

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2018/034553 A1

2018 년 2 월 22 일 (22.02.2018) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

C01B 33/021 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/009065

(22) 국제출원일:

2017 년 8 월 18 일 (18.08.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0104774 2016 년 8 월 18 일 (18.08.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR). 울산과학기술원 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) [KR/KR]; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(72) 발명자: 황의웅 (HWANG, Eui-Yong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 박수진 (PARK, Soo-Jin); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 류재건 (RYU, Jae-Geon); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 김장배 (KIM, Jang-Bae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 채종현 (CHAE, Jong-Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 홍동기 (HONG, Dong-Ki); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

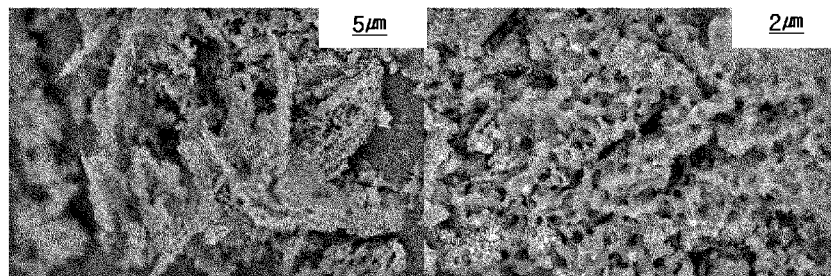
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL COMPRISING SILICON FLAKES AND METHOD FOR PREPARING SILICON FLAKES

(54) 발명의 명칭: 실리콘 플레이크를 포함하는 음극재 및 실리콘 플레이크의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a negative electrode material comprising silicon flakes as an active material and a method for preparing the silicon flakes, wherein the silicon flake is represented by chemical formula 1 below and has a hyperporous structure. $x\text{Si} \cdot (1-x)\text{A}$ (1) wherein, in the above chemical formula, $0.5 \leq x \leq 1.0$; A is an impurity, which is at least one compound selected from the group consisting of Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , GeO_2 , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 , Na_2O , K_2O , CuO , ZnO , NiO , Zr_2O_3 , Cr_2O_3 , and BaO .

(57) 요약서: 본 발명은 하기 화학식 1로 표현되고, 초기공(hyperporous) 구조를 가지는 실리콘 플레이크(silicone flake)를 활물질로서 포함하는 것을 특징으로 하는 음극재 및 상기 실리콘 플레이크의 제조방법에 관한 것이다. $x\text{Si} \cdot (1-x)\text{A}$ (1) 상기 식에서, $0.5 \leq x \leq 1.0$ 이고; A는 불순물로서, Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , GeO_2 , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 , Na_2O , K_2O , CuO , ZnO , NiO , Zr_2O_3 , Cr_2O_3 및 BaO 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물이다.



WO 2018/034553 A1

명세서

발명의 명칭: 실리콘 플레이크를 포함하는 음극재 및 실리콘 플레이크의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 실리콘 플레이크를 포함하는 음극재 및 실리콘 플레이크의 제조방법에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2016년 8월 18일에 출원된 한국출원 제10-2016-0104774호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [3] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지, 청정 에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학을 이용한 발전, 축전 분야이다.
- [4] 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다.
- [5] 최근에는 휴대용 컴퓨터, 휴대용 전화기, 카메라 등의 휴대용 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고 사이클 수명이 길며 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지에 대해 많은 연구가 행해져 왔고, 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [6] 또한, 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라, 대기 오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석 연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소금속 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도와 방전 전압의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다.
- [7] 리튬 이차전지의 음극(anode) 활물질로서는 흑연을 포함하는 재료가 널리 이용되고 있는 실정이다. 흑연을 포함하는 재료가 리튬을 방출할 때의 평균 전위는 약 0.2V (Li/Li⁺ 기준)이며, 방전 시 그 전위가 비교적 평탄하게 추이(推移)한다. 이 때문에 전지의 전압이 높고 일정해지는 장점이 있다. 그러나, 흑연 재료의 단위 질량당 전기적 용량(capacity)은 372 mAh/g로 작은 반면, 현재 흑연 재료의 용량은 상기 이론적인 용량에 가깝게 향상되어 있기 때문에, 추가적인 용량 증가는 어려운 실정이다.
- [8] 이에 리튬 이차전지의 추가적인 고용량화를 위해서, 여러 가지 음극 활물질이 연구되고 있다. 고용량의 음극 활물질로서는, 리튬과 금속 간 화합물을 형성하는 재료, 예를 들면, 실리콘이나 주석 등이 유망한 음극 활물질로 기대되고 있다.

특히, 실리콘은 흑연에 비해 약 10 배 이상의 높은 이론 용량 (4,200 mAh/g)을 가지는 합금 타입의 음극 활물질로서, 오늘날 리튬 이차전지의 음극 활물질로서 각광받고 있다.

[9] 그러나 실리콘은 충방전 시 큰 부피 변화 (~300%)가 일어나고, 그에 따라 물질 간의 물리적 접촉이 끊어져 파편화가 발생하므로, 급격히 이온 전도성, 전기 전도성 등이 저하되기 때문에 실제적인 수명특성이 급감하는 경향을 보인다.

[10] 이에 따라, Si의 부피변화에 의한 문제점을 해결 가능한 나노구조를 가지는 Si를 설계/합성하는 bottom-up 방식이 최근 큰 관심을 받고 있으나 제조 공정이 복잡하고 그 수율이 낮으며 제조단가가 높아 이를 상용화하기에는 미흡한 단점이 있다.

[11] 따라서, 실리콘을 리튬 이차전지에 적용하기 위해 수명 특성 및 레이트 특성을 향상시키는 동시에, 충방전 시의 부피 변화를 최소화하기 위한 기술 개발의 필요성이 높은 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

[13] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 값싼 점토(clay)로부터 금속 환원제를 이용하여 초기공 구조의 플레이크 형상의 실리콘을 합성하는 경우, 제조 비용의 감소 및 제조 공정의 단순화가 가능할 뿐만 아니라, 형성된 실리콘 플레이크를 음극 활물질로 사용하여 리튬 이차전지를 제조하는 경우, 충방전 시의 부피 팽창을 완충하고, 수명 특성 및 레이트 특성이 모두 향상되는 효과를 발휘함을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제 해결 수단

[14] 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 음극재는, 하기 화학식 1으로 표현되고, 초기공(hyperporous) 구조를 가지는 실리콘 플레이크(silicone flake)를 활물질로서 포함하는 것을 특징으로 한다.

[15] $x\text{Si} \cdot (1-x)\text{A}$ (1)

[16] 상기 식에서,

[17] $0.5 \leq x \leq 1.0$ 이고;

[18] A은 불순물로서, Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , GeO_2 , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 , Na_2O , K_2O , CuO , ZnO , NiO , Zr_2O_3 , Cr_2O_3 및 BaO 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물이다.

[19] 여기서, 상기 x는 중량비이며, 상기 '실리콘 플레이크(silicon flake)'는 구체적으로, 2차원 결정 형태 또는 사면체(tetrahedral) 결정 형태를 갖는 실리콘 원자들이 2차원적으로 주기적으로 배열되어 있는 판상(plate) 구조 또는 실질적인 판상 구조를 의미한다.

- [20] 또한, 상기 '초기공(hyperporous) 구조'는 기공의 크기를 기준으로 분류했을 때, 대공극, 중공극 및 미세공극이 함께 형성되어 있는 구조를 의미한다.
- [21] 따라서, 상기 초기공 구조를 가지는 실리콘 플레이트는, 예를 들어, 기공 크기가 50 nm 초과 내지 500 nm 범위 내인 대공극, 기공 크기가 2 nm 초과 내지 50 nm인 중공극, 및 기공 크기가 0.5 nm 내지 2 nm인 미세공극을 포함하는 초기공 구조를 가질 수 있다.
- [22] 이러한 초기공 구조는, 본원발명의 실리콘 플레이트가 합성될 때 형성되는 것인데, 이하에서 설명하는 바와 같이, 본원발명의 실리콘 플레이트는 점토와 금속 환원제를 열처리하는 금속열환원법에 의해 합성된다. 이 경우, 먼저 점토와 금속 환원제의 표면 반응을 통해 점토의 표면에는 중공극과 미세공극이 함께 형성되고, 대공극은 형성이 이루어지지 않는다. 이후, 상기 반응이 진행될수록, 표면에 형성된 중공극과 미세공극을 통해 점토의 내부로 침투한 금속환원제는 내부 환원반응을 일으키고, 내부에서 형성된 금속 산화물들은 추후 대공극을 형성시키는 역할을 수행하면서 이후 이러한 금속 산화물을 제거하는 후처리를 통해 금속 산화물의 자리에 대공극이 형성됨에 따라 초기공 구조가 완성된다.
- [23] 이와 같은 초기공 구조의 실리콘 플레이트들을 음극 활물질로 사용하는 경우에는, 초기공 구조에 의해 충방전 시의 실리콘 부피 팽창을 완화할 수 있고, 전해질과의 접촉면적을 넓히면서 리튬 이온의 이동거리를 줄임으로써 나타나는 수명 특성 및 레이트 특성이 현저히 향상되는 효과를 발휘할 수 있다.
- [24] 상기 의도하는 효과를 더욱 효과적으로 발휘할 수 있고, 부피 대비 우수한 용량의 구현하기 위한 상기 초기공 구조를 가지는 실리콘 플레이트의 공극들의 평균 기공 직경은 100 nm 내지 150 nm이며, 전체 부피를 기준으로 10% 내지 50%의 공극률, 상세하게는 10% 내지 30%의 공극률을 가질 수 있다.
- [25] 또한, 실리콘 플레이트의 BET 표면적은, 70 m²/g 내지 250 m²/g일 수 있다. 상세하게는 120m²/g 내지 210 m²/g일 수 있고, 더욱 상세하게는, 150m²/g 내지 190 m²/g일 수 있다.
- [26] 여기서, 상기 공극률은 공극들의 전체부피와 탭밀도를 기준으로 대략적으로 계산하였고, 상기 BET 표면적은, Micromeritics ASAP 2020 instrument를 이용하여 질소 흡착 탈착 등온선 측정 방법(N₂ adsorption-desorption isotherm measurement)에 의하여 측정하였다. 아울러, 상기 결과에 BJH(Barrett, Johner and Halenda) 방정식을 적용하여 평균 기공 직경을 계산하였다.
- [27] 상기 실리콘 플레이트는 또한, 20 내지 100 nm의 두께를 가질 수 있고, 200 nm 내지 50 μ m의 크기를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [28] 다만, 상기 범위를 만족할 정도로 얇고 대면적으로 형성되는 경우, 보다 리튬 이온의 이동거리를 효과적으로 감소시키는 한편, 전해질의 함침이 용이한 바, 더욱 바람직하다. 상세하게는, 상기 실리콘 플레이트는 30 내지 50 nm의 두께를 가질 수 있고, 1 μ m 내지 5 μ m의 크기를 가질 수 있다.
- [29] 이러한, 실리콘 플레이트는 겹쳐 형성되는 구성을 하나의 단위(1개)로 할 때

1개가 형성될 수도 있으나, 상기 실리콘 플레이크를 형성하는 합성 조건에 따라, 2개 내지 6개, 상세하게는 2 내지 4개의 플레이크가 적층될 수도 있고, 이에 한정되지 아니한다. 리튬 이차전지의 음극 활물질로서 사용하는 경우에는 2개 이상의 실리콘 플레이크가 적층된 형태로 사용할 수 있다. 따라서, 상기 '실리콘 플레이크를 활물질로서 포함한다'함은, 상기 실리콘 플레이크 형상 물질을 하나의 단위체로 할 때 1개 이상 적층된 경우를 포함하는 것은 물론이다.

[30] 한편, 본 발명에 따른 실리콘 플레이크는, 활물질로서 사용되는 경우, 더욱 전자 전도성을 높여 레이트 특성을 향상시키기 위해, 탄소 코팅될 수 있다.

[31] 이때, 상기 탄소 코팅은 실리콘 플레이크의 제조과정에서 추가적인 공정으로 수행할 수 있고, 구체적인 내용은 이하 제조방법에서 구체적으로 설명한다.

[32] 상기 탄소 코팅은 1 내지 100 nm, 상세하게는 3 내지 30 nm, 더 상세하게는, 5 nm 내지 15nm의 두께를 가질 수 있다.

[33] 상기 범위를 만족하는 경우, 탄소 코팅으로부터 얻고자 한 레이트 특성이 개선되고, 탄소 코팅이 균일하게 형성될 수 있어, 결과적으로 전기화학적 성능이 향상되고, 전체 부피 대비 용량을 발현하는 실리콘의 함유량이 적절하게 확보되어 용량이 감소의 문제가 방지될 수 있다.

[34] 한편, 본 발명은 또한, 상기 실리콘 플레이크를 제조하는 방법으로서,

[35] i) 점토(clay) 및 금속 환원제의 혼합물을 섭씨 500도 내지 800도에서 30 분 내지 6 시간 동안 열처리하는 과정;

[36] ii) 상기 열처리된 혼합물을 산성 용액에 넣어 교반하는 과정; 및

[37] iii) 상기 교반이 완료된 결과물로부터 초기공 구조의 실리콘 플레이크를 수득하는 과정;

[38] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 플레이크의 제조방법을 제공한다.

[39] 상기와 같은 방법에 따라, 점토와 금속 환원제의 균일한 혼합물을 금속환원제의 녹는점 부근에서 반응을 보내면, 금속 환원제가 녹기 시작하여, 점토의 표면에서 환원반응을 일으키며 최외곽층의 실리카를 실리콘으로 환원시키면서 과량의 발열량을 방출하게 된다. 그리고, 이렇게 방출된 발열량은 점토 내에 금속 산화물로 이루어진 하위층으로 전달되며 상기 금속 산화물이 역촉매(Negative catalyst)의 역할을 수행하면서 환원반응으로부터 발생한 과량의 발열량을 완화하는 열 스캐빈저의 역할 또한 수행한다. 그리고, 이후, 이러한 금속 산화물을 제거하는 산성 용액 후처리를 통해 금속 산화물의 자리에 대공극이 형성되어 원래 존재하는 중공극과 미세공극과 함께 초기공 구조의 실리콘 플레이크를 얻을 수 있다.

[40] 이때, 실리콘 플레이크를 얻기 위해 사용되는 점토(clay)는 층상 구조를 가질 수 있으며, 상세하게는, 실리콘 플레이크의 형상에 상응되는 판상 구조에 상응하는 구조를 가질 수 있다.

[41] 이와 같이, 쉽게 구할 수 있고 값싼 점토로부터 순도가 90중량% 이상, 상세하게는 95중량% 이상의 고순도 실리콘을 얻을 수 있는 바, 상기와 같은

- 제조방법에 의하는 경우, 제조 비용 및 공정 측면에서 매우 우수하다.
- [42] 상기 점토는, 구체적으로, 층상구조를 가지는 점토라면 한정되지 아니하나, 점토 광물로서 몬모릴로나이트(montmorillonite), 운모(mica), 활석(talc), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 광물을 포함하는 것일 수 있고, 상세하게는, 활석(talc)일 수 있다.
- [43] 이와 같이 점토에 포함되는 광물의 종류에 따라, 포함되는 금속 산화물의 종류가 다를 수 있고, 따라서, 점토에 포함되어 있는 실리카를 환원시켜 실리콘을 얻기 위한 금속 환원제는 상기 점토에 포함되어 있는 실리콘 산화물을 제외한 금속 산화물과 동일한 금속일 수 있으며, 상세하게는, Al, Mg, Ge, Fe, Ca, Ti, Cu, Zn, Ni, Zr, Cr, Ba 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속일 수 있고, 상세하게는, Al 또는 Mg일 수 있다. 이러한 금속 환원제는 상세하게는 분말 형태일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [44] 상기 과정 i)에서 상기 점토와 금속 환원제의 혼합비는, 점토에 포함되어 있는 실리콘 산화물의 산소와 금속 환원제의 몰 비율이 1:0.5 내지 1:2가 되도록 혼합될 수 있다.
- [45] 상기 범위를 벗어나, 금속 환원제가 너무 많이 포함되는 경우에는, 오히려 금속 환원제가 불순물이 될 수 있고, 너무 적게 포함되는 경우에는 실리콘으로 환원되지 않고 남아있는 실리카가 존재할 수 있는 바, 순도를 떨어뜨리게 되므로 바람직하지 않다.
- [46] 이와 같이 혼합된 점토와 금속 환원제의 혼합물은 열처리를 거치게 되고, 이러한 열처리에 의해, 점토에 함유된 실리카는 환원되어 실리콘 플레이크를 형성하고, 상기 금속 환원제는 산화되게 된다. 이러한 과정을 하나의 예로서 화학식으로 나타내면 하기와 같다:
- [47] $(\text{SiO}_2)_x(\text{MgO})_y + 2x\text{Mg} \rightarrow x\text{Si} + (2x+y)\text{MgO}$
- [48] $(\text{SiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y + 4/3x\text{Al} \rightarrow x\text{Si} + (2/3x+y)\text{MgO}$
- [49] 이와 같은 환원 반응을 위한 상기 과정 i)의 열처리는 섭씨 500도 내지 800도에서 30 분 내지 6 시간 동안 수행되고, 상세하게는, 섭씨 600도 내지 800도에서 1 시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.
- [50] 상기 범위를 벗어나, 온도가 너무 낮거나 시간이 짧은 경우에는, 점토에 포함된 실리카의 환원이 충분히 이루어지지 못하여 실리콘 플레이크를 수득하기 어렵고, 온도가 너무 높거나, 시간이 긴 경우에는, 결정 구조의 재배열이 일어나는 등 소망하는 형태의 초기공 구조를 얻을 수 없는 바 바람직하지 않다.
- [51] 또한, 상기 열처리는 불활성 기체를 포함하는 분위기 하에서 수행될 수 있고, 상세하게는, 질소 기체, 아르곤 기체, 네온 기체, 헬륨 기체 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 기체를 포함하는 분위기 하에서 수행할 수 있으며, 상세하게는 아르곤 기체 분위기 하에서 수행될 수 있다.
- [52] 상기 과정에서 산화된 금속 환원제는 산화물을 형성하며, 이는 불순물로서 작용하는 바, 이후 과정 ii)에서 이루어지는 산성 용액과의 교반으로 제거하여

환원된 실리콘 플레이트만을 고순도로 수득할 수 있다.

- [53] 이때, 상기 과정 ii)의 산성 용액에 넣어 교반하는 과정은, 제 1 산성 용액에 넣어 교반하는 과정; 및 제 2 산성 용액에 넣어 교반하는 과정을 순차적으로 수행할 수 있다.
- [54] 이와 같이 두 번의 산성 용액에 넣어 교반하는 것은, 열처리를 통한 환원 반응이 완료된 혼합물에 존재하는 금속 산화물과, 반응하지 못하고 남아있는 실리카를 모두 제거하기 위함이다.
- [55] 이러한 금속 산화물과 실리카의 제거에 사용되는 산성용액, 은 상세하게는, 염산, 질산, 황산, 인산, 불산, 과염소산, 염소산, 아염소산, 차아염소산, 요오드산, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있다. 즉 제1 산성 용액 및 제2 산성 용액은 각각 독립적으로 염산, 질산, 황산, 인산, 불산, 과염소산, 염소산, 아염소산, 차아염소산, 요오드산, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 더욱 상세하게는, 제 1 산성 용액은 염산이고, 제 2 산성 용액은 불산일 수 있다. 상기 염산은 금속 산화물을 녹이며, 상기 불산은 실리카를 녹이는 역할을 수행한다.
- [56] 이와 같이 산성 용액과 교반하는 과정은, 잔류하는 불순물의 함유량에 따라 적절히 결정될 수 있고, 상세하게는, 섭씨 24도 내지 40도에서 5분 내지 5시간 동안 수행될 수 있으며, 제 1 산성 용액이 염산일 때, 제 1 산성 용액과의 교반 시간은 구체적으로 섭씨 30도 내지 40도에서 2시간 내지 5시간 동안 수행될 수 있고, 제 2 산성 용액이 불산일 때, 제 2 산성 용액과의 교반 시간은 상온에서 5 내지 30분 동안 수행될 수 있다.
- [57] 이와 같이 불순물까지 제거된 물질은 상기 과정 iii)에서 상기 교반이 완료된 결과물로부터 초기공 구조의 실리콘 플레이트를 수득할 수 있다. 상기 초기공 구조의 실리콘 플레이트를 수득 또는 분리하는 방법은 특별히 제한되지 않으나, 그 예로서, 필터링 또는 원심분리를 통해 진행될 수 있다.
- [58] 상기 원심분리기로 용액에 포함된 결과물을 수득하는 방법은 당업계에서 알려진 바와 같고, 상기 필터링은 상세하게는 진공필터를 통하는 방법일 수 있고, 진공필터를 통해 결과물을 수득하는 방법은, 진공필터를 적절히 셋업한 후, 진공필터 용기에 상기 교반이 완료된 용액을 부음으로써 산성 용액과 기타 용매들을 실리콘 플레이트와 분리시킬 수 있다.
- [59] 이때, 원심분리기를 이용하여 수득하는 방법은, 용매의 부피가 최소 200ml 이상이며, 산성 용액과 같이 중성 용액일 때 완전한 분리가 어렵다는 문제가 있는 바, 상세하게는, 상기 필터링을 통해 상기 교반이 완료된 물질로부터 초기공 구조의 실리콘 플레이트를 합성하는 것이 보다 바람직하다.
- [60] 한편, 상기 실리콘 플레이트의 제조방법은,
- [61] iv) 상기 수득된 실리콘 플레이트에 탄소 함유 가스를 공급하며 열처리하는 과정;을 더 포함할 수 있다.
- [62] 이와 같은 과정을 거침으로써, 탄소가 코팅된 실리콘 플레이트를 수득할 수

있다.

- [63] 이때, 상기 탄소 함유 가스는, 아세틸렌 가스, 에틸렌 가스, 프로틸렌 가스, 메탄 가스, 에탄 가스 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있고, 상세하게는, 아세틸렌 가스일 수 있다.
- [64] 또한, 탄소 함유 가스를 통해 탄소를 코팅하기 위한 상기 과정 iv)의 열처리는 500도 내지 1,000도에서 1분 내지 30분 상세하게는, 1분 내지 10분 동안 수행될 수 있다.
- [65] 상기 범위를 벗어나, 너무 낮은 온도에서 수행하거나, 너무 짧은 시간 동안 수행하는 경우에는 소망하는 정도의 탄소 코팅이 이루어지지 않고, 너무 높은 온도에서 수행하거나, 너무 긴 시간 동안 수행하는 경우에는, 실리콘 플레이크의 결정구조 및 초기공 구조에 영향을 미치고, 탄소가 코팅되는 형태가 아니라 실리콘 플레이크와 복합체를 이루는 형태로 그 구조가 변형될 수 있는 바, 바람직하지 않다.
- [66] 이와 같이 제조 완료 단계에서 탄소 함유 가스를 사용하여 실리콘 플레이크에 탄소를 코팅하는 경우에는, 탄소가 실리콘의 공극을 막지 않으면서 연결성을 가지고 있어 전자 이동 통로(path)를 효과적으로 형성할 뿐 아니라, 가스 상태로 코팅되기 때문에 실리콘 플레이크의 표면에 고르게 코팅될 수 있는 바, 제조 중간에 탄소 화합물을 넣어 함께 반응시킴으로써 실리콘과 탄소 화합물의 복합체를 형성함에 따라, 탄소 화합물이 실리콘과 복합체를 형성하면서 탄소 화합물이 공극의 형성을 방해할 수 있고, 금속열환원 반응에서 발생한 과량의 발열량으로 인해, 실리콘 카바이드가 형성될 수 있으나, 이러한 실리콘 카바이드는 전기화학적으로 비활성인 바, 실리콘 플레이크의 구조적 유지와 균일한 탄소 코팅, 및 활물질의 손실 방지 측면에서 더욱 우수하다.
- [67] 본 발명은 또한 상기 음극재를 포함하는 음극 및 이러한 음극을 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [68] 본 발명에 따른 상기 이차전지는 일반적으로 양극, 음극, 분리막 및 리튬염 함유 비수 전해질을 포함하는 것으로 구성된다. 따라서, 이하에서는 앞서 설명한 본 발명에 따른 음극재 이외에 리튬 이차전지를 구성하는 기타 성분들에 대해 설명한다.
- [69] 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전재 및 결합제의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충진제를 더 첨가하기도 한다.
- [70] 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1-y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (여기서, y 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga 이고, $y = 0.01 \sim 0.3$ 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y$

O_2 (여기서, $M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn$ 또는 Ta 이고, $y = 0.01 \sim 0.1$ 임) 또는 $Li_2Mn_3MO_8$ (여기서, $M = Fe, Co, Ni, Cu$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $Fe_2(MoO_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

- [71] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그래핀, 흑연 펠렛, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; CNT 등의 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [72] 상기 결합재는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 결합재의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산(PAA), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [73] 상기 충진재는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [74] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 $500 \mu m$ 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [75] 상기 음극은 당업계에서 알려진 통상적인 방법에 따라 활물질, 도전재 및 결합재의 혼합물인 음극재를 음극 집전체에 결합된 형태로 제조하며, 상기 양극과 동일하게 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 역할을 수행한다.
- [76] 상기 음극 활물질은 본원발명에서 정의하는 실리콘 플레이크 외에 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연, 채널 블랙(channel black), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 케첸블랙, furnace 블랙(furnace black) 등의 카본 블랙(carbonblack)류,

키시흑연(Kish graphite, KG), SFG 시리즈(SFG-6, SFG-15 등), 고방향 피롤리틱 흑연(highly oriented pyrolytic graphite), MPCF(Mesophase pitch based carbon fiber), MCMB 시리즈(MCMB 2800, MCMB 2700, MCMB 2500 등)등과 같이 탄소 원자로만 이루어져 있고, 2000°C 이상의 온도로 열처리되어 완전히 결정화된 구조(ordered structure)의 탄소재 등도 함께 사용 가능하다.

- [77] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [78] 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 도전제 및 결합제의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다. 이때 사용되는 도전제, 결합제 및 충전제의 종류 및 함량은 상기 양극에서 설명된 내용을 참고하여 적용될 수 있다.
- [79] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [80] 상기 리튬염 함유 비수계 전해질은 비수 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 비수 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [81] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [82] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [83] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

- [84] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있다.

발명의 효과

- [85] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 음극재는, 값싼 점토로부터 금속 환원제를 이용하여 합성된 초기공 구조의 실리콘 플레이크를 포함함으로써, 실리콘 플레이크의 합성에 따르는 제조 비용의 감소 및 제조 공정의 단순화가 가능할 뿐 아니라, 이를 사용하여 리튬 이차전지를 제조하는 경우, 다양한 크기의 공극들이 실리콘의 부피 팽창을 완화시키고, 마이크로미터 사이즈의 실리콘임에도 불구하고, 초기공 구조로 인해 전해질과의 접촉면적을 넓히고 기존의 벌크(bulk) 실리콘 대비 리튬 이온의 이동거리를 줄이는 바, 수명 특성 및 라이트 특성이 모두 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [86] 도 1은 실시예 1에서 사용한 점토(Talc)의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- [87] 도 2는 실시예 1에서 제조한 실리콘 플레이크의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- [88] 도 3은 실시예 1에서 제조한 실리콘 플레이크의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.
- [89] 도 4는 실시예 1에서 제조한 실리콘 플레이크이 고배율 투과전자현미경(TEM) 사진이다.
- [90] 도 5는 실시예 1에서 제조한 실리콘 플레이크의 엑스선 회절 (XRD) 그래프이다.
- [91] 도 6은 실시예 1에서 제조한 실리콘 플레이크의 반응시간에 따른 공극 형성 과정한 나타낸 투과전자현미경(TEM) 사진이다.
- [92] 도 7은 실시예 2에서 제조한 탄소 코팅된 실리콘 플레이크의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- [93] 도 8은 실시예 2에서 제조한 탄소 코팅된 실리콘 플레이크의 엑스선 회절 (XRD) 그래프이다.
- [94] 도 9는 비교예 1에서 사용한 점토(Nanoclay)의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- [95] 도 10은 비교예 1에서 제조한 다공성 실리콘의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- [96] 도 11은 비교예 2에서 탄소화합물을 추가하여 제조한 실리콘 플레이크의

- 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- [97] 도 12는 비교예 2에서 탄소화합물을 추가하여 제조한 실리콘 플레이크의 엑스선 회절 (XRD) 그래프이다.
- [98] 도 13은 비교예 3에서 제조한 탄소 코팅된 다공성 벌크 실리콘의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- [99] 도 14는 비교예 4에서 제조한 초기공 구조가 없는 실리콘 플레이크의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- [100] 도 15는 비교예 4에서 제조한 초기공 구조가 없는 실리콘 플레이크의 엑스선 회절 (XRD) 그래프이다.
- [101] 도 16은 비교예 5에서 제조한 실리콘 플레이크의 주사전자현미경 (SEM) 사진이다.
- [102] 도 17은 비교예 6에서 제조한 실리콘 플레이크의 주사전자현미경 (SEM) 사진이다.
- [103] 도 18은 실험예 4에서 실시예 1 및 실시예 2의 실리콘 플레이크를 활물질로서 사용하여 제조한 코인 전지의 초기 충방전 그래프이다.
- [104] 도 19는 실험예 4에서 비교예 1의 벌크(bulk) 실리콘을 활물질로서 사용하여 제조한 코인 전지의 초기 충방전 그래프이다.
- [105] 도 20은 실험예 4에서 비교예 2의 카본 화합물이 첨가된 실리콘 플레이크를 활물질로서 사용하여 제조한 코인 전지의 초기 충방전 그래프이다.
- [106] 도 21은 실험예 4에서 비교예 3의 카본 코팅된 다공성 벌크 실리콘을 활물질로서 사용하여 제조한 코인 전지의 초기 충방전 그래프이다.
- [107] 도 22는 실험예 4에서 비교예 4의 초기공 구조가 없는 실리콘 플레이크를 활물질로서 사용하여 제조한 코인 전지의 초기 충방전 그래프이다.
- [108] 도 23은 실험예 5에서 실시예 1 및 실시예 2의 실리콘 플레이크를 활물질로서 사용하여 제조한 코인 전지의 충방전 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- [109] 도 24는 실험예 5에서 실시예 3 및 4의 다른 두께의 카본이 코팅된 실리콘 플레이크를 활물질로서 사용하여 제조한 코인 전지의 충방전 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- [110] 도 25는 실험예 5에서 비교예 1의 벌크(bulk) 실리콘을 활물질로서 사용하여 제조한 코인 전지의 충방전 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- [111] 도 26은 실험예 5에서 비교예 2의 카본 화합물이 첨가된 실리콘 플레이크를 활물질로 사용하여 제조한 코인 전지의 충방전 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- [112] 도 27은 실험예 5에서 비교예 3의 카본 코팅된 다공성 벌크 실리콘을 활물질로 사용하여 제조한 코인 전지의 충방전 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- [113] 도 28은 실험예 5에서 비교예 4의 초기공 구조가 없는 실리콘 플레이크를 활물질로서 사용하여 제조한 코인 전지의 충방전 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- [114] 도 29는 실험예 6에서 실시예 1 및 실시예 2의 실리콘 플레이크를 활물질로서

- 사용하여 제조한 코인 전지의 C-rate에 따른 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- [115] 도 30은 비교예 7에서 사용된 규조토의 SEM 사진이다.
- [116] 도 31은 비교예 7에서 최종적으로 수득된 실리콘 플레이크들의 SEM 사진이다.
- [117] 도 32는 비교예 8에서 사용된 슬래그의 SEM 사진이다.
- [118] 도 33은 비교예 8에서 최종적으로 수득된 실리콘 플레이크들의 SEM 사진이다.
- [119] 도 34는 실험예 4에서 실시예 1, 실시예 2, 비교예 7, 및 비교예 8의 실리콘 물질을 활물질로서 각각 사용하여 제조한 코인 전지의 초기 충방전 그래프이다.
- [120] 도 35는 실험예 5에서 실시예 1, 실시예 2, 비교예 7, 및 비교예 8의 실리콘 물질을 활물질로서 사용하여 제조한 코인 전지의 충방전 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- [121] 도 36은 실험예 6에서 실시예 1, 실시예 2, 비교예 7, 및 비교예 8의 실리콘 물질을 활물질로서 사용하여 제조한 코인 전지의 C-rate에 따른 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- [122] 도 37은 650도 및 6시간의 열처리 반응을 거친 실리콘 플레이크의 TEM 사진이다.
- [123] 도 38은 본 발명의 일 실시예에 따른 초기공(hyperporous) 구조를 가지는 실리콘 플레이크의 모식도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [124] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다
- [125]
- [126] <실시예 1>
- [127] 1g의 점토(Talc)을 0.7g의 마그네슘과 막자 사발을 이용해 균일하게 갈며 섞어주었다. 균일하게 섞인 혼합물을 반응용기에 넣은 후, 650도에서 3시간 동안 아르곤 분위기에서 가열하여 환원반응을 보냈다. 반응을 마친 실리콘 플레이크는 0.5M 200mL 염산 수용액에 넣어 35도에서 3시간 동안 섞어 주며, 산화 마그네슘과 기타 이물질을 제거하였다. 반응 후 남은 실리카의 제거에는, 0.1 내지 5%의 불산에 5 내지 30분 동안 실리콘 플레이크를 섞어 진행하였다. 진공필터를 통해 최종적으로 초기공 구조의 실리콘 플레이크를 합성하였다.
- [128]
- [129] <실시예 2>
- [130] 실시예 1에서 합성한 실리콘 플레이크를 900도 아르곤 분위기에서 3분동안 아세틸린 가스를 불어 넣어주며, 반응을 보냈다. 상온까지 자연적으로 식힌 후, 최종적으로 9 nm의 두께로 탄소가 코팅된 실리콘 플레이트를 합성하였다.
- [131]
- [132] <실시예 3>
- [133] 상기 실시예 2에서 탄소의 두께를 5 nm로 한 것을 제외하고는 동일하게 실리콘

플레이크를 합성하였다.

[134]

[135] <실시예 4>

[136] 상기 실시예 2에서 코팅된 탄소의 두께를 15 nm로 한 것을 제외하고는 동일하게 실리콘 플레이크를 합성하였다.

[137]

[138] <비교예 1>

[139] 상기 실리콘 플레이크의 합성 실시예에서 사용된 점토의 종류를 제외하고 모든 과정은 동일하다. 즉, 비교예 1에서 사용한 점토는 Nanoclay이다.

[140]

[141] <비교예 2>

[142] 상기 실시예 1에서 1 g의 점토와 함께 추가적으로 0.05g의 탄소화합물을 첨가하고 반응시킨 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 하여 산화그래핀이 함께 포함된 실리콘 복합체를 얻었다.

[143]

[144] <비교예 3>

[145] 50g의 벌크 실리콘을 40mM의 CuSO_4 와 5M HF 혼합용액 100 mL에 첨가한 후 50도에서 12시간 동안 교반시킨다. 반응 후, 필터를 통해 대공극을 포함한 다공성 실리콘을 걸러내고, 남아있는 Cu 금속은 50 mL의 질산 용액에 50도에서 3시간 동안 교반하여 제거하였다. 상기 다공성 실리콘을 900도 아르곤 분위기에서 28분동안 아세틸렌 가스를 불어넣어주며, 반응을 보냈다. 상온까지 자연적으로 식힌 후, 최종적으로 15중량%의 카본이 코팅된 다공성 실리콘을 합성하였다.

[146]

[147] <비교예 4>

[148] 실시예 1에서 사용한 점토의 종류를 일라이트(Illite)로 한 것을 제외하고는 동일하게 실리콘 플레이크를 합성하였다.

[149]

[150] <비교예 5>

[151] 실시예 1에서, 환원 반응 온도를 섭씨 400도로 한 것을 제외하고는 동일하게 실리콘 플레이크를 합성하였다.

[152]

[153] <비교예 6>

[154] 실시예 1에서, 환원 반응 시간을 10분으로 한 것을 제외하고는 동일하게 실리콘 플레이크를 합성하였다.

[155]

[156] <비교예 7>

[157] 점토 (Talc) 대신에 규조토(Diatomite)를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과

동일한 방법으로 실리콘 플레이크를 합성하였다.

[158]

[159] <비교예 8>

[160] 점토 (Talc) 대신에 슬래그를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 플레이크를 합성하였다. 이때 사용된 슬래그는 철 슬래그(iron slag)라고도 불리우며, 그 조성은 CaO (43.3 wt%), SiO₂ (34.5 wt%), Al₂O₃ (13.3 wt%), MgO (3.6 wt%), TiO₂ (1.7 wt%), 및 Fe₂O₃ (1.1 wt%)이었다.

[161]

[162] <실험예 1>

[163] 실험예 1-1

[164] 외관 평가를 위해, 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 6에서 사용된 점토와 이를 사용하여 제조된 실리콘 플레이크들, 또는 벌크(bulk) 실리콘의 SEM 사진 및/또는 TEM 사진을 도 1 내지 4, 도 7, 9 내지 11 및 13, 14, 16, 17에 도시하였다.

[165] 구체적으로, 도 1은 실시예 1에서 사용된 점토(Talc)의 SEM 사진이고, 도 2는 실시예 1에서 최종적으로 수득된 실리콘 플레이크들의 SEM 사진이다.

[166] 도 1을 참조하면, 원료 물질인 점토(Talc)의 층상 구조를 확인할 수 있는데, 이는 실리카 및 금속 산화물의 공유결합을 통해 2 내지 4개의 적층된 플레이크들(flakes)을 포함하며, 이와 같이 적층된 플레이크들(flakes)을 하나의 단위 구조로 할 때, 50 내지 200 nm의 두께를 가짐을 확인할 수 있다.

[167] 도 2를 참조하면, 실시예 1에서 합성한 실리콘 플레이크는 초기공 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

[168] 또한, 실시예 1에서 최종적으로 수득된 실리콘 플레이크의 구조를 보다 구체적으로 파악하기 위하여, 이에 대한 TEM 사진을 촬영하여 도 3에 나타내었다.

[169] 도 3을 참조하면, 실리콘 플레이크들의 표면에 100 내지 150 nm 크기의 대공극이 고르게 형성된 것을 확인할 수 있고, 실리콘 플레이크가 2 내지 4 층으로 쌓여있음을 확인할 수 있다.

[170] 도 4의 내부 도면은 도 4의 고배율 이미지이다. 도 4를 참조하면 실리콘 플레이크의 표면에 중기공 및 미세공극이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[171] 즉, 도 3 및 4를 종합적으로 분석하면, 실시예 1에 따른 실리콘 플레이크는 초기공 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

[172] 또한, 도 7은, 실시예 2에서 제조된 탄소 코팅된 실리콘 플레이크의 SEM 사진이고, 도 7의 내부 도면은 도 7의 고배율 이미지이다.

[173] 도 7을 참조하면, 탄소층이 코팅된 이후에도 실리콘 플레이크가 초기공 구조를 잘 유지하고 있음을 알 수 있다.

[174] 한편, 도 9는 비교예 1에서 사용된 점토(Nanoclay)의 SEM 사진이고, 도 10은 비교예 1에서 최종적으로 수득된 벌크(bulk) 실리콘의 SEM 사진이다.

[175] 도 9를 참조하면 원료 물질인 점토(Nanoclay)의 층상 구조를 확인할 수 있는데,

이는 실리카 및 금속 산화물의 공유결합을 통해 적층된 나노시트(nanosheet)를 포함하며, 적층된 나노시트(nanosheet)를 하나의 단위 구조로 할 때, 약 10 내지 50 nm의 두께를 가짐을 확인할 수 있다.

- [176] 반면 도 10을 참조하면, 비교예 1에서 합성한 실리콘은 기존의 층상 구조를 확인할 수 없고, 100 내지 300 nm의 대공극을 주로 가지는 3차원 벌크 실리콘의 구조를 보임을 알 수 있다.
- [177] 나노클레이의 경우, 내부의 금속산화물 (즉, 알루미늄옥사이드)가 negative catalyst(억축매, heat scavenger)의 역할을 수행할 수 없기 때문에, 환원반응에서 발생한 과량의 발열이 그대로 구조에 전달되면서 작은 크기의 나노클레이들이 뭉친 모습을 확인할 수 있다. 그리고 환원의 결과물로 생긴 MgO를 제거하면서 생긴 100내지 300nm의 대공극이 전부이며, 그로 인해 초기공 구조를 가지 않는다. 이러한 이유로 당연히 기존의 층상구조나, 실리콘 플레이트와 같은 층상구조를 유지할 수 없게 된다.
- [178] 도 11은 비교예 2에서 제조된 탄소 화합물이 첨가된 실리콘 플레이트의 SEM 사진이고, 도 11의 내부 도면은 도 11의 고배율 이미지이다.
- [179] 도 11을 참조하면, 탄소화합물을 첨가하여 합성한 실리콘 플레이트의 경우, 플레이트의 구조는 일정 수준 유지 되는 것을 확인하였으나, 환원반응 시, 탄소화합물이 환원반응을 방해하는 결과로 인해, 기공의 구조가 명확하지 않고, 불균일한 구조가 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [180] 도 13은 비교예 3에서 제조된 카본 코팅된 다공성 벌크 실리콘의 SEM 사진이다.
- [181] 도 13을 참조하면, 대공극으로만 구성된 다공성 구조가 3차원 구조의 벌크 실리콘에 형성되어 있고, 초기공 구조는 확인할 수 없었다.
- [182] 더 나아가, 비교예 4에서 최종적으로 수득된 실리콘 플레이트의 구조를 보다 구체적으로 파악하기 위하여, 이에 대한 SEM 사진을 촬영하여 도 14에 나타내었다.
- [183] 도 14를 참조하면 원료 물질인 점토 (illite)로부터 제조된 실리콘은 플레이트의 구조를 보이나, 표면의 초기공 구조가 존재하지 않음을 확인할 수 있다.
- [184] 도 15는 비교예 4에서 제조한 초기공 구조가 없는 실리콘 플레이트의 엑스선 회절 (XRD) 그래프이다.
- [185] 또한, 도 16은 비교예 5에서 수득된 실리콘 플레이트의 SEM 사진이고, 도 16의 내부 도면은 도 16의 고배율 이미지이다.
- [186] 도 16을 참조하면 400도의 온도 조건에서 합성된 실리콘 플레이트는 사용된 점토 (Talc)의 플레이트를 구조를 가지고 있으나, 기공의 구조가 불규칙하고 초기공 구조를 구현하지 못했음을 알 수 있다.
- [187] 보통의 마그네슘 환원반응은 마그네슘의 녹는점근처에서 마그네슘이 녹으면서 실리카와 반응하면서 이루어지는데, 400도에서는 마그네슘이 완벽하게 반응에 참여하지 않아 실리콘 플레이트의 완벽한 환원을 이루어내지

못하고, 그로 인해 초기공 구조 또한 형성되지 못하였다.

[188] 도 17은 비교예 6에서 수득된 실리콘 플레이크의 SEM 사진이다.

[189] 도 17의 내부 도면은 도 17의 고배율 이미지이다. 도 17을 참조하면, 650도 10분 반응 조건에서는 실리콘 플레이크의 표면에 대공극이 형성되지 않았으며, 중공극과 미세공극으로 구성된 층이 표면을 덮고 있음을 알 수 있다. 반응 시간이 10분일 경우, 반응이 충분히 이루어 지지 않아서 실리콘 플레이크는 초기공구조를 완벽하게 이루지 못함을 알 수 있다.

[190] 즉, 도 16 및 도 17을 종합적으로 분석하면, 실시예 1에서 적용된 반응온도 및 반응시간을 포함하는 합성 조건의 타당성을 확인할 수 있다.

[191]

[192] 실험예 1-2

[193] 외관 평가를 위해, 비교예 7 및 8에서 사용된 규조토 및 슬래그와, 이를 사용하여 제조된 실리콘 플레이크들의 SEM 사진을 도 30 내지 33에 도시하였다.

[194] 구체적으로, 도 30은 비교예 7에서 사용된 규조토의 SEM 사진이고, 도 31은 비교예 7에서 최종적으로 수득된 실리콘 플레이크들의 SEM 사진이다.

[195] 또한, 도 32는 비교예 8에서 사용된 슬래그의 SEM 사진이고, 도 33은 비교예 8에서 최종적으로 수득된 실리콘 플레이크들의 SEM 사진이다.

[196] 점토로 활석(Talc)을 사용하여 제조된 실리콘 플레이크에 대한 도 2에서는 2차원 구조의 다공성 실리콘이 합성된 것과 비교하여, 비교예 7에서는 3차원 구조의 다공성 실리콘이, 비교예 8에서는 500nm 크기의 메조포러스 실리콘 입자가 합성되었고, 초기공 구조는 형성되지 않았다.

[197]

[198] <실험예 2>

[199] 실시예 1에서 최종적으로 수득된 실리콘 플레이크의 반응 시간에 따른 공극 구조 형성과정을 보다 구체적으로 파악하기 위하여 이에 대한 TEM 사진을 촬영하여 도 6에 나타내었다.

[200] 도 6을 참조하면, 반응시간이 10분인 경우, 상기 실리콘 플레이크의 대공극 구조를 거의 관찰할 수 없으며, 모든 표면이 중기공으로 이루어져 있는 것을 확인할 수 있다. 두께 또한 상기 점토의 수준보다 오히려 커졌다는 것을 알 수 있다. 또한, 실리콘의 결정성이 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

[201] 반응시간이 30분인 경우, 대공극의 구조가 구현되기 시작하였으며, 반응열로 인해, 상기 점토의 적층구조에서 박리된 한층의 실리콘 플레이크가 형성된 것을 알 수 있다.

[202] 또한, 실리콘 플레이크의 표면의 50 내지 70 %가 중기공으로 이루어져 있는 것을 확인할 수 있으며, 결정성은 증가하였다는 것을 알 수 있다.

[203] 반응시간이 1시간인 경우, 대공극의 크기가 더 균일해졌으며, 대공극들이 겹쳐서 보이는 것으로 미루어볼 때, 박리되었던 실리콘 플레이크들이 2 내지 3층으로 적층되기 시작하는 것을 알 수 있다.

- [204] 또한, 실리콘 플레이크의 표면의 10 내지 30 %가 중기공으로 이루어져 있는 것을 확인할 수 있으며, 결정성은 증가하였다는 것을 알 수 있다.
- [205] 반응시간이 3시간인 경우, 대공극의 크기가 다소 작아졌으며, 3 내지 4층으로 적층된 것을 확인할 수 있다.
- [206] 또한, 실리콘 플레이크의 표면의 중기공 구조가 사라지고, 밀집된 구조의 골조를 확인할 수 있다.
- [207] 결론적으로, 도 6의 TEM 사진을 종합적으로 분석하면, 금속 환원제에 의한 반응 초기에는 표면에 중기공들이 과량 형성되고, 시간이 지날수록, 상기 점토의 내부까지 반응이 진행되면서 박리 및 대공극 구조가 또렷해지는 것을 확인할 수 있으며, 반응 시간이 30분을 초과할 경우, 다시 적층되는 모습을 보이며, 대공극의 크기 또한 작아지는 것을 알 수 있다. 따라서, 본원발명에 따른 실리콘 플레이크를 수득하기 위해서는 최소 30분의 반응 시간을 가져야 하며, 상세하게는 1시간 내지 3시간의 반응 시간을 갖는 것이 가장 바람직하다.
- [208] 도 37은 650도 및 6시간의 열처리 반응을 거친 실리콘 플레이크의 TEM 사진이다. 도 37을 참조하면, 열처리 시간을 길게 함에 따라 전체적인 입자의 사이즈가 커짐을 알 수 있다. 이는 전형적으로 고온에서 장시간 반응을 보냈을 때 나타나는 뭉침(aggregation) 현상으로 보여지며, 한가지 더 특이한 점은, 앞서 설명이 되어있듯이 대공극의 크기가 미세하게 작아지며, 그 경계가 뚜렷하게 보이지 않음을 알 수 있다. 그 이유로는 많은 층의 실리콘 플레이크들이 뭉치면서 나타나는 현상이라고도 볼 수 있다.
- [209]
- [210] <실험예 3>
- [211] 실시예 1, 2, 비교예 2 및 4에서 최종적으로 수득된 실리콘 플레이크의 구조를 보다 구체적으로 파악하기 위하여, 이에 대한 XRD 그래프를 작성하여 도 5, 8, 12, 및 15에 나타내었다.
- [212] 본 측정에 사용한 XRD 장비 (D8 Advance, Bruker)는 3kW 의 X-ray 발전전력, 20kV 측정전압, 50mA 측정전류, 그리고 10도에서 90도의 측정범위에서 측정하였다.
- [213] 도 5, 8 및 도 12를 참조하면, 다른 불순물 없이, 순수한 실리콘이 합성되었음을 확인할 수 있다.
- [214] 도 8을 참조하면, 얇은 탄소층이 코팅되어 있으나, 이는 XRD 분석을 통해 관측되지 않을 정도의 미비한 수준이고, 도 12를 참조하면, 실리콘과 산화그래핀이 함께 존재함을 확인할 수 있다.
- [215]
- [216] <실험예 4>
- [217] 실험예 4-1
- [218] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 다양한 실리콘을 음극 활물질로서 사용하고, 결합제로서 PAA(폴리아크릴산)/CMC 및 도전제로서 카본

블랙을 사용하였다. 음극활물질: 결합제: 도전재를 중량비로 8: 1: 1가 되도록 물에 잘 섞어 준 후 18 μm 두께의 Cu 호일에 도포한 후 150°C에서 건조하여 음극을 제조하였다. 양극으로는 리튬 호일을 사용하고, EC(에틸렌카보네이트): DEC(디에틸카보네이트) = 3 : 7 인 용매에 1M의 LiPF_6 및 10 중량비의 FEC(플루오로에틸렌카보네이트)가 들어있는 전해액을 사용하여 하프 코인 셀을 제조하였다.

- [219] 이와 같이 제조된 하프 코인 셀을, 25°C에서 .05C의 인가전류와 0.01에서 1.2 V의 전압 범위에서 충방전 용량을 측정하여 방전 용량 및 충방전 효율 결과를 도 18 내지 22에 나타내었다.
- [220] 도 18을 참조하면, 실리콘 플레이트들 및 카본 코팅된 실리콘 플레이트들로 제조한 하프 코인 셀은 각 2209/2383 및 2984/3216 의 충/방전 비용량을 나타내고, 각 92.67% 및 92.77% 의 초기 충방전 효율을 나타낸다.
- [221] 반면, 도 19를 참조하면, Nanoclay로부터 제조된 벌크 실리콘으로 제조한 하프 코인 셀은 1772/2497의 충/방전 비용량, 70.96%의 초기 충방전 효율을 나타낸다.
- [222] 도 20을 참조하면, 탄소 화합물이 첨가된 실리콘 플레이트로 제조한 하프 코인 셀은 2027/2475의 충/방전 비용량, 81.9%의 초기 충방전 효율을 나타낸다.
- [223] 도 21을 참조하면, Metal-assisted chemical etching 방법을 통해 제조된 탄소 코팅된 다공성 실리콘으로 제조한 하프 코인 셀은 2565/2886의 충/방전 비용량, 88.88%의 초기 충방전 효율을 나타낸다.
- [224] 도 22를 참조하면, 초기공 구조를 가지지 않는 실리콘 플레이트로 제조한 하프 코인 셀은 1243/1381 의 충/방전 비용량을 나타내고, 90.05% 의 초기 충방전 효율을 나타낸다.

[225]

[226] 실험예 4-2

- [227] 상기 실시예 1, 실시예 2, 비교예 7 및 비교예 8에서 제조된 다양한 실리콘을 음극 활물질로서 사용하고, 결합제로서 PAA(폴리아크릴산)/CMC 및 도전제로서 카본 블랙을 사용하였다. 음극활물질: 결합제: 도전재를 중량비로 8: 1: 1가 되도록 물에 잘 섞어 준 후 18 μm 두께의 Cu 호일에 도포한 후 150°C에서 건조하여 음극을 제조하였다. 양극으로는 리튬 호일을 사용하고, EC(에틸렌카보네이트): DEC(디에틸카보네이트) = 3 : 7 인 용매에 1M의 LiPF_6 및 10 중량비의 FEC(플루오로에틸렌카보네이트)가 들어있는 전해액을 사용하여 하프 코인 셀을 제조하였다.
- [228] 이와 같이 제조된 하프 코인 셀을, 25°C에서 .05C의 인가전류와 0.01에서 1.2 V의 전압 범위에서 충방전 용량을 측정하여 방전 용량 및 충방전 효율 결과를 도 34에 나타내었다.
- [229] 도 34를 참조하면, 실리콘 플레이트들(실시예 1) 및 카본 코팅된 실리콘 플레이트들(실시예 2)로 제조한 하프 코인 셀은 각 2209/2383 및 2984/3216 의 충/방전 비용량을 나타내고, 각 92.67% 및 92.77% 의 초기 충방전 효율을

나타내었.

[230]

[231] 반면, 규조토 및 슬래그로부터 각각 합성한 실리콘의 경우(비교예 7 및 비교예 8), 각 2742/3483 및 2320/2674를의 충방전 비용량을 나타내며, 78.77% 및 86.76의 초기 충방전 효율을 나타내었다.

[232]

[233] 결론적으로, 본 발명에 따른 실리콘 플레이트들을 활물질로 사용하는 경우, 벌크 실리콘 및 초기공 구조가 없는 실리콘 플레이트를 사용하는 경우와 비교하여 상당히 높은 초기 충방전 효율을 나타내고, 더 나아가, 탄소 화합물을 포함하는 실리콘 플레이트 및 탄소 코팅된 다공성 실리콘 보다도 높은 초기 충방전 효율을 가짐을 알 수 있다.

[234]

[235] <실험예 5>

[236] 실험예 5-1

[237] 상기 실시예 3 및 4에서 제조된 탄소 코팅된 실리콘을 음극 활물질로서 사용하고, 결합제로서 PAA/CMC 및 도전제로서 카본 블랙을 사용하였다. 음극활물질: 결합제: 도전제를 중량비로 8: 1: 1가 되도록 물에 잘 섞어 준 후 18 μm 두께의 Cu 호일에 도포한 후 150°C에서 건조하여 음극을 제조하였다. 양극으로는 리튬 호일을 사용하고, EC : DEC = 3 : 7 인 용매에 1M의 LiPF_6 및 10 중량비의 FEC가 들어있는 전해액을 사용하여 하프 코인 셀을 제조하였다.

[238] 상기에서 제조된 하프 코인 셀들과, 실험예 4에서 제조된 하프 코인 셀들을 이용하여, 0.2C(1C=3A/g)의 전류로 100회 충방전 하여 수명 특성을 평가 하였고, 그 결과를 하기 도 23 내지 도 28에 나타내었다.

[239] 도 23을 참조하면, 실리콘 플레이트들(실시예 1) 및 카본 코팅된 실리콘 플레이트들(실시예 2)을 활물질로 이용하여 제조한 하프 코인 셀들은 0.2 C rate의 100회 충방전 사이클 후, 각 89.0% 및 94.6%의 사이클 수명을 나타낸다.

[240] 도 24를 참조하면, 실시예 3 및 4의 실리콘 플레이트를 활물질로 이용하여 제조한 하프 코인 셀의 0.2 C rate의 100 회 충방전 사이클 후 수명 특성 평가를 나타내었다. 다른 비교예들에 비해서 충분히 좋은 수명 특성을 보였다.

[241] 도 25를 참조하면, 비교예 1의 벌크 실리콘을 활물질로 사용하여 제조한 하프 코인 셀은 0.2 C rate의 100회 충방전 사이클 후, 그 수명을 다하는 것을 확인할 수 있다.

[242]

[243] 도 26을 참조하면, 탄소 화합물이 추가된 실리콘 플레이트로 제조한 하프 코인 셀은 0.2C rate의 충방전 사이클에서도 급격한 감소를 보일 뿐 아니라, 0.5C rate의 70회 충방전 사이클 후에는, 18.3%의 사이클 수명밖에 나타내지 못한다.

[244] 도 27을 참조하면, 카본 코팅된 다공성 실리콘으로 제조한 하프 코인셀 역시 0.2C rate의 100회 충방전 사이클 후, 그 수명을 다하는 것을 확인할 수 있다.

- [245] 도 28을 참조하면, 초기공 구조가 없는 실리콘 플레이크로 제조한 하프 코인 셀은 0.2C rate 의 90회 충방전 사이클 후, 71.74% 의 사이클 수명을 나타낸다.
- [246]
- [247] 실험예 5-2
- [248] 상기 실시예 1, 실시예 2, 비교예 7, 및 비교예 8에서 제조된 다양한 실리콘을 음극 활물질로서 사용하고, 결합제로서 PAA/CMC 및 도전제로서 카본 블랙을 사용하였다. 음극활물질: 결합제: 도전제를 중량비로 8: 1: 1가 되도록 물에 잘 섞어 준 후 18 μm 두께의 Cu 호일에 도포한 후 150°C에서 건조하여 음극을 제조하였다. 양극으로는 리튬 호일을 사용하고, EC : DEC = 3 : 7 인 용매에 1M의 LiPF_6 및 10 중량비의 FEC가 들어있는 전해액을 사용하여 하프 코인 셀을 제조하였다.
- [249] 상기에서 제조된 하프 코인 셀들을 이용하여, 0.2C(1C=3A/g)의 전류로 50회 충방전 하여 수명 특성을 평가 하였고, 그 결과를 하기 도 35에 나타내었다.
- [250] 도 35를 참조하면, 실리콘 플레이크들(실시예 1) 및 카본 코팅된 실리콘 플레이크들(실시예 2)로 제조한 하프 코인 셀들은 0.2 C rate의 50회 충방전 사이클 후, 각 100% 및 95.97%의 사이클 특성을 나타낸다. 반면, 규조토와 Ferro-Si로부터 합성한 실리콘의 경우(비교예 7 및 비교예 9), 각 56.47% 및 71.36%의 수명특성을 나타내었다.
- [251]
- [252] 결론적으로, 본 발명에 따른 실리콘 플레이크들을 활물질로 사용하는 경우, 벌크 실리콘 및 초기공 구조가 없는 실리콘 플레이크를 사용하는 경우와 비교하여 우수한 사이클 수명을 나타내고, 더 나아가 카본 화합물이 추가되어 존재하는 실리콘 플레이크보다 카본 코팅된 실리콘 플레이크를 사용하는 경우에는 그 수명 특성이 상당히 향상되는 효과가 있다.
- [253]
- [254] <실험예 6>
- [255] 상기 실험예 4에 따라서, 상기 실시예 1과 실시예 2에서 제조된 실리콘 플레이크들을 음극 활물질로서 사용한 하프 코인 셀들을 이용하여, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C, 10C의 전류로 충방전하는 조건으로 레이트 특성을 평가하여 그 결과를 도 29에 나타내었다.
- [256] 도 29를 참조하면, 실리콘 플레이크(실시예 1) 및 카본 코팅된 실리콘 플레이크(실시예 2)로 제조한 하프 코인 셀들은 10 C rate 에서 약 25 및 585 의 비용량을 나타낸다.
- [257] 또한, 상기 실험예 4에 따라서, 상기 실시예 1, 실시예 2, 비교예 7 및 비교예 8에서 제조된 실리콘 플레이크들을 음극 활물질로서 사용한 하프 코인 셀들을 이용하여, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C의 전류로 충방전하는 조건으로 레이트 특성을 평가하여 그 결과를 도 36에 나타내었다.
- [258] 도 36을 참조하면, 실시예 1의 실리콘 플레이크 및 실시예 2의 카본코팅된

실리콘 플레이크를 음극 활물질로 사용한 경우, 5 C에서 각 134 및 958의 비용량을 나타내며, 비교예 7의 규조토(Diatomite) 및 비교예 8의 Ferro-Si로부터 각각 합성한 실리콘을 사용한 경우, 각 28 및 87의 비용량을 나타내었다.

(비용량의 단위 mAhg⁻¹)

[259] 결론적으로, 본 발명에 따른 실리콘 플레이크들을 활물질로 사용하는 경우, 레이트 특성에 있어서도 우수한 성능을 나타내지만, 카본 코팅된 실리콘 플레이크를 사용하는 경우가 레이트 특성 면에서는 월등히 우수함을 알 수 있다.

[260]

[261] 상기 전기화화적인 분석을 통해 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 플레이크 및 카본코팅된 실리콘 플레이크가 Mg 환원(reduction)을 통해 합성된 다른 실리콘 물질들보다 초기 효율, 수명 특성, 율 특성에서 모두 우수함을 알 수 있었다.

[262] 이러한 성능향상의 이유는 다음으로 설명할 수 있다.

[263] 첫째, 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 플레이크는 초기공 구조를 통해 전해액 함침 특성이 크게 향상될 수 있다. 대부분의 다공성 실리콘 구조들은 표면에만 기공들이 존재하는 반면, 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 플레이크는 구조전체에 큰 대공극(Macropore)들이 형성되어 있어, 초기 사이클에서부터 전해액이 전극 물질에 고루 접촉되어 리튬 이온의 확산성 향상에 도움을 줄 수 있다.

[264] 둘째, 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 플레이크는 대공극을 비롯하여 중공극 및 미세공극의 다양한 종류의 기공들로 구성되어 있기 때문에, 부피팽창을 수용하는 측면에서 유리할 수 있다. 다공성 구조를 통해 부피팽창을 완화하였다는 종래의 연구가 있었으나, 이들은 3차원의 다공성 구조를 가진 것에 비하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 플레이크는 2차원의 다공성 구조를 갖는 실리콘 음극활물질로 적용된다는 점에서 완전히 차별화될 수 있다.

[265] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 플레이크는 큰 입자 크기에도 불구하고, 높은 C rate에서 우수한 가역용량을 낼 수 있고, 이는 초기공 구조를 통해 전해액 함침특성이 크게 향상되어 리튬 이온의 확산성 향상에 도움이 되고, 부피팽창을 수용하는 측면에서 유리하기 때문이다. 3차원 구조보다 2차원 구조를 가지는 물질이 부피팽창에 있어서 유리한 이유는 똑같은 부피팽창을 가지더라도, 2차원 구조의 물질이 구조의 물질이 그 구조를 더 잘 유지할 수 있으며, 3차원 구조의 물질 또한 여러 사이클 후 구조가 2차원 구조로 바뀌게 되는 모습을 보이기 때문이다. 2차원 구조의 경우, 면방향과 수직방향의 팽창을 가지는데, 같은 부피팽창을 고려하더라도, 실제 전극 내 팽창비율이 훨씬 적으므로, 모든 방향으로 팽창하는 3차원구조의 물질보다 우위에 있다.

[266] 도 38은 본 발명의 일 실시예에 따른 초기공(hyperporous) 구조를 가지는 실리콘 플레이크의 모식도이다. 도 38을 참조하면, 가장 크게 둥글게 형성된 부분이 대공극이며, 그 표면에 위치한 공극들이 중공극과 미세공극에 해당된다. 즉,

중공극 및 미세공극은 실리콘 플레이크의 프레임 표면에 형성되어 있으며,
대공극은 실리콘 플레이크 프레임 내부 즉 프레임 자체에 뚫린 구멍에 해당된다.

[267]

[268] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표현되고, 초기공(hyperporous) 구조를 가지는 실리콘 플레이크(silicone flake)를 활물질로서 포함하는 것을 특징으로 하는 음극재:

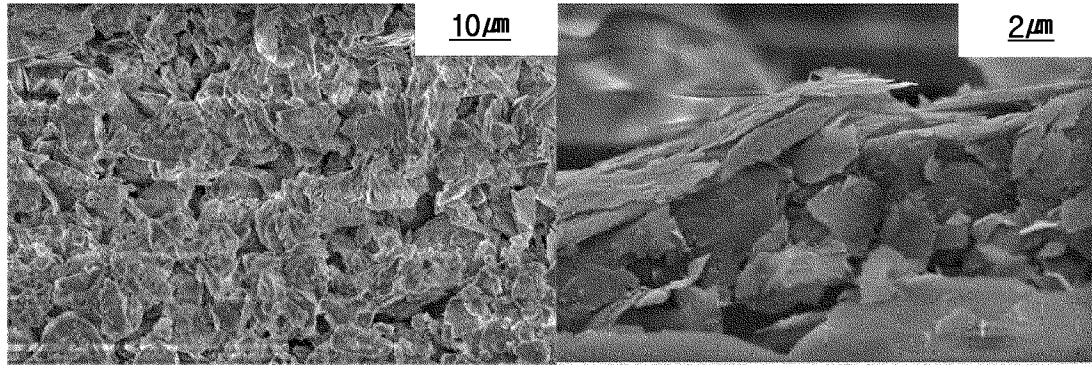
$$x\text{Si} \cdot (1-x)\text{A} \quad (1)$$
 상기 식에서,
 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 이고;
 A는 불순물로서, Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , GeO_2 , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 , Na_2O , K_2O , CuO , ZnO , NiO , Zr_2O_3 , Cr_2O_3 및 BaO 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물이다.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
 상기 실리콘 플레이크는 기공 크기가 50 nm 초과 내지 500 nm 범위 내인 대공극, 기공 크기가 2 nm 초과 내지 50 nm인 중공극, 및 기공 크기가 0.5 nm 내지 2 nm인 미세공극을 포함하는 초기공 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 음극재.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
 상기 실리콘 플레이크는 평균 기공 직경이 100 nm 내지 150 nm인 것을 특징으로 하는 음극재.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
 상기 실리콘 플레이크는 전체 부피를 기준으로 10% 내지 50%의 공극률을 가지는 것을 특징으로 하는 음극재.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
 상기 실리콘 플레이크는 20 내지 100 nm의 두께를 가지는 것을 특징으로 하는 음극재.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
 상기 실리콘 플레이크는 200 nm 내지 50 μm 의 크기를 가지는 것을 특징으로 하는 음극재.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
 상기 실리콘 플레이크는 BET 표면적이 70 m^2/g 내지 250 m^2/g 인 것을 특징으로 하는 음극재.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
 상기 실리콘 플레이크는 탄소 코팅을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 음극재.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,
 상기 탄소 코팅은 1 내지 100 nm 두께를 가지는 것을 특징으로 하는 음극재.
- [청구항 10] 제 1 항에 따른 실리콘 플레이크를 제조하는 방법으로서,

- i) 점토(clay) 및 금속 환원제의 혼합물을 섭씨 500도 내지 800도에서 30 분 내지 6 시간 동안 열처리하는 과정;
- ii) 상기 열처리된 혼합물을 산성 용액에 넣어 교반하는 과정; 및
- iii) 상기 교반이 완료된 결과물로부터 초기공 구조의 실리콘 플레이트를 수득하는 과정;을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 플레이트의 제조방법.

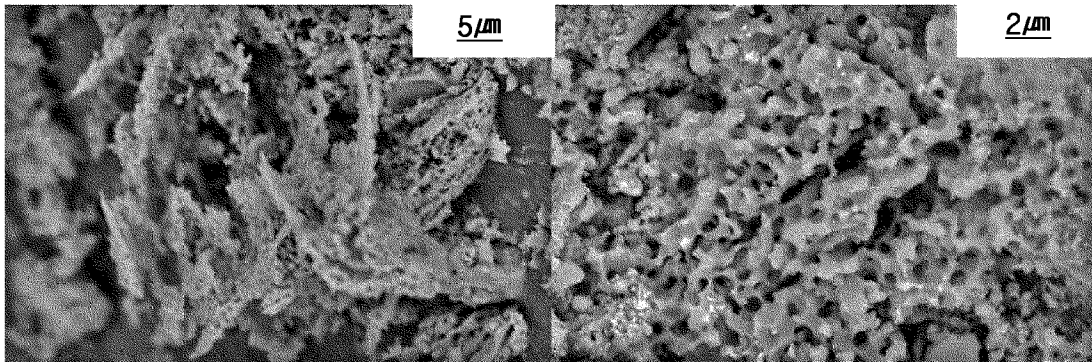
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서,
상기 실리콘 플레이트의 제조방법은,
iv) 상기 수득된 실리콘 플레이트에 탄소 함유 가스를 공급하며 열처리하는 과정;을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 플레이트의 제조방법.
- [청구항 12] 제 10 항에 있어서,
상기 점토는, 점토 광물로서 몬모릴로나이트(montmorillonite), 운모(mica), 활석(talc), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 광물을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 플레이트의 제조방법.
- [청구항 13] 제 10 항에 있어서,
상기 금속 환원제는, 상기 점토에 포함되어 있는 실리콘 산화물을 제외한 금속 산화물과 동일한 금속인 것을 특징으로 하는 실리콘 플레이트의 제조방법.
- [청구항 14] 제 10 항에 있어서,
상기 과정 i)의 점토와 금속 환원제의 혼합비는, 점토에 포함되어 있는 실리콘 산화물의 산소와 금속 환원제의 몰 비율이 1:0.5 내지 1:2가 되도록 조절되는 것을 특징으로 하는 실리콘 플레이트의 제조방법.
- [청구항 15] 제 10 항에 있어서,
상기 과정 ii)의 산성 용액에 넣어 교반하는 과정은, 제 1 산성 용액에 넣어 교반하는 과정; 및 제 2 산성 용액에 넣어 교반하는 과정을 순차적으로 수행하는 것을 특징으로 하는 실리콘 플레이트의 제조방법.
- [청구항 16] 제 10 항에 있어서,
상기 과정 ii)의 제1 산성 용액 및 제2 산성 용액은 각각 독립적으로 염산, 질산, 황산, 인산, 불산, 과염소산, 염소산, 아염소산, 차아염소산, 요오드산, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 실리콘 플레이트의 제조방법.
- [청구항 17] 제 15 항에 있어서,
상기 제 1 산성 용액은 염산이고, 제 2 산성 용액은 불산인 것을 특징으로 하는 실리콘 플레이트의 제조방법.
- [청구항 18] 제 11 항에 있어서,
상기 탄소 함유 가스는, 아세틸렌 가스, 에틸렌 가스, 프로틸렌 가스, 메탄 가스, 에탄 가스 및 이들의 조합에서 선택되는 것을 특징으로 하는 실리콘

[청구항 19] 플레이크의 제조방법.
제 11 항에 있어서,
상기 과정 iv)의 열처리는 500도 내지 1000도에서 1분 내지 30분 동안
수행되는 것을 특징으로 하는 실리콘 플레이크의 제조방법.

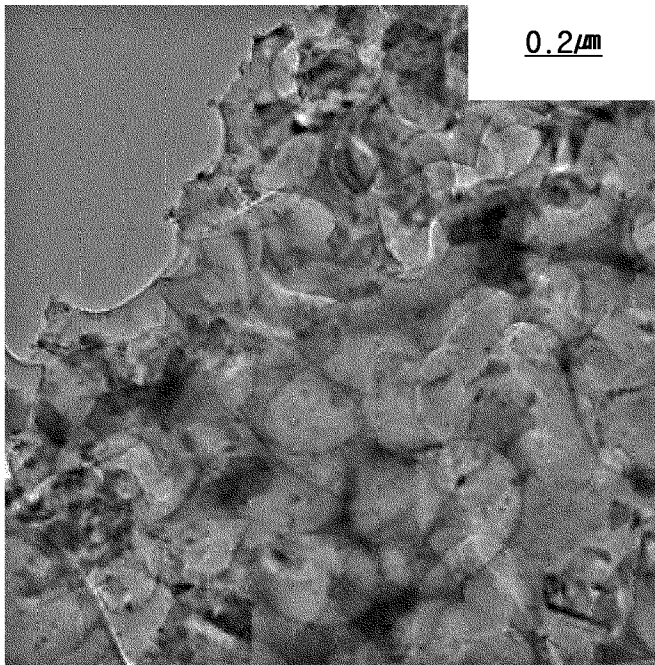
[도1]



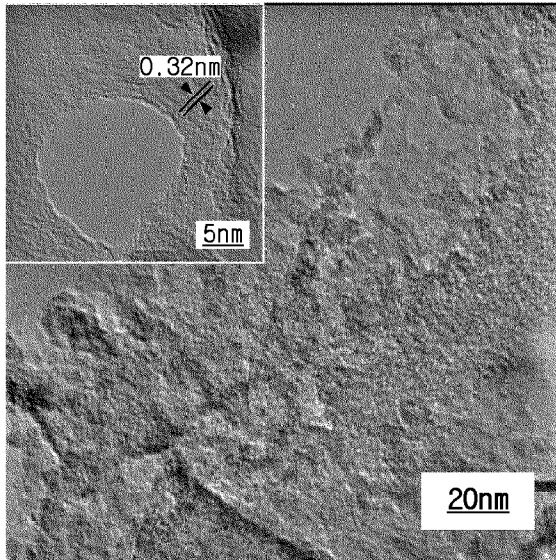
[도2]



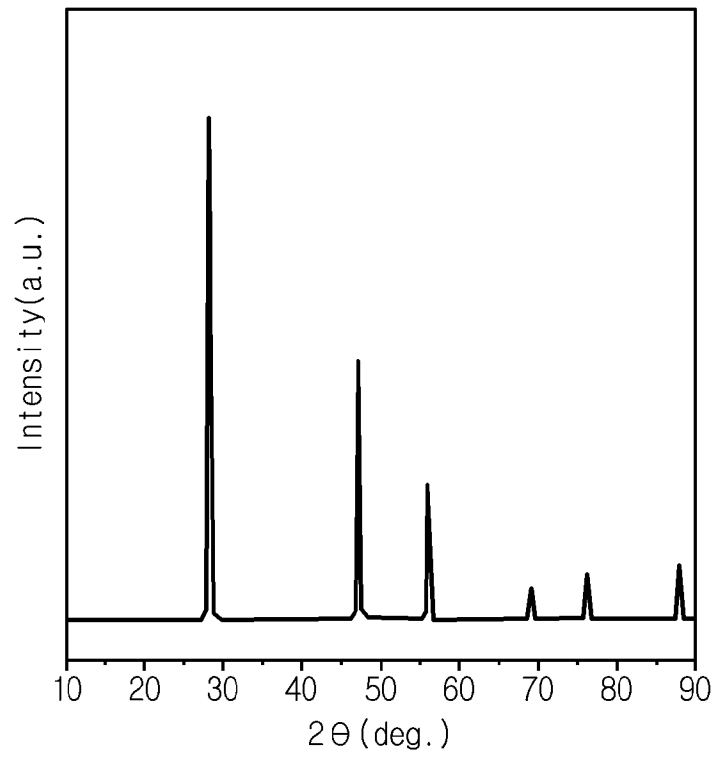
[도3]



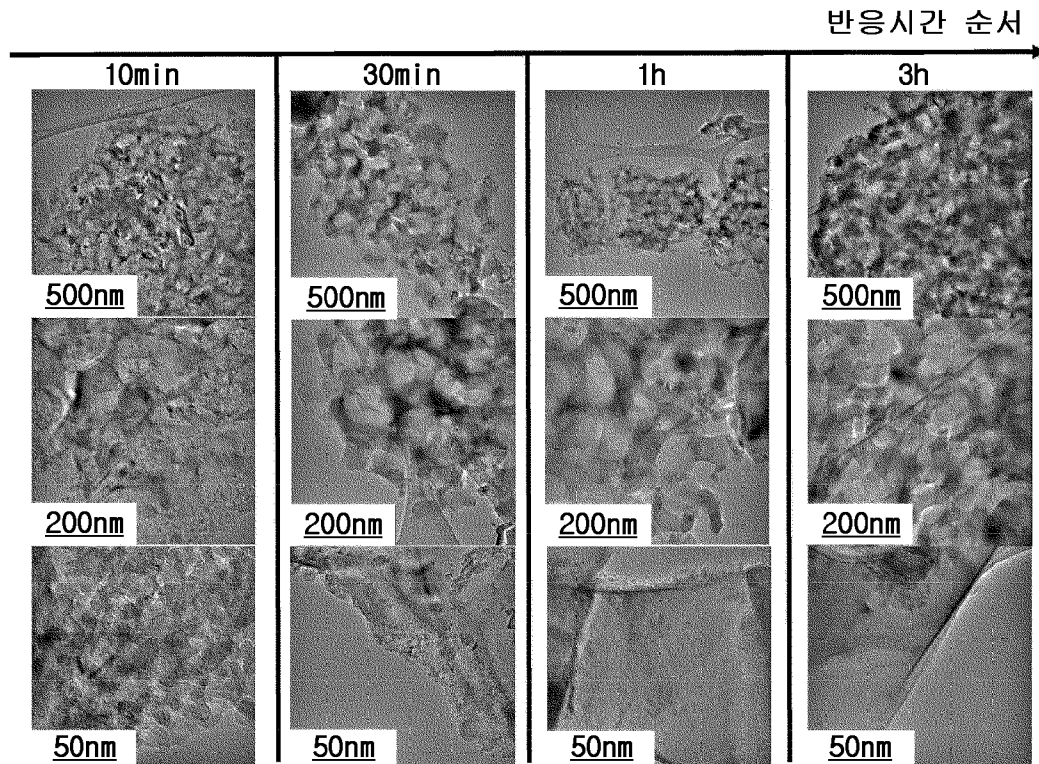
[도4]



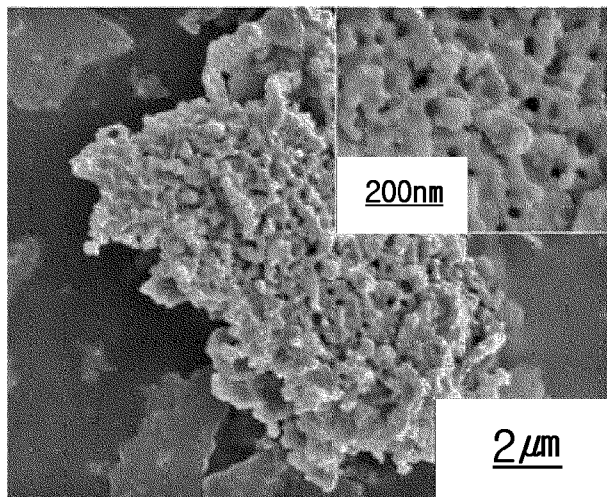
[도5]



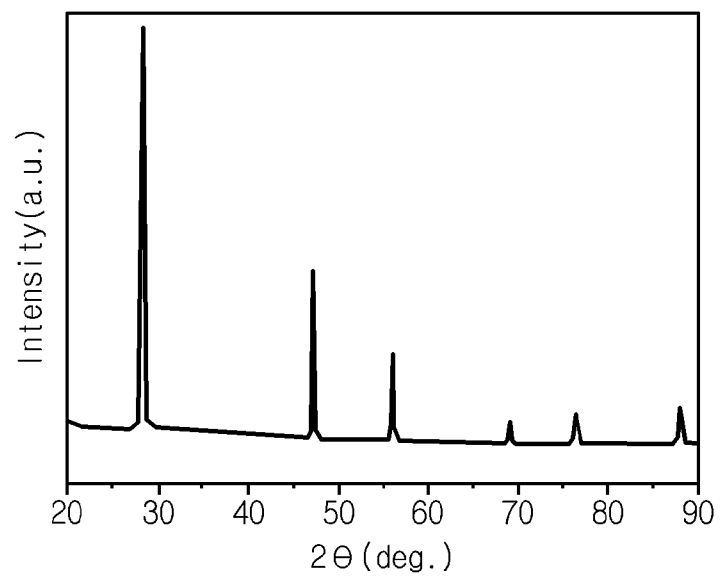
[도6]



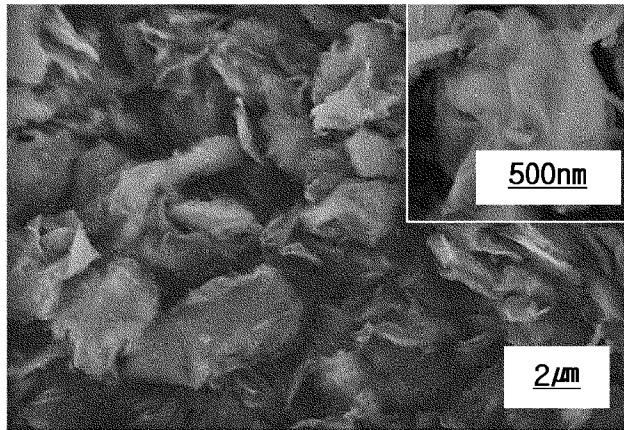
[도7]



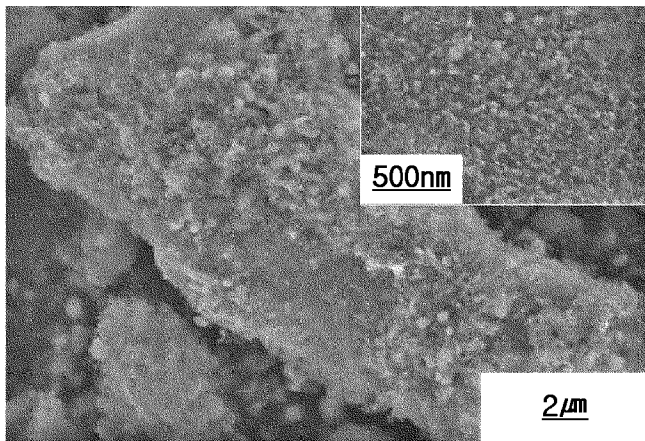
[도8]



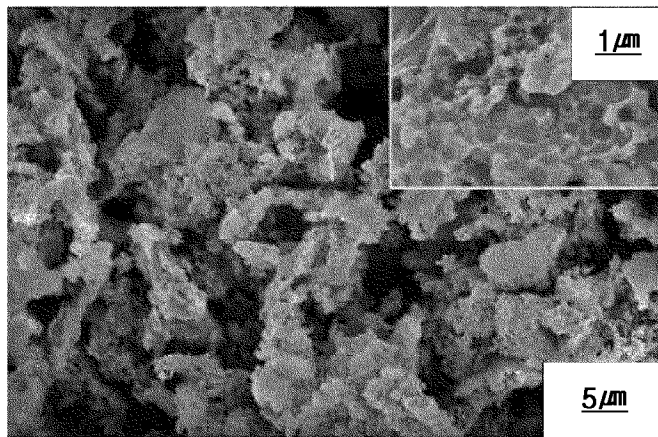
[도9]



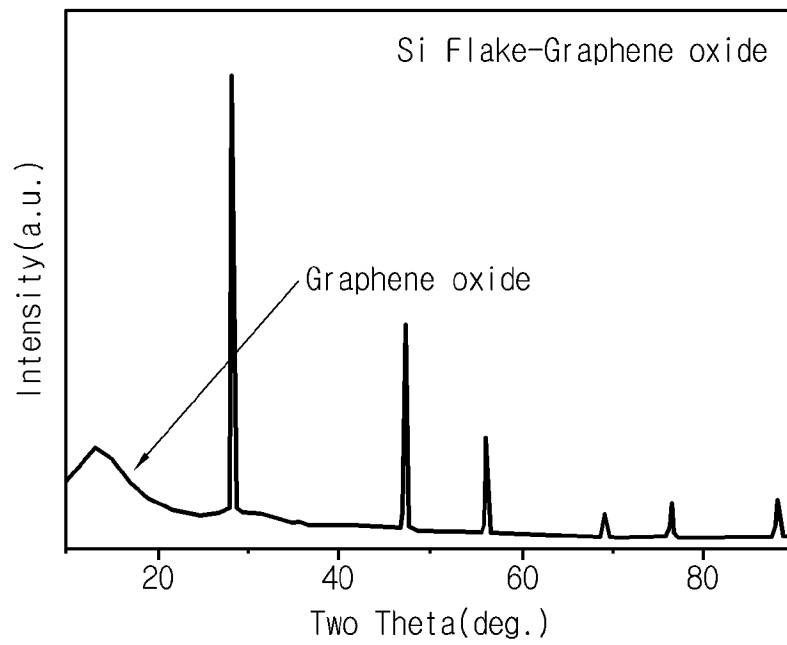
[도10]



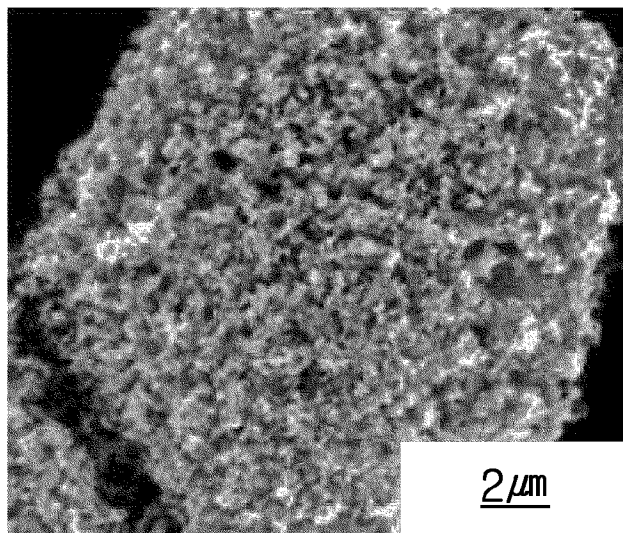
[도11]



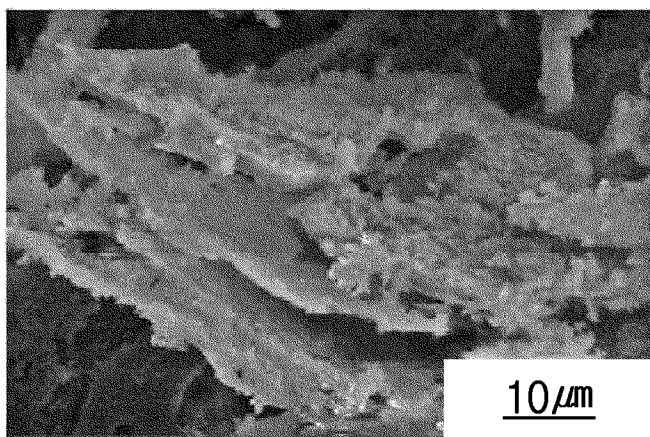
[도12]



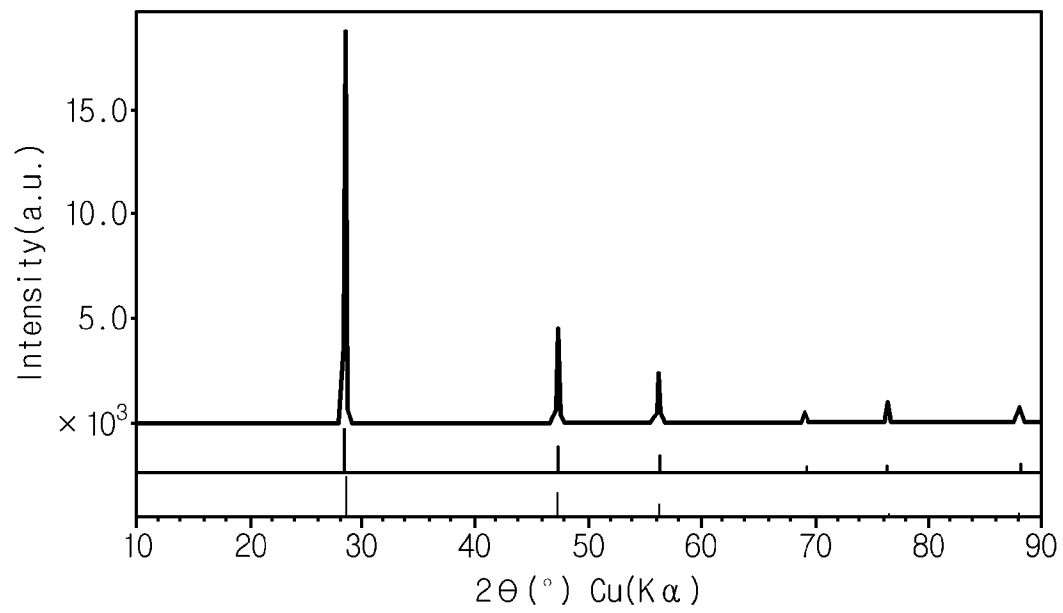
[도13]



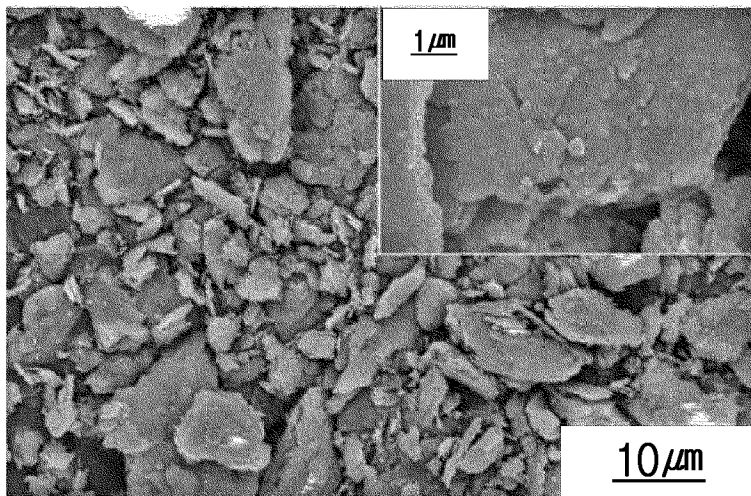
[도14]



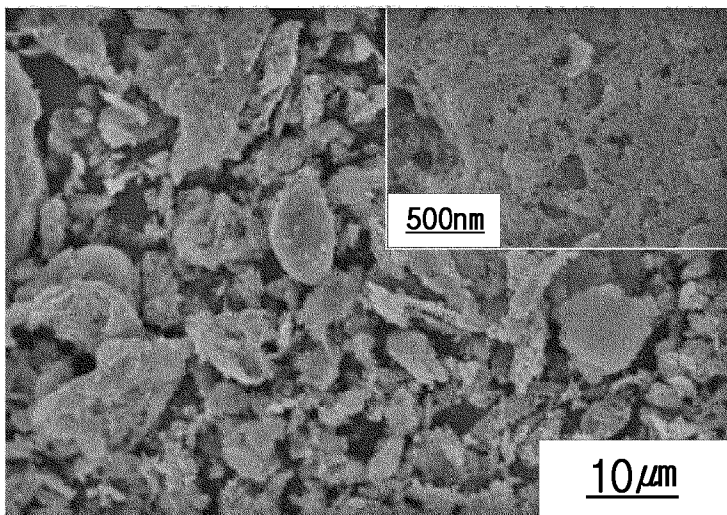
[도15]



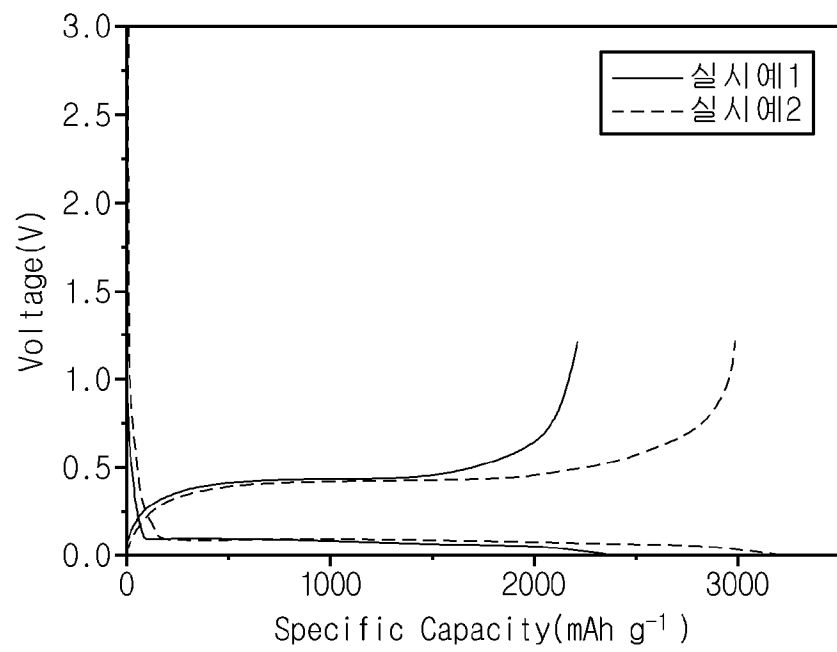
[도16]



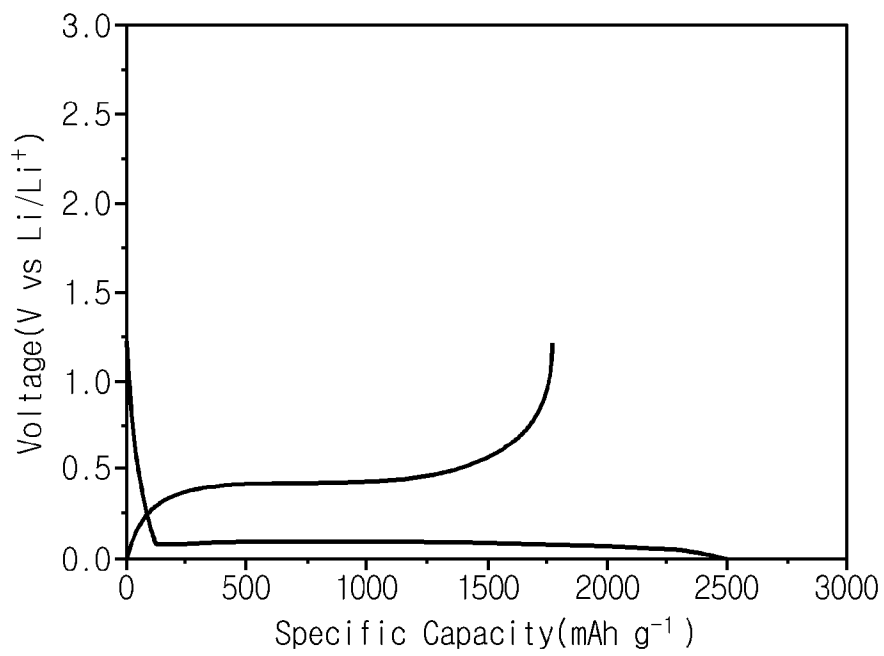
[도17]



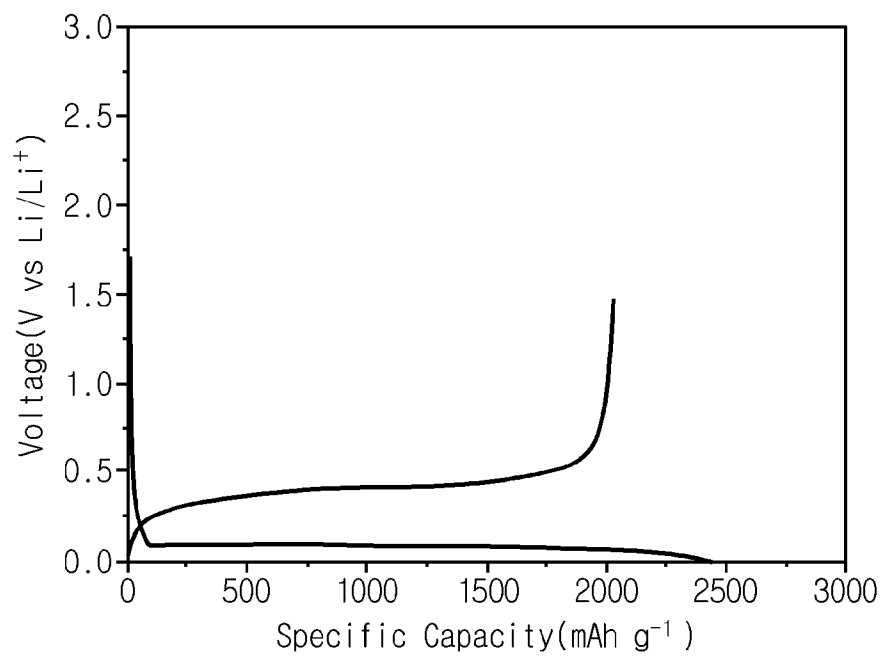
[도18]



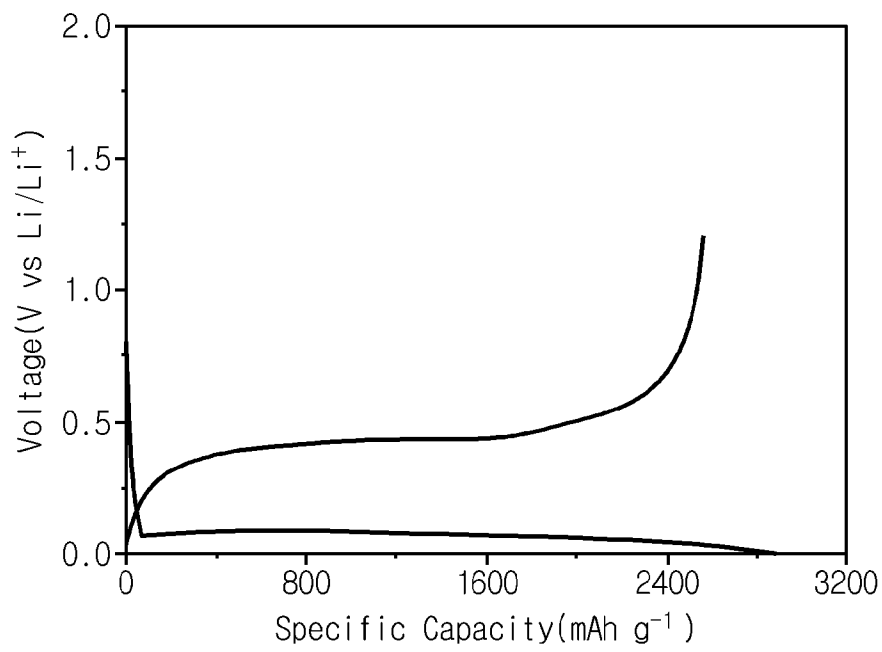
[도19]



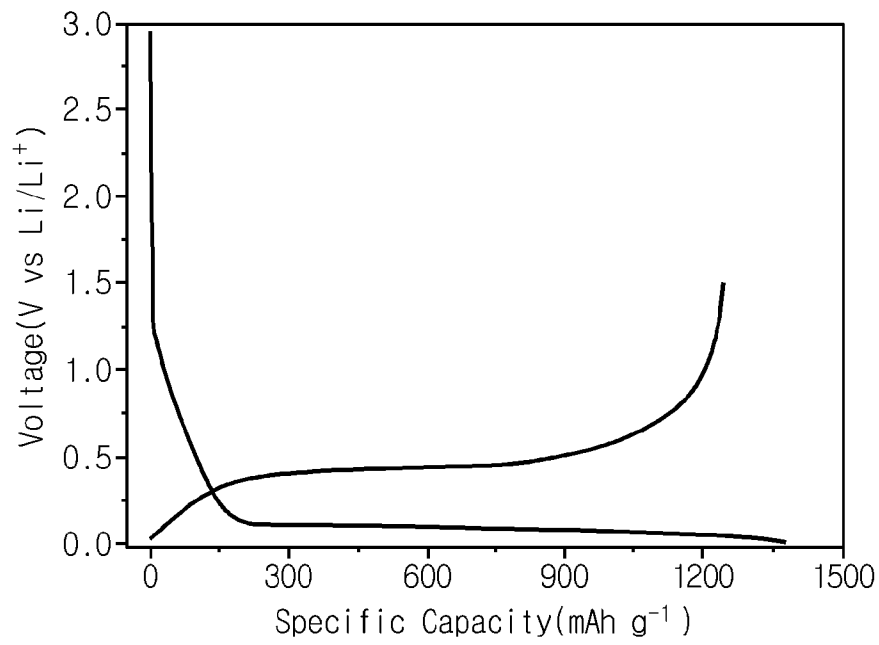
[도20]



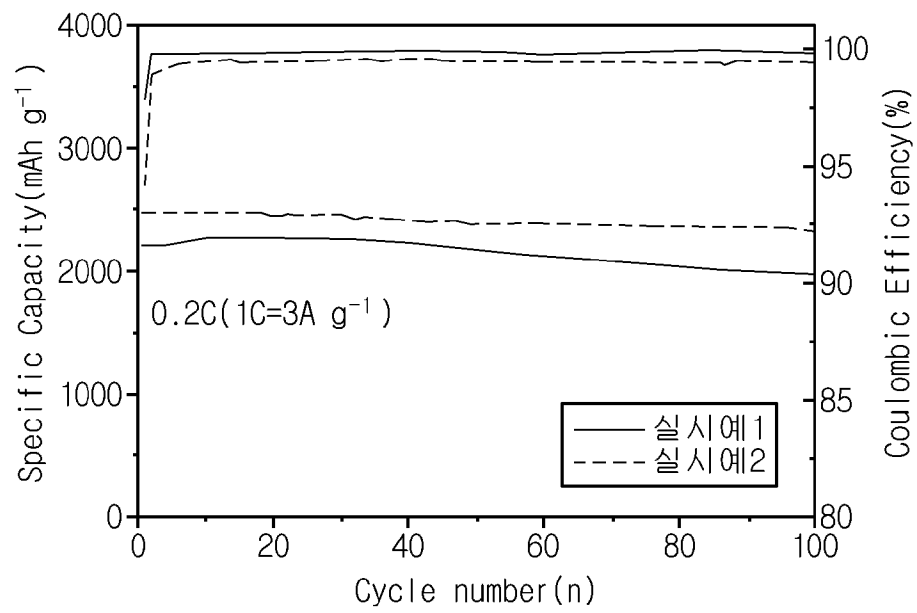
[도21]



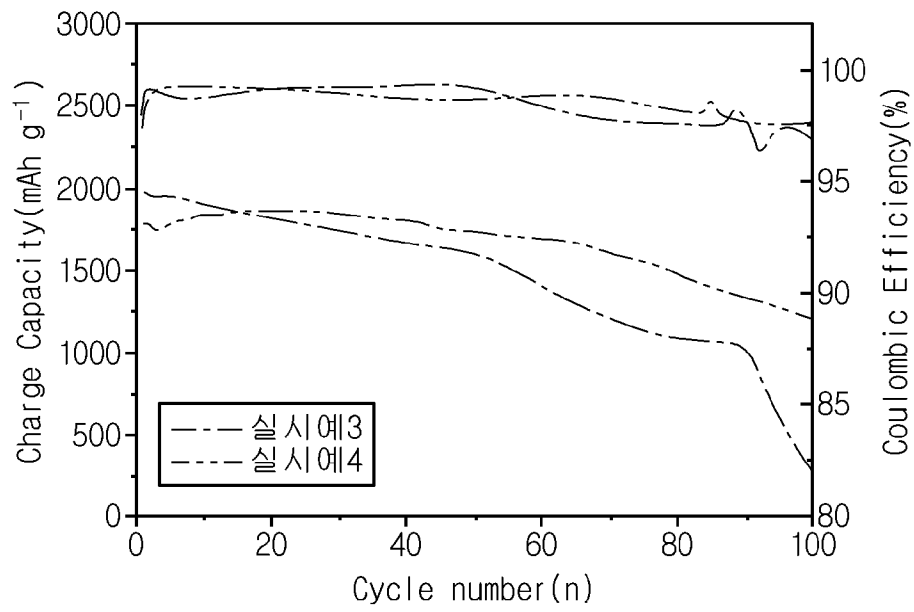
[도22]



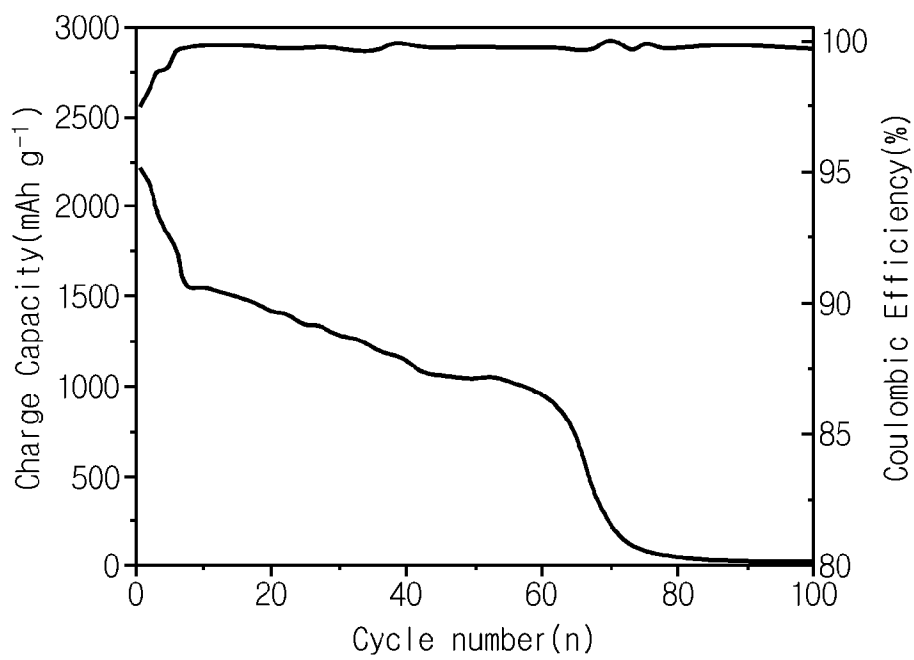
[도23]



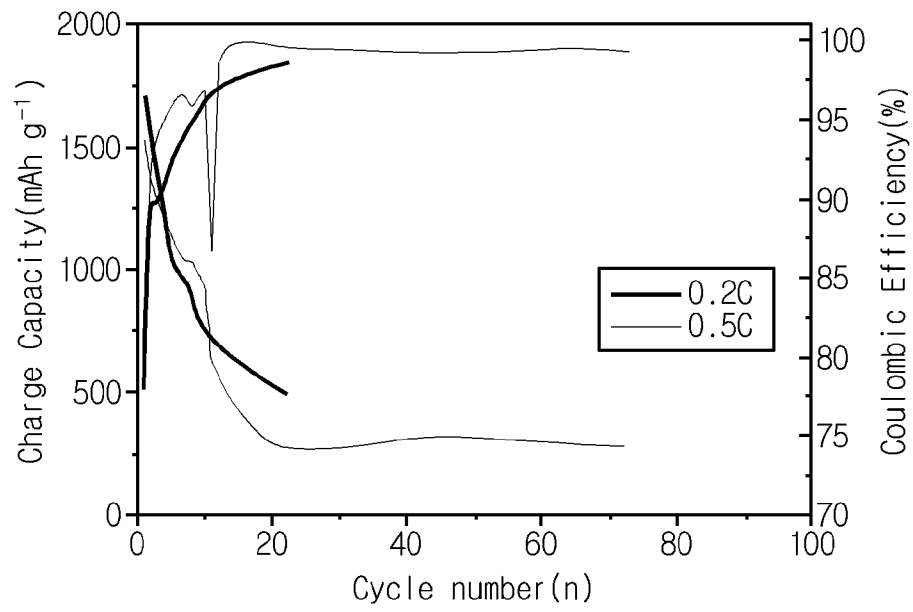
[도24]



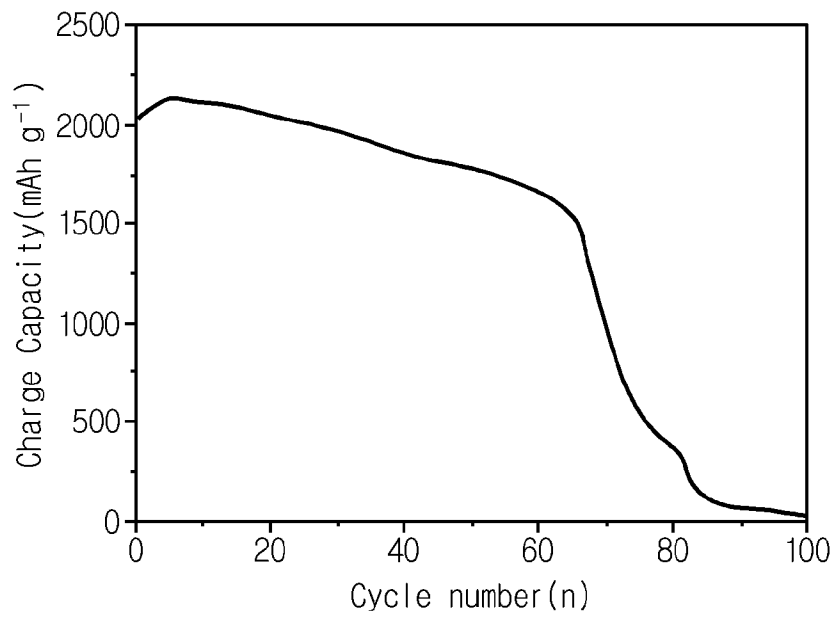
[도25]



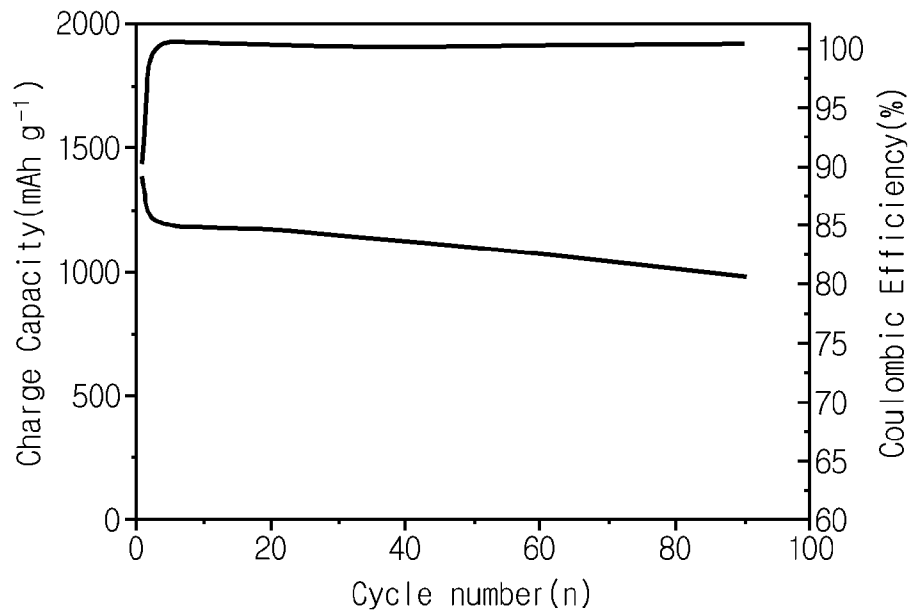
[도26]



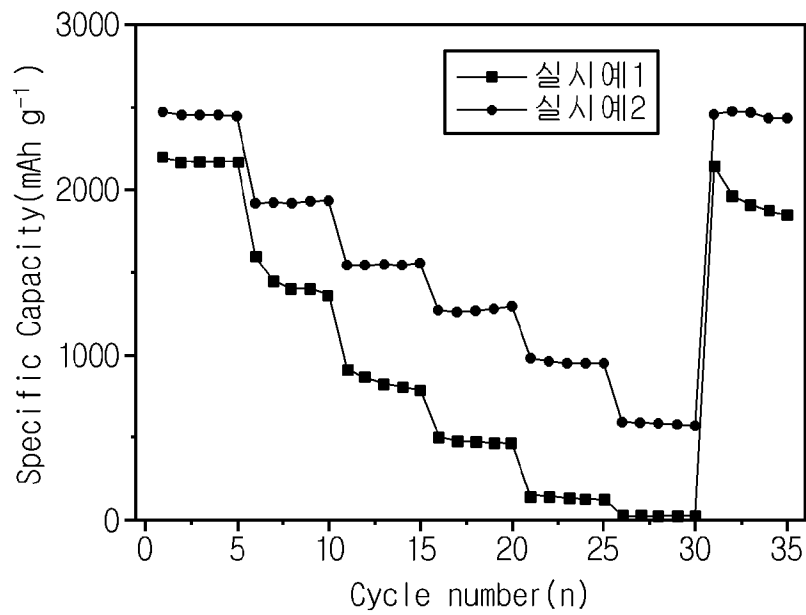
[도27]



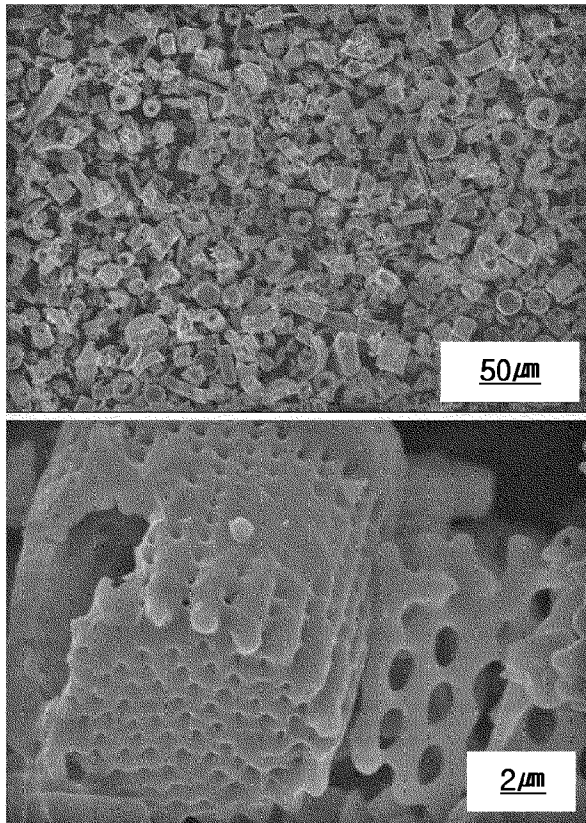
[도28]



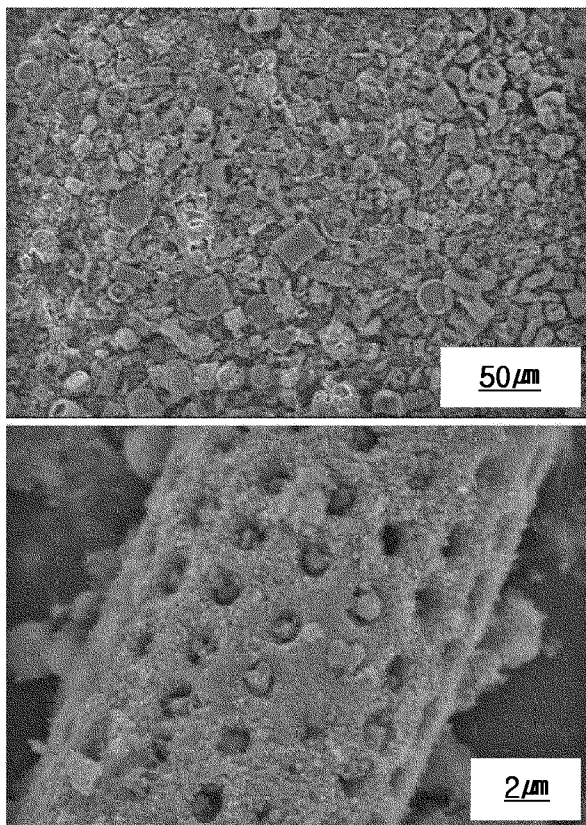
[도29]



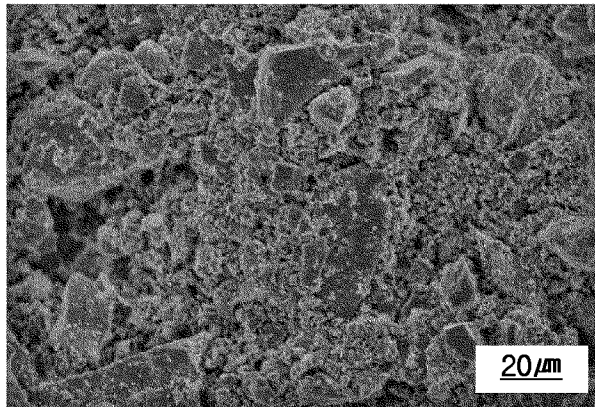
[도30]



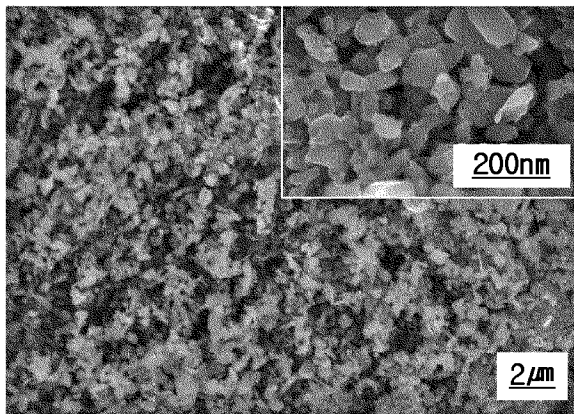
[도31]



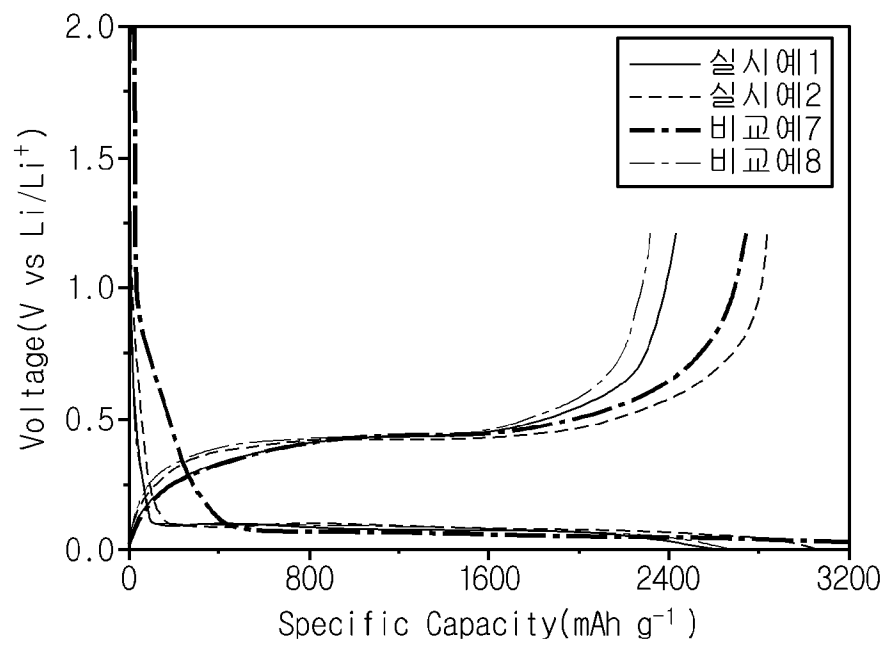
[도32]



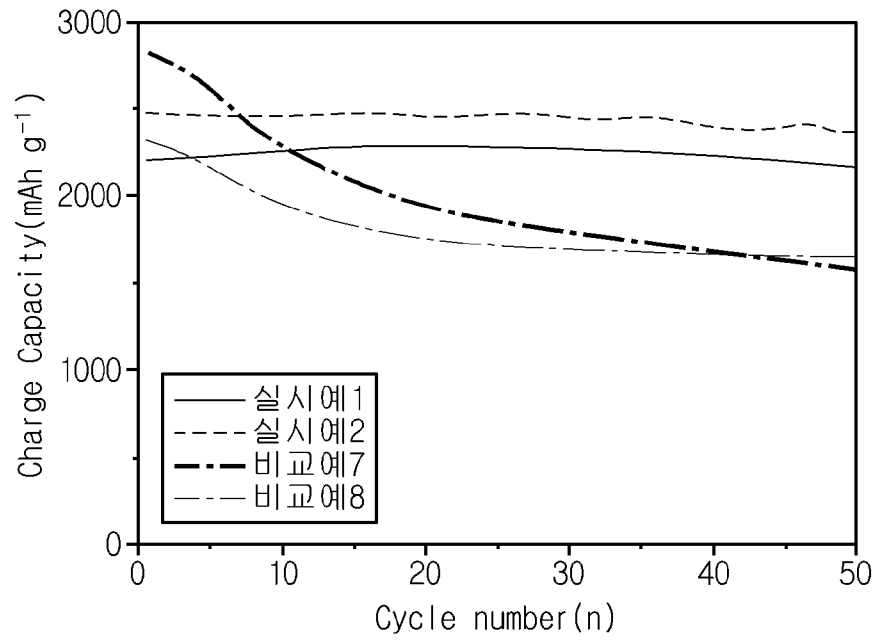
[도33]



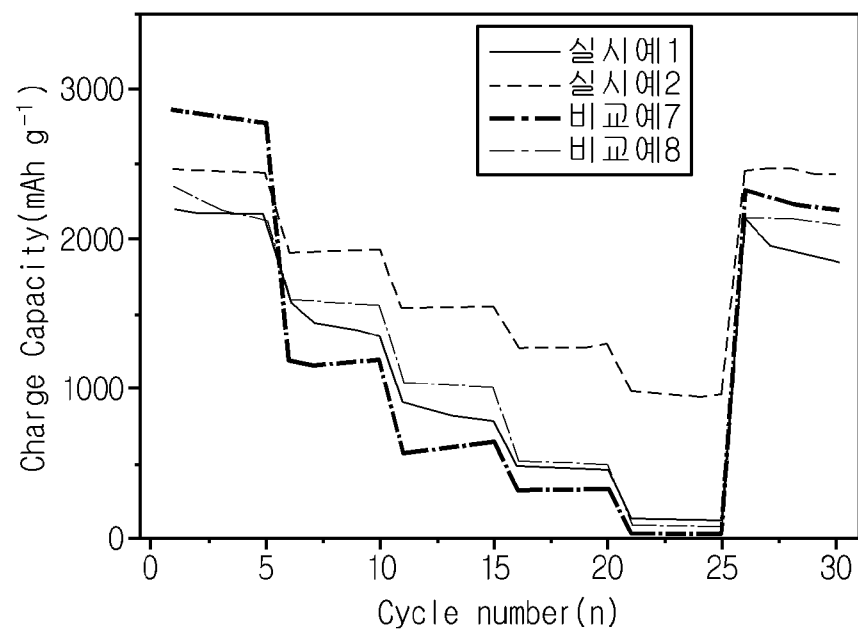
[도34]



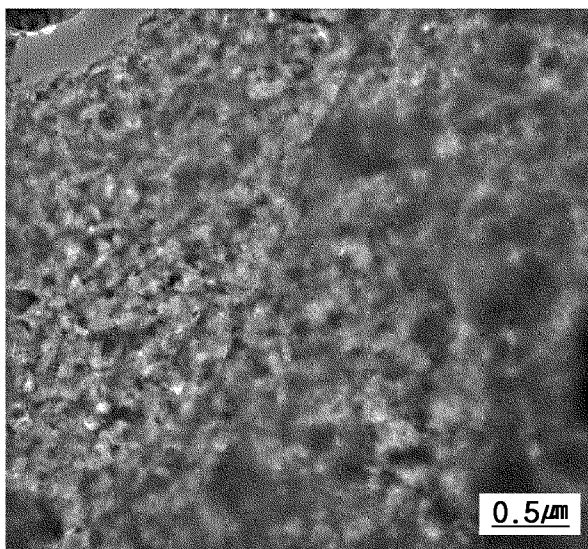
[도35]



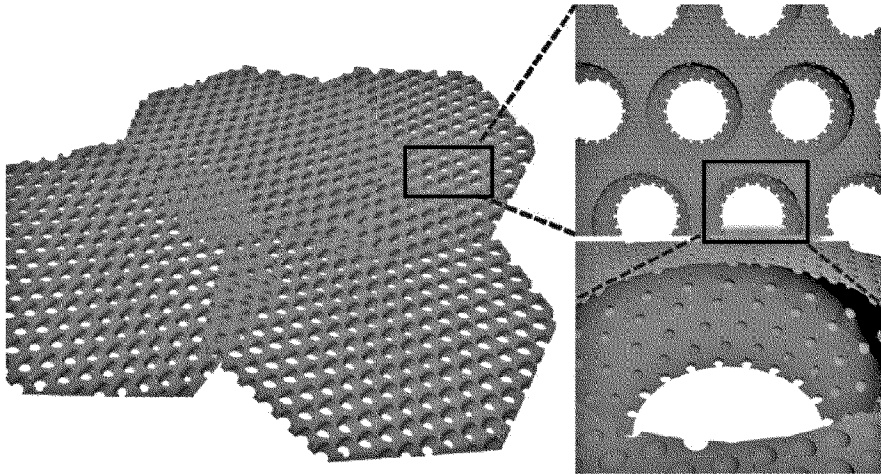
[도36]



[도37]



[도38]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/009065

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/134(2010.01)i, C01B 33/021(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/38; H01M 4/48; H01M 4/583; C01F 7/00; H01M 10/05; C01B 33/06; H01M 10/052; H01M 4/587; H01M 4/36; H01M 4/134; C01B 33/021

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: anode material, hyperporous, silicone flake

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2016-0037334 A (SJ ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 06 April 2016 See paragraphs [0041], [0044], [0046], [0047], [0050], [0056]-[0059], [0061], [0066]-[0069], [0081]; claims 3, 7, 9; example 1; and table 2.	1-19
X	KR 10-2015-0000069 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION et al.) 02 January 2015 See paragraphs [0082], [0092], [0104]-[0108]; claims 1, 2, 4, 10, 13-16; examples 1, 2; and figure 1.	1-19
A	KR 10-1544088 B1 (KOREA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY AND EDUCATION INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 12 August 2015 See paragraphs [0021], [0025], [0028], [0034]; and claims 1, 6, 7.	1-19
A	KR 10-2016-0085998 A (CHUNGBUK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 19 July 2016 See paragraphs [0026]-[0029], [0034]-[0040]; claim 1; and example 1.	1-19
A	KR 10-2013-0118192 A (LG CHEM, LTD. et al.) 29 October 2013 See paragraph [0024]; claims 1, 5, 14; and example 1.	1-19
PX	RYU, Jae Geon et al., "Multiscale Hyperporous Silicon Flake Anodes for High Initial Coulombic Efficiency and Cycle Stability", ACS NANO, 10 November 2016, vol. 10, no. 11, pages 10589-10597 See pages 10590, 10591(right paragraph), 10595-10596(METHODS).	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 DECEMBER 2017 (04.12.2017)

Date of mailing of the international search report

04 DECEMBER 2017 (04.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/009065

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0037334 A	06/04/2016	KR 10-1665104 B1	13/10/2016
KR 10-2015-0000069 A	02/01/2015	CN 104241620 A	24/12/2014
		CN 104241620 B	03/05/2017
		KR 10-1573423 B1	02/12/2015
		US 2014-0377653 A1	25/12/2014
KR 10-1544088 B1	12/08/2015	KR 10-2015-0054314 A	20/05/2015
		WO 2015-072650 A1	21/05/2015
KR 10-2016-0085998 A	19/07/2016	KR 10-1670353 B1	01/11/2016
KR 10-2013-0118192 A	29/10/2013	JP 2013-225470 A	31/10/2013
		JP 5761761 B2	12/08/2015
		KR 10-1514501 B1	23/04/2015
		US 2013-0280612 A1	24/10/2013
		US 2017-0077506 A1	16/03/2017
		US 9512523 B2	06/12/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/134(2010.01)i, C01B 33/021(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/38; H01M 4/48; H01M 4/583; C01F 7/00; H01M 10/05; C01B 33/06; H01M 10/052; H01M 4/587; H01M 4/36; H01M 4/134; C01B 33/021

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 음극재, 초기공, 실리콘 플레이크

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2016-0037334 A ((주)에스제이신소재) 2016.04.06 단락 [0041], [0044], [0046], [0047], [0050], [0056]-[0059], [0061], [0066]-[0069], [0081]; 청구항 3, 7, 9; 실시예 1; 및 표 2 참조.	1-19
X	KR 10-2015-0000069 A (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단 등) 2015.01.02 단락 [0082], [0092], [0104]-[0108]; 청구항 1, 2, 4, 10, 13-16; 실시예 1, 2; 및 도면 1 참조.	1-19
A	KR 10-1544088 B1 (한국기술교육대학교 산학협력단) 2015.08.12 단락 [0021], [0025], [0028], [0034]; 및 청구항 1, 6, 7 참조.	1-19
A	KR 10-2016-0085998 A (충북대학교 산학협력단) 2016.07.19 단락 [0026]-[0029], [0034]-[0040]; 청구항 1; 및 실시예 1 참조.	1-19
A	KR 10-2013-0118192 A (주식회사 엘지화학 등) 2013.10.29 단락 [0024]; 청구항 1, 5, 14; 및 실시예 1 참조.	1-19
PX	RYU, JAEGEON 등, "Multiscale Hyperporous Silicon Flake Anodes for High Initial Coulombic Efficiency and Cycle Stability", ACS NANO, 2016.11.10, 제10권, 제11호, 페이지 10589-10597 페이지 10590, 10591(오른쪽 단락), 10595-10596(METHODS) 참조.	1-19

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 12월 04일 (04.12.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 12월 04일 (04.12.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

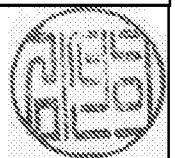
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0037334 A	2016/04/06	KR 10-1665104 B1	2016/10/13
KR 10-2015-0000069 A	2015/01/02	CN 104241620 A	2014/12/24
		CN 104241620 B	2017/05/03
		KR 10-1573423 B1	2015/12/02
		US 2014-0377653 A1	2014/12/25
KR 10-1544088 B1	2015/08/12	KR 10-2015-0054314 A	2015/05/20
		WO 2015-072650 A1	2015/05/21
KR 10-2016-0085998 A	2016/07/19	KR 10-1670353 B1	2016/11/01
KR 10-2013-0118192 A	2013/10/29	JP 2013-225470 A	2013/10/31
		JP 5761761 B2	2015/08/12
		KR 10-1514501 B1	2015/04/23
		US 2013-0280612 A1	2013/10/24
		US 2017-0077506 A1	2017/03/16
		US 9512523 B2	2016/12/06