



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년03월27일
(11) 등록번호 10-2513253
(24) 등록일자 2023년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/02 (2006.01) C01B 32/182 (2017.01)
C01B 33/12 (2006.01) G01N 27/327 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
H10N 10/85 (2023.01)

(52) CPC특허분류
C01B 33/02 (2013.01)
C01B 32/182 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2022-0071038(분할)

(22) 출원일자 2022년06월10일

심사청구일자 2022년07월11일

(65) 공개번호 10-2022-0088648

(43) 공개일자 2022년06월28일

(62) 원출원 특허 10-2017-0153319

원출원일자 2017년11월16일

심사청구일자 2020년09월22일

(30) 우선권주장

1020160154454 2016년11월18일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130094366 A*

KR1020150128592 A*

KR1020150141154 A

KR1020140044570 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

삼성에스디아이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

(72) 발명자

문종석

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동, 삼성
종합기술원 에너지랩)

김미중

경기도 수원시 영통구 권선로882번길 43-52, 201
호 (신동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목록특허법인

전체 청구항 수 : 총 32 항

심사관 : 최문정

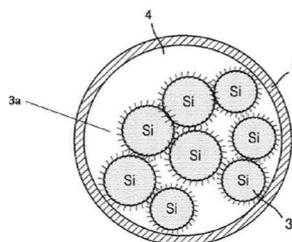
(54) 발명의 명칭 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체, 이를 포함한 탄소 복합체, 그 제조방법, 이를 포함한 전극, 및 리튬 전지, 소자

(57) 요약

다공성 실리콘 복합체 이차 입자와 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 적어도 일면상의 제2탄소 플레이크를 포함하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터; 및 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 상부에 배치된 비정질 탄소를 포함하는 탄소계 코팅막을 포함하며, 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자는 두 개 이상의 실리콘 복합체 입자

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1c



입자의 응집체를 포함하며, 상기 실리콘 복합체 일차 입자는 실리콘; 상기 실리콘의 적어도 일면상의 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$) 및 상기 실리콘 산화물의 적어도 일 면상의 제1탄소 플레이크를 포함하며, 상기 실리콘 산화물은 막(film), 매트릭스(matrix) 또는 그 조합물의 상태로 존재하고 상기 제1탄소플레이크 및 제2탄소플레이크는 각각 막(film), 입자, 매트릭스(matrix) 또는 그 조합물의 상태로 존재하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체가 제시된다. 상술한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 이용한 탄소 복합체를 제시한다. 또한 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 및 탄소 복합체의 제조방법을 제시하고 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 복합체 구조체 또는 탄소 복합체를 포함한 전극, 이를 포함한 리튬 전지와, 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 탄소 복합체를 포함한 소자가 제시된다.

(52) CPC특허분류

C01B 33/12 (2013.01)
G01N 27/327 (2021.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/133 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H10N 10/851 (2023.02)

손인혁

경기도 용인시 기흥구 흥덕3로 20, 1206동 602호
 (영덕동, 흥덕마을신동아파밀리에아파트)

이주명

경기도 수원시 영통구 효원로 363, 105동 404호 (매탄동, 매탄 위브 하늘채)

(72) 발명자

김세원

경기도 수원시 영통구 에듀타운로 101, 103동 918호(이의동)

심규은

경기도 수원시 영통구 영통로331번길 27, 601호 (매탄동)

한성수

경기도 화성시 동탄순환대로21길 53, 1302동 1903호 (청계동, 롯데캐슬 알바트로스)

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 실리콘 복합체 이차 입자와 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 적어도 일면상의 제2탄소 플레이크를 포함하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터; 및

상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 상부에 배치된 비정질 탄소를 포함하는 탄소계 코팅막을 포함하며,

상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자는 두 개 이상의 실리콘 복합체 일차 입자의 응집체를 포함하며,

상기 실리콘 복합체 일차 입자는 실리콘; 상기 실리콘의 적어도 일면상의 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$) 및 상기 실리콘 산화물의 적어도 일 면상의 제1탄소 플레이크를 포함하며,

상기 실리콘 산화물은 막(film), 매트릭스(matrix) 또는 그 조합물의 상태로 존재하고,

상기 제1탄소플레이크 및 제2탄소플레이크는 각각 막(film), 입자, 매트릭스(matrix) 또는 그 조합물의 상태로 존재하며,

상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터는 다공성 실리콘 복합체 이차 입자와 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 상부에 배치된 제2탄소 플레이크를 포함하며,

상기 제1탄소 플레이크와 제2탄소 플레이크의 총탄소와, 탄소계 코팅막의 탄소의 혼합비는 10:1 내지 1:0.9 중량비인, 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1탄소 플레이크는 상기 실리콘 산화물의 표면으로부터 직성장된 것이고, 상기 제2탄소 플레이크는 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 표면으로부터 직성장된 것인 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1탄소 플레이크 및 제2탄소 플레이크는 그래핀, 그래파이트, 탄소섬유, 흑연질 탄소(graphitic carbon), 또는 그래핀 옥사이드인 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소계 코팅막에서 비정질 탄소는 피치카본, 소프트카본, 하드카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스, 및 탄소섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소계 코팅막은 결정질 탄소를 더 포함하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 결정질 탄소는 천연흑연, 인조흑연, 그래핀, 풀러렌 및 카본나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 탄소계 코팅막은 비정질 탄소를 포함하는 제1탄소계 코팅막 및 결정질 탄소를 포함하는 제2탄소계 코팅막을 포함하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 탄소계 코팅막은 비다공성 연속적인 코팅막이며,

탄소계 코팅막의 두께는 1 내지 5000nm인 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자와 다공성 실리콘 복합체 클러스터의 직경비는 1:1.0001 내지 1:30인 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터에서 제1탄소 플레이크와 제2탄소 플레이크의 총함량은 실리콘 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 2,000 중량부인 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제2탄소 플레이크가 그래핀 플레이크이며

상기 그래핀 플레이크는 실리콘 산화물(SiO_x) ($0 < x < 2$)에서 10nm 이하의 거리만큼 이격되고, 1개 내지 30개의 그래핀층을 포함하고 상기 그래핀의 총두께는 0.3 내지 1,000nm이고,

상기 그래핀 플레이크는 상기 실리콘의 주축에 대하여 0 내지 90° 사이의 각으로 배향되는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 제2탄소 플레이크가 그래핀 플레이크이며,

상기 그래핀 플레이크는 실리콘 산화물(SiO_x) ($0 < x < 2$)에서 1,000nm 이하의 거리만큼 이격되고, 1 내지 30개의 그래핀층을 포함하고 상기 그래핀의 총두께는 0.3 내지 50nm이고,

상기 그래핀 플레이크는 상기 실리콘의 주축에 대하여 0 내지 90° 사이의 각으로 배향되는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체.

청구항 13

제1항에 있어서,

실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$)의 두께는 30 μm 이하인 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 실리콘은 스피어(sphere), 나노와이어, 침상, 막대형, 입자, 나노튜브, 나노로드, 웨이퍼(wafer), 및 나노

리본 중에서 선택된 하나 이상의 형상을 갖는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 평균입경은 200nm 내지 50 μm 이고, 비표면적은 0.1 내지 100m²/g이고 밀도는 0.1 내지 2.8g/cc인 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 다공성 실리콘 복합체 일차 입자의 실리콘은 평균 입경이 10nm 내지 30 μm 인 입자인 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터의 평균입경(D50)은 1 내지 30 μm 이고, D10은 0.001 내지 10 μm 이고, D90은 10 내지 60 μm 인 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체.

청구항 18

실리콘 및 상기 실리콘 상에 형성된 실리콘 산화물(SiO_x)(0<x<2)을 포함하는 구조체, 분산제 및 용매를 포함하는 조성물로부터 다공성 실리콘 이차 입자를 얻는 단계;

상기 다공성 실리콘 이차 입자에 탄소 공급원 기체를 공급하고 열처리하여 다공성 실리콘 복합체 클러스터를 얻는 단계; 및

상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터, 비정질 탄소 및 용매를 포함하는 조성물을 건식 혼합하는 단계를 포함하여 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 제조하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터, 비정질 탄소 및 용매를 포함하는 조성물에 N-메틸피롤리돈, 이소프로필알콜, 디메틸포름아미드, 부탄올 및 아세톤중에서 선택된 하나 이상을 더 부가하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체의 제조방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 조성물의 혼합하는 단계가 7000 내지 16,000rpm에서 밀링하여 실시되는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체의 제조방법.

청구항 21

제18항에 있어서,

상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터, 비정질 탄소 및 용매를 포함하는 조성물에 결정질 탄소를 더 부가하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체의 제조방법.

청구항 22

제18항에 있어서,

상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터, 비정질 탄소 및 용매를 포함하는 조성물에서 비정질 탄소의 함량은 다공성 실리콘 복합체 클러스터 100 중량부를 기준으로 하여 3 내지 40 중량부인 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구

조체의 제조방법.

청구항 23

제18항에 있어서,

상기 용매는 알코올계 용매이며,

상기 조성물로부터 다공성 실리콘 이차 입자를 얻는 단계는 조성물을 분무 건조하여 실시되는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체의 제조방법.

청구항 24

제18항에 있어서,

상기 분산제는 스테아르산, 레조르시놀, 폴리비닐알콜 및 피치(pitch) 중에서 선택된 하나 이상인 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체의 제조방법.

청구항 25

제18항에 있어서,

상기 열처리가 750 내지 1100℃에서 실시되는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체의 제조방법.

청구항 26

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 탄소계 재료를 포함하는 탄소 복합체.

청구항 27

제26항에 있어서,

상기 탄소계 재료가 그래핀, 흑연, 풀러렌, 흑연질 탄소(graphitic carbon), 탄소섬유 및 카본나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 상기 탄소계 재료의 함량은 탄소 복합체 100 중량부를 기준으로 하여 0.001 내지 99.999 중량부인 탄소 복합체.

청구항 28

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 탄소계 재료를 포함하는 탄소 복합체를 함유하는 전극.

청구항 29

제28항에 있어서,

상기 탄소계 재료가 그래핀, 흑연, 풀러렌, 탄소섬유, 흑연질 탄소(graphitic carbon), 및 카본나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 상기 탄소계 재료의 함량은 탄소 복합체 100 중량부를 기준으로 하여 0.001 내지 99.999 중량부인 전극.

청구항 30

제28항의 전극을 포함하는 리튬 전지.

청구항 31

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 탄소계 재료를 포함하는 소자(device).

청구항 32

제31항에 있어서,

상기 소자가 전계방출소자, 바이오센서, 반도체소자 또는 열전소자인 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체, 이를 포함한 탄소 복합체, 그 제조방법, 이를 포함한 전극, 리튬 전지 및 소자를 제시한다.

배경 기술

[0002] 종래 리튬 이온 전지용 음극 활물질 중 실리콘은 이론용량이 4200mAh/g으로 월등이 높고 가격이 낮아 음극소재로 활용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그런데 실리콘은 방전시 $Li_{4.4}Si$ 합금이 생성되면서 부피 팽창을 수반하여, 전극내 전기적으로 고립되는 활물질을 발생시키며 비표면적 증가에 따른 전해질 분해 반응을 심화시키는 등의 문제점을 안고 있다. 이를 극복하기 위해 실리콘의 부피 팽창을 감소시키고 부피 팽창시 분쇄현상이 적은 구조를 개발하거나 실리콘 표면에 탄소 등으로 된 코팅층을 형성하는 방법이 제안되었다.

[0003] 그런데 지금까지 개발된 실리콘 재료를 이용하면 부피팽창 저감 효과 및 전지의 충방전 효율이 만족할만한 수준에 도달하지 못한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 한 측면은 신규한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 제공하는 것이다.
- [0005] 다른 측면은 상술한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 탄소계 재료를 포함하는 탄소 복합체를 제공하는 것이다.
- [0006] 또 다른 측면은 상술한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 및 탄소 복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 또 다른 측면은 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 탄소계 재료를 포함하는 탄소 복합체를 함유하는 전극을 포함하는 리튬 전지를 제공하는 것이다.
- [0008] 또 다른 측면은 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 탄소계 재료를 포함하는 탄소 복합체를 함유하는 소자를 제공한다.
- [0009] 상기 소자는 전계방출소자, 바이오센서, 반도체소자 또는 열전소자이다. 가 제공된다.

과제의 해결 수단

- [0010] 한 측면에 따라
- [0011] 다공성 실리콘 복합체 이차 입자와 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 적어도 일면상의 제2탄소 플레이크를 포함하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터; 및
- [0012] 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 상부에 배치된 비정질 탄소를 포함하는 탄소계 코팅막을 포함하며,
- [0013] 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자는 두 개 이상의 실리콘 복합체 일차 입자의 응집체를 포함하며,
- [0014] 상기 실리콘 복합체 일차 입자는 실리콘; 상기 실리콘의 적어도 일면상의 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$) 및 상기 실리콘 산화물의 적어도 일 면상의 제1탄소 플레이크를 포함하며,
- [0015] 상기 실리콘 산화물은 막(film) 및 매트릭스(matrix) 중에서 선택된 하나
- [0016] 이상의 상태로 존재하고
- [0017] 상기 제1탄소플레이크 및 제2탄소플레이크는 각각 막(film), 입자, 매트릭스(matrix) 또는 그 조합물의 상태로 존재하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체가 제공된다.

- [0018] 다른 측면에 따라
- [0019] 상술한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 탄소계 재료를 포함하는 탄소 복합체가 제공된다.
- [0020] 또 다른 한 측면에 따라
- [0021] 실리콘 및 실리콘 상에 형성된 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$)을 포함하는 구조체, 분산제 및 용매를 포함하는 조성물로부터 다공성 실리콘 이차 입자를 얻는 단계;
- [0022] 상기 다공성 실리콘 이차 입자에 탄소 공급원 기체를 공급하고 열처리하여 다공성 실리콘 복합체 클러스터를 얻는 단계; 및
- [0023] 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터, 비정질 탄소 및 용매를 포함하는 조성물을 건식 혼합하는 단계를 포함하여 상술한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 제조하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체의 제조방법이 제공된다.
- [0024] 또 다른 측면에 따라 상술한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 상술한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 탄소계 재료를 포함하는 탄소 복합체를 포함하는 전극을 포함하는 리튬 전지가 제공된다.
- [0025] 또 다른 측면은 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 탄소계 재료를 포함하는 탄소 복합체를 함유하는 소자를 제공하는 것이다.
- [0026] 또 다른 측면은 다공성 실리콘 복합체 이차 입자를 포함하는 코어(core)와 상기 코어의 상부에 배치된 제2탄소 플레이크를 포함하는 셸(shell)을 함유하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터이며,
- [0027] 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 상부에 배치된 비정질 탄소를 포함하는 탄소계 코팅막을 포함하며,
- [0028] 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자는 두 개 이상의 실리콘 복합체 일차 입자의 응집체를 포함하며,
- [0029] 상기 실리콘 복합체 일차 입자는 i) 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$) 및 ii) 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$)의 열처리 생성물중에서 선택된 하나 이상의 산화실리콘과 상기 산화실리콘 상부에 배치된 제1탄소 플레이크를 포함하며,
- [0030] 상기 실리콘 산화물은 막(film), 매트릭스(matrix) 또는 그 조합물의 상태로
- [0031] 존재하고
- [0032] 상기 제1탄소플레이크 및 제2탄소플레이크는 각각 막(film), 입자, 매트릭스(matrix) 또는 그 조합물의 상태로 존재하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체가 제공된다.

발명의 효과

- [0033] 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 이용하면, 실리콘 입자간 네트워크 형성으로 인하여 충방전시 극판 팽창을 줄일 수 있고, 초기효율 및 부피에너지밀도가 개선될 뿐만 아니라 전도도 및 고내구성 실리콘 보호층을 형성하여 충방전 내구성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1a는 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터를 구성하는 다공성 실리콘 일차 입자의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 도 1b는 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터(이차 입자)의 구조를 나타낸 것이다.
- 도 1c 및 1d는 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.
- 도 1e는 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체의 제조과정을 나타낸 것이다.
- 도 2a는 일구현예에 따른 리튬전지의 개략도를 나타낸 것이다.
- 도 2b는 일구현예에 따른 열전모듈의 개략도를 나타낸다.
- 도 2c는 펠티어 효과에 의한 열전냉각을 나타내는 개략도이다.
- 도 2d는 제백 효과에 의한 열전발전을 나타내는 개략도이다.
- 도 2e는 일구현예에 따른 바이오센서의 전극의 구조를 나타낸 것이다.

도 3a 및 도 3d는 각각 제조예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터에 대한 주사전자현미경(scanning electron microscope: SEM) 및 투과전자현미경(transmission electron microscope: TEM) 사진이다.

도 3b, 3c는 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체에 대한 SEM 사진이다.

도 3e는 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체에 대한 TEM 사진이다.

도 4a는 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 단면에 대한 SEM 사진이다.

도 4b 및 도 4d는 도 4a에서 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체의 코어와 셸이 접한 영역을 확대하여 나타낸 SEM 사진이다.

도 4c는 실시예 2에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 단면에 대한 SEM 사진이다.

도 4e는 비교예 4a에 따라 얻은 구조체의 SEM 사진이다.

도 5a 및 도 5b는 각각 제조예 1 및 실시예 1에 따라 제조된 XRD 회절 분석 그래프이다.

도 6a 내지 도 6c는 실시예 1의 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 이용한 음극 활물질의 표면에 대한 SEM/EDS 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 7a 내지 도 7c는 제조예 1의 다공성 실리콘 복합체 클러스터를 이용한 음극 활물질의 표면에 대한 SEM/EDS 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 8a는 각각 실시예 3 및 비교예 4-6에 따라 제조된 코인폴셀의 용량유지율을 평가한 그래프이다.

도 8b는 각각 실시예 3 및 비교예 4-6에 따라 제조된 코인폴셀의 사이클 효율을 평가한 그래프이다.

도 8c는 실시예 3, 4 및 비교예 4에 따라 제조된 코인폴셀에서 비용량 특성을 평가한 것이다.

도 8d는 실시예 3, 4 및 비교예 4에 따라 제조된 코인폴셀에서 용량 유지율 특성을 평가한 것이다.

도 9a 내지 9d는 실시예 3에 따라 제조된 코인폴셀에서 음극 활물질의 팽창율 평가 결과를 나타낸 SEM 사진이다

도 10a 내지 도 10d는 비교예 10에 따라 제조된 코인폴셀의 음극 활물질의 팽창율 평가 결과를 나타낸 SEM 사진이다

도 11에서 비교예 10의 코인폴셀에 있어서 음극 팽창율 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 12a는 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체의 전도도를 나타낸 것이다.

도 12b는 실시예 3에 따라 제조된 코인폴셀에 있어서 율속 성능과 여러가지 C rate에 따른 방전용량을 나타낸 것이다.

도 13a 및 도 13b는 실시예 3에 따라 제조된 코인폴셀의 율속 성능을 나타낸 것이다.

도 14a 및 도 14b는 각각 제조예 1의 다공성 실리콘 복합체 클러스터와 실시예 1의 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체에 대한 전자주사현미경 사진이다.

도 14c는 각각 실시예 3 및 비교예 11에 따라 코인폴셀의 용량 유지율 나타낸 것이다.

도 14d는 각각 실시예 3 및 비교예 11에 따라 코인폴셀을 이용하여 각각의 코인셀에 대한 사이클 효율 특성을 나타낸 것이다.

도 15a 및 15b는 각각 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체에 대하여 HR-TEM/SAED 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 첨부된 도면들을 참조하면서 이하에서 예시적인 하나 이상의 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체, 이를 포함하는 전극 활물질을 포함하는 전극, 이를 포함하는 리튬전지와 상기 소자에 관하여 더욱 설명하기로 한다.
- [0036] 다공성 실리콘 복합체 이차 입자와 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 적어도 일면상의 제2탄소 플레이크를 포함하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터; 및
- [0037] 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 상부에 배치된 비정질 탄소를 포함하는 탄소계 코팅막을 포함하며,

- [0038] 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자는 두 개 이상의 실리콘 복합체 일차 입자의 응집체를 포함하며,
- [0039] 상기 실리콘 복합체 일차 입자는 실리콘; 상기 실리콘의 적어도 일면상의 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$) 및 상기 실리콘 산화물의 적어도 일 면상의 제1탄소 플레이크를 포함하며, 상기 실리콘 산화물은 막(film), 매트릭스(matrix) 또는 그 조합물의 상태로 존재하고, 상기 제1탄소플레이크 및 제2탄소플레이크는 각각 막(film), 입자, 매트릭스(matrix) 또는 그 조합물의 상태로 존재하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체가 제공된다.
- [0040] 본 명세서에서 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$)은 "실리콘 서브옥사이드(silicon suboxide)"로 명명될 수 있다.
- [0041] 상기 실리콘 복합체 일차 입자는 실리콘; 상기 실리콘의 적어도 일면상의 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$)에서 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$)은 실리콘의 적어도 일면을 커버하도록 배치될 수 있다.
- [0042] 상기 실리콘 산화물의 적어도 일 면상의 제1탄소 플레이크에서 제1탄소 플레이크는 실리콘 산화물의 적어도 일 면을 커버하도록 배치될 수 있다.
- [0043] 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 적어도 일면상의 제2탄소 플레이크에서 제2탄소 플레이크는 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 적어도 일면을 커버하도록 배치될 수 있다.
- [0044] 제1탄소 플레이크는 실리콘 산화물상에 직접적으로 배치될 수 있고 제2탄소 플레이크는 다공성 실리콘 복합체 이차 입자 상에 직접적으로 배치될 수 있다. 또한 제1탄소 플레이크는 실리콘 산화물의 표면을 전체적으로 또는 부분적으로 커버할 수 있다. 예를 들어 실리콘 산화물의 커버율은 실리콘 산화물의 표면적을 기준으로 하여 10 내지 99%, 예를 들어 20 내지 95%, 예를 들어 40 내지 90%이다. 제2탄소 플레이크는 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 실리콘 산화물 상부에 직성장될 수 있다.
- [0045] 상기 제1탄소 플레이크는 상기 실리콘 산화물의 표면으로부터 직성장되어 실리콘 산화물의 표면에 직접적으로 배치된다. 그리고 상기 제2탄소 플레이크는 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 표면으로부터 직성장되어 다공성 실리콘 이차 입자의 표면에 직접적으로 배치된다.
- [0046] 또한 제2탄소 플레이크는 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 표면을 전체적으로 또는 부분적으로 커버할 수 있다. 예를 들어 제2탄소 탄소 플레이크의 커버율은 다공성 실리콘 복합체 이차입자의 표면적을 기준으로 하여 10 내지 99%, 예를 들어 20 내지 95%, 예를 들어 40 내지 90%이다.
- [0047] 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체는 구조체의 코어에 다공성 실리콘 복합체 클러스터가 존재하고 구조체의 코어 상부에 배치된 셀에 제2탄소 플레이크를 함유한다. 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체의 부피 팽창이 일어나는 경우, 셀에 탄소가 플레이크 형상으로 배치되어 실리콘과 탄소의 접촉이 용이하다. 그리고 구조체의 코어에는 기공이 존재하여 팽창시 버퍼 공간(buffer space)으로서 활용가능하며 셀로서 밀도가 높은 비정질 탄소를 함유하는 탄소계 코팅막을 구비하여 전해질이 침투되는 것을 억제할 수 있다. 그리고 셀은 구조체의 코어를 물리적으로 압박하는 것을 억제할 수 있다. 그리고 탄소계 코팅막은 상술한 바와 같이 비정질 탄소를 함유하여 충방전시 리튬 이동이 유리하다. 탄소계 코팅막은 다공성 실리콘 복합체 클러스터의 표면적을 전체적으로 또는 부분적으로 커버할 수 있다. 탄소계 코팅막의 커버율은 예를 들어 다공성 실리콘 복합체 클러스터의 표면적을 기준으로 하여 10 내지 99%, 예를 들어 20 내지 95%, 예를 들어 40 내지 90%이다.
- [0048] 도 1a는 상술한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 구성하는 실리콘 복합체 일차 입자의 구조를 나타낸 개략도이고, 도 1b는 도 1a의 다공성 실리콘 복합체 일차 입자의 응집체인 다공성 실리콘 복합체 이차 입자(다공성 실리콘 복합체 클러스터)를 나타낸 개략도이다. 그리고 도 1c는 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체의 구조를 나타낸 개략도이다.
- [0049] 도 1a를 참조하여, 실리콘 복합체 일차 입자 (3)는 실리콘 (1) 및 상기 실리콘 상에 상기 실리콘 상에 배치된 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$) 및 상기 실리콘 산화물 상에 배치된 제1탄소 플레이크 (2)를 포함한다. 도 1a 내지 도 1c에서 실리콘 산화물은 편의상 생략되어 있다.
- [0050] 도 1b를 참조하여, 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체는 도 1a의 다공성 실리콘 복합체 일차입자 (3)가 적어도 두 개 이상 응집하여 된 두 개 이상의 실리콘 복합체 일차 입자의 응집체인 다공성 실리콘 복합체 클러스터 (3a)를 함유한다. 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체는 도 1c에 나타난 바와 같이 다공성 실리콘 복합체 클러스터 (3a)를 코어로 하고 이 상부에 비정질 탄소를 포함하는 탄소계 코팅막 (5)을 셀로 함유한 구조를 갖는다. 본 명세서에서 용어 "다공성 실리콘 복합체 클러스터"는 "다공성 실리콘 복합체 이차 입자"와 실질적으로 동일한 의미를 나타낸다.

- [0051] 도 1d에 나타난 바와 같이, 다공성 실리콘 일차 입자를 구성하는 실리콘 (1) 상부에 제1코팅막인 제1탄소 플레이크 (2)가 위치한다. 그리고 상기 결과물 상부에는 제2코팅막인 탄소계 코팅막 (5)이 존재한다. 이와 같이 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체는 다공성 실리콘 일차 입자 (1) 상부에 플레이크 타입의 탄소가 직성장된 구조를 갖고 있다. 그리고 구조체내에는 내부 기공이 존재하여 비표 공간 (4)이 형성되어 있어 부피 팽창을 저감시킬 수 있다. 그리고 탄소계 코팅막 (5)이 존재하여 외부 보호셀 역할을 수행하여 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 음극 활물질로서 이용하면, 수명이 개선되고 전극과 전해질간의 저항이 감소된 리튬전지를 제작할 수 있다.
- [0052] 상기 탄소 플레이크는 플레이크 형상을 갖는 탄소계 물질이라면 모두 다 사용가능하다. 탄소계 물질의 예로는 그래핀, 그래파이트, 탄소섬유, 흑연질 탄소(graphitic carbon), 또는 그래핀 옥사이드를 들 수 있다.
- [0053] 상기 탄소계 코팅막에서 비정질 탄소는 피치카본, 소프트카본, 하드카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스, 및 탄소섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.
- [0054] 탄소계 코팅막은 결정질 탄소를 더 포함할 수 있다. 이와 같이 결정질 탄소를 더 함유하면 다공성 실리콘 복합체 클러스터의 부피 팽창에 대한 완충역할을 잘 할 수 있다.
- [0055] 상기 결정질 탄소는 천연흑연, 인조흑연, 그래핀, 풀러렌 및 카본나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.
- [0056] 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터에서 제1탄소 플레이크와 제2탄소 플레이크의 총탄소와 탄소계 코팅막의 탄소의 혼합비는 30:1 내지 1:3 중량비, 예를 들어 20:1 내지 1:1 중량비, 구체적으로 10:1 내지 1:0.9 중량비이다. 제1탄소는 제1탄소 그래핀과 제2탄소 그래핀 탄소를 합을 말한다. 제1탄소와 제2탄소가 상기 범위일 때 방전용량이 우수하면서 용량 유지율이 개선된 리튬전지를 제조할 수 있다.
- [0057] 상술한 제1탄소와 제2탄소의 혼합비는 열중량 분석을 통하여 확인할 수 있다.
- [0058] 제1탄소는 700 내지 750℃의 영역에서 나타나는 피크와 관련되며, 제2탄소는 600 내지 650에서 나타나는 피크와 관련된다.
- [0059] 열중량 분석은 예를 들어 승온속도가 약 10℃/min이고, 공기 분위기에서 25 내지 1,000℃ 범위에서 실시한다.
- [0060] 일구현예에 의하면, 제1탄소는 결정질 탄소이고 제2탄소는 비정질 탄소이다.
- [0061] 본 명세서에서 용어 "클러스터"는 적어도 하나 이상의 일차 입자의 응집체를 말하며 실질적으로 "이차 입자"와 동일한 의미로 해석될 수 있다.
- [0062] 본 명세서에서 용어 "그래핀"은 플레이크(flake), 나노시트, 막(또는 필름) 등의 구조를 가질 수 있다. 여기에서 나노시트는 실리콘 산화물 상에 불규칙적인 상태로 형성된 경우를 나타내며 막은 실리콘 산화물 상부에 연속적으로 균일하게 형성된 필름 형태를 말한다. 이와 같이 그래핀은 층수를 가질 수도 있고 층 구분 없는 구조를 가질 수도 있다.
- [0063] 일구현예에 의한 다공성 실리콘 복합체 클러스터에서 다공성 실리콘 복합체 이차
- [0064] 입자 사이즈는 3 내지 10 μm 이고, 탄소 플레이크의 사이즈는 10 내지 100nm일 수 있다. 여기에서 사이즈는 직경 또는 장축 길이를 의미한다.
- [0065] 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자와, 다공성 실리콘 복합체 클러스터의 직경비는 1:1 내지 1:30, 예를 들어 1:2 내지 1:30, 예를 들어 1:5 내지 1:25, 구체적으로 1:21이다. 다공성 실리콘 복합체 이차 입자 및 다공성 실리콘 복합체 클러스터의 직경비는 다공성 실리콘 복합체 이차 입자 및 다공성 실리콘 복합체 클러스터가 모두 구형 형상을 가질 때 사이즈비를 나타낸다. 만약 다공성 실리콘 복합체 이차 입자 및 다공성 실리콘 복합체 클러스터가 비구형인 경우에는 장축 길이의 비일 수 있다.
- [0066] 다른 일구현예에 의하면, 다공성 실리콘 복합체 클러스터에서 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 직경은 3 내지 10 μm 이고, 셀의 두께는 10 내지 5,000nm(0.01 내지 5 μm), 예를 들어 10 내지 1,000nm이다. 다공성 실리콘 복합체 클러스터를 포함하는 코어의 직경과 셀인 탄소코팅막의 두께는 1:0.001 내지 1:1.67, 예를 들어 1:0.001, 1:1.67, 1:0.0033, 또는 1:0.5이다.
- [0067] 다공성 실리콘 복합체 클러스터에서 제1탄소 플레이크와 제2탄소 플레이크의 함량은 실리콘 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 2,000 중량부, 예를 들어 0.1 내지 300 중량부, 예를 들어 0.1 내지 90 중량부, 구체적으로

5 내지 30 중량부일 수 있다. 탄소 플레이크의 함량이 상기 범위일 때 실리콘의 부피 억제 효과가 우수하고 전도도 특성이 우수하다.

- [0068] 제1탄소 플레이크 및 제2탄소 플레이크는 예를 들어 그래핀 플레이크일 수 있다.
- [0069] 상기 실리콘 복합체 입자 입자에서 제1탄소 플레이크가 그래핀 플레이크이며,
- [0070] 상기 그래핀 플레이크는 실리콘 산화물(SiO_x) ($0 < x < 2$)에서 10nm 이하, 예를 들어 5nm 이하, 예를 들어 3nm 이하, 예를 들어 1nm 이하의 거리만큼 이격되고, 그래핀층을 포함하고 상기 그래핀의 총두께는 1,000nm 이하, 예를 들어 0.3 내지 1,000nm, 예를 들어 0.3 내지 50nm, 예를 들어 0.6 내지 50nm, 예를 들어 1 내지 30nm이고, 상기 그래핀은 상기 실리콘의 주축(major axis)(예를 들어 장축(longest axis))에 대하여 0 내지 90° 사이, 예를 들어 10 내지 80°, 예를 들어 20 내지 70°의 각으로 배향되는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체가 제공된다.
- [0071] 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 이차 입자에서 제2탄소 플레이크는 그래핀 플레이크이고 그래핀 플레이크는 실리콘 산화물(SiO_x) ($0 < x < 2$)에서 1,000nm 이하의 거리, 예를 들어 500nm 이하의 거리, 예를 들어 10nm 이하의 거리, 예를 들어 1nm 이하, 예를 들어 0.00001 내지 1nm 만큼 이격되고, 적어도 1개의 그래핀층, 예를 들어 1개 내지 30개의 그래핀층을 포함하고 상기 그래핀의 총두께는 0.6 내지 50nm, 예를 들어 1 내지 50nm이고, 상기 그래핀은 상기 실리콘의 주축(예를 들어 장축)에 대하여 0 내지 90° 사이, 예를 들어 10 내지 80°, 예를 들어 20 내지 70°의 각으로 배향된다.
- [0072] 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$)의 두께는 30 μm 이하, 예를 들어 10 μm 이하, 예를 들어 1 내지 100nm, 예를 들어 10nm이다. 실리콘 산화물은 실리콘의 표면을 전체적으로 또는 부분적으로 커버할 수 있다. 실리콘 산화물의 커버율은 예를 들어 실리콘의 표면적을 기준으로 하여 10 내지 99%, 예를 들어 20 내지 95%, 예를 들어 40 내지 90%이다.
- [0073] 상기 실리콘은 그 형상이 특별하게 제한되지 않으며, 예를 들어 스피어, 나노와이어, 침상, 막대형, 입자, 나노튜브, 나노로드, 웨이퍼(wafer), 및 나노리본, 또는 그 조합물이다. 그리고 실리콘의 평균입경은 10nm 내지 30 μm 이고, 예를 들어 20 내지 150nm, 예를 들어 100nm이다. 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 평균입경(D50)은 200nm 내지 50 μm , 예를 들어 1 내지 30 μm , 예를 들어 2 내지 25 μm , 예를 들어 3 내지 20 μm , 예를 들어 1 내지 10 μm , 구체적으로 3 내지 5 μm 이다. 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 입경(D10)은 0.001 내지 10 μm , 예를 들어 0.005 μm 내지 5 μm , 예를 들어 0.01 내지 1 μm 이다. 그리고 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 입경(D90)은 10 내지 60 μm , 예를 들어 12 내지 28 μm , 예를 들어 14 내지 26 μm 이다.
- [0074] 그리고 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의, 비표면적은 0.1 내지 100m²/g, 예를 들어 1 내지 30m²/g이다. 그리고 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 밀도는 0.1 내지 2.8g/CC, 예를 들어 0.1 내지 2.57g/cc, 예를 들어 0.5 내지 2g/cc이다.
- [0075] 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체는 표면에 탄소계 코팅막이 형성되면 수명 특성이 개선된 리튬 전지를 제조할 수 있다.
- [0076] 일구현예에 의하면, 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 기공들은 탄소계 코팅막의 비정질 탄소를 충전되지 않는다.
- [0077] 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터의 직경과 탄소계 코팅막의 두께의 비는 1:1 내지 1:50, 예를 들어 1:1 내지 1:40, 구체적으로 1:0.0001 ~1:1이다.
- [0078] 탄소계 코팅막의 두께는 1 내지 5,000nm, 예를 들어 10 내지 2,000nm이다.
- [0079] 탄소계 코팅막은 비정질 탄소와 결정질 탄소를 포함하는 단층 구조일 수 있다. 탄소계 코팅막은 비정질 탄소를 포함하는 제1탄소계 코팅막 및 결정질 탄소를 포함하는 제2탄소계 코팅막을 포함하는 이중막 구조를 가질 수 있다.
- [0080] 다공성 실리콘 복합체 클러스터 상부에 비정질 탄소를 포함하는 제1탄소계 코팅막 및 결정질 탄소를 포함하는 제2탄소계 코팅막이 순차적으로 적층되거나 또는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 상부에 결정질 탄소를 포함하는 제2탄소계 코팅막 및 비정질 탄소를 포함하는 제1탄소계 코팅막이 순차적으로 적층된 구조일 수 있다.
- [0081] 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체의 입도 분포 특성이 좁다. 예를 들어 다공성 실리콘 클러스터(이차 입자)의 평균입경(D50)은 1 내지 30 μm 이고, D10은 0.001 내지 10 μm 이고, D90은 10 내지 60 μm 이다. 이와 같이 일

구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터는 입도 분포가 좁다. 이에 비하여 종래의 실리콘 복합체 일차 입자로부터 얻어진 실리콘 복합체 이차 입자는 이차 입자의 사이즈 분포가 불규칙하고 최적의 셀 성능을 나타내는 음극 활물질의 입자 사이즈로 제어하기가 어렵다.

- [0082] 그래핀은 종래의 실리콘 입자에서 일어나는 입자의 파쇄 및 분쇄를 억제하는 역할을 한다. 그래핀 슬라이딩층(sliding layer)은 실리콘 입자의 분해(disintegration)를 막는 클램핑층 역할을 한다. 그리고 리튬 이온과 Si의 합금화 반응(alloying reaction)이 진행되어 비용량(specific capacity)이 매우 우수하고 입자들간에 연속적인 도전성 경로를 제공한다.
- [0083] 실리콘 입자가 스웰링되면 그래핀층이 서로 슬라이딩하고 탈리튬화 공정(delithiation) 중에는 이완된 위치(relaxed position)로 슬라이드하여 돌아간다. 이러한 움직임은 반데발스힘이 층간의 마찰력에 비하여 크기 때문이다.
- [0084] 상술한 그래핀층의 클램핑 효과는 리튬화/탈리튬화 사이클을 반복적으로 실시한 후에도 그래핀층이 그대로 유지되는 것을 통하여 그래핀층은 실리콘 입자의 분해를 막는 클램핑층 역할을 수행하는 것을 확인할 수 있다.
- [0085] 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터는 용량이 600 내지 2,000mAh/cc으로 매우 우수한 용량 특성을 갖는다.
- [0086] 또 다른 측면에 따라 다공성 실리콘 복합체 이차 입자를 포함하는 코어(core)와 상기 코어의 상부에 배치된 제2탄소 플레이크를 포함하는 셸(shell)을 함유하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터이며,
- [0087] 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 상부에 배치된 비정질 탄소를 포함하는 탄소계 코팅막을 포함하며,
- [0088] 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자는 두 개 이상의 실리콘 복합체 일차 입자의 응집체를 포함하며,
- [0089] 상기 실리콘 복합체 일차 입자는 i) 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$) 및 ii) 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$)의 열처리 생성물중에서 선택된 하나 이상의 산화실리콘과 상기 산화실리콘 상부에 배치된 제1탄소 플레이크를 포함하며,
- [0090] 상기 실리콘 산화물은 막(film), 매트릭스(matrix) 또는 그 조합물의 상태로 존재하고,
- [0091] 상기 제1탄소플레이크 및 제2탄소플레이크는 각각 막(film), 입자, 매트릭스(matrix) 또는 그 조합물의 상태로 존재하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체가 제공된다.
- [0092] 또 다른 측면에 따라 상술한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체에서 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 상부에 배치된 비정질 탄소를 포함하는 탄소계 코팅막이 함유되지 않은 것을 제외하고는 동일한 구성을 갖는 다공성 실리콘 복합체 클러스터가 제공된다.
- [0093] 본 명세서에서 " SiO_x ($0 < x < 2$)의 열처리 생성물"은 SiO_x ($0 < x < 2$)를 열처리를 실시하여 얻은 생성물을 나타낸다. 여기에서 열처리는 SiO_x ($0 < x < 2$)상에 그래핀 플레이크를 성장하기 위한 기상 침적 반응을 위한 열처리를 의미할 수 있다. 기상 침적 반응시 그래핀 플레이크 소스로서 탄소 공급원 기체 또는 탄소 공급원 기체와 환원성 기체를 포함하는 기체 혼합물을 이용할 수 있다. 환원성 기체는 예로서 수소를 들 수 있다.
- [0094] 상기 SiO_x ($0 < x < 2$)의 열처리 생성물은, i)탄소공급원 기체 또는 ii)탄소공급원 기체와 환원성 기체를 포함하는 기체 혼합물 분위기에서, SiO_x ($0 < x < 2$)를 열처리하여 얻은 생성물일 수 있다.
- [0095] 상기 SiO_x ($0 < x < 2$)의 열처리 생성물은 예를 들어 실리콘 산화물(SiO_y)($0 < y \leq 2$) 매트릭스에 실리콘(Si)이 배치된 구조체일 수 있다.
- [0096] 일구현예에 따른 SiO_x ($0 < x < 2$)의 열처리 생성물은 예를 들어 i)실리콘 산화물(SiO_2) 매트릭스에 실리콘(Si)이 배치된 구조체, ii) SiO_2 와 SiO_y ($0 < y < 2$)를 함유한 매트릭스에 실리콘(Si)이 배치된 구조체 또는 iii) SiO_y ($0 < y < 2$) 매트릭스에 실리콘(Si)이 배치된 구조체이다.
- [0097] 도 1e를 참조하여, 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체의 제조방법을 살펴 보기로 한다.
- [0098] 먼저 실리콘 및 실리콘 상에 형성된 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$)을 포함하는 구조체를 파쇄하여 파쇄된 실리콘 일차 입자를 얻는다. 도 1e에서 실리콘 일차 입자 (100)는 예를 들어 판상 및 침상형 입자 형상을 갖는다.
- [0099] 파쇄된 실리콘 일차 입자, 분산제 및 용매를 혼합하여 조성물을 얻는다. 상기 조성물로부터 다공성 실리콘 복합체 이차 입자 (200)를 얻는다. 다공성 실리콘 복합체 이차 입자 (200) 내부에는 기공 (201)이 존재한다. 다공

성 실리콘 복합체 이차 입자(200)에서 기공도는 예를 들어 0.1 내지 50%, 예를 들어 1 내지 40%, 예를 들어 5 내지 30%이고, 기공의 사이즈는 10 내지 500nm, 예를 들어 20nm 내지 200nm, 예를 들어 30nm 내지 300nm이다.

- [0100] 상술한 조성물로부터 다공성 실리콘 복합체 이차 입자 (200)를 제조하는 방법은 공침법, 분무건조법, 고상법 등을 이용하여 다양하게 이용될 수 있고 일구현예에 따르면 분무 건조법을 이용할 수 있다. 분무 건조법에 따라 입자를 제조하는 경우 입자 직경은 분무 형식, 가압 기체류 공급 속도, 조성물 공급 속도, 건조 온도 등을 선정하여 제어할 수 있다.
- [0101] 분무 건조시 분위기 온도가 상온(25℃) 내지 500℃, 예를 들어 50 내지 300℃, 예를 들어 50 내지 250℃, 예를 들어 70 내지 200℃의 온도에서 실시한다. 분무 건조시 입자의 출구 부분에서의 수분 결로에 의한 입자 고착·폐색 등의 문제가 발생할 가능성을 미연에 예방하면서 상술한 온도 범위에 실시할 때 실리콘 복합체 이차 입자의 기공도가 적절하다.
- [0102] 상기 분무 건조시 상기 분무 건조의 분무압력이 1~5 bar 일 수 있다.
- [0103] 분무 건조 전에 출발 원료를 분쇄하는 등의 수단에 의해 가능한 표면적을 크게 증가시킨다. 이를 위하여 파쇄된 실리콘 일차 입자를 출발물질로 이용한다.
- [0104] 예를 들어 분무건조(spray drying)를 이용하는 경우 구형의 다공성 실리콘 복합체 이차 입자 (200)를 얻을 수 있다. 다공성 실리콘 복합체 이차 입자 (200)의 표면에는 스테아르산과 같은 분산제가 일부 존재할 수 있다.
- [0105] 그 후, 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자 (200)에 탄소 공급원 기체를 공급하고 열처리하는 단계를 포함하여 다공성 실리콘 복합체 이차 입자 (200)의 상부에 탄소 플레이크 (202)가 배치되어 다공성 실리콘 복합체 클러스터 (204)를 제조할 수 있다.
- [0106] 다공성 실리콘 복합체 클러스터 (204)으로 된 코어(203a)와 그 상부에 탄소계 코팅막 (203b)가 형성되어 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 (203)가 얻어진다.
- [0107] 탄소 공급원 기체는 먼저 다공성 실리콘 이차 입자 (200)의 기공 (201)을 채운 후 탄소 플레이크가 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 외부에서 성장할 수 있다.
- [0108] 상기 용매로는 알코올을 이용한다. 알코올은 예를 들어 에탄올, 메탄올, 이소프로필 알코올 등을 들 수 있다. 이러한 알코올계 용매를 사용하고 열처리하는 단계를 거치면, 용매의 제거와 함께 분산제가 제거되어 다공성 실리콘 복합체 클러스터에 잔류하는 함량이 최소화된다. 그 결과 산소 함량이 최소화된 다공성 실리콘 복합체 클러스터를 얻을 수 있게 된다.
- [0109] 상기 분산제는 실리콘 일차 입자를 골고루 분산시키는 역할을 수행한다. 분산제는 비제한적인 예로서, 스테아르산, 레조르시놀, 폴리비닐알콜 및 카본피치(pitch) 중에서 선택된 하나 이상이다. 분산제의 함량은 조성물 총중량을 기준으로 하여 1 내지 15 중량부, 예를 들어 5 내지 10 중량부이다. 분산제의 함량이 상기 범위일 때 실리콘과 그래핀이 응집됨이 없이 골고루 분산된다.
- [0110] 탄소 공급원 기체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 3으로 표시되는 제1산소 함유 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.
- [0111] [화학식 1]
- [0112] $C_nH_{(2n+2-a)}[OH]_a$
- [0113] 상기 화학식 1 중, n은 1 내지 20의 정수, 예를 들어 2 내지 18, 또는 4 내지 16의 정수이고, a는 0 또는 1이고,
- [0114] [화학식 2]
- [0115] $C_nH_{(2n)}$
- [0116] 상기 화학식 2 중, n 은 2 내지 6의 정수이고,
- [0117] [화학식 3]
- [0118] $C_xH_yO_z$
- [0119] 상기 화학식 3 중, x는 1 내지 20의 정수이고, 예를 들어 2 내지 18, 또는 4 내지 16의 정수이고, y는 0 또는 1

내지 20의 정수 또는 2 내지 18의 정수이고, z은 1 또는 2이다.

- [0120] 상기 탄소 공급원 지체는 예를 들어 메탄, 에틸렌, 프로필렌, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 및 아세틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.
- [0121] 상기 열처리는 600 내지 1100℃, 예를 들어 700 내지 1,000℃에서 실시된다. 이러한 열처리 온도에서 실시될 때 그래핀이 코어, 셸 또는 및 코어와 셸 모두에서 고밀도로 형성된다.
- [0122] 탄소 플레이크가 카본나노튜브 플레이크, 탄소섬유 플레이크, 흑연질 탄소(graphitic carbon) 플레이크 또는 그래핀 옥사이드 플레이크인 경우, 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0123] 다공성 실리콘 복합체 클러스터 (204), 비정질 탄소 및 용매를 혼합하는 조성물을 건식 혼합하는 단계를 실시하여 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 제조한다.
- [0124] 상기 건식 혼합하는 단계 이후에 열처리를 실시할 수 있다.
- [0125] 열처리는 불활성 가스 분위기하에서 500 내지 1100℃, 예를 들어 950 내지 1050℃에서 열처리를 실시할 수 있다.
- [0126] 상기 조성물을 습식 혼합하는 경우, 탄소계 코팅막 형성용 조성물이 다공성 실리콘 복합체 클러스터 (204)의 내부에까지 들어가서 비공공간이 채워질 수 있다. 따라서 이러한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체의 부피 팽창 억제 효과가 미미하다.
- [0127] 건식 혼합은 셰이커에 의한 혼합법, 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)법 또는 기계적 밀링법을 이용한 혼합법을 이용하여 수행할 수 있다. 예를 들어 기계적 밀링법을 이용하는 것이 탄소계 코팅막을 보다 균일하게 코팅할 수 있다. 이를 구체적으로 살펴보면, 상기 셰이커에 의한 혼합법은 다공성 실리콘 복합체 클러스터 (204), 비정질탄소 및 용매를 혼합하는 조성물을 핸드 믹싱하여 수회 흔들어 혼합하여 수행될 수 있다.
- [0128] 또한, 몰타르 그라인더 혼합법은 다공성 실리콘 복합체 클러스터 (204), 비정질탄소 및 용매를 혼합하는 조성물을 몰타르를 이용하여 균일하게 혼합하는 방법이다.
- [0129] 또한, 상기 기계적 밀링법은 예를 들어, 롤밀 (roll-mill), 볼밀 (ball-mill), 고에너지 볼밀(high energy ball mill), 유성 밀(planetary mill), 교반 볼밀(stirred ball mill), 진동밀(vibrating mill) 또는 제트 밀 (jet-mill)을 이용하여, 다공성 실리콘 복합체 클러스터 (204), 비정질탄소 및 용매를 혼합하는 조성물을 기계적 마찰에 의해 혼합을 수행할 수 있으며, 예를 들어 회전수 100rpm 내지 1000rpm으로 회전시켜 기계적으로 압축응력을 가할 수 있다.
- [0130] 건식 혼합하는 과정에서 N-메틸피롤리돈, 이소프로필알콜, 디메틸포름아미드, 부탄올 및 아세톤과 같은 첨가제를 추가할 수 있다. 이 첨가제는 건식 혼합과정에서 각 성분들간의 접착성을 높여주는 역할을 하고 휘발성이 강하여 제거된다. 첨가제의 함량은 예를 들어 건식 밀링하고자 하는 재료의 4배 이하의 중량비로 추가된다. 다른 일예에 의하면, 건식 공정은 다공성 실리콘 복합체 100 중량부를 기준으로 하여 25 중량부 이하의 첨가제를 사용하는 경우를 말한다. 습식공정은 예를 들어 다공성 실리콘 복합체 100 중량부를 기준으로 하여 25 중량부 초과, 예를 들어 25 중량부 내지 150 중량부인 경우를 지칭할 수 있다.
- [0131] 일구현예에 의하면, 건식 혼합은 25℃ 이하, 예를 들어 15 내지 25℃ 범위가 되도록 제어하는 과정을 거친다.
- [0132] 다른 일구현예에 따르면, 건식 혼합은 30 내지 80℃, 예를 들어 50 내지 80℃, 구체적으로 60 내지 70℃에서 열처리하는 조건에서 실시할 수 있다.
- [0133] 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터, 비정질 탄소 및 용매를 포함하는 조성물에서 비정질 탄소의 함량은 다공성 실리콘 복합체 클러스터 100 중량부를 기준으로 하여 3 내지 40 중량부, 예를 들어 5 내지 30 중량부이다.
- [0134] 일구현예에 따르면, 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터, 비정질 탄소 및 용매를 포함하는 조성물의 건식 혼합하는 단계는 7000 내지 16,000rpm, 예를 들어 9,000 내지 14,000rpm에서 밀링을 실시한다.
- [0135] 실리콘 복합체 일차 입자는 상술한 바와 같이 입자는 실리콘; 상기 실리콘 상에 배치된 실리콘 산화물 (SiO_x)(0<x<2) 및 상기 실리콘 산화물 상에 배치된 그래핀을 포함한다. 실리콘 산화물(SiO_x)(0<x<2)은 실리카 (SiO₂)와 비교하여 산소가 결핍된 불안정한 물질로서, 탄소 공급원 가스와 같은 다른 반응성 물질과 반응하여 안정적인 물질을 형성하려는 경향을 갖고 있다. 이러한 점을 활용하여 실리콘 산화물(SiO_x)(0<x<2)막을 그래핀을 형성하는 씨드층 물질로 이용한다.

- [0136] 실리콘 상부에 형성된 실리콘 산화물(SiO_x) (0<x<2)막의 두께는 그래핀의 형태, 구조 등에 매우 중요한 영향을 미친다.
- [0137] 실리콘 산화물(SiO_x)(0<x<2)막의 두께는 그래핀 형성시 이용되는 제조공정 예를 들어 그래핀을 형성하는데 필요한 탄소 공급원 기체의 조성 등을 이용하여 변화시킬 수 있다. 이러한 실리콘 산화물(SiO_x)(0<x<2)막의 두께는 300 μ m 이하일 수 있다.
- [0138] 일구현예에 따르면, 실리콘 산화물(SiO_x)(0<x<2)막의 두께는 10nm 이하, 0.1 내지 10nm, 구체적으로 0.1 내지 5nm이다. 이러한 두께 범위를 갖는 실리콘 산화물(SiO_x)(0<x<2)막을 갖는 실리콘 복합체 일차 입자를 함유한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 이용하면 리튬전지의 용량 특성이 우수하다.
- [0139] 일구현예에 따라 실리콘의 실리콘 산화물(SiO_x) (0<x<2)막 상부에 그래핀을 형성하는 과정은 촉매를 사용하지 않는 기상 탄소 침적 반응을 이용한다.
- [0140] 기상 탄소 침적 반응은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 3으로 표시되는 제1산소 함유 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기체 분위기내에서 실리콘 산화물(SiO_x)로 피복된 실리콘을 열처리하는 단계를 거쳐 진행된다.
- [0141] [화학식 1]
- [0142] C_nH_(2n+2-a)[OH]_a
- [0143] 상기 화학식 1 중, n은 1 내지 20의 정수, 예를 들어 2 내지 18 또는 4 내지 16의 정수이고, a는 0 또는 1이고,
- [0144] [화학식 2]
- [0145] C_nH_(2n)
- [0146] 상기 화학식 2 중, n 은 2 내지 6의 정수이고,
- [0147] [화학식 3]
- [0148] C_xH_yO_z
- [0149] 상기 화학식 3 중, x는 1 내지 20의 정수이고, 예를 들어 2 내지 18 또는 4 내지 16의 정수이고, y는 0 또는 1 내지 20의 정수이고, 예를 들어 2 내지 18 또는 4 내지 16의 정수이고, z은 1 또는 2이다.
- [0150] 상기 탄소 공급원 기체는 하기 화학식 3a로 표시되는 제2산소 함유 화합물을 더 포함하며, 상기 화학식 3a로 표시되는 제2산소 함유 화합물은 화학식 3으로 표시되는 기체와 다르다.
- [0151] [화학식 3a]
- [0152] C_xH_yO_z
- [0153] 상기 화학식 3a 중, x는 0 또는 1 내지 20의 정수이고, 예를 들어 2 내지 18 또는 4 내지 16의 정수이고, y는 0 또는 1 내지 20의 정수이고, 예를 들어 2 내지 18 또는 4 내지 16의 정수이고, z은 1 또는 2이다.
- [0154] 상술한 기상 탄소 침적 반응은 후술하는 이론에 구속되려 함은 아니나, 이러한 코팅은, 상기 기체 혼합물 내에 포함된 실리콘 산화물(SiO_x)로 피복된 실리콘을 CO₂를 이용한 개질(reforming) 등과 관련된다.
- [0155] 상술한 기상 탄소 침적 반응에 따르면, 실리콘 산화물(SiO_x)로 피복된 실리콘 상에 그래핀을 직접 성장하여 실리콘과 그래핀의 밀착도가 높다.
- [0156] 다른 일구현예에 의하면, Si층 상부에 SiO_x층이 존재 하지 않아도 탄소 혼합가스와 산소 혼합 가스를 반응시키는 과정을 거치면 산소 함유 혼합 가스의 반응으로 실리콘층 상부에 SiO_x층을 먼저 형성하고 그 위에 탄소 혼합 가스가 반응하면서 그래핀을 형성할 수 있다.
- [0157] 실리콘과 그래핀의 밀착도는 SiO_x의 실리콘과 그래핀의 거리를 전자주사현미경을 통하여 평가할 수 있다. 그래핀은 실리콘에서 10nm 이하의 거리만큼 이격된다. 다른 일구현예에 의하면, 그래핀은 실리콘에서 1nm 이하, 예를 들어 0.005 내지 1nm 거리만큼 이격된다. 그리고 그래핀은 상기 실리콘의 주축에 대하여 0 내지 90° 사이, 예를 들어 10 내지 80° 사이 또는 20 내지 70° 사이의 각으로 배향된다. 적어도 1 내지 30개, 예를 들어 2 내지 25개, 예를 들어 4 내지 20개의 그래핀층을 포함하고 상기 그래핀의 총 두께는 0.6 내지 12nm, 예를 들어 1

내지 10nm 또는 2 내지 8nm이다. 그리고 그래핀은 상기 실리콘의 주축에 대하여 0 내지 90° 사이의 각으로 배향된다.

- [0158] 실리콘은 그 형태는 비제한적이며, 예를 들어 상기 실리콘은 스피어, 나노와이어, 침상, 막대형, 입자, 나노튜브, 나노로드, 웨이퍼(wafer), 및 나노리본 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0159] 일구현예에 의하면, 실리콘은 침상형 입자 타입일 수 있다. 이 때 침상형 실리콘 입자의 길이는 길이가 약 100 내지 160nm, 예를 들어 108 내지 125nm, 두께가 약 10 내지 100nm, 예를 들어 20 내지 50nm, 구체적으로 40nm이다.
- [0160] 일구현예에 의하면, 침상형 실리콘 상에 실리콘 산화물(SiO_x) (0<x<2)막이 형성되고 그 상부에 그래핀이 형성될 수 있다.
- [0161] 다른 일구현예에 의하면, 실리콘 나노입자 상에 실리콘 산화물(SiO_x) (0<x<2)막이 형성되고 그 상부에 그래핀이 형성될 수 있다. 여기에서 상기 실리콘 나노입자의 평균입경은 40 내지 40 μ m, 예를 들어 40 내지 100nm이다.
- [0162] 실리콘이 웨이퍼 타입인 경우, 실리콘 웨이퍼의 두께는 2mm 이하이고, 예를 들어 0.001 내지 2mm이다.
- [0163] 상기 그래핀은 복수개의 탄소원자들이 서로 공유결합으로 연결되어 폴리스클릭 방향족 분자를 형성한 것으로서, 상기 공유결합으로 연결된 탄소원자들은 기본 반복단위로서 6원환을 형성하나, 5원환 및/또는 7원환을 더 포함하는 것도 가능하다. 그 결과 상기 그래핀은 서로 공유결합된 탄소원자들(통상 sp² 결합)의 단일층으로서 보이게 된다. 상기 그래핀은 단일층으로 이루어질 수 있으나, 이들이 여러개 서로 적층되어 복수층을 형성하는 것도 가능하며, 예를 들어 1층 내지 100층 또는 혹은 2층 내지 100층, 혹은 3층 내지 50층의 겹수를 가질 수 있다.
- [0164] 그래핀은 나노시트, 막(또는 필름), 나노그래핀 나노시트, 플레이크(flake) 등의 구조를 가질 수 있다. 용어 "나노시트" 는 실리콘 산화물 상에 불규칙적인 상태로 형성된 경우를 나타내며 "막"은 실리콘 산화물 상부에 연속적으로 균일하게 형성된 필름 형태를 말한다.
- [0165] 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터는 금속 산화물을 더 포함할 수 있다. 이와 같이 금속 산화물을 더 포함하면, 부반응 억제에 의한 SEI(secondary electrolyte interphase)층 형성을 방지하는 이점이 있다.
- [0166] 상기 금속 산화물은 산화마그네슘, 산화망간, 산화알루미늄, 산화티탄, 산화지르코늄, 산화탄탈륨, 산화주석, 산화하프늄, 및 플루오르화알루미늄(AlF₃)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함한다.
- [0167] 일구현예에 따른 실리콘 다공성 복합체 클러스터 구조체에서 그래핀과 같은 탄소 플레이크는 SEI 안정화 클램핑층(clamping layer) 역할을 수행할 수 있다. 그리고 실리콘 다공성 복합체 클러스터 구조체는 높은 비표면적을 갖고 있어 이를 이용한 리튬전지에서 초기효율 및 부피 에너지 밀도가 저하되는 것을 막을 수 있다.
- [0168] 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체에서 그래핀은 실리콘과 같은 활물질의 파쇄 및 분쇄를 억제할 수 있고 복합체의 전도도를 개선할 수 있다. 그래핀은 실리콘 입자에서 일어나는 입자의 파쇄 및 분쇄를 억제하는 역할을 한다. 그래핀은 실리콘 입자의 분해(disintegration)를 막는 클램핑층 역할을 하고 리튬 이온과 Si의 합금화 반응(alloying reaction)이 진행되어 비용량(specific capacity)이 매우 우수하고 입자들간에 연속적인 도전성 경로를 제공한다.
- [0169] 실리콘 입자가 스웰링되면, 그래핀층이 서로 슬라이딩하고 탈리튬화 공정(delithiation) 중에는 이완된 위치(relaxed position)로 슬라이드하여 돌아간다. 이러한 움직임은 반데발스힘이 층간의 마찰력에 비하여 크기 때문이다.
- [0170] 상술한 그래핀층의 클램핑 효과는 약 200회 정도의 리튬화/탈리튬화 사이클 을 반복적으로 실시한 후에도 그래핀층이 그대로 유지되는 것을 통하여 그래핀층은 실리콘 입자의 분해를 막는 클램핑층 역할을 수행하는 것을 확인할 수 있다.
- [0171] 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체는 실리콘 복합체 입자 입자 표면에 조밀한 그래핀 플레이크와 같은 탄소 플레이크가 형성되어 입자들간에 나노 크기의 기공을 형성하여 입자 입자 및 이차 입자의 부피 팽창시 버퍼 역할을 수행할 수 있다. 그리고 열처리를 통하여 SEI층을 안정적으로 형성할 수 있다. 그리고 다공성 실리콘 복합체 이차 입자 표면에 존재하는 그래핀 플레이크그래핀은 실리콘의 부피 팽창 및 수축시의 그래핀 층간 슬라이딩에 의하여 실리콘 복합체 입자 입자가 이차 입자 밖으로 드러나지 않도록 부피가 팽창되어 전해질과의 접촉을 저감시킨다.

- [0172] 다른 측면에 따라 미국 특허 출원 15/708,255에 개시된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 상에 배치된 비정질 탄소를 포함하는 탄소계 코팅막을 포함하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 (구조체 A)가 본 특허에 참조로서 통합된다.
- [0173] 구조체 A는 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자를 포함하는 다공성 코어(core)와 상기 코어의 상부에 배치된 제2그래핀을 포함하는 셸(shell)을 함유하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터이며, 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 상부에 배치된 비정질 탄소를 포함하는 탄소계 코팅막을 포함하며, 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자는 두 개 이상의 실리콘 복합체 일차 입자의 응집체를 포함하며, 상기 실리콘 복합체 일차 입자는 실리콘; 상기 실리콘 상에 배치된 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$) 및 상기 실리콘 산화물 상에 배치된 제1그래핀을 포함하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체이다.
- [0174] 제1그래핀 및 제2그래핀은 미국 특허 출원 15/708,255의 제1그래핀 및 제2그래핀과 동일한 의미로 사용된다.
- [0175] 상술한 구조체는 아세틸렌을 반응가스로 하고 예를 들어 900°C 에서 반응하여 얻을 수 있다.
- [0176] 탄소계 코팅막을 포함하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 (구조체 A)에서 그래핀은 플레이크(flake), 나노시트, 막(또는 필름) 등의 구조를 가질 수 있다. 여기에서 나노시트는 실리콘 산화물 상에 불규칙적인 상태로 형성된 경우를 나타내며 막은 실리콘 산화물 상부에 연속적으로 균일하게 형성된 필름 형태를 말한다. 이와 같이 그래핀은 층수를 가질 수도 있고 층 구분 없는 구조를 가질 수도 있다.
- [0177] 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터의 기공은 탄소계 코팅막을 구성하는 비정질 탄소로 채워지지 않는다.
- [0178] 다른 측면에 따라 상술한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 탄소계 재료를 포함하는 탄소 복합체를 제공한다. 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체는 실리콘 복합체 일차 입자에 비하여 비표면적이 감소되고 부피밀도(비용량)가 증가되어 이를 탄소계 재료와 혼합시 부피 에너지 밀도를 향상시킬 수 있고 전극의 부피 팽창을 더욱 더 줄일 수 있다. 상술한 탄소 복합체는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 비교하여 초기 효율, 비용량 특성이 우수하고 율속 성능 및 내구성이 더욱 향상된다.
- [0179] 상기 탄소계 재료는 예를 들어 그래핀, 흑연, 풀러렌, 탄소섬유 및 카본나노튜브중에서 선택된 하나 이상을 사용한다. 그리고 탄소계 재료의 함량은 탄소 복합체 100 중량부를 기준으로 하여 0.001 내지 99.999 중량부이다. 탄소계 재료의 함량은 예를 들어 10 내지 97 중량부, 예를 들어 50 내지 97 중량부이다. 탄소계 복합체에서 탄소계 재료의 함량이 상기 범위일 때 용량 및 전도도가 우수한 탄소 복합체를 얻을 수 있다.
- [0180] 상기 탄소 복합체는 예를 들어 흑연 및 상기 흑연 상부에 형성된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 함유할 수 있다.
- [0181] 상기 흑연으로는 예를 들어 SFG6 흑연을 이용하며, 예를 들어 평균 입경이 약 $6 \mu\text{m}$ 이다. 상기 탄소 복합체를 이용하여 전극을 형성하는 경우, 전극에서 탄소 복합체의 함량은 예를 들어 68 내지 87 중량부이고 바인더의 함량은 예를 들어 13 내지 32 중량부이다. 상기 탄소 복합체에서 흑연의 함량은 예를 들어 탄소 복합체 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 20 중량부이다.
- [0182] 상기 바인더로는 예를 들어 리튬이 치환된 폴리아크릴레이트를 사용한다.
- [0183] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 화학식 2로 표시되는 화합물이 메탄, 에틸렌, 프로필렌, 메탄올, 에탄올, 프로판올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.
- [0184] 화학식 3으로 표시되는 제1산소 함유 화합물은 예를 들어 이산화탄소(CO_2) 및 일산화탄소(CO), 수증기(H_2O) 또는 그 혼합물을 포함한다.
- [0185] 탄소 공급원 기체 이외에 질소, 헬륨 및 아르곤으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 불활성 기체를 더 포함할 수 있다.
- [0186] 상기 산소 함유 화합물은 일산화탄소, 이산화탄소, 수증기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0187] 탄소 공급원 기체로서 산소 함유 화합물을 사용하는 경우, 실리콘 산화막의 두께를 자연산화막인 실리콘 산화막의 두께와 비하여 두껍게 형성할 수 있다. 예를 들어 실리콘 산화막의 두께를 10nm 이하, 예를 들어 0.5 내지 5nm로 제어할 수 있게 된다. 이러한 두께 범위를 갖는 실리콘 산화막을 이용하면, 그래핀의 형태와 두께를 조절할 수 있다. 이를 보다 구체적으로 설명하면 실리콘 산화막의 두께를 상술한 두께 범위로 자연산화막의 경우보

다 두껍게 형성하면 그 상부에 형성된 그래핀 나노시트 보다는 이보다 치밀한 구조를 갖는 그래핀층을 얻을 수 있다. 여기에서 그래핀층은 예를 들어 5 내지 10층 구조를 갖는다.

- [0188] 상기 기체 혼합물이 수증기를 포함하는 경우, 결과로서 수득한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체는 더 높은 전도도를 나타낼 수 있다. 특정 이론에 구속되려 함은 아니지만, 수증기 존재 하에 상기 기체 혼합물 간의 반응에 의해 실리콘 산화물로 피복된 실리콘 상에 높은 결정성의 탄소가 퇴적되기 때문에 보다 적은 양의 탄소가 코팅되는 경우에도 높은 전도도를 나타낼 수 있다고 생각된다. 상기 기체 혼합물 내의 수증기의 함량은, 제한되지 않으며, 예를 들어, 탄소 공급원 기체 전체 100 부피%를 기준으로 하여 0.01 내지 10 부피%를 사용한다.
- [0189] 상기 탄소 공급원 기체는 예를 들어 메탄; 메탄과 불활성 기체를 포함하는 혼합기체; 산소 함유 화합물; 또는 메탄과 산소 함유 화합물을 포함하는 혼합기체일 수 있다.
- [0190] 일구현예에 따른 탄소 공급원 기체는 CH₄: CO₂ 혼합 기체 또는 CH₄: CO₂: H₂O 혼합기체일 수 있다.
- [0191] CH₄: CO₂ 혼합기체는 약 1: 0.20 ~ 0.50의 몰비로 제공될 수 있고, 구체적으로 약 1: 0.25 ~ 0.45의 몰비로 제공될 수 있으며, 더 구체적으로는 약 1 : 0.30 ~ 0.40의 몰비로 제공될 수 있다.
- [0192] CH₄: CO₂: H₂O 혼합기체는 약 1 : 0.20 ~ 0.50 : 0.01 ~ 1.45의 몰비로 제공될 수 있고, 구체적으로 약 1 : 0.25 ~ 0.45 : 0.10 ~ 1.35의 몰비로 제공될 수 있으며, 더 구체적으로는 약 1 : 0.30 ~ 0.40 : 0.50 ~ 1.0의 몰비로 제공될 수 있다.
- [0193] 다른 일구현예에 따른 탄소 공급원 기체는 일산화탄소(CO) 또는 이산화탄소 (CO₂)일 수 있다.
- [0194] 또 다른 일구현예에 따른 탄소 공급원 기체는 CH₄와 N₂의 혼합기체이다.
- [0195] CH₄: N₂ 혼합 기체는 약 1:0.20 ~ 0.50의 몰비로 제공될 수 있고, 구체적으로 약 1 : 0.25 ~ 0.45의 몰비로 제공될 수 있으며, 더 구체적으로는 약 1 : 0.30 ~ 0.40의 몰비로 제공될 수 있다. 일구현예에 따른 탄소 공급원 기체는 질소와 같은 불활성 기체를 포함하지 않을 수도 있다.
- [0196] 상기 열처리기는 750 내지 1100℃, 예를 들어 800 내지 1000℃에서 실시될 수 있다.
- [0197] 열처리 단계에서 압력도 제한되지 않으며, 열처리 온도, 기체 혼합물의 조성 및 소망하는 탄소 코팅의 양 등을 고려하여 선택할 수 있다. 열 처리 시 압력은, 유입되는 기체혼합물의 양과 유출되는 기체 혼합물의 양을 조정하여 제어할 수 있다. 예를 들어, 열처리 시 압력은, 1atm 이상, 예컨대, 2 atm 이상, 3 atm 이상, 4 atm 이상, 5 atm 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0198] 열처리 시간은 특별히 제한되지 않으며, 열처리 온도, 열처리시 압력, 기체 혼합물의 조성 및 소망하는 탄소 코팅의 양에 따라 적절히 조절할 수 있다. 예를 들어, 상기 반응 시간은 10분 내지 100시간, 구체적으로 30분 내지 90시간, 더 구체적으로 50분 내지 40 시간일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 특정 이론에 구속되려 함은 아니나, 시간이 길어질수록 침적되는 그래핀(탄소)량이 많아지고, 이에 따라 복합체의 전기적 물성이 향상될 수 있다. 다만, 이러한 경향이 시간에 반드시 정비례되는 것은 아닐 수 있다. 예컨대, 소정의 시간 경과 후에는 더 이상 그래핀 침적이 일어나지 않거나 침적율이 낮아질 수 있다.
- [0199] 상술한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체의 제조방법은 상술한 탄소 공급원 기체의 기상 반응을 통하여 비교적 낮은 온도에서도 실리콘 산화물(SiO_x)로 피복된 실리콘상에 그래핀에 균일한 코팅을 제공할 수 있다. 그리고 실리콘 산화물(SiO_x)막으로 피복된 실리콘상에 형성된 그래핀의 탈리 반응이 실질적으로 일어나지 않는다. 상기 실리콘 산화막의 두께를 제어하면 그래핀의 탈리 반응을 더욱 더 억제할 수 있다. 이와 같이 그래핀의 탈리 반응을 효율적으로 억제할 수 있는 실리콘 산화막의 두께는 10nm 이하, 0.1 내지 10nm, 구체적으로 0.1 내지 5nm이다.
- [0200] 또한 기상 반응을 통하여 실리콘 상에 그래핀을 코팅하므로 높은 결정성을 갖는 코팅막을 형성할 수 있어 이러한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 음극 활물질로 이용한 경우 구조 변화 없이 음극 활물질의 전도도를 높일 수 있다. 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 이용한 탄소 복합체의 제조과정은 다음과 같다.
- [0201] 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 탄소계 재료를 혼합하고 이를 열처리한다.
- [0202] 상기 열처리기는 600 내지 1100℃, 예를 들어 700 내지 1,000℃에서 실시한다. 열처리 온도가 상기 범위일 때 용

량 특성이 우수한 탄소 복합체를 얻을 수 있다.

- [0203] 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 탄소 복합체는 전지, 디스플레이용 발광체, 열전 소자, 바이오센서 등에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0204] 또 다른 측면에 따르면 상술한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 탄소 복합체를 포함한 전극이 제공된다. 상기 전극은 리튬 전지용 전극일 수 있다.
- [0205] 상기 전극은 음극일 수 있다.
- [0206] 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 탄소 복합체는 전극 활물질, 예를 들어 음극 활물질로 사용될 수 있다. 이와 같이 음극 활물질로 사용하는 경우 실리콘 부피팽창이 감소되고 분쇄가 줄어들게 된다. 그리고 전도도가 향상되어 고율 특성이 개선될 수 있다. 또한 실리콘 산화물이 피복된 실리콘상에 그래핀을 최소한의 양으로 코팅할 수 있어 부피당 에너지밀도가 향상된 음극 활물질을 얻을 수 있다. 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 탄소계 재료를 포함하는 탄소 복합체를 함유하는 리튬 전지를 제공한다.
- [0207] 상기 음극은 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.
- [0208] 상기 음극은 예를 들어 음극 활물질인 복합체 또는 탄소 복합체, 도전제 및
- [0209] 결합제를 포함하는 음극 활물질 조성물이 일정한 형상으로 성형되거나, 상기의 음극 활물질 조성물이 동박(copper foil) 등의 집전체에 도포되는 방법으로 제조될 수 있다. 상기 조성물에서 도전제는 사용하지 않아도 무방하다.
- [0210] 또한, 상기 집전체 없이 상기 음극 활물질 조성물이 세퍼레이터 상에 필름 형태로 형성될 수 있다.
- [0211] 구체적으로, 상기 음극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매가 혼합된 음극 활물질 조성물이 준비된다. 상기 음극 활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 음극판이 제조된다. 다르게는, 상기 음극 활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극판이 제조될 수 있다. 상기 음극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.
- [0212] 상기 음극 활물질 조성물은 상술한 음극 활물질이외에 다른 탄소계 음극 활물질을 추가적으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소계 음극 활물질은 예를 들어, 천연흑연, 인조흑연, 팽창흑연, 그래핀, 카본블랙, 플러렌 수트(fullerene soot), 탄소나노튜브, 흑연질 탄소(graphitic carbon), 및 탄소섬유로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0213] 또한, 상기 도전제로는 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유, 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0214] 상기 결합제로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머, 폴리아크릴릭엑시드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 결합제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0215] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0216] 상기, 음극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0217] 또 다른 구현예에 따르는 리튬 전지는 상기 음극을 채용한다. 상기 리튬 전지는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.
- [0218] 먼저, 상기 음극 제조방법에 따라 음극이 준비된다.
- [0219] 다음으로, 양극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매가 혼합된 양극 활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극 활물질

조성물이 금속 집전체상에 직접 코팅 및 건조되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극 활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다.

[0220] 상기 양극 활물질로서 리튬코발트산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬철인산화물, 및 리튬망간산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 이용 가능한 모든 양극 활물질이 사용될 수 있다.

[0221] 예를 들어, 상기 양극 활물질은 리튬 함유 금속산화물로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는, $Li_aA_{1-b}B_bD_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $LiE_{2-b}B_bO_{4-c}D_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-a}F_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-a}F_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGe_eO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNiG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aCoG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aMnG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiIO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$ 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0222] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

[0223] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0224] 양극 활물질은 예를 들어, $LiNiO_2$, $LiCoO_2$, $LiMn_xO_{2x}$ ($x=1, 2$), $LiNi_{1-x}Mn_xO_2$ ($0 < x < 1$), $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), $LiFeO_2$, V_2O_5 , TiS , MoS 등이 사용될 수 있다.

[0225] 양극 활물질 조성물에서 도전제, 결합제 및 용매는 상기 음극 활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 한편, 상기 양극활물질 조성물 및/또는 음극 활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.

[0226] 상기 양극활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전제, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

- [0227] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 세퍼레이터가 준비된다. 상기 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 전해질의 이온 이동에 대하여 낮은 저항이면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0228] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.
- [0229] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합체에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0231] *상기 세퍼레이터는 막의 성능을 향상시키기 위해 세라믹 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어 세퍼레이터에 산화물을 코팅하거나 세퍼레이터 제조시 세라믹 입자를 포함하여 제조할 수 있다.
- [0232] 다음으로 전해질이 준비된다.
- [0233] 예를 들어, 상기 전해질은 유기전해액일 수 있다. 또한, 상기 전해질은 고체일 수 있다. 예를 들어, 보론산화물, 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체전해질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용 가능하다. 상기 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다.
- [0234] 예를 들어, 유기전해액이 준비될 수 있다. 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.
- [0235] 상기 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0236] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두사용될 수 있다. 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x,y는 자연수), LiCl , LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0237] 도 2a에서 보여지는 바와 같이, 상기 리튬전지 (21)는 양극 (23), 음극 (22) 및 세퍼레이터 (24)를 포함한다. 상술한 양극 (23), 음극 (22) 및 세퍼레이터 (24)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스 (25)에 수용된다. 이어서, 상기 전지 케이스 (25)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(26)로 밀봉되어 리튬전지 (21)가 완성된다. 상기 전지케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지는 박막형전지일 수 있다. 상기 리튬전지는 리튬이온전지일 수 있다.
- [0238] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.
- [0239] 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.
- [0240] 상기 리튬 전지는 고출특성 및 수명특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 적합하다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드 차량에 적합하다.
- [0241] 또 다른 측면은 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체

와 탄소계 재료를 포함하는 탄소 복합체를 함유하는 전계 방출 소자를 제공하는 것이다.

- [0242] 전계 방출 소자는 전자의 이동을 이용하는 장치이다. 통상의 전계 방출 소자는 적어도 환원극과, 에미터 팁과, 환원극에서 이격된 산화극을 포함한다. (각각의 내용이 본 출원에서 인용되는 미국 특허 제7,009,331호, 제 6,976,897호, 제6,911,767호 및 미국 특허 출원 제2006/0066217호 참조) 환원극과 산화극 사이에 전압이 인가되어 전자를 에미터 팁에서 방출시킨다. 전자는 환원극에서 산화극 방향으로 진행된다. 본 장치는 다음에 제한되지는 않지만 초음파 진공관 장치(예컨대 X선 튜브), 전력 증폭기, 이온 건, 고에너지 가속기, 자유전자 레이저 및 전자 현미경, 특히 평판 디스플레이와 같은 다양한 용도에 사용될 수 있다. 평판 디스플레이는 종래의 음극관 대체용으로 사용될 수 있다. 따라서 이들 평판 디스플레이는 텔레비전과 컴퓨터 모니터에 적용된다
- [0243] 상기 에미터 팁으로 일구현예에 따른 복합체 또는 이를 이용한 탄소 복합체가 이용될 수 있다.
- [0244] 종래의 에미터 팁은 몰리브덴과 같은 금속이나 실리콘과 같은 반도체로 제조된다. 금속 에미터 팁을 이용하는 것과 관련된 관심 사항 중 하나는 방출에 요구되는 제어 전압이 예컨대 대략 100 V 정도로 비교적 높다는 것이다. 또한, 이들 에미터 팁이 균일성을 갖지 않음으로 인해, 픽셀 사이의 전류밀도가 불균일하게 된다.
- [0245] 상술한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 탄소 복합체를 이용한 에미터 팁을 이용하면 전계 방출 특성이 우수하다.
- [0246] 상술한 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 탄소 복합체는 전자발광소자 제조시 이용가능하다.
- [0247] 또 다른 측면에 의하면 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 탄소계 재료를 포함하는 탄소 복합체를 함유하는 바이오센서가 제공된다.
- [0248] 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 탄소 복합체는 바이오센서용 전극 형성시 이용 가능하다.
- [0249] 도 2e는 일구현예에 따른 바이오센서의 전극 구조를 나타낸 단면도이다.
- [0250] 이를 참조하면, 일구현예에 따른 바이오센서 전극은 기판(310), 상기 기판(310) 상에 형성되는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 또는 탄소 복합체를 포함하는 제1층(320) 및 상기 제1층 상에 형성되는 제2층(330)을 구비한다. 상기 제2층(330)에는 바이오물질(340)이 다양한 방식으로 담지되거나 고정된다.
- [0251] 기판(310)은 그 상부에 그래핀이 증착 또는 형성될 수 있는 모든 종류의 판을 의미하는 것으로서, 구체적으로는 유리, 플라스틱, 금속, 세라믹 및 실리콘으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으나, 기판의 종류는 그 상부에 그래핀이 증착 또는 형성될 수 있는 한 특별히 제한되지 않음을 유의한다.
- [0252] 바이오물질(340)로서 효소, 압타머, 단백질, 핵산, 미생물, 세포, 지질, 호르몬, DNA, PNA, RNA 및 이의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 바이오 물질들이 사용될 수 있으며, 본 명세서에서 언급되지 않은 다양한 바이오물질들이 사용될 수 있음을 유의한다.
- [0253] 도 2e를 참조하면, 바이오 물질 (340)로서 특정 효소가 사용되며 제2층(330)은 이러한 특정 효소가 담지되거나 고정된 막이 사용되는 바이오센서용 전극을 개시한다. 한편, 도 2e에서는 특정 효소가 막내부에 담지되거나 고정된 것으로 도시하였으나, 특정 효소의 위치는 이에 제한되지 않으며 일부 또는 전부가 막 상부에 돌출되어 있을 수도 있음을 유의한다. 이러한 구성에 의하는 경우, 효소는 기질 특이성이 뛰어나 혼합물 속에서도 특정 분자하고만 선택적으로 반응하는 특성을 가지기 때문에, 특정 효소에 반응하는 분석 물질(예를 들면, 혈당 등)을 선택적으로 감지할 수 있게 된다.
- [0254] 또한 다른 측면에 의하면, 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 탄소계 재료를 포함하는 탄소 복합체를 함유하는 반도체 소자가 제공된다.
- [0255] 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 탄소 복합체는 반도체 소자의 전극으로 이용 가능하다.
- [0256] 또 다른 측면에 의하면 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 탄소계 재료를 포함하는 탄소 복합체를 함유하는 열전재료와 이를 포함하는 열전소자가 제공된다.
- [0257] 상기 열전재료는 우수한 전기적 특성으로 인하여 열전 성능이 향상된다. 이러한 열전재료는 열전소자, 열전모듈 또는 열전 장치에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0258] 열전재료의 성능은 무차원 성능지수(dimensionless figure of merit)로 통칭되는 하기 수학적 1의 ZT값을 사용

한다.

- [0259] [수학식 1]
- [0260] $ZT = (S^2 \sigma T) / k$
- [0261] 상기 수학식 1중, ZT는 figure of merit, S는 제벡계수, σ 는 전기전도도, T는 절대온도, k 는 열전도도를 나타낸다.
- [0262] 상기 수학식 1에 나타낸 바와 같이, 열전재료의 ZT값을 증가시키기 위해서
- [0263] 는 제벡계수와 전기전도도, 즉 파워팩터($S^2 \sigma$)는 증가시키고 열전도도는 감소시켜야 한다.
- [0264] 일구현예에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 탄소 복합체는 그래핀을 함유하고 있어 그래핀의 특성을 열전재료에 적용할 경우 높은 전기전도도와 낮은 열전도도를 구현하게 되므로 열전재료의 성능을 개선하게 될 수 있다.
- [0265] 일구현예를 갖는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 탄소 복합체는 금속 성질을 갖는 그래핀과 반도체 성질을 갖는 실리콘의 계면에서의 결정성 및 전자구조가 변화되어 제벡계수가 증가되며, 전하입자의 전송이 가속화되어 전기전도도 및 전하이동도의 증가를 유도할 수 있게 된다. 또한 상기 그래핀과 실리콘 계면에서의 포논 산란이 증가하여 열전도도의 제어가 가능해진다.
- [0266] 상기와 같이 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 또는 탄소 복합체는 열전재료로서 유용하게 사용할 수 있다. 따라서 상기 열전재료를 절단 가공 등의 방법으로 성형하여 열전소자를 제조할 수 있다. 상기 열전 소자는 p형 열전소자일 수 있다. 이와 같은 열전소자는 상기 열전재료를 소정 형상, 예를 들어 직육면체의 형상으로 형성한 것을 의미한다.
- [0267] 한편, 상기 열전소자는 전극과 결합되어, 전류 인가에 의해 냉각 효과를 나타낼 수 있으며, 소자 또는 온도 차이에 의해 발전 효과를 나타낼 수 있는 성분일 수 있다.
- [0268] 도 2b는 상기 열전소자를 채용한 열전 모듈의 일구현예를 나타낸다. 도 2b에 도시된 바와 같이, 상부 절연기판(211)과 하부 절연기판(221)에는 상부 전극(212, 제1 전극) 및 하부 전극(22, 제2 전극)이 패터닝되어 형성되어 있고, 상기 상부 전극(212)과 하부 전극(222)을 p형 열전성분(215) 및 n형 열전성분(16)이 상호 접촉하고 있다. 이들 전극(212, 222)은 리드 전극(24)에 의해 열전소자의 외부와 연결된다. 상기 p형 열전성분(215)으로서 상술한 열전소자를 사용할 수 있다. 상기 n형 열전성분(216)으로서는 당업계에 알려져 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0269] 상기 절연기판(211, 221)으로 갈륨비소 (GaAs), 사파이어, 실리콘, 파이렉스, 석영 기판 등을 이용할 수 있다. 상기 전극(212, 222)의 재질은 구리, 알루미늄, 니켈, 금, 티타늄 등 다양하게 선택될 수 있으며, 그 크기 또한 다양하게 선택될 수 있다. 이들 전극(12, 22)이 패터닝되는 방법은 종래 알려져 있는 패터닝 방법을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 리프트 오프 반도체 공정, 증착 방법, 포토리소그래피법 등을 사용할 수 있다.
- [0270] 열전모듈의 일구현예에서 도 2c 및 도 2d에 도시한 바와 같이 상기 제1 전극 및 제2 전극 중 하나는 열 공급원에 노출될 수 있다. 열전소자의 일구현예에서, 상기 제1 전극 및 제2 전극 중 하나는 전력 공급원에 전기적으로 연결되거나, 또는 열전모듈의 외부, 예를 들어 전력을 소비하거나 저장하는 전기소자(예를 들어 전지)에 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0271] 상기 열전모듈의 일구현예로서, 상기 제1 전극 및 제2 전극 중 하나는 전력 공급원에 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0272] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 예시하기 위한 것으로서 이들만으로써 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.
- [0273] 제조예 1: 다공성 실리콘 복합체 클러스터
- [0274] 침상형 실리콘을 분쇄하여 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$)막(두께: 약 0.1nm)이 표면에 형성된 길이가 약 125nm, 두께가 약 40nm인 판상 및 침상형 실리콘 입자를 얻었다.
- [0275] 상기 판상 및 침상형 실리콘 입자 25 중량부, 스테아르산 10 중량부 및 이소프로필 알코올 65 중량부를 함유하

는 조성물을 분무건조하고 이를 건조하여 약 3-6 μ m의 평균입경을 갖는 다공성 실리콘 이차 입자를 얻었다.

[0276] 분무건조는 분무건조기 (모델명: MMSD Micro Mist Spray Dryers, Fujisaki electric)를 이용하였다. N₂ 조건하에서 분무노즐 사이즈와 압력을 조절하고 파우더 분사 분위기 온도(약 200℃) 조절하여 이소프로필 알코올을 건조함으로써 다공성 실리콘 이차 입자를 제조하였다.

[0277] 상기 다공성 실리콘 이차 입자를 반응기 내에 위치시켰다. 상기 반응기 내로 CH₄ 300sccm의 비율을 가지는 기체를 흐르게 하여 반응기 내에 상기 기체로 이루어진 분위기를 조성하였다. 반응기 내에 기체의 흐름에 의해 발생한 압력은 1 atm이다. 상기 기체 분위기 하에서, 반응기 내부 온도를 1000℃(승온속도: 약 23℃/min)로 올리고, 상기 기체를 계속하여 반응기로 흐르게 하면서 상기 온도에서 1시간 동안 유지하여 열처리를 수행하였다. 이어서 상기 결과물을 4시간 정도 방치함으로써 다공성 실리콘 이차 입자 상에 그래핀 플레이크가 형성되었다. 이후, 상기 기체의 공급을 중단하고, 반응기를 실온(25℃)으로 냉각하여 다공성 실리콘 복합체 클러스터를 얻었다. 여기에서 다공성 실리콘 복합체 클러스터는 다공성 실리콘 복합체 이차 입자와 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 상부에 배치된 고결정 제2그래핀 플레이크(flake)를 포함하며, 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자는 두 개 이상의 실리콘 복합체 일차 입자의 응집체를 포함하며, 상기 복합체 일차 입자는 실리콘; 상기 실리콘 상에 배치된 실리콘 산화물(SiO_x)(0<x<2) 및 상기 실리콘 산화물 상에 배치된 제1그래핀을 포함하였다.

[0278] 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터에서 제1그래핀 플레이크와 제2그래핀 플레이크의 함량은 다공성 실리콘 복합체 클러스터 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 약 25중량부이다.

[0279] 제조예 2: 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체

[0280] 다공성 실리콘 복합체 이차 입자와 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 상부에 배치된 고결정 그래핀 플레이크(flake)를 포함하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터에서 그래핀 플레이크 대신 그래파이트 플레이크가 배치되도록 열처리 조건이 제어된 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일하게 실시하여 다공성 실리콘 복합체 클러스터를 제조하였다.

[0281] 실시에 1: 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체

[0282] 제조예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 65 중량부, 콜타르피치 20 중량부 및 N-메틸피롤리돈 15 중량부를 혼합하여 조성물을 얻었다.

[0283] 상기 조성물의 건식 밀링을 10분 동안 실시하였다.

[0284] 이어서, 상기 결과물을 아르곤 가스 분위기, 약 1,000℃에서 열처리를 3시간 동안 실시하였다.

[0285] 다공성 실리콘 복합체 클러스터 상부에 콜타르피치를 함유한 탄소계 코팅막이 배치된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 제조하였다.

[0286] 건식 밀링시 12000rpm 조건에서 실시하였고, 50℃로 제어하였다.

[0287] 상기 실시에 1에 따라 얻은 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체에서 그래핀 플레이크의 탄소와 탄소계 코팅막의 탄소의 비는 6:4 중량비이었다.

[0288] 실시에 2: 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체

[0289] 제조예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 65 중량부, 콜타르피치 10 중량부, 흑연 10 중량부 및 N-메틸피롤리돈 15 중량부를 혼합하여 조성물을 얻었다.

[0290] 조성물의 건식 밀링을 10분 동안 실시하였다.

[0291] 이어서, 상기 결과물을 아르곤 가스 분위기, 약 1,000℃에서 열처리를 3시간 동안 실시하였다. 그 결과 다공성 실리콘 복합체 클러스터 상부에 콜타르피치와 흑연을 함유한 탄소계 코팅막이 배치된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 제조하였다.

[0292] 건식 밀링시 12000rpm 조건에서 실시하였고, 50℃로 제어하였다.

[0293] 상기 실시에 2에 따라 얻은 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체에서 그래핀 플레이크의 탄소와 탄소계 코팅막의 탄소의 비는 6:4 중량비이었고, 탄소계 코팅막에서 콜타르피치와 흑연의 혼합중량비는 1:1이었다.

[0294] 비교예 1

- [0295] 실리콘 1차 입자를 3차원적으로 쌓아서 약 5 μ m의 사이즈를 갖는 거대입자로 2차 입자화하는 과정을 실시하여 실리콘 단독 2차 응집 클러스터를 제조하였다.
- [0296] 비교예 2
- [0297] Si/carbon 밀집구조체를 하기 과정에 따라 실시하여 제조하였다. 여기에서 Si/carbon 밀집구조체는 내부에 기공을 함유하고 있지 않는 구조를 가졌다.
- [0298] 나노구조화된 실리콘(Nanostructured and amorphous silicon) 19 중량부, 흑연 50 중량부, 콜타르피치 10 중량부 및 N-메틸피롤리돈 21 중량부를 혼합하여 조성물을 얻었다.
- [0299] 상기 조성물의 건식 복합화 공정을 실시하여 Si/carbon 밀집구조체를 제조하였다. 건식 복합화 과정은 약 12000rpm 조건에서 실시하였고, 50 $^{\circ}$ C로 제어하였다.
- [0300] 비교예 3
- [0301] Si/carbon 다공성 구조체를 하기 과정에 따라 실시하여 제조하였다.
- [0302] 다공성 실리콘 20 중량부, 흑연 20 중량부, 콜타르피치 40 중량부 및 N-메틸피롤리돈 20중량부를 혼합하여 조성물을 얻었다. 이 조성물을 이소프로필 알코올에 혼합한 뒤 분무건조하고 이를 건조하여 약 5-8 μ m의 평균입경을 갖는 Si/carbon 다공성 구조체 입자를 얻었다. 분무건조는 분무건조기 (모델명: MMSD Micro Mist Spray Dryers, Fujisaki electric)를 이용하였다. N₂ 조건하에서 분무노즐 사이즈와 압력을 조절하고 파우더 분사 분위기 온도(약 200 $^{\circ}$ C) 조절하여 이소프로필 알코올을 건조함으로써 Si/carbon 다공성 구조체를 제조하였다. Si/carbon 다공성 구조체는 내부에 기공을 갖고 있고 기공도가 약 55%이었다.
- [0303] 비교예 4
- [0304] 비교예 3에 따라 제조된 Si/carbon 다공성 구조체 65 중량부, 콜타르피치 20 중량부 및 N-메틸피롤리돈 15중량부를 혼합하여 조성물을 얻었다.
- [0305] 상기 조성물의 건식 밀링을 실시한 다음, 건식 밀링된 결과물을 아르곤 가스 분위기, 약 1,000 $^{\circ}$ C에서 열처리를 실시하였다. 그 결과 Si/carbon 다공성 구조체 상부에 콜타르피치를 함유한 탄소계 코팅막이 배치된 Si/carbon 다공성 복합체 구조체를 제조하였다.
- [0306] 건식 밀링시 12000rpm 조건에서 실시하였고, 50 $^{\circ}$ C로 제어하였다
- [0307] 비교예 4a
- [0308] 콜타르피치 20 중량부 및 N-메틸피롤리돈 80 중량부를 혼합하고 이를 제조예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 65 중량부 상부에 코팅하고 이를 200 $^{\circ}$ C에서 건조하는 과정을 실시하였다.
- [0309] 이어서, 상기 결과물을 아르곤 가스 분위기, 약 1,000 $^{\circ}$ C에서 열처리를 실시하였다.
- [0310] 실시예 3: 음극 및 코인폴셀의 제조
- [0311] 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체, 그래파이트, 카본블랙(KB600JD), 리튬이 치환된 폴리아크릴레이트(Li-PAA) 및 용매인 N-메틸피롤리돈(NMP)을 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리에서 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 그래파이트의 혼합물, 카본블랙(KB600JD), 및 리튬이 치환된 폴리아크릴레이트의 고형분 혼합비는 91:1:8 중량비이었다. 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 그래파이트의 혼합물에서 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 그래파이트의 중량비는 7:84(1:12) 중량비이었다.
- [0312] 상기 슬러리를 구리 호일(Cufoil)에 도포한 후 닥터 블레이드를 사용하여 도포 두께가 40 μ m이 되도록 제막한 후 120 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 진공 건조한 다음 이를 압연하여 음극을 제조하였다.
- [0313] 양극은 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}, 슈퍼피 및 바인더인 리튬이 치환된 폴리아크릴레이트(Li-PAA) 및 용매인 NMP를 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 슬러리에서 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}, 슈퍼피 및 바인더인 리튬이 치환된 폴리아크릴레이트(Li-PAA)의 혼합중량비는 93:5:2이었다.
- [0314] 상기 음극과, 양극을 이용하여 코인폴셀을 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄 호일에 도포한 후 닥터 블레이드를 사용하여 도포 두께가 40 μ m이 되도록 제막한 후 120 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 진공 건조한 다음 이를 압연하여 양

극을 제조하였다.

- [0315] 세퍼레이터로는 폴리프로필렌막(Celgard 3510)을 사용하였으며, 전해질로는 1.3M LiPF₆을 EC(에틸렌 카보네이트):DEC(디에틸 카보네이트):FEC(플루오로에틸렌 카보네이트)(2:6:2 부피비)의 혼합용매와 혼합하여 얻은 전해액을 사용하였다.
- [0316] 실시예 4: 음극 및 코인폴셀의 제조
- [0317] 실시예 1에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 대신 실시예 2에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법에 따라 실시하여 음극 및 코인폴셀을 제조하였다.
- [0318] 실시예 5: 음극 및 코인하프셀의 제조
- [0319] 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체, 카본블랙(KB600JD), AST9005(애경) 및 용매인 NMP를 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리에서 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체, 카본블랙(KB600JD), AST9005(애경)의 고형분 혼합비는 79:1:20 중량비이었다.
- [0320] 상기 슬러리를 구리 호일(Cufoil)에 도포한 후 닥터 블레이드를 사용하여 도포 두께가 40마이크론이 되도록 제막한 후 120℃에서 2시간 동안 진공 건조한 다음 이를 압연하여 음극을 제조하였다.
- [0321] 상기 음극과, 리튬메탈을 대극으로 이용하여 코인하프셀(CR2032)을 제조하였다.
- [0322] 세퍼레이터로는 폴리프로필렌막(Celgard 3510)을 사용하였으며, 전해질로는 1.3M LiPF₆을 EC(에틸렌 카보네이트), DEC(디에틸 카보네이트) 및 FEC(플루오로에틸렌 카보네이트)(2:6:2 부피비)의 혼합용매에 혼합하여 얻은 전해액을 사용하였다.
- [0323] 실시예 6: 음극 및 코인하프셀의 제조
- [0324] 실시예 1에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 대신 실시예 2에 따른 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법에 따라 실시하여 음극 및 코인하프셀을 제조하였다.
- [0325] 실시예 7: 다공성 복합체 클러스터 구조체의 제조
- [0326] 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 제조시 그래핀 플레이크의 탄소와 탄소계 코팅막의 탄소의 혼합비가 6:4 중량비 대신 1:0.9 중량비로 변화되도록 제어한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하여 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 제조하였다.
- [0327] 실시예 8: 다공성 복합체 클러스터 구조체의 제조
- [0328] 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 제조시 그래핀 플레이크의 탄소와 탄소계 코팅막의 탄소의 혼합비가 6:4 중량비 대신 10:1 중량비로 변화되도록 제어된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하여 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 제조하였다.
- [0329] 실시예 9
- [0330] 조성물의 건식 밀링시 약 9000rpm 조건에서 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 제조하였다.
- [0331] 실시예 10
- [0332] 조성물의 건식 밀링시 17℃로 제어된 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 제조하였다.
- [0333] 실시예 11
- [0334] 조성물의 건식 밀링시 온도가 70℃가 되도록 제어된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하여 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 제조하였다.
- [0335] 비교예 4-6: 음극 및 코인폴셀의 제조
- [0336] 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 대신 비교예 1-3에 따라 제조된 물질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법에 따라 실시하여 음극 및 코인폴셀을 제조하였다.

[0337] 비교예 7-9: 음극 및 코인하프셀의 제조
 [0338] 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 대신 비교예 1-3에 따라 제조된 물질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법에 따라 실시하여 음극 및 코인하프셀을 제조하였다.

[0339] 비교예 10: 음극 및 코인폴셀의 제조
 [0340] 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 대신 BTR Gen2(Si particle inside as well as on Graphite)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법에 따라 실시하여 음극 및 코인폴셀을 제조하였다. 여기에서 BTR Gen2는 평균입경이 약 150nm인 Si 입자가 그래파이트 상부 및 내부에 존재하는 활물질이다.

[0341] 비교예 11: 음극 및 코인폴셀의 제조
 [0342] 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 대신 비교예 4a에 따라 제조된 물질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법에 따라 실시하여 음극 및 코인폴셀을 제조하였다.

[0343] 평가예 1: 충방전 특성

[0344] (1) 초기효율 및 수명

[0345] 1) 실시예 3, 비교예 4-6

[0346] 실시예 3 및 비교예 4-6에 따라 제조된 코인폴셀에 대하여 충방전 특성 평가를 하기 방법에 따라 실시하였다.

[0347] 충방전 조건 (Charge: 1.0C /Cutoff: 4.2V-0.01C, Discharge: 1.0C / Cutoff: 2.5V)

[0348] 상기 충방전 특성 평가 결과는 도 8a-도 8b 및 표 1과 같다.

표 1

	초기효율(%)	수명(%)
실시예 3	90.4	83.3
비교예 4	72.0	75.1
비교예 5	85	72.8
비교예 6	78.6	57.1

[0350] 이를 참조하면, 실시예 3의 코인폴셀은 비교예 4-6의 코인폴셀에 비하여 초기효율 및 수명이 개선되는 것을 알 수 있었다. 2) 실시예 3-4 및 비교예 4

[0351] 실시예 3-4 및 비교예 4에 따라 제조된 코인폴셀에 대하여 충방전 특성 평가를 하기 방법에 따라 실시하였다. 충방전 특성 평가 결과를 도 8c 및 8d에 나타내었다.

[0352] 충방전 조건 (Charge : 1.0C /Cutoff : 4.2V-0.01C, Discharge : 1.0C / Cutoff : 2.5V)

[0353] 이를 참조하면, 실시예 3 및 4의 코인폴셀은 비교예 4의 코인폴셀에 비하여 비용량 및 용량유지율이 향상되는 것을 알 수 있었다.

[0354] 3) 실시예 7, 7a, 8-11

[0355] 실시예 7, 7a, 8-11에 따라 제조된 코인폴셀에 대하여 상술한 실시예 3, 비교예 4-6의 충방전 특성의 측정 방법과 동일하게 실시하여 충방전 특성을 조사하였다.

[0356] 조사 결과, 실시예 7, 7a, 8-11에 따라 제조된 코인폴셀은 실시예 3의 코인폴셀과 비교하여 동등한 수준의 충방전 특성을 나타냈다.

[0357] 평가예 2: 전도도 측정

[0358] 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 분말을 분쇄하고 이를 채취하여 분체 저항기를 이용하여 하중을 4kN에서 20kN까지 변화시켜가면서 상기 구조체의 분체 전도도를 측정하였다.

[0359] 전도도 평가 결과는 도 12a에 나타내었다.

[0360] 이를 참조하여, 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체는 분체 전도도가 우수하다는 것

을 알 수 있었다.

[0361] 평가예 3: 충방전 특성(율속 성능)

[0362] 실시예 3에 따라 제조된 코인폴셀을 정전류(0.1C) 및 정전압(0.01V, 0.01C cut-off) 조건에서 충전시킨 후, 10분간 휴지(rest)하고, 정전류(0.1C, 0.2C, 0.5C, 또는 1C) 조건하에서 1.5V가 될 때까지 방전시켰다. 즉, 충방전 사이클 회수가 증가될 때 주기적으로 방전 속도를 각각 0.1C, 0.2C, 0.5C 및 1C로 변화시킴으로써 상기 각 코인폴셀의 율속 성능(rate capability)을 평가하였다. 다만, 1~3회 충방전시에는 셀을 0.1C의 속도로 방전시켰다. 이 때의 율속 성능을 도 13a 및 도 13b에 각각 나타내었다. 도 13b는 도 13a에서 일부 영역을 확대하여 나타낸 것이다. 이를 참조하면, 코인폴셀은 율속 성능이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

[0363] 평가예 4: 팽창율

[0364] 1) 실시예 3 및 비교예 10

[0365] 실시예 3 및 비교예 10에 따라 제조된 코인폴셀을 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 0.1C의 정전류(CC)로 0.005V가 될 때까지 충전한 후 0.005C의 전류에 도달할 때까지 정전압(CV)으로 충전하였다. 이후, 20분간 방치한 다음 0.1C의 정전류로 1.5V까지 방전하여 1차 사이클 충방전을 실시하였다. 이후 20분간 방치한 다음, 0.2C로 완전 충전하고 코인셀을 해체하여 두께 차이를 확인하여 전극의 두께 팽창율을 측정하였다. 이 측정 결과는 도 9a 내지 9d, 도 10a 내지 도 10d, 및 도 11에 나타난 바와 같다. 도 9a 내지 9d는 실시예 3에 따라 제조된 코인폴셀에 대한 것이고, 도 10a 내지 도 10d는 비교예 10에 따라 제조된 코인폴셀에 대한 것이다. 도 11에서 실시예 3 및 비교예 10의 코인셀에 대한 것이다.

[0366] 이를 참조하면, 실시예 3의 코인셀은 비교예 10의 코인셀에 비하여 두께 팽창율이 개선된다는 것을 알 수 있었다.

[0367] 2) 실시예 3 및 비교예 4-5

[0368] 실시예 3 및 비교예 4-5에 따라 제조된 코인폴셀을 0.1C, CC 모드 1차 충방전을 실시한 후, 0.2C 충전 후 전지를 해체하여 차이를 확인하여 전극의 두께 변화율을 측정하였다. 측정 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	전극 팽창율(%)
실시예 3	27
비교예 4	45
비교예 5	45

[0370] 표 2에 나타난 바와 같이 실시예 3의 코인폴셀은 비교예 4-5의 코인폴셀의 경우와 비교하여 전극 팽창율이 감소되었다. 평가예 5: 충방전 반응후 전자주사현미경 분석

[0371] 실시예 3에 따라 제조된 코인폴셀에 대하여 하기 방법에 따라 충방전 특성 평가를 실시하였고 100회 사이클을 반복적으로 실시하였다.

[0372] 충방전 조건 (Charge: 1.0C /Cutoff: 4.2V-0.01C, Discharge: 1.0C / Cutoff : 2.5V)

[0373] 충방전 사이클을 100회 반복한 후의 음극에서 음극 활물질 표면과 단면을 각각 전자주사현미경을 이용하여 살펴 보았다. 음극 활물질의 표면 분석 결과는 도 12a 및 도 12b에 나타내었다.

[0374] 이를 참조하면, 100 사이클후 이차 입자는 구조를 유지한다는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 충방전 후 구조적으로 안정적인 음극 활물질을 이용하면 저팽창이고 내구성이 우수한 전지를 제조할 수 있다.

[0375] 평가예 6: 전자주사현미경/투과전자현미경(SEM/TEM) 분석

[0376] 제조예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터와 실시예 1에 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 전자주사현미경(SEM)을 이용하여 분석하였고 그 결과를 도 3a 내지 도 3e에 나타내었다. TEM 분석시 분석기로서 FEI 사의 Titan cubed 60-300을 이용하였고, SEM 분석시 분석기로는 FE-SEM(Hitachi SU 8030)을 이용하였다.

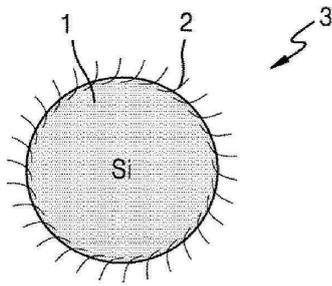
[0377] 도 3a 및 도 3d는 각각 제조예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터에 대한 SEM 및 TEM 사진이다. 도 3d에 나타난 바와 같이 다공성 실리콘 복합체 클러스터의 코어에서 실리콘 표면에 존재하는 탄소의 형상이

플레이트 타입이라는 것을 알 수 있었다.

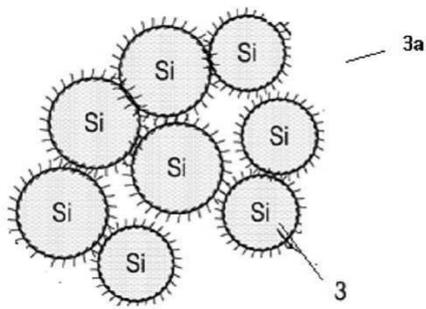
- [0378] 도 3b, 3c는 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체에 대한 SEM 사진이고, 도 3e는 TEM 사진이다. 그 중에서 도 3c는 구조체의 단면에 대한 SEM 사진이고, 3e는 코어 및 셸에서의 경계 영역을 확대하여 나타낸 TEM 사진이다.
- [0379] 이를 참조하여, 코어는 탄소 플레이크와 다공성 구조를 갖고 있고 셸은 비정질 탄소를 함유하는 코팅막을 갖는다는 것을 알 수 있었다. 코팅막의 두께는 약 20nm이었다.
- [0380] 평가예 7: 전자주사현미경
- [0381] 실시예 1 및 2에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체와 비교예 4a에 따라 제조된 구조체를 전자주사현미경(SEM)을 이용하여 분석하였고 그 결과를 도 4a 내지 도 4f에 나타내었다.
- [0382] 도 4a는 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 단면에 대한 SEM 사진이고, 도 4b 및 도 4d는 도 4a에서 다공성 실리콘 복합체 클러스터 코어와 셸이 접한 영역을 확대하여 나타낸 SEM 사진이다.
- [0383] 도 4c는 실시예 2에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 단면에 대한 SEM 사진이다.
- [0384] 도 4a 내지 도 4c를 참조하여, 피치 카본으로 구성된 비정질 탄소 코팅막이 다공성 실리콘 복합체 클러스터 코어 상부에 배치되며 상기 비정질 탄소 코팅막은 보호셸 역할을 수행한다.
- [0385] 도 4c는 실시예 2에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체 단면에 대한 SEM 사진이다. 도 4f는 비교예 4a에 따라 얻은 구조체의 SEM 사진이다.
- [0386] 이를 참조하여, 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 코어 상부에 피치 카본으로 이루어진 비정질 탄소와 그래파이트로 이루어진 결정질 탄소를 함유한 탄소 코팅막이 배치된 구조를 가졌다.
- [0387] 이에 비하여, 도 4e에 나타난 바와 같이 비교예 4a에 따라 제조된 구조체는 실시예 2의 경우와 달리 안에 구조체의 내부 공극이 피치카본 등으로 채워진 구조를 보여주고 있다. 이와 같이 습식 코팅 공정에 따라 실시하면 내부 공극이 모두 채워져 목적하는 구조체를 얻기가 곤란하다는 것을 알 수 있었다.
- [0388] 평가예 8: X선 회절
- [0389] 제조예 1 및 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체에 대하여 CuK α 를 이용한 X선 회절 분석을 실시하였다. X선 회절 분석은 Cu K α radiation(1.540598Å)을 이용한 Rigaku RINT2200HF+ 회절계(diffractometer)를 이용하여 실시하였다.
- [0390] 제조예 1 및 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체에 대한 X선 회절 분석 결과를 도 5a 및 도 5b에 나타내었다.
- [0391] 이를 참조하여, 2 θ 가 약 30° 에서 피치 카본을 함유한 탄소 코팅막의 탄소와 관련된 피크를 관찰할 수 있었다. 이 피크와 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체에서 다공성 실리콘 복합체 클러스터안의 탄소와 관련된 피크의 혼합비를 이용하면 구조체에서 코어의 탄소와 셸의 탄소 혼합비를 확인할 수 있다.
- [0392] 평가예 9: SEM/EDS 분석
- [0393] 제조예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터와 실시예 1에 따라 제조된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체를 음극 활물질로 이용한 실시예 3에 따라 제조된 코인셀에 대하여 하기 방법에 따라 충방전 특성 평가를 실시하였고 100회 사이클을 반복적으로 실시하였다.
- [0394] 충방전 조건 (Charge: 1.0C /Cutoff : 4.2V-0.01C, Discharge: 1.0C / Cutoff : 2.5V)
- [0395] 충방전 사이클을 100회 반복한 후의 음극에서 음극 활물질 표면을 에 대하여 SEM/EDS(scanning electron microscope/energy dispersive spectroscopy) 분석을 실시하였다.
- [0396] 실시예 1의 다공성 실리콘 복합체 클러스터를 이용한 음극 활물질의 표면 분석 결과는 도 6a 내지 도 6c에 나타내었고, 제조예 1의 다공성 실리콘 복합체 클러스터를 이용한 음극 활물질의 표면 분석 결과는 도 7a 내지 도 7c에 나타내었다.
- [0397] 이를 참조하면, 실시예 1의 경우 충방전 사이클에 따른 전해액 침투의 경향성이 감소되는 것으로 알 수 있었다.

도면

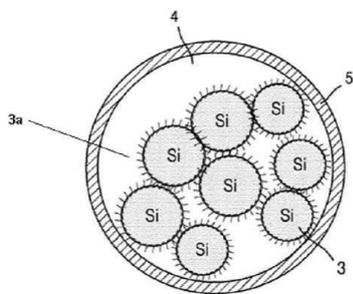
도면1a



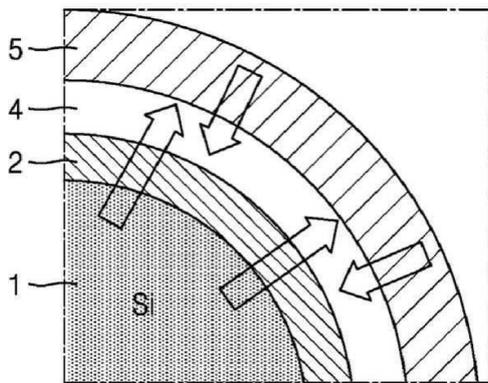
도면1b



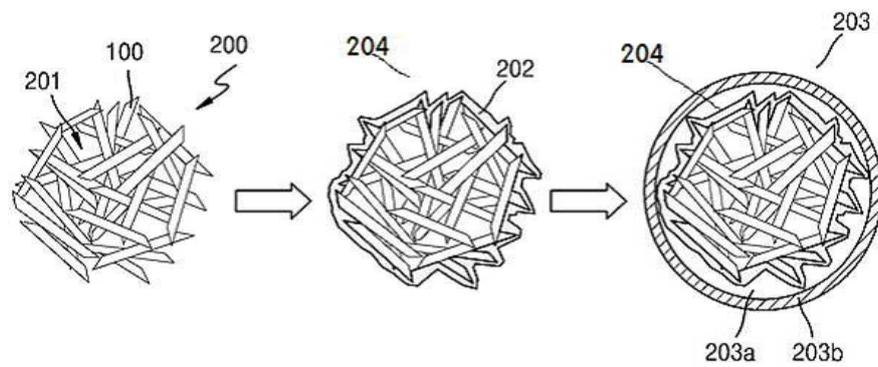
도면1c



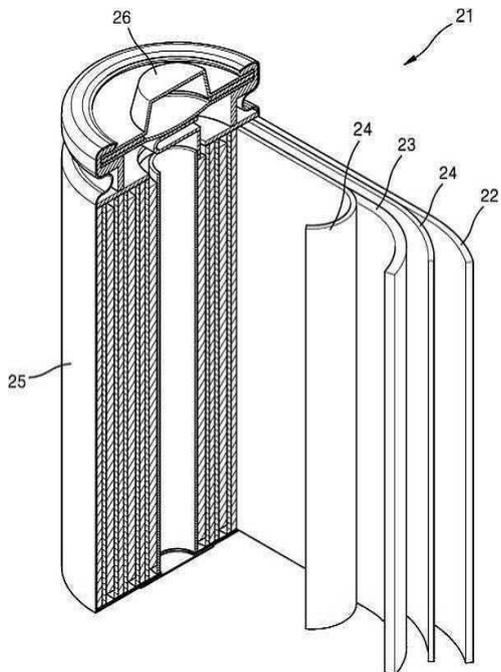
도면1d



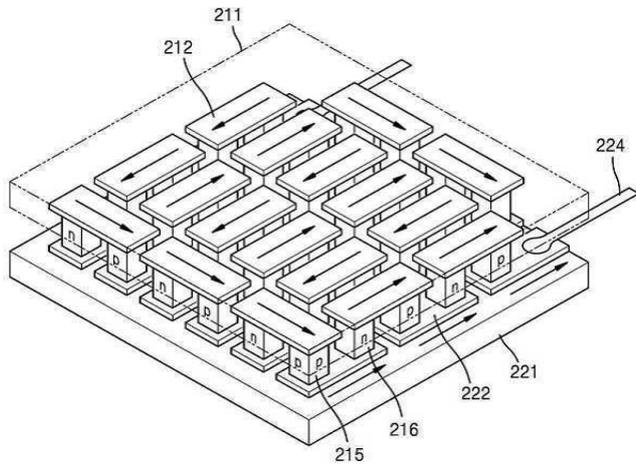
도면1e



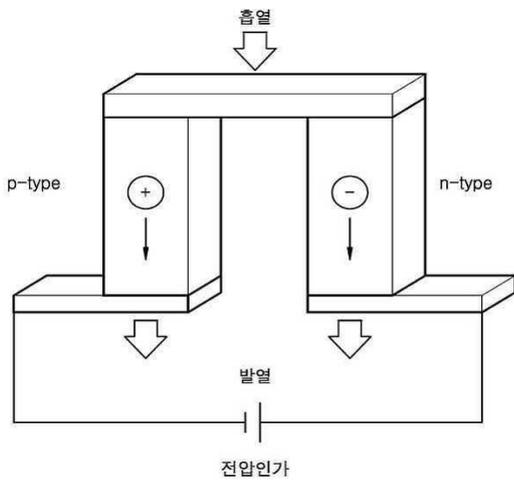
도면2a



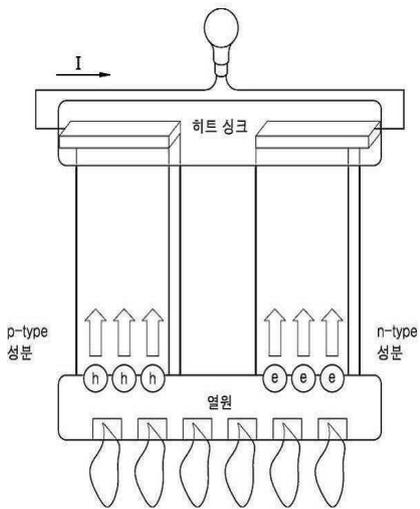
도면2b



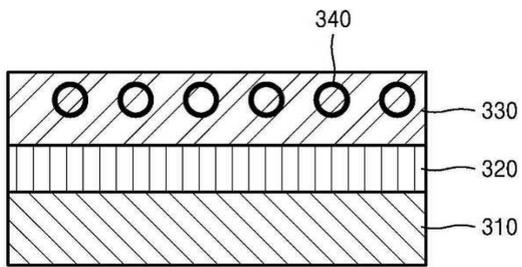
도면2c



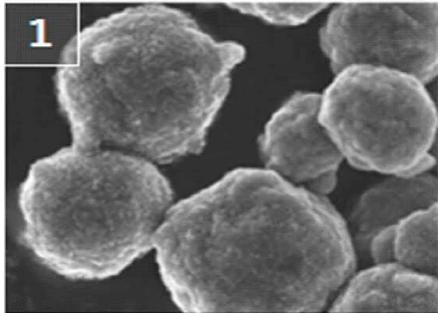
도면2d



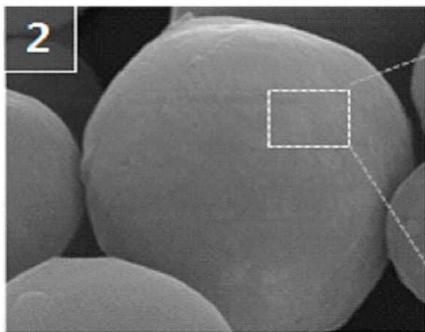
도면2f



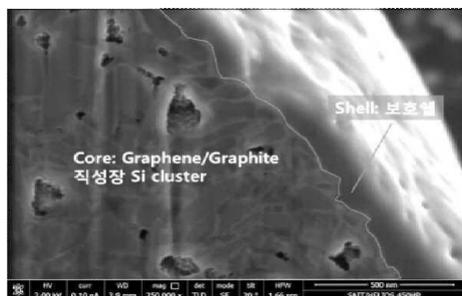
도면3a



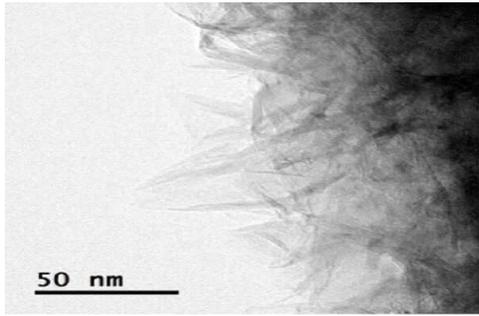
도면3b



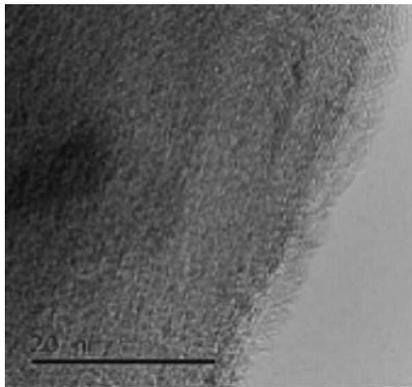
도면3c



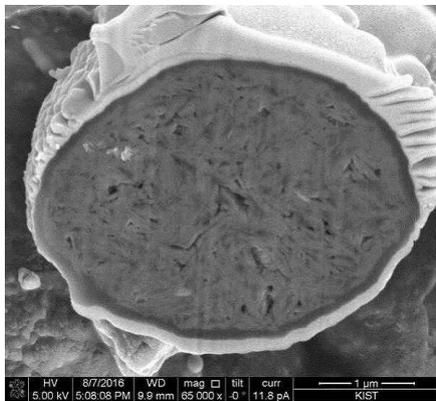
도면3d



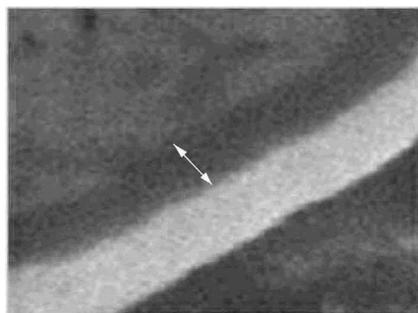
도면3e



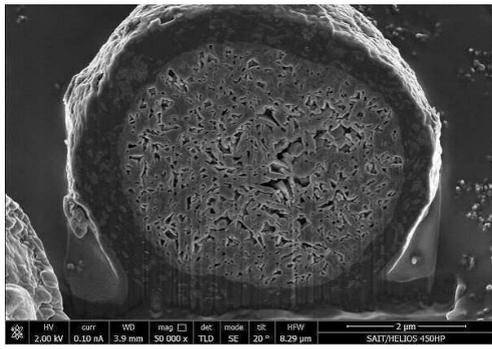
도면4a



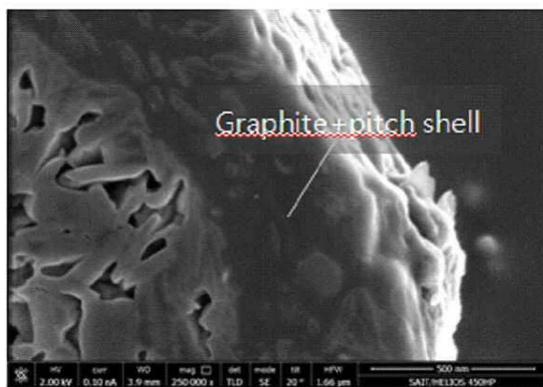
도면4b



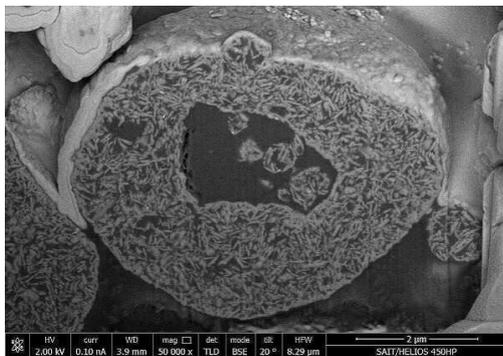
도면4c



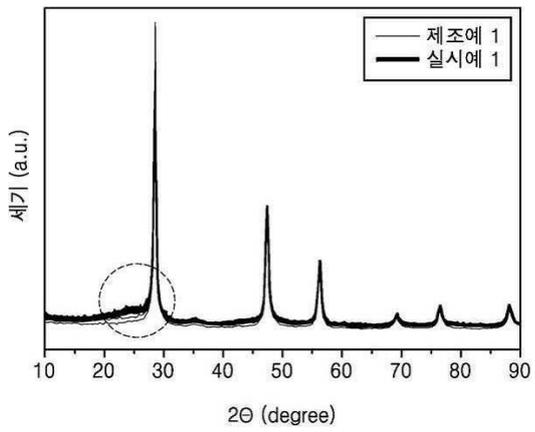
도면4d



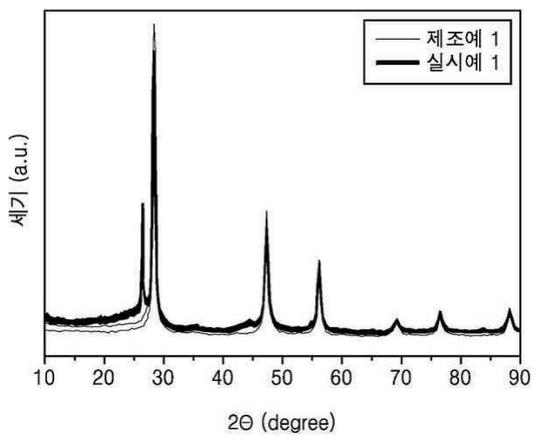
도면4e



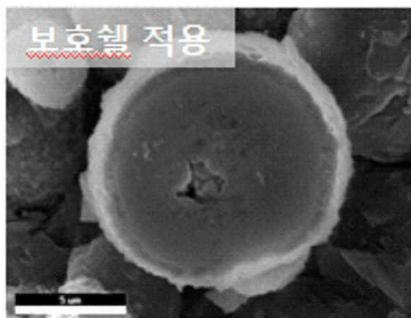
도면5a



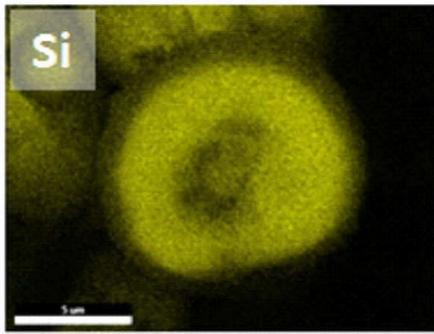
도면5b



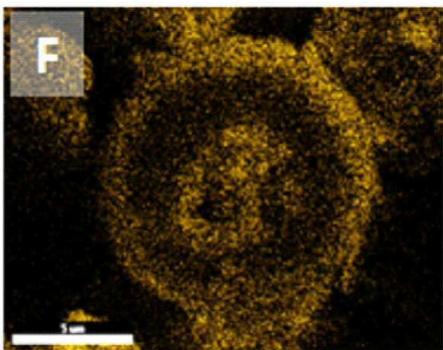
도면6a



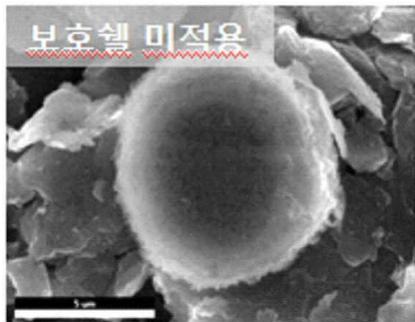
도면6b



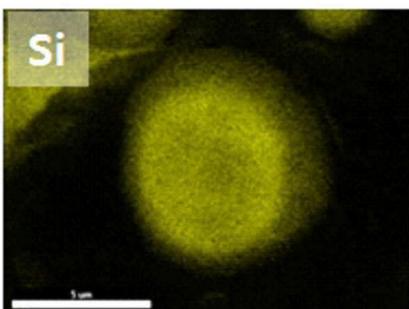
도면6c



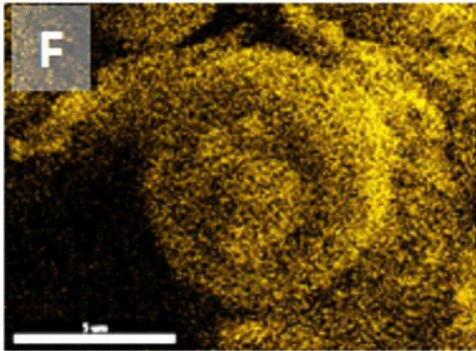
도면7a



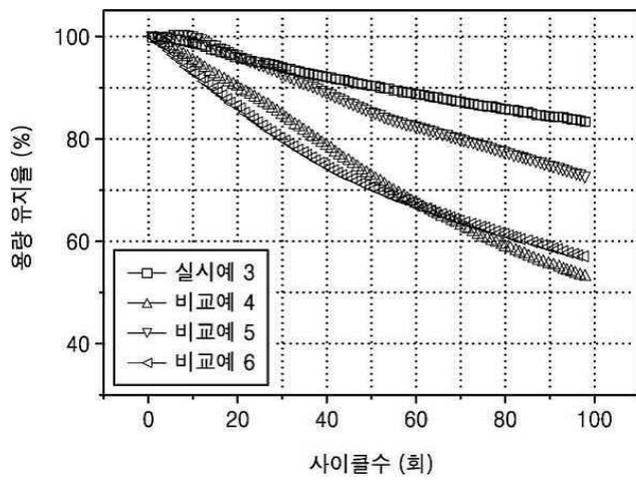
도면7b



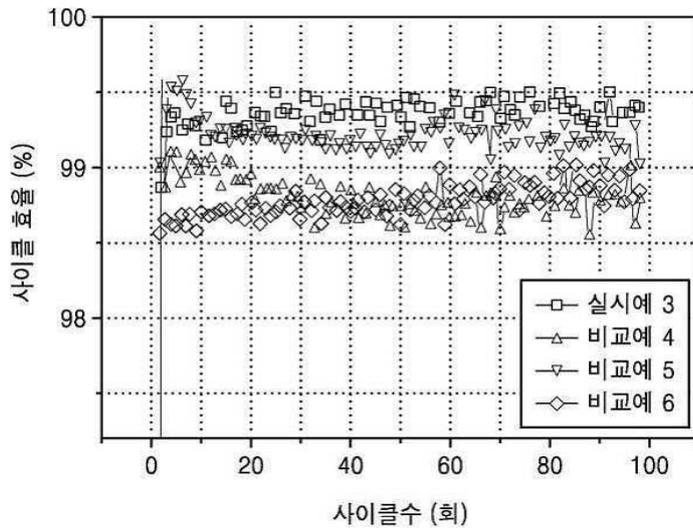
도면7c



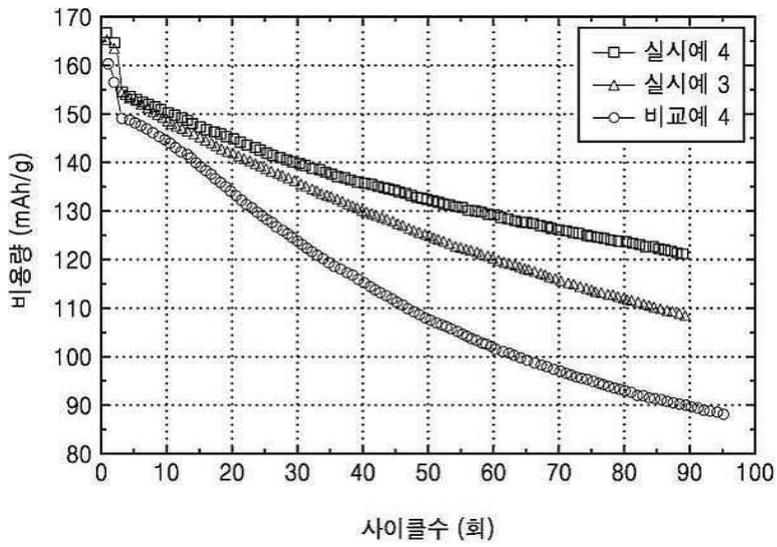
도면8a



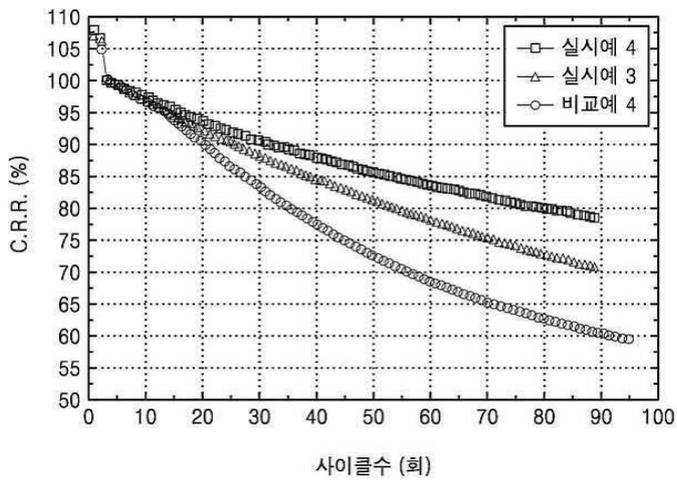
도면8b



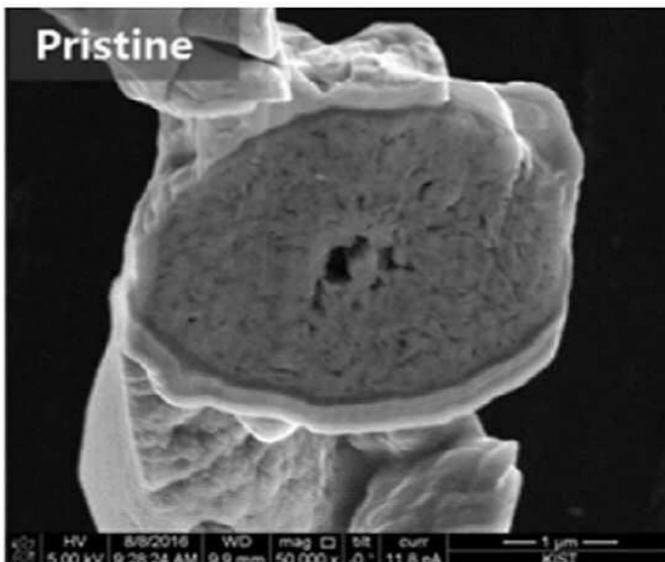
도면8c



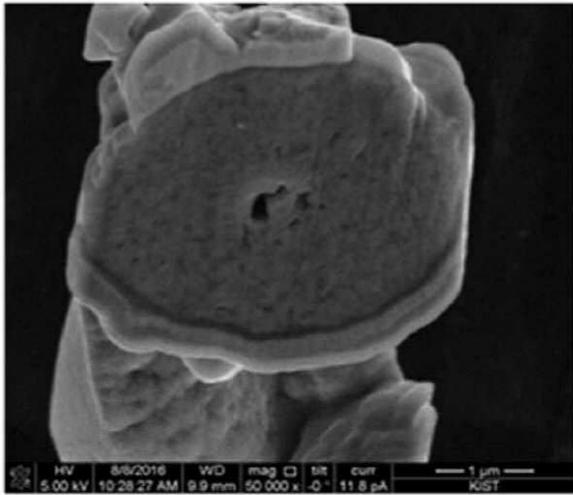
도면8d



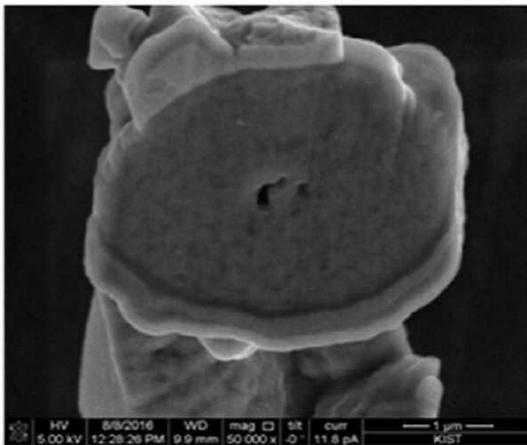
도면9a



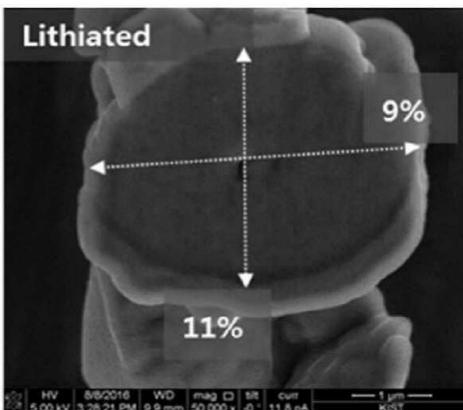
도면9b



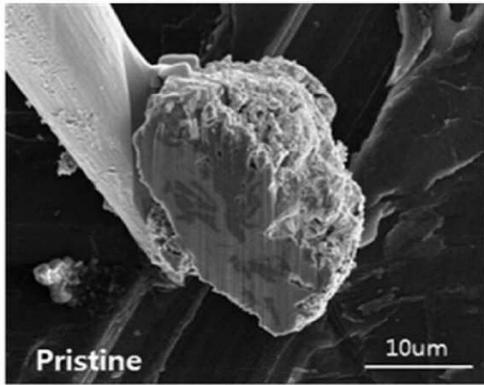
도면9c



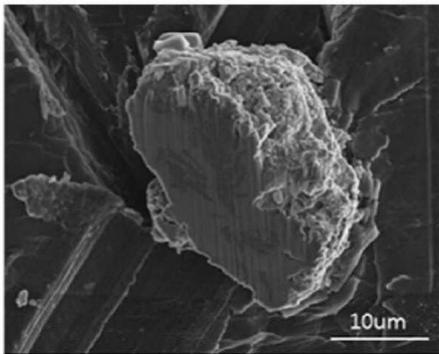
도면9d



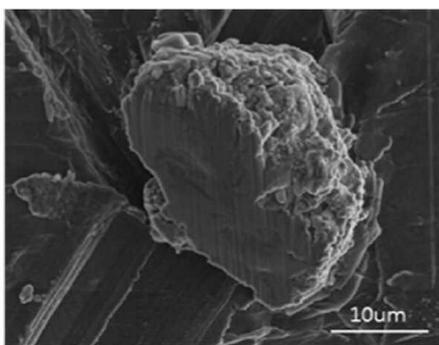
도면10a



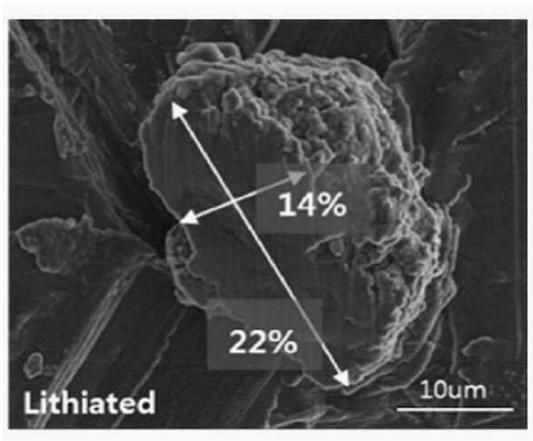
도면10b



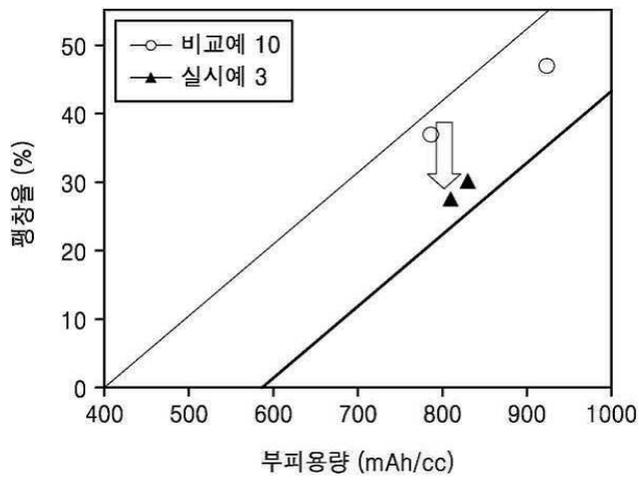
도면10c



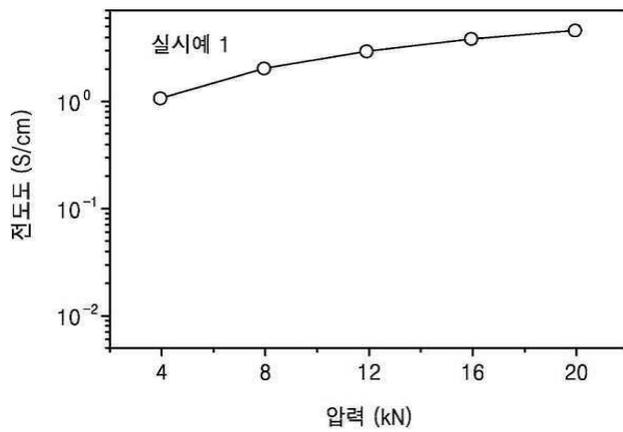
도면10d



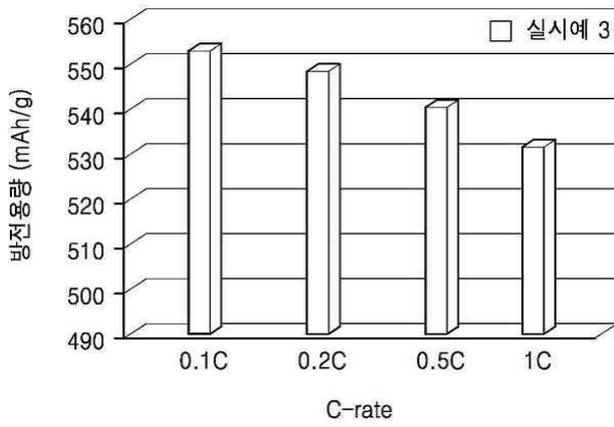
도면11



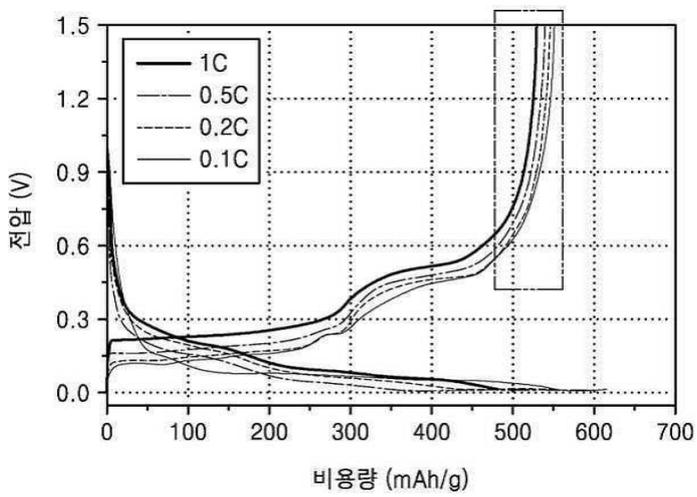
도면12a



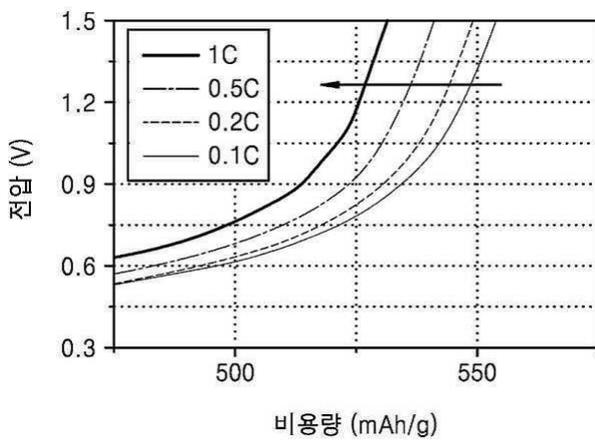
도면12b



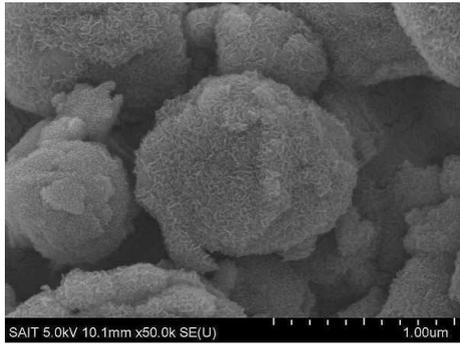
도면13a



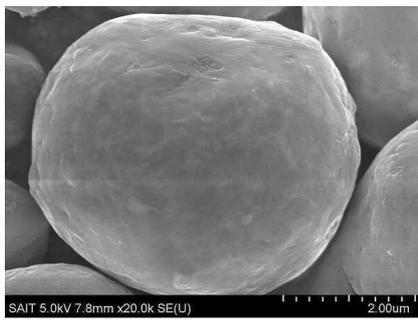
도면13b



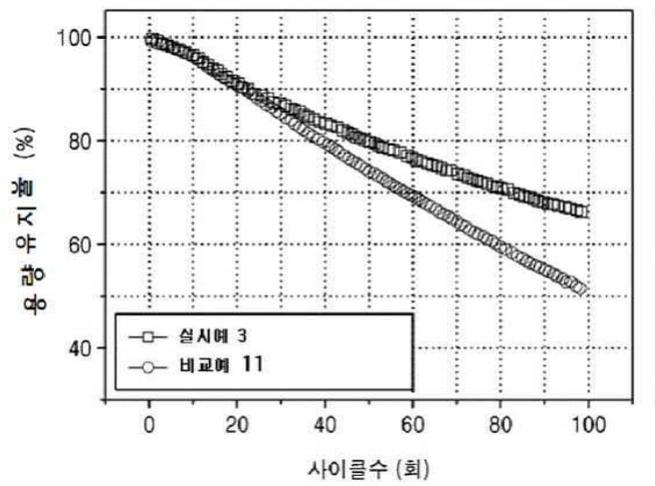
도면14a



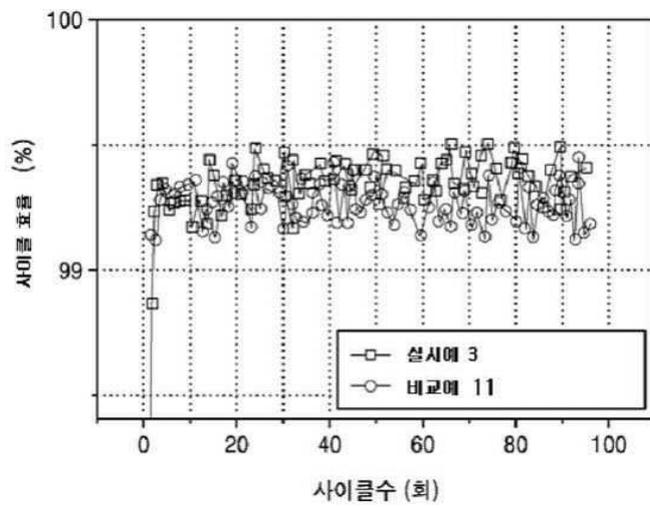
도면14b



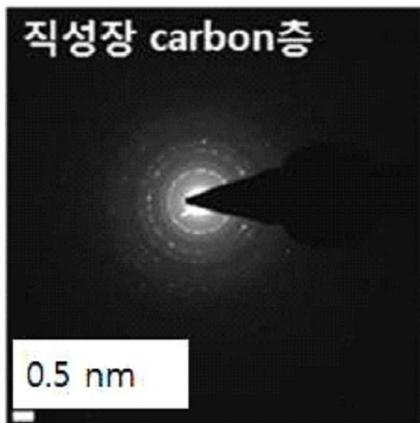
도면14c



도면14d



도면15a



도면15b

