



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월09일
 (11) 등록번호 10-1744630
 (24) 등록일자 2017년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/023 (2006.01) *H01M 4/134* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C01B 33/023 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0127850
 (22) 출원일자 2015년09월09일
 심사청구일자 2015년09월09일
 (65) 공개번호 10-2017-0030716
 (43) 공개일자 2017년03월20일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020100056354 A*
 KR1011157373 B1*
 KR1020150000069 A*
 KR101306688 B1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
포항공과대학교 산학협력단
 경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)
 (72) 발명자
이진우
 서울 서초구 방배3동 삼성래미안아파트 7동 1803호
천진녕
 경기도 안양시 만안구 석수로26번길 11, 2동 504호 (석수동, 럭키아파트)
안선형
 경상북도 포항시 남구 지곡로 278 203동 303호 (지곡동, 효자그린2차아파트)
 (74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 장기완

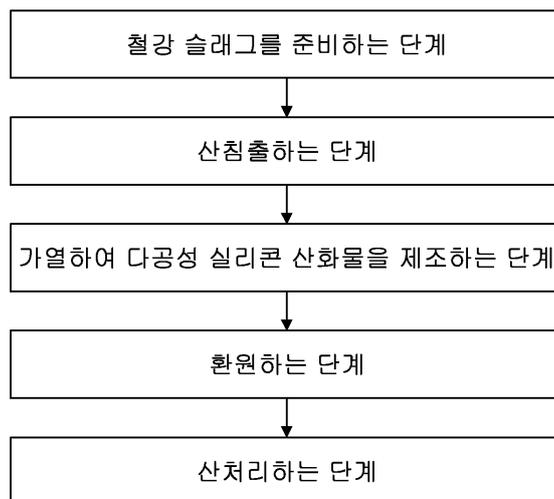
(54) 발명의 명칭 **철강 슬래그로부터 다공성 실리콘을 제조하는 방법, 이 방법에 의해 제조된 다공성 실리콘 및 이를 이용한 리튬이온전지**

(57) 요약

철강 슬래그를 재활용하여 상기 다공성의 실리콘을 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한, 상기 얻어진 다공성 실리콘을 활용한 리튬 이온전지에 관한 것이다.

본 발명의 일 측면에 따른 다공성 실리콘의 제조방법은 철강 슬래그를 준비하는 단계; 상기 철강 슬래그를 산침출하는 단계; 상기 산침출된 철강 슬래그를 가열하여 다공성 실리콘 산화물을 제조하는 단계; 상기 다공성 실리콘 산화물을 환원하는 단계; 및 상기 환원 후 산처리하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/386 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/16 (2013.01)
Y02E 60/50 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2014068945
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	재단법인한국연구재단
연구사업명	일반연구자지원사업
연구과제명	나노구조 플루오르화구리(CuF ₂) 및 고체 전해질을 기반으로 한 차세대 고에너지 밀도 리튬 이온전지 양극소재 개발
기여율	1/1
주관기관	포항공과대학교 산학협력단
연구기간	2014.12.01 ~ 2015.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

철강 슬래그를 준비하는 단계;

상기 철강 슬래그를 그 슬래그 질량대비 10~50 배의 산 용액을 사용하며 20~80 °C의 온도에서 1 시간 이상 침출하는 산침출하는 단계;

상기 산침출된 철강 슬래그를 가열하여 다공성 실리콘 산화물을 제조하는 단계;

상기 다공성 실리콘 산화물을 열 흡수제 존재 하에서 Mg를 이용한 열 환원 방식으로, 비활성 기체, 질소 기체 및 진공 중에서 선택된 어느 하나의 분위기에서 650 내지 750 ° C의 온도에서 환원하는 단계; 및

상기 환원 후 0.2 M 내지 5 M의 염산 또는 질산 용액을 사용하여 산처리하는 단계를 포함하고,

상기 산침출하는 단계에서 사용되는 산 용액은 1 M 내지 5 M이며, 염산 또는 질산 수용액 중 어느 하나이며,

상기 Mg는 다공성 실리콘 산화물 몰 수 대비 2~4 배이며,

상기 열 흡수제는 $MgCl_2$, $NaCl$, Na_2CO_3 , KF , K_2CO_3 중 어느 하나이며, 그리고

상기 열 흡수제는 다공성 실리콘 산화물 질량 대비 1.5~10 배인 것을 특징으로 하는 다공성 실리콘의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 철강 슬래그는 SiO_2 조성 비율이 20 내지 40%인 고로 슬래그인 것을 특징으로 하는 다공성 실리콘의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 철강 슬래그는 SiO_2 함량이 20% 이상인 전기로 환원 슬래그인 것을 특징으로 하는 다공성 실리콘의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 1에 있어서,

산침출하는 단계는 상기 철강 슬래그를 불밀법을 이용하여 파우더 형태로 만든 후에 산침출하는 것을 특징으로 하는 다공성 실리콘의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 가열은 100 내지 250 °C의 온도로 진공 또는 공기 중에서 처리하는 것을 특징으로 하는 다공성 실리콘의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 가열은 400 내지 1000 °C의 온도로 공기 중에서 처리하는 다공성 실리콘의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

청구항 1 내지 3 및 청구항 6 내지 8 중 어느 한 항에 의해 제조된 다공성 실리콘으로서,

5 내지 30 nm의 실리콘 입자가 서로 연결된 형태의 구조를 가지고, 2 내지 15 nm 크기의 기공과 함께 200 내지 500 m² g⁻¹의 표면적을 갖는 다공성 실리콘.

청구항 16

청구항 1 내지 3 및 청구항 6 내지 8 중 어느 한 항에 의해 제조된 다공성 실리콘의 표면에 탄소가 코팅된 음극 활물질을 포함하는 리튬 이온전지.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 다공성의 실리콘(silicon)을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 특히 철강 슬래그를 재활용하여 상기 다공성의 실리콘을 제조하는 방법, 이 방법에 의해 제조된 다공성 실리콘 및 이 다공성 실리콘을 활용한 리튬

[0001]

이온전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 철강 슬래그(ferrous slag)는 철(iron) 및 강철(steel)을 만드는 제조과정에서 발생하는 부산물로, 연간 전세계적으로 발생하는 무기 폐기물(inorganic waste)의 약 1/3을 차지할 정도로 많은 양이 발생한다. 상기 철강 슬래그는 CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, TiO₂ 등 다양한 금속 산화물로 구성되어 있으며, 각각의 구성 비율은 철강 제조과정에서 사용되는 원료(코크스, 철광석, 석회석 등)의 조성에 따라 조금씩 달라진다.
- [0003] 철강 슬래그는 수경성 시멘트(hydraulic cement), 콘크리트 골재(concrete aggregate), 도로 포장재(pavement materials) 등으로 재활용되고 있으나, 이는 부가가치가 낮아 재활용 과정에서 이윤이 거의 없기 때문에, 철강 산업계로부터 슬래그의 재활용에 대한 부분은 큰 주목을 받지 못하고 있다. 이로 인해 최근에는 철강 생산량의 증가로 인하여, 생산되는 철강 슬래그 일부는 매립지 또는 바다에 그대로 버려지고 있어, 경제적/환경적으로 문제가 되고 있다.
- [0004] 철강 슬래그는 크게 고로 슬래그(blast furnace slag, 철 제조 과정에서 생성되는 슬래그로, iron slag 라고도 함)와 제강 슬래그(steel slag, 강철 제조 과정에서 생성되는 슬래그)로 분류된다. 여기서 고로 슬래그는 제강 슬래그에 비해 SiO₂ 함량이 높기 때문에 다양한 SiO₂ 또는 Si 계열 물질의 원료로 바람직한 측면이 있다.
- [0005] 한편, 리튬 이온전지(Li-ion batteries, LIBs)의 음극재로서 최근에 실리콘이 주목을 받고 있다. 기존 리튬 이온전지의 음극재로서 탄소계열의 물질(예를 들어, graphite)이 사용되었으나, 이러한 탄소계열의 물질(graphite)의 이론 용량 372 mAh g⁻¹)에 비해, 실리콘은 우수한 이론용량(약 4200 mAh g⁻¹)을 나타내어, 차세대 음극물질로 주목을 받고 있다.
- [0006] 그러나, 실리콘은 리튬 이온을 주고 받는 충/방전 과정에서 부피 변화가 매우 심한 문제가 존재하여, 전극으로 활용하기 위해서는 이러한 부피 변화를 완충시키기 위한 나노구조 도입이 필수적이다. 그러나, 실리콘의 나노구조 도입을 위한 기존의 방법은 고가의 원재료가 필요하거나 합성 과정이 복잡한 문제가 존재하였다.
- [0007] 일례로, 나노구조 실리콘 물질 합성을 위한 CVD(chemical vapor deposition) 또는 VLS(vapor-liquid-solid) 공법의 경우, 고가의 유독성 기체인 실란(silane, SiH₄)이 필요하며 대량 합성이 어려운 문제점이 존재한다. 또한 나노다공성 구조 실리콘을 합성하기 위하여 기존에 알려진 방법은, 기공 형성을 위하여 고가의 금속(예를 들어, Ag)이 식각(etching) 과정에 이용되거나, 다단계 공정을 통해 합성되는 다공성 주형(template)을 필요로 한다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) A novel conversion process for waste slag: synthesis of a hydrotalcite-like compound and zeolite from blast furnace slag and evaluation of adsorption capacities, Journal of Materials Chemistry, 2010, 20, 5052-5062.
- (비특허문헌 0002) Ultra-low-cost route to mesocellular siliceous foam from steel slag and mesocellular carbon foam as catalyst support in fuel cell, Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 151, 450-456.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 일 측면은 경제적이고 간단한 방법으로 고부가가치를 갖는 다공성 실리콘을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 일 측면은 경제적이고 간단한 방법으로 제조가 가능한 다공성 실리콘을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 일 측면은 상기 다공성 실리콘을 통해 향상된 성능을 갖는 리튬 이온 전지를 제공하는 것이다.
- [0012] 한편, 본 발명의 과제는 상술한 내용에 한정하지 않는다. 본 발명의 과제는 본 명세서의 내용 전반으로부터 이해될 수 있을 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 부가적인 과제를 이해하는데 아무런 어려움이 없을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 일 측면은 철강 슬래그를 준비하는 단계; 상기 철강 슬래그를 산침출하는 단계; 상기 산침출된 철강 슬래그를 가열하여 다공성 실리콘 산화물을 제조하는 단계; 상기 다공성 실리콘 산화물을 환원하는 단계; 및 상기 환원 후 산처리하는 단계를 포함하는 다공성 실리콘의 제조방법에 관한 것이다.
- [0014] 본 발명의 다른 일 측면은 상기 방법으로 제조된 다공성 실리콘이며, 5 내지 30 nm의 실리콘 입자가 서로 연결된 형태의 구조를 가지고, 2 내지 15 nm 크기의 기공과 함께 200 내지 500 m² g⁻¹의 표면적을 갖는 다공성 실리콘에 관한 것이다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 일 측면은 상기 다공성 실리콘의 표면에 탄소가 코팅된 음극활물질을 포함하는 리튬 이온전지에 관한 것이다.
- [0016] 덧붙여 상기한 과제의 해결수단은, 본 발명의 특징을 모두 열거한 것은 아니다. 본 발명의 다양한 특징과 그에 따른 장점과 효과는 아래의 구체적인 실시형태를 참조하여 보다 상세하게 이해될 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 의하면, 종래에 폐기물로 버려지던 철강 슬래그를 이용하여 고부가가치의 다공성의 실리콘을 제조할 수 있다. 이를 통해, 높은 경제적 효과를 거둘 수 있으며, 부가적으로 환경 오염의 부담을 덜 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명에 의하면, 종래에 실리콘 나노입자 대비 동등 이상의 특성을 갖는 리튬 이온전지 음극물질을 제공할 수 있어, 향상된 특성의 리튬 이온 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 다공성 실리콘을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명에서 철강 슬래그로부터 다공성 실리콘 산화물(Porous SiO_{2s}lag)를 얻은 결과를 나타낸 주사전자현

미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진 및 에너지 분산형 X-선 분광(Energy dispersive X-ray spectrum) 분석 결과이다.

도 3은 본 발명에 의해 얻어진 다공성 실리콘(Porous Si_{slag})의 X선 회절 분석(X-Ray Diffraction, XRD), 에너지 분산형 X-선 분광 분석 결과 및 주사전자현미경 사진이다.

도 4는 본 발명에 의해 얻어진 다공성 실리콘(Porous Si_{slag}) 및 다공성 실리콘 산화물(Porous SiO_{2slag}), 벌크 실리콘(Bulk Si_{slag}, 열 흡수제 없이 환원시킨 실리콘), 고로 슬래그(iron slag)의 질소 흡/탈착 등은 곡선(a)과 이를 이용하여 계산한 기공 분포도(b) 및 표면적과 기공 부피(c)를 나타내고 있다.

도 5는 본 발명의 실시예에서 실리콘을 이용한 리튬이온전지 충방전 특성을 평가한 결과이다.

도 5의 (a)는 200 mA g⁻¹의 전류 밀도에서 탄소가 코팅된 다공성 실리콘(C-Porous Si_{slag})의 충/방전 전압 곡선을 나타낸 그래프이다 (1~10 사이클).

도 5의 (b)는 200 mA g⁻¹의 전류 밀도에서 탄소가 코팅된 상용 실리콘 나노입자(C-Si-Nano)의 충/방전 전압 곡선을 나타낸 그래프이다 (1~10 사이클).

도 5의 (c)는 200 mA g⁻¹의 전류 밀도에서 탄소가 코팅된 상용 실리콘 마이크로입자(C-Si-Micro)의 충/방전 전압 곡선을 나타낸 그래프이다 (1~10 사이클).

도 5의 (d)는 1000 mA g⁻¹의 전류 밀도에서 탄소가 코팅된 다공성 실리콘(C-Porous Si_{slag}), 탄소가 코팅된 상용 나노입자(C-Si-nano) 및 탄소가 코팅된 상용 마이크로입자(C-Si-micro)의 방전 용량을 비교한 그래프이다 (1~100 사이클).

도 5의 (e)는 1000 mA g⁻¹의 전류 밀도에서 탄소가 코팅된 다공성 실리콘(C-Porous Si_{slag})의 300 사이클까지 방전 용량과 쿨롱 효율(coulombic efficiency)을 나타낸 그래프이다.

도 5의 (f)는 탄소가 코팅된 다공성 실리콘(C-Porous Si_{slag}), 탄소가 코팅된 상용 실리콘 나노입자(C-Si-nano) 및 탄소가 코팅된 상용 실리콘 마이크로입자(C-Si-micro)의 전류 밀도 변화에 따른 방전 용량을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명의 발명자들은 종래 산업 폐기물로 분류되던 철강 슬래그, 특히 고로 슬래그를 이용하여 매우 경제적이면서, 제조공정이 간단한 다공성 실리콘을 제조하는 방법을 도출하고 본 발명에 이르게 되었다. 또한, 상기 다공성 실리콘을 리튬이온전지(LIB)의 음극재로 활용하는 경우에, 기존 나노 크기의 실리콘을 활용하는 것 이상으로 우수한 특성을 확보할 수 있음을 확인하고, 본 발명에 이르게 되었다.

[0021] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다. 먼저, 본 발명의 다공성 실리콘 제조방법에 대해 상세히 설명한다. 도 1은 본 발명의 다공성 실리콘을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 모식도이므로, 상기 도 1을 참고하여 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0022] 본 발명의 일 측면에 따른 다공성 실리콘의 제조방법은 철강 슬래그를 준비하는 단계; 상기 철강 슬래그를 산침출하는 단계; 상기 산침출된 철강 슬래그를 가열하여 실리콘 산화물을 제조하는 단계; 상기 실리콘 산화물을 환원하는 단계; 및 상기 환원 후 산처리하는 단계를 포함한다.

[0023] 철강 슬래그를 준비하는 단계

[0024] 철강 슬래그를 준비한다.

[0025] 이때, 상기 철강 슬래그는 SiO₂의 조성 비율이 20 ~ 40 %인 고로 슬래그인 것이 바람직하며, 고로 슬래그(blast furnace slag, 철 제조 과정에서 생성되는 슬래그로, iron slag 라고도 함)에는 괴재 슬래그(air cooled slag) 및 수재 슬래그(granulated slag)가 모두 포함된다.

[0026] 또한, 상기 철강 슬래그는 제강 슬래그 중 SiO₂의 함량이 20 % 이상인 전기로 환원 슬래그일 수 있다.

[0027] **산침출하는 단계**

[0028] 상기 철강 슬래그를 산침출한다. 산에 의한 침출과정을 통해, 철강 슬래그 내에 있는 다른 금속 산화물, 다시 말해 실리콘 산화물을 제외한 금속 산화물 예를 들어, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO 등을 제거한다.

[0029] 상기 산침출시 산용액은 1M 내지 5M의 염산(HCl) 또는 질산(HNO₃) 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 1M 미만의 용액이 사용될 경우에는 금속 산화물의 제거가 불완전하게 진행되며, 농도의 상한은 특별히 한정할 필요는 없으나 경제적인 이유에서 5M 이하로 한정할 수 있다. 보다 바람직하게는 3M 내지 5M의 염산 또는 질산 용액을 사용할 수 있다.

[0030] 또한, 상기 산침출시 고로 슬래그 질량 대비 10배 미만의 산용액을 사용할 경우에는 실리콘 산화물을 제외한 다른 금속 산화물의 제거가 불완전하게 진행되어 최종 실리콘 산화물의 순도가 90% 미만으로 낮은 문제점이 생기며, 상기 산용액의 상한은 특별히 한정할 필요는 없으나 경제적인 이유에서 50배 이내로 한정할 수 있기 때문에, 고로 슬래그 질량 대비 10 내지 50배의 산용액을 사용하는 것이 바람직하다.

[0031] 또한, 상기 산침출은 상온(20 ℃)에서 진행가능하며, 온도가 높을수록 산용액으로의 금속 산화물 침출이 용이하지만 산용액의 끓는점 보다 낮은 80 ℃ 이하의 온도에서 진행하는 것이 바람직하다. 산용액에 금속 산화물이 충분히 용해되기 위해서는 1시간 이상의 반응 시간이 요구되기 때문에, 상기 산침출은 상온(20 ℃) 내지 80 ℃의 온도에서 1시간 이상 침출하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 60 ℃ 내지 80 ℃의 온도에서 5시간 이상 침출시킬 수 있다.

[0032] 이때, 상기 산침출 전에 볼밀(ball-mill)법을 이용하여 분말(powder) 형태로 만들어 줄 수 있다. 볼밀법을 이용하여 철강 슬래그를 분말 형태의 작은 입자로 분쇄시켜주면, 산침출 과정에서 산용액과 철강 슬래그의 접촉 면적을 크게 증가시켜주어 금속 산화물의 빠른 용해가 가능해지며, 이에 따라 산침출에 사용되는 산용액 농도 및 침출 시간과 온도를 낮출 수 있다.

[0033] **가열 단계**

[0034] 상기 산침출을 행한 후, 가열하는 열처리를 행한다. 상기 열처리를 하게 되면 철강 슬래그에 남아 있는 불순물이 추가로 제거되면서 순도가 높은 (98 wt% 이상) 다공성 실리콘 산화물이 얻어진다. 상기 금속 산화물 및 기타 불순물이 차지하고 있던 공간이 상기 침출 및 열처리 과정에서 기공으로 변하면서 다공성의 실리콘 산화물이 된다.

[0035] 이때, 상기 다공성의 실리콘 산화물은 2 내지 15 nm 크기의 기공을 가질 수 있으며, 200 내지 600 m² g⁻¹의 높은 표면적을 가질 수 있다.

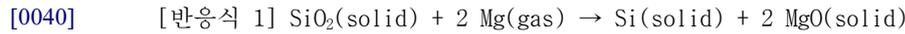
[0036] 또한, 상기 열처리는 산침출과정에서 발생하는 불순물 및 수분의 제거만을 위하여 진행될 경우, 수분의 끓는점 보다 높은 100 ℃ 이상의 온도에서 진행하는 것이 바람직하며, 온도의 상한을 특별히 한정할 필요는 없으나 경제적인 이유에서 250 ℃ 이하로 한정할 수 있기 때문에, 진공 또는 공기 중에서 100 내지 250 ℃의 온도로 열처리를 진행하는 것이 바람직하다. 바람직한 일 예로서, 진공에서 200 ℃의 온도로 열처리할 수 있다.

[0037] 한편, 산침출과정에서 발생하는 불순물과 더불어 실리콘 산화물에 잔존하고 있는 유기 불순물을 제거하기 위해서 상기 열처리를 진행할 경우에는, 일반적으로 유기물의 분해가 진행되기 시작하는 온도가 400 ℃ 이상이며,

1000 °C 이상의 고온에서는 실리콘 산화물의 다공성 구조가 무너질 수 있기 때문에, 공기 중에서 400 내지 1000 °C의 온도로 행하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 600 °C 내지 800 °C이다.

[0038] **환원 단계**

[0039] 상기 얻어진 다공성의 실리콘 산화물을 환원처리하여, 다공성의 실리콘을 제조한다. 상기 환원처리는 열 흡수제 존재 하에서, Mg를 이용한 열환원 방식을 이용하여 행한다. Mg를 녹는점(650 °C) 이상의 온도로 가열해주면 Mg 증기(vapor)가 발생하면서, 하기 반응식 1을 통해 실리콘 산화물을 실리콘으로 환원시킨다.



[0041] 상기 반응식 1에서 알 수 있듯이, Mg는 실리콘 산화물의 몰 수 대비 최소 2배가 필요하다. 반면에 Mg가 과량 사용되는 경우 실리콘이 Mg_2Si 로 변환되는 추가 반응이 진행될 수 있는 문제점이 있다. 따라서, 환원 처리에 사용하는 Mg는 실리콘 산화물의 몰 수 대비 2배 내지 4배인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 실리콘 산화물의 몰 수 대비 2.5배 내지 3배이다.

[0042] 이 때 실리콘 산화물이 실리콘으로 환원되는 반응은 발열 반응이기 때문에 반응 과정에서 추가적으로 많은 열이 발생한다. 이에 따라 반응이 진행되는 곳에서 국부적으로 열환원을 진행시키는 온도보다 훨씬 높은 온도가 형성되면서 물질의 구조를 무너뜨리게 된다. 이를 방지하기 위해서는 열 흡수제 역할을 할 수 있는 물질이 추가로 필요한데, 이러한 역할을 효과적으로 수행하기 위해서는 해당 물질의 녹는점이 Mg의 녹는점보다 높으면서 용해 엔탈피(enthalpy of fusion)가 커야 한다. 열 흡수제로는 MgCl_2 , NaCl, Na_2CO_3 , KF, K_2CO_3 등을 사용할 수 있으며, NaCl (녹는점: 800 °C, 용해 엔탈피: 492 kJ kg^{-1})을 사용하는 것이 경제성 및 물질 특성 측면에서 보다 더 바람직하다.

[0043] 열 흡수제는 열환원시 발생하는 열을 흡수하여 물질의 구조 붕괴를 방지하기 위해서는 실리콘 산화물 질량 대비 최소 1.5배가 필요하며, 상한은 특별히 한정할 필요는 없으나 경제적인 측면 및 과량이 사용될 경우 Mg와 실리콘 산화물의 반응을 저해할 수 있는 측면을 고려할 때, 실리콘 산화물 질량 대비 1.5배 내지 10배를 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 실리콘 산화물의 질량 대비 2배 내지 4배를 사용한다.

[0044] 상기 환원은 비활성 기체, 질소 기체 및 진공 중에서 선택된 어느 하나의 분위기에서 650 내지 750 °C의 온도에서 행할 수 있다. Mg의 녹는점(650 °C)보다 높은 온도에서 반응이 진행되어야 하나, 필요 이상의 고온이 가해지면 물질 구조의 변형이 일어날 수 있기 때문에, 650 내지 750 °C의 온도에서 행하는 것이 바람직하다.

[0045] 또한, 상기 비활성 기체로는 헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar), 크립톤(Kr) 등을 사용하는 것이 바람직하다.

[0046] **산처리 단계**

[0047] 상기 환원처리를 진행한 후, 반응 부산물 및 불순물을 제거하기 위한 산처리를 실시한다. 상기 산처리시 주요 반응 부산물인 산화마그네슘(MgO)을 제거하기 위해서는 0.2 M 이상의 산용액이 필요하며, 상한은 특별히 한정할 필요는 없으나 경제적인 이유에서 5 M 이내로 한정할 수 있기 때문에, 0.2 M 내지 5 M의 염산 또는 질산 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 1 M 내지 2 M의 염산을 사용할 수 있다.

[0048] 또한, 환원되지 못하고 남아있는 일부 실리콘 산화물을 제거하기 위해서 동일한 방법으로 환원처리를 다시 진행하거나, HF 또는 NaOH 용액을 이용하여 실리콘 산화물을 제거하는 것이 바람직하다.

[0049] 상기 방법에 의해 제조된 본 발명의 다공성 실리콘은 5 내지 30 nm의 실리콘 입자가 서로 연결된 형태의 구조를

가지고 있으며, 2 내지 15 nm 크기의 기공과 함께 200 내지 500 m² g⁻¹의 높은 표면적을 가질 수 있다.

- [0050] 이하, 본 발명의 또 다른 일 측면인 다공성 실리콘을 이용한 리튬 이온전지에 대해 상세히 설명한다.
- [0051] 본 발명의 리튬이온전지는 상기 다공성 실리콘에 탄소가 코팅된 음극물질을 포함한다.
- [0052] 상술한 바와 같이 본 발명의 다공성 실리콘은 5 내지 30 nm의 실리콘 입자가 서로 연결된 형태의 구조를 가지고 있으며, 2 내지 15 nm 크기의 기공과 함께 200 내지 500 m² g⁻¹의 높은 표면적을 가지고 있기 때문에, 이를 이용한 리튬이온전지는 우수한 충/방전 특성을 나타낸다.
- [0053] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하여 보다 상세하게 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위를 한정하기 위한 것이 아니라는 점에 유의할 필요가 있다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의해 결정되는 것이기 때문이다.
- [0054] **(실시예)**
- [0055] **1. 다공성 실리콘의 제조**
- [0056] 1-1) 다공성 실리콘 산화물(Porous SiO_{2slag})의 제조
- [0057] 고로 슬래그(화학 조성비 SiO₂: 34.5%, CaO: 43.3%, Al₂O₃: 13.3%, MgO: 3.6%, 기타: 5.3%)를 볼밀(ball-mill)법을 이용하여 파우더 형태로 만들어준다. 볼밀은 120 rpm의 속도로 5시간 동안 진행하였다. 도 2a 및 도 2c는 고로 슬래그(iron slag)의 볼밀 후 주사전자현미경 사진이며, 도 2e는 에너지 분산형 X-선 분광 분석 결과이다.
- [0058] 상기 볼밀법을 이용해 얻은 파우더 형태의 슬래그 20 g을 5 M HCl 용액 250 mL에 넣고, 80 °C의 온도에서 5시간 동안 처리하여 SiO₂ 외의 금속 산화물을 제거하였다. 그 다음 공기 중에서 700 °C로 2시간 열처리하여 잔존 불순물을 제거하여 다공성 실리콘 산화물(Porous SiO_{2slag})를 제조하였다.
- [0059] 도 2b 및 도 2d는 다공성 실리콘 산화물의 주사전자현미경 사진을 보여주고 있는데, 전체 크기는 1~10 μm 정도이며 30 nm 정도의 작은 입자가 연결된 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다. 도 2f는 다공성 실리콘 산화물의 에너지 분산형 X-선 분광 분석 결과를 보여주는데, 다른 금속산화물(metal oxide)이 제거되고 대부분 SiO₂로 구성됨을 확인할 수 있다.
- [0060] 도 4는 다공성 실리콘 산화물의 질소 흡/탈착 등은 곡선과 이를 이용하여 계산한 기공 분포도 및 표면적, 기공 부피를 나타내고 있다. 도 4를 통해 다공성 실리콘 산화물(Porous SiO_{2slag})은 평균 약 6 nm의 기공을 가지면서 570 m² g⁻¹의 높은 표면적을 가지고 있음을 알 수 있다.
- [0061] 1-2) 다공성 실리콘(Porous Si_{slag})의 제조
- [0062] 고로 슬래그를 이용하여 합성한 다공성 실리콘 산화물을 NaCl과 먼저 혼합한다. 구체적인 일례로 0.6 g NaCl을 물에 녹인 뒤, 0.3 g의 다공성 실리콘 산화물과 섞고 물을 증발시킨다. 완전히 건조된 NaCl/다공성 실리콘 산화물 혼합물을 아르곤 기체 분위기의 글러브박스 안에서 Mg 0.27 g 과 고르게 섞은 다음 반응 용기에 넣은 뒤, 이를 아르곤 기체 분위기에서 650 °C로 2시간 환원열처리 한다. 환원열처리 후 남은 부산물을 제거하기 위하여 1 M HCl 용액으로 산처리를 진행하며, 5 wt%의 HF용액을 이용한 2차 산처리를 통해 남아있는 SiO₂를 제거하였다.
- [0063] 도 3a는 합성된 다공성 실리콘(Porous Si_{slag})의 X선 회절 분석 결과이며, Si에 해당하는 peak만 관찰되고 peak의 넓이를 통해 결정 크기가 약 10 nm 내외인 것을 확인할 수 있다. 반면, 열 흡수제(NaCl) 없이 동일한 방법으

로 진행하여 합성한 실리콘(Bulk Si_{slag})은 MgF₂ 등의 부산물이 남아있으며, 실리콘 결정의 크기가 매우 크게 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0064] 도 3b는 다공성 실리콘의 에너지 분산형 X-선 분광 분석 결과를 보여주며, 실리콘에 해당하는 peak만이 관찰되었다.

[0065] 도 3c 및 3d는 다공성 실리콘의 주사전자 현미경 사진을 보여주는데, 전체 크기는 1~5 μm 정도이며 10 nm 정도의 작은 입자가 연결된 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다.

[0066] 도 4는 다공성 실리콘(Porous Si_{slag}) 및 다공성 실리콘 산화물(Porous SiO_{2slag}), 벌크 실리콘(Bulk Si_{slag}, 열 흡수제 없이 환원시킨 실리콘), 고로 슬래그(iron slag)의 질소 흡/탈착 등은 곡선(a)과, 흡/탈착 등은 곡선 측정 값에 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 이론을 적용하여 계산한 기공 분포도(b) 및, BET(Brunauer-Emmett-Teller) 이론을 적용하여 계산한 물질의 표면적과 상대압력(P/P₀) 0.0 ~ 1.0 에서 측정된 전체 기공의 부피 값(c)를 나타내고 있다.

[0067] 단, 도 4의 a에서 각 도형이 채워진 경우는 상대압력(P/P₀) 0.0 ~ 1.0 범위에서 측정된 흡착량 곡선이며, 각 도형이 빈 경우는 상대압력(P/P₀) 0.0 ~ 1.0 범위에서 측정된 탈착량 곡선이고, 도 4의 b에서 dV/dlogD는 기공 크기에 따른 평균직경에 대한 부피값을 나타낸다.

[0068] 도 4를 통해 다공성 실리콘(Porous Si_{slag})은 평균 약 8 nm의 기공을 가지면서 438 m² g⁻¹의 높은 표면적을 가지고 있음을 확인할 수 있다.

[0069] **2. 리튬 이온전지의 충/방전 특성 평가**

[0070] 상기와 같이 제조된 다공성 실리콘(발명예), 상용 실리콘 나노입자(비교예 1) 및 상용 실리콘 마이크로입자(비교예 2)를 준비하였다. 비교예 1은 평균 입자크기 100 nm인 Alfa Aesar 제품을 사용하였으며, 비교예 2는 평균 입자크기가 1~5 μm인 Alfa Aesar 제품을 사용하였다.

[0071] 상기 각 실리콘의 표면에 수크로즈(sucrose)를 이용하여 탄소를 코팅한 후, 탄소가 코팅된 각 실리콘 0.06 g과, 바인더(binder) 역할을 하는 알긴산나트륨(sodium alginate) 0.02 g, 도전제 역할을 하는 슈퍼-P (Super P) 0.02 g, 증류수 0.6 mL를 함께 섞고 분쇄하여 반죽을 만들고, 이를 구리 호일에 코팅한 뒤 110 °C 진공에서 12 시간 건조하여 전극을 제조하였다. 이 전극들을 작동전극으로 이용하여 리튬 이온전지를 제조하였으며, 다양한 범위의 충/방전 속도에서 전기화학 실험을 진행하여 리튬 이온전지의 성능을 평가하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0072] 도 5a는 탄소가 코팅된 다공성 실리콘(발명예)을 200 mA g⁻¹의 속도로 충/방전을 진행했을 때의 전압 곡선으로 충전 곡선이 단조 증가 곡선 형태를 보이고, 0.4 V 부근에서 평탄 구간이 적게 나타나며, 나노단위 크기의 실리콘 입자가 나타내는 전압 곡선 형태(도 5b)와 유사한 것을 알 수 있다.

[0073] 또한, 첫번째 사이클의 방전(리튬 삽입)용량 대비 충전(리튬 탈리)용량의 비율을 나타내는 초기 쿨롱 효율(Coulombic efficiency)은 약 60% 정도지만, 2번째 사이클부터는 100%에 가까운 쿨롱 효율을 나타내며 용량이 안정적으로 유지됨을 확인할 수 있다.

[0074] 도 5b, 5c는 탄소가 코팅된 상용 실리콘 나노입자(비교예 1) 및 상용 실리콘 마이크로입자(비교예 2)를 200 mA g⁻¹의 속도로 충/방전을 진행했을 때의 전압 곡선으로, 평균 100 nm 크기 나노입자(비교예 1)의 경우 0.4 V 부근에서 평탄 구간이 작게 나타나며, 평균 1~5 μm 크기의 마이크로입자(비교예 2)의 경우 0.4 V 부근에서 평탄 구간이 뚜렷하게 나타나고 10 사이클이 진행되는 용량 감소가 크게 나타남을 확인할 수 있다.

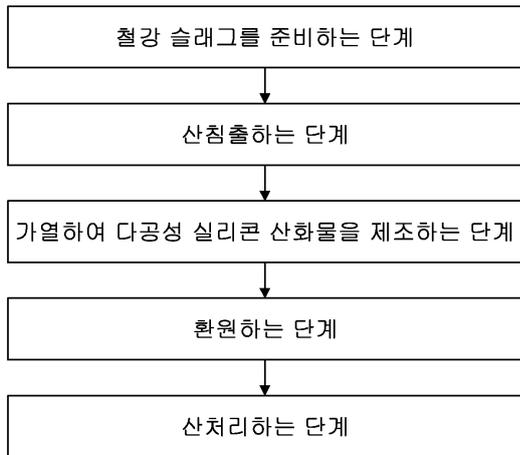
[0075] 도 5d는 1000 mA g⁻¹의 충/방전 속도에서 발명예 및 비교예 1, 2의 사이클 특성을 비교한 결과로, 100 사이클 이상이 진행되었을 때에도 발명예의 성능이 우수함을 나타내고 있다. 또한, 도 5e에 나타난 바와 같이, 발명예의 경우, 300 사이클 진행에도 1207 mAh g⁻¹의 성능이 유지되었다.

[0076] 도 5f는 발명에 및 비교예 1, 2의 속도 특성 비교 분석 결과를 보여주고 있으며, 200 mA g⁻¹의 느린 속도부터 10,000 mA g⁻¹의 빠른 속도까지 모두 발명에의 성능이 우수함을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있다.

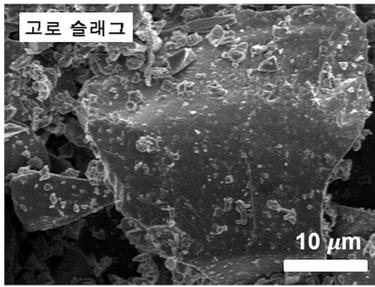
[0077] 이상 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

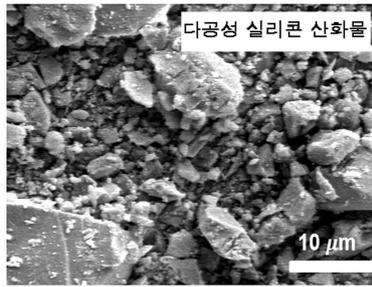
도면1



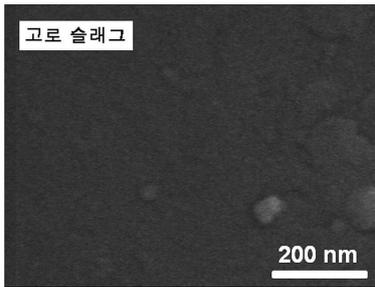
도면2



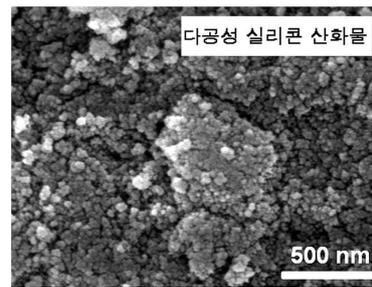
(a)



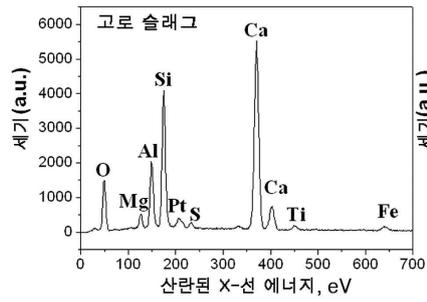
(b)



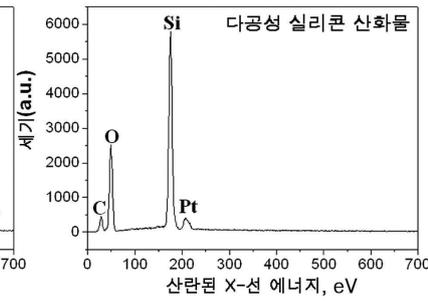
(c)



(d)

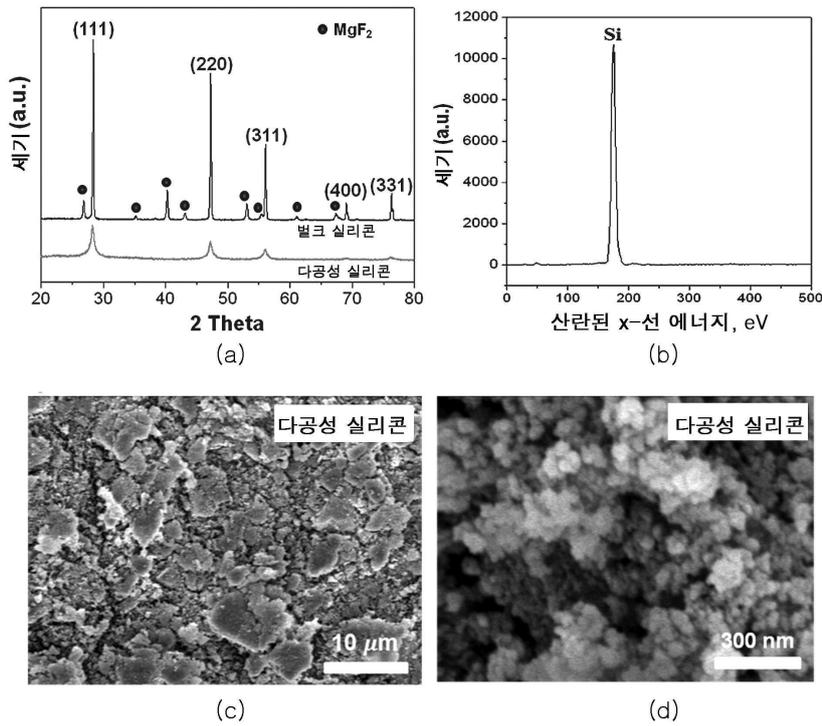


(e)

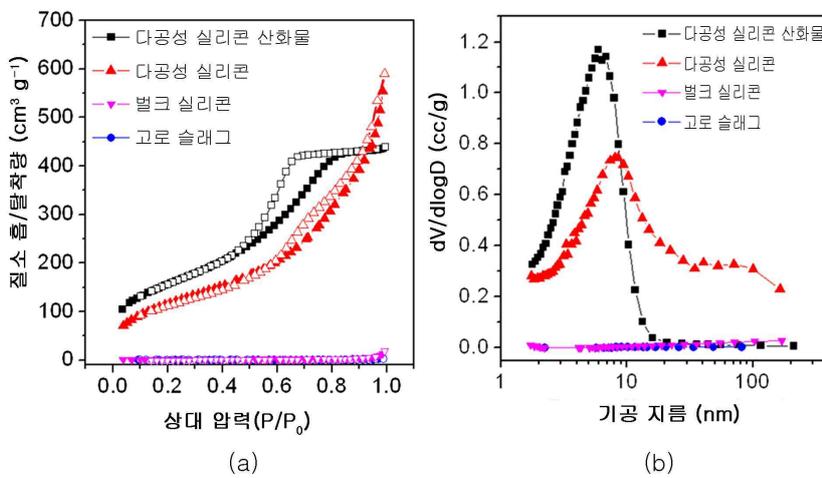


(f)

도면3



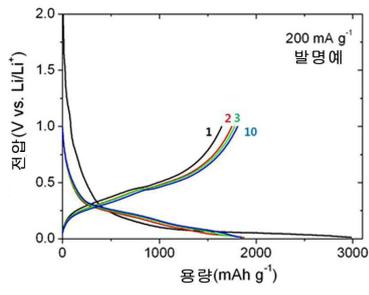
도면4



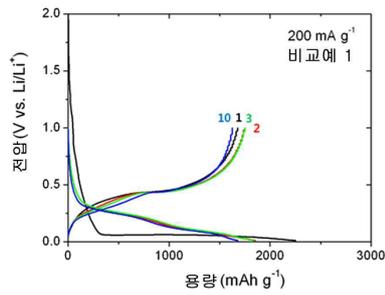
	BET 표면적 (m ² g ⁻¹)	총 기공 부피 (cm ³ g ⁻¹)
고로 슬래그	0.9	0
다공성 실리콘 산화물	570	0.58
다공성 실리콘	438	0.91
벌크 실리콘	5.6	0.03

(c)

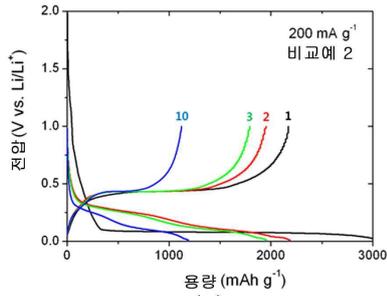
도면5



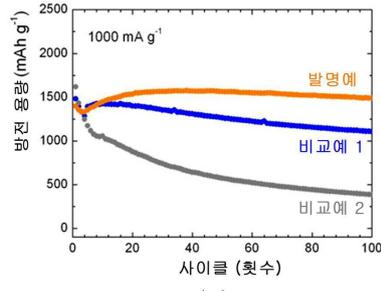
(a)



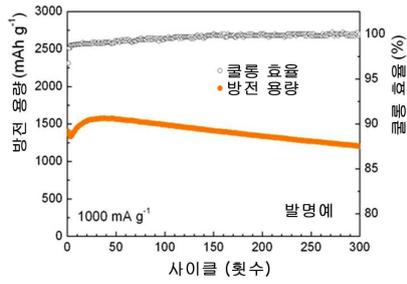
(b)



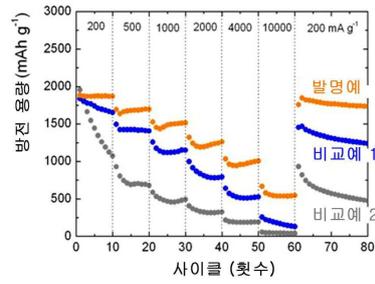
(c)



(d)



(e)



(f)