



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월16일  
(11) 등록번호 10-2544921  
(24) 등록일자 2023년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 32/907 (2017.01) B01J 2/02 (2015.01)  
C04B 35/56 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/1397 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)  
(52) CPC특허분류  
C01B 32/907 (2017.08)  
B01J 2/02 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-0188714  
(22) 출원일자 2020년12월31일  
심사청구일자 2020년12월31일  
(65) 공개번호 10-2022-0096352  
(43) 공개일자 2022년07월07일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020160116896 A\*  
KR1020180091156 A\*  
KR1020160045378 A  
M. Weinberger 외 5인, J. Mater. Chem. A,  
2015, 3권, 23707-23715쪽\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
한국세라믹기술원  
경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물  
세라믹소재종합지원센터)  
(72) 발명자  
정대수  
경상남도 창원시 마산회원구 양덕서로 30, 106동  
2004호 (양덕동, 메트로시티)  
김정현  
경상남도 진주시 금산면 금산순환로80번길 16,  
101동 704호 (금산 e-편한세상)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
교길수

전체 청구항 수 : 총 12 항

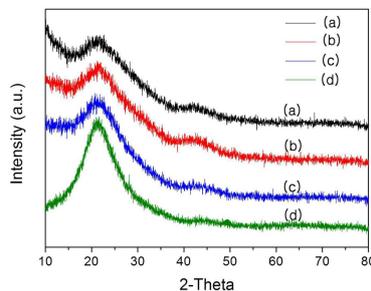
심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 실리콘옥시카바이드 나노입자의 제조방법 및 이를 이용한 이차전지의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 산소, 규소 및 탄소 원자를 함유한 유기실리콘 단량체를 포함하는 실리콘옥시카바이드 전구체를 용매에 분산 또는 용해시켜 전구체 용액을 형성하는 단계와, 상기 전구체 용액으로부터 액적을 발생시키는 단계와, 상기 액적을 미리 가열된 반응기 내에 분무시키는 단계와, 상기 반응기에서 상기 액적이 열분해되면서 반응되어 실리콘옥시카바이드가 생성되는 단계와, 상기 반응기를 통과한 입자를 포집기에서 포집하는 단계 및 포집된 입자를 열처리하여 탄화시켜 실리콘옥시카바이드 나노입자를 수득하는 단계를 포함하는 실리콘옥시카바이드 나노입자의 제조방법 및 이차전지의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 유기실리콘 단량체를 사용하여 대량생산이 가능하고 구형 형태이면서 균일한 입도 분포를 보이는 실리콘옥시카바이드를 제조할 수 있다.

대표도



- (52) CPC특허분류  
*C04B 35/5603* (2013.01)  
*H01M 10/052* (2013.01)  
*H01M 4/1397* (2013.01)  
*H01M 4/58* (2019.01)  
*C01P 2002/02* (2013.01)  
*C01P 2004/32* (2013.01)  
*C01P 2004/64* (2013.01)

**정남영**

경상남도 창원시 의창구 대산면 대산북로495번길  
 11

- (72) 발명자

**왕성은**

울산광역시 중구 광남15길 11-1 (남외동)

**김민지**

부산광역시 강서구 명지오션시티10로 16, 201동  
 1303호 (명지동, 영어도시 쿤덤1차)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                      |
|-------------|--------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1415153086                           |
| 과제번호        | 10080656                             |
| 부처명         | 산업통상자원부                              |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국산업기술평가관리원                          |
| 연구사업명       | 산업소재핵심기술개발사업(세라믹)                    |
| 연구과제명       | 10C급 급속충전 리튬이온전지용 세라믹/탄소 융복합 음극소재 개발 |
| 기여율         | 3/5                                  |
| 과제수행기관명     | 한국에너지기술연구원                           |
| 연구기간        | 2017.07.01 ~ 2020.12.31              |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |  |
|-------------|--|
| 과제고유번호      | 1415169241   |
| 과제번호        | 20011570   |
| 부처명         | 산업통상자원부  |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국산업기술평가관리원  |
| 연구사업명       | 소재부품기술개발-소재부품이종기술융합형   |
| 연구과제명       | 마이크로웨이브 플라즈마 공정을 통한 초기효율 80%이상 1500 mAh/g급 multi-x-layer가 코팅된 고용량 실리콘계 음극 제조 상용화 기술 개발 |
| 기여율         | 2/5  |
| 과제수행기관명     | 이노파우더  |
| 연구기간        | 2020.06.01 ~ 2022.12.31  |

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

- (a) 산소, 규소 및 탄소 원자를 함유한 유기실리콘 단량체를 포함하는 실리콘옥시카바이드 전구체를 용매에 분산 또는 용해시켜 전구체 용액을 형성하는 단계;
- (b) 상기 전구체 용액으로부터 액적을 발생시키는 단계;
- (c) 상기 액적을 미리 가열된 반응기 내에 분무시키는 단계;
- (d) 상기 반응기에서 상기 액적이 열분해되면서 반응되어 실리콘옥시카바이드가 생성되는 단계;
- (e) 상기 반응기를 통과한 입자를 포집기에서 포집하는 단계; 및
- (f) 포집된 입자를 열처리하여 탄화시켜 실리콘옥시카바이드 나노입자를 수득하는 단계를 포함하며,

상기 유기실리콘 단량체는  $R^1Si(OR^4)_3$ ,  $R^1R^2Si(OR^4)_2$  및  $R^1R^2R^3(OR^4)$ 의 화학식(여기서,  $R^1$ 은 아릴기 또는 알케닐기,  $R^2$ ,  $R^3$ 는 수소 또는 알킬(탄소수 1 ~ 5 범위의 탄화수소),  $R^4$ 는 수소 또는 알킬(탄소 수 1 ~ 5 범위의 탄화수소)) 중에서 어느 하나이고,

상기 실리콘옥시카바이드 전구체는 디페닐실란디올(Diphenylsilanediol), 트리페닐실란올(Triphenylsilanol) 및 디메틸비닐실란올(dimethylvinylsilanol)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘옥시카바이드 나노입자의 제조방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 전구체 용액은 실리콘옥시카바이드 전구체의 반응성을 향상시키기 위해 산 촉매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘옥시카바이드 나노입자의 제조방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 상기 산 촉매는 황산(sulfuric acid), 염산(chloric acid) 및 질산(nitric acid)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘옥시카바이드 나노입자의 제조방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 전구체 용액의 농도는 0.1~5 M인 것을 특징으로 하는 실리콘옥시카바이드 나노입자의 제조방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 액적의 크기는 0.001~100 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 실리콘옥시카바이드 나노입자의 제조 방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 가열된 반응기 내의 온도는 400~1200  $^{\circ}$ C인 것을 특징으로 하는 실리콘옥시카바이드 나노입자의 제조방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계는 운반가스를 공급하여 상기 액적이 상기 반응기 내로 분무되게 하고, 상기 운반가스는 0.1~40 l/min의 유량으로 공급하는 것을 특징으로 하는 실리콘옥시카바이드 나노입자의 제조 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 탄화는 비활성 가스 분위기에서 수행하는 것을 특징으로 하는 실리콘옥시카바이드 나노입자의 제조방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 상기 탄화는 600~1400  $^{\circ}$ C의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 실리콘옥시카바이드 나노입자의 제조방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 상기 실리콘옥시카바이드 나노입자는 구형 형태이고 50~300nm의 평균 입자 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 실리콘옥시카바이드 나노입자의 제조방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 상기 실리콘옥시카바이드 나노입자는 비정질상으로 이루어진 것을 특징으로 하는 실리콘옥시카바이드 나노입자의 제조방법.

**청구항 14**

제1항에 기재된 방법으로 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자, 상기 실리콘옥시카바이드 나노입자 100중량부에 대하여 도전재 5~40중량부, 상기 실리콘옥시카바이드 나노입자 100중량부에 대하여 바인더 5~40중량부 및 상기 실리콘옥시카바이드 나노입자 100중량부에 대하여 분산매 200~1000중량부를 혼합하여 이차전지 음극용 조성물을 제조하는 단계;

상기 이차전지 음극용 조성물을 압착하여 전극 형태로 형성하거나, 상기 이차전지 음극용 조성물을 금속 호일 또는 집전체에 코팅하여 전극 형태로 형성하거나, 상기 이차전지 음극용 조성물을 롤러로 밀어 시트 상태로 만들고 금속 호일 또는 집전체에 붙여서 전극 형태로 형성하거나, 금속 집전체에 닥터블레이드 방법으로 캐스팅하여 전극 형태로 형성하는 단계;

전극 형태로 형성된 결과물을 건조하여 이차전지의 음극을 형성하는 단계;

상기 음극과, 리튬 이온을 삽입 또는 탈리할 수 있는 양극활물질을 포함하는 양극과, 상기 양극과 음극 사이에 상기 양극과 상기 음극의 단락을 방지하기 위한 분리막을 배치하는 단계; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 리튬염이 용해되어 있는 전해액을 주입하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 실리콘옥시카바이드 나노입의 제조방법 및 이차전지의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 유기실리콘 단량체를 사용하여 대량생산이 가능하고 구형 형태이면서 균일한 입도 분포를 보이는 실리콘옥시카바이드를 제조하는 방법 및 이를 이용한 이차전지의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 리튬이차전지는 리튬이온의 삽입-탈리(intercalation-deintercalation)시 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 양극 및 음극, 분리막, 전해질로 구성되고, 충전 및 방전이 가능한 이차전지이다. 이러한 리튬이차전지는 에너지 밀도(energy density)가 높고, 기전력이 크며, 고용량을 발휘할 수 있어 다양한 분야에 적용되고 있다.

[0004] 인조 흑연(artificial graphite), 천연 흑연(natural graphite), 비정질 탄소(amorphous carbon) 등의 탄소계 물질(carbonaceous materials)이 우수한 수명 특성으로 인해 음극활물질로는 주로 사용된다. 그러나, 비교적 낮은 이론 용량( $\sim 372\text{mAh g}^{-1}$ )을 가지고 있어 이를 해결하기 위해 고용량 음극활물질에 대해 많은 연구가 수행되고 있다.

[0005] 실리콘(silicon, Si)은 높은 이론용량( $\sim 3580\text{mAh g}^{-1}$ ,  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ )과 낮은 방전 전위( $\sim 0.4\text{V vs. Li/Li}^+$ )를 가지고 있어 기존의 탄소계 음극 소재를 대체할 물질로 주목받고 있다. 그러나, 실리콘은 충/방전 과정시 300%의 큰 부피변화를 동반하기 때문에 불안정한 SEI(solid electrolyte interfaces)의 형성, 전극의 분쇄를 야기해 전기적 접촉을 잃고 용량이 저하되어 상용화에 어려움을 겪고 있다. 이를 해결하기 위해 탄소계 물질과의 복합체 형성을 통해 실리콘 나노 구조체를 제어하는 연구 등 다양한 연구가 수행되고 있지만, 여전히 낮은 수명 특성, 구조체 합성 공정의 비싼 단가 등의 문제점을 가지고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 특허등록번호 제10-1735456호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 유기실리콘 단량체를 사용하여 대량생산이 가능하고 구형 형태이면서 균일한 입도 분포를 보이는 실리콘옥시카바이드를 제조하는 방법 및 이를 이용한 이차전지의 제조방법을 제공함에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 본 발명은, (a) 산소, 규소 및 탄소 원자를 함유한 유기실리콘 단량체를 포함하는 실리콘옥시카바이드 전구체를 용매에 분산 또는 용해시켜 전구체 용액을 형성하는 단계와, (b) 상기 전구체 용액으로부터 액적을 발생시키는 단계와, (c) 상기 액적을 미리 가열된 반응기 내에 분무시키는 단계와, (d) 상기 반응기에서 상기 액적이 열분해되면서 반응되어 실리콘옥시카바이드가 생성되는 단계와, (e) 상기 반응기를 통과한 입자를 포집기에서 포집하는 단계 및 (f) 포집된 입자를 열처리하여 탄화시켜 실리콘옥시카바이드 나노입자를 수득하는 단계를 포함하

는 실리콘옥시카바이드 나노입자의 제조방법을 제공한다.

- [0011] 상기 유기실리콘 단량체는  $R^1Si(OR^4)_3$ ,  $R^1R^2Si(OR^4)_2$  및  $R^1R^2R^3(OR^4)$ 의 화학식(여기서,  $R^1$ 은 아릴기 또는 알케닐기,  $R^2$ ,  $R^3$ 는 수소 또는 알킬(탄소수 1 ~ 5 범위의 탄화수소),  $R^4$ 는 수소 또는 알킬(탄소 수 1 ~ 5 범위의 탄화수소)) 중에서 어느 하나일 수 있다.
- [0012] 상기 실리콘옥시카바이드 전구체는 디페닐실란디올(Diphenylsilanediol), 트리페닐실란올(Triphenylsilanol), 페닐트리메톡시실란(phenyltrimethoxysilane), 페닐트리에톡시실란(phenyltriethoxysilane), 비닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane) 및 디메틸비닐실란올(dimethylvinylsilanol)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 전구체 용액은 실리콘옥시카바이드 전구체의 반응성을 향상시키기 위해 산 촉매를 더 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 산 촉매는 황산(sulfuric acid), 염산(chloric acid) 및 질산(nitric acid)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 전구체 용액의 농도는 0.1~5 M인 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 액적의 크기는 0.001~100 $\mu$ m인 것이 바람직하다.
- [0017] 가열된 반응기 내의 온도는 400~1200  $^{\circ}$ C인 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 (c) 단계는 운반가스를 공급하여 상기 액적이 상기 반응기 내로 분무되게 할 수 있고, 상기 운반가스는 0.1~40 l/min의 유량으로 공급하는 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 탄화는 비활성 가스 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 탄화는 600~1400  $^{\circ}$ C의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 실리콘옥시카바이드 나노입자는 구형 형태이고 50~300nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.
- [0022] 상기 실리콘옥시카바이드 나노입자는 비정질상으로 이루어질 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명은, 상기 실리콘옥시카바이드 나노입자의 제조방법으로 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자, 상기 실리콘옥시카바이드 나노입자 100중량부에 대하여 도전제 5~40중량부, 상기 실리콘옥시카바이드 나노입자 100중량부에 대하여 바인더 5~40중량부 및 상기 실리콘옥시카바이드 나노입자 100중량부에 대하여 분산매 200~1000중량부를 혼합하여 이차전지 음극용 조성물을 제조하는 단계와, 상기 이차전지 음극용 조성물을 압착하여 전극 형태로 형성하거나, 상기 이차전지 음극용 조성물을 금속 호일 또는 집전체에 코팅하여 전극 형태로 형성하거나, 상기 이차전지 음극용 조성물을 롤러로 밀어 시트 상태로 만들고 금속 호일 또는 집전체에 붙여서 전극 형태로 형성하거나, 금속 집전체에 닥터블레이드 방법으로 캐스팅하여 전극 형태로 형성하는 단계와, 전극 형태로 형성된 결과물을 건조하여 이차전지의 음극을 형성하는 단계와, 상기 음극과, 리튬 이온을 삽입 또는 탈리할 수 있는 양극활물질을 포함하는 양극과, 상기 양극과 음극 사이에 상기 양극과 상기 음극의 단락을 방지하기 위한 분리막을 배치하는 단계 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 리튬염이 용해되어 있는 전해액을 주입하는 단계를 포함하는 이차전지의 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0025] 본 발명에 의하면, 유기실리콘 단량체를 사용하여 대량생산이 가능하고 구형 형태이면서 균일한 입도 분포를 보이는 실리콘옥시카바이드를 제조할 수 있다.
- [0026] 본 발명에 의하면, 기상 합성법을 통해 형태가 균일한 나노 크기의 실리콘옥시카바이드 입자를 제조할 수 있다. 따라서, 이차전지의 음극활물질로 사용되는 경우, 충-방전 과정 시 리튬 이온의 확산거리를 줄일 수 있어 율속 성능(rate capabilities)의 향상을 기대할 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명에 의하면, 제조 공정이 간단하고, 연속 공정에 의해 대량 생산이 가능하다.

**도면의 간단한 설명**

- [0029] 도 1은 실리콘옥시카바이드 나노입자를 제조하기 위한 기상합성 장치의 모식도이다.
- 도 2는 실시예 1에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자의 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM; Field

Emission Scanning Electron Microscope) 사진이다.

도 3은 실시예 2에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자의 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

도 4는 실시예 3에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자의 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

도 5는 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자의 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

도 6은 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드의 투과전자현미경(TEM; Transmission Electron Microscope) 분석 결과이다.

도 7은 실시예 1 내지 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자의 X-선회절(XRD; X-ray Diffraction) 분석 결과이다.

도 8은 실시예 1 내지 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자의 FT-IR(Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) 분석 결과이다.

도 9는 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석 결과이다.

도 10은 실시예 1에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용하여 제조된 리튬이차전지에 대한 0.01~3V 영역에서의 전위 분포(first potential profile)을 나타낸 그래프이다.

도 11은 실시예 2에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용하여 제조된 리튬이차전지에 대한 0.01~3V 영역에서의 전위 분포(first potential profile)을 나타낸 그래프이다.

도 12는 실시예 3에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용하여 제조된 리튬이차전지에 대한 0.01~3V 영역에서의 전위 분포(first potential profile)을 나타낸 그래프이다.

도 14는 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용하여 제조된 리튬이차전지에 대한 0.01~3V 영역에서의 전위 분포(first potential profile)을 나타낸 그래프이다.

도 15는 실시예 1 내지 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로서 포함하는 리튬이차전지를 0.01-3V의 전압 범위 영역에서 각각 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 5A/g의 전류 밀도를 주었을 때 나타나는 율속 특성을 보여주는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0030] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 이 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자에게 본 발명이 충분히 이해되도록 제공되는 것으로서 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 기술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에서 어느 하나의 구성요소가 다른 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 당해 구성요소만으로 이루어지는 것으로 한정되어 해석되지 아니하며, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.
- [0032] 이하에서, '나노 크기'라 함은 나노미터(nm) 단위의 크기로서 1nm 이상이고 1 $\mu$ m 미만의 크기를 의미하는 것으로 사용하며, '나노입자'라 함은 나노 크기의 입자를 의미하는 것으로 사용한다.
- [0033] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 실리콘옥시카바이드 나노입자의 제조방법은, (a) 산소, 규소 및 탄소 원자를 함유한 유기실리콘 단량체를 포함하는 실리콘옥시카바이드 전구체를 용매에 분산 또는 용해시켜 전구체 용액을 형성하는 단계와, (b) 상기 전구체 용액으로부터 액적을 발생시키는 단계와, (c) 상기 액적을 미리 가열된 반응기 내에 분무시키는 단계와, (d) 상기 반응기에서 상기 액적이 열분해되면서 반응되어 실리콘옥시카바이드가 생성되는 단계와, (e) 상기 반응기를 통과한 입자를 포집기에서 포집하는 단계 및 (f) 포집된 입자를 열처리하여 탄화시켜 실리콘옥시카바이드 나노입자를 수득하는 단계를 포함한다.
- [0034] 상기 유기실리콘 단량체는 R<sup>1</sup>Si(OR<sup>4</sup>)<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>Si(OR<sup>4</sup>)<sub>2</sub> 및 R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>(OR<sup>4</sup>)의 화학식(여기서, R<sup>1</sup>은 아릴기 또는 알케닐기, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>는 수소 또는 알킬(탄소수 1 ~ 5 범위의 탄화수소), R<sup>4</sup>는 수소 또는 알킬(탄소 수 1 ~ 5 범위의 탄화수소)) 중에서 어느 하나일 수 있다.

- [0035] 상기 실리콘옥시카바이드 전구체는 디페닐실란디올(Diphenylsilanediol), 트리페닐실란올(Triphenylsilanol), 페닐트리메톡시실란(phenyltrimethoxysilane), 페닐트리에톡시실란(phenyltriethoxysilane), 비닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane) 및 디메틸비닐실란올(dimethylvinylsilanol)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 전구체 용액은 실리콘옥시카바이드 전구체의 반응성을 향상시키기 위해 산 촉매를 더 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 산 촉매는 황산(sulfuric acid), 염산(chloric acid) 및 질산(nitric acid)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 전구체 용액의 농도는 0.1~5 M인 것이 바람직하다.
- [0039] 상기 액적의 크기는 0.001~100 $\mu$ m인 것이 바람직하다.
- [0040] 가열된 반응기 내의 온도는 400~1200  $^{\circ}$ C인 것이 바람직하다.
- [0041] 상기 (c) 단계는 운반가스를 공급하여 상기 액적이 상기 반응기 내로 분무되게 할 수 있고, 상기 운반가스는 0.1~40  $\ell$  /min의 유량으로 공급하는 것이 바람직하다.
- [0042] 상기 탄화는 비활성 가스 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0043] 상기 탄화는 600~1400  $^{\circ}$ C의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0044] 상기 실리콘옥시카바이드 나노입자는 구형 형태이고 50~300nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.
- [0045] 상기 실리콘옥시카바이드 나노입자는 비정질상으로 이루어질 수 있다.
- [0046] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이차전지의 제조방법은, 상기 실리콘옥시카바이드 나노입자의 제조방법으로 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자, 상기 실리콘옥시카바이드 나노입자 100중량부에 대하여 도전재 5~40중량부, 상기 실리콘옥시카바이드 나노입자 100중량부에 대하여 바인더 5~40중량부 및 상기 실리콘옥시카바이드 나노입자 100중량부에 대하여 분산매 200~1000중량부를 혼합하여 이차전지 음극용 조성물을 제조하는 단계와, 상기 이차전지 음극용 조성물을 압착하여 전극 형태로 형성하거나, 상기 이차전지 음극용 조성물을 금속 호일 또는 집전체에 코팅하여 전극 형태로 형성하거나, 상기 이차전지 음극용 조성물을 롤러로 밀어 시트 상태로 만들고 금속 호일 또는 집전체에 붙여서 전극 형태로 형성하거나, 금속 집전체에 닥터블레이드 방법으로 캐스팅하여 전극 형태로 형성하는 단계와, 전극 형태로 형성된 결과물을 건조하여 이차전지의 음극을 형성하는 단계와, 상기 음극과, 리튬 이온을 삽입 또는 탈리할 수 있는 양극활물질을 포함하는 양극과, 상기 양극과 음극 사이에 상기 양극과 상기 음극의 단락을 방지하기 위한 분리막을 배치하는 단계 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 리튬염이 용해되어 있는 전해액을 주입하는 단계를 포함한다.
- [0047] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 실리콘옥시카바이드 나노입자의 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0048] 실리콘옥시카바이드와 같이 실리콘 기반의 고분자로부터 제조된 세라믹은 높은 리튬이온 저장 용량, 낮은 팽창 계수 및 기계적 안정성을 가지고 있다. SiOC를 리튬이차전지의 음극활물질로 사용하려는 연구가 있으나, 비교적 낮은 율속 성능을 가지는 문제점이 있다. 대부분의 실리콘옥시카바이드 세라믹은 입자의 크기가 크고 형태가 균일하지 않아 충/방전 시 리튬이온의 확산 거리를 늘리기 때문이다. 따라서, 저가의 공정을 통해 비교적 쉽고 대량생산이 가능하면서 나노 크기의 입자를 가지는 합성 기술의 개발이 필요하다.
- [0049] 도 1은 실리콘옥시카바이드 나노입자를 제조하기 위한 기상합성 장치의 모식도이다.
- [0050] 도 1을 참조하면, 산소, 규소 및 탄소 원자를 함유한 유기실리콘 단량체를 포함하는 실리콘옥시카바이드 전구체를 용매에 분산 또는 용해시켜 전구체 용액을 형성한다.
- [0051] 상기 유기실리콘 단량체는  $R^1Si(OR^4)_3$ ,  $R^1R^2Si(OR^4)_2$  및  $R^1R^2R^3(OR^4)$ 의 화학식(여기서,  $R^1$ 은 아릴기 또는 알케닐기,  $R^2$ ,  $R^3$ 는 수소 또는 알킬(탄소수 1 ~ 5 범위의 탄화수소),  $R^4$ 는 수소 또는 알킬(탄소 수 1 ~ 5 범위의 탄화수소)) 중에서 어느 하나일 수 있다. 아릴기 또는 알케닐기는 실리콘옥시카바이드의 주 탄소원으로 작용하며, 실리콘옥시카바이드의 전기전도성을 향상시킨다. 예컨대, 트리에톡시페닐실란(Triethoxyphenylsilane)은 실리콘에 세 개의 산소 원자와 한 개의 페닐기가 결합되어 있기 때문에 O/Si 비율이 높아 합성 온도를 낮출 수 있어 버퍼 역할을 할 수 있는 나노 실리카 도메인을 형성함과 동시에 전기전도성을 높일 수 있는 프리카본을 형성할 수 있

다.

- [0052] 프리카본 형성이 쉬운 아릴기 또는 알케닐기를 가지는 전구체를 선정함으로써 상대적으로 낮은 온도에서 우수한 탄소 네트워크를 형성할 수 있다. 탄소 네트워크는 전기 전도성이 좋으므로 상기 탄소 네트워크를 통해 충방전 시 우수한 가역성과 율속 성능을 얻을 수 있다.
- [0053] C/Si 비율에 비해 O/Si 비율이 상대적으로 높은 유기실리콘 단량체를 사용하여 낮은 점도의 실리콘옥시카바이드 나노입자를 형성할 수 있고, 이는 낮은 탄화 온도에서 열처리할 수 있다. 따라서 고온에서는 실리콘옥시카바이드 네트워크의 일부가 나노 크기의 실리카 도메인과 실리콘카바이드로 분해되어 높은 가역용량(reversible capacity)과 우수한 사이클 특성(cycle retention)을 얻을 수 있다.
- [0054] 유기실리콘 단량체는 분자량이 적고 기화점이 낮은 단량체이므로 전구체 용액을 액적발생장치를 통해 분무시 기상 반응을 통해 나노 입자를 쉽게 형성할 수 있다.
- [0055] 상기 실리콘옥시카바이드 전구체는 디페닐실란디올(Diphenylsilanediol), 트리페닐실란올(Triphenylsilanol), 페닐트리메톡시실란(phenyltrimethoxysilane), 페닐트리에톡시실란(phenyltriethoxysilane), 비닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane) 및 디메틸비닐실란올(dimethylvinylsilanol)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0056] 상기 전구체 용액의 농도는 0.1 내지 5 M, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1 M 정도인 것이 바람직하다. 전구체 용액의 농도가 너무 높을 경우 실리콘옥시카바이드 전구체를 용매에 분산시키거나 용해시키는데 어려움이 있을 수 있고, 기상합성(더욱 구체적으로는 분무열분해) 공정에 적용했을 때 액적 발생이 어려워 실리콘옥시카바이드 나노입자를 충분히 회수하는데 한계가 있을 수 있다.
- [0057] 상기 용매는 물(water), 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol), 이들의 혼합물 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 상기 전구체 용액을 형성할 때, 상기 실리콘옥시카바이드 전구체의 분산 또는 용해 정도를 향상시키기 위하여 초음파를 가할 수 있으며, 상기 초음파는 10분 내지 1시간 정도 수행되는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 상기 전구체 용액은 실리콘옥시카바이드 전구체의 반응성을 향상시키기 위해 산 촉매를 더 포함할 수 있다. 상기 산 촉매는 황산(sulfuric acid), 염산(chloric acid) 및 질산(nitric acid)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 상기 전구체 용액으로부터 액적(droplet)을 발생시킨다. 상기 액적은 액적발생장치를 통해 발생시킬 수 있다. 상기 액적발생장치는 초음파 분무장치, 공기노즐 분무장치, 초음파노즐 장치, 필터 팽창 액적 발생장치(FEAG; filter expansion aerosol generator), 정전분무장치 등일 수 있다. 상기 액적의 크기는 제조되는 실리콘옥시카바이드 나노입자의 크기에 큰 영향을 끼친다. 따라서, 액적의 크기는 0.001~100 $\mu$ m 정도로 제어되는 것이 바람직하다.
- [0061] 상기 액적을 미리 가열된 반응기(예컨대, 가열로) 내에 분무시킨다. 상기 액적은 운반가스를 이용하여 상기 반응기로 이동시킬 수 있다. 상기 운반가스는 반응계에 따라 아르곤(Ar), 질소(N<sub>2</sub>)와 같은 비활성 가스이거나, 수소(H<sub>2</sub>)와 같은 환원 가스 또는 비활성 가스와 환원 가스의 혼합 가스인 것이 바람직하다.
- [0062] 상기 반응기에서 상기 액적이 열분해되면서 반응되고 실리콘옥시카바이드가 생성된다. 액적 상태의 전구체 용액은 반응기 내에서 열분해되면서 실리콘옥시카바이드가 형성되게 된다. 상기 나노입자의 형성 단계는 크게 1차와 2차로 나눌 수 있는데, 1차에서는 최초 형성된 응집되지 않은 일차 나노입자(primary nanoparticle)가 반응이 진행됨에 따라 성장하며, 2차에서는 일차 나노입자들이 응집되어 2차 나노입자(secondary nanoparticle)를 형성하게 된다. 이때, 기상합성을 통해 나노 크기의 실리콘옥시카바이드 입자로 전환되기 위해서는 액적의 반응기 내 체류 시간 조절 및 반응기의 온도 조절이 중요한 요소로 작용한다. 반응기 내로 분무된 액적은 열분해되면서 반응되며 액체 상태인 전구체는 자유도를 낮추기 위해 구형의 형태를 갖게 되고, 추가적인 밀링(milling) 및 분급 공정이 필요없이 나노 크기의 실리콘옥시카바이드 입자가 합성된다.
- [0063] 상기 반응기 내에서 반응 시간은 운반가스의 유속을 통해 제어될 수도 있다. 반응기 내의 체류시간은 액적의 크기, 반응물의 반응속도에 따라 1~60초로 제어하는 것이 바람직하며, 이러한 점을 고려하여 운반가스의 유속은 반응기의 크기 및 온도 등에 따라 0.1~40 l/min으로 제어하는 것이 바람직하다. 운반가스 유속이 너무 낮을 경

우, 액적 운반이 원활하지 않아 공정 수율이 낮아질 수 있으며, 운반가스 유속이 너무 높을 경우 반응기 내 체류시간이 낮아져 상 형성이 제대로 되지 않는 문제점이 발생할 수 있다.

- [0064] 상기 반응기 내의 온도는 전구체가 충분히 기화될 수 있는 환경으로서 400~1200℃ 정도인 것이 바람직하다. 상기 반응기 내의 분위기는 비활성 가스 분위기(예컨대, 아르곤(Ar) 또는 질소(N<sub>2</sub>) 분위기), 환원 가스 분위기(예컨대, 수소(H<sub>2</sub>) 분위기) 또는 비활성 가스와 환원 가스의 혼합 가스 분위기인 것이 바람직하다. 상기 반응기는 내열성 있는 재질인 유리, 알루미늄 등의 세라믹 재질로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0065] 상기 반응기를 통과한 입자를 포집기(입자 회수장치)에서 포집한다. 상기 포집기는 백필터를 사용한 회수장치, 원통형 여지를 사용한 회수장치, 사이클론을 이용한 회수장치 등일 수 있다.
- [0066] 기상합성(부분열분해) 공정을 이용하여 실리콘옥시카바이드 나노입자를 합성함으로써 입자의 특성에 결함을 가져오는 분쇄 공정이 필요하지 않고, 제조공정을 단일화 하고, 공정 시간 및 비용을 절감할 수 있다. 실리콘옥시카바이드 전구체를 이용하여 기상합성(분무열분해) 공정으로 합성함으로써 균일한 크기 및 구형의 입자를 가지는 실리콘옥시카바이드 나노입자를 제조할 수 있으며, 이러한 방법에 의해 연속적인 생산이 가능하다.
- [0067] 합성된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 열처리하여 탄화시킨다. 상기 탄화는 실리콘옥시카바이드 고분자를 세라믹으로 만드는 공정이다. 상기 탄화는 비활성 가스 분위기(예컨대, 아르곤(Ar) 또는 질소(N<sub>2</sub>) 분위기), 환원 가스 분위기(예컨대, 수소(H<sub>2</sub>) 분위기) 또는 비활성 가스와 환원 가스의 혼합 가스 분위기에서 수행하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 탄화는 600℃ 내지 1400℃ 정도의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0068] 이렇게 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자는 구형 형태이고 50~300nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 상기 실리콘옥시카바이드 나노입자는 비정질상으로 이루어질 수 있다.
- [0069] 이하에서, 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용하여 이차전지(예컨대, 리튬이차전지)를 제조하는 방법을 구체적으로 설명한다.
- [0070] 상술한 바와 같이 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자(음극활물질), 도전재, 바인더 및 분산매를 혼합하여 이차전지 음극용 조성물을 형성한다.
- [0071] 상기 도전재는 화학 변화를 야기하지 않는 전자 전도성 재료이면 특별히 제한되지 않으며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 슈퍼-P(Super-P) 블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등이 가능하다. 상기 도전재는 상기 음극활물질 100중량부에 대하여 5~40중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0072] 상기 분산매는 에탄올(EtOH), 아세톤, 이소프로필알콜, N-메틸피롤리돈(NMP), 프로필렌글리콜(PG) 등의 유기 용매 또는 물을 사용할 수 있다. 상기 분산매는 상기 음극활물질 100중량부에 대하여 200~1000중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0073] 상기 바인더는 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene; PTFE), 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF), 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose; CMC), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 폴리비닐부티랄(poly vinyl butyral; PVB), 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone; PVP), 스티렌부타디엔고무(styrene butadiene rubber; SBR), 폴리아마이드-이미드(Polyamide-imide), 폴리이미드(polyimide) 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 상기 바인더는 상기 음극활물질 100중량부에 대하여 5~40중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0074] 상기 음극활물질 및 도전재의 균일한 분산을 위해 고속믹서기를 사용하여 소정 시간(예컨대, 1분~24시간) 동안 교반시키면 전극(음극) 제조에 적합한 슬러리를 얻을 수 있다. 상기 교반은 100~4,000rpm 정도의 회전속도로 수행하는 것이 바람직하다.
- [0075] 이렇게 제조된 이차전지 음극용 조성물은 슬러리 상태를 이루고 있다.
- [0076] 음극활물질, 바인더, 도전재 및 분산매를 혼합한 이차전지 음극용 조성물을 압착하여 전극 형태로 형성하거나, 상기 이차전지 음극용 조성물을 금속 호일이나 집전체에 코팅하여 전극 형태로 형성하거나, 상기 이차전지 음극용 조성물을 롤러로 밀어 시트(sheet) 상태로 만들고 금속 호일이나 집전체에 붙여서 전극 형태로 형성하고, 전극 형태로 형성된 결과물을 100℃~350℃의 온도에서 건조하여 이차전지의 음극을 형성한다. 금속(합금) 집전체

를 이용하여 음극을 형성할 수도 있는데, 예를 들면 구리 집전체와 같은 금속(합금) 집전체에 닥터블레이드(doctor blade) 방법 등으로 캐스팅(casting)하여 전극 형태로 형성하고 건조하여 이차전지의 음극을 형성할 수도 있다.

[0077] 이차전지의 음극을 형성하는 예를 보다 구체적으로 설명하면, 이차전지 음극용 조성물을 롤프레스 성형기를 이용하여 압착하여 성형할 수 있다. 롤프레스 성형기는 압연을 통한 전극밀도 향상 및 전극의 두께 제어를 목적으로 하고 있으며, 상단과 하단의 롤과 롤의 두께 및 가열 온도를 제어할 수 있는 컨트롤러와, 전극을 풀어주고 감아줄 수 있는 와인딩부로 구성된다. 롤상태의 전극이 롤프레스를 지나면서 압연공정이 진행되고 이것이 다시 롤상태로 감겨진다. 이때, 프레스의 가압 압력은 5-20 ton/cm<sup>2</sup>로 롤의 온도는 0~150℃로 하는 것이 바람직하다. 상기와 같은 프레스 압착 공정을 거친 이차전지 음극용 조성물은 건조 공정을 거친다. 건조 공정은 100℃~350℃, 바람직하게는 150℃~300℃의 온도에서 수행된다. 이때, 건조 온도가 100℃ 미만인 경우 분산매의 증발이 어려워 바람직하지 않으며, 350℃를 초과하는 고온 건조 시에는 도전재의 산화가 일어날 수 있으므로 바람직하지 않다. 따라서 건조 온도는 100℃ 이상이고, 350℃를 넘지 않는 것이 바람직하다. 그리고 건조 공정은 위와 같은 온도에서 약 10분~6시간 동안 진행시키는 것이 바람직하다. 이와 같은 건조 공정은 성형된 이차전지 음극용 조성물을 건조(분산매 증발)시킴과 동시에 분말 입자를 결속시켜 이차전지 음극의 강도를 향상시킨다.

[0078] 또한, 이차전지의 음극을 형성하는 다른 예를 살펴보면, 상기 이차전지 음극용 조성물을 티타늄 호일(Ti foil), 알루미늄 호일(Al foil), 알루미늄 에칭 호일(Al etching foil), 구리 호일(Cu foil)과 같은 금속 호일(metal foil)에 코팅하거나, 상기 이차전지 음극용 조성물을 롤러로 밀어 시트(sheet) 상태(고무 타입)로 만들고 금속 호일에 붙여서 음극 형상으로 제조할 수도 있다. 상기 알루미늄 에칭 호일이라 함은 알루미늄 호일을 요철 모양으로 에칭한 것을 의미한다. 상기와 같은 공정을 거친 음극 형상에 대하여 건조 공정을 거친다. 건조 공정은 100℃~350℃, 바람직하게는 150℃~300℃의 온도에서 수행된다. 이때, 건조 온도가 100℃ 미만인 경우 분산매의 증발이 어려워 바람직하지 않으며, 350℃를 초과하는 고온 건조 시에는 도전재의 산화가 일어날 수 있으므로 바람직하지 않다. 따라서 건조 온도는 100℃ 이상이고, 350℃를 넘지 않는 것이 바람직하다. 그리고 건조 공정은 위와 같은 온도에서 약 10분~6시간 동안 진행시키는 것이 바람직하다. 이와 같은 건조 공정은 이차전지 음극용 조성물을 건조(분산매 증발)시킴과 동시에 분말 입자를 결속시켜 이차전지 음극의 강도를 향상시킨다.

[0079] 상기와 같이 제조된 이차전지 음극은 코인형 전지(coin cell) 등과 같은 목적하는 형태의 이차전지에 유용하게 적용될 수 있다.

[0080] 상술한 바와 같이 음극활물질로 이용하여 제조된 음극과, 리튬 이온을 삽입 또는 탈리할 수 있는 양극활물질을 포함하는 양극과, 상기 양극과 음극 사이에 상기 양극과 상기 음극의 단락을 방지하기 위한 분리막(seperator)을 배치하고, 상기 양극과 상기 음극 사이에 리튬염이 용해되어 있는 전해액을 주입하여 이차전지를 제조할 수 있다.

[0081] 상기 양극은 리튬 금속, 리튬 합금, 결정질 탄소, 비정질 탄소, 탄소 복합체 및 탄소 섬유 중에서 선택된 1종 이상의 양극활물질을 포함할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 양극도 상기 음극을 제조하는 방법과 동일 또는 유사한 방법으로 제조할 수 있다.

[0082] 상기 분리막은 폴리에틸렌 부직포, 폴리프로필렌 부직포, 폴리에스테르 부직포, 폴리아크릴로니트릴 다공성 격리막, 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 헥사플루오로프로판 공중합체 다공성 격리막, 셀룰로스 다공성 격리막, 크라프트지 또는 레이온 섬유 등 전지 분야에서 일반적으로 사용되는 분리막이라면 특별히 제한되지 않는다.

[0083] 이차전지에 충전되는 전해액의 전해질은 리튬염이 용해된 것을 사용할 수 있다. 상기 리튬염은 이차전지에서 통상적으로 사용되는 리튬염으로서 특별히 제한되지는 않으며, 예를 들면 LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub> 또는 이들의 혼합물 등을 그 예로 들 수 있다. 상기 리튬염은 상기 전해액에 0.1~3M의 농도로 함유되는 것이 바람직하다.

[0084] 상기 전해액을 구성하는 용매는 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들면 환상 카보네이트계 용매, 쇄상 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 니트릴계 용매, 아미드계 용매 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 상기 환상 카보네이트계 용매로는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌 카보네이트 등을 사용할 수 있고, 상기 쇄상 카보네이트계 용매로는 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등을 사용할 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, γ-부티롤락톤 등을 사용할 수 있고, 상기 에테르계 용매로는 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 1,2-디옥산, 2-메틸테트라히드로푸란 등을 사용할 수 있으며, 상

기 니트릴계 용매로는 아세토니트릴 등을 사용할 수 있고, 상기 아미드계 용매로는 디메틸포름아미드 등을 사용할 수 있다.

- [0085] 이하에서, 본 발명에 따른 실험예들을 구체적으로 제시하며, 다음에 제시하는 실험예들에 의하여 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0086] <실시에 1>
- [0087] 전구체로 트리에톡시페닐실란(Triethoxyphenylsilane)을 준비하였다. 상기 트리에톡시페닐실란 0.5M을 200ml의 에탄올과 혼합한 후 균일한 전구체 용액을 제조하기 위해 교반시켰다.
- [0088] 연동형 펌프를 이용하여 상기 전구체 용액을 0.5ml/min의 유량으로 액적발생장치인 초음파 노즐에 주입하였으며, 초음파 노즐을 통해 액적을 발생시켰다. 상기 액적을 미리 가열된 반응기(가열로) 내에 분무시켰으며, 상기 액적은 운반가스를 이용하여 상기 반응기 내로 이동시켰다. 상기 반응기에서 상기 액적이 열분해되면서 반응되고 실리콘옥시카바이드가 생성된다. 운반가스로는 아르곤(Ar)을 사용하였으며, 10 l/min의 유량으로 주입하였다. 상기 반응기의 온도는 900℃로 설정하였다.
- [0089] 상기 반응기를 통과한 입자를 포집기(입자회수부)에서 포집하였다.
- [0090] 포집된 입자를 아르곤 가스 분위기에서 열처리하여 탄화시켜 실리콘옥시카바이드 나노입자를 수득하였다. 상기 열처리는 700℃에서 2시간 동안 진행하였으며, 아르곤 가스의 유량은 2 l/min으로 하였다.
- [0091] <실시에 2>
- [0092] 전구체로 트리에톡시페닐실란(Triethoxyphenylsilane)을 준비하였다. 상기 트리에톡시페닐실란 0.5M을 200ml의 에탄올과 혼합한 후 균일한 전구체 용액을 제조하기 위해 교반시켰다.
- [0093] 연동형 펌프를 이용하여 상기 전구체 용액을 0.5ml/min의 유량으로 액적발생장치인 초음파 노즐에 주입하였으며, 초음파 노즐을 통해 액적을 발생시켰다. 상기 액적을 미리 가열된 반응기(가열로) 내에 분무시켰으며, 상기 액적은 운반가스를 이용하여 상기 반응기 내로 이동시켰다. 상기 반응기에서 상기 액적이 열분해되면서 반응되고 실리콘옥시카바이드가 생성된다. 운반가스로는 아르곤(Ar)을 사용하였으며, 10 l/min의 유량으로 주입하였다. 상기 반응기의 온도는 900℃로 설정하였다.
- [0094] 상기 반응기를 통과한 입자를 포집기(입자회수부)에서 포집하였다.
- [0095] 포집된 입자를 아르곤 가스 분위기에서 열처리하여 탄화시켜 실리콘옥시카바이드 나노입자를 수득하였다. 상기 열처리는 900℃에서 2시간 동안 진행하였으며, 아르곤 가스의 유량은 2 l/min으로 하였다.
- [0096] <실시에 3>
- [0097] 전구체로 트리에톡시페닐실란(Triethoxyphenylsilane)을 준비하였다. 상기 트리에톡시페닐실란 0.5M을 200ml의 에탄올과 혼합한 후 균일한 전구체 용액을 제조하기 위해 교반시켰다.
- [0098] 연동형 펌프를 이용하여 상기 전구체 용액을 0.5ml/min의 유량으로 액적발생장치인 초음파 노즐에 주입하였으며, 초음파 노즐을 통해 액적을 발생시켰다. 상기 액적을 미리 가열된 반응기(가열로) 내에 분무시켰으며, 상기 액적은 운반가스를 이용하여 상기 반응기 내로 이동시켰다. 상기 반응기에서 상기 액적이 열분해되면서 반응되고 실리콘옥시카바이드가 생성된다. 운반가스로는 아르곤(Ar)을 사용하였으며, 10 l/min의 유량으로 주입하였다. 상기 반응기의 온도는 900℃로 설정하였다.
- [0099] 상기 반응기를 통과한 입자를 포집기(입자회수부)에서 포집하였다.
- [0100] 포집된 입자를 아르곤 가스 분위기에서 열처리하여 탄화시켜 실리콘옥시카바이드 나노입자를 수득하였다. 상기 열처리는 1100℃에서 2시간 동안 진행하였으며, 아르곤 가스의 유량은 2 l/min으로 하였다.
- [0101] <실시에 4>
- [0102] 전구체로 트리에톡시페닐실란(Triethoxyphenylsilane)을 준비하였다. 상기 트리에톡시페닐실란 0.5M을 200ml의 에탄올과 혼합한 후 균일한 전구체 용액을 제조하기 위해 교반시켰다.
- [0103] 연동형 펌프를 이용하여 상기 전구체 용액을 0.5ml/min의 유량으로 액적발생장치인 초음파 노즐에 주입하였으며, 초음파 노즐을 통해 액적을 발생시켰다. 상기 액적을 미리 가열된 반응기(가열로) 내에 분무시켰으며, 상기 액적은 운반가스를 이용하여 상기 반응기 내로 이동시켰다. 상기 반응기에서 상기 액적이 열분해되

면서 반응되고 실리콘옥시카바이드가 생성된다. 운반가스로는 아르곤(Ar)을 사용하였으며, 10 l/min의 유량으로 주입하였다. 상기 반응기의 온도는 900℃로 설정하였다.

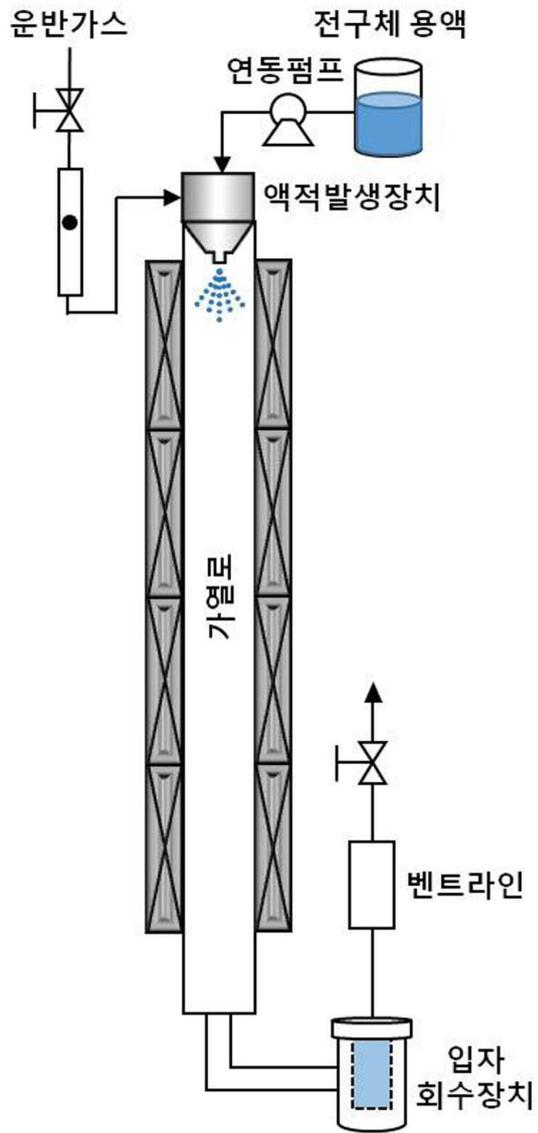
- [0104] 상기 반응기를 통과한 입자를 포집기(입자회수부)에서 포집하였다.
- [0105] 포집된 입자를 아르곤 가스 분위기에서 열처리하여 탄화시켜 실리콘옥시카바이드 나노입자를 수득하였다. 상기 열처리는 1300℃에서 2시간 동안 진행하였으며, 아르곤 가스의 유량은 2 l/min으로 하였다.
- [0106] 도 2는 실시예 1에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자의 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM; Field Emission Scanning Electron Microscope) 사진이고, 도 3은 실시예 2에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자의 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이며, 도 4는 실시예 3에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자의 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이며, 도 5는 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자의 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.
- [0107] 도 6은 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드의 투과전자현미경(TEM; Transmission Electron Microscope) 분석 결과이다.
- [0108] 도 2 내지, 도 6을 참조하면, 실리콘옥시카바이드 나노입자는 약 100nm의 평균 입경을 가지고 있으며, 실리콘, 산소, 탄소 원자들이 균일하게 분포되어 있음을 나타낸다.
- [0109] 도 7은 실시예 1 내지 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자의 X-선회절(XRD; X-ray Diffraction) 분석 결과이다. 도 7에서 (a)는 실시예 1에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자에 대한 것이고, (b)는 실시예 2에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자에 대한 것이며, (c)는 실시예 3에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자에 대한 것이고, (d)는 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자에 대한 것이다.
- [0110] 도 7을 참조하면,  $2\theta=21\sim 23^\circ$  에서 넓게 퍼진 피크가 관찰되는 것을 볼 수 있는데, 이는 비정질의 실리카 도메인 피크 위치와 일치한다. 특히, 실시예 4에 따라 1300℃에서 탄화한 실리콘옥시카바이드 나노입자의 경우, 실리카 도메인의 피크 강도가 큰 것으로 보아 고온에서 상분리로 인해 비정질 실리카 도메인이 생성된 것으로 판단된다.
- [0111] 도 8은 실시예 1 내지 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자의 FT-IR(Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) 분석 결과이다. 도 8에서 (a)는 실시예 1에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자에 대한 것이고, (b)는 실시예 2에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자에 대한 것이며, (c)는 실시예 3에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자에 대한 것이고, (d)는 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자에 대한 것이다.
- [0112] 도 8을 참조하면,  $1070\text{cm}^{-1}$  피크 부근에서 실리콘옥시카바이드 네트워크인 Si-O-Si가 관찰되는데, 1300℃에서 탄화 후 피크가 높은 주파수 영역으로 이동한다. 이는 실리콘옥시카바이드 네트워크에서 탄소 원자가 분리됨을 의미한다. 또한  $785\text{cm}^{-1}$  피크가  $883\text{cm}^{-1}$ 으로 이동하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 Si-C 결합의 신축 진동 때문이다. 따라서 탄화 온도가 1300℃ 이상일 경우 실리콘옥시카바이드의 일부가 상분리되어 실리카 도메인과 실리콘 카바이드를 형성한다는 것을 알 수 있다.
- [0113] 도 9는 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석 결과이다.
- [0114] 도 9를 참조하면, 실리카를 나타내는 SiO<sub>4</sub> 그룹 및 Si-O-Si 결합을 관찰할 수 있다.
- [0115] 실시예 1 내지 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용하여 전극을 제조하였다. 더욱 구체적으로는, 실리콘옥시카바이드 나노입자, 도전체인 슈퍼-P(super-P), 그리고 바인더인 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF)를 7:2:1의 중량비로 섞어서 슬러리를 형성하고, 상기 슬러리를 구리 포일 위에 얇게 펼쳐서 도포하여 음극을 제조하였다.
- [0116] 리튬 금속을 상대 전극으로 사용하고, 실시예 1 내지 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용하여 제조된 전극을 음극으로 사용하였다. 1.0M 농도의 LiPF<sub>6</sub>에 에틸렌 카보네이트(EC; ethylene carbonate)와 디에틸카보네이트(DEC; diethylcarbonate)를 1:1의 부피비로 혼합한 혼합 용액에 5wt%의 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC; fluoroethylene carbonate)를 첨가하여 전해액으로 사용하였다. 상기 음극

과 상대전극 사이의 분리막(seperator)으로는 폴리올레핀 분리막을 사용하였다. 셀은 2032셀을 사용하였으며, 드라이룸(Dry room)에서 조립하여 리튬이차전지를 제조하였다. 충/방전은 0.01~3V 범위에서 이루어졌다.

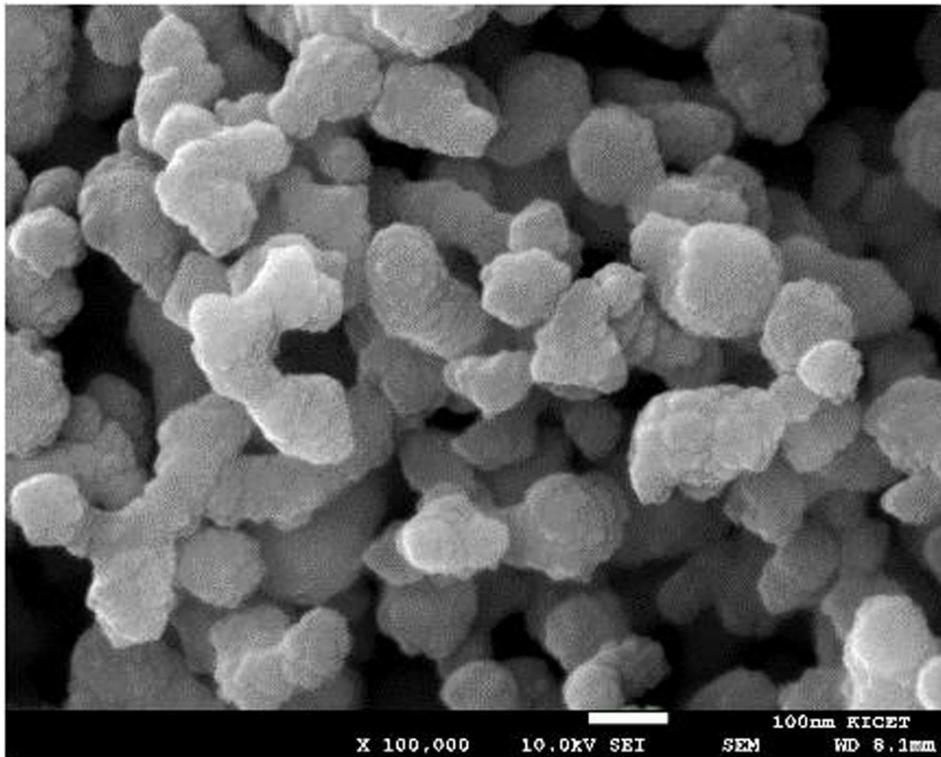
- [0117] 도 10은 실시예 1에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용하여 제조된 리튬이차전지에 대한 0.01~3V 영역에서의 전위 분포(first potential profile)을 나타낸 그래프이고, 도 11은 실시예 2에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용하여 제조된 리튬이차전지에 대한 0.01~3V 영역에서의 전위 분포(first potential profile)을 나타낸 그래프이며, 도 12는 실시예 3에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용하여 제조된 리튬이차전지에 대한 0.01~3V 영역에서의 전위 분포(first potential profile)을 나타낸 그래프이고, 도 13은 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용하여 제조된 리튬이차전지에 대한 0.01~3V 영역에서의 전위 분포(first potential profile)을 나타낸 그래프이다.
- [0118] 도 10 내지 도 13을 참조하면, 탄화 온도가 높을수록 가역 용량이 증가하며 리튬 삽입시 0.4~0.45V 부근의 plateau 전위가 상승하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 C=C 결합이 생성되어 리튬 이온과 반응할 수 있는 프리 카본이 증가하였기 때문이다. 또한 1300℃에서 탄화한 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용한 경우(실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용한 경우) 가역 용량이 다소 감소하나 사이클이 진행됨에 따라 리튬 탈리시 0.5~1.0V 부근에서 plateau가 형성된다. 이로 인해 고온에서 실리콘옥시카바이드가 상분리되어 비가역적인 실리콘카바이드와 실리카 도메인이 형성되고, 실리카는 반복적인 충방전 과정을 통해 비정질 실리콘을 형성함으로써 용량 감소 없이 안정적인 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [0119] 도 14는 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로서 포함하는 리튬이차전지에 대한 0.01~3V 영역에서의 CV(cyclic voltammogram)을 보여주는 그래프이다.
- [0120] 도 14를 참조하면, 50 사이클 후 비정질 실리콘에 리튬 이온 삽입/탈리에 따른 피크를 나타낸다.
- [0121] 도 15는 실시예 1 내지 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로서 포함하는 리튬이차전지를 0.01-3V의 전압 범위 영역에서 각각 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 5A/g의 전류 밀도를 주었을 때 나타나는 율속 특성을 보여주는 그래프이다. 도 15에서 (a)는 실시예 1에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용한 경우에 대한 것이고, (b)는 실시예 2에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용한 경우에 대한 것이고, (c)는 실시예 3에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용한 경우에 대한 것이고, (d)는 실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용한 경우에 대한 것이다.
- [0122] 도 15를 참조하면, 1300℃에서 탄화한 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용한 경우(실시예 4에 따라 제조된 실리콘옥시카바이드 나노입자를 음극활물질로 사용한 경우) 5A/g의 전류밀도에도 가장 안정적인 율속 특성을 나타내는데, 이는 균일하고 구형인 나노입자가 리튬 확산 거리를 줄여줄 수 있고 실리콘카바이드의 우수한 화학적 안정성이 실리콘의 표면에 SEI층이 형성되는 것을 억제하기 때문이다.
- [0123] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니며, 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

도면

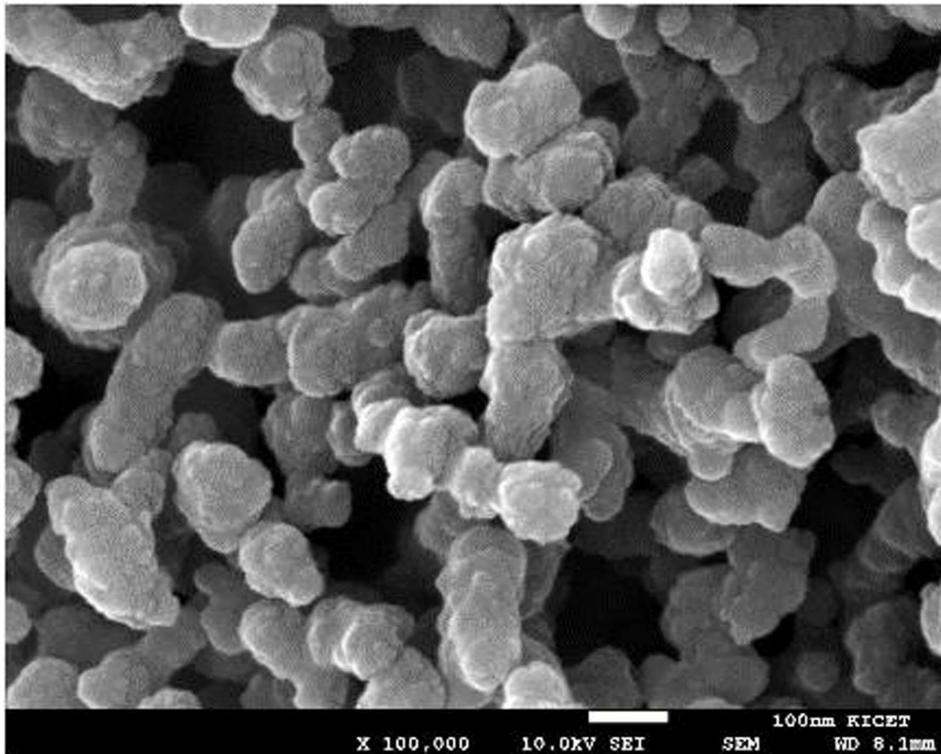
도면1



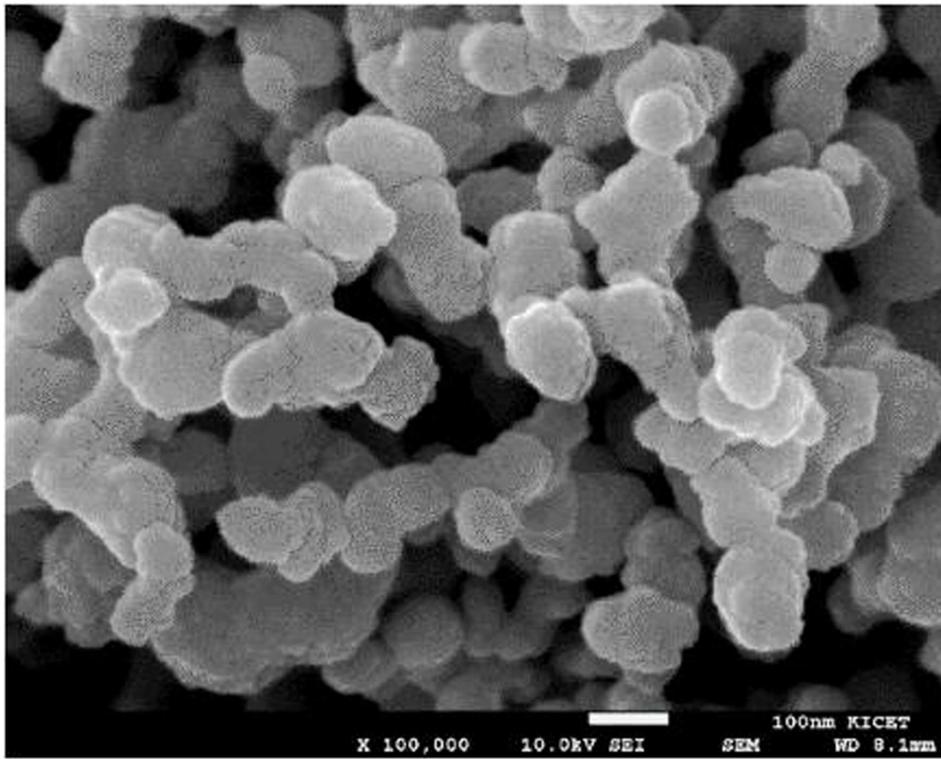
도면2



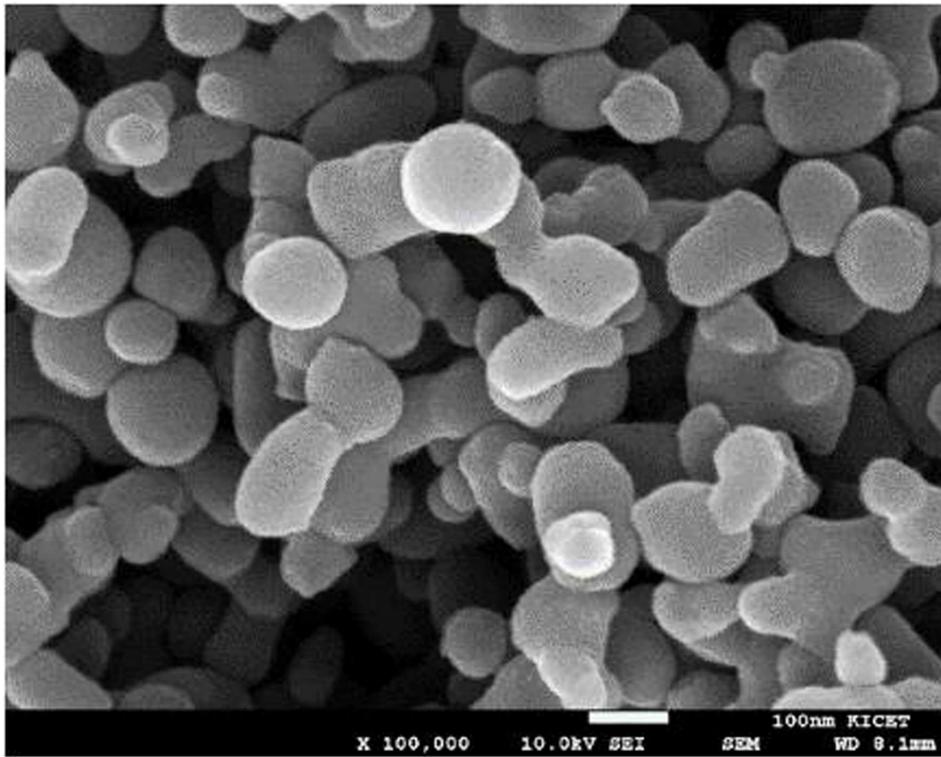
도면3



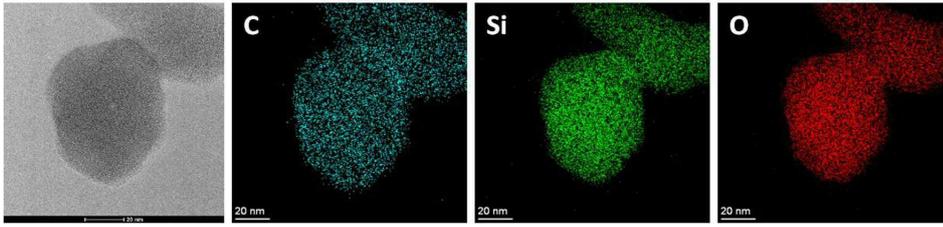
도면4



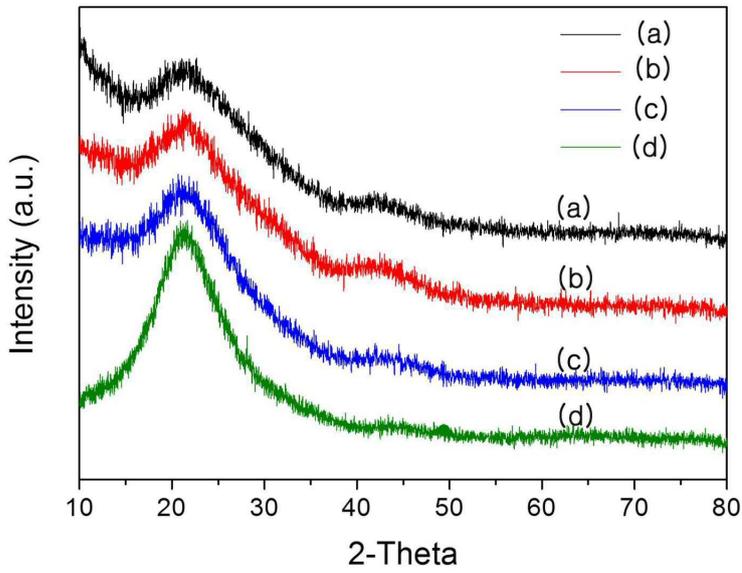
도면5



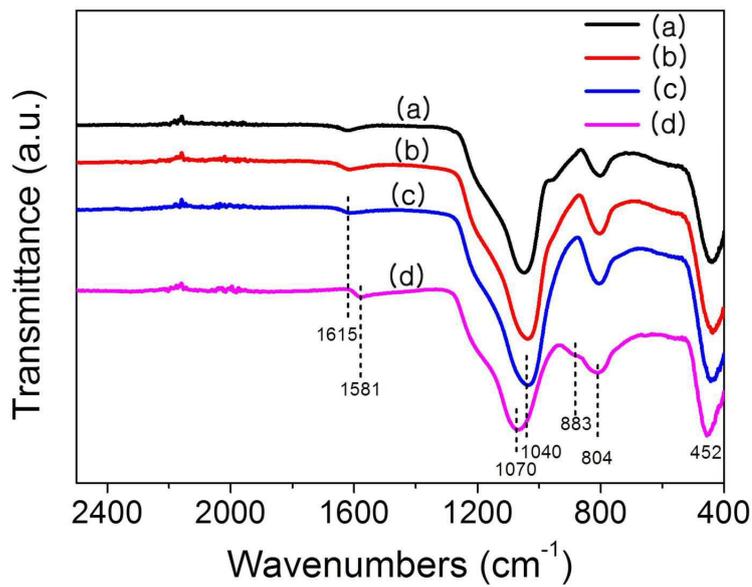
도면6



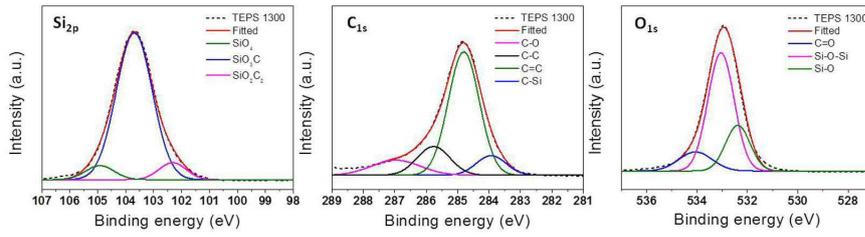
도면7



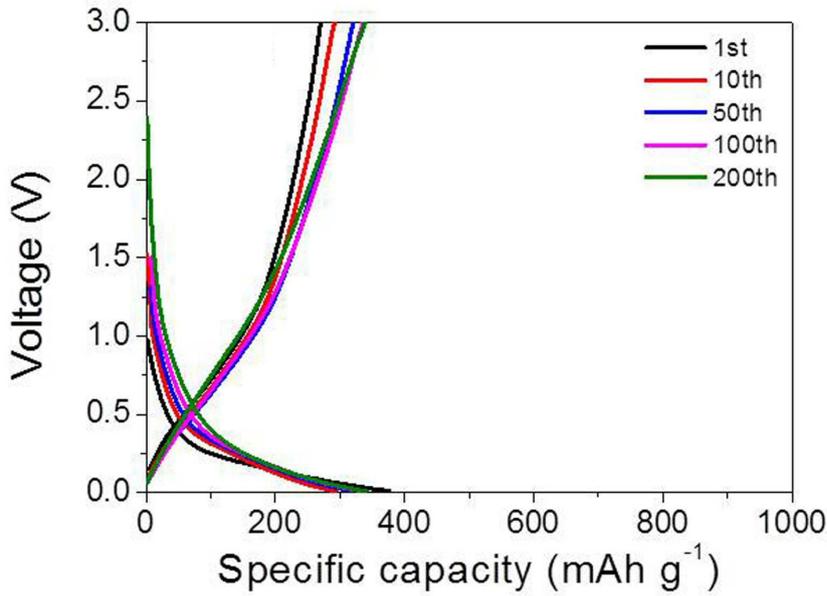
도면8



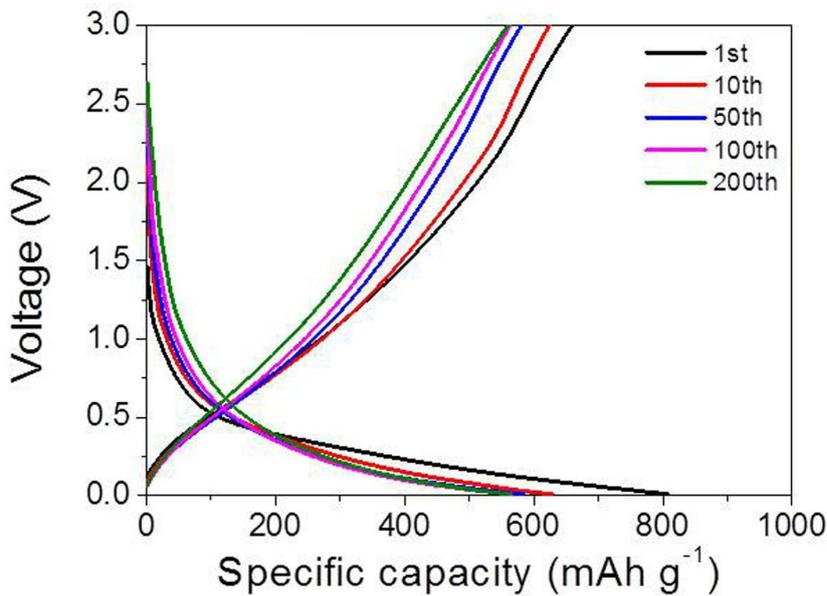
도면9



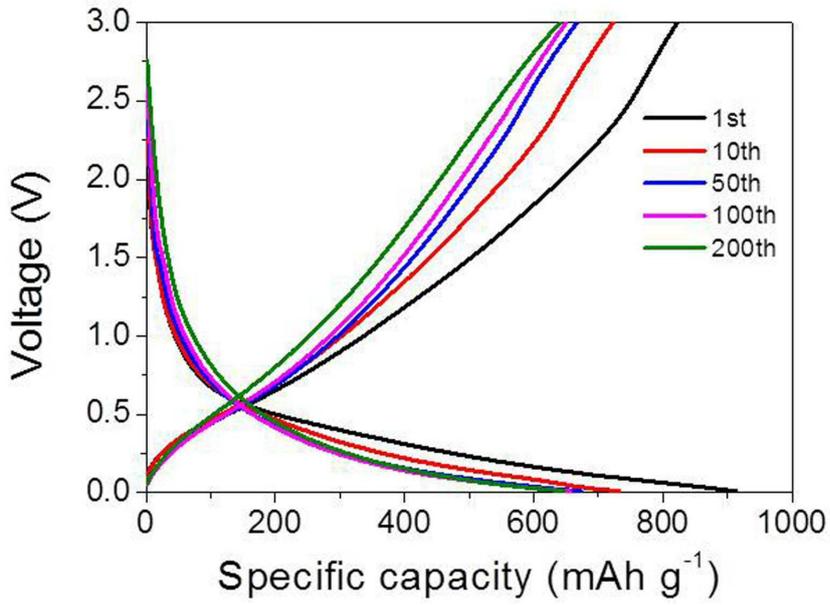
도면10



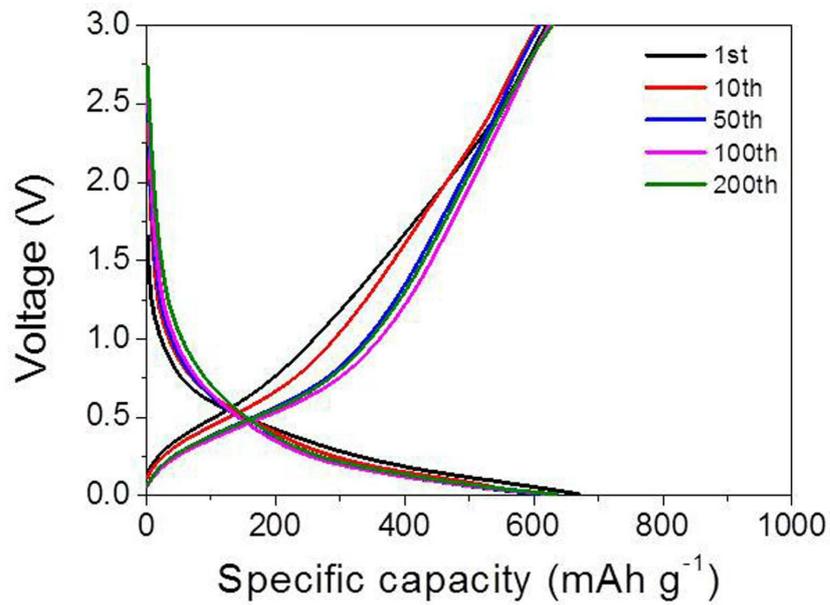
도면11



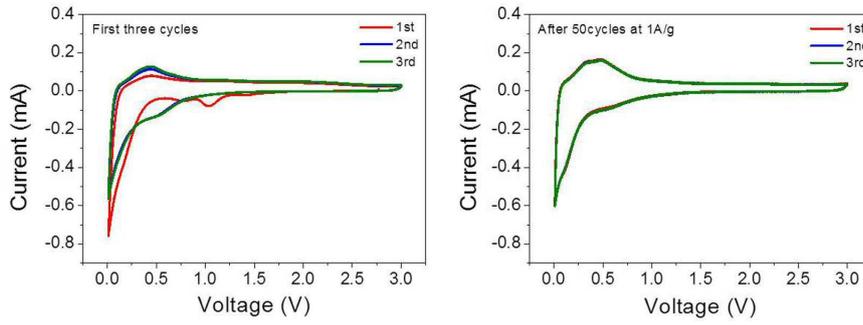
도면12



도면13



도면14



도면15

