



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0105658
(43) 공개일자 2022년07월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) C01B 32/19 (2017.01)
C01B 32/194 (2017.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7020813
(22) 출원일자(국제) 2020년11월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년06월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2020/062240
(87) 국제공개번호 WO 2021/108558
국제공개일자 2021년06월03일
(30) 우선권주장
16/695,819 2019년11월26일 미국(US)
- (71) 출원인
글로벌 그래핀 그룹, 인크.
미국, 오하이오주 45405, 데이턴, 맥콕 에비뉴 1240
(72) 발명자
자뮤, 아루나
미국, 오하이오 45066, 스프링보로, 페킨 로드 2749
창, 하오-선
미국, 오하이오 45458, 센터빌, 크룩드 크릭 드라이브 9684
장, 보르 지.
미국, 오하이오 45458, 센터빌, 이.소셜 로우 로드 2301
(74) 대리인
허용록

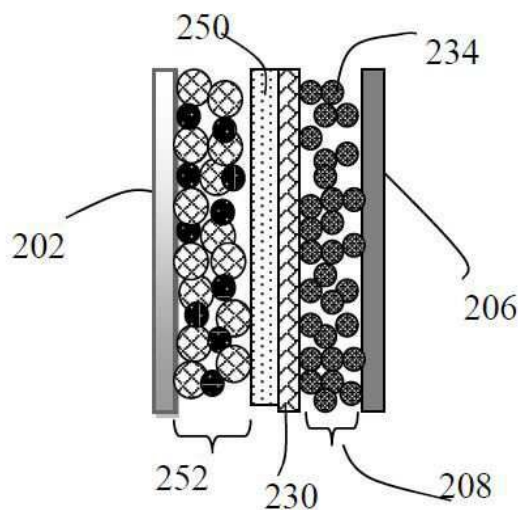
전체 청구항 수 : 총 34 항

(54) 발명의 명칭 알칼리 금속 배터리의 애노드를 위한 결합된 그래핀 볼 및 금속 입자

(57) 요약

리튬 배터리 또는 나트륨 배터리를 위한 애노드가 제공되고, 상기 애노드는 5/95 내지 95/5의 그래핀 볼 대 금속 부피 비율로 다수의 다공성 그래핀 볼 및 다수의 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 입자 또는 코팅을 포함하고, 상기 다공성 그래핀 볼은 총 그래핀 볼 부피를 기준으로 10 % 내지 99.9 %의 기공 부피 분율을 갖는 기공 또는 복수의 기공 및 100 nm 내지 20 μ m의 직경을 갖는 볼을 형성하는 복수의 그래핀 시트를 포함하고, 1 nm 내지 20 μ m의 직경 또는 두께를 갖는 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 입자 또는 코팅은 Au, Ag, Mg, Zn, Ti, K, Al, Fe, Mn, Co, Ni, Sn, V, Cr, 이들의 합금, 또는 이들의 조합에서 선택된다.

대표도 - 도4b



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 4/382 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 4/626 (2013.01)

H01M 4/661 (2013.01)

H01M 4/663 (2013.01)

H01M 4/667 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 배터리 또는 나트륨 배터리용 애노드로서,

상기 애노드는 2/98 내지 98/2의 그래핀 볼 대 금속 부피 비율로 다수의 다공성 그래핀 볼 및 다수의 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 입자 또는 코팅을 포함하고, 상기 다공성 그래핀 볼은 총 그래핀 볼 부피 기준으로 10 % 내지 99.9 %의 기공 부피 분율을 갖는 기공 또는 복수의 기공 및 100 nm 내지 20 μm 의 직경을 갖는 상기 볼을 형성하는 다수의 그래핀 시트를 포함하고, 1 nm 내지 20 μm 의 직경 또는 두께를 갖는 상기 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속은 Au, Ag, Mg, Zn, Ti, K, Al, Fe, Mn, Co, Ni, Sn, V, Cr, 이들의 합금, 또는 이들의 조합으로부터 선택되고 그래핀 볼의 바깥쪽 또는 그래핀 볼의 외부 표면에 배치되는 애노드.

청구항 2

제1 항에 있어서,

2개의 주요 표면을 갖는 집전체를 더 포함하고, 상기 다수의 다공성 그래핀 볼 및 다수의 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 입자는 적어도 집전체의 1개 또는 2개의 주요 표면에 증착되는 그래핀 볼과 금속 입자의 혼합물 층을 형성하는 애노드.

청구항 3

제1 항에 있어서,

2개의 주요 표면을 갖는 집전체를 더 포함하고, 상기 다수의 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 입자 또는 코팅은 집전체의 1개의 주요 표면 또는 2개의 주요 표면에 증착되는 한 층 또는 두 층의 금속 장식된 또는 금속 코팅된 그래핀 볼을 형성하기 위해 그래핀 볼의 외부 표면에 증착되는 애노드.

청구항 4

제1 항에 있어서,

2개의 주요 표면을 갖는 집전체를 더 포함하고, 상기 다수의 다공성 그래핀 볼은 개별 그래핀 볼 층을 형성하고 상기 다수의 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 입자 또는 코팅은 개별 그래핀 볼 층을 오버레이하는 개별 금속 층을 형성하고, 상기 개별 금속 층 또는 그래핀 볼 층은 집전체에 증착되거나 집전체에 의해 지지되는 애노드.

청구항 5

제1 항에 있어서,

2개의 주요 표면을 갖는 집전체를 더 포함하고, 상기 다수의 다공성 그래핀 볼은 적어도 개별 그래핀 볼 층을 형성하고, 상기 다수의 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 입자 또는 코팅은 적어도 개별 금속 층을 형성하고, 2개의 주요 표면 중 적어도 하나는 하나의 금속 층을 오버레이하는 하나의 개별 그래핀 볼 층으로 증착되는 애노드.

청구항 6

제5 항에 있어서,

상기 금속 층은 그래핀 볼 층/금속 층/그래핀 볼 층의 3층 구조를 형성하기 위해 하나의 그래핀 볼 층으로 추가 오버레이되고 주요 표면의 1개 또는 2개는 그러한 3층 구조로 각각 증착되는 애노드.

청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 그래핀 시트는 단층 또는 소수층 그래핀을 포함하고, 상기 소수층 그래핀 시트는 X선 회절로 측정하였을 때 0.3354 nm 내지 0.6 nm의 평면간 간격 d_{002} 를 갖는 2층 내지 10층의 적층된 그래핀 평면을 갖고, 상기 단층 또는 소수층 그래핀 시트는 본질적으로 0 %의 비탄소 원소를 갖는 순수 그래핀 물질 또는 0.001 중량 % 내지 25 %의 비탄소 원소를 갖는 비순수 그래핀 물질을 포함하는 애노드.

청구항 8

제7 항에 있어서,

상기 비순수 그래핀은 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 그래핀 플루오르화물, 그래핀 염화물, 그래핀 브롬화물, 그래핀 요오드화물, 수소화된 그래핀, 질소화된 그래핀, 도핑된 그래핀, 화학적으로 기능화된 그래핀 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 애노드.

청구항 9

제1 항에 있어서,

상기 그래핀 볼은 복합 그래핀 볼로서 상기 다수의 그래핀 시트를 함께 유지하는 0.01 중량 % 내지 40 중량 %의 바인더 또는 매트릭스 물질을 더 포함하는 애노드.

청구항 10

제9 항에 있어서,

상기 바인더 또는 매트릭스 물질은 전자 전도성 또는 리튬 이온 전도성 물질을 포함하는 애노드.

청구항 11

제10 항에 있어서,

상기 전자 전도성 물질은 고유 전도성 고분자, 피치(pitch), 금속, 이들의 조합, 또는 탄소와 이들의 조합으로부터 선택되고, 상기 금속은 Au, Ag, Mg, Zn, Ti, K, Al, Fe, Mn, Co, Ni, Sn, V, Cr 또는 이들의 합금을 포함하지 않는 애노드.

청구항 12

제11 항에 있어서,

상기 고유 전도성 고분자는 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리푸란, 폴리아세틸렌, 두 고리식(bi-cyclic) 고분자, 이들의 술폰화된 유도체, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 애노드.

청구항 13

제10 항에 있어서,

상기 리튬 이온 전도성 물질은 Li_2CO_3 , Li_2O , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, LiOH , LiX , ROCO_2Li , HCOLi , ROLi , $(\text{ROCO}_2\text{Li})_2$, $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$, Li_2S , Li_xSO_y , 또는 이들의 조합으로부터 선택되고, $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$, 또는 Br , $R =$ 탄화수소 작용기, $0 < x \leq 1$, $1 \leq y \leq 4$ 인 애노드.

청구항 14

제10 항에 있어서,

상기 리튬 이온 전도성 물질은 과염소산리튬(LiClO_4), 헥사플루오로인산리튬((LiPF_6)), 붕플루오르화리튬(LiBF_4), 헥사플루오로비소화리튬(LiAsF_6), 트리플루오로메탄술폰산리튬(LiCF_3SO_3), 비스-트리플루오로메틸 술폰이미드 리튬($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), 비스(옥살라토)붕산 리튬(LiBOB), 옥살릴디플루오로붕산리튬($\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$), 질산리튬(LiNO_3), 플루오로알킬인산리튬($\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$), 리튬 비스퍼플루오로-에틸술폰이미드(LiBETI), 리튬 비스(트리플루오로메탄술폰)이미드, 리튬 비스(플루오로술폰)이미드, 리튬 트리플루오로메탄술폰이미드(LiTFSI), 이온성 액

체 기반 리튬 염 또는 이들의 조합으로부터 선택된 리튬 염을 포함하는 애노드.

청구항 15

제10 항에 있어서,

상기 리튬 이온 또는 나트륨 이온 전도성 물질은 폴리디알릴 디메틸 암모늄 염화물(PDDA), 폴리나트륨 4-스티렌 술포산염(PSS), 폴리에틸렌 글리콜 tert-옥틸페닐에테르(PEGPE), 폴리알릴 아민(PAAm), 폴리(에틸렌 산화물)(PEO), 폴리프로필렌 산화물(PP0), 폴리(아크릴로니트릴)(PAN), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA), 폴리(비닐리덴 플루오르화물)(PVdF), 폴리 비스-메톡시 에톡시에톡사이드-포스파제넥스, 폴리비닐 염화물, 폴리디메틸 실록산, 폴리(비닐리덴 플루오르화물)-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP), 이들의 술포화된 유도체, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 리튬 이온 전도성 고분자를 포함하는 애노드.

청구항 16

제10 항에 있어서,

상기 리튬 이온 또는 나트륨 이온 전도성 물질은 술포화된 고분자를 포함하는 애노드.

청구항 17

제1 항에 있어서,

상기 그래핀 볼은 팽창된 흑연 플레이크, 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 탄소 섬유, 탄소 입자, 흑연 입자, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 피치, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 전자 전도성 물질을 더 포함하는 애노드.

청구항 18

제1 항에 있어서,

상기 애노드는 리튬이 미리 로딩된 또는 나트륨이 미리 로딩된 그래핀 미립자를 형성하기 위해 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속과 물리적으로 접촉하는 리튬 금속 또는 나트륨 금속을 더 포함하는 애노드.

청구항 19

제1 항에 있어서,

상기 그래핀 볼은 0.005 g/cm^3 내지 1.7 g/cm^3 의 밀도 및 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $2,630 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖는 애노드.

청구항 20

캐소드, 제1 항의 애노드, 상기 애노드와 이온 접촉하는 선택적 리튬 공급원 또는 선택적 나트륨 공급원, 및 상기 캐소드 및 상기 애노드 둘 다와 이온 접촉하는 전해액을 포함하는 알칼리 금속 배터리.

청구항 21

제20 항에 있어서,

상기 리튬 공급원은 상기 리튬 합금에 80 중량% 이상의 리튬 원소를 갖는 리튬 합금 또는 리튬 금속의 호일, 입자 또는 필라멘트로부터 선택되고; 또는 상기 나트륨 공급원은 상기 나트륨 합금에 80 중량% 이상의 나트륨 원소를 갖는 나트륨 합금 또는 나트륨 금속의 호일, 입자 또는 필라멘트로부터 선택되는 알칼리 금속 배터리.

청구항 22

제20 항에 있어서,

리튬 금속 배터리, 리튬-황 배터리, 리튬-셀레늄 배터리, 리튬-공기 배터리, 나트륨 금속 배터리, 나트륨-황 배터리, 나트륨-셀레늄 배터리, 또는 나트륨-공기 배터리인 알칼리 금속 배터리.

청구항 23

제1 항의 애노드, 캐소드, 상기 애노드 및 상기 캐소드와 이온 접촉하는 전해액을 포함하는 리튬 이온 배터리로

서, 상기 캐소드는 상기 배터리가 충전될 때 상기 전해액에 리튬 이온을 방출하는 리튬 함유 캐소드 활성 물질을 포함하고, 방출된 리튬 이온은 애노드로 이동하여 상기 금속과 반응하거나 애노드에서 상기 금속과 합금을 형성하는 리튬 이온 배터리. (바람직하게, 배터리가 제조될 때 애노드는 리튬 없음)

청구항 24

제1 항의 애노드, 캐소드, 상기 애노드 및 상기 캐소드와 이온 접촉하는 전해액을 포함하는 나트륨 이온 배터리로서, 상기 캐소드는 상기 배터리가 충전될 때 상기 전해액에 나트륨 이온을 방출하는 나트륨 함유 캐소드 활성 물질을 포함하고, 방출된 나트륨 이온은 애노드로 이동하여 상기 금속과 반응하거나 애노드에서 상기 금속과 합금을 형성하는 나트륨 이온 배터리.

청구항 25

제1 항의 애노드를 제조하는 공정으로서,

상기 공정은 (a) 다수의 그래핀 볼과 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 혼합물 및 액체 매체에 분산된/용해된 선택적 바인더 또는 접착제를 포함하는 슬러리를 제공하는 단계로서, 리튬 유인 또는 나트륨 유인 금속은 Au, Ag, Mg, Zn, Ti, Al, Fe, Mn, Co, Ni, Sn, V, Cr, 이들의 합금, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 단계; 및 슬러리를 집전체 표면에 증착시키고 액체 매체를 제거하여 애노드를 형성하는 단계를 포함하는 공정.

청구항 26

제25 항에 있어서,

제공하는 단계 (a)는 혼합물을 얻기 위해 다수의 그래핀 볼의 외부 표면에 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 코팅 또는 입자를 증착시키는 절차를 포함하는 공정.

청구항 27

제26 항에 있어서,

증착 또는 코팅 절차는 용융 디핑(melt-dipping), 용액 증착, 화학적 기상 증착, 물리적 기상 증착, 스퍼터링, 전기 화학적 증착, 분무 코팅, 플라즈마 코팅, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 절차를 포함하는 공정.

청구항 28

제1 항의 애노드를 제조하는 공정으로서, 상기 공정은 (a) 집전체 표면에, 금속 코팅 또는 별개의 다수 입자 형태로, 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 금속 층을 증착하는 단계로서, 리튬 유인 또는 나트륨 유인 금속은 Au, Ag, Mg, Zn, Ti, Al, Fe, Mn, Co, Ni, Sn, V, Cr, 이들의 합금, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 단계; 및 (b) 다층 애노드를 형성하기 위해 상기 금속 층 표면에 다수의 그래핀 볼 층을 증착시키는 단계를 포함하는 공정.

청구항 29

제28 항에 있어서,

다수의 그래핀 볼 층에, 금속 코팅 또는 별개의 다수 입자 형태로, 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 다른 층을 증착시키는 단계를 더 포함하는 공정.

청구항 30

제1 항의 애노드를 제조하는 공정으로서,

상기 공정은 (a) 집전체 표면에 다수의 그래핀 볼 층을 증착시키는 단계; 및 (b) 다층 애노드를 형성하기 위해 그래핀 볼 층에, 금속 코팅 또는 별개의 다수 입자 형태로, 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 금속 층을 증착시키는 단계를 포함하고, 리튬 유인 또는 나트륨 유인 금속은 Au, Ag, Mg, Zn, Ti, Al, Fe, Mn, Co, Ni, Sn, V, Cr, 이들의 합금, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 공정.

청구항 31

제30 항에 있어서,

금속 층 표면에 다수의 그래핀 볼의 다른 층을 증착시키는 단계를 더 포함하는 공정.

청구항 32

제25 항에 있어서,

단계 (a)의 그래핀 볼은 볼 분쇄, 분무 건조, 팬 코팅(pan-coating), 기중 현탁 코팅(air-suspension coating), 원심 압출, 진동 노즐 코팅 또는 in-situ 증합으로부터 선택된 절차로부터 제조되는 공정.

청구항 33

제25 항에 있어서,

상기 공정은 리튬이 미리 로딩된 또는 나트륨이 미리 로딩된 애노드를 형성하기 위해 애노드에 리튬 금속 또는 나트륨 금속을 함침시키는 단계를 더 포함하고, 리튬 금속 또는 나트륨 금속은 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속과 물리적으로 접촉하는 공정.

청구항 34

제25 항에 있어서,

상기 공정은 리튬 금속 배터리, 리튬-황 배터리, 리튬-셀레늄 배터리, 리튬-공기 배터리, 나트륨 금속 배터리, 나트륨-황 배터리, 나트륨-셀레늄 배터리, 또는 나트륨-공기 배터리에 애노드를 통합하는 단계를 더 포함하는 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] [관련 출원에 대한 상호 참조]

[0002] 본 출원은 2019년 11월 26일에 출원된 미국 특허 출원 제16/695,819호에 대한 우선권을 주장하며, 그 내용은 모든 목적을 위해 본 명세서에 참조로 포함된다.

[0003] 본 발명은 일반적으로는 알칼리 금속 배터리 또는 알칼리 금속 이온 배터리 분야, 보다 구체적으로는 결합된 다수의 그래핀 볼 및 리튬 또는 나트륨 유인 금속의 입자 또는 코팅을 갖는 리튬 또는 나트륨 2차 배터리 애노드, 및 그래핀 볼, 전극 및 배터리를 제조하기 위한 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 충전 가능한 리튬 이온(Li 이온) 및 리튬 금속 배터리(예를 들어, Li-황, Li 금속-공기 및 리튬-금속 산화물 배터리)는 전기 자동차(EV: electric vehicle), 하이브리드 전기 자동차(HEV: hybrid electric vehicle), 및 랩톱 컴퓨터 및 휴대폰과 같은 휴대용 전자 장치를 위한 유망한 전원(power source)으로 간주된다. 금속 원소인 리튬은 다른 금속과 비교하여 가장 높은 정전 용량(3,861 mAh/g)을 갖는다. 따라서, 일반적으로, Li 금속 배터리는 리튬 이온 배터리보다 상당히 더 높은 에너지 밀도를 갖는다. 마찬가지로, Na 금속 배터리는 대응하는 나트륨 이온 배터리보다 더 높은 에너지를 갖는다.

[0005] 역사적으로, 충전 가능한 리튬 금속 배터리는 리튬 금속 애노드와 결합된, TiS_2 , MoS_2 , MnO_2 , CoO_2 및 V_2O_5 와 같은 리튬화되지 않은 화합물을 캐소드 활성 물질(cathode active material)로 사용하여 제조되었다. 배터리가 방전될 때, 리튬 이온이 전해액을 통해 리튬 금속 애노드에서 캐소드로 전달되고, 캐소드가 리튬화된다. 불행하게도, 충전/방전이 반복되면, 리튬 금속은 애노드에서 덴드라이트(dendrite)를 형성하고, 이는 궁극적으로 성장하여 세퍼레이터(separator)를 관통하여 내부 단락 및 폭발을 야기한다. 이러한 문제와 관련된 일련의 사고의 결과로서, 이러한 유형의 2차 배터리 제조는 1990년대 초반에 중단되었다.

[0006] 이러한 안전 문제를 극복하기 위해, 전해액 또는 애노드가 개질되는 몇 가지 대안적인 접근 방법이 제안되었다. 제1 접근 방법은 애노드로서 Li 금속을 흑연(Li 삽입 물질)으로 대체하는 단계를 포함한다. 그러한 배터리의 오퍼레이션은 각각 애노드 및 캐소드에 있는 2개의 Li 삽입 화합물 사이에서 Li 이온을 왕복시키는 단계를 포함

하고, 따라서 "Li 이온 배터리"라는 이름이 붙었다. 짐작컨대, Li가 금속 상태가 아닌 이온 상태로 존재하기 때문에, 리튬 이온 배터리는 본질적으로 Li 금속 배터리보다 더 안전하다. 제2 접근 방법은 액체 전해액을 건식 고분자 전해액으로 교체하여 Li 고분자 고체 전해액(Li-SPE) 배터리를 생성하는 단계를 수반한다. 그러나, Li-SPE는 일반적으로 최대 80 °C의 오퍼레이팅 온도가 필요하기 때문에 어플리케이션이 매우 제한적이었다. 제3 접근 방법은 짐작컨대 덴드라이트 침투에 저항하는 고체 전해액의 사용을 포함하지만, 고체 전해액은 일반적으로 실온에서 과도하게 낮은 리튬 이온 전도도를 나타낸다. 이러한 고체 전해액 접근 방법에 대한 대안은 덴드라이트 침투를 막기 위해 애노드 활성 물질 층과 세퍼레이터 층 사이에 단단한 고체 보호 층을 사용하는 것이지만, 일반적으로 이러한 세라믹 물질 기반 층은 또한 낮은 이온 전도도를 갖고 리튬 금속 배터리에서 제조하고 구현하기가 어렵고 비용이 많이 든다. 또한, 그러한 단단하고 깨지기 쉬운 층의 구현은 현재의 리튬 배터리 제조 공정 및 장비와 맞지 않는다.

[0007] 리튬 이온(Li 이온) 배터리는 전기 구동 자동차를 위한 유망한 에너지 저장 장치이지만, 최신 Li 이온 배터리는 아직 비용 및 성능 목표를 충족시키지 못했다. Li 이온 셀(cell)은 일반적으로 탄소 음극(애노드)에 대하여 높은 전위에서 Li^+ 를 분리/재 충전 삽입하는 양극(캐소드)로서 리튬 전이 금속 산화물 또는 인산염을 사용한다. 흑연 애노드의 비용량(specific capacity)은 < 372 mAh/g이고 리튬 전이 금속 산화물 또는 인산염 기반 캐소드 활성 물질의 비용량은 일반적으로 140 mAh/g 내지 220 mAh/g의 범위이다. 결과적으로, 상업적으로 이용 가능한 Li 이온 셀의 비에너지(specific energy)는 일반적으로 120 Wh/kg 내지 240 Wh/kg, 가장 일반적으로 150 Wh/kg 내지 220 Wh/kg의 범위이다. 이들 비에너지 값은 배터리 구동 전기 자동차가 널리 받아들여지기 위해 필요한 값보다 상당히 낮다.

[0008] 하이브리드 전기 자동차(HEV), 플러그인 하이브리드 전기 자동차(HEV), 및 전 배터리 전기 자동차(all-battery electric vehicles)(EV)의 급속한 발전과 함께, 훨씬 더 높은 비에너지, 더 높은 에너지 밀도, 더 높은 속도 특성(rate capability), 긴 사이클 수명, 및 안전성을 갖는 충전 가능한 배터리를 제공하는 애노드 및 캐소드 물질에 대한 긴급한 요구가 있다. 다양한 첨단 에너지 저장 장치 중에서, Li-공기(또는 Li-O_2) 배터리, Na-공기(또는 Na-O_2) 배터리, Li-S 배터리 및 Na-S 배터리를 포함한 알칼리 금속 배터리는 그들의 높은 비에너지로 인해 특히 매력적이다.

[0009] Li-O_2 배터리는 아마도 오늘날 구성될 수 있는 가장 높은 에너지 밀도의 전기 화학적 셀이다. 산소 질량을 고려할 때, Li-O_2 셀은 5.2 kWh/kg의 이론적 에너지 밀도를 갖는다. 잘 구성된 Li-O_2 배터리는 Li 이온 배터리의 에너지 밀도보다 15배 내지 20배 높은 3,000 Wh/kg의 에너지 밀도를 달성할 수 있다. 그러나, 현재의 Li-O_2 배터리는 여전히 열악한 에너지 효율, 열악한 사이클 효율, 및 덴드라이트 형성 및 침투 문제를 겪고 있다.

[0010] Li의 이론적 정전 용량은 3,861 mAh/g이고 S의 이론적 정전 용량은 1,675 mAh/g이기 때문에, 가장 유망한 에너지 저장 장치 중 하나는 리튬-황(Li-S) 셀과 같은 리튬 금속 애노드 기반 배터리이다. 가장 단순한 형태에서, Li-S 셀은 양극으로서의 황 원소 및 음극으로서의 리튬으로 구성된다. 리튬-황 셀은, Li^+/Li^0 에 대해 2.2 V에 가까운 $\text{S}_8 + 16\text{Li} \leftrightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$ 반응으로 설명되는 산화-환원 커플(redox couple)로 작동한다. 이러한 전기 화학적 전위는 기존의 양극(예를 들어, LiMnO_4)이 나타내는 화학적 전위의 약 2/3이다. 그러나, 이러한 단점은 Li와 S의 매우 높은 이론적 정전 용량으로 상쇄된다. 따라서, 기존의 층상 삽입 기반 Li 이온 배터리와 비교할 때, Li-S 셀은 훨씬 더 높은 에너지 밀도(정전 용량과 전압의 곱)를 제공할 기회를 갖는다. Li_2S 에 대한 완전한 반응을 가정하면, 에너지 밀도 값은 결합된 Li 및 S의 중량 또는 부피를 기준으로, 각각 2,500 Wh/kg 및 2,800 Wh/l에 도달할 수 있다. 총 셀 중량 또는 부피를 기준으로 하면, 에너지 밀도는 각각 약 1,000 Wh/kg 및 1,100 Wh/l에 도달할 수 있다. 그러나, 황 캐소드 기술의 산업 리더들에 의해 보고된 현재의 Li-S 셀은(총 셀 중량 기준으로) 250 Wh/kg 내지 350 Wh/kg의 최대 셀 비에너지를 가지며, 이는 가능한 것보다 훨씬 낮은 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 요약하면, Li-S 배터리의 큰 잠재력에도 불구하고, Li-S 배터리의 실제 실현은 덴드라이트에 의해 유도된 내부 단락, 낮은 활성 물질 활용 효율, 높은 내부 저항, 자체 방전, 및 사이클 시의 빠른 정전 용량 감소와 같은 몇 가지 장애물로 인해 방해받았다. 이러한 기술적 장벽은 황 원소의 열악한 전기 전도도, (애노드 측으로 이

동하여 애노드에서 비활성화된 Li_2S 의 형성을 초래하는) 유기 전해액에서의 리튬 폴리설파이드의 높은 용해도, 및 Li 덴드라이트 형성 및 침투로 인한 것이다. Li 금속 2차(충전 가능한) 배터리(S, Se, NCM, NCM, 다른 리튬 전이 금속 산화물, 나트륨 전이 금속 산화물 등과 같은 모든 종류의 캐소드 활성 물질 포함)의 가장 심각한 문제는 덴드라이트 형성 및 침투, 높은 고체 전해질 계면 임피던스 및 열악한 사이클 수명이다. 나트륨 금속 배터리는 해결해야 할 유사한 문제를 갖는다.

[0012] 또한, 애노드 집전체(Cu 호일) 표면에 리튬 금속(또는 나트륨 금속) 층을 증착 또는 부착하는 것은 어렵고 비용이 많이 든다. 리튬 금속 또는 나트륨 금속 배터리의 애노드에서 리튬 금속 또는 나트륨 금속의 양을 감소시킬 필요가 있다. 셀이 제조될 때 리튬 또는 나트륨 금속 층(필름, 호일 또는 코팅)의 존재가 제거되는 것이 바람직하고 바람직할 것이다. 이후, 리튬 금속 또는 나트륨 금속은 후속 배터리 충전 작업 동안 캐소드 측(예를 들어, 리튬 전이 금속 산화물 또는 나트륨 전이 금속 산화물)으로부터 공급된다.

[0013] 발명의 목표는 전술한 현재의 리튬 금속 배터리 또는 나트륨 금속 배터리와 관련된 문제 대부분을 극복하는 것이다. 본 발명의 구체적인 목표는 리튬 또는 나트륨 덴드라이트 문제 없이 길고 안정적인 충전-방전 사이클 수명을 나타내는 리튬 금속 및 나트륨 금속 2차 배터리의 그래핀 볼 기반 애노드를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 알칼리 금속 배터리(리튬 또는 나트륨 금속 배터리 또는 결합된 Li/Na 금속 배터리)용 애노드 전극 및 그러한 애노드를 제조하기 위한 공정을 제공한다. 또한, 본 발명은 그러한 애노드 전극을 포함하는 리튬 금속 배터리, 나트륨 금속, 또는 결합된 Li/Na 금속 배터리를 제공한다.

[0015] 특정 실시예에서, 본 발명은 리튬 배터리 또는 나트륨 배터리를 애노드를 제공하고, 상기 애노드는 2/98 내지 98/2의 그래핀 볼 대 금속 부피 비율로 다수의 다공성 그래핀 볼과 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 입자 또는 코팅(또는 박막)의 결합을 포함하고, 상기 다공성 그래핀 볼은 100 nm 내지 20 μm 의 직경 및 기공 또는 복수의 기공을 갖는 다공성 그래핀 볼을 형성하는 다수의 그래핀 시트(바람직하게 각각 5 nm 내지 100 μm 의 길이 또는 폭을 가짐)를 포함하고, 1 nm 내지 20 μm 의 직경 또는 두께를 갖는, 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 입자는 Au, Ag, Mg, Zn, Ti, Na, K, Al, Fe, Mn, Co, Ni, Sn, V, Cr, 이들의 합금, 또는 이들의 조합으로부터 선택된다. 금속 입자 또는 코팅은 그래핀 볼의 외부 표면 또는 그래핀 볼 바깥쪽에 배치된다.

[0016] 다공성 그래핀 볼(본 명세서에서는 다공성 그래핀 미립자라고도 지칭됨)은 실질적으로 구형, 타원형, 길쭉한 모양 또는 불규칙한 모양일 수 있다. 바람직하게, 다공성 그래핀 볼은 총 그래핀 볼 부피 기준으로 10 % 내지 99.9 %의 기공 부피 분율을 갖는 기공 또는 복수의 기공을 포함한다.

[0017] 특정 실시예에서, 애노드는 2개의 주요 표면을 갖는 집전체를 추가로 포함하고, 다수의 다공성 그래핀 볼 및 다수의 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속 입자는 그래핀 볼과 금속 입자의 균일한 혼합물 층을 형성하고, 이러한 혼합물 층은 집전체의 1개 또는 2개의 주요 표면에 증착될 수 있다.

[0018] 일부 실시예에서, 애노드는 2개의 주요 표면을 갖는 집전체를 추가로 포함하고, 다수의 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속 입자 또는 코팅은 집전체의 1개 또는 2개의 주요 표면에 증착되는 금속 장식 또는 금속 코팅된 그래핀 볼의 한 층 또는 두 층을 형성하기 위해 그래핀 볼의 외부 표면에 증착된다. 그래핀 볼의 외부 표면은 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 코팅 층으로 코팅될 수 있다. 대안적으로, 그래핀 볼의 외부 표면은 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 미세 입자(나노 스케일)로 장식될 수 있다. 이러한 금속 입자 장식 또는 금속 코팅된 그래핀 볼은 이후 애노드 활성 물질 층에, 바인더 또는 접착제를 사용하거나 사용하지 않고, 패킹된다.

[0019] 일부 실시예에서, 애노드는 2개의 주요 표면을 갖는 집전체를 추가로 포함하고, 다수의 다공성 그래핀 볼은 별개의 그래핀 볼 층을 형성하고, 다수의 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속 입자 또는 코팅은 별개의 그래핀 볼 층을 오버레이하는 별개의 금속 층을 형성하고, 별개의 금속 층 또는 그래핀 볼 층은 집전체에 증착되거나 집전체에 의해 지지된다. 집전체의 1개의 주요 표면은 먼저 별개의 금속 층으로 증착된 후 별개의 그래핀 볼 층으로 증착될 수 있다. 대안적으로, 1개의 주요 표면은 먼저 별개의 그래핀 볼 층으로 증착된 후 별개의 금속 층으로 증착된다. (이러한 별개의 금속 층은 다른 별개의 그래핀 볼 층으로 추가 증착될 수 있다). 특정한 바람직한 실시예에서, 2개의 주요 표면 각각은 별개의 그래핀 층/별개의 금속 층으로 이루어진 2층 구조 또는 별개의 그래핀 볼 층/별개의 금속 층/별개의 그래핀 볼 층으로 이루어진 3층 구조로 증착된다.

[0020] 따라서, 특정 실시예에서, 애노드는 2개의 주요 표면을 갖는 집전체를 추가로 포함하고, 다수의 다공성 그래핀

볼은 적어도 별개의 그래핀 볼 층을 형성하고, 다수의 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속 입자 또는 코팅은 적어도 별개의 금속 층을 형성하고, 2개의 주요 표면 중 적어도 하나는 하나의 금속 층을 오버레이하는 하나의 별개의 그래핀 볼 층으로 증착된다. 금속 층은 그래핀 볼 층/금속 층/그래핀 볼 층으로 이루어진 3층 구조를 형성하기 위해 다른 그래핀 볼 층으로 추가 오버레이될 수 있고, 주요 표면 중 1개 또는 2개는 그러한 3층 구조로 각각 증착된다.

[0021] 그래핀 시트는 단층 또는 소수층 그래핀을 포함하고, 소수층 그래핀 시트는 X선 회절을 사용하여 측정하였을 때 0.3354 nm 내지 0.60 nm의 면간 간격 d_{002} 를 갖는 2층 내지 10층의 적층된 그래핀 평면을 갖고, 단층 또는 소수층 그래핀 시트는 본질적으로 0 %의 비탄소 원소를 갖는 순수 그래핀 물질 또는 0.001 중량 % 내지 25 중량 %의 비탄소 원소를 갖는 비순수 그래핀 물질을 포함한다.

[0022] 비순수 그래핀은 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 그래핀 플루오르화물, 그래핀 염화물, 그래핀 브롬화물, 그래핀 요오드화물, 수소화된 그래핀, 질소화된 그래핀, 도핑된 그래핀, 화학적으로 기능화된 그래핀, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0023] 특정 실시예에서, 그래핀 볼 또는 미립자는 원하는 경우 다수의 그래핀 시트를 볼에 함께 고정하거나 리튬 또는 나트륨 이온에 대한 추가 수송 채널을 제공하는 데 도움이 되는 바인더 또는 매트릭스 물질로서 접착제, 전자 전도성 또는 이온 전도성 물질(리튬 이온 전도성 또는 나트륨 이온 전도성)을 추가로 포함한다. 전자 전도성 물질은 고유 전도성 고분자, 탄소(예를 들어, 비정질 탄소, 고분자 탄소, 또는 탄화 수지, CVD 탄소 등), 피치 물질, 금속, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있고, (전도성 첨가제 또는 바인더로서의) 금속은 Au, Ag, Mg, Zn, Ti, Li, Na, K, Al, Fe, Mn, Co, Ni, Sn, V, Cr 또는 이들의 합금을 포함하거나 포함하지 않을 수 있다.

[0024] 고유 전도성 고분자는 바람직하게 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리푸란, 폴리아세틸렌, 두 고리식 고분자, 이들의 술폰화된 유도체, 또는 이들의 조합으로부터 선택되지만 (이에 국한되지 않는다).

[0025] 리튬 이온 전도성 물질은 Li_2CO_3 , Li_2O , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, LiOH , LiX , ROCO_2Li , HCOLi , ROLi , $(\text{ROCO}_2\text{Li})_2$, $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$, Li_2S , Li_xSO_y , 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있고, 여기서 $X = \text{F}$, Cl , I , 또는 Br , $R =$ 탄화수소 작용기, $0 < x \leq 1$, $1 \leq y \leq 4$ 이다. 특정 실시예에서, 그래핀 볼의 리튬 이온 전도성 물질은 과염소산리튬(LiClO_4), 헥사플루오로인산리튬(LiPF_6), 붕플루오르화리튬(LiBF_4), 헥사플루오로비소화리튬(LiAsF_6), 트리플루오로메탄술폰산리튬(LiCF_3SO_3), 비스-트리플루오로메틸 술폰이미드 리튬($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), 비스(옥살라토)붕산 리튬(LiBOB), 옥살리디플루오로붕산리튬($\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$), 질산리튬(LiNO_3), 플루오로알킬인산리튬($\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$), 리튬 비스퍼플루오로-에틸술폰이미드(LiBETI), 리튬 비스(트리플루오로메탄술폰이미드)이미드, 리튬 비스(플루오로술폰이미드)이미드, 리튬 트리플루오로메탄술폰이미드(LiTFSI), 이온성 액체 기반 리튬 염 또는 이들의 조합으로부터 선택된 리튬 염을 포함한다.

[0026] 일부 실시예에서, 이온 전도성 물질은 폴리디알릴 디메틸 암모늄 염화물(PDDA), 폴리나트륨 4-스티렌술폰산염(PSS), 폴리에틸렌 글리콜 tert-옥틸페닐에테르(PEGPE; $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$, $n = 9-10$), 폴리알릴 아민(PAAm; $(\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2)_n$), 폴리(에틸렌 산화물)(PEO), 폴리프로필렌 산화물(PPPO), 폴리(아크릴로니트릴)(PAN), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA), 폴리(비닐리덴 플루오르화물)(PVdF), 폴리 비스-메톡시 에톡시에톡사이드-포스파제넥스, 폴리비닐 염화물, 폴리디메틸실록산, 폴리(비닐리덴 플루오르화물)-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP), 이들의 술폰화된 유도체, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 리튬 이온 전도성 고분자를 포함한다. 일부 실시예에서, 그래핀 볼의 리튬 이온 전도성 물질은 술폰화된 고분자를 포함하고, 이는 일반적으로 리튬 이온 또는 나트륨 이온에 전도성이다.

[0027] 그래핀 볼 또는 미립자는 전자 전도성 물질은 팽창된 흑연 플레이트, 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 탄소 섬유, 탄소 입자, 흑연 입자, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 피치, 전자 전도성 고분자, 또는 이들의 조합으로부터 선택된, 그 안에 배치된, 전자 전도성 물질을 더 포함할 수 있다. 전자 전도성 고분자는 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리푸란, 폴리아세틸렌, 두 고리식 고분자, 이들의 술폰화된 유도체, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있지만 (이에 국한되지 않는다). 이러한 목적을 위해 임의의 고유 전도성 고분자가 사용될 수 있다.

[0028] 그래핀 미립자는 배터리가 제조되기 전에 (미립자의 코어에 함침된) 리튬 또는 나트륨 금속으로 미리 로딩될 수

있다. 대안적으로, 의도된 알칼리 금속 배터리의 애노드는 그래핀 볼 및 Li 또는 Na 유인 금속 입자 이외에 리튬 공급원 또는 나트륨 공급원을 포함한다. 리튬 공급원은 바람직하게 리튬 합금에서 80 중량 % 이상의 리튬 원소를 갖는 리튬 합금 또는 리튬 금속의 호일, 입자 또는 필라멘트로부터 선택된다. 나트륨 공급원은 바람직하게 나트륨 합금에서 80 중량 % 이상의 나트륨 원소를 갖는 나트륨 합금 또는 나트륨 금속의 호일, 입자 또는 필라멘트로부터 선택된다.

[0029] 리튬 또는 나트륨 금속 배터리에서, 각 셀은 본 명세서에 개시된 바와 같이, Li 또는 Na 이온 공급원 층을 동반하거나 리튬 또는 나트륨으로 미리 로딩되는, Li 또는 Na 유인 금속의 입자 및 그래핀 볼을 포함하는 애노드 층을 포함한다. 배터리가 방전될 때, 리튬 또는 나트륨 이온은 미립자 또는 Li 또는 Na 이온 공급원으로부터 방출되어 전해액/세퍼레이터를 통해 캐소드 활성 물질 층을 포함하는 캐소드로 이동한다. 그래핀 미립자는 배터리가 나중에 충전될 때 일부 리튬 또는 나트륨을 수용하는 데 도움이 될 수 있다. 그러나, 애노드 층에서 그래핀 볼 가까이 및 그래핀 볼 바깥쪽에 배치된, Li 또는 Na 유인 금속 입자는 집작전대 캐소드로부터 되돌아오는 Li 또는 Na 이온과 상호 작용하여 (금속과 Li/Na 원자 사이의) 합금을 형성하고, 집전체의 원하는 위치에 Li 또는 Na 이온을 다시 증착시킨다.

[0030] 일부 실시예에서, 리튬 또는 나트륨 금속 배터리는 개시된 애노드와 접촉하는 분리된 별개의 애노드 집전체(예를 들어, Cu 호일)를 추가로 포함한다. 다수의 그래핀 볼 및 다수의 Na/Li 이온 유인 금속 입자는 단층을 형성하기 위해 함께 균일하게 혼합될 수 있다. 대안적으로, Na/Li 유인 금속 입자는 (예를 들어, Cu 호일 표면에 증착된) 별개의 층을 형성할 수 있고 다수의 그래핀 볼은 (예를 들어, 금속 층에 증착된) 분리된 별개의 층을 형성한다. 일반적으로, Al 호일에 의해 지지되는(Al 호일에 코팅되는), (MoS₂, TiO₂, V₂O₅, LiV₃O₈, S, Se, 금속 폴리설파이드, NCM, NCA, 또는 다른 리튬 전이 금속 산화물 등과 같은 캐소드 활성 물질을 포함하는) 캐소드 활성 물질 층과 접촉하는 분리된 별개의 캐소드 집전체(예를 들어, Al 호일)가 있다.

[0031] 일부 실시예에서, 리튬 셀 또는 나트륨 셀의 애노드는 현재 개시된 그래핀 볼 및 금속 입자의 애노드를 포함하지만, 셀이 제조될 때 리튬 또는 나트륨 금속 층은 존재하지 않는다(Li 또는 Na 금속의 입자, 필름, 호일 또는 코팅은 없다). 리튬 금속 또는 나트륨 금속은 이후에 처음 및 후속 배터리 충전 작업 동안 캐소드 측(예를 들어, 리튬 전이 금속 산화물 또는 나트륨 전이 금속 산화물)으로부터 공급된다. 이로 인해 배터리를 제조하는 동안 (실내 공기 중의 산소 및 수분에 매우 민감한) 리튬 금속 또는 나트륨 금속을 다룰 필요가 없다. 제조 시설에서 리튬 또는 나트륨 금속을 처리하는 것은 어렵고 비용이 많이 든다.

[0032] 일부 실시예에서, 그래핀 미립자는 볼 내부에 비-그래핀 성분 없이 측정되었을 때 0.05 g/cm³ 내지 1.7 g/cm³의 밀도 및 50 m²/g 내지 2,630 m²/g의 비표면적을 갖는다. 특정 실시예에서, 미립자는 다른 성분 없이 측정되었을 때 0.1 g/cm³ 내지 1.7 g/cm³의 밀도를 갖고, 2 nm 내지 10 μm의 평균 기공 크기를 갖는 여러 개의 기공을 갖는다. 일부 실시예에서, 미립자는 0.8 g/cm³보다 높은 물리적 밀도 및 600 m²/g보다 큰 비표면적을 갖는다. 일부 실시예에서, 그래핀 미립자는 1.0 g/cm³보다 높은 물리적 밀도 및 300 m²/g보다 큰 비표면적을 갖는다.

[0033] 볼의 그래핀 시트는 0.01 중량 % 내지 20 중량 % 범위의 비탄소 원소 함량을 갖는 비순수 그래핀 물질을 포함할 수 있고, 비탄소 원소는 산소, 불소, 염소, 브롬, 요오드, 질소, 수소 또는 붕소로부터 선택된 원소를 포함한다.

[0034] 특정 실시예에서, 알칼리 금속 배터리는 캐소드, 개시된 다수의 그래핀 볼과 Na/Li 유인 금속의 조합을 포함하는 애노드, 애노드와 이온 접촉하는 선택적 리튬 공급원 또는 나트륨 공급원, 및 캐소드 및 애노드 둘 다와 이온 접촉하는 전해액을 포함한다. 리튬 공급원은 리튬 합금에서 80 중량 % 이상의 리튬 원소를 갖는 리튬 합금 또는 리튬 금속의 호일, 입자 또는 필라멘트로부터 선택될 수 있고, 또는 나트륨 공급원은 나트륨 합금에서 80 중량 % 이상의 나트륨 원소를 갖는 나트륨 합금 또는 나트륨 금속의 호일, 입자 또는 필라멘트로부터 선택된다.

[0035] 알칼리 금속 배터리는 리튬 금속 배터리, 리튬-황 배터리, 리튬-셀레늄 배터리, 리튬-공기 배터리, 나트륨 금속 배터리, 나트륨-황 배터리, 나트륨-셀레늄 배터리, 또는 나트륨-공기 배터리일 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명은 알칼리 금속 배터리를 위한, 결합된 그래핀 볼 및 Li/Na 유인 금속 입자의 애노드를 제조하기 위한 공정을 제공하고, 상기 공정은 (a) 다수의 그래핀 볼, 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속(그래핀 볼 표면 또는 별개의 다수 입자에 증착된 금속 코팅 형태), 및 액체 매체에 분산/용해된 선택적 바인더 또는 접착제의 혼합물을 포함하는 슬러리를 제공하는 단계로서, 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속은 Au, Ag, Mg,

Zn, Ti, Al, Fe, Mn, Co, Ni, Sn, V, Cr, 이들의 합금, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 단계; 및 (b) 고체 또는 다공성 기관(예를 들어, 집전체로서의 Cu 호일, Ni 발포체 또는 그래핀 발포체)에 슬러리를 분산 및 증착시키고 액체 매체를 제거하여 애노드 층을 형성하는 단계를 포함한다. 바람직하게, 배터리가 제조될 때 애노드에는 나트륨이 없고 리튬이 없다.

[0037] 단계 (a)에서, 그래핀 볼은 여러 절차를 통해 얻을 수 있다. 아래에 두 가지 예 즉, (i) 다수의 그래핀 시트 및 선택적 전도성 첨가제를 포함하는 혼합물의 볼 분쇄: 이들 그래핀 시트는 순수 그래핀, 그래핀 산화물, 그래핀 플루오로화물, 그래핀 염화물, 그래핀 브롬화물, 그래핀 요드화물, 수소화된 그래핀, 질소화된 그래핀, 화학적으로 기능화된 그래핀 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 이러한 유형의 고립된/분리된 그래핀 시트(예를 들어, 개별 그래핀 산화물 시트는 전구체 흑연 산화물 물질로부터 박리 및 분리됨)는 알려진 공정을 통해 제조될 수 있다; (ii) 액체 매체(예를 들어, 물 또는 유기 용매)에 분산된 다수의 그래핀 시트 및 다른 선택적 성분을 포함하는 현탁액의 분무 건조가 주어진다.

[0038] 전술한 (i)에서, 그래핀 볼에 분리된 그래핀 시트를 결합하는 볼 분쇄(ball milling) 절차는 바람직하게 더블 콘 믹서, 더블 콘 블렌더, 진동 볼 분쇄기, 유성 볼 분쇄기, 고 에너지 분쇄기, 바스켓 분쇄기, 교반기 볼 분쇄기 밀, 극저온 볼 분쇄기, 마이크로 볼 분쇄기, 텀블러 볼 분쇄기, 마쇄기, 연속 볼 분쇄기, 교반 볼 분쇄기, 가압 볼 분쇄기, 플라즈마 보조 볼 분쇄기, 동결 분쇄기, 진동 체, 비드 분쇄기, 나노 비드 분쇄기, 초음파 균질화 분쇄기, 원심 유성 믹서, 진공 볼 분쇄기, 또는 공명 음향 믹서로부터 선택된 에너지 충격 장치를 사용하여 수행될 수 있다. 특정 바람직한 실시예에서, 에너지 충격 장치를 작동시키는 절차는 연속 에너지 충격 장치를 사용하여 연속 방식으로 수행된다. 분쇄 매체는 금속 또는 금속 합금, 유리, 세라믹, 고분자, 또는 이들 조합의 입자로부터 선택될 수 있다.

[0039] 먼저 그래핀 시트의 제조 및 분리를 거치지 않고 흑연에서 직접 다공성 그래핀 볼을 제조하기 위한 고유한 절차가 있다. 즉, 전술한 (i)의 절차와 달리 이러한 고유한 절차 이전에는 분리된 그래핀 시트가 존재하지 않는다. 공정은 (A) 에너지 충격 장치의 충격 챔버에서 혼합물을 형성하기 위해 다수의 흑연 물질 입자, 다수의 고분자 담체 입자, 및 선택적 볼 분쇄 매체를 혼합하는 단계; (B) 흑연 물질 입자로부터 그래핀 시트를 박리하고 그래핀 시트를 고분자 담체 입자 표면에 전달하여 충격 챔버 내부에서 그래핀으로 둘러싸인 고분자 입자를 제조하기에 충분한 시간 동안 주파수 및 세기로 에너지 충격 장치를 작동시키는 단계; (C) 충격 챔버로부터 그래핀으로 둘러싸인 금속 증착 고분자 입자를 회수하는 단계; 및 (D) 다공성 그래핀 볼을 형성하기 위해 그래핀으로 둘러싸인 고분자 입자를 열 분해하여 열적으로 고분자를 그래핀 시트를 결합하는 탄소 또는 흑연 및 기공으로 변환하는 단계를 포함하고, 적어도 다공성 그래핀 볼은 다공성 코어를 캡슐화하는 그래핀/탄소 셸을 포함하고, 다공성 코어는 하나 또는 복수의 기공을 포함한다.

[0040] 다시, 이러한 고유한 절차는 이전에 제조된 분리된 그래핀 시트로 만들어지지 않은 흑연 입자로 시작한다는 점을 지적하는 것이 중요하다. 그러나, 볼 분쇄 장치는 동일할 수 있다. 따라서, 흑연 입자로부터 그래핀 시트를 박리하는 단계 및 담체 입자 표면에 박리된 그래핀 시트를 재증착시키는 단계가 동시에 발생하기 위한 볼 분쇄 절차는 더블 콘 믹서, 더블 콘 블렌더, 진동 볼 분쇄기, 유성 볼 분쇄기, 고 에너지 분쇄기, 바스켓 분쇄기, 교반기 볼 분쇄기, 극저온 볼 분쇄기, 마이크로 볼 분쇄기, 텀블러 볼 분쇄기, 마쇄기, 연속 볼 분쇄기, 교반 볼 분쇄기, 가압 볼 분쇄기, 플라즈마 보조 볼 분쇄기, 동결 분쇄기, 진동 체, 비드 분쇄기, 나노 비드 분쇄기, 초음파 균질화 분쇄기, 원심 유성 믹서, 진공 볼 분쇄기, 또는 공명 음향 믹서로부터 선택된 에너지 충격 장치를 사용하여 바람직하게 수행될 수 있다.

[0041] 슬러리를 제공하는 단계 (a)는 슬러리를 얻기 위해 액체 매체와 혼합하는 단계 이전에 그래핀 볼의 외부 표면에 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 코팅 또는 입자를 증착시키는 절차를 포함할 수 있다.

[0042] 그래핀 볼의 외부 표면에 Li 또는 Na 유인 금속을 장식하거나 증착하는 것은 다양한 증착 또는 코팅 수단(예를 들어, 용융 디핑, 용액 증착, 화학적 기상 증착, 물리적 기상 증착, 스퍼터링, 전기 화학적 증착 등)을 사용하는 것을 통해 달성될 수 있다.

[0043] 원하는 금속은 예를 들어 스퍼터링 또는 물리적 기상 증착을 사용하여 그래핀 볼 표면에 직접 증착될 수 있다. 대안적으로, 금속 증착 절차는 그래핀 볼 표면에 금속 전구체를 증착시키는 단계 및 그 뒤에, 화학적 또는 열적으로 전구체를 그래핀 표면에 대한 원하는 금속 결합으로 전환하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 그래핀 볼 외부 표면은 HAuCl_4 로 코팅되고, 이후 그래핀 볼이 가열될 때 열적으로 Au로 전환될 수 있다. 다른 예는 (예를 들어, 염 용액 디핑 및 건조를 통해) 그래핀 볼 표면에 염화 아연을 증착시키고 나중 단계(예를 들어, 슬러리를 형성하기 위해 액체 매체에 분산시키는 단계 전)에서 이러한 전구체를 Zn 금속으로 화학적으로 전환시키

기 위해 수소 및 메탄을 사용하는 것이다. 금속으로 전환될 수 있는 많은 잘 알려진 금속 전구체가 존재한다.

[0044] 본 발명은 알칼리 금속 배터리를 위한, 적어도 그래핀 볼의 개별 층 및 적어도 Li-Na 유인 금속 개별 층을 포함하는 다층 애노드를 제조하기 위한 공정을 추가로 제공한다. 공정은 (a) 집전체(예를 들어, Cu 호일, Ni 발포체, 그래핀 발포체 등) 표면에 (금속 코팅 또는 별개의 복수 입자 형태로) 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속 층을 증착시키는 단계로서, 리튬 유인 또는 나트륨 유인 금속은 Au, Ag, Mg, Zn, Ti, Al, Fe, Mn, Co, Ni, Sn, V, Cr, 이들의 합금, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 단계; 및 (b) 다층 애노드(본 케이스에서는 2층)를 형성하기 위해 금속 층의 표면(집전체 반대편)에 다수의 그래핀 볼 층을 증착시키는 단계를 포함한다. 집전체는 2개의 주요 표면을 갖기 때문에 2개의 주요 표면은 각각 그러한 2층 구조로 증착될 수 있음을 유의할 수 있다. 결과적으로, 생성된 애노드는 5층을 갖는다.

[0045] 대안적으로, 다수의 그래핀 볼 층이 먼저 집전체 표면에 증착된 후, 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속 층이 그래핀 볼 층에 증착되어 2층 애노드를 형성한다. 이후, 제3의 층(예를 들어, 다른 그래핀 볼 층)이 금속 층에 증착되어 3층 애노드 구조를 형성할 수 있다. 집전체의 2개 주요 표면 각각은 그러한 2층 또는 3층 구조로 증착되어 5층, 6층 또는 7층 애노드 구조 등을 형성할 수 있다.

[0046] 개시된 공정에서, (금속 코팅 또는 박막의 형태로) 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 개별 층이 스퍼터링, 물리적 기상 증착 등으로 증착될 수 있다. 다수의 금속 입자의 개별 층은 다수의 금속 입자 및 선택적 바인더 또는 접착제를 액체 매체에 분산시켜 슬러리를 형성한 다음, 슬러리를 그래핀 볼 층의 표면 또는 집전체의 표면에 분배 및 증착시키고 액체 매체를 제거함으로써 증착될 수 있다. 분배 및 증착 절차는 분무, 코팅, 프린팅, 캐스팅 등의 절차를 포함할 수 있다. 다수의 그래핀 볼의 개별 층은 다수의 그래핀 볼 및 선택적 바인더 또는 접착제를 액체 매체에 분산시켜 슬러리를 형성한 다음 슬러리를 집전체 표면 또는 금속 층 표면에 분배 및 증착시키고 액체 매체를 제거함으로써 증착될 수 있다. 다시, 분배 및 증착 절차는 분무, 코팅, 프린팅, 캐스팅 등의 절차를 포함할 수 있다.

[0047] 개시된 공정은 다수의 금속 미립자 층 또는 그래핀 볼 층에 리튬 금속 또는 나트륨 금속을 함침시키거나 침윤시키는 단계를 추가로 포함할 수 있고, 리튬 금속 또는 나트륨 금속은 리튬이 미리 로딩된 또는 나트륨이 미리 로딩된 애노드를 형성하기 위해 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속과 물리적으로 접촉한다.

[0048] 공정은 리튬 금속 배터리, 리튬-황 배터리, 리튬-셀레늄 배터리, 리튬-공기 배터리, 나트륨 금속 배터리, 나트륨-황 배터리, 나트륨-셀레늄 배터리, 또는 나트륨-공기 배터리를 애노드 전극을 통합하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1은 화학적 산화/충간 삽입, 행금 및 고온 박리 절차를 수반하는 고도로 산화된 그래핀 시트를 제조하기 위해 가장 일반적으로 사용되는 선행 기술 공정을 도시하는 흐름도이다.

도 2(a)는 집전체 표면에 지지된 다수의 리튬 또는 나트륨 금속 유인 금속 입자와 그래핀 볼의 혼합물 층을 포함하는 애노드를 제조하기 위한 현재 개시된 공정을 도시하는 흐름도이다.

도 2(b)는 집전체 표면에 지지된 적어도 리튬 또는 나트륨 금속 유인 금속의 입자 또는 코팅 층 및 적어도 그래핀 볼의 층을 포함하는 애노드를 제조하기 위한 현재 발명된 공정을 도시하는 다른 흐름도이다.

도 3(a)는 본 발명의 일부 실시예에 따른 애노드의 개략도로서, 애노드 활성 물질 층은 집전체 주요 표면에 지지된 리튬 또는 나트륨 유인 금속의 입자와 다수의 그래핀 볼의 혼합물을 포함하고, 대향하는 주요 표면은 그러한 혼합물 층으로 또한 증착될 수 있다.

도 3(b)는 본 발명의 일부 실시예에 따른 애노드의 개략도로서, 애노드 활성 물질 층은 (집전체와 마주보는) 다수의 그래핀 볼의 개별 층 및 집전체 주요 표면에 지지된 리튬 또는 나트륨 유인 금속의 분리된 개별 층을 포함하고, 대안적으로 금속 층은 집전체를 마주보고 있을 수 있다.

도 3(c)는 본 발명의 일부 실시예에 따른 애노드의 개략도로서, 애노드 활성 물질 층은 (집전체와 마주보는) 다수의 그래핀 볼의 개별 층, 리튬 또는 나트륨 유인 금속의 분리된 개별 층, 및 집전체 주요 표면에 지지된 다른 그래핀 볼 층을 포함하고, 대향하는 주요 표면은 유사하거나 상이한 다중층 구조로 또한 증착될 수 있다.

도 3(d)는 본 발명의 일부 실시예에 따른 애노드의 개략도로서, (리튬 또는 나트륨 유인 금속의 입자 또는 코팅으로 각각 장식된 다수의 그래핀 볼을 포함하는) 애노드 활성 물질 층은 집전체 주요 표면에 지지되고; 대향하

는 주요 표면은 그러한 혼합물 층으로 또한 증착될 수 있다.

도 4(a)는 선행 기술 리튬 금속 배터리 셀의 개략도이다.

도 4(b)는 본 발명의 일부 실시예에 따른 리튬 금속 또는 나트륨 금속 배터리 셀의 개략도로서, 애노드는 Li 또는 Na 필름 층(250)(Li 또는 Na 이온 공급원으로서, 호일 또는 코팅) 및 리튬 또는 나트륨 유인 금속 입자와 다수의 그래핀 볼의 혼합물 층(252)을 포함한다. 이러한 Li 또는 Na 필름 층은 바람직하게 배터리의 첫 번째 방전 동안 완전히 이온화된다.

도 4(c)는 본 발명의 일부 실시예에 따른 리튬 금속 또는 나트륨 금속 배터리 셀의 개략도로서, 애노드는 (Li 또는 Na 필름은 포함하지 않는) 리튬 또는 나트륨 유인 금속 입자와 다수의 그래핀 볼의 혼합물 층(252)을 포함한다. 캐소드 활성 물질(234)은 배터리 셀이 제조될 때 필요한 Li 또는 Na 이온을 포함한다.

도 5는 금속 코팅 전후의 그래핀 볼에 대한 SEM 이미지이다.

도 6은 두 세트의 리튬 금속 셀 즉, (a) 애노드 활성 물질로서 리튬 호일과 물리적으로 접촉하는 Zn 나노 입자를 포함하는 질소 도핑된 그래핀 볼을 포함하는 제1 셀; (b) 리튬 유인 금속(Zn)을 포함하지 않는 제2 셀의 사이클링 거동이다.

도 7은 2개의 나트륨 금속 셀의 배터리 셀 정전 용량 감쇠 곡선으로서, 하나의 셀은 캐소드 활성 물질로서 NaFePO_4 및 애노드 활성 물질로서 Na 호일 시트 및 Mg 함유 순수 그래핀 볼을 포함하고, 다른 셀은 애노드 활성 물질로서 Na 호일 시트 및 순수 그래핀 볼(나트륨 유인 금속은 포함하지 않음)을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050]

도 4(a)에 개략적으로 도시된 바와 같이, 선행 기술 리튬 금속 셀은 일반적으로 애노드 집전체(202)(예를 들어, Cu 호일 6 μm 내지 12 μm 두께), 애노드 활성 물질 층(204)(예를 들어, 리튬 금속 또는 리튬이 풍부한 금속 합금의 호일), 다공성 세퍼레이터(230), (V_2O_5 및 MoS_2 입자(234)와 같은 캐소드 활성 물질, 및 수지 바인더에 의해 모두 결합되는 전도성 첨가제(도시되지 않음)를 포함하는) 캐소드 활성 물질 층(208), 캐소드 집전체(206)(예를 들어, Al 호일), 및 애노드 활성 물질 층(204)(간단하게 "애노드 층"이라고도 지칭) 및 캐소드 활성 물질 층(208)(또는 간단하게 "캐소드 층") 둘 다와 이온 접촉하여 배치된 전해액으로 구성된다. 전체 셀은 얇은 플라스틱-알루미늄 호일 라미네이트 기반 피막(envelope)과 같은 보호 하우징으로 둘러싸여 있다. 선행 기술 나트륨 금속 셀은 유사하게 구성되지만, 애노드 활성 물질 층이 나트륨 금속 또는 나트륨이 풍부한 금속의 호일, 또는 나트륨 입자이다.

[0051]

선행 기술 리튬 또는 나트륨 금속 셀은 일반적으로 다음의 단계를 포함하는 공정에 의해 제조된다: (a) 제1 단계는 용매(예를 들어, NMP)에 캐소드 활성 물질(예를 들어, 활성탄), 전도성 충전제(예를 들어, 아세틸렌 블랙), 수지 바인더(예를 들어, PVDF)의 입자를 혼합 및 분산시켜 캐소드 슬러리를 형성하는 단계이고; (b) 제2 단계는 Al 호일 표면(들)에 캐소드 슬러리를 코팅하는 단계 및 슬러리를 건조시켜 Al 호일에 코팅된 건조된 캐소드 전극을 형성하는 단계를 포함하고; (c) 제3 단계는 Cu 호일(애노드 집전체로서), Li 또는 Na 호일(또는 리튬 합금 또는 나트륨 합금 호일)의 시트, 다공성 세퍼레이터 층, 및 캐소드 전극 코팅된 Al 호일 시트를 함께 라미네이팅하여 5층 어셈블리를 형성하고, 이를 원하는 크기로 자르고 쪼개서 적층하여 원통형 셀 구조로 둥글게 말거나 (모양의 일 예로서) 직사각형 구조를 형성하는 단계를 포함하고; (d) 직사각형 또는 원통형의 라미네이팅 구조는 이후 알루미늄-플라스틱 라미네이팅 피막 또는 강철 케이싱으로 둘러싸이고; 및 (e) 이후, 액체 전해액은 리튬 배터리 셀을 만들기 위해 라미네이팅 구조로 사출된다.

[0052]

리튬 금속 및 나트륨 금속의 높은 비정전용량으로 인해, 가장 높은 배터리 에너지 밀도는 안전 문제에 대한 해결책이 수립될 수 있다는 전제 하에서, 리튬 금속 또는 나트륨 금속을 애노드 활성 물질로 활용하는 충전 가능한 알칼리 금속 배터리에 의해 달성될 수 있다. 이들 셀은 (a) 캐소드에 Li 삽입 또는 Na 삽입 화합물을 갖는 전통적인 Li 또는 Na 금속 배터리, (b) 금속 산화물 대신에 산소를 캐소드로 (및 흑연 또는 경질 탄소 입자 대신에 Li 또는 나트륨 금속을 애노드로) 사용하는 Li-공기 또는 Na- O_2 셀, (c) Li-황, Na-S, 또는 전환형 캐소드 활성 물질을 사용하는 다른 셀, 및 (d) 리튬-셀레늄 셀 또는 나트륨-셀레늄 셀을 포함한다.

[0053]

Li- O_2 배터리는 아마도 오늘날 구성될 수 있는 가장 높은 에너지 밀도의 전기 화학적 셀이다. Li- O_2 셀은 산소 질량을 고려할 때 5,200 Wh/kg의 이론적 에너지 밀도를 갖는다. 잘 구성된 Li- O_2 배터리는 3,000 Wh/kg의 에너

지 밀도를 달성할 수 있고, 이는 Li 이온 배터리의 에너지 밀도보다 15배 내지 20배 더 높다. 그러나, 현재의 Li-O₂ 배터리는 여전히 열악한 에너지 효율, 열악한 사이클 효율, 및 덴드라이트 형성 문제로 어려움을 겪고 있다.

[0054] Li-S 셀에서, 캐소드 물질로서의 황(S) 원소는 1,672 mAh/g의 높은 이론적 Li 저장 용량을 나타낸다. Li 금속 애노드들 사용하는 경우, Li-S 배터리는 (활성 물질의 총 중량 당) ~1,600 Wh/kg의 이론적 에너지 밀도를 갖는다. Li-S 배터리의 높은 잠재력에도 불구하고, Li-S 배터리의 실제 실현은 활성 물질의 낮은 활용, 높은 내부 저항, 자체 방전, 및 사이클 시의 급속한 정전용량 감소와 같은 여러 장애물에 의해 방해받았다. 이러한 기술적 장벽은 황 원소의 열악한 전기 전도도, 유기 전해액에서 리튬 폴리설파이드의 높은 용해도, 비활성화된 Li₂S의 형성, 애노드에서의 Li 덴드라이트 형성, 및 애노드에서의 높은 고체-전해질 계면 임피던스로 인한 것이다. 전 세계적으로 많은 노력을 기울였음에도 불구하고, 덴드라이트 형성 및 높은 계면 임피던스는 Li 금속 애노드를 갖는 모든 종류의 고에너지 밀도 배터리의 광범위한 구현을 가로막는 가장 중요한 과학적 및 기술적 장벽으로 남아 있다. 나트륨 금속 배터리의 상업적 어플리케이션 또한 동일한 문제로 방해받았다.

[0055] 우리는 높은 에너지, 높은 전력 밀도, 및 안정적인 사이클링 거동을 나타내는 Li 금속 셀 또는 Na 금속 셀을 위한 덴드라이트에 대한 저항성이 크거나 덴드라이트가 없는 그래핀 볼 기반 애노드 구성을 발견하였다. 특정 실시예에서, 본 발명은 리튬 배터리 또는 나트륨 배터리용 애노드를 제공하고, 애노드는 2/98 내지 98/2의 그래핀 볼 대 금속 부피 비율로 다수의 다공성 그래핀 볼과 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 입자 또는 코팅 (또는 박막)의 결합을 포함하고, 다공성 그래핀 볼은 기공 또는 복수의 기공 및 100 nm 내지 20 μ m의 직경을 갖는 다공성 그래핀 볼을 형성하는 다수의 그래핀 시트(바람직하게, 각각 5 nm 내지 100 μ m의 길이 또는 폭을 가짐)를 포함하고, 1 nm 내지 20 μ m의 직경 또는 두께를 갖는 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 입자는 Au, Ag, Mg, Zn, Ti, Na, K, Al, Fe, Mn, Co, Ni, Sn, V, Cr, 이들의 합금 또는 이들의 조합으로부터 선택된다. 금속 입자 또는 코팅은 그래핀 볼의 외부 표면 또는 그래핀 볼 바깥쪽에 배치된다.

[0056] 다공성 그래핀 볼(본 명세서에서는 다공성 그래핀 미립자라고도 지칭)은 실질적으로 구형, 타원형, 길쭉한 모양, 또는 불규칙한 모양일 수 있다. 다공성 그래핀 볼은 바람직하게 총 그래핀 볼 부피 기준으로 10 % 내지 99.9 %의 기공 부피 분율을 갖는 기공 또는 복수의 기공을 포함한다.

[0057] 리튬 또는 나트륨 유인 금속 물질은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Pd, Ag, Cd, Au, Pt, W, Al, Sn, In, Pb, Bi, Na, Li, Mg, Ca, 이들의 합금, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 금속(M)을 포함할 수 있다. 이들 원소는 (a) 배터리 충전 작업 동안 캐소드로부터 리튬 또는 나트륨 이온이 되돌아올 때 원소 자체 또는 다른 금속 원소와의 합금이 (LiM_x, NaM_x, LiM_yMb_z, 또는 NaM_yMb_z를 형성할 수 있는, x, y 또는 z는 0.01 내지 6) -50 °C 내지 +100 °C의 온도에서 리튬 또는 나트륨 이온과 합금할 수 있고; 또는 (b) 이들 원소 또는 다른 금속 원소와의 합금의 표면이 리튬 이온 또는 나트륨 이온에 의해 습윤될 수 있다는 특성을 갖는다. 대부분의 전이 금속 또는 알칼리 금속이 사용될 수 있지만, 바람직하게 금속은 Zn, Al, Ag, Au, Ti, Sn, Fe, Mg, Cu, 또는 다른 금속과 이들의 합금으로부터 선택된다.

[0058] "그래핀 미립자" 및 "그래핀 볼"이라는 용어는 본 명세서에서 상호 교환적으로 사용된다.

[0059] 도 3(a)는 본 발명의 일부 실시예에 따른 애노드를 도시하고, 애노드 활성 물질 층은 집전체 주요 표면에 지지된 리튬 또는 나트륨 유인 금속의 입자와 다수의 그래핀 볼의 혼합물을 포함한다. 집전체의 대향하는 주요 표면은 그러한 혼합물 층으로 또한 증착될 수 있다.

[0060] 본 발명의 일부 실시예에 따른 애노드가 도 3(b)에 개략적으로 도시되고, 애노드 활성 물질 층은 집전체 주요 표면에 지지된 리튬 또는 나트륨 유인 금속의 분리된 개별 층 및 (본 다이어그램에서 집전체와 마주보는) 다수의 그래핀 볼의 개별 층을 포함한다. 대안적으로, 금속 층이 집전체와 마주보는 유사한 구조가 구축될 수 있다.

[0061] 도 3(c)는 본 발명의 일부 실시예에 따른 또 다른 애노드를 개략적으로 도시하고, 애노드 활성 물질 층은 (집전체와 마주보는) 다수의 그래핀 볼의 개별 층, 리튬 또는 나트륨 유인 금속의 분리된 개별 층, 및 집전체 주요 표면에 지지된 다른 그래핀 볼 층을 포함한다. 집전체의 대향하는 주요 표면은 유사하거나 상이한 다층 구조로 또한 증착될 수 있다.

[0062] 도 3(d)는 본 발명의 일부 실시예에 따른 애노드를 개략적으로 도시하고, 애노드 활성 물질 층은 집전체 주요 표면에 지지된 (리튬 또는 나트륨 유인 금속의 입자 또는 코팅으로 각각 장식된 다수의 그래핀 볼을 포함한다).

다시, 집전체의 대향하는 주요 표면은 그러한 혼합물 층으로 또한 증착될 수 있다.

[0063] 본 발명의 일부 실시예에 따른 리튬 금속 또는 나트륨 금속 배터리 셀이 도 4(b)에 개략적으로 도시되고, 애노드는 다수의 그래핀 볼과 Li 이온 또는 Na 이온 유인 금속 입자의 혼합물 층(252) 및 Li 또는 Na 필름(Li 또는 Na 이온 공급원으로서, 호일 또는 코팅) 층(250)을 포함한다. 이러한 Li 또는 Na 필름 층은 바람직하게 배터리의 첫 번째 방전 동안 완전히 이온화된다. 이러한 배터리 셀의 다른 구성 요소는 기존의 리튬 또는 나트륨 배터리의 구성 요소와 유사할 수 있다.

[0064] 도 4(c)는 본 발명의 일부 실시예에 따른 다른 리튬 금속 또는 나트륨 금속 배터리 셀을 개략적으로 도시하고, 애노드는 Li 또는 Na 필름을 포함하지 않고(추가 Li 또는 Na 이온 공급원은 포함하지 않고) 다수의 그래핀 볼과 이온 유인 금속 입자의 층(252)을 포함한다. 대신에, 캐소드 활성 물질(234)은 배터리가 제조될 때 필요한 Li 또는 Na 이온을 포함한다. 이러한 구성은 애노드가 초기에, 실내 공기의 수분 및 산소에 매우 민감하고 실제 제조 환경에서 다루기 어렵고 비용이 많이 드는, 리튬 또는 나트륨 금속 필름(호일 또는 코팅)을 포함하지 않는다는 장점을 갖는다.

[0065] 그래핀 볼 또는 혼합물 층은 셀이 제조되기 전 또는 후에 리튬화(Li로 로딩) 또는 나트륨화(Na로 로딩)될 수 있다. 예를 들어, 셀이 제조될 때, 리튬 또는 나트륨 금속(또는 금속 합금)의 호일 또는 입자는 리튬 또는 나트륨과 그래핀 볼/금속 입자의 이러한 혼합물 층을 공급하기 위해, 도 4(b)에 도시된 바와 같이, 애노드에서(예를 들어, 다수의 그래핀 볼/금속 입자의 층과 다공성 세퍼레이터 또는 고체 전해액 사이에서) 구현될 수 있다. 이러한 리튬화 또는 나트륨화 절차는 리튬 또는 나트륨 호일 층이 그래핀 미립자 층과 밀접하게 접촉하고 액체 전해액이 전체 셀 또는 애노드 내로 도입될 때 발생할 수 있다.

[0066] 또한, 첫 번째 배터리 방전 사이클 동안, 리튬(또는 나트륨)은 이온화되어 전해액에 리튬(또는 나트륨) 이온(Li^+ 또는 Na^+)을 공급한다. 이들 Li^+ 또는 Na^+ 이온은 캐소드 측으로 이동하여 캐소드 활성 물질(예를 들어, 바나듐 산화물, MoS_2 , S 등)에 의해 포획되어 저장된다. 배터리의 후속 재충전 사이클 동안, Li^+ 또는 Na^+ 이온은 캐소드 활성 물질에 의해 방출되어 애노드로 다시 이동한다. 이들 Li^+ 또는 Na^+ 이온은 그래핀 미립자 내부에 박혀 있는 리튬 또는 나트륨 유인 금속에 도달하기 위해 그래핀 볼 내로 자연적으로 확산된다. 이러한 방식으로, 미립자는 리튬화 또는 나트륨화되는 것으로 알려져 있다.

[0067] 그래핀은 벌집 모양 격자에 배열된 sp^2 탄소 원자의 단일 원자 두께 층이다. 그래핀은 흑연, 활성탄, 흑연 섬유, 카본 블랙, 및 중간상(meso-phase) 탄소 비드로부터 쉽게 제조될 수 있다. 단층 그래핀 및 그의 약하게 산화된 버전(GO)은 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ 만큼 높은 비표면적(SSA)을 가질 수 있다. 이러한 높은 표면적은 유효 전극 전류 밀도를 극적으로 감소시켜 Li 텐드라이트 형성 가능성을 크게 감소시키거나 제거한다.

[0068] 그러나, 되돌아오는 리튬 이온 또는 나트륨 이온(배터리 충전 동안 캐소드에서 애노드로 되돌아오는 것)이 리튬 또는 나트륨 유인 금속 및 그래핀 볼의 존재 없이 밑에 있는 Cu 호일(집전체)에 균일하게 증착되는 것이 어렵다는 것이 예기치 않게 관찰되었다. 리튬 또는 나트륨은 집전체에 잘 부착되지 않는 경향이 높기 때문에 가역적인 리튬/나트륨 저장에 더 이상 참여하지 않는 고립된 리튬 또는 나트륨 클러스터가 된다. 또한 놀랍게도, 그러한 리튬 또는 나트륨 유인 금속은 그래핀 볼의 외부 표면에 존재하는 경우 배터리 충전 단계 동안 리튬/나트륨을 받아들이고 수용하는 안전하고 신뢰할 수 있는 사이트를 제공한다는 것이 관찰되었다. 또한, 생성된 리튬 합금 또는 나트륨 합금은 후속 배터리 방전 단계 동안 캐소드 측으로 이동하는 전해액에 리튬 또는 나트륨 이온을 가역적으로 방출할 수 있다.

[0069] 탄소는 다이아몬드, 풀러렌(0-D 나노 흑연 물질), 탄소 나노튜브 또는 탄소 나노섬유(1-D 흑연 물질), 그래핀(2-D 나노 흑연 물질), 및 흑연(3-D 흑연 물질)을 포함하여 5가지 고유한 결정 구조를 갖는 것으로 알려져 있다. 탄소 나노튜브(CNT)는 단일벽 또는 다중벽으로 성장한 관형 구조를 말한다. 탄소 나노튜브(CNT) 및 탄소 나노섬유(CNF)는 대략적으로 수 나노미터 내지 수 백 나노미터의 직경을 갖는다. 그들의 세로 방향 중공 구조는 물질에 고유한 기계적, 전기적, 및 화학적 특성을 부여한다. CNT 또는 CNF는 1차원 나노 탄소 또는 1-D 나노 흑연 물질이다.

[0070] 단층 그래핀 시트는 2차원의 육방 격자를 차지하는 탄소 원자로 구성된다. 다층 그래핀은 하나 이상의 그래핀 평면으로 구성된 플레이트렛이다. 개별 단층 그래핀 시트 및 다층 그래핀 플레이트렛은 본 명세서에서 집합적으로 나노 그래핀 플레이트렛(NGP) 또는 그래핀 물질이라고 불린다. NGP는 순수 그래핀(본질적으로 99 %의 탄

소 원자), 약간 산화된 그래핀(산소 중량으로 $< 5\%$), 그래핀 산화물(산소 중량으로 $\geq 5\%$), 약간 플루오르화된 그래핀(플루오르 중량으로 $< 5\%$), 그래핀 플루오르화물(플루오르 중량으로 $\geq 5\%$), 다른 할로겐화된 그래핀, 및 화학적으로 기능화된 그래핀을 포함한다.

[0071] 우리 연구 그룹은 이미 2002년에 그래핀 물질 및 관련 제조 공정 개발을 개척했다: (1) B. Z. Jang 및 W. C. Huang, "나노 스케일 그래핀 플레이트", 미국 특허 번호 제7,071,258호(2006년 7월 4일), 2002년 10월 21일에 제출된 출원; (2) B. Z. Jang 등, "나노 스케일 그래핀 플레이트를 제조하기 위한 공정", 미국 특허 출원 번호 제10/858,814호(2004년 6월 3일)(미국 특허 공개 번호 제2005/0271574호)(현재 포기); 및 (3) B. Z. Jang, A. Zhamu, 및 J. Guo, "나노 스케일 플레이트 및 나노복합체를 제조하기 위한 공정", 미국 특허 출원 번호 제11/509,424호(2006년 8월 25일)(미국 특허 공개 번호 제2008/0048152호)(현재 포기).

[0072] 또한, 우리 연구 그룹은 NGP 및 NGP 나노복합체를 제조하기 위한 다양한 공정에 대한 첫 번째 리뷰 기사를 발표했다[Bor Z. Jang and A Zhamu, "나노 그래핀 플레이트(NGP) 및 NGP 나노복합체 제조 공정: 리뷰," J. Materials Sci. 43 (2008) 5092-5101]. NGP를 제조하기 위해 4가지 주요 선행 기술 접근 방법을 따랐다. 가장 일반적으로 사용된 공정은 그래핀 산화물(GO) 및 환원된 그래핀 산화물(RGO)을 제조하기 위한 흑연의 화학적 산화 및 환원이다.

[0073] 도 1에 개략적으로 도시된 바와 같이, 이러한 공정은 흑연 층간 삽입 화합물(GIC) 또는 실제로는 흑연 산화물(GO)을 얻기 위해 층간 삽입제 및 산화제(예를 들어, 각각 진한 황산 및 질산)로 천연 흑연 분말을 처리하는 단계를 수반한다[William S. Hummers, Jr. 등, 흑연 산화물의 제조, Journal of the American Chemical Society, 1958, p. 1339.]. 층간 삽입 또는 산화 전에, 흑연은 대략적으로 0.335 nm ($L_d = \frac{1}{2} d_{002} = 0.335\text{ nm}$)의 그래핀 간 평면 간격을 갖는다. 층간 삽입 및 산화 처리에 의해, 그래핀 간 간격은 일반적으로 0.6 nm 보다 큰 값으로 증가한다. 이는 이러한 화학적 경로 동안 흑연 물질이 경험하는 제1 팽창 단계이다. 얻어진 GIC 또는 GO는 이후 열 충격 노출 또는 용액 기반 초음파 보조 그래핀 층 박리 접근 방법을 사용하여 추가 팽창(종종 박리하고 지칭)된다.

[0074] 열 충격 노출 접근 방법에서, GIC 또는 GO는 일반적으로 여전히 서로 상호 연결되어 있는 흑연 플레이크로 구성된 "흑연 웜(graphite worm)" 형태인 박리 또는 추가 팽창된 흑연을 형성하기 위해 GIC 또는 GO를 박리하거나 팽창시키기 위해 짧은 시간(일반적으로 15초 내지 60초) 동안 고온(일반적으로 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $1,050\text{ }^{\circ}\text{C}$)에 노출된다. 이러한 열 충격 절차는 일부 분리된 흑연 플레이크 또는 그래핀 시트를 제조할 수 있지만, 일반적으로 대부분의 흑연 플레이크는 상호 연결된 상태를 유지한다. 일반적으로, 박리된 흑연 또는 흑연 웜은 이후 공기 분쇄, 기계적 전단 또는 수중 초음파 처리를 사용하여 플레이크 분리 처리된다. 따라서, 접근 방법 1은 기본적으로 3개의 별개 절차인 제1 팽창(산화 또는 층간 삽입), 추가 팽창(또는 "박리") 및 분리를 수반한다.

[0075] 용액 기반 분리 접근 방법에서, 팽창되었지만 박리되지 않았거나 박리된 GO 분말은 물 또는 알코올 수용액에 분산되어 초음파 처리된다. 이들 공정에서, 초음파 처리는 흑연의 층간 삽입 및 산화 후(즉, 제1 팽창 후)에 사용되고 결과 GIC 또는 GO의 열 충격 노출 후(제2 팽창 후)일 수 있다는 점에 유의하는 것이 중요하다. 대안적으로, 물에 분산된 GO 분말은 평면 간 공간에 존재하는 이온 사이의 반발력이 그래핀 간 반데르발스 힘을 극복하여 그래핀 층 분리를 초래하는 방식으로 이온 교환 또는 긴 정제 절차를 거친다.

[0076] 전술한 예에서, 그래핀 시트 또는 NGP 제조를 위한 출발 물질은 천연 흑연, 인공 흑연, 흑연 산화물, 흑연 플루오르화물, 흑연 섬유, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브, 중간상 탄소 마이크로비드(MCMB) 또는 탄소질 미소구체(CMS), 연질 탄소, 경질 탄소, 및 이들의 조합으로 구성된 그룹에서 선택될 수 있는 흑연 물질이다.

[0077] 흑연 산화물은 충분한 시간 동안(일반적으로, 4 시간 내지 5일) 원하는 온도(일반적으로, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$)에서 산화제, 일반적으로 층간 삽입제(예를 들어, 진한 황산)와 산화제(예를 들어, 질산, 과산화수소, 과염소산나트륨, 과망간산칼륨)의 혼합물에 층상(laminar) 흑연 물질(예를 들어, 천연 플레이크 흑연 또는 합성 흑연의 분말)을 분산시키거나 침지시켜 제조될 수 있다. 이후, 그 결과로 생성된 흑연 산화물 입자를 물로 여러 번 헹구어 pH 값을 일반적으로 2 내지 5로 조정한다. 물에 분산된 흑연 산화물 입자 현탁액은 이후 물에 분산된 별도의 그래핀 산화물 시트 분산액을 제조하기 위해 초음파 처리된다. 환원된 그래핀 산화물(RGO) 시트를 얻기 위해 소량의 환원제(예를 들어, Na_2B)를 첨가할 수 있다.

[0078] 전구체 용액 또는 현탁액을 제조하는 데 필요한 시간을 줄이기 위해, 흑연 층간 삽입 화합물(GIC)을 얻기 위해 더 짧은 시간(예를 들어, 30분 내지 4 시간) 동안 어느 정도 흑연을 산화시키는 방법이 선택될 수 있다. 이후, GIC 입자는 박리된 흑연 또는 흑연 웜을 얻기 위해 일반적으로 15초 내지 60초 동안 바람직하게 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지

1,100 °C의 온도 범위에서 열 충격에 노출되고, 이는 선택적으로 (그러나 바람직하게) 흑연 웹을 구성하는 흑연 플레이크를 부수기 위해 (예를 들어, 초음파 발생기 또는 기계적 전단기를 사용하여) 기계적 전단 처리된다. (기계적 전단 후) 이미 분리된 그래핀 시트 또는 부수지지 않은 흑연 웹 또는 개별 흑연 플레이크는 이후 그래핀 분산액을 얻기 위해 물, 산 또는 유기 용매에 다시 분산되고 초음파 처리된다.

[0079] 순수 그래핀 물질은 바람직하게 다음의 세 가지 공정 즉, (A) 흑연 물질에 비산화제를 중간 삽입한 후 비산화 환경에서 열적 또는 화학적 박리 처리하는 공정; (B) 그래핀 층 간 침투 및 박리를 위해 흑연 물질을 초임계 유체 환경에서 처리하는 공정; 또는 (C) 현탁액을 얻기 위해 계면활성제 또는 분산제를 포함하는 수용액에 분말 형태의 흑연 물질을 분산시키고 그래핀 분산액을 얻기 위해 현탁액에 직접 초음파 처리하는 공정 중 하나에 의해 제조된다.

[0080] 절차 (A)에서, 특히 바람직한 단계는 (i) 알칼리 금속(예를 들어, 칼륨, 나트륨, 리튬, 또는 세슘), 알칼리 토 금속, 또는 알칼리 또는 알칼리성 금속의 합금, 혼합물, 또는 공유 혼합물로부터 선택된 비산화제를 흑연 물질에 중간 삽입하는 단계; 및 (ii) (예를 들어, 에탄올 용액에 칼륨 층간 삽입된 흑연을 침지하여) 화학적 박리 처리하는 단계를 포함한다.

[0081] 절차 (B)에서, 바람직한 단계는 그래핀 층 간 침투(임시 층간 삽입)하기에 충분한 시간 동안 흑연 물질을 이산화탄소(예를 들어, 온도 $T > 31^{\circ}\text{C}$ 및 압력 $P > 7.4 \text{ MPa}$ 에서) 및 물(예를 들어, 온도 374°C 및 압력 $P > 22.1 \text{ MPa}$ 에서)과 같은 초임계 유체에 침지하는 단계를 포함한다. 이러한 단계 이후 개별 그래핀 층을 박리하기 위해 급격히 감압시키는 단계가 수행된다. 다른 적합한 초임계 유체는 메탄, 에탄, 에틸렌, 과산화수소, 오존, 물 산화(고농도의 용존 산소를 포함하는 물), 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0082] 절차 (C)에서, 바람직한 단계는 (a) 현탁액 또는 슬러리를 얻기 위해 계면활성제 또는 분산제를 포함하는 액체 매체에 흑연 물질의 입자를 분산시키는 단계; 및 (b) 액체 매체(예를 들어, 물, 알코올, 또는 유기 용매)에 분산된 분리된 그래핀 시트(비산화 NGP)의 그래핀 분산액을 제조하기 위해 충분한 시간 동안 에너지 레벨에서 현탁액 또는 슬러리를 초음파에 노출시키는 단계(일반적으로 초음파 처리라고 지칭되는 공정)를 포함한다.

[0083] 그래핀 물질은 25 중량 % 이하, 바람직하게 20 중량 % 미만, 더 바람직하게 5 중량 % 미만의 산소 함량으로 제조될 수 있다. 일반적으로, 산소 함량은 5 중량 % 내지 20 중량 %이다. 산소 함량은 화학적 원소 분석 및/또는 X선 광전자 분광법(XPS)을 사용하여 결정될 수 있다. 그래핀 산화물의 산소 함량이 30 중량 %를 초과하는 경우(더 일반적으로 $>35\%$ 인 경우), GO 분자는 GO 겔 상태를 위해 물에 분산되거나 용해된다.

[0084] GIC, 흑연 산화물 및 후속적으로 제조되는 박리된 흑연, 가요성 흑연 시트 및 그래핀 플레이트렛의 제조를 위한 선행 기술 공정에서 사용된 층상 흑연 물질은 대부분의 경우 천연 흑연이다. 그러나, 본 발명은 천연 흑연에 국한되지 않는다. 출발 물질은 천연 흑연, 인공 흑연(예를 들어, 고도로 배향된 열분해 흑연, HOPG), 흑연 산화물, 흑연 플루오르화물, 흑연 섬유, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브, 중간상 탄소 마이크로비드(MCMB) 또는 탄소질 미소구체(CMS), 연질 탄소, 경질 탄소 및 이들의 조합으로 구성된 그룹에서 선택될 수 있다. 이들 물질은 모두 반데르발스 힘을 통해 함께 적층되거나 결합된 그래핀 평면의 층으로 구성되는 흑연 결정자(graphite crystallites)를 포함한다. 천연 흑연에서, 그래핀 평면 배향이 적층마다 달라지는 그래핀 평면의 복수 적층이 함께 클러스터링된다. 탄소 섬유에서, 그래핀 평면은 일반적으로 바람직한 방향을 따라 배향된다. 일반적으로 말하면, 연질 탄소는 액상의 방향족 분자의 탄화로부터 얻어지는 탄소질 물질이다. 그들의 방향족 고리 또는 그래핀 구조는 다소 서로 평행하여 추가 흑연화를 가능하게 한다. 경질 탄소는 방향족 고체 물질(예를 들어, 페놀 수지 및 폴리푸르푸릴 알코올과 같은 고분자)로부터 얻어지는 탄소질 물질이다. 그들의 그래핀 구조는 비교적 랜덤하게 배향되기 때문에 $2,500^{\circ}\text{C}$ 보다 높은 온도에서도 추가 흑연화를 달성하기 어렵다. 그러나, 그래핀 시트는 이들 탄소에 존재한다.

[0085] 본 명세서에서는 할로젠화 그래핀 물질 그룹의 예로서 플루오르화된 그래핀(fluorinated graphene) 또는 그래핀 플루오르화물(graphene fluoride)이 사용된다. 플루오르화된 그래핀을 제조하기 위해 두 가지 상이한 접근 방법이 수행된다: (1) 사전 합성된 그래핀의 플루오르화: 이러한 접근 방법은 XeF_2 또는 F 기반 플라스마와 같은 플루오르화 작용제를 사용하는 CVD 성장에 의해 또는 기계적 박리에 의해 제조된 그래핀을 처리하는 단계를 수반함; (2) 다층 흑연 플루오르화물의 박리: 흑연 플루오르화물의 기계적 박리 및 액상 박리 모두 쉽게 달성될 수 있음[F. Karlicky, et al. "Halogenated Graphenes: Rapidly Growing Family of Graphene Derivatives" ACS Nano, 2013, 7 (8), pp 6434-6464].

[0086] 고온에서의 흑연과 F_2 의 상호 작용은 공유 흑연 플루오르화물 $(\text{CF})_n$ 또는 $(\text{C}_2\text{F})_n$ 으로 이어지는 반면에, 저온에서

는 흑연 층간 삽입 화합물(GIC) $C_xF(2 \leq x \leq 24)$ 형태로 이어진다. $(CF)_n$ 에서, 탄소 원자는 sp^3 혼성화되기 때문에 플루오로카본 층은 트랜스 연결된 시클로헥산 사슬로 구성된 주름이 된다. $(C_2F)_n$ 에서, C 원자들의 절반만 플루오르화되고 인접한 탄소 시트의 모든 쌍은 공유 C-C 결합으로 함께 연결된다. 플루오르화 반응에 대한 체계적인 연구에 따르면 결과로 생성된 F/C 비율은 플루오르화 온도, 플루오르화 가스 내 플루오린의 분압, 및 흑연화 정도, 입자 크기 및 비표면적을 포함하여 흑연 전구체의 물리적 특성에 크게 의존한다. 대부분의 이용 가능한 문헌은 때때로 플루오르화물의 존재 하에서 F_2 가스를 사용한 플루오르화를 포함하지만, 플루오린(F_2) 외에 다른 플루오르화 작용제가 사용될 수 있다.

[0087] 개별 단일 그래핀 층 또는 소수층 상태로 적층된 전구체 물질을 박리하기 위해서는 인접한 층 사이의 인력을 극복하고 층을 더욱 안정화시킬 필요가 있다. 이는 특정 용매, 계면활성제, 고분자, 또는 공여체-수용체 방향족 분자를 사용하는 비공유 개질에 의해 또는 작용기에 의한 그래핀 표면의 공유 개질에 의해 달성될 수 있다. 액상 박리 공정은 액체 매체에 분산된 그래핀 플루오르화물 시트를 제조하기 위해 액체 매체에서 흑연 플루오르화물을 초음파 처리하는 단계를 포함한다. 결과로 생성된 분산액은 고분자 구성 요소 표면의 그래핀 증착에 직접 사용될 수 있다.

[0088] 그래핀의 질소화는 그래핀 산화물과 같은 그래핀 물질을 고온($200\text{ }^\circ\text{C}$ 내지 $400\text{ }^\circ\text{C}$)에서 암모니아에 노출시킴으로써 수행될 수 있다. 질소화된 그래핀은 열수법(hydrothermal method)에 의해, 예를 들어, 가압 멸균기(autoclave)에 GO 및 암모니아를 밀봉한 후 온도를 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 내지 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 로 증가시킴으로써 더 낮은 온도에서도 형성될 수 있다. 질소 도핑된 그래핀을 합성하는 다른 방법은 그래핀에 대한 질소 플라즈마 처리, 암모니아 존재 하에서의 흑연 전구 사이의 아크 방전, CVD 조건 하에서의 그래핀 산화물의 가암모니아 분해(ammonolysis), 및 상이한 온도에서의 그래핀 산화물 및 우레아의 열수 처리를 포함한다.

[0089] 본 출원의 청구 범위를 정의할 목적으로, NGP 또는 그래핀 물질은 단일층 및 다층(일반적으로 10층 미만, 소수층 그래핀)의 순수 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물(RGO), 그래핀 플루오르화물, 그래핀 염화물, 그래핀 브롬화물, 그래핀 요오드화물, 수소화된 그래핀, 질소화된 그래핀, 화학적으로 기능화된 그래핀, 도핑된 그래핀(예를 B 또는 N으로 도핑)의 개별 시트/플레이트렛을 포함한다. 순수 그래핀은 본질적으로 0%의 산소를 갖는다. RGO는 일반적으로 0.001 중량 % 내지 5 중량 %의 산소 함량을 갖는다. 그래핀 산화물(RGO 포함)은 0.001 중량 % 내지 50 중량 %의 산소를 가질 수 있다. 순수 그래핀 외에, 모든 그래핀 물질은 0.001 중량 % 내지 50 중량 %의 비탄소 원소(예를 들어, O, H, N, B, F, Cl, Br, I 등)를 갖는다. 본 명세서에서 이들 물질은 비순수 그래핀 물질이라고 지칭된다. 현재 발명된 그래핀은 순수 또는 비순수 그래핀을 포함할 수 있고 발명된 방법은 이러한 유연성을 허용한다. 이들 그래핀 시트는 모두 화학적으로 기능화될 수 있다.

[0090] 도 2(a)에 도시된 바와 같이, 알칼리 금속 배터리를 위한 결합된 그래핀 볼/이온 유인 금속의 애노드는 (a) 다수의 그래핀 볼, 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속(그래핀 볼 표면 또는 별개의 다수 입자에 증착된 금속 코팅 형태), 및 액체 매체에 분산된/용해된 선택적 바인더 또는 접착제의 혼합물을 포함하는 슬러리를 제공하는 단계로서, 리튬 유인 또는 나트륨 유인 금속은 Au, Ag, Mg, Zn, Ti, Al, Fe, Mn, Co, Ni, Sn, V, Cr, 이들의 합금 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 단계; 및 (b) 슬러리를 고체 또는 다공성 기판(예를 들어, 집전체로서 Cu 호일, Ni 발포체, 또는 그래핀 발포체) 표면에 분배 및 증착시키고 액체 매체를 제거하여 애노드 층을 형성하는 단계를 포함하는 공정에 의해 제조될 수 있다.

[0091] 단계 (a)에서, 그래핀 볼은 여러 절차를 통해 얻을 수 있다. 아래에 두 가지 예 즉, (i) 다수의 그래핀 시트 및 선택적 전도성 첨가제를 포함하는 혼합물의 볼 분쇄: 이들 그래핀 시트는 순수 그래핀, 그래핀 산화물, 그래핀 플루오르화물, 그래핀 염화물, 그래핀 브롬화물, 그래핀 요오드화물, 수소화된 그래핀, 질소화된 그래핀, 화학적으로 기능화된 그래핀 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 이러한 유형의 고립된/분리된 그래핀 시트(예를 들어, 개별 그래핀 산화물 시트는 전구체 흑연 산화물 물질로부터 박리 및 고립/분리됨)는 알려진 공정을 통해 제조될 수 있고; (ii) 액체 매체(예를 들어, 물 또는 유기 용매)에 분산된 다수의 그래핀 시트 및 다른 선택적 성분을 포함하는 현탁액의 분무 건조가 주어진다.

[0092] 전술한 (i)에서, 그래핀 볼에 이전에 제조된 분리된 그래핀 시트를 결합하는 볼 분쇄 절차는 바람직하게 더블 콘 믹서, 더블 콘 블렌더, 진동 볼 분쇄기, 유성 볼 분쇄기, 고 에너지 분쇄기, 바스켓 분쇄기, 교반기 볼 분쇄기, 극저온 볼 분쇄기, 마이크로 볼 분쇄기, 텀블러 볼 분쇄기, 마쇄기, 연속 볼 분쇄기, 교반 볼 분쇄기, 가압 볼 분쇄기, 플라즈마 보조 볼 분쇄기, 동결 분쇄기, 진동 체, 비드 분쇄기, 나노 비드 분쇄기, 초음파 균질화 분쇄기, 원심 유성 믹서, 진공 볼 분쇄기, 또는 공명 음향 믹서로부터 선택된 에너지 충격 장치를 사용하여 수

행될 수 있다. 특정 바람직한 실시예에서, 에너지 충격 장치를 작동시키는 절차는 연속 에너지 충격 장치를 사용하여 연속 방식으로 수행된다. 분쇄 매체는 금속 또는 금속 합금, 유리, 세라믹, 고분자, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0093] 먼저 그래핀 시트의 제조 및 분리를 거치지 않고 흑연으로부터 직접 다공성 그래핀 볼을 제조하기 위한 고유한 절차가 있다. 즉, 전술한 (i)의 절차와 달리 이러한 고유한 절차 이전에는 분리된 그래핀 시트가 존재하지 않는다. 공정은 (A) 에너지 충격 장치의 충격 챔버에서 혼합물을 형성하기 위해 다수의 흑연 물질 입자, 다수의 고분자 담체 입자, 및 선택적 볼 분쇄 매체를 혼합하는 단계; (B) 흑연 물질 입자로부터 그래핀 시트를 박리하고 그래핀 시트를 고분자 담체 입자 표면에 전달하여 충격 챔버 내부에서 그래핀으로 둘러싸인 고분자 입자를 제조하기에 충분한 시간 동안 주파수 및 세기로 에너지 충격 장치를 작동시키는 단계; (C) 충격 챔버로부터 그래핀으로 둘러싸인 금속 증착 고분자 입자를 회수하는 단계; 및 (D) 다공성 그래핀 볼을 형성하기 위해 그래핀으로 둘러싸인 고분자 입자를 열 분해하여 열적으로 고분자를 그래핀 시트를 결합하는 탄소 또는 흑연 및 기공으로 변환하는 단계를 포함하고, 적어도 다공성 그래핀 볼은 다공성 코어를 캡슐화하는 그래핀/탄소 셸을 포함하고, 다공성 코어는 하나 또는 복수의 기공을 포함한다.

[0094] 다시, 이러한 고유한 절차는 이전에 제조된 분리된 그래핀 시트로 만들어지지 않은 흑연 입자로 시작한다는 점을 지적하는 것이 중요하다. 그러나, 볼 분쇄 장치는 동일할 수 있다. 따라서, 흑연 입자로부터 그래핀 시트를 박리하는 단계 및 담체 입자 표면에 박리된 그래핀 시트를 재증착시키는 단계가 동시에 발생하기 위한 볼 분쇄 절차는 더블 콘 믹서, 더블 콘 블렌더, 진동 볼 분쇄기, 유성 볼 분쇄기, 고 에너지 분쇄기, 바스켓 분쇄기, 교반기 볼 분쇄기, 극저온 볼 분쇄기, 마이크로 볼 분쇄기, 텀블러 볼 분쇄기, 마쇄기, 연속 볼 분쇄기, 교반 볼 분쇄기, 가압 볼 분쇄기, 플라즈마 보조 볼 분쇄기, 동결 분쇄기, 진동 체, 비드 분쇄기, 나노 비드 분쇄기, 초음파 균질화 분쇄기, 원심 유성 믹서, 진공 볼 분쇄기, 또는 공명 음향 믹서로부터 선택된 에너지 충격 장치를 사용하여 바람직하게 수행될 수 있다.

[0095] 슬러리를 제공하는 단계 (a)는 슬러리를 얻기 위해 액체 매체와 혼합하는 단계 이전에 그래핀 볼의 외부 표면에 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 코팅 또는 입자를 증착시키는 절차를 포함할 수 있다.

[0096] 그래핀 볼의 외부 표면에 Li 또는 Na 유인 금속을 장식하거나 증착하는 것은 다양한 증착 또는 코팅 수단(예를 들어, 용융 디핑, 용액 증착, 화학적 기상 증착, 물리적 기상 증착, 스퍼터링, 전기 화학적 증착 등)을 사용하는 것을 통해 달성될 수 있다.

[0097] 원하는 금속은 예를 들어 스퍼터링 또는 물리적 기상 증착을 사용하여 그래핀 볼 표면에 직접 증착될 수 있다. 대안적으로, 금속 증착 절차는 그래핀 볼 표면에 금속 전구체를 증착시키는 단계 및 그 뒤에, 화학적 또는 열적으로 전구체를 그래핀 표면에 대한 원하는 금속 결합으로 전환하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 그래핀 볼 외부 표면은 HAuCl_4 로 코팅되고, 이후 그래핀 볼이 가열될 때 열적으로 Au로 전환될 수 있다. 다른 예는 (예를 들어, 염 용액 디핑 및 건조를 통해) 그래핀 볼 표면에 염화 아연을 증착시키고 나중 단계(예를 들어, 슬러리를 형성하기 위해 액체 매체에 분산시키는 단계 전)에서 이러한 전구체를 Zn 금속으로 화학적으로 전환시키기 위해 수소 및 메탄을 사용하는 것이다. 금속으로 전환될 수 있는 많은 잘 알려진 금속 전구체가 존재한다.

[0098] 본 발명은 도 3(b) 및 도 3(d)에 도시된 바와 같이, 알칼리 금속 배터리를 위한, 적어도 Li-Na 유인 금속의 개별 층 및 적어도 그래핀 볼의 개별 층을 포함하는 다층 애노드를 제조하기 위한 공정을 추가로 제공한다. (예를 들어, 예로서 도 2(b)에 도시된 바와 같은) 공정은 (a) 집전체(예를 들어, Cu 호일, Ni 발포체, 그래핀 발포체 등) 표면에 (금속 코팅 또는 별개의 다수 입자 형태로) 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속 층을 증착시키는 단계로서, 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속은 Au, Ag, Mg, Zn, Ti, Al, Fe, Mn, Co, Ni, Sn, V, Cr, 이들의 합금, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 단계; 및 (b) 다층 애노드(본 케이스에서는 2층)를 형성하기 위해 금속 층의 표면(집전체 반대편)에 다수의 그래핀 볼 층을 증착시키는 단계를 포함한다. 집전체는 2개의 주요 표면을 갖기 때문에 2개의 주요 표면은 각각 그러한 2층 구조로 증착될 수 있음을 유의할 수 있다. 결과적으로, 생성된 애노드는 5층을 갖는다.

[0099] 대안적으로, 다수의 그래핀 볼 층이 먼저 집전체 표면에 증착된 후, 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속 층이 그래핀 볼 층에 증착되어 2층 애노드를 형성한다. 이후, 제3의 층(예를 들어, 다른 그래핀 볼 층)이 금속 층에 증착되어 3층 애노드 구조를 형성할 수 있다. 집전체의 2개 주요 표면 각각은 그러한 2층 또는 3층 구조로 증착되어 5층, 6층 또는 7층 애노드 구조 등을 형성할 수 있다.

[0100] 개시된 공정에서, (금속 코팅 또는 박막의 형태로) 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속의 개별 층이 스퍼터

링, 물리적 기상 증착 등으로 증착될 수 있다. 다수의 금속 입자의 개별 층은 다수의 금속 입자 및 선택적 바인더 또는 접착제를 액체 매체에 분산시켜 슬러리를 형성한 다음, 슬러리를 그래핀 볼 층의 표면 또는 집전체의 표면에 분배 및 증착시키고 액체 매체를 제거함으로써 증착될 수 있다. 분배 및 증착 절차는 분무, 코팅, 프린팅, 캐스팅 등의 절차를 포함할 수 있다. 다수의 그래핀 볼의 개별 층은 다수의 그래핀 볼 및 선택적 바인더 또는 접착제를 액체 매체에 분산시켜 슬러리를 형성한 다음 슬러리를 집전체 표면 또는 금속 층 표면에 분배 및 증착시키고 액체 매체를 제거함으로써 증착될 수 있다. 다시, 분배 및 증착 절차는 분무, 코팅, 프린팅, 캐스팅 등의 절차를 포함할 수 있다.

[0101] 개시된 공정은 다수의 금속 미립자 층 또는 그래핀 볼 층에 리튬 금속 또는 나트륨 금속을 함침시키거나 침윤시키는 단계를 추가로 포함할 수 있고, 리튬 금속 또는 나트륨 금속은 리튬이 미리 로딩된 또는 나트륨이 미리 로딩된 애노드를 형성하기 위해 리튬 유인 금속 또는 나트륨 유인 금속과 물리적으로 접촉한다.

[0102] 공정은 리튬 금속 배터리, 리튬-황 배터리, 리튬-셀레늄 배터리, 리튬-공기 배터리, 나트륨 금속 배터리, 나트륨-황 배터리, 나트륨-셀레늄 배터리, 또는 나트륨-공기 배터리를 애노드 전극을 통합하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0103] (볼에 다른 성분이 있거나 없이, 또는 바인더 또는 접착제가 있거나 없이) 그래핀 볼을 제조하기 위해 구현될 수 있는 방법에 대한 3개의 광범위한 카테고리가 있다. 이들은 물리적 방법, 물리 화학적 방법, 및 화학적 방법을 포함한다. 물리적 방법은 팬 코팅(pan-coating), 기중 현탁 코팅(air-suspension coating), 원심 압출(centrifugal extrusion), 진동 노즐 코팅, 및 분무 건조 방법을 포함한다. 물리 화학적 방법은 이온성 겔화(ionotropic gelation) 및 액적 형성(coacervation) 상 분리 방법을 포함한다. 화학적 방법은 계면 중축합, 계면 가교, in-situ 중합, 및 매트릭스 중합을 포함한다. 몇 가지 바람직한 공정을 아래에서 간략하게 논의한다:

[0104] 팬 코팅 방법: 팬 코팅 공정은 그래핀 볼의 원하는 분말 질량을 얻을 때까지 결합 물질 또는 접착제(예를 들어, 경화성 단량체/올리고머, 고분자 용융물, 고분자/용매 용액)가 느리게 적용되는 동안 팬(pan) 또는 유사한 장치에서 그래핀 시트와 선택적 전도성 첨가제의 혼합물을 텀블링하는 단계를 포함한다.

[0105] 기중 현탁 코팅 방법: 기중 현탁 코팅 공정에서, 그래핀 시트, 선택적 접착제, 및 선택적 전도성 첨가제의 혼합물은 캡슐화 챔버에서 지원하는 공기 스트림에 분산된다. 고분자-용매 용액(예를 들어, 용매에 용해된 고분자 또는 그 단량체 또는 올리고머; 또는 액체 상태의 그 단량체 또는 올리고머만)에 분산된 그래핀 시트를 포함하는 현탁액의 제어된 스트림이 이러한 챔버에 동시에 도입되고, 용액이 현탁 혼합물 입자를 때려 코팅된다. 이들 현탁 입자는 휘발성 용매가 제거되는 동안 고분자/그래핀 시트로 코팅되어 고분자가 결합된 그래핀 시트의 볼을 생성한다.

[0106] 진동 노즐 캡슐화 방법: 그래핀 시트 및 선택적 전도성 첨가제를 포함하는 그래핀 볼은 노즐을 통한 층류(lamina flow) 및 노즐 또는 액체의 진동을 사용하여 수행될 수 있다. 진동은 매우 균일한 액적을 생성하는 레일리 불안정성(Rayleigh instability)과 공명하여 수행되어야 한다. 액체는 제한된 점도($1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 내지 $50,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)를 갖는 액체 즉, 액체 매체에 분산된 금속 입자 및 그래핀 시트를 포함하는 에멀전, 현탁액 또는 슬러리로 구성될 수 있다.

[0107] 분무-건조: 분무 건조는 액체 매체 또는 고분자 용액에 현탁된 다수의 그래핀 시트 및 원하는 성분을 포함하는 현탁액으로부터 그래핀 시트 및 다른 성분을 그래핀 볼로 결합하기 위해 사용될 수 있다. 분무 건조에서, 액체 공급물(용액 또는 현탁액)은 분무되어 액적을 형성하고 뜨거운 gas와 접촉할 때 용매가 기화되고 그래핀 시트 및 다른 고체 종은 자연적으로 그래핀 볼로 자체 조립된다.

[0108] 공정은 그래핀 볼 내에 있는 다수의 그래핀 시트를 복합 볼로서 함께 유지하는 것을 돕기 위해 0.01 중량 % 내지 40 중량 %의 바인더, 접착제, 또는 매트릭스 물질을 첨가하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이는 예를 들어, 그래핀 볼 형성 절차 이전에 현탁액에 접착제/바인더/매트릭스 물질을 포함함으로써, 또는 형성 후 그래핀 볼 표면에 바인더 또는 매트릭스 물질을 분무함으로써 달성될 수 있다. 바인더, 접착제, 또는 매트릭스 물질은 전자 전도성 또는 리튬 이온 전도성 물질을 포함할 수 있다. 전자 전도성 물질은 본질적으로 전도성 고분자, 피치, 금속, 이들의 조합, 또는 탄소와 이들의 조합으로부터 선택될 수 있고, 이러한 금속은 Au, Ag, Mg, Zn, Ti, Li, Na, K, Al, Fe, Mn, Co, Ni, Sn, V, Cr, 또는 이들의 합금을 포함하지 않는다. 본질적인 전도성 고분자는 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리푸란, 폴리아세틸렌, 두 고리식 고분자, 이들의 술포화된 유도체, 또는 이들의 조합으로부터 선택된다.

- [0109] 그래핀 볼은 Li_2CO_3 , Li_2O , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, LiOH , LiX , ROCO_2Li , HCOLi , ROLi , $(\text{ROCO}_2\text{Li})_2$, $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$, Li_2S , Li_xSO_y , 또는 이들의 조합으로부터 선택된 리튬 이온 또는 나트륨 이온 전도성 물질을 포함할 수 있고, 여기서, $X = \text{F}$, Cl , I , 또는 Br , $R =$ 탄화수소 작용기, $0 < x \leq 1$, $1 \leq y \leq 4$ 이다. 리튬 이온 전도성 물질은 과염소산리튬(LiClO_4), 헥사플루오로인산리튬(LiPF_6), 붕플루오르화리튬(LiBF_4), 헥사플루오로비소화리튬(LiAsF_6), 트리플루오로메탄술폰산리튬(LiCF_3SO_3), 비스-트리플루오로메틸 술폰이미드 리튬($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), 비스(옥살라토)붕산 리튬(LiBOB), 옥살틸디플루오로붕산리튬($\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$), 질산리튬(LiNO_3), 플루오로알킬인산리튬($\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$), 리튬 비스퍼플루오로-에틸술폰이미드(LiBETI), 리튬 비스(트리플루오로메탄술폰)이미드, 리튬 비스(플루오로술폰)이미드, 리튬 트리플루오로메탄술폰이미드(LiTFSI), 이온성 액체 기반 리튬 염 또는 이들의 조합으로부터 선택된 리튬 염을 포함할 수 있다. 이들 염은 리튬 배터리용 전해액의 리튬 염으로서 사용될 수도 있다.
- [0110] 대안적으로 또는 추가적으로, 리튬 이온 전도성 물질은 폴리디알릴 디메틸 암모늄 염화물(PDDA), 폴리나트륨 4-스티렌술폰산염(PSS), 폴리에틸렌 글리콜 tert-옥틸페닐에테르(PEGPE), 폴리알릴 아민(PAAM), 폴리(에틸렌 산화물)(PEO), 폴리프로필렌 산화물(PPG), 폴리(아크릴로니트릴)(PAN), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA), 폴리(비닐리덴 플루오르화물)(PVDF), 폴리 비스-메톡시 에톡시에톡사이드-포스파제넥스, 폴리비닐 염화물, 폴리디메틸 실록산, 폴리(비닐리덴 플루오르화물)-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP), 이들의 술폰화된 유도체, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 리튬 이온 전도성 고분자를 포함할 수 있다. 이들 물질은 그래핀 볼 형성 전에 현탁액에 첨가될 수 있다.
- [0111] 특정 실시예에서, 그래핀 볼은 팽창된 흑연 플레이크, 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 탄소 섬유, 탄소 입자, 흑연 입자, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 피치, 전자 전도성 고분자, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 전자 전도성 물질을 포함한다. 전자 전도성 고분자는 바람직하게 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리푸란, 폴리아세틸렌, 두 고리식 고분자, 이들의 술폰화된 유도체, 또는 이들의 조합으로부터 선택된다. 이들 물질은 그래핀 볼 형성 전에 현탁액에 첨가될 수 있다.
- [0112] 공정은 애노드 전극을 형성하기 위해 Li 이온 또는 Na 이온 유인 금속의 입자(또는 코팅)와 현재 개시된 다수의 그래핀 볼을 함께 결합하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 공정은 알칼리 금속 배터리 셀을 형성하기 위해 캐소드, 개시된 애노드 전극, 상기 애노드 전극과 이온 접촉하는 선택적 리튬 공급원 또는 나트륨 공급원, 및 캐소드 및 애노드 전극 둘 다와 이온 접촉하는 전해액을 결합하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 리튬 공급원은 리튬 금속 또는 리튬 합금에 80 중량 % 이상의 리튬 원소를 갖는 리튬 합금의 호일, 입자, 또는 필라멘트로부터 선택되고; 또는 나트륨 공급원은 나트륨 금속 또는 나트륨 합금에 80 중량 % 이상의 나트륨 원소를 갖는 나트륨 합금의 호일, 입자, 또는 필라멘트로부터 선택된다. 캐소드 활성 물질이 배터리 충전 절차 동안 방출될 수 있는 약간의 빌트인 리튬 또는 나트륨 원자(예를 들어, 리튬 전이 금속 산화물, NMC, NCA 등)를 갖는 경우에는 리튬 이온 또는 나트륨 이온 공급원이 필요하지 않을 수 있다.
- [0113] 그래핀 볼은 캡슐화 셀에 단층 또는 소수층 그래핀 시트를 포함할 수 있고, 소수층 그래핀 시트는 X선 회절을 사용하여 측정하였을 때 0.3354 nm 내지 0.36 nm의 면간 간격 d_{002} 를 갖는 2층 내지 10층의 적층된 그래핀 평면을 갖고, 단층 또는 소수층 그래핀 시트는 본질적으로 0 %의 비탄소 원소를 갖는 순수 그래핀 물질 또는 0.001 중량 % 내지 25 중량 % (더 일반적으로 < 15 %)의 비탄소 원소를 갖는 비순수 그래핀 물질을 포함하고, 비순수 그래핀은 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 그래핀 플루오르화물, 그래핀 염화물, 그래핀 브롬화물, 그래핀 요오드화물, 수소화된 그래핀, 질소화된 그래핀, 도핑된 그래핀, 화학적으로 기능화된 그래핀, 또는 이들의 조합으로부터 선택된다.
- [0114] 그래핀 볼은 일반적으로 0.001 g/cm^3 내지 1.7 g/cm^3 의 밀도 및 50 m^2/g 내지 2,630 m^2/g 의 비표면적을 갖는다. 바람직한 실시예에서, 그래핀 시트는 X선 회절을 사용하여 측정하였을 때 0.3354 nm 내지 0.40 nm의 면간 간격 d_{002} 를 갖는 적층된 그래핀 평면을 포함한다.
- [0115] 그래핀 시트의 자유단(free end) 사이의 갭은 고유 전도성 고분자, 피치, 금속 등에 의해 유리하게 결합될 수 있다. 이러한 고유한 화학적 조성(산소, 또는 플루오르 함량 등 포함), 모폴로지, 결정 구조(그래핀 간 간격 포함), 및 구조적 특징(예를 들어, 배향 정도, 적은 결합, 화학적 결합 및 그래핀 시트 사이에 갭 없음, 및 실질적으로 그래핀 평면 방향을 따라 중단 없음)으로 인해, 그래핀 미립자는 뛰어난 열전도도, 전기 전도도, 기계적 강도 및 탄성의 고유한 조합을 갖는다.
- [0116] 전술한 특징 및 특성은 다음과 같은 이유로 그래핀 볼과 이온 유인 금속의 혼합물을 이상적인 배터리 애노드 활

성 물질이 되게 한다.

- [0117] 1) 전도성 물질로 연결된 그래핀 볼의 그래핀 시트는 중단 없이 전자 전도성 경로의 네트워크를 제공하여 전자 수송에 대한 낮은 저항성을 허용하고 애노드에서 전자 전도성 첨가제의 첨가를 감소시키거나 제거하는 옵션을 가능하게 한다.
- [0118] 2) 그래핀 볼의 외부 표면과 접촉하는 다수의 입자 또는 코팅 형태의 리튬 또는 나트륨 유인 금속은 배터리의 재충전 작업 동안 캐소드 측으로부터 되돌아오는 리튬 또는 나트륨 금속의 안정적이고 안전한 저장을 가능하게 한다.
- [0119] 3) 그래핀 볼의 높은 비표면적은 크게 감소된 전극 교환 전류 밀도로 인해 애노드에 덴드라이트 형성 저항을 부여하는 것으로 보인다.
- [0120] 4) (응력을 받으면 크게 변형되고 응력이 완화되면 그 원래 모양을 빠르게 회복할 수 있는) 그래핀 볼의 높은 탄성은 생성된 셀의 애노드가 배터리 충전 또는 방전 동안 (예를 들어, 전극 두께의 증가 또는 감소 없이) 전극 치수를 유지할 수 있도록 한다. 이러한 특징은 배터리 셀의 구조적 무결성을 유지하는 데 필수적이다.
- [0121] 따라서, 현재 발명된 전극은 기존의 리튬 또는 나트륨 금속 배터리 셀 전극에 비해 전혀 예상치 못한 많은 장점을 나타낸다.
- [0122] 전해액은 배터리에서 중요한 성분이다. 광범위한 전해액이 본 발명을 실시하기 위해 사용될 수 있다. 다른 유형이 사용될 수 있지만 가장 바람직한 것은 비수성 액체, 고분자 겔, 및 고체 상태 전해액이다. 고분자, 고분자 겔 및 고체 상태 전해액이 액체 전해액보다 바람직하다.
- [0123] 본 명세서에서 사용되는 비수성 전해액은 비수성 용매에 전해액 염을 용해시켜 제조될 수 있다. 리튬 2차 배터리 용매로서 사용되어 온 모든 알려진 비수성 용매가 사용될 수 있다. 바람직하게, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 전술한 에틸렌 카보네이트보다 용융점이 낮고 도너 수가 18 이하인 적어도 한 종류의 비수성 용매(이하, 제2 용매라고 지칭)를 포함하는 혼합 용매로 주로 구성되는 비수성 용매가 사용될 수 있다. 이러한 비수성 용매는 (a) 전해액의 환원적 또는 산화적 분해를 억제하는 데 효과적이고 (b) 전도성이 높다는 점에서 유리하다. 에틸렌 카보네이트(EC) 단독으로 구성된 비수성 전해액은 탄소질 필라멘트 물질에 대해 상대적으로 안정적이라는 점에서 유리하다. 그러나, EC의 용융점이 39 °C 내지 40 °C로 비교적 높고 그 점도가 비교적 높아 전도도가 낮기 때문에 EC 단독으로 제조하는 것은 실온 또는 더 낮은 온도에서 작동하는 2차 배터리 전해액으로 사용하기에는 부적합하다. EC와의 혼합물에 사용되는 제2 용매는 용매 혼합물의 점도를 EC만 사용한 용매의 점도보다 낮게 만들어 혼합 용매의 이온 전도도를 촉진시키는 기능을 한다. 또한, 18 이하의 도너 수를 갖는 제2 용매(에틸렌 카보네이트의 도너 수는 16.4)를 사용하는 경우, 전술한 에틸렌 카보네이트는 리튬 이온으로 쉽게 및 선택적으로 용매화될 수 있기 때문에, 흑연화 과정에서 잘 발달된 탄소질 물질과 제2 용매의 환원 반응이 억제된다고 가정된다. 또한, 제2 용매의 도너 수가 18 이하로 제어되는 경우, 리튬 전극에 대한 산화적 분해 전위는 4V 이상으로 쉽게 증가될 수 있기 때문에 높은 전압의 리튬 2차 배터리를 제조할 수 있다.
- [0124] 바람직한 제2 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸 프로피오네이트, 메틸 프로피오네이트, 프로필렌 카보네이트(PC), 감마-부티로락톤(γ -BL), 아세토니트릴(AN), 에틸 아세테이트(EA), 프로필 포르메이트(PF), 메틸 포르메이트(MF), 톨루엔, 자일렌 및 메틸 아세테이트(MA)이다. 이들 제2 용매는 단독으로 또는 2개 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 보다 바람직하게, 이들 제2 용매는 16.5 이하의 도너 수를 갖는 용매로부터 선택되어야 한다. 바람직하게, 이러한 제2 용매의 점도는 25 °C에서 28 cps 이하야 한다.
- [0125] 비수성 전해액에 포함되는 전해액 염은 과염소산리튬(LiClO₄), 헥사플루오로인산리튬(LiPF₆), 붕플루오르화리튬(LiBF₄), 헥사플루오로비소화리튬(LiAsF₆), 트리플루오로메탄술폰산리튬(LiCF₃SO₃) 및 비스-트리플루오로메틸 술폰이미드 리튬[LiN(CF₃SO₂)₂]과 같은 리튬 염으로부터 선택될 수 있다. 이들 중에서, LiPF₆, LiBF₄ 및 LiN(CF₃SO₂)₂가 바람직하다. 비수성 용매에서 전술한 전해액 염의 함량은 바람직하게 0.5 mol/l 내지 3.5 mol/l 이다.
- [0126] 나트륨 금속 배터리의 경우, 유기 전해액은 과염소산나트륨(NaClO₄), 과염소산칼륨(KClO₄), 헥사플루오로인산나트륨(NaPF₆), 헥사플루오로인산칼륨(KPF₆), 붕플루오르화나트륨(NaBF₄), 붕플루오르화칼륨(KBF₄), 헥사플루오로비소화나트륨, 헥사플루오로비소화칼륨, 트리플루오로메타술폰산나트륨(NaCF₃SO₃), 트리플루오로메타술폰산칼륨

(KCF_3SO_3), 비스-트리플루오로메틸 술폰이미드 나트륨($\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), 비스-트리플루오로메틸 술폰이미드 칼륨($\text{KN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), 이온성 액체 염, 또는 이들의 조합으로부터 바람직하게 선택된 알칼리 금속 염을 포함할 수 있다.

[0127] 이온성 액체는 이온만으로 구성된다. 이온성 액체는 원하는 온도 이상일 때 용융 또는 액체 상태인 낮은 용융 온도 염이다. 예를 들어, 염의 용융점이 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 아래인 경우 염은 이온성 액체로 간주된다. 용융 온도가 실온 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) 이하인 경우, 염은 실온 이온성 액체(RTIL)라고 지칭된다. IL 염은 큰 양이온과 전하 비편재화된 음이온의 조합으로 인해 약한 상호 작용을 특징으로 한다. 이는 유연성(음이온) 및 비대칭(양이온)으로 인해 낮은 결정화 경향을 초래한다.

[0128] 일반적이고 잘 알려진 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨(RMI) 양이온과 N-N-비스(트리플루오로메탄)설폰아미드(TFSI) 음이온의 조합으로 형성된다. 이러한 조합은 많은 유기 전해액 용액에 맞먹는 이온 전도도 및 낮은 분해 경향 및 최대 $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 내지 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 의 낮은 증기압을 갖는 유체를 제공한다. 이는 일반적으로 낮은 휘발성 및 불연성을 의미하기 때문에 배터리용으로 훨씬 더 안전한 전해액을 의미한다.

[0129] 이온성 액체는 기본적으로 매우 다양한 그들의 구성 요소의 준비 용이성으로 인해 구조적 변화가 본질적으로 무제한인 유기 이온으로 구성된다. 따라서, 주어진 어플리케이션에 원하는 특성을 갖는 이온성 액체를 설계하기 위해 다양한 종류의 염이 사용될 수 있다. 그 중에서도, 이들은 양이온으로서 이미다졸륨, 피롤리디늄 및 4차 암모늄 염을 포함하고, 음이온으로서 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드, 비스(플루오로설폰)이미드, 및 헥사플루오로인산염을 포함한다. 그들의 조성을 기반으로 하여, 이온성 액체는 기본적으로 비양성자성, 양성자성, 및 양쪽이온성 유형을 포함하는 상이한 부류로 나뉘고 각각은 특정 어플리케이션에 적합하다.

[0130] 실온 이온성 액체(TRIL)의 일반적인 양이온은 테트라알킬암모늄, 디알킬이미다졸륨, 트리알킬이미다졸륨, 테트라알킬이미다졸륨, 알킬피롤리디늄, 디알킬피롤리디늄, 디알킬피페리디늄, 테트라알킬포스포늄 및 트리알킬술포늄을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다. RTIL의 일반적인 음이온은 BF_4^- , $\text{B}(\text{CN})_4^-$, CH_3BF_3^- , $\text{CH}_2\text{CHBF}_3^-$, CF_3BF_3^- , $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3^-$, $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{BF}_3^-$, $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{BF}_3^-$, PF_6^- , CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{N}(\text{COCF}_3)(\text{SO}_2\text{CF}_3)^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$, $\text{N}(\text{CN})_2^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$, SCN^- , SeCN^- , CuCl_2^- , AlCl_4^- , $\text{F}(\text{HF})_{2.3}^-$ 등을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다. 상대적으로 말하면, 이미다졸륨 또는 술포늄 기반 양이온과 AlCl_4^- , BF_4^- , CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , NTf_2^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 또는 $\text{F}(\text{HF})_{2.3}^-$ 과 같은 할로젠 착화합물 음이온의 조합은 만족할 만한 작업 전도도를 갖는 RTIL을 생성한다.

[0131] RTIL은 높은 고유 이온 전도도, 높은 열 안정성, 낮은 휘발성, 낮은(사실상 0) 증기압, 불연성, 실온 위 아래의 광범위한 온도에서 액체 상태를 유지하는 능력, 높은 극성, 높은 점도, 및 넓은 전기 화학적 윈도우와 같은 원형적 특성을 가질 수 있다. 배터리의 전해액 성분(염 및/또는 용매)으로서 RTIL을 사용할 때, 높은 점도를 제외한 이들 특성은 바람직한 특성이다.

[0132] 캐소드 활성 물질은 리튬 함유 니켈 산화물, 코발트 산화물, 니켈-코발트 산화물, 바나듐 산화물 및 리튬 철 인산염과 같은 다양한 산화물로부터 선택될 수 있다. 이들 산화물은 도펀트를 포함할 수 있고, 도펀트는 일반적으로 하나의 금속 원소 또는 여러 개의 금속 원소이다. 또한, 캐소드 활성 물질은 이황산티타늄, 이황산몰리브덴 및 금속 황화물과 같은 칼코겐 화합물로부터 선택될 수 있다. 더 바람직한 것은 리튬 코발트 산화물(예를 들어, Li_xCoO_2 , 여기서 $0.8 \leq x \leq 1$), 리튬 니켈 산화물(예를 들어, LiNiO_2), 리튬 망간 산화물(예를 들어, LiMn_2O_4 및 LiMnO_2), 리튬 전이 금속 산화물(예를 들어, NCM, NCA 등), 리튬 철 인산염, 리튬 망간 이온 인산염, 리튬 바나듐 인산염 등이다. 황 또는 리튬 폴리설파이드도 Li-S 셀에 사용될 수 있다.

[0133] 충전 가능한 리튬 금속 배터리는 캐소드 활성 물질로서 TiS_2 , MoS_2 , MnO_2 , CoO_2 , V_3O_8 및 V_2O_5 와 같이 리튬화되지 않은 화합물을 사용할 수 있다. 리튬 바나듐 산화물은 VO_2 , Li_xVO_2 , V_2O_5 , $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, V_3O_8 , $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_7$, V_4O_9 , $\text{Li}_x\text{V}_4\text{O}_9$, V_6O_{13} , $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$, 그들의 도핑된 버전, 그들의 유도체, 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있고, 여기서 $0.1 < x < 5$ 이다. 일반적으로, 무기 물질 기반 캐소드 물질은 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 붕소화물, 금속 디칼코겐화물 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게, 원하는 금속 산화물 또는 무기 물질은 나노와이어, 나노디스크, 나노리본 또는 나노 플레이트렛 형태의 니오븀, 지르코늄, 몰리브덴, 하프늄, 탄탈륨, 텅스텐, 티타늄, 바나듐, 크롬, 코발트, 망간, 철, 또는 니켈의 산화물, 디칼코겐화

물, 트리칼코겐화물, 황화물, 셀렌화물 또는 텔루르화물로부터 선택된다. 이들 물질은 그래핀 물질의 시트와의 단순한 혼합물 형태일 수 있지만, 바람직하게는 그래핀 시트 표면에 물리적으로 또는 화학적으로 결합된 나노 입자 또는 나노 코팅 형태일 수 있다.

[0134] 바람직하게, 나트륨 금속 배터리를 캐소드 활성 물질은 NaFePO_4 , KFePO_4 , $\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_x\text{PO}_4$, $\text{Na}_{0.7}\text{FePO}_4$, $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, NaFeF_3 , NaVPO_4F , KVPO_4F , $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$, Na_xVO_2 , $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, Na_xCoO_2 , $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$, $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$, Na_xMnO_2 , $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{MnO}_2$, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2/\text{C}$, $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$, $\text{NaFeMn}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Cu}_{0.56}\text{Ni}_{0.44}\text{HCF}$, NiHCF , Na_xMnO_2 , NaCrO_2 , KCrO_2 , $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, NiCo_2O_4 , $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{FeS}_2$, Sb_2O_4 , $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{C}$, $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$, Se_zS_y ($y/z = 0.01$ 내지 100), Se , 알루미늄, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 나트륨 층간 삽입 화합물 또는 칼륨 층간 삽입 화합물을 포함하고, 여기서 x 는 0.1 내지 1.0 이다.

[0135] 유기 물질 또는 고분자 물질 기반 캐소드 물질은 폴리(안트라퀴논 황화물)(PAQS), 리튬 옥소카본, 3,4,9,10-페틸렌테트라카르복실산 이무수물(PTCDA), 폴리(안트라퀴논 황화물), 피렌-4,5,9,10-테트라온(PYT), 고분자 결합 PYT, 퀴노(트리아젠), 산화 환원 활성 유기 물질, 테트라시아노퀴논디메탄(TCNQ), 테트라시아노에틸렌(TCNE), 2,3,6,7,10,11-헥사메톡시트리페닐렌(HMTP), 폴리(5-아미노-1,4-디하이드록시 안트라퀴논)(PADAQ), 포스파젠 이황화물 고분자($[(\text{NPS}_2)_3]_n$), 리튬화된 1,4,5,8-나프탈렌테트라올 포름알데히드 고분자, 헥사아자트리나프틸렌(HATN), 헥사아자트리페닐렌 헥사카르보니트릴($\text{HAT}(\text{CN})_6$), 5-벤질리덴 히단토인, 이사틴 리튬 염, 피로멜리트산 디이미드 리튬 염, 테트라히드록시-*p*-벤조퀴논 유도체(THQLi_4), $\text{N,N}'$ -디페닐-2,3,5,6-테트라케토피페라진(PHP), $\text{N,N}'$ -디알릴-2,3,5,6-테트라케토피페라진(AP), $\text{N,N}'$ -디프로필-2,3,5,6-테트라케토피페라진(PRP), 티오에테르 고분자, 퀴논 화합물, 1,4-벤조퀴논, 5,7,12,14-펜타센테트론(PT), 5-아미노-2,3-디히드로-1,4-디히드록시 안트라퀴논(ADDAQ), 5-아미노-1,4-디히드록시 안트라퀴논(ADAQ), 칼릭스퀴논, $\text{Li}_4\text{C}_6\text{O}_6$, $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$, $\text{Li}_6\text{C}_6\text{O}_6$, $\text{Na}_x\text{C}_6\text{O}_6$ ($x = 1$ 내지 3), $\text{Na}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)$, $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (Na 테레프탈레이트), $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ (Na 트랜스-트랜스-무코네이트), 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0136] 티오에테르 고분자는 폴리[메탄테트릴-테트라(티오메틸렌)](PMTM), 폴리(2,4-디티오펜타닐렌)(PDTP), 주쇄 티오에테르 고분자로서 폴리(에텐-1,1,2,2-테트라티올)(PETT)을 포함하는 고분자, 공액 방향족 잔기로 이루어진 주쇄를 갖고 펜던트로서 티오에테르 측쇄를 갖는 측쇄 티오에테르 고분자, 폴리(2-페닐-1,3-디티올란)(PPDT), 폴리(1,4-디(1,3-디티올란-2-일)벤젠)(PDDTB), 폴리(테트라히드로벤조디티오펜)(PTHBDT), 폴리[1,2,4,5-테트라키스(프로필티오)벤젠](PTKPTB), 또는 폴리[3,4(에틸렌디티오)티오펜](PEDTT)으로부터 선택된다.

[0137] 리튬 금속 배터리 또는 나트륨 금속 배터리에서 캐소드 활성 물질로서 사용될 수 있는 유기 물질은 구리 프탈로시아닌, 아연 프탈로시아닌, 주석 프탈로시아닌, 철 프탈로시아닌, 납 프탈로시아닌, 니켈 프탈로시아닌, 바나듐 프탈로시아닌, 플루오로크롬 프탈로시아닌, 마그네슘 프탈로시아닌, 망간 프탈로시아닌, 디리튬 프탈로시아닌, 알루미늄 프탈로시아닌 염화물, 카드뮴 프탈로시아닌, 클로로갈륨 프탈로시아닌, 코발트 프탈로시아닌, 은 프탈로시아닌, 금속이 없는 프탈로시아닌, 이들의 화학적 유도체, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 프탈로시아닌 화합물을 포함할 수 있다.

[0138] 다음의 예는 본 발명을 실시하는 최상의 모드에 대한 일부 특정 세부 사항을 예시하기 위해 사용되며, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0139] **예 1:** 화학적으로 산화된 플레이크 흑연으로부터 그래핀 볼(그래핀 미립자) 제조

[0140] 흑연 산화물은 30°C 에서 황산, 질산나트륨 및 과망간산칼륨이 4:1:0.05의 비율로 구성된 산화제 액체로 흑연 플레이크를 산화시켜 제조하였다. 천연 흑연 플레이크($14\ \mu\text{m}$ 의 입자 크기)를 산화제 혼합물 액체에 48 시간 동안 침지 및 분산시켰을 때 현탁액 또는 슬러리가 나타나고 광학적으로 불투명하고 어두운 상태를 유지한다. 48 시간 후, 반응물을 물로 3회 행구어 pH 값을 적어도 3.0으로 조정하였다. 이후, 최종 양의 물을 첨가하여 일련의 GO-물 현탁액을 제조하였다. 이후, 현탁액을 분무 건조하여 그래핀 볼을 얻었다.

[0141] 그래핀 볼의 외부 표면에 리튬 또는 나트륨 유인 금속으로서 더 높은 용융점 금속(예를 들어, Au, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, 및 Ti)을 증착시키기 위해, 제어된 양의 전구체 물질(예를 들어, HAuCl_4 , 질산은, 또는 니켈 아세테이트), 폴리비닐 아세테이트(PVA/그래핀 비율 = 0.1), 및 그래핀 볼을 물에 분산시켰다. 이후, 그 결과로 생성된

슬러리는 그래핀 미립자로 분무 건조되었고, 그래핀 볼은 금속 전구체로 코팅된다. 코팅된 그래핀 볼을 원하는 시간(일반적으로, 0.5 시간 내지 2.0 시간)동안 원하는 온도(일반적으로, 450 °C 내지 750 °C)에서 가열하면, 전구체는 그래핀 볼의 외부 표면에 결합된 금속(예를 들어, Au, Ag 및 Ni 금속)의 나노 크기 입자가 되었다. 금속 코팅 전후의 몇몇 대표적인 그래핀 볼에 대한 SEM 이미지가 도 5에 제공된다.

[0142] 그래핀 볼/금속 혼합물 애노드 구조의 상대적 안정성을 결정하기 위해, 1 mA/cm^2 의 공칭 전류 밀도에서 300회 이상의 사이클을 통해 대칭적 층상(symmetric layered) Li-그래핀 볼/금속 전극 셀, 대칭적 층상 Li-그래핀 볼(금속 없음) 전극 셀 및 원래 그대로의 Li 호일 대응물의 전압 프로파일을 얻었다. 그래핀 미립자 함유 층 전극은 PVDF를 바인더로 사용하여 기존의 슬러리 코팅 절차에 의해 제조되었다.

[0143] 대칭적 층상 Li-그래핀 볼/금속 전극 셀은 무시할 수 있는 이력(hysteresis)을 갖는 안정적인 전압 프로파일을 나타낸 반면, 원래 그대로의 Li 호일은 사이클 동안 100회 미만의 사이클 후에 90 %까지 이력의 급격한 증가를 나타내었다. 대칭적 층상 Li-그래핀(금속 없음) 전극 셀의 이력 성장 속도는 대칭적 층상 Li-그래핀 볼/금속 전극 셀의 이력 성장 속도보다는 상당히 높지만, 원래 그대로의 Li 호일 셀의 이력 성장 속도보다는 낮다. 대칭적 층상 Li-그래핀 볼/금속 전극 셀의 경우, 뚜렷한 이력 증가 없이 전체 사이클 동안 충전 및 방전 상태 모두에서 평평한 전압 안정기가 유지될 수 있다. 이는 원래 그대로의 Li 전극과 비교하여 상당히 개선된 것으로, 각 박리/도금 공정의 초기 및 최종 단계 모두에서 지속적으로 더 높은 과전위를 갖는 변동하는 전압 프로파일을 보여주었다. 350회의 사이클 후, 텐드라이트 형성의 징후는 전혀 없고, 리튬 증착은 대칭적 층상 Li-그래핀 볼/금속 전극 셀에서 매우 균일하다. 대칭적 층상 Li-그래핀(금속 없음) 전극 셀의 경우, 일부 리튬이 그래핀 볼의 외부 표면에 고르지 않게 증착되는 경향이 있다. 일반적으로, 원래 그대로의 Li 호일 전극의 경우, 텐드라이트는 30회 미만의 사이클에서 발달하기 시작한다.

[0144] **예 2: 중간 탄소 마이크로비드(MCMB)로부터 단층 그래핀 시트 및 그래핀 볼 제조**

[0145] 중간 탄소 마이크로비드(MCMB)는 China Steel Chemical Co.(대만, 가오슝)에서 공급받았다. 이러한 물질은 약 $16 \mu\text{m}$ 의 중간 입자 크기와 약 2.24 g/cm^3 의 밀도를 갖는다. 48 시간 내지 96 시간 동안 산성 용액(4:1:0.05 비율의 황산, 질산 및 과망간산칼륨)으로 MCMB(10 g)를 층간 삽입하였다. 반응 완료 후, 혼합물을 탈이온수에 붓고 여과하였다. 층간 삽입된 MCMB를 5 %의 HCl 용액으로 반복 세척하여 대부분의 황산 이온을 제거하였다. 이후, 여과액의 pH가 4.5 이상이 될 때까지 샘플을 탈이온수로 반복하여 세척하였다. 10분 내지 100분 동안 슬러리를 초음파 처리하여 GO 현탁액을 제조하였다. TEM 및 원자력 현미경 연구에 따르면 산화 처리가 72 시간을 초과했을 때 대부분의 GO 시트는 단층 그래핀이었고, 산화 시간이 48 시간 내지 72 시간이었을 때는 2층 또는 3층 그래핀이었다. GO 시트는 48 시간 내지 96 시간의 산화 처리 기간 동안 대략적으로 35 중량 % 내지 47 중량 %의 산소 비율을 함유한다.

[0146] 이후, GO/물 현탁액을 분무 건조시켜 그래핀 산화물 볼을 얻었고, 700 °C에서 열적으로 환원시켜 RGO 볼을 얻었다. 바인더(SBR)와 함께 RGO 볼을 물에 분산시켜 슬러리를 형성하였다. 슬러리를 Cu 호일 표면에 캐스팅하여 Cu 호일 표면에 결합된 그래핀 볼(RGO 볼) 층을 얻었다.

[0147] SBR 바인더와 함께 은 나노와이어(AgNW) 및 미세 Cu 입자를 각각 물에 분산시켜 2개의 슬러리 샘플을 형성하였다. 이들 슬러리를 그래핀 볼 층에 코팅하고 물을 제거하여, 그래핀 볼 층을 오버레이하는, 각각 AgNW 입자 및 Cu 입자를 포함하는 층을 생성하였다.

[0148] **예 3: 고분자 결합된 순수 그래핀 볼(0 % 산소) 제조**

[0149] 개별 그래핀 평면의 전도도를 감소시키는 작용을 하는 GO 시트 내의 높은 결합 집단 가능성을 인식하여, 우리는 순수 그래핀 시트(산화되지 않고 산소가 없는, 할로겐화되지 않고 할로젠이 없는, 등)의 사용이 더 높은 열 또는 전기 정도도를 갖는 그래핀 볼을 생성할 수 있는지 연구하기로 결정하였다. 순수 그래핀 시트는 직접적인 초음파 처리 또는 액상 제조 공정을 사용하여 제조되었다.

[0150] 일반적인 절차에서, 대략적으로 $20 \mu\text{m}$ 이하의 크기로 분쇄된 5 g의 흑연 플레이크를 1,000 mL의 탈이온수(0.1 중량 %의 분산제 함유, DuPont의 Zonyl® F50)에 분산시켜 현탁액을 얻었다. 그래핀 시트의 박리, 분리 및 크기 축소를 위해 85 W의 초음파 에너지 레벨(Branson S450 Ultrasonicator)을 15 분 내지 2 시간 동안 사용하였다. 결과로 생성된 그래핀 시트는 산화된 적이 없고 산소가 없고 비교적 결합이 없는 순수 그래핀이다. 실질적으로 다른 비탄소 원소가 없다.

[0151] 이후, 그래핀-물 현탁액을 물에 용해된 PEDOT/PSS를 함유한 용액과 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 폴리(3,4-

에틸렌디옥시티오펜): 폴리스티렌 술폰산염(PEDOT:PSS)은 두 가지 이오노머의 고분자 혼합물이라는 것을 유의할 수 있다. 하나의 구성 요소는 술폰화된 폴리스티렌인 나트륨 폴리스티렌 술폰산염으로 구성된다. 술폰기의 일부는 탈양성자화되어 음전하를 띠고 있다. 다른 구성 요소인 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 또는 PEDOT는 양전하를 띠는 공액 고분자인 폴리티오펜이다. 2개의 하전된 고분자는 함께 거대 분자 염을 형성하고, 이는 물에 용해된다. 이후, 슬러리를 분무 건조하여 PEDOT/PSS에 의해 결합된 그래핀 시트를 갖는 그래핀 볼을 얻었다.

[0152] 미세한 Zn 입자 및 Ni 입자는 각각 Na 이온 유인 금속으로 사용되었다. 3층의 활성 물질(그래핀 볼 층 + 금속 층 + 그래핀 볼 층)이 나트륨 이온 배터리의 애노드로서 Cu 호일 기반 집전체에 순차적으로 증착되었다. 전기 화학적 특성화는 Na 금속이 상대 및 기준 전극으로서 사용된 CR2032 유형 코인 셀을 사용하여 수행되었다. 애노드를 제조하기 위해, 활성 물질(상이한 층을 위한 금속 입자 또는 그래핀 볼; 85 wt%), Super P(전도성 첨가제; 7 wt%) 및 PAA 바인더(8 wt%)를 극도로 혼합한 다음 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 Cu 호일에 캐스팅하고 150 °C에서 10 시간 동안 진공 오븐에서 건조하였다. 디스크 모양의 전극을 12 mm 크기로 펀칭하였다. 전극의 평균 로딩 질량은 3.2 mg/cm^2 이었다. 또한, 전해액로서 5 %의 플루오로-에틸렌 카보네이트(FEC)를 갖는 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)(1:1, v/v) 중 NaPF₆의 1M 용액이 사용되었고, 유리 섬유 직물이 다공성 세퍼레이터로 사용되었다. Ar이 채워진 글로브 박스에서 코인 셀을 제작하였다. 정전류 충전-방전 사이클링 테스트는 다양한 속도 또는 전류 밀도(0.1 A/g 내지 2 A/g)에서 Na⁺/Na에 대해 0.01 V 내지 2 V에서 수행되었다.

[0153] **예 4:** 그래핀 플루오르화물로부터 그래핀 볼 제조

[0154] GF를 제조하기 위해 여러 공정을 사용하였지만, 본 명세서에서는 예로서 한 가지 공정만 기술한다. 일반적인 절차에서, 고도로 박리된 흑연(HEG)은 층간 삽입된 화합물 $\text{C}_2\text{F} \cdot x\text{ClF}_3$ 로부터 제조되었다. HEG를 삼플루오르화염소 증기를 사용하여 추가로 플루오르화하여 플루오르화된 고도로 박리된 흑연(FHEG)을 생성하였다. 미리 냉각된 20 mL 내지 30 mL의 ClF_3 액체를 채운 미리 냉각된 테플론 반응기를 닫아 액체 질소 온도로 냉각시켰다. 이후, 1g 이하의 HEG를 ClF_3 가스가 접근할 수 있는 구멍이 있는 용기에 넣고 반응기 내에 위치시켰다. 7일 내지 10일 이내에, 대략적인 화학식 C_2F 를 갖는 회색-베이지색 제품이 형성되었다.

[0155] 이어서, 소량의 FHEG(약 0.5 mg)를 20 mL 내지 30 mL의 유기 용매(메탄올, 그러나 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, tert-부탄올, 이소아밀 알코올을 모두 사용 가능)와 혼합하고 30분 동안 초음파 처리(280W)하여 균일한 황색 분산액을 형성하였다. 분산액을 분무 건조하여 그래핀 볼을 얻었다.

[0156] 이후, 물에 들어 있는 CMC 바인더를 사용하여 믹서 층을 형성하기 위해 은 나노와이어와 그래핀 볼을 혼합하였다. 결과로 생성된 슬러리를 (집전체로서) 스테인리스 강 호일 상에 캐스팅하여 리튬 금속 배터리를 애노드를 제조하였다.

[0157] **예 5:** 질소화된 그래핀으로부터 금속 함유 그래핀 볼 제조

[0158] 예 1에서 합성된 그래핀 산화물(GO)을 상이한 비율의 우레아와 함께 미세하게 분쇄하고 펠릿화된 혼합물을 30초 동안 마이크로파 반응기(900V)에서 가열하였다. 생성물을 탈이온수로 여러 차례 세척하고 진공 건조하였다. 이러한 방법에서, 그래핀 산화물은 질소로 동시에 환원 및 도핑된다. 얻어진 생성물은 원소 분석으로 측정하였을 때 각각 14.7 wt%, 18.2 wt% 및 17.5 wt%의 질소 함량을 가졌다. 이들 질소화된 그래핀 시트는 물에 여전히 분산될 수 있다. 결과로 생성된 현탁액을 분무 건조하여 그래핀 볼을 얻었다.

[0159] CMC 바인더와 함께 그래핀 볼을 물에 분산시켜 슬러리를 제조하고, 슬러리를 Cu 호일 표면에 캐스팅하여 그래핀 볼 층을 제조하였다. 이어서, 물에 들어 있는 CMC 바인더와 함께 Zn 입자와 Cu 입자의 혼합물(50/50의 부피 비율)을 그래핀 볼 층에 코팅하여 금속 층을 제조하였다. 이후, 구조에서 물을 제거하여 애노드를 얻었다.

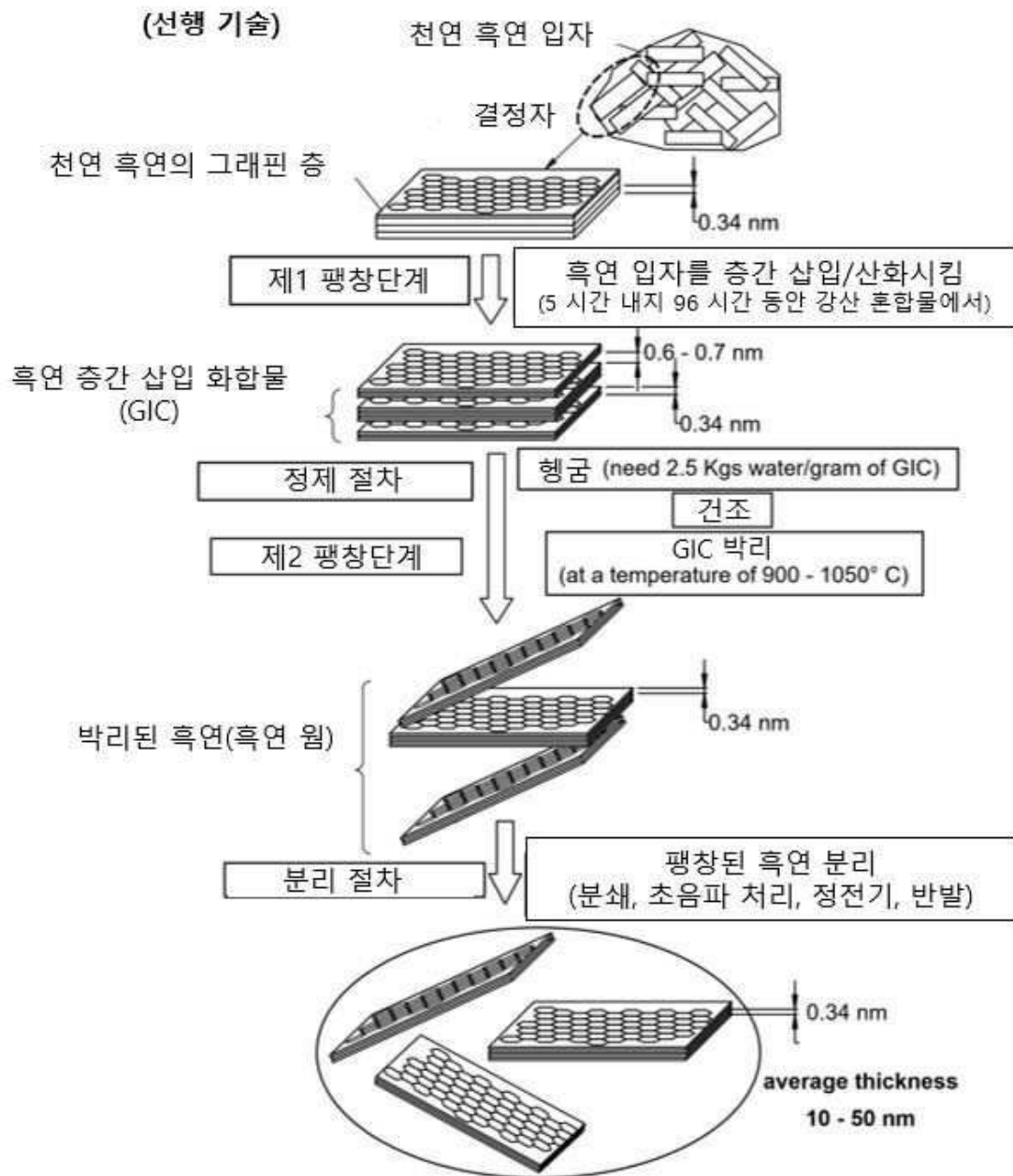
[0160] **예 6:** 다양한 리튬 금속 및 나트륨 금속 셀의 평가

[0161] 기존 셀에서, 전극(예를 들어, 캐소드)은 일반적으로 85 %의 전극 활성 물질(예를 들어, $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, NCM, NCA, 나트륨 폴리설파이드, 리튬 폴리설파이드 등), 5 %의 Super-P(아세틸렌 블랙 기반 전도성 첨가제) 및 10 %의 PTFE로 구성되고, 이는 NMP 용매에서 혼합하여 슬러리를 형성한다. 이후, 슬러리는 Al 호일에 코팅되었다. 전극의 두께는 약 50 μm 내지 150 μm 이었다. 리튬 금속 배터리 및 나트륨 금속 배터리를 제조하기 위해 다양한 캐소드 활성 물질이 구현되었다. 마찬가지로, 애노드 구조로서 함께 오버레이된 다수의 개별 금속 층(들) 및 그래핀 볼 층(들) 또는 애노드 층으로서 금속 입자와 그래핀 볼의 혼합물을 사용하여 애노드 층을 제조하였다.

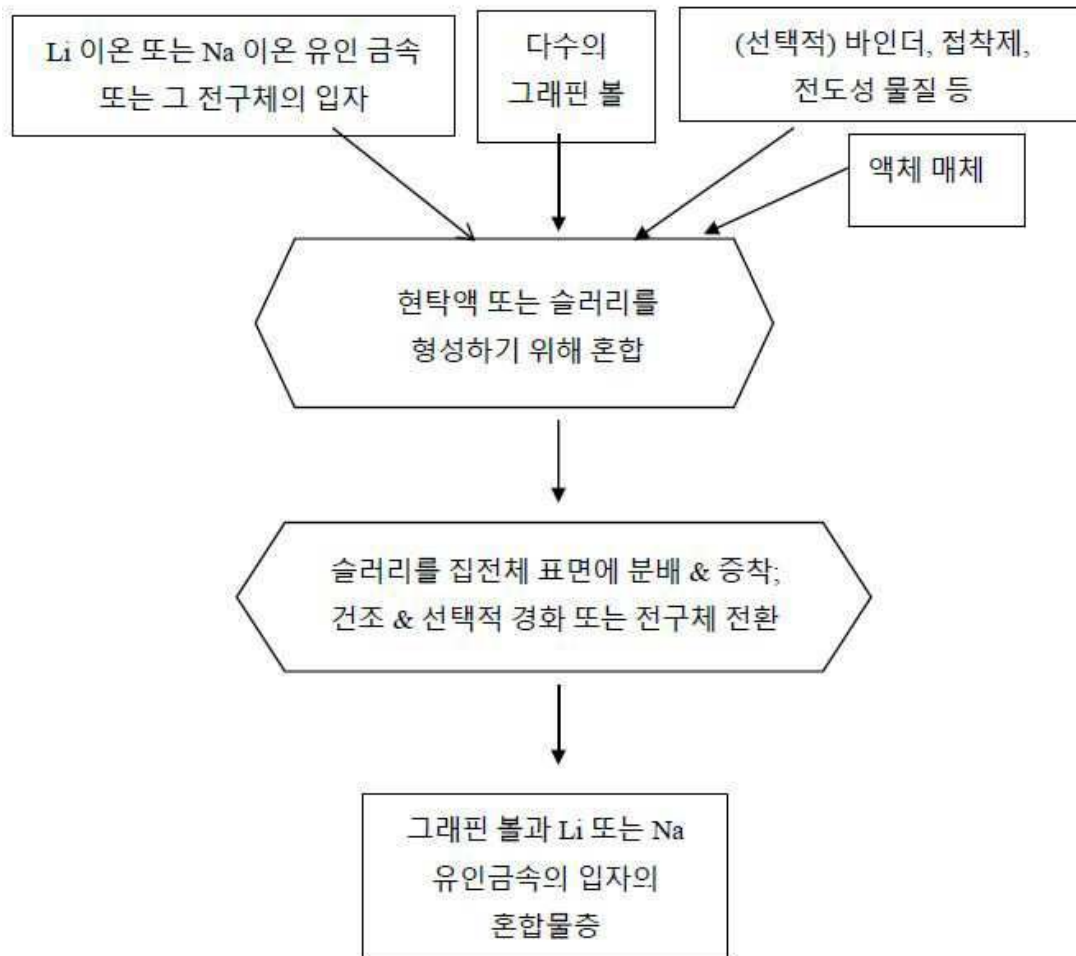
- [0162] 각 샘플에 대해, 코인 크기 셀 및 파우치 셀을 둘 다 글로브 박스에서 조립하였다. 전하 저장 용량은 Arbin SCTS 전기 화학적 테스트 기기를 사용하여 정전류 실험으로 측정되었다. 순환 전압 전류법(CV) 및 전기 화학적 임피던스 분광법(EIS)은 전기 화학적 워크스테이션(CHI 660 System, USA)에서 수행되었다.
- [0163] 각 샘플에 대해, Ragone 플롯(전력 밀도 대 에너지 밀도)의 구성에 필요한 에너지 밀도 및 전력 밀도 값을 계산할 수 있게 하는, 전기 화학적 응답을 결정하기 위해 (충전/방전 속도를 나타내는) 여러 전류 밀도를 부과하였다.
- [0164] 두 세트의 리튬 금속 셀 즉, (a) 애노드 활성 물질로서, 리튬 호일과 물리적으로 접촉하는, PVDF에 의해 결합된 질소화된 그래핀 볼과 Zn 입자의 혼합물 층을 포함하는 제1 셀; (b) 그래핀 볼 바깥쪽에 리튬 유인 금속(Zn) 입자를 전혀 포함하지 않는 제2 셀의 중량에 의해 측정된 전력 밀도 대 에너지 밀도에 대한 데이터를 얻었다. 이들 데이터는 이들 두 셀의 에너지 밀도 및 전력 밀도 범위가 비슷함을 나타낸다. 그러나, 30회의 충전/방전 사이클 이후에 취해진 셀 샘플의 SEM 조사는 Li 유인 금속을 포함하는 샘플은 본질적으로, 리튬 덴드라이트를 형성하는 경향이 없는, 그래핀 볼 바깥쪽 주변에 균일하게 분포되어 있는 충전하는 동안 캐소드에서 되돌아오는 모든 리튬 이온을 가지고 있다. 일부 경우에서, 매끄러운 리튬 금속 층은 그래핀 볼-금속 혼합물 층 아래에 있는 집전체 표면에 증착되었다. 대조적으로, 그래핀 볼 주변에 리튬 유인 금속을 전혀 포함하지 않는 셀의 경우, 리튬 금속은 덜 균일한 방식으로 집전체 및 그래핀 볼의 외부 표면에 재도금되는 경향이 있다. 또한 놀랍게도, 도 6에 도시된 바와 같이, Zn 입자와 그래핀 볼의 혼합물을 포함하는 셀은 더 안정적인 사이클링 거동을 나타낸다.
- [0165] 2개의 나트륨 금속 셀의 배터리 셀 정전 용량 감쇠 곡선이 도 7에 도시된다. 하나의 셀은 애노드 활성 물질로서 Na 호일 시트 및 Mg 코팅된 순수 그래핀 볼(그래핀 볼의 외부 표면에 Mg 코팅됨) 층 및 캐소드 활성 물질로서 NaFePO₄를 포함한다. 비교를 위해, 애노드 활성 물질로서 Na 호일 시트 및 순수 그래핀 볼(그래핀 볼 바깥쪽에 나트륨 유인 금속 코팅 또는 입자 없음)을 포함하는 나트륨 금속 셀이 또한 조사된다. 나트륨 유인 금속을 갖는 셀은 훨씬 더 안정적인 사이클링 거동을 보여준다.
- [0166] 결론적으로, 우리는 덴드라이트 문제를 극복하기 위해 리튬 금속 배터리 또는 나트륨 금속 배터리에서 사용될 수 있는 신규의 새롭고 예상 밖의 명백하게 구별되는 부류의 금속 포함 그래핀 볼 또는 미립자를 성공적으로 개발하였다. 이러한 부류의 신규 물질은 이제 기존 리튬 이온 셀과 비교하였을 때 훨씬 더 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬 금속 및 나트륨 금속 배터리를 사용하는 것이 가능하게 제조되었다. 또한, 리튬 또는 나트륨으로 미리 로딩된 그래핀 미립자는 각각 기존 리튬 이온 배터리 또는 나트륨 이온 배터리를 위한 사전 리튬화제 또는 사전 나트륨화제로서 사용될 수 있다.

도면

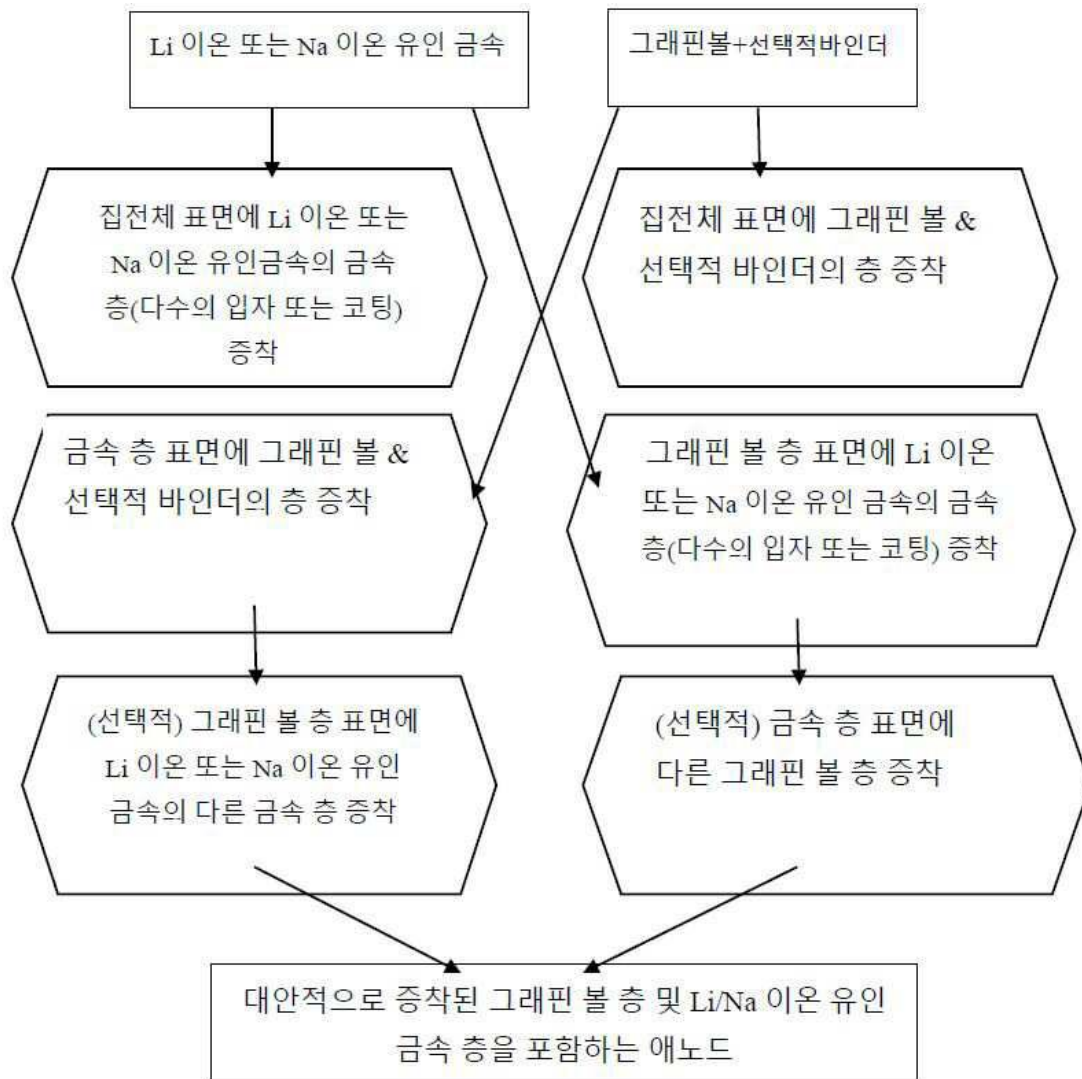
도면1



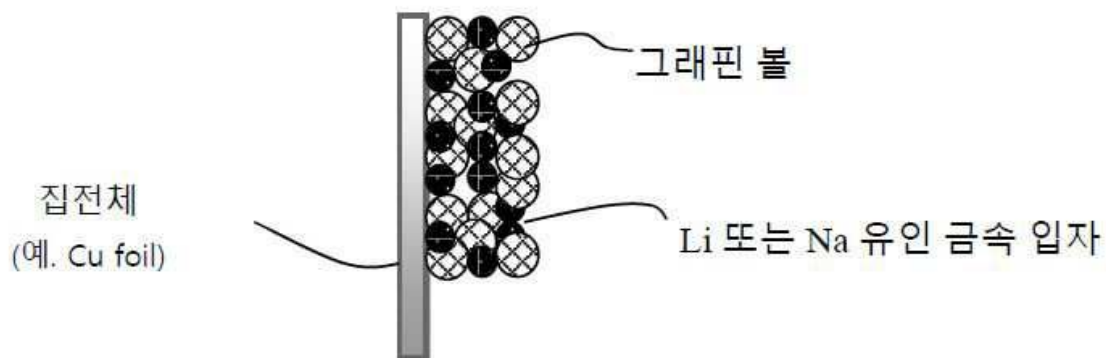
도면2a



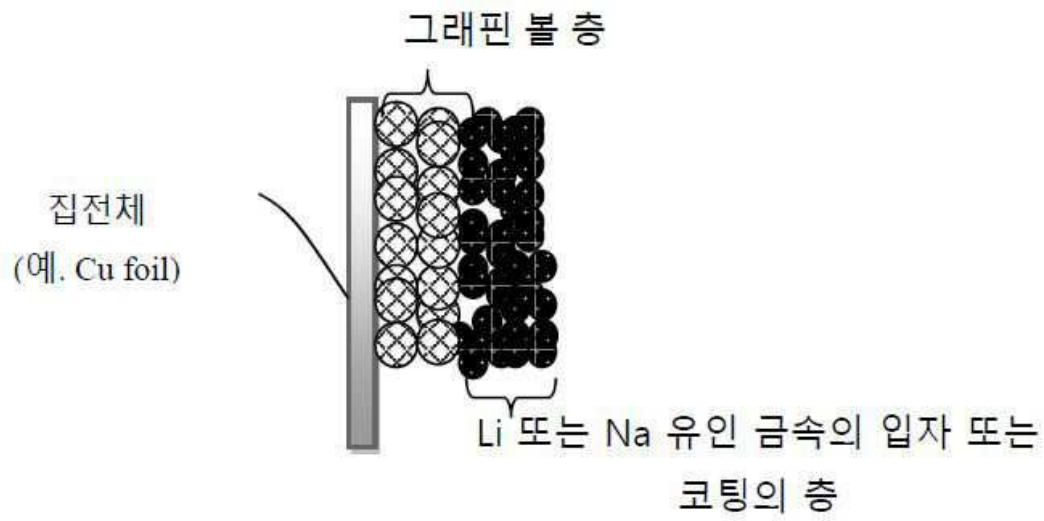
도면2b



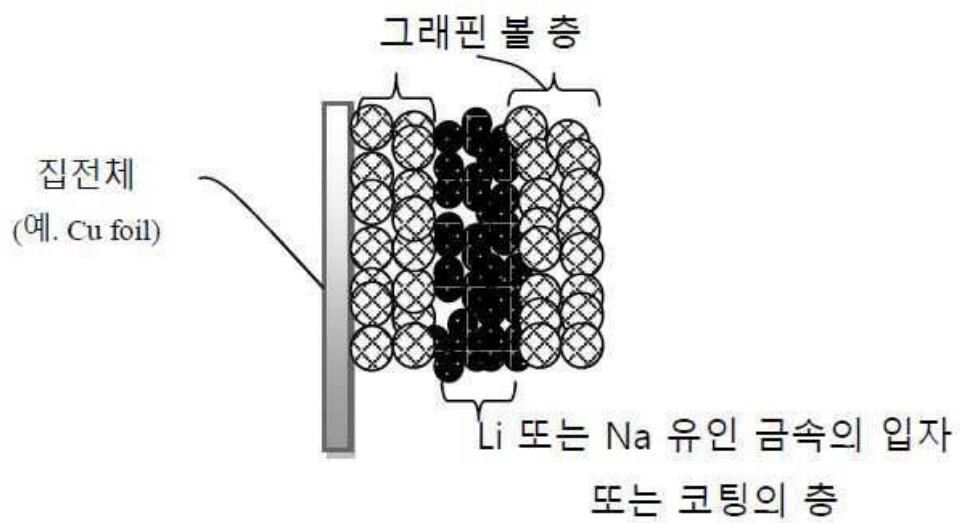
도면3a



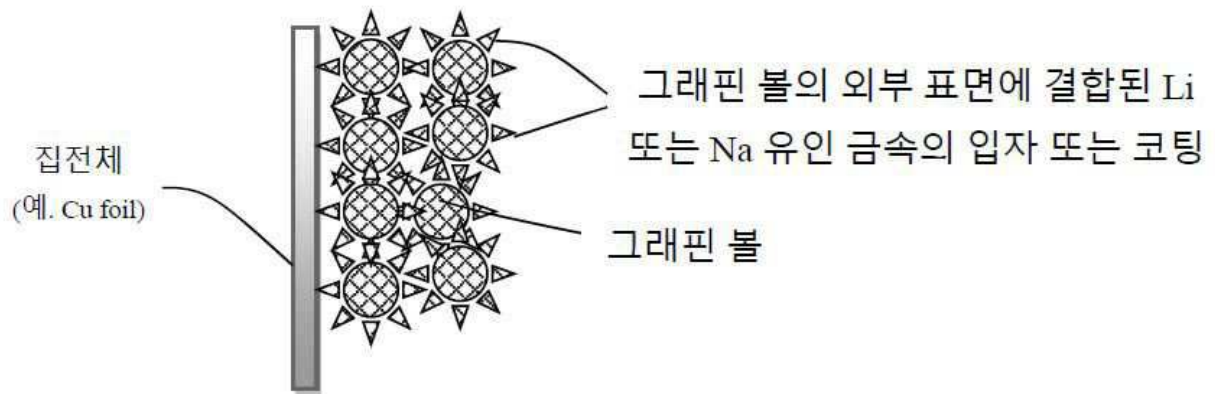
도면3b



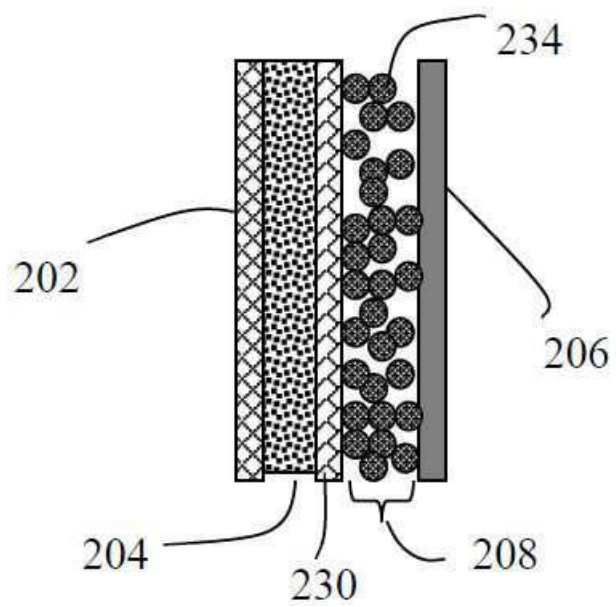
도면3c



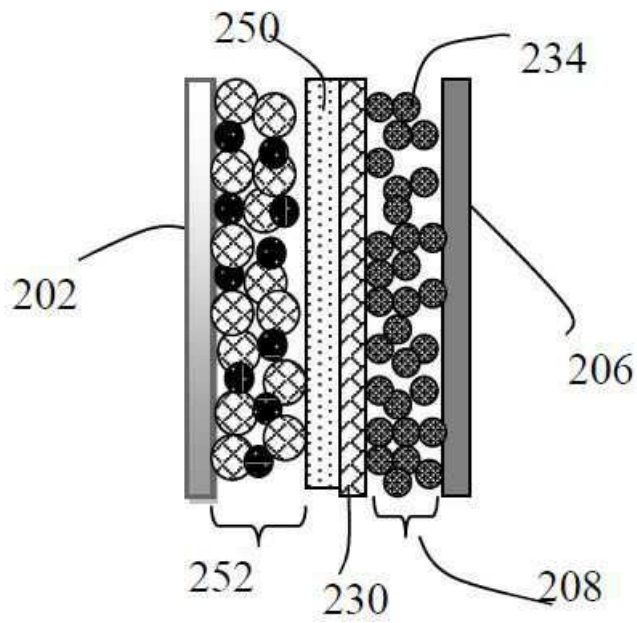
도면3d



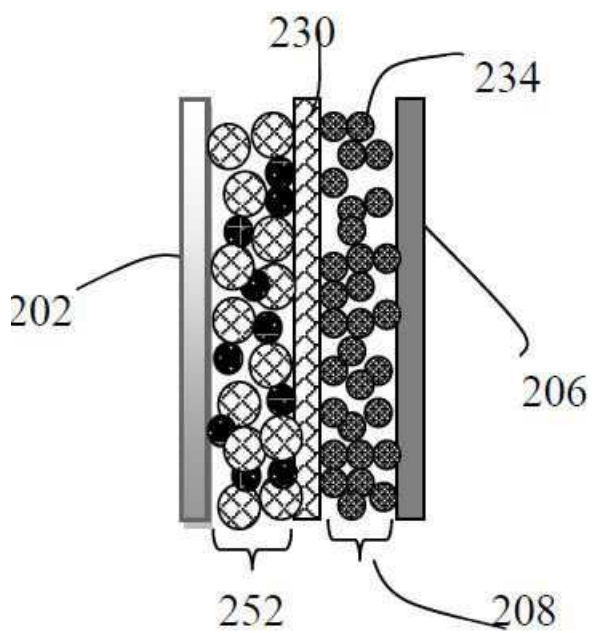
도면4a



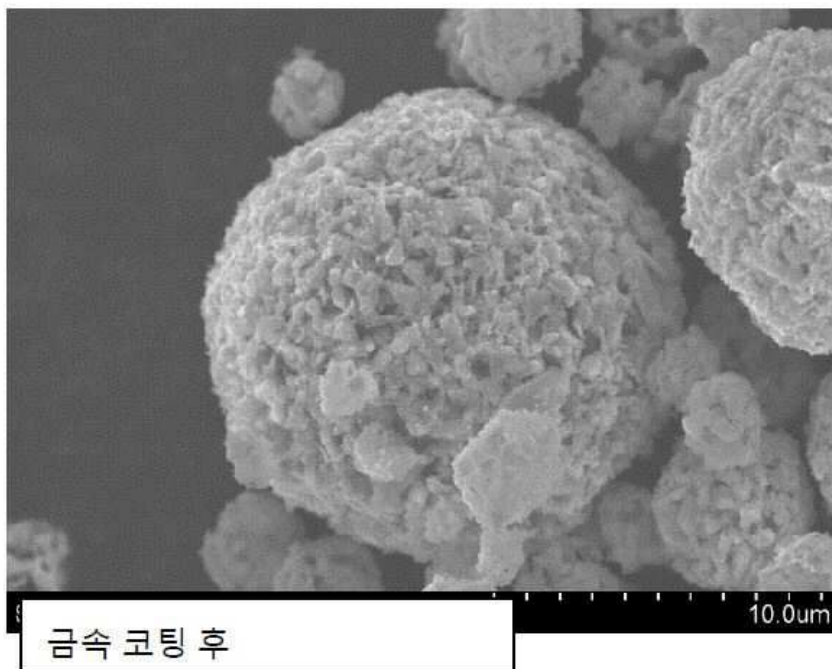
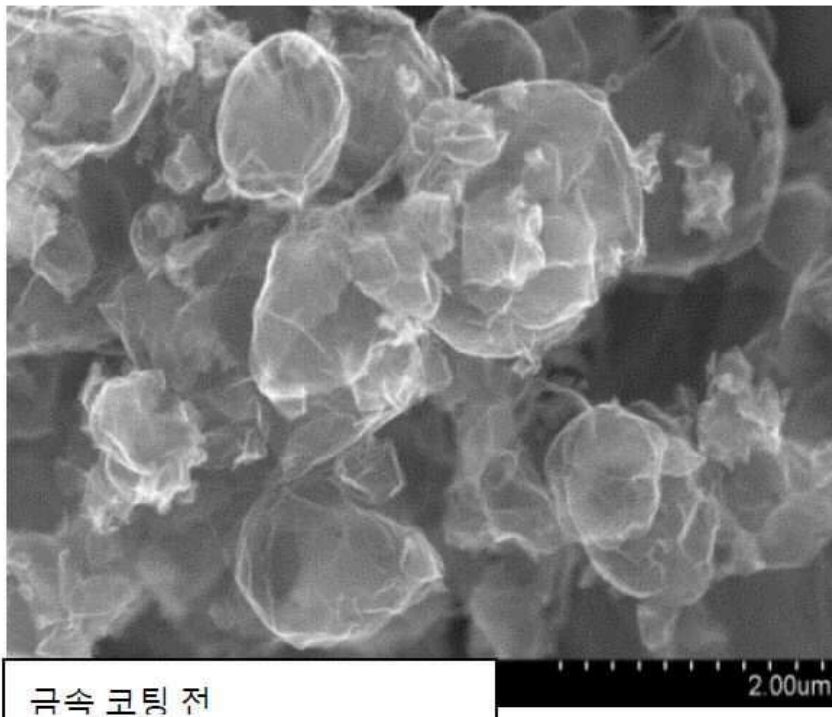
도면4b



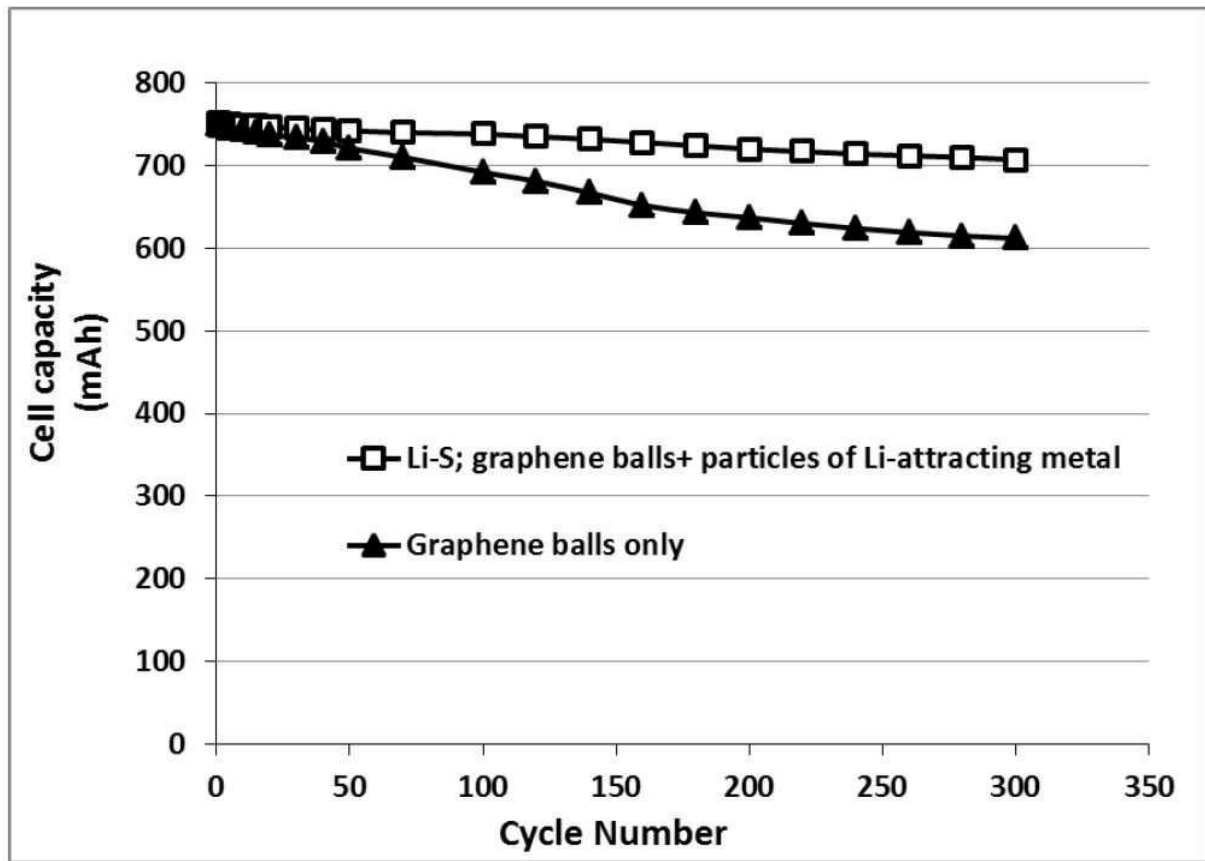
도면4c



도면5



도면6



도면7

