



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0155342
(43) 공개일자 2022년11월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1391 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/583 (2010.01)
H01M 4/60 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/1391 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7035711
- (22) 출원일자(국제) 2022년02월17일
심사청구일자 2022년10월13일
- (85) 번역문제출일자 2022년10월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/CN2022/076680
- (87) 국제공개번호 WO 2022/174797
국제공개일자 2022년08월25일
- (30) 우선권주장
202110193700.7 2021년02월20일 중국(CN)

- (71) 출원인
비티알 뉴 머티리얼 그룹 코., 엘티디.
중국 광둥, 518106, 썬썬, 광밍 뉴 디스트릭트,
공밍 오피스, 시티엔 커뮤니티, 하이 테크 인터스
트리얼 파크, 빌딩 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7에이, 7비
앤드 8
딩위안 뉴 에너지 테크놀로지 컴패니 리미티드
중국, 광둥 516227, 후이조우, 후이양
디스트릭트, 전룽 타운, 황둥 빌리지, 후양캉 리
전, 하이 템퍼레이처 캘사이닝 플랜트(위딘 비티
알 뉴 머티리얼 테크놀로지 코 리미티드 플랜트)
- (72) 발명자
시에 웨이
중국 광둥 518106 썬썬, 광밍 뉴 디스트릭트, 공
밍 오피스, 시티엔 커뮤니티, 하이-테크 인터스트
리얼 파크, 빌딩 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7에이, 7비
앤드 8
팡 춘레이
중국 광둥 518106 썬썬, 광밍 뉴 디스트릭트, 공
밍 오피스, 시티엔 커뮤니티, 하이-테크 인터스트
리얼 파크, 빌딩 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7에이, 7비
앤드 8
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 플러스

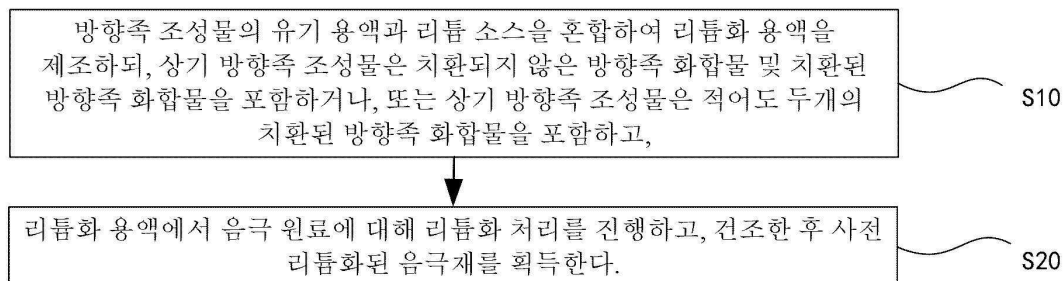
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 음극재, 및 이의 제조 방법 및 응용

(57) 요약

본 개시는 리튬 전지 재료 기술분야에 해당되고, 음극재, 이의 제조 방법 및 응용에 관한 것이며, 방법은 리튬화 용액에서 음극 원료에 대해 리튬화 처리를 진행하는 단계를 포함하고, 상기 리튬화 용액은 Li-방향족 조성물을 포함하되, 상기 방향족 조성물은 치환되지 않은 방향족 화합물 및 치환된 방향족 화합물을 포함하거나, 또는 상기 방향족 조성물은 적어도 두개의 치환된 방향족 화합물을 포함한다. 본 개시에서 제공하는 음극재, 이의 제조 방법 및 응용은, 리튬 삽입 깊이 및 리튬 삽입 효율을 개선시키고, 비가역적 용량 손실을 감소시키고, 전지 용량을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 4/366 (2022.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/583 (2013.01)

H01M 4/60 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

덩 지취앙

중국 광둥 518106 썬쥘, 광밍 뉴 디스트릭트, 공밍 오피스, 시티옌 커뮤니티, 하이-테크 인더스트리얼 파크, 빌딩 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7에이, 7비 앤드 8

렌 지안구오

중국 광둥 518106 썬쥘, 광밍 뉴 디스트릭트, 공밍 오피스, 시티옌 커뮤니티, 하이-테크 인더스트리얼 파크, 빌딩 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7에이, 7비 앤드 8

허 쑤에쥬

중국 광둥 518106 썬쥘, 광밍 뉴 디스트릭트, 공밍 오피스, 시티옌 커뮤니티, 하이-테크 인더스트리얼 파크, 빌딩 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7에이, 7비 앤드 8

명세서

청구범위

청구항 1

음극재의 제조 방법에 있어서,

리튬화 용액에서 음극 원료에 대해 리튬화 처리를 진행하는 단계를 포함하되,

상기 리튬화 용액은 Li-방향족 조성물을 포함하되,

상기 방향족 조성물은 치환되지 않은 방향족 화합물 및 치환된 방향족 화합물을 포함하거나, 또는 상기 방향족 조성물은 적어도 두개의 치환된 방향족 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극재의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제조 방법은,

- (1) 상기 방향족 화합물은 벤젠, 비페닐, 터페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 테트라센 및 피리딘 중의 적어도 하나를 포함하는 특징;
- (2) 상기 치환된 방향족 화합물의 치환기는 알킬, 알콕시, 아릴옥시, 할로젠, 에스테르기, 아민기, 치환 카르보닐기 및 아미드기 중의 적어도 하나를 포함하는 특징;
- (3) 상기 치환된 방향족 화합물의 치환기는 알킬을 포함하고, 상기 알킬은 탄소 원소수가 1 내지 6인 직쇄 또는 측쇄 알킬 중의 적어도 하나를 포함하는 특징;
- (4) 상기 치환된 방향족 화합물의 치환기는 알콕시를 포함하고, 상기 알콕시는 탄소 원소수가 1 내지 4인 직쇄 또는 측쇄 알콕시 중의 적어도 하나를 포함하는 특징;
- (5) 상기 치환된 방향족 화합물의 치환기는 아릴옥시를 포함하고, 상기 아릴옥시는 페녹시를 포함하는 특징;
- (6) 상기 치환된 방향족 화합물의 치환기는 할로젠을 포함하고, 상기 할로젠은 -F, -Cl, -Br 및 -I 중의 적어도 하나를 포함하는 특징;
- (7) 상기 치환된 방향족 화합물의 치환기는 에스테르기를 포함하고, 상기 에스테르기는 알킬 에스테르기 및 아릴 에스테르기 중의 적어도 하나를 포함하는 특징;
- (8) 상기 치환된 방향족 화합물의 치환기는 아민기를 포함하고, 상기 아민기는 -NH₂, -R₂NH₂, -NHR₃ 및 -NR₄R₅ 중의 적어도 하나를 포함하고, R₂는 탄소수가 1 내지 3인 알킬렌 또는 치환 알킬렌 중의 적어도 하나로 부터 선택되고, R₃, R₄ 및 R₅는 각자 독립적으로 탄소 원소수가 1 내지 3인 직쇄 또는 측쇄 알킬 중의 적어도 하나부터 선택되는 특징;
- (9) 상기 치환된 방향족 화합물의 치환기는 치환 카르보닐기를 포함하고, 상기 치환 카르보닐기는 -COR₆을 포함하고, R₆은 탄소 원소수가 1 내지 6인 직쇄 또는 측쇄 알킬, 페닐 또는 치환 페닐 중의 적어도 하나를 포함하는 특징; 및
- (10) 상기 치환된 방향족 화합물의 치환기의 수량 ≥ 1인 특징; 중의 적어도 하나를 구비하는 것을 특징으로 하는 음극재의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 방향족 조성물은 치환되지 않은 방향족 화합물 및 치환된 방향족 화합물을 포함하되,

상기 제조 방법은,

- (1) 상기 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 3% 내지 97%의 치환된 방향족 화합물을 포함하는 특징;
- (2) 상기 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 알킬 치환된 방향족 화합물은 10% 내지 90%인 특징;
- (3) 상기 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 알콕시 치환된 방향족 화합물은 20% 내지 80%인 특징;
- (4) 상기 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 할로겐 치환된 방향족 화합물은 5% 내지 40%인 특징; 및
- (5) 상기 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 치환 카르보닐기 치환된 방향족 화합물은 10% 내지 60%인 특징; 중의 적어도 하나를 구비하는 것을 특징으로 하는 음극재의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 방향족 조성물은 적어도 두개의 치환된 방향족 화합물을 포함하되,

상기 제조 방법은,

- (1) 상기 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 10% 내지 80%의 알킬 치환된 방향족 화합물 및 20% 내지 90%의 알콕시 치환된 방향족 화합물을 포함하는 특징;
- (2) 상기 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 60% 내지 95%의 알킬 치환된 방향족 화합물 및 5% 내지 40%의 할로겐 치환된 방향족 화합물을 포함하는 특징;
- (3) 상기 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 60% 내지 95%의 알콕시 치환된 방향족 화합물 및 5% 내지 40%의 할로겐 치환된 방향족 화합물을 포함하는 특징;
- (4) 상기 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 10% 내지 90%의 하나의 알킬 치환된 방향족 화합물 및 10% 내지 90%의 다른 하나의 알킬 치환된 방향족 화합물을 포함하는 특징;
- (5) 상기 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 20% 내지 50%의 알킬 치환된 방향족 화합물, 20% 내지 50%의 할로겐 치환된 방향족 화합물 및 20% 내지 50%의 치환 카르보닐기 치환된 방향족 화합물을 포함하는 특징;
- (6) 상기 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 10% 내지 50%의 할로겐 치환된 방향족 화합물 및 50% 내지 90%의 치환 카르보닐기 치환된 방향족 화합물을 포함하는 특징;
- (7) 상기 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 20% 내지 50%의 치환 카르보닐기 치환된 방향족 화합물, 20% 내지 50%의 알콕시 치환된 방향족 화합물 및 20% 내지 50%의 할로겐 치환된 방향족 화합물을 포함하는 특징; 및
- (8) 상기 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 50% 내지 95%의 알콕시 치환된 방향족 화합물 및 5% 내지 50%의 치환 카르보닐기 치환된 방향족 화합물을 포함하는 특징; 중의 적어도 하나를 구비하는 것을 특징으로 하는 음극재의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 제조 방법은,

- (1) 상기 방향족 조성물은 치환되지 않은 방향족 화합물 및 적어도 두개의 치환된 방향족 화합물을 포함하는 특징;
- (2) 상기 방향족 조성물은 치환되지 않은 방향족 화합물 및 적어도 두개의 치환된 방향족 화합물을 포함하고, 상기 치환된 방향족 화합물에는 알킬 치환된 방향족 화합물 및 아민기 치환된 방향족 화합물이 포함되는 특징;
- (3) 상기 리튬화 용액은 주로 방향족 조성물의 유기 용액 및 리튬 소스가 혼합되어 제조되고, 상기 유기 용액의 유기 용제는 에테르계, 카보네이트계, 벤젠계 용제 및 케톤계 용제 중의 적어도 하나를 포함하는 특징; 및
- (4) 상기 리튬화 용액은 주로 방향족 조성물의 유기 용액 및 리튬 소스가 혼합되어 제조되고, 상기 방향족 조성물의 유기 용액에서, 상기 방향족 조성물의 농도는 0.2mol/L 내지 2mol/L인 특징; 중의 적어도 하나를 구비하는 것을 특징으로 하는 음극재의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 리튬화 용액은 주로 방향족 조성물의 유기 용액 및 리튬 소스가 혼합되어 제조되며,

상기 제조 방법은,

- (1) 상기 리튬 소스는 리튬 금속 및 리튬 함량이 40%보다 큰 리튬 합금 중의 적어도 하나를 포함하는 특징;
- (2) 상기 리튬 소스는 분말, 시트 및 블록 중의 적어도 하나인 특징;
- (3) 상기 리튬 소스는 Li로 계산시 상기 방향족 조성물과의 몰 비례값은 2보다 큰 특징;
- (4) 상기 리튬화 용액의 제조에 있어서, 상기 혼합의 온도는 10℃ 내지 30℃이고, 상기 혼합의 시간은 5min 내지 10min인 특징;
- (5) 상기 리튬화 용액 중의 Li-방향족 조성물과 상기 음극 원료의 몰비는 (0.2~2): 1인 특징;
- (6) 상기 음극 원료는 실리콘계 재료, 탄소계 재료 및 실리콘 탄소 복합 재료 중의 적어도 하나를 포함하는 특징;
- (7) 상기 음극 원료는 분말 형태 또는 극편이고, 상기 분말의 입경은 50 μm 보다 작은 특징;
- (8) 상기 음극 원료는 일산화 규소를 포함하는 특징;
- (9) 상기 리튬화 처리 후, 고액 분리를 진행하고 고체를 수집하고 세척을 진행하여, 리튬화 처리된 음극재를 획득하는 특징; 및
- (10) 상기 제조 방법은, 리튬화 처리된 음극재에 대해 건조 처리를 진행하여 사전 리튬화된 음극재를 획득하는 단계를 더 포함하는 특징; 중의 적어도 하나를 구비하는 것을 특징으로 하는 음극재의 제조 방법.

청구항 7

음극재의 제조 방법에 있어서,

리튬화 용액에서 음극 원료에 대해 리튬화 처리를 진행하는 단계를 포함하되,

상기 리튬화 용액은 Li-방향족 조성물을 포함하되,

상기 방향족 조성물은 적어도 두개의 상이한 전위를 가진 방향족 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극재의 제조 방법.

청구항 8

상기 방향족 조성물은,

- (1) 상기 방향족 화합물 대비 리튬의 전위 범위는 0~0.5V vs Li/Li^+ 인 특징;
- (2) 상이한 상기 방향족 화합물 사이에는 리튬에 대한 전위 기울기가 구비되는 특징; 및
- (3) 상이한 상기 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위 차이값 ΔV vs Li/Li^+ 은 $0 < \Delta V \leq 0.3V$ 를 만족하는 특징; 중의 적어도 하나를 구비하는 것을 특징으로 하는 음극재의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상이한 상기 방향족 화합물리튬에 대한 평균 전위 차이값 ΔV vs Li/Li^+ 는 $0 < \Delta V \leq 0.1V$ 를 만족하는 것을 특징으로 하는 음극재의 제조 방법.

청구항 10

음극재의 제조 방법에 있어서,

리튬 소스를 방향족 조성물 및 유기 용제를 함유한 혼합 용액에 추가하여 리튬화 용액을 형성하되, 상기 리튬화 용액은 Li-방향족 화합물을 포함하되, 상기 방향족 조성물은 적어도 두개의 상이한 측쇄를 구비하는 방향족 화합물을 포함하거나, 또는 상기 방향족 조성물은 하나의 측쇄를 구비하는 방향족 화합물 및 비 변성 방향족 화합물을 포함하는 단계; 및

음극 분말 재료를 상기 리튬화 용액에 추가하여 건조시킨 후 사전 리튬화된 음극재를 획득하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 음극재의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

- (1) 상기 비 변성 방향족 화합물은 벤젠, 비페닐, 터페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌 및 테트라센 중의 적어도 하나를 포함하는 특징;
- (2) 상기 측쇄는 알칸계 측쇄, 에테르계 측쇄, 할로젠계 측쇄, 에스테르계 측쇄, 아민계 측쇄 및 벤젠 고리계 함유 측쇄 중의 적어도 하나를 포함하는 특징;
- (3) 상기 측쇄는 알칸계 측쇄를 포함하고, 상기 알칸계 측쇄는 $-CH_3$, $-C_2H_5$ 및 $-C_3H_7$ 중의 적어도 하나를 포함하는 특징;
- (4) 상기 측쇄는 에테르계 측쇄를 포함하고, 상기 에테르계 측쇄는 $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$ 및 $-OC_6H_5$ 중의 적어도 하나를 포함하는 특징;
- (5) 상기 측쇄는 할로젠계 측쇄를 포함하고, 상기 할로젠계 측쇄는 $-Cl$, $-F$, $-Br$ 및 $-I$ 중의 적어도 하나를 포함하는 특징;
- (6) 상기 측쇄는 에스테르계 측쇄를 포함하고, 상기 에스테르계 측쇄는 벤질 에스테르계 측쇄 및 페닐산 에스테르계 측쇄 중의 적어도 하나를 포함하는 특징; 및
- (7) 상기 측쇄는 아민계 측쇄를 포함하고, 상기 아민계 측쇄는 $-NH_2$, $-CH_2NH_2$, $-CH_2CH_2NH_2$, $-CH(CH_3)NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NHCH_2CH_3$, $-NHCH_2CH_2CH_3$ 및 $-NHC(=O)CH_3$ 중의 적어도 하나를 포함하는 특징; 중의 적어도 하나를 구비하는 것을 특징으로 하는 음극재의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 방향족 조성물은 하나의 측쇄를 구비하는 방향족 화합물 및 비 변성 방향족 화합물을 포함하되,

상기 방법은,

- (1) 상기 측쇄를 구비하는 방향족 화합물이 상기 방향족 조성물에서의 몰 점유율은 3% 내지 97%인 특징;
- (2) 알칸계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물이 상기 방향족 조성물에서의 몰 점유율은 10% 내지 90%인 특징;
- (3) 에테르계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물이 상기 방향족 조성물에서의 몰 점유율은 20% 내지 80%인 특징; 및
- (4) 할로젠계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물이 상기 방향족 조성물에서의 몰 점유율은 5% 내지 40%인 특징; 중의 적어도 하나를 구비하는 것을 특징으로 하는 음극재의 제조 방법.

청구항 13

제10항, 제11항 또는 제12항에 있어서,

상기 방향족 조성물은 적어도 두개의 상이한 측쇄를 구비하는 방향족 화합물을 포함하고, 상기 상이한 측쇄를 구비하는 방향족 화합물 조합은,

몰 점유율이 10% 내지 80%인 알칸계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물과 몰 점유율이 20% 내지 90%인 측쇄가 에테르계인 방향족 화합물; 또는

물 점유율이 60% 내지 95%인 알칸계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물과 물 점유율이 5% 내지 40%인 할로젠계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물; 또는

물 점유율이 60% 내지 95%인 에테르계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물과 물 점유율이 5% 내지 40%인 할로젠계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물;을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극재의 제조 방법.

청구항 14

제10항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 있어서,

- (1) 상기 방향족 조성물은 적어도 두개의 상이한 측쇄를 구비하는 방향족 화합물 및 비 변성 방향족 화합물을 포함하는 특징;
- (2) 상기 방향족 조성물은 적어도 두개의 상이한 측쇄를 구비하는 방향족 화합물 및 비 변성 방향족 화합물을 포함하고, 적어도 하나의 방향족 화합물이 알칸계 또는 아민계 측쇄를 구비하는 특징;
- (3) 상기 유기 용제는 디메틸 에테르, 디메틸카보네이트, 테트라히드로푸란, 탄산 에스테르계, 메틸 벤젠, 벤젠, 에테르, 프로필렌 옥사이드 및 케톤계 용제 중의 적어도 하나를 포함하는 특징;
- (4) 상기 혼합 용액 중의 방향족 화합물의 농도는 0.2mol/L 내지 2.0mol/L인 특징; 중의 적어도 하나를 구비하는 것을 특징으로 하는 음극재의 제조 방법.

청구항 15

제10항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 있어서,

- (1) 상기 리튬 소스는 리튬 금속, 리튬 함량이 40%보다 큰 리튬 합금 중의 적어도 하나를 포함하는 특징;
- (2) 상기 리튬 소스 중의 리튬 원소와 상기 방향족 조성물의 물 비레값은 2보다 큰 특징;
- (3) 상기 리튬 소스의 용해 시간은 5min 내지 10min이고, 상기 리튬 소스의 용해 온도는 10℃ 내지 30℃인 특징;
- (4) 상기 Li-방향족 화합물과 상기 음극 분말 재료의 물비는 (0.2~2): 1인 특징;
- (5) 상기 음극 분말 재료는 실리콘계 재료, 탄소계 재료 및 실리콘 탄소 복합 재료 중의 적어도 하나를 포함하는 특징;
- (6) 상기 음극 분말 재료의 입경은 50μm보다 작은 특징;
- (7) 상기 교반의 방식은 자력 교반, 초음파 교반 및 기계 교반 중의 적어도 하나를 포함하는 특징;
- (8) 상기 교반의 시간은 15min 내지 60min인 특징;
- (9) 상기 건조는 보호성 기체에서 진행되고, 상기 보호성 기체는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤 및 크세논 중의 적어도 하나를 포함하는 특징; 및
- (10) 상기 건조의 시간은 15min 내지 60min인 특징; 중의 적어도 하나를 구비하는 것을 특징으로 하는 음극재의 제조 방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

리튬 소스를 방향족 조성물 및 유기 용제를 함유한 혼합 용액에 추가하여 리튬화 용액을 형성하되, 상기 리튬화 용액은 Li-방향족 화합물을 포함하고, 상기 방향족 조성물은 알칸계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물 및 할로젠계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물을 포함하는 단계; 및

일산화 규소를 상기 리튬화 용액에 추가하고 교반한 후 여과를 진행하고, 유기 용제로 세척, 여과, 건조를 진행한 후 사전 리튬화된 일산화 규소 재료를 획득하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 음극재의 제조 방법.

청구항 17

음극재에 있어서,

나노 실리콘, 리튬 산화 규소 화합물 및 방향족 조성물을 포함하고,

상기 리튬 산화 규소 화합물은 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 및 Li_4SiO_4 중의 적어도 하나를 포함하고,

상기 방향족 조성물은 상기 나노 실리콘 및 상기 리튬 산화 규소 화합물을 적어도 일부 피복하는 것을 특징으로 하는 음극재.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 음극재는 내부 코어 및 방향족 조성물층을 포함하고,

상기 음극재는,

- (1) 상기 내부 코어는 나노 실리콘 및 리튬 산화 규소 화합물을 포함하는 특징;
- (2) 상기 나노 실리콘은 상기 리튬 산화 규소 화합물에 분산되는 특징;
- (3) 상기 내부 코어는 SiO_x 를 더 포함하되, x 는 $0.4 \leq x \leq 1.6$ 를 만족하는 특징;
- (4) 상기 방향족 조성물은 적어도 두개의 상이한 전위를 가진 방향족 화합물을 포함하는 특징;
- (5) 상이한 상기 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위 차이값 ΔV vs Li/Li^+ 는 $0 < \Delta V \leq 0.3\text{V}$ 를 만족하는 특징;
- (6) 상기 음극재의 중간값 입경은 $4\mu\text{m}$ 내지 $8\mu\text{m}$ 인 특징;
- (7) 상기 음극재의 비표면적은 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $4.2\text{m}^2/\text{g}$ 인 특징;
- (8) 상기 음극재의 pH 값은 10 내지 11.5인 특징;
- (9) 상기 음극재는 탄소 피복층을 더 포함하는 특징;
- (10) 상기 음극재는 탄소 피복층을 더 포함하고, 상기 탄소 피복층은 상기 내부 코어 상에 피복되는 특징;
- (11) 상기 음극재는 탄소 피복층을 더 포함하고, 상기 탄소 피복층의 공도 내 및 탄소 피복층의 외표면에 상기 방향족 조성물이 분포되는 특징; 및
- (12) 상기 음극재에서, 상기 방향족 조성물의 피복량은 0wt% 내지 2wt%인 특징; 중의 적어도 하나를 구비하는 것을 특징으로 하는 음극재.

청구항 19

음극 극편에 있어서,

집전체 및 상기 집전체의 표면에 설치되는 음극층을 포함하고,

상기 음극층은, 제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항의 음극재의 제조 방법으로 획득한 음극재, 제7항 내지 제9항 중의 어느 한 항의 음극재의 제조 방법으로 획득한 음극재, 제10항 내지 제16항 중의 어느 한 항의 음극재의 제조 방법으로 획득한 음극재 또는 제17항 또는 제18항의 음극재를 포함하는 것을 특징으로 하는 음극 극편.

청구항 20

리튬 이온 전지에 있어서,

제19항의 음극 극편을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지.

발명의 설명

기술 분야

본 출원은 2021년 02월 20일에 중국 특허청에 제출하고 발명의 명칭이 "리튬 이온 전지용 음극재, 및 이의 사전

리튬화 처리 방법, 리튬 이온 전지"인 제 202110193700.7호 중국 특허 출원의 우선권을 주장하는 바, 해당 중국 특허 출원의 모든 내용은 참조로 본 출원에 인용된다.

[0002] 본 개시는 전지 재료 기술 분야에 관한 것으로, 본 개시는 음극재, 이의 제조 방법 및 응용에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 이온 전지는 큰 에너지 밀도, 높은 출력 전력, 긴 순환 사용 수명 및 낮은 환경 오염 등의 장점을 구비하므로 전기 차량 및 소비자 전자 제품에 널리 응용되고 있다. 전지의 에너지 밀도를 향상시키기 위하여, 실리콘 음극재에 대한 연구 개발이 점점 더 성숙되고 있다. 그러나 실리콘 음극재는 리튬 탈삽입 과정에 부피 팽창이 상대적으로 크며(>300%), 실리콘 음극재는 충전 및 방전 과정에서 분화되어 집전체에서 탈락되어, 활성 물질과 집전체 사이가 전기적 접촉을 잃게 되고, 상대적으로 큰 일차 비가역적 용량 손실은 대량의 전해액과 양극재에서 이탈된 리튬 이온을 소모하여, 상대적으로 낮은 충전 및 방전 효율, 방전 비용량 및 낮은 안정성을 초래하게 되고, 전지의 에너지 밀도 및 순환 사용 수명을 저감시킨다. 사전 리튬화 기술은 비가역적 용량 손실을 해결하고 쿨롱 효율을 개선하기 위해 효과적인 방안을 제공한다.

[0004] 전기 화학 사전 리튬화, 직접 접촉 단락 방법은 효과적이고 간단한 방식이며, 고용량 탄소 재료, 합금 음극 및 변환 재료의 일차 비가역적 손실을 완화시킬 수 있으며, 사전 리튬화 양에 대한 정밀한 제어와 우수한 안정성의 장점이 구비하나, 환경에 대한 높은 요구, 예컨대 무산소, 무수, 건조한 환경으로 인해 그의 대규모 응용이 제한받게 된다.

[0005] 양극 및 음극 사전 리튬화 첨가제를 사용할 수도 있으나, 사용 과정에서 전극 제조 공정, 전해액, 접착제 및 전지 조립 공정과의 적합성(자체의 안정성, 기체 발생, 독성 등)은 여전히 개선되어야 한다.

[0006] 한편, 화학적 사전 리튬화 기술은 최근에 중요한 연구 성과를 이루었으며, 이는 화학적 사전 리튬화 기술을 이용하여 사전 리튬 삽입된 양극재 및 음극재를 제조하는 것은 간단하고 효과적인 방법이나, 이러한 유형의 재료는 산화 상태 또는 환원 상태에 있으므로, 상온에서 공기, 습도 등의 영향을 쉽게 받아, 대규모 응용에서도 어려운 문제점들이 존재한다.

[0007] 상술한 방법으로 제조된 재료의 리튬 삽입 깊이는 제한적이고, 일차 효율 상대적으로 낮아, 요구를 만족시키지 못하게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0008] 본 개시는 음극재의 제조 방법을 개시하며, 상기 제조 방법은,

[0009] 리튬화 용액에서 음극 원료에 대해 리튬화 처리를 진행하는 단계를 포함하고,

[0010] 상기 리튬화 용액은 Li-방향족 조성물을 포함하고,

[0011] 여기서, 상기 방향족 조성물은 치환되지 않은 방향족 화합물 및 치환된 방향족 화합물을 포함하거나, 또는 상기 방향족 조성물은 적어도 두개의 치환된 방향족 화합물을 포함한다.

[0012] 상술한 방안에서 있어서, 상이한 조합의 치환기를 구비하는 방향족 화합물 사이의 협동 작용을 이용하거나, 또는 치환기를 구비하는 방향족 화합물과 치환되지 않은 방향족 화합물 사이의 협동 작용을 이용함으로써, 상이한 전위차 조합의 방향족 화합물이 리튬 삽입 전위차 기울기 채널을 구축할 수 있되, 리튬 소스와 음극 원료가 유기 용제에서 자발적인 급속 화학 리튬 삽입을 진행하게 되고, 리튬 삽입 깊이 및 리튬 삽입 효율을 효과적으로 개선시키고, 비가역적 용량 손실을 감소시키고, 전지 용량을 향상시킬 수 있다.

[0013] 일부의 구현에서, 상기 방향족 화합물은 벤젠, 비페닐, 터페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 테트라센 및 피리딘 중의 적어도 하나를 포함한다.

[0014] 일부의 구현에서, 상기 치환된 방향족 화합물의 치환기는 알킬, 알콕시, 아릴옥시, 할로젠, 에스테르기,

아민기, 치환 카르보닐기 및 아마이드기 중의 적어도 하나를 포함한다.

- [0015] 일부의 구현에 있어서, 상기 알킬은 탄소 원소수가 1 내지 6인 직쇄 또는 측쇄 알킬 중의 적어도 하나를 포함한다. 선택 가능하게, 상기 알킬은 탄소 원소수가 1 내지 3인 직쇄 또는 측쇄 알킬 중의 적어도 하나를 포함하고, 예컨대 메틸(-CH₃), 에틸(-CH₂CH₃), n-프로필(-CH₂CH₂CH₃) 및/또는 이소프로필(-CH(CH₃)₂)을 포함할 수 있다.
- [0016] 일부의 구현에 있어서, 상기 알콕시는 탄소 원소수가 1 내지 4인 직쇄 또는 측쇄 알콕시 중의 적어도 하나를 포함한다. 선택 가능하게, 상기 알콕시는 메톡시(-OCH₃) 및/또는 에톡시(-OC₂H₅)를 포함한다.
- [0017] 일부의 구현에 있어서, 상기 아릴옥시는 페녹시를 포함한다.
- [0018] 일부의 구현에 있어서, 상기 할로젠은 -F, -Cl, -Br 및 -I 중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0019] 일부의 구현에 있어서, 상기 에스테르기는 알킬 에스테르기 및 아릴 에스테르기 중의 적어도 하나를 포함한다. 선택 가능하게, 상기 에스테르기는 -COOR₁ 또는 메틸 포르메이트기이되, R₁은 탄소 원소수가 1 내지 3인 직쇄 또는 측쇄 알킬, 페닐 또는 벤질 중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0020] 일부의 구현에 있어서, 상기 아민기는 -NH₂, -R₂NH₂, -NHR₃ 및 -NR₄R₅ 중의 적어도 하나를 포함하고, R₂는 탄소수가 1 내지 3인 알킬렌 또는 치환 알킬렌 중의 적어도 하나로 부터 선택되고, 예컨대, R₂는 -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-등일 수 있으며, R₃, R₄ 및 R₅는 각자 독립적으로 탄소 원소수가 1 내지 3인 직쇄 또는 측쇄 알킬 중의 적어도 하나로부터 선택된다.
- [0021] 일부의 구현에 있어서, 상기 치환 카르보닐기는 -COR₆을 포함하고, R₆은 탄소 원소수가 1 내지 6인 직쇄 또는 측쇄 알킬, 페닐 또는 치환 페닐 중의 적어도 하나를 포함한다. 선택 가능하게, 상기 치환 페닐의 치환기의 종류는 앞서 나열된 상기 치환된 방향족 화합물의 치환기의 종류를 참고하고, 예컨대 알킬, 알콕시, 아릴옥시, 할로젠, 에스테르기, 아민기, 치환 카르보닐기 및 아마이드기 중의 적어도 하나일 수 있다.
- [0022] 일부의 구현에 있어서, 상기 치환된 방향족 화합물의 치환기의 수량 ≥ 1이고, 즉, 단일 치환일 수 있으며, 다중 치환일 수도 있다.
- [0023] 일부의 구현에 있어서, 상기 방향족 조성물이 치환되지 않은 방향족 화합물 및 치환된 방향족 화합물을 포함할 경우, 상기 방향족 조성물에서, 물 백분율로, 3% 내지 97%의 치환되지 않은 방향족 화합물 및 3% 내지 97%의 치환된 방향족 화합물을 포함한다.
- [0024] 일부의 구현에 있어서, 상기 방향족 조성물이 치환되지 않은 방향족 화합물 및 치환된 방향족 화합물을 포함할 경우, 상기 방향족 조성물에서, 물 백분율로, 알킬 치환된 방향족 화합물은 10% 내지 90%이고, 알콕시 치환된 방향족 화합물은 20% 내지 80%이고, 할로젠 치환된 방향족 화합물은 5% 내지 40%이다.
- [0025] 일부의 구현에 있어서, 상기 방향족 조성물이 적어도 두개의 치환된 방향족 화합물을 포함할 경우, 상기 방향족 조성물에서, 물 백분율로,
- [0026] 10% 내지 80%의 알킬 치환된 방향족 화합물 및 20% 내지 90%의 알콕시 치환된 방향족 화합물; 또는
- [0027] 50% 내지 95%의 알킬 치환된 방향족 화합물 및 5% 내지 50%의 할로젠 치환된 방향족 화합물; 또는
- [0028] 60% 내지 95%의 알콕시 치환된 방향족 화합물 및 5% 내지 40%의 할로젠 치환된 방향족 화합물; 또는
- [0029] 10% 내지 90%의 하나의 알킬 치환된 방향족 화합물 및 10% 내지 90%의 다른 하나의 알킬 치환된 방향족 화합물;
- [0030] 20% 내지 50%의 알킬 치환된 방향족 화합물, 20% 내지 50%의 할로젠 치환된 방향족 화합물 및 20% 내지 50%의 치환 카르보닐기 치환된 방향족 화합물;
- [0031] 10% 내지 50%의 할로젠 치환된 방향족 화합물 및 50% 내지 90%의 치환 카르보닐기 치환된 방향족 화합물;
- [0032] 20% 내지 50%의 치환 카르보닐기 치환된 방향족 화합물, 20% 내지 50%의 알콕시 치환된 방향족 화합물 및 20% 내지 50%의 할로젠 치환된 방향족 화합물;
- [0033] 50% 내지 95%의 알콕시 치환된 방향족 화합물 및 5% 내지 50%의 치환 카르보닐기 치환된 방향족 화합물;을 포함한다.

- [0034] 일부의 구현에 있어서, 상기 방향족 조성물은 치환되지 않은 방향족 화합물 및 적어도 두개의 치환된 방향족 화합물을 포함한다. 선택 가능하게, 상기 치환된 방향족 화합물에는 알킬 치환된 방향족 화합물 및 아민기 치환된 방향족 화합물이 포함된다.
- [0035] 일부의 구현에 있어서, 상기 방향족 조성물은 20% 내지 50%의 치환되지 않은 방향족 화합물, 20% 내지 50%의 알킬 치환된 방향족 화합물 및 20% 내지 50%의 치환 카르보닐기 치환된 방향족 화합물을 포함한다.
- [0036] 일부의 구현에 있어서, 상기 리튬화 용액은 주로 방향족 조성물의 유기 용액 및 리튬 소스로 혼합되어 제조된다.
- [0037] 일부의 구현에 있어서, 상기 유기 용액의 유기 용제는 에테르계, 카보네이트계, 벤젠계 용제 및 케톤계 용제 중의 적어도 하나를 포함한다. 선택 가능하게, 상기 에테르계는 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라히드로푸란, 프로필렌 옥사이드 및 에테르 중의 적어도 하나를 포함하고, 상기 탄산 에스테르계는 디메틸카보네이트를 포함하고, 상기 벤젠계 용제는 벤젠 및 메틸 벤젠 중의 적어도 하나를 포함하고, 상기 케톤계 용제는 아세톤 및 메틸 에틸 케톤 중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0038] 일부의 구현에 있어서, 상기 방향족 조성물의 유기 용액에서, 상기 방향족 조성물의 농도는 0.2mol/L 내지 2mol/L이다.
- [0039] 일부의 구현에 있어서, 상기 방향족 조성물의 유기 용액의 제조는 유기 용제에 방향족 조성물을 용해시키는 것을 포함한다. 용해의 과정에는 교반 처리가 동반될 수 있다. 선택 가능하게, 상기 교반 처리의 시간은 10min 내지 30min이다.
- [0040] 일부의 구현에 있어서, 상기 리튬 소스는 리튬 금속 및 리튬 함량이 40%보다 큰 리튬 합금 중의 적어도 하나를 포함한다. 선택 가능하게, 상기 리튬 소스는 분말, 시트 또는 블록 등의 형식으로 방향족 조성물의 유기 용액과 혼합될 수 있다.
- [0041] 일부의 구현에 있어서, 상기 리튬 소스는 Li로 계산시 상기 방향족 조성물과의 몰 비례값은 2보다 크다.
- [0042] 일부의 구현에 있어서, 상기 리튬화 용액의 제조에 있어서, 상기 혼합의 온도는 10℃ 내지 30℃이고, 상기 혼합의 시간은 5min 내지 10min이다.
- [0043] 일부의 구현에 있어서, 상기 Li-방향족 조성물과 상기 음극 원료의 몰비는 (0.2~2): 1이다. 일부의 구현에 있어서, 상기 음극 원료는 실리콘계 재료, 탄소계 재료 및 실리콘 탄소 복합 재료 중의 적어도 하나를 포함한다. 선택 가능하게, 상기 음극 원료는 일산화 규소를 포함한다.
- [0044] 일부의 구현에 있어서, 상기 음극 원료는 분말 또는 극편의 형식으로 리튬화 용액에 추가되어 상기 리튬화 처리를 진행한다. 선택 가능하게, 상기 분말의 입경은 50 μm보다 작다.
- [0045] 일부의 구현에 있어서, 교반의 조건에서 상기 리튬화 처리를 진행한다. 선택 가능하게, 상기 교반의 방식은 자력 교반, 초음파 교반 및 기계 교반 중의 적어도 하나를 포함한다. 선택 가능하게, 상기 교반의 시간은 15min 내지 60min일 수 있다.
- [0046] 일부의 구현에 있어서, 상기 리튬화 처리 후, 고액 분리를 진행하고 고체를 수집하고 세척을 진행하여, 리튬화 처리된 음극재를 획득한다. 선택 가능하게, 상기 고액 분리의 방식은 여과를 포함한다. 선택 가능하게, 상기 유기 용제를 이용하여 상기 세척을 진행한다.
- [0047] 일부의 구현에 있어서, 상기 제조 방법은, 상기 리튬화 처리된 음극재에 대해 건조 처리를 진행하여 사전 리튬화된 음극재를 획득하는 단계를 더 포함한다. 선택 가능하게, 보호성 기체에서 상기 건조를 진행한다. 선택 가능하게, 상기 보호성 기체는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤 및 크세논 중의 적어도 하나를 포함한다. 선택 가능하게, 상기 건조의 시간은 15min 내지 60min이다.
- [0048] 일부의 구현에 있어서, 상기 리튬화 용액의 제조, 상기 리튬화 처리 등은 보호성 기체에서 진행된다. 예를 들어, 보호성 기체 분위기에서의 상온 및 상압의 글로브 박스에서 진행될 수 있다.
- [0049] 본 출원의 실시예는 음극재의 제조 방법을 제공하며, 상기 제조 방법은,
- [0050] 리튬화 용액에서 음극 원료에 대해 리튬화 처리를 진행하는 단계를 포함하고,
- [0051] 상기 리튬화 용액은 Li-방향족 조성물을 포함하고,

- [0052] 여기서, 상기 방향족 조성물은 적어도 두개의 상이한 전위를 가진 방향족 화합물을 포함한다.
- [0053] 일부의 구현에 있어서, 상기 방향족 화합물 대비 리튬의 전위 범위는 0~0.5V vs Li/Li^+ 이다.
- [0054] 일부의 구현에 있어서, 상이한 상기 방향족 화합물 사이에는 리튬에 대한 전위 기울기가 구비된다.
- [0055] 일부의 구현에 있어서, 상이한 상기 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위 차이값 ΔV vs Li/Li^+ 은 $0 < \Delta V \leq 0.3\text{V}$ 를 만족한다.
- [0056] 일부의 구현에 있어서, 상이한 상기 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위 차이값 ΔV vs Li/Li^+ 은 $0 < \Delta V \leq 0.1\text{V}$ 를 만족한다.
- [0057] 방향족 조성물이 치환되지 않은 방향족 화합물 및 치환된 방향족 화합물을 포함하는 경우에 대해, 치환되지 않은 방향족 화합물과 치환된 방향족 화합물은 상이한 전위를 구비하고, 치환되지 않은 방향족 화합물이 리튬에 대한 전위차는 0~0.5V vs Li/Li^+ 이고, 치환된 방향족 화합물이 리튬에 대한 전위차는 0~0.5V vs Li/Li^+ 이다. 치환되지 않은 방향족 화합물에 대응되는 Li-방향족 화합물(즉, Li-치환되지 않은 방향족 화합물)과 치환된 방향족 화합물에 대응되는 Li-방향족 화합물(즉, Li-치환된 방향족 화합물) 사이는 전위 기울기를 가진다. Li-치환되지 않은 방향족 화합물과 Li-치환된 방향족 화합물 각각이 리튬에 대한 전위 차이값 ΔV vs Li/Li^+ 은 $0 < \Delta V \leq 0.3\text{V}$ 를 만족한다.
- [0058] 방향족 조성물은 적어도 두개의 치환된 방향족 화합물을 포함하는 경우에 대해, 방향족 조성물이 두가지 치환된 방향족 화합물을 포함하는 것을 예로 들어 설명을 진행하며, 하나의 치환된 방향족 화합물과 다른 하나의 치환된 방향족 화합물은 상이한 전위를 구비하고, 하나의 치환된 방향족 화합물이 리튬에 대한 전위차는 0~0.5V vs Li/Li^+ 이고, 다른 하나의 치환된 방향족 화합물이 리튬에 대한 전위차는 0~0.5V vs Li/Li^+ 이다. 하나의 치환된 방향족 화합물에 대응되는 Li-방향족 화합물(즉, Li-하나의 치환된 방향족 화합물)과 다른 하나의 치환된 방향족 화합물에 대응되는 Li-방향족 화합물(즉, Li-다른 하나의 치환된 방향족 화합물) 사이는 전위 기울기를 가진다. Li-하나의 치환된 방향족 화합물과 Li-다른 하나의 치환된 방향족 화합물 각각이 리튬에 대한 전위 차이값 ΔV vs Li/Li^+ 은 $0 < \Delta V \leq 0.3\text{V}$ 를 만족한다.
- [0059] 본 출원의 실시예는 음극재의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은,
- [0060] 리튬 소스를 방향족 조성물 및 유기 용제를 함유한 혼합 용액에 추가하여 리튬화 용액을 형성하되, 상기 리튬화 용액은 Li-방향족 화합물을 포함하되, 상기 방향족 조성물은 적어도 두개의 상이한 측쇄를 구비하는 방향족 화합물을 포함하거나, 또는 상기 방향족 조성물은 하나의 측쇄를 구비하는 방향족 화합물 및 비 변성 방향족 화합물을 포함하는 단계;
- [0061] 음극 분말 재료를 상기 리튬화 용액에 추가하여 건조시킨 후 사전 리튬화된 음극재를 획득하는 단계를 포함한다.
- [0062] 일부의 구현에 있어서, 상기 비 변성 방향족 화합물은 벤젠, 비페닐, 터페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌 및 테트라센 중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0063] 일부의 구현에 있어서, 상기 측쇄는 알칸계 측쇄, 에테르계 측쇄, 할로젠계 측쇄, 에스테르계 측쇄, 아민계 측쇄 및 벤젠 고리계 함유 측쇄 중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0064] 일부의 구현에 있어서, 상기 측쇄는 알칸계 측쇄를 포함하고, 상기 알칸계 측쇄는 $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ 및 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0065] 일부의 구현에 있어서, 상기 측쇄는 에테르계 측쇄를 포함하고, 상기 에테르계 측쇄는 $-\text{OCH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 및 $-\text{OC}_6\text{H}_5$ 중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0066] 일부의 구현에 있어서, 상기 측쇄는 할로젠계 측쇄를 포함하고, 상기 할로젠계 측쇄는 $-\text{Cl}$, $-\text{F}$, $-\text{Br}$ 및 $-\text{I}$ 중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0067] 일부의 구현에 있어서, 상기 측쇄는 에스테르계 측쇄를 포함하고, 상기 에스테르계 측쇄는 벤질 에스테르계 측쇄 및 페닐산 에스테르계 측쇄 중의 적어도 하나를 포함한다.

- [0068] 일부의 구현에 있어서, 상기 측쇄는 아민계 측쇄를 포함하고, 상기 아민계 측쇄는 $-NH_2$, $-CH_2NH_2$, $-CH_2CH_2NH_2$, $-CH(CH_3)NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NHCH_2CH_3$, $-NHCH_2CH_2CH_3$ 및 $-NHCOCH_3$ 중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0069] 일부의 구현에 있어서, 상기 방향족 조성물은 하나의 측쇄를 구비하는 방향족 화합물 및 비 변성 방향족 화합물을 포함한다.
- [0070] 일부의 구현에 있어서, 상기 측쇄를 구비하는 방향족 화합물이 상기 방향족 조성물에서의 몰 점유율은 3% 내지 97%이다.
- [0071] 일부의 구현에 있어서, 알칸계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물이 상기 방향족 조성물에서의 몰 점유율은 10% 내지 90%이다.
- [0072] 일부의 구현에 있어서, 에테르계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물이 상기 방향족 조성물에서의 몰 점유율은 20% 내지 80%이다.
- [0073] 일부의 구현에 있어서, 할로젠계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물이 상기 방향족 조성물에서의 몰 점유율은 5% 내지 40%이다.
- [0074] 일부의 구현에 있어서, 상기 방향족 조성물은 적어도 두개의 상이한 측쇄를 구비하는 방향족 화합물을 포함하고, 상기 상이한 측쇄를 구비하는 방향족 화합물 조합은,
- [0075] 몰 점유율이 10% 내지 80%인 알칸계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물과 몰 점유율이 20% 내지 90%인 측쇄가 에테르계인 방향족 화합물; 또는
- [0076] 몰 점유율이 60% 내지 95%인 알칸계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물과 몰 점유율이 5% 내지 40%인 할로젠계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물; 또는
- [0077] 몰 점유율이 60% 내지 95%인 에테르계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물과 몰 점유율이 5% 내지 40%인 할로젠계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물;을 포함한다.
- [0078] 일부의 구현에 있어서, 상기 방향족 조성물은 적어도 두개의 상이한 측쇄를 구비하는 방향족 화합물 및 비 변성 방향족 화합물을 포함한다.
- [0079] 일부의 구현에 있어서, 상기 방향족 조성물은 적어도 두개의 상이한 측쇄를 구비하는 방향족 화합물 및 비 변성 방향족 화합물을 포함하고, 적어도 하나의 방향족 화합물이 알칸계 또는 아민계 측쇄를 구비한다.
- [0080] 일부의 구현에 있어서, 상기 유기 용제는 디메틸 에테르, 디메틸카보네이트, 테트라히드로푸란, 탄산 에스테르계, 메틸 벤젠, 벤젠, 에테르, 프로필렌 옥사이드 및 케톤계 용제 중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0081] 일부의 구현에 있어서, 상기 혼합 용액 중의 방향족 화합물의 농도는 0.2mol/L 내지 2.0mol/L이다.
- [0082] 일부의 구현에 있어서, 상기 리튬 소스는 리튬 금속, 리튬 함량이 40%보다 큰 리튬 합금 중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0083] 일부의 구현에 있어서, 상기 리튬 소스 중의 리튬 원소와 상기 방향족 조성물의 몰 비례값은 2보다 크다.
- [0084] 일부의 구현에 있어서, 상기 리튬 소스의 용해 시간은 5min 내지 10min이고, 상기 리튬 소스의 용해 온도는 10℃ 내지 30℃이다.
- [0085] 일부의 구현에 있어서, 상기 Li-방향족 화합물과 상기 음극 분말 재료의 몰비는 (0.2~2): 1이다.
- [0086] 일부의 구현에 있어서, 상기 음극 분말 재료는 실리콘계 재료, 탄소계 재료 및 실리콘 탄소 복합 재료 중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0087] 일부의 구현에 있어서, 상기 음극 분말 재료의 입경은 50 μm 보다 작다.
- [0088] 일부의 구현에 있어서, 상기 교반의 방식은 자력 교반, 초음파 교반 및 기계 교반 중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0089] 일부의 구현에 있어서, 상기 교반의 시간은 15min 내지 60min이다.
- [0090] 일부의 구현에 있어서, 상기 건조는 보호성 기체에서 진행되고, 상기 보호성 기체는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤 및 크세논 중의 적어도 하나를 포함한다.

- [0091] 일부의 구현에 있어서, 상기 건조의 시간은 15min 내지 60min이다.
- [0092] 일부의 구현에 있어서, 상기 방법은, 리튬 소스를 방향족 조성물 및 유기 용제를 함유한 혼합 용액에 추가하여 리튬화 용액을 형성하되, 상기 리튬화 용액은 Li-방향족 화합물을 포함하고, 상기 방향족 조성물은 알칸계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물 및 할로젠계 측쇄를 구비하는 방향족 화합물을 포함하는 단계; 일산화 규소를 상기 리튬화 용액에 추가하고 교반한 후 여과를 진행하고, 유기 용제로 세척, 여과, 건조를 진행한 후 사전 리튬화된 일산화 규소 재료를 획득하는 단계;를 포함한다.
- [0093] 본 개시는 음극재를 더 제공하며, 상기 음극재는 나노 실리콘, 리튬 산화 규소 화합물 및 방향족 조성물을 포함하고, 상기 리튬 산화 규소 화합물은 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 및 Li_4SiO_4 중의 적어도 하나를 포함하고, 상기 방향족 조성물은 상기 나노 실리콘 및 상기 리튬 산화 규소 화합물을 적어도 일부 피복한다.
- [0094] 일부의 구현에 있어서, 상기 음극재는 내부 코어 및 방향족 조성물층을 포함한다.
- [0095] 일부의 구현에 있어서, 상기 내부 코어는 나노 실리콘 및 리튬 산화 규소 화합물을 포함한다.
- [0096] 일부의 구현에 있어서, 상기 나노 실리콘은 상기 리튬 산화 규소 화합물에 분산된다.
- [0097] 일부의 구현에 있어서, 상기 내부 코어는 SiO_x 를 더 포함하되, x 는 $0.4 \leq x \leq 1.6$ 를 만족한다.
- [0098] 일부의 구현에 있어서, 상기 방향족 조성물은 적어도 두개의 상이한 전위를 가진 방향족 화합물을 포함한다.
- [0099] 일부의 구현에 있어서, 상이한 상기 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위 차이값 ΔV vs Li/Li^+ 은 $0 < \Delta V \leq 0.3\text{V}$ 를 만족한다.
- [0100] 일부의 구현에 있어서, 상기 음극재의 중간값 입경은 $4\mu\text{m}$ 내지 $8\mu\text{m}$ 이다.
- [0101] 일부의 구현에 있어서, 상기 음극재의 비표면적은 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $4.2\text{m}^2/\text{g}$ 이다.
- [0102] 일부의 구현에 있어서, 상기 음극재의 pH 값은 10 내지 11.5이다.
- [0103] 일부의 구현에 있어서, 상기 음극재는 탄소 피복층을 더 포함하고, 상기 탄소 피복층은 상기 내부 코어 상에 피복된다.
- [0104] 일부의 구현에 있어서, 상기 음극재는 탄소 피복층을 더 포함하고, 상기 내부 코어표면, 상기 탄소 피복층의 공동 내 및 탄소 피복층의 외표면에 상기 방향족 조성물이 분포된다.
- [0105] 일부의 구현에 있어서, 상기 음극재에서, 상기 방향족 조성물의 피복량은 0wt% 내지 2wt%이다.
- [0106] 본 개시는 음극 극편을 더 제공하며, 상기 음극 극편은 집전체 및 집전체의 표면에 설치되는 음극층을 포함하고, 상기 음극층은 상술한 임의의 하나의 상기 음극재의 제조 방법으로 획득한 음극재 또는 상술한 임의의 하나의 음극재를 포함한다.
- [0107] 본 개시는 리튬 이온 전지를 더 제공하며, 상기 리튬 이온 전지는 상술한 임의의 하나의 상기 음극 극편을 포함한다.
- [0108] 일부의 구현에 있어서, 상기 리튬 이온 전지는 양극 극편, 격막 및 비수 전해질을 더 포함한다.

발명의 효과

- [0109] 본 개시의 유익한 효과는 아래와 같다.
- [0110] 방향족 화합물이 공액 π 결합을 구비하므로, 리튬의 공액 화합물을 형성할 수 있고, 리튬의 공액 화합물과 재료 사이의 전위차를 통해, 리튬 이온을 재료 내부 깊은 곳에 삽입할 수 있다. 본 방안에 있어서, 상이한 전위차 조합의 방향족 화합물을 이용하여 리튬 삽입 전위차 기울기 채널을 구축할 수 있어, 리튬 소스와 음극 원료가 유기 용제에서 자발적인 급속 화학 리튬 삽입을 진행하게 되고, 리튬 삽입 깊이 및 리튬 삽입 효율을 효과적으로 개선시키고, 비가역적 용량 손실을 감소시키고, 전지 용량을 향상시킨다.

도면의 간단한 설명

- [0111] 도 1은 본 출원의 실시예에서 제공하는 리튬 이온 전지용 음극재 사전 리튬화 처리 방법의 흐름 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0112] 아래의 내용은 본 출원의 실시예의 바람직한 구현이고, 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 대해, 본 출원의 실시예의 원리를 위배하지 않고서, 여러 가지 개선 및 수정을 진행할 수도 있으며, 이러한 개선 및 수정도 본 출원의 실시예의 보호 범위로 시인되는 것을 지적하고자 한다.
- [0113]리튬 삽입 깊이 및 리튬 삽입 효율을 개선시키고, 비가역적 용량 손실을 감소시키고, 전지 용량을 향상시키기 위하여, 본 출원의 실시예는 음극재의 제조 방법을 제공하며, 상기 제조 방법은,
- [0114]리튬화 용액에서 음극 원료에 대해 리튬화 처리를 진행하는 단계를 포함하고,
- [0115]리튬화 용액은 Li-방향족 조성물을 포함하고,
- [0116]여기서, 방향족 조성물은 치환되지 않은 방향족 화합물 및 치환된 방향족 화합물을 포함하거나, 또는 방향족 조성물은 적어도 두개의 치환된 방향족 화합물을 포함한다.
- [0117]본 개시 중의 Li-방향족 조성물은 리튬 소스와 방향족 조성물 중의 방향족 화합물로 형성된 Li-방향족 화합물 착화합물을 가리킨다.
- [0118]방향족 조성물은 적어도 두가지 방향족 화합물을 포함하고, 적어도 하나의 방향족 화합물은 치환기를 함유하는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0119]구체적으로 도 1을 참조할 수 있으며, 방법은 아래와 같은 단계들을 포함한다.
- [0120]단계(S10)에서, 방향족 조성물의 유기 용액과 리튬 소스를 혼합하여 리튬화 용액을 제조하되, 방향족 조성물은 치환되지 않은 방향족 화합물 및 치환된 방향족 화합물을 포함하거나, 또는 방향족 조성물은 적어도 두개의 치환된 방향족 화합물을 포함하고,
- [0121]단계(S20)에서, 리튬화 용액에서 음극 원료에 대해 리튬화 처리를 진행하고, 건조한 후 사전 리튬화된 음극재를 획득한다.
- [0122]본 방안에 있어서, 치환된 방향족 조성물을 최적화시킴으로써, 사전 리튬화 반응을 고액 반응으로 조절하고, 리튬 소스와 리튬 삽입 소스의 접촉면을 향상시키고, 상이한 전위 기울기를 구축하고, π 전자 클라우딩과 Li 결합 강도 방식을 변화시켜, 리튬 삽입 효율과 리튬 삽입 깊이를 향상시킨다. 방향족 조성물을 유기 용제 시스템에 용해시키고, 방향족 화합물과 금속 리튬으로 형성된 공액 화합물을 유기 용제에 분산시키며, 이의 전기 화학 전위는 금속 리튬과 음극 원료(예컨대 일산화 규소) 사이에 있다. 리튬의 공액 화합물과 음극 원료 사이의 전위차를 통해, 리튬 이온은 음극 원료 내부 깊은 곳에 삽입될 수 있다. 따라서, 상이한 전위차 조합의 방향족 화합물을 이용하여 리튬 삽입 전위차 기울기 채널을 구축할 수 있으며, 리튬 소스와 음극 원료가 유기 용제에서 자발적인 금속 화학 리튬 삽입을 진행하게 되고, 리튬 삽입 깊이 및 리튬 삽입 효율을 효과적으로 개선시키고, 비가역적 용량 손실을 감소시키고, 전지 용량을 향상시킨다.
- [0123]일부의 구현에 있어서, 리튬화 용액은 주로 방향족 조성물의 유기 용액 및 리튬 소스로 혼합되어 제조된다.
- [0124]일부의 구현에 있어서, 방향족 화합물은 벤젠, 비페닐, 터페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 테트라센 및 피리딘 중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0125]일부의 구현에 있어서, 치환된 방향족 화합물의 치환기는 알킬, 알콕시, 아릴옥시, 할로젠, 에스테르기, 아민기, 치환 카르보닐기 및 아미드기 중의 적어도 하나를 포함한다. 예를 들어, 치환된 방향족 화합물은 디메틸 비페닐, 2-메틸비페닐, 2,6-루티딘, 아니솔, 디페닐 에테르, 4,4-디플루오로벤조페논, 3-플루오로아니솔, 벤조페논 등일 수 있으며, 여기서 이에 대한 한정을 진행하지 않는다.
- [0126]일부의 구현에 있어서, 알킬은 탄소 원소수가 1 내지 6인 직쇄 또는 측쇄 알킬 중의 적어도 하나를 포함한다. 선택 가능하게, 알킬은 탄소 원소수가 1 내지 3인 직쇄 또는 측쇄 알킬 중의 적어도 하나를 포함하고, 예컨대 메틸(-CH₃), 에틸(-CH₂CH₃), n-프로필(-CH₂CH₂CH₃) 및/또는 이소프로필(-CH(CH₃)₂)을 포함할 수 있다.
- [0127]일부의 구현에 있어서, 알콕시는 탄소 원소수가 1 내지 4인 직쇄 또는 측쇄 알콕시 중의 적어도 하나를 포함한다. 선택 가능하게, 알콕시는 메톡시(-OCH₃) 및/또는 에톡시(-OC₂H₅)를 포함한다.

- [0128] 일부의 구현에 있어서, 아릴옥시는 페녹시(-OPh)를 포함한다.
- [0129] 일부의 구현에 있어서, 할로젠은 -F, -Cl, -Br 및 -I 중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0130] 일부의 구현에 있어서, 에스테르기는 알킬 에스테르기 및 아릴 에스테르기 중의 적어도 하나를 포함한다. 선택 가능하게, 에스테르기는 -COOR₁ 또는 메틸 포르메이트기이되, R₁은 탄소 원소수가 1 내지 3인 직쇄 또는 측쇄 알킬, 페닐 또는 벤질 중의 적어도 하나를 포함한다. 예컨대 HCOOCH₂-, -COOCH₃, -COOCH(CH₃)₂일 수 있으며, 이에 대한 한정을 진행하지 않는다.
- [0131] 일부의 구현에 있어서, 아민기는 -NH₂, -R₂NH₂, -NHR₃ 및 -NR₄R₅ 중의 적어도 하나를 포함하고, R₂는 탄소수가 1 내지 3인 알킬렌 또는 치환 알킬렌 중의 적어도 하나로 부터 선택되고, 예컨대, R₂는 -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-등일 수 있으며, R₃, R₄ 및 R₅는 각자 독립적으로 탄소 원소수가 1 내지 3인 직쇄 또는 측쇄 알킬 중의 적어도 하나로 부터 선택된다.
- [0132] 일부의 구현에 있어서, 치환 카르보닐기는 -COR₆을 포함하고, R₆은 탄소 원소수가 1 내지 6인 직쇄 또는 측쇄 알킬, 페닐 또는 치환 페닐 중의 적어도 하나를 포함한다. 선택 가능하게, 치환 페닐의 치환기의 종류는 앞서 나열된 치환된 방향족 화합물의 치환기의 종류를 참고하며, 예컨대 알킬, 알콕시, 아릴옥시, 할로젠, 에스테르기, 아민기, 치환 카르보닐기 및 아미드기 중의 적어도 하나일 수 있다.
- [0133] 치환된 방향족 화합물의 치환기의 수량 ≥ 1 이고, 즉, 단일 치환일 수 있으며, 다중 치환일 수도 있다. 치환된 방향족 화합물의 치환기의 위치는 제한되지 않는다. 치환된 방향족 화합물의 치환기의 수량은 제한되지 않으며, 예를 들어, 방향족 화합물이 벤젠일 경우, 치환기의 수량은 1 내지 6 사이의 정수일 수 있으며, 예컨대 1, 2, 3 등일 수 있고, 방향족 화합물이 비페닐일 경우, 치환기의 수량은 1 내지 10 사이의 정수일 수 있으며, 예컨대 1, 2, 3, 4, 5 등일 수 있고, 방향족 화합물이 테페닐일 경우, 치환기의 수량은 1 내지 14 사이의 정수일 수 있으며, 예컨대 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 등일 수 있고, 방향족 화합물이 나프탈렌일 경우, 치환기의 수량은 1 내지 8 사이의 정수일 수 있으며, 예컨대 1, 2, 3, 4 등일 수 있고, 방향족 화합물이 안트라센일 경우, 치환기의 수량은 1 내지 10 사이의 정수일 수 있으며, 예컨대 1, 2, 3, 4, 5 등일 수 있고, 방향족 화합물이 페난트렌일 경우, 치환기의 수량은 1 내지 10 사이의 정수일 수 있으며, 예컨대 1, 2, 3, 4, 5 등일 수 있고, 방향족 화합물이 피렌일 경우, 치환기의 수량은 1 내지 10 사이의 정수일 수 있으며, 예컨대 1, 2, 3, 4, 5 등일 수 있고, 방향족 화합물이 테트라센일 경우, 치환기의 수량은 1 내지 12 사이의 정수일 수 있으며, 예컨대 1, 2, 3, 4, 5, 6 등일 수 있고, 방향족 화합물이 피리딘일 경우, 치환기의 수량은 1 내지 5 사이의 정수일 수 있으며, 예컨대 1, 2, 3 등일 수 있음을 설명하고자 한다.
- [0134] 일부의 구현에 있어서, 방향족 조성물이 치환되지 않은 방향족 화합물과 치환된 방향족 화합물을 포함할 경우, 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 3% 내지 97%의 치환되지 않은 방향족 화합물 및 3% 내지 97%의 치환된 방향족 화합물을 포함한다.
- [0135] 치환되지 않은 방향족 화합물이 전위가 너무 높으므로, 리튬 삽입 효율이 낮고, 사전 리튬화된 음극재 일차 효율 상대적으로 낮으며, 치환되지 않은 방향족 화합물과 치환된 방향족 화합물을 조합시킴으로써, π 전자 밀도 공간 분포를 조절하고, 화학 전위 기울기 차이를 구성하고, 리튬 삽입 채널을 구축하여, 심층 리튬 삽입을 실현하고 사전 리튬화 효율을 향상시키며, 사전 리튬화 재료의 일차 효율을 향상시킨다. 구체적인 구현에 있어서, 치환기의 유형을 조절함으로써, 방향족 조성물과 리튬의 화학 반응 강도를 변화시켜, 리튬 삽입 깊이를 촉진시킬 수 있다. 이러한 고액 화학 사전 리튬화는, 발열량이 적고 반응이 온화하여, 분말 또는 극편에 적합하고, 사전 리튬화 효과가 우수하다.
- [0136] 단일의 치환된 방향족 화합물에 비해, 치환된 방향족 화합물과 치환되지 않은 방향족 화합물을 조합시킴으로써, 금속 리튬의 사용량을 감소시키고 생산 비용을 저감시킬 수 있을 뿐만 아니라, 음극 원료(예컨대 일산화 규소)의 사전 리튬화 효과를 향상시킬 수 있다.
- [0137] 선택 가능하게, 방향족 조성물이 치환되지 않은 방향족 화합물과 치환된 방향족 화합물을 포함할 경우, 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 치환된 방향족 화합물은 3%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 97% 등일 수 있으며, 이에 대한 제한을 진행하지 않는다.
- [0138] 일부의 구현에 있어서, 방향족 조성물이 치환되지 않은 방향족 화합물과 치환된 방향족 화합물을 포함할 경우, 방향족 조성물에서, 몰 백분율로,

- [0139] 10% 내지 90%의 알킬 치환된 방향족 화합물 및 10% 내지 90%의 치환되지 않은 방향족 화합물; 또는
- [0140] 20% 내지 80%의 알콕시 치환된 방향족 화합물 및 20% 내지 80%의 치환되지 않은 방향족 화합물; 또는
- [0141] 5% 내지 40%의 할로겐 치환된 방향족 화합물 및 60% 내지 95%의 치환되지 않은 방향족 화합물;을 포함한다.
- [0142] 선택 가능하게, 방향족 조성물이 치환되지 않은 방향족 화합물 및 알킬 치환된 방향족 화합물을 포함할 경우, 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 알킬 치환된 방향족 화합물은 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% 동일 수 있으며, 이에 대한 제한을 진행하지 않는다.
- [0143] 선택 가능하게, 방향족 조성물이 치환되지 않은 방향족 화합물 및 알콕시 치환된 방향족 화합물을 포함할 경우, 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 알콕시 치환된 방향족 화합물은 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% 동일 수 있으며, 이에 대한 제한을 진행하지 않는다.
- [0144] 선택 가능하게, 방향족 조성물이 치환되지 않은 방향족 화합물 및 할로겐 치환된 방향족 화합물을 포함할 경우, 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 할로겐 치환된 방향족 화합물은 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40% 동일 수 있으며, 이에 대한 제한을 진행하지 않는다.
- [0145] 일부의 구현에 있어서, 방향족 조성물이 적어도 두개의 치환된 방향족 화합물을 포함할 경우, 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 구체적으로,
- [0146] 10% 내지 80%의 알킬 치환된 방향족 화합물 및 20% 내지 90%의 알콕시 치환된 방향족 화합물; 또는
- [0147] 60% 내지 95%의 알킬 치환된 방향족 화합물 및 5% 내지 40%의 할로겐 치환된 방향족 화합물; 또는
- [0148] 60% 내지 95%의 알콕시 치환된 방향족 화합물 및 5% 내지 40%의 할로겐 치환된 방향족 화합물; 또는
- [0149] 10% 내지 90%의 하나의 알킬 치환된 방향족 화합물 및 10% 내지 90%의 다른 하나의 알킬 치환된 방향족 화합물; 또는
- [0150] 20% 내지 50%의 알킬 치환된 방향족 화합물, 20% 내지 50%의 할로겐 치환된 방향족 화합물 및 20% 내지 50%의 치환 카르보닐기 치환된 방향족 화합물;
- [0151] 10% 내지 50%의 할로겐 치환된 방향족 화합물 및 50% 내지 90%의 치환 카르보닐기 치환된 방향족 화합물;
- [0152] 20% 내지 50%의 치환 카르보닐기 치환된 방향족 화합물, 20% 내지 50%의 알콕시 치환된 방향족 화합물 및 20% 내지 50%의 할로겐 치환된 방향족 화합물;
- [0153] 50% 내지 95%의 알콕시 치환된 방향족 화합물 및 5% 내지 50%의 치환 카르보닐기 치환된 방향족 화합물; 을 포함할 수 있다.
- [0154] 선택 가능하게, 방향족 조성물이 알킬 치환된 방향족 화합물 및 알콕시 치환된 방향족 화합물을 포함할 경우, 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 알킬 치환된 방향족 화합물은 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% 동일 수 있으며, 이에 대한 제한을 진행하지 않는다.
- [0155] 선택 가능하게, 방향족 조성물이 알킬 치환된 방향족 화합물 및 할로겐 치환된 방향족 화합물을 포함할 경우, 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 알킬 치환된 방향족 화합물은 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% 동일 수 있으며, 이에 대한 제한을 진행하지 않는다.
- [0156] 선택 가능하게, 방향족 조성물이 알콕시 치환된 방향족 화합물 및 할로겐 치환된 방향족 화합물을 포함할 경우, 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 알콕시 치환된 방향족 화합물은 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% 동일 수 있으며, 이에 대한 제한을 진행하지 않는다.
- [0157] 선택 가능하게, 방향족 조성물이 두가지 상이한 알킬 치환된 방향족 화합물을 포함할 경우, 방향족 조성물에서, 몰 백분율로, 그중의 하나의 알킬 치환된 방향족 화합물은 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% 동일 수 있으며, 이에 대한 제한을 진행하지 않는다.
- [0158] 일부의 구현에 있어서, 방향족 조성물은 치환되지 않은 방향족 화합물 및 적어도 두개의 치환된 방향족 화합물을 포함한다.
- [0159] 일부의 구현에 있어서, 방향족 조성물은 치환되지 않은 방향족 화합물 및 적어도 두개의 치환된 방향족 화합물을 포함하고, 치환된 방향족 화합물에는 알킬 치환된 방향족 화합물 및 아민기 치환된 방향족 화합물이 포함된

다. 방향족 화합물 조합이 많을 수록, 무어 배합에 대한 제한이 작으며, 이는 전위 기울기의 세분화가 전자를 궤도 혼성화시킨 후 에너지 수준 세분화시키고, 전자 천이의 전이가 에너지 장벽이 감소하는 것을 극복하고 리튬 삽입 효율이 향상시키기 때문이다.

- [0160] 일부의 구현에 있어서, 방향족 조성물은 20% 내지 50%의 치환되지 않은 방향족 화합물, 20% 내지 50%의 알킬 치환된 방향족 화합물 및 20% 내지 50%의 치환 카르보닐기 치환된 방향족 화합물을 포함한다.
- [0161] 여기서 물 백분율은 어떤 종류의 치환된 방향족 화합물이 상이하게 치환된 모든 방향족 화합물에서의 물 점유율을 가리키는 것을 설명하고자 한다. 물론, 치환기가 A알킬인 방향족 화합물과 치환기가 B알킬인 방향족 화합물의 조합, 또는 치환기가 C알콕시인 방향족 화합물과 치환기가 D알콕시인 방향족 화합물일 수도 있다. 여기서, 이에 대한 한정을 진행하지 않는다.
- [0162] 구체적으로, 알킬 또는 알콕시 치환된 방향족 화합물의 전위가 할로젠 치환된 방향족 화합물보다 낮다. 따라서, 높은 전위의 할로젠 치환된 방향족 화합물의 물 점유율은 알콕시 치환 또는 알킬 치환된 방향족 화합물의 물 점유율보다 낮게 설정된다. 여기서, 상이한 알콕시 치환된 방향족 화합물의 전위 변동폭이 상대적으로 크고, 알콕시 치환된 방향족 화합물과 전위가 상대적으로 낮은 알킬 치환된 방향족 화합물을 조합시킴으로써, 상대적으로 큰 전위 조절 공간을 가질 수 있다.
- [0163] 하나의 치환된 방향족 화합물에 대해, 이의 구조가 두개 이상(두개를 포함)의 상이한 종류의 치환기를 동시에 포함할 경우, 이의 높은 전위 치환기에 대해 (할로젠>카르보닐기>알콕시>알킬에 따라) 분류를 진행하는 것을 설명하고자 한다. 예를 들어, 3-플루오로아니솔에 있어서, 이의 구조가 할로젠-F 및 -OCH₃을 동시에 구비할 경우, 이를 할로젠 치환된 방향족 화합물로 분류하고, 4,4-디플루오로벤조페논에 있어서, 이의 구조가 할로젠-F 및 치환 카르보닐기를 동시에 구비할 경우, 이를 할로젠 치환된 방향족 화합물로 분류한다.
- [0164] 알킬 치환된 방향족 화합물, 알콕시 치환된 방향족 화합물, 할로젠 치환된 방향족 화합물 및 상술한 몇가지 치환을 포함한 방향족 화합물은, 이들의 치환기 차이점으로 인하여 리튬에 대한 상이한 전위 및 전위차를 구비하고, 이를 기초로 전위 기울기 및 리튬 삽입 채널을 구축하여 리튬 삽입 효율을 향상시키기에 유리한 것을 설명하고자 한다.
- [0165] 본 방안에 있어서, 할로젠, 알킬, 알콕시, 에스테르기, 아민기 등의 치환기의 방향족 탄화수소 화합물을 선택하여 조합함으로써, π -공액 전자 분포를 변화시킬 수 있을 뿐만 아니라, 리튬 착화합 구조 및 위치에 영향을 미쳐 화학 리튬 삽입 채널을 구축할 수도 있으며, 금속 리튬과 치환기가 반응하는 것을 피면할 수도 있으며, 예컨대 리튬은 히드록실 또는 카르복실기 그룹과 반응하여 수소를 발생하는 것을 피면할 수도 있다.
- [0166] 아래의 내용은 본 제조 방법에 대한 상세한 해석을 진행한다.
- [0167] 단계(S10)에서, 리튬 소스를 방향족 조성물의 유기 용액에 추가시켜 리튬화 용액을 형성하고, 리튬화 용액에는 Li-방향족 화합물 착화합물이 포함되되, 방향족 조성물은 치환되지 않은 방향족 화합물 및 치환된 방향족 화합물을 포함하거나, 또는 방향족 조성물은 적어도 두개의 치환된 방향족 화합물을 포함한다.
- [0168] 구체적인 구현에 있어서, 유기 용액의 유기 용제는 에테르계, 카보네이트계, 벤젠계 용제 및 케톤계 용제 중의 적어도 하나를 포함한다. 선택 가능하게, 에테르계는 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라히드로푸란, 프로필렌 옥사이드 및 에테르 중의 적어도 하나를 포함하고, 탄산 에스테르계는 디메틸카보네이트를 포함하고, 벤젠계 용제는 벤젠 및 메틸 벤젠 중의 적어도 하나를 포함하고, 케톤계 용제는 아세톤 및 메틸 에틸 케톤 중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0169] 방향족 조성물의 유기 용액의 제조는 유기 용제에 방향족 조성물을 용해시키는 것을 포함한다. 용해의 과정에 교반 처리가 동반되어 용액의 균일성을 향상시킬 수 있으며, 교반의 방식은 자력 교반, 초음파 교반 및 기계 교반 중의 적어도 하나를 포함한다. 선택 가능하게, 교반 처리의 시간은 10min 내지 30min이다.
- [0170] 방향족 조성물의 유기 용액에서, 방향족 조성물의 농도는 0.2mol/L 내지 2mol/L이고, 구체적으로 0.2mol/L, 0.4mol/L, 0.6mol/L, 0.8mol/L, 1.2mol/L, 1.5mol/L 또는 2mol/L일 수 있으나, 나열된 수치에 제한되는 것이 아니며, 해당 수치 범위 내의 기타 나열되지 않은 수치도 마찬가지로 적용된다.
- [0171] 단일 조성의 방향족 화합물에 비해, 사전 리튬화 효율을 향상시키기 위하여, 사전 리튬화 용액 중의 방향족 화합물 농도 요구가 높고, 방향족 화합물 소모량이 크며, 본 출원의 방향족 조성물 배분을 이용함으로써, 방향족 화합물의 농도를 효과적으로 감소시켜, 방향족 화합물이 재료의 사전 리튬화 처리 과정에서의 소모를 감소시키

고, 사전 리튬화 비용을 감소시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

- [0172] 리튬 소스가 유기 용액에 추가된 후 2단계 반응이 발생하고, 첫째로, 금속 리튬 소스(고체상)가 유기 용액 중의 방향족 화합물(액체상)과 반응하여, 금속 착화합물(Li-방향족 화합물 착화합물)이 형성되어, 금속 Li이 유기 용제에 용해되어 액체 리튬 소스로 된다. 둘째로, 리튬 삽입된 방향족 화합물(Li-방향족 화합물 착화합물)은 상이한 치환기를 구비하므로, Li-방향족 화합물 착화합물이 다수의 전위 기울기를 구비하게 하고, Li의 이전 난이도를 효과적으로 감소시키고, SiO를 사전 리튬화하는 반응에서 계면 근처의 리튬 농도를 유지시켜, 효율적이고 심층적인 리튬 삽입을 실현할 수 있다.
- [0173] 구체적인 구현에 있어서, 리튬 소스는 리튬 금속 및 리튬 함량이 40%보다 큰 리튬 합금 중의 적어도 하나를 포함한다. 선택 가능하게, 리튬 소스는 분말, 시트 또는 블록 등의 형식으로 방향족 조성물의 유기 용액과 혼합될 수 있다.
- [0174] 리튬 소스는 Li으로 계산 시 방향족 조성물과의 몰 비레값은 2보다 크고, 진일보로 4보다 크거나 동일할 수 있으며, 몰 비레값은 구체적으로 4, 5, 6, 7 동일 수 있다. 리튬 소스와 방향족 조성물의 몰 비레값은 4보다 크거나 동일하고, 리튬 소스를 과다하게 확보할 수 있어, 금속 착화합물(Li-방향족 화합물 착화합물)을 리튬화 용액에서 포화 상태로 신속하게 도달할 수 있게 하여, 사전 리튬화 처리가 필요한 재료가 목표 일차 효율에 도달할 수 있도록 확보하여, 충분히 사전 리튬화되고, 효율을 향상시키는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0175] 리튬 소스는 유기 용액에 용해되고, 구체적인 구현에 있어서, 리튬 소스의 용해 시간은 5min 내지 10min이고, 구체적으로 5min, 6min, 7min, 8min, 9min, 10min 동일 수 있으며, 리튬 소스의 용해 온도는 상온이고, 10℃ 내지 30℃이며, 구체적으로 10℃, 15℃, 20℃, 25℃, 30℃ 동일 수 있으나, 나열된 수치에 제한되는 것이 아니며, 해당 수치 범위 내의 기타 나열되지 않은 수치도 마찬가지로 적용된다.
- [0176] 용해 온도 범위 내에서, 유기 용제와 유기 화합물은 액체상 혼합 상태를 나타내게 하여야 함을 설명하고자 한다.
- [0177] 선택 가능하게, 리튬 소스를 유기 용액에 추가한 후, 적당히 교반하여 리튬 소스와 유기 용액이 더욱 균일하게 혼합되게 할 수도 있으며, 추가한 음극 원료가 더욱 균일하게 표면 사전 리튬화 처리가 진행되게 할 수도 있다.
- [0178] 단계(S20)에서, 음극 원료를 리튬화 용액에 추가하고 건조를 진행한 후 사전 리튬화된 음극재를 획득한다.
- [0179] 액체상의 리튬화 용액에는 Li-방향족 화합물 착화합물이 함유되어, 음극 원료의 반응 계면을 최대화시키고 반응 면적을 증대시키고 리튬 이온의 수송 저항력을 감소시킬 수 있으며, 리튬화 반응 과정에서, Li^+ 는 방향족 화합물에서 이탈되어 분말 재료에 진입하여, 산화 환원 반응이 발생하고, 상이한 전위차 조합의 Li-방향족 화합물 착화합물을 통해 음극 원료의 사전 리튬화 반응 효율을 조절하여 심층 리튬 삽입을 실현하는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0180] 구체적인 구현에 있어서, 음극 원료는 실리콘계 재료, 탄소계 재료 및 실리콘 탄소 복합 재료 중의 적어도 하나를 포함한다. 구체적으로, 실리콘계 재료는 구체적으로 산화 규소, 규소 단체, 일산화 규소일 수 있으며, 탄소계 재료는 구체적으로 그래파이트일 수 있고, 실리콘 탄소 복합 재료는 구체적으로 $SiO_x@C$, $Si@C$ 동일 수 있다. 구체적으로, 음극 원료가 $SiO@C$ 일 경우, Li-방향족 화합물 착화합물이 탄소층에 침입된 후, 리튬 소스에 리튬 삽입 반응이 발생하면서, 방향족 화합물은 내부 코어 실리콘 입자 표면, 탄소층 중의 미세공 공동 및 탄소층의 외표면에 일부 증착되어, 방향족 화합물 축적층을 형성하고, 용제가 증발한 후 공동 내에 유기 고분자 결정층이 형성된다. 유기 고분자 결정층을 형성할 경우, 대량의 공액 Li 소스가 회복된다. 따라서, 형성 과정에서, 이러한 축적된 유기 리튬화물은 SEI 층의 일부가 되고, 활성 기타 활성 리튬의 소모를 감소시켜, 형성 과정에서의 일차 효율 손실을 감소시키고 효율을 향상시킨다.
- [0181] 다른 일부 구현에 있어서, 음극 원료를 리튬화 용액에 추가하여 교반한 후 여과하고, 유기 용제로 세척, 여과, 건조를 진행한 후 사전 리튬화된 음극재를 획득한다. 선택 가능하게, 일산화 규소를 리튬화 용액에 추가하여 교반한 후 여과하고, 유기 용제로 세척, 여과, 건조를 진행한 후 사전 리튬화된 일산화 규소 재료를 획득한다.
- [0182] 음극 원료가 SiO 일 경우, 리튬의 삽입 정도는 더욱 깊어지고, 더욱 많은 리튬이 삽입되며, 표면에 한층의 조밀한 유기층을 형성할 수 있다. 이어서 탄소층 회복을 진행할 때, 고온은 이러한 부분의 유기층을 탄화하게 되고, 내부에는 특수 기능원자단과 도핑 원소 분포의 탄소층이 형성되고, 이러한 도핑 원소는 원자 레벨의 분산을 실현하고 탄소층의 전도성을 향상시킬 수 있다.

- [0183] 리튬 소스와 음극 원료의 물 비례값은 2보다 크거나 동일하고, 물 비례값은 구체적으로 2, 3, 4, 5, 6, 7 등일 수 있다. 리튬 소스와 음극 원료의 물량의 비례값은 2보다 크거나 동일하고, 리튬 소스를 과다하게 확보할 수 있어, 금속 착화합물(Li-방향족 화합물 착화합물)을 리튬화 용액에서 포화 상태로 신속하게 도달할 수 있게 하여, 사전 리튬화 처리가 필요한 음극재가 목표 일차 효율에 도달할 수 있도록 확보하여, 충분히 사전 리튬화되고, 효율을 향상시키는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0184] 일부의 구현에 있어서, 음극 원료를 분말 또는 극편의 형식으로 리튬화 용액에 추가하여 리튬화 처리를 진행한다. 선택 가능하게, 분말의 입경은 $50\mu\text{m}$ 보다 작고, 구체적으로 1nm, 3nm, 5nm, 10nm, 50nm, $0.1\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$, $30\mu\text{m}$ 또는 $40\mu\text{m}$ 등일 수 있으나, 나열된 수치에 제한되는 것이 아니며, 해당 수치 범위 내의 기타 나열되지 않은 수치도 마찬가지로 적용된다. 입경이 클 수록, 비표면적이 작아지고, 리튬 삽입 효율이 저감된다. 일정한 리튬 삽입 효율을 확보하는 것을 기초로, 본 출원에서 제공하는 방향족 조성물 배분 방식을 선택함으로써, 분말 입경의 적용 범위를 확대시킬 수 있으며, 음극재의 중간압 입경이 작을 수록 좋으나, 공정 비용을 감안하여, 바람직하게, 음극재의 중간압 입경은 1nm 내지 10nm이다.
- [0185] Li-방향족 화합물 착화합물과 음극 원료의 물비는 (0.2~2): 1이고, 구체적으로 0.2: 1, 0.4: 1, 0.5: 1, 0.8: 1, 1: 1, 1.2: 1, 1.5: 1, 1.8: 1 또는 2: 1 등일 수 있으며, 이로써 상대적으로 낮은 비례에서 높은 효율의 사전 리튬화 처리를 완료하는 것을 실현한다. 낮은 농도 비례에서, 예를 들어 Li-방향족 화합물 착화합물과 음극 원료의 물비가 0.46에서, 단시간(30min) 내에 사전 리튬화된 음극재의 일차 효율이 90% 이상에 도달하는 것을 실현하고 음극 원료의 사전 리튬화 효율을 현저히 향상시킬 수도 있다.
- [0186] 일부의 구현에 있어서, 음극 원료를 리튬화 용액에 추가한 후 교반을 진행하고, 교반의 방식은 자력 교반, 초음파 교반 및 기계 교반 중의 적어도 하나를 포함한다. 교반의 시간은 15min 내지 60min이고, 구체적으로 15min, 20min, 25min, 30min, 35min, 40min, 45min, 50min, 55min, 60min 등일 수 있으나, 나열된 수치에 제한되는 것이 아니며, 해당 수치 범위 내의 기타 나열되지 않은 수치도 마찬가지로 적용된다. 구체적인 실시예에 있어서, 방향족 조성물의 배분 상황에 따라, 상응한 교반 반응 시간을 선택할 수 있으며, 일반적으로, 교반 시간이 길 수록 반응이 더욱 충분히 진행되고, 방향족 조성물 제형으로 도달할 수 있는 사전 리튬화 한계에 도달하여 재료가 목표 일차 효율에 도달할 수 있게 하기에 유리하다.
- [0187] 교반한 후 여과하고, 유기 용제로 세척을 진행하며, 세척할 때 이용되는 유기 용제는 유기 용액을 제조할 때 이용되는 유기 용제 중의 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0188] 건조는 보호성 기체에서 진행되고, 보호성 기체는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤 및 크세논 중의 적어도 하나를 포함한다.
- [0189] 건조의 시간은 15min 내지 60min이고, 구체적으로 15min, 20min, 25min, 30min, 35min, 40min, 45min, 50min, 55min, 60min 등일 수 있다. 건조 처리는 재료 표면의 용제 휘발에 유리하고, 용제의 휘발 속도를 감안하여, 건조 시간을 상술한 범위 내로 제어하여 제조 효율을 향상시키기에 유리할 수 있다.
- [0190] 선택 가능하게, 아르곤 보호에서의 상온 및 상압의 글로브 박스를 이용하여 자연 건조를 진행하고, 글로브 박스 내의 O_2 함량은 0.1ppm보다 작고, H_2O 함량은 0.01ppm보다 작다. 또는, 건조한 아르곤을 이용하여 분말 재료를 10min 내지 30min 동안 퍼징하여, 재료 표면에 점착된 유기 용제를 완전히 휘발시켜 건조한 사전 리튬화 분말체를 제조한다.
- [0191] 본 출원의 실시예는 음극재의 제조 방법을 제공하며, 상기 제조 방법은,
- [0192] 리튬화 용액에서 음극 원료에 대해 리튬화 처리를 진행하는 단계를 포함하고,
- [0193] 리튬화 용액은 Li-방향족 조성물을 포함하고,
- [0194] 여기서, 방향족 조성물은 적어도 두개의 상이한 전위를 가진 방향족 화합물을 포함한다.
- [0195] 일부의 구현에 있어서, 방향족 화합물 대비 리튬의 전위 범위는 0~0.5V vs Li/Li^+ 이다. 여기서, 방향족 화합물이 리튬에 대한 전위는 리튬 사용 4X4X4 bulk 리튬 모델을 참고하고, 여기서, 브릴루앵 영역의 K 포인트 분포는 9X9X9로 설정되어 테스트되어 획득된다. 방향족 화합물로 리튬 삽입 전위차 기울기 채널을 구축함으로써, 심층 리튬 삽입을 실현하고 사전 리튬화 효율을 향상시키며, 재료의 일차 효율을 향상시킨다.
- [0196] 일부의 구현에 있어서, 상이한 방향족 화합물 사이에는 리튬에 대한 전위 기울기가 구비된다.

- [0197] 일부의 구현에 있어서, 상이한 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위 차이값 ΔV vs Li/Li^+ 은 $0 < \Delta V \leq 0.3\text{V}$ 를 만족한다.
- [0198] 일부의 구현에 있어서, 상이한 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위 차이값 ΔV vs Li/Li^+ 는 $0 < \Delta V \leq 0.1\text{V}$ 를 만족한다.
- [0199] 본 개시의 실시예는 음극재를 더 제공하며, 상기 음극재는 나노 실리콘, 리튬 산화 규소 화합물 및 방향족 조성물을 포함하고, 리튬 산화 규소 화합물은 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 및 Li_4SiO_4 중의 적어도 하나를 포함하고, 방향족 조성물은 나노 실리콘 및 리튬 산화 규소 화합물을 적어도 일부 피복한다.
- [0200] 상술한 방안에서 있어서, 음극 원료가 사전 리튬화 처리를 진행할 경우 산화 규소 음극 원료 내에 더욱 많은 리튬 이온을 삽입시켜, 리튬 삽입 깊이 및 리튬 삽입 효율을 개선시킬 수 있으며, 충전 및 방전 과정에, 리튬 이온은 방향족 화합물에서 탈리되고 산화 규소 재료에 진입하여 산화 환원 반응이 발생하며, 산화 규소 음극 원료 중의 산소를 치환하고, 산화 규소 재료의 표면에 일부의 잔류 알칼리를 형성하여, 재료 수성 가공 성능을 향상시키고, 비가역적 용량 손실을 감소시키고, 전지 용량을 향상시킨다.
- [0201] 일부의 구현에 있어서, 음극재는 내부 코어 및 방향족 조성물층을 포함한다.
- [0202] 일부의 구현에 있어서, 내부 코어는 나노 실리콘 및 리튬 산화 규소 화합물을 포함한다.
- [0203] 일부의 구현에 있어서, 나노 실리콘은 리튬 산화 규소 화합물에 분산된다.
- [0204] 일부의 구현에 있어서, 내부 코어는 SiO_x 를 더 포함하되, x 는 $0.4 \leq x \leq 1.6$ 를 만족한다.
- [0205] 일부의 구현에 있어서, 방향족 조성물은 적어도 두개의 상이한 전위를 가진 방향족 화합물을 포함한다.
- [0206] 일부의 구현에 있어서, 상이한 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위 차이값 ΔV vs Li/Li^+ 는 $0 < \Delta V \leq 0.3\text{V}$ 를 만족하고, 구체적으로 0.05V, 0.1V, 0.15V, 0.2V, 0.25V, 0.3V 등일 수 있으며, 여기서 이에 대한 한정을 진행하지 않는다.
- [0207] 일부의 구현에 있어서, 음극재의 중간값 입경은 $4\mu\text{m}$ 내지 $8\mu\text{m}$ 이고, 구체적으로 $4\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$, $6\mu\text{m}$, $7\mu\text{m}$, $8\mu\text{m}$ 등일 수 있으며, 여기서 이에 대한 한정을 진행하지 않는다. 음극재의 중간값 입경을 상술한 범위 내에 제어하는 것은 음극재 순환 성능의 향상에 유리하다.
- [0208] 일부의 구현에 있어서, 음극재의 비표면적은 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $4.2\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 구체적으로 $1.5\text{m}^2/\text{g}$, $1.8\text{m}^2/\text{g}$, $2\text{m}^2/\text{g}$, $2.5\text{m}^2/\text{g}$, $3\text{m}^2/\text{g}$, $3.5\text{m}^2/\text{g}$, $4\text{m}^2/\text{g}$, $4.2\text{m}^2/\text{g}$ 등일 수 있으며, 여기서 이에 대한 한정을 진행하지 않는다. 음극재의 비표면적을 상술한 범위 내에 제어하는 것은 음극재 순환 성능의 향상에 유리하다.
- [0209] 일부의 구현에 있어서, 음극재의 pH 값은 10 내지 11.5이고, 구체적으로 10, 10.1, 10.2, 10.3, 10.4, 10.5, 10.6, 10.8, 11, 11.2, 11.5 등일 수 있다. 재료를 상대적으로 낮은 알칼리성에 유지시킬 수 있으며, 재료 수성 가공 성능을 향상시키고 음극재의 일차 효율을 향상시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.
- [0210] 일부의 구현에 있어서, 음극재는 탄소 피복층을 더 포함한다.
- [0211] 일부의 구현에 있어서, 음극재는 탄소 피복층을 더 포함하고, 탄소 피복층은 내부 코어 상에 피복된다.
- [0212] 일부의 구현에 있어서, 음극재는 탄소 피복층을 더 포함하고, 내부 코어의 표면, 탄소 피복층의 공도 내 및 탄소 피복층의 외표면에는 방향족 조성물이 분포된다.
- [0213] 일부의 구현에 있어서, 전지용 음극재를 리튬화시킴에 있어서, 방향족 화합물의 피복량은 0wt% 내지 2wt%이고, 구체적으로 0.1wt%, 0.3wt%, 0.5wt%, 0.7wt%, 1wt%, 1.2wt%, 1.4wt%, 1.5wt%, 1.6wt%, 1.8wt%, 2wt% 등일 수 있으며, 여기서 이에 대한 한정을 진행하지 않는다.
- [0214] 본 개시의 실시예는 음극 극편을 더 제공하며, 상기 음극 극편은 집전체 및 집전체의 표면에 설치되는 음극층을 포함하고, 음극층은 상술한 임의의 하나의 음극재의 제조 방법으로 획득한 음극재 또는 상술한 임의의 하나의 리튬 이온 전지용 음극재를 포함한다.
- [0215] 본 개시의 실시예는 리튬 이온 전지를 더 제공하며, 상기 리튬 이온 전지는 상술한 임의의 하나의 음극 극편을

포함한다.

- [0216] 일부의 구현에 있어서, 리튬 이온 전지는 양극 극편, 격막 및 비수전해질을 더 포함한다.
- [0217] 아래에 다수의 실시예로 나누어 본 출원의 실시예에 대한 진일보의 설명을 진행하기로 한다. 여기서, 본 출원의 실시예는 아래의 구체적인 실시예에 제한되지 않는다. 보호 범위 내에서 적당히 변경을 진행하여 실시할 수 있다.
- [0218] 실시예 1
- [0219] 본 실시예는 리튬 이온 전지용 음극재의 사전 리튬화 방법을 제공하며, 상기 방법은,
- [0220] 1) 1: 1: 1의 몰비로 벤조 페논(BP), 디메틸 비페닐(4,4-DMBP)과 4,4-디플루오로벤조페논(4,4-DFBP)을 혼합시켜 방향족 조성물을 획득하고, 0.1mol의 방향족 조성물을 취하여 200mL의 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(DME)에 용해시키고, 자력 교반으로 30min 동안 처리를 진행하여 방향족 조성물의 유기 용액을 획득하는 단계;
- [0221] 2) 유기 용액에 0.45mol의 리튬 함량이 99.5%보다 큰 리튬 시트를 추가하고, 10min 동안 정치시켜 리튬을 충분히 용해시켜, 리튬화 용액을 형성하되, 상이한 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위차는 0.071V vs Li/Li⁺인 단계;
- [0222] 3) 200mL의 리튬화 용액에 10g의 SiO 분말(0.22mol)을 추가하고 자력 교반을 통해 30min(실험 그룹 1)과 60min(실험 그룹 2) 동안 처리를 진행하고, 흡입 여과 후 무수 에탄올로 반복하여 3회 세척하고, 여과 후 글로브 박스에 배치하여 30min 동안 자연 휘발 건조하여 사전 리튬화된 SiO 분말을 획득하여, S1와 S101로 표기하는 단계;를 포함한다.
- [0223] 본 실시예에서 제조된 음극재는 내부 코어 및 방향족 조성물층을 구비하고, 방향족 조성물층은 내부 코어 상에 적어도 일부 피복되고, 내부 코어는 Si, SiO_x 및 규산 리튬 재료를 포함하고, 방향족 조성물층은 BP, 4,4-DMBP, 4,4-DFBP를 포함하고, 음극재에서, 방향족 조성물의 피복량은 0.5wt%이다.
- [0224] 상술한 각종의 방향족 화합물의 리튬에 대한 전위 테스트 방법은, 리튬 사용 4X4X4 bulk 리튬 모델을 참고하고, 여기서, 브릴루앵 영역의 K 포인트 분포를 9X9X9로 설정한다. 방향족 화합물 고유의 리튬에 대한 전위는 아래의 등식으로 얻고, $E = -\Delta G/n$, 여기서, ΔG 는 방향족 화합물 리튬화 반응의 반응 에너지(단위는 eV임)이고, n는 리튬화 반응에서 전달되는 전자의 수량이고, E는 고유의 리튬에 대한 전위이다. 모든 수치는 모두 오픈 소스 소프트웨어 QUANTUM-ESPRESSO에서 진행되고, 상술한 소프트웨어는 평면파 기초 세트 기반의 밀도 함수 계산 소프트웨어이다. 방향족 화합물 및 이의 리튬화물은 단일 분자 모델을 통해 계산된다. PBE/GGA 방식은 전위 추정에 사용되고, Gamma 포인트는 에너지 계산에 사용된다. 그중의 모델 수렴 임계값은 1.0E-5 eV/cell 이하이고, 분자 간의 상호 작용력 수렴 임계값은 0.02eV/Å³이고, 계산에서 전자 스핀의 영향을 감안하여야 하고, 최종으로, DFT-D3(0)방법을 통해 원자(분자) 간의 약한 상호작용 에너지를 시뮬레이팅한다. 리튬에 대한 평균 전위차는 방향족 화합물의 고유의 리튬에 대한 전위의 차이값이다.
- [0225] 실시예 2
- [0226] 본 실시예는 리튬 이온 전지용 음극재의 사전 리튬화 방법을 제공하며, 실시예 1을 참조하면, 차이점으로, 1: 2: 1의 몰비로 벤조 페논(BP), 디메틸 비페닐(4,4-DMBP)과 4,4-디플루오로벤조페논(4,4-DFBP)을 혼합하여 방향족 조성물을 획득한다.
- [0227] 제조된 사전 리튬화된 SiO 분말을 S2로 표기하되, 상이한 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위차는 0.076V이다.
- [0228] 본 실시예에서 제조된 음극재는 내부 코어 및 방향족 조성물층을 구비하고, 방향족 조성물층은 내부 코어 상에 적어도 일부 피복되고, 내부 코어는 Si, SiO_x 및 규산 리튬 재료를 포함하고, 방향족 조성물층은 BP, 4,4-DMBP, 4,4-DFBP를 포함하고, 음극재에서, 방향족 조성물의 피복량은 0.3wt%이다.
- [0229] 실시예 3
- [0230] 본 실시예는 리튬 이온 전지용 음극재의 사전 리튬화 방법을 제공하며, 실시예 1을 참조하면, 차이점으로, 1: 1의 몰비로 디메틸 비페닐(4,4-DMBP)과 4,4-디플루오로벤조페논(4,4-DFBP)을 혼합하여 방향족 조성물을 획득한다.

- [0231] 제조된 사전 리튬화된 SiO 분말을 S3로 표기하고, 상이한 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위차는 0.128V이다.
- [0232] 본 실시예에서 제조된 음극재는 내부 코어 및 방향족 조성물층을 구비하고, 방향족 조성물층은 내부 코어 상에 적어도 일부 피복되고, 내부 코어는 Si, SiO_x 및 규산 리튬 재료를 포함하고, 방향족 조성물층은 4,4-DMBP, 4,4-DFBP를 포함하고, 음극재에서, 방향족 조성물의 피복량은 0.1wt%이다.
- [0233] 실시예 4
- [0234] 본 실시예는 리튬 이온 전지용 음극재의 사전 리튬화 방법을 제공하며, 실시예 1을 참조하면, 차이점으로, 1: 1의 몰비로 벤조 페논(BP)과 4,4-디플루오로벤조페논(4,4-DFBP)을 혼합하여 방향족 조성물을 획득한다.
- [0235] 제조된 사전 리튬화된 SiO 분말을 S4로 표기하고, 상이한 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위차는 0.152V이다.
- [0236] 본 실시예에서 제조된 음극재는 내부 코어 및 방향족 조성물층을 구비하고, 방향족 조성물층은 내부 코어 상에 적어도 일부 피복되고, 내부 코어는 Si, SiO_x 및 규산 리튬 재료를 포함하고, 방향족 조성물층은 BP, 4,4-DFBP를 포함하고, 음극재에서, 방향족 조성물의 피복량은 0.1wt%이다.
- [0237] 실시예 5
- [0238] 본 실시예는 리튬 이온 전지용 음극재의 사전 리튬화 방법을 제공하며, 실시예 1을 참조하면, 차이점으로, 2: 1의 몰비로 벤조 페논(BP)과 4,4-디플루오로벤조페논(4,4-DFBP)을 혼합하여 방향족 조성물을 획득한다.
- [0239] 제조된 사전 리튬화된 SiO 분말을 S5로 표기하고, 상이한 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위차는 0.133V이다.
- [0240] 본 실시예에서 제조된 음극재는 내부 코어 및 방향족 조성물층을 구비하고, 방향족 조성물층은 내부 코어 상에 적어도 일부 피복되고, 내부 코어는 Si, SiO_x 및 규산 리튬 재료를 포함하고, 방향족 조성물층은 BP, 4,4-DFBP를 포함하고, 음극재에서, 방향족 조성물층의 피복량은 0.3wt%이다.
- [0241] 실시예 6
- [0242] 본 실시예는 리튬 이온 전지용 음극재의 사전 리튬화 방법을 제공하며, 실시예 1을 참조하면, 차이점으로, 1: 1: 1의 몰비로 벤조 페논(BP), 아니솔과 3-플루오로아니솔을 혼합하여 방향족 조성물을 획득한다.
- [0243] 제조된 사전 리튬화된 SiO 분말을 S6으로 표기하고, 상이한 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위차는 0.090V이다.
- [0244] 본 실시예에서 제조된 음극재는 내부 코어 및 방향족 조성물층을 구비하고, 방향족 조성물층은 내부 코어 상에 적어도 일부 피복되고, 내부 코어는 Si, SiO_x 및 규산 리튬 재료를 포함하고, 방향족 조성물층은 BP, 아니솔, 3-플루오로아니솔을 포함하고, 음극재에서, 방향족 조성물의 피복량은 0.2wt%이다.
- [0245] 실시예 7
- [0246] 본 실시예는 리튬 이온 전지용 음극재의 사전 리튬화 방법을 제공하며, 실시예 1을 참조하면, 차이점으로, 1: 1: 1의 몰비로 벤조 페논(BP), 아니솔과 디페닐 에테르를 혼합하여 방향족 조성물을 획득한다.
- [0247] 제조된 사전 리튬화된 SiO 분말을 S7로 표기하고, 상이한 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위차는 0.094V이다.
- [0248] 본 실시예에서 제조된 음극재는 내부 코어 및 방향족 조성물층을 구비하고, 방향족 조성물층은 내부 코어 상에 적어도 일부 피복되고, 내부 코어는 Si, SiO_x 및 규산 리튬 재료를 포함하고, 방향족 조성물층은 BP, 아니솔, 디페닐 에테르를 포함하고, 음극재에서, 방향족 조성물의 피복량은 0.4wt%이다.
- [0249] 실시예 8
- [0250] 본 실시예는 리튬 이온 전지용 음극재의 사전 리튬화 방법을 제공하며, 실시예 1을 참조하면, 차이점으로, 1: 1의 몰비로 벤조 페논(BP)과 아니솔을 혼합하여 방향족 조성물을 획득한다.
- [0251] 제조된 사전 리튬화된 SiO 분말을 S8로 표기하고, 상이한 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전

위차는 0.121V이다.

- [0252] 본 실시예에서 제조된 음극재는 내부 코어 및 방향족 조성물층을 구비하고, 방향족 조성물층은 내부 코어 상에 적어도 일부 피복되고, 내부 코어는 Si, SiO_x 및 규산 리튬 재료를 포함하고, 방향족 조성물층은 방향족 화합물 BP, 아니솔을 포함하고, 음극재에서, 방향족 조성물의 피복량은 0.2wt%이다.
- [0253] 실시예 9
- [0254] 본 실시예는 리튬 이온 전지용 음극재의 사전 리튬화 방법을 제공하며, 실시예 1을 참조하면, 차이점으로, 1: 1의 몰비로 벤조 페논(BP)과 3-플루오로아니솔을 혼합하여 방향족 조성물을 획득한다.
- [0255] 제조된 사전 리튬화된 SiO 분말을 S9로 표기하고, 상이한 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위차는 0.169V이다.
- [0256] 본 실시예에서 제조된 음극재는 내부 코어 및 방향족 조성물층을 구비하고, 방향족 조성물층은 내부 코어 상에 적어도 일부 피복되고, 내부 코어는 Si, SiO_x 및 규산 리튬 재료를 포함하고, 방향족 조성물층은 BP, 3-플루오로아니솔을 포함하고, 음극재에서, 방향족 조성물의 피복량은 0.2wt%이다.
- [0257] 실시예 10
- [0258] 본 실시예는 리튬 이온 전지용 음극재의 사전 리튬화 방법을 제공하며, 실시예 1을 참조하면, 차이점으로,
- [0259] 1) 1: 1: 1의 몰비로 벤조 페논(BP), 디메틸 비페닐(4,4-DMBP)과 4,4-디플루오로벤조페논(4,4-DFBP)을 혼합시켜 방향족 조성물을 획득하고, 0.1mol의 방향족 조성물을 취하여 200mL의 에틸 셀룰로오스(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)의 혼합 용액에 용해시키고, EC: DMC의 몰비는 1: 1이고, 자력 교반으로 30min 동안 처리를 진행하여 유기 용액을 획득하고,
- [0260] 2) 유기 용액에 0.45mol의 리튬 함량이 99.5%보다 큰 리튬 시트를 추가하고, 10min 동안 정치시켜 리튬을 충분히 용해시켜, 리튬화 용액을 형성하고, 리튬화 용액 농도는 0.5mol/L이고, 상이한 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위차는 0.080V이고,
- [0261] 3) 200mL의 리튬화 용액에 10g의 SiO 분말(0.22mol)을 추가하고, 자력 교반을 통해 30min 동안 처리를 진행하고, 흡입 여과 후 무수 에탄올로 반복하여 3회 세척하고, 여과 후 글로브 박스에 배치하여 30min 동안 자연 휘발 건조하여 사전 리튬화된 SiO 분말을 획득하여, S10으로 표기한다.
- [0262] 본 실시예에서 제조된 음극재는 내부 코어 및 방향족 조성물층을 구비하고, 방향족 조성물층은 내부 코어 상에 적어도 일부 피복되고, 내부 코어는 Si, SiO_x 및 규산 리튬 재료를 포함하고, 방향족 조성물층은 BP, 4,4-DMBP, 4,4-DFBP를 포함하고, 음극재에서, 방향족 조성물의 피복량은 0.5wt%이다.
- [0263] 실시예 11
- [0264] 본 실시예는 리튬 이온 전지용 음극재의 사전 리튬화 방법을 제공하며, 실시예 1을 참조하면, 차이점으로, 1: 1: 1의 몰비로 벤조 페논(BP), 디메틸 비페닐(4,4-DMBP)과 비페닐을 혼합하여 방향족 조성물을 획득한다.
- [0265] 제조된 사전 리튬화된 SiO 분말을 S11로 표기하고, 상이한 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위차는 0.108V이다.
- [0266] 본 실시예에서 제조된 음극재는 내부 코어 및 방향족 조성물층을 구비하고, 방향족 조성물층은 내부 코어 상에 적어도 일부 피복되고, 내부 코어는 Si, SiO_x 및 규산 리튬 재료를 포함하고, 방향족 조성물층은 BP, 4,4-DMBP, 비페닐을 포함하고, 음극재에서, 방향족 조성물의 피복량은 0.3wt%이다.
- [0267] 실시예 12
- [0268] 본 실시예는 리튬 이온 전지용 음극재의 사전 리튬화 방법을 제공하며, 실시예 1을 참조하면, 차이점으로, 1: 1의 몰비로 디메틸 비페닐(4,4-DMBP)과 비페닐을 혼합하여 방향족 조성물을 획득한다.
- [0269] 제조된 사전 리튬화된 SiO 분말을 S12로 표기한다. 상이한 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위차는 0.155V이다.
- [0270] 본 실시예에서 제조된 음극재는 내부 코어 및 방향족 조성물층을 구비하고, 방향족 조성물층은 내부 코어 상에

적어도 일부 피복되고, 내부 코어는 Si, SiO_x 및 규산 리튬 재료를 포함하고, 방향족 조성물층은 4,4-DMBP, 비페닐을 포함하고, 음극재에서, 방향족 조성물의 피복량은 0.2wt%이다.

[0271] 실시예 13

[0272] 본 실시예는 리튬 이온 전지용 음극재의 사전 리튬화 방법을 제공하며, 실시예 1을 참조하면, 차이점으로, 1: 1의 몰비로 디메틸 비페닐(4,4-DMBP)과 2-메틸비페닐을 혼합하여 방향족 조성물을 획득한다.

[0273] 제조된 사전 리튬화된 SiO 분말을 S13으로 표기하고, 상이한 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위차는 0.089V이다.

[0274] 본 실시예에서 제조된 음극재는 내부 코어 및 방향족 조성물층을 구비하고, 방향족 조성물층은 내부 코어 상에 적어도 일부 피복되고, 내부 코어는 Si, SiO_x 및 규산 리튬 재료를 포함하고, 방향족 조성물층은 4,4-DMBP, 2-메틸비페닐을 포함하고, 음극재에서, 방향족 조성물의 피복량은 0.3wt%이다.

[0275] 실시예 14

[0276] 본 실시예는 리튬 이온 전지용 음극재의 사전 리튬화 방법을 제공하며, 실시예 1을 참조하면, 차이점으로, 1: 1의 몰비로 벤조 페논(BP)과 2,6-루티딘을 혼합하여 방향족 조성물을 획득한다.

[0277] 제조된 사전 리튬화된 SiO 분말을 S14로 표기하고, 상이한 방향족 화합물 사이에 구비되는 리튬에 대한 평균 전위차는 0.085V이다.

[0278] 본 실시예에서 제조된 음극재는 내부 코어 및 방향족 조성물층을 구비하고, 방향족 조성물층은 내부 코어 상에 적어도 일부 피복되고, 내부 코어는 Si, SiO_x 및 규산 리튬 재료를 포함하고, 방향족 조성물층은 BP, 2,6-루티딘을 포함하고, 음극재에서, 방향족 조성물의 피복량은 0.2wt%이다.

[0279] 실시예 15

[0280] 본 실시예는 리튬 이온 전지용 음극재의 사전 리튬화 방법을 제공하며, 실시예 1을 참조하면, 차이점으로, 음극 원료는 탄소 피복층을 함유한 SiO 분말을 선택한다.

[0281] 제조된 사전 리튬화된 SiO 분말을 S15로 표기한다.

[0282] 본 실시예에서 제조된 음극재는 내부 코어 및 외부 피복층을 구비하고, 외부 피복층은 내부 코어 상에 적어도 일부 피복되고, 내부 코어는 Si, SiO_x 및 규산 리튬 재료를 포함하고, 외부 피복층은 탄소 피복층 및 방향족 조성물층을 포함하고, 음극재에서, 방향족 조성물의 피복량은 0.5wt%이다.

[0283] 비교예 1

[0284] 1) 10g의 SiO 분말(0.22mol)과 3.15g의 Li(0.45mol)을 혼합하여 혼합물을 획득하고,

[0285] 2) 혼합물에 200mL의 에틸 셀룰로오스(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)의 혼합 용제를 추가하고, EC: DMC의 몰비는 1: 1이고,

[0286] 3) 각각 30min(실험 그룹 1)과 60min(실험 그룹 2) 동안 자력 교반 처리를 진행하고, 흡입 여과 후 무수 에탄올로 반복하여 3회 세척하고, 여과 후 글로브 박스에 배치하여 30min 동안 자연 휘발 건조하여 사전 리튬화된 SiO 분말을 획득하여, D1과 D101로 표기한다.

[0287] 비교예 2

[0288] 1) 0.1mol의 벤조 페논(BP)을 취하여 200mL의 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(DME)에 용해시키고, 자력 교반으로 30min 동안 처리를 진행하여 혼합 용액을 획득하고,

[0289] 2) 혼합 용액에 0.45mol의 리튬 함량이 99.5%보다 큰 리튬 시트를 추가하고, 10min 동안 정치시켜 리튬을 충분히 용해시켜, 리튬화 용액을 형성하고,

[0290] 3) 리튬화 용액에 10g의 SiO 분말(0.22mol)을 추가하고 자력 교반을 통해 30min 동안 처리를 진행하고, 흡입 여과 후 무수 에탄올로 반복하여 3회 세척하고, 여과 후 글로브 박스에 배치하여 30min 동안 자연 휘발 건조하여 사전 리튬화된 SiO 분말을 획득하여, D2로 표기한다.

[0291] 비교예 3

- [0292] 1) 0.1mol의 디메틸 비페닐(4,4-DMBP)을 취하여 200mL에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(DME)에 용해시키고, 자력 교반으로 30min 동안 처리를 진행하여 혼합 용액을 획득하고,
- [0293] 2) 혼합 용액에 0.45mol의 리튬 함량이 99.5%보다 큰 리튬 시트를 추가하고, 10min 동안 정치시켜 리튬을 충분히 용해시켜, 리튬화 용액을 형성하고,
- [0294] 3) 리튬화 용액에 10g의 SiO 분말(0.22mol)을 추가하고 자력 교반을 통해 30min 동안 처리를 진행하고, 흡입 여과 후 무수 에탄올로 반복하여 3회 세척하고, 여과 후 글로브 박스에 배치하여 30min 동안 자연 휘발 건조하여 사전 리튬화된 SiO 분말을 획득하여, D3으로 표기한다.
- [0295] 비교예 4
- [0296] 1) 0.1mol의 4,4-디플루오로벤조페논(4,4-DFBP)을 취하여 200mL에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(DME)에 용해시키고, 자력 교반으로 30min 동안 처리를 진행하여 혼합 용액을 획득하고,
- [0297] 2) 혼합 용액에 0.45mol의 리튬 함량이 99.5%보다 큰 리튬 시트를 추가하고, 10min 동안 정치시켜 리튬을 충분히 용해시켜, 리튬화 용액을 형성하고,
- [0298] 3) 리튬화 용액에 10g의 SiO 분말(0.22mol)을 추가하고 자력 교반을 통해 30min 동안 처리를 진행하고, 흡입 여과 후 무수 에탄올로 반복하여 3회 세척하고, 여과 후 글로브 박스에 배치하여 30min 동안 자연 휘발 건조하여 사전 리튬화된 SiO 분말을 획득하여, D4로 표기한다.
- [0299] 비교예 5
- [0300] 아무런 처리도 진행하지 않은 SiO 분말을 D5로 표기한다.
- [0301] 실험 그룹 1의 성능 테스트:
- [0302] 실시예 1 내지 15로 제조된 음극재 샘플 S1, S101, S2~S15 및 비교예 샘플 D1, D101, D2, D3, D4, D5를 이용하여 각각 나트륨 카복시메틸 셀룰로오스, 스티렌 부타디엔 고무 및 전도성 그래파이트(KS-6)와 카본 블랙(SP)을 92: 2: 2: 2: 2의 비례로 슬러리를 구성하고, 동박 상에 균일하게 코팅하고 건조시켜 음극 극편을 제조하고, 아르곤 분위기에서 글로브 박스에서 단추형 전지로 조립되되, 사용되는 격막은 폴리프로필렌 미세다공막이고, 사용되는 전해액은 1mol/L의 육불화인산리튬(용제가 탄산에틸렌, 에틸 메틸 카보네이트 및 디메틸카보네이트인 혼합액)이고, 사용되는 상대 전극은 금속 리튬 시트이다.
- [0303] 상술한 22 조의 전지는 블루 일렉트릭 CT2001A 전지 테스트 시스템 상에서 일차 쿨롱 효율 테스트와 가역 용량 테스트를 진행하며, 측정된 실험 데이터는 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.
- [0304] 상술한 22 개의 SiO 분말 샘플에 대해 실리콘 결정립, 비표면적, pH 값 측정을 진행하며, 측정된 실리콘 결정립의 중간값 입경, 비표면적, pH 값 등의 데이터는 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.

표 1

[0305] 샘플 테스트 데이터 통계표

샘플	일차 효율 (%)	가역 용량 (mAh/g)	실리콘 결정립 (nm)	비표면적 (m ² /g)	pH 값
D1	77.1	1653.2	3.2	2.13	8.31
D101	77.3	1632.1	3.2	2.13	8.31
D2	78.1	1331.8	3.3	2.17	8.68
D3	82.1	1338.7	3.4	2.31	10.22
D4	78.3	1335.1	3.3	2.01	8.54
D5	76.3	1662.0	3.2	2.33	8.72
S1	99.2	1442.1	3.3	2.18	11.57
S101	101.3	1420.0	3.4	2.18	11.57
S2	97.7	1432.7	3.2	2.20	11.55
S3	88.1	1437.2	3.2	2.17	11.02
S4	82.1	1433.2	3.2	2.09	10.39
S5	84.3	1439.2	3.4	2.29	10.57
S6	93.2	1396.1	3.3	2.21	11.21
S7	92.1	1388.7	3.2	2.09	11.09

S8	89.3	1387.9	3.3	2.15	10.92
S9	81.1	1399.4	3.3	2.17	9.97
S10	95.3	1431.8	3.4	2.25	11.39
S11	90.1	1385.3	3.3	2.13	11.00
S12	82.1	1341.1	3.4	2.20	10.07
S13	93.7	1427.1	3.3	2.19	11.16
S14	94.6	1432.2	3.4	2.20	11.31
S15	87.6	1479.3	3.2	2.19	10.87

[0306] 표 1 중의 실험 데이터로부터 알 수 있듯이, 비교예 1은 금속 리튬과 사전 리튬화 극편(또는 분말)의 전처리과정이 결핍하므로, 전지 일차 효율이 향상되지 않는다. 비교예 2는 비 치환기의 방향족 화합물(비페닐)을 사용하여 리튬 소스를 처리하며, 이의 리튬 삽입 깊이가 크게 제한되어, 사전 리튬화 처리된 전지 일차 효율도 단지 78.1%이며, 이는 치환되지 않은 방향족 화합물이 리튬화된 후 단지 높은 전위를 가지고 SiO₂과의 반응 강도를 제한하는 것을 설명할 수 있다. 비교예 3과 비교예 4는 치환된 방향족 화합물을 사용하여 리튬 소스를 처리하며, 사전 리튬화 요과는 일정한 효과에 도달하고, 치환된 방향족 화합물과 SiO₂의 몰비는 0.1: 0.22이고, 일차 효율은 83%에 근접하며, 치환된 방향족 화합물의 농도는 상대적으로 낮고, 리튬 삽입 효율 및 리튬 삽입 깊이가 저하된다.

[0307] 실시예 1 내지 15에서 상이한 조합의 치환된 방향족 화합물의 조합을 배합함으로써, 상이한 조합의 치환된 방향족 화합물 사이에 일정한 협동 작용이 존재하고, 상이한 전위차 조합은 전위 기울기를 구성하고, 리튬 삽입 채널은 리튬 삽입 깊이 및 리튬 삽입 효율을 현저히 개선하는 것을 발견할 수 있으며, 일차 효율 데이터로부터 알 수 있듯이, 각종의 조합 배합은 모두 아주 높은 리튬 삽입 용량을 나타낼 수 있으며, 저온 사전 리튬화 처리 과정에서, 실리콘 결정립은 기본적으로 성장이 없으며, 사전 리튬화 처리 시 결정립의 성장으로 인해 극편이 팽창되는 것을 피면할 수 있으며, 극편 상의 실리콘 결정립이 탈락에 저온 리튬 접촉을 사용하는 것은 리튬 입자가 전혀 성장하지 않도록 제어할 수 있다.

[0308] 실시예 1 내지 15로부터 알 수 있듯이, Li-방향족 화합물 착화합물과 음극 분말 재료의 몰비는 0.1:0.22=0.46이고, 저 농도 비례에서, 단시간(30min) 내에 사전 리튬화된 분말체 재료의 일차 효율이 90% 이상에 도달하는 것을 실현하고, 분말체 재료의 사전 리튬화 효율을 현저히 향상시킬 수도 있다. 치환된 방향족 화합물의 조성물은 아주 큰 리튬 삽입 장점을 구비하고, 배합 사이에도 일정한 선택성이 존재하는 것을 알 수 있다. 상이한 조합으로 형성된 유기 용액 사이에도 일정한 최적화 선택성이 존재하여, 실시예 1과 실시예 15 사이에는 일정한 일차 효율 차이가 존재하게 된다.

[0309] SiO₂의 리튬화 시간을 30min에서 60min로 증가시킨 후, 치환된 방향족 화합물 단체 또는 조성물로 제조된 리튬화 용액에 대해 리튬화 처리를 진행한 후, 전지 일차 효율은 모두 일정하게 향상되고, 일차 효율 데이터로부터 알 수 있듯이, 재료는 아주 높은 리튬 삽입 용량을 구비하고, 이는 낮은 농도의 치환된 방향족 화합물의 조성물이 아주 큰 리튬 삽입 장점을 구비하는 것을 표명한다.

[0310] 상술한 모든 실험 데이터로부터 알 수 있듯이, 치환된 방향족 화합물로 조성된 방향족 조성물은, 용매화 사전 리튬화 처리 방법에 보다 큰 장점을 구비하고, 재료는 아주 ?은 리튬 삽입 용량을 구비하고, 전지의 일차 효율과 용량은 대폭으로 향상된다. 또한, 낮은 농도의 치환된 방향족 화합물은 금속 리튬의 손실을 저감시킬 수 있다.

[0311] 앞서 보다 바람직한 실시예로 본 출원에 대한 개시를 진행하였으나, 특허청구범위를 한정하기 위한 것이 아니며, 본 기술분야의 당업자라면 본 출원의 개념을 벗어나지 않고서 여러 가능한 변경 및 수정을 진행할 수 있으며, 따라서 본 출원의 보호 범위는 본 출원의 특허청구범위에 한정된 범위로 정의되어야 한다.

[0312] 산업 실용성

[0313] 상술한 바와 같이, 본 개시는 음극재, 이의 제조 방법 및 응용을 제공한다. 상이한 전위차 조합의 방향족 화합물을 이용하여 리튬 삽입 전위차 기울기 채널을 구축할 수 있어, 리튬 소스와 음극재는 유기 용제에서 자발적인 급속 화학 리튬 삽입이 진행되고, 리튬 삽입 깊이 및 리튬 삽입 효율을 효과적으로 개선시키고, 비가역적 용량 손실을 감소시키고, 전지 용량을 향상시킨다.

도면

도면1

