


|   |  |   |
|---|--|---|
|  <div> <div>(19) 대한민국특허청(KR)</div> <div>(12) 공개특허공보(A)</div> </div>  |  | <div> <div>(11) 공개번호</div> <div>10-2017-0036135</div> </div> <div> <div>(43) 공개일자</div> <div>2017년03월31일</div> </div> |
| <div>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)</div> <div> <div><i>B22F 1/00</i> (2006.01)</div> <div><i>B02C 17/00</i> (2006.01)</div> </div> <div> <div><i>B22F 5/00</i> (2006.01)</div> <div><i>B22F 9/04</i> (2006.01)</div> </div> <div> <div><i>C01B 33/00</i> (2017.01)</div> <div><i>H01M 4/36</i> (2006.01)</div> </div> <div><i>H01M 4/38</i> (2006.01)</div> | <div>(71) 출원인</div> <div>쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니</div> <div>미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터</div> |   |
| <div>(52) CPC특허분류</div> <div> <div><i>B22F 1/00</i> (2013.01)</div> <div><i>B02C 17/00</i> (2013.01)</div> </div>   | <div>(72) 발명자</div> <div>레 던 바</div> <div>미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터</div>            |   |
| <div>(21) 출원번호</div> <div>10-2017-7008030(분할)</div>   | <div>오브로박 마크 엔</div> <div>미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터</div>                            |   |
| <div>(22) 출원일자(국제)</div> <div>2010년05월07일</div>   | <div>(74) 대리인</div> <div>양영준, 김영</div>   |   |
| <div>심사청구일자</div> <div>없음</div>   |  |   |
| <div>(62) 원출원</div> <div>특허 10-2011-7029655</div>   |  |   |
| <div>원출원일자(국제)</div> <div>2010년05월07일</div>   |  |   |
| <div>심사청구일자</div> <div>2015년03월20일</div>  |  |   |
| <div>(85) 번역문제출일자</div> <div>2017년03월23일</div>  |  |   |
| <div>(86) 국제출원번호</div> <div>PCT/US2010/033955</div>   |  |   |
| <div>(87) 국제공개번호</div> <div>WO 2010/132279</div>  |  |   |
| <div>국제공개일자</div> <div>2010년11월18일</div>  |  |   |
| <div>(30) 우선권주장</div> <div>12/465,852 2009년05월14일 미국(US)</div>  |  |   |

전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 **저에너지 밀링법, 저 결정도 합금, 및 음극 조성물**

### (57) 요약

나노구조화 합금 입자의 제조 방법은 밀링 매체를 포함한 페블 밀에서 밀베이스를 밀링하는 단계를 포함한다. 밀베이스는 (i) 규소 및 (ii) 탄소 또는 전이 금속 중 적어도 하나를 포함하며, 나노구조화 합금 입자는 크기가 50 나노미터를 초과하는 결정 도메인이 실질적으로 없다. 나노구조화 합금 입자를 포함하는 리튬 이온 배터리를 위한 음극 조성물의 제조 방법이 또한 개시된다.

(52) CPC특허분류

*B22F 5/00* (2013.01)

*B22F 9/04* (2013.01)

*C01B 33/00* (2013.01)

*H01M 4/36* (2013.01)

*H01M 4/38* (2013.01)

(72) 발명자

**쿠브 로버트 와이**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

**란두치 제임스 알**

미국 55106 미네소타주 세인트 폴 로스 애비뉴 1571

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

밀링 매체를 포함한 페블 밀에서 밀베이스를 밀링하여 나노구조화 다중-상(multi-phase) 합금 입자를 제공하는 단계를 포함하며,

여기서 밀베이스는 (i) 규소 및 (ii) 탄소 또는 전이 금속 중 적어도 하나를 포함하며, 나노구조화 다중-상 합금 입자는 크기가 50 나노미터를 초과하는 결정 도메인을 1 중량% 미만으로 가지며, 나노구조화 다중-상 합금 입자는 50 내지 85 몰% 규소, 5 내지 25 몰% 철, 0 내지 12 몰% 티타늄, 및 0 내지 12 몰% 탄소를 포함하는 것인, 나노구조화 다중-상 합금 입자의 제조 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 연방정부 후원 연구 또는 개발에 관한 진술

[0002] 본 발명은 에너지부에 의해 부여된 계약 번호 DE-EE0000650호 하의 정부 지원으로 이루어졌다. 정부는 본 발명에서 소정의 권리를 갖는다.

[0003] 본 발명은 넓게는 분말 밀링 기술, 그에 의해 형성된 합금, 및 리튬 이온 배터리를 위한 전극 조성물로서 그러한 합금의 용도에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0004] 페블 밀(pebble mill)은 수평 축에 대해 회전되는 원통형 또는 원뿔형 용기를 특징으로 하는 볼 밀(ball mill)의 한 유형이다. 페블 밀은 강철 내벽을 가질 수 있으나, 종종 세라믹, 고무, 플라스틱 또는 기타 재료로 라이닝된다. 페블 밀은 전형적으로 강철 또는 세라믹인 밀링 매체와 함께 사용되지만, 다른 밀링 매체가 사용될 수 있다.

[0005] 페블 밀은 병의 일 단부 상의 밀봉성 포트로부터 로딩되는 원통형 병의 형태일 수 있다. 밀링 공정 동안, 작은 페블 밀은 종종 동력공급된 롤러 세트 상에 위치된다. 큰 페블 밀은 종종, 그 종축을 따라 핀 상에 수평으로 장착되며 샤프트, 기어 또는 벨트에 의해 구동되는 원통형 용기로 이루어진다. 그러한 페블 밀은 통상 밀링 용기를 둘러싸는 고정된 외피를 추가로 포함한다. 외피는 용기가 회전되는 동안 밀의 배출을 허용한다. 페블 밀 용기는 때로는 밀링 용기의 수 냉각을 허용하는 이중벽, 용기의 내벽 상에서 매체의 미끄러짐을 방지하는 리프터, 및/또는 작업 동안 가스 퍼징을 허용하는 포트를 가진다.

[0006] 페블 밀은 일반적으로 분말을 미세 입자 크기로 분쇄하거나 분말 또는 안료를 용매 내에 분산하기 위해 사용된다. 종래의 건조 분쇄 작업에서, 페블 밀은 전형적으로 밀링 매체와 분쇄될 분말의 혼합물(일반적으로 밀베이스로 불림)로 그들의 부피의 절반까지 충전된다. 밀링 매체는 일반적으로 구형, 원통형 또는 부정형의 세 가지 유형이 있다. 구형 밀링 매체의 경우, 밀링 매체 대 밀베이스의 부피비는 전형적으로 30:20이다. 용기의 회전 속도는 용기 내의 매체가 연속적인 캐스캐이드를 형성하며, 캐스캐이드 각도는 수평에 대하여 45-60° 범위가 되도록 설정된다. 이들 조건은 그들이 분말의 효율적인 밀링을 위해 최적화됨에 따라 널리 사용된다. 높은 회전 속도에서는 매체가 용기 내의 공기 내로 발사되어 폭포(cataract)를 형성하는 경향이 있다. 더 높은 회전 속도에서는 매체는 원심력에 의해 용기의 면에 고정될 수 있다. 매체가 용기의 면에 고정되는 분당 회전수(rpm) 단위의 이론적인 회전 속도는 밀의 임계 속도로 불리며 하기와 같이 주어진다:

[0007] 
$$\text{rpm}_{\text{임계}} = 54.2/R^{0.5}$$

[0008] 여기서, R은 피트로 나타낸 밀링 용기의 내경이다.

#### 발명의 내용

[0009] 일 태양에서, 본 발명은 나노구조화 합금 입자의 제조 방법을 제공하는데, 이 방법은 밀링 매체를 포함한 페블

밀에서 밀베이스를 밀링하여 나노구조화 합금 입자를 제공하는 단계를 포함하며, 여기서 밀베이스는 (i) 규소 및 (ii) 탄소 또는 전이 금속 중 적어도 하나를 포함하며, 나노구조화 합금 입자는 크기가 50 나노미터를 초과하는 결정 도메인이 실질적으로 없다.

- [0010] 또 다른 태양에서, 본 발명은 리튬 이온 배터리를 위한 음극 조성물의 제조 방법을 제공하는데, 이 방법은
- [0011] (a) 밀링 매체를 포함하는 페블 밀에서
- [0012] (i) 규소; 및
- [0013] (ii) 탄소 또는 전이 금속 중 적어도 하나를 포함하는 밀베이스를 밀링하는 단계를 포함하는 방법에 의해, 크기가 50 나노미터를 초과하는 결정 도메인이 실질적으로 없는 나노구조화 합금 입자를 제조하는 단계; 및
- [0014] (b) 중합체 결합제 내에 나노구조화 합금 입자를 분산시켜 음극 조성물을 제공하는 단계를 포함한다.
- [0015] 일부 실시 형태에서, 밀링 매체 대 밀베이스의 부피비는 1.5:1 초과이다. 일부 실시 형태에서, 밀링 매체 대 밀베이스의 부피비는 5:1 초과이다. 일부 실시 형태에서, 나노구조화 합금 입자는 무정형이다. 일부 실시 형태에서, 페블 밀 대 조합된 밀링 매체와 밀베이스의 부피비는 2:1 이하이다. 일부 실시 형태에서, 페블 밀은 이론적 임계 속도를 가지며, 페블 밀은 이론적 임계 속도의 50 내지 120% 범위의 회전 속도를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 페블 밀은 최대 충격 에너지가 0.01 내지 0.3 주울 범위이다. 일부 실시 형태에서, 페블 밀은 섭씨 100도 이하에서 유지되는 온도를 가진 격납벽을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 페블 밀은 강철 내벽을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 페블 밀은 세라믹 또는 세라믹-라이닝된 격납벽을 갖는다.
- [0016] 일부 실시 형태에서, 나노구조화 합금 입자는 규소, 주석, 및 전이 금속을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 밀베이스는 규소철(ferrosilicon)을 포함한다. 일부 실시 형태에서, (ii)는 탄소를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 페블 밀은 포화 고급 지방산 또는 그 염을 포함하는 밀링 보조제를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 밀링 보조제는 스테아르산을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 나노구조화 합금 입자는 리튬 이온 배터리에서 음극 조성물 내의 활성제로 사용하도록 구성된다. 일부 실시 형태에서, 나노구조화 합금 입자는 적어도 10, 20, 30, 40, 50, 60, 또는 심지어 70 중량%의 규소, 또는 그 이상을 포함한다.
- [0017] 유리하게도, 발명자는 본 발명에 따른 밀링 방법이 50 나노미터를 초과하는 크기를 가진 결정 영역이 실질적으로 없는 나노구조화 합금 입자를 생성하는 것을 알아냈다. 예를 들어, 나노구조화 합금 입자는 50 나노미터를 초과하는 크기를 가진 결정 영역을 1 중량% 미만, 0.5 중량% 미만, 또는 심지어 0.1 중량% 미만으로 가질 수 있다.
- [0018] 더욱이, 밀링 방법은 상업적 생산 수준으로 쉽게 확장가능하다. 대조적으로, 현재 사용되는 기술(예를 들어, 고 충격 밀)은 큰 결정 영역을 형성하기 쉽고/또는 상업적으로 유용한 양의 나노구조화 합금 입자를 생산하기 위해 규모를 키우기가 어렵다. 리튬 이온 배터리의 음극에 사용하기 위해, 나노구조화 합금 입자는 무정형이어야 하거나 크기가 50 나노미터를 초과한 결정 영역이 적어도 실질적으로 없어야 하는데, 이는 그러한 영역을 가진 재료가 반복되는 리튬화/탈리튬화에 일반적으로 적합하지 않기 때문이다.
- [0019] 일부 실시 형태에서, 발명자는 또한 상응하는 금속-라이닝된 페블 밀 대신 세라믹-라이닝된 내벽을 가진 페블 밀을 이용하는 것이 본질적으로 금속-라이닝된 페블 밀의 효율을 감소시키는 케이킹(caking) 문제를 제거한다는 것을 발견하였다.
- [0020] 본 명세서에 사용되는 바와 같이:
- [0021] "합금"이라는 용어는 하나 이상의 금속상을 가지며, 둘 이상의 금속 원소를 포함하는 물질을 지칭하며;
- [0022] "금속 화합물"이라는 용어는 적어도 하나의 금속 원소를 포함하는 화합물을 지칭하며;
- [0023] "합금화"라는 용어는 합금을 형성하는 공정을 지칭하며;
- [0024] 재료에 적용될 때 "무정형"이라는 용어는 재료가 x-선 회절에 의해 관찰될 때 결정 재료의 특징인 장거리 원자 정렬이 결핍됨을 의미하며;
- [0025] "탈리튬화"라는 용어는 전극 재료로부터 리튬을 제거하는 공정을 지칭하며; "전기화학적으로 활성인"이라는 용어는 리튬-이온 배터리에서 충전과 방전 동안 전형적으로 마주치는 조건 하에서 리튬과 가역적으로 반응하는 재료를 지칭하며;

- [0026] "금속 원소"라는 용어는 모든 원소 금속(주석 포함), 규소, 및 탄소를 지칭하며;
- [0027] "밀"이라는 용어는 재료를 합금화, 분쇄, 밀링, 미분화, 또는 다르게는 작은 입자로 파쇄하기 위한 장치(예에는 페블 밀, 제트 밀, 볼 밀, 로드 밀 및 애트리터 밀이 포함됨)를 지칭하며;
- [0028] "밀링"이라는 용어는 밀 내에 재료를 두고 밀을 작동시켜 재료의 합금화를 수행하거나, 재료를 분쇄, 미분화 또는 작거나 더 작은 입자로 파쇄하는 공정을 지칭하며;
- [0029] "나노구조화 합금"이라는 용어는 크기가 50 나노미터를 초과하는 결정 도메인이 실질적으로 없는 합금을 지칭하며;
- [0030] "음극"이라는 용어는 방전 공정 동안 전기화학적 산화 및 탈리튬화가 발생하는 리튬 이온 배터리의 전극(종종 애노드(anode)로 불림)을 지칭하며;
- [0031] "양극"이라는 문구는 전기화학적 환원과 리튬화가 방전 공정 동안 발생하는 전극 (종종 캐소드(cathode)로 불림)을 지칭한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 페블 밀은 분말 가공 분야에서 잘 알려져 있다. 이는 다수의 제조사로부터 널리 구매가능하다. 일반적으로 원통형이건, 일반적으로 원뿔형이건, 또는 어떤 다른 형상이건, 유용한 페블 밀은 상대적으로 작거나(예를 들어, 최대 내경이 15 cm(6 인치) 이하), 이는 더 큰 최대 내경(예를 들어, 최대 2 m (6 피트) 이상)을 가질 수 있다. 유리하게도, 본 발명의 방법은 전체 크기 범위에 대해 충분히 적합하여, 본 방법을 상업적 규모의 생산에 유용하게 한다. 페블 밀은, 예를 들어, 강철 벽을 가질 수 있거나 세라믹 재료로 라이닝될 수 있다. 본 기술 분야에서 일반적인 것처럼, 페블 밀은 이중벽 유형일 수 있으며, 여기서 냉각 매체(예를 들어, 물)가 벽들 사이에서 순환하여 내벽의 온도를 조절할 수 있다. 예를 들어, 내부(격납)벽의 온도는 100℃ 이하에서 유지될 수 있다.
- [0033] 정상 작업에서, 페블 밀은 전형적으로 페블 밀에 포함된 밀링 매체가 원심력에 의해 벽에 대해 이론적으로 고정되고 밀링 효율이 크게 감소하는 이론적 임계 속도를 갖는다. 그러나, 적어도 일부 경우에 발명자는 이론적 임계 속도 근처 또는 그보다 높은 밀링 속도가 나노구조화 합금을 야기할 수 있음을 예상치 못하게 발견하였다. 실험 조건은 페블 밀 설계에 따라 다소 변할 것이지만, 임계 속도의 50 내지 120% 범위의 회전 속도가 전형적으로, 무정형이거나 크기가 50 나노미터를 초과하는 결정 도메인이 적어도 실질적으로 없는 나노구조화 합금 입자를 생산하기에 적합하다는 것이 밝혀져 있다.
- [0034] 이들 조건 하에서, 페블 밀에 포함된 밀링 매체의 최대 충격 에너지는 전형적으로 나노구조화 합금 입자의 유의한 결정화를 유도하기에 불충분하다. 예를 들어, 이론적이건 그리고/또는 실제적이건, 최대 충격 에너지는 전형적으로 나노구조화 합금 입자의 유의한 결정화 없이 밀베이스의 밀링 동안 0.01 내지 0.3 주울 범위일 수 있다.
- [0035] 유용한 밀링 매체는 상업적 공급원으로부터 쉽게 입수가능하며, 강철, 유리, 및 세라믹 매체를 포함하지만, 다른 밀링 매체도 또한 사용될 수 있다. 밀링 매체는 볼, 막대, 불규칙 형태의 몸체, 및 그 조합의 형태를 가질 수 있다. 밀링 매체의 예는 크롬 강철 볼, 세라믹 볼, 세라믹 원통, 긴 강철 바(bar), 짧은 강철 바, 및 그 조합을 포함한다.
- [0036] 일부 실시 형태에서, 밀베이스는 상이한 조성을 가진 다수 유형의 입자를 포함한다. 예를 들어, 밀베이스는 규소 입자, 주석 입자, 탄소 입자, 및 전이 금속 입자를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 밀베이스는 규소 입자, 주석 입자, 탄소 입자, 및/또는 전이 금속 입자의 하나 이상의 합금을 포함한다. 합금의 예는 규소철 및 전이 금속(희토류 금속 포함), 예를 들어, Fe, Ti, Y, V, Cu, Zr, Zn, Co, Mn, Mo, 및 Ni 중 하나 이상의 합금; 예를 들어, 미쉬 메탈(misch metal)을 포함한다.
- [0037] 밀베이스의 조성이 무엇이건, 만일 리튬 이온 배터리의 음극 조성물에 나노구조화 합금 입자를 이용하고자 하면, 비율은 일반적으로, 배터리 분야에서 잘 알려진 대로, 생성되는 음극 조성물이 전기화학적으로 활성이도록 조정되어야 한다.
- [0038] 밀베이스는 추가로 밀링 보조제를 포함할 수 있다. 밀링 보조제의 예는 하나 이상의 포화 고급 지방산(예를 들어, 스테아르산, 라우르산, 및 팔미트산) 및 그의 염; 탄화수소, 예를 들어, 광유, 도데케인, 폴리에틸렌 분말을 포함한다. 일반적으로 임의의 선택적인 밀링 보조제의 양은 밀베이스의 5 중량% 미만, 전형적으로는 1 중량% 미만이다.

- [0039] 원한다면, 고체 밀베이스 성분은 분말로써 얻어질 수 있거나 이를 페블 밀 내에 두기 전에 잉곳 또는 덩어리로 부터 분말로 감소될 수 있다. 일부 경우에, 잉곳 또는 덩어리(chunk)는 페블 밀에 직접 사용될 수 있으며, 이 경우에, 잉곳 또는 덩어리는 밀링 공정 동안 파쇄된다. 순수한 원소들이 밀베이스의 성분으로 사용될 수 있거나, 그들 중 하나 이상이, 예를 들어, 2009년 5월 14일에 출원된 발명의 명칭이 "합금 제조 방법(METHOD OF MAKING AN ALLOY)"인 미국 특허 출원 제12/465,865호에 대체로 설명된 바와 같이, 사전형성된 합금에 의해 치환될 수 있다.
- [0040] 밀베이스와 밀링 매체의 임의의 상대량이 이용될 수 있으나, 전형적으로는 1.5:1 초과, 또는 심지어 5:1 초과와 밀링 매체 대 밀베이스의 부피비가 상대적으로 높은 생산성과 품질을 제공한다.
- [0041] 페블 밀의 둘러싸인 부피 대 밀링 매체와 밀베이스의 임의의 부피비가 사용될 수 있다. 전형적으로, 50 나노미터 초과와 크기를 가진 결정 영역이 실질적으로 없는 나노구조화 합금 입자는 조합된 밀링 매체와 밀베이스에 의해 나눈 페블 밀의 둘러싸인 부피가 2:1 이하 범위일 때 얻어진다.
- [0042] 일반적으로, 밀링은 제어된 산소 환경에서, 예를 들어, 불활성 가스(예를 들어, 질소, 헬륨, 및/또는 아르곤) 환경에서 실시되어야 한다.
- [0043] 예시적인 나노구조화 합금은 활성제가 약 50 내지 약 85 몰% 규소, 약 5 내지 약 25 몰% 철, 약 0 내지 약 12 몰% 티타늄, 및 약 0 내지 약 12 몰% 탄소를 포함하는 규소 합금을 포함한다. 유용한 규소 합금의 더 많은 예는 미국 특허 출원 공개 2006/0046144 A1호(오브로박(Obrovac) 등)에서 논의된 것과 같은 규소, 구리, 및 은 또는 은 합금을 포함하는 조성물; 미국 특허 제7,498,100호(크리스텐슨(Christensen) 등)에서 논의된 것과 같은 다중상의 규소-함유 전극; 미국 특허 출원 공개 제2007/0020521 A1호(오브로박 등), 제2007/0020522 A1호(오브로박 등)에 설명된 것과 같은 주석, 인듐 및 란타넘, 악티늄족 원소 또는 이트륨을 함유하는 규소 합금; 미국 특허 출원 공개 제2007/0128517 A1호(크리스텐슨 등)에서 논의된 것과 같은 고 규소 함량을 가진 무정형 합금; 및 미국 특허 출원 공개 제2007/0148544 A1(르(Le))에 설명된 것과 같은 규소-주석-금속-탄화물 합금을 포함한다.
- [0044] 본 발명에 따라 제조된 나노구조화 합금 입자는 배터리 분야에서 잘 알려진 기술을 이용하여 중합체 결합제 내에 분산되어 음극 조성물 및/또는 양극 조성물을 형성할 수 있다. 예시적인 중합체 결합제는 옥소-산 및 그 염, 예를 들어, 소듐 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리아크릴산 및 리튬 폴리아크릴레이트를 포함한다. 중합체 결합제의 다른 예는 폴리올레핀, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 또는 부틸렌 단량체로부터 제조된 것들; 플루오르화 폴리올레핀, 예를 들어, 비닐리덴 플루오라이드 단량체로부터 제조된 것들; 퍼플루오르화 폴리올레핀, 예를 들어, 헥사플루오로프로필렌 단량체로부터 제조된 것들; 퍼플루오르화 폴리(알킬 비닐 에테르); 퍼플루오르화 폴리(알콕시 비닐 에테르); 또는 그 조합을 포함한다. 다른 중합체 결합제는 폴리이미드, 예를 들어, 방향족, 지방족 또는 지환족 폴리이미드 및 폴리아크릴레이트를 포함한다.
- [0045] 중합체 결합제는 가교결합될 수 있다. 가교결합은 결합제의 기계적 특성을 개선할 수 있으며 활성제 조성물과 존재할 수 있는 임의의 전기 전도성 회석제 사이의 접촉을 개선할 수 있다.
- [0046] 전극 조성물은 당업자에게 친숙할 것과 같은 첨가제를 함유할 수 있다. 예를 들어, 전극 조성물은 분말형 재료로부터의 집전체로의 전자 전달을 용이하게 하기 위하여 전기 전도성 회석제를 포함할 수 있다. 전기 전도성 회석제에는, 비제한적으로, 탄소(예를 들어, 음극을 위한 카본 블랙과, 양극을 위한 카본 블랙, 인상 흑연(flake graphite) 등), 금속, 금속 질화물, 금속 탄화물, 금속 규화물 및 금속 붕화물이 포함된다. 대표적 전기 전도성 탄소 회석제에는 카본 블랙, 예컨대 수퍼(SUPER) P 및 수퍼 S 카본 블랙 (둘 모두 벨기에 소재의 MMM 카본), 샤와니건 블랙(SHAWANIGAN BLACK)(미국 텍사스주 휴스턴 소재의 셰브론 케미컬 사(Chevron Chemical Co.)), 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 흑연, 탄소 섬유 및 이의 조합이 포함된다.
- [0047] 유용한 전극 조성물은 또한 활성제로 작용하는 흑연을 포함할 수 있다. 흑연은 활성 음극 물질이며 더욱이 캘린더링 공정 동안 전극의 다공성을 감소시키는 데 유용하다. 유용한 흑연의 예는 MAG-E(일본 도쿄 소재의 히타치 케미컬 컴퍼니 리미티드(Hitachi Chemical Co. Ltd.)) 및 SLP30과 SFG-44(둘 모두 스위스 보디오 소재의 팀칼 리미티드(TIMCAL Ltd.))이다.
- [0048] 유용한 전극 조성물은 분말형 재료 또는 전기 전도성 회석제의 결합제에의 접착을 촉진하는 접착 촉진제를 포함할 수 있다.
- [0049] 유용한 전극 조성물은 코팅 용매에서 전극 성분의 분산을 촉진하는 계면활성제를 포함할 수 있다.

- [0050] 음극을 제조하기 위하여, 카르복시메틸셀룰로오스와 같은 코팅 점도 개질제 및 당업자에게 알려진 기타 첨가제를 선택적으로 함유한 음극 조성물이 물, 에탄올, 메탄올, 아이소프로판올, n-프로판올 또는 N-메틸피롤리디논과 같은 적합한 코팅 용매에 혼합되어 코팅 분산물 또는 코팅 혼합물을 형성한다. 분산물은 완전히 혼합된 후 임의의 적절한 분산물 코팅 기술(예를 들어, 나이프 코팅, 노치형 바 코팅, 슬롯-다이 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 전기스프레이 코팅, 또는 그라비아 코팅)에 의해 금속 호일 집전 장치에 적용된다.
- [0051] 집전 장치는 전형적으로, 예를 들어 구리, 스테인리스강, 또는 니켈 호일과 같은 전도성 금속의 얇은 호일이다. 슬러리는 집전 장치 호일 상에 코팅된 후에, 이는 건조되고 통상 뒤이어 용매를 제거하기 위하여 약 한 시간 동안 전형적으로 약 80℃ 내지 약 300℃에 설정된 가열된 오븐에서 건조된다. 음극은 당업자에게 알려진 바와 같이, 2개의 플레이트들 또는 롤러들 사이에서 가압함으로써 압축될 수 있다. 전극에는 또한 미국 특허 출원 공개 제2008/0248386 A1호(오브로박 등)에 개시된 바와 같이 용기 패턴이 제공될 수 있다.
- [0052] 양극은, 예를 들어, 알루미늄 집전 장치 상에 코팅된 양극 조성물로부터, 음극과 유사한 방식으로 형성될 수 있다. 예시적인 양극 조성물은 중합체 결합제 및 리튬 전이 금속 산화물, 예를 들어,  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ; 혼합 금속 산화물(예를 들어, 코발트, 망간, 및 니켈 중 둘 또는 셋)을 포함하는 조성물을 포함할 수 있다.
- [0053] 양극과 음극은 전해질과 조합되어 리튬 이온 배터리를 형성한다. 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법은 배터리 분야의 당업자에게 잘 알려져 있을 것이다. 배터리에서, 전해질은 양극 조성물 및 음극 조성물 둘 모두와 접촉하며, 양극과 음극은 서로 물리적으로 접촉하지 않으며; 전형적으로, 그들은 전극들 사이에 샌드위치된 중합체 분리막에 의해 분리된다.
- [0054] 전해질은 액체, 고체 또는 겔일 수 있다. 고체 전해질의 예는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소-함유 공중합체 및 그 조합과 같은 중합체 전해질을 포함한다. 액체 전해질의 예는 에틸렌 카르보네이트, 1-플루오로에틸렌 카르보네이트, 다이에틸 카르보네이트, 다이메틸 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 비닐 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 및 그 조합을 포함한다. 전해질은 리튬 전해질 염과 함께 제공된다. 적합한 리튬 전해질 염의 예는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ , 리튬 비스(옥살라토)보레이트,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ , 및 그 조합을 포함한다.
- [0055] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 비제한적인 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0056] 실시예
- [0057] 달리 기재되지 않는다면, 실시예 및 명세서의 나머지 부분에서의 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다.

[0058] 하기의 약어들이 실시예들의 전반에 걸쳐 이용된다.

| 약자                    | 설명   |
|-----------------------|--|
| DEC                   | 미국 루이지애나주 제커리 소재의 페로 코포레이션(Ferro Corp.)으로부터의 다이에틸 카르보네이트   |
| EC                    | 페로 코포레이션으로부터의 에틸렌 카르보네이트   |
| FeI                   | 미국 메사추세츠주 와드힐 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)로부터 입수가 가능한, 크기가 12 밀리미터 이하인 형상이 불규칙적인 철 조각, 99.97% 순도   |
| FEC                   | 중국 푸젠성 소재의 푸젠 추안신 사이언스 앤드 디벨로프스 컴퍼니, 리미티드(Fujian Chuangxin Science and Develops Co., LTD)로부터의 플루오로에틸렌 카르보네이트                               |
| FerroSi50             | 미국 오하이오주 비벌리 소재의 글로브 메탈러지칼, 인크.(Globe Metallurgical, Inc.)로부터 입수가 가능한 47.92 중량% 규소와 51.35 중량% 철을 함유한 규소철. 압착되어 500 마이크로미터 미만의 크기로 됨        |
| FerroSi75             | 글로브 메탈러지칼, 인크.로부터 입수가 가능한 73.53 중량% 규소와 24.88 중량% 철을 함유한 규소철. 압착되어 500 마이크로미터 미만의 크기가 됨  |
| 흑연 1                  | 스위스 보디오 소재의 팀칼 리미티드로부터 팀렉스(TIMREX) SFG44로 입수가 가능한 흑연 분말  |
| LiOH-20               | LiOH-H <sub>2</sub> O 및 탈이온수로부터 제조된, 물 중의 수산리튬의 20 중량% 용액  |
| LiOH-H <sub>2</sub> O | 수산리튬 일수화물, 98+ %, A.C.S. 미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마-알드리치 컴퍼니(Sigma-Aldrich Co)로부터 입수가 가능한 시약   |
| 스테아르산리튬               | 스테아르산리튬, 분말, 미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마-알드리치 컴퍼니로부터 입수가 가능   |
| Mm                    | 미쉬 메탈  |
| Mm1                   | 미쉬 메탈, 99.0% 희토류 금속, 전형적으로 약 50% Ce, 18% Nd, 6% Pr, 22% La: 4% 기타, 알파 에이사로부터 입수가 가능  |
| PAA-34                | 시그마-알드리치 컴퍼니로부터 물 중의 34 중량% 용액으로 입수가 가능한, 중량 평균 분자량이 250,000 그램/몰인 폴리아크릴산 용액   |
| PAA-Li                | 완전히 중화될 때까지 PAA-34를 LiOH-20으로 적정하고 탈이온수를 첨가하여 원하는 10 중량% 농도를 얻음으로써 제조된 물 중의 10 중량% 폴리아크릴산-리튬염 용액   |
| Si1                   | 크기가 10 cm 이하인 규소 조각, 98.4% 순도, 알파 에이사로부터 입수가 가능  |
| SiFeTi1               | 미국 펜실베이니아주 버틀러 소재의 소피스티케이티드 알로이즈 인크.(Sophisticated Alloys Inc.)로부터 입수가 가능한, 66.4 몰 규소, 11.2 몰 철, 및 11.2 몰 티타늄을 함유한, 순수한 성분을 용융시켜 제조된 합금 분말 |
| Sn1                   | 325 메쉬 주석 분말, 99.8% 순도, 알파 에이사로부터 입수가 가능   |
| Sn2                   | 주석 샷(shot), 8-20 메쉬, 99.8% 순도, 알파 에이사로부터 입수가 가능  |
| 스테아르산                 | 스테아르산, 분말, 95% 순도, 시약 등급, 시그마-알드리치 컴퍼니로부터 입수가 가능   |
| Ti1                   | 325 메쉬 티타늄 분말, 99.5% 순도, 알파 에이사로부터 입수가 가능  |

[0059]

[0060] X-선 측정

[0061] X-선 회절 패턴은 구리 목표 x-선 튜브 및 회절 빔 단색화 장치를 구비한 지멘스(Siemens) 모델 크리스탈로플렉스(Kristalloflex) 805 D500 회절계를 이용하여 수집하였다. X-선 회절 패턴은 0.05 도[2-세타] 스텝으로 20 도 내지 60도[2-세타]의 산란각을 이용하여 수집하였다. 결정 도메인 크기는 셰러식(Scherrer equation)을 이용하여 x-선 회절 피크의 폭으로부터 계산하였다.

[0062] 비교예 A

[0063] SiFeTi1 합금 분말(957.444 g)과 42.556 g의 흑연1을 밀(독일 벤덴 말토즈-스트라세 소재의 조즈 게엠베하(Zoz GmbH)로부터 입수가 가능한 시모로이에르(Simoloyer), 모델 CM20-20Im)의 20리터 챔버에 첨가하였다. 직경이 0.476 cm(0.1875 인치)인 크롬 강철 볼, 25 kg을 챔버에 첨가하였다. 밀링은 1시간 동안 분당 650 회전(650 rpm)의 챔버 회전으로 아르곤 분위기에서 실시하였다. 이 공정은 고에너지 볼 밀링 공정으로 간주된다. 밀링 후, 약 66.4 몰% 규소, 11.2 몰% 철, 11.2 몰% 티타늄 및 11.2 몰% 탄소를 함유한 Si/Fe/Ti/C 합금 분말인 분말 A를 생성하였다.

- [0064] 출발 물질의 X-선 회절 패턴은 흑연, 결정 Si, 결정  $\text{FeSi}_2$  및 결정  $\text{FeTiSi}_2$ 의 특징적인 피크를 포함하였다. 분말 A의 X-선 회절 패턴은 나노결정  $\text{FeTiSi}_2$  및 나노결정 Si의 특징적인 피크를 포함하였다.  $\text{FeTiSi}_2$  및 Si 결정체의 그레인 크기는 각각 약 12 nm 및 19 nm로 측정되었다.
- [0065] 실시예 1
- [0066] SiFeTi1 합금 분말(95.94 g)과 4.26 g의 흑연1을 강철 펄브 밀(미국 오하이오주 영스타운 소재의 유.에스. 스톤웨어(U.S. Stoneware)로부터 입수가 가능한 모델 611, 병 크기 1)의 5리터 강철 챔버 내에 두었다. 챔버는 원통형 형상이며 내경이 약 18.8 cm(7.4 인치)이고 길이가 약 17.1 cm(6.75 인치)였다. 큰 그레인 합금 분말에 더하여, 10 kg의 1.27 cm(0.5 인치) 직경 크롬 강철 볼, 23.2 cm(9.125 인치) 길이 x 1.27 cm(0.5 인치) 직경의 하나의 원통형 강철 바 및 21.5 cm(8.625 인치) 길이 x 1.27 cm(0.5 인치) 직경의 두 개의 원통형 강철 바를 챔버에 첨가하였다. 챔버를 N2로 퍼징하고 6일 동안 85 rpm(분당 회전수)으로 밀링을 실시하였다. 밀링 후, 약 66.4 몰% 규소, 11.2 몰% 철, 11.2 몰% 티타늄 및 11.2 몰% 탄소를 함유한 Si/Fe/Ti/C 합금 분말인 분말 1을 생성하였다. 상기 밀링 공정은 저에너지 볼 밀링 공정(LEBM)으로 간주되었다. 이 공정은 다른 실시예에서 참고될 것이다.
- [0067] 분말 1의 X-선 회절 패턴은 그레인 크기가 약 9 nm인 나노구조화  $\text{FeTiSi}_2$ 의 특징적인 피크를 나타냈다. 분말 1의 X-선 패턴은 Si의 특징적인 피크를 나타내지 않았는데, 이는 분말 1 내의 Si 상이 무정형임을 나타낸다.
- [0068] 실시예 2
- [0069] 120.277 그램(g)의 Si1과 79.723 g의 Fe1을 아크 용융시켜 큰 그레인 SiFe 합금을 제조하였다. 약 75 몰% 규소와 25 몰% 철을 함유한  $\text{Si}_{75}\text{Fe}_{25}$  합금 잉곳을 압착하여 150 마이크로미터 미만의 크기로 만들고 실시예 1에서 설명된 절차에 따라 밀링하였다. 밀링 후, 약 75 몰% 규소와 25 몰% 철을 함유한 Si/Fe 합금 분말인 분말 2를 생성하였다. 출발  $\text{Si}_{75}\text{Fe}_{25}$  합금 잉곳의 x-선 회절 패턴은 결정 Si 및  $\text{FeSi}_2$  상의 특징적인 피크를 나타냈다. 분말 2의 X-선 회절 패턴은 그레인 크기가 50 nm 미만인 나노결정  $\text{FeSi}_2$ 의 특징적인 피크를 나타냈다. 분말 2의 X-선 회절 패턴은 Si로부터의 피크를 포함하지 않아, 분말 2 내의 Si 상이 무정형임을 나타냈다.
- [0070] 실시예 3
- [0071] 90.155 g의 Si1, 57.159 g의 Fe1, 33.130 g의 Sn2 및 19.556 g의 Mm1의 아크 용융에 의해 큰 그레인  $\text{Si}_{69}\text{Fe}_{22}\text{Sn}_6\text{Mm}_3$ 을 제조하였다. 합금 잉곳을 압착시켜 500 마이크로미터 미만의 크기로 만들었다. 생성된 분말(90 g)을 실시예 1에서 설명된 절차를 이용하여 밀링하여, 약 69 몰% 규소, 22 몰% 철, 6 몰% 주석 및 3 몰% Mm을 함유한 Si/Fe/Sn/Mm 합금 분말인 분말 3을 생성하였다. 합금 잉곳 출발 물질의 X-선 회절 패턴은 결정 Si, 결정 Sn 및 결정  $\text{CeSi}_2$  상의 특징적인 피크를 나타냈다. 분말 3의 X-선 회절 패턴은 그레인 크기가 50 nm 미만인 나노결정  $\text{CeSi}_2$ 의 특징적인 피크를 나타냈다. 분말 3의 X-선 회절 패턴은 Si 또는 Sn으로부터의 피크를 포함하지 않아, 이들 상이 무정형임을 나타냈다.
- [0072] 실시예 4
- [0073] 130.70 g의 Si1과 69.30 g의 Fe1의 아크 용융에 의해 큰 그레인  $\text{Si}_{75}\text{Fe}_{20}$ 를 제조하였다. 합금 잉곳을 압착시켜 150 마이크로미터 미만의 크기로 만들었다. 생성된 분말(98.27 g)과 1.73 g의 흑연1을 실시예 1에서 설명된 절차를 이용하여 동시에 밀링하여, 약 75 몰% 규소, 20 몰% 철 및 5 몰% 탄소를 함유한 Si/Fe/C 합금 분말인 분말 4를 얻었다. 출발 합금 잉곳의 x-선 회절 패턴은 결정 Si 및  $\text{FeSi}_2$  상의 특징적인 피크를 포함하였다. 분말 4의 X-선 회절 패턴은 그레인 크기가 50 nm 미만인 나노결정  $\text{FeSi}_2$ 의 특징적인 피크를 포함하였다. 화학양론으로부터, 이 합금은 또한 Si와 SiC 상을 포함하였지만, 분말 4의 X-선 회절 패턴은 Si 또는 SiC로부터의 피크를 포함하지 않아, 이들 상이 무정형임을 나타냈다.
- [0074] 실시예 5
- [0075] 121.64 g의 Si1과 78.38 g의 Fe1의 아크 용융에 의해 큰 그레인  $\text{Si}_{71}\text{Fe}_{23}$ 을 제조하였다. 242.86 g의 Sn2와 57.14 g의 Fe1의 아크 용융에 의해 큰 그레인 크기  $\text{Sn}_2\text{Fe}$ 를 제조하였다. 이어서,  $\text{Sn}_2\text{Fe}$  잉곳을 48시간 동안 아르곤에서 490°C에서 어닐링하였다. 합금 잉곳을 압착시켜 500 마이크로미터 미만의 크기로 만들었다.

Si<sub>71</sub>Fe<sub>23</sub>(110.27 g) 및 19.73 g Sn<sub>2</sub>Fe를 실시예 1에서 설명된 절차를 이용하여 동시에 밀링하여, 약 71 몰% 규소, 25 몰% 철, 및 4 몰% 주석을 함유한 Si/Fe/Sn 합금 분말인 분말 5를 얻었다. 출발 Si<sub>71</sub>Fe<sub>23</sub> 합금 잉곳의 x-선 회절 패턴은 결정 Si 및 FeSi<sub>2</sub> 상의 특징적인 피크를 포함한다. 출발 Sn<sub>2</sub>Fe 합금 잉곳의 x-선 회절 패턴은 결정 Sn 및 Sn<sub>2</sub>Fe 상의 특징적인 피크를 포함한다. 분말 5의 X-선 회절 패턴은 그레인 크기가 50 nm 미만인 나노결정 FeSi<sub>2</sub>의 특징적인 피크를 포함하였다. 분말 5의 X-선 회절 패턴은 Si 또는 Sn으로부터의 피크를 포함하지 않아, 이들 상이 무정형임을 나타냈다.

[0076] 비교예 B

[0077] 용기를 85 rpm 대신 10 rpm으로 회전시키고 밀링 시간이 6일 대신 12일로 한 것을 제외하고는 실시예 5의 절차를 반복하여, 71 몰% 규소, 25 몰% 철, 및 4 몰% 주석을 함유한 Si/Fe/Sn 합금 분말인 분말 B를 얻었다. 출발 Si<sub>71</sub>Fe<sub>23</sub> 합금 잉곳의 x-선 회절 패턴은 결정 Si 및 FeSi<sub>2</sub> 상의 특징적인 피크를 포함하였다. 출발 Sn<sub>2</sub>Fe 합금 잉곳의 x-선 회절 패턴은 결정 Sn 및 Sn<sub>2</sub>Fe 상의 특징적인 피크를 포함하였다. 분말 B의 X-선 회절 패턴은 Si 및 Sn으로부터의 피크를 포함하여, 이들 상이 Si 상에 대한 195 nm 및 Sn 상에 대한 58 nm의 그레인 크기를 가진 결정형임을 나타냈다. 이것은 Si와 Sn 상 둘 모두가 무정형인 분말 5(실시예 5 참고)와 대비된다.

[0078] 실시예 6

[0079] FerroSi75(46.21 g), 69.06 g의 FerroSi50, 및 15.97 g의 Sn1을 실시예 1에서 설명된 절차를 이용하여 밀링하여 71 몰% 규소, 25 몰% 철, 및 4 몰% 주석을 함유한 Si/Fe/Sn 합금 분말인 분말 6을 얻었다. 분말 6의 X-선 회절 패턴은 그레인 크기가 50 nm 미만인 나노결정 FeSi<sub>2</sub>의 특징적인 피크를 나타냈다. 분말 6의 X-선 회절 패턴은 Si 및 Sn으로부터의 피크를 포함하지 않아, 분말 6 내의 Si 및 Sn 상이 무정형임을 나타냈다.

[0080] 실시예 7

[0081] FerroSi75(64.29 g), 42.77 g의 FerroSi50, 16.14 g의 Sn1, 및 8.14 g의 Ti1을, 밀링 시간이 13일인 것을 제외하고는, 실시예 1에서 설명된 절차를 이용하여 밀링하였다. 밀링 후, 약 71 몰% 규소, 20 몰% 철, 4% 주석, 및 5% 티타늄을 함유한 Si/Fe/Sn/Ti 합금 분말인 분말 7을 얻었다. 분말 7의 X-선 회절 패턴은 그레인 크기가 50 nm 미만인 나노결정 FeSi<sub>2</sub>의 특징적인 피크를 나타냈다. 분말 7의 X-선 회절 패턴은 Si, Sn 및 TiSi<sub>2</sub>(및/또는 FeTiSi<sub>2</sub>)로부터의 피크를 포함하지 않아, Si, Sn 및 TiSi<sub>2</sub>(및/또는 FeTiSi<sub>2</sub>) 상이 무정형임을 나타냈다.

[0082] 합금 전극의 제조, 전지 조립 및 전지 시험을 위한 절차

[0083] 합금 분말(1.84 g) 및 1.6 g의 PAA-Li을 4개의 1.27 cm(0.5 인치) 탄화텅스텐 볼을 이용하여 45-밀리리터 스테인리스강 용기에서 혼합하였다. 혼합은 1시간 동안 속도 2에서 독일의 프리취(Fritsch)로부터의 플래네타리 마이크로 밀 풀베리세트(Planetary Micro Mill Pulverisette) 7에서 이루어졌다. 생성된 용액을 갭 다이(전형적으로 0.076 mm(3 mil) 갭)를 이용하여 10-마이크로미터 두께의 Cu 호일 상에 손으로 펴발랐다. 이어서, 샘플을 1-2시간 동안 120℃로 진공 오븐에서 건조시켜 합금 전극 필름을 생성하였다. 그 후, 16 mm 직경의 원을 합금 전극 필름에 천공하여 (아래의) 전지를 위한 전극으로 사용하였다.

[0084] 하프 코인 전지는 2325 버튼 전지를 이용하여 제조하였다. 모든 성분을 조립 전에 건조시키고 전지 제조는 -70℃ 이슬점을 가진 건조실에서 이루어졌다. 하기 성분으로부터 그리고 하기 순서로 바닥에서 상부로 전지를 제작하였다: 전지 바닥/Cu 스페이서/Li 금속 필름/전지 그로멧(grommet)/분리막/합금 전극/Cu 스페이서/전지 상부. 각각의 전지는 2325 버튼 전지 하드웨어, Cu 스페이서의 20 밀리미터(mm) 직경 x 0.762 mm(30 mil) 두께의 디스크, 합금 전극의 16 mm 직경의 디스크, 20 mm 직경의 미세다공성 분리막(미국 노스캐롤라이나주 샬럿 소재의 세퍼레이션 프로덕츠, 헬스트 셀라니즈 코퍼레이션((Separation Products, Hoechst Celanese Corp.)으로부터 입수가능한 셀가드(CELGARD) 2400p), Li 금속 필름의 18 mm 직경 x 0.38 mm 두께의 디스크(미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미컬 컴퍼니(Aldrich Chemical Co.)로부터 입수가능한 리튬 리본) 및 구리 스페이서의 20 mm 직경 x 0.762 mm(30 mil)의 디스크로 이루어졌다. 전해질은 90중량%의 EC/DEC 용액(부피 기준 2/1) 및 10 중량% FEC를 함유한 용액이었으며 LiPF<sub>6</sub>가 1 M 농도로 전도성 염으로서 사용되었다. LiPF<sub>6</sub>를 첨가하기 전에, 용매 용액을 12시간 동안 분자채(3A 유형)에서 건조시켰다. 전지를 100 마이크로리터의 전해질 용액으로 충전시켰다. 시험 전에 전지를 주름-밀봉(crimp-seal)시켰다.

[0085] 전지를 100 mA/g-합금의 비속도(specific rate)로 0.005V에서 0.90V로 사이클링시키고 첫번째 사이클을 위한 방

전(합금의 리튬화)의 마지막에 10 mA/g로 흘러내리게 했다. 그때부터, 전지를 동일한 전압 범위에서 그러나 200 mA/g-합금에서 그리고 방전의 마지막에 20 mA/g-합금으로 흘러내리게 하여 사이클링시켰다. 1/2 사이클의 마지막마다 개방 회로에서 전지를 15분 휴지시켰다.

[0086] 실시예 8

[0087] 분말 1을 이용하여 합금 전극 제조, 전지 조립 및 전지 시험을 위한 절차에 따라 합금 전극 필름과 3개의 코인 전지를 제조하여 시험하였다. 결과가 표 1에 기록되어 있다.

[0088] 실시예 9

[0089] 분말 2를 이용하여 합금 전극 제조, 전지 조립 및 전지 시험을 위한 절차에 따라 합금 전극 필름과 3개의 코인 전지를 제조하여 시험하였다. 결과가 표 1에 기록되어 있다.

[0090] 실시예 10

[0091] 분말 4를 이용하여 합금 전극 제조, 전지 조립 및 전지 시험을 위한 절차에 따라 합금 전극 필름과 3개의 코인 전지를 제조하여 시험하였다. 결과가 표 1에 기록되어 있다.

[0092] 실시예 11

[0093] 분말 5를 이용하여 합금 전극 제조, 전지 조립 및 전지 시험을 위한 절차에 따라 합금 전극 필름과 3개의 코인 전지를 제조하여 시험하였다. 결과가 표 1에 기록되어 있다.

[0094] 실시예 12

[0095] 분말 6을 이용하여 합금 전극 제조, 전지 조립 및 전지 시험을 위한 절차에 따라 합금 전극 필름과 3개의 코인 전지를 제조하여 시험하였다. 결과가 표 1에 기록되어 있다.

[0096] 실시예 13

[0097] 분말 7을 이용하여 합금 전극 제조, 전지 조립 및 전지 시험을 위한 절차에 따라 합금 전극 필름과 3개의 코인 전지를 제조하여 시험하였다. 결과가 표 1에 기록되어 있다.

[0098] 실시예 14

[0099] FerroSi75(261.24 g), 390.47 g의 FerroSi50, 90.29 g의 Sn1, 및 2.23 g의 스테아르산(밀링 보조제로서)을 세라믹 페블 밀(미국 일리노이주 벤첸빌 소재의 폴 아베(Paul Abbe)로부터 입수가 가능한 3.9-갤런 자기 병)의 챔버 내에 두었다. 챔버는 원통형 형상이었으며 내경이 30.5 cm(12 인치)이고 길이가 약 25.4 cm(10 인치)였다. 큰 그레인 합금 분말과 스테아르산에 더하여, 37.1 kg의 1.27 cm(0.5 인치) 직경의 크롬 강철 볼을 챔버에 첨가하였다. 챔버를 N<sub>2</sub>로 퍼징하고 120 시간 동안 77 rpm(분당 회전수)으로 밀링을 실시하였다. 밀링 후, 약 71 몰% 규소, 4 몰% 주석, 및 25 몰% 철을 함유한 Si/Sn/Fe 합금 분말인 분말 14를 생성하였다.

[0100] 분말 14의 X-선 회절 패턴은 그레인 크기가 50 nm 미만인 나노결정 FeSi<sub>2</sub>의 특징적인 피크를 나타냈다. 분말 14의 X-선 회절 패턴은 Si 및 Sn으로부터의 피크를 포함하지 않아, 분말 14 내의 Si 및 Sn 상이 무정형임을 나타냈다.

[0101] 실시예 15

[0102] 스테아르산 대신 0.742 g 스테아르산리튬(밀링 보조제로서)을 사용하고 밀링 시간이 (120 시간 대신) 140 시간 인 것을 제외하고, 실시예 14의 절차를 반복하였다. 밀링 후, 약 71 몰% 규소, 4 몰% 주석, 및 25 몰% 철을 함유한 Si/Sn/Fe 합금 분말인 분말 15를 생성하였다.

[0103] 분말 15의 X-선 회절 패턴은 그레인 크기가 50 nm 미만인 나노결정 FeSi<sub>2</sub>의 특징적인 피크를 나타냈다. 분말 15의 X-선 회절 패턴은 Si 및 Sn으로부터의 피크를 포함하지 않아, 분말 15 내의 Si 및 Sn 상이 무정형임을 나타냈다.

[0104] 실시예 16

[0105] FerroSi75(3.838 kg), 5.736 kg의 FerroSi50, 1.326 kg의 Sn1, 및 0.109 kg의 스테아르산(밀링 보조제로서)을 세라믹 라이닝된 페블 밀(미국 일리노이주 벤첸빌 소재의 폴 아베로부터 입수가 가능한 60-갤런의 세라믹 라이닝된 페블 밀, 모델 8B)의 챔버 내에 두었다. 챔버는 원통형 형상이었으며 내경이 73.7 cm(29 인치)였다. 큰 그레인

인 합금 분말과 스테아르산에 더하여, 545 kg의 1.27 cm(0.5-인치) 직경의 크롬 강철 볼을 챔버에 첨가하였다. 밀봉 전에 챔버를 N<sub>2</sub>로 퍼징하고 96 시간 동안 48 rpm으로 밀링을 실시하였다. 밀링 동안 밀의 이중벽을 통해 수돗물을 유동시켜 밀을 냉각시켰다. 밀링 후, 약 71 몰% 규소, 4 몰% 주석, 및 25 몰% 철을 함유한 Si/Sn/Fe 합금 분말인 분말 16을 생성하였다.

[0106] 분말 16의 X-선 회절 패턴은 그레인 크기가 50 nm 미만인 나노결정 FeSi<sub>2</sub> 및 그레인 크기가 50 nm 미만인 신규의 FeSi<sub>2</sub> 상(저온 상)의 특징적인 피크를 나타냈다. 분말 16의 X-선 회절 패턴은 Si 및 Sn으로부터의 피크를 포함하지 않아, 분말 16 내의 Si 및 Sn 상이 무정형임을 나타냈다.

[0107] 실시예 17

[0108] 분말 14를 이용하여 합금 전극 제조, 전지 조립 및 전지 시험을 위한 절차에 따라 합금 전극 필름과 3개의 코인 전지를 제조하여 시험하였다. 결과가 표 1에 기록되어 있다.

[0109] 실시예 18

[0110] 분말 15를 이용하여 합금 전극 제조, 전지 조립 및 전지 시험을 위한 절차에 따라 합금 전극 필름과 3개의 코인 전지를 제조하여 시험하였다. 결과가 (아래) 표 1에 기록되어 있다.

[0111] [표 1]

| 실시예 | 초기<br>정전용량<br>손실, % | 사이클<br>2에서의<br>정전용량,<br>mAh/g | 사이클<br>50에서의<br>정전용량,<br>mAh/g | 효율, % |
|-----|---------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------|
| 8   | 24                  | 855                           | 785                            | 92    |
| 9   | 16                  | 658                           | 625                            | 95    |
| 10  | 17                  | 1003                          | 924                            | 92    |
| 11  | 10                  | 682                           | 656                            | 96    |
| 12  | 13                  | 818                           | 763                            | 93    |
| 13  | 14                  | 875                           | 865                            | 99    |
| 17  | 10.3                | 823                           | 775                            | 94    |
| 18  | 10.6                | 906                           | 864                            | 95    |

[0112] (상기) 표 1에서, 효율 = 사이클 50에서의 정전용량/사이클 2에서의 정전용량

[0113] 표 1은 상기에서 제조된 합금 분말이, 전극으로 제조되고 추가로 전지로 제조될 경우, 많은 사이클 동안 안정한 정전용량을 나타내어, 이를 재충전가능한 리튬 이온 배터리 응용을 비롯한 배터리 응용에서 활성 음극 재료로서 사용하기에 적합하도록 하는 것을 보여준다.

[0114] 본 명세서에서 언급된 모든 특허 및 간행물은 인용함으로써 그 전체 내용이 본 명세서에 포함된다. 본 명세서에서 주어진 모든 실시예는 달리 표시되지 않는다면 비제한적인 것으로 간주되는 것이다. 본 개시 내용의 다양한 수정 및 변경이 본 개시 내용의 정신 및 범위를 벗어나지 않고 당업자에 의해 행해질 수 있으며, 본 개시 내용이 본 명세서에 기술된 예시적인 실시 형태로 부당하게 제한되지 않는다는 것을 잘 알 것이다.