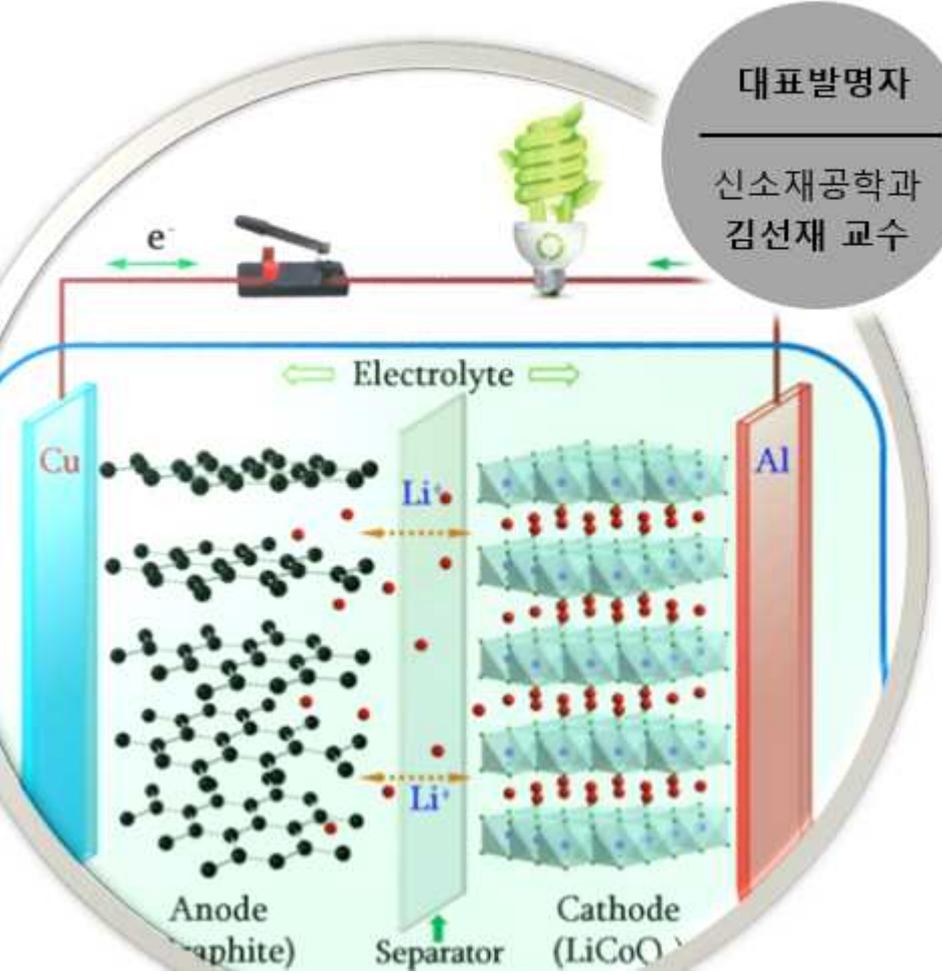


# 실리콘 산화물 - 탄소 복합체인 전극활물질

본 기술은 리튬이차전지의 음극재료에 관한 것으로,  
실리콘계 물질을 사용하여 용량을 향상시키면서도 복합체 특유의 구조를 통해 충방전시 체적변화를 최소화할 수 있는 기술에 관한 것임

대표발명자

신소재공학과  
김선재 교수



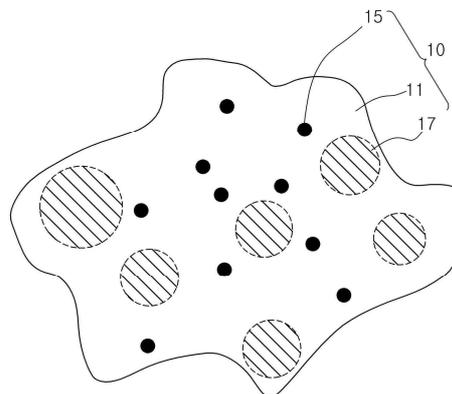
## 01 발명의 명칭

실리콘산화물-탄소 복합체, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 에너지 저장소자

## 02 종래기술 대비 본 기술의 개요 및 특징

- 종래 기술의 문제점
  - 리튬 이차 전지의 음극 활물질로 일반적으로 사용되는 흑연 등 탄소계 물질은 이론용량 최대값이 약 372 mAh/g로 제한되어 있어 고용량 전지에는 적합하지 않음
  - 고용량을 구현하기 위해 실리콘계 음극활물질이 연구되고 있으나, 이 실리콘계 음극활물질은 충방전 과정에서 결정구조의 변화에 따른 300% 이상의 큰 부피변화가 일어나, 용량유지율 측면에서 바람직하지 않음
- 기술의 간략한 설명
  - 본 기술은 용량 및 용량유지율을 동시에 향상시킬 수 있는 리튬 이차 전지의 음극 활물질 관련 기술임
  - 음극 활물질로 사용될 수 있는 실리콘 산화물-탄소 복합체(10)는 비정질 실리콘 산화물과 비정질 탄소를 포함하는 매트릭스(11), 상기 매트릭스(11) 내에 분산된 실리콘 금속 결정들(15)과 층상 흑연 결정 구조를 갖는 탄소 구조체들(17)을 포함함
  - 이는 방향족 화합물(ex. 벤젠)을 포함하는 유기 용매를 함유하는 반응액 플라즈마를 발생시켜 결정성 탄소 구조체를 형성하고, 여기에 실리콘 할라이드(ex. 사염화실리콘)와 다가 알코올(ex. 에틸렌글리콜)을 첨가하여 슬러리를 만들고, 슬러리를 유기 용매로부터 분리하여 열처리하여 얻을 수 있음

### ■ 대표도면



<실리콘산화물-탄소 복합체 개략도>

- 10: 실리콘 산화물-탄소 복합체    11: 매트릭스    15: 실리콘 금속 결정  
17: 층상 흑연 결정 구조를 갖는 탄소 구조체들

## ■ 기술의 특징 및 우수성 실리콘 산화물-탄소 복합체 제조방법

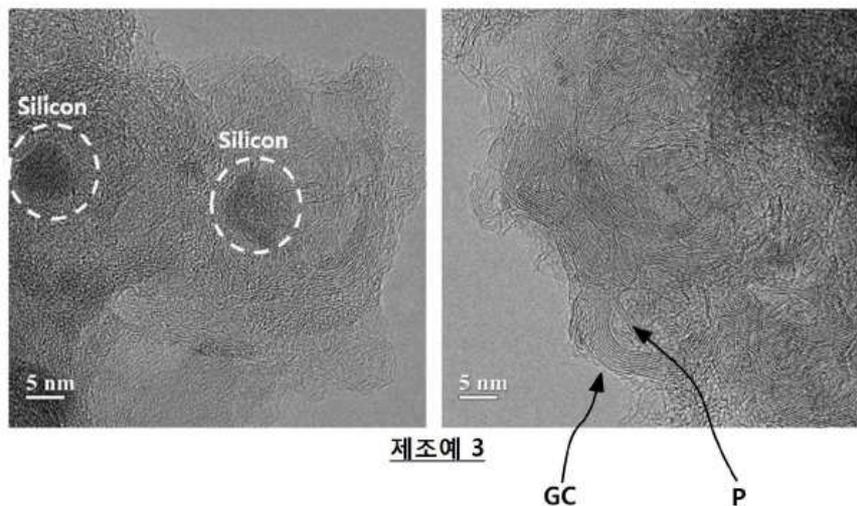
- 1) 방향족 화합물을 포함하는 유기 용매를 함유하는 반응액을 제공하는 단계, 2) 상기 반응액 내에 플라즈마를 발생시켜 결정성 탄소 구조체를 형성하는 단계, 3) 상기 결정성 탄소 구조체들이 분산된 반응액 내에 실리콘 할라이드와 다가 알코올 (polyol)을 첨가하여 슬러리를 만드는 단계, 및 4) 상기 슬러리를 유기 용매로부터 분리하여 열처리하는 단계를 포함하는 **실리콘 산화물-탄소 복합체 제조방법**
- 상기 다가 알코올은 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 피나콜(pinacol), 레조르시놀(resorcinol), 및 비스페놀 A(bisphenol A)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있고, 상기 방향족 화합물은 벤젠, 바이페닐, 나프탈렌, 안트라센, 또는 이들 중 둘 이상의 조합일 수 있음
- 상기 반응액은 촉매를 더 포함할 수 있고, 상기 촉매는 유기금속화합물, 황-함유 화합물, 또는 이들의 조합일 수 있고, 상기 유기금속화합물은 메탈로센(metallocene)일 수 있고, 상기 황-함유 화합물은 티오펜(thiophene), 다이벤조티오펜(dibenzothiophene), 다이페닐다이설파이드(diphenyldisulfide), 황화수소(hydrogen sulfide), 다이알릴 설파이드(diallyl sulfide), 알릴 메틸 설파이드(allyl methyl sulfide), 또는 이들의 조합일 수 있음

### 실리콘 산화물-탄소 복합체

- 비정질 실리콘 산화물과 비정질 탄소를 포함하는 매트릭스; 상기 매트릭스 내에 분산된 실리콘 금속 결정들과 층상 흑연 결정 구조를 갖는 탄소 구조체들을 포함하는 실리콘 산화물-탄소 복합체
- 상기 비정질 실리콘 산화물은  $SiO_x$  ( $1 < x < 2$ )일 수 있고, 상기 탄소 구조체들은 직선형 또는 곡선형의 층상 흑연 결정 구조를 가질 수 있고, 상기 탄소 구조체들은 그 내부에 기공을 가질 수 있음

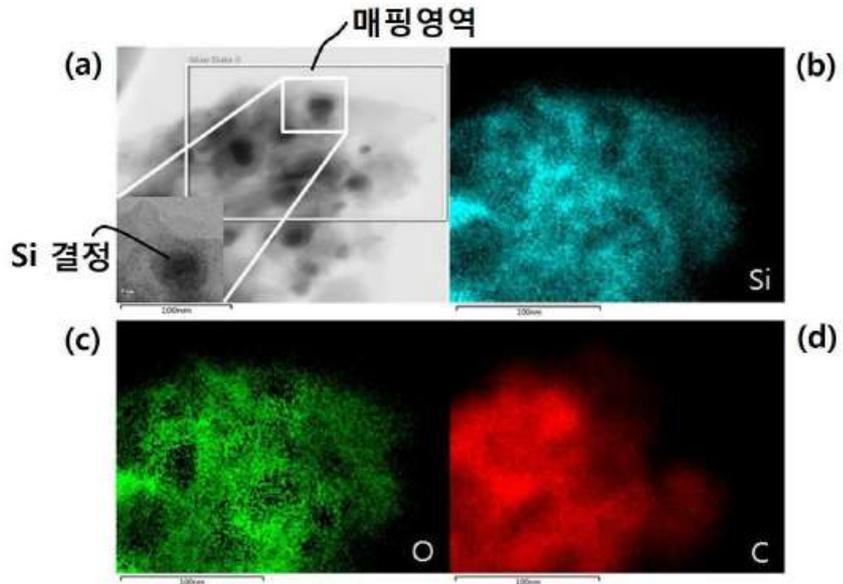
### 에너지 저장소자

- 실리콘 산화물-탄소 복합체를 구비하는 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 에너지 저장소자



제조예 3

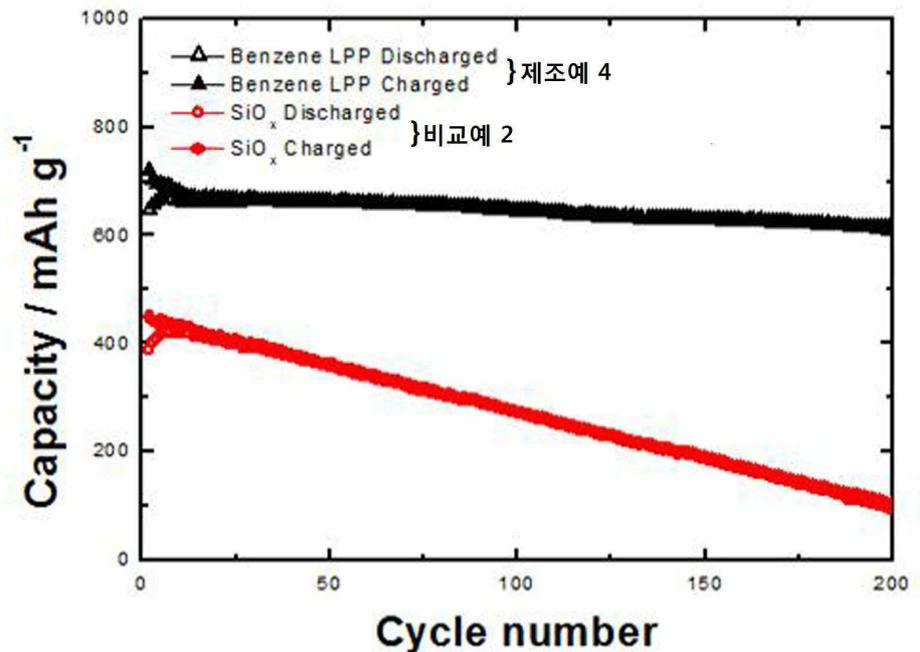
[실리콘 산화물-탄소 복합체 파우더의 TEM 이미지]



[실리콘 산화물-탄소 복합체 파우더의 TEM 이미지(a) 및 EDS 매핑 이미지들 (b, c 및 d)]

## 기술의 우수성

- 우수한 초기방전용량 및 사이클 반복시에도 용량의 유지율이 우수함
- 본 기술의 복합체를 음극활물질로 사용한 리튬이차전지의 경우, 2번째 사이클에서 충전용량이 721 mAh/g이고 200 번째 사이클에서의 충전용량이 605 mAh/g으로 200 번째 사이클에서 약 84%의 용량 유지율을 보임



[실리콘 산화물-탄소복합체(제조예) 또는 실리콘 산화물(비교예)을 음극활물질로 사용한 반전지들의 수명특성을 나타낸 그래프]

■ 기술의 우수성

- ① 비정질 실리콘 산화물과 비정질 탄소를 포함하는 매트릭스, 상기 매트릭스 내에 분산된 실리콘 금속 결정들과 층상 흑연 결정 구조를 갖는 탄소 구조체들을 포함하는 실리콘 산화물-탄소 복합체
- ② 우수한 용량을 나타내는 실리콘 금속 결정, 비정질 실리콘 산화물 등 실리콘계 물질의 충방전 과정에서의 체적 변화를 억제하면서도, 우수한 전기 전도성을 나타내는 음극 활물질을 제공할 수 있음

종래기술 문제점	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 흑연 등 탄소계 음극 활물질은 최대 이론용량에서 한계가 있음</li> <li>• 높은 이론용량을 나타내는 실리콘은 충방전 과정에서 체적변화로 인해 용량유지율 즉, 수명특성이 불량함</li> </ul>
해결방안	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 실리콘 금속 결정 및 비정질 실리콘 산화물 등 실리콘계 물질과 층상 흑연 결정 구조를 갖는 탄소 구조체들 및 비정질 탄소 등 탄소계 물질이 무질서하게 분산된 산화물-탄소 복합체</li> <li>• 이 복합체는 결정성 탄소 구조체를 실록산 망목구조를 형성할 수 있는 실리콘 할라이드와 다가 알코올의 혼합액에 첨가한 후, 열처리하여 얻음</li> </ul>
기술의 특징 및 우수성	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 복합체의 특유 구조는 실리콘계 물질의 체적 변화를 감소시켜 용량 및 용량 유지율을 향상시키면서도 전도성을 유지함</li> </ul>

■ 기술의 효과

- 실리콘 금속 결정, 비정질 실리콘 산화물 등 실리콘계 물질을 함유하여 우수한 용량특성을 나타냄
- 비정질 실리콘 산화물과 비정질 탄소를 포함하는 매트릭스, 상기 매트릭스 내에 분산된 실리콘 금속 결정들과 층상 흑연 결정 구조를 갖는 탄소 구조체들을 포함하는 실리콘-탄소 복합체의 특유의 구조는 충방전 과정에서 실리콘계 물질의 체적변화를 억제하여 우수한 용량유지율을 나타냄

■ 기술의 완성도(TRL)

기초 연구 단계		실험 단계		시작품 단계		제품화 단계		사업화
기본원리 파악	기본개념 정립	기능 및 개념 검증	연구실환경 테스트	유사환경 테스트	파일럿현장 테스트	상용모델 개발	실제 환경 최종테스트	상용운영
			●					

■ 기술 키워드

한글키워드	음극 활물질, 실리콘, 결정성 탄소 구조체
영문키워드	anode material, silicon, crystalline carbon structure

## 03 기술적용분야 및 경쟁력

- 기술의 적용분야**
  - 에너지 저장소자의 전극 활물질
  - 리튬이차전지의 음극 활물질
  
- 기술경쟁력**
  - 연구실 환경에서 721 mAh/g 이상의 초기 방전용량과 더불어, 80%를 넘는 우수한 용량 유지율을 나타냄에 따라 이차전지 고용량화에 대응
  - 유기용매를 사용하여 탄소 구조체 형성하고, 실리콘 할라이드와 다가 알코올을 사용하여 실리콘 산화물 및 실리콘 결정을 생성하는 등 비교적 간단한 공정을 사용하므로 비용 측면에서 유리
  
- 기술실시에 따른 기업에서의 이점**
  - 이차전지 고용량화 전략에 선제 대응 가능하고, 용량 유지율을 향상시킬 수 있는 음극 활물질 제공이 가능함에 따라 시장 경쟁력 확보 가능
  - 간단한 프로세스 및 재료 단가가 낮아 비용 경쟁력 확보 가능

[국내 이차전지 분야의 SWOT 분석]



### ■ 특허현황

구분	발명의 명칭	출원번호 (출원일)	등록번호 (등록일)	출원 국가
1	실리콘산화물-탄소 복합체, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 에너지 저장소자	10-2015-0012887 (2015.01.27)	10-1528121 (2015.06.04)	한국
2	SILICON OXIDE-CARBON COMPOSITE, METHOD OF MANUFACTURING THE COMPOSITE, AND ENERGY STORAGE DEVICE HAVING THE COMPOSITE	14/618,982 (2015.02.10)	9,985,279 (2018.05.29)	미국
3	SILICON OXIDE-CARBON COMPOSITE, METHOD OF MANUFACTURING THE COMPOSITE, AND ENERGY STORAGE DEVICE HAVING THE COMPOSITE	15/968,682 (2018.05.01)	-	미국



**교수명** 김 선 재 (나노소재연구실)  
**소속** 세종대학교 공과대학 나노신소재공학과  
**E-mail** sjkim1@sejong.ac.kr  
**연구분야** 이차전지, 광촉매, 방사선차폐재, E-ink display, Photoelectrochemical cell

### ■ 경력

- 1992 ~ 2001 한국원자력연구원 원자력재료기술개발팀 선임연구원
- 2001 ~ 현재 세종대학교 공과대학 나노신소재공학과 조교수/부교수/정교수
- 2011 ~ 2014 세종대학교 산학협력단 단장
- 2012 ~ 2014 세종대학교 연구산학협력처 처장
- 2012 ~ 2018 세종대학교 기술지주회사 대표이사
- 2014 ~ 2016 한국연구재단 국책연구본부 나노소재단장
- 2016 ~ 2018 세종대학교 산학협력단 단장 겸 연구산학협력처 처장
- 2018 ~ 현재 세종대학교 연구부총장 겸 대학원장

### ■ 대표 연구실적

#### Journals

- "Formation of physically durable and performance sensitive solid-electrolyte interphase of SiOx anode for lithium-ion battery", H-W Yang, D.I. Lee, N. Kang, W.S. Kang\*, S-J Kim\*, Mater. Res. Lett., 7, 89 (2018).
- "Highly enhancement of the SiOx nanocomposite through Ti-doping and carbon coating for high-performance Li-ion battery", H-W Yang, D.I. Lee, N. Kang, J.K. Yoo, S.T. Myung, J. Kim\*, S-J Kim\*, J. Power Sources, 12, 8138 (2018).
- "Exceptional Effect of Benzene in Uniform Carbon Coating of SiOx Nanocomposite for High-Performance Li-Ion Batteries", H-W Yang, N. Kang, S.T. Myung, J. Kim\*, S-J Kim\*, J. Electrochem. Soc., 165, A1247 (2018).
- "Bioinspired Surface Layer for the Cathode Material of High-Energy-Density Sodium-Ion Batteries", C-H Jo, J-H Jo, H. Yashiro, S-J Kim, Y-K Sun, S-T Myung\*, Adv. Energy Mater., 8, 1702942 (2018).
- "Synthesis and Electrochemical Reaction of Tin Oxalate-Reduced Graphene Oxide Composite Anode for Rechargeable Lithium Batteries", J.S. Park, J.H. Jo, H. Yashiro, S.S. Kim, S-J Kim, Y.K. Sun, S.T. Myung\*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 25941 (2017).
- "Simulation Protocol for Prediction of a Solid-Electrolyte Interphase on the Silicon-based Anodes of a Lithium-Ion Battery: ReaxFF Reactive Force Field", K-S Yun, S-J Pai, B-C Yeo, K-R Lee, S-J Kim\*, S-S Han\*, J. Phys. Chem. Lett., 8, 2812 (2017).
- "Reactivity of different surface sites with silicon chlorides during atomic layer deposition of silicon nitride", L-L Yusup, J-M Park, Y-H Noh, S-J Kim, W-J Lee, S Park, Y-K Kwon, RSC Adv., 6, 68515 (2016).
- "Nickel oxalate dihydrate nanorods attached to reduced graphene oxide sheets as a high-capacity anode for rechargeable lithium batteries", H-J Oh, C-H Jo, C-S Yoon, H. Yashiro, S-J Kim, S. Passerini, S-T Myung, NPG Asia Mater., 8, e270 (2016).
- "Re-heating effect of Ni-rich cathode material on structure and electrochemical properties", J-H Jo, C-H Jo, H. Yashiro, S-J Kim, S-T Myung, J. Power Sources, 313, 1 (2016).

#### 학술발표

- Shielding Capability Simulation for Neutron and Gamma rays using Metal Hydride Materials, 방사성폐기물학회 2018 추계학술발표회(한국방사성폐기물학회), 2018-11
- Using Compact SEI Formation to Enhance Electrochemical Properties of the SiOx Anode for Li-Ion Batteries, MRS fall meeting & exhibit(Materials research society), 2018-11





세종대학교  
산학협력단

UNIVERSITY