



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0133529
(43) 공개일자 2014년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-7024131
(22) 출원일자(국제) 2013년01월29일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년08월28일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2013/050190
(87) 국제공개번호 WO 2013/114095
국제공개일자 2013년08월08일
(30) 우선권주장
1201540.0 2012년01월30일 영국(GB)
1201541.8 2012년01월30일 영국(GB)

(71) 출원인
넥세온 엘티디
영국 오엑스 14 4에스비 옥스포드사이어 아빙돈
밀톤파크 136
(72) 발명자
알델사람, 맘도우 엘사이드
영국 에스오 17 2제이에이치 사우스앰튼 햄프셔
에스티 데니즈 이스트필드 로드 13
쿠워, 파질
영국 에스오 16 4디에스 사우스앰튼 햄프셔 셜레이
펠시 로드 54
(74) 대리인
한라특허법인

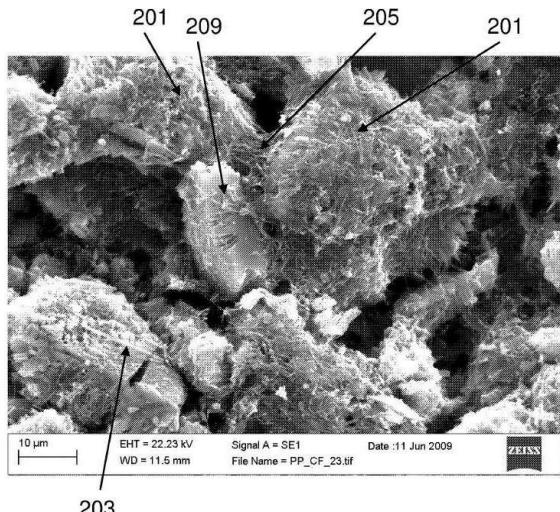
전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 에스아이 / 씨 전기활성 물질의 조성물

(57) 요 약

제 1 미립자 전기활성 물질, 미립자 그라파이트 물질 및 결합제를 포함하는 조성물로, 여기에서 각각의 상기 미립자 물질의 전체 부피의 50% 이상은 입자 크기 D_{50} 을 갖는 입자들로 구성되고 전기활성 물질 D_{50} 입자 크기:그라파이트 D_{50} 입자 크기의 비는 4.5:1 이하이다.

대 표 도



특허청구의 범위

청구항 1

제 1 미립자 전기활성 물질, 미립자 그라파이트 물질 및 결합제를 포함하는 조성물로, 각각의 상기 미립자 물질의 전체 부피의 50% 이상이 입자 크기 D_{50} 을 갖는 입자들로 구성되고 전기활성 물질 D_{50} 입자 크기:그라파이트 D_{50} 입자 크기의 비가 4.5:1 이하인 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
비가 0.5:1 이상, 임의로 0.7:1 이상, 임의로 2:1 이상인 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
비가 2:1 내지 4:1, 임의로 3:1 내지 4:1의 범위인 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
미립자 그라파이트 물질이 조성물의 0.5 내지 6 중량%를 형성하고 비가 2:1 이상인 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
미립자 그라파이트 물질이 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 BET를 갖는 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
제 1 미립자 전기활성 물질이 규소-포함 물질인 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
제 1 미립자 전기활성 물질이 입자 코어 및 상기 입자 코어로부터 연장되는 전기활성 필러(pillar)를 갖는 입자를 포함하는 조성물.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,
규소-포함 입자의 필러가 규소 필러인 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
규소-포함 입자의 코어가 규소를 포함하는 조성물.

청구항 10

제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
규소-포함 입자가 n- 또는 p-도핑된 규소로 필수적으로 이루어지며, 필러가 코어와 일체형인 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
제 1 미립자 전기활성 물질이 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 제공되는 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,
하나 이상의 연신 나노구조 물질을 포함하는 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서,
제 1 연신 나노구조가 100 nm 이상의 평균 직경을 갖는 조성물.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,
2 개 이상의 연신 나노구조 물질을 포함하는 조성물.

청구항 15

제 14 항에 있어서,
제 2 연신 탄소 나노구조 물질이 90 nm 이하의 평균 직경, 임의로 40 내지 90 nm 범위의 평균 직경을 갖는 조성물.

청구항 16

제 15 항에 있어서,
제 1 연신 나노구조:제 2 연신 나노구조 중량비가 2.5:1 내지 20:1의 범위인 조성물.

청구항 17

제 12 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,
하나 이상의 연신 나노구조 물질이 각각 50 이상의 종횡비를 갖는 조성물.

청구항 18

제 14 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,
제 1 및 제 2 탄소 연신 나노구조 물질이 각각 독립적으로 탄소 나노튜브 및 탄소 나노섬유 중에서 선택되는 조성물.

청구항 19

제 18 항에 있어서,
제 1 탄소 연신 나노구조 물질이 나노섬유이고, 제 2 연신 탄소 나노구조 물질은 나노튜브인 조성물.

청구항 20

제 12 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,
하나 이상의 연신 탄소 나노구조 물질이 조성물의 0.1 내지 15 중량% 범위의 총량으로 제공되는 조성물.

청구항 21

제 12 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

연신 탄소 나노구조 물질들 중 하나 이상이 작용화된 표면, 임의로 질소-함유기 또는 산소 함유기로 작용화된 표면을 갖는 조성물.

청구항 22

제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

그라파이트가 조성물 중에 0.5 내지 30 중량%, 임의로 1 내지 30 중량%, 임의로 1 내지 20 중량%의 양으로 제공되는 조성물.

청구항 23

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

그라파이트의 결정자(crystallite) 길이 L_c 가 임의로 50 nm 이상, 임의로 100 nm 이상인 조성물.

청구항 24

제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서,

카본 블랙을 또한 포함하는 조성물.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

카본 블랙이 조성물의 0.5 중량% 이상, 및 임의로 상기 조성물의 10 중량% 미만, 임의로 상기 조성물의 4 중량% 미만의 양으로 제공되는 조성물.

청구항 26

애노드, 캐쏘드 및 상기 애노드와 캐쏘드 사이의 전해질을 포함하는 금속-이온 배터리로, 상기 애노드가 제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 배터리.

청구항 27

제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 따른 조성물 및 하나 이상의 용매를 포함하는 슬러리.

청구항 28

제 26 항에 따른 금속-이온 배터리의 제조 방법으로, 제 27 항에 따른 슬러리를 전도성 물질 상에 침착시키고 하나 이상의 용매를 증발시킴으로써 애노드를 형성시키는 단계를 포함하는 방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 전기활성 물질 및 첨가제의 입자를 포함하는 조성물, 및 연료 전지 및 충전식 금속 이온 배터리를 포함한 장치에서 상기 조성물의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

충전식 금속 이온 배터리, 예를 들어 리튬 이온 배터리는 휴대 전화 및 휴대용 컴퓨터와 같은 휴대용 전자 장치에 광범위하게 사용되며, 전기 또는 하이브리드 전기 차량에서 용도가 점점 증가하고 있다.

[0003]

충전식 금속 이온 배터리는 애노드층; 금속 이온을 방출하고 재삽입할 수 있는 캐쏘드층; 및 상기 애노드와 캐쏘드층 사이의 전해질을 갖는다. 상기 배터리 전지가 완전히 충전되면, 금속 이온은 상기 전해질을 통해 상기 금속 이온-함유 캐쏘드층으로부터 상기 애노드층으로 운반되었다. 리튬 이온 배터리의 그라파이트-기재 애노드

층의 경우에, 상기 리튬은 상기 그라파이트와 반응하여 화합물 Li_xC_6 ($0 \leq x \leq 1$)을 생성시킨다. 상기 그라파이트는 상기 복합 애노드층 중의 전기화학적 활성 물질로, 372 mAh/g의 최대 정전용량을 갖는다.

[0004] 그라파이트보다 더 큰 정전용량을 가질 수도 있는 규소-기재 활성 애노드 물질의 용도가 또한 공지되어 있다.

[0005] WO2009/010758은 리튬 이온 배터리용 규소 물질을 제조하기 위한 규소 분말의 예칭을 개시한다.

[0006] 문현[Xiao et al, J. Electrochem. Soc, Volume 157, Issue 10, pp. A1047-A1051 (2010), "Stabilization of Silicon Anode for Li-ion Batteries"]은 규소 입자 및 켓젤클랙 탄소를 포함하는 애노드를 개시한다.

[0007] 문현[Lestriez et al, Electrochemical and Solid-State Letters, Vol.12, Issue 4, pp. A76-A80 (2009) "Hierarchical and Resilient Conductive Network of Bridged Carbon Nanotubes and Nanofibers for High-Energy Si Negative Electrodes"]은 다중벽 탄소 나노튜브 및 기상-성장 나노섬유를 함유하는 복합 전극을 개시한다.

[0008] US2011/163274는 규소, 탄소 나노튜브 및 탄소 나노섬유의 전극 복합체를 개시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 높은 정전용량을 유지시킬 수 있는 금속 이온 배터리용 애노드 조성물을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 추가의 목적은 슬러리로부터 금속 이온 배터리의 애노드를 형성시키기 위한 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 발명의 요약

[0012] 첫 번째 태양에서, 본 발명은 제 1 미립자 전기활성 물질, 미립자 그라파이트 물질 및 결합제를 포함하는 조성물을 제공하며, 여기에서 각각의 상기 미립자 물질의 전체 부피의 50% 이상은 입자 크기 D_{50} 을 갖는 입자들로 구성되고 전기활성 물질 D_{50} 입자 크기:그라파이트 D_{50} 입자 크기의 비는 4.5:1 이하이다.

[0013] 상기 제 1 미립자 전기활성 물질이 상기 미립자 그라파이트 물질과 상이함은 알 것이다.

[0014] 임의로, 상기 비는 2:1 이상이다.

[0015] 임의로, 상기 비는 0.5:1 이상, 임의로 0.7:1 이상, 임의로 2:1 내지 4:1, 임의로 3:1 내지 4:1의 범위이다.

[0016] 임의로, 상기 미립자 그라파이트 물질은 상기 조성물의 0.5 내지 6 중량%를 형성하고 상기 비는 2:1 이상이다.

[0017] 임의로, 상기 미립자 그라파이트 물질은 3 m²/g 이상의 BET를 갖는다.

[0018] 임의로, 상기 제 1 미립자 전기활성 물질은 규소-포함 물질이다.

[0019] 임의로, 상기 제 1 미립자 전기활성 물질은 입자 코어 및 상기 입자 코어로부터 연장되는 전기활성 필러(pillar)를 갖는 입자를 포함한다.

[0020] 임의로, 상기 규소-포함 입자의 필러는 규소 필러이다.

[0021] 임의로, 상기 규소-포함 입자의 코어는 규소를 포함한다.

[0022] 임의로, 상기 규소-포함 입자는 n- 또는 p-도핑된 규소로 필수적으로 이루어지며, 여기에서 상기 필러는 상기 코어와 일체형이다.

[0023] 임의로, 상기 제 1 미립자 전기활성 물질은 상기 조성물의 50 중량% 이상의 양으로 제공된다.

[0024] 임의로, 상기 조성물은 하나 이상의 연신 나노구조 물질을 포함한다.

- [0025] 임의로, 상기 제 1 연신 나노구조는 100 nm 이상의 평균 직경을 갖는다.
- [0026] 임의로, 상기 조성물은 2 개 이상의 연신 나노구조 물질을 포함한다.
- [0027] 임의로, 상기 제 2 연신 탄소 나노구조 물질은 90 nm 이하의 평균 직경, 임의로 40 내지 90 nm 범위의 평균 직경을 갖는다.
- [0028] 임의로, 상기 제 1 연신 나노구조:제 2 연신 나노구조 중량비는 2.5:1 내지 20:1의 범위이다.
- [0029] 임의로, 상기 하나 이상의 연신 나노구조 물질은 각각 50 이상의 종횡비를 갖는다.
- [0030] 임의로, 상기 제 1 및 제 2 탄소 연신 나노구조 물질은 각각 독립적으로 탄소 나노튜브 및 탄소 나노섬유 중에서 선택된다.
- [0031] 임의로, 상기 제 1 탄소 연신 나노구조 물질은 나노섬유이고, 상기 제 2 탄소 연신 나노구조 물질은 나노튜브이다.
- [0032] 임의로, 상기 하나 이상의 연신 탄소 나노구조 물질은 상기 조성물의 0.1 내지 15 중량% 범위의 총량으로 제공된다.
- [0033] 임의로, 상기 연신 탄소 나노구조 물질들 중 하나 이상은 작용화된 표면, 임의로 질소-함유기 또는 산소 함유기로 작용화된 표면을 갖는다.
- [0034] 임의로, 상기 그라파이트는 상기 조성물 중에 1 내지 30 중량%, 임의로 1 내지 20 중량%의 양으로 제공된다.
- [0035] 임의로, 상기 그라파이트의 결정자(crystallite) 길이 L_c 는 임의로 50 nm 이상, 임의로 100 nm 이상이다.
- [0036] 임의로, 상기 조성물은 카본 블랙을 추가로 포함한다.
- [0037] 임의로, 상기 카본 블랙은 상기 조성물의 0.5 중량% 이상, 및 임의로 상기 조성물의 10 중량% 미만, 임의로 상기 조성물의 4 중량% 미만의 양으로 제공된다.
- [0038] 두 번째 태양에서, 본 발명은 애노드, 캐쏘드 및 상기 애노드와 캐쏘드 사이의 전해질을 포함하는 금속-이온 배터리를 제공하며, 여기에서 상기 애노드는 상기 첫 번째 태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0039] 세 번째 태양에서, 본 발명은 상기 첫 번째 태양에 따른 조성물 및 하나 이상의 용매를 포함하는 슬러리를 제공한다.
- [0040] 네 번째 태양에서, 본 발명은 상기 두 번째 태양에 따른 금속-이온 배터리의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은 상기 세 번째 태양에 따른 슬러리를 전도성 물질 상에 침착시키고 상기 하나 이상의 용매를 증발시킴으로써 애노드를 형성시키는 단계를 포함한다.
- [0041] 본 발명에 개시된 조성물의 성분들의 중량 백분율은 상기 조성물의 모든 성분들을 함유하는 다공성 또는 비-다공성 고체 조성물 중의 상기 성분들의 중량 백분율이다. 조성물을 함유하는 슬러리의 경우에, 상기 슬러리의 하나 이상의 용매의 중량은 본 발명에 개시된 바와 같은 조성물의 중량 부분을 형성하지 않음을 이해할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 이제 본 발명을 도면을 참조로 보다 상세히 개시할 것이며, 도면에서:
- 도 1은 본 발명의 실시태양에 따른 금속 이온 배터리를 도식적으로 예시하고;
- 도 2는 본 발명의 실시태양에 따른 복합 전극을 도식적으로 예시하고;
- 도 3A는 애칭 공정에 의해 기둥이 있는(pillared) 입자를 형성시키는 공정을 도식적으로 예시하고;
- 도 3B는 코어 상에 필러를 성장시킴으로써 기둥이 있는 입자를 형성시키는 공정을 도식적으로 예시하고;
- 도 4A는 본 발명의 실시태양에 따른 조성물의 주사 전자현미경 상이고;
- 도 4B는 도 4A의 상의 한 영역의 확대도이고;
- 도 4C는 도 4B의 상의 한 영역의 확대도이고;

도 5A는 본 발명의 실시태양에 따른 전지에 대한 순환 횟수에 따른 전극 용량 밀도의 변동을 예시하고;

도 5B는 도 5A의 전지에 대한 순환 횟수에 따른 충전 종지 전압의 변동을 예시하고;

도 6A는 본 발명의 실시태양에 따른 전지에 대한 순환 횟수에 따른 전극 용량 밀도의 변동을 예시하고;

도 6B는 도 6A의 전지에 대한 순환 횟수에 따른 충전 종지 전압의 변동을 예시한다.

도 7은 본 발명의 실시태양에 따른 전지 및 비교 장치에 대한 순환 횟수와 전극 용량 밀도($\text{mAh}/\text{cm}^{-2}$)와의 곱의 함수로서 비 방전용량의 변동을 예시하고;

도 8은 그라파이트 첨가제의 치수가 변화되는 예시적인 장치들에 대한 정전용량 보유 대 순환 횟수를 예시하고;

도 9A는 그라파이트 CPreme G5의 SEM 상이고;

도 9B는 그라파이트 SFG10의 SEM 상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043]

충전식 금속 이온 배터리 전지의 구조를 어떠한 축적도 나타내지 않고 도 1에 도시한다. 상기 배터리 전지는 단일 전지를 포함하나, 하나보다 많은 전지를 또한 포함할 수도 있다. 상기 배터리는 바람직하게는 리튬 이온 배터리이나, 또 다른 금속 이온, 예를 들어 나트륨 이온 및 마그네슘 이온의 배터리일 수도 있다.

[0044]

상기 배터리 전지는 애노드용 집전기(10), 예를 들어 구리, 및 캐쏘드용 집전기(12), 예를 들어 알루미늄을 포함하며, 이 들은 모두 부하(load) 또는 적합한 경우 충전 소스에 대해 외부적으로 접속이 가능하다. 활성 규소 입자(14)를 함유하는 복합 애노드층이 상기 집전기(10) 위에 놓이고, 리튬 함유 산화 금속-기재 복합체 캐쏘드 층(16)은 상기 집전기(12) 위에 놓인다(어떠한 의구심도 피하기 위해서, 본 발명에 사용된 바와 같은 "애노드" 및 "캐쏘드"란 용어들은 상기 배터리가 부하를 가로질러 놓인다는 의미로 사용되며, 이러한 의미에서 음극은 애노드로서 지칭되고 양극은 캐쏘드로서 지칭된다. 본 발명에 사용된 바와 같은 "활성 물질" 또는 "전기활성 물질"은, 구조 내로 삽입되어 배터리의 각 충전 단계 및 방전 단계 동안 상기로부터 금속 이온, 예를 들어 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘 또는 마그네슘을 방출시킬 수 있는 물질을 의미한다. 바람직하게는 상기 물질은 리튬을 삽입하고 방출시킬 수 있다. 바람직한 활성 물질은 표면에 규소 표면을 갖는 물질, 예를 들어 규소 입자, 또는 비-규소 코어 및 부분적으로 또는 전적으로 규소 표면인 표면을 갖는 물질의 복합체를 포함한다).

[0045]

상기 캐쏘드(12)는 리튬 이온을 방출하고 재흡수할 수 있는 물질, 예를 들어 리튬-기재 산화 금속 또는 포스페이트, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$ 또는 LiFePO_4 를 포함한다.

[0046]

액체 전해질을 상기 애노드와 캐쏘드 사이에 제공할 수 있다. 도 1의 예에서, 다공성 플라스틱 이격자 또는 분리기(20)가 상기 애노드층(14)과 리튬 함유 캐쏘드층(16) 사이에 제공되며, 액체 전해질 물질이 상기 다공성 플라스틱 이격자 또는 분리기(20), 상기 복합 애노드층(14) 및 상기 복합 캐쏘드층(16) 내에 분산된다. 상기 다공성 플라스틱 이격자 또는 분리기(20)를 중합체 전해질 물질로 대체시킬 수도 있으며, 상기와 같은 경우 상기 중합체 전해질 물질은 상기 복합 애노드층(14)과 상기 복합 캐쏘드층(16) 모두 내에 존재한다. 상기 중합체 전해질 물질은 고체 중합체 전해질 또는 젤-유형 중합체 전해질일 수 있다.

[0047]

상기 배터리 전지가 완전히 충전되면, 리튬은 상기 리튬 함유 산화 금속 캐쏘드층(16)으로부터 상기 전해질을 통해 상기 애노드층(14)으로 운반되었다.

[0048]

본 발명의 실시태양에 따른 조성물은 규소-포함 입자, 결합제 및 하나 이상의 첨가제를 포함한다. 각각의 첨가제는 바람직하게는 전도성 물질이다. 각각의 첨가제는 활성 물질일 수도, 활성 물질이 아닐 수도 있다.

[0049]

상기 규소-포함 입자는 구조화된 입자일 수 있다. 구조화된 입자의 한 가지 형태는 코어(규소를 포함할 수도, 포함하지 않을 수도 있다)와 상기 코어로부터 연장되는 규소-포함 필러를 갖는 입자이다. 구조화된 입자의 또 다른 형태는 하기에 보다 상세히 개시되는 바와 같은 다공성 규소, 특히 거대다공성 규소이다.

[0050]

첨가제를 제 1 연신 탄소 나노구조; 하나 이상의 추가의 연신 탄소 나노구조; 아세틸렌 블랙 및 켓젠플랙 입자를 포함하는 카본 블랙 입자; 및 그라파이트 또는 그래핀 입자를 함유하는 물질 중에서 선택할 수 있다. 각각의 연신 탄소 나노구조는 바람직하게는 나노튜브 및 나노섬유 중에서 선택된다. 본 발명에 사용된 바와 같은 "나노구조" 물질은 1 마이크론 미만, 바람직하게는 500 nm 미만, 보다 바람직하게는 200 nm 미만의 하나 이상의 치수를 갖는 입자를 포함하는 물질을 의미할 수 있다.

- [0051] 도 2(어떠한 축적도 나타내지 않는다)를 참조하여, 본 발명의 실시태양에 따른 조성물은 규소-포함 입자(201), 제 1 연신 나노구조(203), 제 2 연신 나노구조(205), 카본 블랙 입자(207), 그라파이트 입자(209) 및 결합제(211)를 포함한다. 도 2에 예시된 상기 규소-포함 입자(201)는 코어와 상기 코어로부터 연장되는 필러를 갖는 기둥이 있는 입자이나, 상기 규소-포함 입자는 필러를 가질 수도, 갖지 않을 수도 있다.
- [0052] 상기 제 2 연신 나노구조 물질은 상기 기둥이 있는 규소 입자들의 필러들과 얹히게 될 수도 있으며, 각각의 나노구조는 상기 기둥이 있는 규소 입자 코어들 중 하나 이상의 돌출부 중 일부 또는 전부의 둘레를 감쌀 수 있고, 따라서 전자 전도성을 상기 기둥이 있는 입자 표면 및/또는 하부 차단층을 넘어서, 상기 기둥이 있는 입자 표면과 결합제 및 애노드의 다른 첨가제들을 포함한 다른 전도성 종들 사이의 전도까지 연장시킬 수 있다. 상기 제 2 연신 나노구조는 또한 상기 조성물의 다른 성분들, 예를 들어 그라파이트(존재하는 경우)와 얹힐 수도 있다.
- [0053] 상기 규소-포함 입자(201)의 필러, 또는 다른 구조 요소들은 상기 제 2 연신 나노구조 물질(205)의 나노섬유 또는 나노튜브에 대한 앵커를 제공할 수 있다.
- [0054] 상기 제 1 연신 나노구조 물질(203)의 보다 큰 직경은 상기 물질을 상기 제 2 연신 나노구조 물질(205)보다 더 강성으로 만들 수 있다. 상기 제 1 연신 나노구조 물질(203)은 상기 조성물 내에 각각의 나노구조의 길이를 따라 연장되는 전도 경로를 제공할 수 있다. 이러한 전도 경로는 규소-포함 입자(201)들 사이 및 상기 규소-포함 입자(201)와 상기 복합체 중의 다른 성분들, 예를 들어 그라파이트 입자(209) 사이에 전도성 가교를 위한 프레임워크 또는 지지체를 형성할 수도 있다.
- [0055] 본 발명의 조성물은 예를 들어 도 2에 예시된 바와 같이 단지 2 개의 상이한 연신 나노구조 물질만을 포함하거나, 또는 3 개 이상의 상이한 연신 나노구조 물질들을 포함할 수도 있다.
- [0056] 규소-포함 입자
- [0057] 상기 규소-포함 입자는 구조화된 입자일 수 있다. 구조화된 입자는 코어 및 상기 코어로부터 연장되는 필러를 포함하는 입자, 및 상기 입자 표면 상에 기공을 갖거나, 또는 상기 입자 부피 전체를 통해 기공을 갖는 입자를 포함한다. 거대다공성 입자의 표면은 상기 입자의 표면에, 50 nm 이상의 치수를 가질 수도 있는 상기 입자 물질 내 공간, 공극 또는 채널을 갖는 상기 물질의 실질적으로 연속적인 네트워크를 가질 수도 있다. 상기와 같은 공극은 상기 입자 부피 전체를 통해 존재하거나 또는 상기 입자의 영역들로 제한될 수도 있다. 입자는 필러의 영역 및 기공의 영역을 가질 수 있다. 상기 필러는 자체가 미세다공성이나 또는 거대다공성일 수 있다.
- [0058] 본 발명의 조성물 중의 규소-포함 입자는 n- 또는 p-도핑된 규소로 필수적으로 이루어지거나 또는 하나 이상의 추가의 물질을 함유할 수도 있다. 예를 들어, 기둥이 있는 입자의 경우에, 상기 입자는 하기 중 하나로부터 선택될 수 있다:
- [0059] -규소 코어로부터 연장되고 상기 코어와 일체형인 필러를 갖는 상기 규소 코어를 갖는 입자
 - [0060] -전도성 물질의 비-규소 코어, 예를 들어 그라파이트 코어와 상기 코어로부터 연장되는 필러를 갖는 입자; 및
 - [0061] -전도성 물질의 비-규소 코어, 예를 들어 그라파이트 코어를 갖고, 규소 쉘로 코팅되며, 상기 규소 쉘로부터 연장되고 상기 쉘과 일체형인 규소 필러를 갖는 입자.
- [0062] 상기 필러는 코어-쉘 구조일 수 있으며, 상기 내부 코어는 외부 쉘 물질에 대해 상이한 물질의 것이고 이때 상기 코어 및/또는 쉘은 규소를 함유한다. 상기 코어 및 필러가 상이한 물질의 것인 경우에, 상기 코어는 전기활성 물질일 수도, 아닐 수도 있다.
- [0063] 도 3A는 출발 물질을 에칭시켜 기둥이 있는 입자를 형성시키는, 상기 기둥이 있는 입자의 첫 번째 형성 방법을 예시하며, 여기에서 출발 물질(301)을 상기 출발 물질의 표면에 선택적인 에칭을 위한 에칭 제형에 노출시켜 코어(305) 및 필러(307)를 갖는 기둥이 있는 입자(303)를 생성시킨다.
- [0064] 상기 방법에 의해 형성된 기둥이 있는 입자 코어의 부피가 상기 출발 물질의 부피보다 작고, 상기 코어의 표면이 상기 기둥과 일체형임을 알 것이다. 상기 기둥이 있는 입자의 크기는 상기 출발 물질의 크기와 동일하거나 또는 이보다 작을 수 있다.
- [0065] 표면에 규소를 갖는 물질의 적합한 에칭 공정은, 상기 출발 물질을 불화 수소, 금속 이온의 공급원, 예를 들어 은 또는 구리로 처리하고, 이를 규소 및 산화제, 예를 들어 나이트레이트 이온의 공급원의 표면상에 무전해 침착시킴을 포함하는 금속을 이용한 화학 에칭(한편으로 갈바닉 교환 에칭 또는 갈바닉 에칭이라 칭한다)이다.

적합한 예칭 공정에 대한 보다 상세한 내용은 예를 들어 문헌[Huang et al., *Adv. Mater.* 23, pp 285-308(2011)]에서 찾을 수 있다.

- [0066] 상기 예칭 공정은 금속을 출발 물질의 규소 표면상에 형성시키는 단계 및 예칭 단계를 포함한 2 개의 단계를 포함할 수 있다. 상기 예칭 단계에는 환원될 수 있는 이온의 존재가 필요하다. 상기 목적에 적합한 예시적인 양 이온은 은, 철(III), 알칼리 금속 및 암모늄의 나이트레이트를 포함한다. 필러의 형성은 무전해 침착된 금속 아래의 영역에서 선택적으로 발생하는 예칭의 결과인 것으로 생각된다.
- [0067] 상기 금속 침착 및 예칭 단계는 단일 용액 중에서 발생하거나 또는 2 개의 별도의 용액 중에서 발생할 수도 있다.
- [0068] 상기 예칭 공정에 사용된 금속을 재사용을 위해, 특히 상기 금속이 은과 같은 값비싼 금속인 경우, 상기 반응 혼합물로부터 회수할 수도 있다.
- [0069] 기둥이 있는 입자의 형성에 적합한 예시적인 예칭 공정은 WO 2009/010758 및 WO 2010/040985에 개시되어 있다.
- [0070] 사용될 수 있는 다른 예칭 공정은 반응성 이온 예칭, 및 임의로 상기 필러 배열을 한정하기 위해 리소그래피를 사용하는, 다른 화학 또는 전기화학 예칭 기법을 포함한다.
- [0071] 상기 기둥이 있는 입자가 제 2 물질, 예를 들어 규소로 코팅된 탄소로부터 형성된 쉘과 함께 그의 코어 중심에 제 1 물질을 포함하는 경우, 상기 입자는 복합 탄소/규소 코어를 갖는 기둥이 있는 입자를 형성시키기 위해서 규소-코팅된 탄소를 상기 규소 쉘의 두께 미만의 깊이까지 예칭시킴으로써 형성될 수 있다.
- [0072] 예칭은 10 마이크론 이하의 높이를 갖는 필러를 형성시키기 위해 2 내지 10 마이크론 미만, 임의로 0.5 마이크론 이상의 깊이로 있을 수 있다. 상기 필러는 임의의 모양을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 필러는 분지되거나 분지되지 않을 수도 있으며; 실질적으로 직선이거나 흰 것일 수 있고; 실질적으로 일정한 두께 또는 테이퍼링을 가질 수도 있다.
- [0073] 상기 필러를 코어 또는 코어 밖으로 성장하는 필러 상에서의 성장, 부착 또는 융합 필러와 같은 방법을 사용하여 입자 코어 상에서 형성시키거나 상기 코어에 부착시킬 수 있다. 도 3B는 필러(307), 바람직하게는 규소 필러, 예를 들어 규소 나노와이어가 출발 물질(301), 예를 들어 규소 또는 탄소(예를 들어 그라파이트 또는 그래핀) 출발 물질 상에서 성장하거나 또는 상기 물질에 부착되는, 기둥이 있는 입자의 제 2 형성 방법을 예시한다. 상기 생성된 기둥이 있는 입자(303)의 입자 코어(305)의 부피는 상기 출발 물질(301)의 부피와 실질적으로 동일 할 수도 있다. 즉, 상기 출발 물질의 표면은 상기 필러(307)가 연장되는 상기 입자 코어(305)의 표면을 제공할 수도 있다.
- [0074] 필러의 예시적인 성장 방법은 화학 증착(CVD) 및 증기-액체-고체(VLS) 방법을 사용하는 유동화된 층상 반응기를 포함한다. 상기 VLS 방법은 상기 출발 물질 표면 상에 액체 합금 소적을 형성시킨 다음(여기에서 와이어가 성장한다) 증기 형태의 상기 물질을 도입시켜 필러를 형성시키며, 상기 필러는 상기 액체 내로 확산된다. 상기 액체/고체 계면에서의 파포화 및 핵형성은 축방향 결정 성장을 유도한다. 상기 액체 합금 소적의 형성에 사용되는 촉매 물질은 예를 들어 Au, Ni 또는 Sn을 포함한다.
- [0075] 나노와이어는 출발 물질의 하나 이상의 표면 상에서 성장할 수 있다.
- [0076] 필러를 또한 열 플라스마 또는 레이저 삑마 기법을 사용하여 상기 출발 물질의 표면 상에 생성시킬 수 있다.
- [0077] 상기 필러를 또한 고체-액체-고체 성장 기법과 같은 방법을 사용하여 상기 출발 물질 밖으로의 나노와이어 성장에 의해 형성시킬 수도 있다. 일례로, 규소 또는 규소-기재 출발 물질 과립을 촉매 입자(예를 들어 Ni)로 코팅하고, 또 다른 원소를 함유하는 증기를 도입시키면서 액체 합금 소적이 상기 표면 상에 형성되도록 가열한다. 상기 증기는 상기 출발 물질을 함유하는 생성물과 상기 증기로부터의 다른 원소와의 축합을 유도하여, 상기 출발 물질 밖으로의 나노와이어의 성장을 발생시킨다. 상기 공정을, 상기 출발 물질이 모두 나노와이어에 포함되어 기둥이 있는 입자를 생성시키기 전에 정지시킨다. 이 방법에서 상기 기둥이 있는 입자의 코어는 상기 출발 물질보다 작을 것이다.
- [0078] 출발 물질 상에서 또는 상기 물질 밖으로 성장한 규소 필러는 도핑되지 않은 규소로서 성장하거나 또는, 상기 나노와이어 성장 동안 또는 성장-후 가공 단계 동안 도판트를 도입시킴으로써 도핑될 수도 있다.
- [0079] 상기 필러들은 상기 코어의 표면 상에서 이격된다. 하나의 배열에서, 실질적으로 모든 필러들이 이격될 수도 있다. 또 다른 배열에서, 상기 필러 중 일부는 함께 덩어리를 이룰 수도 있다.

- [0080] 상기 입자 코어에 대한 출발 물질은 바람직하게는 미립자 형태, 예를 들어 분말이며, 상기 출발 물질의 입자는 임의의 모양을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 출발 물질 입자는 입방형, 실질적으로 구형 또는 회전 타원형 또는 박편 모양일 수 있다. 상기 입자 표면은 매끄럽거나, 거칠거나 각이 질 수 있고 상기 입자는 다면형이거나 단일의 연속적으로 굽은 표면을 가질 수도 있다. 상기 입자는 다공성이거나 비-다공성일 수도 있다.
- [0081] 입방형, 다면형, 박편형, 실질적으로 구형 또는 회전타원형의 출발 물질은 전구체 물질, 예를 들어 하기에 개시하는 바와 같은 도핑되거나 도핑되지 않은 규소를 분쇄하고, 이어서 상기 분쇄된 전구체 물질을 체질하거나 분류함으로써 수득될 수 있다. 예시적인 분쇄 방법은 분말 분쇄, 제트 밀링 또는 볼 밀링을 포함한다. 상기 전구체 물질의 크기, 모양 및 형태에 따라, 상이한 밀링 공정들이 상이한 크기, 모양 및 표면 평활도의 입자들을 생성시킬 수 있다. 박편 입자는 또한 상기 전구체 물질의 편평한 시트를 쪼개거나/분쇄함으로써 제조될 수 있다. 상기 출발 물질을 한편으로 다양한 침착, 열 플라스마 또는 레이저 삭마 기법에 의해 필름 또는 미립자층을 기재상에 침착시키고 상기 기재로부터 상기 필름 또는 미립자층을 제거하고 필요에 따라 이를 보다 작은 입자로 분쇄시킴으로써 제조할 수도 있다.
- [0082] 상기 출발 물질은 실질적으로 동일한 크기의 입자를 포함할 수 있다. 한편으로, 상기 출발 물질은 입자 크기의 분포를 가질 수도 있다. 어느 경우든, 체 및/또는 분류기를 사용하여 목적하는 크기 한계 밖의 최대 또는 최소 크기를 갖는 일부 또는 전체 출발 물질을 제거할 수 있다.
- [0083] 기동이 있는 입자가 규소를 포함하는 물질을 예칭시킴으로써 형성되는 경우에, 상기 출발 물질은 p- 또는 n-형의 도핑되지 않은 규소 또는 도핑된 규소 또는 혼합물, 예를 들어 게르마늄, 인, 알루미늄, 은, 봉소 및/또는 아연으로 도핑된 규소일 수 있다. 상기 규소는 약간의 도핑을 갖는 것이 바람직한데, 그 이유는 상기 도핑이 도핑되지 않은 규소에 비해 상기 예칭 공정 동안 상기 규소의 전도도를 개선시키기 때문이다. 상기 출발 물질은 10^{19} 내지 10^{20} 담체/cc를 갖는 임의로 p-도핑된 규소이다.
- [0084] 상기 기동이 있는 입자의 형성에 사용되는 규소 과립은 질량 기준으로 90.00% 이상, 예를 들어 95.0% 내지 99.99%, 임의로 98% 내지 99.98%의 규소-순도를 가질 수 있다.
- [0085] 상기 출발 물질은 과립으로 형성되는 반도체 산업에 사용되는 비교적 높은 순도의 규소 웨이퍼일 수 있다. 한편으로, 상기 과립은 비교적 낮은 순도의 야금 등급 규소일 수 있으며, 이는 상업적으로 입수될 수 있고 98% 이상의 규소 순도를 가질 수 있으며; 야금 등급 규소는 비교적 저렴한 비용 및 비교적 높은 결함 밀도(반도체 산업에 사용되는 규소 웨이퍼에 비해)로 인해 특히 적합하다. 이는 낮은 저항 및 따라서 높은 전도도를 유도하며, 이는 상기 필러 입자 또는 섬유가 충전식 전지에 애노드 물질로서 사용될 때 유리하다. 야금 등급 규소 중에 존재하는 불순물은 철, 알루미늄, 니켈, 봉소, 칼슘, 구리, 티타늄 및 바나듐, 산소, 탄소, 망간 및 인을 포함할 수 있다. 몇몇 불순물들, 예를 들어 Al, C, Cu, P 및 B는 도핑 원소를 제공함으로써 상기 출발 물질의 전도도를 더욱 개선시킬 수 있다. 상기와 같은 규소를 상기에 논의된 바와 같이 분쇄하고 분류할 수 있다. 상기와 같은 규소의 일례는 노르웨이 엘켐(Elkem)의 "실그레인(Silgrain)(상표)"이며, 이를 분쇄하고 체질하여(필요에 따라) 규소 과립을 생성시킬 수 있으며, 상기 과립은 입방형 및/또는 회전타원형일 수 있다.
- [0086] 상기 예칭에 사용되는 과립은 결정성, 예를 들어 필요한 필러 높이 이상의 결정자 크기를 갖는 단- 또는 다중-결정성일 수 있다. 상기 다중결정성 과립은 임의의 수, 예를 들어 2 개 이상의 결정을 포함할 수도 있다.
- [0087] 상기 기동이 있는 입자를 상술한 바와 같은 규소 필러의 성장에 의해 제조하는 경우, 상기 출발 물질은 전기활성 물질을 포함할 수 있으며, 금속 또는 탄소 기재 입자를 포함할 수 있다. 탄소 기재 출발 물질은 연질 탄소, 경질 탄소, 천연 및 합성 그라파이트, 그라파이트 산화물, 플루오르화된 그라파이트, 불소-삽입된 그라파이트, 그래핀을 포함할 수 있다.
- [0088] 그래핀 기재 출발 물질은 다수의 적층된 그래핀 나노시트(GNS) 및/또는 산화된 그래핀 나노시트(ox-GNS)(때때로 그라파이트 나노 소판(GNP) 또는 한편으로 나노 그래핀 소판(NGP)이라 지칭된다)를 포함하는 입자를 포함할 수 있다. NGP(또는 GNP)는 수 나노미터 이상(예를 들어 2 nm 이상) 및 100 μ m 이하, 바람직하게는 40 μ m 미만의 보다 큰 치수의 두께를 가질 수 있다. 다수의 적층된 그래핀 시트를 포함하는 물질은 그라파이트 물질이다. 그래핀 기재 입자의 제조 방법은 박리 기법(물리적, 화학적 또는 기계적), MWCNT 또는 CNT의 언지핑(unzipping), CVD에 의한 에피택셜 성장 및 당의 환원을 포함한다.
- [0089] 도 3에 예시된 규소-포함 입자의 코어는 실질적으로 구형이나, 상기 입자 코어는 실질적으로 구형, 회전타원형(편구 및 장축 타원체), 및 불규칙적인 또는 규칙인 다면형 모양(실질적으로 입방체 및 입방형 모양)을 포함한 임의의 모양을 가질 수도 있다. 상기 필러가 연장되는 입자 코어 표면은 매끄럽거나, 거칠거나 각이질 수 있으

며 다면형이거나 또는 단일의 연속적으로 굽은 표면을 가질 수도 있다. 상기 입자 코어는 다공성 또는 비-다공성일 수 있다. 입방형 코어는 상기 코어가 오직 2 개의 주면을 갖도록 그의 길이 또는 너비보다 실질적으로 더 작은 두께를 갖는 박편의 형태일 수도 있다.

[0090] 길이 L, 너비 W 및 두께 T의 치수들을 갖는 기둥이 있는 입자 코어의 종횡비는 상기 코어의 길이 L 대 두께 T(L:T) 또는 너비 W 대 두께 T(W:T)의 비이며, 여기에서 상기 두께 T는 상기 입자 코어의 3 개 치수들 중 가장 작은 것으로 간주된다. 상기 종횡비는 완벽하게 구형인 코어의 경우에 1:1이다. 장축 타원체 또는 편구, 입방형 또는 불규칙한 모양의 코어는 바람직하게는 1.2:1 이상, 보다 바람직하게는 1.5:1 이상 및 가장 바람직하게는 2:1 이상의 종횡비를 갖는다. 박편형 코어는 3:1 이상의 종횡비를 가질 수 있다.

[0091] 실질적으로 구형인 코어의 경우에, 필러는 상기 코어의 한쪽 또는 양쪽 반구상에 제공될 수 있다. 다면형 코어의 경우에, 필러는 상기 코어의 하나 이상(전부 포함)의 표면상에 제공될 수 있다. 예를 들어, 박편 코어의 경우에, 상기 필러는 상기 박편의 주면 중 단지 하나 또는 2 개의 주면 모두 상에 제공될 수 있다.

[0092] 상기 코어 물질을 비교적 높은 전도성 물질, 예를 들어 상기 필러보다 더 높은 전도도를 갖는 물질인 것으로 선택할 수 있으며, 상기 코어 물질의 하나 이상의 표면은 필러로 덮이지 않은 채로 있을 수도 있다. 상기 전도성 코어 물질의 하나 이상의 노출면은 모든 표면이 필러로 덮인 입자에 비해 더 높은 전도도의 상기 기둥이 있는 입자를 포함하는 복합 애노드층을 제공할 수 있다.

[0093] 상기 규소 입자는 1 마이크론 미만의 하나 이상의 최소 치수를 가질 수 있다. 바람직하게는 상기 최소 치수는 500 nm 미만, 보다 바람직하게는 300 nm 미만이다. 상기 최소 치수는 0.5 nm 초과일 수도 있다. 입자의 최소 치수는 상기 입자의 요소, 예를 들어 막대, 섬유 또는 와이어에 대한 직경의 최소 치수, 입방체 또는 회전타원체의 최소 치수, 또는 입자가 막대, 섬유, 와이어, 입방체, 회전타원체, 리본, 박편 또는 시트 자체로 이루어지거나 또는 상기 입자의 구조 요소로서 상기 막대, 섬유, 와이어, 입방체, 회전타원체, 리본, 박편 또는 시트를 포함할 수 있는 경우 상기 리본, 박편 또는 시트에 대한 최소 평균 두께의 크기로서 정의된다.

[0094] 바람직하게 상기 입자는 100 μm 이하, 보다 바람직하게 50 μm 이하, 및 특히 30 μm 이하인 최대 치수를 갖는다.

[0095] 입자 크기를 광학적인 방법, 예를 들어 주사 전자 현미경검사를 사용하여 측정할 수 있다.

[0096] 바람직하게 상기 규소 입자의 20% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상은 본 발명에서 정의된 범위의 최소의 치수를 갖는다. 입자 크기 분포를 레이저 회절 방법을 사용하여, 예를 들어 하기에 보다 상세히 개시하는 바와 같은 마스터사이저(MasterSizer)(상표), 또는 광학 디지털 영상화 방법을 사용하여 측정할 수 있다.

연신 탄소 나노구조 물질

[0098] 본 발명의 조성물은 하기에 개시되는 미립자 그라파이트 물질 외에 하나, 2 개 이상의 연신 탄소 나노구조 물질을 포함할 수 있다. 제 1 연신 탄소 나노구조 물질은 제 2 연신 탄소 나노구조보다 큰 직경(또는 최소 치수)를 가질 수 있다. 상기 제 2 나노구조 물질은 상기 제 1 나노구조 물질보다 더 높은 단위 질량당 표면적을 가질 수 있다. 상기 제 1 연신 나노구조 물질은 상기 나노구조가 비교적 직선이고 강성이기에 충분히 큰 직경을 가질 수 있는 반면 상기 제 2 연신 나노구조는 가요성이고 상기 복합체 내에서 구부러지거나 훨 수 있기에 충분히 작은 직경을 가질 수 있다. 바람직하게 상기 제 1 연신 탄소 나노구조의 직경(또는 최소 치수)은 100 nm 이상이다. 바람직하게 상기 제 2 연신 탄소 나노구조의 직경(또는 최소 치수)은 100 nm 미만, 보다 바람직하게 90 nm 미만, 보다 바람직하게 80 nm 미만이다. 바람직하게, 상기 제 1 및 제 2 연신 탄소 나노구조 각각의 평균 두께 및 평균 너비는 모두 500 nm 미만이다.

[0099] 상기 각각의 연신 탄소 나노구조 물질은 큰 종횡비를 가질 수 있으며, 상기 종횡비는 상기 물질의 가장 큰 직경과 가장 작은 직경의 비이다. 바람직하게, 상기 제 1 연신 탄소 나노구조의 종횡비는 약 40 내지 180의 범위이다. 바람직하게 상기 제 2 탄소 나노구조의 종횡비는 200 내지 500의 범위이다.

[0100] 연신 나노구조를 나노섬유 및/또는 나노튜브 및 얇은 리본 중에서 선택할 수 있다.

[0101] 나노튜브는 단일벽 또는 다중벽일 수 있다. 바람직하게, 본 발명의 조성물에 사용되는 탄소 나노튜브는 다중벽이다. 상기 나노튜브의 벽들은 그래핀 시트의 것일 수 있다.

[0102] 나노섬유는 고체 탄소 섬유이거나 또는 좁은 중공 코어를 가질 수 있으며, 적층된 그래핀 시트로부터 형성될 수 있다. 적합한 나노섬유 물질의 예는 쇼와 덴코(Showa Denko) KK에 의해 공급되는 VGCF(RTM)이다.

[0103] 임의로, 상기 연신 나노구조는 3 내지 50 μm 범위의 평균 길이를 갖는다. 바람직하게 상기 제 1 연신 나노구조

물질의 길이는 5 내지 30 μm 의 범위이다.

[0104] 바람직하게 각각의 연신 나노구조 물질의 표면적은 100 m^2/g 이하 1 m^2/g 이상이다.

[0105] 상기 제 1 연신 나노구조는 10 내지 20 m^2/g 범위의 표면적을 갖는 나노섬유일 수 있다.

[0106] 상기 제 2 연신 나노구조는 40 내지 80 m^2/g 범위의 표면적을 갖는 나노튜브일 수 있다.

[0107] 상기 탄소 나노구조를 작용화시켜 상기 조성물 중의 다른 성분들, 특히 규소-포함 입자에 대한 부착 또는 연결을 개선시킬 수도 있다. 예를 들어 탄소 나노튜브를 산소-함유기, 예를 들어 COOH, OH, CO 및 질소 함유기, 예를 들어 NH₂로 작용화시킬 수도 있다. 상기 제 2 연신 나노구조는, 규소-포함 입자 또는 다른 전기활성 입자의 표면에 대한 연결성을 촉진시킬 수도 있는 COOH 기로 작용화된 탄소 나노튜브일 수 있다.

[0108] 결합제, 규소-포함 입자, 2 개 이상의 상이한 연신 탄소 나노구조 물질 및 임의의 추가적인 첨가제를 포함하는 조성물은 상기 각각의 연신 나노구조 물질을 상기 조성물의 0.25 내지 20 중량%, 임의로 0.25 내지 10 중량% 범위의 양으로 포함할 수 있다. 상기 조성물 중의 상기 2 개 이상의 상이한 연신 나노구조 물질의 총량은 2 내지 25 중량%, 임의로 3 내지 13 중량%의 범위일 수 있다.

카본 블랙

[0110] 상기 조성물은, 고도로 전도성인 미립자 탄소, 유사 그라파이트 성질을 특징으로 하고, 복잡한 형태(비제한적으로 쇄형 응집체 포함)를 갖는 응집체 및 콜로이드 치수로 구성될 수 있는 카본 블랙을 포함할 수 있다. 카본 블랙은 전형적으로는 탄화수소의 열 분해 및 부분 연소를 통해 제조된다. 아세틸렌 블랙을 포함하여 다양한 유형의 카본 블랙을 입수할 수 있다. 상업적인 제품의 예는 악조노벨(AkzoNobel)에 의해 공급되는 켓젠플랙(RTM) EC600JD 또는 EC300J, 캐봇 코포레이션(Cabot Corp.)에 의해 제조되는 불칸(Vulcan)(RTM) XC72R, 토카이 카본 캄파니 리미티드(Tokai Carbon Co., LTD)에 의해 제조되는 토파블랙(TokaBlack)(RTM) 5500, 4500, 4400 또는 4300, 및 덴키 카가쿠 코교 카부시키 카이사(Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha)에 의해 제조되는 덴카블랙(DenkaBlack)(RTM) FX-35 또는 HS-100을 포함한다. 상기 조성물은 단일 유형의 카본 블랙 또는 하나 이상 유형의 카본 블랙을 포함할 수 있다. 상기 카본 블랙 입자는 10 내지 100 nm 범위의 치수 및 50 m^2/g 초과의 표면적을 가질 수 있다.

[0111] 결합제, 규소-포함 입자, 제 1 연신 탄소 나노구조 및 제 2 연신 탄소 나노구조, 카본 블랙 첨가제(들) 및 임의의 추가적인 첨가제를 포함하는 조성물은 카본 블랙(단일 유형 또는 다수 유형의 블랜드의)을 상기 조성물의 0.25 중량% 이상, 및 임의로 상기 조성물의 10 중량% 미만의 양으로 포함할 수 있다. 바람직하게, 상기 카본 블랙은 상기 전체 조성물의 0.5 중량% 내지 4 중량% 범위의 양으로 존재하며, 20 내지 40 nm의 평균 입자 크기 및 $>1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는 켓젠플랙 EC600JD가 첨가제로서 특히 바람직하다.

그라파이트 입자

[0113] 상기 조성물은 그라파이트 입자, 임의로 그라파이트 박편을 함유할 수 있다. 임의로 상기 그라파이트는 합성 그라파이트이다.

[0114] 상기 그라파이트 입자의 결정자 길이 Lc는 임의로 50 nm 이상, 임의로 100 nm 이상이다. 보다 큰 결정자 길이 Lc를 갖는 그라파이트가 상기 복합체의 보다 높은 전도도 및 보다 높은 전체 전도도를 제공할 수 있기 때문에 바람직할 수 있다. 그라파이트 입자의 적합한 상업적인 제품은 팀칼 리미티드(Timcal Ltd)에 의해 제조되는 팀렉스(Timrex)(RTM) SFG6, SGF10, SGF15, KS4 또는 KS6, 애즈베리(Asbury)에 의해 제조되는 4287 또는 HPM850을 포함할 수 있다.

[0115] 금속 이온 배터리의 애노드 중에 존재하는 그라파이트는 활성 물질로서 작용할 수 있다. 활성 그라파이트는 현저한 정전용량의 손실 없이 활성 규소보다 더 큰 수의 충전/방전 주기를 제공할 수 있는 반면, 규소는 그라파이트보다 더 큰 정전용량을 제공할 수 있다. 따라서, 규소-포함 활성 입자와 그라파이트 활성 물질을 모두 갖는 전극 조성물은 높은 정전용량 및 큰 수의 충전/방전 주기 모두의 이점을 갖는 금속 이온 배터리, 예를 들어 리튬 이온 배터리를 제공할 수 있다. 그라파이트 물질의 유형 및 충전/방전 조건에 따라, 규소 기재 조성물 중의 상기 그라파이트 첨가제는 충전 동안 완전히 리튬화되지 않을 수도 있으며 상기 규소 기재 물질의 경우보다 높은 전극 정전용량에 대해 무시할만한 기여를 하거나 또는 전혀 기여하지 않을 수도 있다. 상기 첨가제는 또한 주로 상기 조성물의 전체 전도도를 개선시키기 위해 사용될 수도 있다.

[0116] 상기 조성물 중에 존재하는 그라파이트는 또한 그라파이트가 존재하지 않는 조성물에 비해 상기 조성물의 슬러

리의 코팅 성질을 개선시킬 수 있다.

[0117] 그라파이트 입자는 레이저 회절측정을 사용하여 측정 시 50 마이크론 미만, 임의로 25 마이크론 미만의 D_{50} 크기 를 갖는 분말로서 제공될 수 있다. 그라파이트 입자는 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 임의로 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 BET (브루나우어 에메트 텔리) 표면적을 가질 수 있다. 임의로, 상기 그라파이트 입자는 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 임의로 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 임의로 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 임의로 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 BET 값을 갖는다.

[0118] 본 발명에 사용된 바와 같은 D_n (예를 들어 D_{50} 또는 D_{90})은 상기 물질의 부피의 적어도 $n\%$ 가 상기 나타낸 직경 이하의, 측정된 구형 당량 부피 직경을 갖는 입자로부터 형성됨을 의미한다.

[0119] 박편형 그라파이트 입자는 상기 입자의 길이 및 너비가 모두 각각 독립적으로 평균 상기 입자 두께의 5 배 이상, 임의로 10 배 이상인 길이, 높이 및 두께를 가질 수 있다. 그라파이트 박편의 평균 두께는 1 마이크론 미만, 임의로 75 내지 300 nm의 범위일 수 있다. 평균 치수를 상기 입자 샘플의 SEM 상으로부터 측정할 수 있다.

[0120] 결합제, 규소-포함 입자, 그라파이트 및 임의의 추가적인 첨가제를 포함하는 조성물은 그라파이트를 0.5 중량% 이상 또는 1 중량% 이상의 그라파이트, 임의로 2 내지 30 중량%, 임의로 2 내지 15 중량% 범위의 양으로 포함할 수 있다. 본 발명자들은 놀랍게도 규소-포함 입자 및 그라파이트 입자를 모두 함유하는 복합 애노드를 갖는 금 속 이온 배터리의 성능이 상기 규소-포함 입자 대 상기 그라파이트 입자의 크기비에 의해 영향을 받을 수도 있음을 발견하였다.

[0121] 본 발명에 개시된 바와 같은 그라파이트 첨가제는 다수의 적층된 그래핀 시트를 포함하는 그래핀-기재 입자일 수 있다. 그래핀-기재 입자는 다수의 적층된 그래핀 나노시트(GNS) 및/또는 산화된 그래핀 나노시트(ox-GNS)(때때로 그라파이트 나노 소판(GNP) 또는 한편으로 나노 그래핀 소판(NGP)이라 지칭된다)를 포함할 수 있다. NGP(또는 GNP)는 수 나노미터 이상(예를 들어 2 nm 이상) 및 $100 \mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $40 \mu\text{m}$ 미만의 보다 큰 치수의 두께를 가질 수 있다. 그래핀 기재 입자의 제조 방법은 박리 기법(물리적, 화학적 또는 기계적), MWCNT 또는 CNT의 언지핑, CVD에 의한 에피택셜 성장 및 당의 환원을 포함한다.

결합제

[0123] 상기 결합제는 상기 입자의 응집을 제공하고, 금속 이온 배터리에 사용되는 경우에, 상기 조성물의 애노드 집전 기에의 부착을 위해 제공될 수 있다.

[0124] 상기 결합제 물질은 중합체성 물질, 예를 들어 폴리이미드, 폴리아크릴산(PAA) 및 그의 알칼리 금속염, 폴리비닐알콜(PVA), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 및 나트륨 카복시메틸셀룰로스(Na-CMC) 또는 고무 기재 결합제, 예를 들어 SBR일 수 있다. 상이한 결합제 물질들의 혼합물을 사용할 수도 있다.

[0125] 상기 결합제를 상기 조성물의 5 내지 30 중량% 범위의 양으로 제공할 수 있다.

조성물

[0127] 상기 규소 입자 및 탄소 첨가제 및 임의의 다른 첨가제들은 각각 혼합 및 블렌딩의 용이성을 위해서 분말 또는 슬러리의 형태로 제공될 수 있다. 예를 들어 슬러리는 상기 규소 입자 또는 탄소 첨가제를 적합한 양의 수성(예를 들어 톤) 및/또는 비-수성(예를 들어 NMP) 용매와 혼합함으로써 제조될 수 있다. 상기 규소 입자, 탄소 첨가제 및 임의의 다른 첨가제를 포함하는 조성물의 슬러리는 모든 요소들을 용매와 함께 혼합함으로써 제조하거나, 또는 한편으로 먼저 하나보다 많은 슬러리를 제조하고(각각의 슬러리는 용매 중에 상기 조성물의 하나 이상의 개별적인 요소들을 포함한다), 이어서 상기 별도의 슬러리들을 함께 합하여 상기 조성물의 모든 요소들을 함유하는 슬러리를 생성시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 별도의 출발 슬러리들의 용매들은 합했을 때 혼화성인 한 동일하거나 상이할 수 있다. 결합제 물질을 또한 용매와 함께 또는 용매 없이 상기 조성물 또는 슬러리에 첨가하고 블렌딩할 수도 있다. 상기 생성되는 슬러리를 기재 상에 침착시키고 건조시켜 용매를 제거하여 금 속 이온 배터리용 전극을 위한 조성물을 형성시킬 수 있다.

[0128] 발명자들은 규소 함유 전기활성 물질을 포함하는 음극을 포함하는 금속 이온 배터리가 100 내지 300 초파의 충 전/방전 주기에 대해 높은 정전용량(예를 들어 활성 물질의 그램당 500 mAh 초파의)으로 순환해야 하는 경우, 상기 전극 복합 구조는 균일하게 다공성이고 전자적으로 잘 접속되어야 하며 상기 복합 구조로부터 상기 활성 물질의 기계적 또는 전자적 단절 없이 순환 동안 상기 전기활성 물질의 부피 변화를 수용하도록 설계되어야 함을 인식하였다.

- [0129] 이를 성취하기 위해서, 상기 복합체 내의 성분들은 단위 질량당 알맞은 표면적 값을 가질 수 있다. 높은 표면적은 상기 활성 물질의 보다 높은 반응성 또는 상기 첨가제로부터 개선된 전도도를 제공할 수 있지만, 상기 성분들의 표면적이 너무 높으면, 고체-전해질 간기(SEI) 층의 과도한 형성이 금속 이온 손실을 증가시키고, 주기 수명 감소를 유발하고 다공도 감소를 유발할 수도 있다. 또한, 상기 첨가제의 과도한 표면적은 상기 복합체의 성분들을 유효하게 결합시키고 침전기에 부착시키기 위해서 상기 조성물 중의 결합제의 보다 높은 함량을 요구할 것이며, 이는 전체 용적을 감소시킬 수 있고 상기 조성물 중에 적합한 수준의 다공도를 제공하기 어렵게 할 수 있다.
- [0130] 상기 조성물을 용매와 혼합하여 상기 조성물을 침전기상에 침착시키기 위한 슬러리를 형성시키는 경우, 슬러리가, 모든 성분들이 균등하게 분산되고 얇고 균일한 코팅층이 제조될 수 있기에 충분히 낮은 점도를 갖는 균일한 혼합물을 포함하도록, 상이한 모양 및 가변 부피를 갖는 성분들의 혼합이 바람직하다.
- [0131] 발명자들은 하기의 성질들을 갖는 조성물을 갖는 음극이 상술한 바와 같이 개선된 순환 성능을 제공할 수 있음을 발견하였다:
- [0132] (a) 50 중량% 이상 80 중량% 이하의 활성 물질(상기 활성 물질은 바람직하게는 구조화된 규소 입자를 포함한다)
- [0133] (b) 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 내지 20 중량% 범위의 결합제
- [0134] (c) 100 nm 초과의 최소 직경을 갖는 나노구조를 0.25 내지 20 중량%, 바람직하게는 3 내지 7 중량%의 양으로 포함하는 제 1 연신 탄소 나노구조 물질
- [0135] (d) 100 nm 미만, 바람직하게는 30 내지 80 nm 범위의 최소 직경을 갖는 나노구조를 0.25 내지 20 중량%, 바람직하게는 2 내지 8 중량%의 양으로 포함하는 제 2 연신 탄소 나노구조 물질
- [0136] (e) 0.25 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 4 중량% 범위의 카본 블랙
- [0137] (f) 2 내지 30 중량% 범위의 그라파이트 입자 및/또는 다른 첨가제, 충전제 및 이격자
- [0138] (g) 10 내지 80%, 바람직하게는 20 내지 60%의 다공도.
- [0139] 상기에서, 상기 성분들의 전체 백분율은 100 중량%까지 가산된다. 바람직하게 상기 조성물 중의 상기 제 1 및 제 2 연신 탄소 나노구조(c 및 d)의 총량은 2 내지 25 중량%, 특히 3 내지 13 중량%의 범위이다. 바람직하게 상기 제 1 연신 탄소 나노구조 물질의 질량 대 상기 제 2 연신 탄소 나노구조 물질의 질량의 비는 5:1 이하, 가장 바람직하게는 상기 비는 0.1:1 내지 5:1 및 특히 0.5:1 내지 2:1의 범위이다.
- [0140] 바람직하게 상기 조성물은 상술한 바와 같은 구조화된 규소 입자를 포함한다. 발명자들은 상술한 중량 범위 내의 3 개의 성분 c, d 및 e 모두 탁월한 재현성을 갖는 음극을 생성시킬 수 있음을 발견하였다. 이론에 얹매이 고자 하는 것은 아니지만, 30 내지 80 nm 범위의 직경 및 상술한 양의 연신 탄소 나노구조, 예를 들어 MWCNT를 사용함으로써, 상기 MWCNT가 상기 규소 구조화된 입자의 구조적 특징부들과 얹히게 되어, 규소 팽창을 위한 공간 및 전해질의 접근을 위한 공간을 제공하기 위해 필요한 상기 구조적 특징부들 사이의 공극 또는 공간의 과도한 충전 없이 짧은 범위의 전도성 네트워크를 형성시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 상기 보다 큰 직경의, 강성 제 1 연신 탄소 나노구조, 예를 들어 VGCF는 보다 긴 범위의 전자 접속을 위한 전도성 가교를 제공하고 상기 조성물 내에 강한 기계적 프레임워크를 제공하여 순환 동안 상기 활성 물질이 부피 팽창 및 수축을 견디는데 일조 한다. 상기 고도로 분산된 카본 블랙은 상기 조성물 내 나머지 위치들에 충분한 전도도를 제공할 수 있는 것으로 여겨진다. 그러나 상기 탄소 첨가제들 중 임의의 첨가제가 과도한 양으로 사용되는 경우, 상기 결합제의 유효성이 감소할 수 있으며 상기 조성물의 균일성이 감소할 수 있다.
- [0141] 상기 조성물의 성분들, 용매, 및 임의로 계면활성제, 분산제 및 기공 유도물질 중 하나 이상을 혼합하고 상기 혼합물을 교반함으로써 상기 조성물을 형성시킬 수 있다. 상기 성분들 중 2 개 이상을 먼저 용매 중에서 함께 혼합한 후에 최종 혼합 단계 동안 상기 다른 성분들에 가할 수도 있다. 이어서 상기 조성물을 기재 상에 침착시키고, 용매가 휘발되어 다공성 복합 필름을 형성하도록 건조시킬 수 있다.
- [0142] 실시예
- [0143] 물질
- [0144] 조성물을 하기의 물질들 중에서 선택된 성분들로 제조하였다:
- [0145] 노르웨이의 엘켐으로부터 "실그레이인(상표)"으로서 입수할 수 있는 출발 규소 입자를 에칭시킴으로써 형성된 기

등이 있는 규소 입자(여기에서 상기 출발 규소 입자는 11.5 내지 12.5 마이크론, 또는 맬번 인스트루먼츠 리미티드(Malvern Instruments Ltd)로부터 입수할 수 있는 마스터사이저(상표) 입자 크기 분석기를 사용하여 측정된 바와 같은 24.5 내지 25.5 마이크론의 D_{50} 입자 크기를 갖는다). 상기 생성된 기동이 있는 입자는 상기 출발 물질의 경우보다 작은 D_{50} , 예를 들어 각각 2 또는 4 마이크론 더 작은 D_{50} 을 가질 수도 있음을 알 것이다.

- [0146] 150 nm의 평균 직경, 10 내지 20 마이크론의 평균 길이 및 13 m^2/g 의 표면적을 갖는, 쇼와 덴코로부터 입수할 수 있는 VGCF 탄소 나노섬유.
- [0147] 50 내지 80 nm의 평균 직경, 15 내지 20 마이크론의 평균 길이 및 55 내지 75 m^2/g 의 표면적을 갖는, 칩튜브스 인코포레이티드(CheapTubes Inc)로부터의 다중벽 탄소 나노튜브(이후부터 "MWCNT").
- [0148] 1400 m^2/g 의 표면적 및 20 내지 40 nm의 평균 입자 크기를 갖는, 켓젤플랙(등록상표) EC600-JD로서 약조노벨로부터 입수할 수 있는 카본 블랙 물질.
- [0149] 69 m^2/g 의 표면적 및 35 nm의 평균 입자 크기를 갖는, 덴카 블랙으로서 덴카로부터 입수할 수 있는 카본 블랙 물질.
- [0150] 표 2에 제공된 바와 같은 D_{10} , D_{50} 및 D_{90} 값(마스터사이저 입자 크기 분석기를 사용하여 측정됨) 및 BET 값을 갖는, 팀칼 팀택스(등록상표) KS4, KS6, SGF6 및 SFG10으로서 입수할 수 있는 그라파이트.
- [0151] 나트륨 폴리아크릴레이트 결합제(이후부터 "NaPAA"라 지칭됨)를, 상업적으로 입수할 수 있는 폴리아크릴 PAA450K를 탄산 나트륨 또는 수산화 나트륨을 사용하여 70%의 중화도로 부분적으로 중화시킴으로써 형성시켰다. 기동이 있는 입자의 형성에 사용된 출발 물질 입자의 분말의 입자 크기의 분포를 레이저 회절에 의해 측정할 수 있으며, 여기에서 상기 측정되는 입자는 전형적으로 구형인 것으로 가정되고, 입자 크기를 예를 들어 맬번 인스트루먼츠 리미티드로부터 입수할 수 있는 마스터사이저(상표) 입자 크기 분석기를 사용하여 구형 당량 부피 직경으로서 나타낸다. 구형 당량 부피 직경은 측정되는 입자의 부피와 같은 부피를 갖는 구의 직경이다. 상기 측정되는 분말 중의 모든 입자가 동일한 밀도를 갖는 경우, 상기 구형 당량 부피 직경은, 상기 측정되는 입자의 질량과 같은 질량을 갖는 구의 직경인, 상기 구형 당량 질량 직경과 동등하다. 측정을 위해서 상기 분말을 전형적으로는 상기 분말 물질의 굴절률과 상이한 굴절률을 갖는 매질 중에 분산시킨다. 본 발명의 분말에 적합한 분산제는 물이다. 상이한 크기 치수를 갖는 분말에 대해서, 상기와 같은 입자 크기 분석기는 구형 당량 부피 직경 분포 곡선을 제공한다.
- [0152] 도 4A는 상기 조성물의 슬러리의 형성 및 상기 조성물의 구리 집전기 상에의 침착 및 상기 슬러리 용매의 증발로 애노드층을 형성함에 따른 상기 언급한 성분들을 각각 함유하는 조성물의 SEM 상이다.
- [0153] 상기 제 2 연신 나노구조(205)(이 경우에 상기 구조는 다중벽 탄소 나노튜브이다)는 상기 규소-포함 입자(201) (이 경우에 상기 입자는 기동이 있는 규소 입자이다)와 얹혀있다. 상기 제 1 연신 나노구조(203)(이 경우에 나노섬유)는, 주석을 단 2 개의 규소 입자를 가교하는 나노섬유(203)에 대해 도시된 바와 같이, 비교적 긴 범위에 걸쳐 전도도를 제공한다.
- [0154] 상기 나노튜브는 중간 범위 전도도를 제공한다. 도 4B 및 도 4C를 참조하여, 나노튜브(205)가 2 개의 규소 입자(201)를 가로질러 연장되는 가교를 형성함을 알 수 있다. 상기 나노튜브 및 나노입자는 상기 조성물의 규소 입자와 그라파이트 박편(209) 사이에 개선된 전도도를 또한 제공한다.
- [0155] 일반적인 장치 공정 1
- [0156] 스웨이지록(Swagelok)(상표)-스타일의 시험 전지를, 10 μm 두께의 구리 호일 상에 m^2 당 13.5 내지 15.5 그램의 실리콘의 코팅 중량으로 침착된 활성 물질로서 규소 기동이 있는 입자를 포함하는 조성물을 포함하는 애노드, 알루미늄 호일 상의 NCA 캐쏘드($Li_{1+x}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$) 및 상기 두 전극 사이의 토넨(Tonen) 분리기를 사용하여 제작하였다. 상기 전극 및 분리기를, 첨가제로서 VC(비닐렌 카보네이트, 3 중량%), FEC(플루오로에틸렌 카보네이트, 10 중량%) 및 CO_2 (0.2 중량%)를 함유하는 EC/EMC 중의 1M $LiPF_6$ 의 전해질 용액으로 습윤시켰다. 상기 NCA 캐쏘드의 정전용량은 1200 mAh/g 에서 작동하도록 설계된 복합체 전극에서 ppSi의 정전용량보다 3 배 더 높았다. 상기 규소 기동이 있는 입자를, 상기 필러의 평균 질량이 전체 규소 질량의 20 내지 40%이도록 길이 1.5 내지 2.5 μm 및 두께 40 내지 150 nm의 불규칙한 모양의 필러를 형성하는 야금 등급 규소 입자(99.7 내지 99.95 중량%의 규소 순도를 갖는다)의 금속을 이용한 에칭을 사용하여 제조하였다. 상기 전지를, 상기 ppSi를 1200 mAh/g 으로 충전시키고 2.5V의 컷-오프 전압으로 방전시키는 바와 같은 방식으로 순환시켰다. 상기 순환율은 충

전 및 방전 모두에 대해 C/2이었다. 전극 면적은 1.13 cm²이었다.

[0157] 장치 실시예 1

하기 중량비의 하기 물질들의 조성물을 제조하였다:

70 중량%의 기둥이 있는 규소 입자(기둥이 있는 입자 D₁₀ = 11 μm, D₅₀ = 21 마이크론, D₉₀ = 39 μm)

12 중량%의 결합제 NaPAA

6 중량%의 그라파이트

4:1:1:2의 비의 VGCF:다중벽 탄소 나노튜브:EC600:켓젤틀랙(등록상표) EC600-JD:덴카블랙으로 구성된 12 중량%. 그라파이트는 표 1에 나타낸 바와 같이 변하였다.

[표 1]

실시예	그라파이트 유형	그라파이트 D ₁₀ (마이크론)	그라파이트 D ₅₀ (마이크론)	그라파이트 D ₉₀ (마이크론)	규소:그라파이트 D ₅₀ 비	그라파이트 BET 표면적 (m ² /g)	제 1, 제 2 및 제 3 주기 효율(%)
비교 실시예 1	KS4	1.2	2.4	4.7	8.75	26	57, 85, 100
비교 실시예 2	KS6	1.6	3.4	6.5	6.18	20	63, 87, 100
비교 실시예 3	SFG6	1.7	3.5	6.5	6.00	17	63, 87, 100
실시예 1	SFG10	2.8	6.6	12.8	3.18	12.5	64, 86, 100

[0164]

상이한 크기의 그라파이트들에 대한 효율의 유사성은 그라파이트 크기가 제 1 및 후속의 주기 효율에 거의 영향을 미치지 않거나 전혀 미치지 않음을 가리킨다.

이들 조성물을 사용하여 일반적인 장치 공정에 따른 리튬-이온 전지를 제조하였다. 상기 장치는 표 1에 나타낸 바와 같은 제 1, 제 2 및 제 3 주기 효율을 가졌다.

도 5A는 비교 실시예 1 내지 3 및 실시예 1의 전지의 용량 밀도의 전개를 묘사하고, 도 5B는 순환 횟수와 함께 상기 전지들의 충전 종지 전압의 전개를 도시한다. 상기 충전 종지 전압은 4.3V로 제한되었다.

도 5B는 전지 저항이, SFG6를 함유하는 실시예 비교 실시예 3의 애노드의 경우 가장 빠르게 증가함을 도시한다. 특히, 비교 실시예 3의 전지 저항은 KS4를 함유하는 비교 실시예 1의 경우보다 더 빠르게 증가한다.

실시예 1은 350 주기에 걸쳐 가장 높은 용량 밀도를 전한다.

[0170] 장치 실시예 2

장치를, 기둥이 있는 규소 입자가 11 μm의 D₅₀ 크기, 20 μm의 D₉₀ 크기 및 6 μm의 D₁₀ 크기를 갖고 그라파이트가 표 2에 나타낸 바와 같이 변하는 것을 제외하고, 실시예 1을 참조하여 개시된 바와 같이 제조하였다.

[표 2]

실시예	그라파이트	그라파이트 D ₅₀ (마이크론)	그라파이트 D ₉₀ (마이크론)	규소:그라파이트 D ₅₀ 비	조성물 코팅 중량 (g-Si/m ²)	그라파이트 BET 표면적 (m ² /g)	제 1, 제 2 및 제 3 주기 효율(%)
비교 실시예 4	KS4	2.4	4.7	4.58	13.8	26	69, 80, 100
비교 실시예 5	KS4	2.4	4.7	4.58	13.6	26	81, 81, 100
실시예 2	SFG6	3.5	6.5	3.14	14	17	77, 81, 100

[0173]

표 2의 측정된 주기 효율은 실시예 2에서의 성능 개선이, 단순히 처음 몇몇 주기에서 형성되는 보다 적은 SEI를 도출하는 SFG6의 보다 낮은 표면적으로 떨어지지 않음을 가리킨다.

[0175]

비교 실시예 1 및 3을 참조하여 상술한 상대적인 성능과 대조적으로, 도 6A는 11 마이크론의 D₅₀을 갖는 기둥이 있는 규소 입자와 함께 SFG6을 함유하는 실시예 2가 KS4를 함유하는 비교 실시예 4 및 5보다 더 큰 순환 횟수에 대해서 그의 정전용량을 유지함을 나타내고, 도 6B는 전지 저항이 비교 실시예 4 및 5의 애노드에 대해서 가장 빨리 증가함을 보이며, 이는 최적 성능을 위한 규소 입자 크기와 그라파이트 크기 간의 관계를 가리킨다. 바람직하게, 상기 규소:그라파이트 D₅₀ 비는 0:7:1 이상 또는 2:1 이상이며, 입의로 상기는 4.5:1 이하, 입의로 4:1

이하이다.

[0176] 바람직한 규소:그라파이트 D_{50} 비는 상기 복합 애노드 중에 존재하는 그라파이트의 양에 따라 변할 수 있다. 임의로, 상기 규소:그라파이트 D_{50} 비는 6 중량% 이하의 그라파이트 중량 백분율에서 2:1 내지 4:1, 임의로 3:1 내지 4:1의 범위이다. 임의로, 상기 규소:그라파이트 D_{50} 비는 6 중량% 이상의 그라파이트 중량 백분율에서 0.7:1 내지 4.5:1의 범위이다.

[0177] 장치 실시예 3 내지 7

[0178] 하기 중량비의 하기 물질들의 조성물을 제조하였다:

[0179] 표 3에 나타낸 바와 같이,

[0180] 70 중량%의 기둥이 있는 규소 입자(기둥이 있는 입자 $D_{50} = 11.1$ 마이크론)

[0181] 14 중량%의 결합제 NaPAA

[0182] 4 중량%의 그라파이트 SFG6

[0183] 연신 나노구조 VGCF 및 EC600으로 구성된 12 중량%.

[0184] [표 3]

실시예	나노튜브 MWCNT(중량%)	VGCF(중량%)	카본 블랙 EC600(중량%)	제 1, 제 2 및 제 3 주기 효율(%)
3	5	5	2	36, 70, 100
4	8	1	3	73, 100, 79
5	0	11	1	79, 76, 100
6	11	0	1	73, 99, 80
7	7	1	4	72, 72, 100

[0185]

[0186] 상기 조성물들을 사용하여 일반적인 장치 공정에 따른 리튬-이온 전지를 제조하였다. 상기 장치는 표 3에 나타낸 바와 같은 제 1, 제 2 및 제 3 주기 효율을 가졌다. 상기 n번째 주기 효율은 방전 용량 대 선행 충전 용량의 비이며, n번째 충전-방전 주기 동안, 예를 들어 SEI층의 형성으로 인해 애노드 또는 다른 전지 소자들 내에서 상실되거나 보유된 리튬량의 표시를 제공한다.

[0187] 도 7을 참조하여, 표준화된 정전용량은 MWCNT 및 VGCF가 모두 존재하는 실시예 8의 경우보다 VGCF 및 MWCNT 중 하나가 존재하지 않는 조성물을 갖는 장치의 경우 더 낮은 순환 횟수에서 감소하기 시작한다.

[0188] 도 7을 참조하여, 정전용량의 감소는 실시예 7의 경우가 가장 빠르다. 임의의 이론에 얹매이고자 하는 것은 아니지만, 실시예 7에서 높은 수준의 카본 블랙은 상기 카본 블랙의 단위 질량당 높은 표면적으로 인해 상기 결합제의 높은 수준의 흡수를 생성시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 바람직하게, 상기 연신 탄소 나노구조들을 합한 질량 대 상기 카본 블랙 입자의 질량에 의해 제공된 중량비는 3:1 내지 20:1의 범위이다.

[0189] 일반적인 장치 공정 2

[0190] 스웨이지록(상표)-스타일의 시험 전지를, 10 μm 두께의 구리 호일 상에 m^2 당 30 그램의 실리콘의 코팅 중량±5%(총 코팅 중량은 약 44 g/m^2 이다)로 침착된 활성 물질로서 규소 기둥이 있는 입자 또는 에칭되지 않은(기둥이 없는) 규소 입자를 포함하는 조성물을 포함하는 애노드, 알루미늄 호일 상의 NCA 캐쓰드($\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) 및 상기 두 전극 사이의 토넨 분리기를 사용하여 제작하였다. 상기 전극 및 분리기를, 3 중량%의 VC 첨가제를 함유하는 FEC/EMC(부피 기준 1:1) 중의 95 중량%의 LiPF_6 및 5 중량%의 LiBOB의 1M 전해질 용액으로 습윤시켰다. 상기 캐쓰드:애노드 정전용량비는 3.4:3이었다.

[0191] 상기 복합 애노드는 하기의 조성을 가졌다:

[0192] - 70 중량%의 규소(기둥이 있거나 또는 기둥이 없는)

[0193] - 14 중량%의, 450k의 분자량을 갖는 70% 중화된 Na-PAA의 결합제

[0194] - 12 중량%의, 표 4에 나열된 바와 같은 그라파이트 첨가제

[0195] - 4 중량%의, 중량비 5:5:2의 VGCF:_CNT:CB의 혼합물.

[0196] 상기 활성 물질로서 사용된 규소 기둥이 있는 입자를, 약간 등급 규소 입자(99.7 내지 99.95 중량%의 규소 순도를 갖는다)의 금속을 이용한 에칭을 사용하여 제조하여, 11.4 μm 의 D50 및 BET = 12.2 m^2/g 인 기둥이 있는 입자를 형성시켰다.

[0197] 상기 활성 물질로서 사용된 약간 등급 규소 분말은 D50 = 4.6 마이크론 및 BET = 2 m^2/g 을 가졌다.

[0198] 상기 전지들을 일정한 전류 및 일정한 전압에서 1000 mAh/g 로 충전하였다. 첫 번째 주기는 C/25에서 4.2 내지 3V이었다. 후속의 주기들은 C/3에서 4.1 내지 3V이었다.

[0199] 제 1 주기 손실을 리튬 금속 호일에 대한 반 시험 전지 중의 애노드 코팅층의 상이한 부분들을 사용하여 측정하였다. 이를 수행하여, 우리는 캐쏘드로 인한 손실을 배제할 수 있다.

[0200] [표 4]

그라파이트 유형(공급처)	D50 (μm)	BET (m^2/g)
SFG10 (팀칼)	6.6	12
SFG6 (팀칼)	3.5	17
4827 (애즈베리)	1.64	249
HPM850 (애즈베리)	4.36	13
CPreme G5 (코노코필립스)	6	2.8

[0201]

[0202] 일반적인 장치 공정 2에 따라 제조된 장치들에 대한 데이터를 표 5에 나타낸다.

[0203] [표 5]

실시예	규소 유형	그라파이트 유형	규소/그라파이트 크기 비	제 1 주기 손실 대 Li(%)
실시예 8	기둥이 있는 입자 D50=11.4 μm	SFG10	1.73	13.4
실시예 9	기둥이 있는 입자 D50=11.4 μm	SFG6	3.26	12.4
실시예 10	기둥이 있는 입자 D50=11.4 μm	HPM850	2.61	12.6
비교 실시예 6	기둥이 있는 입자 D50=11.4 μm	4827	6.95	15.4
실시예 11	기둥이 있는 입자 D50=11.4 μm	SFG10 및 4827의 1:1 혼합물	2.80	13.2
실시예 12	분말 D50=4.6 μm	SFG10	0.70	14.2
실시예 13	분말 D50=4.6 μm	SFG6	1.31	10.4
실시예 14	분말 D50=4.6 μm	4827	2.80	12.7
실시예 15	분말 D50=4.6 μm	HPM850	0.92	9.3
실시예 17	기둥이 있는 입자 D50=11.4 μm	G5	1.90	12.5

[0204]

[0205] >4.5의 규소:그라파이트 크기 비를 갖는 비교 실시예 6은 다른 전지들보다 더 큰 제 1 주기 손실을 갖는다. 이는 전적으로 비교 실시예 6에 사용된 그라파이트의 높은 BET 표면적에만 기인될 수 있으며; 동일한 그라파이트를 사용하는 제 1 주기 손실은, 상기 규소:그라파이트 크기 비가 4.5 이하인 실시예 14에서 현저하게 더 낮다.

[0206]

더욱 또한, 실시예 11은 평균 크기 및 BET를 낮추는 최대(SFG10) 및 최소(4827) 그라파이트 물질의 1:1 혼합물을 함유한다. 상기 크기 비는 4.5 미만이며 상기 제 1 주기 손실은 비교 실시예 6에 비해 감소된다.

[0207]

바람직하게 본 발명에 따른 장치의 제 1 주기 손실은 Li에 대해 측정된 15% 미만이다.

[0208]

표 5의 장치들 중 일부에 대한 순환 횟수에 따른 정전용량 보유를 도 8에 나타낸다. 실시예 17에 대한 정전용량이 최저임을 알 수 있다. 표 4를 참조하여, 실시예 17에 사용된 그라파이트가, 연구된 물질 중 최저 BET 값을 갖는다.

[0209]

도 9A 및 9B는 각각 그라파이트 CPreme G5 및 그라파이트 SFG10의 SEM 상이다. 상기 CPreme G5가 SFG10보다 더 둑글다.

[0210]

임의의 이론에 얹매이고자 하는 것은 아니지만, 보다 등근 CPreme G5가 SFG10보다 더 적은 상기 복합체 중의 규

소 및 다른 성분들과의 접촉점, 또는 더 적은 면적을 덮는 접촉점을 생성시키는 것으로 여겨진다. 이는 0.081 S/cm의 전도도를 갖는 실시예 7의 코팅층에 비해, 0.023 S/cm로서 측정된 실시예 17의 코팅층에 대한 보다 더 낮은 복합체 전도도에 의해 입증된다.

[0211] 입자의 모양이 그의 BET 값에 영향을 미침을 알 것이다. 바람직하게, 상기 그라파이트 BET는 3 m²/g 이상이다. 높은 종횡비의 박편 형태의 천연 또는 합성 그라파이트, 예를 들어 입자의 길이 및 너비가 모두 각각 독립적으로 상기 입자의 두께의 평균 5 배 이상, 임의로 10 배 이상인 길이, 높이 및 두께를 갖는 박편이 바람직하다.

[0212] 실시예 16

[0213] 상기 복합 애노드가 70:14:4:12의 비로 Si:결합제:그라파이트:Cmix(여기에서 Cmix는 5:5:2의 중량비의 VGCF:_CNT:CB의 혼합물이다)를 포함하도록, 사용되는 규소가 11.5 마이크론의 D50 값을 갖고 4 중량%의 SFG6이 사용됨을 제외하고, 일반적인 장치 공정 2에 따라 장치를 제조하였다.

[0214] 실시예 8 및 9(상기 표 4 및 5로부터 재현됨) 및 실시예 16에 사용된 그라파이트의 세부사항들을 표 6에 요약한다.

[0215] [표 6]

실시예	그라파이트 유형	그라파이트 양(중량%)	그라파이트 D50(마이크론)	규소/그라파이 트 크기 비
실시예 8	SFG10	12	6.6	1.73
실시예 9	SFG6	12	3.5	3.26
실시예 16	SFG6	4	3.5	3.29

[0216] [0217] 상기 전지는 정전용량의 80%에 달하는 133 회 주기의 정전용량 보유를 가졌다. 도 8을 참조하여, 이는 표 4에 개시된 실시예 8 및 9에 대한 정전용량 보유 사이에 있다.

[0218] 이는 그라파이트의 중량 백분율이 상승함에 따라 바람직한 그라파이트 크기가 떨어짐을 가리킨다.

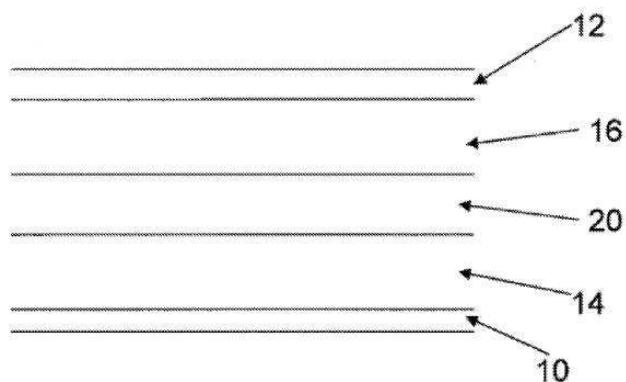
[0219] 본 발명을 제 1 미립자 전기활성 물질로서 전기활성 규소를 참조하여 개시하였으나, 본 발명을, 완전히 리튬화되거나 또는 300 mAh/g 초파의 비 정전용량을 가질 수 있는 경우 또는 가역적으로 리튬과 합금을 형성할 수 있는 임의의 금속 또는 반-금속일 수 있는 경우, 10% 초파의 벌크 부피 팽창을 갖는 다른 전기활성 물질에도 적용할 수 있음을 알 것이다. 다른 예시적인 전기활성 물질은 주석; 알루미늄; 옥사이드, 나이트라이드, 플루오라이드, 카바이드 및 하이드라이드를 포함한 전기활성 화합물, 예를 들어 주석, 알루미늄 및 규소의 화합물; 및 이들의 합금이다.

[0220] 본 발명을 충전식 리튬 이온 배터리를 참조하여 개시하였으나, 본 발명을 일반적으로 리튬 이외의 금속 이온들의 금속 이온 배터리에 적용할 수 있고, 더욱이 본 발명을 다른 에너지 저장 장치, 예를 들어 연료 전지에 적용할 수 있음을 알 것이다.

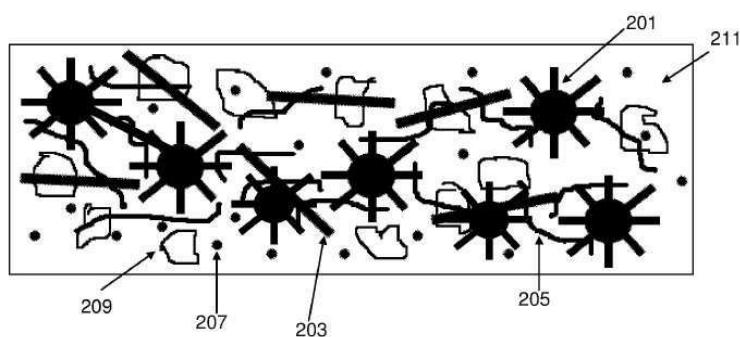
[0221] 본 발명을 특정한 예시적인 실시태양들에 의해 개시하였지만, 본 발명에 개시된 특징들의 다양한 변화, 변경 및/또는 조합들은 하기 청구의 범위에 나열된 바와 같은 본 발명의 범위로부터 이탈됨 없이 당해 분야의 숙련가들에게 자명함을 알 것이다.

도면

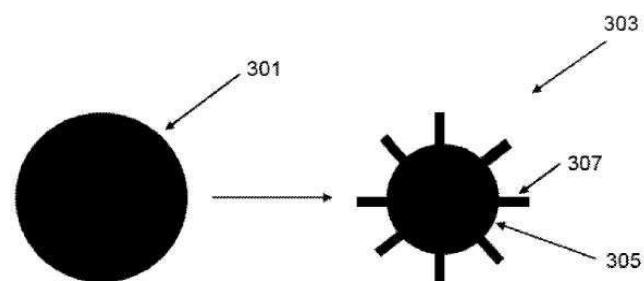
도면1



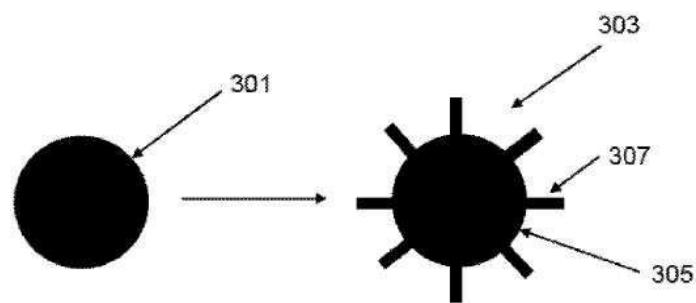
도면2



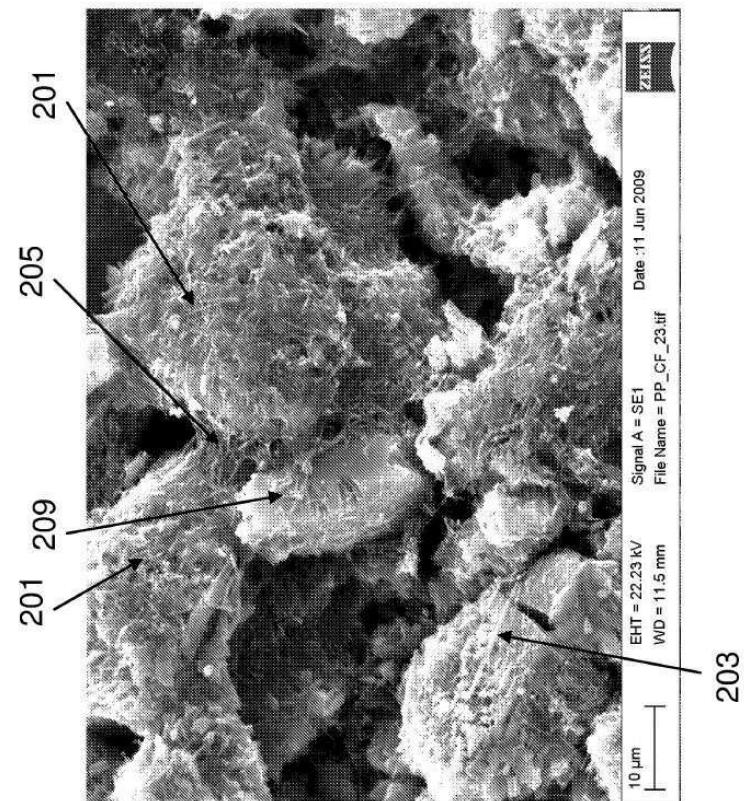
도면3a



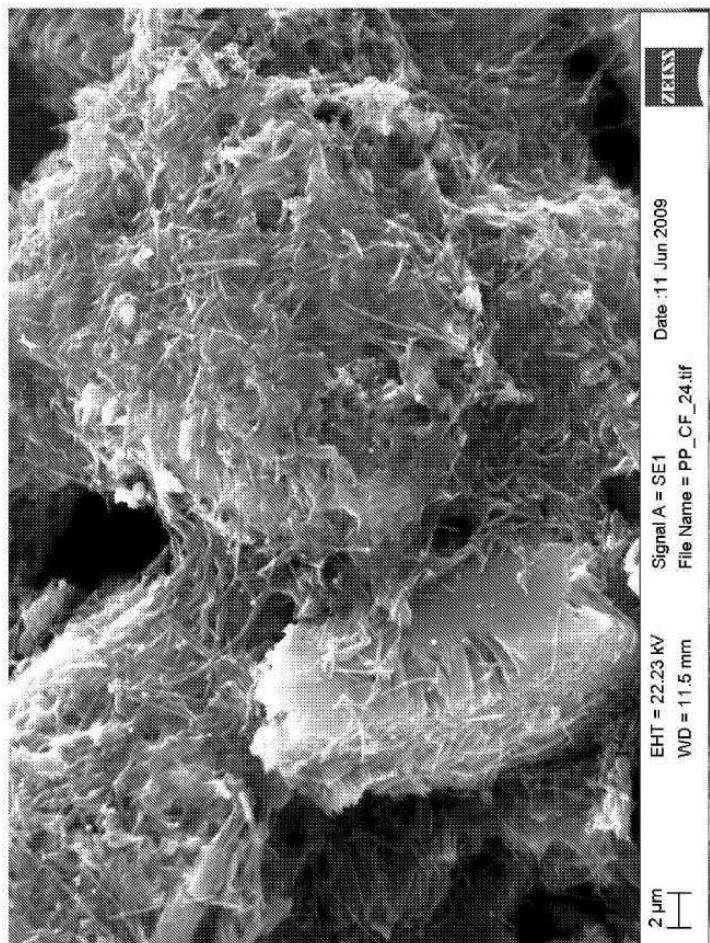
도면3b



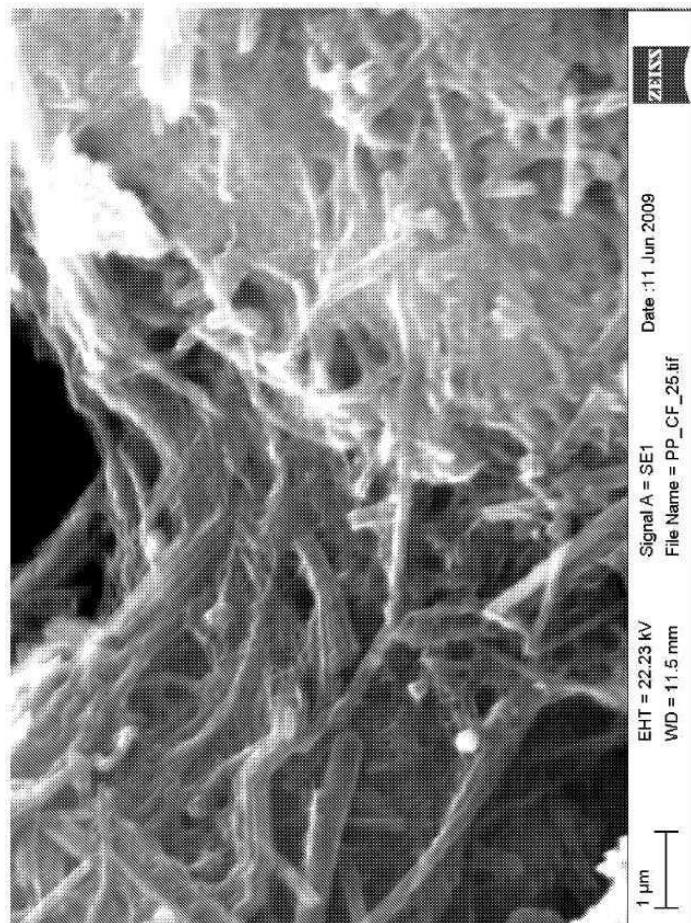
도면4a



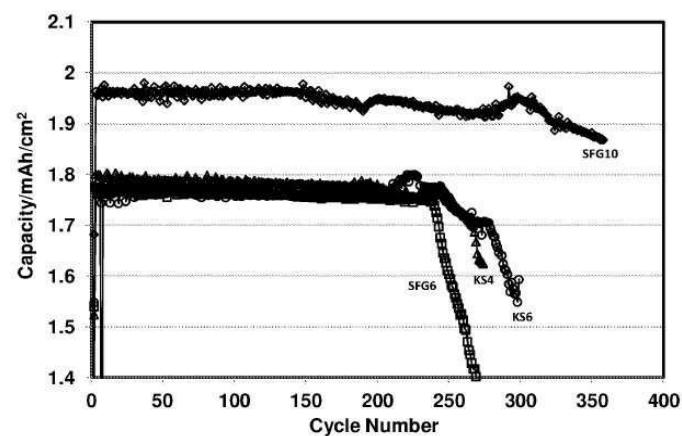
도면4b



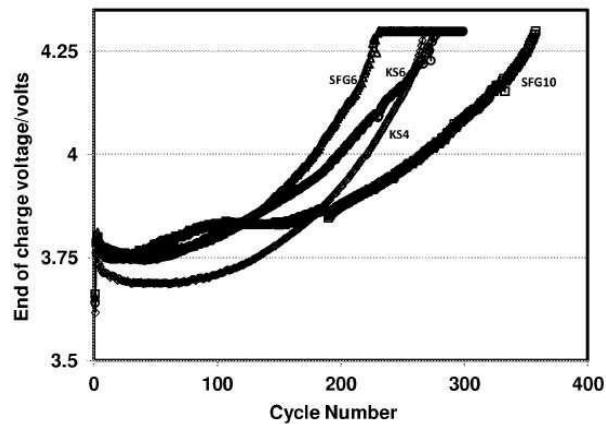
도면4c



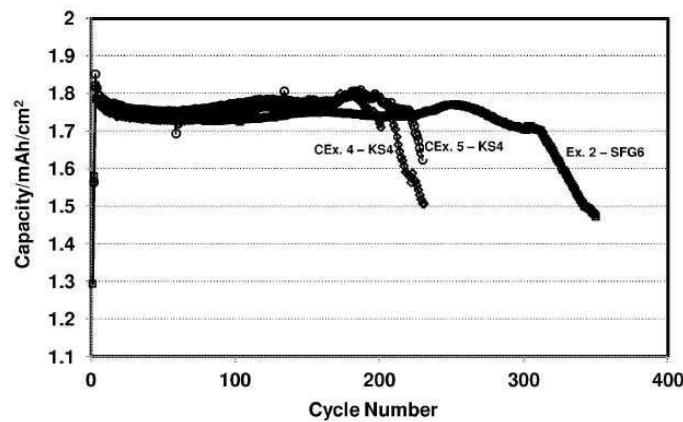
도면5a



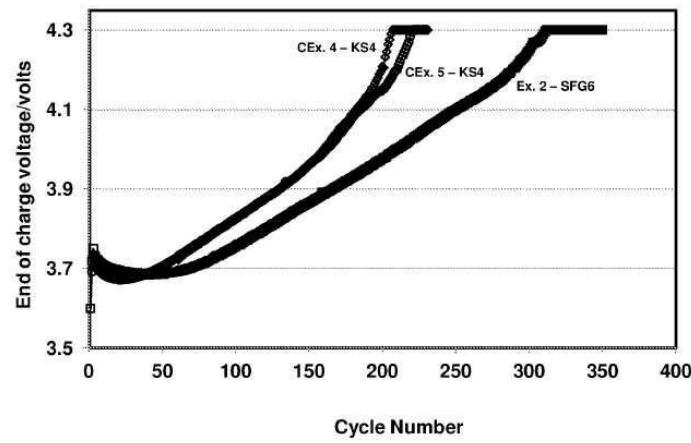
도면5b



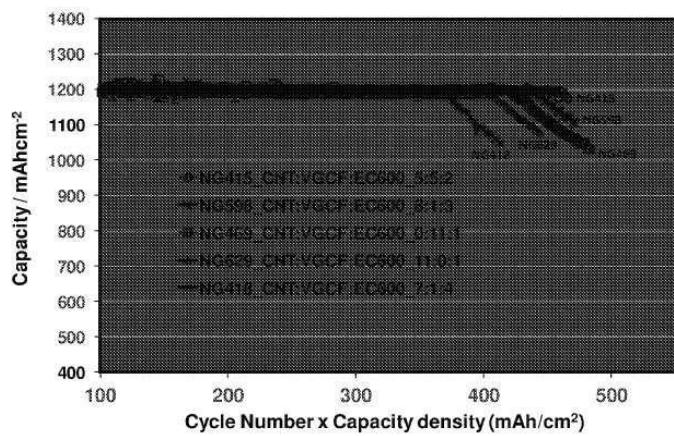
도면6a



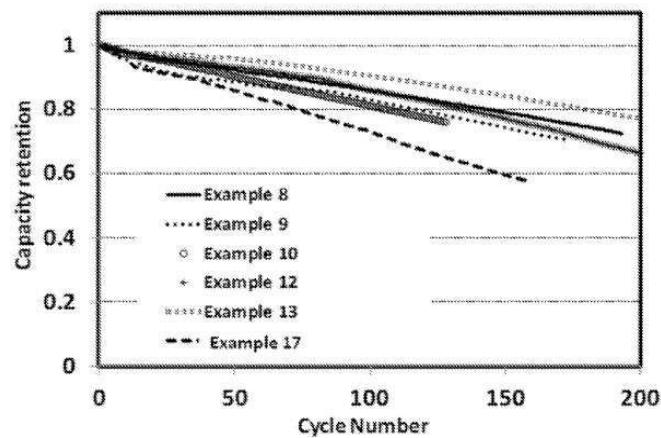
도면6b



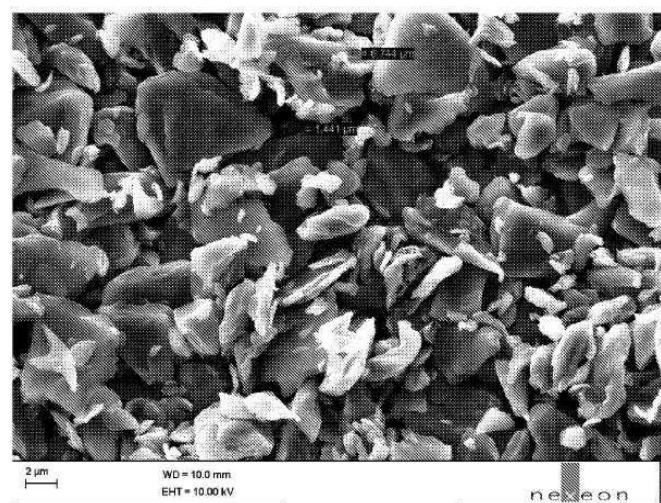
도면7



도면8



도면9a



도면9b

