔버에 도입될 수 있다.
- [0143] "캐리어 가스"란 환원 가스, 불활성 가스 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 가스를 의미한다. 바람직하게는, 환원 가스는 수소(H_2)이다. 바람직하게는, 불활성 가스는 아르곤(Ar), 질소(N_2), 헬륨(He) 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0144] 바람직한 구현 예에 따르면, 실리콘 함유 가스 혼합물은 적어도 1 부피%의 실리콘 함유 가스 종, 바람직하게는 적어도 10 부피%, 더 바람직하게는 적어도 50 부피%, 더욱 더 바람직하게는 100 부피%로 구성된다. 실리콘 함유 가스종과 캐리어 가스의 비율은 공정의 여러 단계에서 다양한 수준으로 조절될 수 있다.
- [0145] 바람직하게는, 나노구조 실리콘의 전구체 화합물, 또는 "반응성 실리콘 함유 가스종"은 실란 화합물 또는 실란 화합물의 혼합물이다.
- [0146] 본 개시의 목적상, "실란 화합물"이라는 용어는 하기 화학식 I의 화합물을 지칭한다:
- [0147] $\text{R}_1-(\text{SiR}_2\text{R}_3)_n-\text{R}_4(\text{I})$
- [0148] 여기서:
- [0149] - n은 1부터 10까지의 정수이고,
- [0150] - R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 독립적으로 수소, C1-C15 알킬 기, C6-C12 아릴 기, C7-C20 아랄킬 기 및 염화물로부터 선택된다.
- [0151] 이 구현 예에 따르면, 바람직하게는, 실리콘 함유 가스종은 하기 화학식 I의 화합물로부터 선택되며, 여기서:
- [0152] - n은 1부터 5까지의 정수이고,
- [0153] - R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 수소, C1-C3 알킬 기, 페닐 및 염화물 중에서 독립적으로 선택된다.
- [0154] 훨씬 더 바람직하게는, n은 1 내지 3 범위의 정수이고, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 독립적으로 수소, 메틸, 페닐 및 염화물로부터 선택된다.
- [0155] 이 구현 예에 따르면, 바람직하게는 나노구조 실리콘의 전구체 화합물은 실란, 디실란, 트리실란, 클로로실란, 디클로로실란, 트리클로로실란, 디클로로디메틸실란, 페닐실란, 디페닐실란 또는 트리페닐실란 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0156] 바람직한 구현 예에 따르면, 나노구조 실리콘의 전구체 화합물은 실란(SiH_4) 또는 디페닐실란 $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2$ 이다. 나노구조 실리콘의 전구체 화합물의 성질과 물리적 상태는 반응기의 유형과 방법의 기타 파라미터에 따라 선택된다.
- [0157] 가장 바람직한 구현 예에 따르면, 나노구조 실리콘의 전구체 화합물은 디페닐실란 $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2$ 이다. 실제로, 디페닐실란에 페닐기가 존재하면 두 번째 실리콘-탄소 복합 물질 내부의 비정질 탄소 공급원이 될 수 있으며, 이는 사이클링 동안 복합 물질의 전기 전도도를 크게 향상시킨다.

- [0158] ● 도핑 물질
- [0159] 일 구현 예에 따르면, 본 개시에 따른 방법은 적어도 하나의 도핑 물질을 반응기로 도입하는 단계를 포함한다.
- [0160] "도핑 물질"이라는 용어는 본 개시의 의미 내에서 실리콘의 전도성 특성을 변경할 수 있는 물질을 의미하는 것으로 이해된다. 본 개시의 의미 내에서 도핑 물질은 예를 들어 인, 붕소 또는 질소 원자가 풍부한 물질이다.
- [0161] 바람직하게는, 이 구현 예에 따르면, 도핑 물질은 디페닐포스핀, 트리페닐보란, 디페닐아민 및 트리페닐아민으로부터 선택된 전구체에 의해 반응기의 챔버 내로 도입된다. 첫 번째 변형에 따르면, 이러한 도입은 나노구조 실리콘의 성장이 시작되기 전에 구현된다. 예를 들어, 도핑 물질은 단계 (b) 이후 및 단계 (c) 이전에 반응기의 챔버 내로 도입될 수 있다.
- [0162] 다른 변형에 따르면, 도핑 물질의 전구체는 반응성 실리콘 함유 가스 혼합물과 동시에(그리고 가능하게는 그 일부로서) 가스로서 도입된다.
- [0163] 바람직하게는, 나노 구조 실리콘의 전구체 화합물에 대한 도핑 물질의 몰 비율은 10⁻⁴ mol% 내지 10 mol%, 바람직하게는 10⁻² mol% 내지 1 mol%이다.
- [0164] **탄소-실리콘 복합 물질의 제조방법**
- [0165] 본 개시에 따른 방법은 다음을 포함한다:
- [0166] a) 적어도 탄소계 물질의 플레이크 및 선택적으로 촉매를 반응기의 챔버에 도입하는 단계,
- [0167] b) 적어도 나노구조 실리콘의 전구체를 반응기의 챔버에 도입하는 단계,
- [0168] c) 반응기 챔버의 이산화탄소 함량을 감소시키는 단계,
- [0169] d) 200℃ 내지 900℃ 범위의 온도에서 열처리를 적용하는 단계,
- [0170] e) 나노구조 실리콘이 탄소계 물질의 플레이크 상에 배치된 제1 실리콘-탄소 복합 물질을 회수하는 단계,
- [0171] f) 단계 e)에서 얻은 생성물에 구형화 단계를 적용하여 나노구조 실리콘의 적어도 일부가 탄소계 물질에 매립되어 있는 제2 실리콘-탄소 복합 물질을 얻는 단계.
- [0172] 특히, 단계 a)는 위에서 상세하게 설명된 첫 번째, 두 번째 또는 세 번째 관점 중 하나와 실험 부분에 따라 구현될 수 있다.
- [0173] **(a)~(e) 단계:**
- [0174] 단계 (a) 내지 (d)의 순서는 필수적으로 방법이 실행되는 반응기의 특성, 이산화탄소 함량을 감소시키는 방법 및 나노구조 실리콘의 전구체 화합물이 반응기에 도입되는 상태(액체 또는 기체)에 따라 언급된 순서 또는 다른 순서일 수 있다.
- [0175] - **방법 파라미터**
- [0176] 본 개시에 따른 방법은 (a) 탄소계 물질을 반응기의 챔버에 도입하고 선택적으로 촉매를 도입하는 단계를 포함한다.
- [0177] 바람직한 변형에 따르면, 본 개시에 따른 방법은 탄소계 물질을 촉매와 회합시키는 예비 단계를 포함한다. 이 변형에 따르면, 촉매와 탄소계 물질의 플레이크는 반응기에 도입되기 전에 함께 혼합된다.
- [0178] 바람직하게는, 반응기 챔버의 부피를 기준으로 탄소계 물질과 촉매의 혼합물의 부피당 로딩 비율은 10% 내지 60%, 더 바람직하게는 20% 내지 50%, 더욱 바람직하게는 30% 내지 50%이다.
- [0179] 반응기 챔버 내의 이산화탄소 함량을 감소시키는 것으로 이루어진 단계 (c)는 다양한 방법으로 수행될 수 있다. 반응기 챔버 내 이산화탄소 함량의 감소는 반응기를 진공 상태, 바람직하게는 10⁻¹bar(10⁻²MPa) 이하의 압력에 두어 수행할 수 있다. 대안적으로, 반응기 챔버 내의 이산화탄소 함량을 감소시키는 것은 반응기 챔버를 불활성 가스로 세척함으로써 수행될 수 있다.
- [0180] 본 개시의 맥락에서, "불활성 가스로 반응기 챔버를 세척한다"라는 표현은 반응기 내에 존재하는 가스를 주입된 불활성 가스로 대체하기 위해 불활성 가스 흐름을 반응기 챔버 내로 주입하는 것을 의미한다.

- [0181] 바람직하게는, 불활성 가스는 이질소 N_2 , 아르곤 Ar 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0182] 반응기가 폐쇄형 반응기인 경우, 바람직하게는 반응기의 챔버를 불활성 가스로 적어도 2회, 보다 바람직하게는 적어도 3회 세척한다.
- [0183] 반응기가 개방형 반응기인 경우, 불활성 가스는 공정 전체 또는 일부 동안 반응기 챔버를 통해 흐를 수 있다.
- [0184] 바람직하게는, 단계 (c)의 종료 시, 반응기 챔버 내 이산화 탄소 함량은 반응기 챔버의 전체 부피에 대해 1 부피% 이하이거나 동일하다.
- [0185] 바람직하게는, 열처리 온도 범위는 200 내지 900℃, 바람직하게는 300 내지 700℃, 더욱 바람직하게는 300 내지 600℃ 범위의 온도에서 수행된다.
- [0186] 바람직하게는, 열처리는 저압, 대기압 또는 0.11 내지 30 MPa 범위의 압력 하에서 수행되며, 압력 파라미터는 반응기 유형 및 반응기의 개방 또는 폐쇄 상태의 선택에 의해 결정된다.
- [0187] 본 개시에 따른 방법 동안, 그리고 열 처리로 인해 반응기 내 압력이 증가할 수 있다. 이 내부 압력은 적용되는 열처리에 따라 달라지며 반드시 제어되거나 모니터링될 필요는 없다.
- [0188] 바람직하게는, 열처리는 1분 내지 5시간, 바람직하게는 10분 내지 2시간, 보다 바람직하게는 30분 내지 60분 동안 적용된다.
- [0189] 변형 구현 예에 따르면, 본 개시에 따른 방법은 유기물을 탄소 물질로 변환시키기 위해 단계 (d)와 (e) 사이에 후처리 단계를 포함한다. 구현 시 이 단계는 필수적으로 열처리로 이루어진다. 유리하게는, 이 단계는 불활성 대기 하, 예를 들어 N_2 , Ar, Ar/ H_2 혼합물과 같은 캐리어 가스 대기 하에서 500℃ 내지 700℃, 바람직하게는 550℃ 내지 650℃ 범위, 유리하게는 약 600의 온도에서 수행된다.
- [0190] 변형에 따르면, 본 개시에 따른 방법은 단계(e)의 마지막에 얻은 제1 실리콘-탄소 복합 물질을 세척하는 추가 단계(e')를 포함한다.
- [0191] 단계 (e)의 끝에서 얻은 제1 실리콘-탄소 복합 물질은 바람직하게는 클로로포름, 에탄올, 톨루엔, 아세톤, 디클로로메탄, 석유 에테르 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 유기 용매로 세척될 수 있다.
- [0192] 대안적으로, 바람직한 구현 예에 따르면, 단계 (e)의 마지막에 획득된 제1 실리콘-탄소 복합 물질은 산 용액으로 세척된다.
- [0193] 이 변형에 따르면, 바람직하게는 단계 (e') 후에, 공정은 세척된 복합 물질을 건조하는 보충 단계를 더 포함한다.
- [0194] 건조는 예를 들어 제1 실리콘-탄소 복합 물질을 바람직하게는 40℃ 이상, 더욱 바람직하게는 60℃ 이상의 온도에서 오븐에 넣어 수행된다. 바람직하게는, 건조 단계는 15분 내지 12시간, 더 바람직하게는 2시간 내지 10시간, 더욱 더 바람직하게는 5시간 내지 10시간 지속된다.
- [0195] - 반응기
- [0196] 첫 번째 변형에 따르면, 본 개시에 따른 방법은 고정층 반응기에서 구현된다.
- [0197] 두 번째 변형에 따르면, 본 개시에 따른 방법은 회전 및/또는 혼합 메커니즘을 포함하는 텀블러 반응기의 관형 챔버에서 구현된다.
- [0198] 세 번째 변형에 따르면, 본 개시에 따른 방법은 (수직) 유동층 반응기에서 구현된다.
- [0199] 첫 번째 구현 예에 따르면, 공정 중에 반응기는 폐쇄된다.
- [0200] 두 번째 구현 예에 따르면, 반응기는 공정 동안 개방된다.
- [0201] 개방형 반응기란 방법을 실행하는 동안, 특히 열 처리 단계 동안 반응기가 가스 흐름에 대해 개방된 상태를 유지함을 의미한다. 폐쇄형 반응기란 반응기 내로 기체 종의 도입이 공정 시작 시 달성되고 그 후 열 처리 단계 동안 반응기가 기체 흐름에 대해 폐쇄됨을 의미한다.
- [0202] 제1 변형
- [0203] 제1 변형에 따르면, 본 개시에 따른 방법은 고정층 반응기에서 구현된다.

- [0204] ● 반응기의 특성:
- [0205] 고정층 반응기는 개방형 반응기일 수도 있고 폐쇄형 반응기일 수도 있다.
- [0206] 본 개시에 따른 방법을 구현하는데 사용될 수 있는 반응기는 예를 들어 WO 제2019020938호에 개시되어 있다. 이 문서에서는 "폐쇄형 반응기" 모드에서 사용된다.
- [0207] 대안적인 구현 예에 따르면, 본 개시에 따른 방법을 구현하기 위해 개방형 고정층 반응기가 사용된다. 이러한 반응기는 예를 들어 정적 모드(회전 또는 혼합 없음)에서 사용되는 텀블러 반응기의 관형 챔버이다.
- [0208] ● 파라미터:
- [0209] 이 제1 변형에 따르면, 반응기가 폐쇄된 경우, 반응기를 진공, 바람직하게는 10^{-1} bar (10^{-2} MPa) 이하의 압력에 두어 반응기 챔버의 이산화탄소 함량을 감소시키는 것이 수행될 수 있다.
- [0210] 대안적으로, 반응기 챔버 내의 이산화탄소 함량을 감소시키는 것은 반응기 챔버를 불활성 가스로 세척함으로써 수행될 수 있다.
- [0211] 바람직하게는, 불활성 가스는 이산화탄소 N_2 , 아르곤 Ar 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 반응기가 폐쇄된 경우, 바람직하게는 반응기의 챔버를 불활성 가스로 적어도 2회, 보다 바람직하게는 적어도 3회 세척한다. 반응기가 열려 있는 경우 공정 전체 또는 일부 동안 불활성 가스가 반응기 챔버를 통해 흐를 수 있다.
- [0212] 바람직하게는, 단계 (c)의 종료 시, 반응기 챔버 내 이산화탄소 함량은 반응기 챔버의 전체 부피에 대해 1 부피% 이하이다.
- [0213] 이 변형의 제1 구현 예에 따르면, 반응기가 폐쇄되면 일반적으로 나노구조 실리콘의 전구체 화합물이 액체로서 반응기에 도입된다.
- [0214] 본 변형의 제1 구현 예에 따르면, 반응기가 폐쇄되면, 탄소계 물질, 촉매 및 나노구조 실리콘의 전구체 화합물이 혼합물 형태로 반응기에 도입될 수 있다.
- [0215] 이 변형의 제1 구현 예에 따르면, 반응기가 폐쇄될 때, 바람직하게는 반응기는 적어도 2개의 충전 구역, 즉 나노구조 실리콘의 전구체 화합물을 수용할 수 있는 제1 구역과 탄소계 물질과 촉매를 수용할 수 있는 제2 구역을 포함한다.
- [0216] 제1 대안 형태에 따르면, 제1 충전 구역과 제2 충전 구역은 반응기 챔버 내에서 동일한 높이에 위치한다.
- [0217] 바람직한 대안 형태에 따르면, 제2 충전 구역은 제1 충전 구역에 비해 상승된다.
- [0218] 이 변형의 제2 구현 예에 따르면, 반응기가 개방될 때, 일반적으로 나노구조 실리콘의 전구체 화합물은 "반응성 실리콘 함유 가스 혼합물"로 지정되는 불활성 가스와 혼합된 가스로서 반응기에 도입된다.
- [0219] 제2 변형
- [0220] 제2 변형에 따르면, 본 개시에 따른 방법은 회전 및/또는 혼합 메커니즘을 포함하는 텀블러 반응기의 관형 챔버에서 구현된다.
- [0221] ● 반응기의 특성:
- [0222] 위에서 언급한 텀블러 반응기는 적어도 하나의 관형 챔버로 구성되고, 로에 의해 가열되며, 탄소계 물질이 로딩될 수 있다. 반응기는 회전 메커니즘 및/또는 혼합 메커니즘을 통합한다. 반응기는 2개의 관형 챔버를 포함할 수 있다. 관형 챔버 세로 축은 수평이거나 수평 축과 최대 20° 의 각도를 만들기 위해 기울어질 수 있습니다. 반응기는 생성물 공급 시스템 및 생성물 배출 시스템을 추가로 포함하여, 제1 실리콘-탄소 복합 물질의 연속적 생산을 가능하게 한다. 텀블러 반응기는 예를 들어 니들 밸브 또는 압력 제어기와 같은 반응기 압력 제어 장치를 포함한다.
- [0223] 일반적인 기계식 텀블러 반응기는 Lodige형 유동층 반응기이며, 관형 챔버에서 수평축 나선의 회전에 의해 유동화가 생성된다.
- [0224] 또 다른 전형적인 기계식 텀블러 반응기는 세로축 주위의 관형 챔버의 회전에 의해 유동화가 생성되는 회전하는 관형 챔버를 포함한다.

- [0225] ● 파라미터:
- [0226] 이러한 변형은 본 개시에 따른 방법의 구현에 특히 흥미롭고, 반응기에 의해 기계적으로 생성된 유동화는 반응성 가스 종을 포함하는 탄소계 물질과 실리콘 사이의 접촉에 유리하다.
- [0227] 이 변형에 따르면, 바람직하게는 나노구조 실리콘의 전구체 화합물이 가스로서 반응기에 도입된다.
- [0228] ● 공정 단계:
- [0229] 이러한 변형에 따르면, 본 개시에 따른 방법은 유리하게는 다음을 포함한다:
- [0230] (a1) 적어도 촉매(임의) 및 탄소계 물질을 반응기의 관형 챔버에 도입하는 단계,
- [0231] (a2) 캐리어 가스 흐름 하에서 관형 챔버를 가열하는 단계,
- [0232] (a3) 관형 챔버를 회전시키고 및/또는 혼합 메커니즘을 시작하는 단계,
- [0233] (b) 반응성 실리콘 함유 가스 혼합물을 관형 챔버에 도입하는 단계,
- [0234] (c) 가스 혼합물 흐름으로 반응기 챔버의 압력을 제어하는 단계,
- [0235] (d) 반응성 실리콘 함유 가스 혼합물 흐름 하에 회전 및/또는 혼합 하에 관형 챔버에서 200℃ 내지 900℃ 범위의 온도에서 열 처리를 적용하는 단계,
- [0236] (e) 획득된 제품을 회수하는 단계.
- [0237] 이 변형에 따르면, 대부분의 단계는 이 순서에 따라 수행되어야 하지만, 단계(a3)의 회전 및/또는 혼합은 단계(a1) 또는 단계(a2) 이전 또는 이후에 시작할 수 있다.
- [0238] 이러한 변형에 따르면, 단계 (d)의 열처리는 낮은 압력(대기압보다 낮은), 대기압 또는 대기압보다 높은 압력에서 적용된다.
- [0239] 바람직하게는, 반응기가 회전 및/또는 혼합 메커니즘을 포함하는 텀블러 반응기인 경우, 단계 (d)의 열처리는 대기압보다 높은 압력에서 적용된다.
- [0240] 제3 변형
- [0241] 제3 변형에 따르면, 본 개시에 따른 방법은 수직 유동층 반응기에서 구현된다.
- [0242] ● 반응기의 특성:
- [0243] 수직 유동층 반응기는 일반적으로 수직 원통형 스테인리스 스틸 컬럼으로 이루어진다. 컬럼의 바닥에는 분말을 지지하고 균일한 가스 분포를 제공하는 천공 강철판과 나노구조 실리콘 전구체의 조기 분해를 방지하기 위해 물로 냉각되는 플랜지가 있다. 출구에서는 고성능 여과 카트리지를 사용하여 용출된 입자를 수집할 수 있다. 반응기는 2구역 전기로에 의해 외부에서 가열되며 반응기 벽의 온도는 조절기에 연결된 최소 2개의 열전대에 의해 제어된다. 온도의 축방향 프로파일을 모니터링하기 위해 반응기를 따라 여러 개의 열전대도 배치된다. 압력 센서를 사용하면 반응기 내부의 압력을 제어/모니터링할 수 있다. 유량계를 사용하면 분말을 통해 반응기 내부의 다양한 가스 흐름을 제어할 수 있다.
- [0244] ● 파라미터:
- [0245] 수직 유동층 반응기에서, 본 개시에 따른 방법은 대기압에서 또는 대기압보다 약간 높은 압력 하에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 1.3. 10⁵Pa 이상의 압력이 편리하다.
- [0246] 바람직하게는 적용 온도는 300℃ 내지 600℃ 범위이다.
- [0247] 이 변형에 따르면, 바람직하게는 나노구조 실리콘의 전구체 화합물이 가스로서 반응기에 도입된다.
- [0248] 이 변형에 따르면, 촉매와 탄소계 물질은 분말 형태여야 한다.
- [0249] ● 공정 단계:
- [0250] (a) 적어도 탄소계 물질 및 촉매(임의)를 관형 챔버에 도입하는 단계,
- [0251] (c) 밀봉 테스트: 질소(1 slm)를 사용하여 반응기에 밀봉 테스트를 수행한다. 밀봉 테스트는 1분 후에도 압력

이 안정적으로 유지될 때 유효하다.

- [0252] (c') 촉매 및 탄소계 물질의 유동화: 중성 가스를 사용하여 유동화를 수행하며, 원하는 유량에 도달할 때까지 유량을 규칙적으로 증가시킨다. 예를 들어, 원하는 유량에 도달할 때까지 유량이 2분마다 0.5 slm씩 증가한다.
- [0253] (d) 열처리 적용: 이후, 퍼니스의 가열 시스템과 베드 하단의 플랜지의 냉각 시스템이 시작된다.
- [0254] (b) 유동층이 등온 안정화에 도달한 후 반응성 가스가 챔버로 유입된다.
- [0255] (e) 생성물 회수: 반응이 끝나면 반응기를 냉각시킨 후 생성물을 회수한다. 예를 들어, 반응기를 150℃ 이하로 냉각한 후 생성물을 회수한다.
- [0256] 대부분의 단계는 이 순서에 따라 수행되어야 한다.
- [0257] 이러한 방법은 예를 들어 WO2011/137446에 개시되어 있다.
- [0258] 단계 (f):
- [0259] 본 개시에 따른 방법은 (f) 단계 (a) 내지 (e)의 끝에서 얻은 중간 실리콘-탄소 복합 물질에 적용되는 적어도 하나의 구형화 단계를 포함한다.
- [0260] 본 개시에 따른 방법의 구형화 단계 (f)는 제1 실리콘-탄소 복합 물질의 형상, 미세구조 및 결과적으로 물리화학적 특성을 변형시키는 것을 목표로 한다.
- [0261] 본 명세서에 사용된 용어 "구형화(spheroidization)" 또는 "라운딩(rounding)"은 본 개시의 맥락 내에서 제1 실리콘-탄소 복합 물질에 하나 이상의 기계적 응력을 가하는 것으로 구성된 형상 변형 및/또는 표면 처리 공정을 의미한다. 제1 실리콘-탄소 복합 물질에 비해 밀도가 우수한 둥근 모양의 물질을 얻기 위해 플레이크 형태로 만들어졌다. 이 공정은 초기 플레이크가 구 모양 또는 감자 모양 입자를 형성하기 위해 여러 번 폴딩되고/되거나 컴팩트되고/되거나 와인딩되고/되거나 둥글게 된 더 작은 실리콘-탄소계 복합 물질 입자를 제공한다.
- [0262] 본 개시의 맥락에서, "구형화" 및 "라운딩"이라는 용어는 동의어로 사용된다.
- [0263] 유리하게는, 구형화는 밀링, 연삭, 컴팩팅, 치밀화, 프레스링, 압축, 폴딩, 와인딩, 롤링, 균열, 조대화, 미립화, 원심분리, 또는 이들 단계 중 하나 이상의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 단계를 포함한다.
- [0264] 각 단계 또는 이들 단계 중 하나 이상의 조합은 동일한 구형화 장비 또는 별도의 장비에서 수행될 수 있다.
- [0265] 구형화 장비는 예를 들어 막자사발, 막자, 캘린더 또는 프레스와 같은 컴팩션 기계, 충격 밀, 회전 충격 밀, 와류 밀, 진동 밀, 볼 밀, 교반 볼 밀, 유성 밀, 제트 밀, 반대 제트 밀, 유동층 제트 밀, 원심 밀, 초원심 밀, 핀 밀, 허머 밀, 압연 밀, 분류기 밀, 하류 분류기 밀과 같은 밀, 이들 장비의 조합 또는 당업자에게 공지된 임의의 다른 밀링 장치로부터 선택될 수 있다.
- [0266] 제1 바람직한 구현 예에 따르면, 구형화 장비는 막자사발과 막자이다.
- [0267] 또 다른 바람직한 구현 예에 따르면, 구형화 장비는 반대편 제트 밀이다.
- [0268] 또 다른 선호되는 구현 예에 따르면, 구형화 장비는 회전 충격 밀이다.
- [0269] 또 다른 선호되는 구현 예에 따르면, 구형화 장비는 분류기 밀 또는 하류 분류기 밀이다.
- [0270] 다른 구현 예에 따르면, 구형화 장비는 초원심 밀(ultra-centrifugal mill)이다.
- [0271] 다른 구현 예에 따르면, 구형화 장비는 볼밀이다. 이 구현 예에 따르면, 밀링 볼은 지르코니아 밀링 볼, 강철 볼, 마노 밀링 볼, 알루미늄 밀링 볼, 질화실리콘 밀링 볼 또는 이들 볼의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 유리하게는, 밀링 볼의 직경은 5 내지 20 mm가 포함된다. 유리하게는, 중간 실리콘-탄소 복합 물질의 부피 대 밀링 볼의 부피 대 볼 밀의 빈 공간의 부피의 비는 1:1:1이며, 각 요소에 대해서 ±20%의 이 값 주변의 비 변화를 포함한다.
- [0272] 구형화 장비가 밀에서 선택되면 배치 밀 또는 연속 밀이 될 수 있다.
- [0273] "배치 밀"은 본 개시의 의미 내에서 구형화되고 배출될 제1 실리콘-탄소계 복합 물질의 분리된 양을 수용하는 밀을 의미하는 것으로 이해된다. 그런 다음 필요한 경우 공정이 반복된다.
- [0274] "연속 밀"은 본 개시의 의미 내에서 구형화될 제1 실리콘-탄소계 복합 물질의 연속 흐름을 수용하여 연속적으로

작동할 수 있는 밀을 의미하는 것으로 이해된다.

- [0275] 유리하계는, 구형화 단계는 건조 환경에서, 즉 어떠한 용매도 사용하지 않고 수행된다.
- [0276] 본 개시에 따른 방법의 구형화 단계 (f)는 실온 또는 승온에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 구형화는 20℃ 내지 80℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0277] 유리하계는, 구형화 또는 라운딩 단계는 획득된 실리콘-탄소계 복합 물질이 본질적으로 둥근 입자로 구성되도록 하는 일정 기간 동안 수행된다.
- [0278] 유리하계는, 구형화 또는 라운딩 단계는 획득된 실리콘-탄소계 복합 물질이 제1 실리콘-탄소계 복합 물질의 밀도에 비해서 적어도 2배, 바람직하게는 적어도 5배 곱해진 탭 밀도를 갖도록 일정 기간 동안 수행된다.
- [0279] 유리하계는, 구형화 또는 라운딩 단계는 획득된 실리콘-탄소계 복합 물질이 제1 실리콘-탄소계 복합 물질의 비표면적에 비해서 적어도 2배, 바람직하게는 적어도 4배로 나누어지는 비표면적을 갖도록 일정 기간 동안 수행된다.
- [0280] 당업자는 구형화 단계의 기간뿐만 아니라 예를 들어 밀의 회전 속도, 컴팩션 기계의 힘, 온도와 같은 구형화 장비의 파라미터를 조정하여 기대되는 특성에 부합하는 실리콘-탄소계 복합 물질을 얻을 수 있다.
- [0281] 부가 단계
- [0282] 일 구현 예에 따르면, 본 개시에 따른 방법은 제2 실리콘-탄소 복합 물질의 외부 표면의 적어도 일부를 탄소계 물질의 플레이크와 다른 제2 탄소 물질로 코팅하는 단계(g)를 더 포함한다.
- [0283] 유리하계는, 제2 탄소 물질은 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연, 그래핀, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0284] 유리하계는, 제2 탄소 물질의 코팅은 코팅된 실리콘-흑연 복합 물질의 총 중량에 대해 최대 20 중량%, 바람직하게는 최대 15 중량%, 보다 바람직하게는 최대 10 중량%의 중량 비율을 나타낸다.
- [0285] 제2 탄소 물질에 의한 코팅은 예를 들어 탄소 전구체(아세틸렌, 피치, 수크로스, CMC...)의 분해, CVD 또는 열처리와 같은 숙련된 전문가에게 알려진 임의의 방법에 의해 달성될 수 있다.
- [0286] 획득한 물질
- [0287] ● **중간 실리콘-탄소 복합물질**
- [0288] 본 개시에 따른 방법의 단계 (a) 내지 (d)는 제1 실리콘-탄소 복합 물질 또는 중간 실리콘-탄소 복합 물질에 대한 접근을 제공한다.
- [0289] 달리 명시하지 않는 한, 중간 실리콘-탄소 복합 물질에 대한 다음 설명에서 구현 예는 본 개시의 모든 관점에 적용된다.
- [0290] 이러한 제1 실리콘-탄소계 물질은 특히 플레이크 형태의 탄소계 물질, 및 나노구조 실리콘을 포함하고, 바람직하게는 필수적으로 이들로 이루어진다. 나노구조 실리콘은 탄소계 물질의 플레이크에서 나노구조 실리콘의 전구체 화합물이 화학적 기상 분해를 통해 생성된다.
- [0291] 유리하계는, 중간 실리콘-탄소 복합 물질에서, 실리콘 함량은 제1 실리콘-탄소 복합 물질의 전체 중량에 대해 중량 기준으로 5% 이상, 바람직하게는 20% 이상이다. 유리하계는, 실리콘 함량은 제1 실리콘-탄소 복합 물질의 전체 중량을 기준으로 5% 내지 70%, 바람직하게는 20% 내지 50%이다.
- [0292] 중간 실리콘-탄소 복합 물질은 또한 미량의 촉매 또는 촉매 분해 잔류물을 포함할 수도 있다.
- [0293] 예를 들어, 본 개시의 제2 및 제3 관점에 따라 촉매가 사용되는 경우, 특히 촉매가 할로젠화 금속, 특히 SnCl_2 와 같은 할로젠화 주석, 중간 실리콘-탄소로부터 선택되는 경우 복합 물질은 잔류 금속 할로젠화물, 특히 주석 할로젠화물을 포함할 수 있다.
- [0294] 남은 할로젠화 주석은 중간 실리콘-탄소 복합 물질을 산성 처리하여 부분적으로 제거할 수 있다.
- [0295] 중간 실리콘-탄소 복합 물질은 또한 반응 동안 촉매의 분해로부터 생성된 금속 입자를 포함할 수 있다.
- [0296] 촉매가 금속 할로젠화물, 특히 SnCl_2 와 같은 할로젠화 주석인 경우, 중간 실리콘-탄소 복합 물질은 또한 미량의

할로겐화물을 포함할 수 있다.

- [0297] 바람직하게는 촉매 또는 촉매 분해 잔류물은 중간 실리콘-탄소 복합 물질의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 5% 이하를 나타낸다.
- [0298] 바람직하게는, 실리콘-탄소 복합 물질의 플레이크는 2 내지 2000, 바람직하게는 2 내지 500, 더 바람직하게는 2 내지 100, 더욱 더 바람직하게는 2 내지 50의 평균 길이 대 두께의 중형비를 갖는다.
- [0299] 유리하게는, 중간 실리콘-탄소 복합 물질은 0.01 내지 2 g/cm³, 바람직하게는 0.02 내지 1 g/cm³, 더욱 바람직하게는 0.03 내지 0.5 g/cm³의 탭 밀도를 갖는다.
- [0300] 본 개시의 바람직한 구현 예에 따르면, 중간 실리콘-탄소 복합 물질은 나노구조 실리콘으로 장식된 플레이크 형태로 획득된다.
- [0301] 바람직하게는, 나노구조 실리콘으로 장식된 플레이크는 출발 탄소계 물질의 플레이크와 동일한 크기를 갖는다.
- [0302] 전구체 화합물의 화학적 증기 분해로 생성된 나노구조 실리콘은 이 공정으로 얻을 수 있는 모든 형태, 특히 와이어, 웹, 막대, 필라멘트, 시트 또는 구형의 형태입니다.
- [0303] 본 개시의 제1 관점에 따르면, 나노구조 실리콘은 바람직하게는 나노입자 형태이다.
- [0304] "나노입자"라는 용어는 본 개시의 의미 내에서 직경이 나노미터인 구형, 구형 또는 판형 요소를 의미하는 것으로 이해된다. 나노입자는 예를 들어 나노구체 및 나노시트를 포함할 수 있지만 이에 국한되지는 않는다.
- [0305] 바람직하게는, 실리콘 나노입자는 1 nm 내지 250 nm 범위, 더욱 바람직하게는 10 nm 내지 200 nm 범위, 더욱 바람직하게는 30 nm 내지 180 nm 범위의 평균 크기를 갖는다. 본 개시의 제2 및 제3 관점에 따르면, 특히 본 개시에 따른 방법의 단계 a)에서 촉매가 사용되는 경우, 나노구조 실리콘은 나노와이어 형태이다.
- [0306] "나노와이어"라는 용어는 본 개시의 의미 내에서 모양이 와이어와 유사하고 직경이 나노미터인 긴 요소를 의미하는 것으로 이해된다. 이 용어는 예를 들어 나노와이어, 나노웹, 나노막대, 나노섬유 및 나노필라멘트를 포함하지만 이에 국한되지는 않는다.
- [0307] 바람직하게는, 실리콘 나노와이어는 1 nm 내지 250 nm 범위, 더욱 바람직하게는 10 nm 내지 200 nm 범위, 더욱 바람직하게는 30 nm 내지 180 nm 범위의 평균 직경을 갖는다.
- [0308] 바람직하게는, 실리콘 나노와이어의 평균 길이는 50 nm 내지 500 nm 범위이다.
- [0309] 나노구조 실리콘의 특성화는 예를 들어 탄소-실리콘 복합 물질의 하나 이상의 샘플로부터 주사 전자 현미경(SEM) 또는 투과 전자 현미경(TEM)에 의해 얻은 이미지의 분석과 같이 숙련된 전문가에게 잘 알려진 여러 기술에 의해 구현될 수 있다.
- [0310] 나노웹은 중형비(평균 직경에 대한 평균 길이의 비율)를 특징으로 하는 특히 선호되는 나노와이어의 하위 그룹이다. 이 중형비는 나노와이어 그룹의 낮은 범위, 즉 L/D 비율이 10 이하, 보다 바람직하게는 5 이하, 유리하게는 2 이하이다.
- [0311] 바람직하게는, 중간 실리콘-탄소 복합 물질에 있어서, 나노구조 실리콘은 탄소계 물질의 플레이크 표면에 균일하게 분산되어 있다. "균질하게 분산된"이라는 용어는 나노구조 실리콘이 한 영역이 다른 영역보다 더 조밀하지 않고, 즉 더 많은 실리콘을 함유하지 않고 탄소계 물질의 플레이크 표면에 균일하게 분포되어 있음을 의미한다.
- [0312] 유리하게는, 중간 실리콘-탄소 복합 물질에서, 탄소계 물질의 표면이 나노구조 실리콘으로 덮인 평균 비율은 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상이다.
- [0313] 일 구현 예에 따르면, 나노구조 실리콘은 탄소계 물질의 표면에 500 nm 미만, 바람직하게는 200 nm 미만, 더 바람직하게는 100 nm 미만의 두께를 갖는 층을 형성한다.
- [0314] 유리하게는, 나노구조 실리콘은 탄소계 물질의 표면에 5 nm 내지 500 nm, 바람직하게는 10 nm 내지 200 nm, 더욱 바람직하게는 20 nm 내지 100 nm의 두께를 갖는 층을 형성한다.
- [0315] ● **최종 실리콘-탄소 복합 물질**
- [0316] 본 개시에 따른 방법의 단계 (f) 후에, 제2 실리콘-탄소 복합 물질 또는 최종 실리콘-탄소 복합 물질이 획득된

다.

- [0317] 달리 명시하지 않는 한, 최종 실리콘-탄소 복합 물질에 대한 다음 설명에서 구현 예는 본 개시의 모든 관점에 적용된다.
- [0318] 이러한 제2 실리콘-탄소 복합 물질은 탄소계 물질 및 나노구조 실리콘을 포함하고, 바람직하게는 필수적으로 이루어진다. 최종 실리콘-탄소 복합 물질은 또한 미량의 촉매 또는 촉매 분해 잔류물을 포함할 수 있다.
- [0319] 바람직한 구현 예에 따르면, 단계 (f) 후에 얻어지는 최종 실리콘-탄소 복합 물질의 조성은 위에서 설명한 단계 (e) 후에 얻어지는 중간 실리콘-탄소 복합 물질의 조성과 실질적으로 동일하다.
- [0320] 유리하게는, 최종 실리콘-탄소 복합 물질에서, 실리콘 함량은 최종 실리콘-탄소 복합 물질의 총 중량에 대해 중량 기준으로 5% 이상, 바람직하게는 20% 이상이다. 유리하게는, 실리콘 함량은 최종 실리콘-탄소 복합 물질의 총 중량을 기준으로 5% 내지 70%, 바람직하게는 20% 내지 50%이다.
- [0321] 바람직하게는, 본 개시에 따른 최종 실리콘-탄소 복합 물질의 적어도 일부는 마이크로미터 규모이다.
- [0322] 바람직하게는, 최종 실리콘-탄소 복합 물질의 적어도 일부는 마이크로메트릭 입자 형태이다. 더욱 바람직하게는, 최종 실리콘-탄소 복합 물질은 70% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 더욱 더 바람직하게는 90% 이상의 마이크로메트릭 입자를 포함한다.
- [0323] 본 개시에 따른 방법의 구형화 단계(f)는 본질적으로 모서리와 모서리가 없는 둥근 모양을 갖는 실리콘-탄소 복합 물질의 마이크로메트릭 입자에 대한 접근을 제공한다. 특히, 마이크로메트릭 입자는 구형 형상, 막대 형상 및/또는 감자 유사 형상을 가질 수 있다.
- [0324] 유리하게는 최종 실리콘-탄소 복합 물질의 마이크로메트릭 입자는 플레이크 형태가 아니다. 바람직하게는, 최종 실리콘-탄소 복합 물질에서, 마이크로메트릭 입자의 최대 10%, 바람직하게는 최대 5%가 플레이크 형태이다.
- [0325] 유리하게는, 최종 실리콘-탄소 복합 물질의 마이크로메트릭 입자는 감자형 형상을 갖는다.
- [0326] "감자형 형상"이란 길이 대 직경 비율이 5:1 내지 1:1, 바람직하게는 3:1 내지 1:1, 더욱 바람직하게는 2:1 내지 1:1인 모서리가 둥근 3차원 직사각형 형태를 갖는 일반적으로 불규칙한 모양의 입자를 의미한다.
- [0327] 유리하게는, 최종 실리콘-탄소 복합 물질에서, 마이크로메트릭 입자의 적어도 80%, 바람직하게는 적어도 90%, 더 바람직하게는 적어도 95%, 유리하게는 100%가 감자형 형상을 갖는다.
- [0328] 유리하게는, 최종 실리콘-탄소 복합 물질의 마이크로메트릭 입자는 좁은 크기 분포를 갖는다. 당업자는 예를 들어 밀에서의 회전 속도, 구형화 단계의 기간 및/또는 구형화 장비의 특성(예를 들어 볼 밀을 사용하는 경우 밀링 볼의 직경)과 같은 본 개시에 따른 방법의 구형화 단계 (f)의 파라미터를 좁은 크기 분포를 가진 입자를 얻기 위해 조정할 수 있다. 대안적으로, 선택된 크기의 미세입자를 선택하기 위해 단계 f) 후에 체질 단계가 구현될 수 있다.
- [0329] "입자 크기 분포" 또는 "입상 분산액(granulometric dispersion)"은 크기에 따라 존재하는 최종 실리콘-탄소 복합 물질의 입자의 상대적인 양(전형적으로는 질량 기준)을 의미한다.
- [0330] 바람직한 구현 예에 따르면, 최종 실리콘-탄소 복합 물질의 마이크로메트릭 입자는 5 μm 내지 50 μm , 바람직하게는 10 μm 내지 30 μm , 더욱 우선적으로는 15 μm 내지 25 μm 의 D50을 갖는다.
- [0331] "중간 입자 직경" 또는 "중간 입자 크기"라고도 불리는 "D50"은 입자 집단의 절반이 이 값 아래에 있고 나머지 절반은 이 값 위에 있는 미크론 단위의 직경이다. 예를 들어, 샘플의 D50 = 5 μm 인 경우 입자의 50%가 5 μm 보다 크고 입자의 50%가 5 μm 보다 작다는 의미이다.
- [0332] 입자 크기, 형태 및 입자 크기 분포는 당업자에게 공지된 임의의 방법, 예를 들어 주사 전자 현미경(SEM), 집속 이온 빔(FIB) 단층 촬영, 동적 광 산란(DLS), 에너지 분산형 X선 분광법(SEM/EDS) 및/또는 레이저 회절에 결합된 주사 전자 현미경에 의해 결정될 수 있다.
- [0333] 유리하게는, 최종 실리콘-탄소 복합 물질의 마이크로메트릭 입자는 20 m^2/g 이하, 바람직하게는 10 m^2/g 이하, 보다 바람직하게는 5 m^2/g 이하의 비표면적을 갖는다.
- [0334] "비표면적"이란 단위 질량당 최종 실리콘-탄소 복합 입자 집단의 총 표면적을 의미한다. 최종 복합체의 비표면적은 예를 들어 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 흡착 방법과 같이 당업자에게 잘 알려진 여러 기술에 의해 측정될

수 있다.

- [0335] 유리하계는, 최종 실리콘-탄소 복합 물질의 마이크로메트릭 입자는 0.05 내지 2, 바람직하게는 0.2 내지 1.5 g/cm³, 더 바람직하게는 0.35 내지 1 g/cm³의 탭 밀도를 갖는다.
- [0336] 유리하계는, 구현 예에 따르면, 특히 본 개시의 제2 관점에 따르면, 최종 실리콘-탄소 복합 물질의 마이크로메트릭 입자는 내부 다공도가 10% 내지 60%, 보다 바람직하게는 15% 내지 50%, 좀 더 바람직하게는 20% 내지 40%이다.
- [0337] 본 개시의 제1 및 제3 관점, 바람직한 구현 예에 따르면, 최종 실리콘-탄소 복합 물질의 마이크로메트릭 입자는 5% 내지 25%의 내부 다공성을 갖는다.
- [0338] "내부 다공성"이란 기공이나 빈 공간이 차지하는 마이크로메트릭 입자의 총 부피의 백분율을 나타낸다. 복합 물질의 내부 다공도는 당업자에게 공지된 임의의 방법, 예를 들어 수은 침입 또는 밀도 측정에 의해 결정될 수 있다.
- [0339] 유리하계는, 본 개시의 모든 관점에 있어서, 최종 실리콘-탄소 복합 물질의 마이크로메트릭 입자는 폐쇄된 다공성을 갖는다.
- [0340] "폐쇄된 다공성"이란 마이크로메트릭 입자의 기공이 서로 연결되어 있지 않음을 의미한다.
- [0341] 제2 실리콘 카본계 복합 물질은 탄소계 물질과 실리콘 물질의 배열이 중간 물질과 다르다. 본 개시에 따른 방법의 구형화 단계(f)는 단계(e) 후에 얻은 제1 실리콘-탄소 복합 물질을 사용하여 얻은 것과 미세 구조가 다른 마이크로메트릭 입자에 대한 접근을 제공한다. 특히, 구형화 후 얻은 마이크로메트릭 입자에서는 나노구조 실리콘의 적어도 일부가 탄소계 물질 내부에 매립되어 있는 반면, 구형화 단계(f) 이전에는 나노구조 실리콘이 탄소계 물질의 플레이크 표면에 배치된다.
- [0342] 본 개시의 맥락에서 용어 "미세구조"는 복합 물질의 구성요소, 특히 나노구조 실리콘 및 탄소계 물질이 서로 관련하여 배열되는 방식을 의미하도록 의도된다. 복합 물질의 미세 구조는 예를 들어 주사 전자 현미경(SEM), 투과 전자 현미경(TEM), 에너지 분산 분광학(EDS), X선 회절(XRD) 및/또는 라만 분광학에 의해 특성화될 수 있다.
- [0343] 본 개시의 맥락에서, "매립된(embedded)"이라는 용어는 나노구조 실리콘이 탄소계 물질의 주변 매트릭스, 특히 구형화 단계에서 생성된 탄소 물질의 폴딩 사이에 둘러싸여 있음을 의미하도록 의도된다.
- [0344] 유리하계는, 본 개시의 모든 관점에 대해, 나노구조 실리콘의 적어도 70 중량%상, 바람직하게는 적어도 80 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 90 중량%가 탄소계 물질에 매립되어 있으며, 백분율은 제2 실리콘-탄소계 복합물질 중 나노구조 실리콘의 전체 중량에 대하여 표시된다.
- [0345] 바람직하게는, 70 중량% 내지 99 중량%, 바람직하게는 80 중량% 내지 90 중량%의 나노구조 실리콘이 탄소계 물질에 매립되어 있으며, 백분율은 제2 실리콘-탄소계 복합 물질 내의 나노구조 실리콘의 전체 중량에 대해 표현된다.
- [0346] 바람직하게는, 최종 실리콘-탄소 복합물질에서, 나노구조 실리콘으로 덮인 탄소계 물질 입자의 외부 표면의 평균 비율은 0% 내지 20%, 바람직하게는 0% 내지 10%, 더욱 바람직하게는 0% 내지 5%이다.
- [0347] 출원인은 탄소계 물질에 매립된 나노구조 실리콘의 이러한 높은 비율이 특히 큰 크기, 특히 입자 크기 D50이 25 μm 내지 500 μm , 바람직하게는 30 μm 내지 500 μm , 더 바람직하게는 30 μm 내지 100 μm , 가장 바람직하게는 35 μm 내지 50 μm 인 탄소계 플레이크를 사용하여 얻을 수 있음을 발견했다.
- [0348] 유리하계는, 나노구조 실리콘은 탄소계 물질 내부에 5 nm 내지 500 nm, 바람직하게는 10 nm 내지 200 nm, 더 바람직하게는 20 nm 내지 100 nm의 두께를 갖는 물질 층을 형성한다.
- [0349] **탄소-실리콘 복합 물질의 용도**
- [0350] 본 개시에 따른 실리콘-탄소 복합 물질은 애노드 활물질 및 리튬 이온 배터리 제조용으로 사용될 수 있다.
- [0351] 본 개시에 따른 방법에 의해 얻은 최종 실리콘-탄소 복합 물질은 제조된 그대로 또는 생산 후 처리 후에 리튬 이온 배터리의 실리콘-탄소 복합 애노드 물질로 사용될 수 있다.
- [0352] 본 개시는 또한 (i) 전극 활물질로서 전술한 방법에 따라 탄소-실리콘 복합 물질을 준비하는 단계, 및 (ii) 상기 전극 활물질을 포함하는 조성물을 갖는 집전체의 적어도 일면을 커버하는 단계를 포함하는 집전체를 포함하

는 전극의 제조 방법에 관한 것이다.

[0353] 집전체를 포함하는 전극은 당해 분야에서 통상적으로 사용되는 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 본 개시의 탄소-실리콘 복합 물질을 구성하는 애노드 활물질은 바인더, 용매 및 도전제와 혼합된다. 필요한 경우 분산제를 첨가할 수 있다. 혼합물을 교반하여 슬러리를 제조한다. 그런 다음, 집전체에 슬러리를 코팅하고 압착하여 애노드를 제조한다.

[0354] 본 개시에서 바인더로는 폴리비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVDF-co-HEP), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 등 다양한 형태의 바인더 폴리머가 사용될 수 있다.

[0355] 상기 전극은 당해 분야에서 일반적으로 사용되는 분리막과 전해액을 캐소드와 애노드 사이에 개재하여 포함하는 리튬 이차 배터리를 제조하는데 사용될 수 있다.

[0356] 특히, 본 개시는 캐소드, 애노드, 및 캐소드와 애노드 사이에 배치된 분리막을 포함하는 리튬 이차 배터리와 같은 에너지 저장 장치의 제조 방법을 제공하며, 여기서 애노드는 전술한 바와 같은 전극의 제조방법에 의해 얻어진다.

[0357] 실험

[0358] 다음 실시 예에서, 달리 명시하지 않는 한, 함량 및 백분율은 질량으로 주어진다.

[0359] 물질

[0360] - 반응기(고정층): 스테인레스 스틸 반응기(내부용량 = 1L, 직경 = 100 mm, 높이 = 125 mm),

[0361] - 볼밀링 장치: Retsch사에서 상품화한 모델 PM100

[0362] - 원심밀 장치: Retsch사에서 상품화한 모델 ZM200

[0363] - 나노구조 실리콘 전구체: diphenylsilane $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2$, Sigma-Aldrich에서 상품화(CAS 번호: 775-12-2),

[0364] - 촉매: Strem Chemicals.Inc에서 상품화한 SnCl_2

[0365] - 흑연 플레이크: BNB90 흑연($\text{SSA} = 21.18\text{m}^2/\text{g}$, $\text{D50} = 43\mu\text{m}$)은 Imerys에서 상품화, 흑연 M17($\text{SSA} = 24.48\text{m}^2/\text{g}$, $\text{D50} = 16\mu\text{m}$)은 Nouveau Monde Graphite에서 상품화,

[0366] - 전도성 필러: Imerys가 C-ENERGYTM Actilion GHDR-15-4라는 명칭으로 상품화한 흑연 분말,

[0367] - 전자 전도성 첨가제: 상업적 참조번호 Timcal C-ENERGY C65(CAS 번호: 1333-86-4)로 Imerys에 의해 상품화된 카본 블랙,

[0368] - 바인더: Alfa-Aesar에서 상품화한 나트륨 카르복시메틸셀룰로오스(Na-CMC)(CAS 번호: 9004-32-4), MTI Corporation에서 상품화한 스티렌-부타디엔 고무(SBR)(CAS 번호: 9003-55-8),

[0369] - 전해질: 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 10 중량%와 비닐렌 카보네이트 2 중량%를 포함하는 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)(1:1 부피)의 혼합물에 리튬 헥사플루오로포스페이트 LiPF_6 (1M)을 용해시킨 것(첨가제), Solvionic에서 상품화.

[0370] 실시 예 1: BNB-90 흑연/실리콘 나노와이어 물질(M1) 배치 합성

[0371] a) BNB-90 흑연/ SnCl_2 물질의 제조

[0372] 30g의 BNB-90을 5g의 SnCl_2 와 결합하고 PM100 볼밀링 장치의 강철 보울에 넣는다. 그런 다음 10mm 크기의 스테인리스 스틸 볼 50개를 보울에 넣은 다음 보울을 단단히 닫는다. BNB-90- SnCl_2 물질을 400rpm에서 10분 30초 동안 혼합한다.

[0373] BNB-90 흑연/ SnCl_2 는 체로 볼을 추출하면 간단하게 회수된다.

[0374] b) 실리콘 나노와이어(SiNW)의 성장

[0375] a)단계를 거쳐 얻은 BNB-90 흑연/ SnCl_2 물질을 고정층 반응기 내부의 유리컵에 설치한다. 그런 다음 250 mL의 디페닐실란, Ph_2SiH_2 를 반응기 바닥에 붓는다.

- [0376] 반응기를 밀봉한 후 가스 라인과 온도 가열 요소가 반응기에 연결된다. 그런 다음 반응기를 진공 상태에 두고 N₂로 여러 번 퍼지하여 공기/수분 오염 물질을 제거한다. 그 후, 반응기의 외부 표면과 접촉된 전기 저항에 의해 반응기가 가열된다. 가열 사이클은 다음과 같다: 20℃에서 430℃까지 90분의 가열 램프, 430℃에서 60분의 안정기, 가열을 중단한 후 반응기를 물에서 급냉시켜 60분 내에 온도를 50℃로 낮춘다. 최종적으로 반응기를 열어 얻은 물질을 회수한다.
- [0377] c) BNB-90 흑연/실리콘 복합 물질의 후처리
- [0378] Ph₂SiH₂ 분해로 인한 유기물의 탄화는 열처리를 통해 수행된다.
- [0379] 단계 b)의 끝에서 얻은 복합 물질을 도가니에 넣은 다음 수평 석영 관로에 넣는다. 로의 입구는 97.5:2.5(v/v) 비율로 제어된 양으로 물질 위로 지속적으로 흐르는 아르곤 Ar 및 이수소 H₂ 가스 라인에 연결된다. 열처리는 2시간 동안 600℃의 온도까지 6℃/min의 가열 램프로 수행된 후 자연 냉각된다. 최종적으로 로를 열어 복합물질 M1을 회수한다.
- [0380] 도 1 및 2는 평균 직경이 66nm인 SiNW(SiNW 직경 분포를 나타내는 도 3의 삽입 차트 참조)인 SiNW(101 및 201), BNB-90 흑연(102 및 202) 및 주석 입자(203)로 만들어진 복합 물질 M1을 보여준다.
- [0381] **실시 예 2: 복합 물질 M1(M2)의 성형**
- [0382] a) 밀링
- [0383] 10g의 물질 복합체 M1을 초원심 밀 ZM200 장치에 도입했다. 물질을 6000rpm으로 밀링하고 카세트 팬에서 즉시 회수했다. 분말을 최종적으로 250μm에서 체질했다.
- [0384] b) 컴팩팅
- [0385] 밀링된 물질은 ca. 7.5t/cm²에서 캘린더되었다. 펠릿을 회수하고 막자사발을 사용하여 미세하게 밀링하였다. 분말을 400μm로 체질한 후 최종적으로 회수하여 복합 물질 M2를 얻었다.
- [0386] c) 도 4의 설명
- [0387] 도 4는 SiNW(301) 및 BNB-90 흑연(302)으로 만들어진 복합 물질 M2를 도시한다. SiNW(301)은 M1에서 관찰된 것보다 BNB-90 흑연(302)의 표면에서 덜 두드러진다. 이는 SiNW가 흑연 플레이크 사이의 복합 물질의 핵심에 있을 가능성이 가장 높다는 것을 나타낸다. 성형 공정은 검은색 점선(303)으로 표시된 바와 같이 평균 직경이 15μm인 입자를 형성하게 된다.
- [0388] **실시 예 3: 흑연 M17/실리콘 복합 물질(M3) 배치의 합성**
- [0389] a) M17 흑연/SnCl₂ 물질의 제조
- [0390] 30g의 흑연 M17을 5g의 SnCl₂와 결합하고 스테인리스 스틸 보울 PM100 볼 밀링 장치에 넣는다. 그런 다음 10mm 크기의 스테인레스 스틸 볼 50개를 보울에 넣는다. 그런 다음 보울을 단단히 닫는다. M17 흑연/SnCl₂ 물질을 400rpm에서 10분 30초 동안 혼합한다.
- [0391] M17 흑연/SnCl₂ 물질은 체로 볼을 추출하면 간단하게 회수된다.
- [0392] b) 실리콘 나노와이어의 성장
- [0393] a)단계를 거쳐 얻은 성장기반/전촉매 물질을 고정층 반응기 내부의 유리컵에 설치한다. 그런 다음 250 mL의 디페닐실란, Ph₂SiH₂를 반응기 바닥에 붓는다.
- [0394] 반응기를 밀봉한 후 가스 라인과 온도 가열 요소가 반응기에 연결된다. 그런 다음 반응기를 진공 상태에 두고 N₂로 여러 번 퍼지하여 공기/수분 오염 물질을 제거한다. 그 후, 반응기의 외부 표면과 접촉된 전기 저항에 의해 반응기가 가열된다. 가열 사이클은 다음과 같다: 20℃에서 430℃까지 90분의 가열 램프, 430℃에서 60분의 안정기, 가열을 중단한 후 반응기를 물에서 급냉시켜 온도를 60분 내에 50℃로 낮춘다. 최종적으로 반응기를 열어 얻은 물질을 회수한다.
- [0395] c) 성장 베이스/실리콘 복합 물질의 후처리

- [0396] Ph_2SiH_2 분해로 인한 유기물의 탄화는 열처리를 통해 수행된다.
- [0397] 단계 b)의 끝에서 얻은 복합 물질을 도가니에 넣은 다음 수평 석영 관로에 넣는다. 로의 입구는 97.5:2.5(v/v) 비율로 제어된 양으로 물질 위로 지속적으로 흐르는 아르곤 Ar 및 이수소 H_2 가스 라인에 연결된다. 열처리는 2시간 동안 600℃의 온도까지 6℃/min의 가열 램프로 수행된 후 자연 냉각된다. 최종적으로 로를 열어 복합 물질 M3를 회수한다.
- [0398] 도 5는 M17 흑연(402) 위에 평균 직경이 77 nm인 SiNW(401)를 갖는 복합 물질 M3(SiNW 직경 분포를 나타내는 도 6의 삽입 차트 참조)를 보여준다.
- [0399] **실시 예 4: 성형 물질 복합체 M3(M4)**
- [0400] a) 밀링
- [0401] 복합 물질 M3 10g을 초원심 밀 ZM200 장치에 도입했다. 물질을 6000rpm으로 밀링하고 카세트 팬에서 즉시 회수했다. 분말을 최종적으로 250 μm 에서 체질했다.
- [0402] b) 컴팩팅
- [0403] 밀링된 물질은 ca. 7t/cm²에서 캘린더되었다. 펠릿을 회수하고 막자사발을 사용하여 미세하게 밀링하였다. 분말을 최종적으로 회수하여 복합 물질 M4를 얻었다.
- [0404] c) 도 7의 설명
- [0405] 도 7은 SiNW(501)와 흑연 M17(502)로 만들어진 복합 물질 M4를 도시한다. Si NW(501)는 M3에서 볼 수 있는 것보다 M17 흑연(502)의 표면에서 덜 두드러진다. 이는 SiNW가 흑연 플레이크 사이의 복합 물질의 핵심에 있을 가능성이 가장 높다는 것을 나타낸다. 성형 공정은 검은색 점선(503)으로 표시된 바와 같이 평균 직경이 15 μm 인 2차 입자를 형성하게 된다.
- [0406] **실시 예 5: 리튬 배터리를 전극의 제조**
- [0407] 각각 실시 예 1, 2, 3 및 4로 발행된 모든 제조된 물질 M1, M2, M3 및 M4의 전기화학적 특성화는 애노드가 제조된 물질 중 하나를 활물질로 포함하는 코인 셀을 제조하여 수행되었다.
- [0408] a) 전도성 필러와의 혼합
- [0409] 마지막에 얻은 출발 복합 물질은 ST-20 분산 튜브를 사용하는 IKA® Ultra-Turrax 분산기에서 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 분쇄 볼을 사용하여 흑연 분말과 혼합되었다. 복합 물질과 흑연을 38:62의 중량비로 분산기에 투입하였다. 직경 3mm의 YSZ 볼 12g을 회전 속도 7.5에서 10분간 사용했다.
- [0410] 추가 가공 또는 특성화를 위해 혼합된 물질을 최종적으로 회수했다.
- [0411] b) 코인셀의 제조
- [0412] 상기와 같이 합성된 물질에 흑연 분말(IMERY'S Actilion GHDR-15-4)을 ca. 38:62로 전극 활물질을 형성한다. 활성물질:C65:바인더의 중량비는 95:1:4이다. 모든 시스템에 대해 전자 전도성 첨가제로 카본 블랙 1wt%를 첨가하고 바인더로 사용된 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스(Na-CMC) 2wt%와 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 2wt%를 첨가했습니다. 탈이온수를 용매로 사용하였다. 전극 가공이 가능한 점도에 도달할 때까지 물을 첨가하여 약 40 중량%의 건조 함량을 생성한다. 모든 물질에 대해 30분간 속도 5로 습식 혼합하였다. 각각의 전극 잉크를 닥터 블레이드를 이용하여 20 μm 의 동박 위에 캐스팅하였다. 공기 중에서 부분적으로 건조시킨 후, 전극을 오븐에서 65℃로 1시간 동안 추가로 건조시켰다. 그런 다음 전극을 직경 14mm의 디스크로 자르고 ca. 0.6 t/cm²로 계량하여 최종적으로 110 °C 진공에서 밤새 건조시켰다.
- [0413] 상대 및 기준 전극으로 금속 Li, Whatman 유리 섬유 층, Celgard 2325 분리막 층, 관심 전극을 사용하여 Ar 글로브박스 내부에 하프 코인 셀(Kanematsu KGK Corp®, 스테인레스 스틸 316 L)을 준비했다. Solvionic®에서 구입한 전해질을 사용하여 전극 및 분리막 물질을 함침했다. 이 제형은 10wt% FEC(플루오로에틸렌 카보네이트) 및 2wt% VC(비닐렌 카보네이트) 첨가제와 함께 EC:DEC(1/1 v/v)에 용해된 1M LiPF₆였다. 이어서 셀을 자동 프레스로 밀봉하고 글러브박스에서 꺼내어 배터리 사이클러에서 측정했다. 1C 속도에서 정기적인 사이클링 전에 7번의 형성 사이클이 수행되었다. 형성 사이클은 정전류 및 정전위 방전(리튬화) 및 정전류 충전(탈리튬화)을 사용하여 C/7에서 2사이클과 C/5에서 5사이클로 구성된다. 그 후, 1C에서 유사한 사이클링을 22사이클 동안 수

행했다.

c) 전기화학적 성능의 결정

셀의 성능은 8개 방향(각각 8개 방향은 2개의 서로 다른 전극으로 구성됨)이 장착된 Biologic BCS-805 사이클링 시스템을 사용하는 정전류 사이클링에 의해 결정된다.

1- 잠재적 프로파일

도 8과 9는 각각 M1, M2, M3 및 M4 물질에 대해 C/7의 두 번째 사이클(두 번째 형성 사이클) 동안 기록된 셀 C1, C2, C3 및 C4에서 얻은 전위 프로파일을 나타낸다. 모든 물질에 대해 복합 물질 M1, M2, M3, M4에서 얻은 셀의 전위 프로파일은 흑연 및 실리콘 물질의 전기화학적 활동의 누적을 보여주며, 이는 복합 물질이 전기적 및 전기화학적 활성을 나타냄을 나타낸다. 흑연의 응답은 리튬화(방전) 또는 탈리튬화(충전) 동안 0.3V 미만에서 만 측정된다. Si의 경우 탈리튬화(전하) 프로파일을 보면 전기화학적 활성이 0.1 내지 0.8V로 확산된다. Si와 Li 이온의 반응 메커니즘을 고려하면 궁극적으로 리튬화 말기에 결정질 입방체 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 상이 형성되며, 탈리튬화(충전)는 충전(탈리튬화) 동안 0.45V 근처의 명확한 특징적인 굴곡/고원(inflexion/plateau)을 동반한다. 이 고원은 M1에서 M2, M3에서 M4로 물질을 성형한 후에 잘 볼 수 있으며, 이는 물질의 성형이 Si 나노물질의 전기화학적 활성을 방지하거나 감소시키지 않는다는 것을 보여준다.

2- 가역 용량

도 10과 11은 각각 M1, M2, M3 및 M4 물질에 대해 1C에서 사이클링하는 동안 기록된 셀 C1, C2, C3 및 C4에서 얻은 가역 용량을 나타낸다. 사이클 수명 곡선은 매우 유사한 모양과 기울기를 나타내며 이는 물질의 형태가 물질 성능에 부정적인 영향을 미치지 않음을 나타낸다. 사이클 n에서의 용량을 사이클 n-1의 용량으로 나눈 비율인 아래에 제시된 CR 값은 이러한 곡선에서 도출되며, 추가로 성형 단계 f)가 물질의 내구성을 감소시키지 않는다는 것을 뒷받침한다.

3- 초기 가역 용량(ICE), 쿨롱 효율(CE) 및 용량 유지(CR) 값

물질 M1, M2, M3 및 M4를 각각 기반으로 하는 셀 C1, C2, C3 및 C4의 전위 프로파일은 C/7의 사이클링과 C/5 및 1C의 후속 사이클링 동안의 셀의 용량에 따른 함수로서 전위를 측정하여 얻었다. 제1 사이클 동안 C/7에서의 측정으로부터 도출된 초기 가역 용량 및 쿨롱 효율과 1C에서의 사이클링 동안 얻은 CE 및 CR 값이 표 1에 나와 있다.

표 1

셀	C1	C2	C3	C4
초기 용량 (mA.h/g)	799	847	761	805
전극 용량 (mA.h/g)	497	514	483	499
ICE (%)	75.4	74.4	79.9	80.2
평균 CE 사이클 #10 (%)	99.21	99.50	99.20	99.47
평균 CE 사이클 #20 (%)	99.18	99.51	99.22	99.47
평균 CR 사이클 #10 (%)	99.92	99.88	99.77	99.76
평균 CR 사이클 #20 (%)	99.87	99.91	99.78	99.83

복합 물질 M2로 제조된 셀 C2는 복합 물질 M1로 제조된 셀 C1(799 mA.h/g)보다 더 높은 초기 용량(847 mA.h/g)을 나타낸다. 이는 복합 물질 M2가 M1보다 약간 더 높은 실리콘 활성 함량을 나타냄을 의미하며, 이는 Si와 흑연 물질 사이의 더 나은 물리적 접촉으로 인해 발생할 수 있다. 더욱이, C1과 C2를 비교하면 사이클 10과 20에서 ca. 99.9%(각각 99.92/99.87% 대 99.88/99.91%)의 준-동일한 평균 용량 유지를 가지면서 ca. 0.3%(각각 99.21/99.18% 대 99.50/99.51%)의 사이클 10 및 20에서의 평균 쿨롱 효율의 향상을 나타낸다. 전반적으로, CE

결과는 복합 물질 M1에 적용된 성형 공정이 흑연 플레이크 사이에 삽입되어 실리콘의 표면 보호 및 안정성이 향상된 복합 물질 M2를 생성한다는 것을 보여주며, CR 결과는 실리콘 나노물체 물질이 반복되는 사이클링 동안 기계적 내구성을 유지함을 보여준다.

[0424] 복합 물질 M4로 제조된 셀 C4는 복합 물질 M3으로 제조된 셀 C3(761 mA.h/g)보다 더 높은 초기 용량(805 mA.h/g)을 나타낸다. 따라서 복합 물질 M4는 M3보다 약간 더 높은 실리콘 활성 함량을 나타내며, 이는 Si와 흑연 물질 사이의 더 나은 물리적 접촉으로 인해 발생할 수 있다. 더욱이 C3과 C4를 비교하면 20사이클(각각 99.77/99.78 및 99.76/99.83)에서 약간 더 나은 용량 유지를 제공하면서 ca. 0.25%(각각 99.20/99.22% 및 99.47/99.47%)의 10사이클과 20사이클에서 평균 쿨롱 효율의 개선을 나타낸다. 전반적으로, 이러한 결과는 복합 물질 M3에 적용된 성형 공정이 흑연 플레이크 사이의 삽입으로 인해 Si의 표면 보호 및 안정성이 향상된 복합 물질 M4를 생성함을 입증하는 반면, CR 결과는 실리콘 나노물체 물질이 반복되는 사이클링 동안 기계적 내구성을 유지함을 입증한다.

[0425] 더욱이, CE의 증가는 제한된 Li 용량을 갖는 캐소드(예: NMC622)를 포함하는 전체 셀에서 Li 소비 감소로 해석되므로 성형 물질 M2 및 M4를 포함하는 전체 셀 배터리의 수명은 미성형(unshaped) 물질에 기반한 셀보다 더 우수할 것이다.

[0426] 애노드 물질의 CE는 리튬 이온 배터리의 장기 순환성을 가능하게 하는 핵심 파라미터라는 점에 유의해야 한다. 공식 $CE^n = \text{용량 유지를 사용하면 } n \text{은 사이클 수이고 CE는 애노드 단독의 쿨롱 손실에 해당되며, 제한된 용량 캐소드 물질(예: NMC622 등)을 사용하여 전체 셀에 배치되는 99%의 CE를 갖는 애노드의 손실은 100회 사이클 후에 37%의 용량이 남아 있게 된다. 마찬가지로, 99.5%의 우수한 CE를 갖는 애노드는 50회 사이클 후 ca. 60%의 전체 셀 용량 유지로 이어질 것이며, 애노드 CE를 99.9%로 추가 증가시키면 약 90%의 전체 셀 용량 유지가 가능하다. 따라서 우수한 CE를 갖춘 애노드 물질을 설계하는 것이 중요하다.}$

[0427] 서지(Bibliography)

[0428] ^[1] a) M. Holzapfel, H. Buqa, F. Krumeich, P. Novak, F.-M. Petrat, C. Veit Chemical Vapor Deposited Silicon/Graphite Compound Material as Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8(10), A516-A520. b) Bei Liu, Peng Huang, Zhiyong Xie, Qizhong Huang Large-Scale Production of a Silicon Nanowire/Graphite Composites Anode via the CVD Method for High-Performance Lithium-Ion Batteries, *Energy & Fuels* 2021, 35, 2758-2765.

[0429] ^[2] Sui D, Xie Y, Zhao W, et al. A high-performance ternary Si composite anode material with crystal graphite core and amorphous carbon shell. *J Power Sources*. 2018, 384, 328-333.

[0430] ^[3] Liu W, Zhong Y, Yang S, et al. Electrospray synthesis of nano-Si encapsulated in graphite/carbon microplates as robust anodes for high performance lithium-ion batteries. *Sustain Energy Fuels*. 2018; 2(3), 679-687.

[0431] ^[4] Wang A, Liu F, Wang Z, Liu X. Self-assembly of silicon/carbon hybrids and natural graphite as anode materials for lithium-ion batteries. *RSC Adv*. 2016; 6(107), 104995-105002.

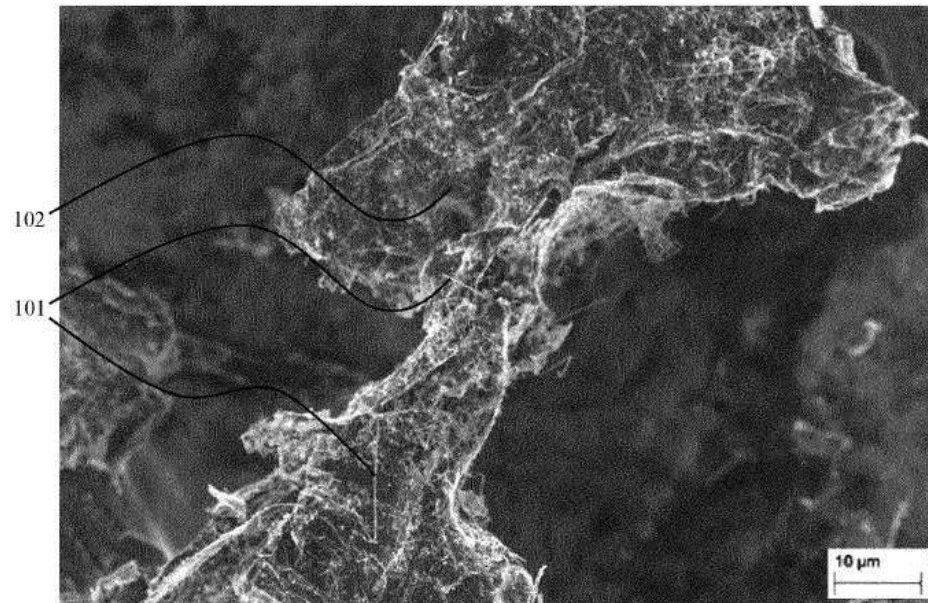
[0432] ^[5] Uono H, Kim BC, Fuse T, Ue M, Yamaki J. Optimized structure of silicon/carbon/graphite composites as an anode material for Li-ion batteries. *J Electrochem Soc*. 2006; 153(9), A1708-A1713.

[0433] ^[6] Lee JH, Kim WJ, Kim JY, Lim SH, Lee SM. Spherical silicon/ graphite/carbon composites as anode material for lithium-ion batteries. *J Power Sources*. 2008 ; 176(1), 353-358.

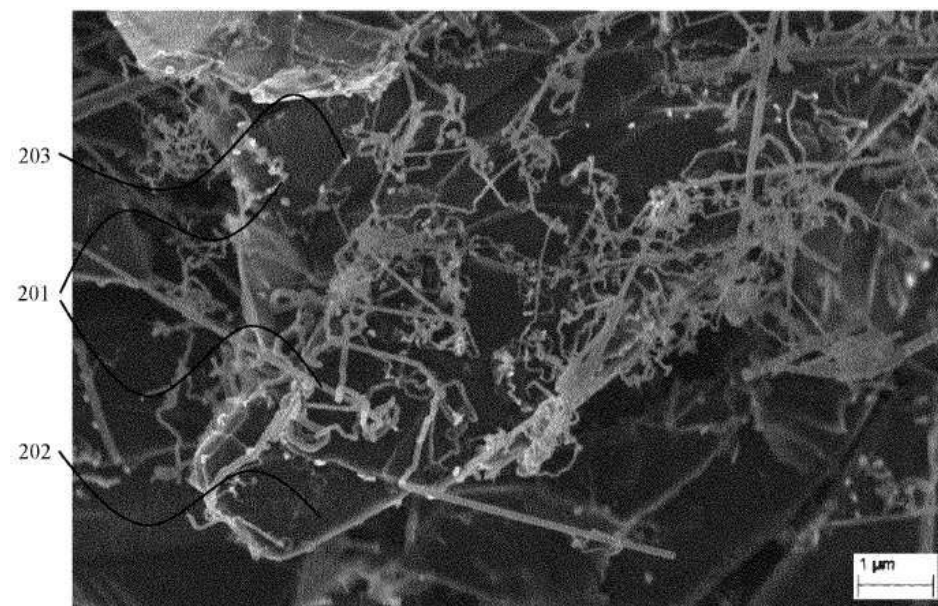
[0434] ^[7] Jo YN, Kim Y, Kim JS, et al. Si-graphite composites as anode materials for lithium secondary batteries. *J Power Sources*. 2010 ; 195(18), 6031-6036.

도면

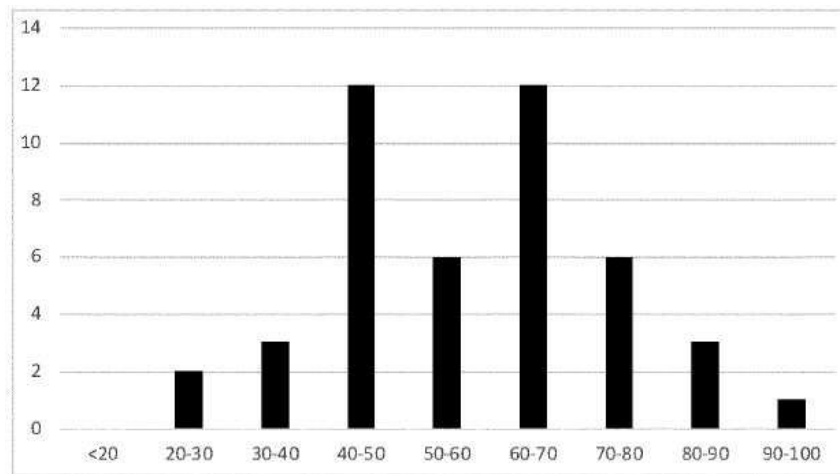
도면1



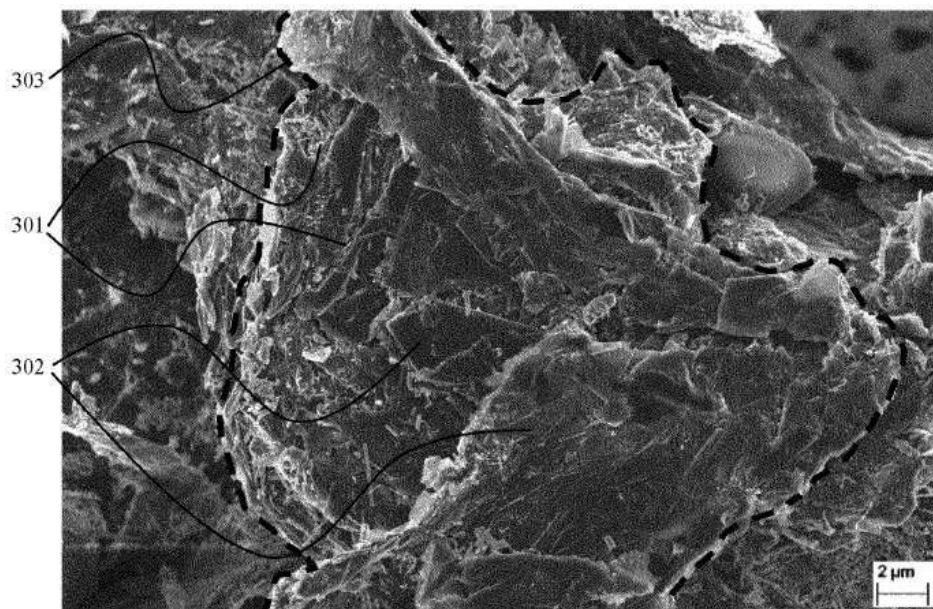
도면2



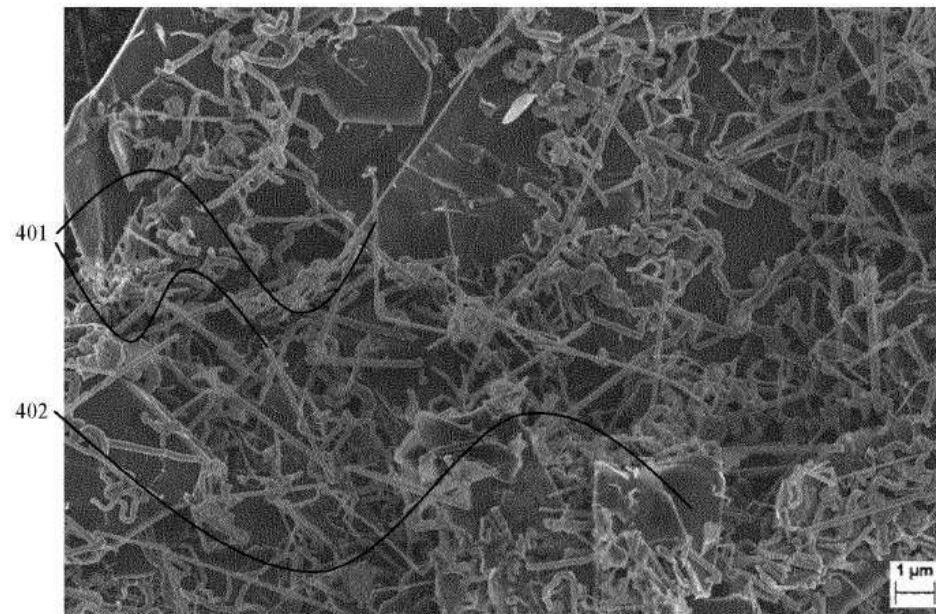
도면3



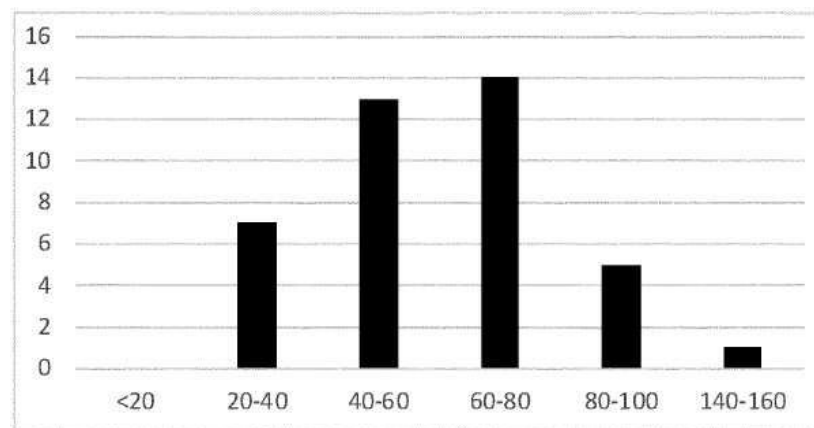
도면4



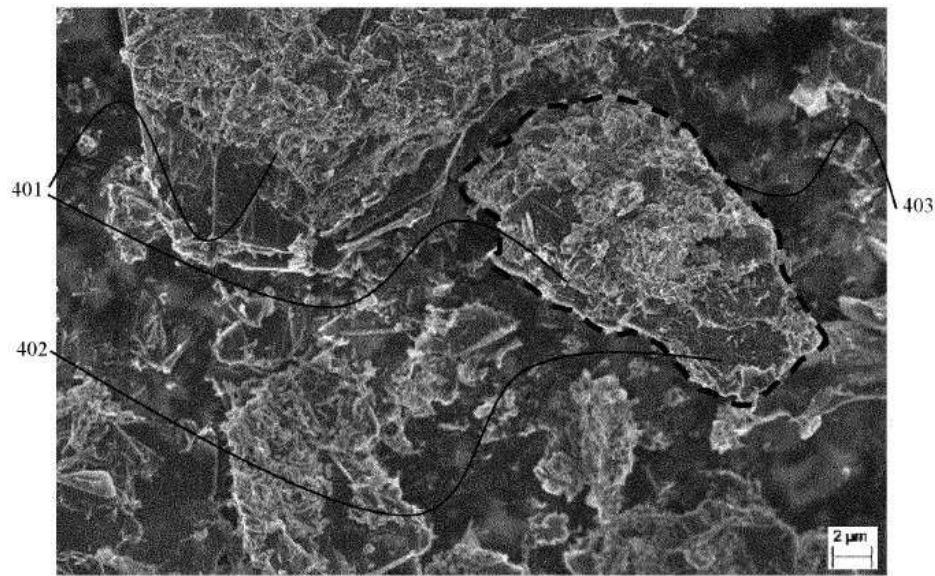
도면5



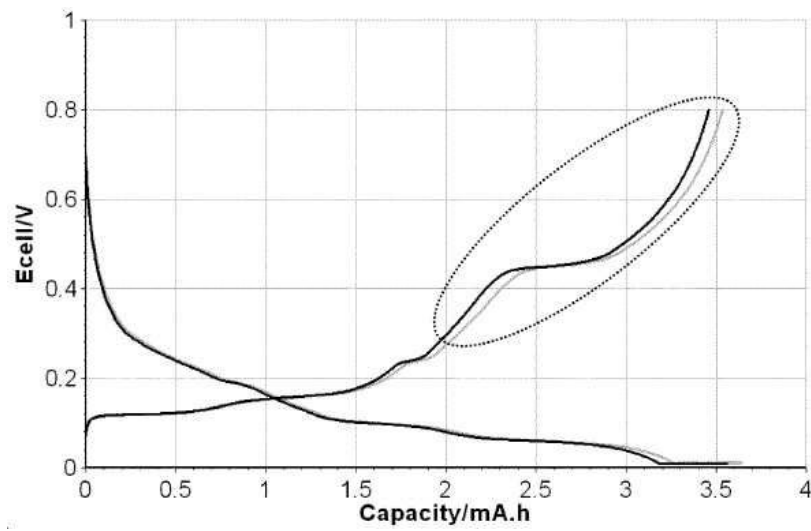
도면6



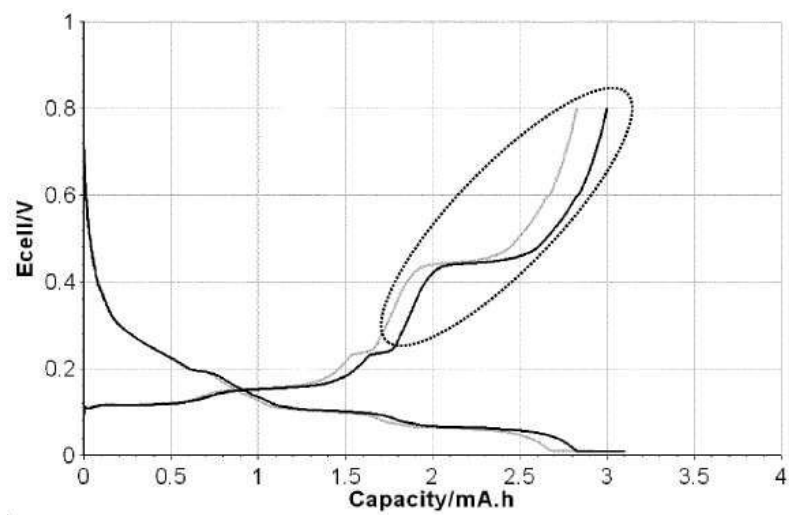
도면7



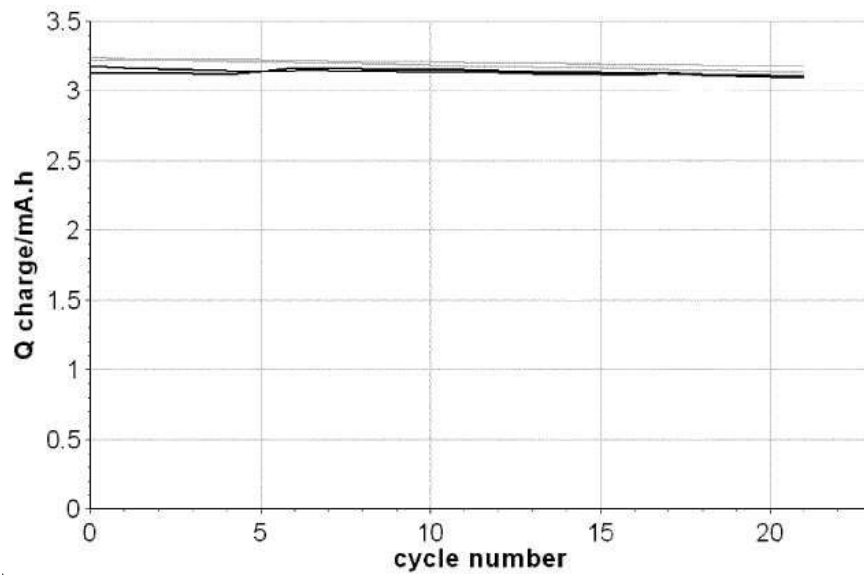
도면8



도면9



도면10



도면11

