



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월05일
 (11) 등록번호 10-1357672
 (24) 등록일자 2014년01월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01B 33/021 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
 B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0064431
 (22) 출원일자 2012년06월15일
 심사청구일자 2012년06월15일
 (65) 공개번호 10-2013-0141206
 (43) 공개일자 2013년12월26일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2012507622 A*
 KR100806296 B1*
 KR1020030082431 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 김동욱
 대전광역시 서구 둔산1동 해니아파트 1-205
 강영구
 대전 유성구 가정로 43, 109동 701호 (신성동, 삼
 성한울아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 7 항

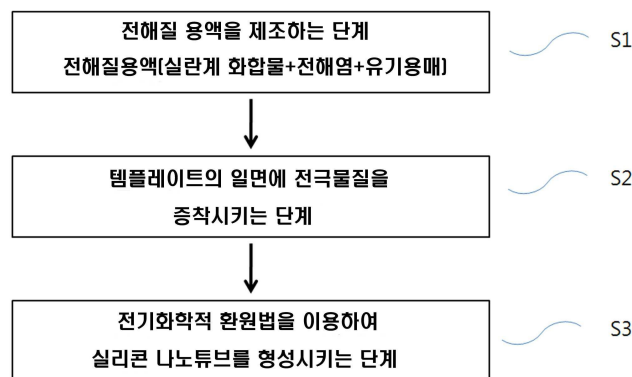
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **실리콘 나노튜브의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 실리콘 나노튜브를 제조하는 방법에 관한 것으로 구체적으로, 실란계 화합물 및 전해염을 유기용매에 용해시켜 전해질 용액을 제조하는 단계(단계 1); 템플레이트의 일면에 전극물질을 증착시키는 단계(단계 2); 및 기준전극 및 보조전극이 구비된 전해조에 작업전극으로서 상기 단계 2에서 제조된 전극물질이 증착된 템플레이트를 위치시킨 후, 상기 단계 1에서 제조된 전해질 용액을 투입하고 전기화학적 환원법을 이용하여 실리콘 나노튜브를 형성시키는 단계(단계 3)를 포함하는 실리콘 나노튜브의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 실리콘 나노튜브의 제조방법은 비교적 간단한 장치와 설비로 전기화학적 환원법을 이용하여 실리콘 나노튜브를 대량생산할 수 있는 장점이 있다. 또한, 이로부터 제조되는 실리콘 나노튜브는 종래 다른 실리콘 나노구조체보다 넓은 표면적을 가져 충방전시에 유발되는 부피팽창에 따른 응력을 용이하게 수용할 수 있을 뿐만 아니라, 종래 탄소계 음극재 보다 높은 충방전 용량을 나타내어 고용량 이차전지의 음극소재로 유용하게 이용할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

서홍석

인천광역시 부평구 부영로 35번길 29

백승진

경기 수원시 장안구 덕영대로445번길 89, 206호 (율전동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SI-1203

부처명 기획예산처

연구사업명 정부출연 일반사업

연구과제명 차세대 고안전성 리튬-고분자 이차전지용 핵심 소재 개발

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

실란계 화합물 및 전해염을 유기용매에 용해시켜 전해질 용액을 제조하는 단계(단계 1);

템플레이트의 일면에 전극물질을 증착시키는 단계(단계 2); 및

기준전극 및 보조전극이 구비된 전해조에 작업전극으로서 상기 단계 2에서 제조된 전극물질이 증착된 템플레이트를 위치시킨 후, 상기 단계 1에서 제조된 전해질 용액을 투입하고 전기화학적 환원법을 이용하여 실리콘 나노튜브를 형성시키는 단계(단계 3)를 포함하되,

상기 단계 1의 실란계 화합물은 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노튜브의 제조방법:

<화학식 1>

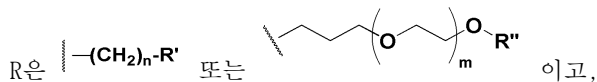


<화학식 2>



상기 화학식 1 또는 화학식 2에서,

X 는 F, Cl, Br 또는 I 이고,



여기서, R'은 메틸, 트리플루오로메틸, 1,1,1-트리플루오로에틸, 1,1,1-트리플루오로프로필 또는 페닐이고, R''은 메틸, 1,1,1-트리플루오로에틸 또는 1,1,1-트리플루오로프로필이고,

여기서, n은 0 내지 17의 정수이고, m은 0 내지 10의 정수이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 실란계 화합물은 테트라클로로실란(tetrachloro silane), 테트라브로모실란(tetrabromo silane), 테트라에틸실란(tetraethyl silane), 트리클로로실란(trichloro silane), 메틸트리클로로실란(methyl trichloro silane), 에틸트리클로로실란(ethyl trichloro silane) 및 메톡시(트리에톡시)프로필트리클로로실란(methoxy(triethoxy)propyl trichloro silane, MTETS)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노튜브의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 전해염은 테트라부틸암모늄염화물(tetrabutylammonium chloride), 테트라부틸암모늄브로마이드(tetrabutylammonium bromide), 테트라부틸암모늄퍼클로레이트(tetrabutylammonium perchlorate), 리튬퍼클로레이트(lithium perchlorate), 리튬염화물(lithium chloride), 리튬헥사플루오로포스페이트(lithium hexafluoro phosphate), 리튬테트라플루오로보레이트(lithium tetrafluoro borate) 및 리튬트리플루오로메탄술포네이트(lithium trifluoromethan sulfonate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노튜브의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 유기용매는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate), 디에틸카보네이트(diethyl carbonate), 메틸에틸카보네이트(methyl ethyl carbonate), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디메톡시에탄(dimethoxy ethane), 디에틸렌글리콜 디메틸에테르(diethylene glycol dimethylether), 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르(triethylene glycol dimethylether), 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르(tetraethylene glycol dimethylether) 및 아세토나이트릴(acetonitrile)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노튜브의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 템플레이트는 10-500 nm 크기의 기공을 갖는 폴리머 멤브레인, 양극산화 알루미늄 및 양극산화 티타늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노튜브의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 전극물질은 니켈, 구리, 금 및 티타늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이들의 합금인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노튜브의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 전기화학적 환원법은 -3.0~0 V 범위의 전압을 인가하여 1분-12시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 실리콘 나노튜브의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 실리콘 나노튜브를 제조하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로 템플레이트를 사용하여 전기화학적 환원법으로 실리콘 전구체로부터 실리콘 나노튜브를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 탄소나노튜브는 기계적, 전기적, 화학적 특성 등이 뛰어나 초고속, 고집적 전자소자나 센서로서의 활용도가 높은 물질이다. 그러나 상기 탄소나노튜브는 반도체특성 및 금속특성을 모두 나타내어 반도체성질 및 금속성질을 원하는대로 조절하는 것이 어렵다. 또한, 탄소나노튜브는 1400 °C 이상의 고온에서 제조되고, 복잡한 정제과정으로 인해 제조단가가 매우 높은 단점이 있다.

- [0003] 최근에는 이러한 탄소나노튜브를 대체할 물질로서 실리콘에 대한 연구가 진행되고 있다.
- [0004] 실리콘은 리튬이차전지용 고용량 음극재로 주목받고 있는 재료이다. 실리콘의 리튬 충방전 용량은 약 4200 mAh/g에 이르므로, 종래 탄소계 음극재에 비교하여 10배 이상의 충방전 용량을 가질 수 있는 장점이 있다. 그러나 실리콘은 이차전지가 충방전되는 과정에서 부피가 300-400 %로 팽창하여 재료내에서의 균열을 초래하거나 전극판에서 탈리를 수반하여 사이클이 진행됨에 따라 충전용량이 급격히 감소하는 단점이 있다.
- [0005] 최근에는 이러한 실리콘의 부피팽창 문제를 완화시키는 방법으로써 나노와이어 또는 나노튜브와 같은 실리콘 나노구조체를 제조하는 방법이 고안되었다(비특허문헌 1, 2). 상기 비특허문헌에서 실리콘 나노구조체는 충방전 과정에서 발생하는 부피팽창을 수용할 수 있어 사이클 특성을 개선하는 효과를 나타내었다.
- [0006] 특히, 실리콘 나노튜브는 다른 실리콘 나노구조체와 비교하여 표면적 비율이 상대적으로 매우 높아 우수한 성능을 기대할 수 있음을 나타내었다.
- [0007] 종래에는 일반적으로 화학기상증착법(chemical vapor deposition)을 이용하여 실리콘 나노튜브를 제조하였다.
- [0008] 예를 들면, 대한민국 등록특허 제10-0799570호(공개일:2007.12.20)에는 화학기상증착법을 이용하여 실리콘 나노튜브를 제조하는 방법이 개시되어있다(특허문헌 1). 구체적으로, 상기 특허문헌에는 비축매 금속 아일랜드가 형성된 기판상에 실리콘 나노튜브의 원료물질을 기상으로 공급하여 실리콘 나노튜브를 성장시키는 방법이 개시되어 있다. 그러나 상기 화학기상증착법은 1000 °C 이상의 고온에서 이루어지고, 제어가 매우 복잡할 뿐만 아니라, 고가의 진공장비 등을 필요로 하여 실리콘 나노튜브의 생산비용이 높은 단점이 있다.
- [0009] 이에 본 발명자들은 실리콘 나노튜브의 생산단가를 낮추기 위한 방법을 연구하던 중, 기공을 갖는 템플레이트를 사용하여 전기화학적 환원법으로 실리콘 전구체로부터 실리콘 나노튜브를 제조하는 방법은 비교적 간단한 장치와 설비를 이용하여 상온 및 상압에서 실리콘 나노튜브의 대량생산이 용이하다는 것을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0799570호(공개일:2007.12.20)

비특허문헌

- [0011] (비특허문헌 0001) Nam-Soon Choi, et.al., Journal of Materials Chemistry, vol. 21, 9825 (2011)
- (비특허문헌 0002) Mi-Hee Park, et.al., Nano Letters, Vol. 9, 3844 (2009)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은 실리콘 나노튜브의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조되는 실리콘 나노튜브를 이용한 이차전지의 음극소재를 제공

하는 데 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조되는 실리콘 나노튜브를 이용한 리튬이차전지를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은,
- [0016] 실란계 화합물 및 전해염을 유기용매에 용해시켜 전해질 용액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0017] 템플레이트의 일면에 전극물질을 증착시키는 단계(단계 2); 및
- [0018] 기준전극 및 보조전극이 구비된 전해조에 작업전극으로서 상기 단계 2에서 제조된 전극물질이 증착된 템플레이트를 위치시킨 후, 상기 단계 1에서 제조된 전해질 용액을 투입하고 전기화학적 환원법을 이용하여 실리콘 나노튜브를 형성시키는 단계(단계 3)를 포함하는 실리콘 나노튜브의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되는 실리콘 나노튜브를 이용한 이차전지의 음극소재를 제공한다.
- [0020] 나아가, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되는 실리콘 나노튜브를 이용한 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 실리콘 나노튜브의 제조방법은 비교적 간단한 장치와 설비로 전기화학적 환원법을 이용하여 실리콘 나노튜브를 대량생산할 수 있는 장점이 있다. 또한, 이로부터 제조되는 실리콘 나노튜브는 종래 벌크 실리콘, 실리콘 나노입자, 실리콘 나노와이어 등의 다른 실리콘 나노구조체보다 넓은 표면적을 가져 충방전시에 유발되는 부피팽창에 따른 응력을 용이하게 수용할 수 있을 뿐만 아니라 종래 탄소계 음극재 보다 높은 충방전 용량을 나타내어 고용량 이차전지의 음극소재로 유용하게 이용할 수 있는 장점이 있다.

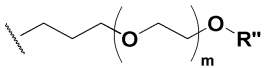
도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명에 따른 실리콘 나노튜브의 제조방법을 간단히 나타낸 공정도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 실리콘 나노튜브를 제조하는데 사용된 전해조를 간단히 도식화한 것이다.
- 도 3은 순환전류전압법을 이용하여 전해질 용액의 전압에 따른 전류밀도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1의 전기화학적 환원법을 수행하는 과정에서 전해질 용액의 시간에 따른 전류밀도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 실리콘 나노튜브를 주사전자현미경(SEM)으로 측정한 결과이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 실리콘 나노튜브를 투과전자현미경(TEM)으로 측정한 결과이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 실리콘 나노튜브를 투과전자현미경(TEM)으로 측정한 결과이다(반응 시간 5분/격벽두께 10 nm).
- 도 8은 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 실리콘 나노튜브를 투과전자현미경(TEM)으로 측정한 결과이다(반응 시간 30분/격벽두께 20 nm).
- 도 9는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 실리콘 나노튜브를 투과전자현미경(TEM)으로 측정한 결과이다(반응 시간 60분/격벽두께 30 nm).
- 도 10은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 실리콘 나노튜브를 X선 광전자 분광기(XPS)로 측정한 결과이다.
- 도 11은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 실리콘 나노튜브를 X선 회절분석기(XRD)로 측정한 결과이다.
- 도 12는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 실리콘 나노튜브를 이용하여 순환전류전압법으로 실리콘과 리튬의

전기화학적 합금(alloying) 및 역합금(de-alloying) 반응특성을 분석한 결과이다.

도 13은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 실리콘 나노튜브와 리튬 금속을 각각 전극으로 하는 반전지(half cell)를 이용하여 리튬의 환원에 의한 실리콘-니켈 합금 형성(충전) 및 리튬의 산화에 의한 역합금(방전) 사이클을 3회 실시한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0024] 도 1에 나타낸 바와 같이 본 발명은,
- [0025] 실란계 화합물 및 전해염을 유기용매에 용해시켜 전해질 용액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0026] 템플레이트의 일면에 전극물질을 증착시키는 단계(단계 2); 및
- [0027] 기준전극 및 보조전극이 구비된 전해조에 작업전극으로서 상기 단계 2에서 제조된 전극물질이 증착된 템플레이트를 위치시킨 후, 상기 단계 1에서 제조된 전해질 용액을 투입하고 전기화학적 환원법을 이용하여 실리콘 나노튜브를 형성시키는 단계(단계 3)를 포함하는 실리콘 나노튜브의 제조방법을 제공한다.
- [0028] 이하, 본 발명의 실리콘 나노튜브의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0029] 본 발명에 따른 실리콘 나노튜브의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 실란계 화합물 및 전해염을 유기용매에 용해시켜 전해질 용액을 제조하는 단계이다.
- [0030] 상기 실란계 화합물로는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0031] <화학식 1>
- [0032] SiX_4 ,
- [0033] <화학식 2>
- [0034] $RSiX_3$,
- [0035] 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서,
- [0036] X 는 F, Cl, Br 또는 I 이고,
- [0037] R은 $-(CH_2)_n-R'$ 또는  이고,
- [0038] 여기서, R'은 메틸, 트리플루오로메틸, 1,1,1-트리플루오로에틸, 1,1,1-트리플루오로프로필 또는 페닐이고, R''은 메틸, 1,1,1-트리플루오로에틸 또는 1,1,1-트리플루오로프로필이고,
- [0039] 여기서, n은 0 내지 17의 정수이고, m은 0 내지 10의 정수이다.
- [0040] 예를 들면, 상기 실란계 화합물로는 테트라클로로실란(tetrachloro silane), 테트라브로모실란(tetrabromo silane), 테트라에틸실란(tetraethyl silane), 트리클로로실란(trichloro silane), 메틸트리클로로실란(methyl trichloro silane), 에틸트리클로로실란(ethyl trichloro silane), 메톡시(트리에톡시)프로필트리클로로실란

(methoxy(triethoxy)propyl trichloro silane, MTETS) 등을 단독 또는 이를 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 실란계 화합물은 실리콘 나노튜브의 원료물질로 제공되며, 실리콘 환원반응을 통해 실리콘 나노튜브로 성장하게 된다.

[0041] 또한, 상기 전해염으로는 테트라부틸암모늄클로라이드(tetrabutylammonium chloride), 테트라부틸암모늄브로마이드(tetrabutylammonium bromide), 테트라부틸암모늄퍼클로레이트(tetrabutylammonium perchlorate), 리튬퍼클로레이트(lithium perchlorate), 리튬클로라이드(lithium chloride), 리튬헥사플루오로포스페이트(lithium hexafluoro phosphate), 리튬테트라플루오로보레이트(lithium tetrafluoro borate), 리튬트리플루오로메탄술포네이트(lithium trifluoromethan sulfonate) 등을 단독 또는 이를 혼합하여 사용할 수 있다.

[0042] 나아가, 상기 유기용매로는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate), 디에틸카보네이트(diethyl carbonate), 메틸에틸카보네이트(methyl ethyl carbonate), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디메톡시에탄(dimethoxy ethane), 디에틸렌글리콜 디메틸에테르(diethylene glycol dimethylether), 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르(triethylene glycol dimethylether), 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르(tetraethylene glycol dimethylether), 아세토나이트릴(acetonitrile) 등을 단독 또는 이를 혼합하여 사용할 수 있다.

[0043] 다음으로, 상기 단계 2는 템플레이트의 일면에 전극물질을 증착시키는 단계이다.

[0044] 상기 템플레이트로는 10-500 nm 크기의 기공을 갖고, 바람직하게는 20-200 nm 크기의 기공을 갖는 폴리머 멤브레인, 양극산화 알루미늄 멤브레인, 양극산화 티타늄 멤브레인 등을 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 폴리머 멤브레인으로는 폴리카보네이트 멤브레인을 사용할 수 있다. 상기 템플레이트의 기공의 크기를 조절하여 제조되는 실리콘 나노튜브의 외경의 크기를 조절할 수 있다.

[0045] 상기 템플레이트의 일면에 증착되는 전극물질로는 니켈, 구리, 금, 티타늄 등을 단독으로 또는 이들의 합금을 사용할 수 있다. 상기 템플레이트의 일면에 증착되는 상기 전극물질은 실리콘 나노튜브가 성장되는 템플레이트 표면의 반대면에 형성된다. 상기 전극물질은 3원 전극시스템에서 작업전극으로 사용된다.

[0046] 상기 템플레이트에 전극물질을 증착시키는 방법으로는 진공증착방법 등을 사용할 수 있다.

[0047] 또한, 상기 단계 1 및 단계 2는 별도로 진행되는 단계로서 순서를 변경하여 수행하여도 무방하다.

[0048] 다음으로, 상기 단계 3은 기준전극 및 보조전극이 구비된 전해조에 작업전극으로서 상기 단계 2에서 제조된 전극물질이 증착된 템플레이트를 위치시킨 후, 상기 단계 1에서 제조된 전해질 용액을 투입하고 전기화학적 환원법을 이용하여 실리콘 나노튜브를 형성시키는 단계이다.

[0049] 상기 전기화학적 환원법은 도 2에 도시된 전해조와 같은 장치를 이용하여 수행될 수 있다. 상기 전기화학적 환원법은 산소 및 수분이 1 ppm 이하인 비활성 분위기에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 비활성 분위기는 아르곤, 질소 등과 같은 비활성 기체를 공급하여 조성할 수 있다.

[0050] 본 발명에 따른 실리콘 나노튜브의 제조방법에 있어서, 상기 전기화학적 환원법은 3원 전극시스템을 사용하여 실리콘 나노튜브를 형성시킬 수 있다. 이때, 상기 3원 전극시스템은 기준전극으로서 은(Ag) 전극, 보조전극으로

서 백금(Pt)전극, 작업전극으로서 전극물질이 증착된 템플레이트를 이용하여 실시할 수 있다.

- [0051] 상기 전기화학적 환원법은 $-3.0\sim 0\text{ V}$ 범위의 전압을 인가하여 1분-12시간 동안 수행하는 것이 바람직하며, 상기 전기화학적 환원법은 상기 범위의 전압을 인가하여 5분-3시간 동안 수행하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0052] 상기 전기화학적 환원법이 -3.0 V 이하의 전압을 인가하여 수행되는 경우에는 전해질의 환원반응으로 인해 실란계 화합물의 환원을 방해하여 실리콘 나노튜브를 형성시키기 어려운 문제가 있다. 또한, 상기 전기화학적 환원법이 0 V 이상의 전압을 인가하여 수행되는 경우에는 실란계 화합물의 환원반응이 잘 일어나지 않아 실리콘 나노튜브를 형성시키기 어려운 문제가 있다.
- [0053] 전기화학적 환원법이 상기 범위의 전압을 인가하여 1분 이하로 수행되는 경우에는 시간이 매우 짧아 실리콘 나노튜브가 원활하게 생성되지 않는 문제가 있다. 또한, 12 시간 이상 수행되는 경우에는 실리콘 나노튜브의 생성이 더 이상 진행되지 않으므로 경제적이지 않은 문제가 있다. 나아가, 상기 전기화학적 환원법의 수행시간을 조절하여 제조되는 실리콘 나노튜브의 격벽의 두께를 조절할 수 있다.
- [0054] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되는 실리콘 나노튜브를 이용한 이차전지의 음극소재를 제공한다.
- [0055] 본 발명의 제조방법에 따라 제조되는 무정형 실리콘으로 이루어진 실리콘 나노튜브는 종래 결정성 실리콘 나노구조체보다 사이클 특성이 양호하여 이차전지의 음극소재로 유용하게 사용될 수 있다.
- [0056] 나아가, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되는 실리콘 나노튜브를 이용한 리튬이차전지를 제공한다.
- [0057] 본 발명의 제조방법에 따라 제조되는 무정형 실리콘으로 이루어진 실리콘 나노튜브는 종래 리튬이차전지의 전극소재로 사용되는 실리콘 나노구조체보다 우수한 충방전용량을 나타내어 리튬이차전지에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0058] 이하, 본 발명의 실시예를 통해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0059] <실시예 1> 실리콘 나노튜브의 제조 1
- [0060] 단계 1. 전해질 용액을 제조하는 단계
- [0061] 프로필렌카보네이트 10 ml에 0.1 M의 테트라클로로실란과 0.1 M의 테트라부틸암모늄클로라이드를 용해시켜 전해질 용액을 제조하였다.
- [0062] 단계 2. 템플레이트의 일면에 전극물질을 증착시키는 단계
- [0063] 기공크기가 100 nm인 폴리카보네이트 템플레이트의 일면에 니켈을 100 nm 두께로 진공증착하였다.
- [0064] 단계 3. 실리콘 나노튜브를 형성시키는 단계
- [0065] 전기화학적 환원법을 이용하여 실리콘 나노튜브를 형성시키기 위하여 은(Ag) 와이어(기준전극) 및 백금(Pt)메쉬(보조전극)가 구비된 전해조에 작업전극으로서 상기 단계 2에서 제조된 니켈(작업전극)이 증착된 폴리카보네이트 템플레이트를 전해셀에 위치시킨 후, 상기 단계 1에서 제조된 전해질 용액을 투입하였다.
- [0066] 상기 전기화학적 환원법의 모든 단계는 비활성 기체인 아르곤 가스 대기하의 글로브 박스(Glove box)내에서 수행되고, 기준전극 대비 $-3.0\sim 0\text{ V}$ 범위의 전압을 인가하여 30분 동안 수행하여 실리콘 나노튜브를 제조하였다.

- [0067] <실시예 2> 실리콘 나노튜브의 제조 2
- [0068] 상기 실시예 1 중 단계 3에서 전기화학적 환원법을 기준전극 대비 -1.2 V의 전압을 인가하여 0-60분 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 나노튜브를 제조하였다.
- [0069] 분석
- [0070] 1. 순환전류전압법(Cyclic Voltammetry) 분석
- [0071] 본 발명에 따른 전기화학적 환원법에서 나타나는 환원전류의 기원을 알아보기 위하여 순환전류전압법을 이용하여 전해질 용액의 전압에 따른 전류밀도를 측정하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0072] 상기 순환전류전압법은 실시예 1의 전해질 용액(A) 및 실란계 화합물을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1의 전해질 용액과 동일한 방법으로 제조된 전해질 용액(B)에 기준전극(은, Ag) 대비 -3.0~0 V의 전압을 인가하여 전류밀도를 측정하였다. 이때, 주사속도(scan rate)는 50 mV/s 였다.
- [0073] 도 3을 참조하면, 유기용매에 실란계 화합물 및 전해염을 용해시킨 전해질 용액(A)은 기준전극 대비 -3.0~-0.6 V에서 환원반응이 일어난 반면에, 유기용매에 전해염만을 용해시킨 전해질 용액(B)은 기준전극 대비 -2.0 V까지 환원반응이 거의 일어나지 않음을 나타내었다.
- [0074] 이로부터, 실시예 1의 유기용매에 실란계 화합물 및 전해염을 용해시킨 전해질 용액(A)에서 나타나는 환원전류는 실란계 화합물에 의한 실리콘 환원반응에 기인하는 것을 알 수 있다.
- [0075] 2. 시간대전류법(Chronoamperometry) 분석
- [0076] 상기 (1)의 실리콘 환원반응을 더욱 상세히 알아보기 위하여 시간대전류법을 이용하여 본 발명에 따른 실시예 1의 전기화학적 환원법을 수행하는 과정에서 전해질 용액의 시간에 따른 전류밀도를 측정하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0077] 상기 시간대전류법은 기준전극(은, Ag) 대비 -1.2 V의 일정 전압을 30분 동안 인가하여 시간에 따른 전류밀도를 측정하였다.
- [0078] 도 4를 참조하면, 반응초기에는 환원전류가 크게 흐르다가 일정 시간이 지나면 거의 일정한 환원전류가 흐르는 것을 알 수 있다. 이때, 30분 동안에 흐른 총 환원 전류량은 약 0.2 C였다.
- [0079] 이로부터, 본 발명에 따른 실리콘 나노튜브의 제조방법은 상기 분석 1에서 보인 바와 같이 실리콘 환원반응을 일으킬 수 있을 뿐만 아니라 상기 실리콘 환원반응을 안정하게 유지시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [0080] <실험예 1> 주사전자현미경(SEM) 분석
- [0081] 본 발명에 따라 제조된 실리콘 나노튜브의 형태를 분석하기 위하여, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 실시예 1에서 제조된 실리콘 나노튜브의 형태를 분석하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0082] 도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1의 실리콘 나노튜브는 내부가 비어있는 나노튜브 형태를 갖는 것을 알 수 있다.
- [0083] 이로부터, 본 발명에 따른 실리콘 나노튜브의 제조방법은 전기화학적 환원법을 이용하여 실리콘 나노튜브를 제조할 수 있음을 알 수 있다.
- [0084] <실험예 2> 투과전자현미경(TEM) 분석
- [0085] 본 발명에 따라 제조된 실리콘 나노튜브의 형태를 더욱 상세히 분석하기 위하여, 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 실리콘 나노튜브의 형태를 분석하였고, 그 결과를 도 6-도 9에 나타내었다.
- [0086] 도 6을 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1의 실리콘 나노튜브의 외경의 크기는 약 100 nm를 나타내어 제조과정

에서 사용된 폴리카보네이트 템플레이트의 기공크기와 비슷한 것을 알 수 있다. 또한, 상기 실리콘 나노튜브의 내경의 크기는 약 60 - 70 nm를 나타내었다.

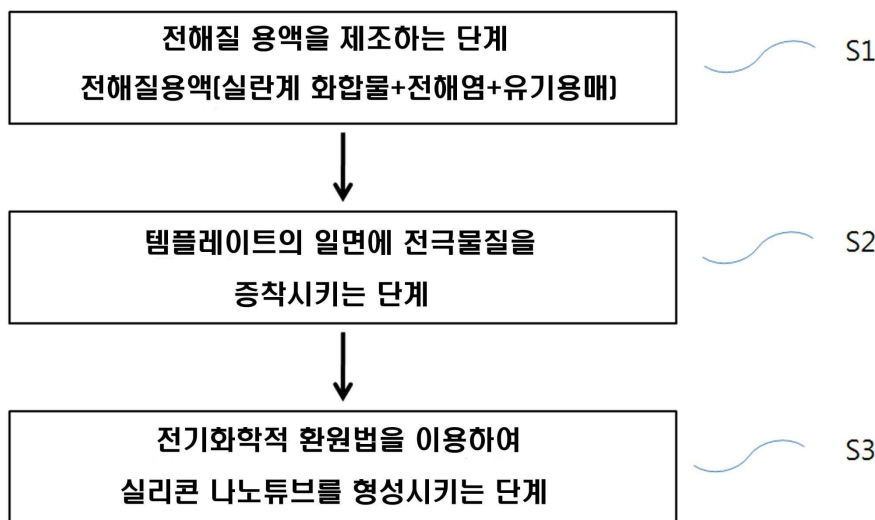
- [0087] 도 7-도 9를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 2의 실리콘 나노튜브는 전기화학적 환원 반응시간에 따라 길이는 거의 변화하지 않으나, 실리콘 나노튜브의 격벽 두께는 환원 반응시간에 비례하여 조절됨을 알 수 있다. 구체적으로, 상기 실리콘 나노튜브는 반응 초기에는 템플레이트의 벽을 따라 길이 방향으로 빠르게 성장하고, 반응이 진행됨에 따라서 격벽의 두께가 성장하는 것으로 추정할 수 있다.
- [0088] 이로부터, 본 발명에 따른 실리콘 나노튜브의 제조방법은 전기화학적 환원법을 이용하여 폴리카보네이트 템플레이트의 기공의 크기를 조절하여 제조되는 실리콘 나노튜브의 외경을 조절할 수 있음을 알 수 있고, 전기화학적 환원 반응시간을 조절하여 제조되는 실리콘 나노튜브의 격벽의 두께를 조절할 수 있음을 알 수 있다.
- [0089] <실험예 3> X선 광전자 분광기 (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) 및 X선 회절분석기(XRD, X-Ray Diffractometer) 분석
- [0090] (1)X선 광전자 분광기
- [0091] 본 발명에 따라 제조된 실리콘 나노튜브의 성분을 분석하기 위하여, X선 광전자 분광기(XPS)를 이용하여 실시예 1에서 제조된 실리콘 나노튜브의 구성성분을 분석하였고, 그 결과를 도 10에 나타내었다.
- [0092] 도 10을 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1의 실리콘 나노튜브는 표면에 SiO₂ 또는 SiO_x가 존재하는 것을 알 수 있다. 상기 SiO₂ 또는 SiO_x는 실시예 1의 실리콘 나노튜브의 표면이 공기 중에서 산화된 것에 기인하는 것으로 판단할 수 있다.
- [0093] (2)X선 회절분석기
- [0094] 본 발명에 따라 제조된 실리콘 나노튜브의 성분을 더욱 상세히 분석하기 위하여, X선 회절분석기(XRD)를 이용하여 실시예 1에서 제조된 실리콘 나노튜브를 분석하였고, 그 결과를 도 11에 나타내었다.
- [0095] 도 11를 참조하면, 본 발명에 실시예 1의 실리콘 나노튜브는 회절피크가 관찰되지 않으므로, 무정형의 실리콘으로 이루어진 것 판단할 수 있다. 한편, 종래 알려진 바에 의하면, 무정형의 실리콘 나노구조체는 결정성 실리콘 나노구조체보다 초기 사이클 특성이 우수한 것으로 알려져 있다.
- [0096] 이로부터, 본 발명에 따른 실리콘 나노튜브의 제조방법은 전기화학적 환원법을 이용하여 실험예 1 및 2를 통해 알아낸 바와 같이 무정형의 실리콘으로 이루어진 실리콘 나노튜브를 제조할 수 있어 이를 이차전지의 음극재로 이용할 수 있음을 알 수 있다.
- [0097] <실험예 4> 전기화학적 특성 실험
- [0098] (1) 순환전류전압법(Cyclic Voltammetry) 분석
- [0099] 본 발명에 따른 실리콘 나노튜브의 이차전지의 음극재로서 성능을 평가하기 위하여, 순환전류전압법을 이용하여 실리콘와 리튬의 전기화학적 합금(alloying) 및 역합금(de-alloying) 반응 특성을 분석하였고, 그 결과를 도 12에 나타내었다.
- [0100] 상기 실험은 1 M의 리튬염/에틸렌카보네이트:프로필렌카보네이트(1:1) (LiPF₆/EC:PC(1:1)) 전해질을 이용하여 실험하였고, 이때, 전위는 0-1.6V(vs. Li⁺/Li) 였고, 주사속도는 1 mV/s였다.
- [0101] 도 12를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1의 실리콘 나노튜브는 약 0.65 V (vs. Li⁺/Li)에서 전해질이 분해되면서 실리콘 표면에 SEI(Solid Electrolyte Interface) 층이 생성되는 반응이 일어났고, 다시 환원되는 동안에는 상기 반응이 일어나지 않았다. 즉, 첫번째 사이클의 충전과정에서 전해질이 분해되면서 음극 표면에 SEI층이 안정적으로 형성된 것을 알 수 있다. 상기 SEI층은 리튬이온의 출입은 허용하지만, 전자의 흐름은 막는 층으로서, 형성된 SEI층이 안정하다면 더 이상 전해질 내의 용매분해는 일어나지 않고, 다음 충전되는 동안에 전해

질 분해반응이 일어나지 않는다.

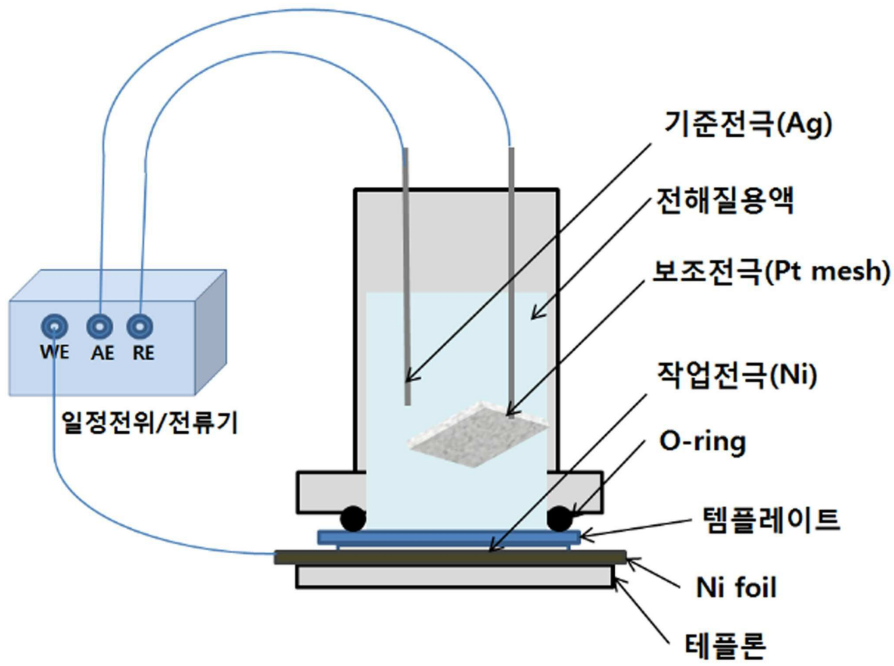
- [0102] 또한, 0.25V(vs. Li^+/Li)에서 리튬 환원에 의한 실리콘-리튬 합금형성 피크가 관찰되었다.
- [0103] 이로부터, 본 발명의 제조방법에 따라 제조되는 실리콘 나노튜브는 리튬 충전 반응(실리콘-리튬 합금/역합금 반응)이 원활하게 진행됨을 나타내므로 리튬이차전지의 음극재로서 이용할 수 있음을 알 수 있다.
- [0104]
- [0105] (2) 리튬이차전지의 음극재로서의 성능 평가 실험
- [0106] 본 발명에 따른 실리콘 나노튜브의 이차전지의 음극재로서 성능을 평가하기 위하여, 본 발명에 따른 실시예 1의 실리콘 나노튜브와 리튬 금속을 각각 전극으로 하는 반전지(half cell)을 제조하여, 리튬의 환원에 의한 실리콘-리튬(Si-Li) 합금 형성(충전) 및 리튬의 산화에 의한 역합금(방전) 사이클을 3회 실시하였고, 그 결과를 도 13에 나타내었다.
- [0107] 도 13을 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1의 실리콘 나노튜브를 이용한 반전지의 1차 충전용량은 약 7000 mAh/g 이상을 나타내었고, 1차 방전용량은 약 1000 mAh/g 을 나타내었다.
- [0108] 이로부터, 본 발명에 따라 제조되는 실리콘 나노튜브는 종래 탄소계 음극재보다 높은 충전용량 및 방전용량을 가져 고용량 리튬이차전지의 음극재로서 이용할 수 있음을 알 수 있다.

도면

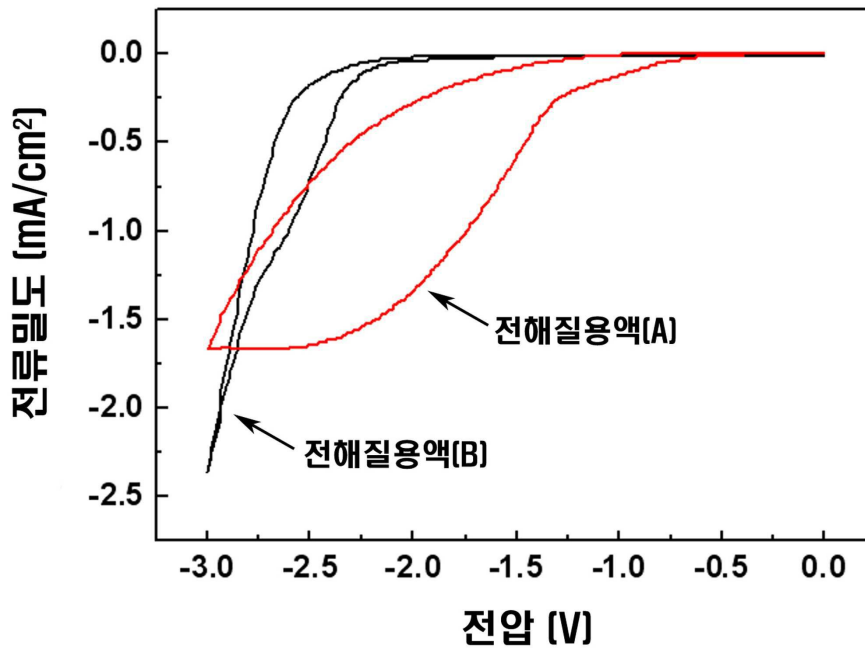
도면1



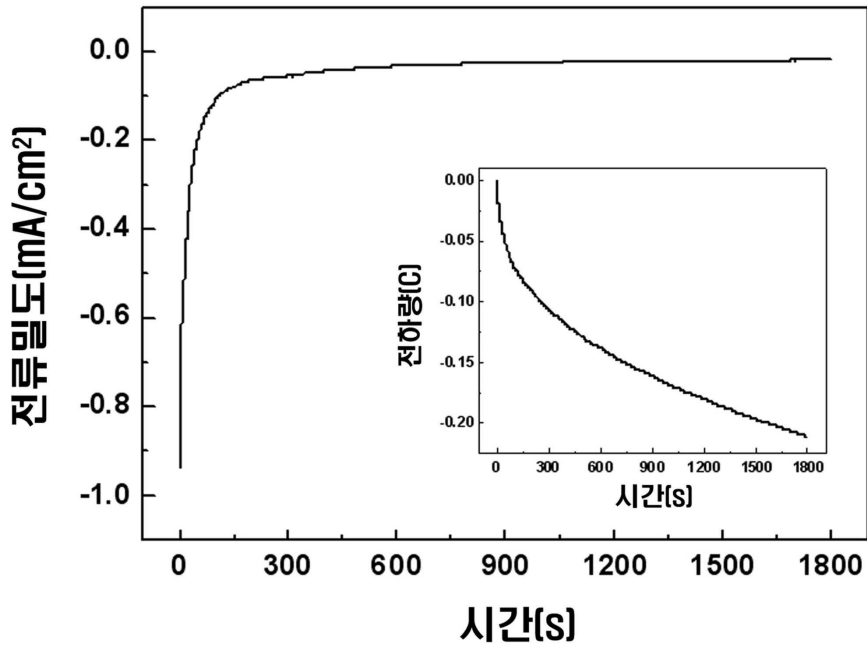
도면2



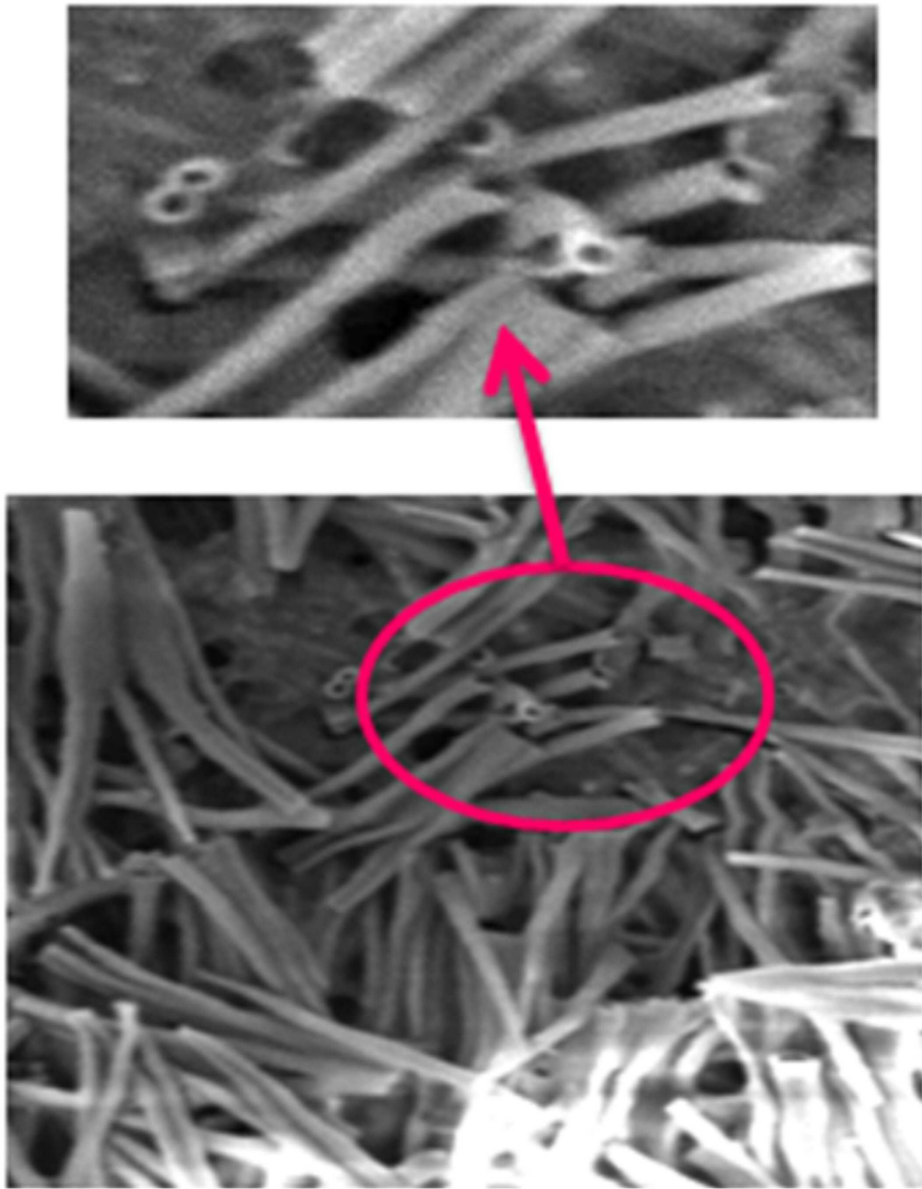
도면3



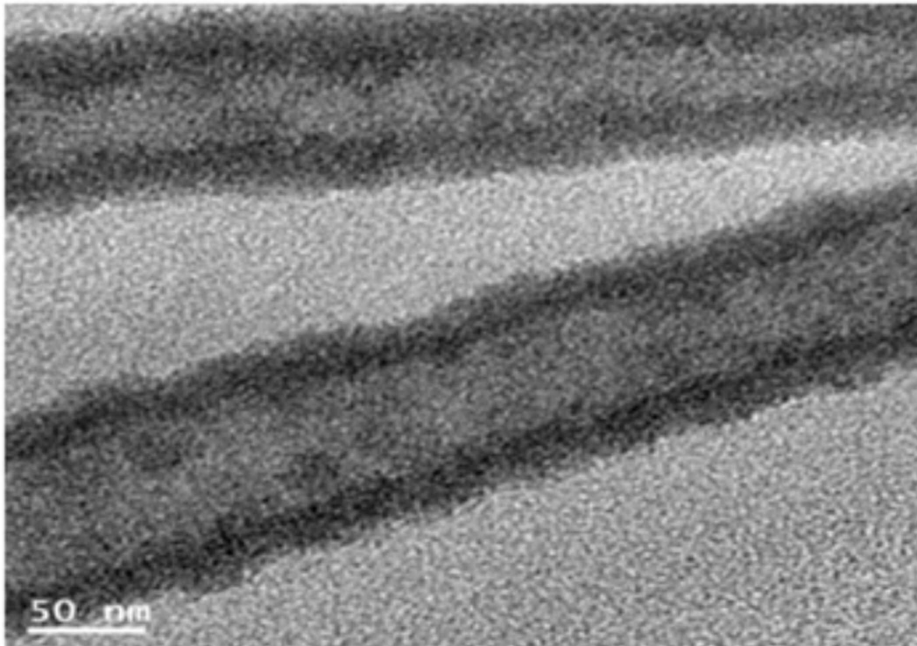
도면4



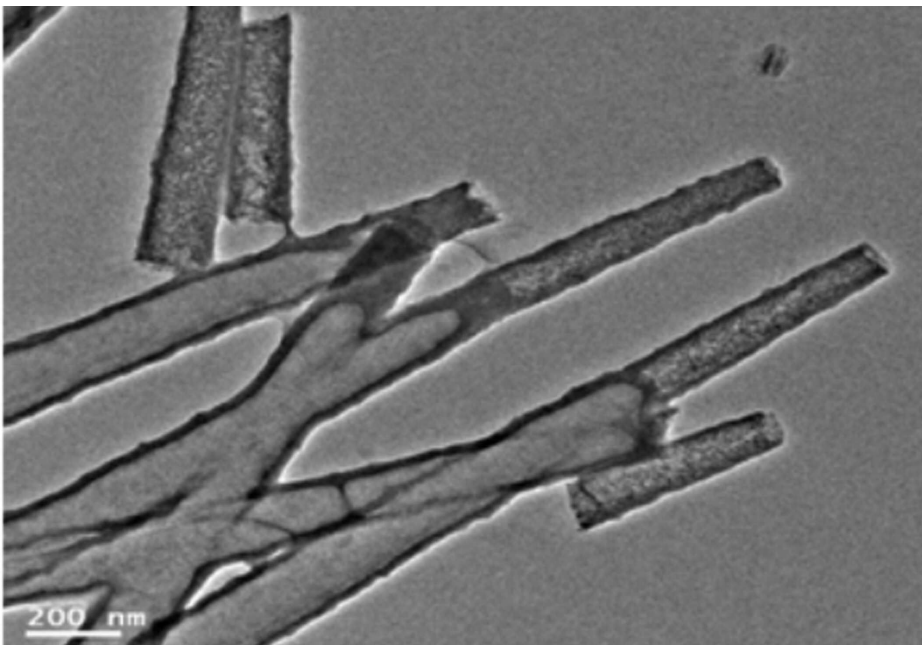
도면5



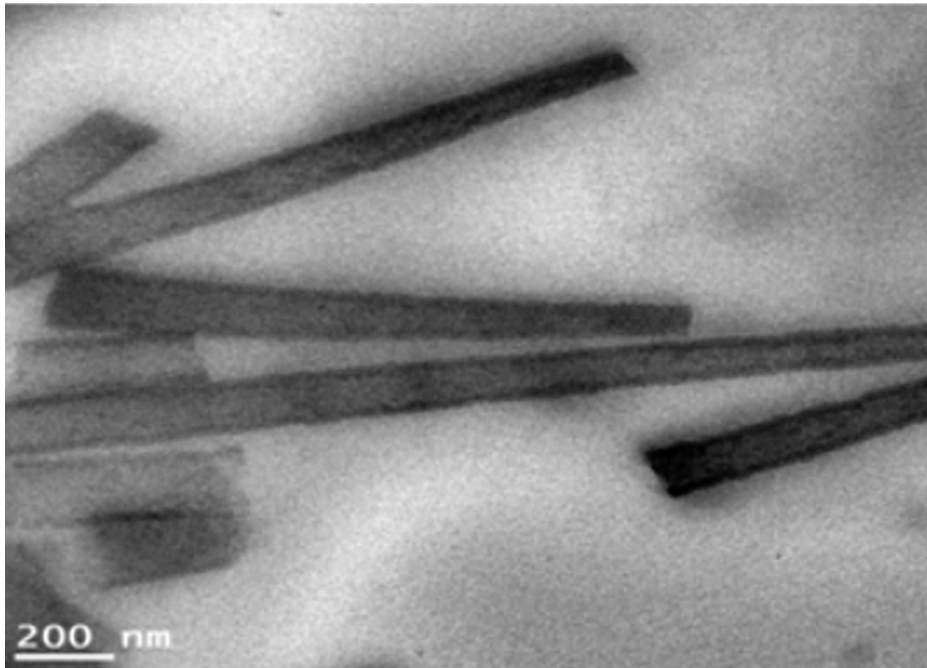
도면6



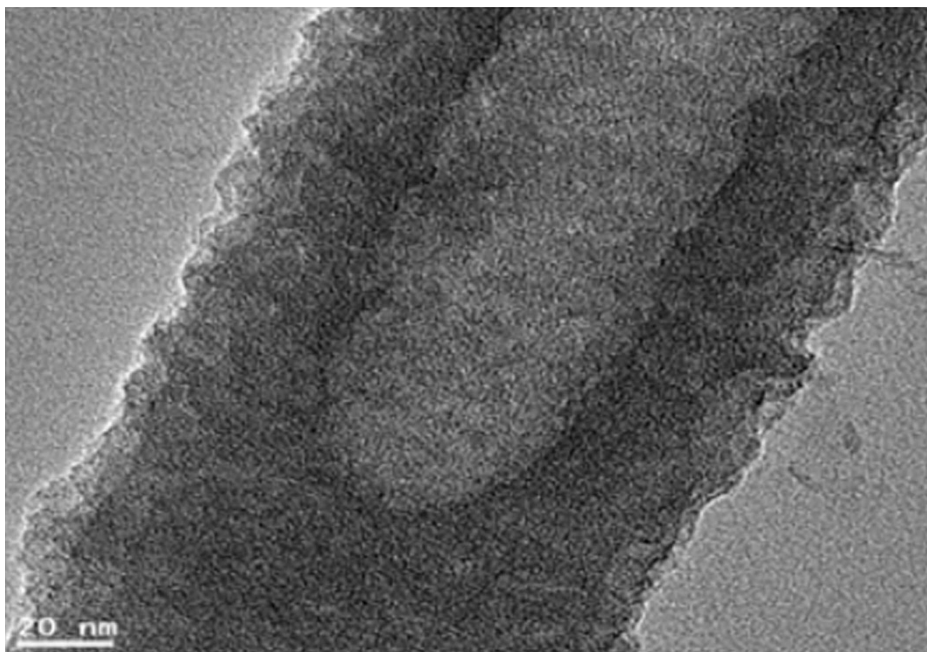
도면7



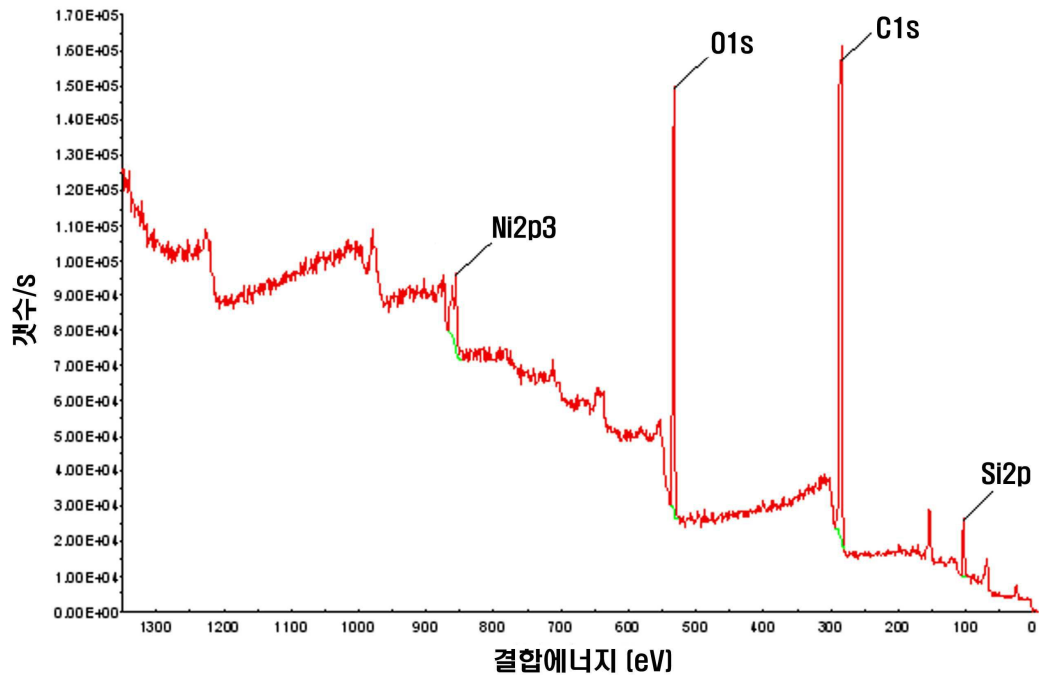
도면8



도면9



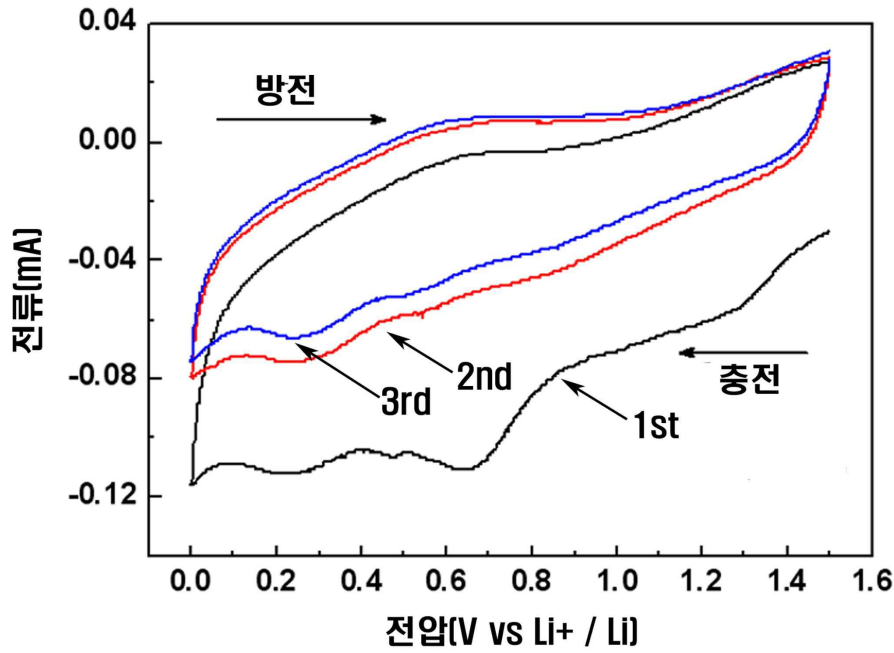
도면10



도면11



도면12



도면13

